

**Synthese von neuartigen
alternierenden Donor - Akzeptor - Poly(arylenethinyl)en
und deren Testung für Polymersolarzellen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch - Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich - Schiller - Universität Jena

von Diplomchemiker Stephan Sell
geboren am 17.09.1978 in Sonneberg

Jena, Dezember 2006

Gutachter:

1. Prof. Dr. E. Klemm.....

2. Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken.....

Tag der öffentlichen Verteidigung: 21. Feb. 2007.....

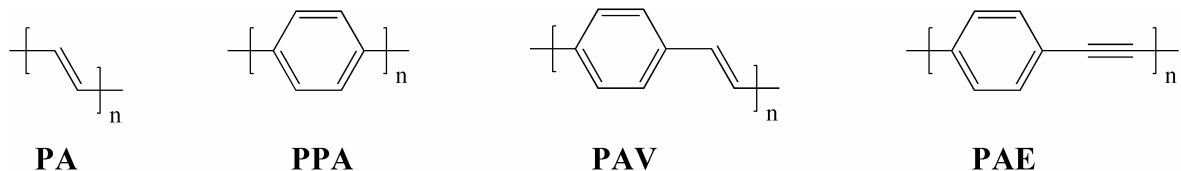
Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Allgemeiner Teil</i>	7
	2.1 Sonogashira - Reaktion	7
	2.2 Allgemeine Betrachtung und Theorie der Polymersolarzellen	11
3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	15
	3.1 Allgemeine Betrachtung der Strukturglieder für PAEs	15
	3.1.1 meta-Phenyltriethylglycolmonomethylester (m-Ph)	15
	3.1.2 Triphenylamin (TPA)	16
	3.1.3 2,1,3-Benzothiadiazol (BTD)	17
	3.1.4 Thieno[3,4-b]pyrazin (TP)	18
	3.1.5 N-(Phenyl)carbazol (CA)	19
	3.2 Synthese der Monomere	20
	3.2.1 Synthese der meta-Phenylen Monomere	20
	3.2.2 Synthese der Triphenylamin Monomere	24
	3.2.3 Synthese der 2,1,3-Benzothiadiazol Monomere	27
	3.2.4 Synthese der Thieno[3,4-b]pyrazin Monomere	28
	3.2.5 Synthese der N-(Phenyl)carbazol Monomere	29
	3.2.6 Synthese der Diethinyldialkyloxybenzen Monomere	33
	3.3 Modellverbindungen	34
	3.4 Darstellung von Donor - Akzeptor - Poly(arylenethinyl)en (PAEs)	41
	3.4.1 Darstellung von PAEs mit m-Ph und TPA oder N-(Ph)CA Strukturgliedern	42
	3.4.2 Darstellung von PAE mit m-Ph und TP Strukturgliedern	49
	3.4.3 Darstellung von PAEs mit „3-Kern-Ph“ und „5-Kern-Ph“ und BTD	53
	3.4.4 Darstellung von PAEs mit TPA und BTD Strukturgliedern	61
	3.4.5 Darstellung von PAEs mit TPA und TP Strukturgliedern	70
	3.4.6 Darstellung von PAEs mit N-(Ph)CA und TP Strukturgliedern	75
	3.4.7 Darstellung von PAEs mit N-(Ph)CA und BTD Strukturgliedern	82
	3.4.8 Darstellung von statistischen PAEs mit N-(Ph)CA versus TPA mit p-Ph und BTD Strukturgliedern	88

3.5 PAEs in Polymersolarzellen	95
3.5.1 Photoleitfähigkeit	95
3.5.2 Testung von PAEs in Polymersolarzellen	97
4 <i>Experimenteller Teil</i>	101
4.1 Allgemeine Bemerkungen	101
4.2 Synthese von Ausgangsverbindungen und Monomeren	104
4.3 Synthese der Modellverbindungen	126
4.4 Synthese der Polymere	130
5 <i>Zusammenfassung in Thesen</i>	142
6 <i>Literatur</i>	152
7 <i>Anhang</i>	162
7.1 Kristallographische Daten	162
7.2 Übersicht der Verbindungen	166
7.3 Verzeichnis der Abkürzungen	169
Lebenslauf	171
Publikationsliste	172
Danksagung	173
Selbständigkeitserklärung	174

1 Einleitung

Seit Ende des letzten Jahrhunderts sind Polymere nicht mehr nur als Isolatoren bekannt. Durch die Entdeckung von elektrisch leitfähigen Polymeren, wie Polyacetylenen (PA)^[1-3] durch *Alan J. Heeger*, *Alan D. Mac Diarmid* und *Hedeki Shirakawa* im Jahr 1977, die 2000 den Nobelpreis erhielten, ist ein neues und zudem höchst interessantes Gebiet in der Polymerforschung entstanden. Durch die Dotierung von Polyacetylen mit Halogenen konnte eine Verbesserung der Leitfähigkeit um das Zehnmillionenfache gegenüber undotierten PA erreicht werden. Eine Anwendung in elektronischen Bauteilen wurde aber durch die schlechte Löslichkeit und die Instabilität gegenüber Sauerstoff verhindert. In den folgenden Jahren folgte eine Entwicklung und Darstellung weiterer leitfähiger Polymere, mit ihren ausgedehnten π -Systemen, wie z.B.: Polythiophen^[4], Polypyrrol^[5] oder Polyanilin^[6], die alle zur Klasse der konjugierten Polymere gehören. Jedoch konzentrierte sich die Entwicklung in den letzten Jahren weniger auf hochleitfähige Polymere, wie Polyanilin, sondern hauptsächlich auf halbleitende Polymere. Diese halbleitenden Polymere, zu der u. a. die Klasse der Poly(*para*-arylene) (PPAs)^[7], Poly(*para*-arylvinylene) (PAVs)^[7] und Poly(arylenethinylen)e (PAEs)^[8-16] gehören, zeichnen sich durch die Möglichkeit des Einsatzes in verschiedenen elektronischen Bauteilen aus.



Durch die Kombination von günstigen Polymereigenschaften, wie eine kostengünstige Herstellung, einfachere Verarbeitung (mittels Aufschleuder- (spin coating) oder Drucktechniken), Filmbildung und Flexibilität gepaart mit elektrischer Leitfähigkeit, optischer Aktivität und interessanten Farbeigenschaften, besitzen diese Materialien ausgezeichnete Fähigkeiten. Das Interesse der Forschung in Wissenschaft und Industrie besteht nun darin, diese Fähigkeiten für ein breites Anwendungsgebiet nutzbar zu machen, z. B. in organischen Leuchtdioden^[17-21] (OLED), organischen Feldeffekttransistoren (OFET)^[22,23], chemischen Sensoren^[24-27], Feststofflasern^[28] sowie organischen Solarzellen^[29]. Diese große Variationsbreite der konjugierten Polymere von elektronenreichen zu elektronenarmen Polymeren, wie auch die Modifikation der elektronischen und morphologischen Eigenschaften ermöglicht eine gezielte Anpassung des Kunststoffes an seine bestimmte elektronische Anwendung. Dies kann durch die Variation der Strukturelemente, durch

Integration von Donor- oder Akzeptor- Strukturgliedern in der Hauptkette des π -konjugierten Polymers oder durch Substitution von verschiedenen Seitenketten beeinflusst werden. Um eine maximale π -Konjugation des Polymers zu erreichen, wurden Poly(*para*-arylenethynylene) (PAEs) von mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht. Einen Überblick der Variation des Polymerrückgrates sowie der Seitengruppen findet man in der sehr guten Literaturzusammenfassung von *U. H. F. Bunz et al.*, *E. Klemm et al.*, *J. S. Moore et al.*, *T. M. Swager et al.*, *T. Yamamoto et al.* und *C. Weder et al.* [30] Durch die $\text{-C}\equiv\text{C-}$ Dreifachbindung in PAEs, in der die Kohlenstoffatome sp -hybridisiert sind, ist die Beweglichkeit des Polymerrückgrates stark vermindert. Es tritt häufig die Bildung von Aggregaten und Excimeren auf. Im Falle der Aggregation erfolgt eine Interaktion des delokalisierten π -Systems einer Kette mit dem π -System eines benachbarten Chromophors. Diese Wechselwirkungen finden im Grundzustand beider Ketten statt, während die Eximerenbildung zwischen einem Molekül im angeregten und einem räumlich benachbarten Molekül im Grundzustand erfolgt. Dies führt teilweise zu einer Verminderung der Löslichkeit des Polymers. Durch gezielte Kontrolle der Morphologie sowie der supramolekularen Struktur können die Effekte der Aggregation gesteuert werden. Durch Einführung von Seitengruppen, beispielsweise Alkyl- oder Alkoxyseitengruppen oder mittels großer sperriger Substituenten [31-37], die eine zu starke Annäherung zweier Ketten im Festkörper verhindern, kann die π -Stapelung (π -stacking) [38] gesteuert werden. Die Löslichkeit kann ebenfalls durch eine meta-Verknüpfung der PAEs erhöht werden [39]. Es kommt dabei zu einer Zick-Zack-Anordnung, die die π -Stapelung verringern [40].

Es gibt sehr viele differenzierte Sekundärstrukturen in PAEs. In Systemen die *para* verknüpft werden, ergeben sich typische Stäbchen- oder Kammstäbchenanordnungen, die durch Variation der Seitengruppen unterschiedlich starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen π -Systemen aufweisen. Die *para*-PAEs sind bereits sehr gut studiert, z. B.: in ihrer Verwendung als molekulare Drähte, in optischen Systemen, als Chemosensoren oder in einer Vielzahl anderer Anwendungen. Differenzierte Strategien [41,42] werden genutzt, um kontrolliert eine definierte Sekundärstruktur zu erzeugen. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen [43-49], Donor- Akzeptor- Wechselwirkungen [50,51], kontrollierte Monomereigenschaften wie Torsionswinkel *para*- (ca. 180°) oder *meta*- Verknüpfung (ca. 120°), sterisch anspruchsvolle Substituenten [52], sterische und elektrostatische Interaktionen [53-56] und Metall - Ligand - Koordination [57,58] sind mögliche Variationen. Um gezielt die Modifikation der optischen, elektronischen und physikalischen Eigenschaften der konjugierten Polymere zu optimieren, wie z. B.: den Ladungstransport oder die Lage der

Energieniveaus, hat sich der Einbau verschiedener Chromophore in das Polymer als effektive Maßnahme erwiesen. Dabei kommt es vor allem auf die Absorptions- und Emissions-eigenschaften der Chromophore für eine mögliche Anwendung in OLEDs, Emittermaterialien, Transportmaterialien und organischen Solarzellen an. Eine sehr gute Einführung der Funktionen und Grundlagen von OLEDs und organischen Solarzellen findet man in der Dissertation von F. Dierschke^[59]. Zur Verbesserung der Ladungsinjektion an den Elektroden sowie des Ladungstransportes wurden Polymere, mit entsprechend günstig liegenden HOMO- und LUMO- Niveaus synthetisiert^[60]. Die meisten π -konjugierten Polymere wie Polythiophene, Polyphenylvinylene und Poly(*para*-phenylene) sind aufgrund ihrer hochliegenden HOMO- Niveaus gute Lochleiter. Eine Verbesserung der Lochleitung kann durch den Einbau von Triphenylamin mit seinen hervorragenden elektronischen Eigenschaften in Polymere erreicht werden. Als Beispiel sei ein Copolymer aus 9,9-Dioctylfluoren und Triphenylamin genannt, das neben hohem HOMO-Niveau ($\sim 5,3\text{eV}$) auch gute Lochtransportmobilitäten ($3 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[61] besitzt.

Ein weiteres sehr bekanntes lochtransportierendes Material ist Polyvinylcarbazol (PVK)^[62,63]. PVK hat aufgrund fehlender π -Konjugation keine interessanten Elektrolumineszenzeigenschaften, jedoch besitzt das Carbazol durch seinen elektronenreichen Charakter hervorragende Lochtransporteigenschaften.

Für die Anwendung solcher Materialien in photovoltaischen Elementen muss zuerst mit der Hilfe von Sonnenlicht eine Ladungsseparation der positiven und negativen Ladungsträger stattfinden. Bei organischen Solarzellen wird bei Bestrahlung mit Licht elektrischer Strom erzeugt. Dies entspricht dem umgekehrten Effekt einer OLED, bei der durch Anlegen einer Spannung Licht erzeugt wird. Die Entwicklung von Solarzellen auf anorganischer Basis begann 1954 mit der Entdeckung, dass siliziumbasierende Gleichrichter in der Sonne elektrischen Strom mit einem Wirkungsgrad von 4 - 6 % lieferten. Bis heute erreichte man einen Wirkungsgrad von 24 %. Grätzel *et al.*^[64] gelang 1991 der Bau der ersten teilweise organischen Solarzelle mit der Entwicklung der elektrochemischen Farbstoffsolarzelle. Diese beruht auf einen Elektronentransfer von organischen Farbstoffen zu TiO_2 , bei Verwendung eines $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ Redoxpaares^[65] als Elektrolyt. Der photoinduzierte Elektronentransfer von π -konjugierten Polymeren auf ein Buckminsterfulleren^[66] ermöglichte erste vollständig auf Kunststoff basierende Polymersolarzellen. Allerdings lag der Wirkungsgrad hier nur unter 1 %^[67,68]. Aufgrund der Entwicklung und Verbesserung der Struktureigenschaftsbeziehungen konnte der Wirkungsgrad bis heute auf 3 - 5 %^[69] erhöht werden. Für den Aufbau einer polymeren Solarzelle wurde auf die Erkenntnisse bei der Herstellung von

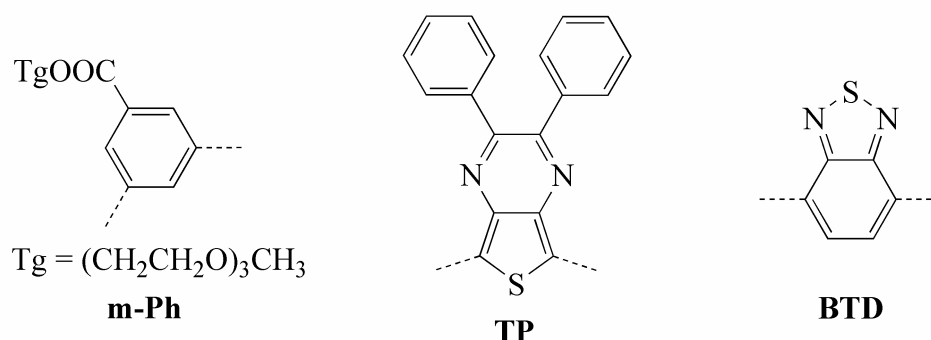
OLEDs zurückgegriffen. Dabei wird als Trägermaterial lichtdurchlässiges Glas oder ein flexibler transparenter Kunststoff eingesetzt. Auf die ITO-Anode wird die photoaktive Schicht aufgebracht und als Metallkathode wird vorwiegend ein unedles Metall, größtenteils Aluminium verwendet. Die photoaktive Schicht besteht aus einem Gemisch von Donor- und Akzeptormaterial („bulk heterojunction“ - Zelle)^[29]. Die „Bulk-Heterojunction“ - Solarzelle wird im Vergleich zur „Bilayer“ - Variante häufiger in der Literatur beschrieben, aufgrund der größeren Grenzfläche und besseren Durchmischung der photoaktiven Schicht im Vergleich zur „Bilayer“ - Solarzelle^[70,71], bei der die Schichten nach und nach aufgebracht werden.

Folgende Aspekte sind für das Materialdesign von Donor - Akzeptor - Polymersolarzellen von Bedeutung. Primär müssen eine gute Löslichkeit und Filmbildungseigenschaften durch die Wahl geeigneter Seitengruppen wie (C₆, C₈, EtHex) erreicht werden. Langwellige breitbandige Lichtabsorption mit einem hohen Lichtabsorptionskoeffizient, Ladungsträgerbeweglichkeiten („hopping-Transport“) und passende HOMO / LUMO - Lagen (zwischen Donor, Akzeptor und den Elektroden) sind Voraussetzungen für die Erhöhung des Wirkungsgrades organischer Solarzellen. Für den Transport der gebildeten Ladungen zu den Elektroden sind Materialien wichtig, die gute Ladungsträgermobilitäten besitzen, wie Triphenylamin (TPA) und Carbazol (CA). Zu den typischen Elektronen Donorpolymeren in Solarzellen, die teilweise auch hohe Lochtransportmobilitäten aufweisen, zählen Polythiophene wie Poly(3-hexylthiophen) (P3HT)^[72,73] oder Poly(thiophen-pyrrol-thiophen-benzothiadiazol) (PTPTB)^[74] und PPV-Derivate, wie Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinyl) (MDMO-PPV)^[70,75]. Neben dem Transport von Löchern durch elektronenreiche Donormaterialien ist ebenso der Abtransport der gebildeten negativen Ladungsträger notwendig. Als Akzeptoren bzw. Transportmaterialien bedarf es Substanzen, die über eine hohe Elektronenaffinität (Thieno[3,4-b]pyrazin (TP) und 2,1,3-Benzothiadiazol (BTD)) und tief liegenden LUMO- Niveaus verfügen. Bisher wurden in photovoltaischen Elementen als Akzeptor das Buckminsterfulleren C₆₀^[76] bzw. das besser lösliche PCBM (1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6) C₆₁^[76,77] verwendet.

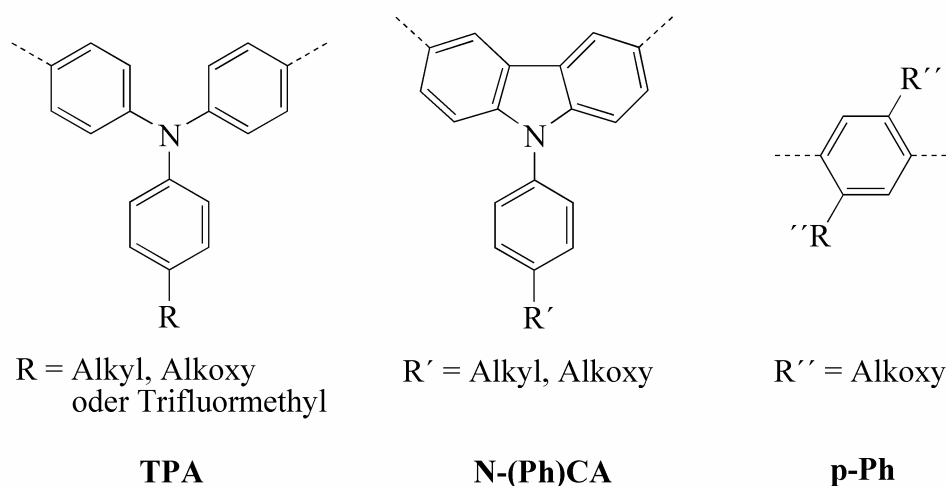
Heeger et al.^[68] und *Friend et al.*^[67] zeigten unabhängig voneinander, dass zwei Polymere mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten einen photoinduzierten Ladungstransfer zwischen Donormaterial MEH-PPV (Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy))-1,4-phenyl) und dem Akzeptormaterial Cyano-PPV aufweisen. Daraus wurde eine Polymer - Polymersolarzelle entwickelt.

Gerade im Hinblick auf die mögliche Anwendung in der Photovoltaik ist es Ziel dieser Arbeit, neuartige stickstoff- und schwefelenthaltende lösliche Poly(arylenethinylene) (PAEs) zu entwickeln, die auf der Basis von 2,1,3-Benzothiadiazol (BTD), Thieno[3,4-b]pyrazin (TP), Triphenylamin (TPA), Carbazol (CA) und meta-Phenyleneethinylene (m-Ph) mit Triethylenglycolmonomethylester (Tg) als Seitengruppe miteinander zu kombinieren. Es soll untersucht werden, welchen Einfluss diese verschiedenen Chromophore auf die Eigenschaften der neuen konjugierten Polymere haben. Die Substituenten am TPA und CA sollen variiert werden, um das Löslichkeitsverhalten und die optoelektronischen Eigenschaften zu beeinflussen. Ein weiteres Anliegen ist die Synthese von Modellverbindungen, um einen Bezug zur Primärstruktur herstellen zu können. Die neuen Strukturvariationen sollen synthetisiert und hinsichtlich ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften charakterisiert werden (s. Tab. 1.1). Dabei soll die Löslichkeit durch meta-Verknüpfung erreicht und im Sinne einer möglichen Anwendung in Polymersolarzellen die Seitengruppen so kurz wie notwendig gewählt werden.

Akzeptor Strukturglieder



Donor Strukturglieder



Es soll das bewährte Donor - Akzeptor - Konzept angewandt werden, um eine möglichst effektive Ladungsseparationen mit sehr guten Ladungstransporteigenschaften der Chromophore zu kombinieren. Die Donor - Akzeptor Anordnung im Polymer soll eine Verbesserung der Absorptionseigenschaften gewährleisten, u. a. eine breitbandige Absorption, die zu einer Erniedrigung der Bandlückenenergie führt.

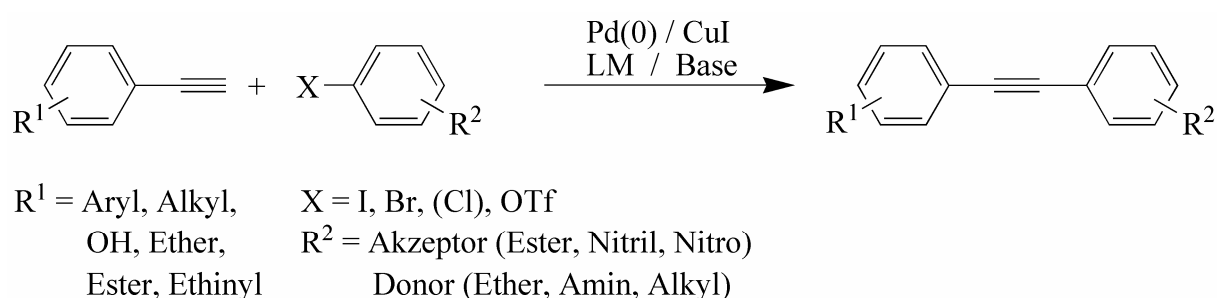
Tab. 1.1 Strukturvariationen Poly(arylenethynlen)en

Donor Strukturglieder	Akzeptor Strukturglieder	PAE Struktur
TPA	m-Ph	Kap. 3.4.1
N-(Ph)CA	m-Ph	Kap. 3.4.1
m-Ph	TP	Kap. 3.4.2
"3-Kern-Ph"	BTD	Kap. 3.4.3
"5-Kern-Ph"	BTD	Kap. 3.4.3
TPA	BTD	Kap. 3.4.4
TPA	TP	Kap. 3.4.5
N-(Ph)CA	TP	Kap. 3.4.6
N-(Ph)CA	BTD	Kap. 3.4.7
TPA und p-Ph	BTD	Kap. 3.4.8
N-(Ph)CA und p-Ph	BTD	Kap. 3.4.8

2 Allgemeiner Teil

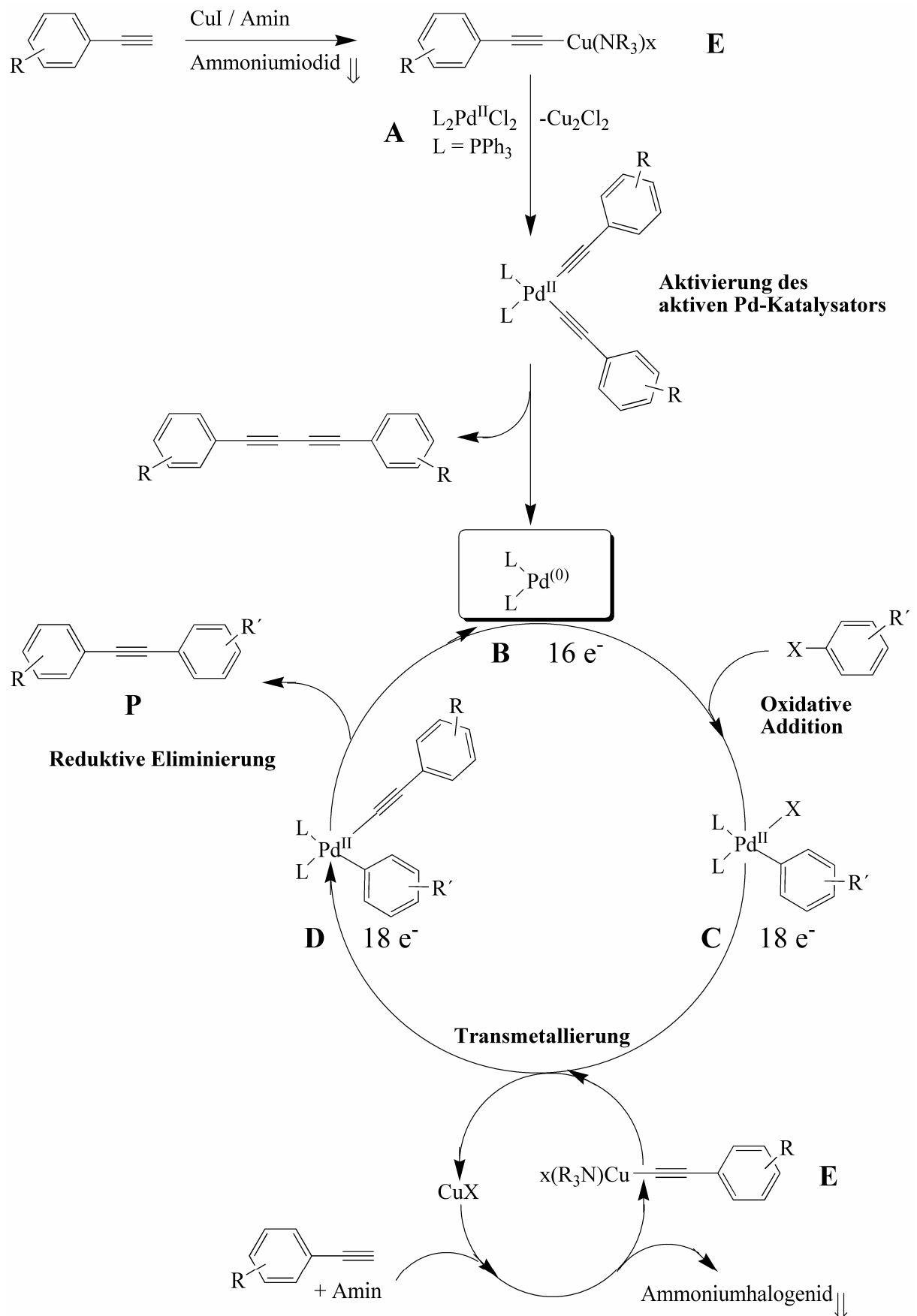
2.1 Sonogashira - Reaktion

Auf Pd - basierende Katalysen gründen viele Namensreaktionen wie die *Heck*-, *Stille*-, *Suzuki*-, *Negishi*-, die *Hartwig-Buchwald* und die *Sonogashira* - Reaktion.^[78-81] Seit ihrer Entdeckung vor ca. 30 Jahren sind diese Synthesen in der präparativen organischen Chemie besonders bedeutsam. Im folgenden soll auf die *Sonogashira* - Reaktion näher eingegangen werden, da sie in dieser Arbeit Anwendung bei den Monomer- und Polymersynthesen fand.



Schema 2.1.a Sonogashira - Reaktion

Bei der *Sonogashira* - Reaktion handelt es sich um eine Pd - katalysierte nucleophile Substitution eines Arylhalogenids /-triflates (Bromid, Iodid) mit einem terminalen Alkin (s. Schema 2.1.a).^[81] Ohne die Verwendung eines Katalysators sind solche Substitutionen meist nur unter drastischen Bedingungen und / oder mit einer geringeren Anzahl von Substanzen durchführbar. Des Weiteren zeichnen sich auch alle anderen Pd - Kreuzkuppelungsreaktionen durch eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, gepaart mit einer hohen Produktselektivität, aus. Wichtig bei der *Sonogashira* - Reaktion ist die Verwendung von Kupfer(I)iodid als Cokatalysator, welches die Ausbeute im Gegensatz zur *Heck*- oder *Cassar* - Reaktion wesentlich verbessert und mildere Reaktionsbedingungen anwendbar macht.^[80-82] Als Base fungiert meist ein sekundäres oder tertiäres Amin, das gleichzeitig als Lösungsmittel (LM) dient. Ferner werden zur Solvatisierung der Reaktionsprodukte meist Lösungsmittel wie Toluol oder Tetrahydrofuran verwendet.



Schema 2.1.b Mechanismus der *Sonogashira* - Kreuzkupplung ^[86]

Der Katalysezyklus dieser Reaktion ist in Schema 2.1.b dargestellt und folgt grundsätzlich den charakteristischen Schritten übergangsmetallkatalysierter Kupplungsreaktionen unter Einhaltung der *Tollmannschen* 16 / 18 - Valenzelektronenregel^[84].

Der allgemeine Mechanismus geht häufig von einem Palladium(II)-Präkatalysator (**A**) aus, der insitu zur aktiven Palladium(0)-Spezies (**B**) reduziert wird. Der erste Schritt umfasst die oxidative Addition des Arylhalogenids an die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies und die Bildung eines Pd(II)-Komplexes (**C**). Im zweiten Schritt erfolgt eine Transmetallierung des primär gebildeten Kupferacetylids (**E**) (das basenunterstützt in einem Zwischenschritt unter Abspaltung eines Ammoniumsalzes entsteht), auf dem Pd(II)-Komplex unter Bildung eines Pd(II)-Komplexes (**D**). Anschließend erfolgt eine reduktive Eliminierung, so dass die gewünschte Bindung zum Produkt (**P**) zwischen einem sp- und einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom geknüpft werden kann. Dabei wird die ursprüngliche aktive Pd(0)-Spezies (**B**) regeneriert.

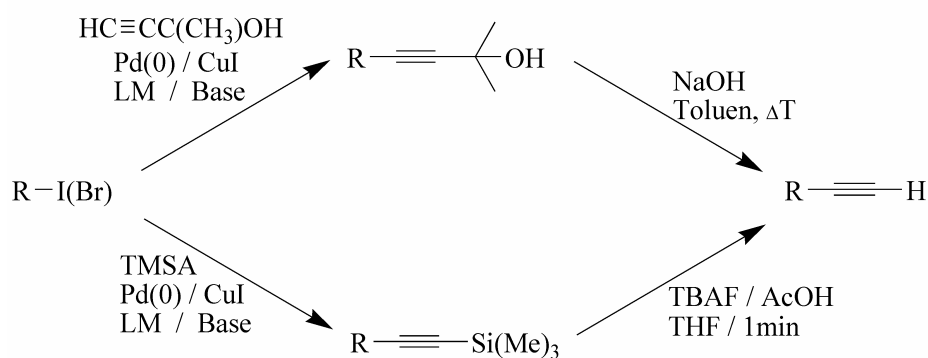
Katalysatoren sind kommerziell verfügbar. In der Monomersynthese wird als Palladium(II)-Präkatalysator meist der luftstabile aber katalytisch inaktive Pd(PPh₃)₂Cl₂ verwendet. Als Nebenprodukt bei der Aktivierung des Katalysators, während der Reaktion selbst, fällt ein Diin an, das jedoch leicht durch Aufreinigung mittels Säulenchromathographie abgetrennt werden kann. In der Polymersynthese muss man diese Nebenreaktionen (Glaser - Kupplung^[85]) vermeiden und unter Schutzgasatmosphäre (und strengem Sauerstoffausschluss) mit dem luftempfindlichen Katalysator Pd(PPh₃)₄ arbeiten.

Zur erfolgreichen Reaktion sind drei Faktoren wichtig: die Reaktivität der Edukte, Menge und Art des Katalysators sowie die Wahl des Lösungsmittels und der Base. Für letzteres haben sich Triethylamin oder sekundäre Amine wie Diisopropylamin, Piperidin, Pyrrolidin und Morpholin bewährt.^[86,87] Der Einsatz von weiteren Lösungsmitteln (LM = Toluol, Tetrahydrofuran, Diethylether, Acetonitril) ist dann erforderlich, sobald die Edukte oder die Produkte (Polymere) im Reaktionsmedium nicht löslich sind. Aus diesem Grund sind bei Polykondensationen zwingend weitere Lösungsmittel notwendig, um das sich bildende Polymer in Lösung zu halten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die oxidative Addition, ist abhängig von der Reaktivität der Substrate, wobei die Aryliodide leichter als -bromide mit dem Palladium(0) reagieren. Ebenso ist die Reaktivität der Arylhalogenide abhängig von der Position der Substituenten am aromatischen Ring. Elektronenziehende Gruppen am Arylhalogenid beschleunigen die Reaktion und erhöhen die Ausbeute. Der

Pd - Katalysator wird meist zu 0,1 - 6 mol % bzgl. der Edukte eingesetzt und richtet sich nach der Reaktivität. Der Kupfer(I)iodid Cokatalysator wird zur Ausbeuteverbesserung und Aktivierung der Acetylenverbindung in gleicher stöchiometrisch äquimolarer Menge dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktionszeiten betragen bei Polykondensationen je nach Art der Edukte meist zwischen 24 bis 72 Stunden. Bei der Darstellung niedermolekularer Moleküle sind 2 bis 8 Stunden ausreichend. Die große Variationsbreite der *Sonogashira* - Reaktion macht bereits den Einsatz in wässrigen Lösungen mit Ammoniak als Base möglich.^[88] Ebenso funktioniert diese vielseitige Reaktion unter Verwendung von reaktionsträgen Arylchloriden^[89] und in kupferfreien Varianten^[90].

Zur Einführung der Dreifachbindung haben sich Schutzgruppentechniken bewährt (s. Abb. 2.1.c). Einerseits werden Butinol-^[91] und andererseits Trimethylsilylzwischenstufen^[92, 93] durchlaufen, die aus einem (Hetero)arylhalogenid im ersten Reaktionsschritt erzeugt werden, um nach Aufreinigung im zweiten Schritt unter Abspaltung der Schutzgruppe das endständige Arylethin freizusetzen.

Butinolroute



Trimethylsilylroute

Schema 2.1.c Schutzgruppentechnik Butinol- und Trimethylsilylroute

Die Wahl der jeweiligen Technik richtet sich nach den Ausgangsreagenzien. Bei elektronenreichen Heteroarylhalogeniden sind bei der Umsetzung mit 2-Methylbut-3-in-2-ol extremere Reaktionsbedingungen (höhere Temperaturen Sdp) verwendbar. Vorteilhaft ist die Aufreinigung (Säulenchromatographie) der Butinol- gegenüber der Trimethylsilylroute aufgrund der Polaritätsunterschiede bzgl. der Edukte und Produkte. Vom Nachteil der Butinolroute ist die Abspaltung der Schutzgruppe, welche lange Reaktionszeiten mit hohen Temperaturen erfordert. Bei elektronenarmen Heteroarylhalogeniden ist die Trimethylsilylroute mit kurzen Reaktionszeiten und milden Reaktionsbedingungen wählbar.

2.2 Allgemeine Betrachtung und Theorie der Polymersolarzellen

Organische Solarzellen stehen seit ca. 10 Jahren im Mittelpunkt der Forschung und gehören aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit an fossilen Energieträgern (Erdöl, Erdgas, Kohle) zu den zukunftssträchtigen und vielversprechenden Technologien zur Energieerzeugung. Vorteilhaft sind die preiswerte Produktion sowie die einfache chemische Anpassung der Eigenschaften von Halbleiter Polymeren an produktbezogene Bedingungen wie hohe mechanische Belastbarkeit und Flexibilität.

In Solarzellen werden zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion von den Elektroden häufig spezielle Ladungstransportschichten eingebaut. Zum besseren Elektronentransport von der Kathode sind elektronenarme Materialien (Akzeptoren), z. B. auf der Basis von stickstoffhaltigen Heteroaromaten, von Bedeutung.^[94]

Zur verbesserten Lochleitung finden vor allem verschiedene Triphenylamin- (TPA) bzw. Carbazolderivate Verwendung. Dabei handelt es sich vor allem um niedermolekulare Verbindungen und nicht um hochmolekulare Polymere.^[95]

Diese niedermolekularen Materialien werden im Vakuum aufgedampft, was in der industriellen Produktion hohe Kosten verursacht. Für die Produktion von Solarzellen können unter Verwendung von gut löslichen, filmbildenden halbleitenden Polymeren viel einfachere und preisgünstigere Beschichtungsmethoden wie Injektprinting oder Rolle-zu-Rolle-Verfahren (Tauche, Gieße, Walzen) industriell angewandt werden.

Für eine funktionierende Solarzelle sind somit Elektronendonator- bzw. Akzeptormaterialien notwendig, die einen effizienten Ladungstransfer aufweisen sollen.^[96] Die bekannten π -konjugierten Polymere sind Elektronendonormaterialien, bei denen durch Lichteinwirkung Elektronen vom π -HOMO des Polymers in das π^* -LUMO angeregt werden. Unter Verwendung eines Elektronenakzeptormaterials (meist PCBM) wird das gebildete Exciton aufgespalten und ein Elektronentransfer vom Donor- zum Akzeptormaterial findet statt.^[97]

Die in den folgenden Kapiteln dargestellten π -konjugierten Polymere enthalten eine Kombination von Donor- und Akzeptoreinheiten, in denen die Akzeptoreinheit die Absorption dieser Materialien in den Bereich um 500 nm bathochrom im Vergleich zu reinen Donormaterialien verschiebt. Die Donoreinheiten dieser Polymere sind größtenteils für die Ladungserzeugung (Lochleitereigenschaften) zuständig.

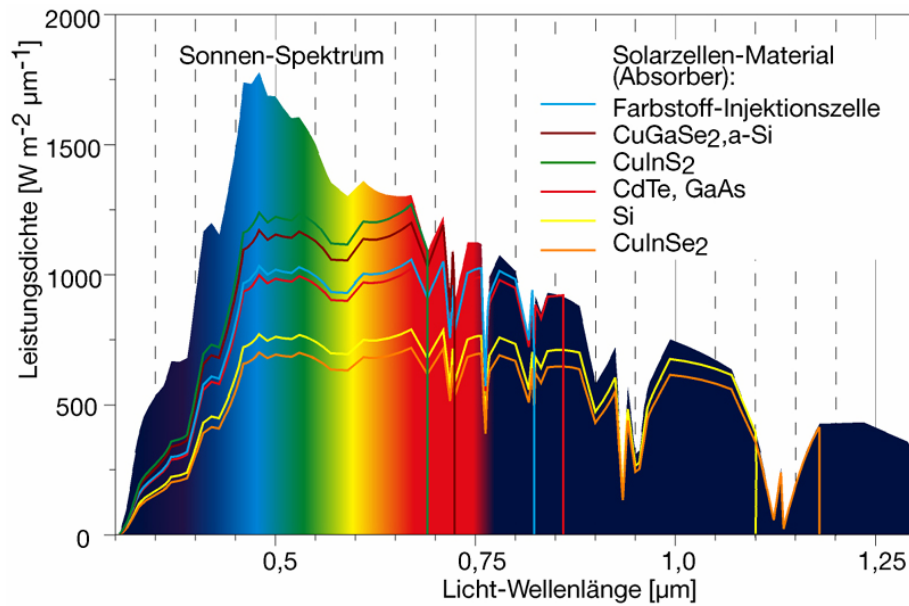


Abb. 2.2.a Sonnen - Spektrum mit Solarzellen - Material (Absorption) ^[98]

Das Spektrum der Sonne besitzt seine höchste Strahlungsintensität vor allem um 500 nm im sichtbaren Bereich (s. Abb. 2.2.a). Somit kann hier die größtmögliche Anzahl an Photonen absorbiert werden, die für eine effektive Ladungstrennung notwendig sind.

Die Morphologie der photoaktiven Filmschicht spielt für die Ladungstrennung und -stabilisierung eine sehr wichtige Rolle. Die Separation der Ladungen kann nur an der Grenzfläche zwischen dem Akzeptor- und dem Donormaterial stattfinden. In einer Zweischicht Solarzelle (Bilayer) ist die Grenzfläche zwischen den beiden Schichten kleiner als in einer Bulk Heterojunction Solarzelle, in der ein gegenseitig durchdringendes Netzwerk der aktiven Donor- Akzeptorphasen vorliegt (s. Abb. 2.2.b). ^[99,100]

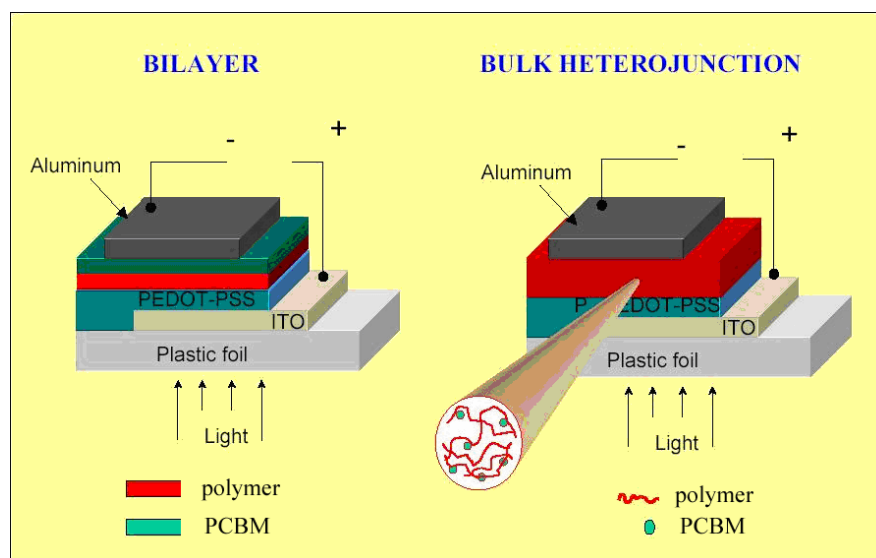


Abb. 2.2.b Aufbau einer Bilayer und Bulk Heterojunction Polymersolarzelle

Des Weiteren hat die Morphologie einen Einfluss auf die Ladungsträgermobilität, die wiederum einen entscheidenden Anteil an der Effizienz einer Solarzelle besitzt.

In ersten Solarzellen wurde PPV als Elektronendonator und Derivate des C₆₀ als Elektronenakzeptor verwendet. Untersuchungen zeigten, dass der lichtinduzierte Elektronentransfer ultra schnell abläuft (schneller als 10¹³ s⁻¹). Dies bedeutet, dass die Quantenausbeute der photoinduzierten Ladungserzeugung^[96] nahezu 100 % beträgt. Es wird im Donormaterial ein Radikalkation auf dem Polymerrückgrat gebildet, das beweglich und stabil existiert.^[101] Im Akzeptor wird hingegen ein Radikalanion induziert, das unabhängig vom Radikalkation vollständig dissoziiert vorliegt.^[96, 102,103] Für den Bau von Solarzellen sind somit Elektronendonator- bzw. -akzeptormaterialien notwendig, die einen effektiven Ladungs-transfer aufweisen.^[96] Durch die Verwendung von TPA und CA, die ausgezeichnete Donoreigenschaften mit sehr guten Ladungsträgermobilitäten aufweisen, werden die durch Licht-einstrahlung erzeugten Ladungsträger sehr schnell durch das Fulleren (PCBM) aus der Bulk Heterojunction Grenzschicht abtransportiert. So sollten gut funktionierende Solarzellen erhältlich sein. Die Effizienz der Energieumwandlung bzw. der Zellwirkungsgrad η_e , der sich aus dem Quotienten der abgegebenen elektrischen Energie zur eingestrahlten Energie berechnet, dient dazu, eine Solarzelle zu charakterisieren.

$$\eta_e = (\text{abgegebene elektrische Energie} / \text{eingestrahlte Energie}) * 100 \%$$

Als weitere Kenngröße einer Solarzelle ist der Füllfaktor (FF) zu nennen, der sich aus dem Verhältnis der maximalen Leistung bei maximaler Spannung zur Leistung bei maximaler Stromstärke ergibt.

$$FF = \frac{(V_{mp} * I_{mp})}{(V_{oc} * I_{sc})}$$

Dabei sind V_{mp} und I_{mp} die Spannung bzw. Stromstärke bei maximaler Leistung. V_{oc} stellt die Leerlaufspannung und I_{sc} den Kurzschlussstrom dar (s. Abb. 3.9.1.c)^[104].

Der Zellwirkungsgrad η_e ist durch folgende Gleichung ermittelbar.

$$\eta_e = \left(\frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_{\text{eingestrahlt}}} \right)$$

$P_{\text{eingestrahlt}}$ ist als die eingestrahlte Leistung des eingestrahlten Lichtes definiert.

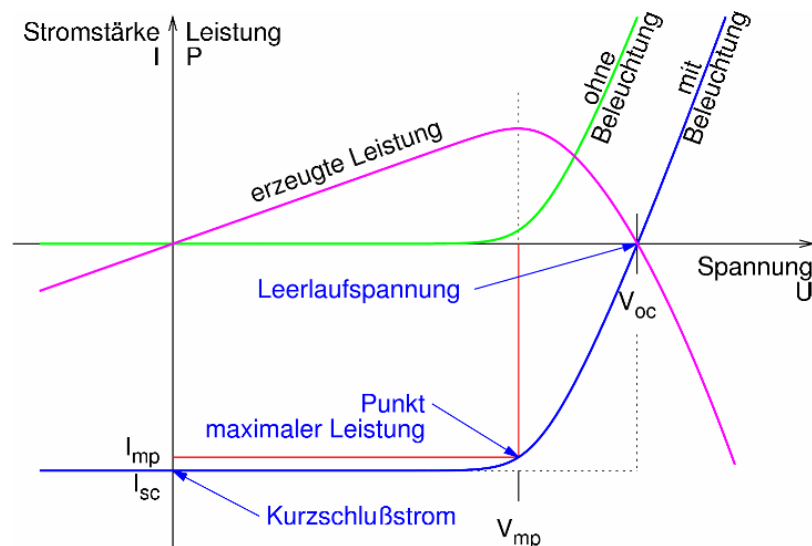


Abb. 2.2.c Ideale I-V - Kennlinie einer Photo-Diode und erzeugte Leistung ^[104]

Der in Abb. 2.2.c aufgezeigte Kurvenverlauf entspricht dem Idealfall, bei dem der Parallelwiderstand gegen unendlich geht und der Serienwiderstand einen Wert von 0 Ohm annimmt. Eine Verringerung der Leerlaufspannung deutet auf einen kleinen Parallelwiderstand hin. Bei einem sehr großen Serienwiderstand wird der Kurzschlussstrom im Vergleich zum Idealfall reduziert. Die Fläche des roten Rechtecks mit den I-V - Achsen kennzeichnet den Füllfaktor. Somit können anhand der I-V - Kennlinien einer Diode alle wichtigen Charakteristika einer Solarzelle bestimmt werden.

In einer Solarzelle sind vor allem geringe energetische Abstände von mind. 0,3 eV vom angeregten HOMO-Niveau des Donorpolymers zum unbesetzten tieferliegenden HOMO-Niveau des Akzeptors notwendig, um einen Elektronentransfer zu gewährleisten. Um die Lagen der Molekülorbitalniveaus zu erhalten, werden durch elektrochemische und optische Untersuchungen die Bandlücke und die Energieniveaus der Materialien bestimmt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeine Betrachtung der Strukturglieder für PAEs

3.1.1 meta-Phenyltriethylenglycolmonomethylester (m-Ph)

Seit etwa 10 Jahren werden meta-Phenyltriethylenglycolmonomethylester (m-Ph) für die

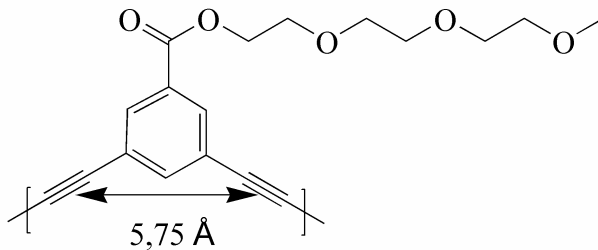


Abb. 3.1.1.a Wiederholungseinheit (m-Ph)

Forschung als höchst interessanter Funktionsbaustein zum Aufbau geordneter Sekundärstrukturen eingesetzt. Durch die Esterfunktion wird dem Phenylring Elektronendichte entzogen. An die meta-Phenyleneinheit wurde mittels der *Sonogashira*-Reaktion die C≡C Dreifach-

bindung eingeführt^[105]. Der kalkulierte Abstand, bestimmt durch molekulare Modelle, beträgt 5,75 Å für eine Wiederholungseinheit (s. Abb. 3.1.1.a). Der durch SAXS Messungen ermittelte Wert beträgt 4,93 Å^[106]. Die Triethylenglycolmonomethylesterfunktion (Tg) wurde durch *Moore et al.*^[107,108] gezielt eingesetzt, um in Lösung durch Veränderung der Polarität so genannte Foldamere^[109,110] zu bilden. Foldamere sind definiert als „Polymere mit einer starken Tendenz zur Ausbildung einer spezifischen kompakten Konformation“^[110]. Die Bildung solcher Foldamere kann durch Zugabe von polaren Lösungsmitteln erzwungen werden. Hierdurch werden die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem polaren Lösungsmittel und der polaren Tg-Seitengruppe verstärkt. Dies maximiert das aromatische π - π -Stacking des Polymerrückgrats und minimiert die Wechselwirkung zu den unpolaren Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Aufgrund der möglichen cisoiden oder transoiden Anordnung des Polymerstrangs (s. Abb. 3.1.1.b) ist es möglich, in Lösung zwischen einer geordneten laminaren Anordnung zu einer helikalen Anordnung der Polymerstränge zu gelangen. Im Festkörper wurde dies bei meta-(Phenylenethinylen)en ebenfalls erreicht^[106].

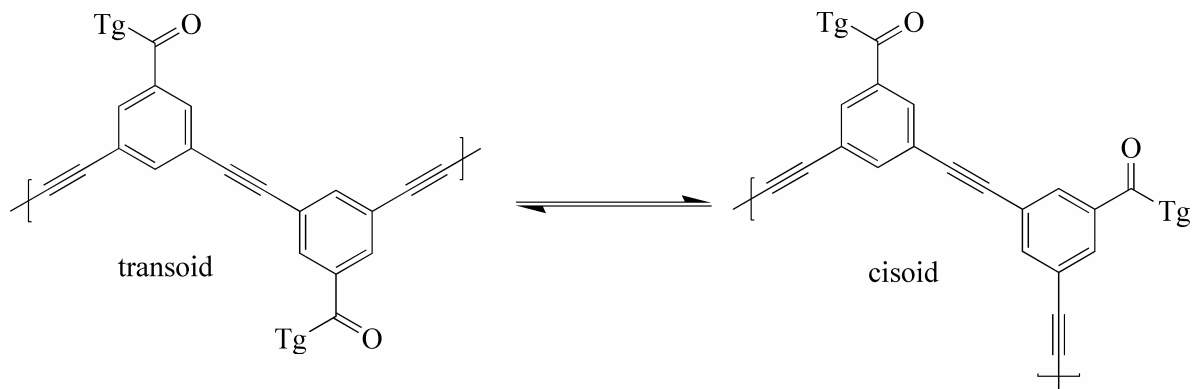


Abb. 3.1.1.b transoide und cisoide Anordnung in meta-(Phenylenethinylen)en

3.1.2 Triphenylamin (TPA)

Triphenylamin als Funktionsbaustein ist in Forschung und Anwendung von enormem Interesse. Insbesondere das anerkannte sehr gute Verhalten als Elektronendonator verbunden mit seinen Elektronen - Lochleiter - Eigenschaften und die sehr einfache chemische Funktionalisierbarkeit^[111] haben zu einer großen Anzahl an Veröffentlichungen über Triphenylamine als elektronisch aktive Materialien in der Literatur geführt^[112,113]. Triphenylamin (TPA, Abb. 3.1.2) ist eine schwache Base ($pK_B > 14$) und besitzt ein geringes Dipolmoment von 0,65 D. TPA ist in Lösungsmitteln mittlerer und hoher Polarität löslich, in

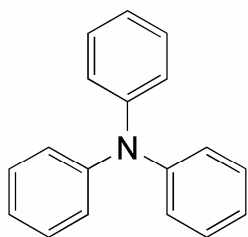


Abb. 3.1.2 Triphenylamin TPA

protischen Lösungsmitteln jedoch unlöslich. Die farblosen Kristalle des TPAs schmelzen bei 127 °C und sieden bei 365 °C. Im Gegensatz zu anderen aromatischen Aminen ist TPA nicht giftig oder umweltschädigend^[114]. TPA besitzt eine propellerartige Konformation^[115], in der die Phenylringe um ca. 45 ° aus der Molekülebene herausgedreht sind. Das Molekül ist nahezu planar, so dass man davon ausgeht, dass das zentrale Stickstoffatom sp^2 -hybridisiert ist. Der CNC-Winkel beträgt 116 °; im Vergleich zu Trimethylamin mit nur 110,9 °^[116]. Zudem ist das zentrale Stickstoffatom teilweise über das π -System der benachbarten Phenylsubstituenten konjugiert, dies macht sich durch eine verkürzte C-N-Bindungslänge von 1,42 Å bemerkbar (1,47 Å bei Trimethylamin).^[117,118] Das Oxidationspotential beträgt 1,05 V (Methylenchlorid, Ag/AgCl). Im Cyclovoltamogramm tritt bei unsubstituierten TPAs ein weiteres Oxidationspotential bei 0,77 V in der Rückreaktion auf, das dem N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin (Dimeres TPA) zugeordnet werden kann, welches bei der Oxidation aus zwei Triphenylamin-Radikalkationen gebildet wird. Bereits bei niedermolekularen TPAs wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten von $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen, während Gemische von 40 %igen TPAs in Polystyrol eine Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen^[119]. Technisch wird TPA durch Einwirken von Natrium und Brombenzen auf Anilin oder Diphenylamin hergestellt^[120]. Für die Synthese im Labor sind die *Ullmann* - Reaktion^[121] oder die *Hartwig-Buchwald* - Reaktion^[122-124] gebräuchlich.

3.1.3 2,1,3-Benzothiadiazol (BTD)

2,1,3-Benzothiadiazol (BTD) ist als typisches Akzeptormonomer (elektronenarm) ^[125] sehr bedeutsam. BTD wird durch eine chinoide Grenzstruktur stabilisiert. Es sind in der Literatur bereits mehrere Homo- und Copolymere mit Benzothiadiazol von *Yamamoto et al.* ^[126,127], *Bunz et al.* ^[128], *Cao et al.* ^[129], *Friend et al.* ^[130] und *Klemm et al.* ^[131] auf der Basis von Dialkoxyphenylen, Fluoren, Carbazol und Thiophen beschrieben. Diese Polymere besitzen eine starke Tendenz zur Ausbildung einer π - π -Stacking Anordnung und zeigen eine hohe Ordnung im Film. Die Polymere wie in Abb. 3.1.3 besitzen interessante optische Eigenschaften, beispielsweise zeigen sie intermolekulare CT (charge transfer) Übergänge.

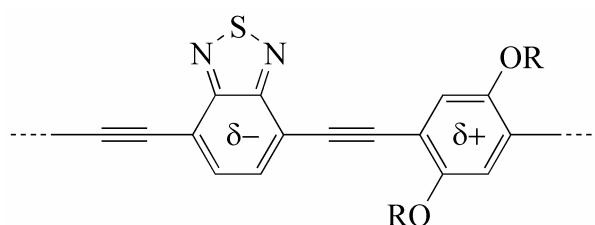


Abb. 3.1.3 Ladungspolarisierung in typischen π -Akzeptor- π -Donor-Copolymeren

Durch Vergrößerung der Bindungslängenalternanz ^[132], dies entspricht einem stärkeren chinoiden Charakter des Polymersystems, lässt sich eine Absenkung der Energie solcher Grenzstrukturen realisieren. Dies bedeutet, dass durch den Einbau des Benzothiadiazols (BTD) in Verbindung mit Triphenylamin (TPA) neue typische π -Donor - π -Akzeptor - Copolymere mit erniedrigtem Bandgap - Energien darstellbar sind. Niedermolekulare unsubstituierte Modellverbindungen vom π -TPA - π -BTD - π -TPA - Strukturtyp sind bereits aus der Literatur bekannt ^[133-135].

2,1,3-Benzothiadiazol lässt sich aus o-Diaminobenzen und Thionylchlorid einfach gewinnen ^[134]. BTD ist in 4- und 7-Position des Benzenkerns elektrophil angreifbar und somit für viele Reaktionen als Baustein einsetzbar.

3.1.4 Thieno[3,4-b]pyrazin (TP)

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde auf der Suche nach Materialien mit niedriger Bandgap - Energie (≤ 2 eV) der Synthesebaustein Thieno[3,4-b]pyrazin in PAEs eingeführt. Durch die Gruppen *Yamashita et al.* ^[136,137], *Meijer et al.* ^[138] und *Klemm et al.* ^[131] wurden konjugierte Polymere nach dem Prinzip ^[139] sich abwechselnder Donor- und Akzeptoreinheiten konzipiert.

Der erste Bericht über Thieno[3,4-b]pyrazinbausteine war die Synthese von 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin von *Imoto et al.* 1957 ^[140]. Die vollständige Syntheseroute verschieden substituierter Thieno[3,4-b]pyrazine beschrieben *Rasmussen et al.* ^[141] erst im Jahr 2002. Durch die hohe Aromatisierungstendenz des anellierten Pyrazinrings ist die chinoide Grenzstruktur im Thieno[3,4-b]pyrazin signifikant stabilisiert ^[142] (s. Abb. 3.1.4).

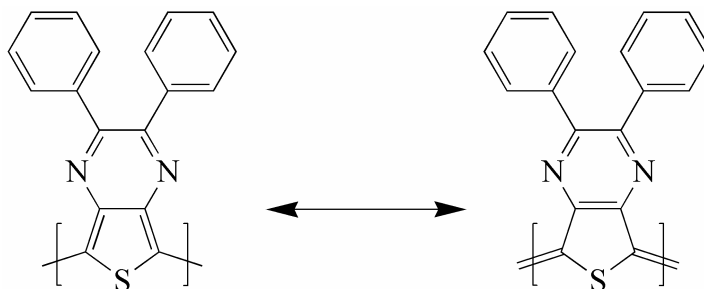


Abb. 3.1.4 Grenzstrukturen des 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin

Das 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Der Abstand der Bindungen im Thieno[3,4-b]pyrazin ^[143] wurde für die C-S Bindungen mit 1,70 Å berechnet. Dies entspricht ca. dem Abstand, der für Thiophen (1,714 Å) ^[144] ermittelt wurde. Der C=N Bindungsabstand ist mit 1,30 Å nahezu identisch mit dem des Pyrazins (1,339 Å) ^[143]. 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin besitzt ein irreversibles Oxidationspotential von 1,35 eV und eine quasireversible Reduktion bei -2,01 V (CH₃CN mit 0,1 M TBAPF₆ vs. Ag/Ag⁺) ^[141]. Der Stickstoff im Thieno[3,4-b]pyrazin ist nur schwach basisch (pK = 0,55). Im Vergleich dazu besitzen Heterozyklen wie Pyridin eine deutlich höhere Affinität zur Protonenaufnahme (pK = 5,23) ^[141].

2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin kann zu den Elektronenmangelaromaten gezählt werden. Die Positionen 2 und 5 besitzen eine erhöhte Elektronendichte (vergleichbar Thiophen), was diese Positionen leicht elektrophil angreifbar machen. Die Bromierung in 2- und 5- Stellung eröffnet einen Zugang zur Darstellung von bifunktionellen Monomeren für die Synthese konjugierter Polymere.

3.1.5 N-(Phenyl)carbazol (CA)

Carbazol als Baustein ist seit mehreren Jahrzehnten nicht nur in der Forschung sondern auch in der Industrie von enormer Wichtigkeit. Sein Vorkommen in der Natur z. B. in Alkaloiden^[145] ist in der pharmazeutischen Forschung von Interesse. Seine optoelektronischen Eigenschaften als elektronenreicher benzokondensierter Heteroaromat ermöglichen vielfältige Anwendungen in elektronischen Bauteilen. Im Besonderen führten sein gutes Verhalten als Elektronendonator sowie die leichte Funktionalisierbarkeit bisher zu

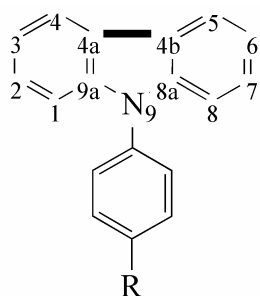


Abb. 3.1.5 N-(Phenyl)carbazol

zahlreichen Veröffentlichungen^[146,147]. Es kann einfach und preiswert aus Steinkohlenteer destillativ neben Anthracen gewonnen werden und besitzt eine hohe thermische und photochemische Stabilität. In N-(Phenyl)carbazol (s. Abb.3.1.5) wird durch die Verbrückung der Kohlenstoffatome 4a und 4b eine Planarisierung des Carbazol - Gerüsts im Vergleich zu Triphenylamin (TPA) (s. Kap. 3.1.1.1) erreicht. Diese Planarisierung hat im

konjugierten Polymerrückgrat dramatische Auswirkungen auf das optische und elektronische Verhalten der Polymere. Der elektronenreiche Charakter macht N-(Phenyl)carbazol in den Positionen 3, 6 und in para-Stellung des N-(Phenyl)-Restes leicht durch Elektrophile substituierbar. Durch Einbau des N-(Phenyl)-Restes, der in para-Position funktionelle Gruppen, wie Alkyl-, Alkoxy-, Amin-, Nitro-, Halogen-, oder Estergruppen enthält, sind die Eigenschaften gezielt variierbar.

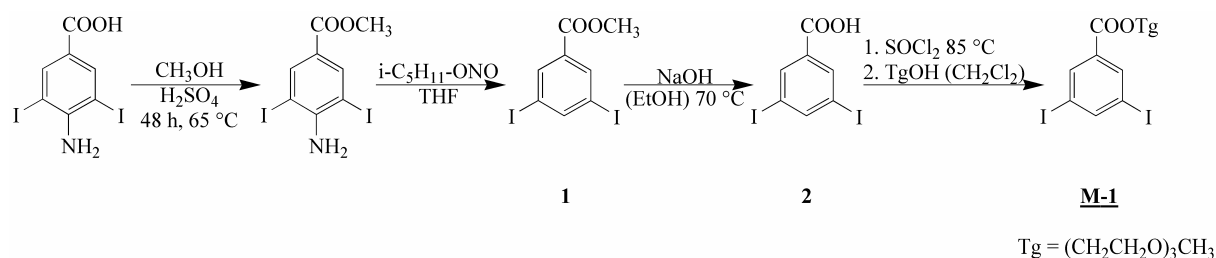
Carbazole bilden zudem durch die Mesomeriestabilisierung relativ stabile Radikalkationen^[148]. Diese Eigenschaft wird ausgenutzt, um elektronenliefernde oder lochleitende Materialien zu konzipieren. Ein Beispiel hierfür ist die erste industrielle Anwendung von Polyvinylcarbazol in der Kombination mit 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF), wie sie in Photokopierern zum Einsatz kommt^[149,150]. In der Literatur sind bereits konjugierte Polymere mit N-(Phenyl)carbazol als Donor beschrieben, die mit starken Akzeptoren, wie 2,1,3-Benzoselendiazol (BSD), Charge - Transfer Übergänge aufweisen^[151,152]. Meines Wissens sind bisher keine konjugierten Polymere bekannt, die sowohl Carbazol- als auch Acetyleneinheiten enthalten. Es sind lediglich verschiedene Makrocyclen^[153,154] beschrieben, die eine geringe Torsionsspannung aufweisen, wenn man sie über eine C≡C Dreifachbindung verbrückt. Konjugierte Polymere mit Carbazol - Bausteinen finden Anwendung in LEDs^[155].

3.2 Synthese der Monomere

3.2.1 Synthese der meta-Phenylen Monomere

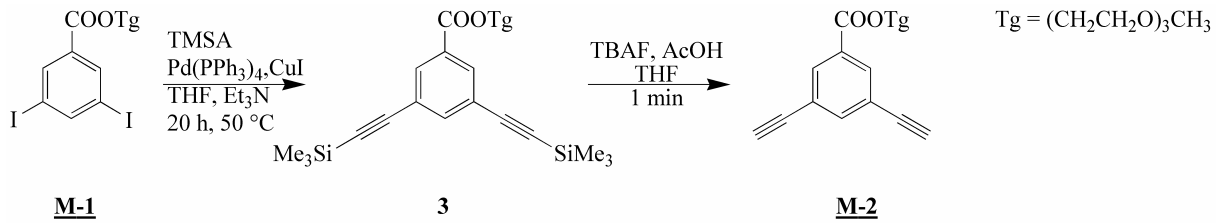
Durch palladiumkatalysierte *Sonogashira* Polykondensation können Poly(m-phenylenethinylarylenethinylen)e erfolgreich dargestellt werden. Die *Sonogashira*-Reaktion (s. Kap. 2.1) erwies sich bereits bei niedermolekularen meta-Diethinylbenzen Makrocyclen^[156] sowie bei Oligo(m-phenylenethinylen)en^[157] als ausgezeichnete Synthesemethode. Deshalb wurde sie nach Optimierung für die Herstellung der meta-substituierten Poly(arylenethinylen)e verwendet. Die hierfür benötigten bifunktionellen Monomere besitzen zum einen Diethinyl- und zum anderen Dihalogenfunktionen.

Die Darstellung des meta-Phenyltriethylenglycolmonomethylesters erfolgte weitestgehend analog der Literatur^[157-160] (s. Schema 3.2.1.a). Ausgehend vom 4-Amino-3,5-diiodbenzoesäuremethylester^[159,160] erhält man den 3,5-Diiodbenzoesäuremethylester **1** durch Desaminierung mit Isopentylnitrit in THF und nach anschließender Verseifung mit Natriumhydroxid in Ethanol die 3,5-Diiodbenzoesäure **2**. Diese wurde zum 3,5-Diiodbenzoesäuretriethylenglycolmonomethylester - Monomer **M-1** in 79 %iger Ausbeute verestert.



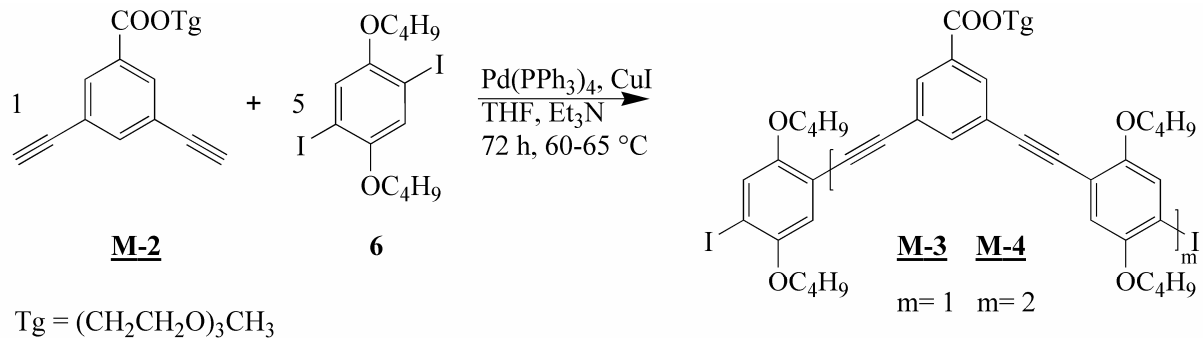
Schema 3.2.1.a Synthese 3,5-Diiodbenzoesäuretriethylenglycolmonomethylester **M-1**

Durch Ethinylierung des Monomers **M-1** und anschließender Abspaltung der Trimethylsilylacetylen - Schutzgruppe konnte das Monomer **M-2** in 79 %iger Ausbeute als gelbes Öl gewonnen werden (s. Schema 3.2.1.b). NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten^[157-160].



Schema 3.2.1.b 3,5-Diethynyl-2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl-benzoesäure **M-2**

Ausgehend vom Monomer **M-2** sind die Monomere **M-3** und **M-4** durch *Sonogashira*-Reaktion mit einem Überschuss an 1,4-Dibutyl-2,5-diiodbenzen **5** in einer Reaktion erhältlich (s. Schema 3.2.1.c). Die Monomere **M-3** und **M-4** wurden säulenchromatographisch aufgereinigt. Höhermolekulare Nebenprodukte ($m > 2$) konnten nicht analytisch einheitlich abgetrennt werden. Ein Vorteil des statistischen Ansatzes ist es, das gleichzeitig zwei Monomere synthetisierbar sind. Insbesondere können diese Diiodkomponenten unter milderem Reaktionsbedingungen in der Polykondensation umgesetzt werden (s. Kap. 2.1). Als Nachteil sind die geringen Ausbeuten zu verzeichnen.



Schema 3.2.1.c Darstellung der Monomere **M-3** und **M-4**

Die Ausbeuten betragen 12,5 % **M-3** bzw. 7,5 % **M-4**. Die Charakterisierung dieser neuen Monomere erfolgte durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie (s. Abb. 3.2.1.a und b), MS- und IR-Spektroskopie.

Wie in Abb. 3.2.1.a und b ersichtlich, sind die Monomere **M-3** und **M-4** in sehr guter Reinheit erhältlich und für die Synthese von neuen m-PAEs einsetzbar.

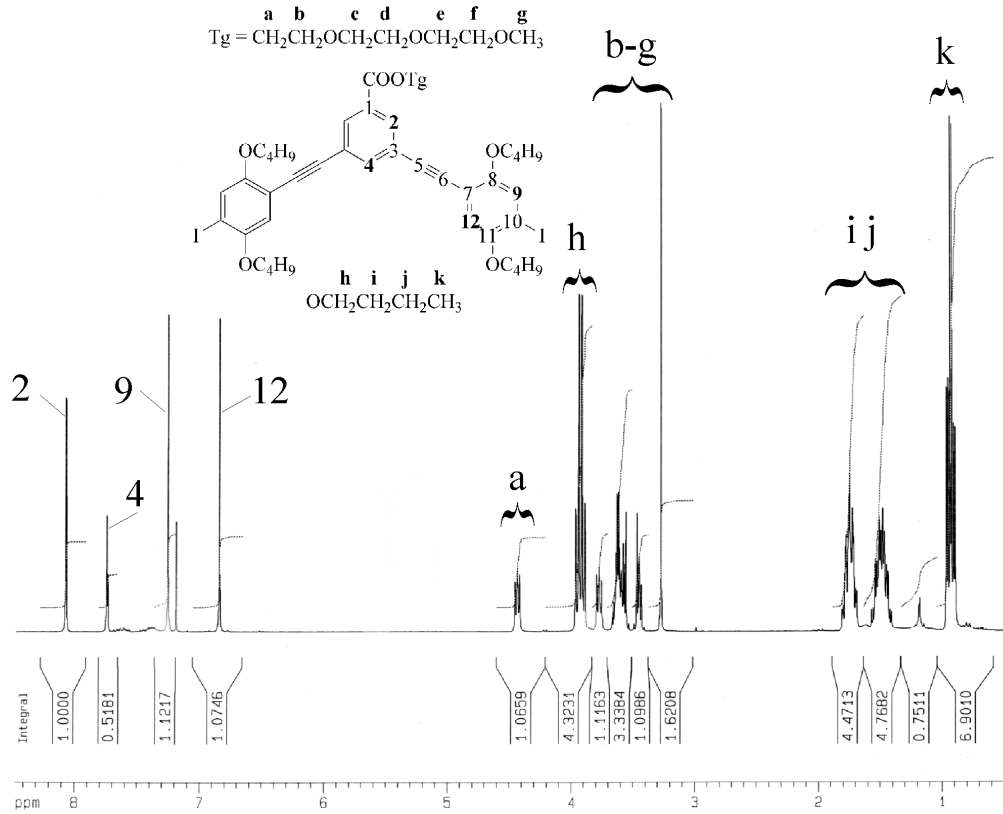


Abb. 3.2.1.a ^1H -NMR Monomer **M-3** in CDCl_3

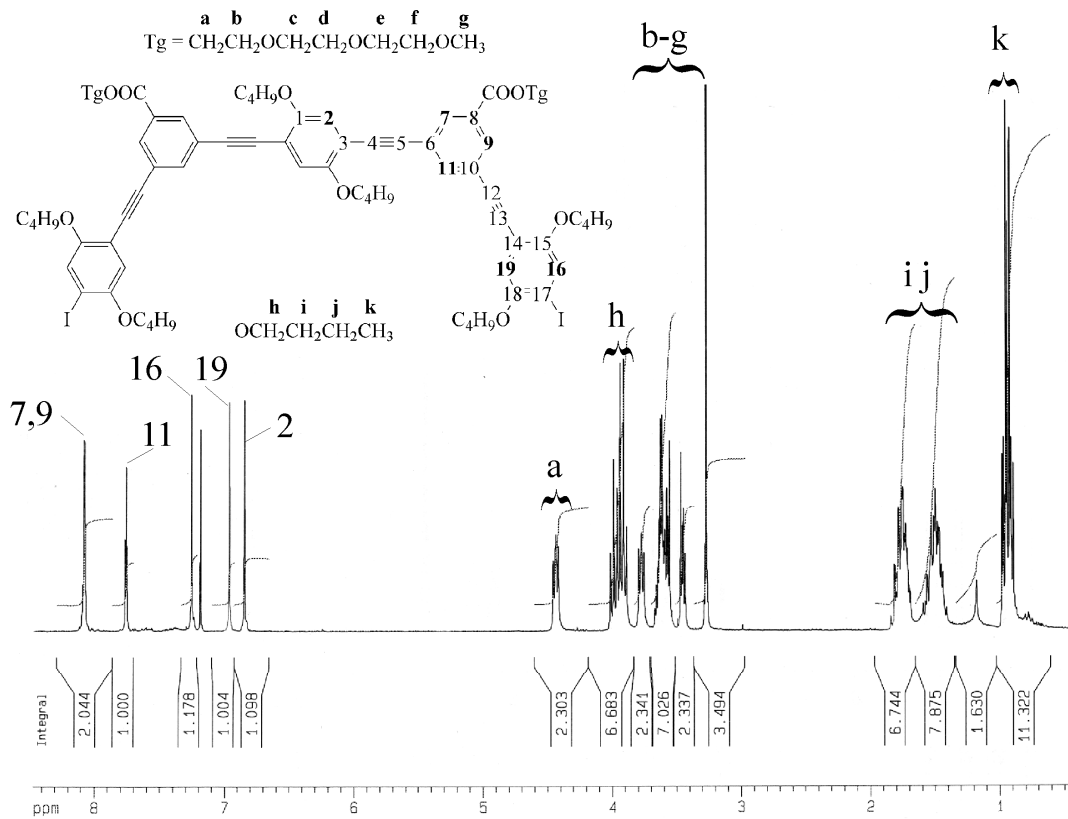
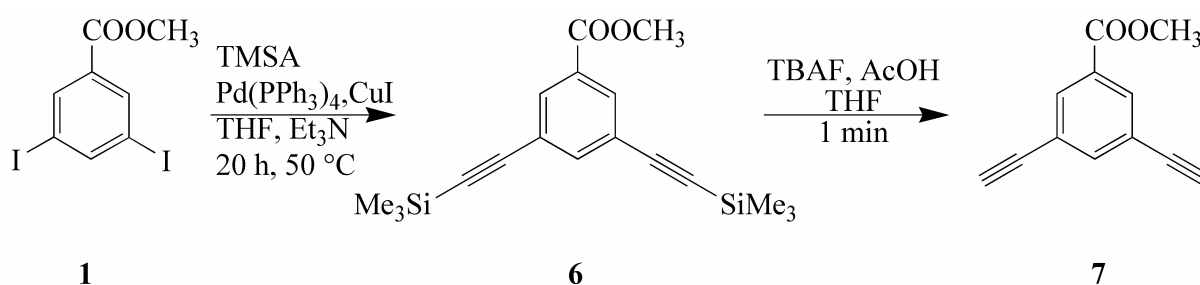


Abb. 3.2.1.b ^1H -NMR Monomer **M-4** in CDCl_3

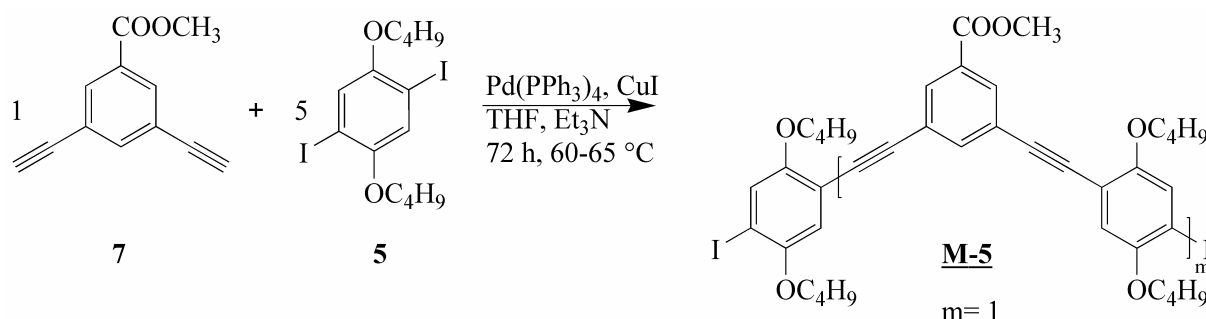
Um einen Vergleich zur Länge der Esterseitengruppen in Bezug auf die Löslichkeit der Chromophore im π -konjugierten Polymer herzustellen, wurde der polare Triethylenglycolmonomethylester durch den kurzkettingen Methylester ersetzt.

Ausgehend vom 3,5-Diiodbenzoesäuremethylester **1** wurde durch *Sonogahira*-Reaktion mittels Trimethylsilylacetylen in 3 und 5 Position am Benzenkern die $C\equiv C$ Dreifachbindung eingeführt **6** und nach Entfernung der Schutzgruppe der 3,5-Diethinylbenzoesäuremethylester **7** erhalten (Schema 3.2.1.d).



Schema 3.2.1.d Darstellung von 3,5-Diethinylbenzoesäuremethylester **7**

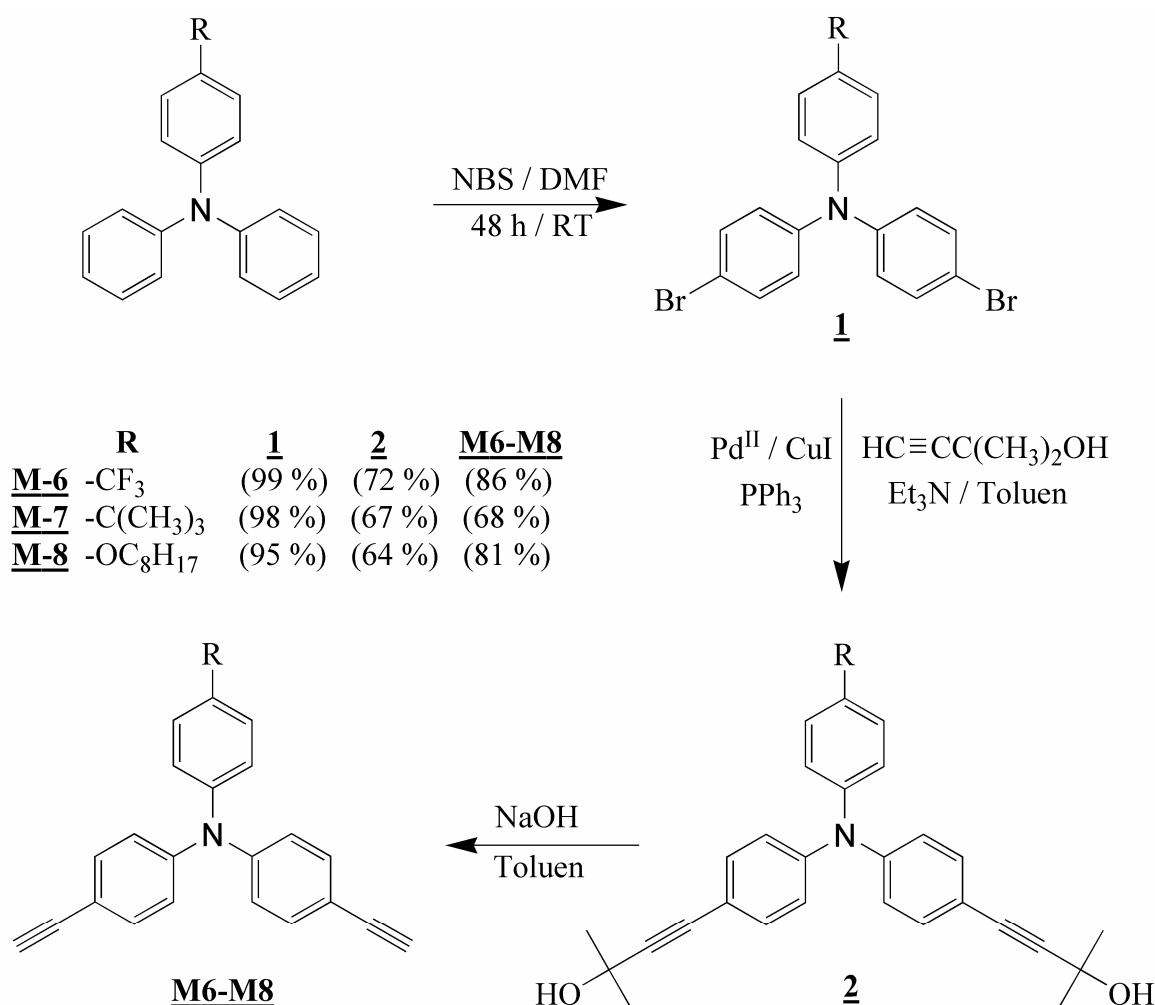
Durch statistischen Ansatz wurde versucht, analog zur Synthese der Monomere **M-3** und **M-4** die methylestersubstituierten Monomere zu erhalten. Unter den gewählten Bedingungen konnte nur das Monomer 3,5-Bis-(2,5-dibutoxy-4-iod-phenylethynyl)benzoesäuremethylester **M-5** in 29 %iger Ausbeute synthetisiert werden (s. Schema 3.2.1.e). Aufgrund sehr ähnlicher Polaritäten (R_f -Werte) waren höhermolekulare Monomere säulenchromatographisch ($m > 1$) nicht isolierbar. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie.



Schema 3.2.1.e Darstellung von Monomer **M-5**

3.2.2 Synthese der Triphenylamin Monomere

Die Synthese von Triphenylamin - Poly(arylenethinylen)en (TPA-PAEs) erfolgte durch *Sonogashira* - Kreuzkupplung, die sich als sehr gute Methode zur Darstellung von TPA - Modellverbindungen erwiesen hat^[133-135]. Voraussetzung dafür sind bifunktionelle Monomere, die terminale Dreifachbindungen sowie Dihalogenverbindungen besitzen. Schema 3.2.2.a zeigt den hierfür gewählten Syntheseweg. Bromierungs- und Ethinylierungsreaktionen sind Schlüsselschritte, um zu den gewünschten Monomeren **M6-M8** zu gelangen.



Schema 3.2.2.a Syntheseweg der *4,4'*-Diethynyl-TPA-Monomere (**M6-M8**)

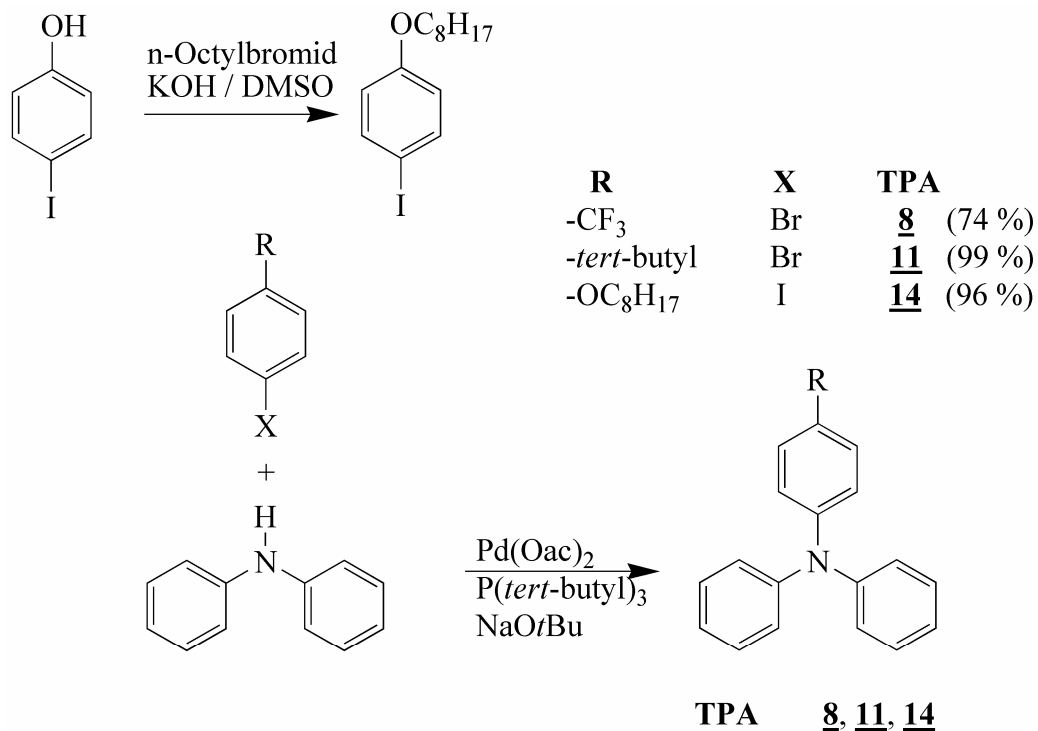
Ausgehend von den in 4 - Stellung substituierten - TPAs erfolgte die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bei Raumtemperatur mit sehr hohen Ausbeuten. Die 4,4'-Dibromtriphenylaminderivate **1** wurden säulenchromatographisch gereinigt. Bei dieser Reaktion wurden selektiv die 4,4'-Dibrom-TPAs **1** in 95 bis 98 %iger Ausbeute erhalten.

Durch anschließende Reaktion mit 2-Methylbut-3-in-2-ol (MBI) wird die Dreifachbindung eingeführt. Hier hat es sich von Vorteil erwiesen, auf das sonst gebräuchliche Trimethylsilylacetylen zu verzichten, da keine zweifache Ethinylierung möglich war, aufgrund der zu niedrigen Reaktionstemperaturen. Die Vorteile von MBI sind der niedrigere Anschaffungspreis, die Arbeit bei höheren Temperaturen von ca. 100 °C sowie die bessere Abtrennung von Edukten und Nebenprodukten der *Sonogashira* - Reaktion. Als Nachteil erwiesen sich die wesentlich niedrigeren Ausbeuten von 64 bis 72 % für die 4,4'-Butinol-TPAs **2**. Die Abspaltung der beiden Ethinylierungsprodukte unterscheidet sich ebenfalls. Während bei der Trimethylsilylrouten bereits Kaliumfluorid oder schwächere Basen wie Natriumcarbonat ausreichen, benötigt man für MBI lange Reaktionszeiten und muss mit Natriumhydroxid Aceton abspalten. Dabei wird das sich bildende Aceton aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Nach erfolgter Abspaltung der Schutzgruppe der 4,4'-Butinol-TPAs **2** sind die Monomere **M6** - **M8** nach säulenchromatographischer Reinigung in 81 - 86 %iger Ausbeute erhältlich. Die Struktur der so erhaltenen Monomere wurde vollständig charakterisiert und mittels Elementaranalyse, ¹H-NMR und ¹³C-NMR bewiesen.

In erster Linie wurde zur Löslichkeitsvermittlung und für die Variation der Donoreigenschaften des TPAs auf verschiedene Substituenten für **M-6** (-CF₃), **M-7** (-C(CH₃)₃) und **M-8** (-OC₈H₁₇) zurückgegriffen. Die in 4 - Stellung substituierten Triphenylamine mit Trifluormethyl-, *tert*-Butyl- und Octyloxysubstituenten wurden nach *Hartwig-Buchwald* - Reaktion^[122-124] in guten bis sehr guten Ausbeuten (s. Schema 3.2.2.b) erhalten. Bei dieser Pd - katalysierten C-N-Kupplungsreaktion wurden sekundäre aromatische Amine mit Arylbromiden, die in 4 - Stellung die einzuführenden Substituenten tragen, in die entsprechenden para-substituierten - TPAs überführt. Es besteht die Möglichkeit, von primären Aminen auszugehen, jedoch ist die Reaktivität von sekundären Aminen besser^[161]. Die Steuerung der Reaktivität des Katalysators kann durch Variation der Phosphinliganden wie P(*tert*-butyl)₃, P(*o*-tol)₃ beeinflusst werden^[162,163], meist werden jedoch sterisch anspruchsvolle Liganden wie BINAP verwendet. Eine weitere Möglichkeit bietet die Variation der Base. Dabei haben sich Cäsiumcarbonat und Natrium-*tert*-butanolat als besonders effektiv erwiesen. Der Katalysezyklus verläuft über die typischen Schritte von Pd - katalysierten Reaktion ab.^[164]

Nach kurzer Reaktionszeit von 3 Stunden waren bei etwa 90 °C in Gegenwart von Natrium-*tert*-butanolat, Palladium(II)acetat als Katalysator sowie Tri(*tert*-butyl)phosphin als Steuerungsligand die substituierten TPAs in guten bis sehr guten Ausbeuten erhältlich.

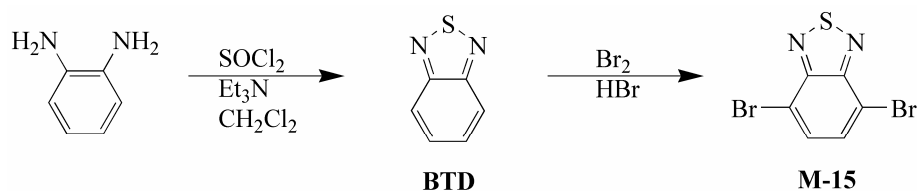
Das für die Synthese von 4-(Octyloxy)-triphenylamin **14** ^[165] benötigte 4-Iod(octyloxy)-benzen wurde analog der Literatur synthetisiert (s. Schema 3.2.2.b).



Schema 3.2.2.b Synthese der **substituierten-TPAs (8, 11, 14)** durch *Hartwig-Buchwald* Reaktion und Darstellung von Edukten durch *Williamson* - Ethersynthese

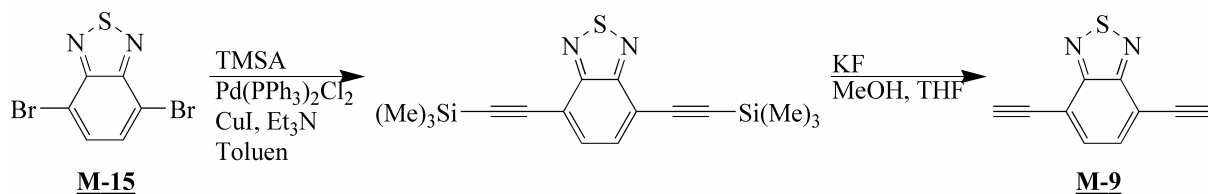
3.2.3 Synthese der 2,1,3-Benzothiadiazol Monomere

2,1,3-Benzothiadiazol (BTD) lässt sich aus o-Diaminobenzol und Thionylchlorid gewinnen^[134]. BTD kann in einer S_E-Reaktion in den Positionen 4 und 7 bromiert und somit als wertvoller Synthesebaustein für viele Reaktionen eingesetzt werden. Das Schema 3.2.3.a zeigt die bereits aus der Literatur bekannte Syntheseroute des 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazols **M-15**^[131].



Schema 3.2.3.a Synthese des 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazols **M-15**

Ausgehend von **M-15** wurde mittels *Sonogashira*-Reaktion die C≡C Dreifachbindung eingeführt und durch Abspaltung der Trimethylsilylacetylengruppe das Monomer 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**^[134] dargestellt (s. Schema 3.2.3.b). Monomer **M-9** stellte sich im Gegensatz zu Aussagen aus der Literatur als luftstabil heraus. Es konnte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Methylchlorid / *n*-Hexan 2 / 1) in 82 %iger Ausbeute analysenrein als gelbbrauner Feststoff isoliert werden.

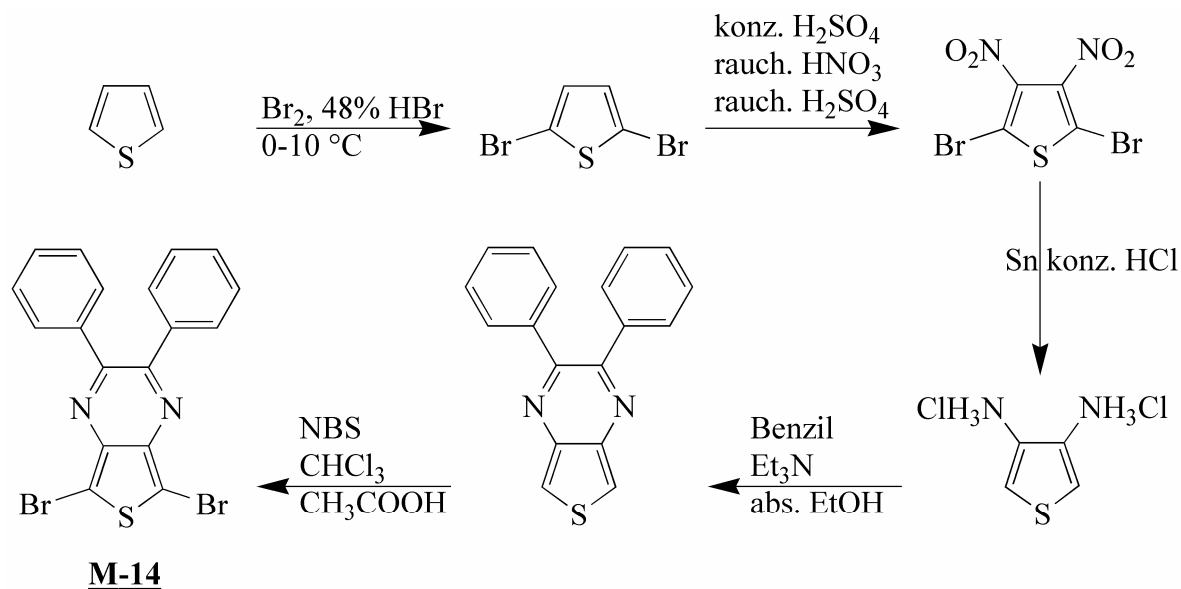


Schema 3.2.3.b Darstellung von 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**

Der Einsatz von Monomer **M-15** in einer *Sonogashira*-Polykondensation (s. Kap. 2.1) ist als Dihalogenkompone vorteilhaft, da es elektronenarm ist. Die Dihalogenkompone sollte elektronenarm sein, um den ersten Teilschritt (die oxidative Addition) zu aktivieren. Deshalb ist der Einsatz von Monomer **M-9** als Diethinylkomponente nur von Vorteil, wenn die Polykondensation mit reaktiven Diiodkomponenten durchgeführt werden kann. NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur^[131, 134].

3.2.4 Synthese der Thieno[3,4-b]pyrazin Monomere

Über die vollständige Syntheseroute verschieden substituierter Thieno[3,4-b]pyrazine beschrieben 2002 *Rasmussen et al.* ^[141]. In unserer Arbeitsgruppe wurde die Synthese nur geringfügig modifiziert (s. Schema 3.2.4).



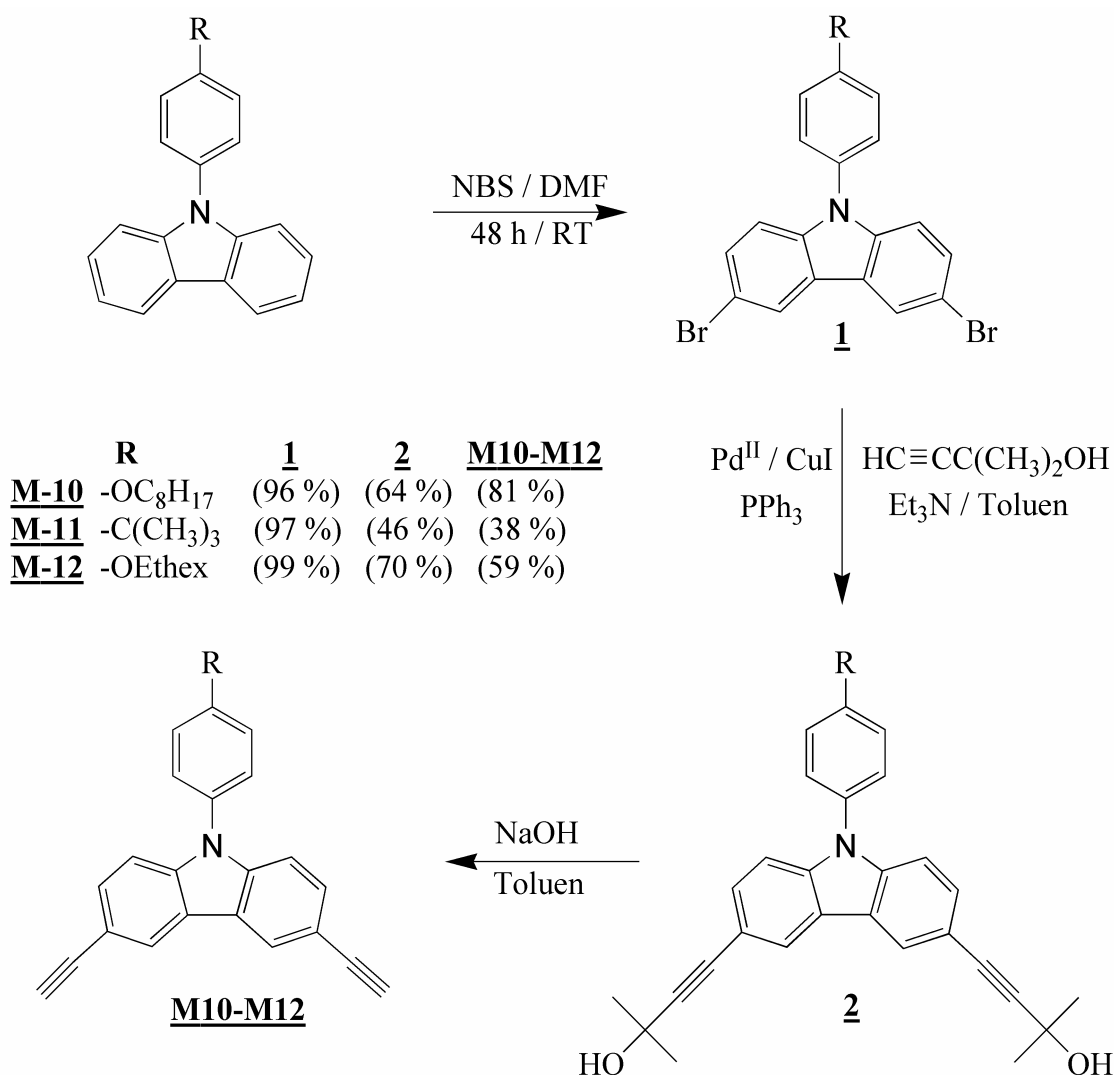
Schema 3.2.4 Darstellung 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14**

Ausgehend vom Thiophen wurde das 2,5-Dibromthiophen dargestellt, um die Positionen 2 und 5 zu blockieren. Die Einführung der Aminofunktion erfolgte analog der Literatur über die Nitroverbindung. Nach Reduktion der Nitrofunktion mit Zinn in konzentrierter Salzsäure kann das Ammoniumsalz des Thiophens isoliert werden. Die Darstellung des Thieno[3,4-b]pyrazins erfolgt am besten ausgehend vom Hydrochlorid des Thiophens, da die freie Diaminofunktion sehr instabil gegenüber Sauerstoff und Licht ist. In situ wird das freie Amin durch die Hilfsbase (Triethylamin) freigesetzt, wobei unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre mit Benzil in absoluten Ethanol zur Schiffsbasis kondensiert werden kann. Nach Aufarbeitung des Thieno[3,4-b]pyrazins mittels Säulenchromatographie (Kieselgel / Methylchlorid) erhält man durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) bei Raumtemperatur in einem Essigsäure / Chloroform - Gemisch das Monomer 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14** als gelben Feststoff. NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur ^[131, 141].

3.2.5 Synthese der N-(Phenyl)carbazol Monomere

Die Synthese von N-(Phenyl)carbazol - Poly(arylenethinylen)en (N-(Ph)CA - PAEs) erfolgte durch *Sonogashira* - Kreuzkupplung. Voraussetzung dafür sind bifunktionelle Monomere, die terminale Dreifachbindungen besitzen. Das Schema 3.2.5.a stellt den hierfür gewählten Syntheseweg dar. Bromierungs- und Ethinylierungsreaktionen sind Schlüsselschritte, um zu den gewünschten Monomeren **M-10** bis **M-12** zu gelangen.

Der elektronenreiche Charakter macht N-(Phenyl)carbazol in den Positionen 3, 6 und in para-Stellung des N-(Phenyl) - Restes durch Elektrophile leicht substituierbar. Durch gezielten Einbau des N-(Phenyl) - Restes, der in para - Position funktionelle Gruppen, wie Alkyl-, Alkoxy-, Amin-, Nitro-, Halogen-, oder Estergruppen enthalten kann, sind die Eigenschaften gezielt variierbar.



Schema 3.2.5.a Synthese der 3,6-Diethynyl-N-(Phenyl)carbazole **M10** - **M12**

Die Synthese verläuft analog wie bei der für die substituierten-TPAs beschriebenen Route. Zuerst stellt man durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bei Raumtemperatur die 3,6-Dibrom-*N*-(Phenyl)carbazolderivate **1** dar. Die 3,6-Dibrom-CAs **1** erhält man selektiv und nach säulenchromatischer Aufreinigung in 96 bis 99 %iger Ausbeute. Durch anschließende Umsetzung mit 2-Methylbut-3-in-2-ol (MBI) wird die Dreifachbindung eingeführt und so die 3,6-Butinol-CAs **2** dargestellt. Die Vor- und Nachteile von MBI wurden im Kap. 3.2.2 genannt. Nach Abspaltung der Schutzgruppe der 3,6-Butinol-CAs **2** sind die Monomere **M10** - **M12** nach säulenchromatographischer Reinigung erhältlich. Die Struktur der so erhaltenen Monomere wurde vollständig charakterisiert und durch Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ (s. Abb. 3.2.5.a beispielhaft **M-10**) und $^{13}\text{C-NMR}$ bewiesen.

Für die Löslichkeitsvermittlung und die Variation der Donoreigenschaften der CAs wurden nach den Erkenntnissen zur Darstellung von TPA - PAEs entsprechende Alkyl- und Alkoxy substituenten ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ **M-10**, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ **M-11**, $-\text{OEtHex}$ **M-12**) eingeführt.

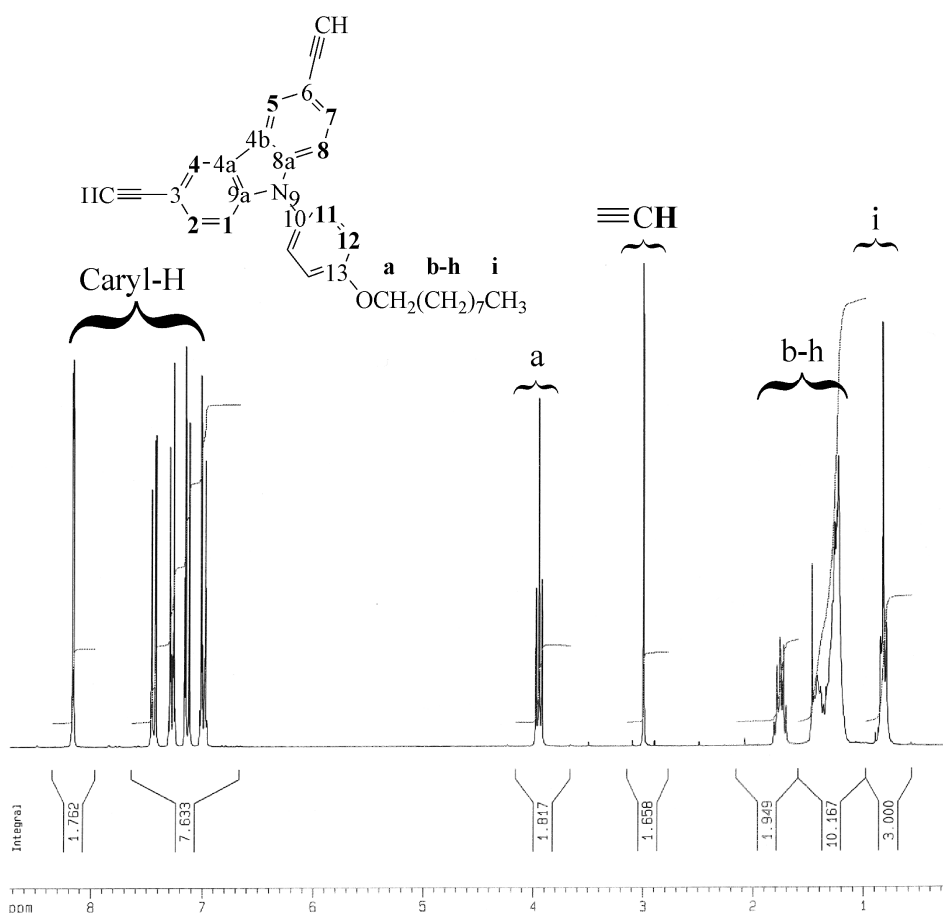


Abb. 3.2.5.a $^1\text{H-NMR}$ von Monomer **M-10** in CDCl_3

Die mit Butyl-, *tert*-Butyl-, Octyloxy- und Ethylhexyloxyseitengruppen substituierten N-(Phenyl)carbazole wurden durch *Ullmann*-Reaktion^[166,167] in guten bis sehr guten Ausbeuten (s. Schema 3.2.5.b) erhalten.

Interessanterweise lieferten nur kupferkatalysierte *Ullmann*-Reaktionen^[168-171] die gewünschten N-(Phenyl)carbazole, während palladiumkatalysierte *Hartwig*-*Buchwald*-Reaktionen^[172-174] analog zur Darstellung der substituierten TPAs versagten.

Bei der Cu - katalysierten C-N-Kupplungsreaktion wurde das sekundäre aromatische Amin (Carbazol) mit Aryliodiden, die in 4-Stellung die einzuführenden Substituenten tragen, in die entsprechenden substituierten N-(Phenyl)CAs überführt. Alle Versuche mit Arylbromiden führten nicht oder nur in Spuren zur gewünschten Umsetzung.

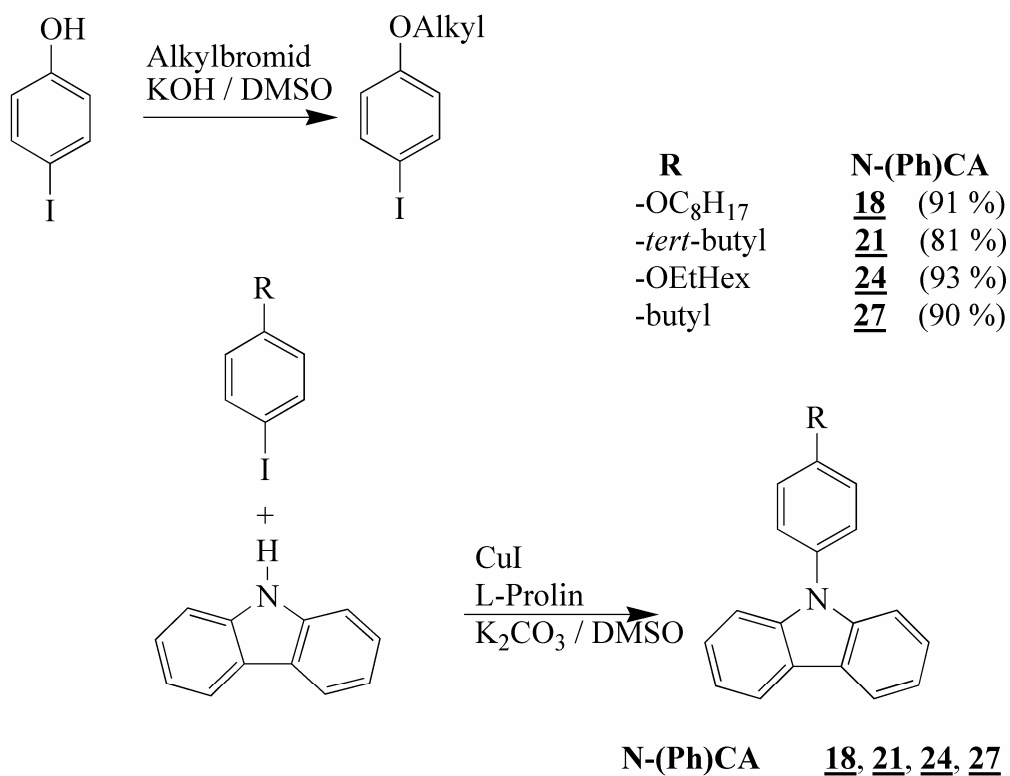
Zurzeit sind drei plausible Mechanismen für die *Ullmann*-Typ - Reaktion postuliert:^[170, 175, 176]

- (1) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierungsmechanismus von Cohen 1974^[177]
- (2) π -Komplex Mechanismus von Paine 1987^[178]
- (3) Radikal oder Radikalanion Katalyseweg^[169,179].

In jüngster Zeit setzten *Ma et al.*^[166,167] als Katalysator Kupfer(I)iodid (CuI) und reaktionsaktivierende Aminosäuren, wie N-Methylglycin, L-Prolin und N,N-Dimethylglycin in Gegenwart von milden Basen (Kaliumcarbonat) in Dimethylsulfoxid (DMSO) für die C-N-Kupplungsreaktion ein. Hierbei können wesentlich niedrigere Temperaturen (40 - 90 °C) als bei vergleichbaren *Ullmann*-Kondensationen mit Arylhalogeniden^[180] verwendet werden. *Ma et al.* postulierten einen Mechanismus, der die Chelatbildung von Kupferionen mit Aminosäuren berücksichtigt^[181]. Die Chelatbildung von Aminosäuren macht die Cu(I)-Spezies reaktiver für die oxidative Addition und stabilisiert den Cu(III) - Komplex.

Der Katalysezyklus verläuft über die typischen Schritte einer Cu - katalysierten Reaktion ab. Zuerst findet eine oxidative Addition des Halogenaromaten am Kupfer(I) statt, gefolgt von einer nucleophilen Substitution und einer reduktiven Eliminierung. Vor der nucleophilen Substitution wird das sekundäre Amin durch Kaliumcarbonat deprotoniert. In einer Reaktionszeit von 48 Stunden konnten bei ca. 90 °C in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base und dem Katalysator Kupfer(I)iodid sowie L-Prolin als Steuerungsligand die substituierten N-(Phenyl)CAs in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die für die Synthese von 9-(4-Octyloxyphenyl)-9H-carbazol **18** und 9-(4-(2-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-

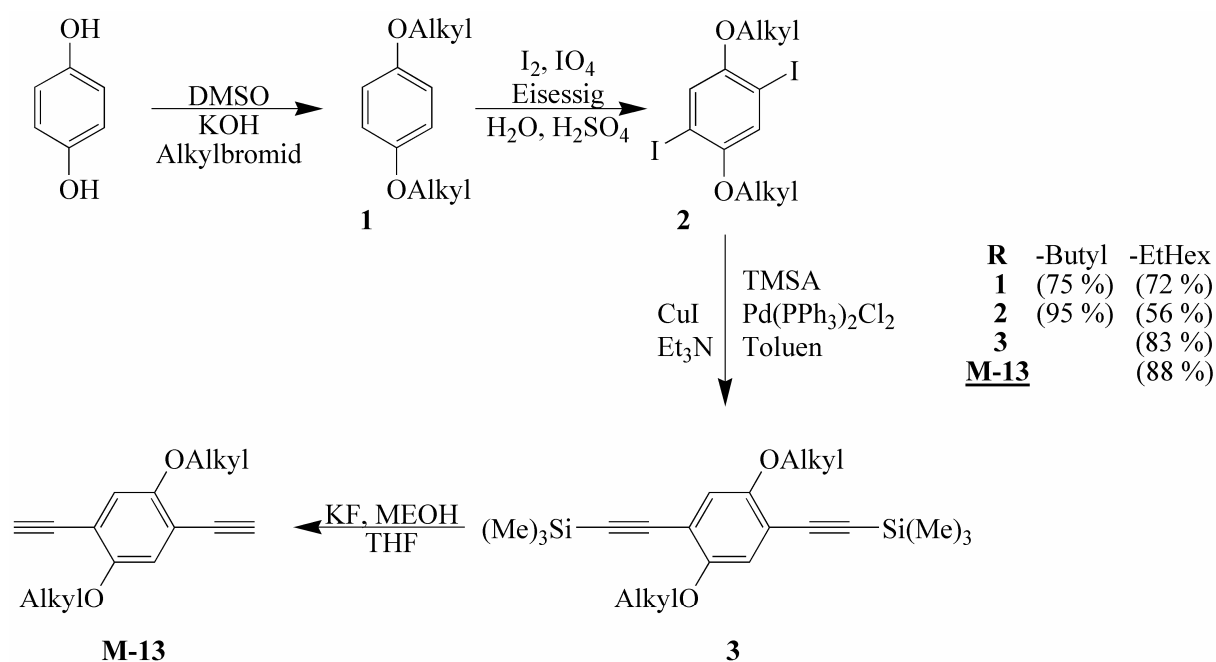
carbazol **24** benötigten 4-Iod-(octyloxy)benzen und 4-Iod-(2'-ethylhexyloxy)benzen, wurden durch *Williamson* - Ethersynthese erhalten (s. Schema 3.2.5.b).



Schema 3.2.5.b Synthese der N-(Phenyl)CAs (**18, 21, 24, 27**) durch *Ullmann* - Reaktion und Darstellung von Edukten durch *Williamson* - Ethersynthese

3.2.6 Synthese der Diethinyldialkyloxybenzen Monomere

In der Literatur wurden die Ether des p-Hydrochinons vielfach als Monomere zur Darstellung von Poly(arylenethynylen)en^[182-184] genutzt, um einerseits die erforderliche Löslichkeit dieser Copolymere zu erreichen und andererseits gezielt die molekularen Eigenschaften zu steuern. Hauptsächlich aufgrund ihrer Variationsbreite für zahlreiche Monomere sind die Spacergruppen mittels *Williamson*-Ethersynthese einfach einführbar. Als besonders vorteilhaft für mögliche spätere Anwendungen in der Photovoltaik oder in LEDs haben sich kurze und verzweigte Alkylreste erwiesen. Die Darstellung der Diethinyldialkyloxybenzen Monomere erfolgte in Analogie zur Literatur^[185] (s. Schema 3.2.6).



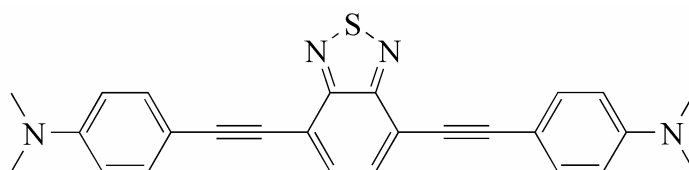
Schema 3.2.6 Synthese 1,4-Diethinyl-2,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzen **M-13**

Das p-Hydrochinon wird verethert mit Alkylbromiden und die Alkylgruppen in Gegenwart von Kaliumhydroxid als Base und DMSO als Lösungsmittel eingeführt. Anschließend erfolgt die Iodierung mit Iod und Kaliumiodat im essigsäuren Milieu und Reinigung des 1,4-Dialkyloxy-2,5-diiodbensens durch Säulenchromatographie. Abschließend folgt die Ethinylierung und Abspaltung der Trimethylsilylacetylengruppe. Das 1,4-Diethinyl-2,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzen **M-13** konnte in 88 %iger Ausbeute in der erforderlichen Reinheit für die Polykondensation erhalten werden. ¹H-NMR und Elementaranalyse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten^[185].

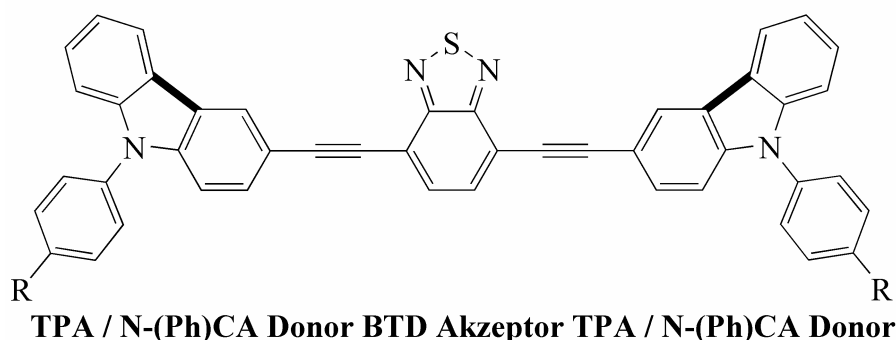
3.3 Modellverbindungen

In der Literatur sind bereits Modellverbindungen mit TPA als Donoreinheit verbunden über eine π -Brücke mit einem Akzeptor wie BTD beschrieben.^[186] Sie zeigen eine breite Zweiphotonenabsorption, besitzen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und finden eine mögliche Anwendung in OLEDs. Die Darstellung dieser Modelle erfolgte durch *Sonogashira*-Reaktion.

Im Verlauf dieser Arbeit gelang die Synthese der rotbraunen Modellstruktur (**MS-4**) die in einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung nach *Sonogashira* mit 4-Ethynyltriphenylamin **17** als Donor über eine C≡C Dreifachbindung mit 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14** als Akzeptorstrukturglied verbrückt wurde. Analog wurden die leuchtend orange und die dunkelrote Modellstruktur (**MS-3**, **MS-5**) aus 9-(4-Butylphenyl)-3-ethynyl-9H-carbazol **30** als Donorstrukturglied und 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-15** bzw. **M-14** als Akzeptorstrukturglieder dargestellt. Als weitere Modellstruktur diente **MS-1**, die zeitgleich neben den Gruppen um *Mataka*^[186] und *Dupont*^[187] entstand. Die Struktur der Modellverbindungen sind in Abb. 3.3.1.a und Abb. 3.3.1.b aufgezeigt.



Donor Akzeptor Donor

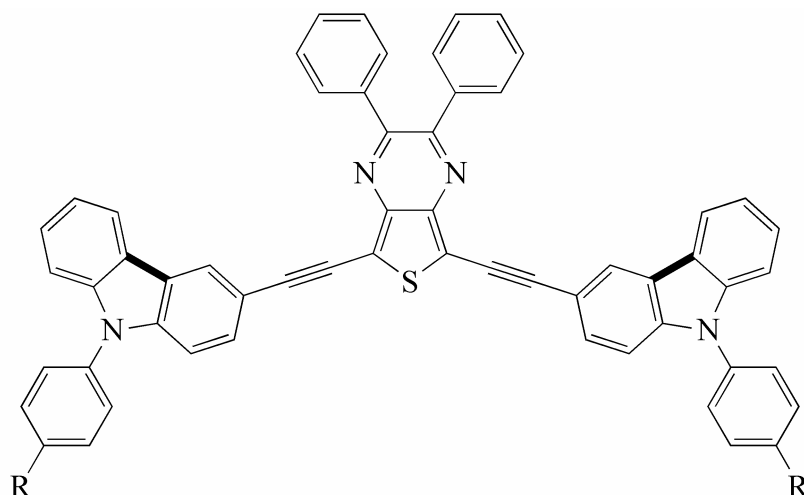


TPA / N-(Ph)CA Donor BTD Akzeptor TPA / N-(Ph)CA Donor

(Donoreinheit) R



Abb. 3.3.1.a Modellstrukturen **MS-2** und **MS-3**



TPA / N-(Ph)CA Donor TP Akzeptor TPA / N-(Ph)CA Donor

	(Donoreinheit)	R	
MS-4	(TPA)	-H	$M(C_{58}H_{38}N_4S) = (823,03 \text{ g/mol})$
MS-5	(N-(Ph)CA)	-butyl	$M(C_{66}H_{50}N_4S) = (931,22 \text{ g/mol})$

Abb. 3.3.1.b Modellstrukturen **MS-4** und **MS-5**

Die Charakterisierung der Modellverbindungen (**MS-1**, **MS-3**, **MS-4**, **MS-5**) erfolgte durch MS, FTIR-, NMR- Spektroskopie, Elementaranalyse (Tab. 3.3.1.a) und Röntgenstrukturanalyse **MS-4** (Abb. 3.3.1.c). Alle Modellstrukturen wurden DC einheitlich erhalten. Interessanterweise sind die C-C≡C-C Bindung in der Modellstruktur **MS-4** nicht linear, sondern möglicherweise aufgrund der Phenylringe am TPA und TP aus der Ebene ein wenig herausgedreht. In einer Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle **MS-4**, vier Äquivalente THF sowie zwei Äquivalente MeOH, die das Röntgenstrukturmotiv hinsichtlich der Packung beeinflussen. Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N3 und N4 in den TPA Strukturgliedern beträgt etwa 18,9 Å.

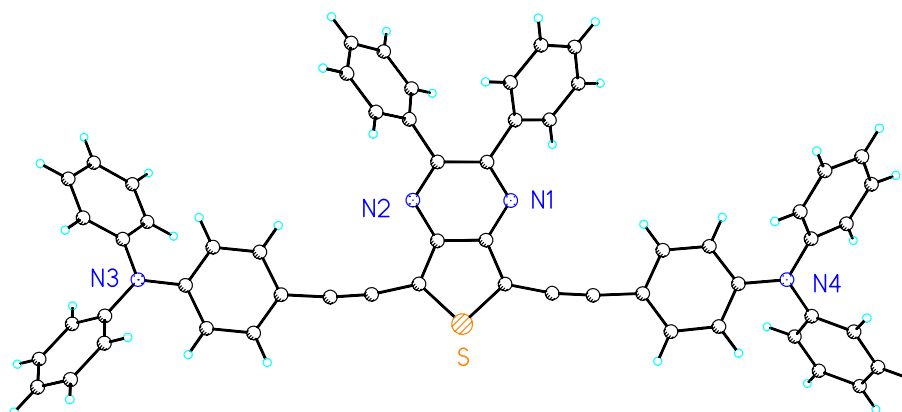


Abb. 3.3.1.c Röntgenstrukturmotiv von **MS-4**

Tab. 3.3.1.a Elementaranalysenwerte der Modellstrukturen

Elementaranalyse, in % gefunden (berechnet)				
Modell (R)	C	H	N	S
MS-1	72,45 (73,90)	5,67 (5,25)	13,18 (13,26)	7,28 (7,59)
MS-3 (-butyl)	82,00 (83,26)	5,78 (5,43)	6,83 (7,19)	4,09 (4,12)
MS-4 (-H)	83,97 (84,64)	4,37 (4,65)	6,72 (6,81)	3,63 (3,90)
MS-5 (-butyl)	84,90 (85,13)	5,49 (5,41)	5,99 (6,02)	3,45 (3,44)

In Tab. 3.3.1.a sind die berechneten den gefundenen C, H, N, S - Werten gegenübergestellt. Im IR-Spektrum sind die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen sowie die C≡C Schwingung im Bereich um 2200 cm⁻¹ detektierbar.

3.3.1.1 Analyse der optischen Eigenschaften

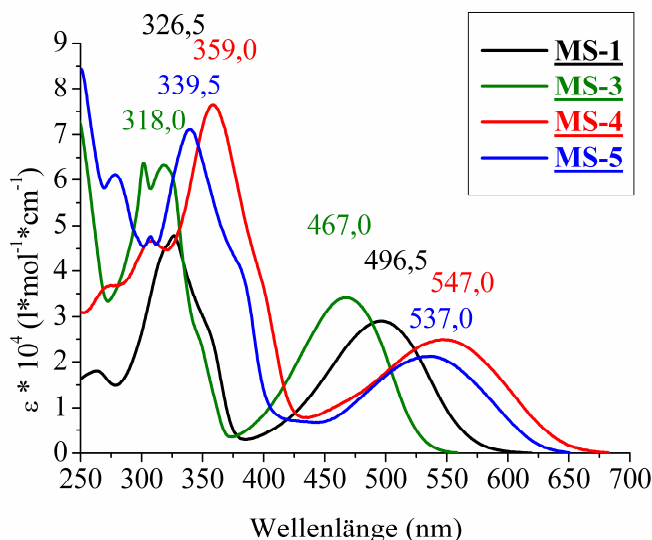


Abb. 3.3.1.1.a Absorptionsspektren der Modelle **MS-1**, **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** in Lösung (Chloroform)

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Modellverbindungen **MS-1**, **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** mittels UV/VIS - Spektroskopie wurden in Lösung (s. Abb. 3.3.1.1.a) durchgeführt. Das dunkelrote Modell **MS-1** besitzt in Lösung (0,448 mg in 25 ml Chloroform) Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 326,5$ nm ($\epsilon = 47500$ l·mol⁻¹·cm⁻¹) und bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 496,5$ nm ($\epsilon = 29000$ l·mol⁻¹·cm⁻¹). Das leuchtend orange Modell **MS-3** besitzt in Lösung (0,469 mg

in 25 ml Chloroform) Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 301,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 64000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 318,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 63000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 467,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 34000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Das Modell **MS-4** hat in Lösung (0,310 mg 25 ml Chloroform) Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 274,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 36500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 309,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 46500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 359,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 76500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 547,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Modell **MS-5** besitzt in Lösung (0,397 mg 25 ml Chloroform) Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 278,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 61000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 307,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 47500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 339,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 71000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 537,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die Absorptionsbanden der Modelle **MS-3** und **MS-5** sind, aufgrund der größeren Ordnungsmöglichkeit durch Planarisierung des N-(Phenyl)carbazols im Vergleich zum Triphenylamin und geringerer Flexibilität, in Lösung strukturiert. In Tab. 3.3.1.1.a sind die Ergebnisse der UV/VIS Absorption in Lösung zusammengefasst.

Als Folge der Donor- Akzeptorwechselwirkung (Ladungspolarisierung) wird der chinoide Beitrag zur elektronischen Struktur des Grundzustandes erhöht. Dies führt zu einer Destabilisierung der HOMO - Energielagen bei gleichzeitiger Stabilisierung der LUMO - Energielagen und damit zu einer Verkleinerung der Bandlücke. Die Zunahme des chinoiden Anteils an der elektronischen Grundstruktur haben *Roncali et al.* bei konjugierten Trimersystemen mit Donor - Akzeptor - Donor beobachtet, in denen Thieno[3,4-*b*]pyrazin als zentrale Akzeptoreinheit fungierte.^[142] Das führte bei diesen Modellstrukturen ebenfalls zum Auftreten einer langwellig verschobenen Absorptionsbande. Das Ausmaß der Bathochromie von λ_{\max} korrelierte dabei mit der Stärke des intramolekularen Ladungstransfers.

Tab. 3.3.1.1.a UV/VIS Daten der Modellstrukturen **MS-1**, **MS-2**, **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** in Lösung

UV/VIS - Spektrum, λ_{\max} in nm (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) in Lösung (Chloroform)				
Modell (R)	λ_{\max}	λ_{\max}	$\lambda_{0,1\max}$	$E_g^{\text{opt.}}$ in (eV) ^a
MS-1	326,5 (47500)	496,5 (29000)	563,5	2,20
MS-2 (-H) ^b		484,0 (38000)		
MS-3 (-butyl)	318,0 (63000)	467,0 (34000)	521,5	2,38
MS-4 (-H)	359,0 (76500)	547,0 (25000)	620,5	2,00
MS-5 (-butyl)	339,5 (71000)	537,0 (21000)	601,5	2,06

^a $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\max}$. ^b [186] in CH_2Cl_2

Die Photolumineszenzspektren in Lösung weisen für die Modellstrukturen PL - Extinktionsmaxima von 460 - 546 nm auf. Der beobachtbare Stokes Shift beträgt in Lösung etwa 83 - 108 nm. Die PL - Emissionsmaxima befinden sich im Bereich zwischen 543 - 645 nm. Aus den Photolumineszenzspektren in Lösung ist eine deutliche Strukturabhängigkeit ersichtlich (s. Abb. 3.3.1.1.b). Durch Einführung von N-(Ph)CA Strukturgliedern sind die Emission wie auch die Extinktion gegenüber TPA Strukturgliedern um wenige Nanometer Blau verschoben. Wird hingegen der Akzeptorbaustein als zentraler Baustein ersetzt von BTD zum TP, sind die Extinktions- sowie die Emissionsbanden Rot verschoben, dies deutet erwartungsgemäß auf eine Veränderung des Chromophorsystems hin. Die Daten aus der Photolumineszenz sind in Tab. 3.3.1.1.b zusammengefasst.

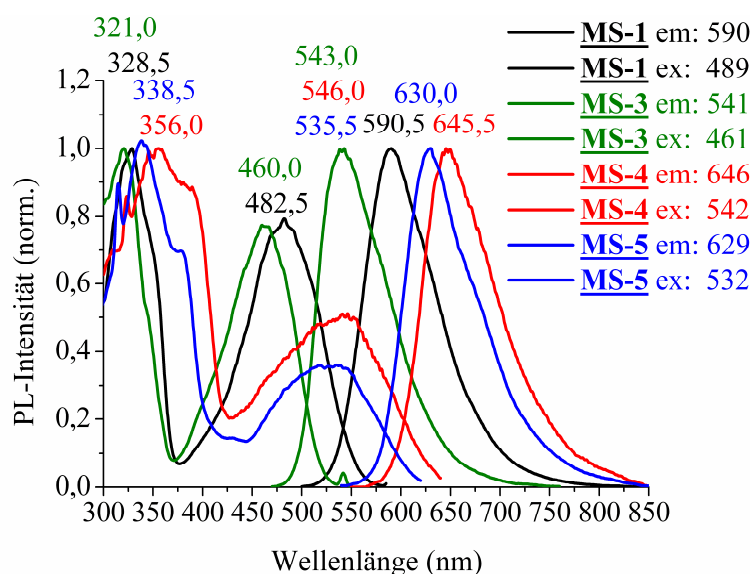


Abb. 3.3.1.1.b Photolumineszenzspektren der Modellstrukturen **MS-1**, **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** in Lösung (Toluol)

Tab. 3.3.1.1.b Photolumineszenz Daten der Modelle **MS-1**, **MS-2**, **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** in Lösung

PL - Spektrum, λ in nm in Lösung (Toluol)					
Modell (R)	$\lambda_{\text{max,ex}}$	$\lambda_{\text{max,em}}$	Stokes shift	ϕ_f (%)	$E_g^{\text{opt.}}$ in (eV) ^a
MS-1	482,5	590,5	108	86	2,29
MS-2 (-H) ^b		568,0	88	79	
MS-3 (-butyl)	460,0	543,0	83	75	2,46
MS-4 (-H)	546,5	645,5	99	35	2,06
MS-5 (-butyl)	535,0	630,0	95	49	2,12

^a $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$, ^b [186] in Toluol.

3.3.1.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

Zur Feststellung der elektronischen Eigenschaften der Modelle **MS-1**, **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an den Modellverbindungen durchgeführt. Die CV - Messung der Modelle erfolgte in einer Methylenechloridlösung. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu_4NPF_6) diente als Transportelektrolyt und als Referenzelektrode Ag/AgCl , die gegen Ferrocen ($E^{1/2}_{\text{ferrocen}} = 0,52 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$) kalibriert wurde. Durch das Anlegen einer Tangente in den CV - Kurven und deren Schnittpunkt mit der Basislinie der Stromdichte wurden die Onset Potentiale ermittelt. In der Literatur sind verschiedene Wege beschrieben, die HOMO und die LUMO - Energielagen aus den $E_{\text{Ox/onset}}$ und $E_{\text{Red/onset}}$ zu berechnen^[188-194]. Auf der Basis der energetischen Lagen des Ferrocens (4,8 eV bezüglich der Vakuumlagen)^[191] wurden die Energielagen nach folgender Gleichung ermittelt:

$$E^{\text{HOMO/LUMO}} = [- (E_{\text{onset (vs. Ag/AgCl)}} - E_{\text{onset (Fc/Fc+ vs. Ag/AgCl)}})] - 4,8 \text{ eV.}$$

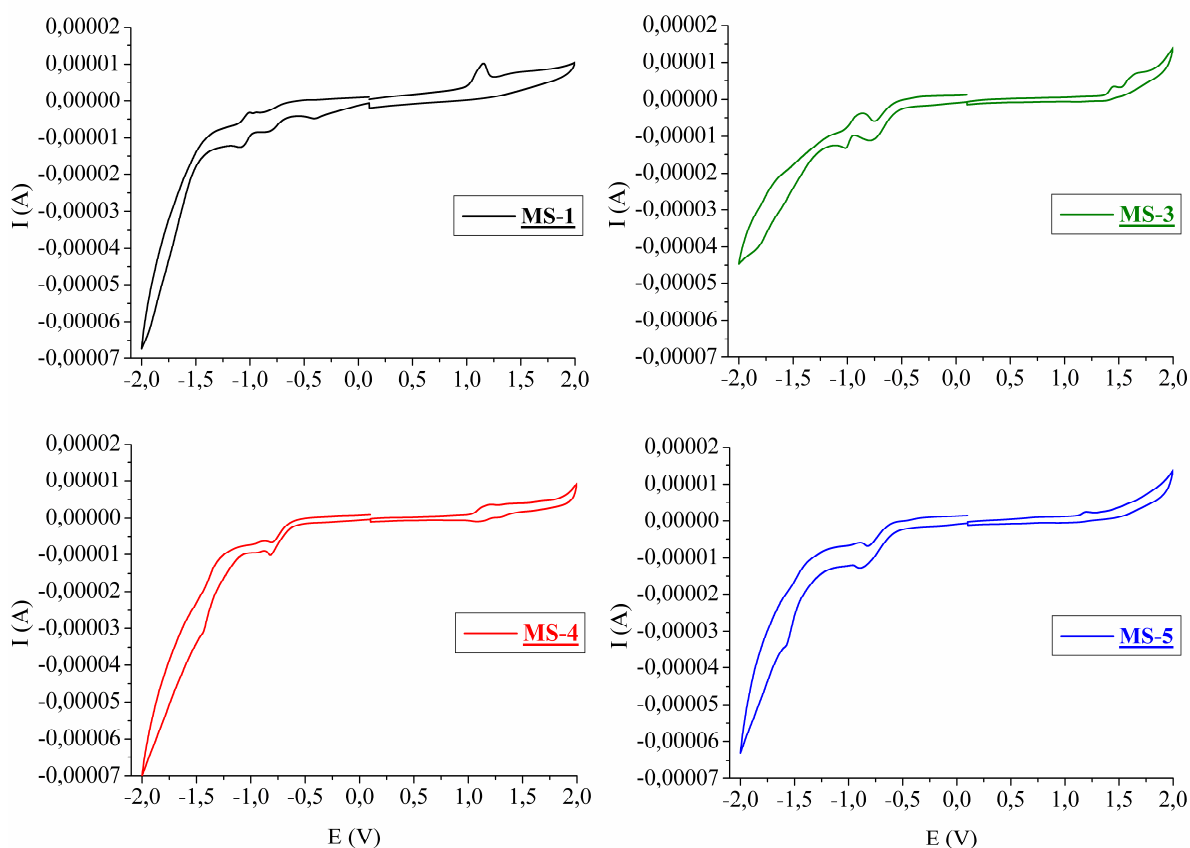


Abb. 3.3.1.2 CV - Kurven der Modelle **MS-1**, **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** gemessen in Lösung (Methylenechlorid) (0,1 M Bu_4NPF_6 in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Die Modelle **MS-1**, **MS-3**, **MS-5** weisen einen irreversiblen Oxidationsverlauf auf. Die Oxidation des Modells **MS-4** verläuft hingegen reversibel. Die Reduktionskurven sind nur schwer auswertbar und wurden deshalb nicht für die Berechnung der elektrochemischen Bandgap - Energie verwendet. Die LUMO Energielagen wurden aus dem Abstand der optischen Bandlücke und den HOMO Energielagen kalkuliert. Das Onset- und das Peakmaximum Potential, die Bandgap - Energie (band gap energy), die HOMO und LUMO Energielagen sind in Tab. 3.3.1.2 aufgelistet.

Tab. 3.3.1.2 Elektrochemische Potentiale, Energielagen und Bandlücke (**MS-1** bis **MS-5**)

Modell	Ox. Potential		Energielage ^b		
	E_{Ox}^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E_{Onset}	HOMO (eV)	LUMO ^c (eV)	$E_g^{Opt.}$ (eV)
MS-1	1,15	0,95	-5,23	-2,94	2,29
MS-3	1,45	1,34	-5,62	-3,16	2,46
MS-4	1,19	0,97	-5,25	-3,19	2,06
MS-5	1,18	0,99	-5,27	-3,15	2,12

^a Oxidationspotential bestimmt durch Cyclovoltametrie.

^b Kalkuliert zu den Unterschieden der Oxidationslagen im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum

^c Reduktionslagen berechnet aus Abstand der optischen Bandlücke und kalkulierten Oxidationslagen.

3.4 Darstellung von Donor - Akzeptor - Poly(arylenethinyl)en (PAEs)

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden lineare PAEs sehr umfangreich untersucht, dagegen sind vergleichsweise wenige Arbeiten über meta-PAEs bekannt. Insbesondere meta-PAEs mit Triethylenglycolmonomethylestergruppen (Tg) als Seitengruppe bieten interessante Möglichkeiten, die Sekundärstruktur der Polymere zu studieren. Die Synthese von meta-PAEs erfolgt durch die Polykondensationsreaktion nach *Sonogashira*. Die allgemeine Struktur dieser Copolymere ist in Abb. 3.4 dargestellt. *Pu*^[195] und *Bunz*^[196] geben einen Überblick der bereits untersuchten meta-PAEs. Es ist bekannt, dass bei der Synthese der Polymere ebenfalls cyclische Oligomere entstehen^[197]. *Moore et. al.* studierte die Wechselwirkung in π - π -Stacking Systemen (wie Pyridinen, Pyrazinen) und die sich daraus

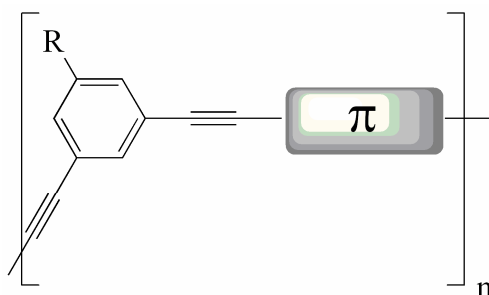


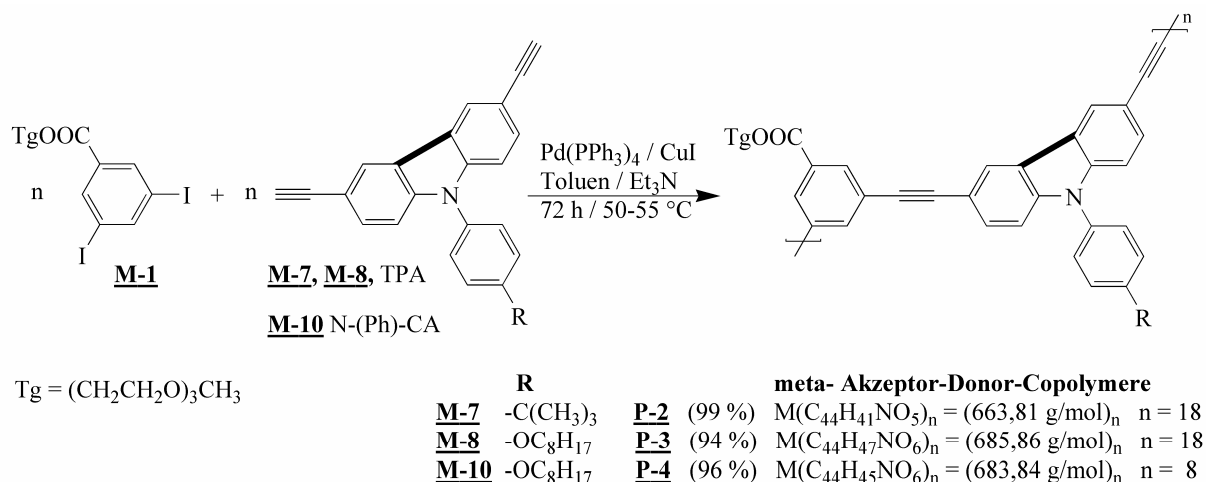
Abb. 3.4 Struktur von meta-PAEs

ergebende Sekundärstruktur (Foldamerbildung) an m-Phenyleneethinylene Oligomeren^[198]. Er bewies, dass durch Lösungsmittel das π - π -Stacking von Phenyleneethinylene Makrocyclen und Oligomeren gesteuert werden kann. Es kommt zu einer π -Stapelung der Macrocyklen oder zu einer helikalen Anordnung der Oligomere^[199]. Der Abstand zwischen den meta-Phenylene - Stapeln beträgt 3,5 Å.

Moore et. al. charakterisierten meta - Derivate mit kurzen Ethylenglycol Seitengruppen, die u. a. in einer ungeordneten Anordnung vorliegen und sich durch Lösungsmittelwechsel von Chlorkohlenwasserstoffen zu Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante in einer helikalen Konformation anordnen^[200]. Im Festkörper liegen diese Oligomere ungefaltet in einer lamellaren Packung vor^[201]. Durch Einführung von Methylgruppen in die Hauptkette der m-(Phenyleneethinylene) kann die Helix auch im Festkörper stabilisiert werden^[202]. Von konjugierten Polymeren ist bekannt, dass durch Selbstorganisation wohldefinierte supramolekulare Strukturen gebildet werden können. Beispielsweise wird die Bildung von Wasserstoffbrücken genutzt, um die Selbstorganisation von Oligo(phenylvinylene)en u. a. zu chiralen helikalen Polymeren zu induzieren^[203]. So erzeugte Materialien wurden als aktive Komponenten in der Photovoltaik eingesetzt^[204].

3.4.1 Darstellung von PAEs mit m-Ph und TPA oder N-(Ph)CA Strukturgliedern

Die Darstellung von konjugierten Copolymeren mit meta - Phenyltriethylenglycolmonomethylester (m-Ph) als Funktionsbaustein, verknüpft mit Donorbausteinen wie Triphenylamin (TPA) oder N-(Phenyl)carbazol (N-(Ph)CA) erfolgte durch *Sonogashira* - Polykondensation (s. Schema 3.4.1). Für die Synthese wurden Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) als Katalysator, Kupfer(I)iodid als Cokatalysator, ketyliertes Toluol als Lösungsmittel und getrocknetes Triethylamin als Base verwendet.



Schema 3.4.1 Darstellung von meta - Akzeptor - Donor - Copolymeren mit (m-Ph) als Akzeptoreinheit und (TPA oder N-(Ph)CA) als Donoreinheiten (Der fettgedruckte schwarze Querstrich in den Monomeren und Copolymeren stellt die Verbrückung der Phenylengruppen, die im Triphenylaminderivaten propellerartige Konformation besitzen, zu den planarisierten N-(Phenyl)carbazolderivaten dar.)

Als Monomere wurden 3,5-Diiodbenzoesäuretriethylenglycolmonomethylester **M-1** und die 4,4'-Diethinyltriphenylamine **M-7** (mit *tert*-Butylseitengruppe) und **M-8** (mit Octyloxyseitengruppe) sowie das 3,6-Diethinyl-9-(octyloxyphenyl)-9H-carbazol **M-10** eingesetzt. Durch die Diiodfunktionen konnte unter milden Bedingungen von 50 - 55 °C und einer Reaktionszeit von 72 Stunden die Polykondensation nach *Sonogashira* durchgeführt werden. Die Triphenylaminopolymere wurden in sehr guten Ausbeuten von 94 - 99 % erhalten, ebenso wie das Carbazolcopolymer mit 96 %.

Die Polymere sind in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Toluol und Chlorkohlenwasserstoffen sehr gut löslich.

Lediglich bei Polymer **P-2** wurde festgestellt, dass nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels durch Trocknung im Vakuum die Löslichkeit des zuvor komplett löslichen

Polymers zum Teil (80 % sind weiterhin löslich) verloren geht. Deshalb wurde ein Prepolymer **P-1** analog zur Struktur des Polymers **P-2** dargestellt, indem das Monomer **M-1** als Unterschusskomponente und **M-7** im Überschuss eingesetzt wurde. Es sollten Iodendgruppen im Polymer vermieden werden, die in Folge zu einer möglichen Vernetzung des Polymers führen könnten. Die TPA - Copolymere **P-2** und **P-3** wiesen Molmassen von $M_n = 12000 - 12500$ g/mol und $M_w = 28000 - 50000$ g/mol mit Wiederholungseinheiten von jeweils 18 auf. Für das Prepolymer **P-1** wurden erwartungsgemäß geringere Molmassen $M_n = 7700$ g/mol und $M_w = 23000$ g/mol bestimmt.

Das N-(Ph)CA - Copolymer **P-4** besitzt Molmassen $M_n = 5500$ g/mol und $M_w = 12000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 8$. Die Bestimmung der Molmassen erfolgte in Tetrahydrofuran mit Polystyrol als Standard. Die Charakterisierung der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4** erfolgte durch IR-, NMR- Spektroskopie (Abb. 3.4.1.a beispielhaft am ^{13}C -NMR von Polymer **P-3**) und Elementaranalyse (Tab. 3.4.1.a). Dadurch ist die Struktur der neuen Copolymere belegt und gesichert.

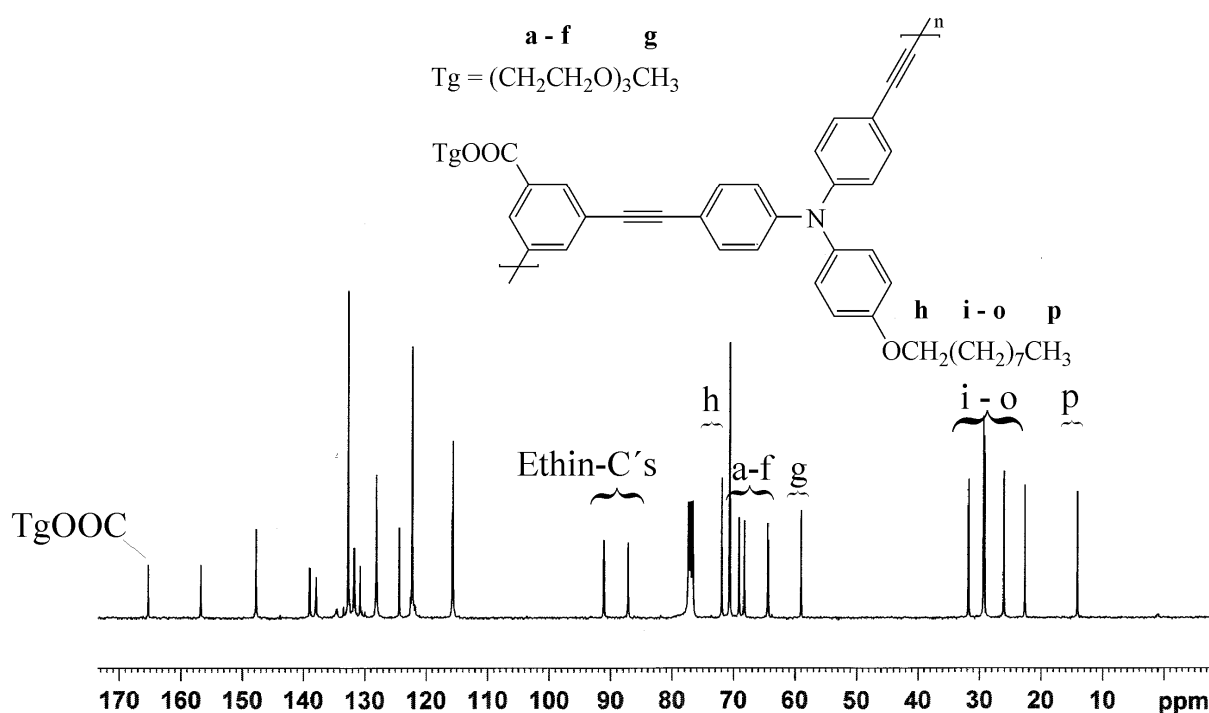


Abb. 3.4.1.a ^{13}C -NMR Polymer **P-3** in CDCl_3

Tab. 3.4.1.a Elementaranalysenwerte der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4**

Elementaranalyse, in % gefunden (berechnet)				
Polymer (R)	C	H	N	I
P-1 (-CH ₃) ₃)	78,93 (79,61)	6,10 (6,22)	2,24 (2,11)	0,00
P-2 (-CH ₃) ₃)	74,44 (79,61)	6,10 (6,22)	1,84 (2,11)	2,88
P-3 (-OC ₈ H ₁₇)	74,34 (77,05)	6,88 (6,91)	1,60 (2,04)	1,22
P-4 (-OC ₈ H ₁₇)	75,59 (77,28)	6,64 (6,63)	1,37 (2,05)	2,09

In Tab. 3.4.1.a sind die berechneten den gefundenen C, H, N, S - Werten gegenübergestellt. Aufgrund der unvollständigen Verbrennung der Polymere wurde eine Abweichung von den erwartenden Werten konstatiert. Von den Polymeren wurden Thermogravimetrie - Messungen durchgeführt und lediglich 1 - 2,5 % Massenverlust bis 300 °C festgestellt.

Durch DSC - Messungen wurden zwischen 20 und 300 °C Umwandlungspunkte (bei etwa 180 °C) mit einer Energiefreisetzung von etwa 50 - 80 J/g für die Polymere **P-3** und **P-4** detektiert.

Im IR - Spektrum sind die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen sowie die C≡C Schwingungen im Bereich um 2200 cm⁻¹ detektierbar, wie sie für PAEs charakteristisch sind sowie die C=O Schwingung der Triethylenglycolmonomethylestergruppe (-COOTg).

3.4.1.1 Analyse der optischen Eigenschaften

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der TPA - Copolymere **P-2**, **P-3**, des TPA - Prepolymers **P-1** sowie des N-(Ph)CA - Copolymers **P-4** mittels UV/VIS - Spektroskopie wurden in Lösung (s. Abb. 3.4.1.1.a) und als Film (aus Chlorbenzen) durchgeführt. Das Prepolymer **P-1** verfügt in Lösung (0,582 mg in 25 ml Chloroform) über ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 256,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 383,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 46500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Das Polymer **P-2** besitzt in Lösung ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 256,5 \text{ nm}$ und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 386,0 \text{ nm}$. Der Extinktionskoeffizient des Polymers **P-2** sollte aufgrund der strukturell gleichen Chromophoreigenschaften im Bereich dessen von Polymer **P-1** sein. Das Polymer **P-3** hat in Lösung (2,063 mg in 5 ml Chloroform)

Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 259,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 26500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 392,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 43000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

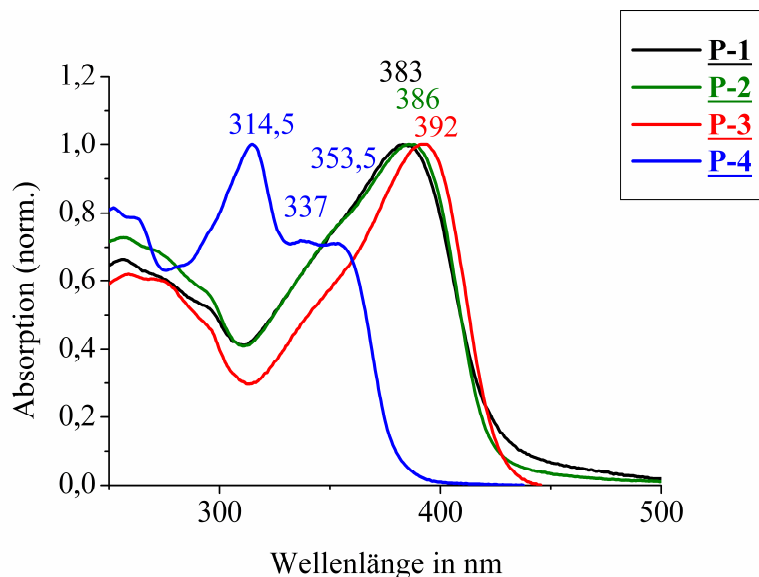


Abb. 3.4.1.1.a Absorptionsspektrum der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4** in Lösung (Chloroform)

Die Absorptionsbanden sind aufgrund propellerartiger Struktur des Triphenylamins, des CNC -Winkels etwa 120° (vgl. Kap. 3.1) und der damit höheren Flexibilität des Polymers in Lösung sehr breit. Die Absorptionsspektren der Polymerfilme aus Chlorbenzen zeigen um etwa 3 - 4 nm bathochrom verschobene Absorptionsmaxima im Vergleich zur Lösung bei 381 nm **P-1** (3 nm hypsochrom verschoben), 390 nm **P-2**, 396 nm **P-3** und 317 nm **P-4**.

Das N-(Ph)CA - Copolymer **P-4** besitzt in Lösung (0,431 mg in 25 ml Chloroform) Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 252,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 45500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 260,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 44000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 314,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 56000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 337,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 40000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 353,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 40000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die Absorptionsbanden sind aufgrund der größeren Ordnungsmöglichkeit durch Planarisierung des N-(Phenyl)carbazols im Vergleich zum Triphenylamin und geringerer Flexibilität des Polymers in Lösung strukturiert. In Tab. 3.4.1.1.a sind die Ergebnisse der UV/VIS Absorption in Lösung und Film zusammengefasst.

Tab. 3.4.1.1.a UV/VIS Daten der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4** in Lösung und als Film

UV/VIS Daten, λ_{\max} in nm (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^a						
in Lösung (Chloroform) und als Film (aus Chlorbenzen)					$E_g^{\text{opt.}}$ in (eV) ^c	
Polymer (R)	CHCl_3	$\lambda_{0,1\max}$	Film	λ_{0-0}	CHCl_3	Film
P-1 (-CH ₃) ₃)	385,0 (46500)	436,0	381,0	429,5	2,85	2,89
P-2 (-CH ₃) ₃)	386,0 (46500) ^b	426,0	390,0	420,5	2,91	2,95
P-3 (-OC ₈ H ₁₇)	392,0 (43000)	427,0	396,0	431,5	2,91	2,88
P-4 (-OC ₈ H ₁₇)	314,5 (56000)	382,5	317,0	391,5	3,24	3,17

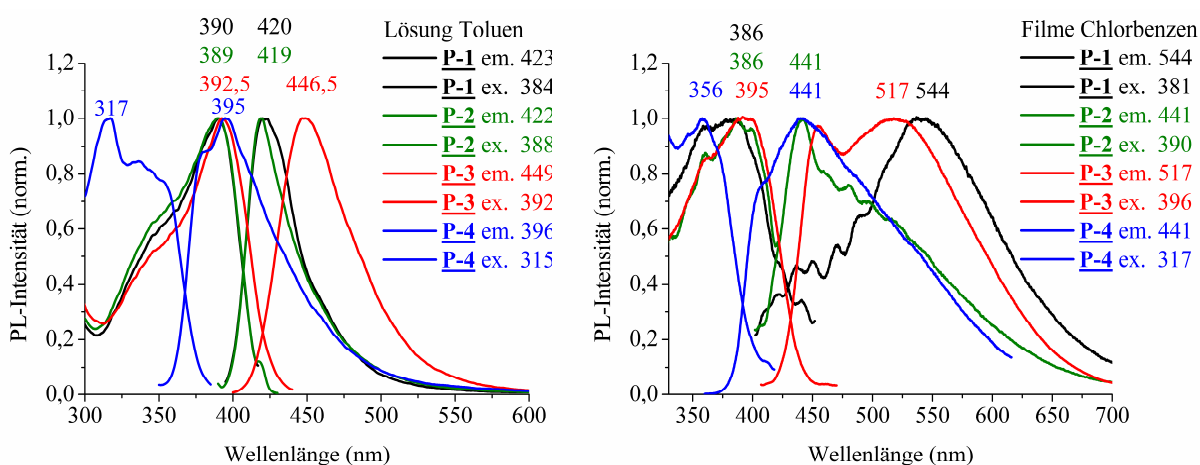
^a Der molekulare Extinktionskoeffizient bezieht sich auf eine Wiederholungseinheit des Polymers.

^b Bestimmt durch Strukturchromophorgleichheit mit **P-1**.

^c $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\max}$ bestimmt in Lösung, $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt im Film.

Die Photolumineszenzspektren weisen für alle drei Polymere mit Triphenylamineinheit nahezu identische PL - Extinktionsmaxima um 390 nm **P-1** bis **P-3** in Lösung auf. Als Film besitzen sie PL - Extinktionsmaxima bei 386 nm **P-1** und **P-2** sowie bei 395 nm **P-3** (s. Abb. 3.4.1.1.b). Im Vergleich dazu ist eine Blauverschiebung des Extinktionsmaximums um 75 nm auf 317 nm in Lösung und um 39 nm auf 356 nm als Film des N-(Ph)CA-Copolymers **P-4** beobachtbar. Der Stokes Shift beträgt 30 nm für **P-1** und **P-2**, 54 nm für **P-3** und 78 nm für **P-4** in Lösung.

Im Film findet man einen Stokes Shift von 158 nm für **P-1**, 55 nm für **P-2**, 122 nm bei **P-3** und 85 nm für **P-4**. Die Daten aus der Photolumineszenz sind in Tab. 3.4.1.1.b zusammengefasst.

**Abb. 3.4.1.1.b** Photolumineszenzspektren der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4** in Lösung und als Film

Tab. 3.4.1.1.b Photolumineszenz Daten der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4** in Lösung und als Film

PL - Spektrum, λ in nm in Lösung (Toluen) ^a und als Film (aus Chlorbenzen) ^b					
Polymer (R)	$\lambda_{\text{max,ex.}}$	$\lambda_{\text{max,em.}}$	Stokes shift	ϕ_{f} (%)	$E_{\text{g}}^{\text{opt.}}$ in (eV) ^c
P-1 (-CH ₃) ₃ ^a	390,0	420,0	30	20	3,05
P-1 (-CH ₃) ₃ ^b	386,0	544,0	158	2	2,89
P-2 (-CH ₃) ₃ ^a	389,0	419,0	30	30	3,05
P-2 (-CH ₃) ₃ ^b	386,0	441,0	55	3	2,95
P-3 (-OC ₈ H ₁₇) ^a	392,5	446,5	54	44	2,95
P-3 (-OC ₈ H ₁₇) ^b	395,0	517,0	122	6	2,88
P-4 (-OC ₈ H ₁₇) ^a	317,0	395,0	78	17	3,38
P-4 (-OC ₈ H ₁₇) ^b	314,5	382,5	85	3	3,17

^a Photolumineszenzdaten in Lösung.

^b Photolumineszenzdaten als Film.

^c $E_{\text{g}}^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt in Lösung, $E_{\text{g}}^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt als Film.

3.4.1.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

Zur Feststellung der elektronischen Eigenschaften der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an den Polymeren durchgeführt. Die CV - Messung der Polymere erfolgte an einem durch Auftropfen einer Chlorbenzenlösung (5 mg/ml) auf die Elektrode gewonnenen Polymerfilm im wasserfreien Acetonitril mit einer Scanrate von 30 mV/s. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu₄NPF₆) diente als Transportelektrolyt und als Referenzelektrode Ag/AgCl, die gegen Ferrocen ($E_{\text{ferrocen}}^{1/2} = 0,52 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) kalibriert wurde. Die Auswertung erfolgte wie bereits in Kap. 3.3.2 geschildert.

Für die Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3** und **P-4** konnte die elektrochemische Reduktion (n-doping) trotz mehrerer Wiederholungen nicht eindeutig bestimmt werden. In Abb. 3.4.1.2 sind die CV - Kurven der Polymere **P-1** bis **P-4** aufgetragen.

Die Reversibilität der Oxidationsprozesse ist für die Polymere mit TPA Strukturgliedern im Bereich von 0,0 - 1,6 V vs. Ag⁺/Ag gegeben. Für Polymer **P-4** mit N-(Ph)CA Strukturglied ist der Oxidationsverlauf irreversibel.

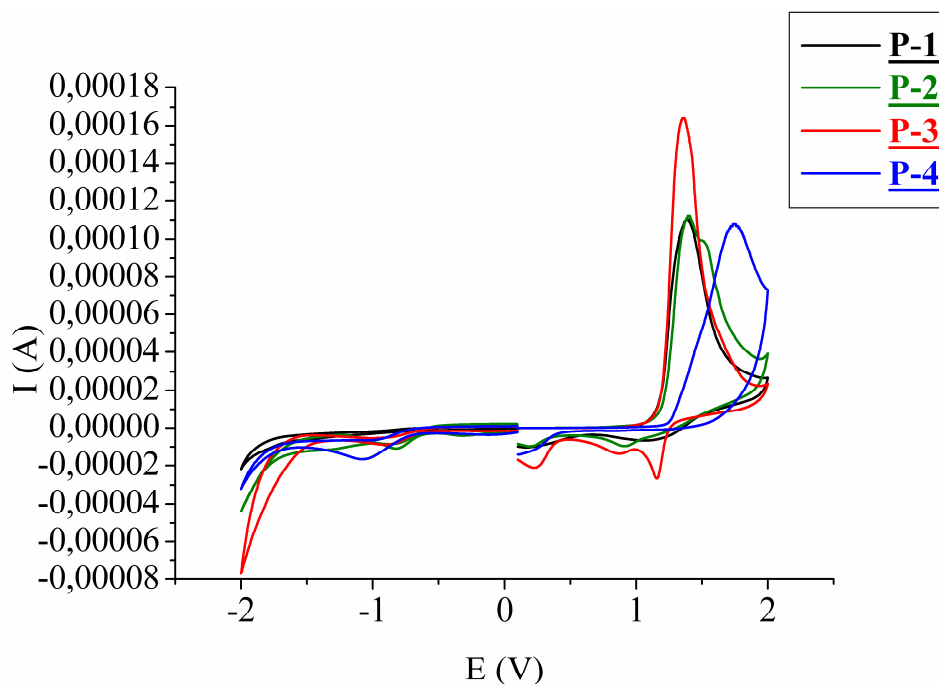


Abb. 3.4.1.2 CV - Kurve der Polymere **P-1**, **P-2**, **P-3**, **P-4** gemessen als Film (0,1 M Bu₄NPF₆ in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Aufgrund der nicht eindeutig bestimmbareren Reduktion aus den CV - Kurven ist es nicht möglich, die Bandgap - Energie aus den CV - Messungen zu berechnen. Die LUMO Energielagen wurden aus dem Abstand der optisch bestimmten Bandlücke und den HOMO Energielagen kalkuliert.

Das Onset und das Peakmaximum Potential, die Bandgap - Energie (band gap energy), die Energie der HOMO und LUMO - Lagen sind in Tab. 3.4.1.2 aufgelistet.

Tab. 3.4.1.2 Elektrochemische Potentiale, Energielagen und Bandlücke

Polymer	Ox. Potential		Energielage ^b		
	E_{Ox}^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E_{Onset}	HOMO (eV)	LUMO ^c (eV)	$E_g^{Opt.}$ (eV)
P-1	1,38	1,17	-5,45	-2,60	2,85
P-2	1,39	1,20	-5,48	-2,57	2,91
P-3	1,36	1,20	-5,48	-2,57	2,91
P-4	1,74	1,26	-5,54	-2,30	3,24

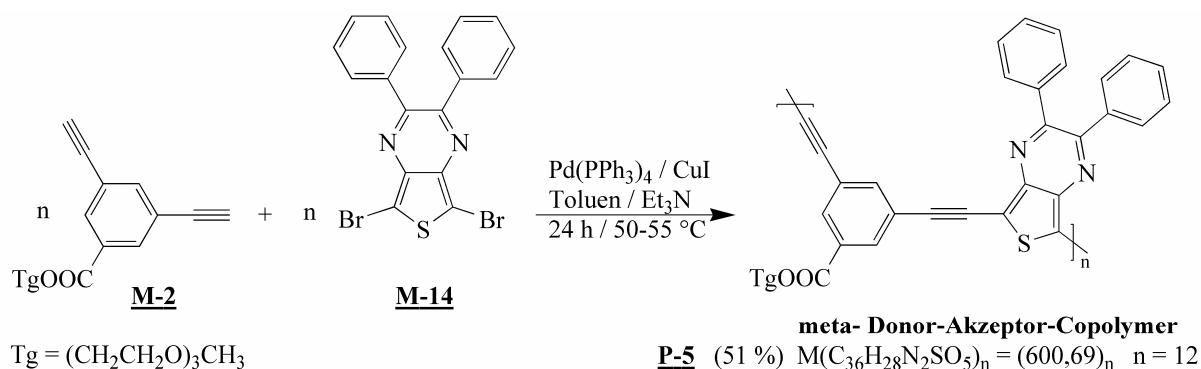
^a Oxidationspotential bestimmt durch Cyclovoltametrie.

^b Kalkuliert zu den Unterschieden der Oxidationslagen im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum

^c Reduktionslagen berechnet aus Abstand der optischen Bandlücke und kalkulierten Oxidationslagen.

3.4.2 Darstellung von PAE mit m-Ph und TP Strukturgliedern

Unter *Sonogashira* - Polykondensationsbedingungen erfolgte die Synthese des π -konjugierten Polymers **P-5**, wobei im Vergleich zu vorhergehenden Copolymeren im Kap. 3.4.1 der meta-Phenyltriethylglycolmonomethylesterbaustein als Diethynylkomponente und der Thieno[3,4-b]pyrazinbaustein als Dibromkomponente eingesetzt wurden (s. Schema 3.4.2). Durch den Einbau eines starken Akzeptors, der über seine 5- und 7-Position in das Polymerrückgrat eingefügt wurde, kann das π -System über die chinoide Form besser stabilisiert und somit eine Absenkung der Bandgap - Energie des Polymers erreicht werden. Die Steuerung der Bandgap - Energie hat einen großen Einfluss auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften der neuen polymeren Materialien auch im Hinblick auf mögliche spätere Anwendungen in Polymersolarzellen.



Schema 3.4.2 Darstellung des meta - Donor - Akzeptor - Copolymers **P-5**

Die Darstellung des Polymers gelang mit 6 mol % Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und 6 mol % Kupfer(I)iodid als Cokatalysator in ketylierten Toluol als Lösungsmittel sowie Triethylamin als Base, die zuvor 1 Stunde mit Argon entgast wurden. Die Polykondensation wurde bei einer Badtemperatur von 50 - 55 °C durchgeführt und nach 24 Stunden beendet. Nach Zugabe der Katalysatoren färbte sich die Reaktionslösung rasch dunkelviolett. Die Ammoniumsalze wurden durch Filtration abgetrennt und die Lösung in den zehnfachen Überschuss an destilliertem Methanol gegeben. Das dunkelviolette Rohpolymer kann in Tetrahydrofuran oder Chloroform aufgenommen und durch mehrmaliges Umfällen in Methanol gereinigt werden. 51 % an Produkt, das vollständig in Chlorkohlenwasserstoffen, Toluol oder THF löslich ist, sind so erhältlich. Da der unlösliche Anteil mit Ammoniumsalzen verunreinigt ist, die nicht vom Polymer abtrennbar sind, wurde dieser Teil nicht analysiert. Ebenso war ein weiterer Teil an niedermolekularen Bestandteilen isolierbar. Zur Löslichkeits- und Ausbeuteverbesserung sollte in späteren Arbeiten anstatt der Dibrom-

komponente die reaktivere Diiodkomponente des Thieno[3,4-b]pyrazins eingesetzt werden, wobei demzufolge geringere Reaktionszeiten und mildere Reaktionsbedingungen anwendbar wären.

Das Copolymer besitzt Molmassen $M_n = 7000$ g/mol und $M_w = 21500$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 12$, die in Tetrahydrofuran mit Polystyrol als Standard bestimmt wurden. Durch VPO wurde ein Molgewicht von $M_n = 8400$ g/mol mit Toluol als Lösungsmittel bei 45 °C bestimmt, dies entspricht einer Wiederholungseinheit von $n = 14$. Die Struktur des π -konjugierten Polymers ist durch IR-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse belegt.

Die gefundenen Elementaranalysenwerte des Polymers **P-5** weichen ein wenig von den berechneten Werten ab, aufgrund der noch im Polymer enthaltenen Bromendgruppen. Für das Polymer **P-5** wurden die folgenden C, H, N, S, Br - Werte gefunden: C, 70,50 %, H, 4,89 %, N, 4,23 %, S, 4,49 %, Br, 1,28 % und berechnet: C, 71,98 %, H, 4,70 %, N, 4,66 %, S, 5,34 %, Br, 0,00 %.

Die Thermogravimetrie - Messung ergab lediglich einen Massenverlust von 1 - 2,5 % bis 300 °C. Mittels DSC - Messungen wurden zwischen 20 und 300 °C keine Glaspunkte oder sonstige Umwandlungspunkte detektiert.

Im IR - Spektrum treten die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen, die C=O Schwingung der Triethylenglycolmonomethylestergruppe (-COOTg) sowie die C≡C Schwingungen im Bereich um 2200 cm⁻¹ auf.

3.4.2.1 Analyse der optischen Eigenschaften

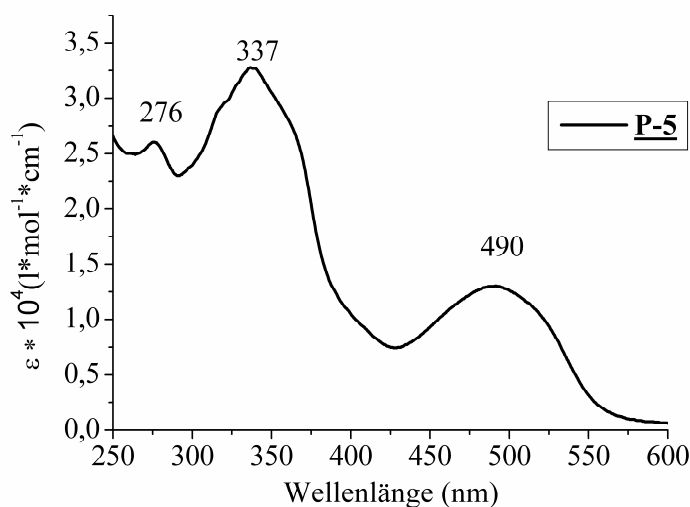


Abb. 3.4.2.1.a Absorptionsspektrum von Polymer **P-5** in Lösung (Chloroform)

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des TP - Copolymers **P-5** mittels UV/VIS - Spektroskopie wurde in Lösung (s. Abb.3.4.2.1.a) und als Film (aus Chlorbenzen) durchgeführt. Das Polymer **P-5** besitzt in Lösung (0,348 mg in 25 ml Chloroform) Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max,abs} = 276,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max,abs} = 337,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max,abs} = 490,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Die Absorptionsbanden sind aufgrund der meta - Phenylenglycolesterereinheit und der Raumverteilung im Thieno[3,4-b]pyrazin, beide mit Winkeln um 120° (vgl. Kap. 3.1 und 3.3) und der daraus sich ergebenden höheren Flexibilität des Polymers in Lösung, sehr breit. Das Absorptionsspektrum als Film (aus Chlorbenzen) besitzt das Absorptionsmaximum bei 496 nm und ist somit im Vergleich zur Lösung um etwa 6 nm erwartungsgemäß bathochrom verschoben. Die optische Bandgap - Energie bestimmt in Lösung (Chloroform) beträgt $E_g^{opt.} = 2,26 \text{ eV}$ und die als Film (aus Chlorbenzen) $E_g^{opt.} = 2,11 \text{ eV}$ und wurde nach folgender Formel berechnet: $E_g^{opt.} = hc / \lambda_{0,1max}$ bestimmt in Lösung und Film, wobei in Lösung ein Wert von 549 nm und als Film ein Wert von 588 nm für $\lambda_{0,1max}$ bestimmt wurde.

Das Photolumineszenzspektrum von Polymer **P-5** besitzt PL - Extinktionsmaximum bei 337 nm und 490 nm in Lösung und ein PL - Emissionsmaximum bei 584 nm (s. Abb. 3.4.2.1.b). Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in Lösung 13% und der beobachtbare Stokes Shift 94 nm . Als Film, hergestellt durch Aufschleudern einer 5 mg/ml Lösung aus Chlorbenzen, ist keine Festkörperphotolumineszenz messbar. Die optische Bandgap - Energie bestimmt in Lösung (Chloroform) aus dem 0-0 Übergang nach folgender Gleichung: $E_g^{opt.} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt in Lösung, beträgt $E_g^{opt.} = 2,33 \text{ eV}$, dies stimmt nahezu mit der Bandgap - Energie des Absorptionsverhaltens von Polymer **P-5** überein.

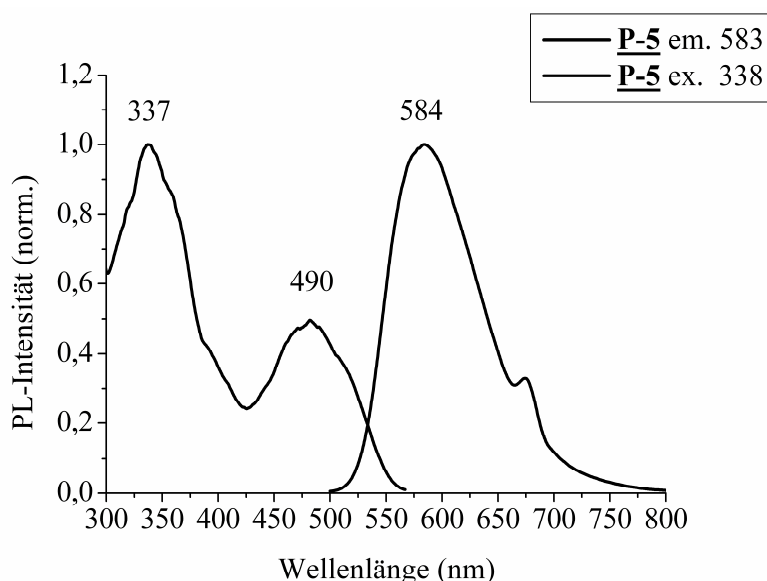


Abb. 3.4.2.1.b Photolumineszenzspektrum von Polymer **P-5** in Lösung (Chloroform)

3.4.1.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des Polymers **P-5** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an dem Polymer durchgeführt. Die experimentelle Durchführung und Auswertung der CV - Messung waren analog zu **P-1** bis **P-4** (s. Kap. 3.4.1.2). Als Transportelektrolyt diente Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (Et_4NBF_4).

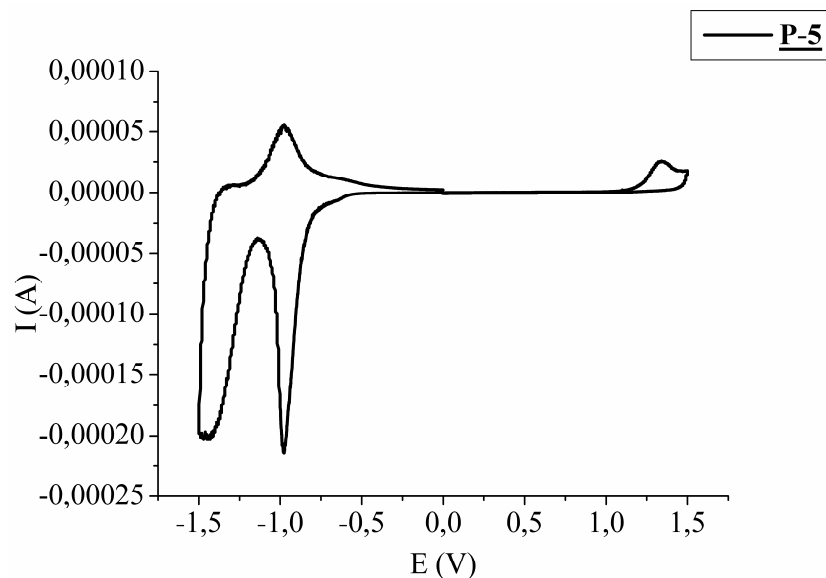


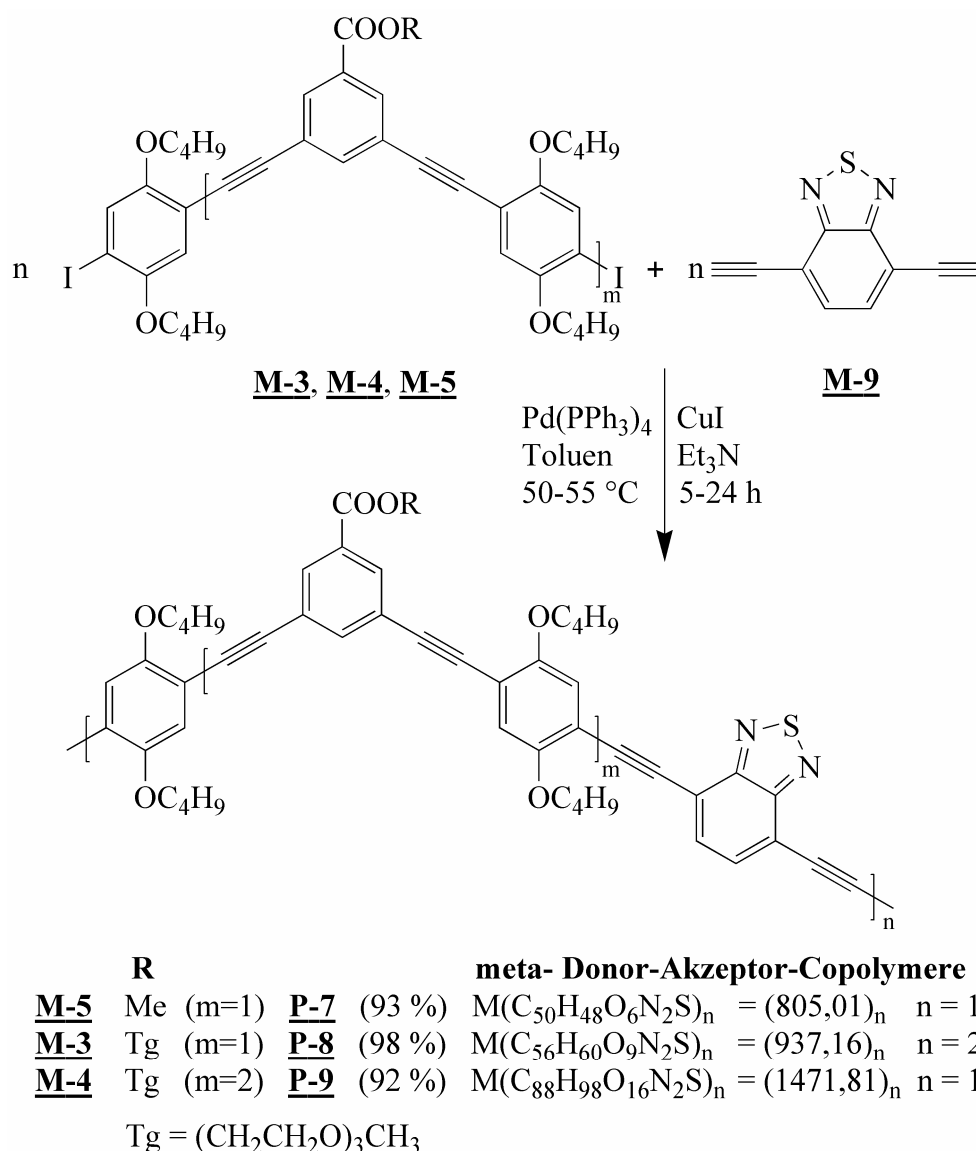
Abb. 3.4.2.2.a CV - Kurve des Polymers **P-5** gemessen als Film (0,1 M Et_4NBF_4 in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Die elektrochemische Reduktion (n-doping) von **P-5** beginnt bei ca. -0,84 V vs. Ag^+/Ag und hat einen maximalen Reduktionspeak bei -0,99 V vs. Ag^+/Ag . Das detektierte Reduktionspotential des Polymers ist auf die 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazineinheit zurückzuführen. Durch CV - Messung im Bereich von 0,0 bis -2,0 V vs. Ag^+/Ag konnte eine reversible Reduktion festgestellt werden. Die Oxidation von **P-5** ist nicht reversibel. Sie beginnt im Bereich von +1,19 V vs. Ag^+/Ag und besitzt ein maximales Oxidationspotential bei +1,34 V vs. Ag^+/Ag .

Die elektrochemische Bandgap - Energie (band gap energy) beträgt $E_g^{\text{CV}} = 2,03$ eV im Vergleich dazu ist die optische Bandgap - Energie $E_g^{\text{Opt.}} = 2,11$ eV etwas größer. Die HOMO und LUMO - Energielagen kalkuliert zu den Unterschieden der Reduktions- und Oxidationslagen, im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum, ergeben folgende HOMO / LUMO - Lagen (-5,47 eV / -3,44 eV).

3.4.3 Darstellung von PAEs mit „3-Kern-Ph“ und „5-Kern-Ph“ und BTD

Die Synthese der meta - ständigen π -konjugierten Polymere **P-7**, **P-8** und **P-9** erfolgte unter *Sonogashira* - Polykondensationsbedingungen. Im Vergleich zu vorhergehenden Copolymeren in Kap. 3.4.2 wurde der meta-Phenylenesterbaustein durch den Einbau para - ständiger 2,5-Dialkoxyphenylene als „3-Kern-Ph“ - oder „5-Kern-Ph“ - Diodkomponente und der 2,1,3-Benzothiadiazolbaustein als Diethinylkomponente eingesetzt (s. Schema 3.4.3).



Schema 3.4.3 Synthese der π -konjugierten Polymere **P-7**, **P-8** und **P-9**

Durch die Einschlebung der Dialkoxyphenylene sollte einerseits die Löslichkeit der Copolymere erreicht werden, um so andererseits eine „helikale“ geordnete Sekundärstruktur zu erhalten. Der starke Akzeptorcharakter des 2,1,3-Benzothiadiazols kann das π -System über die chinoide Form besser stabilisieren und somit wird eine Absenkung der Bandgap - Energie meta - ständiger Polymere erreicht. Die Steuerung der Bandgap - Energie hat einen großen

Einfluss auf das chemische und elektronische Verhalten der neuen polymeren Materialien. Ebenso bedeutsam ist die Organisation der Sekundärstruktur im Festkörper.

Die Synthese der Polymere durch palladiumkatalysierte *Sonogashira* - Reaktion erfolgte analog der Monomerdarstellung in ketyliertem Toluol in Gegenwart von Triethylamin mit 6 mol % Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und 6 mol % Kupfer(I)iodid als Cokatalysator. Nach Zugabe der Katalysatoren färbte sich die Reaktionslösung sehr schnell rot. Bei einer Badtemperatur von 50 - 55 °C wurde 5 Stunden bei Monomer **M-5** und 24 Stunden bei den Monomeren **M-3** und **M-4** gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und die Lösung in den zehnfachen Überschuss an destilliertem Methanol getropft.

Das Rohprodukt fiel in sehr feinen roten Flocken aus, die abdekantiert wurden. Da sich die Polymere sehr schwer abfiltrieren lassen, musste das abdekantierte Produkt mehrmals wieder in THF aufgenommen und durch Umfällen in Methanol gereinigt werden. Die so gereinigten Polymere wurden vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und getrocknet. So konnten 92 - 98 % der Copolymere als rote Folien erhalten werden. Durch Lösen der Folien in Chlorkohlenwasserstoffen, Toluol oder THF erhält man orangerote stark fluoreszierende Lösungen. Im Festzustand besitzen diese Folien metallischen Glanz.

Das Copolymer **P-7** besitzt Molmassen $M_n = 8500$ g/mol und $M_w = 22000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 10$. **P-8** hat Molmassen $M_n = 18500$ g/mol und $M_w = 43000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 20$. **P-9** besitzt Molmassen $M_n = 15000$ g/mol und $M_w = 60000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 10$. Alle GPC Messungen wurden in Tetrahydrofuran mit Polystyrol als Standard durchgeführt.

Die Struktur der meta - ständigen π -konjugierten Copolymere ist durch IR-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Tab. 3.4.3.a) belegt.

Tab. 3.4.3.a Elementaranalysenwerte der Polymere **P-7**, **P-8**, **P-9**

Elementaranalyse, in % gefunden (berechnet)					
Polymer	C	H	N	S	I
P-7	71,10 (74,60)	5,81 (6,01)	2,81 (3,48)	3,12 (3,98)	3,24
P-8	67,94 (71,77)	6,00 (6,45)	2,62 (2,99)	3,37 (3,42)	4,09
P-9	68,84 (71,81)	6,46 (6,71)	1,77 (1,90)	1,97 (2,18)	3,29

In Tab. 3.4.2.a sind die berechneten den gefundenen C, H, N, S - Werten gegenübergestellt. Die unvollständige Verbrennung der Copolymere ist verantwortlich für die Abweichungen der Elementaranalysenwerte.

Die Thermogravimetrie - Messung ergab einen Massenverlust von 4 - 5,5 % bis 300 °C.

Mittels DSC - Messungen konnten zwischen 20 und 300 °C keine Glaspunkte oder sonstige Umwandlungspunkte detektiert werden.

Im IR - Spektrum sind die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen, die C≡C Schwingungen im Bereich um 2200 cm⁻¹ sowie die C=O Schwingung der Triethylenglycolmonomethylestergruppen (-COOTg) detektierbar.

3.4.3.1 Analyse der optischen Eigenschaften

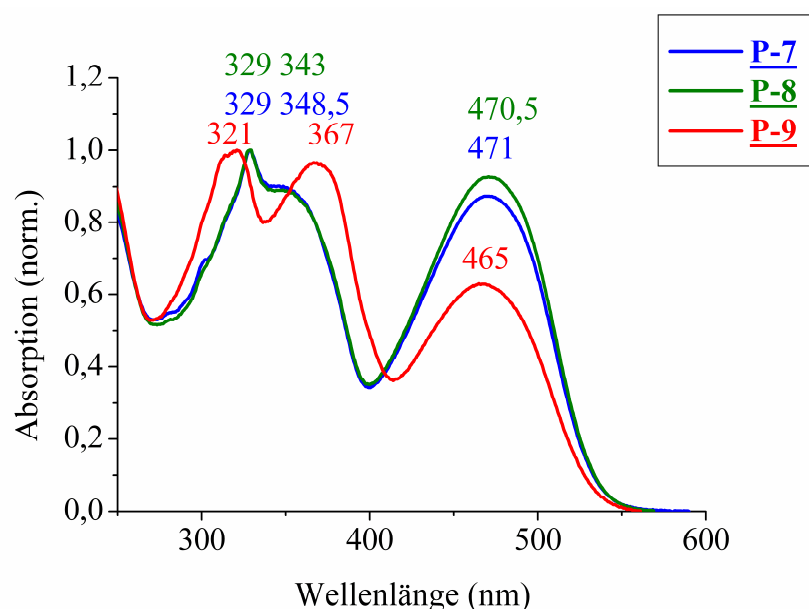


Abb. 3.4.3.1.a Absorptionsspektrum der Polymere **P-7**, **P-8**, **P-9** in Lösung (Chloroform)

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der π -konjugierten Polymere **P-7**, **P-8** und **P-9** durch UV/VIS - Spektroskopie wurde in Lösung (s. Abb. 3.4.3.1.a) und als Film (aus Chlorbenzen) durchgeführt.

Das Polymer **P-7** besitzt in Lösung (1,812 mg in 5 ml Chloroform) zwei kurzwellige und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 329,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 31500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 343,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 28000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 470,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 27500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Das Polymer **P-8** weist in Lösung (0,391 mg in 25 ml Chloroform) ebenso wie **P-7** zwei kurzwellige und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 329,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 48500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 348,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 43000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 471,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 45000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf.

Für Polymer **P-9** wurden in Lösung (0,389 mg in 25 ml Chloroform) drei kurzwellige und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max,abs} = 314,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 63500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max,abs} = 321,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 64500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max,abs} = 367,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 62000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max,abs} = 465,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 40500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) bestimmt.

Die Absorptionsbanden sind aufgrund der meta - ständigen Esterphenyleneinheiten mit einem Winkel von ca. 120° und der damit höheren Flexibilität des Polymers in Lösung breit. Vibrationsseitenbanden sind im Bereich zwischen 250 und 400 nm beobachtbar. Durch unterschiedlich vorhandene Chromophorsysteme der Copolymere wird das Absorptionsverhalten beeinflusst, wobei die „3-Kern“-Phenylen - BTD Copolymere über nahezu identische Absorptionsmaxima verfügen und sich deren Extinktionskoeffizienten um den Faktor zwei unterscheiden. Die Lage der langwelligsten Absorptionsbande ist beim „5-Kern“-Phenylen - BTD Copolymer um etwa 5 nm hypsochrom verschoben. Aufgrund der Subchromophorstruktur des „5-Kern“-Phenylens zeigt sich im Bereich zwischen 250 und 400 nm eine weitere Bande mit einem Absorptionsmaximum um 367 nm. Die Absorption der Triethylenglycolmonomethylestergruppe enthaltenen Polymere wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (s. Abb. 3.4.3.1.b).

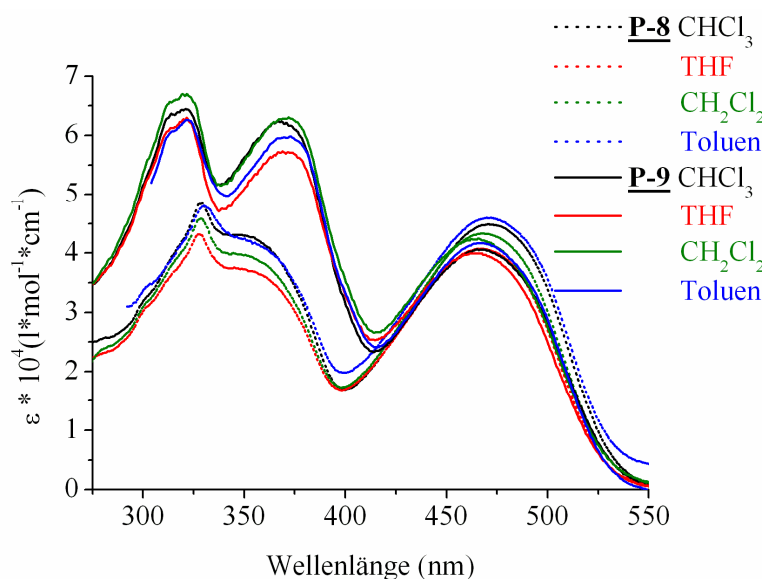


Abb. 3.4.3.1.b Absorptionsspektrum der Polymere **P-8**, **P-9** in verschiedenen Lösungsmitteln

Aus den Daten der Absorptionsspektroskopie ist eine geringfügige Abhängigkeit der langwelligsten Absorptionsmaxima und der Extinktionskoeffizienten vom Lösungsmittel zu erkennen. Zu konstatieren ist ein Anstieg der Extinktionskoeffizienten aufgrund der Subchromophorstruktur des „5-Kern“-Phenylens im Copolymer **P-9** mit einem erhöhten Anteil der Esterphenyleneinheiten und para-Dialkoxyphenyleneinheiten.

Die optischen Eigenschaften wurden auch in Abhängigkeit von Lösungsmittel / Nichtlöser-Gemischen untersucht. In einer Versuchsreihe mit THF als Lösungsmittel und Methanol als Nichtlöser konnte eine Rotverschiebung um 7 nm für das kurzwellige Absorptionsmaximum und 15 nm für das langwelligste Maximum für Polymer **P-8** beobachtet werden. Die Lage der Absorptionsmaxima in Polymer **P-9** verschiebt sich ebenfalls bathochrom um 3 nm und 9 nm bei den beiden kurzwelligen Maxima und um 14 nm bei dem langwelligsten Maximum (s. Abb. 3.4.3.1.c).

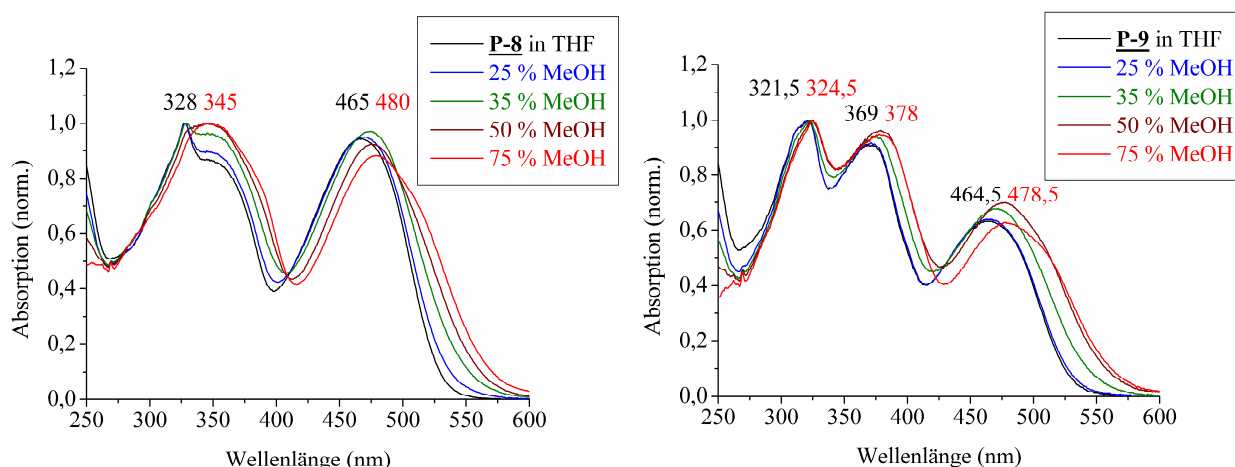
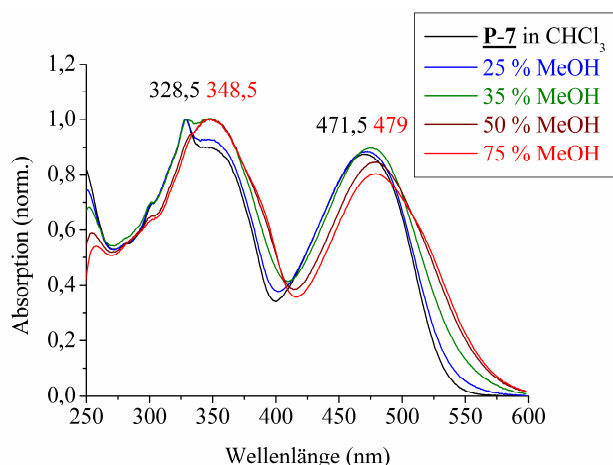


Abb. 3.4.3.1.c Absorptionsspektren der Polymere **P-8** und **P-9** in Tetrahydrofuran unter Zugabe von 25, 35, 50 und 75 % Methanol



Ein äquivalentes Verhalten ist für Polymer **P-7** in Lösung unter Zugabe von Methanol feststellbar, was ferner auf die Donor-Akzeptor - Korrelationen zurückzuführen ist. Die UV/VIS - Spektren von **P-7** sind in Abb. 3.4.3.1.d dargestellt.

Abb. 3.4.3.1.d Absorptionsspektrum von Polymer **P-7** in Chloroform unter Zugabe von 25, 35, 50 und 75 % Methanol

Aufgrund der Aggregation der π -Systeme bei Zugabe von Methanol führt das zu einer Annäherung der optischen Eigenschaften, wie sie als Film aus Chlorbenzen beobachtbar sind.

Als Folge der Wechselwirkung wird der chinoide Beitrag der elektronischen Struktur des Grundzustandes durch den Einbau des 2,1,3-Benzothiadiazols erhöht. Die HOMO - Energielagen werden destabilisiert und gleichzeitig die LUMO - Energielagen stabilisiert. Diese Donor- Akzeptorwechselwirkung findet im Film ihre maximal mögliche Annäherung. Die Absorptionsspektren als Film aus Chlorbenzen besitzen ihre langwelligsten Absorptionsmaxima bei 504 nm (**P-7**), 505 nm (**P-8**) und 506 nm (**P-9**). Dies entspricht einer Rotverschiebung um fast 40 nm gegenüber den Absorptionsspektren in Lösung.

In Tab. 3.4.3.1 sind die Ergebnisse der UV/VIS - Absorption in Lösung und als Film zusammengefasst.

Tab. 3.4.3.1 UV/VIS Daten der Polymere **P-7**, **P-8**, **P-9** in Lösung und als Film

UV/VIS - Spektrum, λ_{\max} in nm (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^a					$E_g^{\text{opt.}}$ in (eV) ^b	
in Lösung (Chloroform) und Film (aus Chlorbenzen)						
Polymer (R)	CHCl_3	$\lambda_{0,1\max}$	Film	λ_{0-0}	CHCl_3	Film
P-7 (Me)	470,5 (27500)	532,5	504,0	562,0	2,33	2,21
P-8 (Tg)	471,0 (45000)	533,5	505,0	564,0	2,33	2,20
P-9 (Tg)	465,0 (40500)	527,5	506,0	558,0	2,35	2,22

^a Der molekulare Extinktionskoeffizient bezogen auf eine Wiederholungseinheit des Polymers.

^b $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\max}$ in Lösung; $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ im Film.

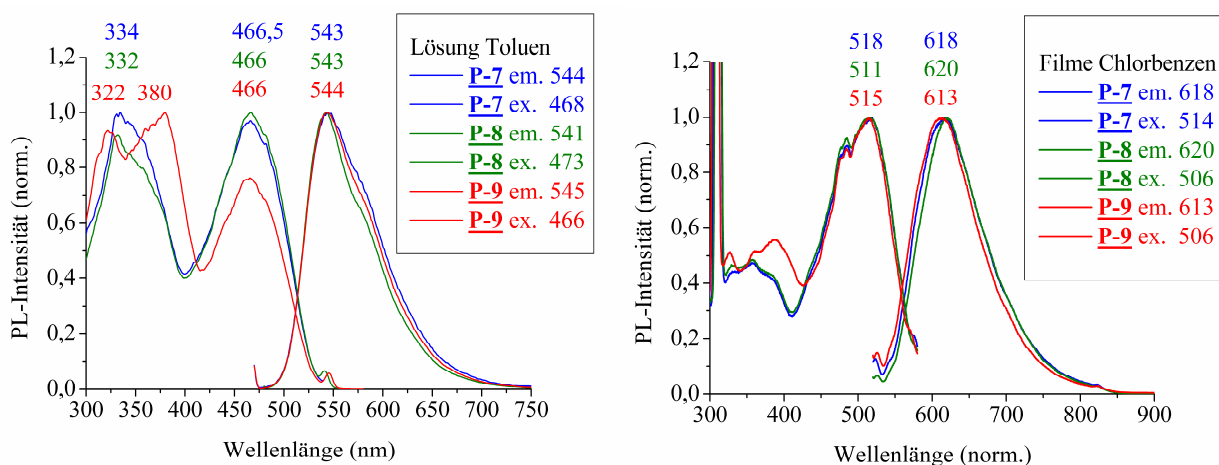


Abb. 3.4.3.1.e Photolumineszenzspektren der Polymere **P-7**, **P-8** und **P-9** in Lösung und Film

Die Photolumineszenzspektren weisen für alle drei Polymere nahezu identische PL - Emissionsmaxima von 543 nm und PL - Extinktionsmaxima bei etwa 466 nm in Lösung auf. Als Film besitzen die drei Polymere PL - Extinktionsmaxima bei 511 - 518 nm und die PL - Emissionsmaxima bei 613 - 620 nm (s. Abb. 3.4.3.1.e). Der beobachtbare Stokes Shift beträgt etwa 77 nm in Lösung und etwa 98 - 109 nm als Film. Dies deutet auf unterschiedliche Spezies im Grundzustand und im angeregten Zustand hin. Die Daten aus der Photolumineszenz sind in Tab. 3.4.3.1.b zusammengefasst.

Tab. 3.4.3.1.b Photolumineszenz Daten der Polymere **P-7**, **P-8** und **P-9** in Lösung und Film

PL - Spektrum, λ in nm in Lösung (Toluen) ^a und Film (aus Chlorbenzen) ^b					
Polymer (R)	$\lambda_{\text{max,ex.}}$	$\lambda_{\text{max,em.}}$	Stokes shift	ϕ_f (%)	$E_g^{\text{opt.}}$ in (eV) ^c
P-7 (Me) ^a	466,5	543,0	78	57	2,42
P-7 (Me) ^b	518,0	618,0	100	5	2,21
P-8 (Tg) ^a	466,0	543,0	77	56	2,42
P-8 (Tg) ^b	511,0	620,0	109	5	2,20
P-9 (Tg) ^a	466,0	544,0	78	46	2,42
P-9 (Tg) ^b	515,0	613,0	98	8	2,22

^a Photolumineszenzdaten in Lösung.

^b Photolumineszenzdaten als Film.

^c $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt in Lösung, $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt als Film.

3.4.3.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften der Polymere **P-7**, **P-8**, **P-9** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an den Polymeren analog zu Kap. 3.4.1.2 durchgeführt und ausgewertet. Den Copolymeren **P-7**, **P-8** und **P-9** konnten die Reduktionsstufen nicht eindeutig zugeordnet werden. Deshalb war die Bestimmung der Onset und Potentialmaxima für die Reduktion im Bereich von -0,00 V bis -2,00 V nicht möglich. Die Oxidation von **P-7** beginnt im Bereich von +1,44 V und besitzt ein maximales Oxidationspotential von +1,60 V vs. Ag^+/Ag . Für **P-8** wurde ein Oxidationsbeginn von +1,23 V mit einem Oxidationspeakmaximum von +1,67 V vs. Ag^+/Ag festgestellt. Für **P-9** wurde ein Oxidationsbeginn von +1,18 V mit einem Oxidationsmaximum von +1,65 V vs. Ag^+/Ag ermittelt.

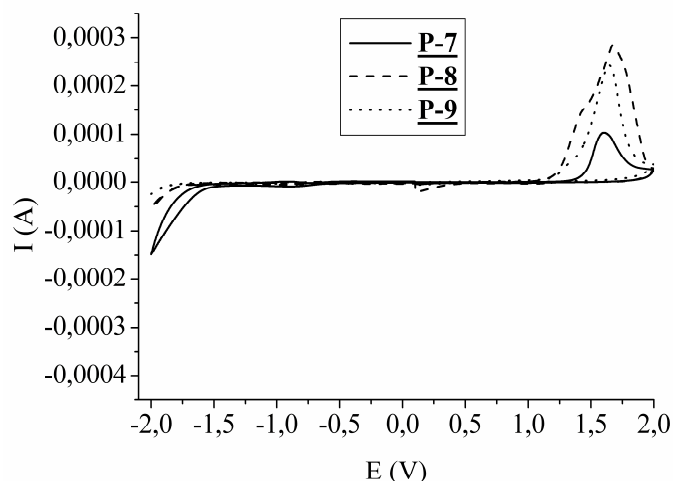


Abb. 3.4.3.2 CV - Kurven der Polymere **P-7**, **P-8** und **P-9** gemessen als Film (0,1 M Bu₄NPF₆ in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Die Copolymere **P-7**, **P-8** und **P-9** besitzen hohe Oxidationspotentiale im Bereich von 1,6 - 1,7 V vs. Ag⁺/Ag. Die Irreversibilität der Oxidationsprozesse ist für alle Polymere im Bereich 0,0 - 1,6 V vs. Ag⁺/Ag gegeben. Aufgrund der nicht eindeutig ermittelbaren Reduktion aus den CV - Kurven ist es nicht möglich die Bandgap - Energie aus den CV - Messungen zu berechnen. Die LUMO Energielagen wurden aus dem Abstand der optisch bestimmten Bandlücke und den HOMO Energielagen kalkuliert.

Das Onset und das Peakmaximum Potential, die Bandgap - Energie (band gap energy), die HOMO und LUMO Energielagen sind in Tab. 3.4.3.2.a zusammengefasst.

Tab. 3.4.3.2.a Elektrochemische Potentiale, Energielagen und Bandlücke (**P-7**, **P-8** und **P-9**)

Polymer	Ox. Potential		Energielage ^b		
	E _{Ox} ^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E _{Onset}	HOMO (eV)	LUMO ^c (eV)	E _g ^{Opt.} (eV)
P-7	1,60	1,44	-5,72	-3,39	2,33
P-8	1,67	1,23	-5,51	-3,18	2,33
P-9	1,65	1,18	-5,46	-3,11	2,35

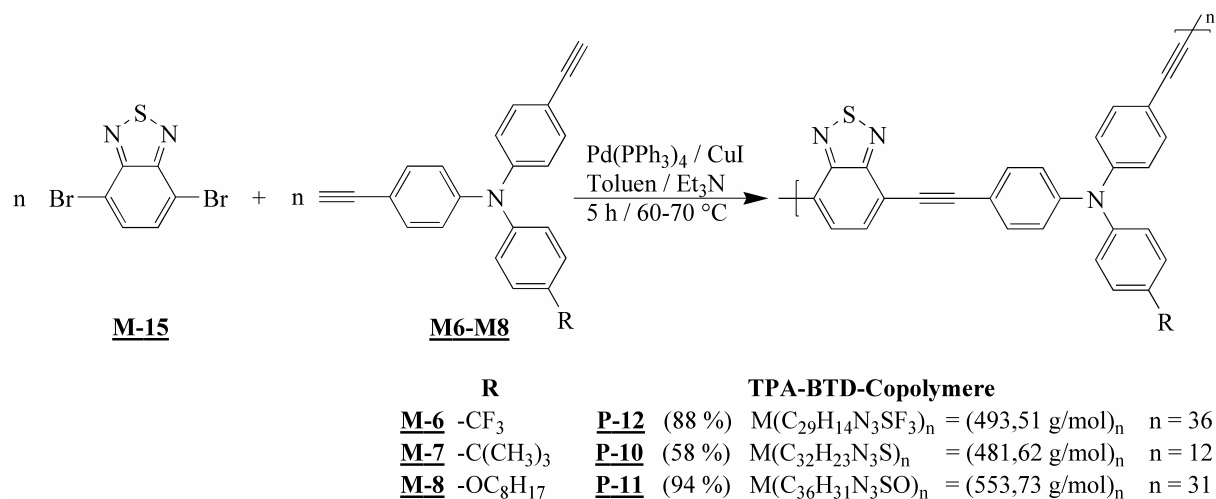
^a Oxidationspotential bestimmt durch Cyclovoltametrie.

^b Kalkuliert zu den Unterschieden der Oxidationslagen im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum

^c Reduktionslagen berechnet aus Abstand der optischen Bandlücke und kalkulierten Oxidationslagen.

3.4.4 Darstellung von PAEs mit TPA und BTD Strukturgliedern

Unter Verwendung der *Sonogashira*-Kupplung wurden die Polymere **P-10**, **P-11** und **P-12** aus den Monomeren 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-15** und 4,4'-Diethinyltriphenylaminen **M-6**, **M-7** und **M-8** dargestellt (s. Schema 3.4.4).



Schema 3.4.4 Darstellung von π -Donor- π -Akzeptor TPA-BTD- PAEs

Die Reaktion wurde in ketyliertem Toluol und getrocknetem Triethylamin als Base unter Luftausschluss (Argonstrom) durchgeführt. Der zuvor frisch hergestellte Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) Pd(PPh₃)₄^[205] und Kupfer(I)iodid als Cokatalysator sind im Verhältnis von 6 mol % bzgl. der Edukte verwendet worden. Die Reaktionszeit betrug maximal 5 Stunden. Nach Polykondensationsbedingungen mit längeren Reaktionszeiten sollten ein höherer Umsatzgrad und höhere Molmassen der Polymere erreichbar sein. *Yamamoto et al.*^[126] verwendete für die Darstellung seiner löslichen Poly(arylenethinylene) mit π -Donor Dialkoxybenzen und π -Akzeptor 2,1,3-Benzothiadiazol Strukturgliedern vergleichbare Reaktionsbedingungen mit sehr kurzen Reaktionszeiten von 5 Stunden.

Aus der Literatur^[126-128] ist bereits bekannt, dass bei längeren Reaktionszeiten bei Verwendung von 2,1,3-Benzothiadiazol zu starke intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, sodass die Polymere aus der Reaktionslösung ausfallen und nicht mehr löslich sind. Deshalb wurde eine analoge Synthesestrategie wie die von *Yamamoto et al.* angewandt, um unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen gut lösliche Copolymere zu synthetisieren. THF stellt für die Polymere **P-10**, **P-11** und **P-12** das geeignetste Lösungsmittel dar. Durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel sind jedoch enge Molmassenverteilungen erhältlich, da die Copolymere aus der Lösung während der Reaktion mit nahezu gleichen Molmassen ausfallen und nach Beendigung wieder in THF zum größten Teil löslich sind.

Führt man die Polykondensation in THF durch, bleibt ausgefallenes Rohpolymer auch bei weiterer Lösungsmittelzugabe unlöslich. Die Ausbeute an löslichem Produkt ist davon abhängig, welche Löslichkeitsvermittelnden Substituenten im Copolymer vorhanden sind. Es hat sich bewährt, mindestens Butyloxyseitengruppen ins Copolymer einzubauen, um die notwendige Löslichkeit zu erreichen. Jedoch sollte durch die Einführung von Trifluormethylseitengruppen untersucht werden, wie sich die elektronenakzeptierende Wirkung dieser Gruppe auf die Donoreigenschaften des TPAs auswirkt.

Die hierbei erzielte Ausbeute für Polymer **P-12** lag bei 88 %. Jedoch waren nur 12,5 % in Toluol, THF oder Chlorbenzol löslich, was auf die zu kurze Trifluormethylseitengruppe zurückzuführen ist.

Aus diesem Grund wurde eine sperrige Alkylseitengruppe (*tert*-Butyl) ins Monomer **M-7** eingeführt. Das so erhaltene Copolymer **P-10** konnte in 58 %iger Ausbeute dargestellt werden. Dieses tiefrote Polymer besitzt eine gute Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie THF und Chlorkohlenwasserstoffen und zeigt als Film metallischen Glanz.

Um die Donizität des Triphenylamin - Bausteins zu erhöhen, wurde als Spacergruppe eine Octyloxyseitengruppe am TPA - Monomer **M-8** eingeführt. Die Synthese nach *Sonogashira* gelang wie bei den zuvor dargestellten Copolymeren. Das so erhaltene Polymer **P-11** war in 94 %iger Ausbeute darstellbar. Nach anfänglich sehr guter Löslichkeit verlor das Polymer durch Aufarbeitung und Reinigung seine Löslichkeit. Lediglich ein Anteil von 12 %, des zuvor vollkommen löslichen Polymers, war in Lösungsmitteln wie THF und Chlorkohlenwasserstoffen löslich.

Um eine noch bessere Löslichkeit zu erreichen, für mögliche spätere Anwendungen solcher Polymere in optoelektronischen Bauteilen, können beispielsweise noch größere raumbeanspruchende Gruppen als *tert*-Butyl am TPA eingeführt und so die Spacergruppen weiter modifiziert werden. Für mögliche spätere Anwendungen in OLEDs oder Polymersolarzellen (s. Kap. 3.4.9) war es von Interesse, die Seitengruppen so klein wie möglich zu halten, da so das π -konjugierte System einen größeren Anteil am Polymergewicht einnimmt und die sterische Hinderung bei Stapelung oder Selbstorganisation kleiner sind und dadurch die Lochleitung (h^+ - hopping) verbessert wird.

Die Charakterisierung der Polymere **P-10**, **P-11** und **P-12** erfolgte von den löslichen Anteilen durch IR-, NMR - Spektroskopie, Elementaranalyse und teils durch MALDI - TOFMS (s. Abb. 3.4.4.b). Von den unlöslichen Anteilen wurden Elementaranalysen und

IR - Spektroskopie durchgeführt. Am Beispiel des Polymers **P-10** soll die Strukturaufklärung der TPA-BTD Copolymere demonstriert werden.

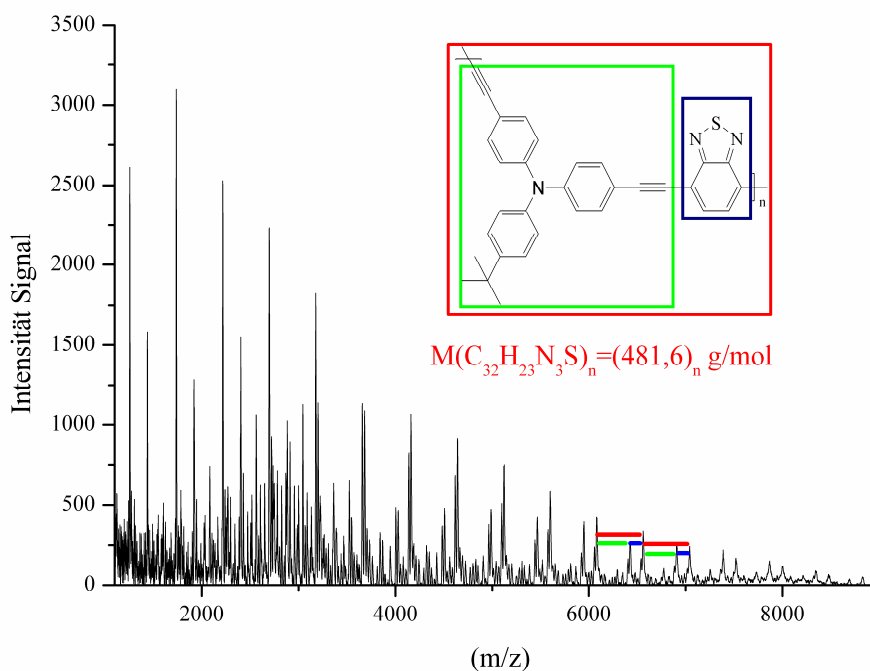


Abb. 3.4.4.b MALDI - TOFMS von Polymer **P-10** Matrix Dithranol in Methylenchlorid (10 mg/ml) (Die Wiederholungseinheit des Copolymers aus TPA-BTD besitzt eine Molmasse von 481,6 g/mol. Der rote Rahmen kennzeichnet diese Wiederholungseinheit und der dazu gehörige rote Querstrich die Signalabstände, die diese Wiederholungseinheit von $M = 481,6 \text{ g/mol}$ aufweisen. Mit derselben Vorgehensweise kennzeichnet der grüne Rahmen mit dazu gehörigem grünen Querstrich die TPA - Einheit ($M = 347,5 \text{ g/mol}$) und der blaue Rahmen sowie Querstrich die BTB - Einheit ($M = 134,1 \text{ g/mol}$).

Die charakteristischen Molmassenabstände sind mehrmals, wie sehr gut ersichtlich, im MALDI - TOFMS zu detektieren.

Ebenso wichtig ist die Molmassenverteilung, um eine eindeutige Zuordnung der Signale zu treffen. Es ist Stand der Literatur, die Molmasse per GPC - Messung zu bestimmen. Als Standardsubstanz wird Polystyrol verwendet, wobei für das Polymer Molmassen $M_n = 5700 \text{ g/mol}$ und $M_w = 15000 \text{ g/mol}$ in THF bestimmt wurden. Der Polydispersationsindex (PDI) beträgt 2,7 und wird aus dem Verhältnis M_n/M_w ermittelt. Bei einer idealen Polykondensation beträgt der PDI 1. Ebenso wurde durch Vapour Pressure Osmometrie (VPO) das Molgewicht von 7700 g/mol in Chloroform bestimmt. Durch alle drei verschiedenen Methoden zur Molmassenbestimmung konnten annähernd einheitliche Ergebnisse für

Polymer **P-10** erhalten werden. Deshalb wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Molmassenverteilung der Polymere per GPC - Messung als Standardmethode bestimmt.

Tab. 3.4.4.a Elementaranalysenwerte der TPA-BTD Copolymere

Elementaranalyse, in % gefunden (berechnet)					
Polymer (R)	C	H	N	S	Br
P-10 (-CH ₃) ₃)	78,47 (79,80)	4,86 (4,81)	8,09 (8,72)	5,87 (6,66)	3,03
P-11 (-OC ₈ H ₁₇)	74,32 (78,09)	5,37 (5,64)	7,31 (7,59)	5,44 (5,79)	1,57
P-12 (-CF ₃)	68,74 (70,58)	2,77 (2,86)	7,68 (8,51)	5,79 (6,50)	2,61

In Tab. 3.4.4.a sind die zu erwartenden Elementaranalysenwerte der Copolymere den gefundenen Werten gegenübergestellt. Für alle drei Polymere wurde ausschließlich der lösliche Anteil aufgeführt, da der unlösliche Anteil erwartungsgemäß noch mit Ammoniumsalzen verunreinigt war. Die Salze sind aus dem Polymer nur schwer und unvollständig durch Extraktion entfernbare. Ebenso kommt es durch unvollständige Verbrennung des Polymers zu niedrigeren C, H, N, S – Werten, als zu erwarten wäre.

Von den Polymeren wurden Thermogravimetrie - Messungen durchgeführt und bei allen lediglich 1 - 2,5 % Massenverlust bis 350 °C festgestellt.

Mittels DSC - Messungen konnten zwischen 20 und 300 °C keine Glaspunkte oder sonstige Umwandlungspunkte detektiert werden.

Im IR - Spektrum treten die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen sowie die C≡C Schwingungen im Bereich um 2200 cm⁻¹ auf.

3.4.4.1 Analyse der optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der TPA-BTD Copolymere **P-10**, **P-11**, **P-12** wurden mittels UV/VIS -Spektroskopie in Lösung (s. Abb. 3.4.4.1.a) und als Film (aus Chlorbenzen) durchgeführt. Das Polymer **P-10** besitzt in Lösung (0,488 mg in 25 ml Chloroform) zwei kurzwellige und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 326,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 358,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 503,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die Absorptionsbanden sind aufgrund der im Triphenylamin enthaltenen propellerartigen - Struktur und des CNC - Winkel von etwa 120° (vgl. Kap. 3.1) und der damit höheren Flexibilität des Polymers in Lösung sehr breit. Das Absorptionsspektrum als Film zeigt, wie in Lösung, ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 504,0 nm.

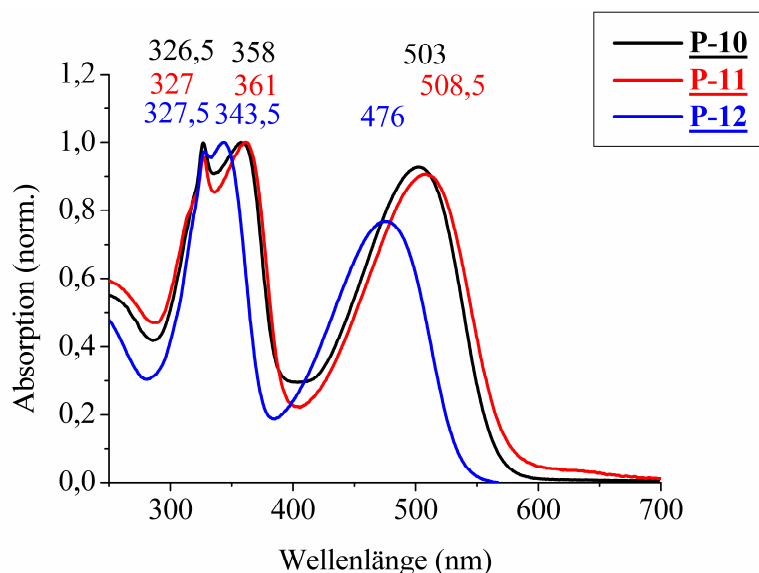


Abb. 3.4.4.1.a Absorptionsspektrum der Polymere **P-10**, **P-11**, **P-12** in Lösung (Chloroform)

Das Polymer **P-11** besitzt in Lösung (0,329 mg in 25 ml Chloroform) im Vergleich zu **P-10** ebenfalls zwei kurzwellige Absorptionsmaxima von $\lambda_{\max, \text{abs}} = 327,0 \text{ nm}$ und $361,0 \text{ nm}$. Durch die Einführung des Alkoxy substituenten in **P-11** gegenüber dem Alkyl substituierten **P-10** wird die Donizität des TPA-BTD Copolymers erhöht. Dadurch wird erwartungsgemäß die langwellige Absorptionsbande um etwa 5 nm von $503,0 \text{ nm}$ **P-10** auf $508,5 \text{ nm}$ **P-11** bathochrom verschoben. Da sich das Polymer **P-11**, wie bereits beschrieben, nach anfänglicher vollständiger Löslichkeit nur noch unvollständig löste, wurde THF als Lösungsmittel verwendet, um die Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Das Polymer **P-11** besitzt in Lösung (0,394 mg in 25 ml THF) zwei kurzwellige Absorptionsmaximum bei

$\lambda_{\max, \text{abs}} = 326,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 361,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und eine langwellige Absorptionsbande mit einem Maximum von $\lambda_{\max, \text{abs}} = 498,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 29000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Das Absorptionsspektrum als Film hat sein langwelligstes Absorptionsmaximum bei 513,0 nm.

Das Polymer **P-12** zeigt in Lösung (2,361 mg in 5 ml Chloroform) wie die anderen beiden Polymere zwei kurzwellige Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 327,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 36500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\max, \text{abs}} = 343,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 37500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und ein langwelliges Maximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 476,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 29000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von **P-12** ist durch die Einführung der elektronenziehenden Trifluormethylgruppe am TPA erklärbar. Eine Blauverschiebung von 27 nm in Lösung des langwelligsten Absorptionsmaximums gegenüber von **P-10** wurde erwartungsgemäß festgestellt. Im Film wurde ein Absorptionsmaximum von 471,0 nm konstatiert. Aus den Daten der Absorptionsspektroskopie ist eine Abhängigkeit der langwelligsten Absorptionsmaxima vom Lösungsmittel (Chloroform, THF) feststellbar. Bei Polymer **P-11** wurde eine hypsochrome Verschiebung von etwa 10 nm detektiert. In Tabelle 3.4.4.1 sind die Ergebnisse der UV/VIS - Absorption in Lösung und als Film zusammengefasst.

Tab. 3.4.4.1 UV/VIS Daten der Polymere **P-10**, **P-11**, **P-12** in Lösung und als Film

UV/VIS - Spektrum, λ_{\max} in nm (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^a						
in Lösung (Chloroform) und als Film (aus Chlorbenzen)					E_g^{opt} in (eV) ^c	
Polymer (R)	CHCl ₃	$\lambda_{0,1\text{max}}$	Film	$\lambda_{0,1\text{max}}$	CHCl ₃	Film
P-10 (-CH ₃) ₃)	503,0 (30000)	566,5	504,0	580,0	2,19	2,14
P-11 (-OC ₈ H ₁₇)	508,5 (-) 498,0 (29000) ^b	578,5 569,0 ^b	513,0	582,5	2,14 2,18 ^b	2,13
P-12 (-CF ₃)	476,0 (29000)	536,0	471,0	546,5	2,31	2,27

^a Der molekulare Extinktionskoeffizient wurde auf eine Wiederholungseinheit des Polymers bezogen.

^b THF diente als Lösungsmittel.

^c $E_g^{\text{opt}} = hc / \lambda_{0,1\text{max}}$ in Lösung und Film.

Die Photolumineszenzspektren in Lösung besitzen für Polymer **P-11** ein PL - Maxima von 644 nm. Das PL - Maxima ist um etwa 10 nm bathochrom gegenüber **P-10** verschoben, das ein PL - Maxima von 631 nm besitzt. Die Photolumineszenzspektren von Polymer **P-10** haben PL - Extinktionsmaxima bei 358 nm und 490 nm in Lösung, welche nahezu identisch sind im Vergleich zu **P-11**, das PL - Extinktionsmaxima bei 358 nm und 493 nm aufweist

(s. Abb. 3.4.4.1.b). Polymer **P-12** hat hypsochrom verschobene PL - Maxima, zwei Extinktionsmaxima bei 343 nm und 471 nm sowie ein Emissionsmaximum bei 591 nm. Der beobachtbare große Stokes Shift beträgt 141 nm für **P-10** und 151 nm für **P-11** in Lösung. Für **P-11** ist keine Festkörperphotolumineszenz im Festkörper messbar. Die Copolymere weisen PL - Maxima von 520 nm **P-10** und von 484 nm **P-12** als Film auf. Die Emissionsmaxima sind für **P-10** bei 618 nm und für **P-12** bei 589 nm als Film. Der Stokes Shift beträgt 98 nm für Polymer **P-10** und 105 nm für Polymer **P-12** als Film. Die Daten aus der Photolumineszenz sind in Tab. 3.4.4.1.b zusammengefasst.

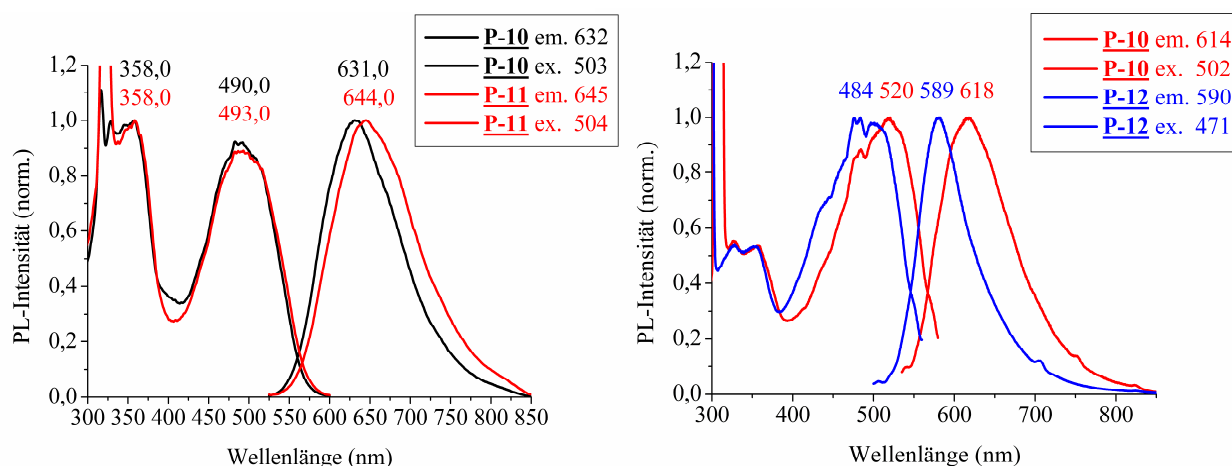


Abb. 3.4.4.1.b Photolumineszenzspektrum von Polymer **P-10** und **P-11** in Lösung (Chloroform) und **P-10** und **P-12** als Film (aus Chlorbenzen)

Tab. 3.4.4.1.b Photolumineszenz Daten der Polymere **P-10**, **P-11** und **P-12** in Lösung und Film

PL - Spektrum, λ in nm					
in Lösung (Toluen) ^a und Film (aus Chlorbenzen) ^b					
Polymer (R)	$\lambda_{\max,ex.}$	$\lambda_{\max,em.}$	Stokes shift	ϕ_f (%)	$E_g^{opt.}$ in (eV) ^c
P-10 ^a	490,0	631,0	141	38	2,21
P-10 ^b	520,0	618,0	98	3,5	2,14
P-11 ^a	493,0	644,0	151	13	2,19
P-11 ^b	-	-	-	-	2,13
P-12 ^a	471,0	591,0	120	58	2,35
P-12 ^b	484,0	589,0	105	3	2,27

^a Photolumineszenzdaten in Lösung.

^b Photolumineszenzdaten als Film.

^c $E_g^{opt.} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt in Lösung, $E_g^{opt.} = hc / \lambda_{\max,0,1}$ bestimmt als Film.

3.4.4.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

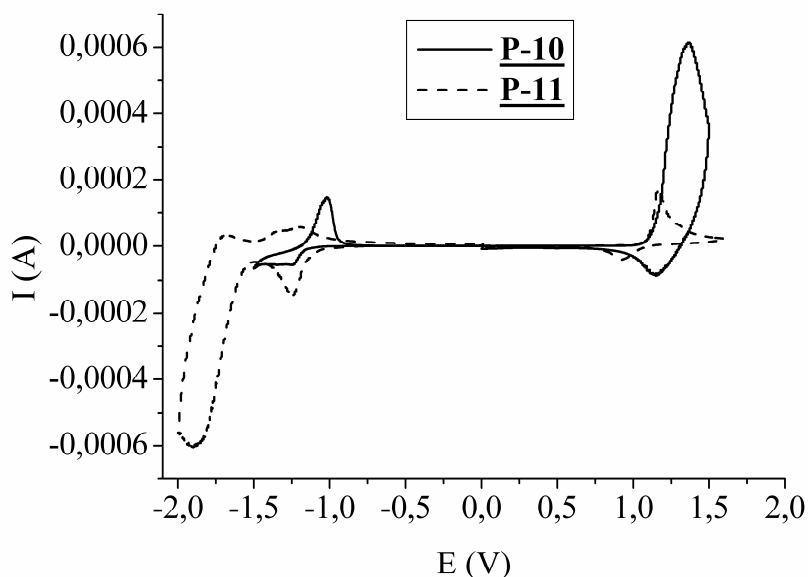


Abb. 3.4.4.2 CV - Kurven der Polymere **P-10** und **P-11** gemessen als Film (0,1 M Et₄NBF₄ in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften der Polymere **P-10**, **P-11**, **P-12** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an den Polymeren wie in Kap. 3.4.2.2 durchgeführt und ausgewertet.

Die elektrochemische Reduktion (n-doping) von **P-10** beginnt bei ca. -0,98 V und hat einen maximalen Reduktionspeak bei -1,18 V vs. Ag⁺/Ag.

Bei **P-11** beginnt die Reduktion im Bereich um -1,13 V und weist ein Potentialmaximum von -1,25 V vs. Ag⁺/Ag für die Reduktion auf.

Für **P-12** konnten die Potentiale aufgrund der -CF₃ Gruppen im Polymer, die die Elektrodenpotentiale der eingesetzten Elektroden beschädigen, nicht bestimmt werden.

Die detektierten Reduktionspotentiale der beiden Polymere sind auf die 2,1,3-Benzothiadiazol Einheit zurückzuführen. Im Vergleich dazu das Reduktionspotential von Poly(thiadiazol) = -1,9 eV vs. Ag⁺/Ag. Die Reversibilität der Reduktion ist im Bereich von 0,0 bis -2,0 V vs. Ag⁺/Ag gegeben.

Die Oxidation von **P-10** beginnt im Bereich von +1,14 V und besitzt ein Oxidationspotential von +1,36 V vs. Ag⁺/Ag. Für **P-11** beginnt die Oxidation bei +1,1 V und besitzt das Oxidationspeakmaximum bei +1,17 V vs. Ag⁺/Ag.

Die Reversibilität der Oxidationsprozesse ist ebenfalls für beide Polymere im Bereich 0,0 - 1,6 V vs. Ag⁺/Ag gegeben. Das Oxidationsverhalten einer Verbindung ist ein wichtiges Kriterium für die Lochleitereigenschaften einer Verbindung. Die bekannten organischen Lochleitermaterialien besitzen Oxidationspotentiale im Bereich von 0,8 - 1,1 V vs. Ag⁺/Ag. Die Bandgap - Energie direkt bestimmt aus den CV - Kurven (**P-10** $E_g^{CV} = 2,18$ eV (mit -5,42 eV / -3,24 eV vs. Ag⁺/Ag, **P-11** $E_g^{CV} = 2,24$ eV (mit -5,39 eV / -3,15 eV vs. Ag⁺/Ag) ist in guter Übereinstimmung mit der optischen Bandgap - Energie (**P-10** $E_g^{opt.} = 2,13$ eV, **P-11** $E_g^{opt.} = 2,11$ eV bestimmt aus Chlorbenzenlösung). Die elektrochemische Bandlücke ist geringfügig größer als die optische.

Das Onset und das Peakmaximum Potential, die elektrochemische Bandgap - Energie (band gap energy), die HOMO und LUMO Energielagen sind in Tab. 3.4.4.2.a zusammengefasst.

Tab. 3.4.2.2.a Elektrochemische Potentiale, Energielagen und Bandlücke (**P-10** und **P-11**)

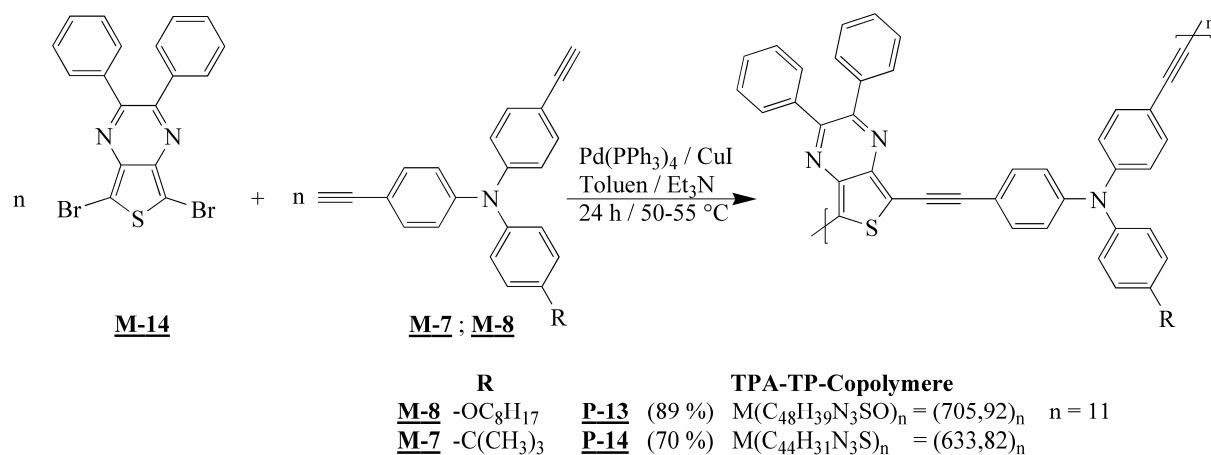
Polymer	Ox. Potential		Red. Potential		Energielage ^b		Bandlücke	
	E_{Ox}^a (V vs. Ag/Ag ⁺)	E_{Onset}	E_{Red}^a (V vs. Ag/Ag ⁺)	E_{Onset}	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{CV} (eV)	$E_g^{Opt.}$ (eV)
P-10	1,34	1,14	-1,22	-1,04	-5,42	-3,24	2,18	2,13
P-11	1,17	1,10	-1,26	-1,14	-5,39	-3,15	2,24	2,11

^a Oxidationspotential und Reduktionspotential bestimmt durch Cyclovoltametrie.

^b Kalkuliert zu den Unterschieden der Reduktions- und Oxidationslagen im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum.

3.4.5 Darstellung von PAEs mit TPA und TP Strukturgliedern

Die Copolymere **P-13** und **P-14** wurden durch *Sonogashira* - Reaktion (s. Schema 3.4.5) aus den Diethinylderivaten des Triphenylamin **M-7** sowie **M-8** und 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14** dargestellt.



Schema 3.4.5 Darstellung von π -Donor - π -Akzeptor TPA-Tp - PAEs

Nach Zugabe der Reaktionskomponenten, des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) sowie des Cokatalysators Kupfer(I)iodid färbte sich die Reaktionslösung rasch dunkelviolett. Nach Abtrennung der Ammoniumsalze durch Filtration wurde die Lösung in den zehnfachen Überschuss an destilliertem Methanol getropft und das dunkelviolette Rohpolymer isoliert. Ob während der *Sonogashira* - Reaktion Ammoniumsalz oder bereits unlösliche Polymeranteile aus der Reaktionslösung ausfielen, konnte aufgrund der dunkelvioletten Färbung der Reaktionslösung visuell nicht unterschieden werden. Der lösliche Anteil wurde in Tetrahydrofuran oder Chloroform aufgenommen und durch mehrmaliges Umfällen in Methanol gereinigt. Die Ausbeute an löslichem Produkt von **P-13** betrug lediglich 19 %, welches löslich in Chlorkohlenwasserstoffen, Toluol oder THF ist. Die unlöslichen Anteile der Copolymere wurden durch weitere Extraktion mit destilliertem Wasser vom Ammoniumsalz befreit. Von Copolymer **P-13** wurden Molmassen von $M_n = 8000$ g/mol und $M_w = 14000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 11$ durch GPC - Messung, mit Polystyrol als Standard, in THF bestimmt. Von Copolymer **P-14** ist nur ein unlöslicher Anteil isolierbar. Die Charakterisierung der π -konjugierten Polymere erfolgte durch IR-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Tab. 3.4.5.a).

Tab. 3.4.5.a Elementaranalysenwerte der Copolymere **P-13** und **P-14**

Polymer (R)	Elementaranalyse, in %				
	gefunden (berechnet)				
	C	H	N	S	Br
P-13 (-OC ₈ H ₁₇)	73,89 (81,67)	5,46 (5,57)	5,13 (5,95)	3,93 (4,54)	1,52
P-13 (-OC ₈ H ₁₇) ^a	81,67 (81,67)	5,38 (5,57)	6,31 (5,95)	4,40 (4,54)	0,87
P-14 (-CH ₃) ₃ ^a	80,85 (83,38)	5,76 (4,93)	5,76 (6,63)	4,14 (5,06)	2,51

^a unlöslicher Anteil

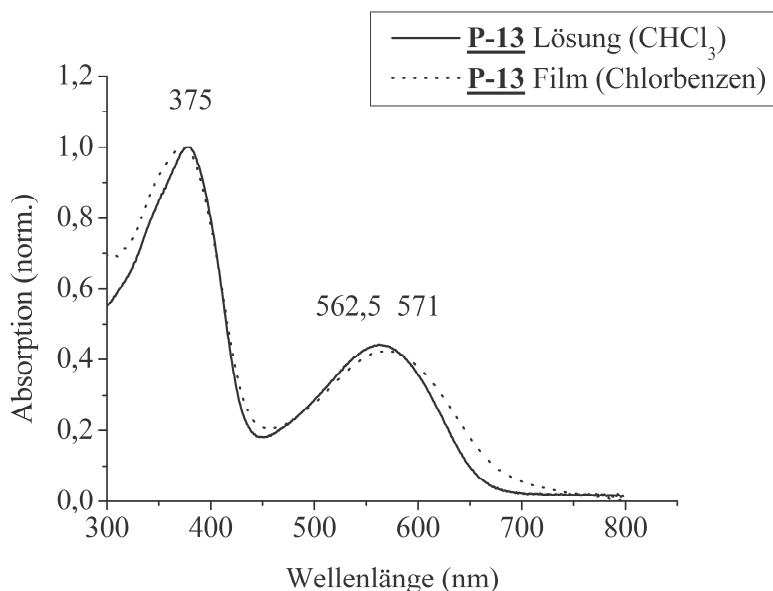
In Tab. 3.4.5.a sind die berechneten den gefundenen C, H, N, S - Werten gegenübergestellt.

Vom löslichen Anteil des Polymers **P-13** wurde eine Thermogravimetrie - Messung durchgeführt und lediglich ein Massenverlust von 2,5 % bis 300 °C festgestellt.

Mittels DSC - Messung konnten zwischen 20 und 300 °C keine Glaspunkte oder ein sonstiger Umwandlungspunkt detektiert werden.

Im IR - Spektrum treten die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen sowie die C≡C Schwingung im Bereich um 2200 cm⁻¹ auf.

3.4.5.1 Analyse der optischen Eigenschaften

**Abb. 3.4.5.1.a** Absorptionsspektrum von Polymer **P-13** in Lösung und als Film

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des TP - Copolymers **P-13** mittels UV/VIS - Spektroskopie wurden in Lösung und als Film durchgeführt (s. Abb.3.4.5.1.a).

Das Polymer **P-13** besitzt in Lösung (2,744 mg in 5 ml Chloroform) ein kurzwelliges und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 377,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 562,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Das Absorptionsspektrum von **P-13** als Film besitzt sein Absorptionsmaximum bei 571 nm, welches im Vergleich zur Lösung um etwa 8 nm bathochrom verschoben ist.

Die optische Bandgap - Energie bestimmt in Lösung (Chloroform), beträgt $E_g^{\text{opt.}} = 1,91 \text{ eV}$ und die als Film (aus Chlorbenzen) $E_g^{\text{opt.}} = 1,84 \text{ eV}$ und wurde nach folgender Formel berechnet: $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\text{max}}$ bestimmt in Lösung und Film, wobei in Lösung ein Wert von 649 nm und als Film ein Wert von 673 nm für $\lambda_{0,1\text{max}}$ bestimmt wurde. Im Vergleich zu Modell **MS-4** sind die Absorptionsbanden erwartungsgemäß aufgrund erweiterter Konjugation der Chromophore der TPA und TP Strukturglieder um etwa 16 nm bathochrom verschoben. Damit verbunden erniedrigt sich die optische Bandgap - Energie des Polymers gegenüber dem Modell.

Um sicher zu stellen, dass **P-13** über einen längeren Zeitraum eine stabile Absorption aufweist, (also keine oxidative Veränderung des π -Systems erfolgt), wurde über mehrere Tage das Absorptionsverhalten untersucht. Es wurde festgestellt, dass nach 216 Stunden eine geringfügige Rotverschiebung der Absorptionsmaxima um lediglich 3 nm auftritt (s. Abb.3.4.5.1.b).

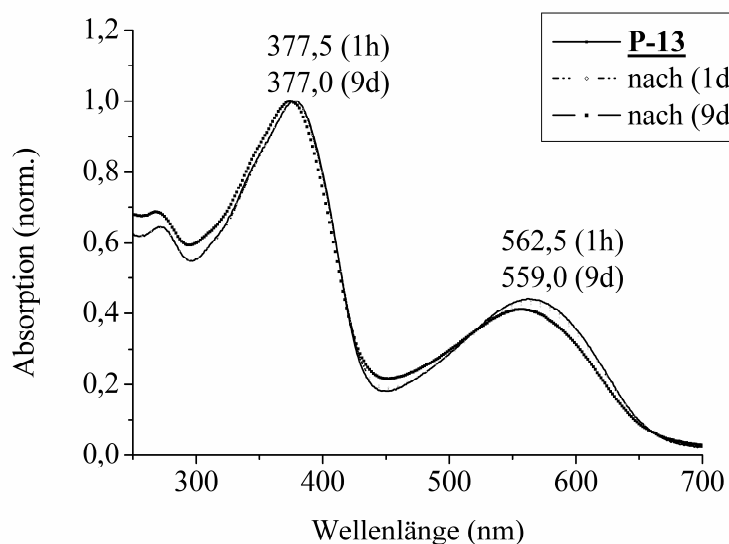


Abb. 3.4.5.1.b Zeitabhängige Absorptionsspektren von **P-13** in Lösung (Chloroform)

Das Photolumineszenzspektrum zeigt in Lösung für Polymer **P-13** ein PL - Emissionsmaxima von 697,5 nm (s. Abb. 3.4.3.1.e). Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in Lösung 4,8 %.

Als Film war keine Photolumineszenz detektierbar. Der beobachtbare Stokes Shift ist hoch und beträgt 145 nm in Lösung.

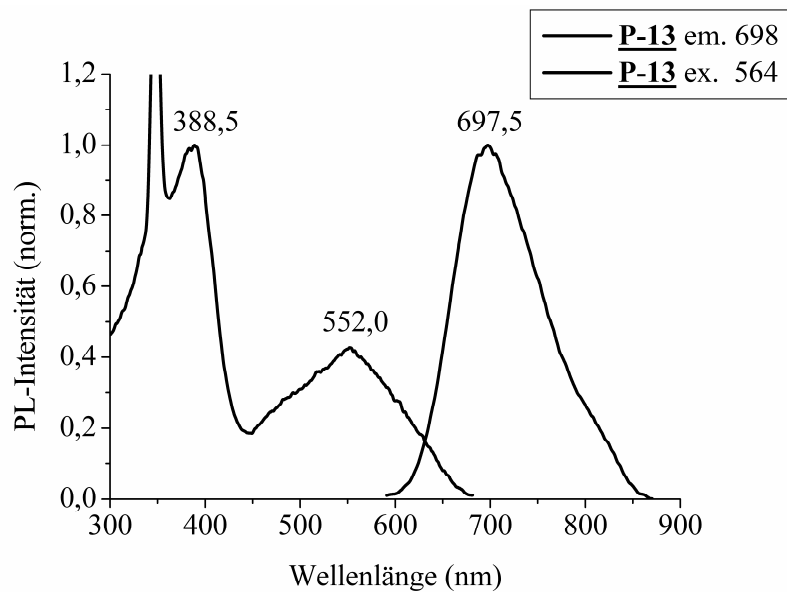


Abb. 3.4.5.1.e Photolumineszenzspektrum von Polymer **P-13** in Lösung (Chloroform)

3.4.5.1 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

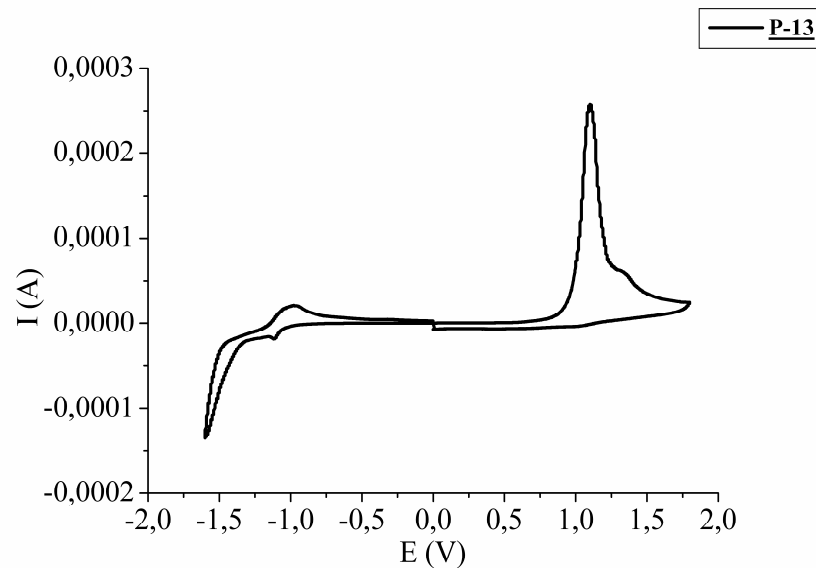


Abb. 3.4.5.2.a CV - Kurve Polymer **P-13** gemessen als Film (0,1 M Et_4NBF_4 in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften des Polymers **P-13** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen durchgeführt. Die CV - Messung sowie die Auswertung erfolgte wie in Kap. 3.4.1.2 geschildert.

Die elektrochemische Reduktion (n-doping) von **P-13** beginnt bei ca. -1,00 V und hat einen maximalen Reduktionspeak bei -1,14 V vs. Ag⁺/Ag.

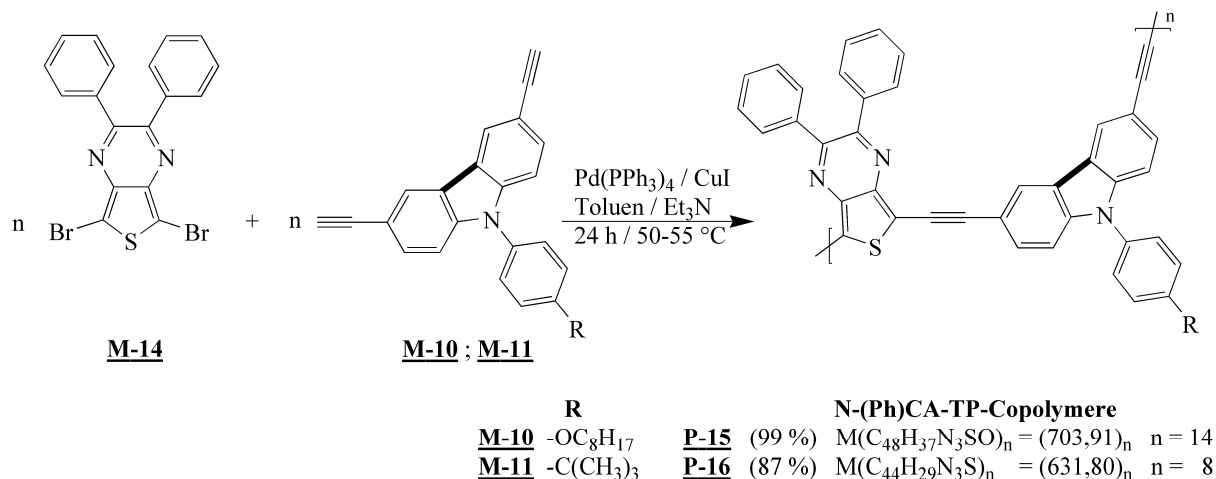
Das detektierte Reduktionspotential des Polymers ist auf die 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]-pyrazineinheit zurückzuführen. Die Reversibilität der Reduktion ist im Bereich von 0,0 bis -2,0 V vs. Ag⁺/Ag gegeben.

Die Oxidation von **P-13** beginnt im Bereich von +0,98 V und besitzt ein maximales Oxidationspotential bei +1,12 V vs. Ag⁺/Ag. Die Reversibilität der Oxidationsprozesse ist im Bereich 0,0 bis 1,6 V vs. Ag⁺/Ag für **P-13** gegeben.

Die Bandgap - Energie, direkt bestimmt aus den CV - Kurven (**P-13** $E_g^{CV} = 1,98$ eV (mit -5,27 eV / -3,29 eV vs. Ag⁺/Ag), steht in guter Übereinstimmung mit der optischen Bandgap - Energie (**P-13** $E_g^{opt.} = 1,91$ eV bestimmt aus Chloroformlösung), wobei die elektrochemische Bandlücke nur wenig größer als die optische ist.

3.4.6 Darstellung von PAEs mit N-(Ph)CA und TP Strukturgliedern

Durch *Sonogashira*-Kupplung wurden die Polymere **P-15** und **P-16** aus den Monomeren 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14** und 3,6-Diethinyl-N-(phenyl)carbazolen **M-10** und **M-11** dargestellt (s. Schema 3.4.6).



Schema 3.4.6 Darstellung von π -Donor - π -Akzeptor N-(Ph)CA-TP - PAEs

Die Darstellung von N-(Ph)CA-TP Copolymeren erfolgte unter gleichartigen Polykondensationsbedingungen, wie sie für die Synthese von TPA-TP Copolymeren gewählt wurde. Jedoch sind unter Verwendung von Carbazolmonomeren im Vergleich zu Triphenylaminmonomeren (Kap. 3.4.5) niedrigere Umsatzgrade und niedrigere Molmassen der Polymere erreichbar. Dies könnte ein Grund für die hohen löslichen Anteile der Copolymere **P-15** und **P-16** im Vergleich zu **P-13** und **P-14** sein (s. Kap. 3.4.5). Die Ausbeute an löslichem Produkt ist davon abhängig, welche Löslichkeitsvermittelnden Substituenten im Copolymer vorhanden sind. Die hierbei erzielten Ausbeuten lagen für Copolymer **P-15** bei 99 % und für Copolymer **P-16** bei 87 %. Diese dunkelvioletten Polymere besitzen eine sehr gute Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie THF, Chlorkohlenwasserstoffe oder Toluol. Um die Donizität des Copolymers **P-15** gegenüber **P-16** zu erhöhen, wurde als Spacergruppe, anstatt einer *tert*-Butylseitengruppe in **M-11** eine Octyloxyseitengruppe in das N-(Ph)CA-Monomer **M-10** eingeführt.

Für Copolymer **P-15** wurden Molmassen $M_n = 10000$ g/mol und $M_w = 20000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 14$ und für **P-16** $M_n = 5000$ g/mol und $M_w = 9000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 8$ bestimmt. Alle GPC - Messungen sind in Tetrahydrofuran mit Polystyrol als Standard durchgeführt worden. Für Polymer **P-16** wurde

durch VPO in Chloroform ein Molgewicht von 11500 g/mol bestimmt. Dies entspricht einer Wiederholungseinheit von $n = 18$.

Die Strukturen der π -konjugierten Copolymere sind belegt und gesichert durch IR-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Tabelle 3.4.6.a).

Tab. 3.4.6.a Elementaranalysenwerte der Polymere **P-15** und **P-16**

Elementaranalyse, in % gefunden (berechnet)					
Polymer (R)	C	H	N	S	Br
P-15 (-OC ₈ H ₁₇)	79,63 (81,90)	5,41 (5,30)	5,51 (5,97)	3,86 (4,56)	0,93
P-16 (-C(CH ₃) ₃)	80,89 (83,65)	4,76 (4,63)	6,19 (6,65)	4,27 (5,08)	0,78

In Tab. 3.4.6.a sind die berechneten den gefundenen C, H, N, S - Werten gegenübergestellt. Die unvollständige Verbrennung der Copolymere ist für die Abweichungen der Elementaranalysenwerte verantwortlich.

Die Thermogravimetrie - Messungen ergaben Massenverluste von 1 - 1,5 % bis 350 °C.

Mittels DSC - Messungen konnten zwischen 20 und 300 °C keine Glaspunkte oder sonstige Umwandlungspunkte detektiert werden.

Im IR - Spektrum treten die aromatischen C=C Schwingungen, die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen sowie die C≡C Schwingung im Bereich um 2200 cm⁻¹ auf.

3.4.6.1 Analyse der optischen Eigenschaften

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der π -konjugierten Polymere **P-15** und **P-16** mittels UV/VIS - Spektroskopie wurde in Lösung und als Film durchgeführt (s. Abb. 3.4.6.1.a).

Das Polymer **P-15** besitzt in Lösung (0,489 mg in 25 ml Chloroform) ein kurzwelliges und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 346,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 56000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 546,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 17000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Für Polymer **P-16** wurde in Lösung (0,574 mg in 25 ml Chloroform) ebenfalls ein kurzwelliges und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 347,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 65000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 539,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 17000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) bestimmt.

Die Absorptionsbanden sind aufgrund der Verknüpfung der N-(Ph)CA - Einheiten und der Raumverteilung im Thieno[3,4-b]pyrazin, beide mit Winkeln um 120° (vgl. Kap. 3.1.4 und 3.1.5) und der daraus sich ergebenden höheren Flexibilität des Polymers in Lösung, sehr breit.

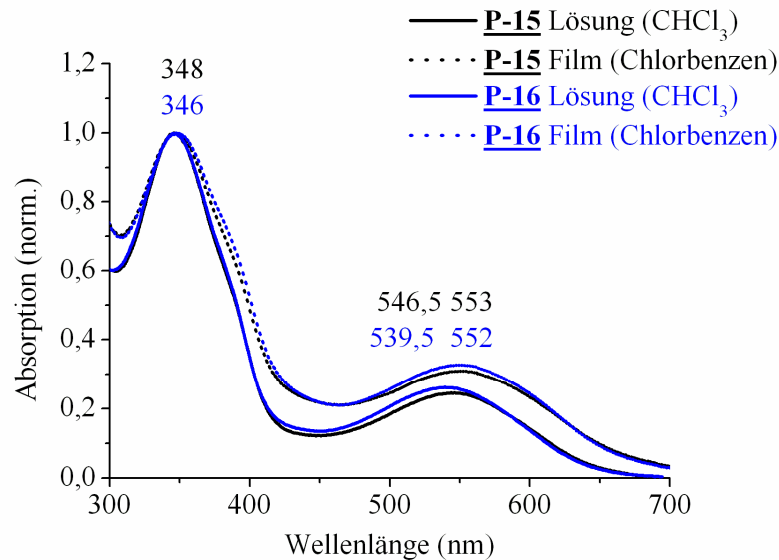


Abb. 3.4.6.1.a Absorptionsspektrum der Polymere **P-15** und **P-16** in Lösung und als Film

Die Absorptionsspektren der Copolymere als Film besitzen ihre Absorptionsmaxima für **P-15**, bei 348 nm sowie 553 nm bzw. bei 346 nm sowie 552 nm bei **P-16**. Beide langwelligsten Absorptionsmaxima sind im Vergleich zur Lösung um etwa 5 - 6 nm erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

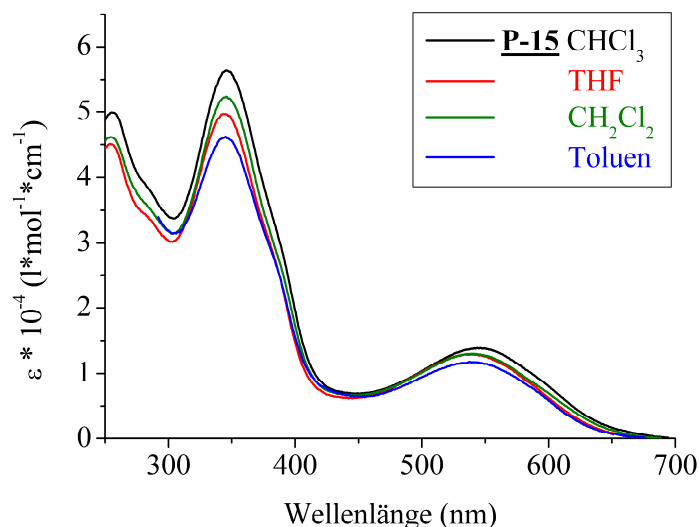


Abb. 3.4.6.1.b Absorptionsspektrum des Polymeren **P-15** in verschiedenen Lösungsmitteln

Das Absorptionsverhalten wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht (s. Abb. 3.4.6.1.b). Aus den Daten der Absorptionsspektroskopie ist eine geringfügige Abhängigkeit der langwelligsten Absorptionsmaxima und der Extinktionskoeffizienten vom Lösungsmittel detektierbar. In Tab. 3.4.6.1.a sind die Ergebnisse der UV/VIS Absorption in Lösung und als Film zusammengefasst.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften wurde ebenso in Abhängigkeit von Lösungsmittel / Nichtlöser Gemischen getestet. In einer Versuchsreihe mit THF als Lösungsmittel konnte eine geringfügige Rotverschiebung um 0,5 nm für das kurzwellige Absorptionsmaximum und 5,5 nm für das langwelligste Maximum für Polymer **P-15** beobachtet werden. Die Lage der Absorptionsmaxima in Polymer **P-16** verschiebt sich für das langwelligste Maximum ebenfalls bathochrom um 7,5 nm, bedingt durch die Zugabe eines Nichtlösungsmittel wie Methanol oder Cyclohexan (s. Abb. 3.4.6.1.c).

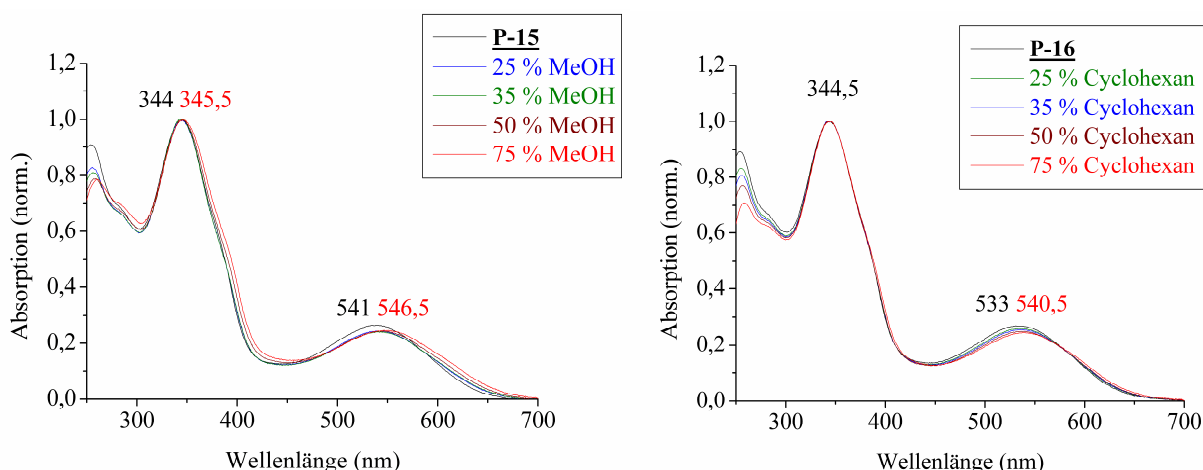


Abb. 3.4.6.1.c Absorptionsspektren der Polymere **P-15** und **P-16** in Tetrahydrofuran unter Zugabe von 25, 35, 50 und 75 % Methanol oder Cyclohexan

Tab. 3.4.6.1 UV/VIS Daten der Polymere **P-15** und **P-16** in Lösung und als Film

UV/VIS - Spektrum, λ_{\max} in nm (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^a						
in Lösung (Chloroform) und Film (aus Chlorbenzen)					$E_g^{\text{opt.}}$ in (eV) ^b	
Polymer (R)	CHCl_3	$\lambda_{0,1\max}$	Film	$\lambda_{0,1\max}$	CHCl_3	Film
P-15 (-OC ₈ H ₁₇)	546,5 (14000)	614,5	553,0	649,0	2,02	1,91
P-16 (-C(CH ₃) ₃)	539,5 (17000)	612,0	552,0	646,0	2,03	1,92

^a Der molekulare Extinktionskoeffizient wurde auf eine Wiederholungseinheit des Polymers bezogen.

^b $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\max}$ in Lösung; $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\max}$ als Film.

Vergleicht man das Absorptionsverhalten mit den Polymeren in Kap. 3.4.5, so ist durch Planarisierung der Triphenylaminbausteine zu N-(Phenyl)carbazolbausteinen mit identischen lösungsvermittelnden Spacergruppen ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ bzw. $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) zum einen eine verbesserte Löslichkeit und zum anderen eine Blauverschiebung der Absorptionsmaxima um etwa 20 nm feststellbar. Im Vergleich zur Modellverbindung **MS-5** sind die Absorptionsbanden nur geringfügig um etwa 3 nm bathochrom verschoben. Dies deutet auf nahezu identische Chromophorsysteme der Modellstruktur und der Polymere hin.

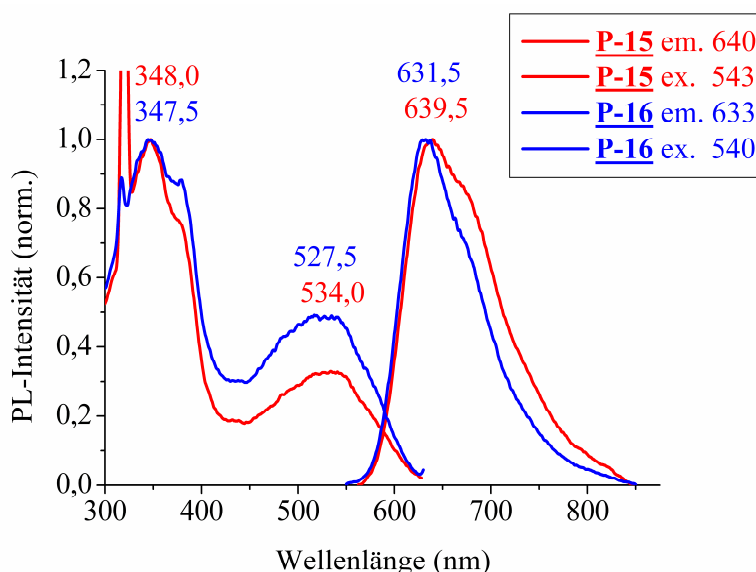


Abb. 3.4.6.1.d Photolumineszenzspektren der Polymere **P-15** und **P-16** in Lösung (Toluen)

Die Photolumineszenzspektren weisen in Lösung für beide Polymere PL - Emissionsmaxima von 534,0 nm (**P-15**) und 527,5 nm (**P-16**) auf (s. Abb. 3.4.6.1.d). Der beobachtbare Stokes Shift beträgt in Lösung etwa 104 - 105 nm. Im Festkörper ist keine Photolumineszenz detektierbar. Die Daten aus der Photolumineszenz sind in Tab. 3.4.6.1.b aufgelistet.

Tab. 3.4.6.1.b Photolumineszenz Daten der Polymere **P-15** und **P-16** in Lösung

Polymer (R)	PL - Spektrum, λ in nm in Lösung (Toluen)				$E_g^{\text{opt.}}$ in (eV) ^a	
	$\lambda_{\text{max,ex.}}$	$\lambda_{\text{max,em.}}$	Stokes shift	ϕ_f (%)	Toluen	Film
P-15 ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$)	534,0	639,5	105	7	2,10	1,91
P-16 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	527,5	631,5	104	10	2,10	1,92

^a $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt in Lösung, $E_g^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{\text{max}0,1}$ bestimmt als Film.

3.4.6.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften der Polymere **P-15** und **P-16** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an den Polymeren wie in Kap. 3.4.1.2 durchgeführt und ausgewertet. Die Graphen der CV - Messung sind in Abb. 3.4.6.2.a abgebildet.

Die elektrochemische Reduktion (n-doping) von **P-15** beginnt bei ca. -0,75 V und hat einen maximalen Reduktionspeak bei -1,17 V vs. Ag⁺/Ag. Für **P-16** wurde der Beginn der Reduktion bei ca. -0,76 V mit einem Maximum bei -1,12 V vs. Ag⁺/Ag ermittelt. Die detektierten Reduktionspotentiale der Polymere sind auf die 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]-pyrazineinheit zurückzuführen.

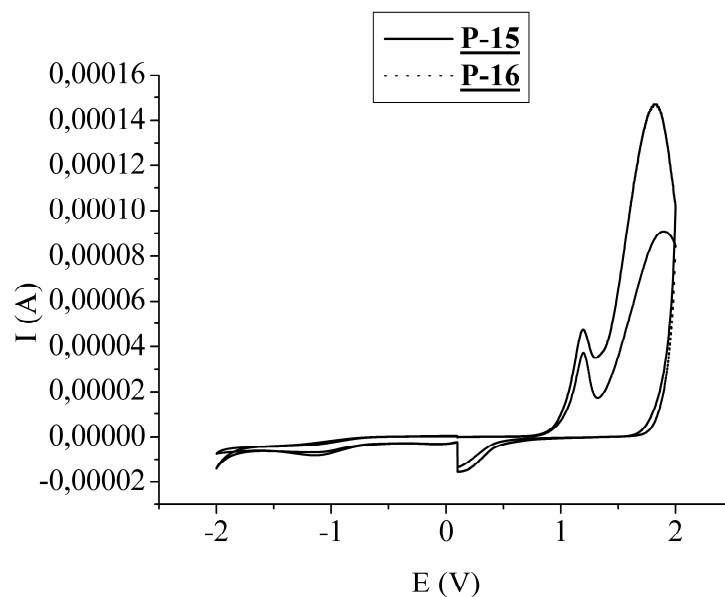


Abb.3.4.6.2.a CV - Kurven der Polymere **P-15** und **P-16** gemessen als Film (0,1 M Bu₄NPF₆ in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Die Oxidation von **P-15** beginnt im Bereich von +0,99 V und besitzt das maximale Oxidationspotential bei +1,18 V vs. Ag⁺/Ag. Für **P-16** beginnt die Oxidation im Bereich von +1,02 V und besitzt das maximale Oxidationspotential bei +1,19 V vs. Ag⁺/Ag. Die beiden Copolymere unterscheiden sich nur geringfügig in ihren elektronischen Eigenschaften. Beide Polymere besitzen eher Donoreigenschaften, die auf den Strukturbaustein des N-(Phenyl)carbazols zurückführbar sind.

Die Bandgap - Energie, direkt bestimmt aus den CV - Kurven, steht in guter Übereinstimmung mit der optischen Bandgap - Energie, wobei die elektrochemische Bandlücke geringfügig größer ist als die optische.

Das Onset und das Peakmaximum Potential, die elektrochemische Bandgap - Energie (band gap energy), die HOMO und LUMO Energielagen sind in Tab. 3.4.6.2.a zusammengefasst.

Tab. 3.4.6.2.a Elektrochemische Potentiale, Energielage und Bandlücke **P-15** und **P-16**

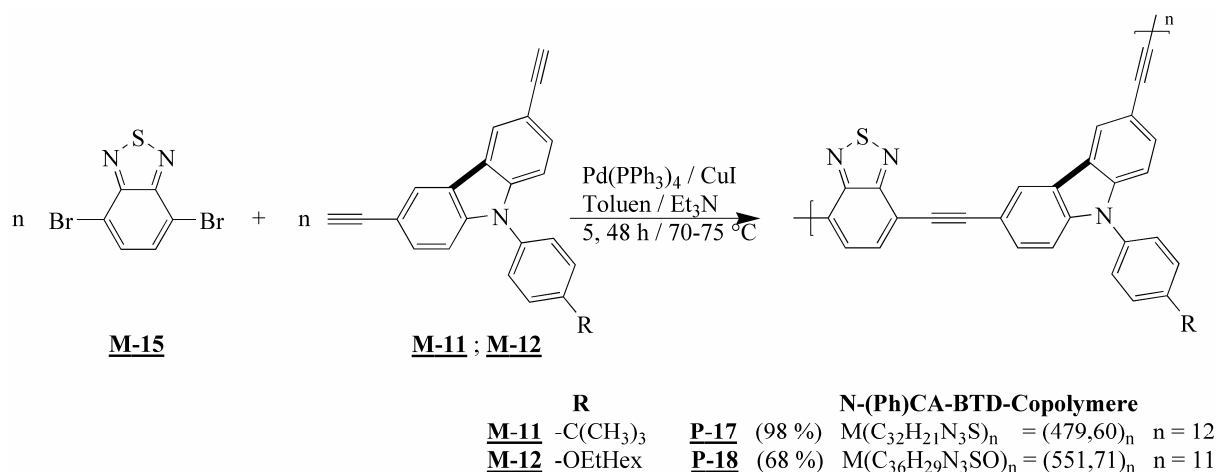
Polymer	Ox. Potential		Red. Potential		Energielage ^b		Bandlücke	
	E_{Ox}^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E_{Onset}	E_{Red}^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E_{Onset}	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{CV} (eV)	$E_g^{Opt.}$ (eV)
<u>P-15</u>	1,18	0,99	-1,17	-0,75	-5,27	-3,53	1,74	1,91
<u>P-16</u>	1,19	1,02	-1,12	-0,76	-5,30	-3,52	1,78	1,92

^a Oxidationspotential und Reduktionspotential bestimmt durch Cyclovoltametrie.

^b Kalkuliert zu den Unterschieden der Reduktions- und Oxidationslagen im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum.

3.4.7 Darstellung von PAEs mit N-(Ph)CA und BTD Strukturgliedern

Unter *Sonogashira* - Polykondensationsbedingungen erfolgte die Synthese der π -konjugierten Polymere **P-17** und **P-18** wobei im Vergleich zu vorhergehenden Copolymeren im Kap. 3.4.6 der N-(Phenyl)carbazolbaustein weiter als Diethynylkomponente diente und der Thieno[3,4-b]pyrazinbaustein durch den 2,1,3-Benzothiadiazolbaustein als Dibromkomponente ersetzt wurde (s. Schema 3.7.2). Durch den Einbau dieses starken Akzeptors, der durch seine 4-, 7-Stellung in das Polymerrückgrat eingefügt wurde, kann das π -System über die chinoide Form besser stabilisiert und somit eine Absenkung der Bandgap -Energie der Polymere erreicht werden. Die Steuerung der Bandgap - Energie hat einen großen Einfluss auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften der neuen polymeren Materialien auch im Hinblick auf mögliche spätere Anwendungen in Polymersolarzellen.



Schema 3.4.7 Darstellung der Donor - Akzeptor - Copolymere mit N-(Phenyl)carbazol als Donoreinheit und 2,1,3-Benzothiadiazol als Akzeptoreinheit

Nach Zugabe der Katalysatoren färbte sich die Reaktionslösung rasch orangerot. Bei einer Badtemperatur von 70 - 75 °C wurde 5 Stunden unter Verwendung von **M-11** und 48 Stunden bei **M-12** gerührt und danach die Reaktion beendet. Nach Abtrennung der Ammoniumsalze (mit teilweise unlöslichem Polymer bei **P-18**) durch Filtration wurde die Lösung in den zehnfachen Überschuss an destilliertem Methanol getropft und die orangeroten Rohpolymere isoliert. Die Polymere können in Tetrahydrofuran oder Chloroform aufgenommen und durch mehrmaliges Umfällen in Methanol gereinigt werden. Die Ausbeute betrug 68 - 98 % an Produkt, das vollständig in Chlorkohlenwasserstoffen und THF löslich war. Aufgrund der Verunreinigungen des unlöslichen Anteils mit Ammoniumsalzen bei **P-18**, die nicht vom Polymer abtrennbar sind, wurde dieser Teil nicht analysiert. Es ist anzunehmen, dass die

Unlöslichkeit auf sehr hohe Molmassen zurückzuführen ist. Mit der Einführung verzweigter Spacergruppen ist meist eine Verbesserung der Löslichkeit erreichbar.

Für Copolymer **P-17** wurden Molmassen $M_n = 5900$ g/mol und $M_w = 13000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 12$ bestimmt.

Für Copolymer **P-18** sind Molmassen $M_n = 6000$ g/mol und $M_w = 7500$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 11$ in Tetrahydrofuran mit Polystyrol als Standard ermittelt worden. Die π -konjugierten Polymere wurden durch IR-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Tab. 3.4.7.a) charakterisiert.

Tab. 3.4.7.a Elementaranalysenwerte der Polymere **P-17** und **P-18**

Elementaranalyse, in % gefunden (berechnet)					
Polymer (R)	C	H	N	S	Br
P-17 (-C(CH ₃) ₃)	75,93 (80,14)	4,80 (4,41)	7,49 (8,76)	5,21 (6,69)	1,74
P-18 (-OEtHex)	74,31 (78,37)	4,97 (5,30)	7,09 (7,62)	4,72 (5,81)	3,05

In Tab. 3.4.7.a sind die berechneten den gefundenen C, H, N, S - Werte gegenübergestellt.

Die Thermogravimetrie - Messungen ergaben Massenverluste von 1,5 - 2 % bis 300 °C. Mittels DSC - Messungen wurden zwischen 20 und 300 °C keine Glaspunkte oder sonstige Umwandlungspunkte detektiert.

Im IR – Spektrum sind die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen sowie die C≡C Schwingung im Bereich um 2200 cm⁻¹ detektierbar.

3.4.7.1 Analyse der optischen Eigenschaften

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Polymere **P-17** und **P-18** mittels UV/VIS - Spektroskopie wurde in Lösung und als Film durchgeführt (s. Abb.3.4.7.1.a). Das Polymer **P-17** besitzt in Lösung (0,496 mg in 25 ml Chloroform) ein kurzwelliges und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 319,5$ nm ($\epsilon = 42000$ l·mol⁻¹·cm⁻¹) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 468,0$ nm ($\epsilon = 21000$ l·mol⁻¹·cm⁻¹).

Für Polymer **P-18** wurden in Lösung (0,518 mg in 25 ml Chloroform) ebenso ein kurz- und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 318,5$ nm ($\epsilon = 46500$ l·mol⁻¹·cm⁻¹) und $\lambda_{\max, \text{abs}} = 466,5$ nm ($\epsilon = 23000$ l·mol⁻¹·cm⁻¹) bestimmt.

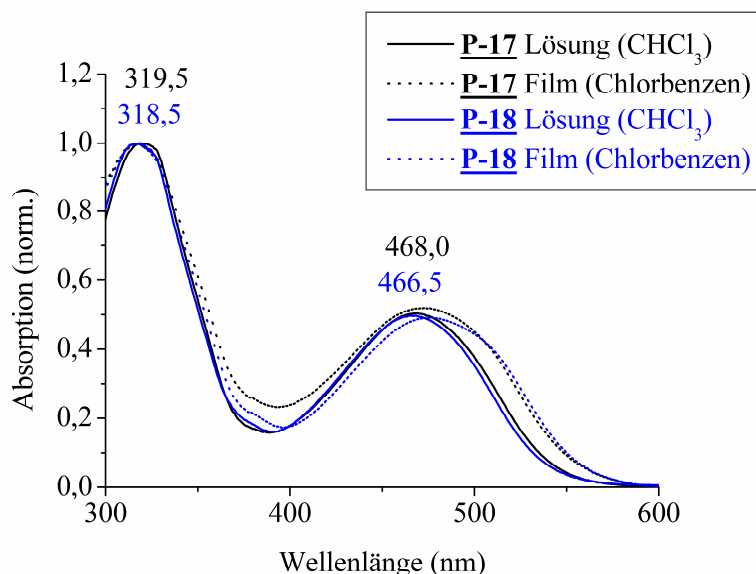


Abb. 3.4.7.1.a Absorptionsspektren der Polymere **P-17** und **P-18** in Lösung und als Film

Die Absorptionsbanden sind aufgrund der 3,6-Verknüpfung der N-(Phenyl)carbazoleinheit mit Winkeln um 120° (vgl. Kap. 3.1.5) und der daraus sich ergebenden höheren Flexibilität der Polymere in Lösung breit. Die Absorptionsspektren als Film besitzen für die Polymere **P-17** und **P-18** die langwelligsten Absorptionsmaxima bei 473 nm und bei 477 nm, die im Vergleich zur Lösung um etwa 5 - 10 nm bathochrom verschoben sind. In Tab. 3.4.7.1.a sind die Ergebnisse der UV/VIS Absorption in Lösung und als Film zusammengefasst.

Tab. 3.4.7.1.a UV/VIS Daten der Polymere **P-17** und **P-18** in Lösung und als Film

UV/VIS - Spektrum, λ_{max} in nm (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^a					$E_{\text{g}}^{\text{opt.}}$ in (eV) ^b	
in Lösung (Chloroform)		und Film (Chlorbenzen)				
Polymer (R)	CHCl_3	$\lambda_{0,1\text{max}}$	Film	$\lambda_{0,1\text{max}}$	CHCl_3	Film
P-17 (-C(CH ₃) ₃)	468,0 (21000)	535,0	473,0	548,0	2,32	2,26
P-18 (-OEtHex)	466,5 (23000)	544,0	477,0	549,0	2,28	2,26

^a Der molekulare Extinktionskoeffizient wurde auf eine Wiederholungseinheit des Polymers bezogen.

^b $E_{\text{g}}^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\text{max}}$ bestimmt in Lösung und als Film.

Die optischen Eigenschaften wurden ebenso in Abhängigkeit von Lösungsmittel / Nichtlöser Gemischen getestet. In einer Versuchsreihe mit THF als Lösungsmittel konnte eine geringfügige Rotverschiebung um 0,5 nm für das kurzwellige Absorptionsmaximum und 5,0 nm für das langwelligste Maximum von Polymer **P-17** beobachtet werden. Die Lage der

Absorptionsmaxima in Polymer **P-18** verschiebt sich ebenfalls bathochrom um 3,0 nm bei dem langwelligsten Maximum, bedingt durch die Zugabe eines Nichtlösungsmittel wie Methanol (s. Abb. 3.4.7.1.b). Durch Zugabe des Nichtlösungsmittels Cyclohexan ist für beide Polymere keine merkliche Rotverschiebung feststellbar.

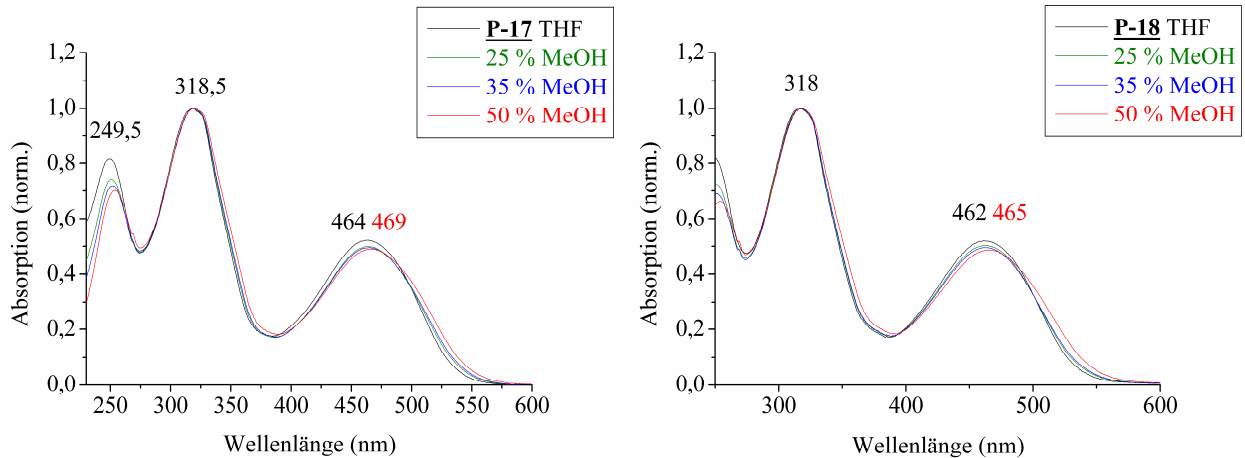


Abb. 3.4.7.1.b Absorptionsspektren der Polymere **P-15** und **P-16** in Tetrahydrofuran unter Zugabe von 25, 35 und 50 % Methanol

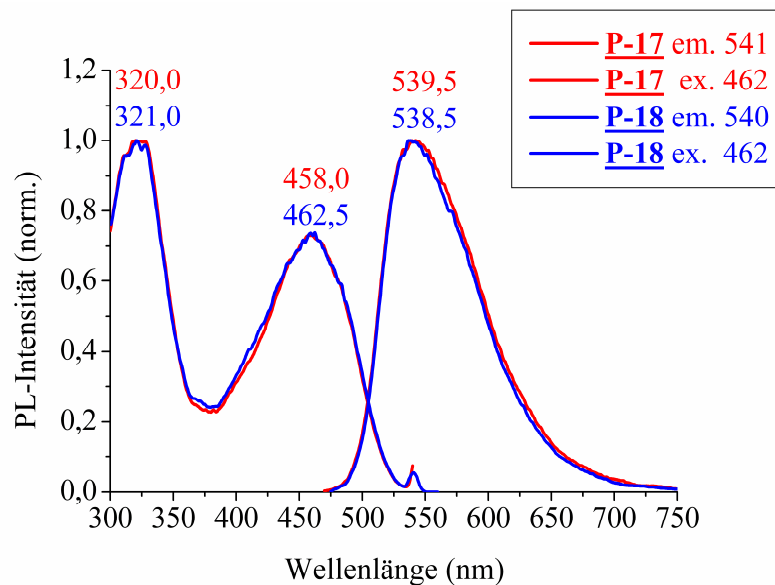


Abb. 3.4.7.1.c Photolumineszenzspektren der Polymere **P-17** und **P-18** in Lösung (Toluen)

Die Photolumineszenzspektren weisen für die beiden Polymere PL - Extinktionsmaxima von 458,0 nm für **P-17** und 462,5 nm bei **P-18** in Lösung auf (s. Abb. 3.4.7.1.c). Der beobachtbare Stokes Shift beträgt in Lösung etwa 76 - 81 nm. Im Film besitzen die Copolymere nahezu

identische PL - Maxima **P-17** von 476 nm und **P-18** von 486 nm. Die Emissionsmaxima für **P-17** sind bei 611 nm und für **P-18** bei 591 nm.

Der Stokes Shift beträgt 135 nm bei Polymer **P-17** und 105 nm für Polymer **P-18**. Die Daten aus der Photolumineszenz sind in Tab. 3.4.7.1.b zusammengefasst.

Tab. 3.4.7.1.b Photolumineszenz Daten der Polymere **P-17** und **P-18** in Lösung und als Film

PL - Spektrum, λ in nm in Lösung (Toluen) ^a und Film (aus Chlorbenzen) ^b					
Polymer (R)	$\lambda_{\max,ex.}$	$\lambda_{\max,em.}$	Stokes shift	ϕ_f (%)	$E_g^{opt.}$ in (eV) ^c
P-17 ^a (-C(CH ₃) ₃)	458,0	539,5	81,5	52	2,46
P-17 ^b (-C(CH ₃) ₃)	476,0	611,0	135	2	2,24
P-18 ^a (-OEtHex)	462,5	538,5	76	58	2,46
P-18 ^b (-OEtHex)	486,0	591,0	105	<1	2,24

^a Photolumineszenzdaten in Lösung.

^b Photolumineszenzdaten als Film.

^c $E_g^{opt.} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt in Lösung und als Film.

3.4.7.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

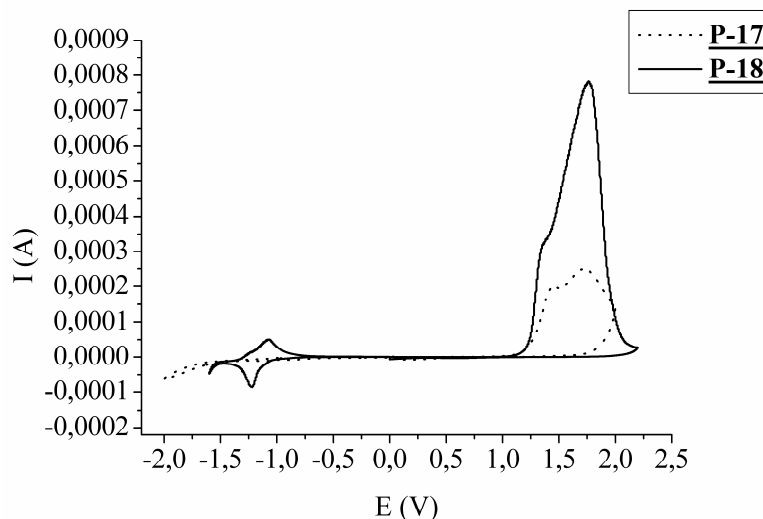


Abb. 3.4.7.2.a CV - Kurven der Polymere **P-17** und **P-18** gemessen als Film (in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften der Polymere **P-17** und **P-18** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen wie in Kap. 3.4.1.2 durchgeführt und analysiert.

Im Gegensatz zu **P-18** ist die elektrochemische Reduktion (n-doping) von **P-17** ist nur schwierig und nicht eindeutig bestimmbar. Das Polymer **P-18** einen maximalen Reduktionspeak bei -1,21 V vs. Ag⁺/Ag. Die Graphen der CV - Messung sind in Abb. 3.4.7.2.a abgebildet. Die Oxidation der Polymere beginnt im Bereich von +1,20 V für **P-17** und +1,22 V für **P-18** und sie haben maximale Oxidationspotentiale bei +1,40 V vs. Ag⁺/Ag für **P-17** und +1,45 V vs. Ag⁺/Ag für **P-18**. Beide Polymere besitzen vielmehr Donoreigenschaften, die auf den Strukturbaustein des N-(Phenyl)carbazols zurückführbar sind.

Tab. 3.4.7.2.a Elektrochemische Potentiale, Energielage und Bandlücke (**P-17** und **P-18**)

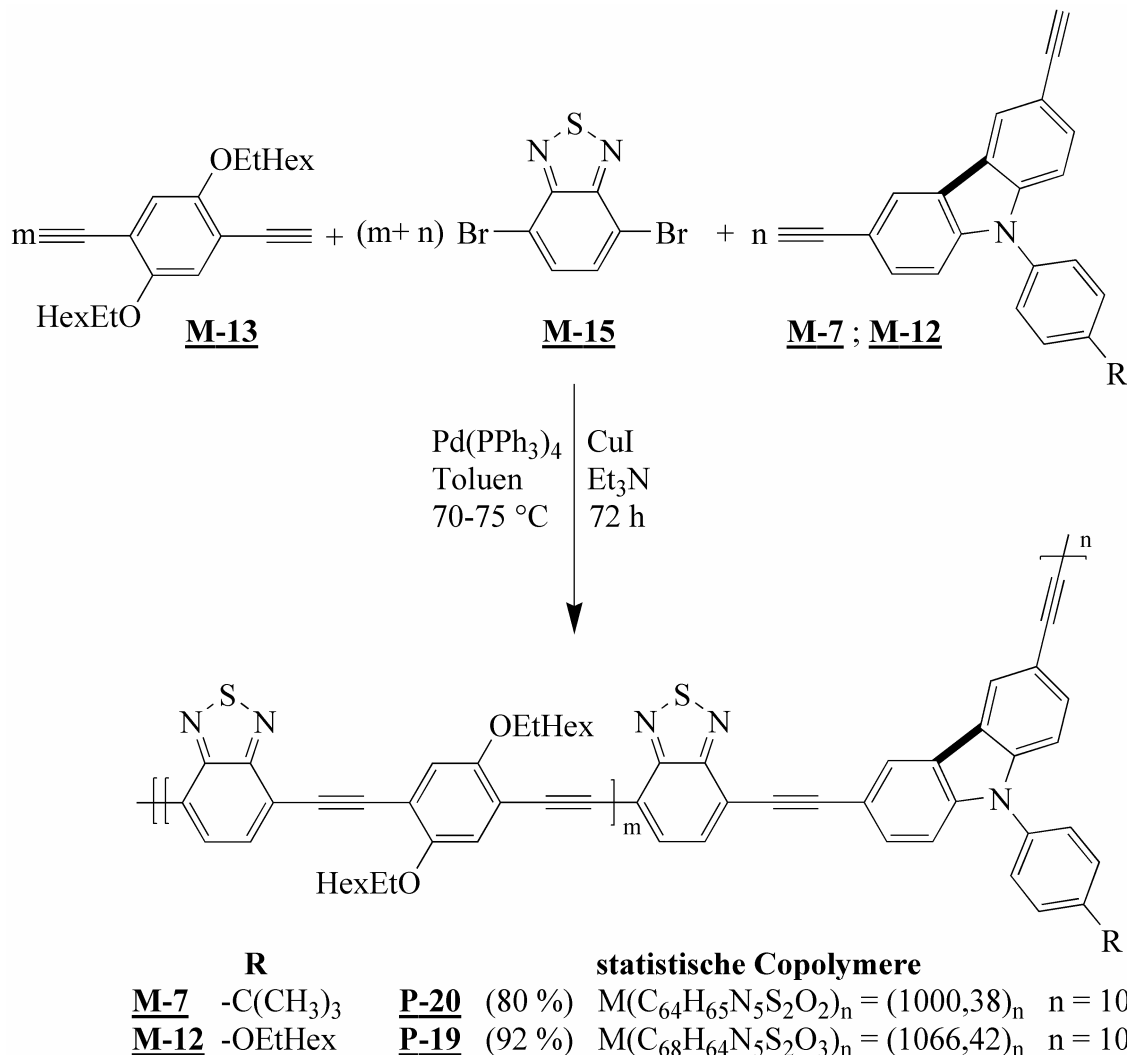
Polymer	Ox. Potential		Red. Potential		Energielage ^b		Bandlücke	
	E _{Ox} ^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E _{Onset}	E _{Red} ^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E _{Onset}	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g ^{CV} (eV)	E _g ^{Opt.} (eV)
P-17	1,45	1,20	-	-	-5,48	-	-	2,24
P-18	1,40	1,22	-1,21	-1,16	-5,50	-3,12	2,38	2,24

^a Oxidationspotential und Reduktionspotential bestimmt durch Cyclovoltametrie.

^b Kalkuliert zu den Unterschieden der Reduktions- und Oxidationslagen im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum.

3.4.8 Darstellung von statistischen PAEs mit N-(Ph)CA versus TPA mit p-Ph und BTD Strukturgliedern

Unter *Sonogashira* - Polykondensationsbedingungen erfolgte die Synthese der π -konjugierten statistischen Polymere **P-19** und **P-20** (s. Schema 3.4.8).



Schema 3.4.8 Darstellung der π -konjugierten statistischen Akzeptor - Donor - Copolymere **P-19** und **P-20**

Durch den Einbau der para - Dialkoxyphenylene sollte einerseits die Löslichkeit der neuen statistischen Copolymere verbessert und andererseits der Abstand zwischen dem Polymerrückgrat vergrößert werden, um zu starke Donor- Akzeptorwechselwirkungen zu steuern.

Nach Abtrennung der Ammoniumsalze durch Filtration wurde die Lösung in den zehnfachen Überschuss an destilliertem Methanol getropft und die orangefarbenen Rohpolymere isoliert. Die Polymere können in Tetrahydrofuran oder Chloroform aufgenommen und durch mehrmaliges

Umfällen in Methanol gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 80 - 92 % an Produkt, das in Chlorkohlenwasserstoffen oder THF löslich ist. Das anfänglich vollständig lösliche Rohpolymer **P-20** verlor durch seine Aufarbeitung nahezu vollends seine Löslichkeit aufgrund zu starker Wechselwirkungen im Festkörper. Die Unlöslichkeit kann ebenso auf zu hochmolekulare Anteile beruhen, die nicht mehr löslich sind, nachdem sie aus der Lösung ausgefällt werden. Mit der Einführung verzweigter Alkoxyspacergruppen ist meist eine Verbesserung der Löslichkeit induzierbar.

Deshalb wurde für das statistische Copolymer **P-19** eine Ethylhexylseitengruppe in die N-(Phenyl)carbazoleinheit eingeführt, um eine verbesserte Löslichkeit zu erreichen. Nach Aufarbeitung sind 70 % von **P-19** in Chlorkohlenwasserstoffen und THF löslich. Zur Verbesserung der Löslichkeit könnte eine noch verzweigtere oder sterisch anspruchsvollere para - Dialkoxyphenyleneinheit für die Polykondensation eingesetzt werden.

Für **P-19** wurden Molmassen $M_n = 11000$ g/mol und $M_w = 65000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 10$ bestimmt.

Für Copolymer **P-20** sind Molmassen $M_n = 10000$ g/mol und $M_w = 36000$ g/mol mit einer Wiederholungseinheit von $n = 10$ in Tetrahydrofuran mit Polystyrol als Standard ermittelt worden. Die Strukturen der π -konjugierten Polymere wurden durch IR-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Tab. 3.4.8.a) charakterisiert. In Tab. 3.4.8.a sind die berechneten den gefundenen C, H, N, S - Werten gegenübergestellt.

Tab. 3.4.8.a Elementaranalysenwerte der Polymere **P-19** und **P-20**

Polymer (R)	Elementaranalyse, in %				
	gefunden (berechnet)				
	C	H	N	S	Br
P-19 (-OEtHex)	74,31 (76,80)	6,08 (6,07)	6,12 (6,59)	5,15 (6,03)	1,44
P-19 (-OEtHex) ^a	71,90 (76,80)	5,25 (6,07)	5,98 (6,59)	5,35 (6,03)	2,73
P-20 (-C(CH ₃) ₃)	71,77 (76,84)	5,99 (6,55)	5,87 (7,00)	5,01 (6,41)	3,40

^a unlöslicher Anteil

Die Thermogravimetrie - Messungen ergaben Massenverluste von 1 - 1,5 % bis 300 °C. Mittels DSC - Messungen wurden zwischen 20 und 300 °C keine Glaspunkte oder sonstige Umwandlungspunkte detektiert.

Im IR - Spektrum treten die aromatischen C=C Schwingungen und die C-H Schwingungen der -CH₃ bzw. -CH₂ Gruppen sowie die C≡C Schwingungen im Bereich um 2200 cm⁻¹ auf.

3.4.8.1 Analyse der optischen Eigenschaften

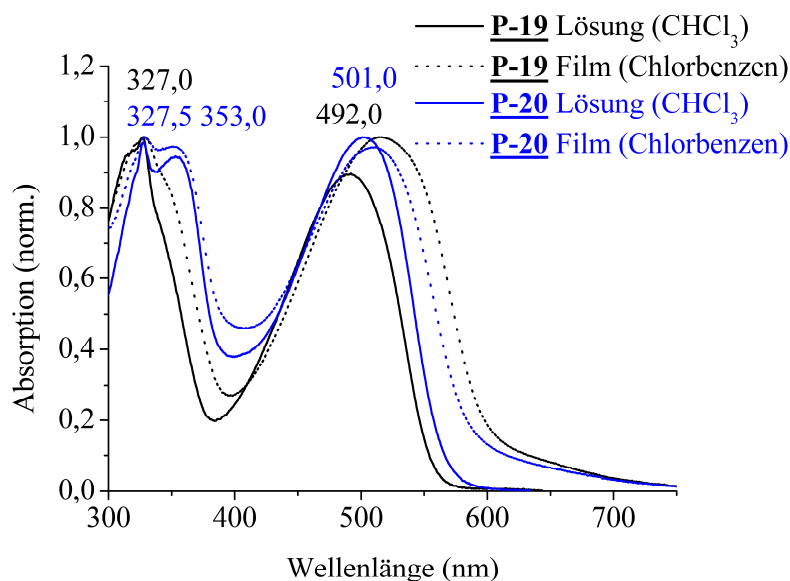


Abb. 3.4.8.1.a Absorptionsspektren der Polymere **P-19** und **P-20** in Lösung und als Film

Die Analyse der optischen Eigenschaften der Polymere **P-19** und **P-20** mittels UV/VIS - Spektroskopie wurden in Lösung und als Film durchgeführt (s. Abb.3.4.8.1.a).

Das Polymer **P-19** besitzt in Lösung (0,312 mg in 25 ml Chloroform) ein kurzwelliges sowie ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max,abs}} = 327,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 73000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\text{max,abs}} = 492,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 65500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Für Polymer **P-20** wurden in Lösung (0,407 mg in 25 ml Chloroform) zwei kurzwellige und ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max,abs}} = 327,5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 55500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max,abs}} = 353,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 53500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\text{max,abs}} = 501,0 \text{ nm}$ ($\epsilon = 56500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) bestimmt.

Die Absorptionsbanden sind aufgrund der 3,6-Verknüpfung der N-(Phenyl)carbazoleinheit versus 4,4'-Verknüpfung der Triphenylamineinheit, beide mit Winkeln um 120° (vgl. Kap. 3.1.2 und 3.1.5), und der daraus sich ergebenden höheren Flexibilität der Polymere in Lösung breit. Die Absorptionsspektren als Film besitzen die langwelligsten Absorptionsmaxima bei 517 nm für **P-19** und bei 508 nm für **P-20**. Diese sind somit um etwa 15 und 7 nm im Vergleich zur Lösung bathochrom verschoben. In Tab. 3.4.8.1.a sind die Ergebnisse der UV/VIS Absorption in Lösung und Film zusammengefasst.

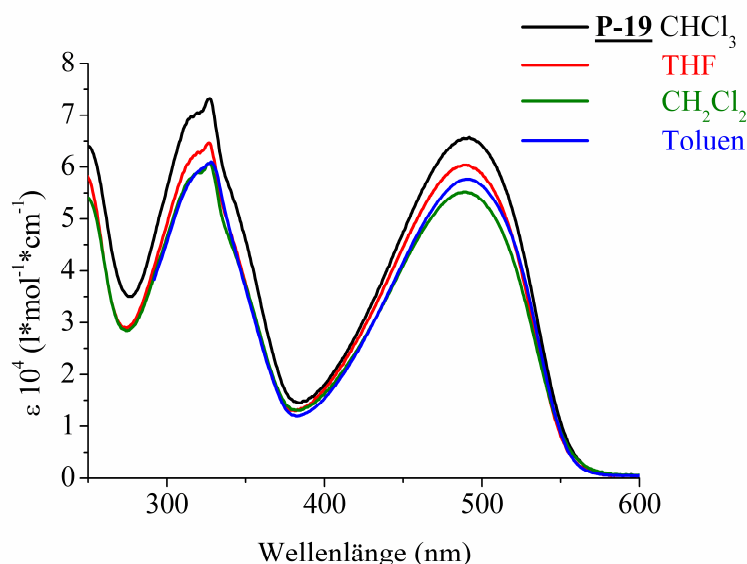
Tab. 3.4.8.1.a UV/VIS Daten der Polymere **P-19** und **P-20** in Lösung und als Film

UV/VIS - Spektrum, λ_{max} in nm (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^a					$E_{\text{g}}^{\text{opt.}}$ in (eV) ^b	
in Lösung (Chloroform) und Film (aus Chlorbenzen)						
Polymer (R)	CHCl_3	$\lambda_{0,1\text{max}}$	Film ^c	$\lambda_{0,1\text{max}}$	CHCl_3	Film
P-19 (-OEtHex)	492,0 (65000)	554,0	517,0	632,0	2,24	1,96
P-20 (-C(CH ₃) ₃)	501,0 (56500)	566,0	508,0	615,0	2,19	2,02

^a Der molekulare Extinktionskoeffizient wurde auf eine Wiederholungseinheit des Polymers bezogen.

^b $E_{\text{g}}^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0,1\text{max}}$ bestimmt in Lösung und als Film.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften wurde ebenso in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sowie von Lösungsmittel / Nichtlöser Gemischen untersucht. Dabei wurde eine geringe Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten unter Verwendung unterschiedlich polarer Lösungsmittel festgestellt (s. Abb. 3.4.8.1.b).

**Abb. 3.4.8.1.b** Absorptionsspektrum des Polymers **P-19** in verschiedenen Lösungsmitteln

In einer Versuchsreihe mit THF als Lösungsmittel wird das langwelligste Maximum von Polymer **P-19** unter Zugabe eines Nichtlösungsmittels wie Methanol um 6,0 nm rot verschoben. Die Lage des Absorptionsmaximums von Polymer **P-20** wird ebenfalls um 14,5 nm bathochrom verschoben (s. Abb. 3.4.8.1.c). Durch Zugabe des Nichtlösungsmittels Cyclohexan ist für beide Polymere praktisch keine merkliche Rotverschiebung feststellbar.

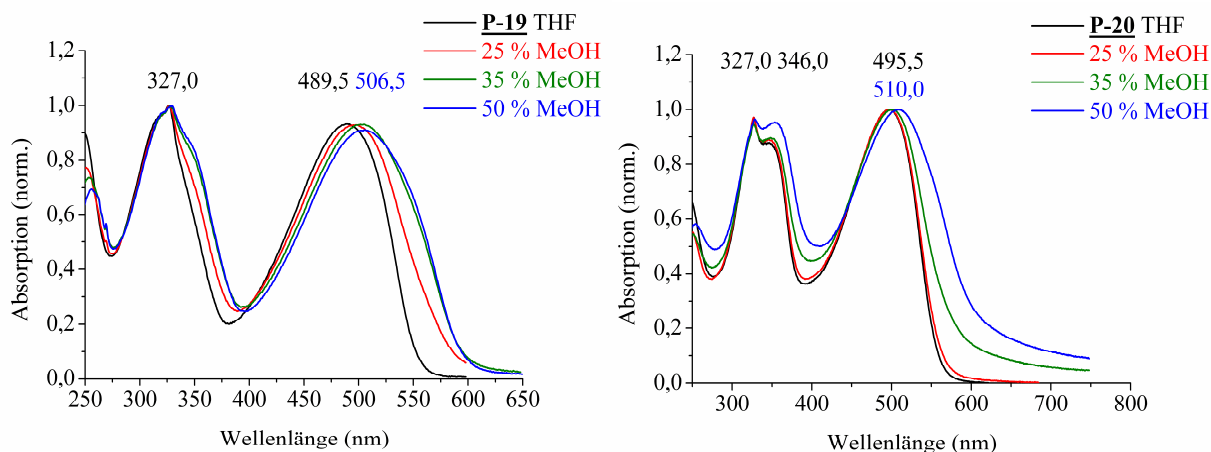


Abb. 3.4.8.1.c Absorptionsspektren der Polymere **P-19** und **P-20** in Tetrahydrofuran unter Zugabe von 25, 35 und 50 % Methanol

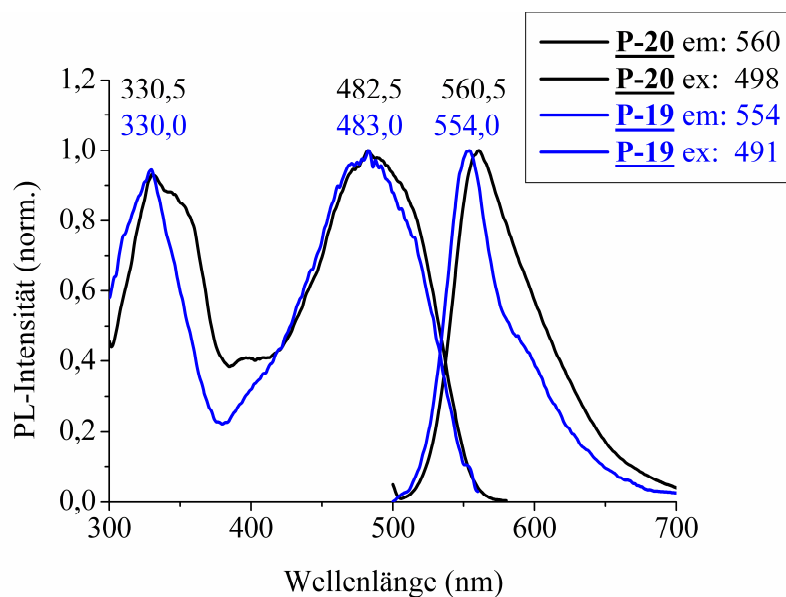


Abb. 3.4.8.1.c Photolumineszenzspektren der Polymere **P-19** und **P-20** in Lösung (Toluen)

Die Photolumineszenzspektren weisen für beide Polymere PL - Emissionsmaxima von 483,0 nm für **P-19** und 482,5 nm für **P-20** in Lösung auf (s. Abb. 3.4.8.1.c). Der beobachtbare Stokes Shift beträgt in Lösung etwa 71 - 78 nm. Die Daten aus der Photolumineszenz sind in Tab. 3.4.8.1.b zusammengefasst.

Tab. 3.4.8.1.b Photolumineszenz Daten der Polymere **P-19** und **P-20** in Lösung und als Film

PL - Spektrum, λ in nm					
in Lösung (Toluen) ^a und Film (aus Chlorbenzen) ^b					
Polymer (R)	$\lambda_{\text{max,ex.}}$	$\lambda_{\text{max,em.}}$	Stokes shift	ϕ_{f} (%)	$E_{\text{g}}^{\text{opt.}}$ in (eV) ^c
P-19 ^a (-OEtHex)	483,0	554,0	71	79	2,33
P-19 ^b (-OEtHex)	526,0	602,0	76	<2	2,18
P-20 ^a (-C(CH ₃) ₃)	482,5	560,5	78	68	2,31
P-20 ^b (-C(CH ₃) ₃)	542,0	595,0	53	<2	2,16

^a Photolumineszenzdaten in Lösung.^b Photolumineszenzdaten als Film.^c $E_{\text{g}}^{\text{opt.}} = hc / \lambda_{0-0}$ bestimmt in Lösung und als Film.

3.4.8.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften der Polymere **P-17** und **P-18** wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an den Polymeren wie in Kap. 3.4.2.2 durchgeführt und analysiert.

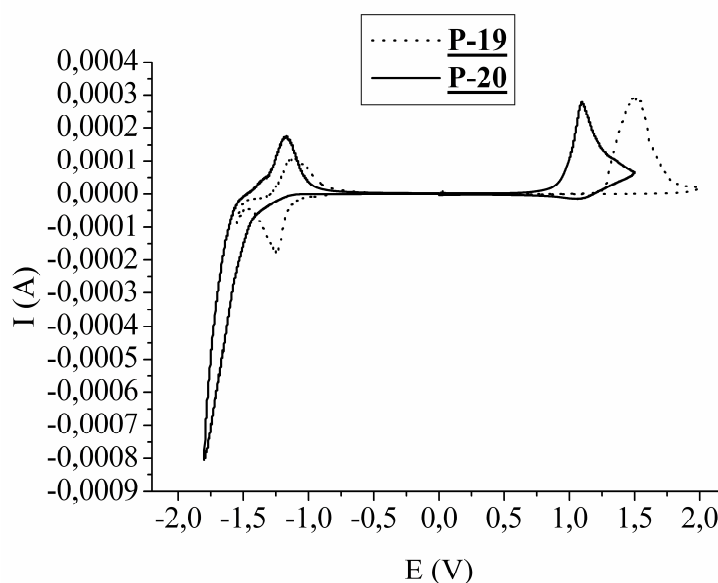


Abb.3.4.8.2.a CV - Kurven der Polymere **P-19** und **P-20** gemessen als Film (0,1 M Et₄NBF₄ in Acetonitril bei 25 °C mit Ag/AgCl als Referenzelektrode)

Die elektrochemische Reduktion (n-doping) von **P-20** ist nur schwierig und nicht eindeutig bestimmbar. Im Gegensatz zu **P-19** das einen maximalen Reduktionspeak bei -1,24 V vs. Ag⁺/Ag besitzt. Die Graphen der CV - Messungen sind in Abb. 3.4.8.2.a abgebildet. Die Oxidation der Polymere beginnt im Bereich von +1,28 V vs. Ag⁺/Ag für **P-19** und +1,22 V vs. Ag⁺/Ag für **P-20**. Die Polymere haben maximale Oxidationspotentiale bei +1,49 V vs. Ag⁺/Ag für **P-19** und +1,28 V vs. Ag⁺/Ag für **P-20**. Beide Polymere besitzen vielmehr Donoreigenschaften, die auf die Strukturbausteine des N-(Phenyl)carbazols und des Triphenylamins zurückführbar sind. Die Bandgap - Energie, direkt bestimmt aus den CV - Kurven steht in guter Übereinstimmung mit der optischen Bandgap - Energie bestimmt als Film, wobei die elektrochemische Bandlücke etwas größer ist als die optische. Das Onset und das Peakmaximum Potential, die elektrochemische Bandgap - Energie (band gap energy), die HOMO und LUMO Energielagen sind in Tab. 3.4.8.2.a aufgelistet.

Tab 3.4.8.2.a Elektrochemische Potentiale, Energielage und Bandlücke von **P-19** und **P-20**

Polymer	Ox. Potential		Red. Potential		Energielage ^b		Bandlücke	
	E _{Ox} ^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E _{Onset}	E _{Red} ^a (V vs Ag/Ag ⁺)	E _{Onset}	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g ^{CV} (eV)	E _g ^{Opt.} (eV)
P-19	1,49	1,28	-1,24	-1,13	-5,56	-3,15	2,41	2,24
P-20	1,28	1,22	-	-	-5,50	-	-	2,24

^a Oxidationspotential und Reduktionspotential bestimmt durch Cyclovoltametrie.

^b Kalkuliert zu den Unterschieden der Reduktions- und Oxidationslagen im Vergleich zu den absoluten Energielagen des Ferrocen/Ferroceniums mit 4,8 eV im Vakuum.

3.5 PAEs in Polymersolarzellen

3.5.1 Photoleitfähigkeit

Die Photoleitfähigkeit ist die relative Leitfähigkeit gegenüber der Dunkelleitfähigkeit und definiert als Photonenstrom pro Strahlenfluss und Feldstärke. Wenn der Strahlenfluss und die Feldstärke konstant gehalten werden, liefert der Photostrom ein Maß für die Photoleitfähigkeit eines Systems ^[206]. Es wird angenommen, dass die Photoleitfähigkeit durch lichtinduzierte Disproportionierung von Polymersegmenten zu Radikationenpaaren erreichbar ist. Diese Radikationenpaare trennen sich im elektrischen Feld und werden durch „Hopping“ Prozesse transportiert. ^[207] Durch Bestimmung der Photoleitfähigkeit ist eine Vorauswahl von Polymersystemen möglich, die zum Bau organischer Solarzellen verwendbar sind, da die Ladungstrennung in Systemen mit unterschiedlichen elektrochemischen Potential (Fermi-Potential in Festkörpern) eine der wesentlichen Voraussetzungen ist, um unter Belichtung beispielsweise solarer Einstrahlung Lichtenergie direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Entscheidend sind in jedem Fall die optische Anregung des Polymerfilms und die Trennung des Elektronen - Loch - Paares bzw. Exicitonen im elektrischen Feld einer Raumladungszone.

Die Untersuchung der Photoleitfähigkeit erfolgte an Oberflächenzellen mit Spaltbreiten von 0,2 mm. Die Elektroden wurden durch Aufdampfen von Aluminium auf eine Quarzunterlage aufgebracht. Auf diesem Träger wurde die Lösung von etwa 20 mg Polymer in 1 ml Chlorbenzol aufgetragen. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und anschließender Temperung im Vakuum erfolgte die Messung. Dabei wurde ein selbstregistrierendes Photoleitfähigkeitsspektrometer ^[208] eingesetzt. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Höchstdrucklampe *XBO-150*. Die Intensität der anregenden Strahlung blieb bei der Registrierung konstant 20 μ W. An der Spaltzelle lag eine Spannung von 400 V oder 20 V an. Die Belichtung erfolgte durch den Quarzträger, so dass die gemessene Oberfläche durch die restliche Polymerschicht von der Atmosphäre abgeschirmt war.

In Tab. 3.5.1 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Photoleitfähigkeit zusammengefasst. Für die Polymere **P-10** und **P-20** war der Photostrom I_{ph} bei einer Spannung $U = 400$ V so groß, dass die Spannung auf 20 V reduziert wurde, um im Messbereich für den Photostrom zu bleiben. Für ausgewählte Polymere mit der besten Photoleitfähigkeit sind die Photoleitfähigkeitskurven in Abb. 3.5.1 dargestellt.

Tab. 3.5.1 Photostrom (I_{ph}) der Photoleitfähigkeitsspektren an Oberflächenzellen mit Spaltbreiten von 0,2 mm, Lichtintensität 20 W, Spannung $U = 400$ oder 20 V, bei der maximalen Wellenlänge bzw. der maximalen Wellenzahl

Polymer	I_{ph} (A)	λ_{max} (nm)	ν_{max} (cm^{-1})	U (V)
<u>P-1</u>	$4,37 \times 10^{-12}$	362	27600	400
<u>P-3</u>	$2,34 \times 10^{-11}$	427	23400	400
<u>P-4</u>	$8,91 \times 10^{-11}$	370	27000	400
<u>P-7</u>	$1,70 \times 10^{-12}$	543	18400	400
<u>P-8</u>	$6,46 \times 10^{-12}$	463	21600	400
<u>P-9</u>	$6,46 \times 10^{-13}$	463	21600	400

Polymer	I_{ph} (A)	λ_{max} (nm)	ν_{max} (cm^{-1})	U (V)
<u>P-10</u>	$1,32 \times 10^{-11}$	500	20000	20
<u>P-12</u>	$2,51 \times 10^{-11}$	500	20000	400
<u>P-15</u>	$4,68 \times 10^{-12}$	588	17000	400
<u>P-17</u>	$1,62 \times 10^{-10}$	521	19200	400
<u>P-18</u>	$1,55 \times 10^{-11}$	463	21600	400
<u>P-19</u>	$7,24 \times 10^{-11}$	515	19400	400
<u>P-20</u>	$1,48 \times 10^{-12}$	500	20000	20

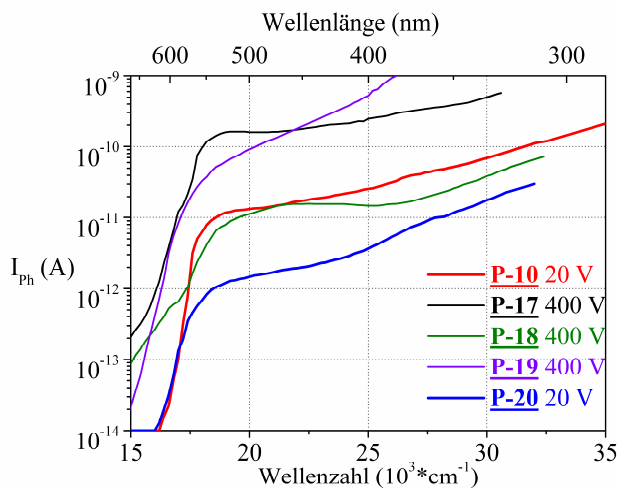
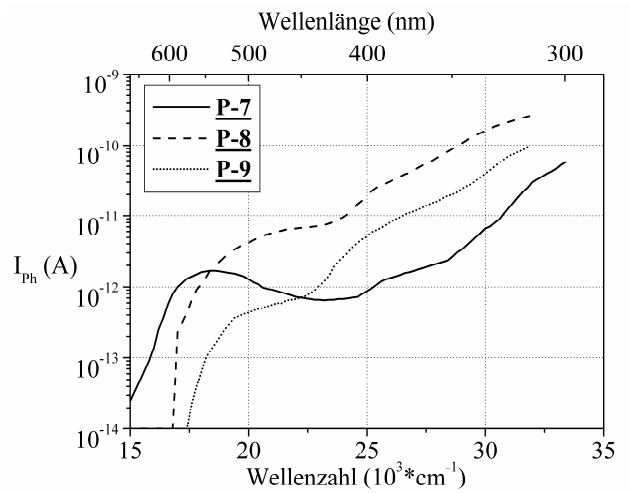
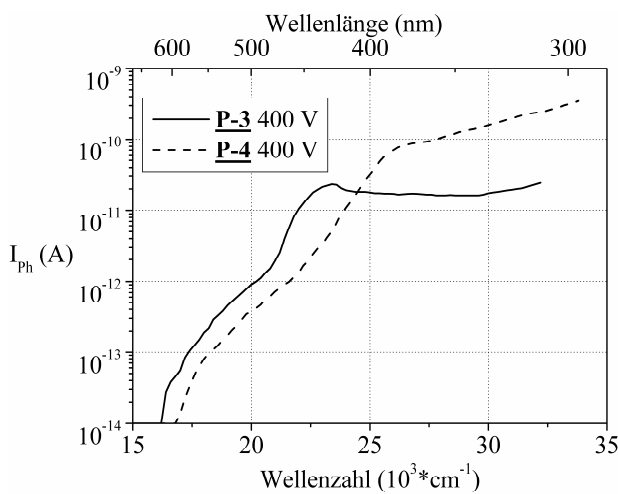


Abb. 3.5.1 Photoleitfähigkeitsspektren der Polymere (an Oberflächenzellen mit Spaltbreiten von 0,2 mm, Lichtintensität 20 W, Spannung $U = 400$ oder 20 V)

Wie aus Abb. 3.5.1 ersichtlich, weisen die Polymere **P-10** und **P-20** mit TPA - Strukturgliedern einen großen Strom bei einer Spannung von 20 V auf, wohingegen die Polymere mit N-(Ph)CA - Strukturgliedern ebenfalls gute Stromwerte lieferten, jedoch bei einer Spannung von 400 V. Durch die unterschiedlichen Absorptionsmaxima, die bei TPA enthaltenen Strukturgliedern der Polymere **P-10** und **P-20** sich im Bereich des Maximums des Sonnenspektrums bei etwa 500 nm befinden, stehen mehr Photonen zur Energieumwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie zur Verfügung. Bei N-(Ph)CA - Strukturgliedern liegt das Maximum hingegen um einige Nanometer hypsochrom verschoben, wodurch weniger Photonen für die Energieumwandlung zur Verfügung stehen. Dies ist allerdings nur eine Bedingung, die erfüllt sein muss um mögliche Anwendungsgebiete dieser Materialien zu erschließen. Eine mögliche Anwendung in Polymersolarzellen sollte für diese Polymere erschließbar sein. Dabei besitzt die Morphologie der Materialien einen entscheidenden Anteil, in Hinsicht auf eine kostengünstige Herstellung, einfachere Verarbeitung (durch Drucktechniken), Filmbildung und Flexibilität. Ebenso beeinflusst die Morphologie die elektronischen Eigenschaften, die durch Strukturmodifikationen gezielt veränderbar sind. Letzteres wurde durch einfache Versteifung des Polymerrückgrates, durch eine Veränderung der TPA zu N-(Ph)CA - Strukturgliedern beeinflusst. Der elektronenreiche Charakter wird verändert und somit die lochleitenden Eigenschaften dieser Materialien. Die Morphologie des photoaktiven Films spielt eine entscheidende Rolle bei der Ladungsseparation, da diese nur an der Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptormaterial stattfinden kann. Die Morphologie besitzt des Weiteren einen entscheidenden Einfluss im Bezug auf die Ladungsträgermobilität und somit auf die Effizienz einer Polymersolarzelle.

3.5.2 Testung von PAEs in Polymersolarzellen

Wie im allgemeinen Teil beschrieben, steht die Entwicklung neuer organischer Materialien für polymere Solarzellen seit etwa 10 Jahren im Mittelpunkt unserer Forschung und gehört aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit an fossilen Energieträgern (Erdöl, Erdgas, Kohle) zu den zukunftssträchtigen und viel versprechenden Technologien zur Energieerzeugung.

Für die Produktion von polymeren Solarzellen sind gut lösliche, filmbildende halbleitende Polymere vielversprechend, da preisgünstigere Beschichtungsmethoden wie Drucken, Gießen vor allem Rolle-zu-Rolle - Prozesse großflächige Beschichtungen in kürzester Zeit anwendbar machen.

Für eine funktionierende Solarzelle sind Elektronendonator- bzw. Akzeptormaterialien notwendig, die einen effizienten Ladungstransfer aufweisen. Die bekannten π -konjugierten

Polymere sind Elektronendonormaterialien wie P3HT, bei denen durch Lichteinwirkung Elektronen vom π -HOMO des Polymers in das π^* -LUMO angeregt werden. PCBM wird meist als Elektronenakzeptor eingesetzt.

Die in den vorhergehenden Kapiteln dargestellten π -konjugierten Polymere enthalten eine Kombination von Donor- und Akzeptoreinheiten, in denen die Akzeptoreinheit die Absorption dieser Materialien in den Bereich um 500 nm bathochrom im Vergleich zu reinen Donormaterialien verschiebt. Die Donoreinheiten dieser Polymere sind größtenteils für den Ladungstransport zuständig.

Das Spektrum der Sonne besitzt seine höchste Strahlungsintensität vor allem um 500 nm im sichtbaren Bereich. Somit kann hier die größtmögliche Anzahl an Photonen absorbiert werden, die für eine effektive Ladungstrennung notwendig sind.

Für die Ladungsseparation ist die Grenzschicht bisher zwischen dem Akzeptor- und dem Donormaterial in einer Bulk Heterojunction Solarzelle am größten, in der ein gegenseitig durchdringendes Netzwerk der aktiven Donor- Akzeptorphasen vorliegt.

Des Weiteren hat die Morphologie einen Einfluss auf die Ladungsträgermobilität, die wiederum einen entscheidenden Anteil an der Effizienz einer Solarzelle besitzt.

Für den Bau von Solarzellen sind somit Elektronendonor- bzw. -akzeptormaterialien notwendig, die sehr hohe Extinktionskoeffizienten und einen effektiven Ladungstransfer aufweisen. Durch die Verwendung von TPA und CA, die ausgezeichnete Donoreigenschaften mit sehr guten Ladungsträgermobilitäten kombinieren, welche einen sehr schnellen Abtransport der Elektronen aus der Bulk Heterojunction Grenzschicht gewährleisten und zudem die Absorption im Maximum der Energieeinstrahlung der Sonne liegen, ist eine Voraussetzung für gut funktionierende Solarzellen erfüllt. Die ausgewählten Polymere **P-10**, **P-18**, **P-19** und **P-20** besitzen hohe Extinktionskoeffizienten und die besten Photoleitfähigkeiten der neu dargestellten Polymere.

In einer Solarzelle sind energetische Abstände von mind. 0,3 eV vom angeregten HOMO-Niveau des Donorpolymers zum unbesetzten tieferliegenden HOMO-Niveau des Akzeptors notwendig, um einen Elektronentransfer zu gewährleisten. Um die Lagen der Molekülorbitalniveaus zu erhalten, wurden durch elektrochemische und optische Untersuchungen die Bandlücke und die Energieniveaus bestimmt.

Abb. 3.5.2 gibt die Energielagen bestimmt aus den CV - Messungen (gemessen in Form eines Films) und der HOMO und LUMO Energielagen der ausgewählten Polymere wieder.

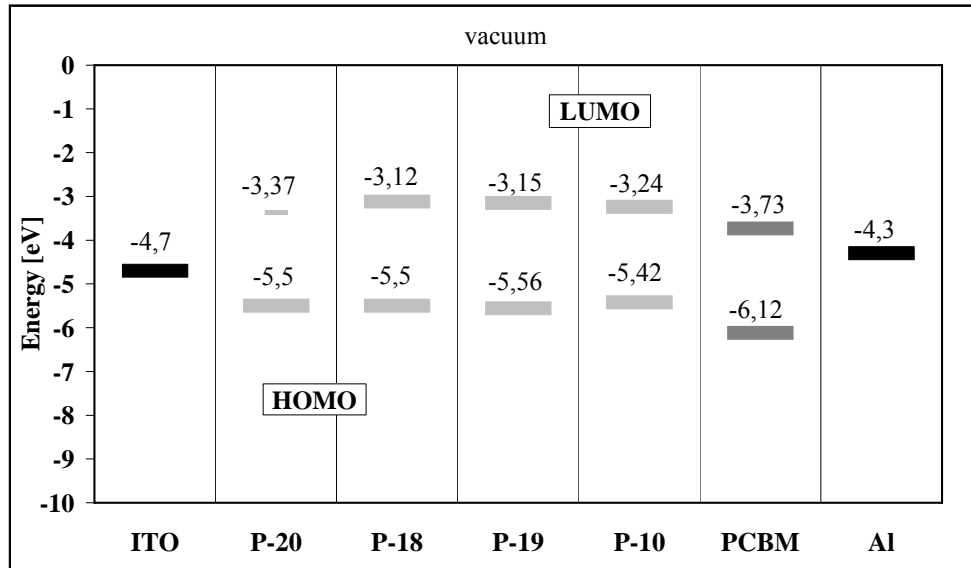


Abb. 3.5.2 Lagen der Energieniveaus der untersuchten Polymere schematisch gegenüber der ITO (Kathode) und der Al (Anode)

Für den Aufbau der Polymersolarzellen wurde folgende Anordnung einer Bulk Heterojunction Zelle gewählt: PET/ITO-Folie, PEDOT:PSS/Polymer:PCBM/Al. Es wurde mit simuliertem Sonnenlicht (unter AM 1,5) mit einer Lichtintensität von $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ Licht auf die Zelle (25 mm^2) eingestrahlt. Die Charakterisierung erfolgte durch die Berechnung der üblichen Kenngrößen einer Solarzelle (s. Kap. 2.2).

Die Zellen wurden nicht optimiert in Hinsicht der Konzentration, PCBM/Polymer Verhältnis, Schleuderbedingungen, Auftragung der photoaktiven Schicht und Tempern.

In Tab. 3.5.2 sind die Kenngrößen zusammengefasst und Abb. 3.5.2 ist die Strom-Spannungskennlinie von Polymer **P-10**/PCBM 1/4 abgebildet.

Tab. 3.5.2 Kenngrößen der Solarzellen (PET/ITO-Folie, Baytron, Polymer:PCBM 1:4 aus Chlorbenzen)

Solarzellen	I_{SC} (mA/cm^2)	λ_{\max} (nm)	v_{\max} (cm^{-1})	E_g^{opt} (eV)	V_{oc} (mV)	FF	$\eta_{AM1,5}$ (%)
P-10 /PCBM	5,22	505	19800	2,13	891	0,40	1,85
P-18 /PCBM	2,02	476	21000	2,19	667	0,29	0,39
P-19 /PCBM	0,81	517	19400	2,06	643	0,30	0,16
P-20 /PCBM	2,59	510	15600	2,13	659	0,33	0,57

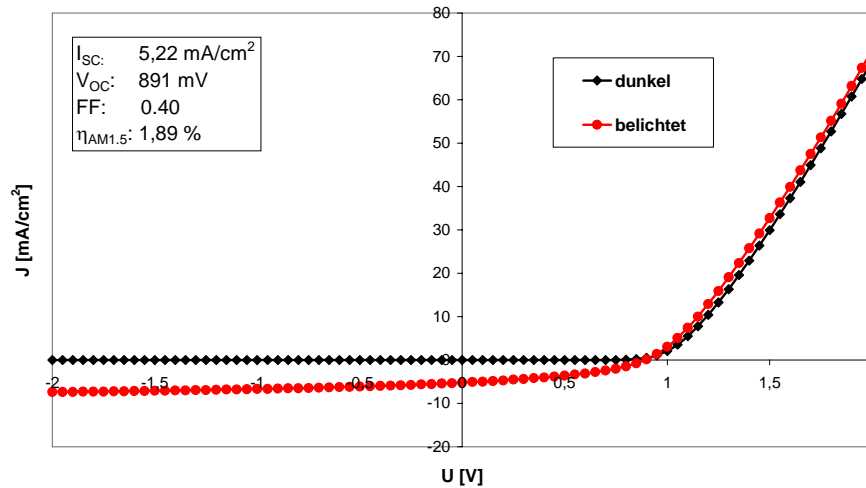


Abb. 3.5.2 Strom- Spannungskennlinie von Polymer **P-10**/PCBM 1/4

Die Effizienz der Energieumwandlung bzw. der Zellwirkungsgrad η_e , der sich aus dem Quotienten der abgegebenen elektrischen Energie zur eingestrahlenen Energie berechnet, dient dazu, eine Solarzelle zu charakterisieren. In dieser Messreihe ist die hohe Leerlaufspannung von über 850 mV bei der Zelle **P-10**/PCBM 1/4 bemerkenswert, was aber erwartungsgemäß auf ein sehr niedrig liegende HOMO (-5,42 eV) zurückführbar ist. Im Vergleich dazu besitzt P3HT ein HOMO von -5,2 eV und eine Leerlaufspannung von 650 mV. Durch andere Mischverhältnisse beispielsweise im Verhältnis 1/3, 1/2 oder 1/1 könnte eine Optimierung der Effizienz dieser Solarzelle möglich sein, so wie es geschaff wurde, P3HT/PCBM im Laufe von 10 Jahren von anfangs 1 % auf 3 % zu bringen.

Wie gut aus den Werten in Tab. 3.5.1 ersichtlich, spielt die Morphologie eine entscheidende Rolle. Das Polymer **P-10** besitzt eine alternierende Donor- Akzeptorstruktur, die möglicherweise eine Selbstorganisation im Festkörper aufweist. Hierzu stehen noch weitere Untersuchungen aus. Im Unterschied zum Polymer **P-20** das ebenfalls die gleichen Strukturglieder aufweist, wird die Donor- Akzeptoranordnung durch den Einbau von Dialkoxystrukturgliedern verändert, dies bewirkt eine Verminderung der Effizienz dieser Solarzelle. Vergleicht man weiter die Strukturmerkmale des Polymer **P-10** mit **P-18** stellt man fest, dass eine Planarisierung der Triphenylamin- zu N-(Phenyl)carbazolstrukturgliedern in Kombination mit 2,1,3-Benzothiadiazol ebenfalls mit der Abnahme der Effizienz der Solarzelle einhergeht. Das statistische Polymer **P-19** zeigt ebenso schlechtere Effizienzen in einer Solarzelle. Dies könnte mit der Abwesenheit einer Selbstanordnung einher gehen, wie auch der Vergleich von **P-20** mit **P-10** vermuten lässt. Diese neuen Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die Morphologie auch hier einen entscheidenden Einfluss im Hinblick auf eine Selbstorganisation im Festkörper besitzt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Schmelzpunkte: Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an der Schmelzpunktapparatur *Melting Point B-540* der Firma *Büchi*.

UV/Vis Spektroskopie: Die Messung der UV/Vis Spektren erfolgte am Spektrometer *Lambda 19* der Firma *Perkin-Elmer*. Die Wellenlängen der Maxima sind in nm, die molaren Absorptionskoeffizienten ε sind in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Toluol, *n*-Hexan, Cyclohexan und Methanol (HPLC-Reinheit, *Baker*) verwendet. Die Messung der UV/Vis Spektren von Polymeren bezieht sich ε auf die Wiederholungseinheit des Polymers.

Die Messung der Absorption von Filmen wurde an einem Spektrometer *Lambda 16* der Firma *Perkin-Elmer* durchgeführt. Die Filme besitzen eine Schichtdicke von 100 bis 150 nm und wurden aus einer Lösung von 20 mg/ml in Chlorbenzen durch Spin - Coating hergestellt.

Dampfdruckosmometrie (VPO): Die Messungen erfolgten in Chloroform oder Toluol in einem Osmometer der Firma *Knauer*. Als Standard diente Benzil.

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die GPC - Messungen erfolgten mit einer Gerätekombination der Firma *Jasco*. Dabei handelt es sich um eine Pumpe 980, einen UV-Detektor 975 (254 nm), ein IR - Refraktometer 930 und drei Säulen, deren stationäre Phasen unterschiedliche Porengrößen bieten (*PSS Mainz* - 10^3 \AA / 10^4 \AA / 10^6 \AA). Es wurde mit Tetrahydrofuran oder Chloroform als mobile Phase und Polystyrol als Standard bei einer Flussrate von 1 ml/min gearbeitet.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an den Spektrometern *AC 250* und *DRX 400* der Firma *Bruker* (^1H -NMR 250 MHz bzw. 400 MHz, ^{13}C -NMR 62,9 MHz bzw. 100 MHz). Die Signale der Spektren werden folgendermaßen angegeben: Wert der chemischen Verschiebung (Integral, Multiplizität, gegebenenfalls Kopplungskonstante(n) in Hertz, Zuordnung). Die Signalformen werden mit den üblichen Abkürzungen beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, dd: Dublett vom Dublett, t: Triplett, q: Quartett, m: Multiplett. Die chemische Verschiebung (δ -Skala) wird in ppm angegeben. Bei den ^1H -NMR-Spektren dienen als interne Referenz die Signale der Restprotonen der eingesetzten deuterierten Lösungsmittel. Die verwendeten Lösungsmittel waren CDCl_3 , CD_2Cl_2 , THF- d_8 und Aceton- d_6 .

Lumineszenzspektroskopie: Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurde das Spektrometer *LS 50* der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Als Lösungsmittel diente Chloroform oder Toluol. Die Lumineszenzquantenausbeuten wurden nach *Demas* und *Crosby* ^[209] berechnet. Die Messung der Lumineszenzspektren an Filmen wurde an einem Hitachi F-4500 durchgeführt. Die Filme besitzen eine Schichtdicke von 100 bis 150 nm und wurden aus einer Lösung von 20 mg/ml in Chlorbenzen durch Spin - Coating hergestellt. Als Standard diente eine in Cambridge gemessene Probe (AT63/1, mit einer Lumineszenzquantenausbeute von 43 % bei einer Anregungswellenlänge von 429 nm).

Elementaranalyse (EA): Die C, H, N, S - Analysen erfolgten mit einem *LECO CHNS-932*. Bei den Messungen der Polymere wurde zusätzlicher Sauerstoff dosiert. Die Iod- bzw. Bromgehalte wurden durch potentiometrische Titration nach *Schöninger* mit Silbernitratlösung bestimmt. Die berechneten und gefundenen Werte sind in Prozent angegeben, die Molmassen in g/mol.

Differential Scanning Calorimetry (DSC): Die Messung erfolgte mit einem *Perkin-Elmer-DSC 2C*.

Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOFMS): Die Aufnahme der Experimente wurde an einem *Voyager-DETM STR Biospectrometry Workstation* (Applied Biosystems, Forster City, CA, USA) time-of-flight mass spectrometer in linear mode. Alle Spektren wurden im positiven Ionen Modus detektiert. Die Ionisation erfolgte mit einem gepulsten Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von 337 nm. Alle Daten wurden mit dem *Data ExplorerTM Software Packet* (Applied Biosystems, Forster City, CA, USA) dargestellt. Die Proben wurden wie in der Literatur beschrieben als Multi-Schicht präpariert. ^[210] Dithranol in Methylenchlorid (10 mg/ml) wurde als erste Schicht auf das MALDI-TOF Ziel abgelagert. NaI (100 mg/ml in Aceton) wurde als zweite Schicht verwendet und der Analyt als letzte Schicht.

Massenspektrum (MS): Die Aufnahme der MS - Spektren erfolgte am *Finnigan MAT, MAT 95 XL Instrument* durch Elektronen Spray Ionisierung mit Methanol (**ESI** in Methanol) oder durch **Fast Atom Bombardment (FAB)** in 3-Nitrobenzylalkohol (nba).

IR - Spektroskopie: Die Aufnahme der IR - Spektren wurde an einem Spektrometer *Bio-RAD FTS 175, UMA-500 Ge-ATR (Absorptions-, Transmissions-, Reflexionsspektrometer, (150 x 150 μ m))* durchgeführt. Die Banden in den IR - Spektren werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) und deren relative Intensität mit den folgenden Abkürzungen angegeben: vs: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach.

Square-Wave-Voltametrie (SW) und Cyclovoltametrie (CV): Die elektrochemischen Untersuchungen an den Polymeren erfolgten in Lösung (CH_2Cl_2) oder an Filmen, die frisch aus Chlorbenzen hergestellt und für 30 min bei 85 °C getempert wurden. Die Voltamogramme wurden in 3 mM mit Argon entgasten Lösungen unter Zusatz von 0,25 M Bu_4NPF_6 als Leitsalz vermessen. Bei Vermessung der Filme diente Et_4NBF_4 als Leitsalz. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl/Acetonitril Elektrode. Ferrocen (Fc) in Acetonitril wurde als Standard verwendet. Für ein besseres Verständnis wurden alle Potentiale für eine SCE (Saturated Calomel Elektrode) (Ferrocen, $E_{1/2} = 420 \text{ mV (SCE)}$ für Fc/Fc^+) umgerechnet^[211, 212]. Die Auswertung der energetischen HOMO und LUMO Energielagen wurde nach folgender Gleichung vorgenommen: $E^{\text{HOMO/LUMO}} = [-(E_{\text{onset}}(\text{vs. Ag/AgCl}) - E_{\text{onset}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+ \text{ vs. Ag/AgCl}))] - 4,8 \text{ eV}$ mit einem frischen Standard Fc/Fc^+ (mit 0,1 m Et_4NBF_4 in CH_3CN : $E_{1/2}^{\text{Ox}}$: +0,52 V (E_p^{Ox} : +0,55 V). Alle anderen Messungen wurden mit einem *Princeton research PAR 273* - Gerät durchgeführt (Pt-Elektrode, Methylenchlorid, 10^{-3} M Bu_4NPF_6 , 0.02 V/s - DPP, 0.167 V/s - CV).

Photoleitung: Die Untersuchung der Photoleitfähigkeit erfolgte an Oberflächenzellen mit Spaltbreiten von 0,2 mm. Die Elektroden wurden durch Aufdampfen von Aluminium auf eine Quarzunterlage aufgebracht. Auf diesem Träger wurde die Lösung von etwa 20 mg Polymer in 1 ml Chlorbenzol aufgetragen. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und anschließender Temperung im Vakuum erfolgte die Messung. Dabei wurde ein selbstregistrierendes Photoleitfähigkeitsspektrometer^[208] eingesetzt. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Höchstdrucklampe *XBO-150*. Die Intensität der anregenden Strahlung blieb bei der Registrierung konstant 20 μW . An der Spaltzelle lag eine Spannung von 400 V oder 20 V an. Die Belichtung erfolgte durch den Quarzträger, so dass die gemessene Oberfläche durch die restliche Polymerschicht von der Atmosphäre abgeschirmt war.

Lösungsmittel: Alle als „trocken“ gekennzeichneten Lösungsmittel, die zur Synthese eingesetzt wurden (meist für die *Sonogashira* - Kupplungen), sind vor Gebrauch nach den üblichen Methoden^[212] getrocknet und über Argon destilliert worden. Falls nicht weiter gekennzeichnet, wurden alle anderen Lösungsmittel in Synthesequalität eingesetzt.

Chemikalien: Die folgenden Ausgangssubstanzen wurden analog der Literatur dargestellt: 4-Amino-3,5-diiodobenzoesäuremethylester^[158], 4-Iod-(octyloxy)benzen^[185, 214], 2,5-Dibromthiophen^[141], 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen^[141], 3,4-Diaminothiophenhydrochlorid^[141], 3,4-Diaminothiophen^[141], Thieno[3,4-b]pyrazin^[141], 5,7-Dibrom-2,3diphenylthieno[3,4-b]-

pyrazin **M-14**^[131, 141]. Alle anderen Reagenzien wurden von den Firmen *Merck*, *Fluka*, *Acros* und *Aldrich* bezogen.

4.2 Synthese von Ausgangsverbindungen und Monomeren

3,5-Diiodbenzoesäuremethylester **1**^[157]

50 ml (372 mmol) Isopentylnitrit und 50 ml trockenes Tetrahydrofuran werden unter Rückfluss erwärmt. Zu dieser Reaktionsmischung wird eine Lösung von 15,0 g (37 mmol) 4-Amino-3,5-diiod-benzoesäuremethylester in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran innerhalb von 2 h unter ständigen Rühren zugetropft. Die Lösung wird dann weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf ein Volumen von ca. 50 ml aufkonzentriert, mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 50 ml) und gesättigter Natriumchloridlösung (2 x 50 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl das über Nacht bei -5 °C kristallisiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Methylenchlorid / *n*-Hexan 1 / 3) erhält man **1** als weißen Feststoff. Ausbeute: 10,3 g (26,55 mmol, 71 %) weißer Feststoff. **Smp** = 93 - 94 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,85 (3 H, s, -COOCH₃); 8,15 (1 H, t, C_{phenyl}-H); 8,24 (2 H, d, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 52,64 (-COOCH₃); 94,34 (C_{phenyl}-I); 133,24 (C_{phenyl}-COOR); 137,71 (2,6-C_{phenyl}-H); 149,17 (4-C_{phenyl}-H); 164,14 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **EA** ber.: für C₈H₆O₂I₂ (387,93): C, 24,77; H, 1,56; I, 65,42; gef.: C, 24,81; H, 1,53; I, 65,18.

3,5-Diiodbenzoesäure **2**^[157]

8,0 g (20,0 mmol) 3,5-Diiodbenzoesäuremethylester werden gelöst in 25 ml abs. Ethanol und 1 M wässriger Natronlauge (100 ml). Diese Lösung wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird neutralisiert mit 1 M HCl - Lösung bis kein weißer Niederschlag bei weiterer Zugabe von 1 M HCl - Lösung mehr ausfällt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und in Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 5,8 g (15,5 mmol, 77,5 %) farbloser Feststoff **2**. **Smp** = 243 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 2,05 (1 H, m, -COOH); 8,33 (2 H, d, C_{phenyl}-H); 8,36 (1 H, t, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, Aceton-D₆): δ = 95,14 (C_{phenyl}-I); 134,94 (C_{phenyl}-COOH); 138,59 (2,6-C_{phenyl}-H); 149,82 (4-C_{phenyl}-H); 164,73 (C_{phenyl}-COOH) ppm. **EA** ber.: für C₇H₄O₂I₂ (373,91): C, 22,49; H, 1,08; I, 67,88; gef.: C, 22,60; H, 1,11; I, 67,62.

3,5-Diiodbenzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester **M-1** ^[157]

4,70 g (12 mmol) 3,5-Diiodbenzoesäure **2** und Thionylchlorid (50 ml) werden 2 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das nicht umgesetzte Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum für 3 h getrocknet. Der weiße Rückstand wird in Methylenchlorid (5 ml) aufgenommen und zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1,9 ml (12 mmol) Triethylenglycolmonomethylether und 3,6 ml (36 mmol) Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid gegeben. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die organische Lösung wird dann mit gesättigter Natriumchloridlösung (2 x 50 ml) und gesättigter Ammoniumchloridlösung (50 ml) gewaschen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 1) erhält man **M-1** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 4,95 g (9,5 mmol, 79 %) weißer Feststoff. **Smp** = 69 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,36 (3 H, s, -COO(CH₂CH₂)₃OCH₃); 3,53 - 3,55 (2 H, t, -COO(CH₂CH₂)₂-OCH₂CH₂OCH₃); 3,63 - 3,69 (6 H, m, -COOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂-OCH₃); 3,79 - 3,83 (2 H, q, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃); 4,44 - 4,48 (2 H, q, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂-OCH₃); 8,21 - 8,22 (1 H, t, C_{phenyl}-H); 8,25 - 8,32 (2 H, d, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 59,02; 64,73; 68,97; 70,59; 70,61; 70,65; 71,93 (-CO(OCH₂CH₂)₃-OCH₃); 94,30 (C_{phenyl}-I); 133,28 (C_{phenyl}-COOR); 137,75 (2,6-C_{phenyl}-H); 149,23 (4-C_{phenyl}-H); 163,64 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **EA** ber.: für C₁₄H₁₈O₅I₂ (520,09): C, 32,33; H, 3,49; I, 48,80; gef.: C, 32,48; H, 3,39; I, 48,47.

3,5-Bis(trimethylsilylethynyl)benzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester **3**

Ethinylierung: 5,00 g (9,6 mmol) 3,5-Diiodbenzoesäure-2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylester **M-1** werden in 50 ml trockenen Tetrahydrofuran und 160 ml trockenen Triethylamin gelöst und 1 h unter Schutzgas gerührt. Danach gibt man 2,08 g, (21,2 mmol) Trimethylsilylacetylen, 141 mg (9,6 · 10⁻³ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 18 mg (9,6 · 10⁻³ mol) Kupfer(I)iodid hinzu und rührt unter Schutzgas für 20 h bei einer Badtemperatur von 50 - 55 °C. Die Mischung wird anschließend filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 1). Ausbeute: 4,00 g (8,7 mmol, 90 %) **3** als orangefarbene Flüssigkeit. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,0 (18 H, s, -Si(CH₃)₃); 3,11 (3 H, s, -COO(CH₂CH₂)₃-OCH₃); 3,28 - 3,29 (2 H, t, -COO(CH₂CH₂)₂OCH₂CH₂OCH₃); 3,30 - 3,40 (6 H, m, -COOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃); 3,42 - 3,45 (2 H, m, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂-OCH₃); 4,21 - 4,25 (2 H, q, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃); 7,47 - 7,48 (1 H, t, C_{phenyl}-H); 7,80 - 7,81 (2 H, d, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 59,21;

64,62; 69,31; 70,81; 70,83; 70,86; 72,13 (-CO(OCH₂CH₂)₃OCH₃); 96,36 (C_{phenyl}-C≡C-Si(Me)₃); 103,14 (C_{phenyl}-C≡C-Si(Me)₃); 124,06 (3,5-C_{phenyl}-C≡C-Si(Me)₃); 130,74 (1-C_{phenyl}-COOR); 132,88 (2,6-C_{phenyl}-H); 139,33 (4-C_{phenyl}-H); 165,33 (C_{phenyl}-COOR) ppm. EA nicht durchgeführt für C₂₄H₃₆O₅Si₂ (460,72).

3,5-Diethinylbenzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester **M-2**

Abspaltung: 3,64 g (7,9 mmol) 3,5-Bis(trimethylsilylethynyl)benzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester **3** werden in 100 ml destillierten Tetrahydrofuran gelöst. Danach werden 17,5 ml einer frisch hergestellten 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran und 0,4 ml (7,9 mmol) Eisessig hinzugegeben und 5 Minuten unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit wenig Wasser gewaschen und bis zur Trockne eingeengt. Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 1) ergibt **M-2** als eine orangefarbene Flüssigkeit. Ausbeute: 1,98 g (6,2 mmol, 79 %). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,14 (2 H, s, -C≡CH); 3,34 (3 H, s, -COO(CH₂CH₂)₃OCH₃); 3,51 - 3,53 (2 H, t, -COO(CH₂CH₂)₂OCH₂CH₂OCH₃); 3,61 - 3,68 (6 H, m, -COOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃); 3,79 - 3,83 (2 H, m, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃); 4,44 - 4,48 (2 H, q, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃); 7,72 - 7,74 (1 H, t, C_{phenyl}-H); 8,09 - 8,10 (2 H, d, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 58,87; 64,49; 68,95; 70,50; 70,52; 70,60; 71,83 (-CO(OCH₂CH₂)₃OCH₃); 79,09 (C_{phenyl}-C≡CH); 81,53 (C_{phenyl}-C≡CH); 122,93 (3,5-C_{phenyl}-C≡CH); 130,76 (1-C_{phenyl}-COOR); 133,17 (2,6-C_{phenyl}-H); 139,24 (4-C_{phenyl}-H); 164,76 (C_{phenyl}-COOR) ppm. EA ber.: für C₁₈H₂₀O₅ (316,35): C, 68,34; H, 6,37; gef.: C, 68,46; H, 6,33.

1,4-Dibutyloxybenzen **4** ^[215]

400 ml abs. Ethanol werden 2 h unter Schutzgas entgast. Hierzu gibt man 48,3 g (0,44 mol) p-Hydrochinon und 60,7 g (1,05 mol) Kaliumhydroxid und erhitzt für 20 Minuten unter Rückfluss, dabei färbt sich die Lösung leicht bräunlich. Danach gibt man innerhalb von 30 Minuten 178,0 g (1,3 mol) 1-Brombutan tropfenweise hinzu. Die Lösung färbt sich heller und nach und nach fällt ein weißer Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch weitere 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Wasser (2 x 100 ml), gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 100 ml) und Wasser (2 x 100 ml) gewaschen. Nach Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels sowie mehrfacher Umkristallisation aus Methanol erhält man **4** als farblose Blättchen. Ausbeute:

73,3 g (0,33 mol, 75 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,98$ (6 H, t, $^3J = 7,5$ Hz, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,45 - 1,54 (4 H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,72 - 1,81 (4 H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,92 (4 H, t, $^3J = 6,5$ Hz, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 6,83 (4 H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,84$; 19,24; 31,45; 68,31 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 115,37 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 153,20 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. EA ber.: für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,31): C, 75,63; H, 9,97; gef.: C, 75,71; H, 10,24.

1,4-Dibutoxy-2,5-diiodbenzen **5** ^[185]

Eine Suspension aus 18,00 g (80,97 mmol) *1,4-Dibutyloxybenzen* **4**, 22,60 g (89,06 mmol) Iod, 7,45 g (32,39 mmol) Kaliumiodat in 600 ml Eisessig, 40 ml Tetrachlorkohlenstoff, 80 ml Wasser und 8 ml konz. Schwefelsäure werden für 9 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man vorsichtig Natriumsulfitlösung zu und gibt die Reaktionsmischung auf Eiswasser anschließend setzt man weiter Natriumsulfitlösung zu bis das überschüssige Iod vollständig umgesetzt ist. Das Rohprodukt wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Wasser, mit Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreien Natriumsulfat wird bis zur Trockne eingeeengt und nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol erhält man **5** als farblose Kristalle. Ausbeute: 36,6 g (77,20 mmol, 95 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,99$ (6H, t, $^3J = 7,5$ Hz, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,49 - 1,58 (4H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,74 - 1,82 (4H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,94 (4H, t, $^3J = 6,5$ Hz, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 7,18 (4H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,79$; 19,28; 31,22; 70,05 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 86,30 ($\text{C}_{\text{phenyl-I}}$); 122,81 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 152,87 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. EA ber.: für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{I}_2$ (474,11): C, 35,47; H, 4,25; I, 53,53; gef.: C, 35,29; H, 4,25; I, 53,38.

3,5-Bis-(2,5-dibutoxy-4-iod-phenylethynyl)benzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethylester **M-3** und *1,4-Bis-{3,5-bis-(2,5-dibutoxy-4-iod-phenylethynyl)benzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethylester}-(2,5-dibutoxy)-benzen* **M-4**

800 mg (2,53 mmol) *3,5-Diethynylbenzoesäure-2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester* **M-2** werden in 140 ml trockenen Tetrahydrofuran und 60 ml trockenen Triethylamin gelöst und 1 h unter Schutzgas gerührt. Danach gibt man 6,0 g (12,64 mmol) *1,4-Dibutoxy-2,5-diiodbenzen* **5**, 110 mg ($9,5 \cdot 10^{-2}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 18 mg ($9,5 \cdot 10^{-2}$ mol) Kupfer(I)iodid hinzu und rührt unter Schutzgas für 36 h bei einer Temperatur von 40 °C. Nach einer weiteren Zugabe von 100 mg ($8,6 \cdot 10^{-2}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) steigert man die Reaktionstemperatur auf 65 °C und kontrolliert die

Reaktion mit DC. Die Mischung wird anschließend filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, zuerst mit (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 1) bis **M-3** vollständig isoliert ist. Danach erhöht man die Polarität (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 2) und isoliert **M-4**. Ausbeute: 336 mg (0,33 mmol, 13 %) von **M-3** als dunkelgelben Feststoff und 300 mg (0,19 mmol, 7,5 %) von **M-4** als dunkelgelben Feststoff. **M-3**: MS (ESI): m/z (%) = 1008 (M^+ , 100). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0,93 (6H, t, $^3J=7,5$ Hz, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 0,94 (6H, t, $^3J=7,5$ Hz, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,47 - 1,51 (8H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,72 - 1,77 (8H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,27 (3H, s, $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3$); 3,45 - 3,47 (2H, m, $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3$); 3,56 - 3,64 (6H, m, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3$); 3,76 - 3,79 (2H, m, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$); 3,92 (4H, t, $^3J=6,5$ Hz, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 3,94 (4H, t, $^3J=6,5$ Hz, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 4,42 - 4,45 (2H, m, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$); 6,84 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 7,25 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 7,45 (1H, t, $^3J=1,6$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,06 (2H, d, $^3J=1,6$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = 13,80; 13,85; 19,23; 19,30; 31,24; 31,26; 70,65 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 58,97; 64,41; 69,10; 69,64; 69,82; 70,61; 71,90 ($-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3$); 87,14; 88,26 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 92,25 ($\text{C}_{\text{phenyl-I}}$); 112,98 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}\equiv\text{C}}$); 116,03 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 123,97 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 124,25 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}\equiv\text{C}}$); 130,79 ($\text{C}_{\text{phenyl-COOR}}$); 132,07 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 138,05 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 151,88 ($\text{C}_{\text{phenyl-OC}_4\text{H}_9}$); 154,44 ($\text{C}_{\text{phenyl-OC}_4\text{H}_9}$); 165,23 ($\text{C}_{\text{phenyl-COOR}}$) ppm. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 263,5 (34500), 280,0 (38500), 299,0 (44500), 344,5 (40000) nm. EA $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{I}_2$ (1008,76): C, 54,77; H, 5,80; I, 25,16 gef.: C, 54,93; H, 5,84; I, 24,82.

M-4: MS (ESI): m/z (%) = 1542,2 (M^+ , 100). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0,90 - 0,99 (18H, m, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,49 - 1,53 (12H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,73 - 1,79 (12H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,28 (6H, s, $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3$); 3,45-3,47 (4H, m, $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3$); 3,56 - 3,64 (12H, m, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3$); 3,76 - 3,79 (4H, m, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$); 3,92 - 3,99 (12H, m, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 4,42 - 4,46 (4H, m, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$); 6,85 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 6,97 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 7,26 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 7,76 (2H, t, $^3J=1,6$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,06 - 8,09 (2H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = 13,80; 13,85; 13,87; 19,23; 19,26; 19,31; 31,26; 31,29; 70,65 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 58,97; 64,42; 69,11; 69,65; 69,83; 70,61; 71,91 ($-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3$); 87,16; 87,40; 88,26; 93,11 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 92,25 ($\text{C}_{\text{phenyl-I}}$); 112,98 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}\equiv\text{C}}$); 113,87 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}\equiv\text{C}}$); 116,03 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 117,10 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 123,98 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 124,24 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}\equiv\text{C}}$); 130,81 ($\text{C}_{\text{phenyl-COOR}}$); 132,13 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 138,10

(C_{phenyl}-H); 151,88 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 153,74 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 154,44 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 165,23 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 282,0 (52000), 300,0 (65500), 321,0 (51000), 362,0 (57000) nm. **EA** C₇₈H₉₆O₁₆I₂ (1594,41): C, 60,70; H, 6,27; I, 16,59 gef.: C, 60,59; H, 6,33; I, 16,26.

3,5-Bis(trimethylsilylethynyl)benzoesäuremethylester **6** [216]

Ethinylierung: 6,00 g (15,46 mmol) 3,5-Diiodbenzoesäuremethylester **1** werden in 60 ml trockenen Triethylamin gelöst und 1 h unter Schutzgas gerührt. Danach gibt man 3,80 g, (39,00 mmol) Trimethylsilylacetylen, 128 mg ($1,24 \cdot 10^{-4}$ mol) Tris-(dibenzylaceton)-dipalladium Chloroform Komplex, 385 mg ($1,47 \cdot 10^{-3}$ mol) Triphenylphosphin und 74 mg ($3,87 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid hinzu und rührt unter Schutzgas für 20 h bei einer Temperatur von 50 - 55 °C. Die Mischung wird anschließend filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 20 / 1). Ausbeute: 4,95 g (15,06 mmol, 97,5 %) **6** als gelbe Flüssigkeit. **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ = 0,25 (18H, s, -SiCH₃); 3,91 (3H, s, -COOCH₃); 7,72 (1H, t, 3J = 1,6 Hz, C_{phenyl}-H); 7,04 - 7,05 (2H, d, 3J = 1,6 Hz, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (50 MHz, CDCl₃): δ = -0,2 (-Si-CH₃); 52,34 (-COOCH₃); 96,14 (C_{phenyl}-C≡C-Si(Me)₃); 102,95 (C_{phenyl}-C≡C-Si(Me)₃); 123,91 (3,5-C_{phenyl}-C≡C-Si(Me)₃); 130,56 (1-C_{phenyl}-COOR); 132,63 (2,6-C_{phenyl}-H); 139,00 (4-C_{phenyl}-H); 165,65 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **EA** nicht durchgeführt C₁₈H₂₄O₂Si₂ (328,56):

3,5-Diethynylbenzoesäuremethylester **7** [216]

Abspaltung: 2,50 g (7,6 mmol) 3,5-Bis(trimethylsilylethynyl)benzoesäuremethylester **6** werden in 50 ml destillierten Tetrahydrofuran gelöst. Danach werden 15 ml einer frisch hergestellten 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran und 0,4 ml (7,9 mmol) Eisessig hinzugegeben und 5 Minuten unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit wenig Wasser gewaschen und bis zur Trockne eingengt. Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 20 / 1) ergibt **7** als einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 0,84 g (4,56 mmol, 60 %). **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2,97 (2H, s, -C≡CH); 3,85 (3H, s, -COOCH₃); 7,68 (1H, t, 3J = 1,6 Hz, C_{phenyl}-H); 8,03 (2H, d, 3J = 1,6 Hz, C_{phenyl}-H) ppm. **EA** nicht durchgeführt für C₁₂H₈O₂ (184,19):

3,5-Bis-(2,5-dibutoxy-4-iod-phenylethinyl)benzoesäuremethylester **M-5**

0,70 g (3,8 mmol) 3,5-Diethinylbenzoesäuremethylester **7** werden in 140 ml trockenen Tetrahydrofuran und 60 ml trockenen Triethylamin gelöst und 1 h unter Schutzgas gerührt. Danach gibt man 9,00 g (19,0 mmol) 1,4-Dibutoxy-2,5-diod-benzen **5**, 165 mg ($1,43 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 27 mg ($1,43 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid hinzu und rührt unter Schutzgas für 20 h bei einer Temperatur von 70 - 75 °C. Die Reaktion wird kontrolliert mittels DC und erst abgebrochen bis die Diethinylverbindung vollständig umgesetzt ist. Die Mischung wird anschließend filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 20 / 1) und **M-5** als gelber Feststoff isoliert. Ausbeute: 0,98 g (1,1 mmol, 29 %). **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,97 (12H, m, -O(CH₂)₃CH₃); 1,41 - 1,58 (8H, m, -OCH₂CH₂CH₂CH₃); 1,69 - 1,81 (8H, m, -OCH₂CH₂CH₂CH₃); 3,87 - 3,96 (11H, m, -OCH₂(CH₂)₂CH₃) und -COOCH₃); 6,83 (2H, s, C_{phenyl}-H); 7,25 (2H, s, C_{phenyl}-H); 7,74 (1H, t, ³J = 1,6 Hz, C_{phenyl}-H); 8,06 (2H, d, ³J = 1,6 Hz, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 13,82; 13,86; 19,27; 19,31; 31,24; 31,30; 69,64; 69,81 (-OCH₂CH₂CH₂CH₃); 52,39 (-COOCH₃); 87,15; 88,27 (-C≡C-); 92,28 (C_{phenyl}-I); 112,95 (C_{phenyl}-C≡C); 115,96 (C_{phenyl}-H); 123,94 (C_{phenyl}-H); 124,28 (C_{phenyl}-C≡C); 130,78 (C_{phenyl}-COOR); 132,04 (C_{phenyl}-H); 138,88 (C_{phenyl}-H); 151,85 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 154,46 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 165,75 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **EA** C₄₀H₄₆O₆I₂ (876,60): C, 54,81; H, 5,29; I, 28,95 gef.: C, 54,82; H, 5,36; I, 29,24.

4-Trifluormethyltriphenylamin **8**

Hartwig-Buchwald Reaktion: Eine Lösung von 18,61 g (110 mol) Diphenylamin, 25,00 g (110 mol) 1-Bromtrifluormethylbenzen und 15,86 g (165 mol) Natrium-*tert*-butanolat in 400 ml trockenem Toluol wird 30 Minuten unter Rühren mit Argon entgast. 1,00 g (4,96 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin und 278 mg (1,24 mmol) Palladium(II)acetat werden zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Schutzgas bei 80 - 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung in Diethylether aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan / Toluol 2 / 1) und sich anschließende Umkristallisation aus *n*-Heptan ergeben den farblosen Feststoff **8**. Ausbeute: 25,5 g (81,4 mol, 74 %). **¹H-NMR** (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,06 - 7,09 (2H, d, ³J = 7,5 Hz, 2-C_{phenyl}-H); 7,12 - 7,18 (6H, m, 2',2'',4',4''-C_{phenyl}-H); 7,31 - 7,39 (4H, m, 3',3''-C_{phenyl}-H); 7,44 - 7,47 (2H, d, ³J = 7,5 Hz,

3- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 118,59; 122,90; 127,20; 131,50$ ($C_{\text{phenyl}}\text{-CF}_3$); 121,10 (2- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 121,87; 122,39; 122,90; 123,42 ($C_{\text{phenyl}}\text{-CF}_3$); 124,68 (4',4''- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 125,98 (2',2''- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 126,43; 126,49; 126,56; 126,62 (3- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 129,94 (3',3''- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 147,17 (1',1''- $C_{\text{phenyl}}\text{-N}$); 151,44 (1- $C_{\text{phenyl}}\text{-N}$) ppm. EA ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{214}\text{NF}_3$ (313,32): C, 72,84; H, 4,50; N, 4,47; gef.: C, 72,98; H, 4,70; N, 4,28.

4,4'-Dibrom-4''-trifluormethyltriphenylamin **9**

Bromierung: 22,51 g (71,85 mmol) 4-Trifluormethyltriphenylamin **8**, 25,57 g (143,70 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) werden in 430 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt (Rotationsverdampfer) und man nimmt den dunkelgrünen viskosen Rückstand in Methylenchlorid auf, wäscht mit Wasser (1 x 100 ml), gesättigter Natriumsulfit - Lösung (1 x 100 ml), mit Wasser (1 x 100 ml) und trocknet die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Methylenchlorid 1 / 1) ergibt den farblosen Feststoff **9**. Ausbeute: 33,50 g (71,10 mmol, 99 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6,87 - 6,92$ (4H, m, 2,2'- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 6,97 - 7,00 (2H, d, $^3J = 7,5$ Hz, 2''- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 7,30 - 7,36 (4H, m, 3,3'- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 7,36 - 7,39 (2H, d, $^3J = 7,5$ Hz, 3''- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 117,36$ (4,4'- $C_{\text{phenyl}}\text{-Br}$); 122,23 (2''- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 118,33; 122,64; 126,92; 131,26 ($C_{\text{phenyl}}\text{-CF}_3$); 123,25; 123,77; 124,29; 124,80 ($C_{\text{phenyl}}\text{-CF}_3$); 126,74; 126,80; 126,86; 126,92 (3''- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 127,11 (2,2'- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 133,05 (3,3'- $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 146,01 (1,1'- $C_{\text{phenyl}}\text{-N}$); 150,51 (1''- $C_{\text{phenyl}}\text{-N}$) ppm. EA ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{NBr}_2\text{F}_3$ (471,11): C, 48,44; H, 2,57; N, 2,97; Br, 33,92; gef.: C, 48,73; H, 2,50; N, 2,79; Br, 33,59.

4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin **10**

Ethinylierung: 20,00 g (42,45 mmol) 4,4'-Dibrom-4''-trifluormethyltriphenylamin **9** werden in 60 ml trockenen Toluol und 60 ml trockenen Triethylamin gelöst und 1 h unter Schutzgas entgast. Danach gibt man 10,71 g (127,40 mmol) 2-Methylbut-3-in-2-ol, 1,98 g (1,70 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 323 mg (1,70 mmol) Kupfer(I)iodid zu und rührt für 36 h bei 120 °C. Die Mischung wird anschließend filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen und über wasserfreien Natriumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatischer Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 1) erhält man ein hellgelbes Pulver. Ausbeute: 19,4 g (40,60 mmol, 95,7 %) **10** als gelbes Pulver. $^1\text{H-NMR}$

(250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1,62 (12H, s, -C(CH₃)₃); 2,21 (2H, s, -OH); 7,04 - 7,07 (4H, m, 2,2'-C_{phenyl}-H); 7,13 - 7,15 (2H, d, ³J = 7,5 Hz, 2''-C_{phenyl}-H); 7,36 - 7,39 (4H, m, 3,3'-C_{phenyl}-H); 7,51 - 7,53 (2H, d, ³J = 7,5 Hz, 3''-C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (62,9 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31,32 (-CH₃); 65,42 (-C-OH); 81,35 (-C≡C-); 94,08 (-C≡C-); 118,29 (4,4'-C_{phenyl}-C≡C-); 122,77 (2''-C_{phenyl}-H); 120,37; 123,07; 125,76; 128,46 (C_{phenyl}-CF₃); 123,57; 123,90; 124,22; 124,57 (C_{phenyl}-CF₃); 124,57 (2,2'-C_{phenyl}-H); 126,39; 126,43; 126,47; 126,51 (2''-C_{phenyl}-H); 132,83 (3,3'-C_{phenyl}-H); 146,36 (1,1'-C_{phenyl}-N); 150,04 (1''-C_{phenyl}-N) ppm. EA ber. für C₂₉H₂₆NO₂F₃ (477,53): C, 72,94; H, 5,49; N, 2,93; gef.: C, 72,71; H, 5,31; N, 2,62.

4,4'-Diethinyl-(4''-trifluormethyl)triphenylamin **M-6**

Abspaltung: 5,00 g (10,47 mmol) 4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin **10** und 2,51 g (100,40 mmol) Natriumhydroxid werden in 200 ml Toluol am Wasserabscheider für 8 h erhitzt. Das sich abscheidende Aceton / Toluol - Gemisch wird abgenommen und durch neues Toluol ersetzt. Man verfolgt die Reaktion mit DC (*n*-Hexan / Toluol 3 / 1) und entfernt das Lösungsmittel nach vollständiger Abspaltung im Vakuum. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, mit Wasser (1 x 100 ml) gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan / Toluol 3 / 1) ergibt **M-6** als zähes gelbes Öl. Ausbeute: 3,20 g (8,85 mmol, 84,5 %). ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3,03 (2H, s, -C≡CH); 6,93 - 6,98 (4H, m, 2,2'-C_{phenyl}-H); 7,03 - 7,06 (2H, d, ³J = 7,5 Hz, 2''-C_{phenyl}-H); 7,30 - 7,35 (4H, m, 3,3'-C_{phenyl}-H); 7,39 - 7,43 (2H, d, ³J = 7,5 Hz, 3''-C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (62,9 MHz, CD₂Cl₂): δ = 77,36 (-C≡CH); 83,47 (-C≡CH); 117,76 (4,4'-C_{phenyl}-C≡C-); 123,51 (2''-C_{phenyl}-H); 122,58 (C_{phenyl}-CF₃); 124,49; 125,00 (C_{phenyl}-CF₃); 124,83 (2,2'-C_{phenyl}-H); 126,79; 126,86; 126,92; 126,98 (2''-C_{phenyl}-H); 133,76 (3,3'-C_{phenyl}-H); 147,22 (1,1'-C_{phenyl}-N); 150,24 (1''-C_{phenyl}-N) ppm. UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 332,5 (40500) nm. EA ber. für C₂₃H₁₄NF₃ (361,37): C, 76,45; H, 3,90; N, 3,88; gef.: C, 76,58; H, 4,03; N, 3,84.

4-tert-Butyltriphenylamin **11** ^[118, 162, 163, 219, 220]

Hartwig-Buchwald Reaktion: Synthese analog 4-Trifluormethyltriphenylamin **8**: 15,7 g (97 mol) Diphenylamin, 19,82 g (93 mol) 1-Brom-4-tert-butylbenzen, 13,4 g (139,5 mol) Natrium-tert-butanolat, 0,75 g (3,75 mmol) Tri-tert-butylphosphin, 208 mg (0,93 mmol) Palladium(II)acetat und 350 ml Toluol. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel,

n-Hexan / Toluol 2 / 1) und anschließende Umkristallisation aus *n*-Heptan ergibt **11** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 29,14 g (96,6 mol, 99 %). **Smp** = 53 - 54 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1,22 (9H, s, -C(CH₃)); 6,85 - 7,18 (14H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31,4 (-CH₃); 34,3 (*tert*-butyl-C); 122,3 (2-C_{phenyl}-H); 123,8 (2',2''-C_{phenyl}-H); 124,0 (4',4''-C_{phenyl}-H); 126,0 (3-C_{phenyl}-H); 129,1 (3',3''-C_{phenyl}-H); 145,0 (4-C_{phenyl}); 145,7 (1-C_{phenyl}-N); 148,0 (1',1''-C_{phenyl}-N) ppm. **EA** ber. für C₂₂H₂₃N (301,43): C, 87,66; H, 7,69; N, 4,65; gef.: C, 86,97; H, 8,37; N, 4,11.

4,4'-Diethinyl-4''-tert-butyltriphenylamin **M-7** ^[118]

Bromierung: Synthese analog 4,4'-Dibrom-4''-trifluormethyltriphenylamin **9**: 12,24 g (40,6 mmol) 4-*tert*-Butyltriphenylamin **11**, 14,45 g (81,2 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 400 ml Dimethylformamid (DMF). Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Methylchlorid 1 / 1) ergibt 4,4'-Dibrom-4''-tert-butyltriphenylamin **12** als einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 17,13 g (37,3 mmol, 92 %). **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,32 (9H, s, -CH₃); 6,82 - 7,00 (6H, m, C_{phenyl}-H); 7,26 - 7,30 (6H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 31,23 (-CH₃); 34,37 (*tert*-butyl-C); 115,05 (4,4'-C_{phenyl}-Br); 124,41 (2''-C_{phenyl}-H); 125,11 (2,2'-C_{phenyl}-H); 126,39 (3''-C_{phenyl}-H); 132,11 (3,3'-C_{phenyl}-H); 144,07 (1''-C_{phenyl}-N); 146,67 (1,1'-C_{phenyl}-N); 146,92 (4''-C_{phenyl}) ppm. **EA** ber. für C₂₂H₂₁NBr₂ (459,22): C, 57,54; H, 4,61; N, 3,05; Br, 34,80; gef.: C, 57,36; H, 4,73; N, 2,66; Br, 34,87.

Ethinylisierung: Synthese analog 4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin **10**: 14,00 g (30,48 mmol) 4,4'-Dibrom-4''-tert-butyltriphenylamin **12**, 60 ml trockenes Toluol, 60 ml trockenes Triethylamin, 12,17 g (144,7 mmol) 2-Methylbut-3-in-2-ol, 508 mg (7,33·10⁻⁴ mol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 137,8 mg (7,33·10⁻⁴ mol) Kupfer(I)iodid, 189,7 mg (7,33·10⁻⁴ mol) Triphenylphosphin. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 1). Ausbeute: 7,20 g (15,50 mmol, 50 %) 4,4'-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-4''-tert-butyltriphenylamin **13** als gelbes Pulver. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,31 (9H, s, -C(CH₃)₃); 1,61 (12H, s, -CH₃); 2,33 (2H, s, -OH); 6,65 - 7,00 (6H, m, C_{phenyl}-H); 7,24 - 7,29 (6H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 31,38 (-CH₃); 31,55 (-CH₃); 34,37 (*tert*-butyl-C); 65,61 (-C-OH); 82,08 (-C≡C-); 93,22 (-C≡C-); 116,26 (4,4'-C_{phenyl}); 122,99 (2''-C_{phenyl}-H); 124,94 (2,2'-C_{phenyl}-H); 126,34 (3''-C_{phenyl}-H); 132,13 (3,3'-C_{phenyl}-H); 143,80 (1''-C_{phenyl}-N); 147,14 (1,1'-C_{phenyl}-N); 147,32 (4''-C_{phenyl}) ppm. **EA** ber. für C₃₂H₃₅NO₂ (465,64): C, 82,54; H, 7,57; N, 3,00; gef.: C, 80,99; H, 7,83; N, 2,51.

Abspaltung: Synthese analog *4,4'-Diethinyl-(4''-trifluormethyl)triphenylamin* **M-6**: 7,0 g (15 mmol) *4,4'-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-4''-tert-butyltriphenylamin* **13** und 2,6 g (104 mmol) Natriumhydroxid 400 ml Toluol. Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan / Toluol 1 / 1) ergibt *4,4'-Diethinyl-4''-tert-butyltriphenylamin* **M-7** als hellbeigen Feststoff. Ausbeute: 3,55 g (2,26 mmol, 68 %). **Smp** = 121 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1,32 (9H, s, $-\text{CH}_3$); 3,08 (2H, s, $-\text{C}\equiv\text{CH}$); 6,97 (4H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 7,03 (2H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 7,30 (6H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 31,37 ($-\text{CH}_3$); 34,41 (*tert*-butyl-C); 76,49 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 83,73 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 115,58; 122,88; 125,27; 126,45; 133,12; 143,66; 147,50; 147,73 ppm. **EA** ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}$ (349,48): C, 89,36; H, 6,63; N, 4,01; gef.: C, 89,24; H, 6,91; N, 3,52.

4-(Octyloxy)triphenylamin **14**^[118, 219]

Hartwig-Buchwald Reaktion: Synthese analog *4-Trifluormethyltriphenylamin* **8**: 5,72 g (33,8 mmol) Diphenylamin, 12,36 g (37,2 mmol) 4-Iod-(octyloxy)benzen und 4,88 g (50,77 mmol) Natrium-*tert*-butanolat, 272 mg (1,34 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin und 302 mg (1,34 mmol) Palladium(II)acetat und 80 ml Toluol. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan / Toluol 2 / 1) und Trocknen im Vakuum bei 50 °C erhält man **14** als farbloses, sehr zähes Öl. Ausbeute: 12,17 g (32,60 mmol, 96 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0,93 (3H, t, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_3$); 1,34 - 1,86 (12H, m, $-\text{CH}_2$); 3,96 (2H, t, $^3\text{J} = 5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 6,83 - 7,08 (14H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14,1 ($-\text{CH}_3$); 15,3; 22,7; 26,1; 29,3; 29,4; 31,8; 66,3 ($-\text{OCH}_2$); 114,50 (4,4'- $\text{C}_{\text{phenyl-Br}}$); 115,61 (3''- $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 121,8; 122,8; 127,4; 129,1; 140,5; 148,2; 155,8 ppm. **EA** ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}$ (373,54): C, 83,60; H, 8,36; N, 3,75; gef.: C, 83,81; H, 8,58; N, 3,38.

4,4'-Diethinyl-4''-(octyloxy)triphenylamin **M-8**^[118]

Bromierung: Synthese analog *4,4'-Dibrom-(4''-trifluormethyl)triphenylamin* **9**: 11,88 g (31,8 mmol) *4-(Octyloxy)triphenylamin* **14**, 11,32 g (63,6 mmol) NBS, 300 ml DMF. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Toluol 2 / 1) ergibt eine farblose viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 16,55 g (31,1 mmol, 98 %) *4,4'-Dibrom-4''-(octyloxy)-triphenylamin* **15**. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0,92 (3H, t, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_3$); 1,32 - 1,84 (12H, m, $-\text{CH}_2$); 3,95 (2H, t, $^3\text{J} = 5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 6,82 - 7,06 (12H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = 14,09 ($-\text{CH}_3$); 22,65; 26,08; 29,24; 29,32; 29,36; 31,82 ($-\text{CH}_2$); 68,32 ($-\text{OCH}_2$); 114,50 (4,4'- $\text{C}_{\text{phenyl-Br}}$); 115,61 (3''- $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 124,24

(2,2'-C_{phenyl}-H); 129,38 (2''-C_{phenyl}-H); 132,15 (3,3'-C_{phenyl}-H); 139,50 (1''-C_{phenyl}-N); 146,87 (1,1'-C_{phenyl}-N); 156,41 (4''-C_{phenyl}) ppm. **EA** nicht durchgeführt für C₂₆H₂₉NOBr₂ (531,33).

Ethinylierung: Synthese analog 4,4'-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin **10**: 16,15 g (30,4 mmol) 4,4'-Dibrom-4''-(octyloxy)triphenylamin **15**, 60 ml trockenes Toluol, 60 ml trockenes Triethylamin, 10,23 g (121,6 mmol) 2-Methylbut-3-in-2-ol, 512 mg (7,3·10⁻⁴ mol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 139 mg (7,3·10⁻⁴ mol) Kupfer(I)iodid, 191 mg (7,3·10⁻⁴ mol) Triphenylphosphin. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 3 / 1). Ausbeute: 7,9 g (14,7 mmol, 48 %) 4,4'-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-4''-(octyloxy)-triphenylamin **16** als gelbes viskoses Öl. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,89 (3H, t, ³J = 6,5 Hz, -CH₃); 1,26 - 1,46 (10H, m, -(CH₂-)); 1,61 (12H, s, -CH₃); 1,73 - 1,81 (2H, m, -CH₂-); 2,13 (2H, s, -OH); 3,91 - 3,97 (2H, t, ³J = 6,5 Hz, -OCH₂); 6,75 - 6,95 (8H, m, C_{phenyl}-H); 7,15 - 7,19 (4H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **EA** nicht durchgeführt für C₃₆H₄₃NO₃ (537,74).

Abspaltung: Synthese analog 4,4'-Diethinyl-(4''-trifluormethyl)triphenylamin **M-6**: 5,89 g (10,95 mmol) 4,4'-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-4''-(octyloxy)-triphenylamin **16** und 2,63 g (65,72 mmol) Natriumhydroxid und 200 ml Toluol. Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Toluol 3 / 1) ergibt 4,4'-Diethinyl-4''-(octyloxy)-triphenylamin **M-8** als ein sehr zähes, gelbes Öl. Ausbeute: 3,7 g (8,77 mmol, 80 %). **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,86 (3H, t, ³J = 6,5 Hz, -CH₃); 1,20 - 1,74 (12H, m, -CH₂-); 2,92 (2H, s, -C≡CH); 3,84 (2H, t, ³J = 6,5 Hz, -OCH₂); 6,72 - 6,78 (2H, m, C_{phenyl}-H); 6,83 - 6,88 (4H, m, C_{phenyl}-H); 6,90 - 6,96 (2H, m, C_{phenyl}-H); 7,20 - 7,25 (4H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 14,08 (-CH₃); 22,64; 26,06; 29,23; 29,29; 29,35; 31,80 (-CH₂-); 68,26 (-OCH₂); 76,35 (-C≡CH); 83,77 (-C≡CH); 115,16 (4,4'-C_{phenyl}-C≡CH); 115,59 (3''-C_{phenyl}-H); 122,11 (2,2'-C_{phenyl}-H); 128,03 (2''-C_{phenyl}-H); 133,08 (3,3'-C_{phenyl}-H); 139,02 (1''-C_{phenyl}-N); 147,82 (1,1'-C_{phenyl}-N); 156,69 (4''-C_{phenyl}) ppm. **EA** ber. für C₃₀H₃₁NO (421,58): C, 85,47; H, 7,41; N, 3,32; gef.: C, 85,15; H, 7,43; N, 2,88.

4-Ethinyltriphenylamin **17** ^[118]

Bromierung: Synthese analog Synthese analog 4,4'-Dibrom-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin **9**: 10,16 g (41,4 mmol) Triphenylamin, 7,38 g (41,4 mmol) NBS, 300 ml DMF. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, *n*-Heptan / Toluol 3 / 1) ergibt einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 13,42 g (41,39 mmol, 99 %) 4-Bromtriphenylamin. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,93 - 7,38 (14H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃):

$\delta = 114,77$ ($C_{\text{phenyl-Br}}$); 123,23; 124,6; 125,40; 128,94; 129,54 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 147,03 ($C_{\text{phenyl-N}}$); 147,38 ($C_{\text{phenyl-N}}$) ppm. **EA** ber. für $C_{18}H_{14}NBr$ (324,2199): C, 66,68; H, 4,35; N, 4,32; Br, 24,65 gef.: C, 66,74; H, 4,36; N, 4,22; Br, 24,50.

Ethinylierung: Synthese analog *4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin* **10**: 7,00 g (21,59 mmol) *4-Bromtriphenylamin*, 70 ml trockenes Toluol, 30 ml trockenes Triethylamin, 3,60 g (43,18 mmol) 2-Methylbut-3-in-2-ol, 194 mg ($8,63 \cdot 10^{-4}$ mol) Palladiumacetat, 164 mg ($8,63 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid, 905 mg (3,45 mmol) Triphenylphosphin. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 2 / 1). Ausbeute: 3,22 g (9,86 mmol, 45,7 %) *4-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-triphenylamin* als gelbes Pulver. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,62$ (6H, s, $-\text{CH}_3$); 2,18 (1H, s, $-\text{OH}$); 6,96 - 7,31 (14H, m, $C_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 31,57$ ($-\text{CH}_3$); 65,64 ($-\text{C-OH}$); 82,20 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 92,96 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 115,64 ($C_{\text{phenyl-C}\equiv\text{C}-}$); 122,38; 123,44; 124,84; 129,35; 132,55 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 147,21 ($C_{\text{phenyl-N}}$); 147,87 ($C_{\text{phenyl-N}}$) ppm.

Abspaltung: 3,2 g (9,8 mmol) *4-(2-Methyl-but-3-yl-2-ol)triphenylamin*, 2,35 g (58,8 mmol) Natriumhydroxid, 150 ml Toluol. Das nach einer Gelfiltration (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 5 / 1) erhaltene Gemisch trennt man durch Aufkochen in Methanol / THF 5 / 1. Das dabei nicht gelöste, zurückbleibende gelbe Pulver wird abgetrennt, separat aus einem Gemisch Toluol / *n*-Heptan umkristallisiert und ergibt *1,4-Bis(triphenylamin-4-yl)-butadiin* als Nebenprodukt. Die Lösung hingegen wird eingeengt, so dass man nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C den gelben Feststoff erhält. Ausbeute: 1,65 g (6,1 mmol, 62,5 %) *4-Ethynyltriphenylamin* **17**: **Smp** = 107 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,03$ (1H, s, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 6,91 - 7,37 (14H, m, $C_{\text{phenyl-H}}$) ppm.

4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol **M-9** ^[131, 134]

Bromierung: 25 g (183,6 mmol) 2,1,3-Benzothiadiazol werden in 350 ml 48 %ige wässrige Bromwasserstofflösung in einem 1 l Dreihalskolben gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 88 g (550 mmol) Brom in 200 ml Bromwasserstofflösung tropfenweise langsam innerhalb von 2 h zu. Nach beendeter Zugabe werden weitere 100 ml 48 %ige wässrige Bromwasserstofflösung hinzugegeben und für 6 h am Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und eine gesättigte Natriumhydrogensulfit - Lösung dazugegeben um überschüssiges Brom zu verbrauchen. Die Mischung wird filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wird dann mehrmals mit wenig gekühlten Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 49,8 g (166,9 mmol) *4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol* **M-15**:

Smp = 189 - 190 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7,71 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = 113,87 ($\text{C}_{\text{phenyl-Br}}$); 132,31 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 152,91 ($\text{C}_{\text{phenyl=N}}$) ppm. **EA** ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{SBr}_2$ (293,97): C, 24,51; H, 0,69; N, 9,53; S, 10,91; Br, 54,36 gef.: C, 24,54; H, 0,54; N, 9,52; S, 10,63, Br, 54,68.

Ethinylierung: 5,00 g (17,00 mmol) *4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol* **M-15** werden in 70 ml trockenem Toluol und 30 ml trockenem Triethylamin gelöst und 1 h mit Argon entgast. Danach gibt man 64,7 mg (0,34 mmol) Kupfer(I)iodid und 238,6 mg (0,34 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid zu. Anschließend werden tropfenweise 4,17 g (42,5 mmol) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben und auf 50 - 60 °C erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in Methylenchlorid (100 ml) überführt. Es wird mit Wasser (2 x 100 ml), mit 25 %iger Ammoniumhydroxid - Lösung (100 ml) und mit weiteren 100 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Methylenchlorid / *n*-Hexan 2 / 1). Ausbeute: 4,8 g (14,6 mmol, 86 %) *4,7-Bis(trimethylsilylethinyl)-2,1,3-benzothiadiazol* als gelbes Pulver. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0,32 (18H, s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 7,69 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = -0,13 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 99,98 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 103,61 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 117,25 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}\equiv\text{C}-}$); 133,11 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 154,21 ($\text{C}_{\text{phenyl=N}}$) ppm. **EA** ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (328,59): C, 58,49; H, 6,14; N, 8,53; S, 9,76; Si, 17,09 gef.: C, 58,47; H, 6,88; N, 8,13; S, 9,18, Si, 17,34.

Abspaltung: 4,60 g (14,00 mmol) *4,7-Bis(trimethylsilylethinyl)-2,1,3-benzothiadiazol* und 2,44 g (42,00 mmol) Kaliumfluorid werden in 40 ml Tetrahydrofuran und 40 ml Methanol mit 1 - 2 Tropfen Wasser 24 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird vom Lösungsmittel befreit und in Methylenchlorid aufgenommen und mit wenig Wasser gewaschen. Nach Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Methylenchlorid / *n*-Hexan 2 / 1). Ausbeute: 2,10 g (11,40 mmol, 82 %) *4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol* **M-9**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 3,68 (2H, s, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 7,76 (2H, s, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. **EA** ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ (184,22): C, 65,20; H, 2,19; N, 15,21; S, 17,41 gef.: C, 64,08; H, 2,40; N, 15,27; S, 17,04.

9-(4-Octyloxyphenyl)-9H-carbazol **18** ^[166, 217]

Ullmann Reaktion: 4,00 g (24,10 mmol) Carbazol (96 %ig) und 8,70 g (26,50 mmol) 4-Iod(octyloxy)benzen werden in 36 ml trockenem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und für

30 Minuten unter Schutzgas gerührt. Danach gibt man 459 mg (2,41 mmol) Kupfer(I)iodid, 555 mg (4,82 mmol) L-Prolin und 6,66 g (48,20 mmol) Kaliumcarbonat hinzu und rührt für 40 h bei 90 °C unter Schutzgas. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur gibt man Wasser hinzu und extrahiert mehrmals mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Petrolether / Methylchlorid 2 / 1) und man erhält **18** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 7,85 g (2,11 mmol, 91 %). **Smp** = 52 - 54 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,82 (3H, t, ³J = 7,5 Hz, -CH₃); 1,22 - 1,80 (12H, m, -CH₂); 3,92 (2H, t, ³J = 5 Hz, -OCH₂); 6,95 - 7,00 (2H, m, C_{phenyl}-H); 7,10 - 7,33 (8H, m, C_{phenyl}-H); 8,01 - 8,05 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 14,16 (-CH₃); 22,72; 26,13; 29,31; 29,33; 29,43; 31,88 (-CH₂-); 66,40 (-OCH₂); 109,73 (C_{phenyl}-H); 115,58 (C_{phenyl}-H); 119,62 (C_{phenyl}-H); 120,25 (C_{phenyl}-H); 123,12 (C_{phenyl}); 125,84 (C_{phenyl}-H); 130,06 (C_{phenyl}-N); 141,42 (C_{phenyl}-N); 158,49 (C_{phenyl}-OR) ppm. **EA** ber. für C₂₆H₂₉NO (371,52): C, 84,06; H, 7,87; N, 3,77; gef.: C, 84,00; H, 8,11; N, 3,57.

3,6-Diethinyl-9-(4-octyloxyphenyl)-9H-carbazol **M-10**

Bromierung: Synthese analog 4,4'-Dibrom-(4''-trifluormethyl)triphenylamin **9**: 7,55 g (20,32 mmol) 9-(4-Octyloxyphenyl)-9H-carbazol **18** und 7,23 g (40,60 mmol) NBS in 200 ml DMF. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Petrolether / Methylchlorid 2 / 1) und Umkristallisation in Ethanol ergibt einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 10,30 g (19,45 mmol, 96 %) 3,6-Dibrom-9-(4-octyloxyphenyl)-9H-carbazol **19**. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,94 (3H, t, ³J = 7,5 Hz, -CH₃); 1,34 - 1,91 (12H, m, -CH₂); 4,07 (2H, t, ³J = 5 Hz, -OCH₂); 7,06 - 7,19 (4H, m, C_{phenyl}-H); 7,31 - 7,38 (2H, m, C_{phenyl}-H); 7,46 - 7,51 (2H, m, C_{phenyl}-H); 8,18 - 8,19 (2H, d, ³J = 1,75 Hz, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 14,11 (-CH₃); 22,67; 26,08; 29,25; 29,37 (2 Signale); 31,83 (-CH₂-); 68,46 (-OCH₂); 111,46 (C_{phenyl}-H); 112,77 (C_{phenyl}-Br); 115,76 (C_{phenyl}-H); 123,11 (C_{phenyl}-H); 123,65 (C_{phenyl}); 128,31 (C_{phenyl}-H); 129,00 (C_{phenyl}-N); 129,26 (C_{phenyl}-H); 140,35 (C_{phenyl}-N); 158,91 (C_{phenyl}-OR) ppm. **EA** ber. für C₂₆H₂₇NOBr₂ (529,31): C, 59,00; H, 5,14; N, 2,65; Br, 30,19; gef.: C, 58,96; H, 5,09; N, 2,43; Br, 30,28.

Ethinylierung: Synthese analog 4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin **10**: 7,00 g (13,22 mmol) 3,6-Dibrom-9-(4-octyloxyphenyl)-9H-carbazol **19**, 100 ml trockenes Toluol, 70 ml trockenes Triethylamin, 4,45 g (52,90 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol, 152,8 mg (1,32·10⁻⁴ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 25,2 mg

($1,32 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 2 / 1). Ausbeute: 4,5 g (8,40 mmol, 63,5 %) 3,6-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9-(4-octyloxyphenyl)-9H-carbazol **20** als weißer Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,91$ (3H, t, $^3J = 6,5$ Hz, $-\text{CH}_3$); 1,32 - 1,53 (10H, m, $-(\text{CH}_2)-$); 1,68 (12H, s, $-\text{CH}_3$); 1,82 - 1,93 (2H, m, $-\text{CH}_2-$); 2,23 (2H, s, $-\text{OH}$); 4,02 - 4,07 (2H, t, $^3J = 6,5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 7,06 - 7,46 (8H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,15 - 8,17 (2H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,09$ ($-\text{CH}_3$); 22,66; 26,07; 29,24; 29,26; 29,36; 31,87 ($-\text{CH}_2-$); 31,06 ($-\text{CH}_3$); 31,68 ($-\text{CH}_3$); 65,77 ($-\text{C-OH}$); 68,47 ($-\text{OCH}_2$); 83,03 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 92,27 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 109,87 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 114,17 (C_{phenyl}); 115,73 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 122,56 (C_{phenyl}); 124,05 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 128,34 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 129,14 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 129,88 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 141,32 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 158,84 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. EA ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{NO}_3$ (535,73): C, 80,71 H, 7,71; N, 2,61; gef.: C, 80,60; H, 7,70; N, 2,34.

Abspaltung: Synthese analog 4,4'-Diethinyl-(4'-trifluormethyl)triphenylamin **M-6**: 1,65 g (3,08 mmol) 3,6-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9-(4-octyloxyphenyl)-9H-carbazol **20**, 0,74 g (18,48 mmol) Natriumhydroxid und 200 ml Toluol. Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 3 / 1) erhält man ein zähes, farbloses Öl. Ausbeute: 1,05 g (2,50 mmol, 81 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,82$ (3H, t, $^3J = 6,5$ Hz, $-\text{CH}_3$); 1,22 - 1,78 (12H, m, $-\text{CH}_2-$); 2,99 (2H, s, $-\text{C}\equiv\text{CH}$); 3,95 (2H, t, $^3J = 6,5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 6,97 - 7,46 (8H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,17 (2H, d, $^3J = 1$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,10$ ($-\text{CH}_3$); 22,66; 26,06; 29,24; 29,35; 31,82 ($-\text{CH}_2-$); 68,43 ($-\text{OCH}_2$); 75,63 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 84,61 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 109,98 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 113,54 (C_{phenyl}); 115,71 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 122,44 (C_{phenyl}); 124,63 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 128,35 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 128,92 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 130,32 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 141,62 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 158,91 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 256,0 (57500); 289,0 (54500); 300,0 (28500); 341,5 (2500); 357,5 (2000) nm. EA ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}$ (419,57): C, 85,88; H, 6,97; N, 3,34; gef.: C, 85,89; H, 6,99; N, 3,15.

9-(4-tert-Butylphenyl)-9H-carbazol **21**

Ullmann Reaktion: Synthese analog 9-(4-Octyloxyphenyl)-9H-carbazol **18**: 2,8 g (16,77 mmol) Carbazol (96 %ig), 4,8 g (18,45 mmol) 4-tert-Butyl-iodbenzen, 333 mg (1,75 mmol) Kupfer(I)iodid, 403 mg (3,50 mmol) L-Prolin und 4,84 g (35,00 mmol) Kaliumcarbonat und 26 ml trockenes Dimethylsulfoxid (DMSO). Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Petrolether / Methylenchlorid 2 / 1) erhält man erhält **21** als

farblosen Feststoff. Ausbeute: 4,41 g (14,70 mmol, 81,5 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,32$ (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)$); 7,13 - 7,51 (10H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,02 - 8,06 (2H, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 31,47$ ($-\text{CH}_3$); 34,81 (*tert*-butyl-C); 109,93 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 119,74 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 120,26 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 120,67 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 123,28 (C_{phenyl}); 125,84 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 126,62 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 134,97 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 141,05 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 150,44 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}}(\text{CH}_3)_3$) ppm. EA ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$ (299,42): C, 88,25; H, 7,07; N, 4,68; gef.: C, 88,14; H, 7,29; N, 4,45.

3,6-Diethinyl-9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazol **M-11**

Bromierung: Synthese analog 4,4'-Dibrom-(4''-trifluormethyl)triphenylamin **9**: 4,29 g (14,33 mmol) 9-(4-*tert*-Butylphenyl)-9H-carbazol **21** und 5,10 g (28,67 mmol) NBS in 150 ml DMF. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Petrolether / Methylenchlorid 2 / 1) ergibt einen weißen Feststoff. Ausbeute: 6,35 g (13,39 mmol, 96,9 %) 3,6-Dibrom-9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazol **22**. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,43$ (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)$); 7,24 - 7,63 (8H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,18 - 8,19 (2H, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 31,37$ ($-\text{CH}_3$); 34,83 (*tert*-butyl-C); 111,61 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 112,85 ($\text{C}_{\text{phenyl-Br}}$); 123,11 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 123,80 (C_{phenyl}); 126,39 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 126,95 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 129,24 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 133,97 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 139,96 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 151,18 ($\text{C}_{\text{phenyl-C}}(\text{CH}_3)_3$) ppm. EA ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NBr}_2$ (457,21): C, 59,79; H, 4,19; N, 3,06; Br, 34,95; gef.: C, 57,97; H, 4,11; N, 2,81; Br, 34,71.

Ethinylierung: Synthese analog 4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)triphenylamin **10**: 5,00 g (10,93 mmol) 3,6-Dibrom-9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazol **22**, 70 ml trockenes Toluol, 30 ml trockenes Triethylamin, 3,70 g (43,74 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol, 253 mg ($2,18 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 41,6 mg ($2,18 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 1 / 1). Ausbeute: 2,30 g (4,98 mmol, 45,6 %) 3,6-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazol **23** als gelber Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,41$ (9H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,68 (12H, s, $-\text{CH}_3$); 2,35 (2H, s, $-\text{OH}$); 7,25 - 7,59 (8H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,16 (2H, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 31,36$ ($-\text{CH}_3$); 31,65 ($-\text{CH}_3$); 34,79 (*tert*-butyl-C); 65,72 ($-\text{C-OH}$); 82,99 ($-\text{C}\equiv\text{C}$); 92,33 ($-\text{C}\equiv\text{C}$); 109,98 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 114,21 (C_{phenyl}); 122,64 (C_{phenyl}); 124,00 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 126,38 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 126,82 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 129,82 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 134,02 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 140,85 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 151,00 ($\text{C}_{\text{phenyl-R}}$) ppm. EA nicht durchgeführt für $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (461,60).

Abspaltung: Synthese analog 4,4'-Diethinyl-(4''-trifluormethyl)triphenylamin **M-6**: 2,10 g (4,55 mmol) 3,6-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazol **23**, 0,76 g (19,00 mmol) Natriumhydroxid und 200 ml Toluol. Nach säulenchromatographischer

Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 10 / 1) erhält man *3,6-Diethinyl-9-(4-tert-butylphenyl)-9H-carbazol* **M-11** als ein zähes Öl. Ausbeute: 0,60 g (2,50 mmol, 38 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,43$ (9H, s, $-\text{CH}_3$); 3,10 (2H, s, $-\text{C}\equiv\text{CH}$); 7,31 - 7,64 (8H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,17 (2H, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 31,37$ ($-\text{CH}_3$); 34,83 (*tert*-butyl-C); 75,66 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 84,60 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 110,15 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 113,63 (C_{phenyl}); 122,59 (C_{phenyl}); 124,63 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 126,48 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 126,76 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 130,31 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 133,90 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 141,28 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 151,23 ($\text{C}_{\text{phenyl-R}}$) ppm. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 256,0 (37500); 289,5 (36500); 340,5 (2000); 357,5 (1500) nm. **EA** ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}$ (347,46): C, 89,88; H, 6,09; N, 4,03; gef.: C, 89,30; H, 6,38; N, 3,15.

9-(4-(2'-Ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol **24**

Ullmann Reaktion: Synthese analog *9-(4-Octyloxyphenyl)-9H-carbazol* **18**: 4,71 g (28,18 mmol) Carbazol (96 %ig) und 10,30 g (31,00 mmol) 4-Iod-(2'-ethylhexyloxy)benzen 537 mg (2,81 mmol) Kupfer(I)iodid, 649 mg (5,64 mmol) L-Prolin und 7,78 g (56,36 mmol) Kaliumcarbonat in 45 ml trockenem Dimethylsulfoxid (DMSO). Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Methylenchlorid / *n*-Hexan 1 / 2) erhält man **24** als ein farbloses Öl. Ausbeute: 9,8 g (26,30 mmol, 93,3 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,9 - 1,1$ (6H, m, $-\text{CH}_3$); 1,28 - 1,87 (9H, m, $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}-$); 3,95 - 3,97 (2H, d, $^3\text{J} = 5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 7,09 - 7,48 (10H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,14 - 8,18 (2H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $\delta = 11,15$; 14,10 ($-\text{CH}_3$); 23,06; 23,90; 29,12; 30,56 ($-\text{CH}_2-$); 39,44; ($-\text{CH}-$); 70,84 ($-\text{OCH}_2$); 109,70 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 115,56 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 119,55 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 120,20 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 123,05 (C_{phenyl}); 125,78 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 128,48 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 129,96 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 141,39 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 158,69 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. **EA** ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NO}$ (372,53): C, 83,83; H, 8,12; N, 3,76; gef.: C, 82,83; H, 7,90; N, 3,33.

3,6-Diethinyl-9-(4-(2'-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol **M-12**

Bromierung: Synthese analog 4,4'-Dibrom-(4'-trifluormethyl)triphenylamin **9**: 9,8 g (26,30 mmol) *9-(4-(2'-Ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol* **24** und 9,36 g (52,60 mmol) NBS in 250 ml DMF. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Petrolether / Methylenchlorid 2 / 1) ergibt einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 13,90 g (26,20 mmol, 99 %) *3,6-Dibrom-9-(4-(2'-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol* **25**. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,91 - 1,10$ (6H, m, $-\text{CH}_3$); 1,40 - 1,93 (9H, m, $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}-$); 3,94 - 3,96 (2H, d, $^3\text{J} = 5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 7,04 - 7,52 (10H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,17 - 8,18 (2H, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = 11,15; 14,10 ($-\text{CH}_3$); 23,06; 23,89; 29,04; 30,54 ($-\text{CH}_2-$); 39,40; ($-\text{CH}-$); 70,87 ($-\text{OCH}_2$); 111,44 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 112,77 ($\text{C}_{\text{phenyl-Br}}$); 115,74 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 123,09 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 123,62 (C_{phenyl}); 128,27 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 129,24 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 130,90 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 140,33 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 159,12 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. EA ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NOBr}_2$ (530,32): C, 58,89; H, 5,32; N, 2,64; Br, 30,13; gef.: C, 58,91; H, 5,18; N, 2,28; Br, 28,73.

Ethinylierung: Synthese analog *4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin 10*: 13,00 g (24,50 mmol) *3,6-Dibrom-9-(4-(2-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol 25*, 100 ml trockenes Toluol, 70 ml trockenes Triethylamin, 6,18 g (73,50 mmol) 2-Methylbut-3-in-2-ol, 707,8 mg ($6,1 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 116,6 mg ($6,1 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 3 / 2). Ausbeute: 9,20 g (17,14 mmol, 70,0 %) *3,6-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9-(4-(2'-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol 26* als gelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0,91 - 1,01 (6H, m, $-\text{CH}_3$); 1,35 - 1,55 (9H, m, $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}-$); 1,68 (12H, s, $-\text{CH}_3$); 2,03 (2H, s, $-\text{OH}$); 3,92 - 3,94 (2H, d, $^3\text{J} = 5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 7,07 - 7,46 (8H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,16 - 8,16 (2H, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = 11,12; 14,08 ($-\text{CH}_3$); 23,04; 23,86; 29,08; 30,52; ($-\text{CH}_2-$); 31,64 ($-\text{CH}_3$); 39,38 ($-\text{CH}-$); 65,73 ($-\text{C-OH}$); 70,86 ($-\text{OCH}_2$); 83,00 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 92,22 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 109,85 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 114,08 (C_{phenyl}); 115,67 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 122,50 (C_{phenyl}); 124,02 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 128,28 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 129,01 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 129,84 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 141,27 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 159,02 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. EA ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{NO}_3$ (536,73): C, 80,56; H, 7,89; N, 2,61; gef.: C, 80,30; H, 8,07; N, 2,51.

Abspaltung: Synthese analog *4,4'-Diethinyl-(4''-trifluormethyl)triphenylamin M-6*: 9,1 g (16,95 mmol) *3,6-Bis(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9-(4-(2'-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol 26* und 4,07 g (101,70 mmol) Natriumhydroxid in 200 ml Toluol. Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 3 / 1) erhält man ein zähes, gelbes Öl. Ausbeute: 4,2 g (10,00 mmol, 59 %) *3,6-Diethinyl-9-(4-(2'-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol M-12*. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0,87 - 1,03 (6H, m, $-\text{CH}_3$); 1,27 - 1,84 (9H, m, $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}-$); 3,11 (2H, s, $-\text{C}\equiv\text{CH}$); 3,96 - 3,97 (2H, d, $^3\text{J} = 5$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 7,11 - 7,57 (8H, m, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 8,28 (2H, $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): δ = 11,16; 14,10 ($-\text{CH}_3$); 21,44; 22,62; 29,14; 31,60 ($-\text{CH}_2-$); 39,46 ($-\text{CH}-$); 70,95 ($-\text{OCH}_2$); 75,63 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 84,66 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 109,93 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 113,61 (C_{phenyl}); 115,78 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 122,49 (C_{phenyl}); 124,66 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 128,37 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 128,94 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 130,36 ($\text{C}_{\text{phenyl-H}}$); 141,69 ($\text{C}_{\text{phenyl-N}}$); 159,21 ($\text{C}_{\text{phenyl-OR}}$) ppm. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) =

255,5 (43500); 289,0 (42000); 341,5 (6500); 357,5 (1500) nm. **EA** ber. für C₃₀H₂₉NO (419,57): C, 85,88; H, 6,97; N, 3,34; gef.: C, 85,89; H, 6,99; N, 3,15.

9-(4-Butylphenyl)-9H-carbazol **27**

Ullmann Reaktion: Synthese analog *9-(4-Octyloxyphenyl)-9H-carbazol* **18**: 6,40 g (38,27 mmol) Carbazol (96 %ig) und 10,95 g (42,09 mmol) 1-Butyl-4-iodbenzen, 730 mg (3,83 mmol) Kupfer(I)iodid, 880 mg (7,64 mmol) L-Prolin und 10,58 g (76,55 mmol) Kaliumcarbonat in 55 ml trockenen Dimethylsulfoxid (DMSO). Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Methylenchlorid / Petrolether 1 / 2) erhält man **27** als einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 10,28 g (34,33 mmol, 89,7 %). **Smp** = 92 - 93 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,03 (3H, t, ³J = 7,25 Hz; -CH₃); 1,44 - 1,78 (4H, m, -CH₂-); 2,74 - 2,80 (2H, t, ³J = 7,5 Hz, C_{phenyl}-CH₂); 7,27 - 7,51 (10H, m, C_{phenyl}-H); 8,16 - 8,19 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 13,99 (-CH₃); 22,43; 33,60 (-CH₂-); 35,38 (C_{phenyl}-CH₂); 109,83 (C_{phenyl}-H); 119,70 (C_{phenyl}-H); 120,23 (C_{phenyl}-H); 123,24 (C_{phenyl}); 125,81 (C_{phenyl}-H); 126,94 (C_{phenyl}-H); 129,75 (C_{phenyl}-H); 135,15 (C_{phenyl}-R); 141,07 (C_{phenyl}-N); 142,33 (C_{phenyl}-N) ppm. **EA** ber. für C₂₂H₂₁N (299,41): C, 88,25; H, 7,07; N, 4,68; gef.: C, 88,08; H, 7,29; N, 4,49.

9-(4-Butylphenyl)-3-ethinyl-9H-carbazol **30**

Bromierung: Synthese analog 4,4'-Dibrom-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin **9**: 10,00 g (33,40 mmol) *9-(4-Butylphenyl)-9H-carbazol* **27**, 5,94 g (33,40 mmol) NBS, 150 ml DMF. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Petrolether / Methylenchlorid 2 / 1) ergibt einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 10,2 g (26,96 mmol, 80,7 %) *3-Brom-9-(4-butylphenyl)-9H-carbazol* **28**. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,05 (3H, t, ³J = 8 Hz, -CH₃); 1,45 - 1,80 (4H, m, -CH₂-); 2,76 - 2,80 (2H, t, ³J = 8 Hz, C_{phenyl}-CH₂); 7,25 - 7,54 (9H, m, C_{phenyl}-H); 8,11 - 8,29 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 12,95 (-CH₃); 21,40; 32,55 (-CH₂-); 34,35 (C_{phenyl}-CH₂); 109,05; 110,31; 111,46; 119,20; 119,39; 121,15; 121,94; 123,96; 125,54; 125,82 (2 Signale); 127,47; 128,85 (2 Signale); 133,65 (C_{phenyl}-N); 138,72 (C_{phenyl}-R); 140,39 (C_{phenyl}-N); 141,70 (C_{phenyl}-N) ppm. **EA** ber. für C₂₂H₂₀NBr (378,31): C, 69,85; H, 5,33; N, 3,70; Br, 21,12 gef.: C, 70,07; H, 5,52; N, 3,21; Br, 20,78.

Ethinylierung: Synthese analog *4,4'-Bis-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-(4''-trifluormethyl)-triphenylamin* **10**: 10,00 g (26,43 mmol) *3-Brom-9-(4-butylphenyl)-9H-carbazol* **28**, 60 ml trockenes Toluol, 40 ml trockenes Triethylamin, 3,45 g (41,00 mmol) 2-Methylbut-3-in-2-ol,

380 mg ($5,29 \cdot 10^{-4}$ mol) Palladiumacetat, 50 mg ($2,64 \cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Methylenchlorid / Essigsäureethylester 4 / 1). Ausbeute: 2,3 g (6,02 mmol, 22,8 %) *9-(4-Butylphenyl)-3-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9H-carbazol* **29** als farbloses Flüssigkeit. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,97 - 1,03$ (3H, t, $^3J = 7,25$ Hz, -CH₃); 1,41 - 1,78 (4H, m, -CH₂- und 6H, s, -CH₃); 2,09 (1H, s, -OH); 2,71 - 2,78 (2H, t, $^3J = 7,75$ Hz, C_{phenyl}-CH₂); 7,29 - 7,48 (9H, m, C_{phenyl}-H); 8,09 - 8,23 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): $\delta = 13,95$ (-CH₃); 22,40; 31,67 (-CH₃); 33,56 (-CH₂-); 35,35 (C_{phenyl}-CH₂); 65,76 (-C-OH); 83,23 (-C≡C-); 91,95 (-C≡C-); 109,75; 110,02; 113,63; 120,17; 120,32; 122,74; 123,14; 123,95; 126,26; 126,83; 128,21; 129,43; 129,81; 131,61; 134,67 (C_{phenyl}-N); 140,61 (C_{phenyl}-R); 141,45 (C_{phenyl}-N); 142,65 (C_{phenyl}-N) ppm. **EA** ber. für C₂₇H₂₇NO (381,51): C, 85,00; H, 7,13; N, 3,67 gef.: C, 83,66; H, 7,31; N, 2,96.

Abspaltung: Synthese analog *4,4'-Diethinyl-(4''-trifluormethyl)triphenylamin* **M-6**: 2,3 g (6,25 mmol) *9-(4-Butylphenyl)-3-(2-methyl-but-3-yl-2-ol)-9H-carbazol* **29**, 0,75 g (18,80 mmol) Natriumhydroxid, 200 ml Toluol. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Heptan). Ausbeute: 1,17 g (3,62 mmol, 58,0 %) *9-(4-Butylphenyl)-3-ethinyl-9H-carbazol* **30**: **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,98 - 1,04$ (3H, t, $^3J = 7,25$ Hz, -CH₃); 1,39 - 1,78 (4H, m, -CH₂-); 2,72 - 2,78 (2H, t, $^3J = 7,75$ Hz, C_{phenyl}-CH₂); 3,09 (1H, s, -C≡CH); 6,90 - 7,53 (9H, m, C_{phenyl}-H); 8,11 - 8,32 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): $\delta = 13,98$ (-CH₃); 22,42; 33,58 (-CH₂-); 35,38 (C_{phenyl}-CH₂); 75,30 (-C≡CH); 84,95 (-C≡CH); 109,85; 110,07; 112,98; 120,28; 120,38; 122,59; 122,68; 123,15; 124,55; 126,39; 126,88; 129,81; 129,86; 131,61; 134,62 (C_{phenyl}-N); 140,91 (C_{phenyl}-R); 141,53 (C_{phenyl}-N); 142,75 (C_{phenyl}-N) ppm. **EA** ber. für C₂₄H₂₁N (323,17): C, 89,12; H, 6,54; N, 4,33 gef.: C, 85,71; H, 6,87; N, 3,61.

1,4-Bis(2'-ethylhexyloxy)benzen **31**^[185]

Eine Suspension aus 48,00 g (856 mmol) gepulverter Kaliumhydroxid in 200 ml getrockneten DMSO wird 1 h unter Rühren mit Argon entgast. Danach gibt man 11,02 g (100 mmol) p-Hydrochinon und 76,00 g (394 mmol) 2-Ethylhexylbromid mittels Tropftrichter hinzu. Die Reaktionsmischung wird für weitere 3 h unter Raumtemperatur gerührt und anschließend in 600 ml Eiswasser gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige wird 3 mal mit je 200 ml Hexan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Reinigung

durch Vakuumdestillation erhält man ein farbloses Öl. Ausbeute: 26,00 g (77 mmol, 77 %). **Sdp** = 165 °C (0,05 Torr) **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,93 - 0,96 (12H, m, -CH₃); 1,35 - 1,77 (18H, m, -CH₂- und -CH-); 3,90 (4H, -OCH₂); 6,89 (4H, s, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 11,49; 14,47 (-CH₃); 23,46; 24,27; 29,49; 30,94 (-CH₂-); 39,88 (-CH-); 71,64 (-OCH₂); 115,78 (C_{phenyl}-H); 153,86 (C_{phenyl}-OR) ppm. **EA** ber. für C₂₂H₃₈O₂ (334,54): C, 78,99; H, 11,45; gef.: C, 78,80; H, 11,50.

1,4-Diethinyl-2,5-bis(2'-ethylhexyloxy)benzen **M-13** ^[218]

Iodierung: 14,33 g (40,17 mmol) *1,4-Bis(2'-ethylhexyl)oxybenzen* **31**, 11,38 g (44,85 mmol) Iod und 3,46 g (19,01 mmol) Kaliumiodat werden zu einer Lösung von 4,4 ml konz. Schwefelsäure und 18 ml Wasser in 244 ml Eisessig geben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird überschüssiges Iod mit 20 %iger wässriger Natriumsulfatlösung reduziert, bis die violette Lösung entfärbt ist. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ml Eiswasser gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 3 mal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Durch Reinigung mit *n*-Hexan als Laufmittel an Kieselgel erhält man *1,4-Bis(2'-ethylhexyloxy)-2,5-diiodbenzen* **32** ^[185] als ein hellgelbes Öl. Ausbeute: 13,18 g (56 %). **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,92 (12H, m, -CH₃); 1,39 - 1,76 (18H, m, -CH₂- und -CH-); 3,85 (4H, -OCH₂); 6,84 (4H, s, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 11,2; 14,1 (-CH₃); 23,0; 23,9; 29,1; 30,5 (-CH₂-); 39,4 (-CH-); 72,3 (-OCH₂); 86,0 (C_{phenyl}-I); 122,3 (C_{phenyl}-H); 152,8 (C_{phenyl}-OR) ppm. **EA** ber.: für C₂₂H₃₆I₂O₂ (586,34): C, 45,07; H, 6,19; I, 43,29 gef.: C, 45,46; H, 6,17; I, 43,03.

Ethinylierung: 6,5 g (11 mmol) *1,4-Bis(2'-ethylhexyloxy)-2,5-diiodbenzen* **32** werden in 100 ml Triethylamin und 50 ml getrocknetem Toluol gelöst und 1 h mit Argon entgast. Anschließend werden 0,39 g (55 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 0,11 g (55 mmol) Kupfer(I)iodid hinzugegeben und langsam 2,75 g (28 mmol) Trimethylsilylacetylen der gerührten Lösung hinzugegossen. Die Reaktionsmischung wird erwärmt auf 50 - 60 °C und weitere 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden weitere 200 ml Toluol hinzugegeben und vom Ammoniumiodid Niederschlag abfiltriert und mit Toluol nachgewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Toluol) und ein gelbbraunes Öl erhalten, das nach langem Stehen kristallisiert. Ausbeute: 4,80 g (9 mmol, 83 %) an *1,4-Bis(2'-ethylhexyloxy)-2,5-bis(trimethylsilylethinyl)benzen* **33**. **¹H-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ = 0,06 (18H, s, -Si(CH₃)₃); 0,73 (12H, m, -CH₃); 1,10 - 1,96 (18H, m, -CH₂- und -CH-); 3,64 (4H, -OCH₂); 6,69 (2H, s, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 0,00 (Si(CH₃)₃); 11,33; 14,16 (-CH₃); 23,13; 23,95; 29,76; 30,69 (-CH₂-); 39,97 (-CH-); 71,70 (-OCH₂); 99,88; 101,19 (-C≡C-); 113,84 (C_{phenyl}); 116,78 (C_{phenyl}-H); 154,21 (C_{phenyl}-OR) ppm. EA ber. für C₂₂H₅₄O₂Si₂ (524,88): C, 72,94; H, 10,33 wurde nicht durchgeführt.

Abspaltung: 2,00 g (3,81 mmol) *1,4-Bis(2'-ethylhexyloxy)-2,5-bis(trimethylsilylethynyl)benzen* **33** und 0,65 g (11,43 mmol) Kaliumfluorid werden in 50 ml Methanol und 50 ml Tetrahydrofuran mit einem Tropfen Wasser für 24 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung der Lösungsmittel wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Wasser (2 x 50 ml) gewaschen. Die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 10 / 1) gereinigt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit die sich sehr schnell rot färbt. Ausbeute: 1,29 g (3,37 mmol, 88,5 %) *1,4-Diethynyl-2,5-Bis(2'-ethylhexyloxy)benzen* **M-13**. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,66 - 0,72 (12H, m, -CH₃); 1,05 - 1,56 (18H, m, -CH₂- und -CH-); 3,06 (2H, s, -C≡CH); 3,61 (4H, -OCH₂); 6,70 (2H, s, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 11,54; 14,47 (-CH₃); 23,43; 24,34; 29,44; 30,97 (-CH₂-); 39,75 (-CH-); 72,58 (-OCH₂); 82,69; 83,21 (-C≡C-); 113,62 (C_{phenyl}); 117,91 (C_{phenyl}-H); 154,64 (C_{phenyl}-OR) ppm. EA ber. für C₂₆H₃₈O₂ (381,58): C, 81,62; H, 10,01 gef.: C, 80,96; H, 10,02.

4.3 Synthese der Modellverbindungen

4-7-Bis(4-N,N-dimethylamino)phenyl)ethynyl)-2,1,3-benzothiadiazol **MS-1**

500 mg (2,02 mmol) 4-Iod-N,N-dimethylanilin, 186,8 mg (1,01 mmol) 4,7-Diethynyl-2,1,3-benzothiadiazol, 50 ml trockenes Toluol und 30 ml trockenes Triethylamin werden 1 h mit Argon entgast. Man gibt 92 mg (0,8·10⁻⁴ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 15 mg (0,8·10⁻⁴ mol) Kupfer(I)iodid zu. Anschließend wird unter Schutzgas 24 h bei 50 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan / Methylenchlorid 5 / 1) erhält man **MS-1** als einen tiefroten Feststoff. Ausbeute: 380 mg (0,90 mmol, 89 %). Smp = 284 - 285 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,03 (12H, s, -N(CH₃)₂); 6,69 - 6,71 (4H, d, ³J = 5 Hz, C_{phenyl}-H); 7,54 - 7,56 (4H, d,

$^3J = 5$ Hz, $C_{\text{phenyl-H}}$); 7,71 (2H, s, $C_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): $\delta = 40,13$ ($-\text{N}(\text{CH}_3)$); 84,18 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 99,14 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 109,29; 111,73; 117,04; 131,63; 133,25; 150,55; 154,50 ppm. **FT-IR**: 3085, 3039 ($-\text{C}_{\text{phenyl}}=\text{C}_{\text{phenyl}}-$), 2932, 2891, 2858 ($-\text{CH}_3$), 2814, 2799, 2193 (m, disubst. $-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1601 ($-\text{C}_{\text{phenyl}}=\text{C}_{\text{phenyl}}-$), 1557, 1544, 1519, 1438, 1411, 1370, 1354, 1265, 1228, 1163, 1068, 1047, 1018, 998, 945, 884, 846, 805. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 263,5 (18000), 326,5 (47500), 496,5 (29000) nm. **EA** ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$ (422,55): C, 73,90; H, 5,25; N, 13,26; S, 7,59; gef.: C, 72,45; H, 5,67; N, 13,18; S, 7,28.

4,7-Bis(9-(4-butylphenyl)-3-ylethynyl-9H-carbazol)-2,1,3-benzothiadiazol **MS-3** und 3-(4-Brom-2,1,3-benzothiadiazol-7-ylethynyl)-9-(4-butylphenyl)-9H-carbazol **MS-3 NP** 495 mg (1,53 mmol) 9-(4-Butylphenyl)-3-ethynyl-9H-carbazol **30**, 225,1 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-15**, 50 ml trockenes Toluol und 30 ml trockenes Triethylamin werden 1 h mit Argon entgast. Man gibt 104 mg ($0,9\cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 17 mg ($0,9\cdot 10^{-4}$ mol) Kupfer(I)iodid zu. Anschließend wird unter Schutzgas 48 h bei 70 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Heptan / Methylchlorid 1 / 1) erhält man **MS-3** als orangen Feststoff. Ausbeute: 140 mg (0,18 mmol, 23,5 %). **Smp** = 252 - 253 °C. **MS** (ESI): m/z (%) = 779 (M^+ , 100). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,01 - 1,05$ (6H, t, $^3J = 7,25$ Hz; $-\text{CH}_3$); 1,45 - 1,78 (8H, m, $-\text{CH}_2-$); 2,76 - 2,79 (2H, t, $^3J = 7,5$ Hz, $C_{\text{phenyl-CH}_2}$); 7,33 - 7,49 (16H, m, $C_{\text{phenyl-H}}$); 7,72 - 7,74 (2H, dd, $^3J = 7,5$ Hz, $C_{\text{phenyl-H}}$); 7,84 (2H, s, $C_{\text{phenyl-H}}$); 8,18 - 8,20 (2H, d, $^3J = 7,5$ Hz, $C_{\text{phenyl-H}}$); 8,51 - 8,52 (2H, d, $C_{\text{phenyl-H}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,98$ ($-\text{CH}_3$); 22,44; 33,58 ($-\text{CH}_2-$); 35,40 ($C_{\text{phenyl-CH}_2}$); 84,32 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 99,21 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 110,02 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 110,16 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 113,57 (C_{phenyl}); 117,22 (C_{phenyl}); 120,44 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 120,51 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 122,83 (C_{phenyl}); 123,41 (C_{phenyl}); 124,59 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 126,46 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 126,92 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 129,85 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 129,89 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 132,08 ($C_{\text{phenyl-H}}$); 134,63 ($C_{\text{phenyl-N}}$); 141,15 ($C_{\text{phenyl-R}}$); 141,62 ($C_{\text{phenyl-N}}$); 142,83 ($C_{\text{phenyl-N}}$); 154,57 ($C_{\text{phenyl=N}}$) ppm. **FT-IR**: 3036 ($-\text{C}_{\text{phenyl}}=\text{C}_{\text{phenyl}}-$), 2948, 2924, 2857 ($-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2-$), 2201 (m, disubst. $-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1625, 1607, 1597 ($-\text{C}_{\text{phenyl}}=\text{C}_{\text{phenyl}}-$), 1566, 1514, 1500, 1472, 1455, 1435, 1367, 1355, 1327, 1269, 1261, 1230, 1185, 1130, 1019, 937, 914, 890, 883, 832, 804, 767, 746, 728. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 248,0 (73500), 301,5 (64000), 318,0 (63000), 467,0 (34000) nm. **EA** ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}$ (779,02): C, 83,26; H, 5,43; N, 7,19; S, 4,12; gef.: C, 82,00; H, 5,78; N, 6,83; S, 4,09.

Und als Nebenprodukt erhält man **MS-3 NP** als gelborangen Feststoff. Ausbeute: 189 mg (0,35 mmol, 46,0 %). **Smp** = 164 - 165 °C. **MS** (ESI): m/z (%) = 535 (M⁺, 97), 537 (M⁺, 100), 538. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,00 - 1,04 (3H, t, ³J = 7,25 Hz; -CH₃); 1,45 - 1,78 (4H, m, -CH₂-); 2,75 - 2,79 (2H, t, ³J = 7,5 Hz, C_{phenyl}-CH₂); 7,32 - 7,48 (8H, m, C_{phenyl}-H); 7,68 - 7,72 (2H, m, C_{phenyl}-H); 7,84 - 7,86 (2H, d, C_{phenyl}-H); 8,16 - 8,18 (1H, d, ³J = 7,5 Hz, C_{phenyl}-H); 8,48 (1H, s, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 13,98 (-CH₃); 22,44; 33,57 (-CH₂-) 35,40 (C_{phenyl}-CH₂-); 83,38 (-C≡C-); 99,85 (-C≡C-); 110,04 (C_{phenyl}-H); 110,17 (C_{phenyl}-H); 113,29 (C_{phenyl}-Br), 113,83 (C_{phenyl}); 117,42 (C_{phenyl}); 120,46 (C_{phenyl}-H); 120,48 (C_{phenyl}-H); 122,77 (C_{phenyl}); 123,39 (C_{phenyl}); 124,57 (C_{phenyl}-H); 126,50 (C_{phenyl}-H); 126,91 (C_{phenyl}-H); 129,77 (C_{phenyl}-H); 129,90 (C_{phenyl}-H); 132,07 (C_{phenyl}-H); 132,23 (C_{phenyl}-H); 134,58 (C_{phenyl}-N); 141,19 (C_{phenyl}-R); 141,62 (C_{phenyl}-N); 142,86 (C_{phenyl}-N); 153,18 (C_{phenyl}=N-); 154,31 (C_{phenyl}=N-) ppm. **FT-IR**: 3059 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2955, 2924, 2854 (-CH₃ und -CH₂-), 2198 (m, disubst. -C≡C-), 1624, 1598 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1574, 1514, 1485, 1474, 1455, 1361, 1327, 1274, 1261, 1228, 1184, 1129, 1019, 937, 881, 827, 812, 747. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 249,0 (41500), 298,5 (50500), 355,5 (5500), 434,0 (15000) nm. **EA** ber. für C₃₀H₂₂N₃SBr (536,49): C, 67,16; H, 4,13; N, 7,83; S, 5,98; Br, 14,89 gef.: C, 65,89; H, 4,08; N, 7,47; S, 5,64, Br, 12,12.

Bis-5,7-(triphenylamino)-4-ylethynyl)-2-3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **MS-4**

695,7 mg (1,56 mmol) 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14**, 840 mg (3,12 mmol) 4-Ethynyltriphenylamin **17**, 50 ml trockenes Toluol und 30 ml trockenes Triethylamin werden 1 h mit Argon entgast. Man gibt 92 mg (8,0·10⁻⁵ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 15 mg (8,0·10⁻⁵ mol) Kupfer(I)iodid zu. Anschließend wird unter Schutzgas 24 h bei 50 - 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden Nebenprodukte säulenchromatographisch (Kieselgel, n-Hexan / Methylenchlorid 1 / 1) abgetrennt. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **MS-4** als rotbraune Kristalle. Ausbeute: 540 mg (0,65 mmol, 41 %). **Smp** = 182 - 183 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 6,91 - 7,45 (38H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 80,89 (-C≡C-); 101,51 (-C≡C-); 115,21; 115,67; 121,75; 123,79; 125,22; 128,02; 129,06; 129,44; 130,04; 138,85; 142,29; 146,99; 148,40; 153,73 ppm. **FT-IR**: 3056, 3034 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2179 (m, disubst. -C≡C-), 1584 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1513, 1485, 1443, 1359, 1314, 1268, 1174, 1156, 1105, 1068, 1027, 1001, 981, 966, 919, 896, 825, 766, 750, 722, 693.

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 274,5 (36500), 309,0 (46500), 359,0 (76500), 547,0 (25000) nm. **EA** ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{S}$ (823,03): C, 84,64; H, 4,65; N, 6,81; S, 3,90; gef.: C, 83,97; H, 4,37; N, 6,72; S, 3,63.

Bis-5,7-(9-(4-Butylphenyl)-3-ylethynyl-9H-carbazol)-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **MS-5** 336,6 mg (0,75 mmol) *5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin* **M-14**, 487,6 mg (1,51 mmol) *9-(4-Butylphenyl)-3-ethynyl-9H-carbazol* **30**, 50 ml trockenes Toluol und 30 ml trockenes Triethylamin werden 1 h mit Argon entgast. Man gibt 104 mg ($9,0 \cdot 10^{-5}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 17 mg ($9,0 \cdot 10^{-5}$ mol) Kupfer(I)iodid zu. Anschließend wird unter Schutzgas 24 h bei 50 - 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat bis zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden Nebenprodukte säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Heptan / Methylenchlorid 1 / 1) abgetrennt. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **MS-5** als dunkelrote Kristalle. Ausbeute: 660 mg (70,9 mmol, 94 %). **Smp** = 218 - 219 °C. **MS** (ESI): m/z (%) = 931 (M^+ , 100). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ = 1,02 - 1,05 (6H, t, $^3J = 8$ Hz; $-\text{CH}_3$); 1,44 - 1,79 (8H, m, $-\text{CH}_2-$); 2,76 - 2,80 (4H, t, $^3J = 8$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{CH}_2$); 7,33 - 7,49 (24H, m, $\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 7,60 - 7,61 (2H, d, $^3J = 4$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 7,70 - 7,72 (2H, dd, $\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 8,18 - 8,20 (2H, d, $^3J = 8$ Hz, $\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 8,49 - 8,51 (2H, d, $\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ = 13,99 ($-\text{CH}_3$); 22,45; 33,59 ($-\text{CH}_2-$); 35,41 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{CH}_2$); 80,22 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 102,54 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 110,01 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 110,15 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 113,83 (C_{phenyl}); 115,89 (C_{phenyl}); 120,42 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 120,53 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 122,87 (C_{phenyl}); 123,39 (C_{phenyl}); 124,27 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 126,44 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 126,92 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 128,06 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 129,05 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 129,69 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 129,89 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 130,15 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{H}$); 134,65 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{N}$); 139,04; 141,04; 141,61 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{N}$); 142,35; 142,80 ($\text{C}_{\text{phenyl}}-\text{N}$); 153,77 ($\text{C}_{\text{phenyl}}=\text{N}$) ppm. **FT-IR**: 3055, 3033 ($-\text{C}_{\text{phenyl}}=\text{C}_{\text{phenyl}}-$), 2951, 2924, 2857 ($-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2-$), 2189 (m, disubst. $-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1626, 1597 ($-\text{C}_{\text{phenyl}}=\text{C}_{\text{phenyl}}-$), 1515, 1488, 1473, 1457, 1442, 1373, 1358, 1328, 1312, 1272, 1232, 1183, 1170, 1127, 1108, 1093, 1065, 1028, 981, 915, 885, 878, 820, 805, 765, 740, 726, 697. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 250,0 (84500), 278,5 (61000), 307,5 (47500), 339,5 (71000), 537,0 (21000) nm. **EA** ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}$ (931,22): C, 85,13; H, 5,41; N, 6,02; S, 3,44; gef.: C, 84,90; H, 5,49; N, 5,99; S, 3,45.

4.4 Synthese der Polymere

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polymere.

Die jeweilige Dihalogen - Komponente (1 Äquivalent), die jeweilige Diethinyl - Komponente (1 Äquivalent), Pd(PPh₃)₄ (6 mol %) und CuI (6 mol %) werden zu einer mit Argon entgasten Lösung aus trockenem Triethylamin und trockenem Toluol oder trockenem THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird für weitere 30 min entgast, dann auf 50 - 55 °C (bei Iodverbindungen und Thieno[3,4-b]pyrazin - Komponenten) bzw. auf 70 - 75 °C (bei Bromverbindungen) Badtemperatur erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h (bei 2,1,3-Benzothiadiazol - Komponenten, mit den Ausnahmen der Umsetzung der Monomere **M-3**, **M-4** (24 h Reaktionszeit) und **M-12** (48 h Reaktionszeit)), von 24 h (bei Thieno[3,4-b]pyrazin - Komponenten) und von 72 h (bei den übrigen Komponenten) wird die entstandene Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen zehnfachen Überschuss gerührtes Methanol eingetropfelt. Das ausgefallene Rohpolymer nimmt man in Tetrahydrofuran auf, filtriert gegebenenfalls unlösliche Bestandteile ab und fällt erneut in Methanol. Durch Extraktion mit Diethylether entfernt man niedermolekulare Oligomereanteile. Nach nochmaligem Aufnehmen in Tetrahydrofuran und Ausfällen in Methanol wird das isolierte Polymer im Vakuum getrocknet.

PAEs mit m-Ph und TPA oder N-(Ph)CA Strukturgliedern

Prepolymer Poly-{{[4'-tert-butyl]-triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(benzoesäure(-2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester)-3,5-diyl-1,2-ethindiyl}} **P-1**

699 mg (2,00 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-tert-butyltriphenylamin **M-7**, 633 mg (1,22 mmol) 3,5-Diiodobenzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester **M-1**, 138,6 mg (1,2·10⁻¹ mmol) Pd(PPh₃)₄, 22,8 mg (1,2·10⁻¹ mmol) CuI, 45 ml trockenes Triethylamin, 100 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 1,00 g (99 %) lösliches (Chloroform, THF, Toluol) schwach gelbes Pulver **P-1**. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,22 (9H, m, -CH₃); 3,23 (3H, s, -OCH₃); 3,42 - 3,74 (10H, m, -OCH₂-); 6,94 - 7,57 (12H, m, C_{phenyl}-H); 7,70 (1H, m, C_{phenyl}-H); 7,99 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 31,41 (-CH₃); 34,46 (tert-butyl-C); 59,00; 64,46; 69,16; 70,65; 70,73; 71,96 (-CO(OCH₂CH₂)₃-OCH₃); 87,28 (-C≡C-); 91,11 (-C≡C-); 116,20; 123,03; 125,42; 126,52; 131,76; 132,77; 134,75; 137,97; 143,65; 147,69; 165,39 (C_{phenyl}-COOR) ppm. FT-IR: 3039 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2960, 2903, 2870 (-CH₃ und -CH₂-), 2206 (m, disubst. -C≡C-), 1726 (-COOR), 1586 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1502, 1319, 1249, 1108, 830. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹))

= 256 (30000); 383 (46500) nm. **GPC** (THF): $M_n = 7700$ g/mol, $M_w = 23000$ g/mol, $D = 2,9$. **EA** ber. für $(C_{44}H_{41}NO_5)_n$ (663,81)_n: C, 79,61; H, 6,22; N, 2,11; gef.: C, 78,93; H, 6,10; N, 2,24; I, 0,00.

Poly-[[4'-tert-butyl]-triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(benzoesäure-(2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester)-3,5-diyl-1,2-ethindiyl] **P-2**

748 mg (2,14 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-tert-butyltriphenylamin **M-7**, 1113 mg (2,14 mmol) 3,5-Diiodobenzoesäure-2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester **M-1**, 148,4 mg ($1,28 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 24,4 mg ($1,28 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 30 ml trockenes Triethylamin, 70 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 1,30 g (99 %) lösliches (Chloroform, THF, Toluol) schwach beiges Pulver **P-2**. **¹H-NMR** (250 MHz, THF-d₈): $\delta = 1,34$ (9H, m, -CH₃); 3,25 (3H, s, -OCH₃); 3,42 - 3,82 (12H, m, -OCH₂-); 7,05 - 7,47 (12H, m, C_{phenyl}-H); 7,83 (1H, m, C_{phenyl}-H); 8,07 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, THF-d₈): $\delta = 31,60$ (-CH₃); 34,99 (tert-butyl-C); 58,82; 65,28; 69,71; 71,33; 71,41; 72,80 (-CO(OCH₂CH₂)₃-OCH₃); 87,71 (-C≡C-); 91,82 (-C≡C-); 117,09; 123,74; 125,32; 126,41; 127,34; 132,05; 133,52; 138,33; 144,68; 146,47; 146,69; 165,25 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **FT-IR**: 3040 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2960, 2903, 2870 (-CH₃ und -CH₂-), 2206 (m, disubst. -C≡C-), 1724 (-COOR), 1585 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1503, 1319, 1247, 1107, 830. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$) = 256,5 (30000); 386,0 (46500) nm. **GPC** (THF): $M_n = 12000$ g/mol, $M_w = 50000$ g/mol, $D = 4,1$. **EA** ber. für $(C_{44}H_{41}NO_5)_n$ (663,81)_n: C, 79,61; H, 6,22; N, 2,11; gef.: C, 74,44; H, 6,10; N, 1,84; I, 2,88.

Poly-[[4'-octyloxy]-triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(benzoesäure-(2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester)-3,5-diyl-1,2-ethindiyl] **P-3**

910 mg (2,16 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-(octyloxy)-triphenylamin **M-8**, 1122 mg (2,16 mmol) 3,5-Diiodobenzoesäure-2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester **M-1**, 149,6 mg ($1,29 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 24,6 mg ($1,29 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 30 ml trockenes Triethylamin, 70 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 1390 mg (94 %) lösliches (Chloroform, THF, Toluol) schwach beiges Pulver **P-3**. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,91$ (3H, t, -CH₃); 1,32 - 1,82 (12H, m, -CH₂-); 3,37 (3H, s, -OCH₃); 3,54 - 3,88 (10H, m, -OCH₂-); 3,96 - 3,99 (2H, t, OCH₂-); 4,51 - 4,53 (2H, t, COOCH₂-); 6,89 - 7,42 (12H, m, C_{phenyl}-H); 7,82 (1H, s, C_{phenyl}-H); 8,12 (2H, d, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14,09$; (-CH₃); 22,65; 26,08; 29,24; 29,36; 31,81 (-CH₂-); 59,01; 64,46; 68,32; 69,16; 70,66; 70,73 (-CO(OCH₂CH₂)₃-OCH₃); 71,96 (OCH₂-); 87,20 (-C≡C-); 91,14 (-C≡C-); 115,68; 122,27; 124,42; 128,14; 131,76;

132,74; 133,48; 137,93; 139,01; 147,78; 156,83; 165,39 ($C_{\text{phenyl}}\text{-COOR}$) ppm. **FT-IR**: 3041 ($-C_{\text{phenyl}}=C_{\text{phenyl}}-$), 2951, 2924, 2856 ($-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2-$), 2206 (m, disubst. $-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1723 ($-\text{COOR}$), 1583 ($-C_{\text{phenyl}}=C_{\text{phenyl}}-$), 1502, 1317, 1240, 1105, 828. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 259,0 (26500); 392,0 (43000) nm. **GPC** (THF): M_n = 12500 g/mol, M_w = 28000 g/mol, D = 2,2. **EA** ber. für $(C_{44}H_{47}NO_6)_n$ (685,86) $_n$: C, 77,05; H, 6,91; N, 2,04; gef.: C, 74,34; H, 6,88; N, 1,60; I, 1,22.

Poly-{9-[4-octyloxyphenyl]-9H-carbazol-3,6-diyl-1,2-ethindiyl-(benzoesäure(-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester-3,5-diyl-1,2-ethindiyl)} **P-4**

307 mg (0,73 mmol) *3,6-Diethinyl-9-(4-octyloxyphenyl)-9H-carbazol* **M-10**, 380 mg (0,73 mmol) *3,5-Diiodbenzoesäure-2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester* **M-1**, 51 mg ($0,44\cdot 10^{-1}$ mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 8,4 mg ($0,44\cdot 10^{-1}$ mmol) CuI , 12 ml trockenes Triethylamin, 30 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 380 mg (96 %) lösliches (Chloroform, THF, Toluol) schwach beiges Pulver **P-4**. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 0,93 (3H, $-\text{CH}_3$); 1,37 - 1,86 (12H, $-\text{CH}_2-$); 3,31 (3H, $-\text{OCH}_3$); 3,47 - 3,83 (10H, $-\text{OCH}_2-$); 4,07 (2H, OCH_2-); 4,47 (2H, COOCH_2-); 7,18 - 7,59 (10H, m, $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$); 7,86 - 8,65 (3H, m, $C_{\text{phenyl}}\text{-H}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ = 13,46; ($-\text{CH}_3$); 22,57; 26,08; 29,27; 29,37; 31,84 ($-\text{CH}_2-$); 57,98; 64,37; 68,11; 68,89; 70,50; 70,59 ($-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{-OCH}_3$); 71,96 (OCH_2-); 86,31 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 92,10 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 110,02; 114,37; 115,61; 122,79; 124,23; 124,65; 128,28; 128,95; 129,89; 130,94; 137,34; 141,59; 159,22; 164,45 ($C_{\text{phenyl}}\text{-COOR}$) ppm. **FT-IR**: 3068 ($-C_{\text{phenyl}}=C_{\text{phenyl}}-$), 2950, 2924, 2855 ($-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2-$), 2208 (m, disubst. $-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1722 ($-\text{COOR}$), 1587 ($-C_{\text{phenyl}}=C_{\text{phenyl}}-$), 1512, 1244, 1105, 809. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 252,0 (45500); 260,0 (44000); 314,5 (56000); 337,0 (40000); 353,5 (40000) nm. **GPC** (THF): M_n = 5500 g/mol, M_w = 12000 g/mol, D = 2,1. **EA** ber. für $(C_{44}H_{45}NO_6)_n$ (683,84) $_n$: C, 77,28; H, 6,63; N, 2,05; gef.: C, 75,59; H, 6,64; N, 1,37; I, 2,09.

PAE mit m-Ph und TP Strukturgliedern

Poly-{2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin-5,7-diyl-1,2-ethindiyl-(benzoesäure(-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester-3,5-diyl-1,2-ethindiyl)} **P-5**

1063 mg (2,38 mmol) *5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin* **M-14**, 754 mg (2,38 mmol) *3,5-Diethinylbenzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethylester* **M-2**, 165 mg ($1,43\cdot 10^{-1}$ mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 27 mg ($1,43\cdot 10^{-1}$ mmol) CuI , 60 ml trockenes Triethylamin, 140 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 742 mg (52 %) lösliches (Chloroform, THF, Toluol)

dunkelviolette Pulver **P-5**. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,26 (3H, s, -OCH₃); 3,35 - 3,79 (10H, m, -OCH₂-); 4,45 (2H, COOCH₂-); 7,26 - 7,49 (10H, m, C_{phenyl}-H); 7,89 - 8,20 (3H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 58,99; 64,61; 69,05; 70,60; 71,91 (-CO(OCH₂CH₂)₃-OCH₃); 82,86 (-C≡C-); 99,05 (-C≡C-); 115,69; 123,63; 128,14; 129,35; 130,09; 131,00; 132,74; 138,51; 142,96; 154,58 (-C=N-); 165,00 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **FT-IR**: 3059 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2869 (w, -CH₃ und -CH₂-), 2191 (m, disubst. -C≡C-), 1721 (-COOR), 1585 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1437, 1353, 1240, 1101, 1025, 794, 695. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 276,0 (25500); 337,0 (32500); 490,5 (13000) nm. **GPC** (THF): M_n = 7000 g/mol, M_w = 21500 g/mol, D = 3,1. **EA** ber. für (C₃₆H₂₈N₂SO₅)_n (600,69)_n: C, 71,98; H, 4,70; N, 4,66; S, 5,34 gef.: C, 70,50; H, 4,89; N, 4,23; S, 4,49; Br, 1,28.

PAEs mit “3-Kern-Ph” oder “5-Kern-Ph” und BTD Strukturgliedern

Poly-{{[2,5-dibutyloxyphenyl-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]-[benzoesäuremethylester-3,5-diyl-1,2-ethindiyl]-[2,5-dibutyloxyphenyl-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]}-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-7**

54 mg (0,294 mmol) 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 258 mg (0,294 mmol) 3,5-Bis-(2,5-dibutoxy-4-iod-phenylethinyl)benzoesäuremethylester **M-5**, 3,3 mg (0,17·10⁻¹ mmol) Pd(PPh₃)₄, 20 mg (0,17·10⁻¹ mmol) CuI, 5 ml trockenes Triethylamin, 7 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 220 mg (93 %) lösliches (in Chloroform, THF, Toluol) rotes Polymer **P-7**. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,97 (12H, m, -O(CH₂)₃CH₃); 1,45 - 1,60 (8H, m, -OCH₂CH₂CH₂CH₃); 1,73 - 1,85 (8H, m, -OCH₂CH₂CH₂CH₃); 3,85 - 4,02 (11H, m, -OCH₂(CH₂)₂CH₃) und -COOCH₃); 6,82 - 7,48 (4H, C_{phenyl}-H); 7,70 - 7,78 (3H, C_{phenyl}-H); 8,06 - 8,08 (2H, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 13,94; 19,30; 31,40; 69,62; (-OCH₂CH₂CH₂CH₃); 52,41 (-COOCH₃); 87,55; 91,11; 93,43; 94,30 (-C≡C-); 113,70; 114,29; 115,95; 117,03; 117,29; 128,24; 128,40; 130,01; 132,35; 137,57; 137,93; 153,77 (C_{phenyl}-OR); 154,10 (C_{phenyl}-OR); 154,35 (C_{phenyl}=N-); 165,73 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **FT-IR**: 3059 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2955, 2931, 2869 (w, -CH₃ und -CH₂-), 2203 (m, disubst. -C≡C-), 1725 (-COOR), 1585 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1558, 1538, 1497, 1465, 1441, 1412, 1378, 1334, 1276, 1234, 1210, 1107, 1063, 1008, 887, 839, 801, 766. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 302,5 (22000); 328,5 (31500); 343,0 (28000); 470,5 (27500) nm. **GPC** (THF): M_n = 8500 g/mol, M_w = 22000 g/mol, D = 2,6. **EA** (C₅₀H₄₈O₆N₂S)_n (805,01)_n: ber.: C, 74,60; H, 6,01; N, 3,48; S, 3,98 gef.: C, 71,10; H, 5,81; N, 2,81; S, 3,12; I, 3,24.

Poly-{{[2,5-dibutyloxyphenyl-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]}-(benzoesäure(-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester)-3,5-diyl-1,2-ethindiyl}-[2,5-dibutyloxyphenyl-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]}-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-8**

31 mg (0,168 mmol) 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 170 mg (0,168 mmol) 3,5-Bis-(2,5-dibutoxy-4-iod-phenylethinyl)benzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethylester **M-3**, 11,7 mg ($0,10 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 1,9 mg ($0,10 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 4 ml trockenes Triethylamin, 6 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 156 mg (98,8 %) lösliches (in Chloroform, THF, Toluol) rotes Polymer **P-8**. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,94 - 1,03 (12H, -O(CH₂)₃CH₃); 1,57 - 1,62 (8H, m, -OCH₂CH₂CH₂CH₃); 1,82 (8H, m, -OCH₂CH₂CH₂CH₃); 3,20 (3H, -COO(CH₂CH₂)₃-OCH₃); 3,37 - 3,40 (2H, m, -COO(CH₂CH₂)₂-OCH₂CH₂-OCH₃); 3,50 - 3,59 (6H, m, -COOCH₂CH₂-OCH₂CH₂-OCH₂CH₂-OCH₃); 3,76 (2H, m, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃); 4,06 - 4,09 (8H, m, -OCH₂(CH₂)₂CH₃); 4,42 (2H, m, -COOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃); 7,06 (2H, C_{phenyl}-H); 7,13 (2H, C_{phenyl}-H); 7,75 (2H, C_{phenyl}-H); 7,79 (1H, C_{phenyl}-H); 8,08 (2H, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14,05; 14,21; 20,10; 20,13; 32,27; 32,34; 70,10; 70,26 (-OCH₂CH₂CH₂CH₃); 58,83; 65,31; 69,76; 69,90; 71,44; 71,49; 72,83 (-CO(OCH₂CH₂)₃-OCH₃); 88,63; 91,82; 93,68; 94,91 (-C≡C-); 115,02 (C_{phenyl}); 117,65 (C_{phenyl}-H); 118,28 (C_{phenyl}); 125,41 (C_{phenyl}); 132,72 (C_{phenyl}-H); 132,95 (C_{phenyl}-H); 138,21 (C_{phenyl}-H); 154,89 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 155,04 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 155,53 (C_{phenyl}=N-); 165,19 (C_{phenyl}-COOR) ppm. FT-IR: 3059 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2956, 2931, 2869 (w, -CH₃ und -CH₂-), 2203 (m, disubst. -C≡C-), 1723 (-COOR), 1586 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1498, 1466, 1442, 1412, 1380, 1353, 1277, 1233, 1212, 1104, 1065, 1025, 975, 889, 856, 840, 765. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 329,0 (48500); 348,5 (43000); 471,0 (45000) nm. GPC (THF): M_n = 18500 g/mol, M_w = 43000 g/mol, D = 2,3. EA (C₅₆H₆₀O₉N₂S)_n (937,16)_n: ber.: C, 71,77; H, 6,45; N, 2,99; S, 3,42 gef.: C, 67,94; H, 6,00; N, 2,62; S, 3,37; I, 4,09.

Poly-{{[2,5-dibutyloxyphenyl-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]}-(benzoesäure(-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester)-3,5-diyl-1,2-ethindiyl}-[2,5-dibutyloxyphenyl-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]}-(2,5-dibutyloxyphenyl-1,4-diyl-1,2-ethindiyl)}-(benzoesäure(-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]ethyl)ester)-3,5-diyl-1,2-ethindiyl}-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-9**

21,7 mg (0,118 mmol) 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 182 mg (0,118 mmol) 1,4-Bis-{3,5-bis-(2,5-dibutoxy-4-iod-phenylethinyl)benzoesäure-2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethylester}-(2,5-dibutoxy)-benzen **M-4**, 8 mg ($0,71 \cdot 10^{-2}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 1,35 mg ($0,71 \cdot 10^{-2}$ mmol) CuI, 4 ml trockenes Triethylamin, 6 ml trockenes Toluol.

Ausbeute: 159 mg (91,6 %) lösliches (in Chloroform, THF, Toluol) rotes Polymer **P-9**. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,94 (18H, -O(CH₂)₃CH₃); 1,61 - 1,76 (24H, m, -OCH₂CH₂CH₂CH₃); 3,15 (6H, -COO(CH₂CH₂)₃-OCH₃); 3,35 - 3,7 (20H, m, -COOCH₂CH₂-(OCH₂CH₂)₂-OCH₃); 4,01 (12H, m, -OCH₂(CH₂)₂CH₃); 4,35 (4H, m, -COOCH₂CH₂-(OCH₂CH₂)₂-OCH₃); 7,07 - 7,10 (6H, m, C_{phenyl}-H); 7,75 - 8,00 (8H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 13,18; 13,35; 19,23; 19,26; 31,40; 31,47; 69,03; 69,10 (-OCH₂CH₂CH₂CH₃); 57,95; 64,44; 68,89; 70,50; 70,57; 70,61; 71,96 (-CO(OCH₂CH₂)₃-OCH₃); 87,76; 90,97; 92,81; 94,04 (-C≡C-); 114,07 (C_{phenyl}); 116,77 (C_{phenyl}-H); 117,40 (C_{phenyl}); 123,84 (C_{phenyl}); 131,49 (C_{phenyl}-H); 131,85 (C_{phenyl}-H); 137,33 (C_{phenyl}-H); 154,01 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 154,17 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 154,42 (C_{phenyl}-OC₄H₉); 154,66 (C_{phenyl}=N-); 164,31 (C_{phenyl}-COOR) ppm. **FT-IR**: 3059 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2956, 2932, 2870 (w, -CH₃ und -CH₂-), 2207 (m, disubst. -C≡C-), 1723 (-COOR), 1587 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1500, 1466, 1442, 1421, 1380, 1352, 1278, 1231, 1213, 1105, 1066, 1025, 975, 890, 855, 842, 765. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 314,0 (63500); 321,0 (64500); 367,0 (62000); 465,0 (40500) nm. **GPC** (THF): M_n = 15000 g/mol, M_w = 60000 g/mol, D = 4,0. **EA** (C₈₈H₉₈O₁₆N₂S)_n (1471,81)_n: ber.: C, 71,81; H, 6,71; N, 1,90; S, 2,18 gef.: C, 68,84; H, 6,46; N, 1,77; S, 1,97; I, 3,29.

PAEs mit TPA und BTB Strukturgliedern

Poly-[[4'-tert-butyl]triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl] **P-10**

588 mg (2,00 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 699 mg (2,00 mmol) 4,4'-Diethinyl-4'-tert-butyltriphenylamin **M-7**, 138,6 mg (1,2·10⁻¹ mmol) Pd(PPh₃)₄, 22,8 mg (1,2·10⁻¹ mmol) CuI, 45 ml trockenes Triethylamin, 100 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 560 mg (58 %) rotes Polymer **P-10**. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,26 (9H, m, -CH₃); 6,92 - 7,47 (12H, m, C_{phenyl}-H); 7,65 (2H, s, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 31,39 (-CH₃); 34,47 (*tert*-butyl-C); 85,26 (-C≡C-); 97,87 (-C≡C-); 116,08; 117,06; 122,97; 125,47; 126,55; 132,08; 133,08; 143,50; 147,87; 154,41 ppm. **FT-IR**: 3039 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2961 (-CH₃), 2199 (m, disubst. -C≡C-), 1595 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1504, 1318, 1267, 828. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 326,5 (32500); 358,0 (32500); 503,0 (30000) nm. **GPC** (THF): M_n = 5700 g/mol, M_w = 15000 g/mol, D = 2,7. **EA** ber. für (C₃₂H₂₃N₃S)_n (481,62)_n: C, 79,80; H, 4,81; N, 8,72; S, 6,66 gef.: C, 78,47; H, 4,86; N, 8,09; S, 5,87; Br, 3,03.

Poly-{{[4''-octyloxy]triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} P-11

598 mg (2,03 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 858 mg (2,03 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-octyloxytriphenylamin **M-8**, 141,1 mg ($1,22 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 23,2 mg ($1,22 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 30 ml trockenes Triethylamin, 70 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 160 mg (14 %) lösliches (in Chlorbenzen, THF) Polymer und 900 mg (80 %) unlösliches dunkelrotes Polymer **P-11**. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,92 (3H, t, -CH₃); 1,28 - 1,84 (12H, m, -CH₂); 3,99 (2H, t, -OCH₂); 6,90 - 7,53 (12H, m, C_{phenyl}-H); 7,76 (2H, s, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 14,08 (-CH₃); 22,65; 26,08; 29,34; 31,81 (-CH₂-); 68,34 (-OCH₂); 85,21 (-C≡C-); 97,95 (-C≡C-); 115,71; 117,09; 122,27; 128,17; 132,05; 133,07; 138,88; 148,01; 154,45; 156,91 ppm. **FT-IR**: 3039 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2951, 2925 und 2854 (-CH₂ und -CH₃), 2200 (m, disubst. -C≡C-), 1594 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1504, 1316, 1239, 827. **UV/Vis** (THF): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 211,0 (53500); 254,0 (17500); 326,5 (32000); 354,0 (30500); 498,0 (29000) nm. **GPC** (THF): M_n = 17000 g/mol, M_w = 62000 g/mol, D = 3,6. **EA** ber. für (C₃₆H₃₁N₃SO)_n (553,73)_n: C, 78,09; H, 5,64; N, 7,59; S, 5,79 gef.: C, 74,32; H, 5,37; N, 7,31; S, 5,44; Br, 1,57.

Poly-{{[4''-trifluormethyl]triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} P-12

614 mg (2,09 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 755 mg (2,09 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-trifluormethyltriphenylamin **M-6**, 144,9 mg ($1,25 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 23,9 mg ($1,25 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 50 ml trockenes Triethylamin, 110 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 130 mg (12,5 %) lösliches (in Chlorbenzen) Polymer und 780 mg (75,5 %) unlösliches rotes Polymer **P-12**. Löslicher Anteil: **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,01 - 7,49 (12H, m, C_{phenyl}-H); 7,65 (2H, s, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 85,74 (-C≡C-); 97,33 (-C≡C-); 117,12; 117,93; 123,59; 124,39; 126,73; 132,24; 133,43; 137,97; 147,04; 149,62; 154,43 ppm. **FT-IR**: 3039 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2201 (m, disubst. -C≡C-), 1596 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1507, 1315, 1270, 1163, 1109, 1065, 830. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 327,5 (36500); 343,5 (37500); 476,0 (29000) nm. **GPC** (THF): M_n = 18000 g/mol, M_w = 65000 g/mol, D = 3,6. **EA** ber. für (C₂₉H₁₄N₃SF₃)_n (493,51)_n: C, 70,58; H, 2,86; N, 8,51; S, 6,50 gef.: C, 68,74; H, 2,77; N, 7,68; S, 5,79; Br, 2,61 unlöslicher Anteil gef.: C, 66,20; H, 3,89; N, 8,29; S, 5,45; Br, 8,21. **FT-IR**: 3039 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2738, 2675 (-NH), 2194 (m, disubst. -C≡C-), 1594 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1505, 1315, 1266, 1162, 1106, 1065, 828.

PAEs mit TPA und TP Strukturgliedern

*Poly-{{[4''-octyloxy]triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin)-5,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-13***

799 mg (1,79 mmol) 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14**, 755 mg (1,79 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-octyloxytriphenylamin **M-8**, 124,2 mg ($1,07 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 20,5 mg ($1,07 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 30 ml trockenes Triethylamin, 70 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 240 mg (19 %) lösliches (in Chlorbenzen, THF) dunkelviolett Polymer und 880 mg (70 %) unlösliches Polymer **P-13**. Löslicher Anteil: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,92 (3H, -CH₃); 1,32 - 1,81 (12H, -CH₂); 3,98 (2H, -OCH₂); 6,90 - 7,54 (22H, m, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14,09 (-CH₃); 22,66; 26,09; 29,24; 29,36; 29,70; 31,81 (-CH₂-); 68,33 (-OCH₂); 81,19 (-C≡C-); 101,41 (-C≡C-); 115,69; 115,92; 122,23; 128,04; 129,09; 130,06; 132,78; 138,89; 142,39; 147,80; 153,81; 156,88 ppm. FT-IR: 3038 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2951, 2922 und 2852 (-CH₂ und -CH₃), 2182 (m, disubst. -C≡C-), 1591 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1500, 1443, 1314, 1279, 1259, 1237, 1176, 1102, 1085, 1066, 1026, 981, 825, 766, 684. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 272,0 (19500); 377,5 (30000); 562,5 (13000) nm. GPC (THF): M_n = 8000 g/mol, M_w = 14000 g/mol, D = 1,7. EA ber.: für (C₄₈H₃₉N₃SO)_n (705,92)_n: C, 81,67; H, 5,57; N, 5,95; S, 4,54 gef.: C, 73,89; H, 5,46; N, 5,13; S, 3,93; Br, 1,52 unlöslicher Anteil gef.: C, 81,67; H, 5,38; N, 6,31; S, 4,40; Br, 0,87. FT-IR: 3033 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2957, 2903 und 2865 (-CH₂ und -CH₃), 2177 (m, disubst. -C≡C-), 1591 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1502, 1442, 1361, 1317, 1264, 1174, 1104, 1086, 1066, 1026, 982, 825, 766.

*Poly-{{[4''-tertbutyl]triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin)-5,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-14***

348 mg (0,80 mmol) 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14**, 272,5 mg (0,80 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-tert-butyltriphenylamin **M-7**, 55,5 mg ($0,48 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 9,1 mg ($0,48 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 30 ml trockenes Triethylamin, 50 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 350 mg (70 %) dunkelviolett unlösliches Polymer **P-14**. EA ber.: für (C₄₄H₃₁N₃S)_n (633,82)_n: C, 83,38; H, 4,93; N, 6,63; S, 5,06 unlöslicher Anteil gef.: C, 80,85; H, 5,76; N, 5,76; S, 4,15; Br, 2,51. FT-IR: 3034 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2974, 2939 und 2879 (-CH₃), 2186 (m, disubst. -C≡C-), 1592 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1499, 1434, 1317, 1266, 1171, 1105, 1067, 1034, 981, 827, 805, 766, 694.

PAEs mit N-(Ph)CA und TP Strukturgliedern

Poly-{9-[4-octyloxyphenyl]-9H-carbazol-3,6-diyl-1,2-ethindiyl-(2,3-diphenylthieno[3,4-b]-pyrazin)-5,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-15**

536 mg (1,20 mmol) 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14**, 504 mg (1,20 mmol) 3,6-Diethinyl-9-(octyloxyphenyl)-9H-carbazol **M-10**, 83,3 mg ($0,72 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 13,7 mg ($0,72 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 25 ml trockenes Triethylamin, 45 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 840 mg (99 %) lösliches (in Chlorkohlenwasserstoffen, THF, Toluol) dunkelviolett Polymer **P-15**. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,95 (3H, -CH₃); 1,22 - 1,86 (12H, -CH₂); 3,99 (2H, -OCH₂); 6,80 - 7,80 (20H, m, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14,14 (-CH₃); 22,69; 26,11; 29,30; 29,38; 31,86 (-CH₂-); 68,42 (-OCH₂); 80,96 (-C≡C-); 102,61 (-C≡C-); 109,94 (C_{phenyl}-H); 114,40 (C_{phenyl}); 115,75 (C_{phenyl}-H); 122,74 (C_{phenyl}); 124,25 (C_{phenyl}-H); 128,04 (C_{phenyl}-H); 128,99 (C_{phenyl}-H); 130,14 (C_{phenyl}-H); 138,99 (C_{phenyl}-N); 141,53 (C_{phenyl}-N); 142,16 (C_{phenyl}-N); 153,59 (-C=N-); 158,68 (C_{phenyl}-OR) ppm. FT-IR: 3055 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2951, 2922 und 2852 (-CH₂ und -CH₃), 2183 (m, disubst. -C≡C-), 1595 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1509, 1473, 1443, 1280, 1240, 1226, 1172, 1131, 1066, 1026, 981, 806, 765, 695. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 255,0 (50000); 346,0 (56000); 546,5 (14000) nm. GPC (THF): M_n = 10000 g/mol, M_w = 20000 g/mol, D = 2,0. EA ber.: für (C₄₈H₃₇N₃SO)_n (703,91)_n: C, 81,90; H, 5,30; N, 5,97; S, 4,56 gef.: C, 79,63; H, 5,41; N, 5,51; S, 3,86; Br, 0,93.

Poly-{9-[4-tertbutylphenyl]-9H-carbazol-3,6-diyl-1,2-ethindiyl-(2,3-diphenylthieno[3,4-b]-pyrazin)-5,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-16**

446 mg (1,00 mmol) 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14**, 347 mg (1,00 mmol) 3,6-Diethinyl-9-(4-tert-butylphenyl)-9H-carbazol **M-11**, 69,0 mg ($0,6 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 11,4 mg ($0,6 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 30 ml trockenes Triethylamin, 50 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 550 mg (87 %) lösliches (in Chlorkohlenwasserstoffen, THF, Toluol) dunkelviolett Polymer **P-16**. ¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ = 1,38 (9H, -CH₃); 6,80 - 7,80 (20H, m, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ = 32,63 (-CH₃); 36,31 (-C(CH₃)₃); 82,63 (-C≡C-); 104,05 (-C≡C-); 111,90 (C_{phenyl}-H); 116,34 (C_{phenyl}); 117,33 (C_{phenyl}-H); 124,85 (C_{phenyl}); 126,09 (C_{phenyl}-H); 128,24 (C_{phenyl}-H); 129,58 (C_{phenyl}-H); 131,84 (C_{phenyl}-H); 135,90 (C_{phenyl}); 141,16 (C_{phenyl}-N); 141,58 (C_{phenyl}-N); 142,76 (C_{phenyl}-N); 144,10; 152,78 (C_{phenyl}-C(CH₃)₃); 155,52 (-C=N-) ppm. FT-IR: 3055 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2959, 2902 und 2866 (-CH₃), 2179 (m, disubst. -C≡C-), 1594 (vs,

-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1511, 1490, 1471, 1442, 1362, 1279, 1261, 1224, 1168, 1131, 1089, 1067, 1025, 1017, 981, 806, 765, 693. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 256,0 (58500); 347,0 (65000); 539,5 (17000) nm. **GPC** (THF): M_n = 5000 g/mol, M_w = 9000 g/mol, D = 1,8. **EA** ber.: für (C₄₄H₂₉N₃S)_n (631,80)_n: C, 83,65; H, 4,63; N, 6,65; S, 5,08 gef.: C, 80,89; H, 4,76; N, 6,19; S, 4,27; Br, 0,78.

PAEs mit N-(Ph)CA und BTD Strukturgliedern

Poly-{9-[4-*tert*-butylphenyl]-9*H*-carbazol-3,6-diyl-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-17**

205,8 mg (0,70 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 243,2 mg (0,70 mmol) 3,6-Diethinyl-9-(4-*tert*-butyl-phenyl)-9*H*-carbazol **M-11**, 48,5 mg ($0,42\cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 8 mg ($0,42\cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 30 ml trockenes Triethylamin, 50 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 350 mg (98 %) orangerotes Polymer **P-17**. **¹H-NMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 1,44 (9H, -CH₃); 7,33 - 7,55 (10H, m, C_{phenyl}-H); 8,36 (2H, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, THF-d₈): δ = 32,61 (-CH₃); 36,37 (*tert*-butyl-C); 86,80 (-C≡C-); 100,35 (-C≡C-); 111,94; 116,64; 118,80; 124,84; 126,50; 128,27; 128,74; 131,78; 133,43; 135,90; 142,96; 152,45; 156,21 ppm. **FT-IR**: 3043 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2961, 2926 und 2869 (-CH₃), 2200 (m, disubst. -C≡C-), 1626, 1599, 1562, 1516 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1498, 1475, 1365, 1336, 1280, 1228, 1195, 1177, 1133, 1107, 1047, 1017, 1066, 880, 838, 809. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 251,5 (34000); 319,5 (42000); 468,0 (21000) nm. **GPC** (THF): M_n = 5900 g/mol, M_w = 13000 g/mol, D = 2,1. **EA** ber. für (C₃₂H₂₁N₃S)_n (479,60)_n: C, 80,14; H, 4,41; N, 8,76; S, 6,69 gef.: C, 75,93; H, 4,80; N, 7,49; S, 5,21; Br, 1,74.

Poly-{9-[4-(2'-ethylhexyloxy)-9*H*-carbazol-3,6-diyl-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-18**

907 mg (3,08 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 1295 mg (3,08 mmol) 3,6-Diethinyl-9-(4-(2'-ethylhexyl)oxyphenyl)-9*H*-carbazol **M-12**, 214 mg ($1,85\cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 35 mg ($1,85\cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 45 ml trockenes Triethylamin, 105 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 1147 mg (68 %) lösliches (in Chlorbenzen, THF) orangerotes Polymer **P-18**. **¹H-NMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 1,03 (6H, -CH₃); 1,35 - 1,59 (9H, m, -CH₂ und -CH-); 4,05 (2H, -OCH₂); 7,25 - 7,86 (10H, m, C_{phenyl}-H); 8,42 - 8,61 (2H, m, C_{phenyl}-H) ppm. **¹³C-NMR** (100 MHz, THF-d₈): δ = 10,10; 11,95 (-CH₃); 24,84; 25,70; 30,94; 32,43; (-CH₂-); 41,46 (-CH-); 72,36 (-OCH₂); 86,61 (-C≡C-); 100,39 (-C≡C-); 111,92; 116,48;

117,51; 119,10; 124,70; 126,40; 129,25; 131,92; 133,48; 136,26; 142,70; 156,38 (-C_{phenyl}-N); 161,26 (-C_{phenyl}-OR) ppm. **FT-IR**: 3043 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 2955, 2925 und 2859 (-CH₂ und -CH₃), 2199 (m, disubst. -C≡C-), 1623, 1596, 1559, 1510 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-), 1475, 1336, 1280, 1228, 1183, 1167, 1131, 1106, 1025, 879, 832, 808. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 251,0 (40000); 318,5 (46500); 466,5 (23000) nm. **GPC** (THF): M_n = 6000 g/mol, M_w = 7500 g/mol, D = 1,2. **EA** ber. für (C₃₆H₂₉N₃SO)_n (551,71)_n: C, 78,37; H, 5,30; N, 7,62; S, 5,81 gef.: C, 74,31; H, 4,97; N, 7,09; S, 4,72; Br, 3,05.

Statistische PAEs mit N-(Ph)CA versus TPA mit p-Ph und BTB Strukturgliedern

Statistisches Copolymer Poly-{9-[4-(2'-ethylhexyloxy)]-9H-carbazol-3,6-diyl-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl-[2,5-(2'-ethylhexyloxyphenyl)-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-19**

881,9 mg (3,00 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 629,3 mg (1,50 mmol) 3,6-Diethinyl-9-(4-(2'-ethylhexyl)oxyphenyl)-9H-carbazol **M-12**, 573,9 mg (1,50 mmol) 1,4-Diethinyl-2,5-(2'-ethylhexyloxy)benzen **M-13**, 208 mg (1,80·10⁻¹ mmol) Pd(PPh₃)₄, 34 mg (1,80·10⁻¹ mmol) CuI, 45 ml trockenes Triethylamin, 105 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 1122 mg (70 %) lösliches (in Chlorbenzen, THF, Toluol) orangefarbenes Polymer und 350 mg (22 %) unlösliches Polymer **P-19**. ¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ = 0,91 - 1,04 (18H, -CH₃); 1,41 - 1,89 (27H, m, -CH₂ und -CH-); 4,02 - 4,09 (6H, -OCH₂); 7,18 - 7,83 (12H, m, C_{phenyl}-H); 8,60 (2H, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ = 12,39; 12,61, 15,35 (-CH₃); 24,90; 25,79; 30,96; 31,05, 32,49; (-CH₂-); 41,47; 41,76 (-CH-); 72,36, 73,52 (-OCH₂); 86,50 (-C≡C-); 93,11, 95,75, 96,09, 100,41, 100,77 (-C≡C-); 111,95; 116,07; 116,19; 116,40; 116,50; 117,53; 118,38; 118,78; 119,11; 119,31; 119,65; 124,78; 126,47; 129,12; 130,24; 131,51; 131,93; 133,36; 133,91; 134,05; 136,40; 143,80; 156,16; 156,27; 156,47 (-C_{phenyl}-N); 161,30 (-C_{phenyl}-OR) ppm. **FT-IR**: 3049 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 2956; 2925 und 2858 (-CH₂ und -CH₃); 2200 (m, disubst. -C≡C-); 1511 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 1464; 1280; 1228; 838. **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 248,0 (64000); 327,0 (73000); 492,0 (65500) nm. unlöslicher Anteil **FT-IR**: 3039 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 2953 (-CH₃); 2926 und 2855 (-CH₂-); 2201 (m, disubst. -C≡C-); 1596; 1559; 1540; 1503 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 1318; 1285; 1265; 1240; 1191; 1175; 1105; 1048; 1015; 887; 826. **GPC** (THF): M_n = 11000 g/mol, M_w = 65000 g/mol, D = 6,0. **EA** ber.: für (C₆₈H₆₄N₅S₂O₃)_n (1066,42)_n: löslicher Anteil C, 76,80; H, 6,07; N, 6,59; S, 6,03 gef.: C, 74,31; H, 6,08; N, 6,12; S, 5,15; Br, 1,44. unlöslicher Anteil: gef.: C, 71,90; H, 5,25; N, 5,98; S, 5,35; Br, 2,73.

Statistisches Copolymer Poly-{{4''-tert-butyl}triphenylamin-4,4'-diyl-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl-[2,5-(2'-ethylhexyloxyphenyl)-1,4-diyl-1,2-ethindiyl]-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl-1,2-ethindiyl} **P-20**

740,5 mg (2,52 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **M-9**, 440,2 mg (1,26 mmol) 4,4'-Diethinyl-4''-tert-butyltriphenylamin **M-7**, 481,9 mg 1,4-Diethinyl-2,5-(2'-ethylhexyl)oxybenzen **M-13**, 174,6 mg ($1,51 \cdot 10^{-1}$ mmol) Pd(PPh₃)₄, 28,8 mg ($1,51 \cdot 10^{-1}$ mmol) CuI, 40 ml trockenes Triethylamin, 90 ml trockenes Toluol. Ausbeute: 1214 mg (80 %) vollständig löslich (in Chloroform, THF, Chlorbenzen) rotes Polymer **P-20**. Nach Aufarbeitung durch die Extraktion mit Diethylether und Trocknung im Vakuum wird das Polymer zum größten Teil unlöslich. ¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ = 0,89; 1,02; 1,35 (21H, m, -CH₃); 1,40 - 1,80 (18H, m, -CH₂- und -CH-); 4,06 (4H, m, -OCH₂-); 7,11 - 7,52 (14H, m, C_{phenyl}-H); 7,80 (4H, m, C_{phenyl}-H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ = 11,71; 14,47 (-CH₃); 24,02; 24,68; 30,15 ; 31,71 (-CH₂-); 31,72 (-C(CH₃)₃); 34,47 (tert-butyl-C); 72,54 (-OCH₂-); 86,25 ; 92,12; 94,92; 97,87 (-C≡C-); 115,13; 117,43; 118,07; 118,43; 123,90; 126,61; 127,51; 132,72; 133,08; 133,81; 134,33; 144,75 (C_{phenyl}-N-); 148,74 (C_{phenyl}=N-); 148,96 (C_{phenyl}=N-); 155,27 (C_{phenyl}-OR) ppm. löslicher Anteil FT-IR: 3037 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 2954 (-CH₃); 2923 und 2856 (-CH₂-); 2198 (m, disubst. -C≡C-); 1726; 1594; 1559; 1542; 1503 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 1461; 1413; 1379; 1362; 1317; 1268; 1213; 1172; 1108; 1015; 887; 828. unlöslicher Anteil FT-IR: 3037 (-C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 2954 (-CH₃); 2923 und 2856 (-CH₂-); 2198 (m, disubst. -C≡C-); 1724; 1593; 1559; 1540; 1502 (vs, -C_{phenyl}=C_{phenyl}-); 1461; 1412; 1378; 1363; 1317; 1267; 1211; 1198; 1172; 1107; 1016; 887; 828. UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 326,5 (32500); 358,0 (32500); 503,0 (30000) nm. GPC (THF): M_n = 10000 g/mol, M_w = 36000 g/mol, D = 3,6. EA ber.: für (C₆₄H₆₅N₅S₂O₂)_n (1000,38)_n: C, 76,84; H, 6,55; N, 7,00; S, 6,41 gef.: C, 71,77; H, 5,99; N, 5,87; S, 5,01; Br, 3,40.

5 Zusammenfassung in Thesen

Alternierende Poly(arylenethinylene) (PAEs) besitzen aufgrund ihrer ausgedehnten π -Elektronensysteme eine einzigartige Kombination von Eigenschaften, die die elektronischen und optischen Eigenschaften von Metallen und Halbleitern in Kombination mit den vorteilhaftesten Verarbeitungsmöglichkeiten und mechanischen Eigenschaften von Polymeren vereinen. Effektive Synthesen zur Herstellung dieser halbleitenden Polymere wurden in den letzten zwei Jahrzehnten erarbeitet. Als besonders geeignete Reaktion zur Darstellung von PAEs und deren Modellstrukturen hat sich die Palladium-katalysierte *Sonogashira*-Kreuzkupplung erwiesen.

Als mögliche Anwendung dieser Polymere kommen Sensoren, photovoltaische Zellen, lichtemittierende Dioden, Laser, Feldeffekt Transistoren und polymerintegrierte Schaltungen in Betracht.

Gerade vom chemischen Standpunkt gesehen, werden hierfür Polymere benötigt, die eine intensive Absorption im UV/VIS (hohe Absorptionskoeffizienten) und passende HOMO / LUMO Energielagen (bzgl. der Elektroden) besitzen. Hinsichtlich ihrer Verarbeitung sollten die Polymere optisch transparente Filme aus Lösung bilden und darüber hinaus hohe h^+/e^- Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie thermische Stabilität aufweisen.

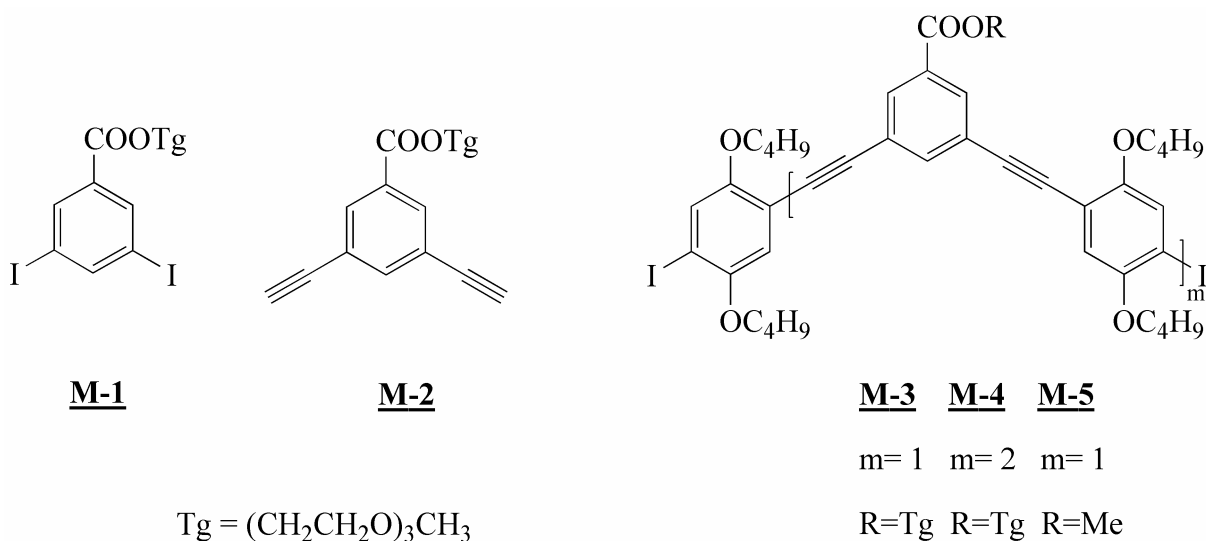
Ziel dieser Arbeit war es, alternierende Poly(arylenethinylene) zu synthetisieren und vollständig hinsichtlich der optischen und elektronischen Eigenschaften zu charakterisieren. Es sollten Zusammenhänge zwischen der Primärstruktur der Polymere und den optisch elektronischen Eigenschaften hinsichtlich der möglichen Anwendung der neuartigen stickstoff- und schwefelenthaltenden PAEs in der Photovoltaik studiert werden. Dabei sollte die Löslichkeit einerseits durch meta-Verknüpfung und andererseits durch para-Dialkoxyphenylen Strukturglieder erreicht werden. Im Sinne einer möglichen Anwendung in Polymersolarzellen sollten die Seitengruppen so kurz wie notwendig gewählt werden.

Es wurde untersucht, wie sich die Kombination des Einbaus verschiedener Donor- und Akzeptorstrukturglieder auf die Eigenschaften der Polymere auswirkt.

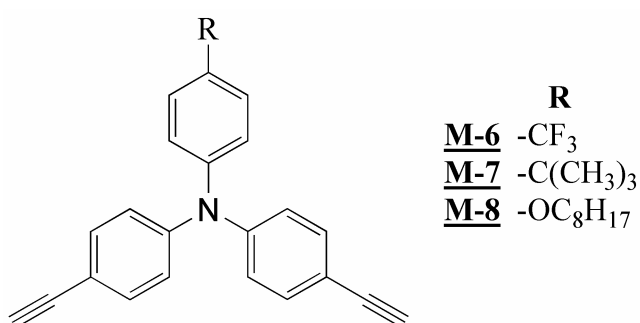
Durch den Einbau von Donor- und Akzeptorstrukturgliedern in das Polymerrückgrat kann gezielt Einfluss auf die Eigenschaften genommen werden. Als Donor-Komponenten wurden Triphenylamin (TPA) und Carbazol (CA) verwendet, als Akzeptoren N-Heterocyclen wie 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin (TP) und 2,1,3-Benzothiadiazol (BTD) oder aromatische Phenylester mit Triethylenglycolseitengruppe (m-Ph).

Als weiterer Schwerpunkt wurden die Substituenten am TPA und CA variiert, um das Löslichkeitsverhalten und die optoelektronischen Eigenschaften zu beeinflussen.

1. Die für die Polymersynthese benötigten Dihalogen- oder Diethinyl- m-Phenylenester Monomere **M-1** und **M-2** sowie die "3-Kern"-Phenylene und die "5-Kern"-Phenylene Monomere **M-3**, **M-4** und **M-5** können analytisch rein dargestellt werden. Die Ester besitzen eine polare Triethylenglycolmonomethyl- (Tg) oder kurz-kettige Methylseitengruppen, die die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen polaren Lösungsmitteln beeinflussen und die Löslichkeit der Chromophore im alternierenden Polymer herstellen.



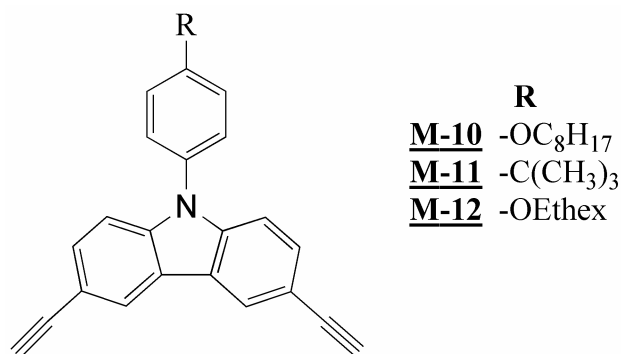
2. Die weiterhin benötigten 4,4'-Diethinyltriphenylamin Monomere **M-6**, **M-7** und **M-8** mit unterschiedlichen Substituenten wurden in guten Ausbeuten analytisch rein dargestellt.



Die Substituenten lassen sich durch *Hartwig-Buchwald*-Reaktion an Diphenylamin einführen. Durch anschließende Bromierung, Ethinylierung und Abspaltung der Schutzgruppe sind die Diethinyl-Komponenten darstellbar.

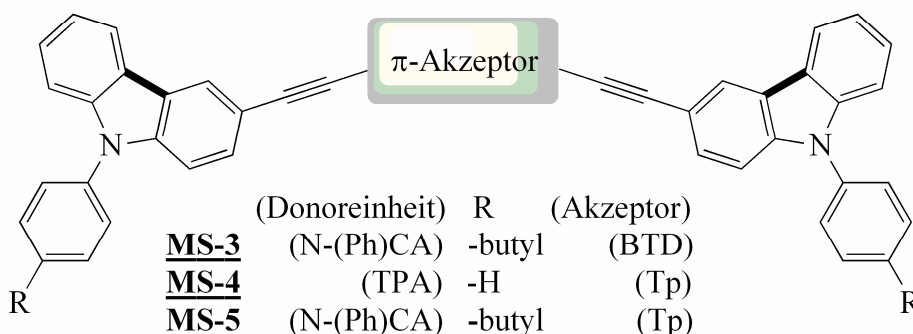
3. Die durch Planarisierung und Verbrückung der Triphenylaminbausteine verfügbaren N-(Phenyl)carbazolbausteine **M-10**, **M-11** und **M-12** sind ebenfalls durch Bromierung, Ethinylierung und Abspaltung der Schutzgruppe analysenrein zugänglich. Die Einführung der Substituenten am Carbazol konnte nur durch die kupferkatalysierte *Ullmann*-Reaktion

realisiert werden. Bei der kupferkatalysierten C-N- Kupplungsreaktion wurde das sekundäre aromatische Amin (Carbazol) nur mit Aryliodiden in die entsprechenden substituierten N-(Phenyl)CAs überführt. Alle Versuche mit Arylbromiden führten nicht oder nur in Spuren zur gewünschten Umsetzung.



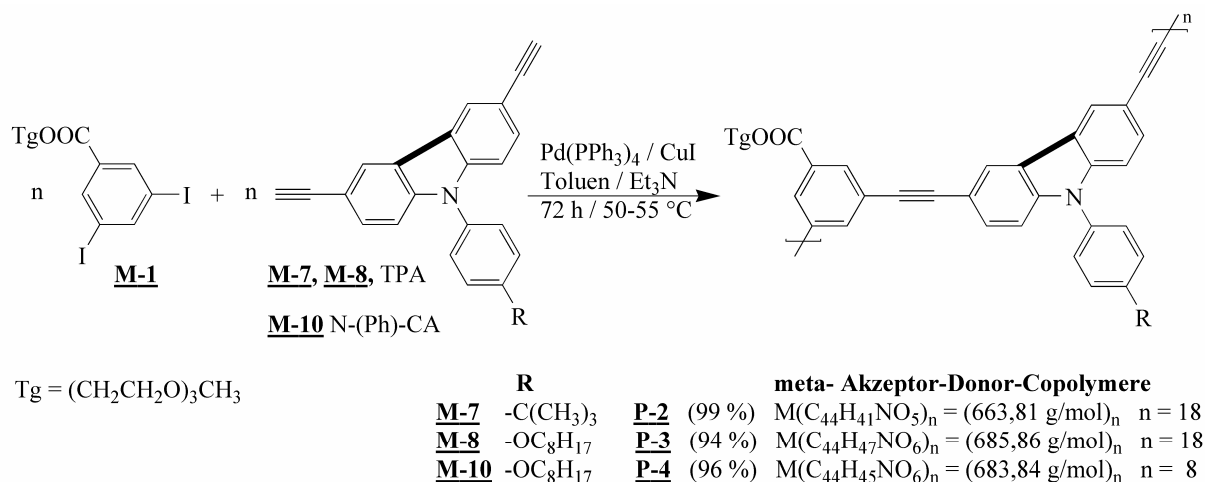
4. Um einen Zusammenhang zwischen der Primärstruktur und den physikalisch chemischen Eigenschaften der neuartigen alternierenden Donor - Akzeptor PAEs zu studieren, sind niedermolekulare Modellstrukturen synthetisiert und vollständig charakterisiert worden. Die Modellstrukturen mit TPA oder N-(Ph)CA als Donoreinheit verbunden über eine π - Brücke (-C \equiv C-) mit einem Akzeptor wie BTD oder TP zeigen eine breite Absorption und finden eine mögliche Anwendung in OLEDs. Die Darstellung dieser Modelle erfolgte durch *Sonogashira* - Reaktion. Die neuen leuchtend orange bis dunkelroten oder rotbraunen Modellstrukturen **MS-3**, **MS-4** und **MS-5** zeichnen sich durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten (bis 75 %) in Lösung aus. Als Folge der Donor-Akzeptorwechselwirkung (Ladungspolarisierung) wird der chinoide Beitrag zur elektronischen Struktur des Grundzustandes erhöht. Dies führt zu einer Destabilisierung der HOMO Energielagen bei gleichzeitiger Stabilisierung der LUMO Energielagen und damit zu einer Verkleinerung der Bandlücke.

TPA / N-(Ph)CA Donor π -Akzeptor TPA / N-(Ph)CA Donor

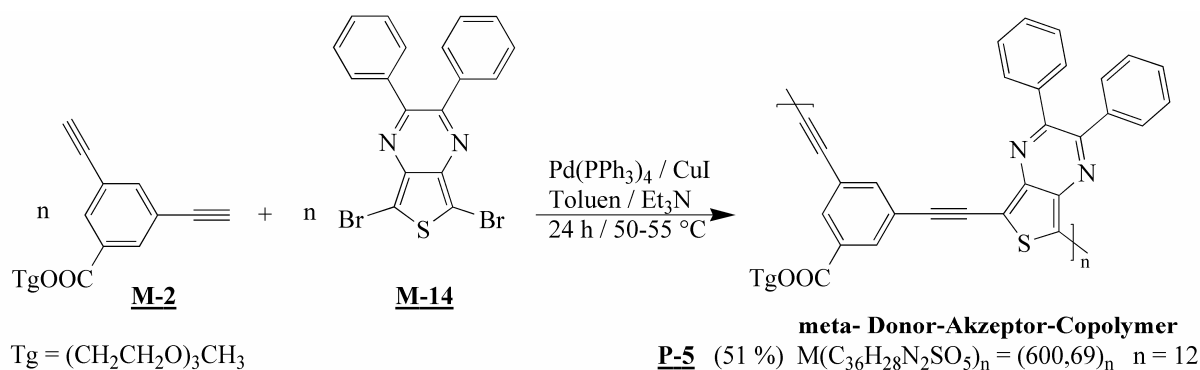


5. Die Synthese der Copolymere **P-2** und **P-3** zeigt, dass lösliche TPA-m-Ph PAEs durch die *Sonogashira* - Reaktion als Polykondensationsmethode erhältlich sind. Das Copolymer **P-4** mit N-(Ph)-CA-m-Ph Struktur wurde dargestellt, um einen Vergleich der physikalischen

und chemischen Eigenschaften mit den TPA-m-Ph PAEs zu studieren. Die Polymere sind löslich in Chlorkohlenwasserstoffen, Toluol und THF. Die TPA - Copolymere **P-2** und **P-3** besitzen Molmassen (GPC, Polystyren als Standard) M_n von etwa 12000 g/mol. Das N-(Ph)CA - Copolymer **P-4** weist kleinere Molmassen M_n von 5500 g/mol auf. Die langwelligsten Absorptionsmaxima λ_{\max} liegen bei diesen Polymertypen im Bereich von 382 nm bis 436 nm und besitzen demzufolge große (optisch bestimmte) Bandgap - Energien E_g^{opt} von 2,85 eV bis 3,24 eV in Lösung.

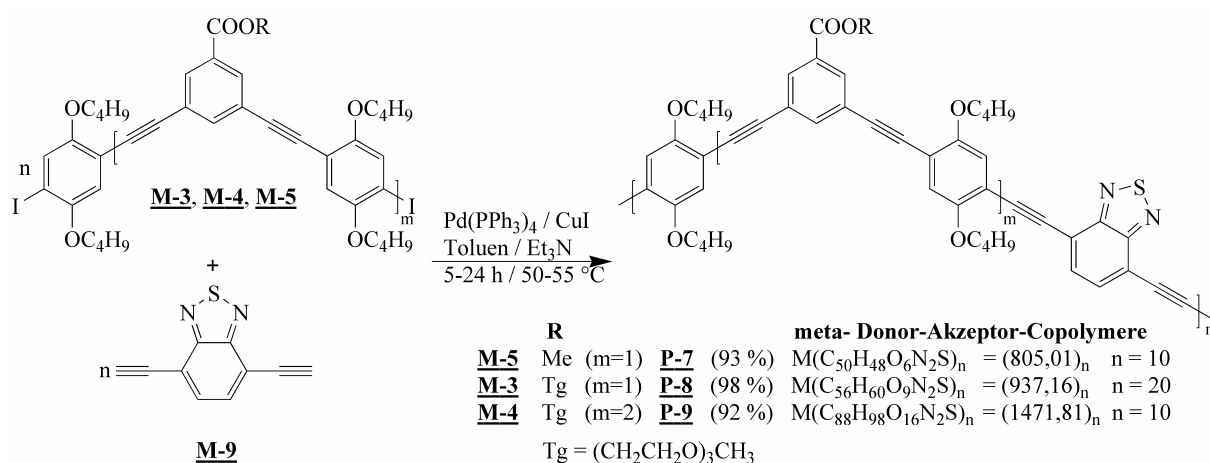


6. Durch den Einbau eines starken Akzeptors 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin (TP), der über seine 5- und 7-Position in das Polymerrückgrat eingefügt wurde, kann das π -System über die chinoide Form besser stabilisiert und somit eine Absenkung der Bandgap - Energie des Polymers erreicht werden. Die Steuerung der Bandgap - Energie hat einen großen Einfluss auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften der neuen polymeren Materialien auch im Hinblick auf mögliche spätere Anwendungen in Polymersolarzellen. Die Synthese von Copolymer **P-5** gelang durch *Sonogashira* - Reaktion mit Monomer **M-2** und 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin **M-14**.



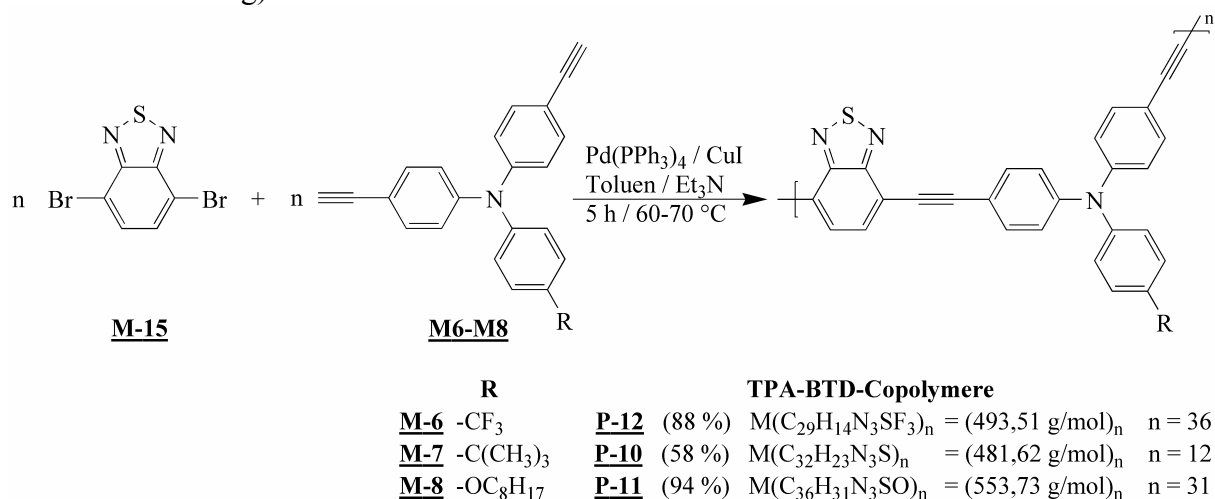
Das Copolymer besitzt Molmassen (GPC, Polystyrol als Standard) M_n von 7000 g/mol. Das Absorptionsspektrum als Film (aus Chlorbenzen) hat das langwelligste Absorptionsmaximum bei 496 nm und ist somit im Vergleich zur Lösung um etwa 6 nm erwartungsgemäß bathochrom verschoben. Die optische Bandgap - Energie in Lösung (Chloroform) beträgt $E_g^{\text{opt.}} = 2,26$ eV und die als Film (aus Chlorbenzen) $E_g^{\text{opt.}} = 2,11$ eV. Die elektrochemische Reduktion (n-doping) von **P-5** ist reversibel und hat einen maximalen Reduktionspeak bei -0,99 V vs. Ag^+/Ag . Die Oxidation von **P-5** ist nicht reversibel und besitzt ein maximales Oxidationspotential bei +1,34 V vs. Ag^+/Ag .

7. Durch den Einbau von löslichkeitsvermittelnden Dialkoxyphenylenen der Monomere **M-3** bis **M-5** und Wechsel des Akzeptors zu 2,1,3-Benzothiadiazols (BTD) kann sich das π -System über die chinoide Form stabilisieren und die Bandgap - Energie dieser neuartigen vollständig löslichen roten Polymere **P-7** bis **P-9** ist absenkbar. Die „3-Kern“- und „5-Kern“-Phenylen-BTD PAEs besitzen Molmassen (GPC, Polystyrol als Standard) M_n von 8500 g/mol (**P-7**), 18500 g/mol (**P-8**) und 15000 g/mol (**P-9**). Die Copolymere absorbieren am langwelligsten in Lösung bei 465 nm bis 470 nm und im Film bei etwa 500 nm bis 505 nm. Die Photolumineszenzspektren weisen für alle drei Polymere nahezu identische PL - Emissionsmaxima von 543 nm und PL - Extinktionsmaxima bei etwa 466 nm in Lösung auf. Als Film besitzen sie PL - Extinktionsmaxima bei 511 nm bis 518 nm und die PL -Emissionsmaxima bei 613 nm bis 620 nm. Die Polymere besitzen hohe Fluoreszenzquanten-ausbeuten (bis zu 56 %) in Lösung. Die optischen Bandgap - Energien der Polymere betragen in Lösung $E_g^{\text{opt.}} = 2,42$ eV und die als Film (aus Chlorbenzen) etwa $E_g^{\text{opt.}} = 2,21$ eV.

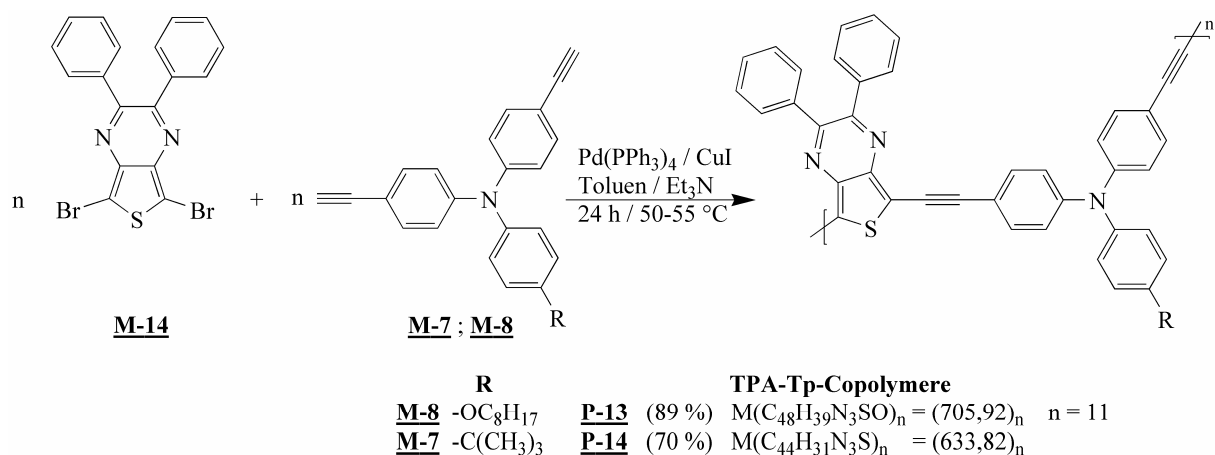


8. Die Darstellung von neuartigen Triphenylamin (TPA) Benzothiadiazol (BTD) PAEs ist in guten Ausbeuten durchführbar. Um vollständig lösliche Polymere zu erhalten, müssen sperrige Seitengruppen wie *tert*-Butyl am TPA eingeführt werden. Das Absorptionsverhalten kann durch die Substitution am TPA beeinflusst werden. Das tiefrote Polymer **P-10** ist filmbildend, zeigt metallischem Glanz, ist bis 350 °C luftstabil und absorbiert im Bereich um 500 nm, in dem die Sonne ihre höchste Strahlungsintensität besitzt.

Die Polymere **P-10**, **P-11** und **P-12** zeigen ein reversibles Redoxverhalten. Die Bandgap-Energien direkt bestimmt aus den CV - Kurven beträgt für **P-10** $E_g^{CV} = 2,18$ eV (mit HOMO -5,42 eV / LUMO -3,24 eV vs. Ag^+/Ag) und für **P-11** $E_g^{CV} = 2,24$ eV (mit HOMO -5,39 eV / LUMO -3,15 eV vs. Ag^+/Ag) und sind in guter Übereinstimmung mit den optischen Bandgap - Energien von **P-10** $E_g^{opt.} = 2,13$ eV und von **P-11** $E_g^{opt.} = 2,11$ eV (bestimmt aus Chlorbenzenlösung).

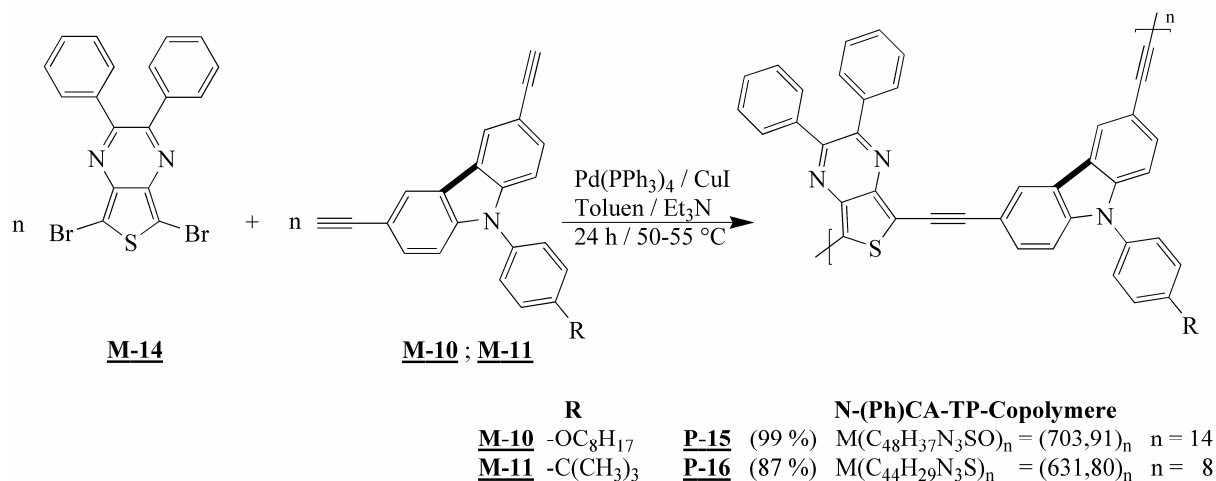


9. Die Kombination von Triphenylamin (TPA) mit 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazin (TP) ergibt die zum Großteil unlöslichen Polymere **P-13** und **P-14**. Das Polymer **P-13** absorbiert am langwelligsten in Lösung bei 562 nm und besitzt kleinere Extinktionskoeffizienten als die Polymere mit BTD-TPA PAE Struktur.



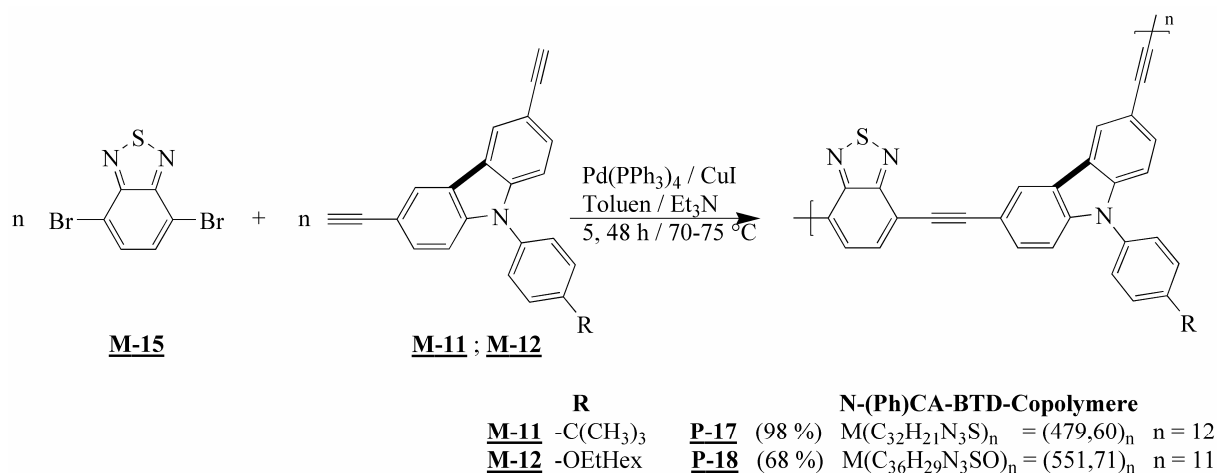
Im Vergleich zum Modell **MS-4** sind die Absorptionsbanden aufgrund erweiterter Konjugation der Chromophore der TPA und TP Strukturglieder um etwa 16 nm bathochrom verschoben. Damit verbunden erniedrigt sich die optische Bandgap - Energie des Polymers gegenüber dem Modell. Die optische Bandgap - Energie in Lösung (Chloroform) beträgt $E_g^{\text{opt}} = 1,91 \text{ eV}$ und die als Film (aus Chlorbenzen) $E_g^{\text{opt}} = 1,84 \text{ eV}$.

10. Die Darstellung der N-(Ph)CA-TP Copolymere **P-15** und **P-16** erfolgte unter gleichartigen Polykondensationsbedingungen, wie sie für die Synthese von TPA-TP Copolymeren gewählt wurde. Die Ausbeute an löslichem Produkt ist davon abhängig, welche Löslichkeitsvermittelnden Substituenten im Copolymer vorhanden sind. Die hierbei erzielten Ausbeuten lagen für Copolymer **P-15** bei 99 % und für Copolymer **P-16** bei 87 %. Diese dunkelvioletten Polymere besitzen eine sehr gute Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie THF, Chlorkohlenwasserstoffe oder Toluol. Für Copolymer **P-15** wurden Molmassen (GPC, Polystyrol als Standard) M_n von 10000 g/mol und für **P-16** M_n von 5000 g/mol bestimmt. Die Absorptionsspektren der Copolymere als Film besitzen ihre Absorptionsmaxima für **P-15**, bei 348 nm sowie 553 nm bzw. bei 346 nm sowie 552 nm bei **P-16**. Beide langwelligsten Absorptionsmaxima sind im Vergleich zur Lösung um etwa 5 nm erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

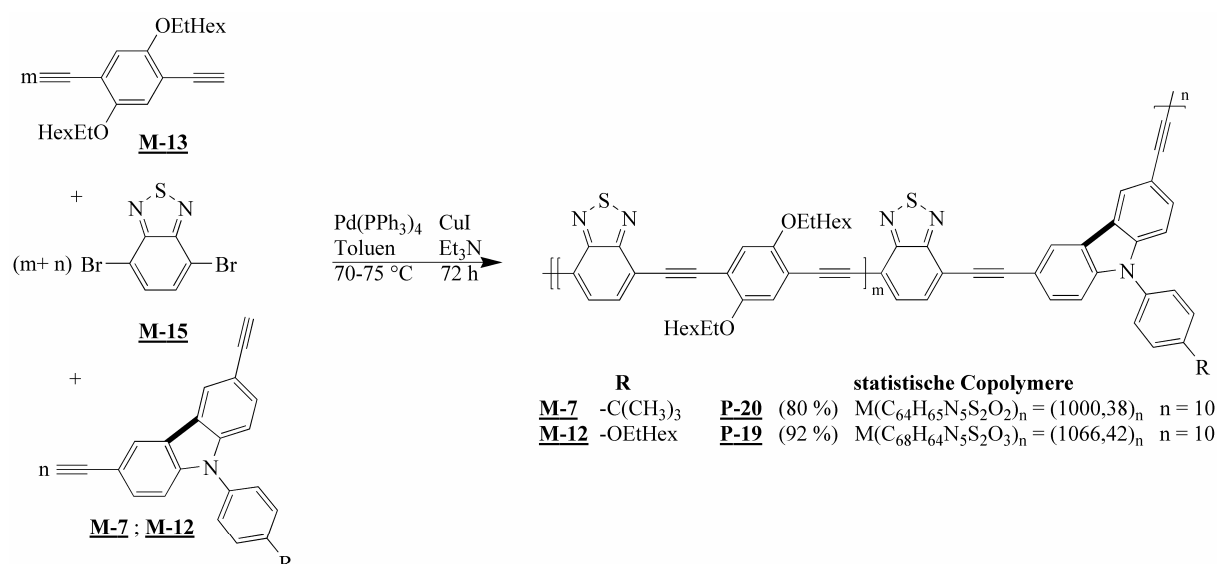


11. Im Vergleich zu den TPA-TP Polymeren sind die N-(Ph)CA-TP Polymere durch Planarisierung der Triphenylaminbausteine zu N-(Phenyl)carbazolbausteinen mit identischen lösungsvermittelnden Spacergruppen (-OC₈H₁₇ bzw. -C(CH₃)₃) zum besser löslich und zum anderen verschiebt sich das langwelligste Absorptionsmaxima um etwa 20 nm hypsochrom. Im Vergleich zur Modellverbindung **MS-5** sind die Absorptionsbanden nur geringfügig um etwa 3 nm bathochrom verschoben. Dies deutet auf nahezu identische Chromophorsysteme der Modellstruktur und der N-(Ph)CA-TP Polymere hin.

12. Unter *Sonogashira*-Polykondensationsbedingungen erfolgte die Synthese der π -konjugierten Polymere **P-17** und **P-18**, wobei im Vergleich zu vorhergehenden Copolymeren der N-(Phenyl)carbazolbaustein weiter als Diethynylkomponente eingesetzt und der 2,3-Diphenylthieno[3,4-b]pyrazinbaustein durch den stärkeren Akzeptor 2,1,3-Benzothiadiazolbaustein ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 68 - 98 % an Produkt, das vollständig in Chlorkohlenwasserstoffen und THF löslich war. Für Copolymer **P-17** wurden Molmassen (GPC, Polystyrol als Standard) M_n von 5900 g/mol und für Copolymer **P-18** M_n von 6000 g/mol bestimmt. Die Absorptionsspektren als Film besitzen für die Polymere **P-17** und **P-18** die langwelligsten Absorptionsmaxima bei 473 nm und bei 477 nm, die um etwa 5 nm bis 10 nm im Vergleich zur Lösung bathochrom verschoben sind. Beide Polymere besitzen hohe (bis 58 %) Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung.



13. Unter *Sonogashira*-Polykondensationsbedingungen erfolgte die Synthese der π -konjugierten statistischen Polymere **P-19** und **P-20**. Für **P-19** wurden Molmassen (GPC, Polystyrol als Standard) M_n von 11000 g/mol und für Copolymer **P-20** M_n von 10000 g/mol bestimmt.



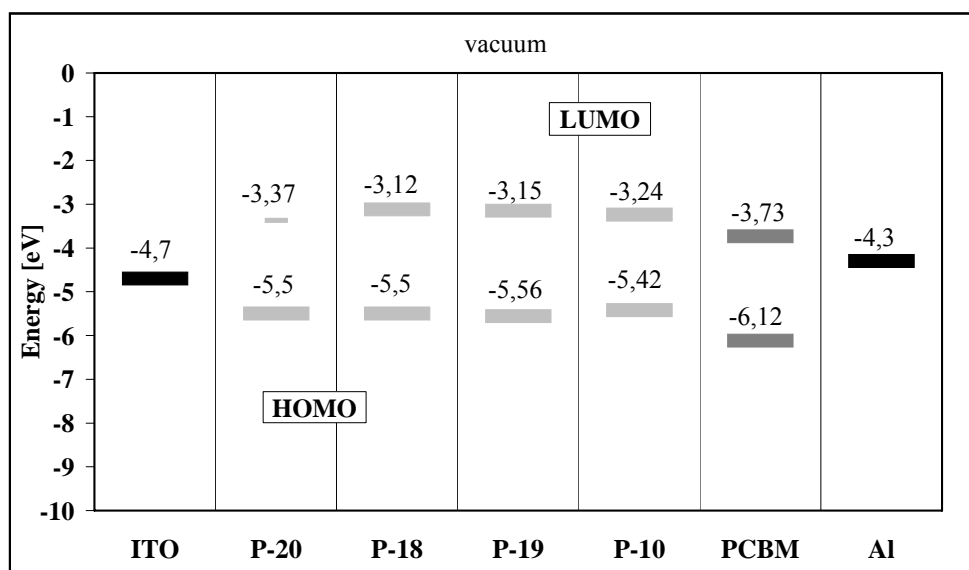
Die Absorptionsspektren als Film besitzen die langwelligsten Absorptionsmaxima bei 517 nm für **P-19** und bei 508 nm für **P-20** und sind somit um etwa 15 und 7 nm im Vergleich zur Lösung bathochrom verschoben. Beide Polymere besitzen sehr hohe (bis 79 %) Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung.

14. In Tabelle 3.5.1 dieser Arbeit sind die Ergebnisse der Untersuchung der Photoleitfähigkeit zusammengefasst. Für die Polymere **P-10** und **P-20** war der Photostrom I_{ph} bei einer Spannung $U = 20$ V am größten. Für eine potentielle Anwendung in Polymer-solarzellen spielt die Bestimmung der Photoleitfähigkeit eines Systems im Film eine wichtige Rolle. Durch Bestimmung der Photoleitfähigkeit ist eine Vorauswahl von Polymersystemen möglich, die zum Bau von Polymer-solarzellen verwendbar sind, da die Ladungstrennung in Systemen mit unterschiedlichen elektrochemischen Potential eine der wesentlichen Voraussetzungen ist, um unter Belichtung beispielsweise solarer Einstrahlung Lichtenergie direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Entscheidend sind in jedem Fall die optische Anregung des Polymerfilms und die Trennung des Elektronen - Loch - Paares bzw. Exicitionen im elektrischen Feld einer Raumladungszone.

Die Polymere **P-10**, **P-18**, **P-19** und **P-20** besitzen hohe Extinktionskoeffizienten und die besten Photoleitfähigkeiten der neu dargestellten Polymere.

15. Die Lagen der Molekülorbitalniveaus wurden durch elektrochemische und optische Untersuchungen bestimmt und hieraus die Bandlücke und die Energieniveaus berechnet.

Abb. 3.5.2 gibt die HOMO und LUMO Energielagen ausgewählter Polymere schematisch gegenüber der ITO (Kathode) und der Al (Anode) wieder.



16. Für den Aufbau von Polymersolarzellen wurde eine Bulk Heterojunction Zelle gewählt: PET/ITO-Folie, PEDOT:PSS/Polymer:PCBM/Al und mit simulierten Sonnenlicht (unter AM 1,5) wurde mit einer Lichtintensität von $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ Licht auf die Zelle (25 mm^2) eingestrahlt. Die Zellen wurden nicht optimiert in Hinsicht der Konzentration, PCBM/Polymer Verhältnis, Schleuderbedingungen, Auftragung der photoaktiven Schicht und Tempern.

In Tab. 3.5.2 sind die wichtigsten Kenngrößen zusammengefasst. Die Werte für **P-10**/PCBM entsprechen den bisher besten Werten der Literatur, die mit PAEs erreicht worden sind.

Solarzellen	I_{SC} (mA/cm^2)	λ_{max} (nm)	ν_{max} (cm^{-1})	E_g^{opt} (eV)	V_{oc} (mV)	FF	$\eta_{AM1,5}$ (%)
P-10 /PCBM	5,22	505	19800	2,13	891	0,40	1,85
P-18 /PCBM	2,02	476	21000	2,19	667	0,29	0,39
P-19 /PCBM	0,81	517	19400	2,06	643	0,30	0,16
P-20 /PCBM	2,59	510	19600	2,13	659	0,33	0,57

17. Vergleicht man weiter die Strukturmerkmale des Polymers **P-10** mit **P-18** stellt man fest, dass eine Planarisierung der Triphenylamin- zu N-(Phenyl)carbazolstruktur in Kombination mit 2,1,3-Benzothiadiazol mit der Abnahme der Effizienz der Solarzelle einhergeht.

18. Das statistische Polymer **P-19** zeigt ebenfalls schlechtere Effizienzen in einer Solarzelle. Dies könnte mit der Abwesenheit einer Selbstanordnung einhergehen, wie auch der Vergleich von **P-20** mit **P-10** vermuten lässt. Diese neuen Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die Morphologie einen entscheidenden Einfluss im Hinblick auf eine Selbstorganisation im Festkörper besitzt.

6 Literatur

- [1] H. Shirakawa *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2642-2648.
- [2] Alan G. MacDiarmid *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2649-2659.
- [3] Alan J. Heeger *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2660-2682.
- [4] R. D. McCullough, S. Tristramnagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4910-4911.
- [5] S. P. Armes, B. Vincent *J. Chem. Soc. - Chem. Commu.* **1987**, 288-290.
- [6] A. G. Macdiarmid, J. A. Epstein *Synthetic Metals* **1995**, 69, 85-92.
- [7] U. Scherf *Curr. Top Chem.* **1999**, 201, 163.
- [8] U. H. F. Bunz *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605.
- [9] R. Giesa *JMS Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 36, 631.
- [10] R. E. Martin, F. Diedrich *Angew. Chem.* **1999**, 38, 1350.
- [11] P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863.
- [12] T. Yamamoto *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1999**, 72, 621.
- [13] T. Yamamoto *Synlett* **2003**, 4, 425.
- [14] J. M. Tour *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537.
- [15] T. M. Swager *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 201.
- [16] J. M. Tour *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791.
- [17] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, N. R. Mackay, R. H. Friend, L. P. Burns, A. B. Holmes *Nature* **1990**, 347, 539.
- [18] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 403.
- [19] U. Mitschke, P. Bäuerle *J. Mater Chem.* **2000**, 10, 1471.
- [20] A. Greiner, C. Weder Light-emitting diodes. **2003**, In Kroschwitz JI (ed) *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3rd edn, vol. 3. Wiley-Interscience, New York, 87.
- [21] L. Akcelrud *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 875-962.
- [22] G. Horowitz *Adv. Mater* **1998**, 10, 365.
- [23] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw *Nature* **1999**, 401, 685-688.
- [24] Y. Zhang, C. B. Murphy, S. Chatterjee, W. E. Jr. Jones *Polym. Mater Sci. Eng.* **2000**, 83, 537.
- [25] B. Jiang, Y. Zhang, S. Sahay, S. Chatterjee, W. E. Jr. Jones *Proc. Spie* **2000**, 3856, 212.

- [26] J. Kim, D. T. McQuade, S. K. McHugh, T. M. Swager *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4026.
- [27] D. T. McQuade, A. E. Pullem, T. M. Swager *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2537.
- [28] M. D. McGehee, A. J. Heeger *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1655.
- [29] J. C. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15.
- [30] U. H. F. Bunz, E. Klemm, T. Pautzsch, L. Blankenburg, J. S. Moore, C. R. Ray, T. M. Swager, J. Zheng, T. Yamamoto, I. Yamaguchi, T. Yasuda, C. Weder, G. Voskerician *Adv. Polym. Sci* Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2005**, 177, 1-248.
- [31] T. Yamamoto, W. Yamada, M. Takagi, K. Kizu, T. Maruyama, N. Ooba, S. Tomaru, T. Kurihara, T. Kaino, K. Kubota *Macromolecules* **1994**, 27, 6620-6626.
- [32] R. Giesa, R. C. Schulz *Macromol. Chem.* **1990**, 191, 857-867.
- [33] T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wringhton *J. Phys. Chem.* **1995**, 4886-4893.
- [34] C. Weder, M. S. Wringhton *Macromolecules* **1996**, 29, 5157-5165.
- [35] F. Koch, W. Heitz *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1531.
- [36] S. Dellsperger, F. Dötz, P. Smith, C. Weder *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 192-198.
- [37] R. Fiesel, U. Scherf *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 19, 427-431.
- [38] A. S. Shetty, J. Zhang, T. S. Moore *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1019.
- [39] J. C. Nelson, J.G Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes *Science* **1997**, 277, 1793.
- [40] R. B. Prince **2000** Phenylene ethynylene foldamers: cooperative transition, twist sense bias, molecular recognition properties and solid-state organization. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign
- [41] S. H. Gellman *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 173-180.
- [42] K. Kirshenbaum, R. N. Zuckermann, K. A. Dill *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, 9, 530-535.
- [43] D. Seebach, M. Overhand, F. Kühle, B. Martinoni, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 913-933.
- [44] J. L. Matthews, D. Seebach *Chem. Commun.* **1997**, 2015-2022.
- [45] D. H. Appella, L. A. Christianson, D. A. Klein, D. R. Powell, X. Huang, J. J. Jr. Barchi, S. H. Gellman *Nature* **1997**, 387, 381-384.
- [46] D. H. Appella, L. A. Christianson, I. L. Karle, D. R. Powell, S. H. Gellman *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 212, 6206-6212.
- [47] D. H. Appella, L. A. Christianson, D. A. Klein, M. R. Richards, S. H. Gellman *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 212, 7574-7581.

- [48] Y. Hamuro, S. J. Geib, A. D. Hamilton *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 446-448.
- [49] Y. Hamuro, S. J. Geib, A. D. Hamilton *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10587-10593.
- [50] R. S. Lokey, B. L. Iverson *Nature* **1995**, 375, 303-305.
- [51] R. Lokey, Y. Kwok, V. Guelev, C. Pursel, L. Hurley, B. Iverson *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7202-7210.
- [52] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 946-953.
- [53] D. M. Bassani, J.-M. Lehn *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1997**, 134, 897-906.
- [54] D. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 109, 1931-1933.
- [55] M. Ohkita, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3471-3481.
- [56] L. A. Cuccia; J.-M. Lehn, J.-C. Homo, M. Schmutz *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 233-237.
- [57] A. Williams *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15-19.
- [58] C. Piquet, G. Berardinelli, G. Hopfgartner *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005-2062.
- [59] F. Dierschke Dissertation Entwicklung neuartiger stickstoffreicher Polyphenylene Mainz, **2005**.
- [60] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1235-1243.
- [61] M. Redecker, D.D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo *Adv. Mater.* **1999**, 11, 241-246.
- [62] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai *App. Phys. Lett.* **1994**, 64, 815-817.
- [63] X. J. Zhang, A. S. Shetty, S. A. Jenekhe *Macromolecules* **1999**, 32, 7422-7429.
- [64] B. Oregan, M. Gratzel *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- [65] A. Hagfeldt, M. Gratzel *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269-277.
- [66] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 15425-15433.
- [67] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes *Nature* **1995**, 376, 498-500.
- [68] G. Yu, J. A. Heeger *J. App. Phys.* **1995**, 78, 4510-4515.
- [69] C. J. Brabec *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, 83, 273-292.
- [70] J. K. J. van Duren, X. N. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 425-434.

- [71] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005-1011.
- [72] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85-88.
- [73] L. C. Chen, L. S. Roman, D. M. Johansson, M. Svensson, M. R. Andersson, R. A. J. Janssen, O. Inganäs *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1110-1114.
- [74] A. Dhanabalan, J. K. J. van Duren, P. A. van Hal, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 255-262.
- [75] L. C. Chen, D. Godovsky, O. Inganäs, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, M. Svensson, M. R. Andersson *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1367-1370.
- [76] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger *Science* **1995**, 270, 1789-1791.
- [77] I. Riedel, V. Dyakonov *Physica Status Solidi a-Applied Research* **2004**, 201, 1332-1341.
- [78] A. F. Littke, C. G. Fu *Angew. Chemie* **2002**, 114, 4350-4386.
- [79] O. Reiser *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 35, 94-100.
- [80] Acros Organics, Metal Catalysts
- [81] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467-4470.
- [82] L. Cassar *J. Organometallic Chem.* **1975**, 93, 253-257.
- [83] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organometallic Chem.* **1975**, 93, 259-263.
- [84] C. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallic Chemie* (Hers.: C. Elschenbroich, F. Heusel, H. Hopf) Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1988**, 481.
- [85] C. Glaser *Er. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422.
- [86] U. H. F. Bunz *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605-1644.
- [87] M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6403-6406.
- [88] A. Mori, M. S. M. Ahmed, A. Sekiguchi, K. Masui, T. Koike *Chem. Lett.* **2002**, 756.
- [89] A. Köllhofer, T. Pullmann, H. Plenio *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1086.
- [90] D. Gelman, S. L. Buchwald *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6176.
- [91] C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 108-116.
- [92] H. Jian, J. M. Tour *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5091-5103.
- [93] Y. Yamaguchi, R. Tanaka, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z. Yoshida *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9332-9333.
- [94] G. Hughes, M. R. Bryce *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 94-107.
- [95] M. Thelakkat *Macro. Mater. And Engineering* **2002**, 287, 442-461.

- [96] J. C. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen *Adv. Mater.* **2001**, 11, 15-26.
- [97] G. G. Wallace, P.C. Dastoor, D.L. Officer, C. O. Too *Chem. Innovation* **2000**, 30, 15-22.
- [98] http://www.hmi.de/pr/bildarchiv/solarenergie/graphen/giffs_jpeg/sonnenspektrum.jpg, Nov. **2006**.
- [99] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci *Adv. Mater.* **2004**, 14, 1005-1011.
- [100] J. K. J. Van Duren, X. N. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulk-Lienwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen *Adv. Mater.* **2004**, 14, 425-434.
- [101] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N.S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl *Phys. Review B* **1993**, 48, 15425-15433.
- [102] P. M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Dierderich, M. M. Alvarez, S., J. Anz, R. L. Whetten *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2780-2781.
- [103] V. Dyakonov, G. Zorinians, M. Scharber, J. C. Brabec, R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci *Phys. Review B* **1999**, 59, 8019-8025.
- [104] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/de/d/d5/Standard_iv_de.png, Nov. **2006**.
- [105] J. S. Moore, J. C. Nelson, R. B. Prince in *Conjugated Oligomers, Polymers, and Dendrimers: From Polyacetylene to DNA*, Proceeding of the Fourth Francqui Colloquium, Brussels, Belgium, Oct 21-23, **1998**; Brédas, J.L., Ed.; De Boeck & Larcier: Brussels, **1999**.
- [106] R. B. Prince **2000** Phenylene ethynylene foldamers: cooperative transition, twist sence bias, molecular recognition properties and solid-state organization. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign
- [107] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes *Science* **1997**, 277, 1793-1796.
- [108] J. C. Nelson Solvophobiclly Driven Folding of Non-Biological Oligomers and the Solid-Phase Synthesis of Phenylacetylene Oligomers. Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, **1997**.
- [109] S. H. Gellman *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 173-180.
- [110] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3893-4011.
- [111] Samuel C. Creason, James Wheeler, Robert F. Nelson *J. Org. Chem.* **1972**, Vol.37, No. 26, 4440-4446.
- [112] Xiao-Chang Li, Yunqi Liu, Michelle S. Liu, Alex K.-Y. Jen *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1568-1575.

- [113] Xiaobo Sun, Yunqi Liu, Xinjun Xu, Chunhe Yang, Gui Yu, Shiyan Chen, Zhehui Zhao, Wenfeng Qiu, Yongfang Li, Daoben Zhu *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10786-10792.
- [114] E. Hattemer, Dissertation, Mainz, **2000**.
- [115] Y. Sasaki, K. Kimura, M. Kubo *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 477.
- [116] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Edition, CRC Press, **1997-1998**.
- [117] C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, *2*, 577.
- [118] L. Blankenburg, Dissertation, Jena, **2004**.
- [119] S.A. Visser, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin, P. M. Borsenberger, *Chem. Phys.* **1999**, *240*, 197.
- [120] Römpf, *Chemie-Lexikon*, Thieme, Stuttgart.
- [121] A. W. Thomas, S. V. Ley *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558-5607.
- [122] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969.
- [123] T. S. Guram, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901.
- [124] T. S. Lee, *CHEM 255 Term Paper*.
- [125] T. Kanbara, T. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1993**, 419.
- [126] Takashi Morikita, Isao Yamaguchi, Takakazu Yamamoto *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 24, 1862-1864.
- [127] Takakazu Yamamoto, Qiang Fang, Takashi Morikita *Macromolecules* **2003**, *36*, 4262-4267.
- [128] Carlito G. Bangcuyo, Una Evans, Michael L. Myrick, Uwe H. F. Bunz *Macromolecules* **2001**, *34*, 7592-7594.
- [129] Chenjun Shi, Yun Wu, Wenjin Zeng, Yuqing Xie, Kaixia Yang, Yong Cao *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1114-1125.
- [130] A. C. Arias, J. D. Mackenzie, R. Stevenson, J. J. M. Halls, E. P. Woo, D. Richards, R. H. Friend *Macromolecules* **2001**, *34*, 6005.
- [131] Shahid Ashraf, Dissertation, Jena, **2005**.
- [132] S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friendli, M. Blanchand-Desce, J. W. Perry, J. Skindhøj *Science* **1994**, *263*, 511-514.
- [133] Shin-ichiro Kato, Taisuke Matsumoto, Tsutomu Ishi-i, Thies Thiemann, Motoyuki Shigeiwa, Hedeki Gorohmaru, Shuichi Maeda, Yoshiro Yamashita, Shuntaro Mataka *Chem. Commun.* **2004**, 2342-2343.

- [134] Brenno A. DaSilveira Neto, Aline Sant Ana Lopes, Gunter Ebeling, Reinaldo S. Goncalves, Valentim E. U. Costa, Frank H. Quina, Jairteon Dupont *Tetrahedron* **2005**, 61, 10975-10982.
- [135] Shin-ichiro Kato, Taisuke Matsumoto, Motoyuki Shigeiwa, Hedeki Gorohmaru, Shuichi Maeda, Tsutomu Ishi-i, Shuntaro Mataka *Chem. Eur. J.* **2006**, 2303-2317.
- [136] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 1585-1586.
- [137] M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6791-6792.
- [138] H. A. M. van Mullekum, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1235-1242.
- [139] E. E. Havinga, W. Tenhoeve, H. Wynberg *Synth. Met.* **1993**, 55, 299-306.
- [140] R. Motoyama, D. Sato, E. Imoto *Nippon Kagaku Zasshi* **1957**, 78, 793; *Chem. Abstr.* **1960**, 54, 22560e.
- [141] Don D. Kenning, Kari A. Mitchell, Tessa R. Calhoun, Melanie R. Funfar, Daniel J. Sattler, Seth C. Rasmussen *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9073-9076.
- [142] Roncali *J. Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-205.
- [143] J. Armond, C. Bellec, L. Boulares, P. Chaquin, D. Masure, J. Pinson *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4840.
- [144] A. R. Katritzky, A. F. Pozharskii *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2nd ed., Pergamon: New York, **2000**, pp 24, 61.
- [145] T. S. Wu, S. C. Huang, P. L. Wu, C. S. Kuoh *Phytochemistry* **1999**, 52, 523-527.
- [146] J. V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1297-1353.
- [147] J. F. Morin, M. Leclerc, D. Ades, A. Siove *Macromol. Rapid Comm.* **2005**, 26, 761-778.
- [148] D. Witker, J. R. Reynolds *Macromolecules* **2005**, 38, 7636-7644.
- [149] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai *App. Phys. Lett.* **1994**, 64, 815-817.
- [150] X. J. Zhang, A. S. Shetty, S. A. Jenekhe *Macromolecules* **1999**, 32, 7422-7429.
- [151] J. Huang, Y. Xu, Q. Hou, W. Yang, M. Yuan, Y. Cao *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 709-712.
- [152] T. Yasuda, T. Imase, T. Yamamoto *Macromolecules* **2005**, 38, 7378-7385.
- [153] K. Balakrishnan, A. Dater, W. Zhang, X. Yang, T. Naddo, J. Hunag, J. Zuo, M. Yen, J. S. Moore, L. Zang *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6576-6577.

- [154] S. H. Jung, W. Pisula, A. Rouhanipour, H. J. Räder, J. Jakob, K. Müllen *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4801-4806.
- [155] H. Li, Y. Zhang, Y. Hu, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 247-255.
- [156] Y. Tobe, N. Utsumi, K. Kawabata, A. Nagano, K. Adachi, S. Araki, M. Sonoda, k. Hirose, K. Naemura *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5350-5364.
- [157] A. Khan, S. Hecht *Chem. Commun.* **2004**, 300-301.
- [158] F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10001-10017.
- [159] M. Hill, R. A. Raphael *Tetrahedron* **1990**, 46, 196-197.
- [160] Fieser, L. F. *Experiments in Organic Chemistry*, D. C. Heath: Bosten **1955**, 77-78.
- [161] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805.
- [162] M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 617.
- [163] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald *J. Org. Chem.* **1996**, 61 (3), 1133.
- [164] A. R. Muci, S. L. Buchwald *Topics in Current Chemistry* **2002**, 219, 131.
- [165] T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4886.
- [166] H. Zhang, Q. Cai, D. Ma *J Org. Chem.* **2005**, 70, 5164-5173.
- [167] D. Ma, Q. Cai *Synlett* **2004**, 1, 128-130.
- [168] F. Ullmann *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 2382.
- [169] J. Lindley *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433.
- [170] J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359.
- [171] A. W. Thomas, S. V. Ley *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5558-5607.
- [172] J. F. Hartwig *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046.
- [173] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805.
- [174] B. H. Yang, S. L. Buchwald *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125.
- [175] S. V. Ley, A. W. Thomas *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5400.
- [176] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2337.
- [177] T. Cohen, J. Wood, A. G. Dietz *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 3555.
- [178] A. J. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1496.
- [179] H. L. Aalten, G. van Koten, D. M. Grove, T. Kuilman, O. G. Piekstra, L. A. Hulshof, R. A. Sheldon *Tetrahedron* **1989**, 45, 5565.
- [180] D. Ma, Q. Cai *Org. Lett.* **2003**, 5, 2453-2455.
- [181] J. P. Greenstein, M. Winitz *Chemistry of the Amino Acids*, Wiley: New York **1961**, 3.

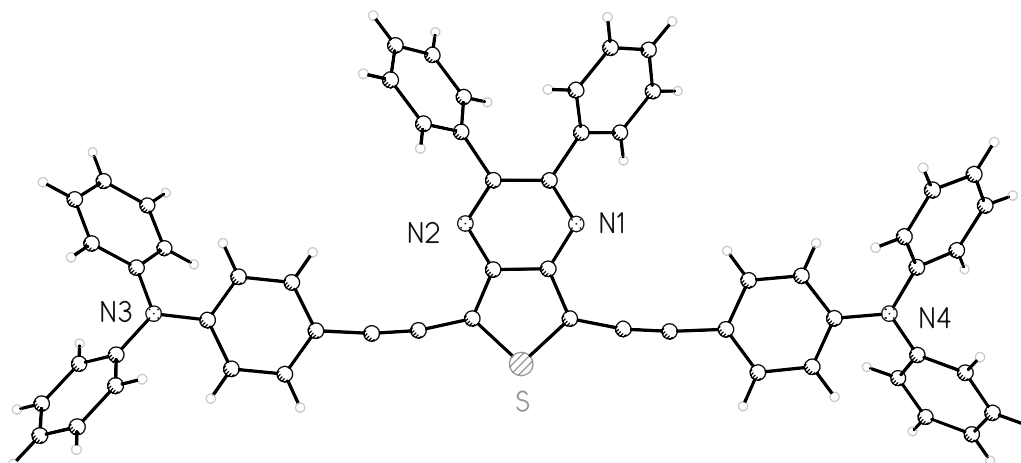
- [182] U. H. F. Bunz *Adv. Polym. Sci* Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2005**, 177, 1-52.
- [183] R. Giesa *J.M.s.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 36, 631.
- [184] U. H. F. Bunz *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605-1644.
- [185] Weder, C, Wringhten, M. S. *Macromolecules*, **1996**, 29, 5157.
- [186] S. Kato, T. Matsumoto, T. Ishi-i, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, Y. Yamashita, S. Mataka *Chem. Comm.* **2004**, 2342-2343.
- [187] B. A. D. Neto, A. S. A. Lopes, G. Ebeling, R. S. Goncalves, V. E. U. Costa, F. H. Quina, J. Dupont *Tetrahedron* **61** **2005**, 10975-10982.
- [188] D. Mühlbacher, Diplomarbeit, Linz, **2002**.
- [189] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreux, R. R. Change *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555.
- [190] D. M. deLeeuw, M. M. J. Simenon, A. B. Brown, R. E. F. Einerhand *Synth. Met.* **1997**, 87, 53.
- [191] J. Pommerrehne, H. Vestweber, W. Gass, R. F. Mahrt, H. Bassler, M. Porsch, J. Daub *Adv. Mater* **1995**, 7, 551.
- [192] H. Gerischer, C. W. Tobias Eds. *Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, John Wiley: New York, **1977**, Vol. 10, 123.
- [193] R. J. Gomer, G. J. Tryson *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4413.
- [194] R. Kötz, H. Neff, K. Müller *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 215, 331.
- [195] L. Pu *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2405.
- [196] U. H. F. Bunz *Adv. Polym. Sci* Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2005**, 177, 1-52.
- [197] M. M. Haley, J. J. Pak, S.C. Brand *Top Curr. Chem.* **1999**, 201, 81-130.
- [198] H. Goto, J. M. Heemstra, D. J. Hill, J. S. Moore *Org. Lett.* **2004**, 6, 889-892.
- [199] S. Lahiri, J. L. Thompson, J. S. Moore *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11315-11319.
- [200] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes *Science* **1997**, 277, 1793.
- [201] P. J. Prest, R. B. Prince, J. S. Moore *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5933.
- [202] C. Kubel, M. J. Mio, J. S. Moore, D. C. Martin *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8605.
- [203] J. H. K. K. Hirschberg, L. Brunsveld, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer *Nature* **2000**, 407, 167.
- [204] A. El-gloury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3660.
- [205] D. R. Coulson *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 121.
- [206] H. Rost, Dissertation, Jena, **1995**.

- [207] E. L. Frankevich, A. A. Lymarev, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengel, R. H. Baughman, H.-H. Hörhold, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 9320.
- [208] A. Teuschel, Dissertation, Jena, **1997**.
- [209] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
- [210] M. A. R. Meier, U. S. Schubert *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, 17, 713.
- [211] *Gmelin Handbuch*, Erweiterungswerk der 8. Ausgabe, Springer, Berlin - New York **1974**, B14, A1, ch. 2.4, 80.
- [212] S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, A. A. Lubovich, *Organometal. Chem.* **1971**, 30, 243.
- [213] H. G. O. Becker, W. Berger, *Organikum*, Weinheim - New York, **2001**, 21. Auflage, Reagenzienanhang.
- [214] F. M. Romero, R. Ziesel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6471.
- [215] *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4431-4443.
- [216] B. Forster, J. Bertran, F. Teixidor, C. Vinas *J. Org. Chem.* **1999**, 587 (1), 67-73.
- [217] H. Li, Y. Zhang, Y. Hu, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 247-255.
- [218] D. A. M. Egbe, C. P. Roll, E. Birckner, U. - W. Grummt, R. Stockmann, E. Klemm *Macromolecules* 2002, 35 (10), 3825-3837.
- [219] J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. J. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, 64 (15), 5575.

7 Anhang

7.1 Kristallographische Daten

Kristalldaten von MS-4



Summenformel	C _{62,25} H ₄₇ N ₄ O _{1,25} S
Molmasse	903,10 g/mol
Temperatur	183 (2) K
Kristallfarbe	rotbraun
Wellenlänge	$\lambda = 0,71073$
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1 No.2
Zelldimensionen	$a = 13,1502 (10) \text{ \AA}$ $\alpha = 111,803 (4)^\circ$ $b = 14,2133 (7) \text{ \AA}$ $\beta = 90,702 (7)^\circ$ $c = 16,425 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 106,278 (7)^\circ$
Zellvolumen	$2712,7 (5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle Z	2
Berechnete Dichte	$1,106 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 1,03 \text{ cm}^{-1}$
F(000)	949
Kristallgröße	0,10 x 0,04 x 0,04 mm
Gemessener θ - Bereich	2,48 bis $27,47^\circ$
Indexbereich	H(-17/15) K (-18/15) L (-21/19)
Anzahl der gemessenen Reflexe	17653
Unabhängige Reflexe	11645 ($R_{av} = 0,0991$)
Daten / Restraints / Parameter	616 / 0
Goodness of Fit	1,079
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1_{obs} = 0,1414$, $wR2_{obs} = 0,3336$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1_{all} = 0,2897$, $wR2_{all} = 0,4171$
Größtes Maximum und Minimum	1,027 und $-0,389 \text{ e\AA}^{-3}$

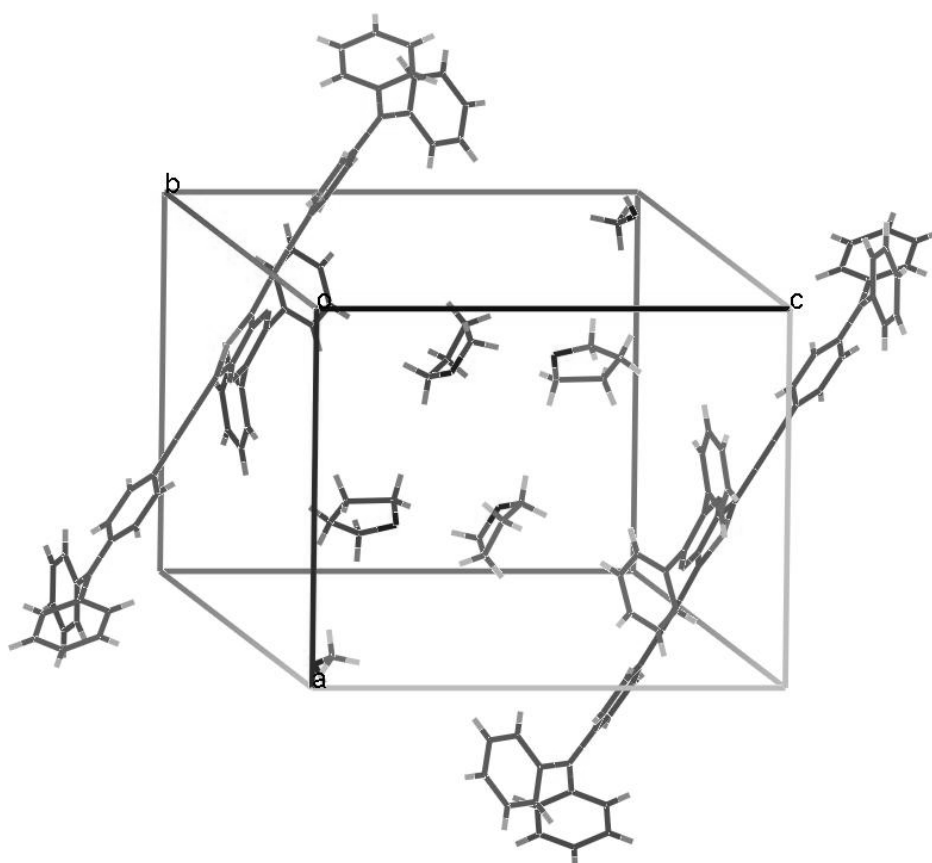
Tab. A1 Bindungslängen in Å

S - C (1)	1,712 (7)	S-C (6)	1,722 (7)
N (1) - C (3)	1,320 (8)	N (1) - C (2)	1,365 (8)
N (2) - C (4)	1,328 (8)	N (2) - C (5)	1,385 (8)
N (3) - C (12)	1,413 (8)	N (3) - C (15)	1,421 (9)
N (3) - C (21)	1,423 (9)	N (4) - C (32)	1,415 (8)
N (4) - C (35)	1,415 (9)	N (4) - C (41)	1,422 (9)
C (1) - C (27)	1,402 (9)	C (1) - C (2)	1,402 (9)
C (2) - C (5)	1,420 (8)	C (3) - C (4)	1,448 (9)
C (3) - C (47)	1,482 (9)	C (4) - C (53)	1,491 (10)
C (5) - C (6)	1,369 (9)	C (6) - C (7)	1,412 (9)
C (7) - C (8)	1,203 (9)	C (8) - C (9)	1,430 (9)
C (9) - C (14)	1,385 (9)	C (9) - C (10)	1,388 (9)
C (10) - C (11)	1,375 (9)	C (11) - C (12)	1,389 (9)
C (12) - C (13)	1,396 (9)	C (13) - C (14)	1,387 (9)
C (15) - C (20)	1,369 (9)	C (15) - C (16)	1,393 (10)
C (16) - C (17)	1,376 (12)	C (17) - C (18)	1,369 (12)
C (18) - C (19)	1,389 (12)	C (19) - C (20)	1,386 (11)
C (21) - C (26)	1,376 (11)	C (21) - C (22)	1,399 (10)
C (22) - C (23)	1,392 (11)	C (23) - C (24)	1,376 (13)
C (24) - C (25)	1,401 (13)	C (25) - C (26)	1,384 (11)
C (27) - C (28)	1,196 (9)	C (28) - C (29)	1,453 (9)
C (29) - C (34)	1,375 (10)	C (29) - C (30)	1,418 (10)
C (30) - C (31)	1,365 (9)	C (31) - C (32)	1,383 (9)
C (32) - C (33)	1,387 (10)	C (33) - C (34)	1,395 (9)
C (35) - C (36)	1,385 (9)	C (35) - C (40)	1,398 (10)
C (36) - C (37)	1,381 (11)	C (37) - C (38)	1,365 (11)
C (38) - C (39)	1,397 (11)	C (39) - C (40)	1,374 (11)
C (41) - C (42)	1,385 (10)	C (41) - C (46)	1,388 (10)
C (42) - C (43)	1,394 (10)	C (43) - C (44)	1,369 (11)
C (44) - C (45)	1,372 (11)	C (45) - C (46)	1,388 (11)
C (47) - C (52)	1,378 (10)	C (47) - C (48)	1,397 (9)
C (48) - C (49)	1,387 (10)	C (49) - C (50)	1,373 (12)
C (50) - C (51)	1,374 (11)	C (51) - C (52)	1,393 (10)
C (53) - C (54)	1,368 (11)	C (53) - C (58)	1,426 (10)
C (54) - C (55)	1,371 (12)	C (55) - C (56)	1,385 (13)
C (56) - C (57)	1,371 (13)	C (57) - C (58)	1,383 (11)
O (1TA) - C (1TA)	1,26 (3)	O (1TA) - C (4TA)	1,40 (2)
C (1TA) - C (2TA)	1,69 (3)	C (2TA) - C (3TA)	1,25 (3)
C (3TA) - C (4TA)	1,44 (3)	O (1TB) - C (4TB)	1,31 (2)
O (1TB) - C (1TB)	1,38 (2)	C (1TB) - C (2TB)	1,45 (3)
C (2TB) - C (3TB)	1,63 (3)	C (3TB) - C (4TB)	1,31 (3)
O (1M) - C (1M)	1,27 (4)		

Tab. A2 Bindungswinkel in °

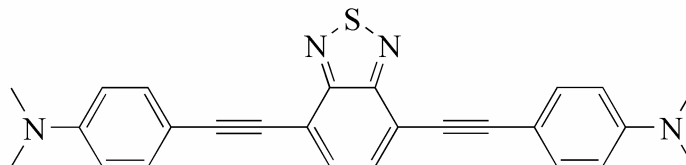
C (1) - S - C (6)	94,0 (3)	C (3) - N (1) - C (2)	116,6 (5)
C (4) - N (2) - C (5)	116,3 (5)	C (12) - N (3) - C (15)	120,1 (6)
C (12) - N (3) - C (21)	121,0 (6)	C (15) - N (3) - C (21)	118,8 (5)
C (32) - N (4) - C (35)	121,5 (5)	C (32) - N (4) - C (41)	119,6 (6)

C (35) - N (4) - C (41)	118,8 (5)	C (27) - C (1) - C (2)	124,4 (6)
C (27) - C (1) - S	125,9 (5)	C (2) - C (1) - S	109,7 (4)
N (1) - C (2) - C (1)	124,8 (5)	N (1) - C (2) - C (5)	122,7 (6)
C (1) - C (2) - C (5)	112,5 (6)	N (1) - C (3) - C (4)	121,5 (6)
N (1) - C (3) - C (47)	114,9 (6)	C (4) - C (3) - C (47)	123,6 (6)
N (2) - C (4) - C (3)	122,6 (6)	N (2) - C (4) - C (53)	113,7 (6)
C (3) - C (4) - C (53)	123,6 (6)	C (6) - C (5) - N (2)	125,9 (6)
C (6) - C (5) - C (2)	113,8 (6)	N (2) - C (5) - C (2)	120,3 (6)
C (5) - C (6) - C (7)	125,5 (6)	C (5) - C (6) - S	110,0 (5)
C (7) - C (6) - S	124,5 (5)	C (8) - C (7) - C (6)	171,3 (8)
C (7) - C (8) - C (9)	173,4 (8)	C (14) - C (9) - C (10)	118,4 (6)
C (14) - C (9) - C (8)	122,7 (6)	C (10) - C (9) - C (8)	118,8 (6)
C (11) - C (10) - C (9)	121,7 (6)	C (10) - C (11) - C (12)	120,2 (6)
C (11) - C (12) - C (13)	118,5 (6)	C (11) - C (12) - N (3)	119,7 (6)
C (13) - C (12) - N (3)	121,8 (6)	C (14) - C (13) - C (12)	120,9 (6)
C (13) - C (14) - C (9)	120,3 (6)	C (20) - C (15) - C (16)	120,5 (7)
C (20) - C (15) - N (3)	119,5 (6)	C (16) - C (15) - N (3)	120,1 (6)
C (17) - C (16) - C (15)	118,7 (7)	C (18) - C (17) - C (16)	121,6 (8)
C (17) - C (18) - C (19)	119,4 (8)	C (18) - C (19) - C (20)	119,6 (7)
C (15) - C (20) - C (19)	120,3 (7)	C (26) - C (21) - C (22)	120,0 (7)
C (26) - C (21) - N (3)	121,4 (7)	C (22) - C (21) - N (3)	118,6 (7)
C (23) - C (22) - C (21)	118,8 (8)	C (24) - C (23) - C (22)	120,9 (8)
C (23) - C (24) - C (25)	120,1 (8)	C (26) - C (25) - C (24)	118,8 (8)
C (21) - C (26) - C (25)	121,2 (8)	C (28) - C (27) - C (1)	171,7 (8)
C (27) - C (28) - C (29)	175,0 (8)	C (34) - C (29) - C (30)	119,4 (6)
C (34) - C (29) - C (28)	123,3 (7)	C (30) - C (29) - C (28)	117,4 (6)
C (31) - C (30) - C (29)	119,8 (6)	C (30) - C (31) - C (32)	121,4 (6)
C (31) - C (32) - C (33)	118,7 (6)	C (31) - C (32) - N (4)	121,3 (6)
C (33) - C (32) - N (4)	120,0 (6)	C (32) - C (33) - C (34)	121,1 (7)
C (29) - C (34) - C (33)	119,6 (7)	C (36) - C (35) - C (40)	118,1 (6)
C (36) - C (35) - N (4)	120,6 (6)	C (40) - C (35) - N (4)	121,3 (6)
C (35) - C (36) - C (37)	120,6 (7)	C (38) - C (37) - C (36)	121,3 (7)
C (37) - C (38) - C (39)	118,9 (7)	C (40) - C (39) - C (38)	120,2 (7)
C (39) - C (40) - C (35)	121,0 (6)	C (42) - C (41) - C (46)	119,4 (7)
C (42) - C (41) - N (4)	121,1 (6)	C (46) - C (41) - N (4)	119,5 (6)
C (41) - C (42) - C (43)	119,9 (7)	C (44) - C (43) - C (42)	120,5 (7)
C (43) - C (44) - C (45)	119,6 (7)	C (44) - C (45) - C (46)	120,9 (7)
C (45) - C (46) - C (41)	119,7 (7)	C (52) - C (47) - C (48)	119,6 (7)
C (52) - C (47) - C (3)	122,6 (6)	C (48) - C (47) - C (3)	117,6 (6)
C (49) - C (48) - C (47)	119,9 (7)	C (50) - C (49) - C (48)	119,3 (7)
C (49) - C (50) - C (51)	121,6 (7)	C (50) - C (51) - C (52)	119,0 (8)
C (47) - C (52) - C (51)	120,4 (7)	C (54) - C (53) - C (58)	118,8 (7)
C (54) - C (53) - C (4)	123,2 (7)	C (58) - C (53) - C (4)	117,9 (7)
C (53) - C (54) - C (55)	121,0 (8)	C (54) - C (55) - C (56)	120,7 (9)
C (57) - C (56) - C (55)	119,4 (8)	C (56) - C (57) - C (58)	120,9 (8)
C (57) - C (58) - C (53)	119,1 (8)	C (1TA) - O (1TA) - C (4TA)	108,5 (18)
O (1TA) - C (1TA) - C (2TA)	104 (2)	C (3TA) - C (2TA) - C (1TA)	106 (2)
C (2TA) - C (3TA) - C (4TA)	107 (2)	O (1TA) - C (4TA) - C (3TA)	110,9 (16)
C (4TB) - O (1TB) - C (1TB)	102,6 (19)	O (1TB) - C (1TB) - C (2TB)	112 (2)
C (1TB) - C (2TB) - C (3TB)	92,4 (19)	C (4TB) - C (3TB) - C (2TB)	102 (2)
O (1TB) - C (4TB) - C (3TB)	118 (2)		

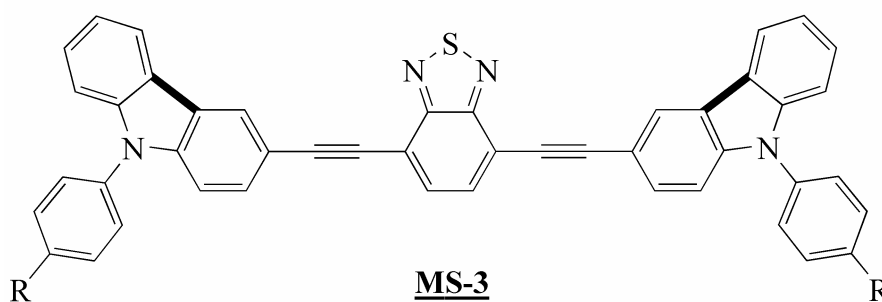
Packungsbild von **MS-4**

7.2 Übersicht der Verbindungen

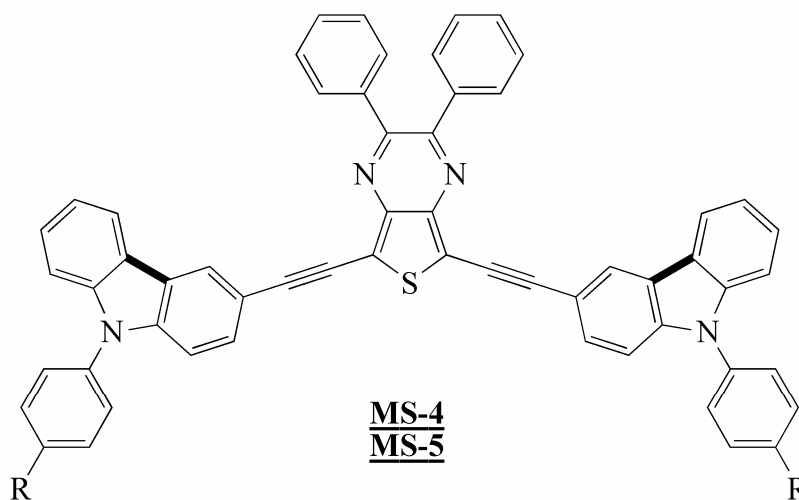
-Modellstrukturen-



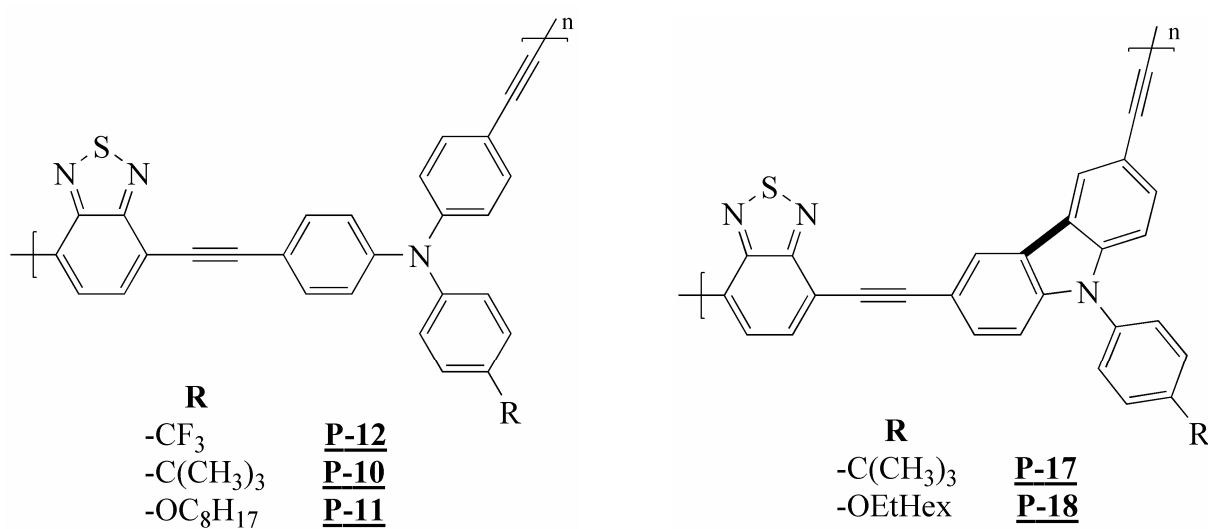
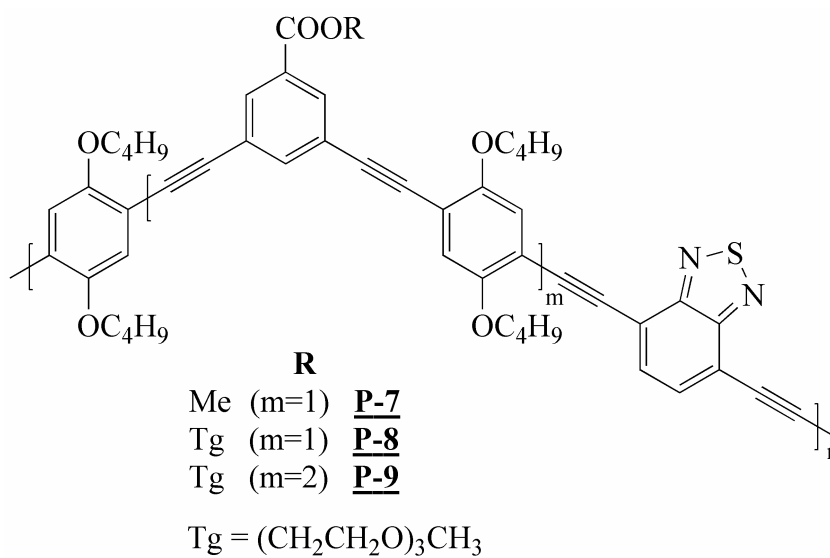
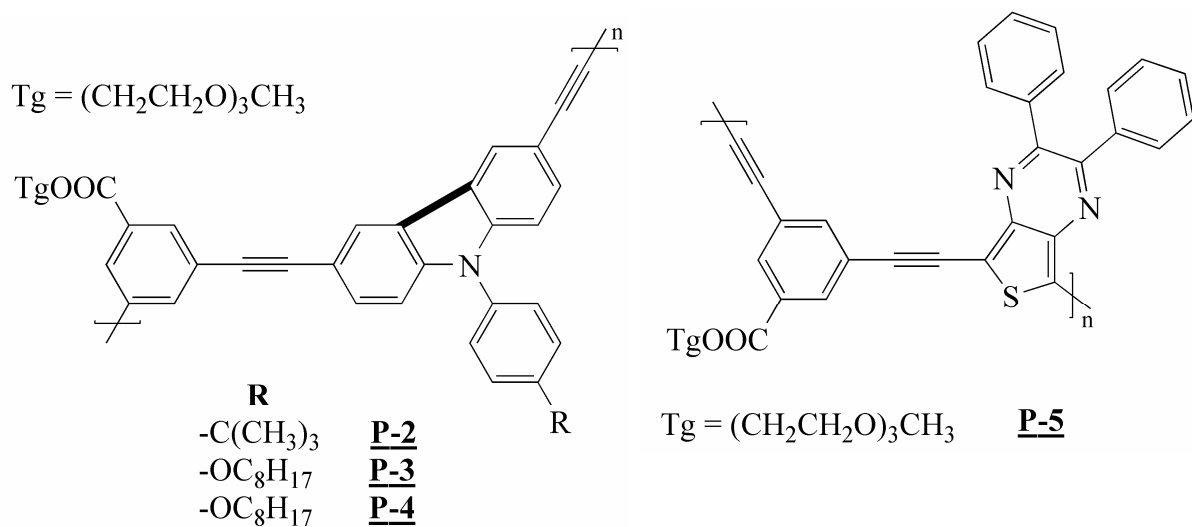
MS-1

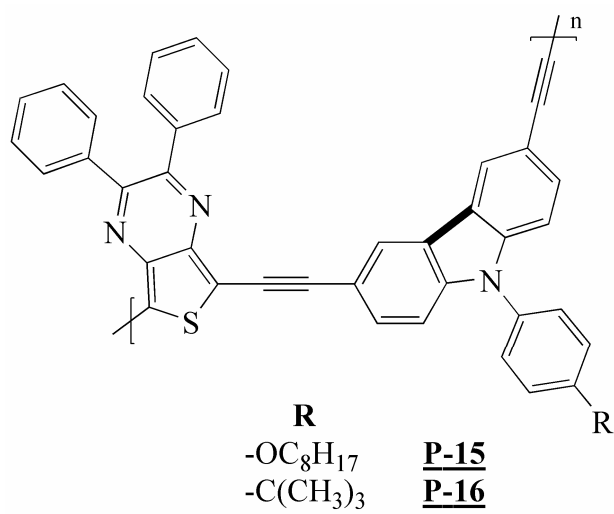
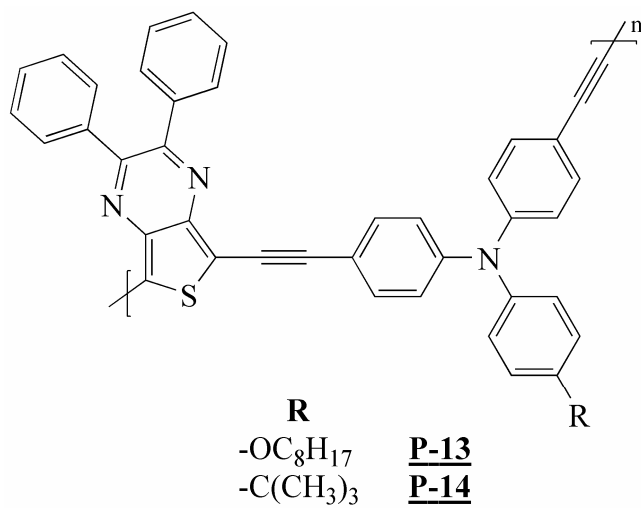
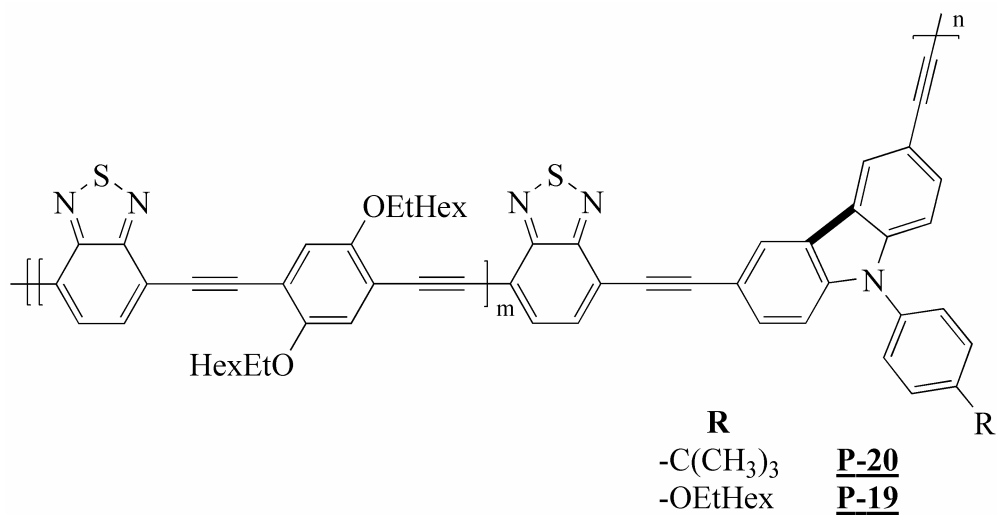


MS-3



MS-4
MS-5

-Polymere-



7.3 Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
BTD	2,1,3-Benzothiadiazol
CA	Carbazol
CDCl ₃	Deuteriertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
CT	Charge Transfer
CuI	Kupfer(I)-iodid
CV	Cyclovoltametrie
DC	Dünnschichtchromatographie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential - Scanning - Kalorimetrie
e ⁻	Valenzelektron
EA	Elementaranalyse
E _g ⁰⁻⁰	Bandgap - Energie (resultiert aus λ^{0-0})
E _g ^{CV}	Bandgap - Energie (resultiert aus Cyclovoltametrie)
E _g ^{opt.}	Bandgap - Energie (resultiert aus $\lambda_{0,1max}$)
E _{ox/onset}	Oxidationspotenzial
E _{Red/onset}	Reduktionspotenzial
Et ₄ NBF ₄	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat
FF	Füllfaktor
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	Highest occupied Molekülorbital
I _{mp}	Strom maximaler Leistung
I _{ph}	Photostrom
IR	Infrarot
I _{sc}	Kurzschlussstrom
ITO	Indium Zinn Oxid
LED	Lichtemittierende Diode
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest unoccupied Molekülorbital
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight
MBI	2-Methylbut-3-in-2-ol
MDMO-PPV	Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyoxo)-1,4-phenylvinylen)
MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5-2(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)
M _n	Molmasse im Zahlenmittel (number average)
m-Ph	meta-Phenylen
MS	Massenspektroskopie
M _w	Molmasse im Gewichtsmittel (weight average)
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymer
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFET	Organische Feldeffekttransistoren
OLED	Organische lichtemittierende Dioden
P	Leistung
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PA	Polyacetylen

PAE	Poly(arylenethinylene)
PAV	Poly(para-arylenvinylene)
PCBM	(1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6) C ₆₁
PDI	Polydispersionindex
PL	Photolumineszenz
PPA	Poly(para-arylen)
PPV	Polyphenylenvinylene
PTPTB	Poly(thiophen-pyrrol-thiophen-benzothiadiazol)
PVK	Polyvinylcarbazol
s. Kap.	siehe Kapitel
s. Tab.	siehe Tabelle
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering (Weitwinkelröntgenstreuung)
Sdp.	Siedepunkt
S _E	Elektrophile Substitution
Smp	Schmelzpunkt
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
Tg	Triethylenglycolmonomethyl
THF	Tetrahydrofuran
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TNF	2,4,7-Trinitrofluorenon
TP	Thieno[3,4-b]pyrazin
TPA	Triphenylamin
UV/VIS	Ultraviolett/Visuell
V _{mp}	Spannung maximaler Leistung
Voc	Leerlaufspannung
VPO	Dampfdruckosmometrie
δ	Chemische Verschiebung
ε	Molarer Absorptionskoeffizient
η _e	Zellwirkungsgrad
λ _{0,1max}	Wellenlänge der langwelligsten Absorptionskante
λ ⁰⁻⁰	Wellenlänge des 0-0 Übergangs
λ _{max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
Φ _f	Lumineszenzquantenausbeute

Lebenslauf

Persönliche Daten

Stephan Sell
geboren am 17.09.1978 in Sonneberg

Abschlüsse

07/1997 Abitur am 1. Staatlichen Gymnasium in Sonneberg
09/2003 Diplom Chemiker an der FSU Jena

Wehrdienst

09/1997-06/1998 Grundwehrdienst in Heidenheim a. Brenz

Studium, Promotion

10/1998-09/2003 Chemiestudium an der Friedrich Schiller Universität Jena
Schwerpunkt: Organische und Makromolekulare Chemie
Thema der Diplomarbeit: „Heteroarylenethinylene durch
Pd - katalysierte Kupplungsreaktion und Beiträge zur Synthese von
neuen Phenylenethinylen / Phenylenvinylen Hybrid - Polymeren“
10/2003-12/2006 Doktorand / wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich Schiller
Universität Jena am Institut für Organische und Makromolekulare
Chemie

Kenntnisse

Englisch gut in Wort und Schrift
Russisch Grundkenntnisse
EDV sicherer Umgang mit MS-Office-XP-Programmen
Chem Draw Ultra
Führerschein Klasse 3

Jena, 07. Dez. 2006

.....
Stephan Sell

Publikationsliste

Veröffentlichungen

- [1] D. A. M. Egbe, S. Sell, C. Ulbricht, E. Birckner, U.-W. Grummt Mixed Alkyl- and Alkoxy-Substituted Poly[(phenyleneethynylene)-alt-((phenylene vinylene))] Hybrid Polymers: Synthesis and Photophysical Properties *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2105-2115.
- [2] D. A. M. Egbe, S. Sell, C. Ulbricht, S. Voigt Alkyl and/or alkoxy substituted defect-free arylene-ethynylene/arylene-vinylene hybrid polymers: Synthesis and photophysical properties www.e-polymers.org/paris/data/L1286.pdf 2004.

Posterpräsentationen

- [1] D. A. M. Egbe, S. Sell, C. Ulbricht, S. Voigt Alkyl and/or Substituted Defect-Free Arylene- Ethynylene/ Arylene-Vinylene Hybrid Polymers: Synthesis and Photophysical Properties *40th International Symposium on Macromolecules World Polymer Congress Macro* **2004**, Paris.
- [2] D. A. M. Egbe, S. Sell, C. Bader, E. Birckner, U.-W. Grummt Comparison of the Photophysical Properties of Mixed Alkyl- and Alkoxy-Substituted with Solely Alkoxy-Substituted PPV/PPE Hybrid Polymers *19. Vortragstagung mit Sonderforum der GDCh, Fachgruppe Photochemie*, Jena, **2005**.
- [3] S. Sell, E. Klemm, L. Blankenburg, S. Sensfuss Synthesis and photophysical properties of poly(heteroarylenethynylene)s consisting of electron-accepting benzothiadiazol unit and electron-donating triphenylamine unit *2th International Symposium Technologies for Polymer Electronics TPE 06*, Rudolstadt, **2006**.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2003 bis Dezember 2006 auf Anregung und unter Anleitung von

Frau *Prof. Dr. habil. E. Klemm*

im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich - Schiller - Universität Jena. Frau Prof. Klemm möchte ich hiermit meinen Dank für die sehr interessante Themenstellung und die intensive Betreuung der Arbeit aussprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Laborgefährten des großen Dreierlabors *Thomas Müller, Martin Hager, Danny Bartholome* und *Torsten Walter* für die Unterstützung, zahlreichen wertvollen Anregungen, Diskussionen und das sehr gute Arbeitsklima.

Weiterhin möchte ich *Dr. Raja Shahid Ashraf* und *Dr. Lars Blankenburg* meinen Dank für neue Denkanstöße und zahlreiche Diskussionen aussprechen. Allen MitarbeiterInnen der Arbeitsgruppe Prof. Dr. E. Klemm möchte ich für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Klima danken.

Weiterhin Dank möchte ich aussprechen

Prof. Dr. U. W. Grummt, Dr. E. Birckner und *E. Kielmann* (Fluoreszenzmessungen)

Prof. Dr. U. S. Schubert und *M. A. R. Meier* TUE Eindhoven Niederlande
(MALDI-TOFMS - Messungen)

Dr. S. Sensfuss und *Dr. L. Blankenburg* TITK Rudolstadt (Solarzellenuntersuchungen)

Dr. W. Günther, B. Friedrich, G. Sentis (NMR - Messungen)

E. Arnold (GPC - Molmassenbestimmungen)

H. Schönfeld und *B. Lentvogt* (Elementaranalysen und VPO - Messungen)

G. Sentis (UV/VIS - Messungen)

J. Nowotny (Photoleitfähigkeitsmessungen und Festkörperlumineszenzmessungen)

Dr. H. Görls (Röntgenkristallstrukturanalysen)

Dr. Flammersheim und *P. Weiß* (DSC - Messungen)

Dr. Poppitz (MS - Messungen)

Von Herzen danke ich meiner Freundin *Darja*, die während dieser Arbeit immer für mich da war.

Nicht zuletzt danke ich meinen *Eltern* und meinen *Freunden*, die mich während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit stets unterstützt haben.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 7. Dezember 2006

.....

Stephan Sell