

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG

*Dipolare Moleküle für die Organische
Elektronik*

Dissertation

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

Jakob Jacek Wudarczyk

Geboren in Barlinek, Polen

Mainz, 2017

Dekan:

[REDACTED]

1. Gutachter:

[REDACTED]

2. Gutachter:

[REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: *11.8.2017*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2013 bis November 2016 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] angefertigt.

Ich danke [REDACTED] für die Möglichkeit, dieses interessante und aktuelle Thema zu bearbeiten, für seine wissenschaftliche Betreuung, die hilfreichen Ratschläge und die motivierenden Gespräche.

Meiner Familie gewidmet

„In the future days which we seek to make secure, we look forward to a world founded upon four essential human freedoms. The first is freedom of speech and expression – everywhere in the world. The second is freedom of every person to worship god in his own way – everywhere in the world. The third is freedom of want... everywhere in the world. The fourth is freedom from fear... anywhere in the world. That is no vision of a distant millenium. It is a definite basis for a kind of world attainable in our own time and generation.“

*Franklin Delano Roosevelt
6. Januar 1941*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XII
1. Einleitung.....	1
1.1 Theoretische Grundlagen	1
1.1.1 Optoelektronik mit Organischen Materialien.....	2
1.1.1.1 Ladungstransport in metallischen Leitern und Halbleitern	3
1.1.1.2 Polarisierung – Wechselwirkung von Materie mit elektrischen Feldern.....	4
1.1.1.3 Dielektrische Spektroskopie & Zeitskalen der Polarisierung.....	6
1.2 Materialien für die organische Optoelektronik	7
1.2.1 Moleküle und Polymere mit konjugierten π -Systemen.....	9
1.2.2 Donor-Akzeptor-Verbindungen	11
1.2.2.1 Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe).....	13
1.2.2.2 Moleküle mit Donor-Akzeptor-Architektur	14
1.2.2.3 Donor-Akzeptor-Polymere.....	16
1.2.2.4 Polymere mit Dipolmomenten	18
1.3 Organisch-elektronische Bauelemente.....	20
1.3.1 Organische Feldeffekt-Transistoren.....	20
1.3.2 Organische Photovoltaik	22
1.3.3 Ferroelektrik.....	25
1.3.4 Nichtlineare Optik – Zweite Harmonische / Frequenzverdopplung.....	26
2. Motivation/Zielsetzung	29
3. Molekulare Dipole	35
3.1 Synthese und Charakterisierung.....	38
3.1.1 Die Überlegenheit der Methanol-Kondensation	43
3.2 Optische Eigenschaften.....	45
3.3 Messung der Dipolmomente	51
3.4 Nicht-zentrosymmetrische Kristalle für nichtlineare Anwendungen	53
3.4.1 Untersuchung von Dünnschichten / Ferroelektrik	56
3.4.2 Nichtlineare Optik – Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)	59
3.5 Weitere Untersuchungen.....	62
3.6 Zusammenfassung / Ausblick	66
4. Polymere mit Dipolmomenten orthogonal zur Polymerachse.....	69
4.1 Synthese und Charakterisierung.....	72
4.2 Optische Eigenschaften.....	84
4.3 Verhalten von Dipolen zueinander – Untersuchung mittels dielektrischer Spektroskopie & Röntgenstreuexperimenten.....	85
4.4 Zusammenfassung & Ausblick	89
5. Donor-Akzeptor-Verbindungen auf Basis neuer Akzeptoren	91

5.1.1	Synthese neuer Akzeptor-Bausteine	94
5.1.2	Elektronische Eigenschaften	96
5.2	Funktionalisierung mit Donoren: D-A-D-Verbindungen	98
5.2.1	Synthese	98
5.2.2	Elektronische Eigenschaften	107
5.2.3	Optische Eigenschaften	110
5.2.3.1	Die besonderen optischen Eigenschaften von 5,8-di(9H-carbazol-9-yl)quinoxaline-6,7-dicarbonitril (43)	113
5.2.4	Untersuchungen mittels dielektrischer Spektroskopie	120
5.2.5	Feldeffekttransistoren auf Basis von D-A-D-Verbindungen	124
5.3	Donor-Akzeptor-Polymere	129
5.3.1	Synthese/Charakterisierung	130
5.3.1.1	Synthese eines Polymers mit kurzen Alkylketten (P6)	131
5.3.1.2	Synthese von löslichen Polymeren mit Hexadecylketten und der Vergleich von DCNBT-mit BT-Polymeren	132
5.3.1.3	Synthese eines Polymers unter Suzuki-Kreuzkupplungs-Bedingungen	137
5.3.1.4	Polymere mit einfach verzweigten Alkylketten zur Verbesserung der Löslichkeit, Verarbeitung und Molekulargewichtserhöhung	139
5.3.2	Selbstorganisation der Polymere im Film & Applikation der Donor-Akzeptor-Polymere in Feldeffekt-Transistoren und Solarzellen	143
5.4	Zusammenfassung & Ausblick	149
6.	Percyanierte Akzeptoren	151
6.1	Synthese	152
6.1.1	Charakterisierung / Elektronische Eigenschaften	153
6.2	Tetracyanobenzothiadiazol als Kontakt-Dotant	156
6.3	Nichtlineare Optik an Tetracyanobenzothiadiazol	158
6.4	Weitere Untersuchungen	161
6.5	Zusammenfassung & Ausblick	164
7.	Experimentalteil	165
7.1	Reaktions- und Aufreinigungsmethoden	165
7.1.1	Lösungsmittel und Chemikalien	165
7.1.2	Inertgas	165
7.1.3	Chromatographie	165
7.1.4	Sublimation	166
7.1.5	Dünnschicht-Präparation	166
7.1.6	Mikrowellenreaktionen	167
7.1.7	Kristallisationstechniken	167
7.2	Analytische Methoden	168
7.2.1	Massenspektrometrie	168

7.2.2	Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie).....	168
7.2.3	Elementaranalyse	169
7.2.4	Schmelzpunktbestimmung	169
7.2.5	Thermogravimetrische Analysen und Dynamische Differenzkalorimetrie	169
7.2.6	Cyclovoltammetrie.....	169
7.2.7	Absorptionsspektroskopie.....	170
7.2.8	Fluoreszenzspektroskopie	171
7.2.9	Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten	171
7.2.10	Bestimmung der Fluoreszenzquantenlebenszeiten.....	171
7.2.11	Einkristallstrukturanalyse.....	172
7.2.12	Dielektrische Spektroskopie	172
7.2.13	Messung von Filmdicken	172
7.2.14	Rasterkraft-Mikroskopie (AFM).....	172
7.2.15	Röntgenbeugungsexperimente	172
7.2.16	Polymeranalytik	173
7.2.17	Feldeffekt-Transistoren.....	174
7.3	Versuchsvorschriften und Charakterisierungen	175
7.3.1	4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (1).....	175
7.3.2	5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril Komplex mit DMAc (3).....	176
7.3.3	5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril (3).....	177
7.3.4	4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (4a).....	178
7.3.5	2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (8a).....	179
7.3.6	8,8-Dimethoxy-pentadecan	180
7.3.7	4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (4b).....	181
7.3.8	2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (8b).....	182
7.3.9	9,9-Dimethoxyfluoren.....	183
7.3.10	4,7-Dibrom-1,3-dihydrospiro[benz[<i>d</i>]imidazol-2,9'-fluoren]-5,6-dicarbonitril (5)	184
7.3.11	1,3-Dihydrospiro[benz[<i>d</i>]imidazol-2,9'-fluoren]-4,5,6,7-tetracarbonitril (7).....	185
7.3.12	5,6-Bis(dimethylamino)benzo-1,2,3,4-tetracarbonitril (10).....	186
7.3.13	4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (6a).....	187
7.3.14	1,2,2,3-Tetramethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (9a).....	188
7.3.15	4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (6b).....	189
7.3.16	2,2-Diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (9b)	190
7.3.17	1,2,2,3-Tetramethyl-4,7-bis(4-(trimethylsilyl)phenyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol- 5,6-dicarbonitril (32a).....	191
7.3.18	4,7-Bis(4-chlorophenyl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6- dicarbonitril (34b)	192

7.3.19	Poly[4,7-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril] (P3).....	193
7.3.20	Poly(4-([1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril) (P4).....	194
7.3.21	4,7-Dibrom-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (13)	195
7.3.22	5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (37).....	196
7.3.23	5,8-Di(thiophen-2-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (42)	197
7.3.24	5,8-Di(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (43)	198
7.3.25	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (38)	199
7.3.26	4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (44).....	200
7.3.27	Trimethyl(4-hexylthiophen-2-yl)stannan.....	201
7.3.28	4,7-Bis(5-octylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (51)	202
7.3.29	4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (52)	203
7.3.30	4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (55)	204
7.3.31	Tributyl(4-hexadecylthiophen-2-yl)stannan	205
7.3.32	4,7-Bis(4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (53)	206
7.3.33	11-(Brommethyl)trikosan (64).....	207
7.3.34	3-(2-Decyltetradecyl)thiophen (65)	208
7.3.35	(4-(2-Decyltetradecyl)thiophen-2-yl)trimethylstannan (66)	209
7.3.36	4,7-Bis(4-(2-decyltetradecyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril	210
7.3.37	4,7-Di(thiazol-5-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (46).....	211
7.3.38	4,7-Di(thiazol-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (45).....	212
7.3.39	4,7-Bis((4- <i>tert</i> -butyl)phenyl)ethynyl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (47)..	213
7.3.40	4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (57).....	214
7.3.41	4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (58) .	215
7.3.42	4,7-Bis(5-brom-4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (59)	216
7.3.43	4,7-Bis(5-brom-4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (70)	217
7.3.44	4,7-Bis(5-brom-4-(2-decyltetradecyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol-5,6-dicarbonitril (67).....	218
7.3.45	4,7-Bis(5-cyanothiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (60)	219
7.3.46	4,7-Bis(5-cyano-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (61)	220
7.3.47	4,7-Bis(5-cyano-4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (62)	221
7.3.48	4,8-Bis(hexadecyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen (72).....	222
7.3.49	(4,8-Bis(hexadecyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) (73)	223
7.3.50	Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese der Donor-Akzeptor-Polymere	224

7.3.51	Poly[4-(5-(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)-4-hexylthiophen-2-yl)-7-(4-hexyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P10)	225
7.3.52	Poly[4-(3-hexadecyl-5"-methyl-[2,2':5',2"-terthiophen]-5-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P7)	226
7.3.53	Poly[4-(3-hexadecyl-5"-methyl-[2,2':5',2"-terthiophen]-5-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (P12)	226
7.3.54	Poly[4-(5-(4,8-bis(hexadecyloxy)-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)-4-hexadecylthiophen-2-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P9)	227
7.3.55	Poly[4-(5-(4,8-bis(hexadecyloxy)-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)-4-hexadecylthiophen-2-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (P13).....	227
7.3.56	Poly[4-(3-(2-decyltetradecyl)-5"-methyl-[2,2':5',2"-terthiophen]-5-yl)-7-(4-(2-decyltetradecyl)-5-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P8)	228
7.3.57	Poly[4-(3-(2-decyltetradecyl)-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-7-(4-(2-decyltetradecyl)-5-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P6).....	229
7.3.58	Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (76).....	230
7.4	Kristallstrukturen	231
7.4.1	Kristallstruktur von 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (1).....	231
7.4.2	Kristallstruktur von 5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril Komplex mit DMAc (3).232	
7.4.3	Kristallstruktur von 5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril (3).....	233
7.4.4	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (4a)	234
7.4.5	Kristallstruktur von Dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (8a).....	235
7.4.6	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-1,3-dihydrospiro[benz[<i>d</i>]imidazol-2,9'-fluoren]-5,6-dicarbonitri (5)	236
7.4.7	Kristallstruktur von 1,3-Dihydrospiro[benz[<i>d</i>]imidazol-2,9'-fluoren]-4,5,6,7-tetracarbonitril (7)	237
7.4.8	Kristallstruktur von 5,6-Bis(dimethylamino)benz-1,2,3,4-tetracarbonitril (10).....	238
7.4.9	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (mit EtOH) (4b).....	239
7.4.10	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (4b).....	240
7.4.11	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (6a)	241

7.4.12	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (6b)	242
7.4.13	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (9b)	243
7.4.14	Kristallstruktur von 1,2,2,3-Tetramethyl-4,7-bis(4-(trimethylsilyl)phenyl)-2,3-dihydro-1H-benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (33a)	244
7.4.15	Kristallstruktur von 4,7-Bis(4-chlorophenyl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (34b)	245
7.4.16	Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-1H-benz[<i>d</i>]imidazol-5,6-dicarbonitril (13)	246
7.4.17	Kristallstruktur von 5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (37)	247
7.4.18	Kristallstruktur von 5,8-Di(thiophen-2-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (42)	248
7.4.19	Kristallstruktur von 5,8-Di(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (43)	249
7.4.20	Kristallstruktur von 4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (38)	250
7.4.21	Kristallstruktur von 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (44)	251
7.4.22	Kristallstruktur von 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (52)	252
7.4.23	Kristallstruktur von 4,7-Di(thiazol-5-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (46)	253
7.4.24	Kristallstruktur von 4,7-Di(thiazol-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (45)	254
7.4.25	Kristallstruktur von 4,7-Bis((4-(tert-butyl)phenyl)ethynyl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (47)	255
7.4.26	Kristallstruktur von 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (57)	256
7.4.27	Kristallstruktur von 4,7-Bis(5-cyanothiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (60)	257
7.4.28	Kristallstruktur von 4,7-Bis(5-cyano-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (61)	258
7.4.29	Kristallstruktur von Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (76)	259
8.	Danksagung	260
9.	Literatur	262

Abkürzungsverzeichnis

Å	-	Angström (10^{-10} m)
AFM	-	Atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
ALLOC	-	Allyloxycarbonyl-Schutzgruppe
Äq	-	Äquivalent,e
a.u.	-	Arbitrary unit (willkürliche Einheit)
BDT	-	Benzodithiophen
BHJ-SC	-	Bulk-heterojunction-solar cell / Mehrschichten-Solarzelle
BiPy	-	2,2'-Bipyridin
BOC	-	Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe
BTZ	-	2,1,3-Benzothiadiazol
^t Bu	-	<i>tert</i> -Butyl
Cbz	-	Carbazol
CH	-	Cyclohexan
COD	-	Cycloooktadien
CDT	-	4,4-Dialkyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen
CT	-	Charge-Transfer / Ladungstransfer
CV	-	Cyclovoltammetrie
d	-	Dublett
DART	-	Direct Analysis in real time (Direkte Analyse in Echtzeit)
DC	-	Dünnschichtchromatographie
DCB	-	Dichlorbenzol
DCM	-	Dichlormethan / Methylenchlorid

DCTB	-	Trans-2-[3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methylpropenyliden]malodinitril
DFT	-	Dichte-Funktional-Theorie
DMAc	-	Dimethylacetamid
DMF	-	Dimethylformamid
DMSO	-	Dimethylsulfoxid
DPP	-	Diketopyrrolopyrrol bzw. Pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion
dppf	-	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
Dropcast	-	Autropfen
DSC	-	Dynamic scanning calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DSSC	-	Dye-Sensitized Solar Cell / Farbstoffsolarzelle
ESI-MS	-	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
eV	-	Elektronenvolt
FD-MS	-	Feld-Desorptions-Massenspektrometrie
g, mg	-	Gramm, Milligramm
GPS	-	Gelpermeationschromatographie
GiWAXS	-	Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (streifender Einfall – Weitwinkelröntgenstreuung)
HOMO	-	Highest occupied molecular orbital / Höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	-	High Performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HRMS	-	High resolution mass spectrometry / Hochaufgelöste Massenspektrometrie
HRS	-	Hyper Rayleigh Streuung
Hz / MHz	-	Hertz (1/sek.) / Megahertz (Einheit der Frequenz)
ITO	-	Indiumzinnoxid
IR	-	Infrarot
L, mL	-	Liter, Milliliter

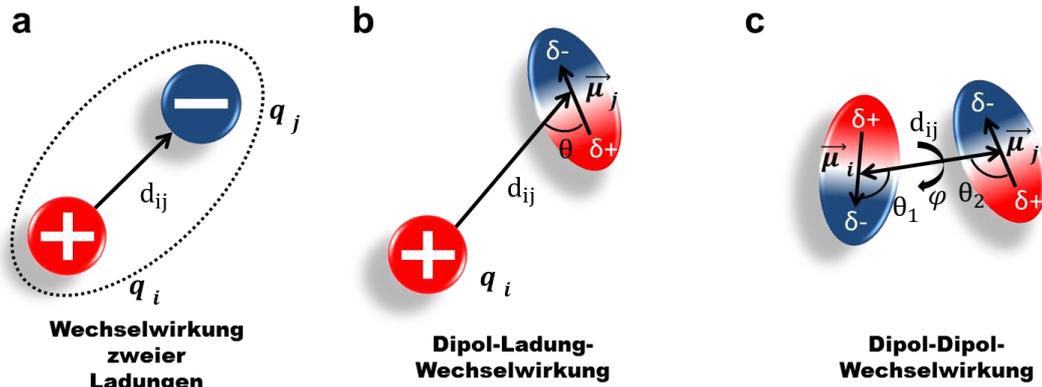
LDA	-	Lithiumdiisopropylamin
LUMO	-	Lowest unoccupied molecular orbital / Niedrigstes besetztes Molekülorbital
MALDI-ToF	-	Matrix-assisted Laser-Desorption Ionization Time of flight
m	-	Multiplett (im NMR-Teil)
m, cm, mm, μm , nm	-	Meter, Centimeter, Millimeter, Mikrometer, Nanometer
M	-	Molar, Molarität
M_n	-	Zahlenmittel des Molekulargewichts (bei Polymeren)
M_w	-	Massenmittel des Molekulargewichts (bei Polymeren)
mol, mmol	-	Mol, Millimol
MS	-	Massenspektrometrie
m/z	-	Masse pro Ladung
NBS	-	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	-	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NIR	-	Nahes Infrarot
NLO	-	Nichtlineare Optik
NMR	-	Nuclear magnetic resonance (-Spektroskopie)/ Kernresonanz(spektroskopie)
norm.	-	normiert
o.g.	-	oben genannt/e/en
OFET	-	Organic field effect transistor / Organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	-	Organic light-emitting diode / organische Leuchtdioden
OPV	-	Organische Photovoltaik
P3HT	-	Poly(3-hexyl)thiophen
PDI	-	Polydispersitätsindex
phen	-	Phenanthrolin

PA	-	Polyacetylen
PC ₆₁ BM	-	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ Buttersäuremethylester
PCE	-	Power Conversion Efficiency / Leistungsumwandlungs-Effizienz
PE	-	Petrolether
PEDOT	-	Poly(ethylendioxothiophen)
P.L.	-	Photolumineszenz
PMHS	-	Polymethylhydrosiloxan
POM	-	Polarized optical microscopy (Optische Polarisationsmikroskopie)
ppm	-	Parts per million
PPP	-	Poly- <i>p</i> -phenylen
PPV	-	Poly- <i>p</i> -phenylenvinylen
PS	-	Polystyrol
PSS	-	Poly(styrolsulfonsäure)
PTFE	-	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PVDF	-	Polyvinylidendifluorid
r-GPC	-	Recyclierende Gelpermeationschromatographie
s	-	Sekunde oder Singulett (im NMR-Teil)
SPhos	-	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
t	-	Triplett
TAP	-	Tetraazapentacen
TBAF	-	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBS	-	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe
TCNQ	-	Tetracyanochinodimethan
TEA	-	Triethylamin

TFA	-	Trifluoressigsäure
TGA	-	Thermogravimetrische Analyse
THF	-	Tetrahydrofuran
TIPS	-	Triisopropyl-
TMEDA	-	Tetramethylethyldiamin
TMS	-	Trimethylsilyl-Schutzgruppe
TTF	-	Tetrathiafulvalen
UV/Vis	-	Ultraviolett/visueller (Bereich)
V	-	Volumen bzw. Potential
WAXS	-	Weitwinkelröntgenstreuung
XPhos	-	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbi-phenyl
XRD	-	X-ray diffractometry (Röntgendiffraktometrie)
z.B.	-	Zum Beispiel

1. Einleitung

1.1 Theoretische Grundlagen



Wechselwirkungsenergien:

$$V_{LL} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 d_{ij}} \quad (1-2)$$

$$V_{LD} = \frac{q_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 d_{ij}^2} \cos \theta \quad (1-3)$$

$$V_{DD} = \frac{2\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 d_{ij}^3} f(\theta_1, \theta_2, \varphi) \quad (1-4)$$

Dipolmoment:

$$\mu = \sum_{s=1}^n q_s \vec{r}_s \quad (1-1)$$

Permittivität:

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = 1 + \chi_e \quad (1-5)$$

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r \quad (1-6)$$

Dielektrische Permittivität:

$$\epsilon'_r = \epsilon_\infty + Fg \frac{\mu^2 N_0}{k_B T V} \quad (1-7)$$

q/δ :

Ladung/Partiellladung

ϵ_0 :

Elektrische Feldkonstante

ϵ_r :

Relative Permittivität (Materialabh.)

ϵ'_r :

Dielektrische Permittivität (im Wechselfeld)

ϵ''_r :

Dielektrischer Verlust (im oszillierenden el. Feld)

d_{ij} :

Abstand der Ladungen/Dipole zueinander

χ_e :

Elektrische Suszeptibilität

$f(\theta_1, \theta_2, \varphi)$:

Orientierungsfaktor in Abh. Der Winkel

$\theta_1, \theta_2, \varphi$

N_0/V

Zahlendichte der Dipole

F

Lokales elektrisches Feld

g

Dipol-Orientierungs-Korrelationsfunktion

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung möglicher Wechselwirkungen in der Elektrostatik.

Die Unterteilung wird nach den Partnern der Wechselwirkung vorgenommen. Ein Dipol errechnet sich durch die Summe der Produkte aus der Ladung und dessen Abstand zum Schwerpunkt des Systems r_s (1-1). Erklärt werden die möglichen Interaktionsfälle anhand der Gleichungen für die Energien. V_{LL} : Energie zwischen zwei Ladungen (1-2), V_{LD} zwischen Ladung und Dipol (1-3), V_{DD} zwischen zwei Dipolen (1-4).

Intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. ionische Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Bindungen, van-der-Waals-Bindungen etc.) ebenso wie die Funktion elektronischer Bauelemente beruhen auf dem Fundament der Elektrodynamik. Das Coulomb'sche Gesetz¹ beschreibt die anziehende

bzw. abstoßende Kraft zweier Ladungen (Abbildung 1-1a & Gleichung 1-2). Verbindet man eine positive und eine negative Ladung in festem Abstand miteinander, entsteht ein Dipol. Im elektrischen Feld dieser Ladungen entspricht die Summe der Produkte aus Ladung und dem Abstand der Ladung zum gemeinsamen Schwerpunkt dem Dipolmoment (Gleichung 1-1). Dipolmomente ihrerseits wirken auf andere Ladungen abstoßend, anziehend oder dirigierend, (Dipol-Ladung-Wechselwirkung, Gl. 1-3). Aus den in Abbildung 1-1 angegebenen Energien wird deutlich, dass mit der Komplexität des Systems, genauer gesagt, der Anzahl der beteiligten (Partial-)Ladungen, die Kraft der Wechselwirkung mit dem Abstand abnimmt. Somit ist die Wechselwirkung von Dipolen² (Keesom-Wechselwirkung, Gl. 1-4) in ihrer Reichweite am schwächsten, aber auf mikroskopischer Ebene für das Verständnis von Festkörpern und Flüssigkeiten von großer Bedeutung (Selbst-Organisation von Nanopartikeln³, Proteinfaltung⁴, etc.). Starke Dipole waren in der Vergangenheit im Hinblick auf intermolekulare Phänomene wie Aggregation (*H*- und *J*-Typ)^{5,6} Gegenstand vieler Publikationen. Die intramolekulare Interaktion von mehreren Dipolen in organischen Molekülen oder Polymeren wurde bisher wenig erforscht und ist daher elementarer Bestandteil dieser Dissertation (siehe Kap. 4). Allgemein ist die Orientierung der Dipole in einem Material zusammen mit deren Zahlendichte für die makroskopische Größe der Permittivität verantwortlich (Gleichungen 1-5 bis 1-7), die für die Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern eine wichtige Rolle spielt. Schließlich begründen Elektrostatische Wechselwirkungen in der Elektronik das Schalten von Transistoren (durch das elektrische Feld zwischen Quell- und Abfluss-Elektrode und durch Kanal-Feld-Wechselwirkung)⁷, die Ladungstrennung in Solarzellen (über Dipole kann eine hohe Permittivität die Trennung der Ladungsträger begünstigen)⁸ oder die Ladungsträger-Rekombination in Leuchtdioden (Coulomb-Wechselwirkung).⁹ Organisch-chemische Materialien, die in diesen Bauelementen zum Einsatz kommen, besitzen in der Regel keine hohen Dipolmomente und folglich niedrige Permittivitäten, weshalb dem Design und der Interaktion von Dipolen in organischen Halbleitern und Emittern kaum Beachtung geschenkt wurde.

1.1.1 Optoelektronik mit Organischen Materialien

Setzt man Materie einem elektrischen Feld (E) aus, antwortet diese mit Stromfluss (Ladungstransport) und/oder induzierter Polarisation. Der folgende Abschnitt

widmet sich den Grundlagen, die den Ladungstransport in organischen Molekülen ermöglichen, erklärt die Funktion von Halbleitern, die die Basis für die Elektronik bilden, und veranschaulicht die Konsequenzen, die sich aus der Polarisierung von Materie im elektrischen Feld ergeben.

1.1.1.1 Ladungstransport in metallischen Leitern und Halbleitern

In der Elektronik gibt es zwei Modelle, die den Ladungstransport beschreiben: Das **Bänder-Modell**¹⁰ und der **Hopping-Mechanismus der Marcus-Theorie**.¹⁰ Letzterer charakterisiert den Transport in organischen Molekülen. Im Bänder-Modell hingegen, geht man von n-dimensionalen (n=1-3) Kristallen aus, in denen alle Orbitale der im Kristall vorhandenen Atome in einer Linearkombination Kristall-Orbitale ergeben, die man aufgrund ihrer näherungsweise kontinuierlichen Energieverteilung zu Bändern zusammenfasst. Die bindenden Orbitale ergeben das sogenannte Valenzband, die antibindenden das Leitungsband, welches in anorganischen Festkörpern für den Ladungstransport zur Verfügung steht und aufgrund der hohen Anzahl an beteiligten (entarteten) Orbitalen eine hohe Zustandsdichte besitzt, die für eine makroskopische Leitfähigkeit unverzichtbar ist. In organischen Verbindungen findet diese Linearkombination nur intramolekular zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen statt. Man nahm an, dass Festkörper aus organischen Molekülen, in denen einzig π -Bindungen für eine effektive Ladungsverschiebung im Molekül und aufgrund ihrer Orientierung parallel zur Bindungsachse nach außen intermolekular zur Verfügung stünden, aufgrund ihrer zu großen π -Bindungsabstände keinen nutzbaren Ladungstransport ergeben würden. Kürzlich wurde mit der Messung eines Quanten-Hall-Effektes an einem Polymer ein Beweis für einen bänderartigen Ladungstransport erstmals erbracht.¹¹

Der **Hopping-Mechanismus** geht auf theoretische Arbeiten von Rudolph Arthur Marcus zurück. Marcus hatte 1956 zwei Arbeiten veröffentlicht, die sich mit Elektronentransfer-Reaktionen beschäftigt haben (auch Marcus-Theorie genannt)^{12,13}. Diese Arbeiten behandelten Redoxreaktionen, die ohne Bindungsbruch bzw. Bindungsbildung stattfinden, wie sie bei Lösungen von gemischtvalenten Eisen-Salz-Lösungen beobachtet werden. Dabei werden Elektronen in einem sogenannten outer-sphere-Mechanismus von einem Donor zu einem Akzeptor übertragen, wobei sich intermediär ein Komplex bildet, was mit einer Reorganisationsenergie verbunden ist.



Diesen outer-sphere-Mechanismus legt man auch dem Ladungstransport zwischen organischen Molekülen im Festkörper zugrunde, wobei ein Radikal-anion oder -kation bei Übertragung seines Ladungsträgers an ein benachbartes Molekül eine Reorganisation seiner Molekülgeometrie erfährt.

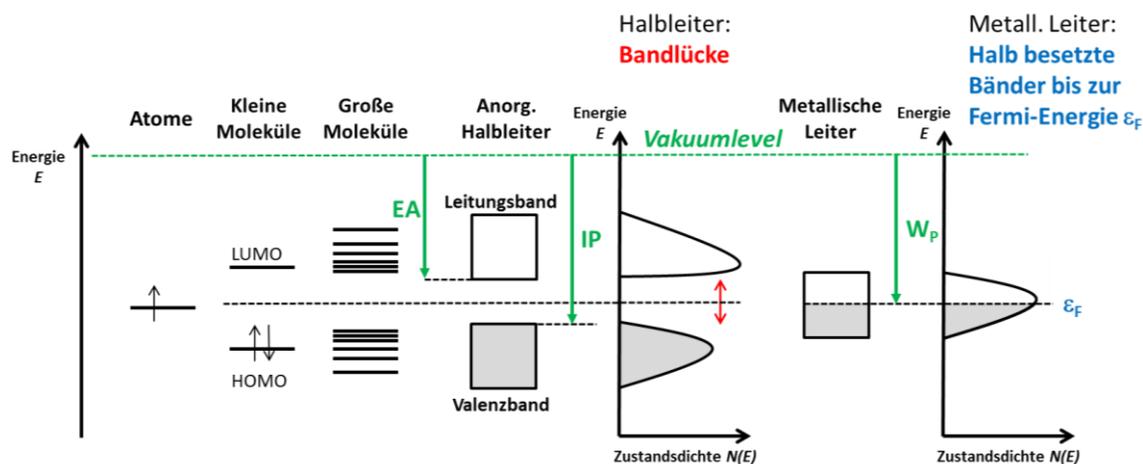


Abbildung 1-2: Vom Atom zum Festkörper - Orbitale und Bänder als Grundlage für die Leitfähigkeit. In Molekülen ergeben sich die höchsten besetzten Zustände aus den Grenzorbitalen, in anorganischen und einigen organischen Festkörpern bilden Grenzorbitale durch Überlappung Bänder mit hoher Zustandsdichte. Die Existenz einer Bandlücke unterscheidet Halbleiter (und Isolatoren) von metallische Leitern.

Das Vermögen von Halbleitern, abhängig von der Spannung, Strom zu leiten oder nicht zu leiten, ist in der Existenz einer **Bandlücke** der Größenordnung $0,5\text{-}4\text{ eV}^{14}$ zwischen Leitungs- und Valenzband (bzw. Energie zwischen HOMO und LUMO-Zuständen bei isolierten Molekülen) begründet. Materialien mit größeren Bandlücken sind Isolatoren, Materialien mit teilweise besetzten Bändern metallische Leiter (siehe Abbildung 1-2).

1.1.1.2 Polarisation – Wechselwirkung von Materie mit elektrischen Feldern

Die induzierte Polarisation (P) bzw. die dielektrische Verschiebung (D), die der Verschiebung von Elektronen im Molekül als Antwort auf ein elektrisches Feld entspricht, lässt sich über die Permittivität (ϵ^* bzw. dielektrische Konstante) oder die elektrische Suszeptibilität (χ) ausdrücken¹⁵:

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0\vec{E} = \chi\varepsilon_0\vec{E} \quad (1-8)$$

Somit besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Polarisation und der elektrischen Feldstärke E , was streng genommen nur für kleine Feldstärken gilt. Bei sehr hohen Feldstärken muss die Polarisation als Reihenentwicklung mit höheren Termen von E ausgedrückt werden¹⁶, aus denen die sogenannten nichtlinearen Effekte resultieren:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots) \quad (1-9)$$

Die Koeffizienten $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ sind die nichtlinearen Suszeptibilitäten erster bzw. zweiter Ordnung, deren Pendant auf mikroskopischer Ebene als Hyperpolarisierbarkeiten erster (β) bzw. zweiter Ordnung (γ) bezeichnet werden:

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij}E_j + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk}E_jE_k + \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (1-10)$$

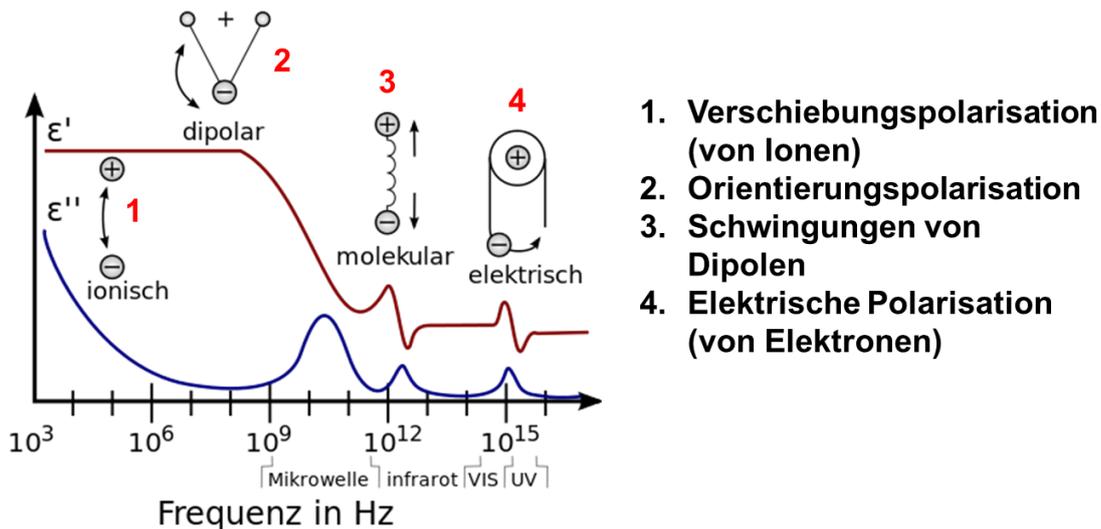
Dabei wird der Umstand, dass sowohl elektrische Felder eine Richtung besitzen als auch Moleküle eine in der Regel nicht kugelsymmetrische Form besitzen, durch die Variablen i, j, k, l , die das molekulare Achsensystem aufspannen, berücksichtigt. Die lineare Polarisierbarkeit α und die nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeiten β und γ sind daher frequenzabhängige (ω) Tensoren¹⁷. Der Zusammenhang zwischen der Hyperpolarisierbarkeit (bzw. dem Tensorelement der Symmetrieachse; Symmetrieachse konventionell z -Achse) und der ersten nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}_{zzz}$ ist daher nicht trivial:

$$\chi^{(2)}_{zzz}(\omega) = \frac{N}{V}\beta_{zzz}(\omega, \varepsilon^*)\langle \cos^3 \theta \rangle g(\omega) \quad (1-11)$$

wobei N/V (Moleküle/cm³) die Zahlendichte der mit dem elektrischen Feldvektor interagierenden Moleküle darstellt, ε^* die Permittivität und $g(\omega)$ der lokale Lorentz-Onsager Feld-Faktor ist¹⁸. Für die nichtlineare Optik, also für den Teil der nichtlinearen Optik, der sich mit den Auswirkungen der ersten nichtlinearen Suszeptibilität beschäftigt, ist das Fehlen von Zentrosymmetrie essentiell. Das Molekül darf nicht zentrosymmetrisch sein (zudem muss das Molekül ein möglichst hohes Dipolmoment besitzen) und der Festkörper muss eine Symmetrie aufweisen, in der sich die Dipolmomente (Dipolachse konventionell als z -Achse bezeichnet) der einzelnen Moleküle nicht aufheben (z.B. nicht-zentrosymmetrischer Kristall oder gepolte Matrix), was in dem Term $\langle \cos^3 \theta \rangle$ ausgedrückt wird.

1.1.1.3 Dielektrische Spektroskopie & Zeitskalen der Polarisierung

Die Polarisierung bei Anlegen eines elektrischen Feldes setzt sich aus verschiedenen molekularen Mechanismen zusammen, denen unterschiedlichen Zeitskalen zugrunde liegen. Sie verlaufen mit einer charakteristischen Relaxationszeit¹⁹, die sich mithilfe der dielektrischen Spektroskopie entschlüsseln lassen.



1. Verschiebungspolarisation (von Ionen)
2. Orientierungspolarisation
3. Schwingungen von Dipolen
4. Elektrische Polarisation (von Elektronen)

Abbildung 1-3: Mechanismen auf molekularer Ebene, die in verschiedenen Frequenzbereichen in der dielektrischen Spektroskopie angesprochen werden.

Der schnellste Polarisationsprozess ist die elektrische Polarisierung (induzierte Dipole, „Verformung von Elektronen-Wolken“), die bei allen Materialien stattfindet. Die langsamste Art hingegen stellt die Ausrichtung von Ionen im elektrischen Feld dar (Verschiebungspolarisation, Mechanismus 1 in Abbildung 1-3), die einzig bei ionischen Substanzen vorkommt und somit beispielsweise zum Nachweis von Katalysator-Resten (durch Messung von Leitfähigkeiten) in organischen nichtionischen Substanzen dienen kann. Für die Untersuchung dipolarer Materialien sind die Orientierungspolarisation (Orientierung von permanenten Dipolen) und die Schwingung von Dipolen charakteristisch, die in einem mittleren Frequenzbereich liegen.

Durch Untersuchung in einem breiten Frequenzbereich kann man gezielt Prozesse über die Geschwindigkeit des Feld-Richtungs-Wechsels ausschalten, was sich in Stufen im Permittivität-Frequenz-Diagramm widerspiegelt. Aufgrund der logarithmischen Darstellung der Frequenz¹⁵ und der Sinus-förmigen Änderung des elektrischen Feldes, lässt sich die Permittivität nach Euler in komplex-konjugierter Schreibweise als Kombination einer reellen ($\epsilon'(\omega)$) und imaginären Permittivität ($\epsilon''(\omega)$) ausdrücken, die für die

Darstellung der Dynamik eines Materials herangezogen werden kann (siehe Abbildung 1-3 und Abbildung 1-1):

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1-6)$$

1.2 Materialien für die organische Optoelektronik

Die Voraussetzung organischer Verbindungen, elektrischen Strom zu leiten, besteht in der Existenz konjugierter Elektronenpaare im Molekül und deren intermolekularen Wechselwirkung (π - π -Wechselwirkung). Die für Halbleiter-Anwendungen nötige Bandlücke im Festkörper lässt sich durch gezielte Manipulation der Energielücke über Substituenten oder die Größe des konjugierten Systems des Festkörper-bildenden Moleküls steuern.²⁰ Daneben korreliert die Größe der Energielücke mit der optischen Lücke, also der Farbe, was beispielsweise für OLED-Anwendungen bedeutend ist.²¹

Die Größe der Energielücke organischer Verbindungen reduziert sich mit der Größe des konjugierten π -Elektronensystems, wobei die Konjugation zwei Bedingungen voraussetzt (Abbildung 1-4). Die direkte Nachbarschaft der π -Elektronen ist die zwingende Voraussetzung. Darauf aufbauend besteht die zweite Bedingung in der Planarität der benachbarten Elektronenpaare, da Torsionswinkel von 0° bzw. 180° die bestmögliche Resonanz der π -Orbitale (E^0) ermöglichen²². Als Extremfall dieser Resonanz ist die Ausbildung einer chinoiden Spezies anzusehen (siehe Abbildung 1-4). Aromatische und chinoide Spezies sind nicht energiegleich²³, und in den meisten Fällen hat die chinoide Form eine kleinere Bandlücke²⁴, was sich durch die aromatische Resonanzenergie (E^{Res}) in Gleichung (1-10) widerspiegelt. Der Faktor der Resonanzenergie ist eng mit der Bindungslängen-Alternanz verzahnt (Peierls-Verzerrung, $E^{\delta r}$)²⁵, die unterschiedliche Energiebeiträge für chinoide und aromatische Spezies liefert.

Neben den bereits angesprochenen Aspekten nehmen Substituenten eine wichtige Rolle ein. Sowohl intracyclische (Substituent X in Abbildung 1-4) als auch am Ring gebundene Substituenten (R; E^{Sub}) haben auf die Lage und Dimension der Bandlücke Einfluss. Im Vergleich zu Polymeren des Benzols ergeben elektronenreichere Aromaten wie Thiophen konjugierte Polymere mit energetisch höher liegenden Bändern. In derselben Weise wirken sich elektronenziehende (niedrigeres LUMO/HOMO) oder elekt-

ronenschiebende Substituenten (höheres LUMO/HOMO) auf die Lage der Grenzorbitale aus.

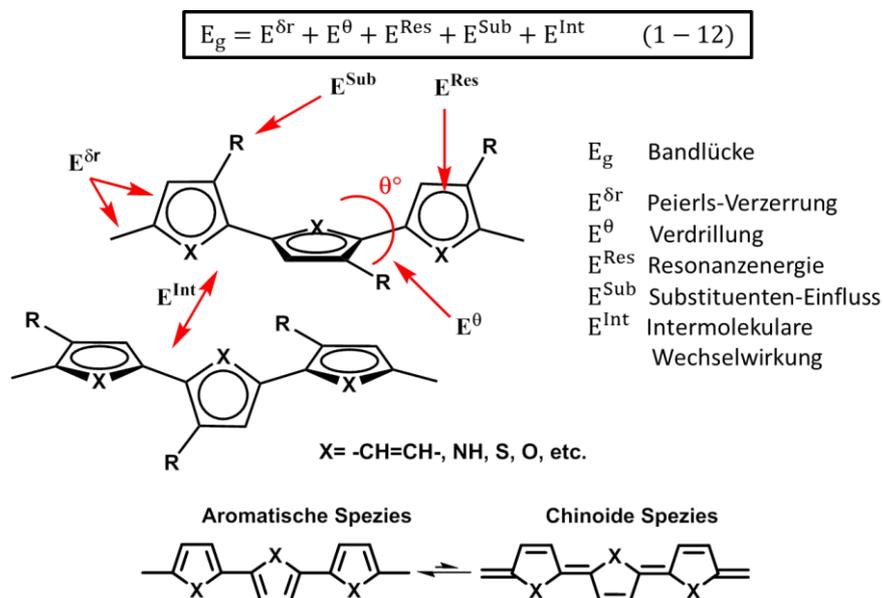


Abbildung 1-4: Zusammenstellung der Einflüsse auf die Konjugation und Bandlücke am Beispiel einer polyaromatischen Kette.²²

Eine Verkleinerung der Bandlücke durch Verlängerung des konjugierten Systems in einer Dimension läuft einem Grenzwert entgegen (siehe Abbildung 1-5 am Beispiel von Oligo(*p*-phenylen)), den man durch eine abwechselnde Donor-Akzeptor-Substitution (siehe Kap. 1.2.2) oder durch Dotierung des Polymers verkleinern kann. Die Arbeiten von Heeger, Shirakawa und MacDiarmid, in denen eine Steigerung der Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen durch Dotierung erreicht wurde²⁶, gelten als Meilenstein der organischen Elektronik und wurden 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

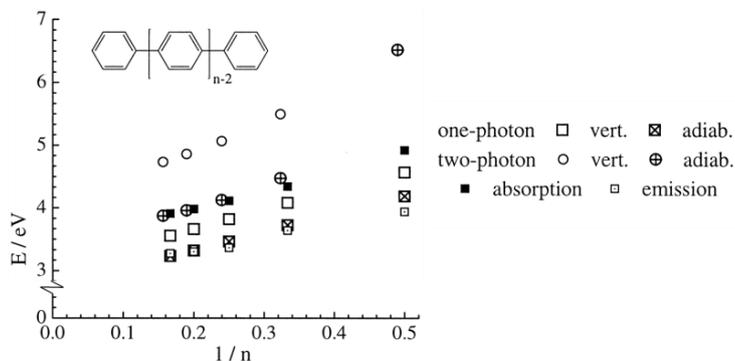


Abbildung 1-5: Optische Absorptionsenergie gegen Ausdehnung des konjugierten Systems am Beispiel von Oligo- und Poly(*p*-phenylen). Adaptiert mit Erlaubnis (*J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104 (35), 8236–8243). Copyright (2000) American Chemical Society.

1.2.1 Moleküle und Polymere mit konjugierten π -Systemen

Das Interesse an konjugierten Polymeren begann mit den Untersuchungen an Polyacetylen (**PA**, siehe Abbildung 1-6) 1977 durch Heeger *et al.*²⁶ Später wurde gefunden, dass auch andere Polymere hochleitfähige Formen ausbilden. Unter den konjugierten Polymeren haben Poly(*p*-phenylvinylen) (**PPV**) und Polythiophene seit Ende der 1980er Jahre viel Aufmerksamkeit erregt. So konnte mit Polythiophen 1987 der erste Dünnschicht-Transistor mit einem organischen Halbleiter fabriziert werden.²⁷ Im Gegensatz zu Derivaten des Poly(*p*-phenyls) (**PPP**) wird die Konjugation durch beispielsweise Löslichkeits-vermittelnde Substituenten im Polythiophen (z.B. in **P3HT**, Abbildung 1-6) nicht gestört. Die Funktionalisierung mit Sauerstoff in 3,4-Positionen am Thiophen kann sogar durch Schwefel-Sauerstoff-Wechselwirkung die Planarität des Polythiophen-Rückgrats im Festkörper fördern.²⁸ Ein prominenter Vertreter dieser Klasse ist **PEDOT** (Poly-3,4-ethyldioxythiophen), welches zusammen mit **PSS** Wasser-dispergierbar ist und von BAYER kommerzialisiert wurde²⁹ (Handelsname BAYTRON P³⁰). Heute ist **PEDOT:PSS** einer der am häufigsten verwendeten Lochleiter in Farbdisplays. Mit **MEH-PPV** (Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinylen)) hingegen konnte in den 1990er Jahren zum ersten Mal der Elektronentransfer in Heterophasen mit Fullerenen (**PC₆₁BM**, Abbildung 1-7) beobachtet werden³¹ und die erste Polymer-Solarzelle hergestellt werden³². Obwohl **PPVs** großes Interesse erregt haben, haben sich auch auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik Polythiophene **P3HT**) aufgrund der geringeren Resonanzenergie von Thiophen³³ gegenüber Benzol³⁴ und der damit verbunden kleineren Bandlücke²⁴, durchgesetzt. Eine interessante Variante konjugierter Polymere wurde von Scherf und Müllen Anfang der 1990er Jahre vorgestellt³⁵, in der durch eine polymeranaloge ringbildende Kondensation ein Poly(*p*-phenyl)-Derivat in ein sogenanntes Leiter-Polymer umgewandelt wurde. Schnell erkannte man jedoch die Grenzen konjugierter Polymere hinsichtlich der Elektronenleitfähigkeit, Größe der Bandlücke und Oxidations-Empfindlichkeit und begann daraufhin, Polymere mit Donor- und Akzeptor-Substituenten zu erforschen (siehe Kapitel 1.2.2).

Obwohl aus niedermolekularen Verbindungen erst später Feldeffekt-Transistoren fabriziert werden konnten³⁶, waren aufgrund ihrer definierten Packung in Kristallen häufig Gegenstand von Studien für Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Um hier die für den Ladungsträger-Transport nötige π - π -Überlappung („Face-to-Face-

Anordnung“³⁷ der Elektronenwolken benachbarter Moleküle im Festkörper zu ermöglichen und eine unverzichtbar niedrige Bandlücke sicherzustellen, ist bei der Synthese neuer Materialien auf die Größe des ausgedehnten π -Elektronensystems zu achten.³⁸ Verbindungen aus n annelierten Benzolringen (polyaromatische Kohlenwasserstoffe, PAKs), insbesondere Acene ab $n=5$ (**Pentacen**, Abbildung 1-7) haben sich im Hinblick auf den Ladungstransport im Festkörper als geeignet erwiesen.^{39 40} Die höchste Ladungsträger-Mobilität unter allen organischen Verbindungen konnte an Einkristallen des **Rubrens** mit einem Wert von $20\text{-}40\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen werden.⁴¹ Die genannten PAKs sind jedoch aufgrund ihrer hohen Grenzorbitalenergien Lochleiter. Elektronenleitende Verbindungen benötigen Heteroatome oder elektronenziehende Substituenten, um hinreichend herabgesenkte Molekülorbitale zu besitzen (z.B. **TIPS-TAP**^{42 43}). Eine Ausnahme bilden die Fullerene, die ohne Heteroatom niedrig liegende LUMOs besitzen. Aufgrund ihrer räumlichen Isotropie und der damit verbundenen Eigenschaft, Ladungsträger in allen 3 Raumrichtungen gleichermaßen zu leiten, sowie ihrer Phasenseparation in Heterophasen werden sie in Solarzellen als Akzeptoren verwendet.⁴⁴

Polymere in der Organischen Elektronik

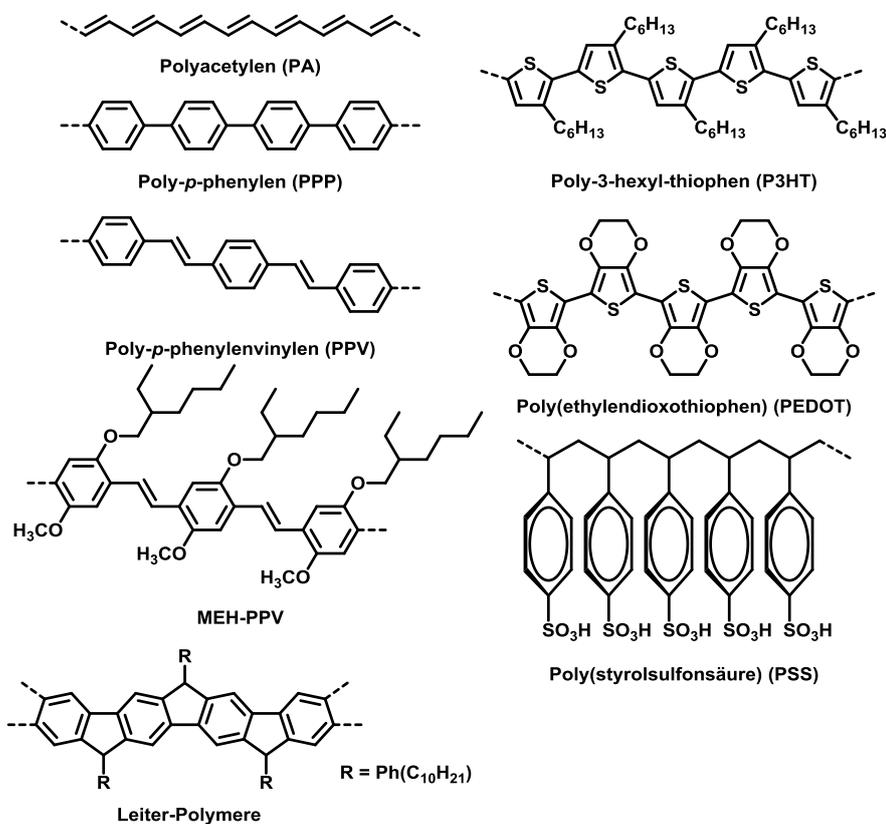


Abbildung 1-6: Prominente Vertreter konjugierter Polymere in der organischen Elektronik.

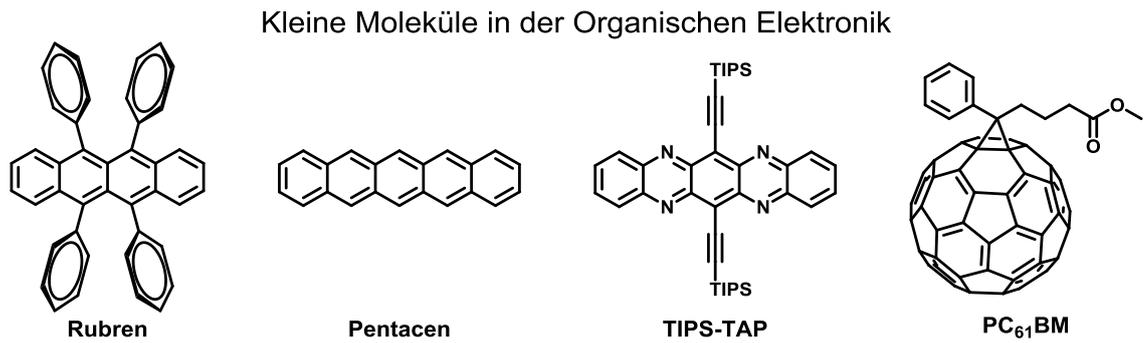


Abbildung 1-7: Niedermolekulare Benchmark-Materialien in der organischen Elektronik.

1.2.2 Donor-Akzeptor-Verbindungen

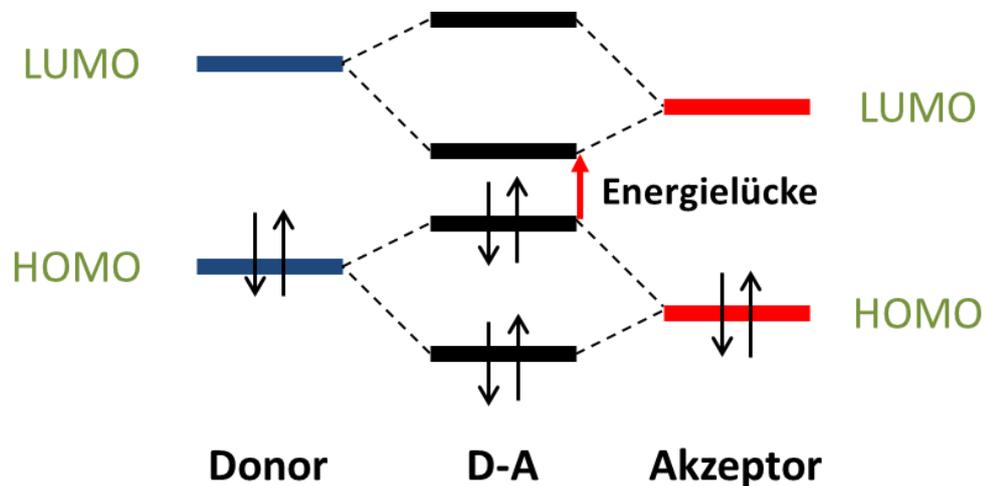


Abbildung 1-8: Auswirkung der Konjugation von Donor- und Akzeptor-Substituenten bzw. Bausteinen auf die Bandlücke.

Elektronenreiche (Donoren) und elektronenarme Gruppen (Akzeptoren) kann man auf verschiedene Arten miteinander verknüpfen. Allen Varianten ist die Verringerung der Energielücke gemeinsam, die in der Mischung der Grenzorbitale von Donor- und Akzeptor-Substituenten wurzelt (siehe Abbildung 1-8). Bei verschwindend kleiner Differenz der Grenzorbitale eines Akzeptor-substituierten und eines Donor-substituierten Moleküls kann ein teilweiser Ladungstransfer zwischen den Molekülen vom HOMO des Donors zum LUMO des Akzeptors auftreten (Charge-Transfer-Komplex, siehe Abbildung 1-9). Sind ein Akzeptor und ein Donor hingegen miteinander kovalent gebunden entsteht ein Dipol (D-A-Verbindung). Gibt es in einer Triade (D-A-D-Verb.) auf der entgegengesetzten Seite einen entgegengesetzten Dipol, löschen sich die Dipole aus.

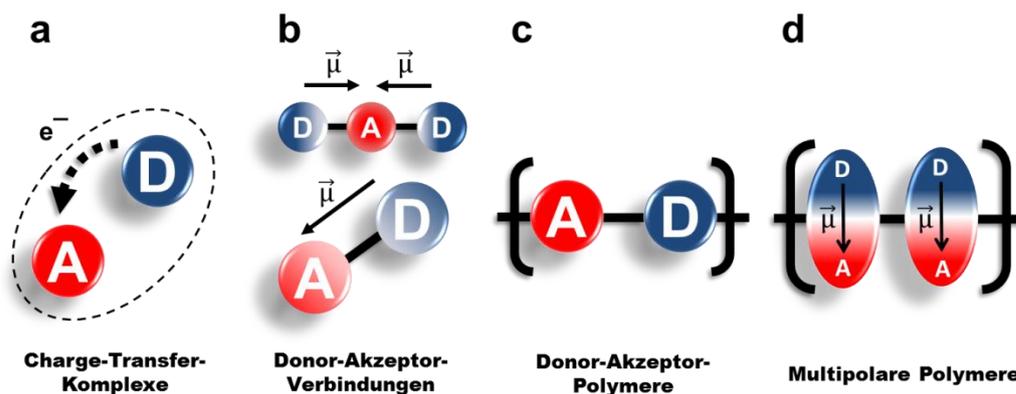


Abbildung 1-9: Kategorien von Donor-Akzeptor-Verbindungen anhand der Art der Verknüpfung.

Dipole sind für eine Vielzahl interessanter Phänomene verantwortlich. Sie erhöhen die intermolekulare Wechselwirkung bis hin zu einer Selbstorganisation der Moleküle (Aggregation, lyotrope Phasen) durch antiparallele Anordnung der dipolaren Moleküle. Gleichzeitig kann man sie als Werkzeug ansehen, durch makroskopische Einflussnahme (elektrische Felder) mikroskopische Änderungen in der Anordnung der Moleküle im Festkörper zueinander zu erzielen (**Polung**). Wenn sich die Dipole makroskopisch im Festkörper nicht auslöschen, zum Beispiel in nicht-zentro-symmetrischen Kristallen oder in gepolten Matrizen, kann man nichtlineare Effekte mit starken elektromagnetischen Feldern beobachten, die man sich in der Ferroelektrik oder nicht-linearen Optik zunutze macht.^{45, 46}

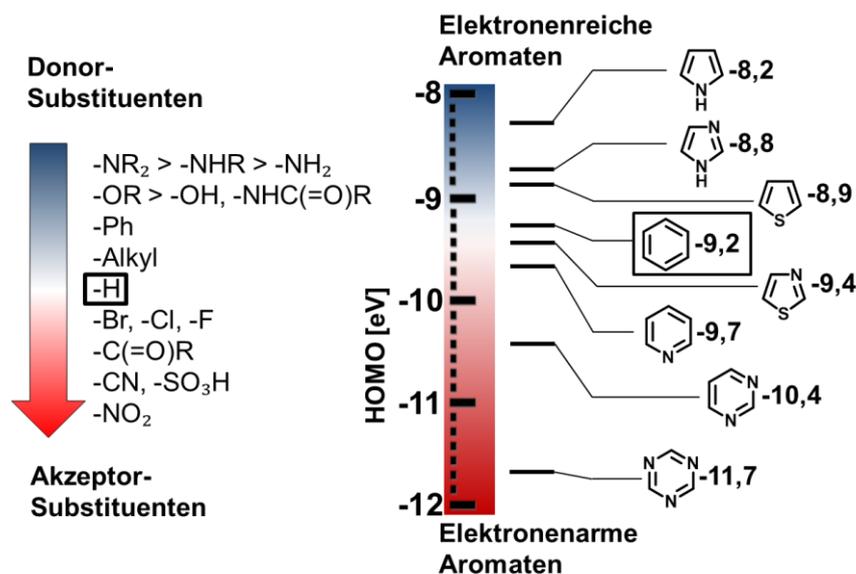


Abbildung 1-10: Klassifizierung der Substituenten und Aromaten als Donoren bzw. Akzeptoren.

Als Bezugssystem wurde Wasserstoff bzw. Benzol gewählt.

Der Einbau einer Donor-Akzeptor-Einheit in ein Polymer kann auf zwei Arten erfolgen. Im Fall der weit verbreiteten Donor-Akzeptor-Polymere wechseln sich die Donor- und Akzeptor-Einheiten im Polymer ab, sodass keine Dipole entstehen, dafür eine Verringerung der Energielücke durch Push-Pull-initiierte Chinoidisierung erreicht wird. Die zweite Möglichkeit besteht in der orthogonalen Anordnung der Donor-Akzeptor-Achse zur Polymer-Achse, die als Einbau in die Hauptkette oder als Substituent in der Seitenkette realisierbar ist (Polymere mit orthogonalen Dipolmomenten/„Multipolare Polymere“).

Die organische Chemie bietet eine Vielzahl an Substituenten (Abbildung 1-10), die die Elektronendichte am Aromaten erhöhen oder verringern. Besonders hervorzuheben sind die Cyano-Gruppe (CN) als einer der stärksten Akzeptoren und die Amino-Gruppe als der stärkste Donor-Substituent. Unter den stärksten elektronenziehenden funktionellen Gruppen ist die Cyano-Gruppe der einzige mit Aromaten coplanare Substituent. Sie bildet im Gegensatz zu Nitro-, Sulfonsäure- und Keto-Gruppen keine nennenswerten Wasserstoffbrückenbindungen aus. Amino-Substituenten hingegen lassen sich durch Alkylierung in ihrer Donor-Stärke erhöhen.

Aromaten können durch den Einbau von Heteroatomen ebenfalls in der Lage ihrer Grenzorbitale justiert werden. Wie in Abbildung 1-10 zu sehen ist, erhöhen sekundäre Stickstoff- und Schwefelatome die Elektronendichte, während dreifach gebundener Stickstoff die Lage der Grenzorbitale herabsenkt. Triazin zum Beispiel wird in Donor-Akzeptor-Materialien für OLEDs häufig als Akzeptor verwendet⁴⁷.

1.2.2.1 Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe)

Der oben erwähnte Extremfall einer Mischung einer Donor- und einer Akzeptor-Verbindung, der Charge-Transfer-Komplex (CT-Komplex), besteht aus einem Akzeptor-Molekül, dessen LUMO so nah an dem HOMO des Donor-Moleküls liegt, dass bei Mischung der Verbindungen in Lösung eine teilweise Ladungsübertragung durch die Absorption von Licht oder naher Infrarotstrahlung vom Donor zum Akzeptor bewirkt⁴⁸, was sich in einer breiten Bande (CT-Bande) im Absorptionsspektrum äußert. Charge-Transfer-Komplexe sind die einzigen organischen Verbindungen, an denen man je Supraleitung messen konnte⁴⁹. Voraussetzung für dieses Phänomen ist die Ausbildung von separaten Donor- und Akzeptor-Stapeln im Kristall, die einen räumlich getrennten

Elektronen- und Loch-Transport in den einzelnen Stapeln ermöglichen⁵⁰, wie am Beispiel der Kristallstruktur von **TTF:TCNQ**⁵¹ zu sehen ist (siehe Abbildung 1-11).

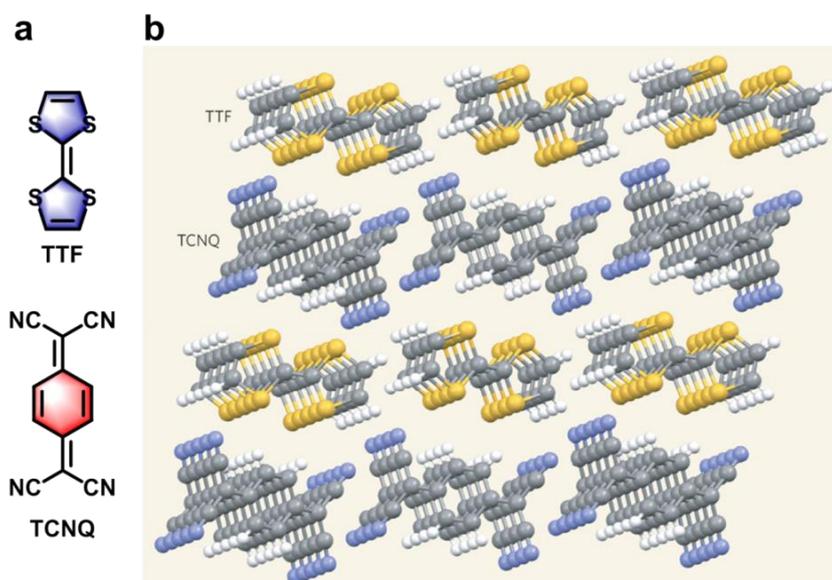


Abbildung 1-11: (a) Molekülstrukturen von TTF und TCNQ und (b) Kristallstruktur des Charge-Transfer-Komplexes (Cokristall). Adaptiert mit Erlaubnis⁵¹, Copyright (2008) Nature Publishing.

1.2.2.2 Moleküle mit Donor-Akzeptor-Architektur

Die Menge der in der Vergangenheit untersuchten Donor-Akzeptor-Moleküle ist groß, und ihre Strukturen sind vielfältig. Neben dem Aspekt des Dipolmomentes und der Verkleinerung der Energielücke gibt es weitere physikalische-optische Phänomene, die mit dem Donor-Akzeptor-Motiv verbunden sind. Je nach Stärke und Anzahl der beteiligten Donor- und Akzeptor-Substituenten kann ein intramolekularer Ladungstransfer (ICT) im Grundzustand stattfinden⁵² (Ausbildung zwitterionischer Strukturen, oftmals verbunden mit Aggregation in Lösung⁵³) oder bei kleinen Energielücken im angeregten Zustand erfolgen⁵⁴ (siehe Abbildung 1-12), was sich in einer sehr breiten undefinierten CT-Bande im Absorptionsspektrum äußert.⁵⁵ Einen Spezialfall dieses Phänomens stellt der twisted intramolecular Charge-Transfer (TICT) dar.⁵⁶ Im Anschluss an den Licht-induzierten Ladungstransfer (locally excited state - LE), folgt eine Reorganisation des Moleküls (Drehung von Substituenten um σ -Bindung – TICT-Zustand). Abhängig von der Umgebung dieses Moleküls (z.B. Lösungsmittel) erfolgt daraufhin eine verschobene Emission aus dem TICT-Zustand. LE und TICT-Bande können dabei auch

nebeneinander vorliegen (beispielhaft hier: Dimethylaminobenzonitril (**DMABN**), Abbildung 1-12).⁵⁷

Die eingangs erwähnten Phänomene sind eng mit der chemischen Struktur der Verbindungen verbunden. Donor-Akzeptor-Moleküle lassen sich grundsätzlich in (poly-)aromatische D-A-Verbindungen und Cyanin-Farbstoffe einteilen, wobei häufig Doppel- und Dreifachbindungen mit Aromaten gemischt vorkommen (Stilbene, Azobenzole). Zwitterionische Strukturen sind in Cyaninen bekannt, bei denen keine aromatische Resonanzstabilisierungsenergie im Zwitterion verloren geht⁵⁸ (siehe Abbildung 1-12). Andererseits kann man die Resonanz-Energie nutzen, um den Ladungstransfer zu forcieren (zum Beispiel in Merocyaninen, siehe **2a** vs. **2b** in Abbildung 1-12). Die zwitterionische Form hat den Nachteil, dass eine Umpolung durch den Ladungstransfer stattfindet, weshalb dem Design von Dipolmomenten durch Akzeptor und Donor-Substituenten an Cyaninen und Merocyaninen Grenzen gesetzt waren. Aufgrund ihrer hohen Dipolmomente wurden Cyanine, Stilbene und Merocyanine in der nichtlinearen Optik als Chromophore erforscht^{59,60}. Besonderes Augenmerk lag in den 1980er Jahren auf Strukturen, die in nicht-zentrosymmetrischen Kristallen vorliegen⁶¹, da sich in diesen die Dipolmomente nicht auslöschen und somit eine nichtlineare Antwort der Elektronenwolke des dipolaren Moleküls auf die sich periodisch ändernde elektrische Feldstärke im Licht ergibt. Angesichts der Beschränkung der nicht-Zentrosymmetrie, die viele stark dipolare Strukturen für den Einsatz in der nichtlinearen Optik ausschloss, ging man dazu über, dipolare Strukturen in amorphe Polymer-Matrizen einzubetten (siehe Kap. 1.2.2.4).

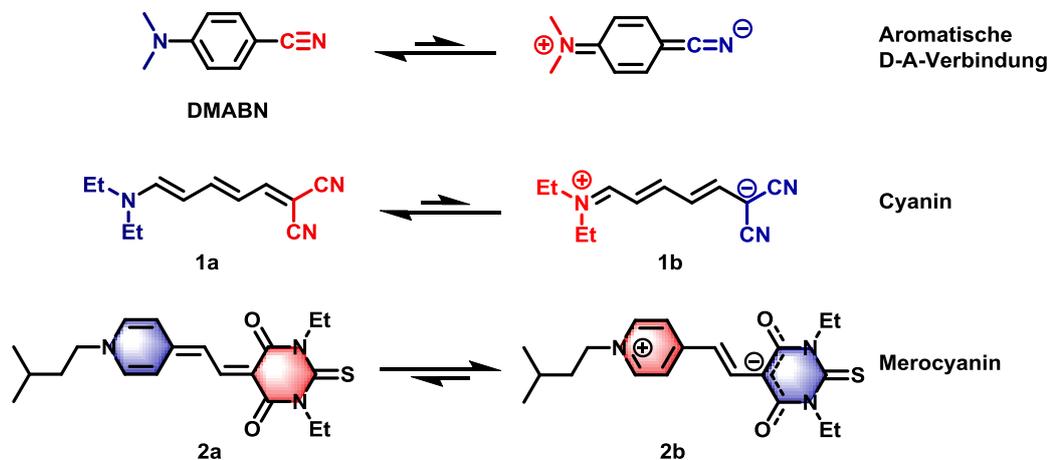


Abbildung 1-12: Neutrale und korrespondierende zwitterionische Grenzformeln von Donor-Akzeptor-Verbindungen Aromatische D-A-Verbindung: **DMABN**, **1**: Klassisches Cyanin, **2**: Merocyanin.

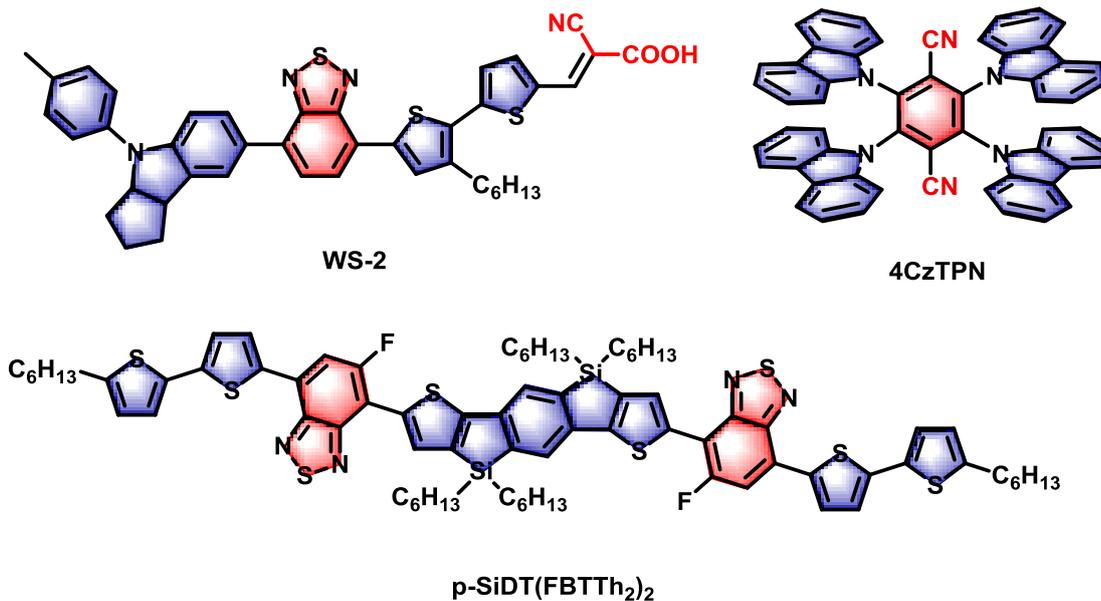


Abbildung 1-13: Kleine Moleküle mit einer Donor-Akzeptor-Struktur; zur Verdeutlichung wurden Akzeptor-Gruppen rot und Donor-Gruppen blau gekennzeichnet.

Aufgrund ihrer geringen Energielücken werden Donor-Akzeptor-Verbindungen unter anderem in organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs), organischen Lichtemittierenden Dioden OLEDs und Solarzellen erforscht. **WS-2** (Abbildung 1-13) konnte in Farbstoff-Solarzellen (DSSCs) eine Photo-Konversions-Effizienz (PCE) 9,04%⁶² und **p-SiDT(FBTTh₂)₂** in Mehrschichten-Solarzellen (bulk-heterojunction solar cells / BHJ-Solarzellen) eine PCE von 6,4%⁶² erreichen (Abbildung 1-13). **4CzTPN** stellt eine interessante von Chihai Adachi vorgestellte Variante von Donor-Akzeptor-Verbindungen dar, in der die Grenzorbitale räumlich getrennt und zueinander verdreht sind, wodurch sie sehr kleine Resonanzintegrale besitzen. Dadurch ist die Energie zwischen Triplett und Singulett-Exzitonen-Zuständen sehr gering, was Elektronen erlaubt, thermisch induziert vom Triplett zum Singulett-Zustand zu wechseln. Dadurch lassen sich Effizienzen von OLEDs durch thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) um ein Vielfaches steigern.⁶³

1.2.2.3 Donor-Akzeptor-Polymer

Bei Copolymeren aus Donor- und Akzeptor-Gruppen kommen zwei Effekte zur Verkleinerung der Bandlücke zum Tragen: die Größe des konjugierten Systems und die Mischung von Donor- und Akzeptor-Grenzorbitalenergien. Dadurch war es möglich, Polymere mit sehr kleinen Bandlücken von 1,6 eV darzustellen, was für die Photovolta-

ik einen idealen Wert darstellt (siehe Kapitel 1.3.2). Einige Polymere besitzen eine Absorption, die in den nahen Infrarot-Bereich reicht⁶⁴. Aus diesem Grund wurden Donor-Akzeptor-Copolymere intensiv in OFET- und Photovoltaik-Bauelementen erforscht. Insbesondere für OFET-Anwendungen haben sich D-A-Polymere als geeignet erwiesen, da sie aufgrund ihres Molekulargewichts und der Überlegenheit des intramolekularen gegenüber dem intermolekularen Ladungstransport⁶⁵ eine deutlich höhere Ladungsträger-Mobilität zeigen.

In Abbildung 1-14 sind einige Vertreter von Donor-Akzeptor-Polymeren abgebildet, in denen Akzeptor-Bausteine rot und Donor-Bausteine blau markiert sind. Benzothiadiazol (**BT**) hat sich in vielen elektronischen Bauelementen als erfolgreicher Baustein erwiesen. **PCPDTBT**, in dem **BT** mit Cyclopentadithiophen (**CPDT**) copolymerisiert wurde, hat in OFETs regelmäßig optimierte Rekord-Mobilitäten erreicht.^{66,11} Einfach (**FBT**) und zweifach in 5,6-Positionen fluoriertes Benzothiadiazol (**DFBT**) ist ein häufig verwendeter Akzeptor in polymeren und oligomeren Materialien in der Photovoltaik. Seit der Synthese durch You und Mitarbeiter (Vorstellung am Copolymer mit Benzodithiophen: **PBnDT-DTDFBT**)⁶⁷ wurden Effizienzen von 7 % und höher gemessen⁶⁸. Der ebenso häufig verwendete Akzeptor Diketopyrrolopyrrol (**DPP**) hat in Solarzellen⁶⁹ und OFETs⁷⁰ herausragende Leistungswerte gezeigt. Am Beispiel des Polymers **PDVT-8** kann man sehen, dass **DPP** zwar nicht mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten weiter modifizierbar ist, jedoch die Möglichkeit bietet, eine Löslichkeitsvermittelnde Alkylkette einzuführen, weshalb Variationen von Alkylketten häufig an DPP-Polymere untersucht wurden („Side-Chain-Engineering“).^{71,72} Diese Strategie hat sich als erfolgreiche Methode herausgestellt, die Selbstorganisation der Polymere im Festkörper zu verbessern⁷³ und damit hohe Leistungswerte in elektronischen Bauelementen zu erzielen.^{74,75} Rylene sind aufgrund ihrer exzellenten photophysikalischen Eigenschaften⁷⁶ in vielen Bereichen der organischen Elektronik beliebt.^{77 78} In der Chemie von Donor-Akzeptor-Polymeren konnte man an Naphthalindiimiden (**NDI**) erfolgreich Methoden zu Kettenwachstums-artigen Polymerisation mit sehr hohen Molekulargewichten⁷⁹ und C-H-aktivierten Polykondensationen (Direct Arylation Polycondensation/DARP)⁸⁰ demonstrieren (in beiden Fällen wurde **PTNDIT** hergestellt). Isoindigo (**IIG**) ist ein weiterer Akzeptor, der für seine definierte Selbstorganisation bekannt ist.⁸¹ So konnte ein Copolymer aus Isoindigo und Naphthalin (**PTIIG-Np**) als erstes D-A-Polymer die Mobilität von amorphem Silizium überschreiten.⁸² Darüber hinaus wer-

den eine Reihe weiterer Akzeptor- und Donor-Bausteine in D-A-Materialien verwendet, deren Polymere jedoch nicht an die Leistung der vorgestellten Verbindungen reichen.

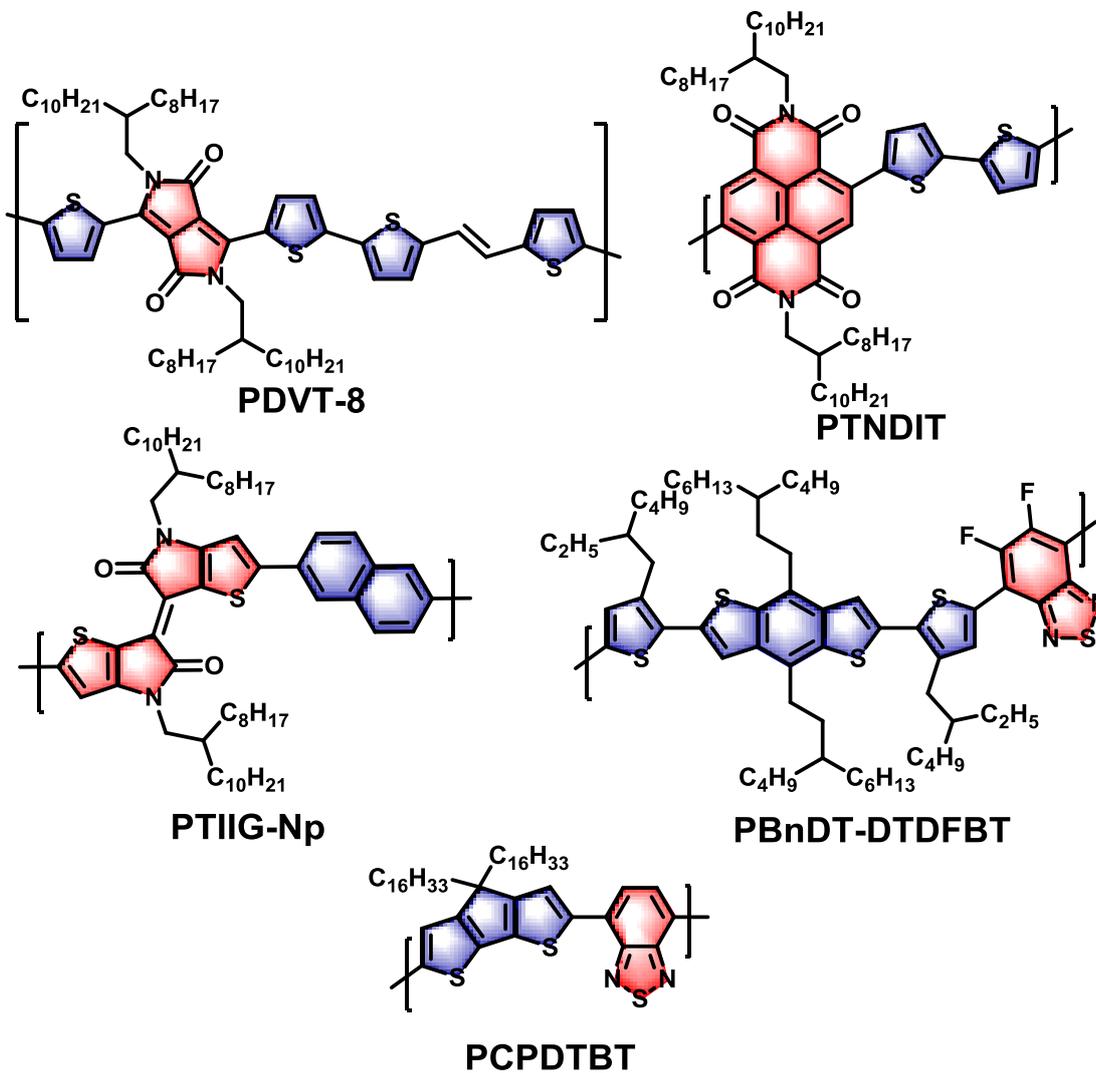


Abbildung 1-14: Benchmark-Materialien: Donor-Akzeptor-Polymere - Variationen der Akzeptoren

1.2.2.4 Polymere mit Dipolmomenten

Grundsätzlich kann man Polymere mit mehreren Dipolmomenten gemäß ihrer Anordnung der dipolaren Einheiten einteilen. Auf der einen Seite gibt es Polymere mit dipolaren Strukturen in der Seitenkette, die sich durch Polung der Polymerschmelze im elektrischen Feld ausrichten lassen können, auf der anderen Seite solche, in denen der Dipol im Polymer-Hauptgerüst eingebaut ist und die Ausrichtung stark von der Konformation abhängt.

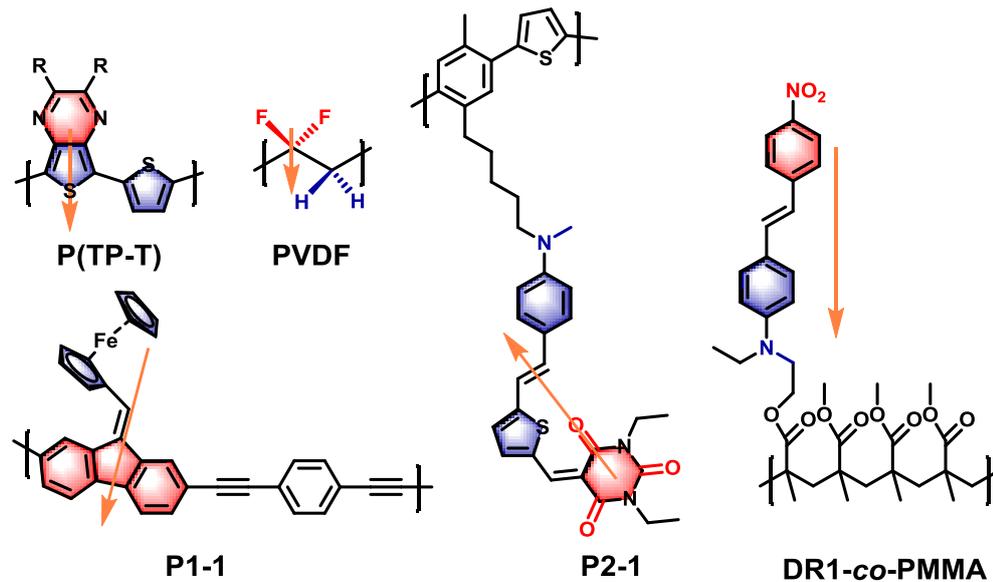


Abbildung 1-15: Beispiele für Polymere mit mehreren Dipolmomenten.

Im Falle alternierender Akzeptor-substituierter Polythiophene (siehe **P(TP-T)** in Abbildung 1-15) war der Hintergrund des Struktur-Designs nicht die Einführung von Dipolmomenten, sondern die Einführung einer elektronenziehenden Einheit im Sinne von Donor-Akzeptor-Polymeren für organisch-elektronische Anwendungen. Schrof *et al.* haben an einer Reihe von Polymeren mit einem **P(TP-T)**-Grundgerüst Frequenzverdreifung (in der nichtlinearen Optik: dritte Harmonische/Zweite Hyperpolarisierbarkeit, siehe dazu Kapitel 1.3.4) gemessen⁸³, bei der Dipolmomente keine Rolle spielen. Ein prominenter Vertreter für ein Polymer, in dem Dipolmomente im Polymer-Rückgrat eine Rolle spielen, ist Polyvinylidendifluorid⁸⁴ (**PVDF**). Neben Nylon ist es das einzige Polymer, welches ferroelektrische Phasen besitzt (näheres dazu Kapitel 4). Der Grundgedanke beim Einbau dipolarer Einheiten in flexible Seitenketten ist das Vorhaben, Chromophore, die in zentrosymmetrischen Strukturen kristallisieren, in eine flexible schmelzbare und polbare Polymer-Matrix einzubetten und so die Auslöschung der Dipole zu verhindern. Ziele dieser Forschung sind die Messung der „zweiten Harmonischen“ bzw. Frequenzverdopplung (second harmonic generation (SHG)) in der nichtlinearen Optik und der Bau von Mach-Zehnder-Interferometern für eine rein optisches Schalten in der Elektronik⁸⁵ (z.B. mit **P2-1**⁸⁶ und **DR1-co-PMMA**⁸⁷).

1.3 Organisch-elektronische Bauelemente

Im folgenden Abschnitt werden elektronische Bauelemente und Technologien vorgestellt, deren Funktion auf den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der in Kap. 1.2 vorgestellten Materialien gründen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten organischen Halbleiter und dipolaren Verbindungen wurden ebenfalls in derartigen Bauelementen untersucht.

1.3.1 Organische Feldeffekt-Transistoren

Transistoren stellen die wichtigste Anwendung von Halbleitern dar und sind die Grundeinheit der Mikroelektronik. Ein integrierter Schaltkreis (sogenannter Computerchip) besteht aus mehreren Transistoren. Ein Transistor verfügt über drei Anschlüsse mit zwei möglichen Schaltkreisen. Fließt der Strom über einen Kreis, definiert man seinen Zustand als „1“, über den anderen als „0“. Damit sind die logischen Zustände für das Binärsystem gegeben, welches das Fundament der Informatik bildet.

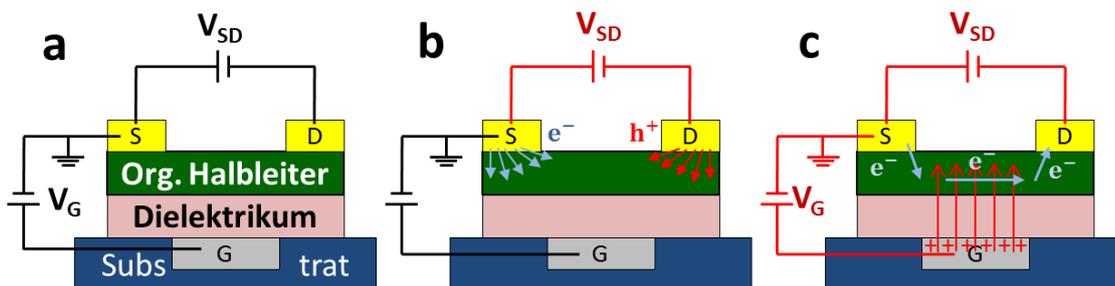
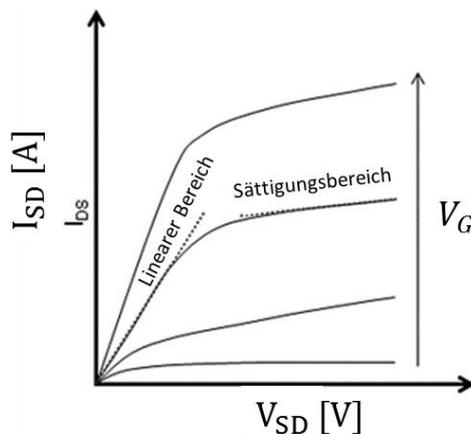


Abbildung 1-16: Funktionsweise eines Feldeffekttransistors. Hier am Beispiel eines Top-Contact-Bottom-Gate-Transistors. a: Anschlüsse am Transistor. b: Die Spannung V_{SD} injiziert Ladungsträger in den organischen Halbleiter. c: Bei Anlegen einer weiteren Spannung V_G formen die Ladungsträger einen Kanal an der Grenzfläche zum Dielektrikum, wodurch ein Stromfluss zwischen Source und Drain gewährleistet wird. Der Transistor ist nun als „an“ definiert.

In Abbildung 1-16 ist das Funktionsprinzip eines Feldeffekt-Transistors illustriert. Bei Anlegen einer Spannung V_{SD} am organischen Halbleiter zwischen Source- und Drain-Elektrode werden Ladungsträger zwar injiziert, die eine Polarisation im Material hervorrufen, ein Stromfluss kommt jedoch nicht zustande. Erst die Etablierung einer zweiten Spannung zwischen Source und Gate V_G , in der ein elektrisches Feld,

vermittelt durch ein Dielektrikum (zum Beispiel SiO_2 ⁸⁸ oder PVDF ⁸⁹), die im Halbleiter injizierten Ladungen an der Grenzfläche zum Dielektrikum lokalisiert (Anreicherungszone / accumulation layer), formt einen Kanal, in dem ein Strom fließen kann. Wird eine Grenzspannung V_T überschritten, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Stromstärke I_{SD} (Abbildung 1-17). Sobald die Stromstärke einen Sättigungsbereich erreicht, definiert man den Transistor als eingeschaltet („1“ bzw. „on“). Das Verhältnis der Stromstärken zwischen ein- und ausgeschaltetem Zustand I_{ON}/I_{OFF} ist ein wichtiger Parameter für die Funktion des Transistors und sollte mindestens ein Dimension von $I_{ON}/I_{OFF} > 10^5$ besitzen.³⁸

Die Forschung auf dem Gebiet organischer Halbleiter konzentrierte sich in den letzten Jahren auf neue Materialien, deren Leistung anhand eines Gütefaktors, der Ladungsträgermobilität μ_{ges} , verglichen wurde. Dieser wird aus den Standard-MOSFET-Gleichungen⁹⁰ ermittelt (Metal-Oxide-Semiconductor-Feldeffekt-Transistor, siehe Abbildung 1-17). Die in Gleichung (1-13) zur Berechnung der Ladungsträgermobilität benötigten Variablen neben den bereits erwähnten Werten sind die Länge L und Breite W des Kanals zwischen Source- und Drain-Elektrode, in dem die Ladungsträger fließen, C_i die flächennormierte.



$$I_{SD} = \frac{W}{2L} C_i \mu \left(V_G - V_T - \frac{V_{SD}}{2} \right) V_{SD} \quad (1-13)$$

$$(I_{SD})_{\text{ges}} = \frac{W}{2L} C_i \mu_{\text{ges}} (V_G - V_T)^2 \quad (1-14)$$

Abbildung 1-17: Transistorkurve und zugrundeliegende Gleichungen, aus denen die Ladungsträgermobilität bestimmt wird. Im Spezialfall des Stromflusses im Sättigungsbereich vereinfacht sich Gleichung (1-13) zu Gleichung (1-14).

Man unterscheidet drei Arten von Halbleitern, je nachdem, welche Ladungsträger für den elektrischen Strom verantwortlich sind. In **p-Typ** Halbleitern sind Löcher, in **n-Typ** Halbleitern Elektronen für den Stromfluss verantwortlich. **Ambipolare** Halbleiter lassen sich mit beiden Ladungsträgern betreiben. Daraus ergeben sich zwei Betriebsmodi für Transistoren, die an den Vorzeichen der angelegten Spannungen in Tran-

sistorkurven unterscheidbar sind. Negative Source-Gate-Spannungen erzeugen Elektronen im Halbleiter und ergeben den n-Typ Betriebsmodus. Positive Spannungen lassen den p-Typ Betriebsmodus zu. Die Fähigkeit eines Materials, Elektronen oder Löcher zu leiten, hängt stark von seiner Elektronenaffinität bzw. seinem Ionisationspotential ab (bzw. Lage der Grenzorbitale), Materialien mit höherer Elektronenaffinität bzw. niedrig-legendem LUMO können Elektronen besser leiten⁹¹, solche mit einem niedrigeren Ionisationspotential können Löcher besser leiten. Zudem ist die Injektion der Ladungsträger in ein Material von der Differenz der Grenzorbitallagen zu den Energieniveaulagen der Elektroden abhängig (sogenannte Work-function / Austrittsarbeit). Die Güte des Ladungstransports in OFETs, die Ladungsträgermobilität μ hängt in erster Linie von der Güte und Art der Selbstorganisation des organischen Materials im Feststoff ab. Sie ist der Hauptfaktor bei der Erforschung besserer organischer Halbleiter. Der Chemiker kann durch gezielte Einführung funktioneller Gruppen die intra- oder intermolekulare Wechselwirkung verbessern oder die Einführung löslichkeitsfördernder Seitenketten die Prozessierung optimieren und damit die Selbstorganisation im Feststoff zu erhöhen. Um bei polymeren Halbleitern hohe Mobilitäten zu ermöglichen, ist es wünschenswert, ein hohes Molekulargewicht bzw. eine große Kettenlänge zu erzielen, da der Ladungstransport zwischen Polymerketten nach einem Hopping-Mechanismus stattfindet, der intramolekulare Transport aber wesentlich effektiver funktioniert⁹².

1.3.2 Organische Photovoltaik

Die Photovoltaik nimmt durch die Umstellung von fossilen auf erneuerbare Energieträger eine immer wichtigere Stellung in der Erzeugung elektrischer Energie ein. Derzeit wird nahezu die gesamte aus der Photovoltaik stammende Elektrizität von Solarzellen erzeugt, die aus anorganischen Halbleitern aufgebaut sind. Das dafür meist verwendete Silizium benötigt eine hohe Reinheit, welche sich nur sehr kosteneffizient (Müller-Rochow-Verfahren, Siemens-Verfahren⁹³ und andere Verfahren⁹⁴ zur Darstellung von Solarsilizium) gewährleisten lässt. Daneben begünstigen weitere potentielle Vorteile organischer Solarzellen das intensive Forschungsinteresse an dieser Thematik. Durch das Design der organischen Verbindungen kann man über gezielte chemische Variation verschiedene Eigenschaften wie Löslichkeit^{95,96}, Morphologie^{97,98} oder Absorption⁶⁹ einstellen und so Solarzellen nach Maß gestalten. Der wohl wichtigste Vor-

teil, den organische gegenüber anorganischen Materialien bieten, liegt in der Verarbeitbarkeit für Solarzellen. Zukünftig soll es möglich sein, Solarzellen durch Drucken⁹⁹ oder Roll-to-roll-Verfahren¹⁰⁰ zu fabrizieren und so flexible oder semitransparente Solarzellen zu erhalten.

In der organischen Photovoltaik haben sich vier Bauarten von Solarzellen etabliert: In der **Mehrschichten-Solarzelle (Bulk-Heterojunction Solar Cell/ BHJ-SC)** ist ein Zusammenspiel aus zweier Halbleiter in einer Heterophase organischer Materialien für die Umwandlung von Licht in freie Ladungsträger verantwortlich.¹⁰¹ Weitere Bauarten sind die **Farbstoffsolarzelle**¹⁰² (**Dye-Sensitized-Solar-Cell**, nach ihrem Erfinder auch **Grätzel-Zelle** genannt¹⁰³), die **Quantendot-**¹⁰⁴ und die kürzlich entwickelte **Perowskit-Solarzelle**¹⁰⁵, die an dieser Stelle nicht weiter erörtert werden.

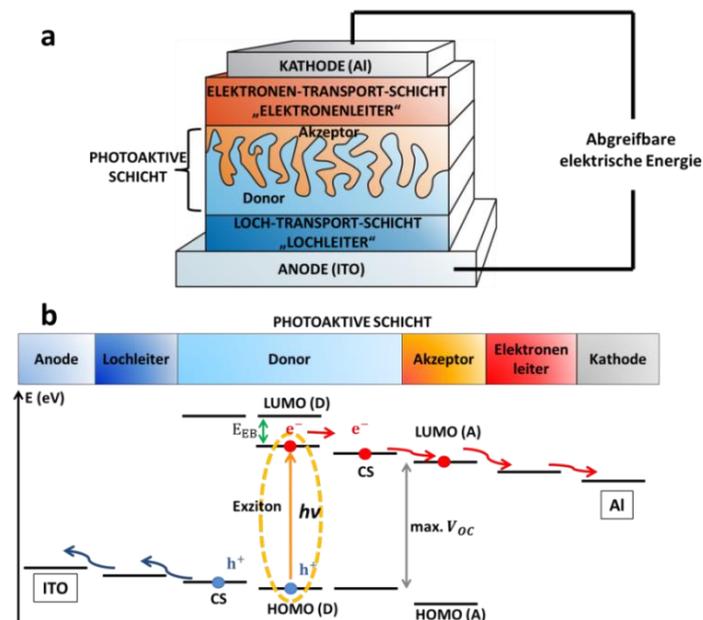


Abbildung 1-18: (a) Aufbau einer BHJ-Solarzelle und (b) Ladungsträger-Evolution in der Solarzelle. E_{EB} ist die Exziton-Bindungsenergie, CS der Charge-Separated State.

Das Funktionsprinzip von BHJ-Solarzellen gründet im Aufbau der Heterophase (Abbildung 1-18a). Genau wie in Silizium-basierten Solarzellen gibt es in BHJ-Typ eine p- und eine n-Halbleiterschicht. Der p-Halbleiter (Donor-Phase) ist zumeist ein konjugiertes (Donor-Akzeptor-) Polymer oder Molekül mit kleiner Energielücke, idealerweise im Bereich von 1,5-1,7 eV¹⁰⁶, und einem hohen Extinktionskoeffizienten, von dem der n-Halbleiter (Akzeptor) phasensepariert ist. Der photovoltaische Mechanismus in der BHJ-Solarzelle unterscheidet sich grundlegend von dem in anorganischen Solarzellen. Während in anorganischen Solarzellen die Absorption eines Photons einer Ener-

gie höher als die der Bandlücke direkt freie Ladungsträger erzeugt, wird in organischen Materialien zunächst ein Exziton oder ein Coulomb-energetisch gekoppeltes Elektronen-Loch-Paar erzeugt.¹⁰⁷ Dieses wird an der Phasengrenzfläche in freie Ladungsträger separiert. Gelingt es nicht, die Exzitonen bzw. Paare innerhalb der Exzitonen-Lebensdauer¹⁰⁸ von 10^{-10} s bis 10^{-9} s an der Grenzfläche der Donor- zur Akzeptor-Phase in freie Ladungsträger zu trennen, zerfällt das Exziton bzw. rekombiniert das Paar, ohne dass die absorbierte Energie des Photons genutzt werden kann. Daher werden Donor- und Akzeptor-Materialien zu Heterophasen mit einer möglichst großen Grenzfläche verarbeitet, damit das Exziton eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt, zu einer Grenzfläche in einem Förster-Transfer-artigen Mechanismus¹⁰⁹ zu diffundieren.

Damit aus dem Exziton bzw. dem Coulomb-gekoppelten Paar (Charge-Transfer-State) freie Ladungsträger (Charge-Separated-State/CS in Abbildung 1-18) entstehen, muss die Coulomb-Energie dieser Wechselwirkung (bzw. Exzitonen-Bindungsenergie) überwunden werden (siehe Abbildung 1-18a). Hier spielt die Permittivität eine entscheidende Rolle, denn wie aus der Coulomb-Energie hervorgeht, nimmt die Coulomb-Wechselwirkungsenergie-Energie (bzw. Exzitonen-Bindungsenergie) reziprok mit der Permittivität des Mediums ab. Um eine hohe Ladungsträgerseparation zu erzielen, ist es notwendig, die Permittivität auf über $10 \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$ (die Permittivität von Silizium beträgt $12 \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$) zu erhöhen.¹⁰⁸ Typische Donor-Akzeptor-Polymere besitzen Permittivitäten von ca. $2\text{-}4 \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$.¹⁰⁸

Die Ermittlung der Effizienz μ (Photo-Konversions-Effizienz/PCE) einer Solarzelle ergibt sich aus dem Betrieb der Solarzelle als Stromquelle (unter Beleuchtung) und dem Betrieb als Widerstand im Stromkreis (ohne Beleuchtung). Aus den Stromdichte-Spannungskurven (J-V-Kurven) folgt der Field Faktor (1-15), der in der Effizienz der Solarzelle mündet (1-16). Das Design von Materialien hinsichtlich einer maximalen Effizienz orientiert sich an den Grenzorbital-Lagen der Materialien, die sich in der Klemmspannung V_{OC} widerspiegelt (siehe Abbildung 1-18b), der Morphologie und Permittivität der Phasen.

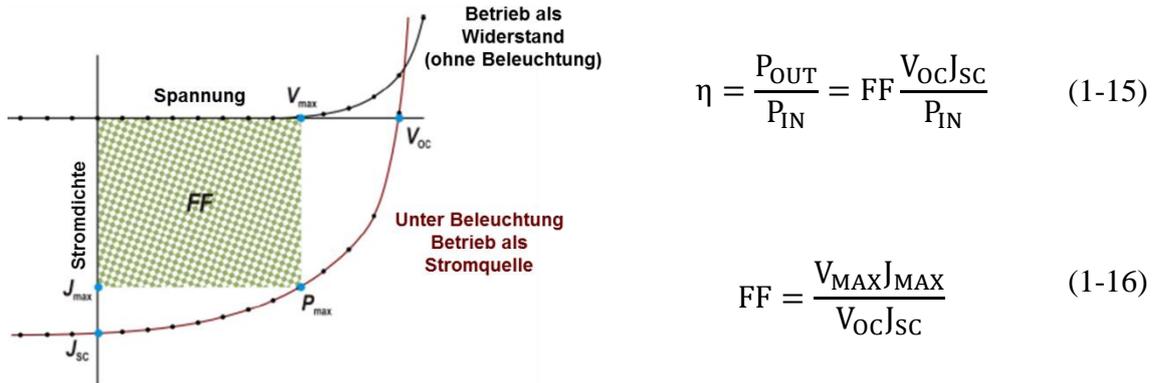


Abbildung 1-19 Ermittlung der Effizienz η einer Solarzelle durch Betrieb des Bauelements als Stromquelle unter Beleuchtung und als Widerstand ohne Beleuchtung; FF: Field Faktor, V_{MAX} : Spannung ab der das Bauelement anfängt Strom zu leiten (ohne Beleuchtung), V_{OC} : Klemmspannung.

1.3.3 Ferroelektrik

In der Ferroelektrik wird mittels elektrischer Felder eine remanente Polung an dipolaren nicht-zentrosymmetrischen Medien erforscht, welche aufgrund der geringen Größe einer Domäne (z. B. Kristallit innerhalb seiner Korngrenzen), in der eine remanente Polarisierung vorherrscht, potentiell als neuartige Speichermedien genutzt werden könnten.¹¹⁰

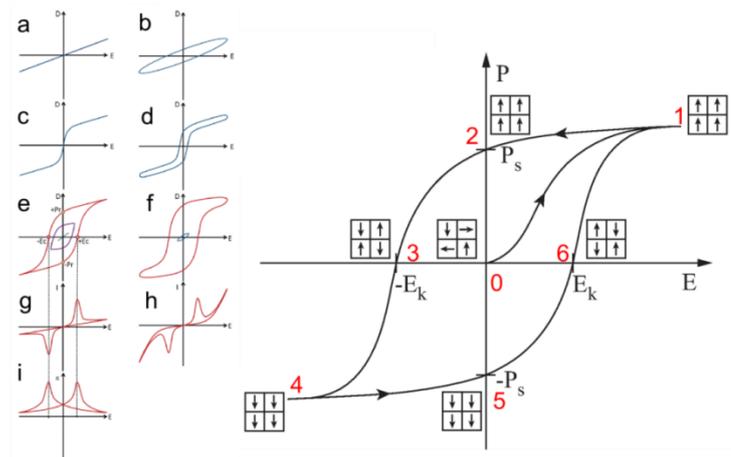


Abbildung 1-20: Rechts: Hysterese-Kurve eines ferroelektrischen Materials.¹¹¹

Das Phänomen der remanenten elektrischen Polarisierung wurde 1920 von Joseph Valasek¹¹² entdeckt und in Anlehnung an die magnetische Polung ferromagnetischer Stoffe Ferroelektrizität genannt. Sie tritt bei Stoffen mit hohen Dipolmomenten auf, die

in nicht-zentrosymmetrischen Strukturen kristallisieren, also eine polare Achse besitzen.¹¹¹ Ein Einkristall oder Kristallit ist innerhalb seiner Korngrenzen damit gepolt. Um eine makroskopische Polung zu erzielen (Punkt 1 der Hysterese-Kurve in Abbildung 1-20/Orientierungspolarisation), muss das Material in seiner festen Form (Pulver, Film oder Kristall) einem starken elektrischen Feld ausgesetzt werden (mit Spannungen im Bereich von mehreren Kilovolt). Nach Ausschalten des elektrischen Feldes verbleibt daraufhin die remanente Polarisation P_S (Punkt 2). Um die Polarisation wieder aufzuheben, bräuchte es daraufhin ein elektrisches Feld der Feldstärke $-E_k$ (Koerzitivfeld, Punkt 3) oder eine hohe Temperatur, die von magnetischen Materialien auch bekannte Curie-Temperatur, bei der die gespeicherte elektrische Energie wieder freigesetzt wird (exothermer Vorgang).

1.3.4 Nichtlineare Optik – Zweite Harmonische / Frequenzverdopplung

Die nichtlineare Optik beschäftigt sich mit den hochfrequenten Arten der Polarisation (optischer Bereich bei ca. 10^{15} Hz) in einem Hoch-Intensitäts-Bereich elektrischer Feldstärken (zum Beispiel Laser-Licht)¹¹³. Die hohe Feldstärke führt zu einer stärkeren Verschiebung der Elektronen, als es bei normaler Illumination der Fall ist, wodurch sich die Elektronendichte und somit der Brechungsindex ändern. Dies führt in der Folge zu einer teilweisen Blauverschiebung des eingestrahlt Lichts (durch sogenannte Feldionisation).

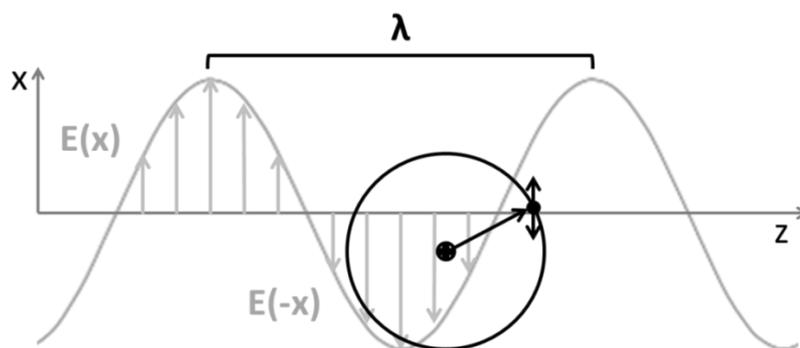


Abbildung 1-21: Beeinflussung der Elektronenposition durch das elektromagnetische Feld in einem Laserstrahl. Die Abbildung ist zur Veranschaulichung bewusst nicht maßstabsgetreu: Das Atom ist hier im Vergleich zur Dimension einer Wellenlänge (im sichtbaren Bereich) wesentlich größer gezeichnet, wodurch die Elektronen in einem Atom überall die gleiche elektrische Feldstärke erfahren ($r_{Atom} \ll \lambda$).

Die durch die Polarisierung (Auslenkung der Elektronen von Ruhelage) im elektrischen Feld hervorgerufene Rückstellkraft $F_{\text{Rück}}$ kann mithilfe der Auslenkung ausgedrückt und in einen linearen und nichtlinearen Teil aufgespalten werden:

$$F_{\text{Rück}} = \underbrace{-D^{(1)} \cdot x}_{\text{Lineare Polaris.}} - \underbrace{D^{(2)} \cdot x^2 - D^{(3)} \cdot x^3 - \dots}_{\text{Nichtlineare Polarisierung}} \quad (1-17)$$

In der nichtlinearen Optik resultieren Terme verschiedener Ordnung in unterschiedlichen Effekten (quadratischer Term: Frequenzverdopplung (zweite Harmonische / second harmonic generation (SHG)), Pockels-Effekt, kubischer Term: Summenfrequenzerzeugung, dritte Harmonische (third harmonic generation), entartete Vier-Wellen-Mischung, Kerr-Effekt) und haben verschiedene zu Grunde liegende Materialanforderungen. Im Folgenden sollen alleine Effekte, die aus der Kombination des quadratischen Terms mit dem nicht-linearen Term hervorgehen, diskutiert werden.

Obwohl im Frequenz-Bereich der Optik die Orientierung oder Schwingung von Dipolen keine Rolle spielt, ist die Nicht-Zentrosymmetrie von Molekülen und Kristallstrukturen Voraussetzung (resultierende (polare) optische Achse), da sonst die Rückstellkraft zentrosymmetrisch wäre ($F_{\text{Rück}}(x) = -F_{\text{Rück}}(-x)$). Die Bewegung des Elektrons ist in diesem Fall eine Überlagerung von drei Schwingungen, die aus einem linearen und einem quadratischen Potential resultieren (auf die Herleitung wird hier verzichtet):

- Eine Oszillation mit der Frequenz der elektromagnetischen Welle ω
- Eine Oszillation mit der Frequenz 0 (optische Gleichrichtung/statische Polarisierung – folgt aus der Nicht-Zentrosymmetrie)
- Eine Oszillation mit der Frequenz 2ω – Die sogenannte zweite Harmonische, die zu einer Frequenzverdopplung führt (folgt aus Bewegungsgleichung für das Elektron)

Die Intensität der zweiten Harmonischen ist verschwindend klein und nimmt nur sehr wenig Energie aus der ursprünglichen Wellenlänge auf. Aus diesem Grund darf es im betrachteten Wellenlängen-Bereich zu keiner Absorption des zu betrachtenden Materials kommen (Resonanzfrequenz-Bedingung). Sie ist zudem abhängig von der Länge des Kristalls, da es bei der sogenannten Kohärenzlänge oder einem Vielfachen davon zu destruktiver Interferenz kommt.

Solange bei den untersuchten Laserwellenlängen keine Absorption des zu untersuchenden Materials stattfindet¹¹⁴, kann man den nichtlinearenoptischen Koeffizient d_{eff} als Gütefaktor für das Ausmaß der SHG, also der nichtlinearen Polarisation, einführen:

$$P_{2\omega}^{(\text{NL})} = 2\varepsilon_0 d_{\text{eff}} E(\omega)^2 \quad (1-18)$$

Dieser ist von der Kristallachse abhängig (man kann für einen Kristall auch mehrere nichtlineareoptische Koeffizienten messen) und kann unter speziellen Symmetrie-Bedingungen durch die nichtlineare Suszeptibilität erster Ordnung ausgedrückt werden:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk} \quad (1-19)$$

In Zukunft könnten Materialien, die die Bedingungen der zweiten Harmonischen (SHG) erfüllen, die Ablösung der Halbleiter-Elektronik durch die Photonik einleiten. Derzeit werden 3 Exabyte (10^{18} Byte) täglich an Daten über das Internet übertragen¹¹⁵. Das bislang beste Medium zur Datenübertragung stellen Glasfasern dar, die die Daten schon heute auf optischem Wege vermitteln. Die Signale müssen aber zur Verarbeitung in elektrische Signale umgewandelt werden, wobei den Transfargeschwindigkeiten in elektrischen Medien eine Grenze gesetzt ist (über die Frequenz elektromagnetischer Strahlung). Mit der zunehmenden Menge an Daten und dem steigenden Bedarf an Datentransfer werden Schaltungen mit Transferraten von über 1 Terabit pro Sekunde (10^{12} Bit/s) in absehbarer Zeit operieren müssen¹¹⁶. Solche Schaltgeschwindigkeiten könnten problemlos durch rein optische Schalter (all optical switching, AOS) in Form von Mach-Zehnder-Interferometern ohne die intermediäre Umwandlung von optischen in elektrische Signale ermöglicht werden^{85,117}. Diese bestehen aus zwei transparenten nicht-zentrosymmetrischen Kristallen (oder gepolten Polymer-Matrizen), in denen ein optischer Schaltkreis durch einen zweiten moduliert wird. Aufgrund der ausführlich erläuterten Anforderungen, insbesondere im Zusammenhang mit der Ausrichtung von Dipolen, stellt die Erforschung geeigneter Materialien eine Herausforderung für die Synthese-Chemie und die Prozessierung von Matrizen (Polungsstabilität) dar.

2. Motivation/Zielsetzung

Die Material-Chemie als Teilbereich der organischen Chemie stand seit der Jahrtausendwende ganz im Zeichen der organischen Elektronik. Chemiker und Physiker waren durch die Aussicht, die im Alltag allgegenwärtige Elektronik mit den aus der Polymertechnologie bekannten Verarbeitungsmethoden zu kombinieren, seit jeher inspiriert. So soll die Prozessierung leitfähiger organischer Polymere mittels Drucktechnologien die Produktion kostengünstiger, flexibler, extrem dünner und leichter elektronischer Bauteile (Transistoren, Solarzellen, Leuchtdioden, etc.) ermöglichen.¹¹⁸ Aufgrund der kurzen Zeitskalen, die beim Druckprozess zur Selbstorganisation¹¹⁹ zur Verfügung stehen, wäre es vorteilhaft, Dipolmomente in die Polymerketten einzuführen, die die Kristallisation beschleunigen bzw. die supramolekulare Anordnung der Polymerketten unterstützen. Zudem führen Dipolmomente zu erhöhten Permittivitäten, die Ladungsträger stabilisieren, vor allem aber die Ladungstrennung in Solarzellen begünstigen.¹²⁰ Weitere Herausforderungen in der derzeitigen Forschung von organischen Halbleitern bestehen in der Steigerung der derzeit niedrigen Ladungsträger-Mobilitäten, insbesondere bei n-Halbleitern, und die Verbesserung der Oxidationsstabilität organischer Materialien. Es ist bekannt, dass dieses Problem durch die Herabsenkung von Grenzorbitalen¹²¹ über die Verwendung stärkerer Akzeptoren gelöst werden kann.¹²² Eine sorgfältige Wahl von Substituenten in Kombination mit passenden aromatischen Grundkörpern ist in der Lage, Dipolmomente mit hohen Elektronenaffinitäten, also Akzeptor-Stärken zu kombinieren. Daraus sollen Materialien mit hoher Oxidationsstabilität resultieren, die Elektronen-Transport erlauben und hohe Klemmspannungen BHJ-Solarzellen gewährleisten.

Aus der Palette der bisher bekannten Akzeptoren wurde Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**BT**) als Grundgerüst für eine chemische Modifizierung hinsichtlich der Justierung seines Dipolmoments erwählt. Neben Diketopyrrolopyrrol (**DPP**) stellt **BT** den am

häufigsten verwendeten Akzeptor in Donor-Akzeptor-Materialien dar.¹²³ Die **BT**-Struktur verfügt gegenüber **DPP** über einige strukturchemische Vorteile:

- Die bereits niedrig-liegende LUMO-Energie von **BT** lässt sich durch eine Funktionalisierung in 5,6-Position weiter herabsenken (siehe Abbildung 2-1).
- Aufgrund seiner C_2 -Symmetrie lassen sich durch eben diese Funktionalisierung Dipolmomente orthogonal zur Polymerachse etablieren.
- Durch seinen Sechsering lassen sich konformationspersistente Strukturen mit Bindungswinkeln von 180° realisieren.

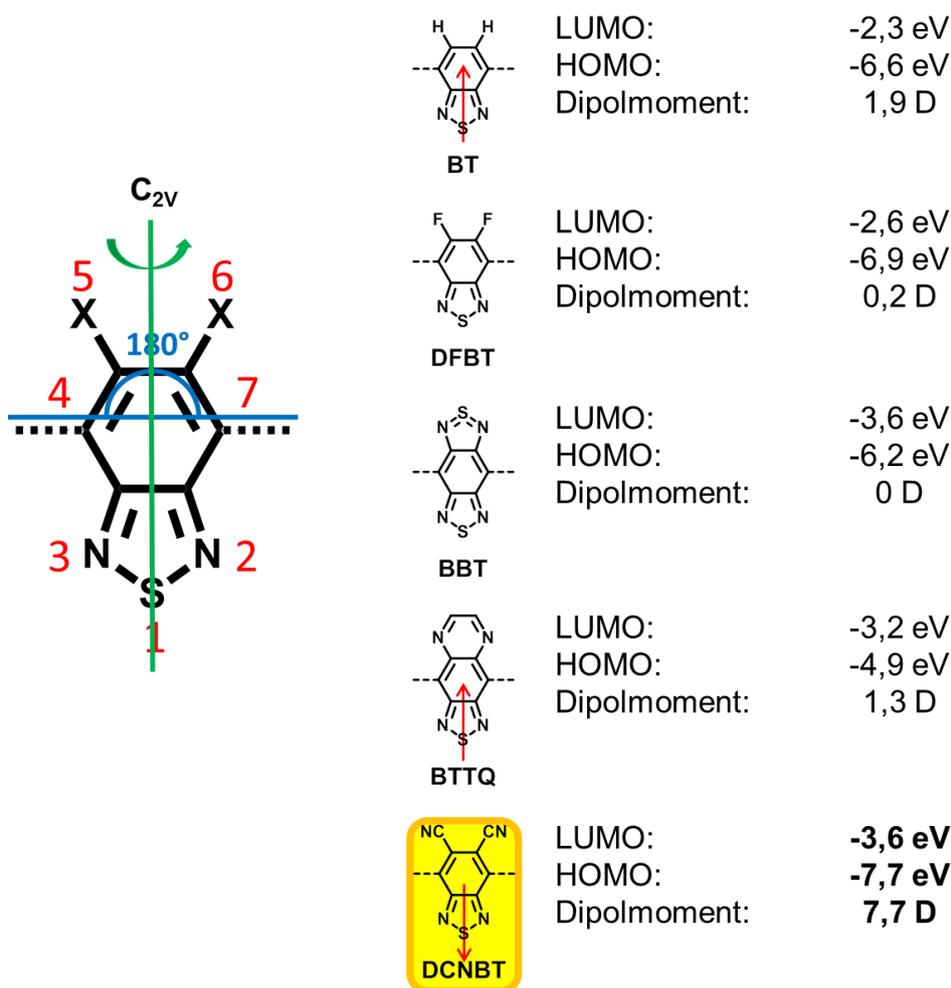


Abbildung 2-1: Der Benzothiadiazol-Grundkörper und die Auswirkung der Substituenten in 5,6-Position auf die Grenzorbitalenergien und das Dipolmoment.

Abbildung 2-1 zeigt die Vorteile des in Position 5 und 6 cyaniierten Benzothiadiazols. Durch die Einführung von stark elektronenziehenden Nitril-Funktionalitäten lässt sich das LUMO im Vergleich zum Benzothiadiazol um 1,3 eV senken, wobei ein Dipolmoment von 7,7 Debye entsteht. Ziel dieser Arbeit ist es daher, Dicyano-

benzothiadiazol zu funktionalisieren und dadurch in Donor-Akzeptor-Strukturen einzubauen, diese auf ihre optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen und in elektronischen Bauteilen zu testen.

Der stark elektronenziehende Einfluss der Nitril-Gruppen in 5,6-Dicyanobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**DCNBT**) sorgt für ein hohes Dipolmoment und eine Richtungsumkehr des Dipol-Vektors im Vergleich zum **BT**. Die Konsequenz dieses Dipolmoments ist eine ausgeprägte Fähigkeit, auf elektrische Felder zu reagieren. Daher soll mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht werden, ob sich Systeme, die auf diesem Akzeptor beruhen, in elektrischen Feldern polen lassen.

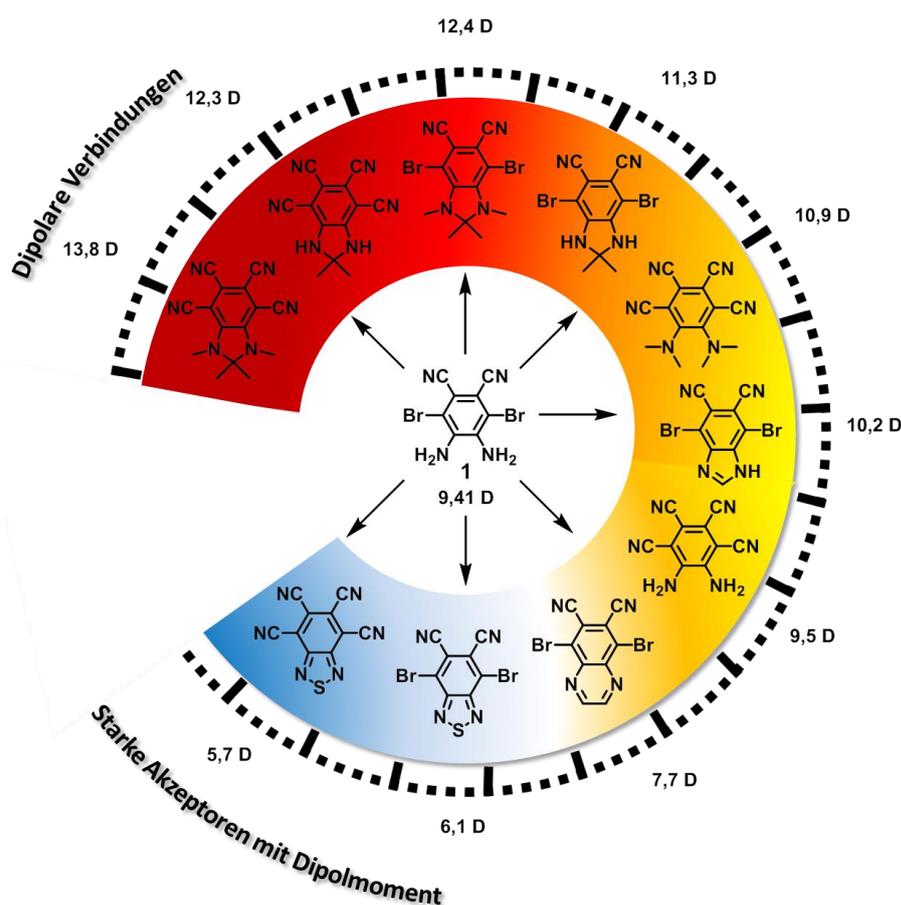


Abbildung 2-2: Justierung der elektronischen Eigenschaften durch chemische Modifikation des 4,5-diamino-3,6-dibromphthalonitrils (**1**) hin zu starken Akzeptoren mit hohen Dipolmomenten oder Verbindungen mit ultrastarken Dipolmomenten (berechnet mittels DFT/B3LYP, 6-31g**).

Das hohe Dipolmoment des Präkursors 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (**1**, Abbildung 2-2) ermutigt dazu, durch chemische Modifikationen weitere Steigerungen des Dipolmoments zu untersuchen und Verfeinerungen des Systems hinsichtlich

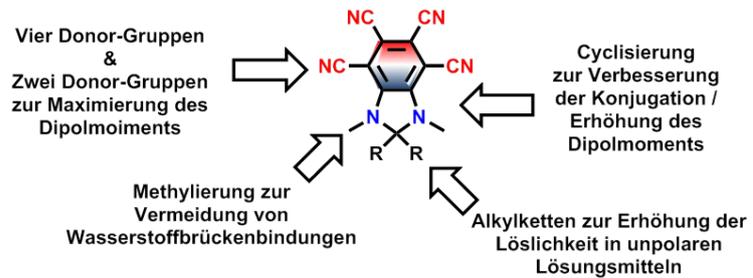
Löslichkeit anzustreben. Da Aniline zu Wasserstoffbrückenbindungen neigen und von einer Akzeptor-Substitution am Aromaten eine Stärkung dieser Neigung zu erwarten ist, soll durch Methylierung der Amino-Gruppen die Unterdrückung dieser Interaktion erreicht werden. Im Vergleich zu literaturbekannten Cyanin-Systemen^{124,52} bietet dabei die Beschränkung auf Benzol als konjugiertes π -System in Kombination mit Cyano- und Amino-Gruppen als Donor- und Akzeptor-Funktionalitäten den Vorteil zwitterionische Grenzstrukturen zu verhindern und intramolekulare Dipol-Richtungsänderungen (etwa durch *cis-trans*-Isomerie in D-A-Stilbenen) auszuschließen. Damit wird ein molekularer Baustein verfügbar, der sich zuverlässig als Dipol für verschiedene Zwecke verwenden bzw. einbauen lässt, ohne zu aggregieren. Durch dielektrische Spektroskopie sollen Stärken von Dipolmomenten und die Polung im elektrischen Feld aufgeklärt werden. Dabei sind insbesondere nicht-zentrosymmetrisch kristallisierende Moleküle von großem Interesse, da ihre Elementarzellen eine polare Achse besitzen und sie dadurch als Materialien für die nichtlineare Optik, Ferroelektrik oder als dotierende Monolagen an Elektrodenoberflächen in Frage kommen.

Die beschriebenen Vorteile eines ausgeklügelten aromatischen molekularen Dipols ermöglichen den Entwurf eines Polymers, dessen einzelne Untereinheiten unbeeinflusst von Konformation und Lösungsmittel-Molekülen als reine Dipole miteinander wechselwirken. Ein solches Polymer stellt ein Modellsystem dar, anhand dessen man mittels dielektrischer Spektroskopie die intramolekulare Wechselwirkung untersuchen kann.

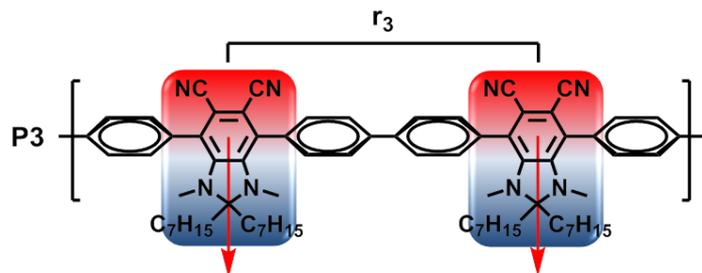
Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 3 sollen die molekularen Dipole bezüglich ihrer Synthese, ihrer Eigenschaften und ihrer Anwendung untersucht werden. Die dielektrische Spektroskopie soll die Größe der Dipolmomente bestätigen, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie die optischen Eigenschaften dieser push-pull-Systeme klären. Kapitel 4 thematisiert die Einführung der molekularen Dipole in eine Polymerkette durch Aryl-Aryl-Kupplungen, ihre Sterik und ihre Analyse mittels MALDI-ToF-Spektrometrie. Mittels dielektrischer Spektroskopie im Einklang mit röntgenstrukturanalytischen Methoden sollen die dipolaren Wechselwirkungen bzw. die Dynamik dieser Polymere aufgeklärt werden. In Kapitel 5 wird ausgehend von **1** die Synthese neuer Akzeptor-Bausteine und daraus folgend die oben angesprochenen Donor-Akzeptor-Verbindungen behandelt. Von der Kupplung mit Donoren wird eine Verringerung der Energielücke erwartet, die zu elektronischen Bauelementen führen soll.

Das hohe Dipolmoment soll gleichzeitig hohe Permittivitäten erlauben. Kapitel 6 widmet sich dem percyanierten Benzothiadiazol und den aus seinen elektronischen Eigenschaften resultierenden möglichen Anwendungen. Seine hohe Anzahl an Akzeptor-Substituenten prophezeit energetisch stark herabgesenkte Grenzzorbitale, die einen Einsatz als Dotand in Halbleitern eröffnen.

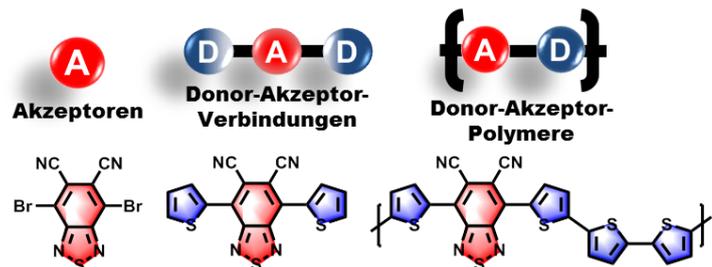
Kapitel 3 Molekulare Dipole



Kapitel 4 Dipolare Polymere



Kapitel 5 Donor- Akzeptor- Verbindungen



Kapitel 6 Starke Akzeptoren

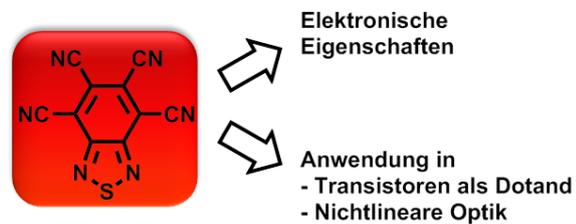


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Themen der einzelnen Kapitel.

3. Molekulare Dipole

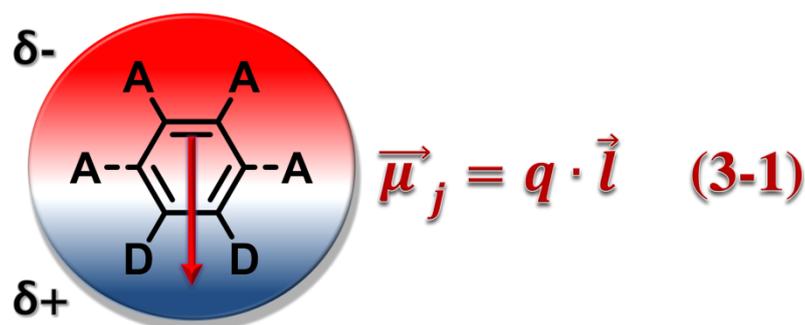


Abbildung 3-1: Repräsentative Darstellung, der im vorliegenden Kapitel untersuchten Benzole – gewähltes Substitutionsmuster zur Optimierung des Dipolmoments. Die Höhe des Dipolmoments μ ist von der Stärke der (Partial-)ladungen q und deren Abstand l zueinander abhängig.

Bedingt durch die Tendenz zwitterionische Strukturen auszubilden, sind den literaturbekannten Strategien molekulare Dipole zu entwerfen, Grenzen gesetzt. Seth Marder und Jean-Luc Brédas haben dies in mehreren Arbeiten an Cyaninen, Stilbenen und Merocyaninen demonstriert.⁵² Tolbert und Zhao haben an denselben Cyanin-Systemen anhand von Solitonen ein Limit für die Länge der Konjugation in erforscht¹²⁵ und konnten eine Grenze der Resonanz eines freien Elektronenpaares im ungesättigten Polymethin-System feststellen. In ähnlicher Weise ist der Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor eine Grenze in der Ausdehnung des sie verbindenden π -Systems in Cyaninen zu setzen¹²⁶. Stilbene und in größerem Ausmaß Diazobenzole haben zudem den Nachteil, dass sie unter Beleuchtung mit ultraviolettem Licht zu *cis-trans*-Isomerisierungen neigen¹²⁷, was dramatische Konsequenzen für die Höhe und Richtung des Dipolmoments zur Folge haben kann. Aufgrund der eingeschränkten Verwendbarkeit der Cyanine und Stilbene, wurde in der vorliegenden Arbeit ein anderer Ansatz verfolgt (siehe Abbildung 3-2).

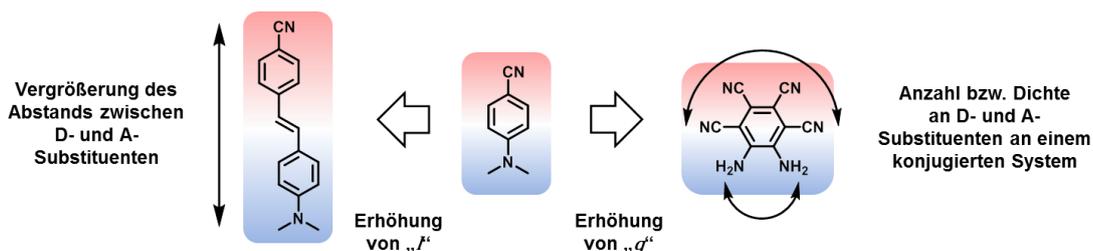
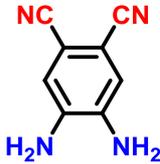
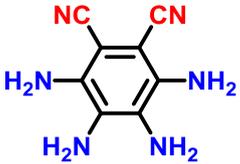
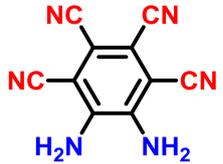
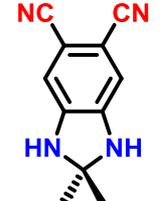
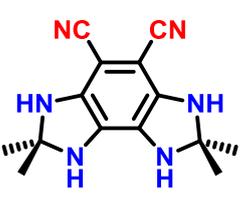
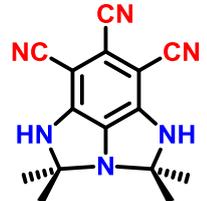
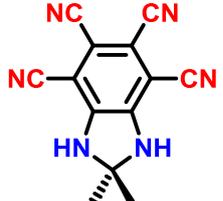
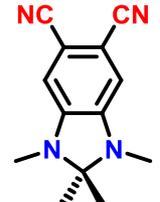
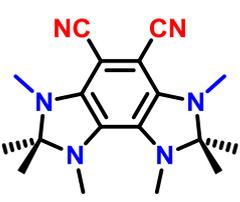
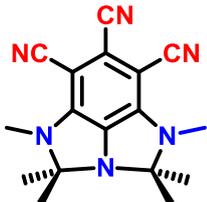
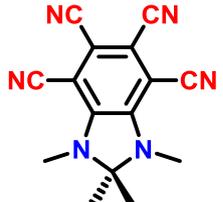


Abbildung 3-2: Strategien zur Erhöhung des Dipolmoments. Links: Erweiterung des konjugierten Systems und damit die Vergrößerung des Abstands l zwischen Donor- und Akzeptor-Substituenten. Rechts: Erhöhung der Anzahl an Substituenten am konjugierten System.

Am Bezugssystem Benzol wird durch die Erhöhung der Substituenten-Dichte die Partialladung an den entgegengesetzten Enden und in der Folge das Dipolmoment erhöht. Benzol bietet dabei den Vorteil, der Bildung zwitterionischer Strukturen durch seine Resonanzstabilisierungsenergie entgegen zu wirken. Die Vorteile der hierfür genutzten Kombination aus Cyano- und Aminogruppen wurden bereits in der Einleitung erörtert. Ferner ergeben sich bei einer sechsfachen Substitution am Aromaten mehrere Möglichkeiten die Donor und die Akzeptor-Seiten aufzubauen. Ob zwei Donor- und vier Akzeptor-, drei Donor- und drei Akzeptor- oder vier Donor- und zwei Akzeptor-Substituenten am Benzol hängen, kann die Stärke des Dipolmoments leicht beeinflussen und wurde neben synthetischem Aufwand in die Erarbeitung von Zielstrukturen als Kriterium (in Form von vorangehenden DFT-Rechnungen, Tabelle 3-1) zu Rate gezogen. Neben dieser D-A-Zusammensetzung lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den polaren Enden durch eine abgestimmte Wahl an Alkylsubstituenten am Amin optimieren. Dabei muss zwischen zwei Einflussfaktoren unterschieden werden:

- Zunahme des induktiven Effektes (Donor-Stärke) auf den Benzolring durch Alkylierung ($-\text{NH}_2 < -\text{NRH} < -\text{NR}_2$)
- Durch Ringschluss zum Dihydrobenzimidazol werden die freien Elektronenpaare an den Stickstoff-Atomen in eine Konformation gezwungen, die die beste Wechselwirkung mit dem Elektronensystem des Benzolrings ermöglicht.

Tabelle 3-1: Vorauswahl von möglichen Donor-Akzeptor-Substitutionsmustern am Benzolring durch Berechnungen mittels DFT (B3LYP, 6-31g**)

	D_2A_2	D_4A_2	D_3A_3	D_2A_4
Freie Amine				
	$\mu = 9,74 \text{ D}$	$\mu = 8,70 \text{ D}$	$\mu = 10,71 \text{ D}$	$\mu = 9,45 \text{ D}$
Dihydrobenzimidazol verbrückt				
	$\mu = 11,40 \text{ D}$	$\mu = 10,32 \text{ D}$	$\mu = 13,53 \text{ D}$	$\mu = 12,29 \text{ D}$
Dihydrobenzimidazol verbrückt & methyl- iert				
	$\mu = 12,04 \text{ D}$	$\mu = 11,73 \text{ D}$	$\mu = 14,08 \text{ D}$	$\mu = 13,84 \text{ D}$

3.1 Synthese und Charakterisierung

Die errechneten Dipolmomente der möglichen D-A-Strukturen (Tabelle 3-1) zeigen die größten Dipolmomente bei den D₃A₃- und den D₂A₄-substituierten Benzolen, wobei letztere als Gegenstand der vorliegenden systematischen Untersuchung erwähnt wurden. Neben den in Tabelle 3-1 gezeigten Strukturen wurden die Synthesen eines unverbrückten methylierten Derivats (**10**) und eines Fluoren-substituierten Derivats (**7**) ins Auge gefasst.

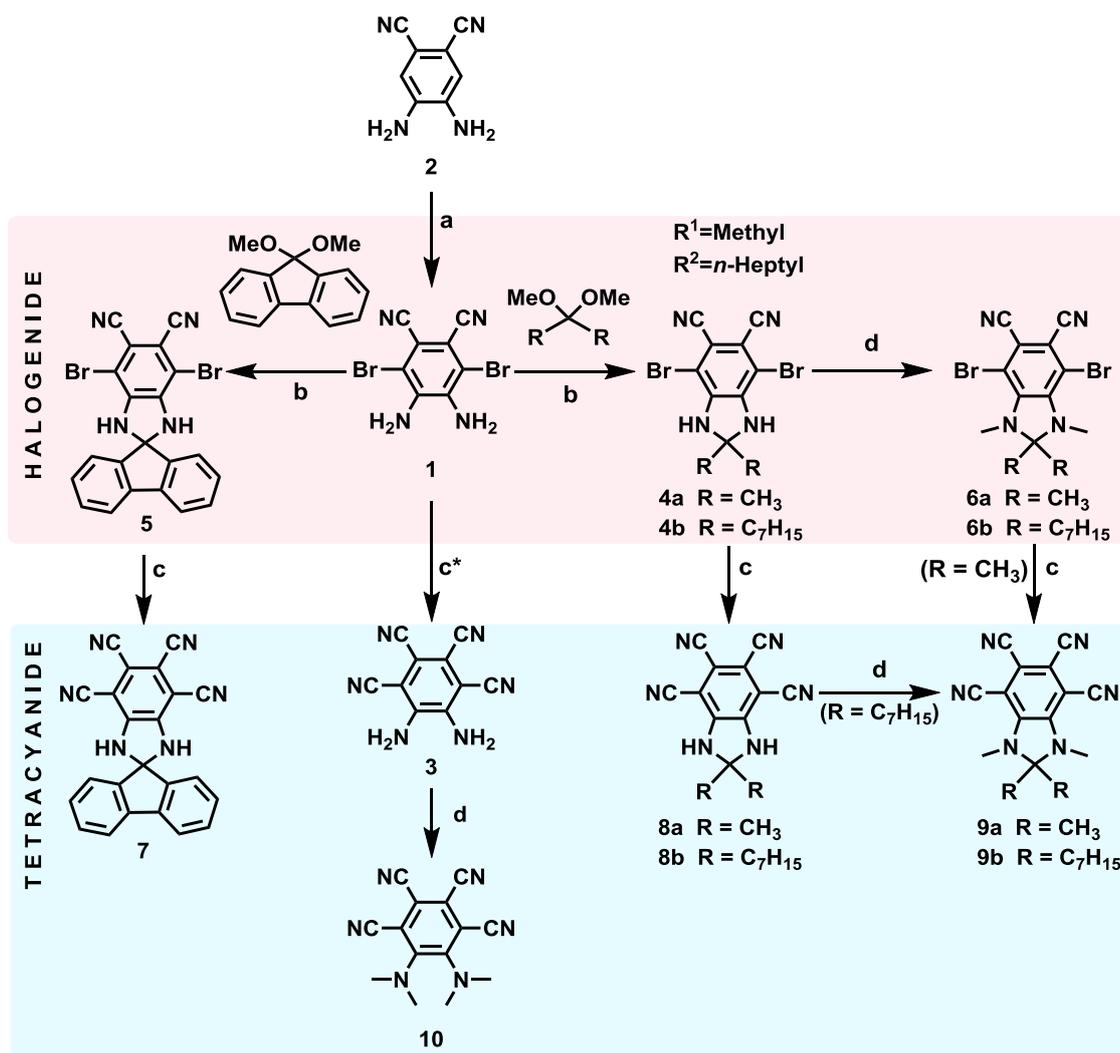


Abbildung 3-3: Synthese von Benzolen mit ultrahohen Dipolmomenten. *a*: KBr, HBr, *t*-BuOOH, MeOH 0°C-R.T. (Ausbeute: 59 %); *b*: *p*-TosH, THF (Ausbeuten: 89 % (**4a**), 93 % (**4b**), 69 % (**5**)); *c*: Zn(CN)₂, Pd₂(dba)₃, dppf, PMHS, DMac, 100°C, (Ausbeuten: 74 % (**3**), 52 % (**3*** DMSO statt DMac), 10 % (**7**), 41 % (**8a**), 91 % (**8b**), 21 % (**9a**)); *d*: MeI, Aceton, K₂CO₃ (Ausbeuten: 75 % (**6a**), 75 % (**6b**), 82 % (**9b**), 86 % (**10**)). Abgesehen von **9a** wurden alle Verbindungen durch Einkristallstruktur-Analysen bewiesen.

Da 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (**1**) noch nicht literaturbekannt war, war davon auszugehen, dass übliche Strategien zur Halogenierung, die von *o*-Phenylendiaminen bekannt sind¹²⁸, nicht zum Erfolg führen. Das üblicherweise verwendete elementare Brom ist für die elektrophile aromatische Substitution am Aromaten nicht ausreichend elektrophil und führt stattdessen oxidativ zu Dimerisierungen (siehe **1-b**, Abbildung 3-4), die von Anilinen bekannt sind (zum Beispiel bei der Herstellung von Anilinschwarz (C. I. 50440, C. I. Pigment Black 1)).¹²⁹ Es war nötig, das Halogen in einer stärker elektrophilen Form als Reagenz zu verwenden. Bei einer oxidativen Bromierung wird *in situ* hypobromige Säure aus Bromwasserstoffsäure und einem Peroxid gebildet¹³⁰, welches in der Lage ist, elektronenarme Aromaten anzugreifen, sofern keine Benzylgruppen zugegen sind, da sie bevorzugt bromiert werden.¹³¹ Tabelle 3-2 fasst die untersuchten Reaktionsbedingungen zusammen. Die anfänglich verwendete Oxidation mittels Wasserstoffperoxid neigte zu Nebenreaktionen (Nebenprodukte siehe Abbildung 3-4) und lieferte das Produkt nur in geringen Ausbeuten. Die Dimerisierungs-Produkte (**1-b** bis **1-d**) konnten anhand der Signale und Isotopenmuster in der FD-Massenspektrometrie identifiziert werden und waren an einer intensiv-roten Farbe in der Reaktionslösung erkennbar. Bedekar *et al.* haben Aniline, abgesehen von Wasserstoffperoxid, mit *t*-Butylhydroperoxid bromiert¹³². Im vorliegenden Fall konnte **1** dadurch in höheren Ausbeuten dargestellt werden (siehe Tabelle 3-2). Des Weiteren wurde die Aufreinigung von einer zweifachen Säulenchromatographie zu einer zweifachen Soxhlet-Extraktion vereinfacht. Eine HPLC-Analyse nach der Soxhlet-Aufreinigung zeigte nur geringe Mengen des Monobrom-Nebenprodukts, die im ¹H-NMR nicht sichtbar waren. Weitere Synthese-Optimierungen im Hinblick auf die Ausbeute durch Variation der Reaktionsbedingungen schlugen fehl (siehe Tabelle 3-2). Darunter wurden die Verwendung eines besser löslichen Bromids und eines Mo^{VI}-Katalysators¹³³ bei mildereren Säuren versucht.

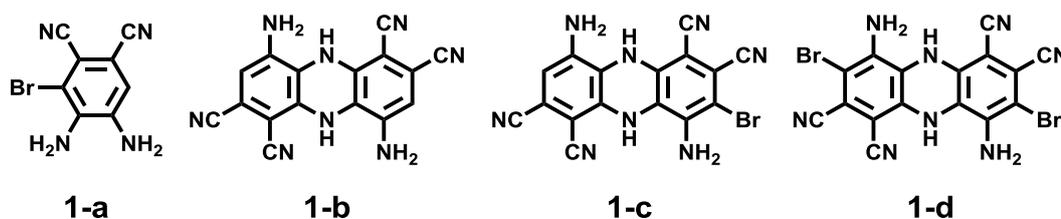


Abbildung 3-4: Nebenprodukte der Bromierung – Oxidative aromatische Substitution.

In der auf die Bromierung folgenden Ringschluss-Reaktion war die Nucleophilie der Aminogruppen in **1** aufgrund der vier elektronenziehenden Substituenten am Aromaten zu niedrig, um die Cyclisierung zum Dihydrobenzimidazol **4a/b** unter den literaturbekannten Bedingungen mit Ketonen¹³⁴ einzugehen (Abbildung 3-8). Daher musste ein neuer Weg erdacht werden, der leichter zu abstrahierende Abgangsgruppen beinhaltet und die Bildung von **4a/b** unter milderen Bedingungen ermöglicht. Die Verwendung von Ketalen erwies sich als die beste Option, da Ketone leicht in sie überführt werden können und zwei Methoxy-Gruppen am Kohlenstoffatom in gleicher Weise elektronenziehend wirken, jedoch leichter abspaltbar sind als ein doppelt gebundener Sauerstoff (näheres siehe Kapitel 3.1.1). Mit der Darstellung von **5** wurde die Übertragbarkeit dieser Kondensation auf eine andere Klasse von Ketonen bzw. Ketalen überprüft.

Tabelle 3-2: Variation der Reaktionsbedingungen bei der Synthese von 4,5-diamino-3,6-dibromophthalonitrile (**1**).

Oxidationsmittel	Säure	Bromierungsmittel	Katalysator	Ausbeute
H ₂ O ₂	HBr	HBr	-	5-25%
t-BuOOH	HBr	HBr/KBr	-	40-65%
H ₂ O ₂	AcOH	KBr	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	-
t-BuOOH	HBr	N(Bu) ₄ Br	-	-

Die Überführung der in Abbildung 3-3 dargestellten Halogenide in die Cyanide erforderte mehrere Anläufe mit verschiedenen Cyanierungs-Methoden^{135,128b}, ehe zielführende Reaktionsbedingungen gefunden wurden. Das Palladium-katalysierte Synthese-Protokoll von Maligres *et al.* mit Zink(II)cyanid als Nitril-Quelle erwies sich als die einzige erfolgreiche Route mit moderaten bis guten Ausbeuten zwischen 10 % und 91 %. Auffälligerweise wurden abhängig von der Struktur des Edukts stark voneinander abweichende Ausbeuten beobachtet. Insbesondere zwischen dem freien und dem methylierten Dihydrobenzimidazol konnte ein großer Unterschied festgestellt werden (**4b** zu **8b** in 91 %iger Ausbeute; **6a** zu **9a** in 10 %iger Ausbeute). Dies lässt sich durch die Betrachtung der Kristallstrukturen der methylierten Derivate **6a** und **6b** erklären (siehe Abbildung 3-5). Die sterische Hinderung zwischen Brom-Substituenten, Cyano- und Methylgruppen, die an der ‚Biegung‘ der Brom-Kohlenstoff-Bindungen in der ORTEP-

und direkt in der Spacefill-Illustration sichtbar ist, könnte die oxidative Addition an den Palladium-Komplex während des Katalyse-Zyklus behindern und somit die Ineffizienz der Umsetzung begründen.

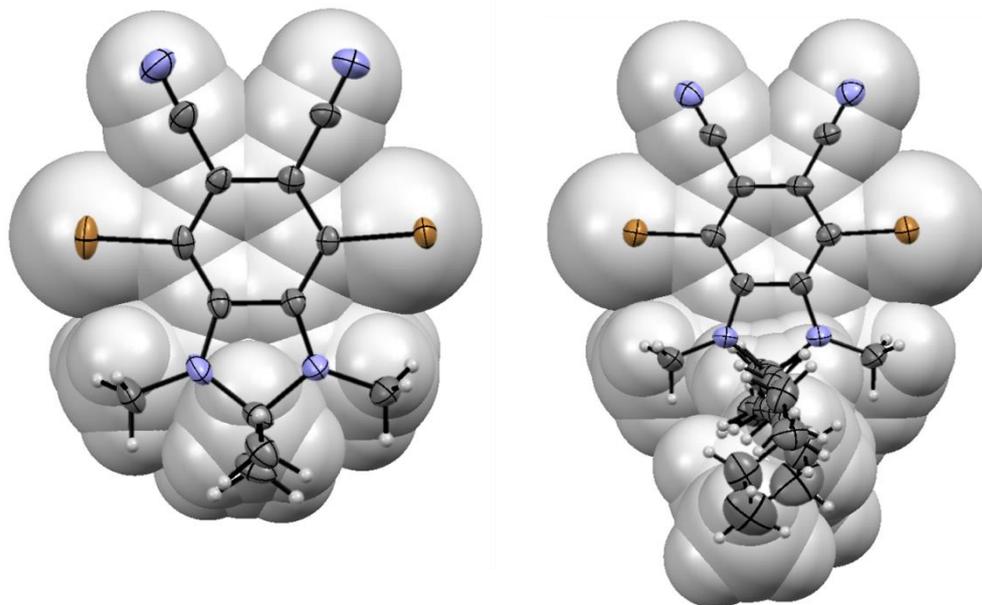


Abbildung 3-5: Kristallstrukturen von **6a** und **6b** in ORTEP- und Spacefill-Illustration. Verdeutlichung des sterischen Anspruchs der Brom-Atome gegenüber den Methylgruppen.

Allen nicht-methylierten Aminen und Dihydrobenzimidazolen war die Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoff- (von Lösungsmitteln) oder Stickstoffatomen (von Cyanogruppen) gemein, wie man beispielhaft an den Kristallstrukturen in Abbildung 3-6 erkennen kann. Verantwortlich ist die vierfache Substitution mit Akzeptor-Substituenten, deren induktiver Effekt an den Aminogruppen eine starke Polarisierung der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt. Im Fall vom Tetracyano-*o*-Phenylendiamin **3** ist die Wasserstoffbrückenbindung für die Bildung eines Komplexes mit Dimethylacetamid (DMAc) verantwortlich, der sich einzig durch Sublimation trennen oder durch den Ersatz des Lösungsmittels (DMSO statt DMAc) vermeiden lässt. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie oder Umkomplexierung mit Essigsäure waren erfolglos, was an der stöchiometrischen Gegenwart von DMAc im ^1H -Kernresonanzspektrum sichtbar war. Die Polarisierung der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung im Amin ist auf der anderen Seite für die hohen Ausbeuten bei der Methylierungs-Reaktion (**6a/b**, **8a/b**, **9b**) verantwortlich, bei der die Aminogruppen mit Kaliumcarbonat primär deprotoniert werden müssen, ehe sie mit Methyljodid in einer nukleophilen Substitution reagieren.

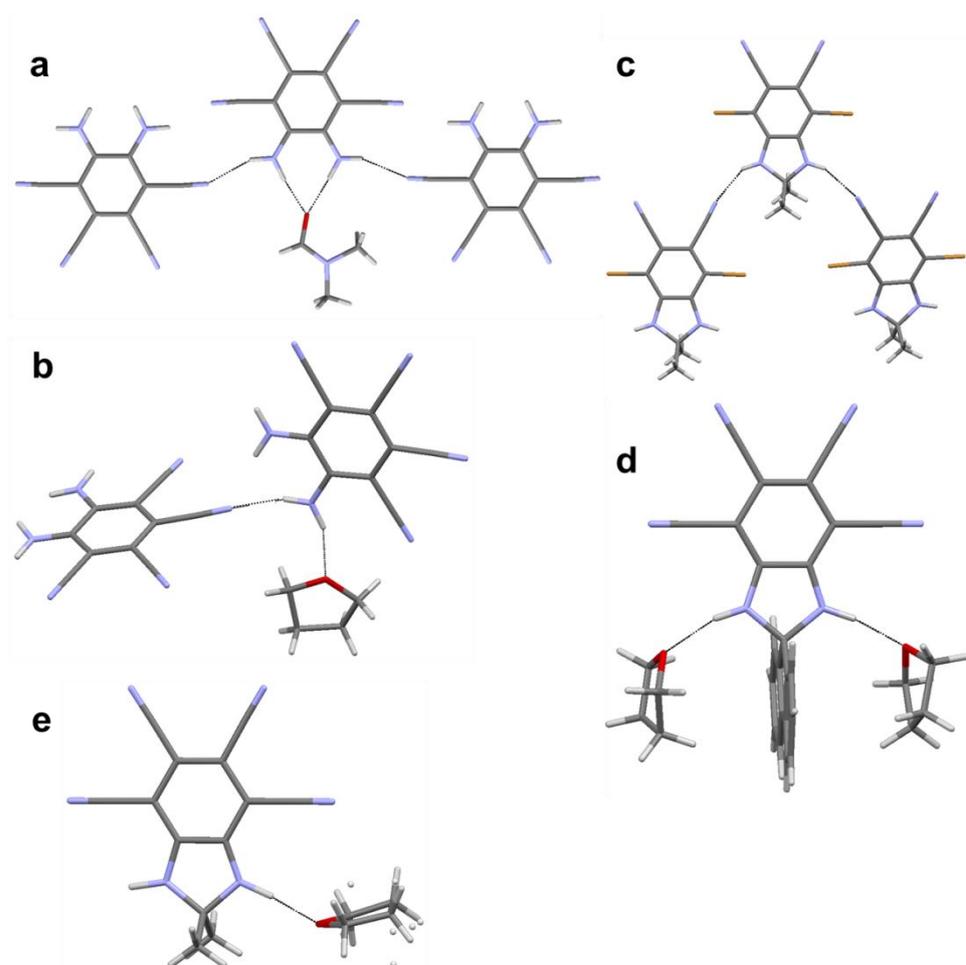


Abbildung 3-6: Illustration von Wasserstoffbrückenbindungen der freien Amine an verschiedenen Akzeptor-substituierten Diaminen anhand gemessener Kristallstrukturen. a: **3** als Komplex mit DMAc; b: Kristallstruktur von **3** nach Synthese aus DMSO; c: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amino-Protonen und Cyano-Gruppen benachbarter Moleküle in **4a**; d, e: Wasserstoffbrückenbindung von **8a** und **7** mit im Kristall einem bzw. zwei eingelagerten THF-Molekülen.

Die Methylierung erbrachte die erwünschte Unterdrückung von Wasserstoffbrückenbindungen, wie man an Abbildung 3-7 sehen kann. Beide Verbindungen kristallisieren in zentrosymmetrischen Strukturen, in denen sich die Dipolmomente ausgleichen. Die Elementarzellen der bromierten Zwischenstufen **6a** und **6b** zeigen ebenfalls eine Abwesenheit von Lösungsmittel-Molekülen, wobei **6b** die Besonderheit einer fehlenden Zentrosymmetrie erkennen lässt (siehe auch: Kapitel 3.4 und Kristallstrukturen im Experimentalteil).

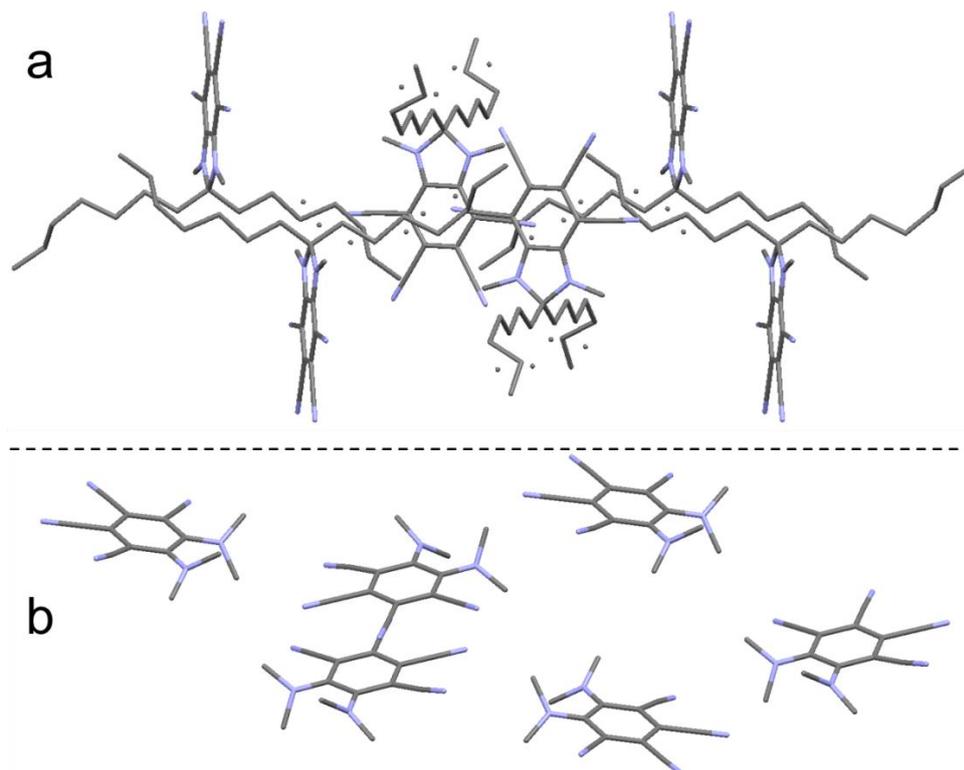


Abbildung 3-7: Die Kristallstrukturen der methylierten Tetracyano-benzole **9b** (a) und **4** (b) zeigen die Abwesenheit von Lösungsmittel-Molekülen in der Packung auf. Beide Verbindungen kristallisieren in zentrosymmetrischen Kristallstrukturen; **4**: $P21/n$ und **9b**: $P2/c$. Die Elementarzelle von **9b** weist zwei geometrisch leicht voneinander verschiedene Spezies auf, in denen die Alkylketten verdreht sind. Weiterhin sind Artefakte von Fehlstellen der Kohlenstoffatome sichtbar.

3.1.1 Die Überlegenheit der Methanol-Kondensation

Die Darstellung von Imidazolen aus Diaminen mithilfe von Orthoestern¹³⁶ ist eine etablierte Methode, die bei der Synthese von Purin-Basen Anwendung findet. Das Benzimidazol **13** (Abbildung 3-8) konnte entsprechend in 78 %iger Ausbeute erhalten werden. Eine Übertragung des Prinzips, Carbonyle in Form ihrer Ketalen zu verwenden, war daher naheliegend. Wie oben beschrieben, gelang die Synthese des Dihydrobenzimidazols **4a** aus dem *o*-Phenylendiamin **1** mit Dimethoxypropan bereits bei Raumtemperatur und war nach ca. vier Stunden vollständig und in hohen Ausbeuten realisierbar. Mit anderen Ketalen, die aus dem entsprechenden Keton durch Orthoameisensäuretrimethylester, Methanol und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure hergestellt wurden, war die Cyclisierung ebenfalls erfolgreich (**4b** und **5**). Dabei mussten die Reaktionslösungen der Ketalisierungen mit einem Überschuss Triethylamin basisch gemacht

werden, da die Ketale sich sonst während der Aufarbeitung durch die noch präsente Sulfonsäure zersetzen. Die Ketale wurden aufgrund ihrer Instabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit und Lewis-Säuren ohne Aufreinigung direkt umgesetzt.

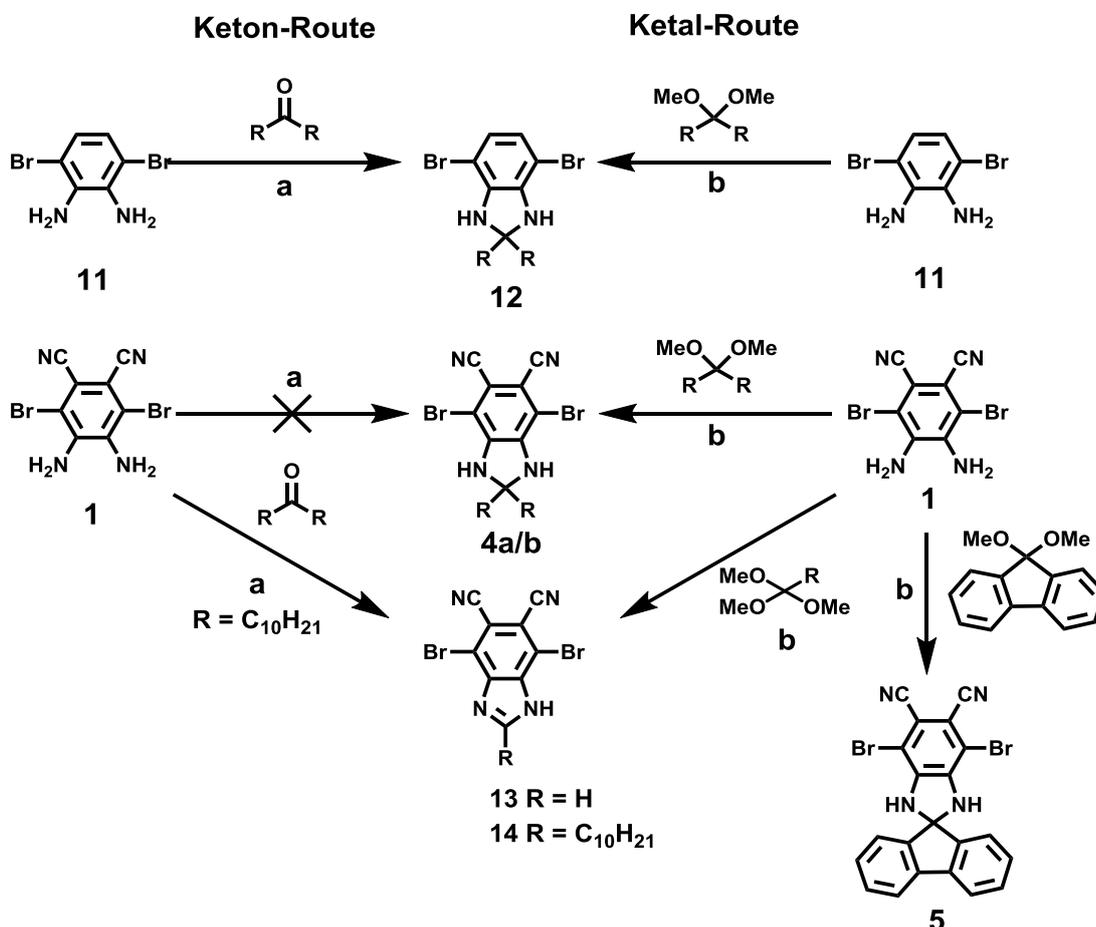


Abbildung 3-8: Kondensationsreaktionen mit Diaminen. Keton-Route: a: AcOH, 120 °C, (Ausbeuten: **12**:- (Zers.), **14**: 30 %) Ketal-Route: b: p-Toluolsulfonsäure, THF, Raumtemperatur, (Ausbeuten: **4a/b**: 89-93 %, **5**: 69 %, **12**:- (teilweise Zers. während der Aufarbeitung))

Während die Ketal-Route sich als einzige Möglichkeit zur Präparation des Dihydrobenzimidazols **4** ergeben hat, lässt sich das nicht-cyanierete Derivat **12** aus dem Diamin **11** mit einem Keton in siedender Essigsäure nach 24 Stunden herstellen¹³⁷ (siehe Abbildung 3-8). Das entstehende Dihydrobenzimidazol **12** ist jedoch empfindlich gegenüber Lewis-Säuren und zersetzt sich bereits bei der säulenchromatographischen Reinigung auf Kieselgel. Unter denselben Reaktionsbedingungen setzt sich **1** nur sehr langsam unter Eliminierung einer Alkylkette zum korrespondierenden Benzimidazol **14** um (Ausbeute: 30 % nach 4 Tagen). Die Übertragung der Ketal-Route auf **12** konnte

zwar nicht quantifiziert werden, war laut dünn-schichtchromatographischer Kontrolle die schnellere und Nebenprodukt-ärmere Variante. Dieser Vergleich zeigt, dass die Ketal-Methode als die schnellere und mildere Alternative zu sehen ist. Die Erweiterung dieser Reaktion auf andere Kondensations-Reaktionen von Aminen mit Ketonen (zum Beispiel mit *o*-Benzochinonen), etwa bei der Synthese von Heteroacenen¹³⁸, wäre daher erstrebenswert (siehe auch Kapitel 6). Ein erster Schritt bezüglich des Transfers der Kondensation auf ein cyclisches Keton gelang mit der Darstellung von **5**, was anhand einer Kristallstruktur des Produkts bewiesen werden konnte (siehe Abbildung 3-9).

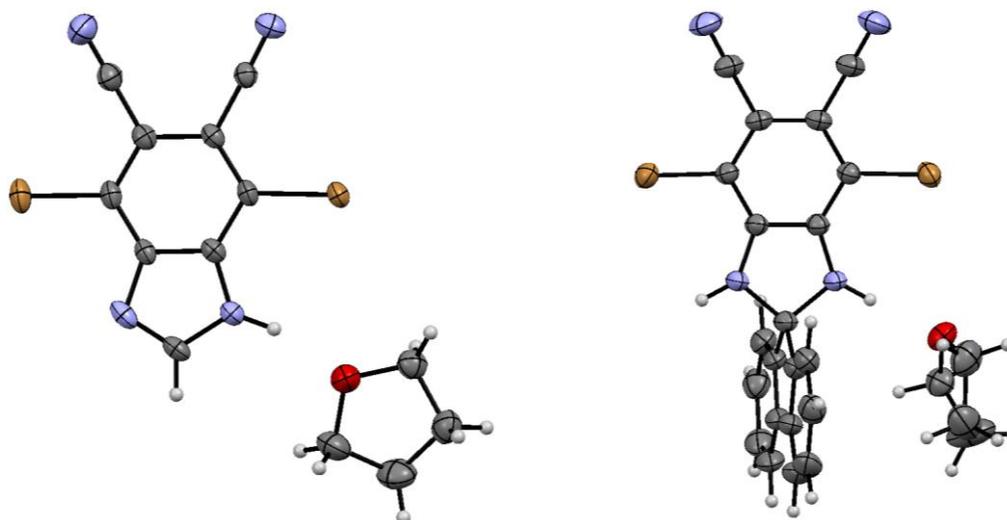


Abbildung 3-9: Strukturbeweis der Produkte der Methanol-Kondensation mit Orthoameisensäuremethylester und dem Ketal des Fluorenonen anhand der Kristallstrukturen für das Benzimidazol **13** (links) und das Dihydrobenzimidazol **7**. **13** kristallisiert mit einer zentrosymmetrischen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/c$), **7** in der ebenfalls zentrosymmetrischen Struktur der Raumgruppe $C2/c$. In beiden Fällen kristallisiert Lösungsmittel mit aus (THF).

3.2 Optische Eigenschaften

Die hohe Dichte an elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten klassifiziert die untersuchten Benzole und Dihydrobenzimidazole als Push-Pull-Moleküle in der Terminologie der Photophysik.¹³⁹ Bereits während der Synthesen der Tetracyano-Verbindungen wurde eine blaue Fluoreszenz bei Beleuchtung mit Schwarzlicht (mit Ausnahme von **10**) in der Reaktionslösung und an den Produkt-Flecken auf Dünnschichtchromatographie-Platten beobachtet. Folglich wurden die gereinigten Ver-

bindungen einer Untersuchung mittels Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie unterzogen.

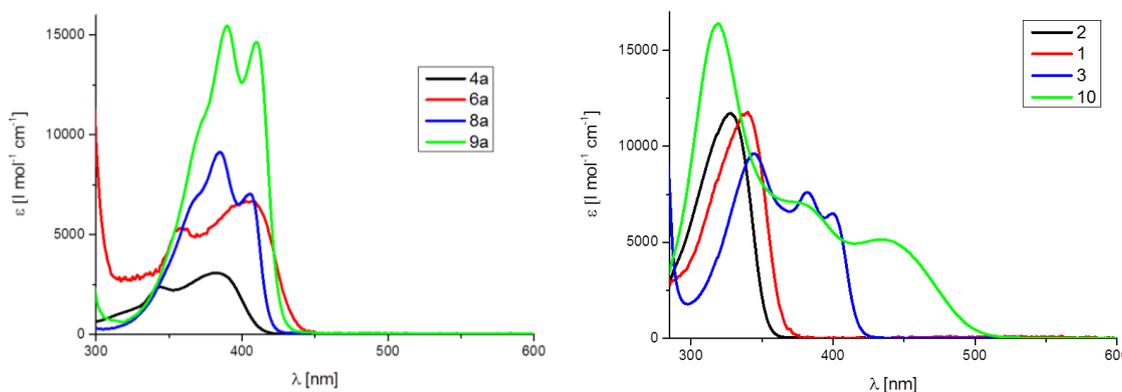


Abbildung 3-10: Absorptionsspektren der Dihydrobenzimidazole (links) und der Benzole (rechts). Dargestellt sind die S_0 - S_1 -Absorptionsbanden. Auf die Darstellung der absorptionsintensiveren, jedoch strukturlosen S_0 - S_2 -Banden, die zwischen 256 nm 290 nm ihr Maximum besitzen, wird an dieser Stelle verzichtet. Gemessen in THF-Lösungen (Konzentrationen: $\sim 10^{-5}$ mol/L, siehe dazu Beschreibung im Experimentalteil).

Abbildung 3-10 zeigt die Absorptionsspektren der Dihydrobenzimidazole und der Benzole gegen die molaren Absorptionskoeffizienten aufgetragen. Bei dem illustrierten Ausschnitt wurde auf die Darstellung der strukturlosen S_0 - S_2 -Absorptionsbanden der Übersichtlichkeit halber verzichtet (entsprechende Extinktionskoeffizienten und Wellenlängen finden sich in). Vergleicht man die Spektren miteinander, lassen sich mehrere Trends erkennen: (i) Die Absorptionen der methylierten Spezies sind in der Regel stärker aufgrund des erhöhten induktiven Effekts (**6a** vs. **4a**, **10** vs. **3**, **9a** vs. **8a**). (ii) Die Absorptionsbanden der Tetracyano-Derivate offenbaren Feinstrukturen in Form von Schultern oder lokalen Maxima, die auf vibronische Zustände zurückzuführen sind. (iii) Eine Rot-Verschiebung der Absorptionskante ist mit der Zunahme der induktiven Effekte beobachtbar (Wellenlänge der bathochromen Absorptionskante: **10** > **3** > **1** > **2**). Dieser Effekt ist bei den Dihydrobenzimidazolen nicht so stark ausgeprägt wie bei den Benzolen, zwischen den jeweiligen methylierten und protonierten Derivaten aber deutlich erkennbar (**6a** > **4a** und **9a** > **8a**). Die mithilfe der Absorptionsspektroskopie gewonnenen Daten sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

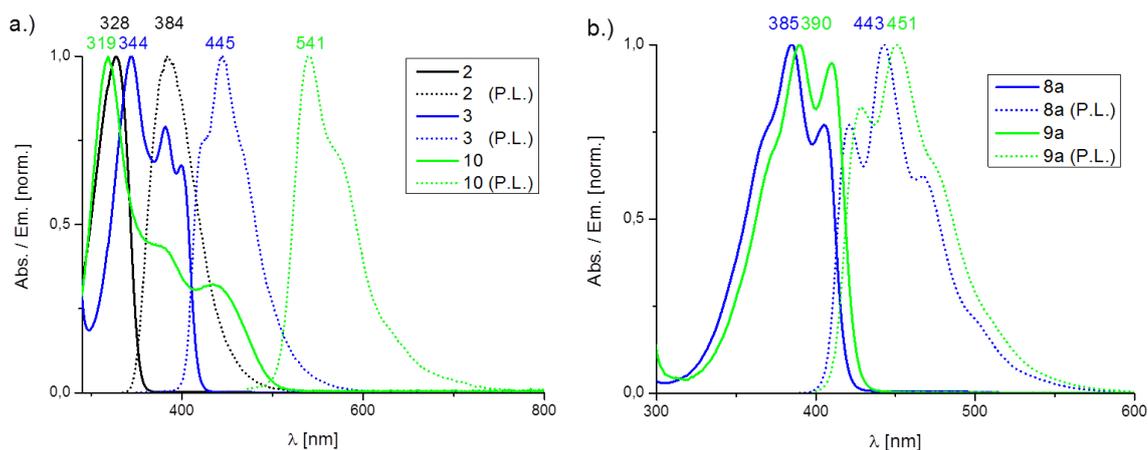


Abbildung 3-11: Fluoreszenz der (halogenfreien) Cyano-Diamine und Benzimidazole. Gemessen aus THF-Lösungen

Fluoreszenzspektren wurden von den Verbindungen **1**, **2**, **3**, **8a**, **9a** und **10** aufgenommen, wobei die bromierten Derivate (**1**, **4a** und **6a**) aufgrund des Schweratom-Effekts¹⁴⁰ keine sichtbare Fluoreszenz aufweisen (an **4a** und **6a** war sie auch nicht messbar). Durch Spin-Bahn-Kopplung der Halogene wird die Intersystem-Crossing dominant und so strahlungslose Übergänge durch Schwingungsrelaxation in den Grundzustand bevorzugt.¹⁴⁰ Aus Abbildung 3-12 wird deutlich, dass **10** sich in der Absorption von den anderen Aminobenzonitrilen unterscheidet. Zum einen erscheint durch die breite Absorptionsbande, die ins visuelle Spektrum reicht, die Verbindung gelb (durch die Absorption im blauen Bereich des Spektrums beobachtet man die Komplementärfarbe). Zum anderen fluoresziert die Lösung nicht, was auf die Dominanz der strahlungslosen Schwingungsrelaxation hindeutet, die in der freien Drehbarkeit der Aminogruppen wurzelt. Durch Einfrieren der Lösung in flüssigen Stickstoff lassen sich diese Schwingungen lahm legen und eine Gelb-Fluoreszenz bei Beleuchtung mit Schwarzlicht registrieren (siehe Abbildung 3-13). Wasserstoffbrückenbindungen mit Lösungsmittelmolekülen in **2** und **3** sind für die Hinderung der freien Drehbarkeit ihrer Amino-Substituenten vermutlich verantwortlich. Die Fluoreszenzspektren (Abbildung 3-11) zeigen mit Ausnahme der Verbindung **10** eine Symmetrie zwischen Absorption und Emission. **10** weist zudem die größte Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission auf.

Tabelle 3-3: Zusammenfassung der optischen Eigenschaften der Benzole und Dihydrobenzimidazole. Bei mehreren lokalen Maxima pro Bande ist das intensivste Maximum in fett markiert.

Verb.	$\lambda_{\max \text{ abs}} (S_0-S_2) / \text{nm}$	$\lambda_{\max \text{ abs}} (S_0-S_1) / \text{nm}$	$\lambda_{\text{onset}} / \text{nm}$	Opt. Energieschlücke / eV	$\lambda_{\max \text{ em}} / \text{nm}$	Stokes Versch. / nm	$\epsilon / \text{L M}^{-1} \text{cm}^{-1} (S_0-S_1)$	Φ_F
1	267	340	368	3,37	385	45	11792	-
2	<250	328	352	3,52	385	57	11726	0,22
3	259	344, 382	421	2,94	444	99	9631	0,28
4a	288	408	435	2,85	-	-	6340	-
6a	286	406	438	2,83	-	-	7327	-
8a	268	385, 405	420	2,95	420, 443	58	9142	0,48
9a	279	390, 410	427	2,90	429, 451	61	15462	0,70
10	<250	319	505	2,46	540	221	16391	-

Die sichtbar starke Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Schwarzlicht ermutigte zur Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten der Tetracyanodiamine. Aus Abbildung 3-12 ist ersichtlich, dass mit Zunahme des induktiven Effekts der Aminogruppen (**9a** > **8a** > **3**) die Quantenausbeute steigt, wobei der höchste Wert bei **9a** gemessen werden konnte (70 %). Alle gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten sind in Tabelle 3-3 zu finden.

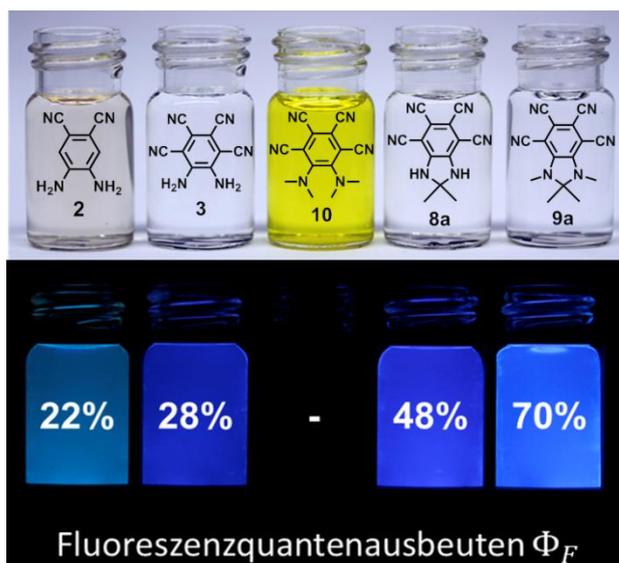


Abbildung 3-12: Farbe und Fluoreszenz der Tetracyanodiamine in Lösung im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Diaminophthalonitril **2**.

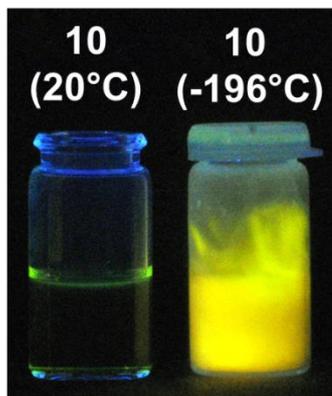


Abbildung 3-13: Fluoreszenz von **10** in THF-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden Schwingungsrelaxations-Prozesse ausgeschaltet und dadurch die Fluoreszenz sichtbar.

Nachfolgend sind in Frage kommende Phänomene aufgezählt, die bei den präsentierten dipolaren Benzolen auftreten könnten und einer Überprüfung unterzogen wurden:

- i. Aggregation / *H*- und *J*-Aggregate¹⁴¹: Cyanine und Diazobenzole¹⁴² mit einer α,ω -Donor-Akzeptor-Struktur sind bekannt dafür, in Lösung oder Matrizen zu aggregieren, wobei die Orientierung der Moleküle im Aggregat entscheidet, ob eine Blau- oder Rot-Verschiebung ihrer Absorption stattfindet⁵³. Durch eine Verdünnungsreihe oder Zugabe eines schlechten Lösungsmittels zu einem guten Lösungsmittels sollte Aggregation verursacht werden.
- ii. Solvatochromie: Da Dipolmomente im Grundzustand und angeregten Zustand in der Regel voneinander verschieden sind, kann es in verschiedenen polaren Lösungsmitteln bei Absorption zu einer Umorientierung der Solvathülle kommen (z.B. bei intramolekularen Ladungstransfer / ICT oder bei Protonentransfer-Reaktionen an Chromophoren¹⁴³). Dabei nimmt die Solvathülle einen Teil der Energie auf. Je nachdem wie hoch die Polarität des Lösungsmittels ist, kann der solvatochrome Effekt unterschiedlich stark ausfallen¹⁴⁴ und ist vor allem von Verbindungen mit hohen Dipolmomenten bekannt.¹⁴⁵
- iii. Twisted intramolecular Charge Transfer (TICT): Eine „anormale Fluoreszenz“ von *p*-N,N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) wurde erstmals 1961 von Lippert *et al.* beobachtet¹⁴⁶ und von Grabowski *et al.*¹⁴⁷ interpretiert als Umorientierung eines Moleküls infolge einer adiabatischen Photoreaktion¹⁴⁸, bei der ein Ladungstransfer intramolekular stattfindet. Experimen-

tell lässt sich der TICT-Effekt als Spezialfall der ICT ebenso wie die Solvatochromie mittels Fluoreszenz in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchen.¹⁴⁹

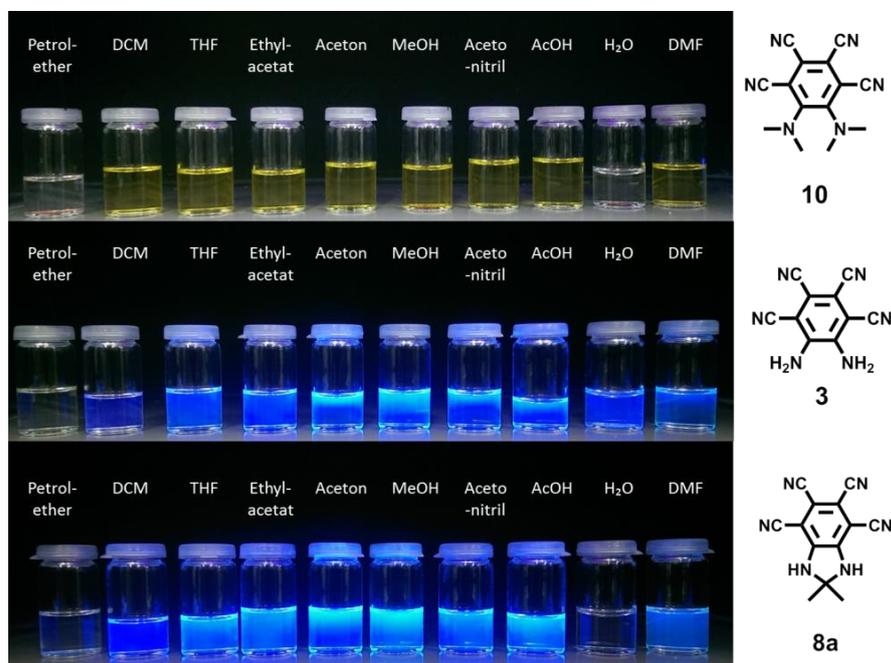


Abbildung 3-14: Lumineszenz in verschiedenen Lösungsmitteln - Überprüfung auf TICT-Fluoreszenz & Solvatochromie.

Weder eine Verdünnungsreihe in THF noch die Zugabe von Wasser änderten die Struktur oder Position der Bande von **8a**, **3** und **10** im Absorptionsspektrum. Da Aggregate besonders bei Cyaninen und Diazobenzolen vorkommen, die zu einem intramolekularen Ladungstransfer fähig sind, der in zwitterionischen Strukturen mündet, erklärt sich die Abwesenheit dieses Effekts mit der aromatischen Resonanzstabilisierungsenergie, die die Bildung zwitterionischer Strukturen in den untersuchten Benzolen und Dihydrobenzimidazolen verhindert. Die in Abbildung 3-14 dargestellten Lösungen der dipolaren Systeme in verschiedenen Lösungsmitteln verdeutlichen die Unabhängigkeit der Fluoreszenz von der Lösungsmittel-Polarität, die die Solvatochromie und das TICT-Phänomen ausschließt.

3.3 Messung der Dipolmomente

Die Dipolmomente der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4a**, **8a** und **8b** wurden mittels dielektrischer Spektroskopie an THF-Lösungen (**8b** zusätzlich in Chloroform) in Kooperation mit der Gruppe ([redacted] und [redacted]) von [redacted] an der [redacted] von [redacted] in [redacted] gemessen. Weiterhin wurden die molare Polarisierbarkeiten und Dipolmomente am [redacted] der [redacted] ([redacted], [redacted], [redacted]) durch [redacted] (Gruppe von [redacted]) berechnet.

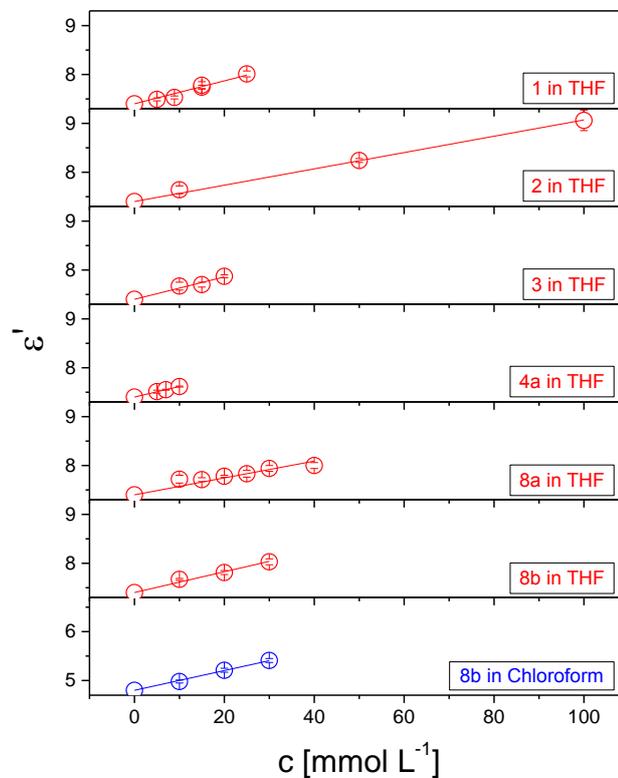


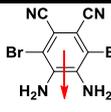
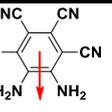
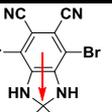
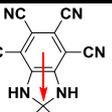
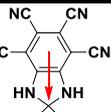
Abbildung 3-15: Messung der Permittivitäten bei verschiedenen Konzentrationen - Aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden wird das Dipolmoment bestimmt. Adaptiert mit Erlaubnis¹⁵⁰. Copyright (2016) Wiley-VCH.

Zur Ermittlung der Dipolmomente wurden die komplexen dielektrischen Permittivitäten $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (wobei ϵ' der Realteil und ϵ'' der Imaginärteil ist) der angesetzten Lösungen bei 25 °C mit einem Novocontrol Alpha Frequency Analyzer im Frequenzbereich von 10^{-2} bis 10^7 Hz gemessen. Hierbei wurden die Lösungen in einer Probenzelle zwischen zwei Platten einem wechselnden elektrischen Feld ausgesetzt. Durch die Auf-

tragung der Permittivitäten in Abhängigkeit von der Konzentration wurden die Dipolmomente aus dem Achsenabschnitt evaluiert (Abbildung 3-15). Dabei wird, in Anlehnung an den Formalismus von Böttcher und unter Annahme idealer Lösungen der beiden Komponenten (Solvens und Solvat), das Dipolmoment des gelösten Analyten aus der Ableitung der Permittivität nach der Konzentration bei unendlicher Verdünnung erhalten.^{151 152 153}

Tabelle 3-4 fasst die Ergebnisse aus Berechnungen und Messungen zu den untersuchten Verbindungen zusammen. Die Durchsicht der experimentellen Dipolmomente offenbart einen gravierenden Unterschied zwischen theoretischen und experimentellen Werten bei den freien D₂A₄-Phenylendiaminen. Insbesondere **3** besitzt ein um 47 % höheres Dipolmoment, wodurch es die Verbindung mit dem höchsten Dipolmoment der Reihe ist. Mit einem Dipolmoment von $\mu = 14,1$ D stellt **3** einen Polaritätsrekord unter den nicht-zwitterionischen Strukturen auf und schlägt den bisherigen Rekordhalter *all-cis* 1,2,3,4,5,6-Hexafluorocyclohexan ($\mu = 6,2$ D)¹⁵⁴ von David O'Hagan *et al.* um mehr als das Doppelte, weshalb **3** bei der weltweiten Wahl zum „Molecule of the Year“ unter den Lesern der Zeitschrift Chemical and Engineering News den zweiten Platz errang.¹⁵⁵

Tabelle 3-4: Zusammenfassung der gemessenen und berechneten HOMO- und LUMO-Energien, berechneten totalen molaren Polarisierbarkeiten, sowie der berechneten und experimentellen Dipolmomente

						
	1	2	3	4	8a	8b
Ber. E(LUMO) (eV)	-2.4	-2.0	-3.4	-2.3	-3.0	-2.9
Ber. E(HOMO) (eV)	-6.8	-6.6	-7.4	-6.3	-6.8	-6.6
Ber. ΔE (HOMO-LUMO) (eV)	4.4	4.6	4.0	4.0	3.8	3.7
Ber. Dipolmoment (D)	9.6	10.0	9.6	11.5	12.3	12.7
Ber. Totale Mol. Polarisierbarkeit ($\times 10^{-40} \text{ C m J}^{-1}$)	29.2	21.9	27.9	35.3	34.2	57.9
Exp. Dipolmoment (D)	12.3 ± 0.4	10.5 ± 0.2	$14.1 \pm 0.7^*$	12 ± 1	10.9 ± 0.3	12.2 ± 0.3 $11.9 \pm 0.2^{**}$

* Komplex mit DMAc

** gemessen in Chloroform

Die Differenz zwischen experimentellen und theoretischen Dipolmomenten der *o*-Phenylendiamine **1-3** ist auf einen Lösungsmittel-Beitrag zurückzuführen. Zur Überprüfung, wurden Rechnungen für **2** durchgeführt, in denen Lösungsmittelleffekte mithilfe des SMD-Solvatationsmodells¹⁵⁶ berücksichtigt wurden (Simulation auf Grundlage der DFT-B3LYP-Theorie und des aug-cc-pVTZ Basissatzes). Die berechnete Polarisierbarkeit von **2** in THF war um 42 % höher ($31,0 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$) als die im Vakuum berechnete, und das berechnete Dipolmoment betrug 14,0 Debye. Das verbrückende Kohlenstoffatom in den Dihydrobenzimidazolen **4**, **8a** und **8b** verhindert eine Komplexierung von Lösungsmitteln zwischen den beiden Aminogruppen, wodurch der Beitrag zum Dipolmoment verringert wird. Eine weitere Methylierung in **6a**, **6b**, **9a**, **9b** und **10** beseitigt die verbleibenden Wasserstoffbrückenbindungen, was für die folgende Diskussion von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Kapitel 4 relevant ist.

3.4 Nicht-zentrosymmetrische Kristalle für nichtlineare Anwendungen

Die für nichtlineare Anwendungen unverzichtbare polare Achse der Elementarzelle ergibt sich, wie in der Einleitung erwähnt, aus der fehlenden Zentrosymmetrie der Kristallstruktur (Abwesenheit von Inversionszentren). Die Methode der Kristallisation kann einen entscheidenden Einfluss auf die Symmetrie der Elementarzelle haben. Polare Lösungsmittel können sowohl Ladungen (z.B. zwitterionische Strukturen¹⁵⁷) als auch die Orientierung polarer Moleküle stabilisieren. Kristallisieren beispielsweise polare Lösungsmittel-Moleküle in der Kristallstruktur mit aus, stützen sie durch Wasserstoffbrückenbindungen die Orientierung von Molekülen mit hohen Dipolmomenten. Abbildung 3-16 zeigt zwei gemessene Kristallstrukturen von **4b**. Im ersten Fall (Abbildung 3-16a) wurden Einkristalle durch die Verwendung eines niedrig-siedenden unpolaren (guten) Lösungsmittels (hier Dichlormethan) erhalten, welches mit einem hochsiedenden polaren (schlechten) Lösungsmittel niedrigerer Dichte (hier Ethanol) überschichtet wurde. Durch langsame Diffusion und Verdunstung des guten Lösungsmittels ist **4b** aus Ethanol auskristallisiert. Die Elementarzelle hat die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe P-1 und enthält Ethanol-Moleküle. Dieser Umstand ist für die Anwendung in der

Ferroelektrik ungünstig, da die Kristalle durch Ausdampfen des Lösungsmittels leichter verwittern können und mit der Lösungsmittel-freien Kristallstruktur konkurrieren.

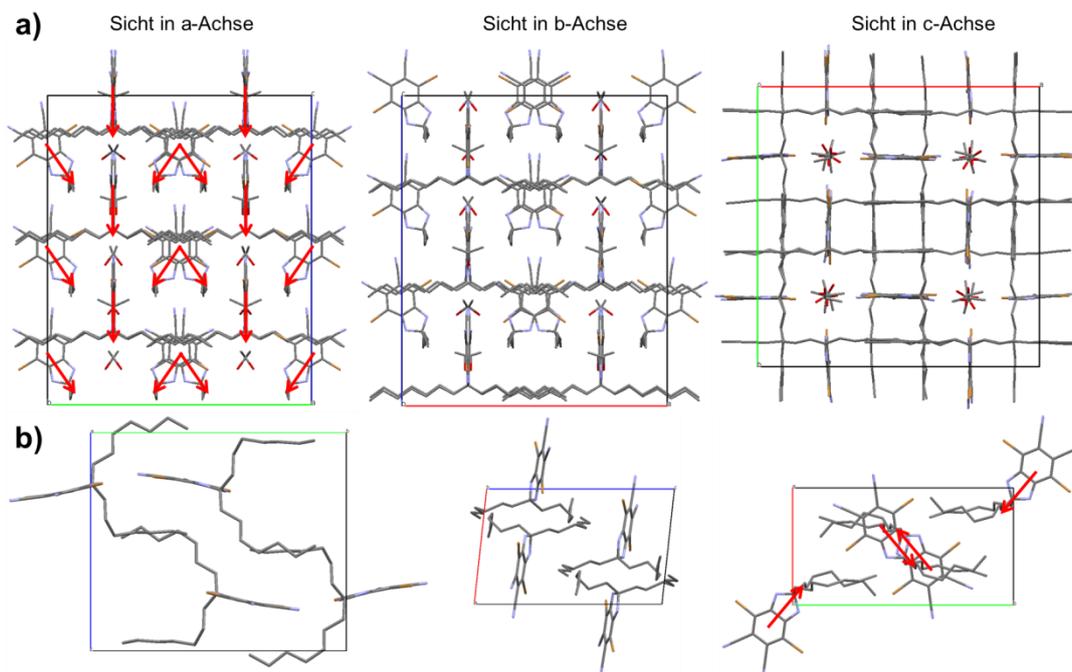


Abbildung 3-16: Einfluss der Kristallisations-Methode auf die Symmetrie der erhaltenen Kristallstruktur durch Einlagerung von Wasserstoffbrückenbindungen bildenden polaren Lösungsmitteln. a: Nicht-zentrosymmetrische Elementarzelle mit eingelagertem Ethanol. b: Lösungsmittel-freie Kristallstruktur die ein Inversionszentrum enthält. Symmetrie ist durch die Illustration der Dipolmomente mit roten Pfeilen verdeutlicht.

Durch Kristallisations aus einem DCM-Pentan-Gemisch (Beschreibung findet sich im Experimentalteil) wurde eine Lösungsmittel-freie Kristallstruktur (Raumgruppe: $P 2_1/n$ (monoklin)) erhalten. In der Darstellung in Blickrichtung der c-Achse (siehe Abbildung 3-16b) sieht man, wie sich die Dipolmomente durch antiparallele Anordnung der Moleküle auslöschen (zur Verdeutlichung mit roten Pfeilen markiert).

Wie oben beschrieben, wurden durch Methylierung die Wasserstoffbrückenbindungen unterdrückt. Daher kann in der Kristallstruktur von **6b** kein auskristallisierendes Lösungsmittel beobachtet werden (siehe Abbildung 3-17). Die Elementarzelle ist hexagonal und besitzt keine Symmetriezentren (Raumgruppe: $P 6_2$), weshalb sie einen idealen Kandidaten für Untersuchung ihrer nichtlinearen Eigenschaften darstellt, was in den folgenden Kapiteln näher erörtert wird. Bei der Handhabung von Lösungen dieser gut löslichen Verbindung wurde zudem eine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation beim Verdampfen des Lösungsmittels beobachtet. Daher wurden Dün-

schichten auf Silizium/Siliziumdioxid-Substraten durch Rotationsbeschichtung mit Lösungen in Chloroform hergestellt und mittels AFM und GiWAXS untersucht (siehe Kap. 3.4.1).

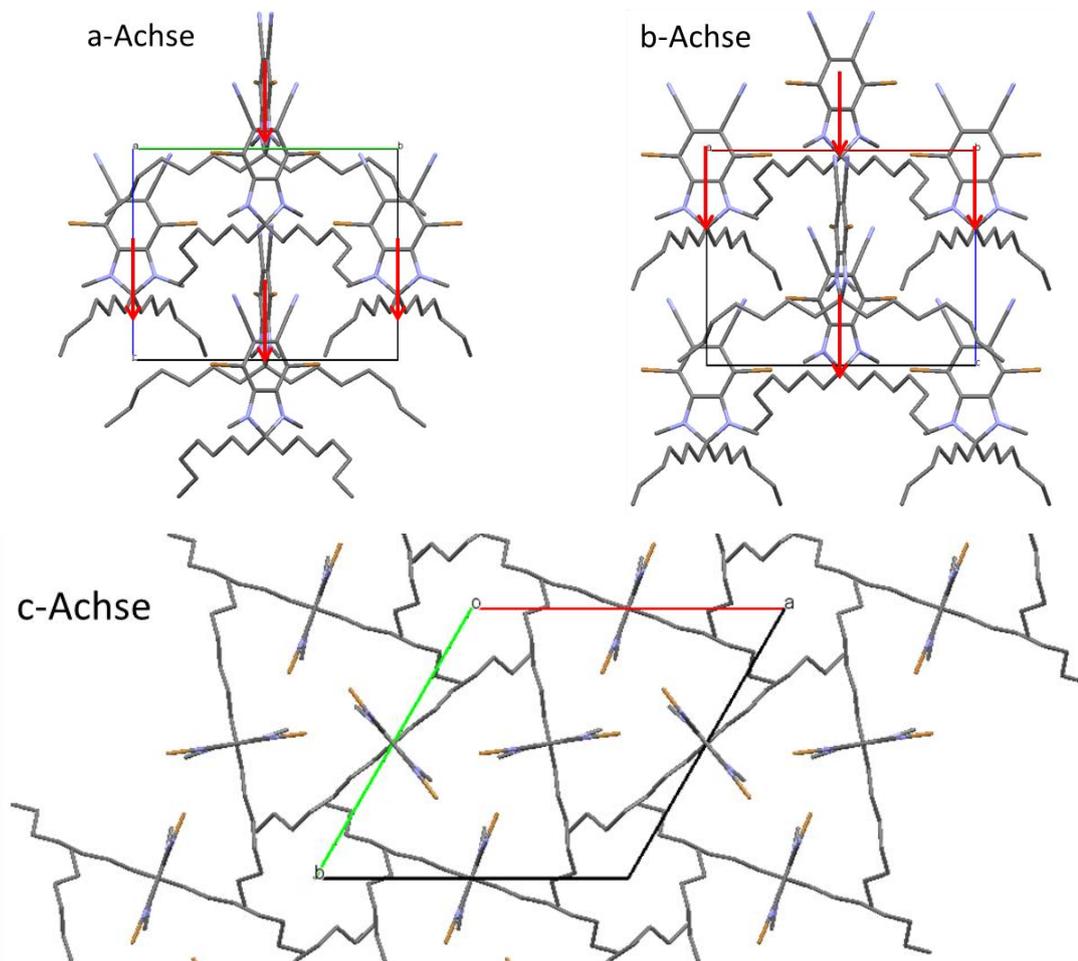


Abbildung 3-17: Ansichten der Kristallstruktur von **6b** entlang der *a*-, *b*- und *c*-Achsen des Kristalls verdeutlichen die nicht-zentrosymmetrische Ausrichtung der Moleküle in der Elementarzelle. Somit richten sich auch alle Dipole in einem Kristall aus.

Die Vorhersage der Symmetrie der Elementarzelle einer Verbindung ist nicht-trivial und beinhaltet aufwendige Berechnungen^{158,159}, die sich mit der Anwesenheit von Alkylketten aufgrund ihrer Bewegungsfreiheitsgrade stark verkomplizieren. Dennoch lassen sich aus den vorliegenden Kristallstrukturen einige Designregeln ableiten, die eine Auslöschung der Dipole vermeiden sollen:

- Sind die dipolaren Molekülteile planar, müssen unpolare Substituenten orthogonal zum polaren Teil eingeführt werden, um die Dipolmomente voneinander zu entfernen, damit die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vernachlässigbar klein wird (z.B. Alkylketten in **4b** (Abbildung 3-16) oder in **6b** (Abbildung 3-17)).

- Wasserstoffbrückenbindungs-vermittelnde Substituenten (z.B. $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{OH}$ -Gruppen) können die Auskristallisation von Lösungsmittel-Molekülen fördern, es sei denn die dipolaren Moleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit sich selbst (zum Beispiel Squarinsäure¹⁶⁰) oder einem Co-Kristallisationspartner¹⁶¹ und formen so Lösungsmittel-freie polbare Aggregate.
- Verbindungen, die zu zwitterionischen Strukturen neigen sind zu vermeiden, da sie aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zu einer antiparallelen Ausrichtung der Moleküle und folglich der Dipolmomente neigen.

3.4.1 Untersuchung von Dünnschichten / Ferroelektrik

Die Polung im elektrischen Feld wird derzeit in Kooperation mit den Arbeitskreisen von [REDACTED] (Ferroelektrik; [REDACTED]-Forschungsgruppe am [REDACTED]-[REDACTED] für [REDACTED]) und [REDACTED] (Dynamik / Dielektrische Spektroskopie; Institut für [REDACTED] an der [REDACTED] von [REDACTED]) untersucht.

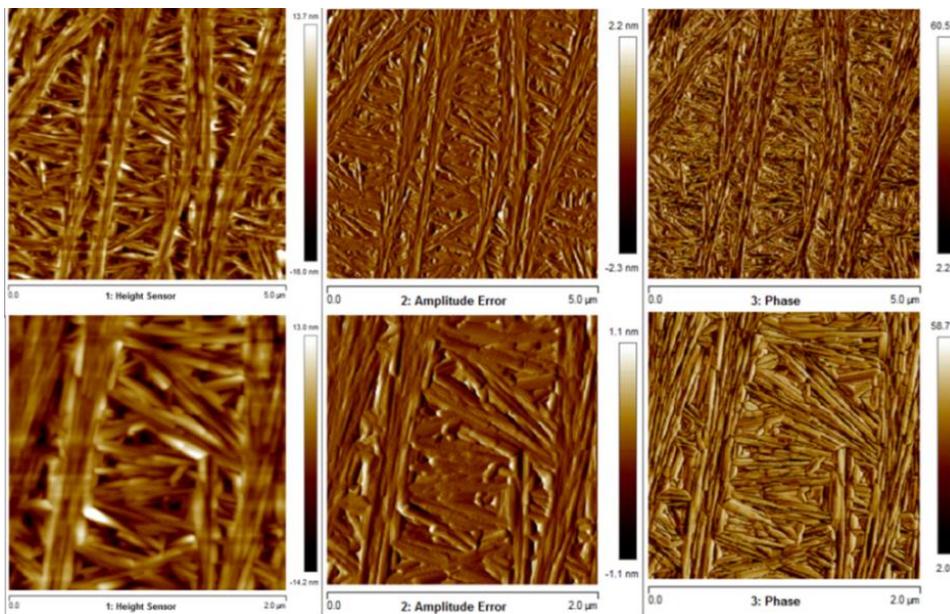


Abbildung 3-18: Dünnschichten von **6b** - AFM-Bilder von rotationsbeschichteten Silizium/Siliziumdioxid-Substraten. Dargestellt sind zwei verschiedene Größenausschnitte (obere Reihe 5 µm; untere Reihe 2 µm) des Höhensensor- (links), Amplitudenfehler- (mitte) und Phasenbildes (rechts).

Um eine Tauglichkeit für ferroelektrische Anwendungen von **6b** zu verifizieren, wurden Filme durch Rotationsbeschichtung hergestellt und mittels Rasterkraftmikroskopie (in Kooperation mit [REDACTED]) untersucht. Abbildung 3-18 zeigt die entsprechenden Aufnahmen mit verschiedenen Bildausschnitten. Aus den Phasenbildern kann man die bemerkenswert mikrokristalline Struktur der Filme erkennen, wobei die zumeist länglichen Kristallite in ihrer Korngröße zwischen ca. 0,1 μm und 1 μm variieren.

Da Orientierung der elektrischen Felder in den ferroelektrischen Bauelementen durch den Aufbau der Elektroden bezüglich des Films vorgegeben ist, war eine Klärung der Orientierung der Kristallite bezüglich des Substrats erforderlich. Daher wurden in Kooperation mit [REDACTED] Röntgenstreuexperimente an den Filmen durchgeführt (GiWAXS, siehe Abbildung 3-19). Das GiWAXS-Röntgenstreubild verifiziert die aus der Einkristall-Struktur-Messung gemessene hexagonale Elementarzelle. Die sichtbaren Reflexe höherer Ordnung in meridionaler Ebene bestätigen die Fernordnung der Kristallite im Filmquerschnitt, während der in Abbildung 3-19 markierte Reflex in äquatorialer Ebene der π - π -Wechselwirkung zugeordnet werden kann und eine Edge-on-Orientierung der Moleküle beweist.

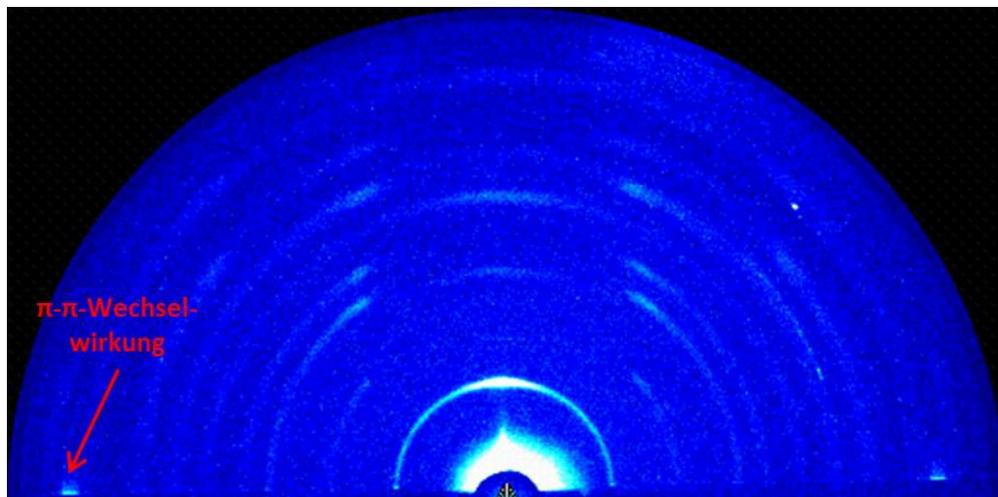


Abbildung 3-19: GiWAXS-Streubild des dargestellten Dünnsfilms. Die äquatorialen Signale, die π - π -Wechselwirkungen zugeordnet werden, deuten eine Edge-on-Orientierung der Moleküle bezüglich des Substrats an. Die weiteren Signale bestätigen die hexagonale Kristallstruktur.

Aufgrund ihrer polaren Achse in der Elementarzelle zeigen ferroelektrische Materialien beim Aufheizen in der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) einen cha-

rakteristischen exothermen Peak vor dem Schmelzpunkt im DSC-Diagramm¹⁶², der auf die Auflösung der Polarisation zurückzuführen ist (sogenannte Curie-Temperatur). Dementsprechend wurde **6b** einer differenzkalorimetrischen Analyse unterzogen. Abbildung 3-20 zeigt, dass in der Heizkurve im DSC-Diagramm keine exothermen Maxima sichtbar sind. Dieser Umstand könnte im Zusammenfallen der Aufhebung der Polarisation mit dem Schmelzvorgang begründet sein.

Vergleicht man die molekularen Ursachen der Umpolungs-Mechanismen von organischen ferroelektrischen Materialien¹⁶² mit der Struktur von **6b** wird klar, dass eine thermisch-induzierte Aufhebung der Polarisation nur in der isotropen Phase (Schmelze) stattfinden kann, da eine Umorientierung der Moleküle in der Kristallstruktur erst bei freier Drehbarkeit der Moleküle möglich wird.

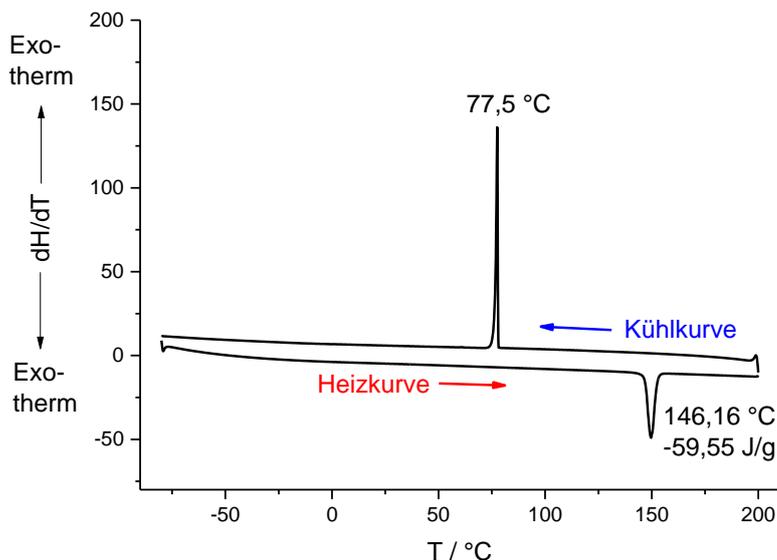


Abbildung 3-20: Dynamische Differenzkalorimetrie von **6b**.

In Kooperation mit [REDACTED] und [REDACTED] wurde das ferroelektrische Verhalten von **6b** in Dünnschichten untersucht. Diese wurden durch Rotationsbeschichtung auf Glassubstraten mit Gold-Elektroden hergestellt. Durch Anbringung von aufliegenden Gold-Elektroden wurde ein Parallel-Platten-Kondensator mit einer Bauteil-Fläche von $0,16 \text{ mm}^2$ hergestellt. Der Sawyer-Tower-Aufbau¹⁶³ wurde zur Aufnahme der Strom-Spannungs- und der Spannungs-Polarisations-Schleifen im Kondensator angewendet. Die Messungen wurden an der Luft (bei $25^{\circ}C$) und im Vakuum ($25^{\circ}C$)

durchgeführt und ergaben ähnliche Ergebnisse. Eine typische Hysterese-Kurve ist in Abbildung 3-21 dargestellt

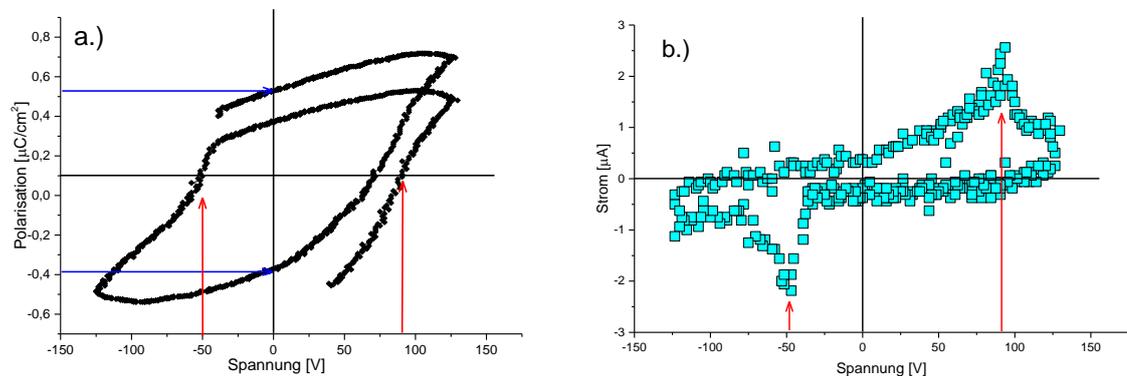


Abbildung 3-21: Gemessene Hysterese-artige Polarisation (a) und Verschiebungsströme (b) von **6b**, die mit den Koerzitivfeldern aus der Hysterese zusammenfallen (angedeutet durch rote Pfeile).

Der Verschiebungsstrom zeigt zwei Extrema, ein Maximum bei positiver, ein Minimum bei negativer Spannung. Die Polarisationsschleife zeigt eine Hysterese-Antwort mit einer remanenten Polarisation von $\approx 0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Zusammenfassend stellen die gleichzeitige Beobachtung einer hystereseartigen Antwort der Polarisation und eines schaltenden Stroms starke Indikationen für ein ferroelektrisches Verhalten von **6b** dar. Daher werden derzeit Messungen bei anderen Temperaturen durchgeführt sowie Film-Herstellung und Bauteil-Fabrikation optimiert.

3.4.2 Nichtlineare Optik – Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)

In der nichtlinearen Optik gibt es grundsätzlich zwei Methoden zur Messung der nichtlinearen Eigenschaften¹⁸: Die Hyper-Rayleigh-Streuung¹⁶⁴ (bzw. Hyper-Rayleigh-Scattering, abgekürzt HRS) und die EFISH(G)¹⁶⁵ (Electric field induced second harmonic (generation)). Während in der EFISH das Produkt aus Dipolmoment und erster Hyperpolarisierbarkeit ($\mu\beta$) erhalten wird, kann man bei der HRS die Hyperpolarisierbarkeit β_{HRS} in verdünnten Lösungen direkt messen. Des Weiteren gibt es diverse Methoden, mit denen man die nichtlinearen Eigenschaften eines nichtzentrosymmetrischen Kristalls direkt messen kann. Darunter fällt die Second Harmonic Generation (SHG), die in Kapitel 6 näher diskutiert wird.

Bei der HRS wird mit einem einfallenden Laserstrahl der Frequenz ω in einer verdünnten Lösung einer dipolaren Verbindung (Chromophor) eine nichtlineare Ant-

wort des Chromophors erzeugt (Erklärung in der Einleitung Kap.1.3.4), die sich in der Streuung von Licht der doppelten Frequenz 2ω (Frequenzverdopplung / zweite Harmonische = Second harmonic generation (SHG)) äußert. Die Intensität der gestreuten Frequenzverdopplung liefert die Hyperpolarisierbarkeit des Chromophors aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden einer Verdünnungsreihe¹⁶⁶:

$$I_{\text{HRS}}^{2\omega} = [(I_0^\omega \cdot T_{\text{SOLV}}^\omega)^2 G] (N_{\text{SOLV}} \langle \beta_{\text{SOLV}}^2 \rangle + N_{\text{CHROM}} \langle \beta_{\text{CHROM}}^2 \rangle) \quad (3 - 1)$$

Hierbei sind

I_0^ω die Intensität des einfallenden Laserstrahls

T_{SOLV}^ω die Intensität des transmittierenden Lichts im Lösungsmittel

G ein Effizienz-Faktor des Instruments

N die Zahlendichte der Moleküle des Lösungsmittel (SOLV) und des Chromophors (CHROM)

$\langle \beta^2 \rangle$ die über die Orientierung gemittelte quadratische Hyperpolarisierbarkeit

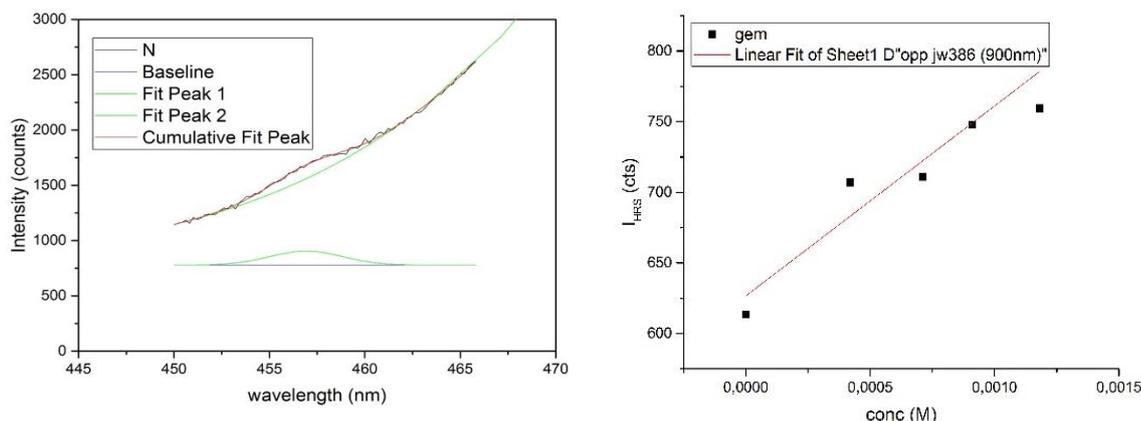


Abbildung 3-22: Links: Gemessene Intensität der Frequenzverdopplung (Laserfrequenz: 900 nm). Rechts: HRS-Intensitäten der Konzentrationsreihe mit Regressionsgerade.

In Abbildung 3-22 ist der die zweite Harmonische betreffende Ausschnitt des optischen Spektrums (gemessen aus Chloroform, in Kooperation mit [REDACTED] und [REDACTED], [REDACTED] [REDACTED]) dargestellt. Die Frequenzverdopplung war am hypsochromen Onset der Fluoreszenz von **6b** als Schulter messbar. Zur Ermittlung des reinen HRS-Signals wurde eine Regressionskurve durch die Fluoreszenzbanden für jede Konzentration gelegt. Die Auftragung der gemessenen Intensitäten gegen die Konzentration lieferte aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgerade die Hyperpolarisierbarkeit β_{HRS} von **6b**. Die hierfür nötigen Lösungsmittel-Werte für Gleichung 3-1 stammen aus der Literatur.¹⁶⁷

Tabelle 3-5: Experimentelle Werte der HRS-Messungen und Vergleichswerte aus der Literatur.

Substanz	$\mu / \times 10^{-18} \text{esu}$	$\beta / \times 10^{-30} \text{esu}$	Lit.
6b *	-	19 ± 4	-
76 * (siehe Kap 6)	-	38 ± 6	-
<i>p</i> -Nitroanilin (15)**	4,1	2,5	60
(<i>E</i>)- <i>N,N</i> -dimethyl-4-(4-nitrostyryl)- aniline (16)**	6,6	73	59
<i>N,N</i> -dimethyl-4-((1 <i>E</i> ,3 <i>E</i>)-4-(4-nitro- phenyl)buta-1,3-dien-1-yl)aniline (17)**	7,6	107	60

* Hyperpolarisierbarkeiten gemessen via HRS, Dipolmomente werden derzeit in Kooperation mit dem Arbeitskreis [redacted] ([redacted] von [redacted]) gemessen

** Literaturwerte der Hyperpolarisierbarkeiten, Polarisierbarkeiten und Dipolmomente wurden via EFISH gemessen.

Die gemessenen Hyperpolarisierbarkeiten sind zwar verglichen mit *p*-Nitroanilin deutlich höher, jedoch kleiner als die des dargestellten Stilbens (**16**) und Diphenyl-Butadiens (**17**, Abbildung 3-23). Dafür besitzen aromatische D-A-Verbindungen wie **6b** und **15** den Vorteil, Konformations-persistente Dipole zu besitzen. So können Stilbene photoinduziert aus einer *E*-Konformation in eine *Z*-Konformation wechseln, was dramatische Konsequenzen für das resultierende Dipolmoment hat, da es über den Abstand der Parzialladungen (also damit auch über den Abstand der funktionellen Gruppen) zum gemeinsamen Schwerpunkt definiert ist (Gleichung 1-1, Abbildung 3-23)

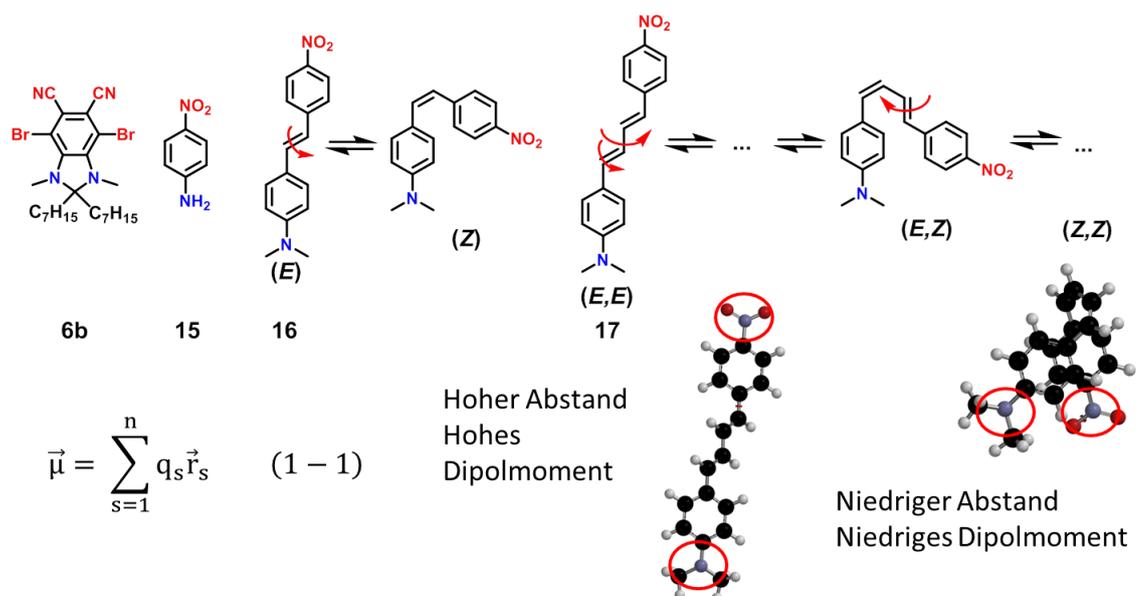


Abbildung 3-23: Literaturbekannte D-A-Verbindungen mit hohen Hyperpolarisierbarkeiten und ihre Nachteile.

3.5 Weitere Untersuchungen

Indes sich die Fluoreszenz vom Tetracyanodiamin (**3**) über die Unterdrückung der Schwingungen der Aminogruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen erklären lässt, hat sich die Frage aufgedrängt, ob sich eine ähnliche Fixierung der Amine beim methylierten Derivat **10** (Abbildung 3-24) chemisch anderweitig realisieren lässt. Da sich die beiden Amino-Substituenten mit ihren freien Elektronenpaaren in ortho-Stellung zueinander befinden, ist die Aussicht zur Bildung eines Metallkomplexes gegeben, in dem **10** als zweizähliger Ligand ein Metallzentrum chelatisiert.

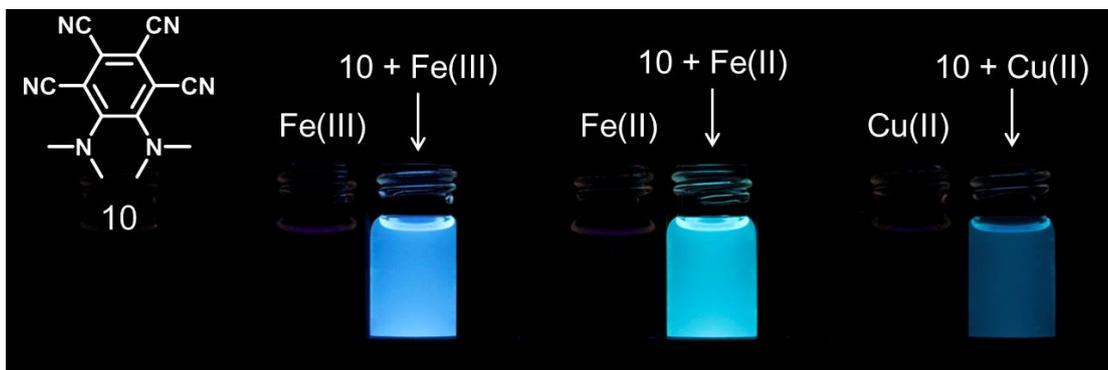


Abbildung 3-24: In Gegenwart von Eisen- und Kupfer-Salzen tritt Fluoreszenz auf - Hinweis auf Bildung von Metallkomplexen

Die Untersuchung der Komplexbildung durch **10** wurde an verschiedenen Metallen getestet. Die Perchlorat-, Chlorid- oder Tartrat-Salze (nur bei Ti(IV)) von Eisen(II, III), Kupfer(I, II), Cobalt(II, III), Nickel(II), Zink(II), Aluminium(III), Titan(IV), Chrom(III), Iridium(III), Thallium(III) wurden hierzu in Acetonitril gelöst und zu Lösungen von **10** in Acetonitril hinzugefügt. Eine Fluoreszenz wurde bei Eisen(II), Eisen(III) und Kupfer(II) beobachtet (siehe Abbildung 3-24), was ein starkes Argument für die oben postulierte Bildung eines Metallkomplexes liefert. Wie viele Liganden (**10**) an die Metalle binden, ob Acetonitril oder die Salze an den Komplexen beteiligt sind und ob die Komplexe oktaedrisch, tetraedrisch oder quadratisch planar sind, muss durch eine Kristallstruktur geklärt werden. Ein möglicher Komplex (**24**) ist in Abbildung 3-25 illustriert. Da die Elektronendichte an den Amino-Stickstoffatomen gegenüber den Stickstoffatomen der Cyanogruppen höher ist, ist davon auszugehen, dass **10** über die freien Elektronenpaare der Aminogruppen an das Metall bindet. Die sichtbare blaue Fluoreszenz stellt eine interessante Eigenschaft für eine Anwendung in OLEDs dar, da

man für den Einsatz in Displays vor allem auf der Suche nach effizienten blauen Emittern ist.¹⁶⁸ Weitere Untersuchung zur Klärung der Struktur und einer Anwendbarkeit in OLEDs sind daher erforderlich.

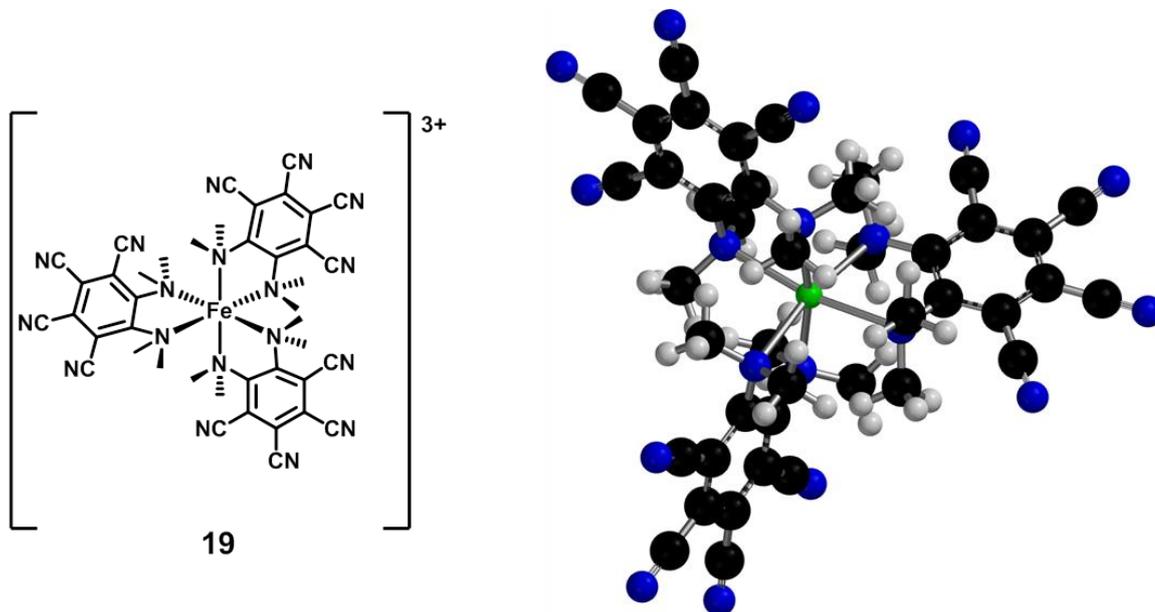


Abbildung 3-25: Möglicher gebildeter Metallkomplex aus Eisen(III) und **10**.

Im Falle der obigen Eisen- und Kupfer-Zentralatome ist davon auszugehen, dass es sich um Fluoreszenz-Emitter handelt, ohne die Möglichkeit, Emission aus dem Triplett-Zustand zu zeigen (Phosphoreszenz), da diese symmetrie-verboden ist. Diese Einschränkung, die sich durch den sogenannten Spin-Faktor erklärt (statistisch gesehen, gibt es drei Möglichkeiten, ein Triplett zu bilden, aber nur eine, ein Singulett zu formen), konnte bis vor kurzem allein von Metallkomplexen mit Schweratomen, die über die Spin-Bahn-Kopplung Phosphoreszenz erlauben, überwunden werden. So konnte bei Fluoreszenz-Emittern in OLEDs nur ein Viertel aller gebildeten Exzitonen ein auskoppelndes Photon erzeugt werden. Chihaya Adachi *et al.* haben 2009 eine neue Art von organischen Emittern publiziert, in denen die gebildeten Triplett-Exzitonen über ein reversible Intersystem-Crossing (RISC) thermisch angeregt in den Singulett-Zustand wechseln. In Kapitel 1.2.2.2 wurde mit **4CzTPN** ein solcher Emitter vorgestellt. Die an den D₂A₄-Strukturen des vorliegenden Kapitels gemessene blaue Fluoreszenz ermutigte, das von Adachi vorgestellte Prinzip auf die Tetracyanodiamine anzuwenden. Abbildung 3-26 zeigt mit der Verbindung **20** das Resultat dieser Überlegungen. Wie die DFT-Rechnungen zeigen, sind die Grenzorbitale räumlich getrennt und die zugehörigen Molekülteile verdreht, was zu einem niedrigen Resonanzintegral führt. Die sich daraus er-

gebenden niedrigen Energieunterschieden zwischen Singulett und Triplett-Zuständen (max. 0,5 eV) erlauben Elektronen den thermisch induzierten Wechsel vom Triplett- zum Singulett-Zustand.

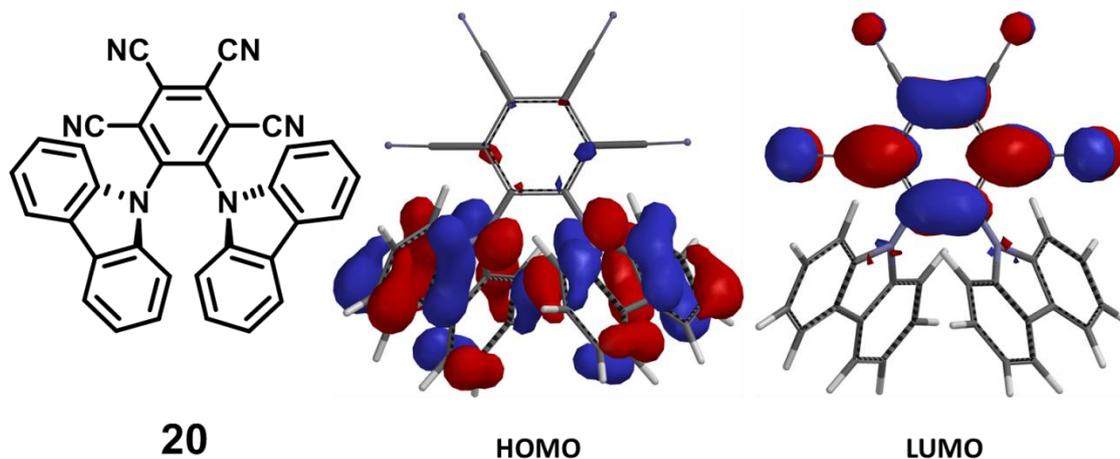


Abbildung 3-26: Berechnete Grenzorbitale - Illustration der für die TADF erforderlichen Orbitalpartitionierung. Berechnungen mittels DFT-B3LYP 6-31g**

Abbildung 3-27 zeigt die untersuchten Synthesewege zur Präparation von **20**. Der direkte Weg, eine aromatische Aminogruppe in ein Carbazol umzusetzen, wurde von Verkade *et al.* an Anilin demonstriert¹⁶⁹ und involviert einen Proazaphosphatran-Liganden (**26**). Der Transfer dieses Synthese-Protokolls auf das Tetracyano-*o*-phenylendiamin **3** schlug fehl, weshalb zwei alternative Synthesewege erdacht wurden. In beiden Fällen werden die Carbazole über eine nucleophile aromatische Substitution eingeführt, der eine Cyanierung vorangeht. Zu diesem Zweck wurde dieselbe Palladium-katalysierte Cyanierung angewendet, die bei sich **3** als erfolgreich erwiesen hat. Analysen der Reaktionsmischungen der Brenzcatechin-Route (**24**) und der von Adachi adaptierten Dichloro-Route (**22**) konnten keines der Zwischenprodukte nachweisen. Die Ursache dieser mißlungen Cyanierungen ist in dem Unterschied der energetischen Lagen der Grenzorbitale zwischen Katalysator und Substrat zu finden, die die Bildung eines Komplexes von vornherein verhindert oder dafür verantwortlich ist, dass sich das oxidativ gekuppelte Aryl-Halogenid (Palladium wird oxidiert, das Aryl reduziert) aus dem Komplex nicht lösen kann.

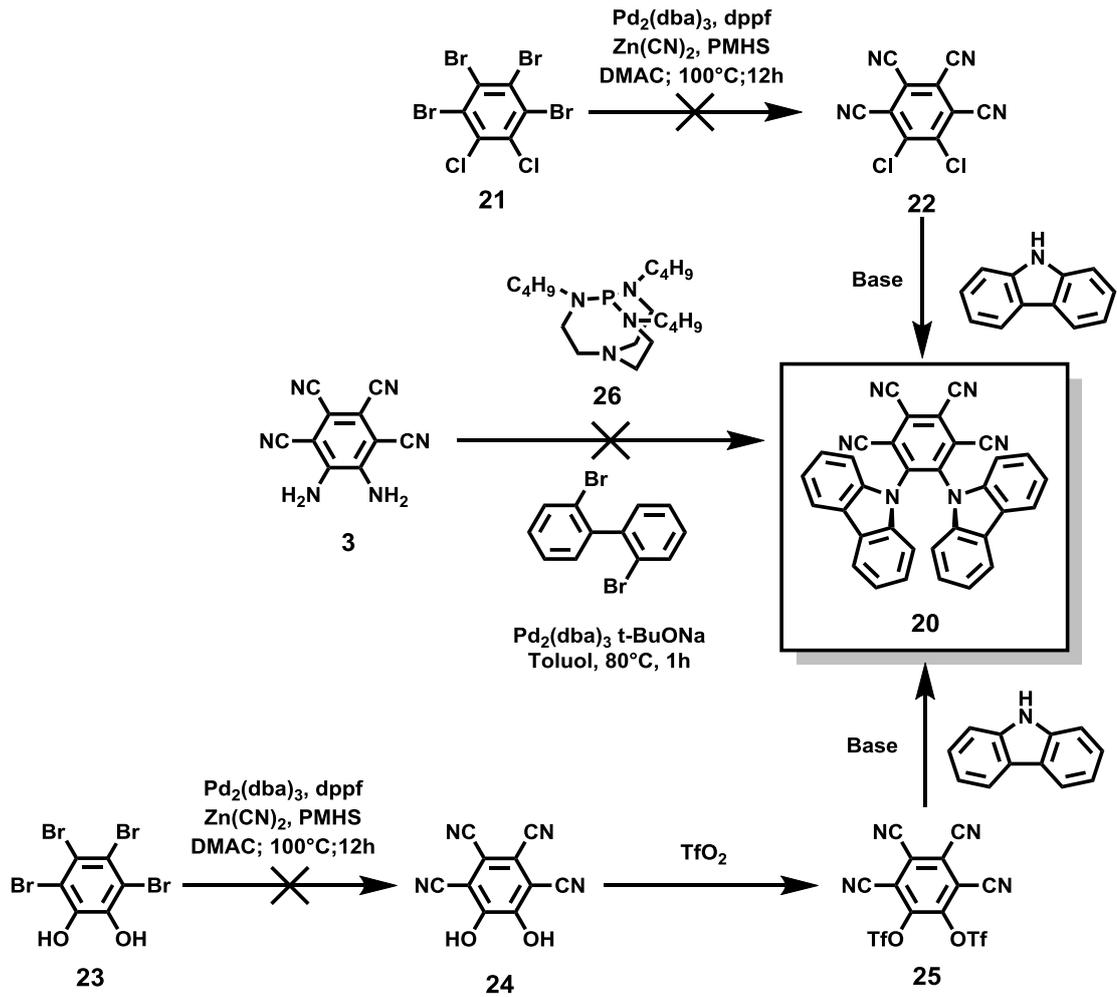


Abbildung 3-27: Erfolgreiche Synthesewege zur Darstellung eines potentiellen blau-fluoreszierenden TADF-Emitters für OLED-Anwendungen.

3.6 Zusammenfassung / Ausblick

Das bromierte *o*-Phenylendiamin **1** stellt einen Durchbruch in der Benzol-Chemie dar, das eine Reihe an neuen Derivaten ermöglicht, von denen hier nur ein kleiner Teil präsentiert werden konnte. Unter den dargestellten Derivaten wurde mit dem Tetracyano-*o*-phenylendiamin **3** die Verbindung mit dem höchsten neutralen Dipolmoment präsentiert, welches je gemessen wurde und den bisherigen Rekordhalter all-cis-1,2,3,4,5,6-Hexafluorocyclohexan¹⁵⁴ um mehr als das Doppelte übertrifft.

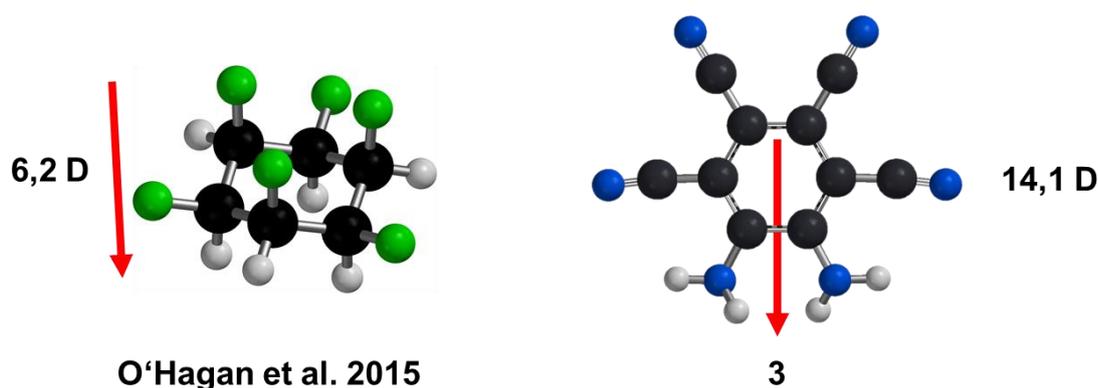


Abbildung 3-28: Alter und neuer Rekordhalter eines Ladungs-freien molekularen Dipolmoments

Die hohe Dichte an funktionellen Gruppen mit push-pull-Effekt sorgt zudem für hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 70 %. Mit der Ketal-Methode wurde eine neue Art gezeigt, Dihydrobenzimidazole unter sehr milden Bedingungen herzustellen, die die Palette organischer Synthesen im Bereich der Amino-Keton-Chemie um ein neues Kapitel erweitert. Mit der Methylierung der Aminogruppen gelang es, Lösungsmittel-Wechselwirkungen erfolgreich zu unterdrücken. Daraus ergab sich ein Derivat (**6b**), welches in einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur ohne Anwesenheit von Lösungsmittel-Molekülen kristallisiert. Folglich konnte es in der Ferroelektrik erfolgversprechend getestet werden und ist weiterhin Gegenstand aktueller Untersuchungen im AK [REDACTED] und der Gruppe von [REDACTED]. Des Weiteren wurden nichtlineare Eigenschaften von **6b** mittels Hyper-Rayleigh-Streuung gemessen. Obschon die Messungen niedrige Hyperpolarisierbarkeiten zeigen, lassen sich mit den vorgestellten Verbindungen neue Strategien für die nichtlineare Optik verfolgen, die derzeit an der [REDACTED] am Exzellenzcluster [REDACTED] weiter verfolgt werden. Unter anderem wird an einer Erweiterung des Benzols auf Acene (Naphthalin, Anthracen etc.) gearbeitet, um die Absorptionsbande der molekularen Dipole bathochrom zu verschieben, was

für die Anwendung als Material in der nichtlinearen Optik wichtig ist, und gleichzeitig durch die Abstandsvergrößerung zwischen Donor- und Akzeptor-Gruppen das Dipolmoment zu steigern (siehe Abbildung 3-29).

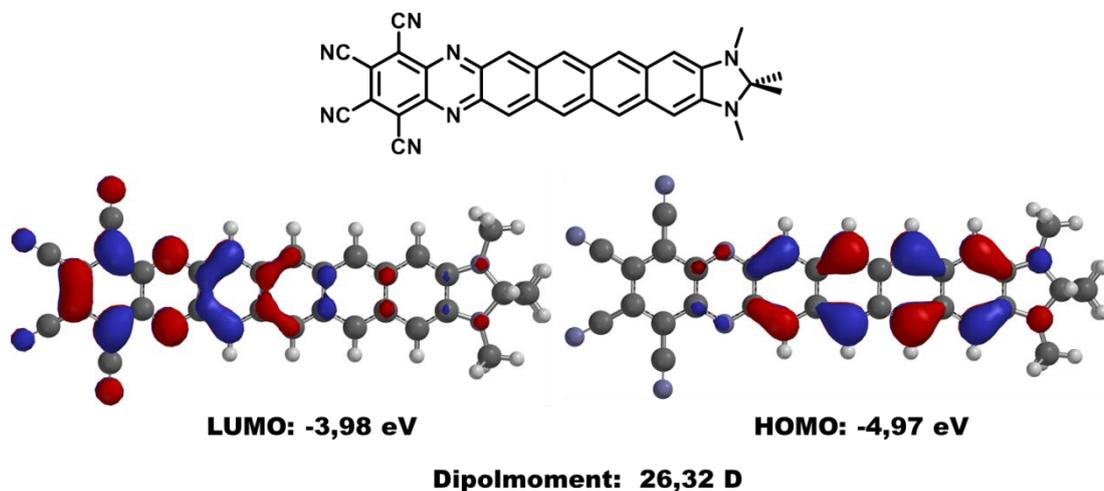


Abbildung 3-29: Extrembeispiel eines molekularen Dipols - Dipolares Heterohexacen.

Obwohl die nicht-Zentrosymmetrie von Kristallstrukturen als Grundvoraussetzung für nicht-lineare Anwendungen eingeführt wurde, gibt es Wege, diesen Faktor zu umgehen. Unter anderem kann man Dipole in eine Polymer-Matrix einbetten, indem man sie chemisch zu Monomeren für radikalische Polymerisationen modifiziert (siehe Abbildung 3-30a).⁴⁶ Alternativ ermöglicht die Neigung des Tetracyano-*o*-phenylendiamins **3** zu Wasserstoffbrückenbindungen eine direkte Mischung mit Ketonfunktionalisierten Polymeren (zum Beispiel PMMA oder Poly(N,N-dimethylacrylamid), deren Glas temperatur über Raumtemperatur liegt), die in der Schmelze polbare Komplexe bilden könnten. Zu diesem Zweck werden vorab Lösungsmittel-Moleküle die zusammen mit **3** auskristallisieren, durch Sublimation entfernt, was im Rahmen einer Kooperation mit [REDACTED] aus dem Arbeitskreis [REDACTED] ([REDACTED] [REDACTED]) bereits erfolgreich getestet wurde.

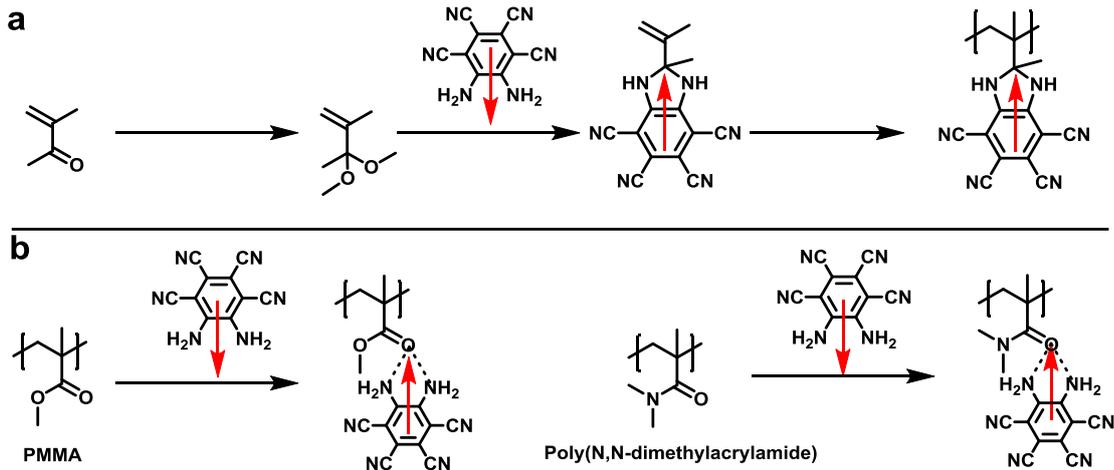


Abbildung 3-30: Einbettung molekularer Dipole in Polymer-Matrizen. a.) Über kovalente Bindung als Monomer. b.) Über Wasserstoffbrückenbindung als Dotierung einer Polymer-schmelze.

Molekulare Dipole sind neben der Ferroelektrik und der nichtlinearen Optik für weitere Anwendungen in der organischen Elektronik interessant. Gelingt es durch gezielte Funktionalisierung (Ankergruppen), die Dipole auszurichten, etwa als Self-Assembling-Monolayer (SAM) an Metall-Oberflächen, kann so die Austrittsarbeit von Elektronen an Grenzflächen gesteuert werden, zum Beispiel an Kontaktflächen von Elektroden. Abbildung 3-31 zeigt die Synthese eines entsprechenden SAM-Moleküls, welches durch vier Ethylthionyl-Substituenten sind orthogonal zur Oberfläche ausrichten sollte

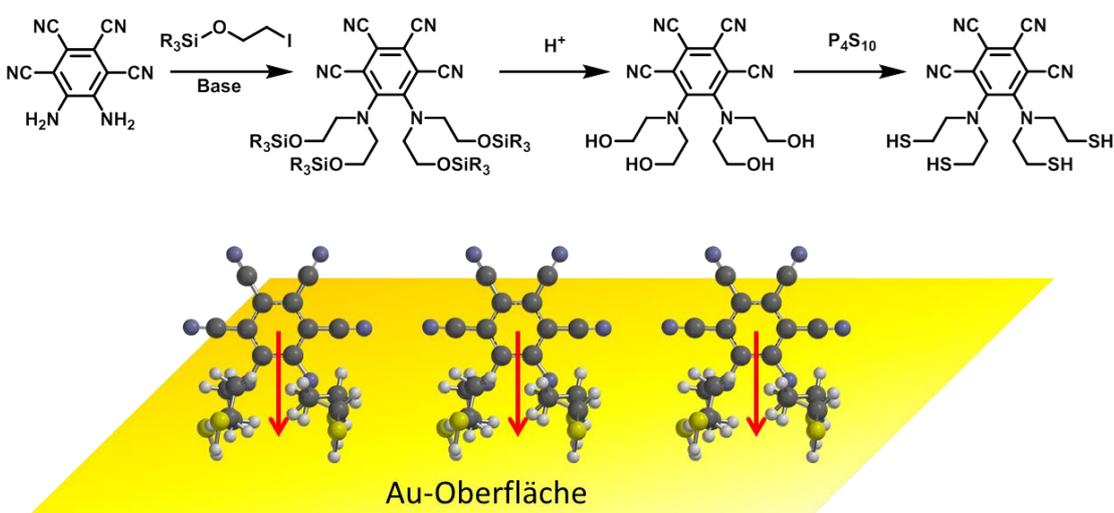


Abbildung 3-31: Synthese eines molekularen Dipols mit Ankergruppen und schematische Darstellung der Ausrichtung als Self-Assembling Monolayer (SAM).

4. Polymere mit Dipolmomenten orthogonal zur Polymerachse

Dipol-Dipol-Kräfte (oder auch Keesom-Kräfte, benannt nach Willem Henrik Keesom² zählen zu den zwischenmolekularen Wechselwirkungen und sind schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen (1-12 kcal/mol)¹⁷⁰, jedoch in der Regel stärker als London-Kräfte (anziehende van-der-Waals-Bindung; 1-15 kcal/mol^a)¹⁷¹. Im Allgemeinen sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen schwer von Wasserstoffbrückenbindungen abzugrenzen, da der Großteil polarer Gruppen, mit denen man molekulare Dipole entwerfen kann, abstrahierbare Protonen besitzt. Im vergangenen Kapitel wurden molekulare Dipole vorgestellt, die durch geeignete Wahl von Funktionalitäten an einem Aromaten zwitterionische Strukturen und Wasserstoffbrückenbindungen ausschließen. Im folgenden Kapitel hingegen, sollen diese molekularen Dipole in eine Polymerkette eingebaut werden, in denen die Ausrichtung der dipolaren Wiederholungseinheiten von der Konformation im Polymerrückgrat unbeeinflusst bleibt und so ein Modellsystem für unbeeinflusste intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen darstellt.

Polymere mit Dipolmomenten orthogonal zur Repetier-Richtung wurden zuvor synthetisiert, auch wenn diesem Gesichtspunkt nicht immer Beachtung geschenkt wurde. Der Aspekt der Konformation erfordert hier besondere Aufmerksamkeit. Zwei Beispiele mit dipolaren Einheiten sind in Abbildung 4-1 abgebildet. Polyvinylidendifluorid (**PVDF**) ist ein prominenter Vertreter dipolarer Polymere und eines der wenigen ferroelektrischen Polymere. Wie alle anderen ferroelektrischen Polymere (außer semi-fluorierten Polyethylenen sind einige Nylon-Derivate ferroelektrisch), besitzt **PVDF** ein auf sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebautes Polymerrückgrat, was den Nachteil hat, dass Konformations-Änderungen die Polarisierung (also die Ausrichtung der Dipole) ändern. Die drei bekannten Konformationen in den vier kristallinen Phasen des **PVDFs**, die in ihren Energien in etwa gleich sind, sind die all-trans-Konformation (β -Phase), die trans-gauche⁺-trans-gauche⁻ (tg^+tg^- ; α -Phase: alle Dipole heben sich auf, δ -

^a Abgeleitet von den Verdampfungsenthalpien einiger Kohlenwasserstoffe

Phase: alle Gesamt-Dipole addieren sich) und die $\text{tttg}^+\text{tttg}^-$ -Konformation (γ -Phase). In der all-trans-Form sind die Dipole parallel zueinander und orthogonal zur Polymerachse angeordnet, während sich in den Sessel-artigen tg^+tg^- - und $\text{tttg}^+\text{tttg}^-$ -Formen die Dipole teilweise auslöschen.¹⁷² Die Vielfalt der stabilen Konformationen in den kristallinen Phasen stellt eine Besonderheit unter den Polyethylen-artigen Polymeren dar und hat ihre Ursache in der Verringerung der intramolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung.⁸⁴ Ein weiterer Fall eines dipolaren Polymers ist mit dem **EDOT**-Thienylpyrazin-Copolymer (**P(EDOT-TP)**) in Abbildung 4-1 illustriert. In der bisherigen Literatur¹⁷³ zu dieser Verbindung, ebenso wie im Falle anderer dipolarer Thiophen-Polymere wurde der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bisher keine Beachtung geschenkt. Zum einen sind solche Polymere im festen Aggregatzustand nicht kristallin, und zum anderen zeigt eine Geometrie-Optimierung, dass sich die Thienyl-Einheiten in Lösung, anders als in der schematischen Darstellung des Polymers, nicht planar ausrichten, wodurch sich die Dipole in der Summe zu einem großen Teil auslöschen.

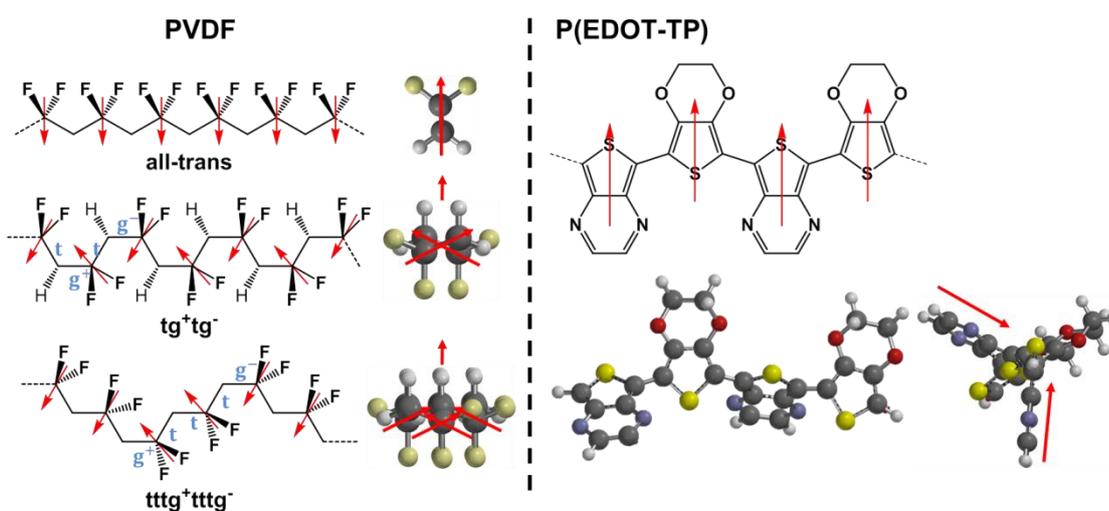


Abbildung 4-1: Beispiele für Konformations-beeinflusste Polymere mit dipolaren Wiederholungseinheiten.

Die diskutierten Beispiele zeigen, dass der Untersuchung intramolekularer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Literatur-bekanntem Polymeren Grenzen gesetzt waren und die Erforschung dieser Kräfte ein ausgeklügeltes Polymer erfordert. Das im vorangehenden Kapitel vorgestellte Dihydrobenzimidazol **6b** besitzt mit seinen *ortho*-ständigen Brom-Substituenten die Möglichkeit zu Übergangsmetall-katalysierten Polykondensations-Reaktionen und stellt gleichzeitig sicher, dass im entstehenden Polymer

die Neigungswinkel der Dipolmomente (θ_1 , θ_2 ; siehe Abbildung 4-2a, Gleichung 1-4), unbeeinflusst von der Konformation, stetig 90° betragen. Demzufolge sind die repulsive oder attraktive elektrostatische Kraft und damit die Wechselwirkungsenergie V_{DD} (Gleichung 4-1), die auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruht, einzig vom Torsionswinkel φ und dem Abstand der Dipole r_{ij} zueinander abhängig.¹⁷⁴

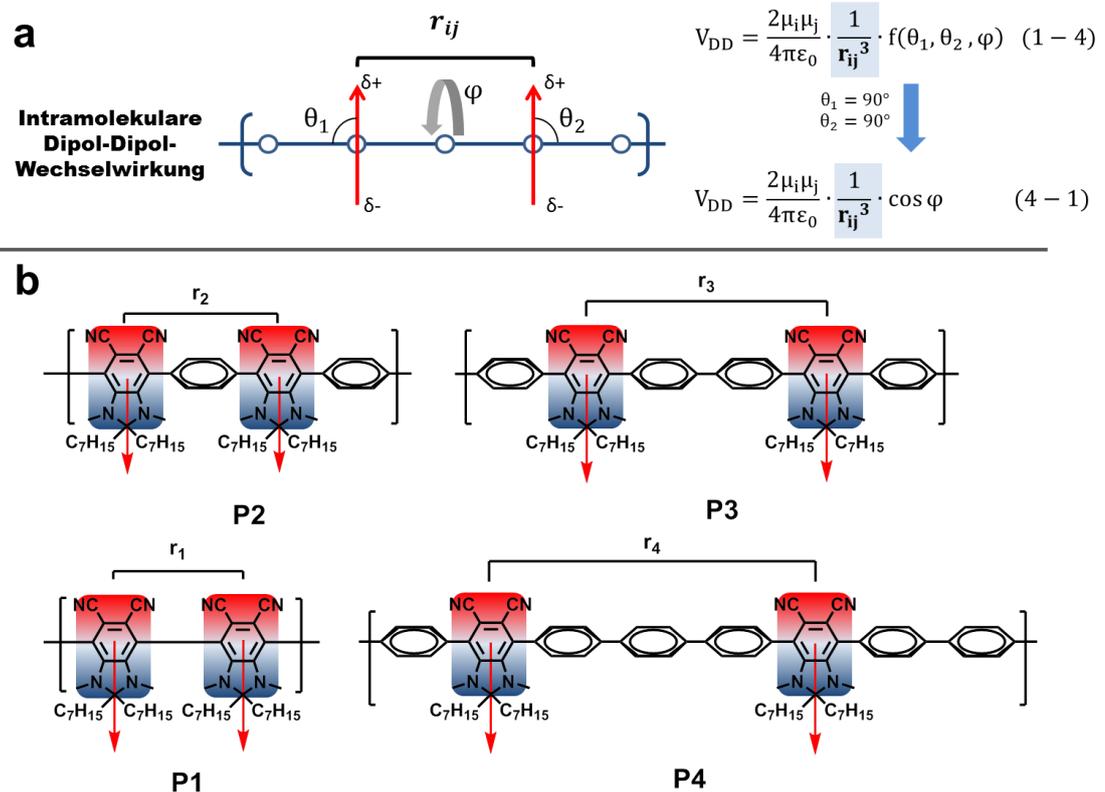


Abbildung 4-2: Angedachte Zielstrukturen von Polymeren zur Untersuchung intramolekularer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Durch den Einbau von Benzolen können verschiedene Abstände zwischen dipolaren Einheiten modelliert werden.

Für die Variation des Abstands (bei konformationsisotroper Ausrichtung der Substitutionsenden) stellt der Baukasten organisch-chemischer Einheiten nur zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Ethylen- und Phenyl-„Spacer“. Dementsprechend wurden die in Abbildung 4-2b abgebildeten Zielstrukturen angedacht, in denen neben dem Polymer **P1** die dipolaren Einheiten durch Phenyl- (**P2**), Biphenyl- (**P3**) und Terphenyl-Abstände (**P4**) getrennt sind.

4.1 Synthese und Charakterisierung

Wie die Kristallstrukturen von **4a/b** und **6a/b** gezeigt haben, erfahren die Brom-Substituenten der Dihydrobenzimidazole eine sterische Abschirmung durch die benachbarten Nitril-Funktionalitäten, die in den methylierten Derivaten **6a/b** nochmal stärker ist (siehe Kristallstrukturen in Abbildung 3-5). Diese sterische Hinderung stellt einen erschwerenden Faktor bei der Komplexbildung im Zuge Übergangsmetall-katalysierter Homo- und Kreuzkupplungen dar und ist vermutlich das entscheidende Kriterium für den Misserfolg der Homopolymerisation zu **P1**, wie auch zur Darstellung von **P2**, die sowohl mit **6a/b** als auch mit dem sterisch weniger gehinderten Derivaten **4a/b** versucht wurde.

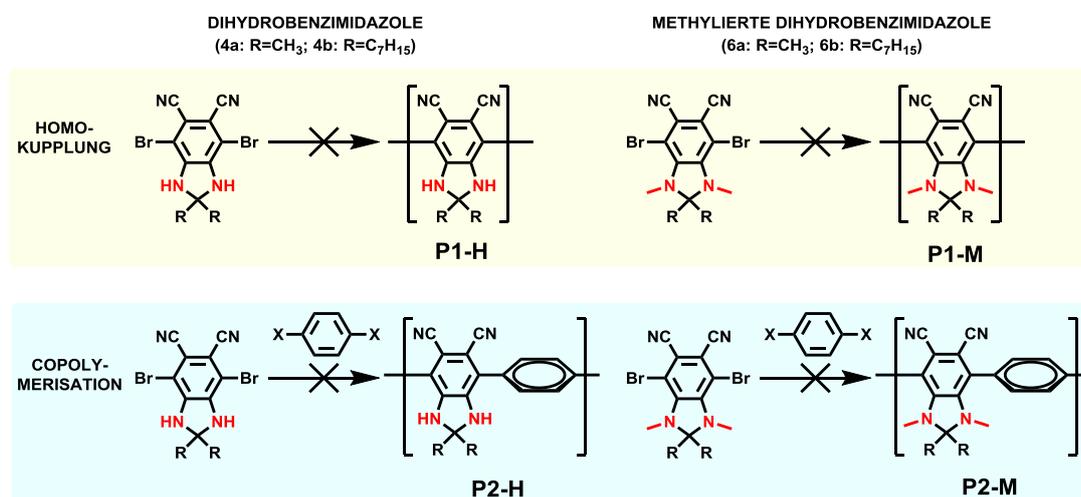


Abbildung 4-3: Erfolgreiche Synthesen der dipolaren Polymere **P1** und **P2** (Details s. Tabelle 4-1.).

Eine Übersicht der untersuchten Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 4-1 zu finden. Im Zuge der Homo-Polymerisation wurden verschiedene Yamamoto-, Ullmann und in einem Fall Stille-Bedingungen analysiert. Aryl-Aryl-Kupplungen konnten in keinem der Fälle nachgewiesen werden. Entweder wurden Dehalogenierungen oder nicht umgesetzte Edukte in den Massenspektren beobachtet. Zum Teil war eine Zuordnung der Signale nicht möglich, und es muss davon ausgegangen werden, dass eine Zersetzung stattgefunden hat. In den Copolymerisations-Experimenten wurden Suzuki- und Stille-Kreuzkupplungen in verschiedenen Variationen getestet mit dem gleichen Ergebnis wie bei den Homo-Polymerisationen. Eine Ausnahme zeigte sich bei der Stille-Polykondensation ($i = 14, 15$). Hier konnte im MALDI-ToF-Spektrum (Abbildung 4-4) eine polymere Verteilung der Signale von hoher Komplexität gemessen werden.

Tabelle 4-1: Untersuchte Synthesebedingungen der Polymere **P1** und **P2**; *i*: Reaktionsindex; *M*.: Monomer; *Com.*: Comonomer mit Substituenten *X*; *Lsm.*: Lösungsmittel; *Temp.*: Temperatur; *μW*: Mikrowelle; *Ausb.*: Ausbeute; *Lit.*: Literatur mit entsprechenden Bedingungen, die auf die Comonomere übertragen wurden.

Homopolymerisation								
<i>i</i>	<i>M</i> .	Katalysator / Kupplungsr.	Sonst. Reagenzien	Lsm.	Temp. /° C	Ausb.	Lit.	
1	4a	Ni(cod) ₂	cod, 2,2'-Bipy.	DMF	80	-	175	
2	4a	Ni(cod) ₂	cod, 2,2'-Bipy.	DMF/Toluol	80	-	176	
3	4a	Ni(cod) ₂	cod	THF	90 (μW)	-	177	
4	4a	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Bu ₃ SnSnBu ₃	THF	80	-	178	
5	4a	Rieke-Cu	-	DMF	145	-	179	
6	6a	Ni(cod) ₂	cod, 2,2'-Bipy.	DMF	80	-	175	
7	6a	Ni(cod) ₂	cod	THF	90 (μW)	-	177	
8	6a	Ni(cod) ₂	cod, 2,2'-Bipy.	DMF/Toluol	80	-	176	
9	6a	Rieke-Cu	-	DMF	145	-	179	
Copolymerisation								
<i>i</i>	<i>M</i> .	Com. X=	Katalysator	Sonst. Reagenzien	Lsm.	Temp. /° C	Ausb.	Lit.
10	4a	SnBu ₃	Pd ₂ (dba) ₃	P(tol) ₃ , LiCl	DMF	120	-	180
11	4a	Bpin	Pd(PPh ₃) ₄	CsF	DMAc	80	-	181
12	6a	Bpin	Pd(dppf)Cl ₂	NaHCO ₃ , Aliquat	Dioxan/ H ₂ O	80	<5% ^a	182
13	6a	Bpin	Pd(dppf)Cl ₂	K ₃ PO ₄	DMAc	130 (μW)	-	183
14	6a	SnBu ₃	Pd ₂ (dba) ₃	P(anisyl) ₃	DMAc	130 (μW)	~5% ^b	184
15	6b	SnBu ₃	Pd ₂ (dba) ₃	P(anisyl) ₃	DMAc	130 (μW)	<5% ^c	184
16	6a	B(OH) ₂	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃	DMAc	80	-	185
17	6b	B(OH) ₂	Pd ₂ (dba) ₃	K ₃ PO ₄ , SPHOS	DMAc	80	-	186
18	6b	B(OH) ₂	Pd ₂ (dba) ₃	K ₃ PO ₄ , SPHOS	Toluol	100	-	186

^a In einer kleinen Fraktion (<5%) konnte ein polymeres Muster im MALDI bei 964 g/mol gemessen werden, dessen Abstände (±4x) 76 g/mol (entspricht einer Phenylen-Einheit) betragen.

^b MALDI-ToF-Analyse in Abbildung 4-4 dargestellt. Das Polymer fiel als unlöslicher Feststoff aus.

^c Unter gleichen Bedingungen wie in Polymerisation *i*=14 wurden Dimere, Monomere und kleinere Fragmente bei sehr geringer Ausbeute (<5%) erhalten.

Im MALDI-ToF-Spektrum von *i*=14 konnten die erwarteten Abstände von 300 g/mol beobachtet werden (in Abbildung 4-4a rot markiert), aber zunächst kein Signal einem Oligomer zugeordnet werden. Eine genauere Analyse der Signale offenbarte, dass Bestrahlung durch Laserlicht im MALDI zu einer Fragmentierung bei den Dihydrobenzimidazolen führt, bei der eine Methylgruppe abgespalten wird (dieser Befund

wird bei der Analyse des Monomers für die Synthese des Polymers **P3** gestützt; siehe Abbildung 4-8). Die stichprobenartige Prüfung des Isotopenmusters bei 963 g/mol zeigte eine Überlagerung eines Diphenyl- (berechnetes Spektrum in rot markiert, 963 g/mol) und eines Brom-Phenyl-substituierten Trimers (berechnetes Spektrum in blau markiert, 965 g/mol).

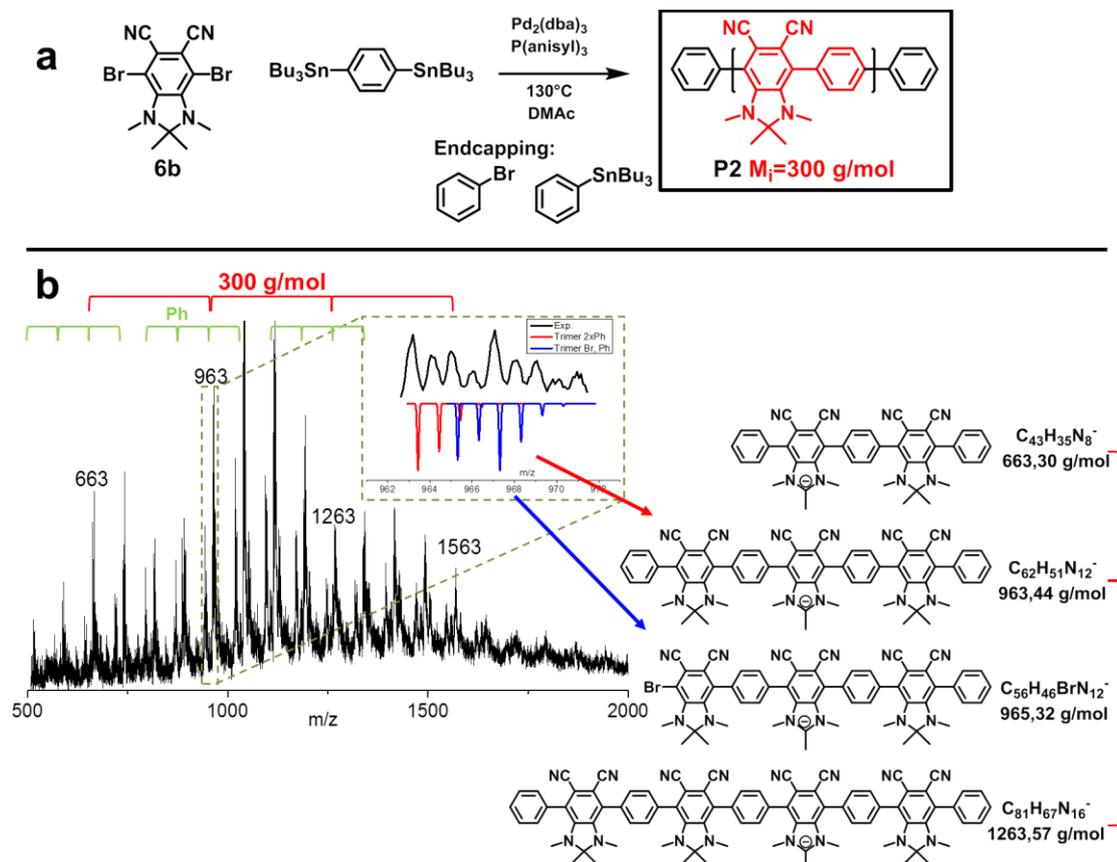


Abbildung 4-4: a: Reaktionsbedingungen der Polymerisation $i=14$. b: MALDI-ToF-Spektrum und Analyse der erhaltenen Signale.

Umrahmt werden die markierten Signale mit den 300 g/mol-Abständen von Peaks im Abstand von 76 g/mol, was einer Phenylen-Einheit entspricht (in Abbildung 4-4b grün markiert). Dieses Muster ist auf ein unvollständiges „Endcapping“ mit Brombenzol und Tributyl(phenyl)stannan während des Abschlusses der Polymerisation zurückzuführen. Ein weiteres periodisches Signalmuster tritt im Abstand von 56 g/mol nach jedem (bzw. 20 g/mol vor jedem) Signal auf, dessen Ursprung wahrscheinlich auf eine weitere Fragmentierung zurückzuführen ist. Bei dem Versuch, ein lösliches Polymer mit Alkylketten am Dihydrobenzimidazol darzustellen ($i=15$), wurden (fragmentierte) Dimere, und Monomere erhalten. Daher wurde im weiteren Verlauf dieser Dok-

torarbeit mit den Zielstrukturen **P3** und **P4** synthetisch eine neue Richtung eingeschlagen.

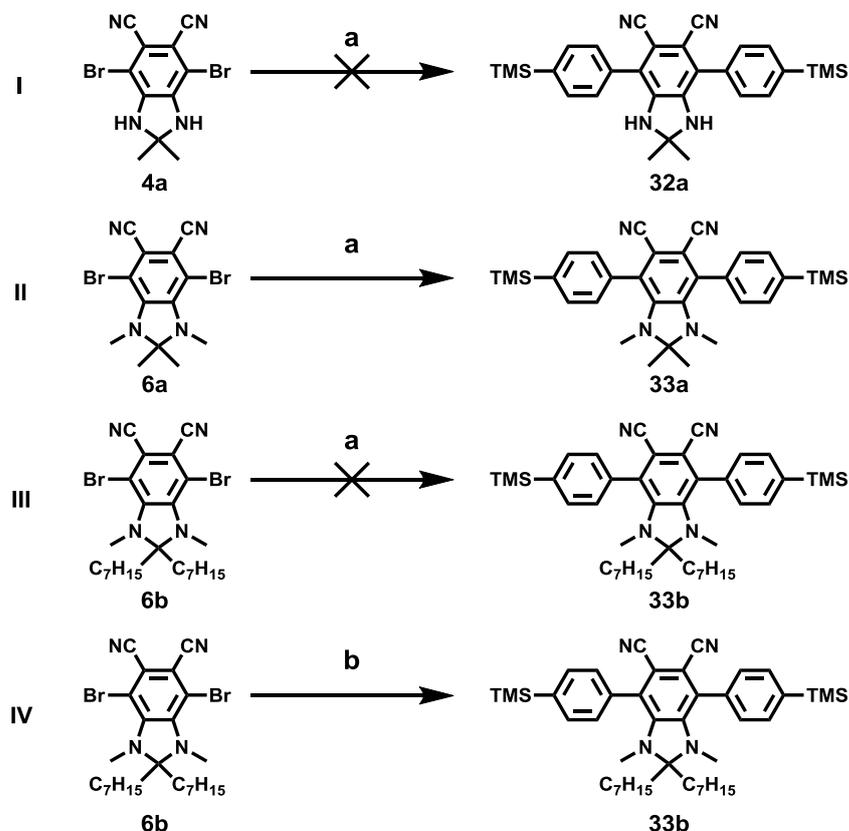


Abbildung 4-5: Untersuchte Suzuki-Miyaura Aryl-Aryl-Kupplungen. a: *p*-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure, $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , DMAc, $80^\circ C$ 48h; Ausbeute: **33a**: 78 %. b: *p*-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure, $Pd_2(dba)_3$, SPhos 1:4, K_3PO_4 , Toluol, $90^\circ C$, 48h Ausbeute: **33b**: 31 %.

Zur Darstellung der Polymere **P3** und **P4** wurden das in *p*-Position dihalogenierte Terphenyl **35b** (Abbildung 4-6) als Monomer für Yamamoto- oder Suzuki-Miyaura-Polykondensationen ins Auge gefasst. Der Synthese des Monomers vorangehend, wurde die Verknüpfung der dipolaren Einheiten (**4a/b** bzw. **6a/b**) mit *para*-Trimethylsilylfunktionalisierten Arylen als wichtiger Zwischenschritt identifiziert, nachdem vorige Polymerisationsversuche gescheitert waren. Aufgrund der erfolglosen Darstellung von **32a** (Abbildung 4-5) aus dem Dihydrobenzimidazol **4a** wurde in den weiteren Synthesestrategien diese Einheit als Ausgangsverbindung vernachlässigt. Im Falle der methylierten Derivate **6a/b** konnte ein ähnlicher Unterschied im Reaktionsverhalten bei Aryl-Aryl-Kupplungen zwischen alkylierter (**6b**) und methylierter Spezies (**6b**) analog zu den Beobachtungen der Stille-artigen Homopolymerisationen $i=14$ und $i=15$ festgestellt

werden (Abbildung 4-5, II & III). Während die Suzuki-Reaktion von **6a** mit Tetraakis(triphenylphosphine)palladium(0) und Kaliumcarbonat in Dimethylacetamid in 78 %iger Ausbeute verlief, konnte unter denselben Bedingungen bei **6b** die Bildung eines einfach gekuppelten, dehalogenierten Nebenproduktes und eines zweifach dehalogenierten Dihydrobenzimidazols anstatt der gewünschten Zielverbindung beobachtet werden. Infolgedessen wurden mit der Verwendung von SPhos als Liganden, welcher für die Realisierung sterisch gehinderter Suzuki-Miyaura-Kupplungen bekannt ist¹⁸⁶, harschere Kupplungsbedingungen angewandt. Hier wurden TMS-Boronsäure-Kupplungen als Nebenreaktion mittels FD-Massenspektrometrie identifiziert. Die entstandenen Oligoaryle mussten aufwendig über eine recyclingende Gelpermeationschromatographie (r-GPC) während eines Zeitraums von 72 Stunden abgetrennt werden. Ein Austausch der TMS-Gruppen durch Brom war als nukleophile Substitution mittel *N*-Bromsuccinimid angedacht (Abbildung 4-6). Die Analyse der Hauptfraktion (Ausbeute 36 %) mittels NMR-Spektroskopie (Abbildung 4-7) offenbarte eine Ringöffnung am Dihydrobenzimidazol, was am Fehlen der aliphatischen Signale (im ¹H-NMR als **1**, **2** und **3** markiert) sichtbar ist.

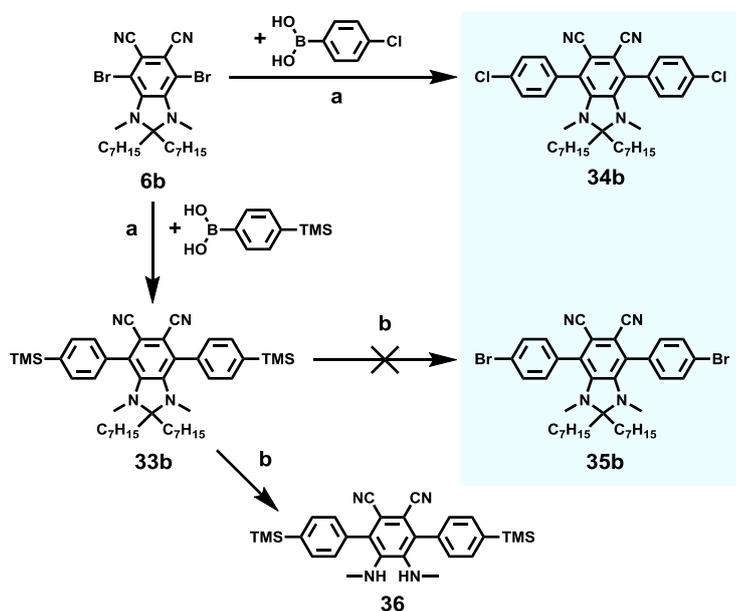


Abbildung 4-6: Angedachte und geglückte Monomer-Synthesen für Polymere **P3** und **P4**.

a: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, SPhos 1:4, K_3PO_4 , 90°C , Toluol, 48 h, Ausbeute: 31 % (**33b**); 26 % (**34b**).

b: NBS, THF.

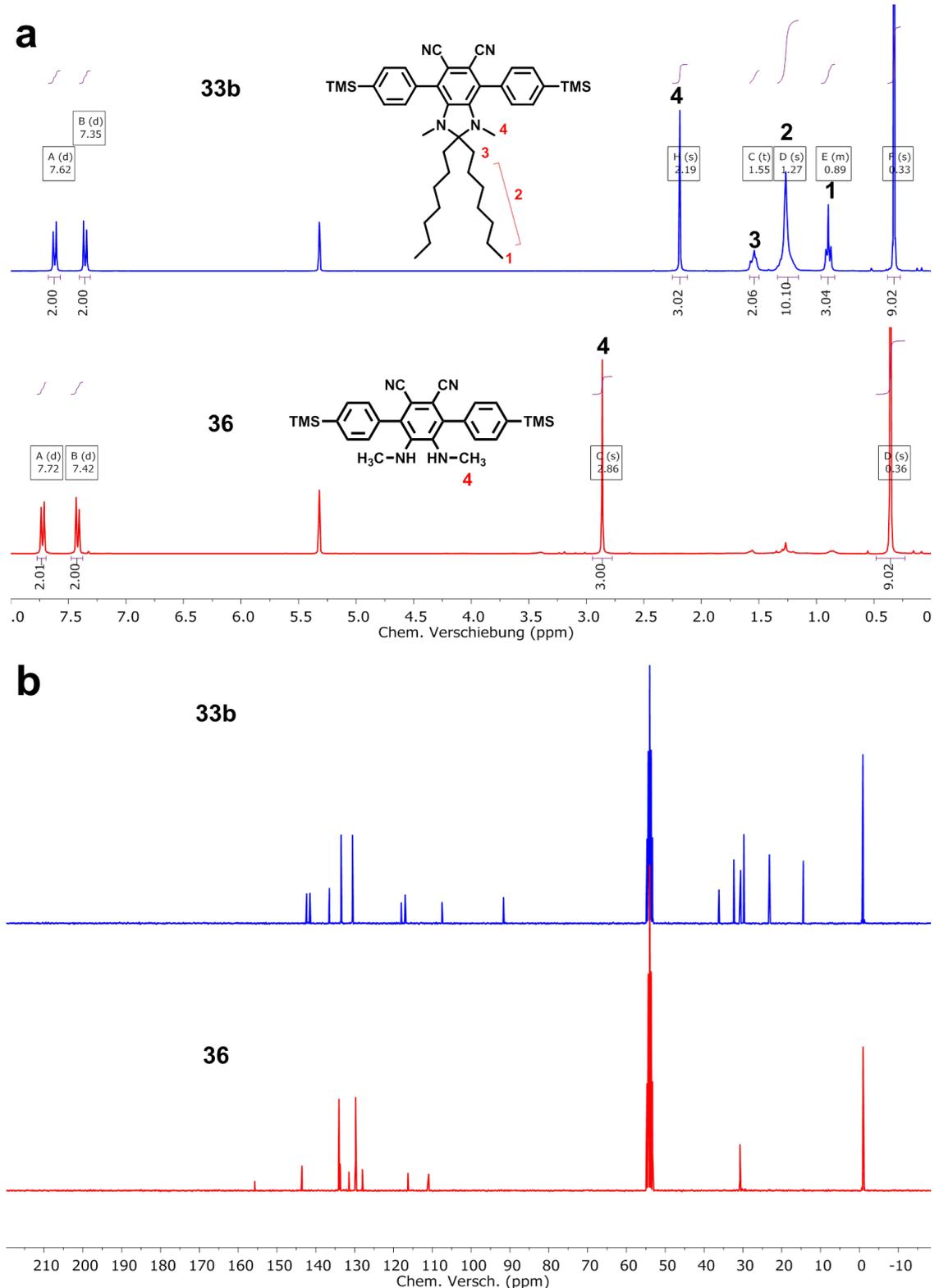


Abbildung 4-7: ^1H - (a) und ^{13}C -NMR-Spektren (b) von **33b** (blau) und **36** (rot) im Vergleich (gemessen in CD_2Cl_2 bei 298 K). Nach der Reaktion mit NBS bei Raumtemperatur ist die Ringöffnung des Dihydrobenzimidazols an dem Verschwinden der aliphatischen Signale und der Tieffeld-Verschiebung der Signale der Methylgruppen an den Aminern sichtbar.

Dieselben Reaktionsparameter, die bei der Präparation von **33b** eingesetzt wurden, inklusive des komplizierten Reinigungs-Verfahrens, wurden zur Darstellung von **34b** verwendet, nachdem die Zielstruktur **35b** als Monomer für eine Yamamoto-Polykondensation aufgrund der erfolglosen TMS-Brom-Substitution ausgeschlossen werden musste (Abbildung 4-6). Während FD-Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und die Strukturanalyse von Einkristallen (siehe Abbildung 4-9) eine erfolgreiche Darstellung des Zielmonomers bestätigten, war im MALDI-ToF-Spektrum eine aus der Copolymerisation (siehe Abbildung 4-4b) vertraute Fragmentierung zu beobachten. Die Untersuchung des Fragmentierungsmusters des Monomers ist als modellhaft zu betrachten und half bei der Aufklärung der Polymer-Spektren.

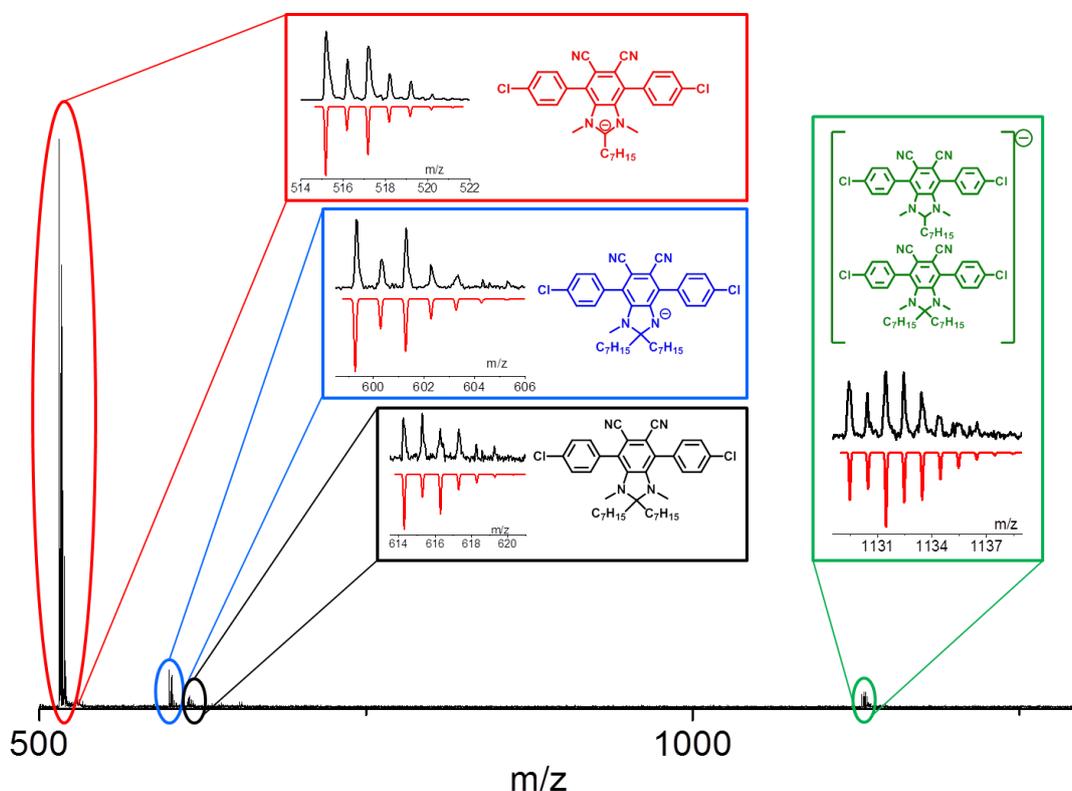


Abbildung 4-8: MALDI-ToF-Spektrum des Monomers **33b** - Im Spektrum erscheinen verschiedene geladene Spezies dominant, bei denen unter Bestrahlung mit Laserlicht eine Alkyl- oder Methylgruppe abgespalten wird. Zur Verdeutlichung wurden entsprechende Signale vergrößert (schwarz) und mit den berechneten Spektren (rot) der jeweiligen vermuteten Spezies verglichen

Wie in Abbildung 4-8 zu sehen ist, wird das neutrale Molekül (schwarzer Kasten) kaum detektiert. Stattdessen ist die Eliminierung einer Alkyl-Kette unter Bestrahlung mit Laserlicht vorherrschend, sodass das Produkt als Anion mit einer um 99 g/mol

verringerten Masse meßbar ist (roter Kasten). Daneben werden die Eliminierung einer Methylgruppe (blauer Kasten) und die doppelte Masse nach Abspaltung der Alkylkette beobachtet (grüner Kasten). Die Konsequenz aus dieser photochemischen Reaktion für die Charakterisierung der Dihydrobenzimidazole ist, neben der Aufklärung von Polymeren, die auf dieser Wiederholungseinheit basieren, eine mögliche Untauglichkeit für Anwendungen, in denen Strahlung hoher Intensität und Frequenz zum Einsatz kommt.

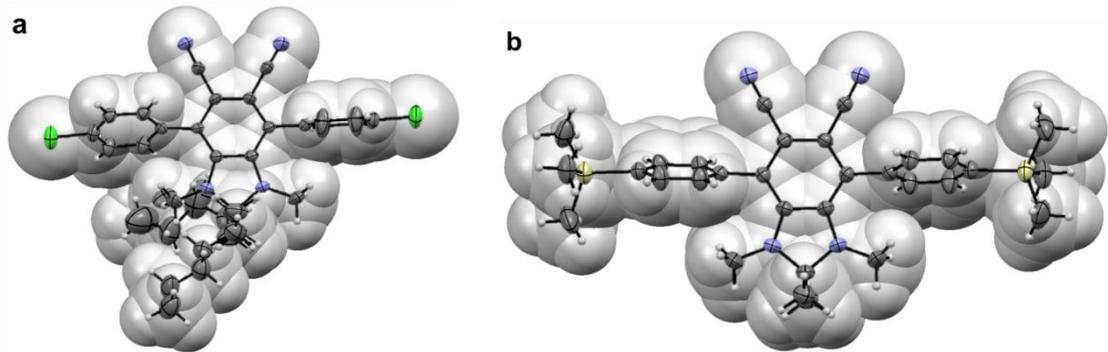


Abbildung 4-9: Darstellung der sterischen Gegebenheiten durch Substituenten am zentralen dipolaren Dihydrobenzimidazolring anhand der Kristallstrukturen von Monomer **34b** (a) und Modellverbindung **33a** (b; Raumgruppe: $C2/c$ (zentrosymmetrisch), Torsionswinkel der Phenyl zum Dihydrobenzimidazol: 75°). **34b** kristallisiert in einer zentrosymmetrischen Struktur (Raumgruppe: $Pnna$), bei der die Elementarzelle aus zwei verschiedenen Molekülspezies aufgebaut wird; in einem Molekül ist die Alkylkette in einer All-trans-Konformation und Torsionswinkeln von 56° zu beiden Seiten der zentralen dipolaren Einheit. In der zweiten Spezies ist enthält die Alkylkette eine gauche-Konformation und die Torsion der Phenyle ist unterschiedlich (65° und 90°).

Wie oben erwähnt, gelang die Gewinnung von Einkristallen von **33a** und **34b** (Abbildung 4-9), die eine starke sterische Hinderung der Phenyl-Einheiten mit dem zentralen Dihydrobenzimidazolring offenlegen. Im Kristall ließen sich Verdrillungswinkel von 56° bis 90° messen, welche in der sterischen Hinderung der Phenyl-Einheiten mit den Methyl- und Cyano-Gruppen begründet sind. Zur näheren Untersuchung dieser Verdrillung wurden Tieftemperatur-NMR-Experimente durchgeführt (Abbildung 4-10). Ziel war es, anhand der Änderung des Aufspaltungsmusters und der Breite der Signale die thermische Rotationsbarriere zu messen, bei der die Rotation der Phenyl-Einheiten zum Stillstand kommt. Außer einer erwarteten schwachen Tieffeld-Verschiebung der Signale (276 K bis 190 K) konnte keine Veränderung identifiziert

werden, sodass von einer ungehinderten Rotation um die Aryl-Aryl-Achse ausgegangen werden kann.

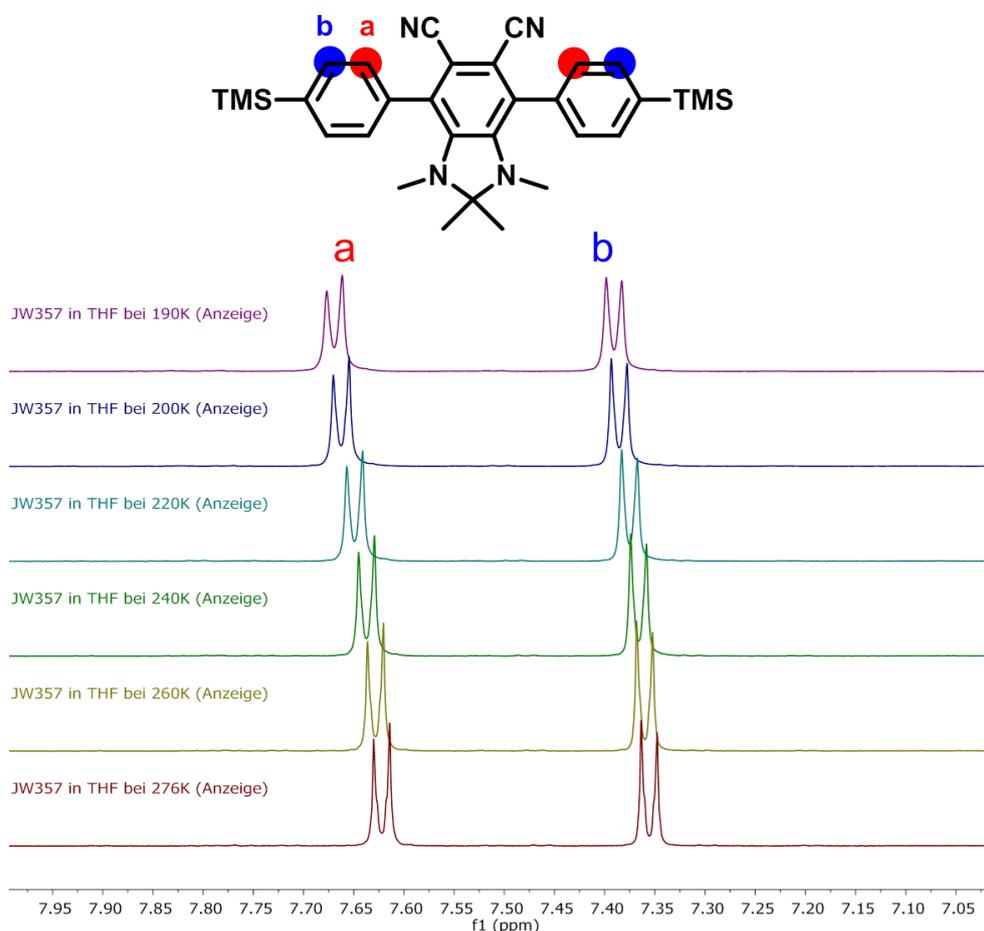


Abbildung 4-10: Tieftemperatur- ^1H -NMR-Untersuchung (500 MHz, in THF-d^8) der Rotation um die Aryl-Aryl- σ -Bindung im sterisch gehindertem System der Modellverbindung **33a**.

Die Synthese von polymeren Strukturen mit der dipolaren Wiederholungseinheit glückte schließlich über eine Yamamoto-Polykondensation (**P3**) und über eine Suzuki-Reaktion (**P4**) (siehe Abbildung 4-11 bis Abbildung 4-13). **P3** wurde über eine Mikrowellen-gestützte Präparation mit 2,5 Äquivalenten $\text{Ni}(\text{cod})_2$ dargestellt. Um Katalysator-Reste und niedermolekulare Fraktionen abzutrennen, wurde das Polymer aus Methanol gefällt und mithilfe von Aceton, Ethylacetat, Hexan und Chloroform über einen Soxhlet-Aufbau gereinigt bzw. extrahiert. Das Polymer wurde aus der Chloroform-Fraktion entnommen. Eine Analyse der MALDI-ToF-Spektren im Reflektor-Modus¹⁸⁷ zeigte, dass das entstandene Polymer an beiden Enden Chlor-Substituenten enthielt (das Signal war um 99 g/mol zu kleineren Massen verschoben entsprechend der Ergebnisse aus der MALDI-ToF-Analyse des Monomers). Dieser Befund offenbart, dass die Synthese hin-

sichtlich der Reaktionsbedingungen mit dem Ziel einer größeren Kettenlänge der Polymere optimiert werden könnte. Das GPC-Eluogramm von **P3** weist zu höheren Molekulargewichten eine Schulter auf, welche auf Aggregation zurückzuführen sein kann (GPC wurde in DMF bei 60 °C gemessen). Möglicherweise könnte diese Aggregation die Ursache für die geringen Molekulargewichte sein, was ebenfalls für eine Optimierung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich eines geeigneten Lösungsmittels spricht.

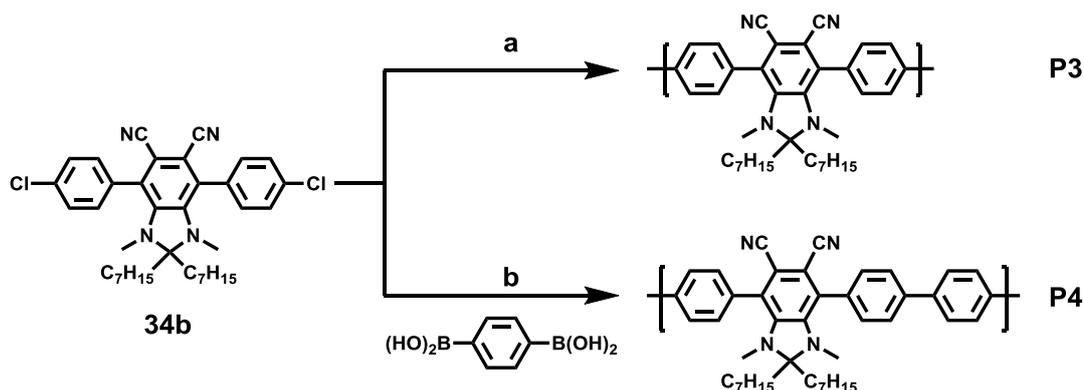


Abbildung 4-11: Geglückte Polymerisationen unter Yamamoto und Suzuki-Miyaura-Bedingungen; a: $\text{Ni}(\text{cod})_2$, *cod*, 2,2'-Bipyridine, MW, 300W, THF, 90°C, 3h; Ausbeute: 90 %. b: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, *SPhos* 1:4, K_3PO_4 , Toluol, 90°C, Ausbeute: 25 %.

Die Suzuki-Polymerisation lieferte lediglich Oligomere ab drei Wiederholungseinheiten (**P4**, Abbildung 4-13), was zu erwarten war, da die Chlor-Funktionalitäten im Vergleich zu Brom- oder Iod-Substituenten unter Suzuki-Miyaura-Bedingungen schwächer reaktiv sind. Daher konnten im Reflektor-Modus bei eingehender Analyse des MALDI-ToF-Spektrums ausschließlich die Chlor-funktionalisierten Oligomere gefunden werden. Im Gegensatz zu **P3** konnte zudem eine Feinstruktur festgestellt werden, welche auf die Eliminierung weiterer Alkylketten hinweist. Der Vergleich mit den berechneten Isotopen-Mustern der Trimere **a**, **b** und **c** in Abbildung 4-14 zeigt, dass unter den Mess-Bedingungen alle Dihydrobenzimidazol-Einheiten zu Benzimidazolen reagieren können. Darüber hinaus sind periodisch auftretende Signale im Abstand von 12 g/mol und 42 g/mol hin zu höheren Molmassen zu sehen. Eine genaue Zuordnung gelang hier nicht, könnte jedoch mit einer andersartigen Fragmentierung der Alkylketten zusammenhängen.

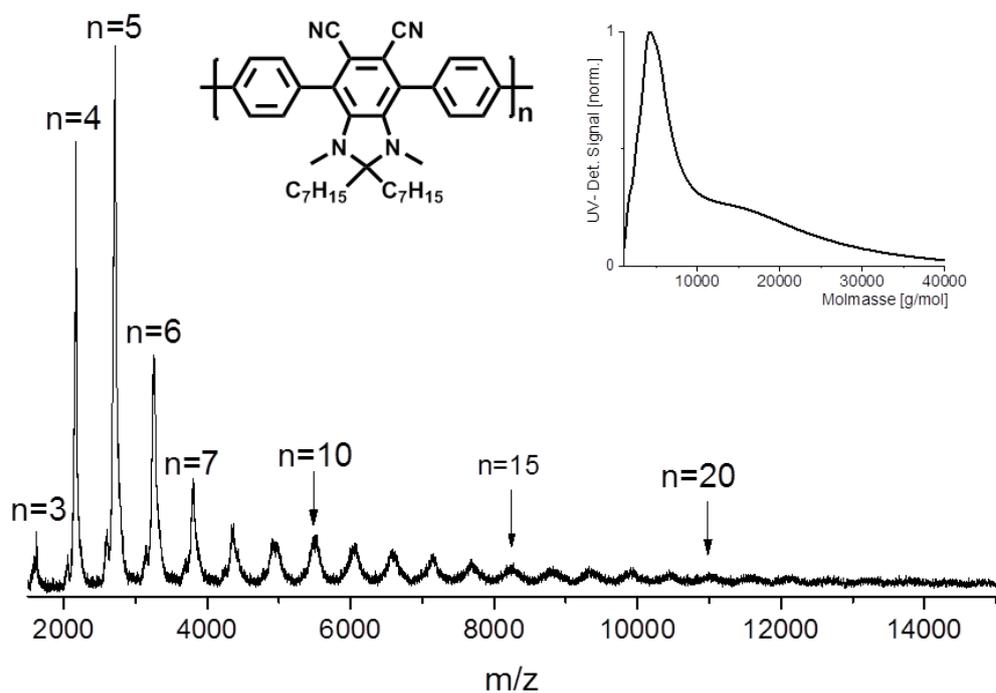


Abbildung 4-12: MALDI-ToF- (linear-Modus) und GPC-Spektrum von **P3**. GPC in DMF bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegen PS-Standard; $M_n = 3,8\text{ kg/mol}$; $M_w = 6,6\text{ kg/mol}$; $PDI = 1,73$.

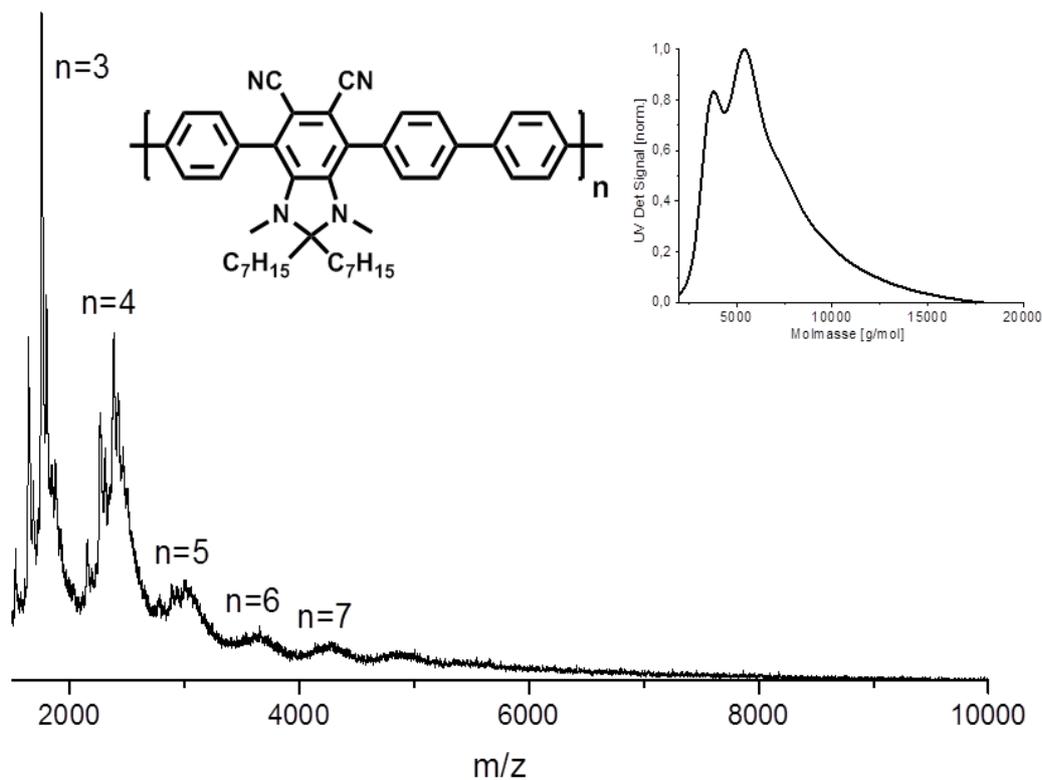


Abbildung 4-13: MALDI-ToF- (linear Modus) und GPC-Spektrum von **P4**. GPC in DMF bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegen PS-Standard; $M_n = 4,8\text{ kg/mol}$; $M_w = 5,7\text{ kg/mol}$; $PDI = 1,19$.

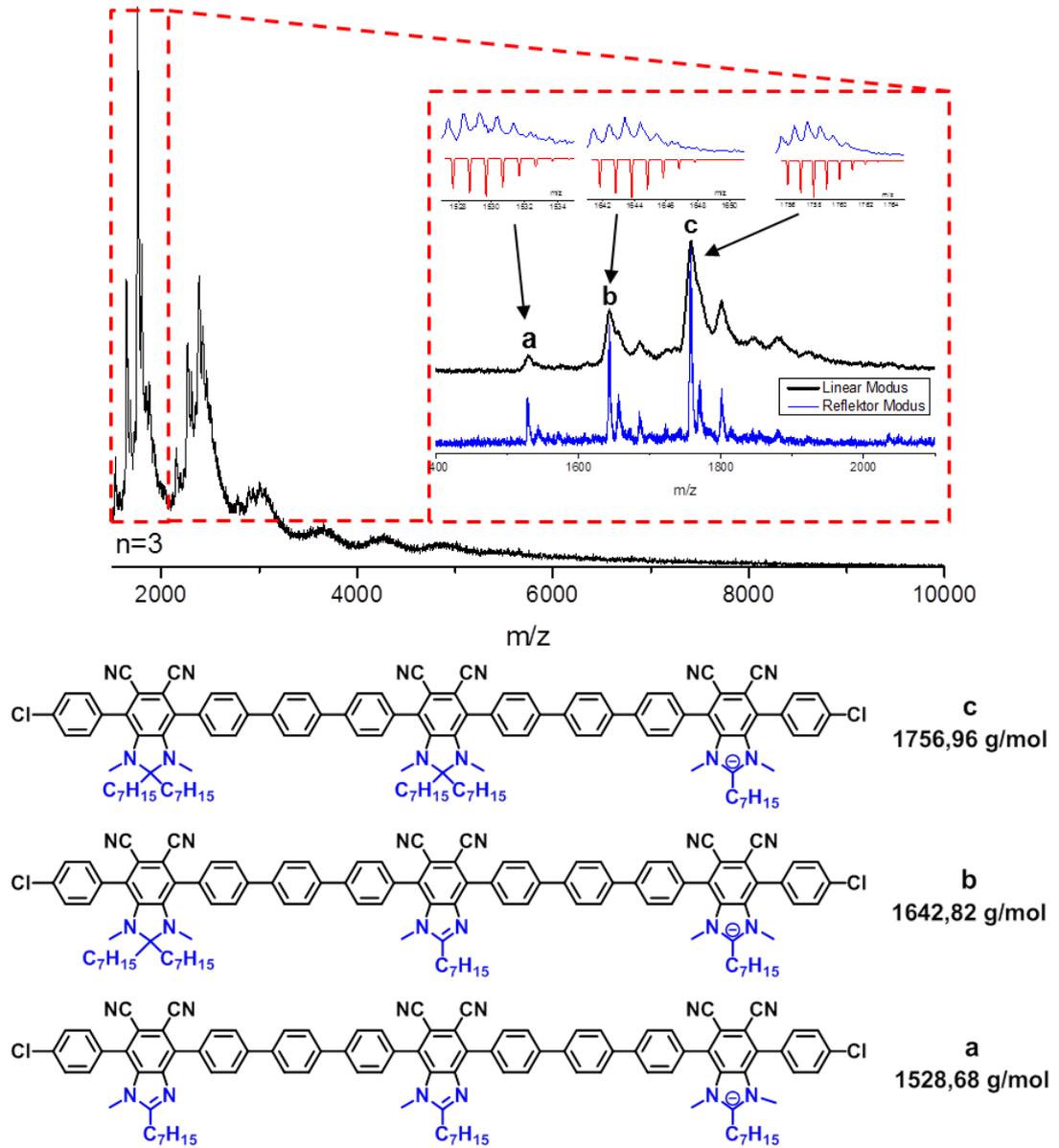


Abbildung 4-14: Analyse der Signal-Feinstruktur des Trimers im MALDI-ToF-Spektrum im Reflektor-Modus & Linear-Modus.

4.2 Optische Eigenschaften

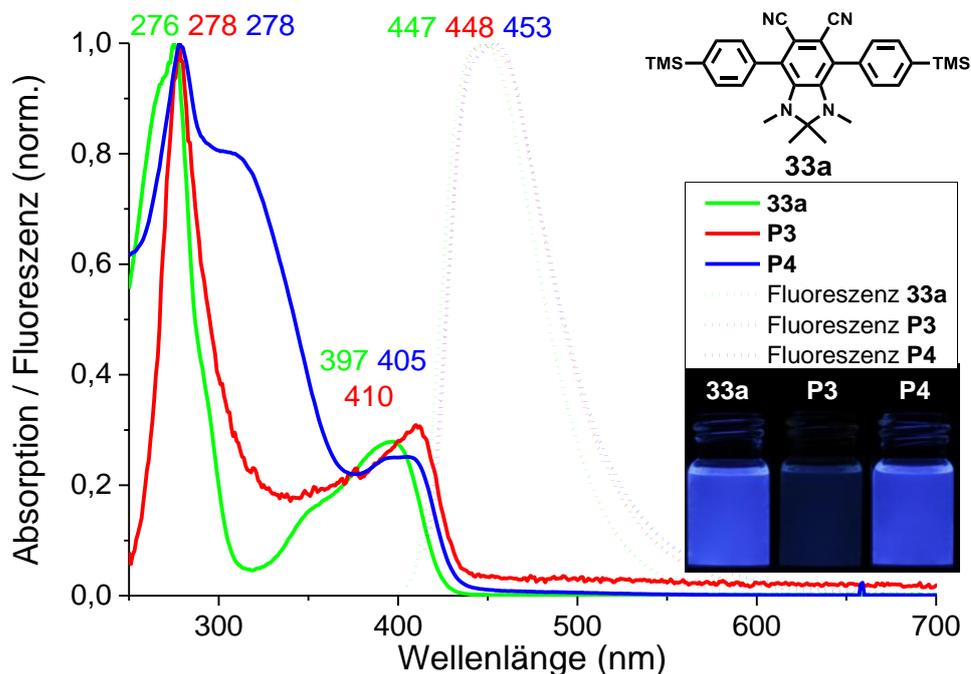


Abbildung 4-15: Absorption und Fluoreszenz der Modellverbindung **33a** im Vergleich mit den Polymeren **P3** und **P4**. (Die schlechte Qualität der Absorption von **P3** ist dabei auf eine verminderte Löslichkeit nach Trocknung der Substanz zurückzuführen.)

Die bemerkenswerte Blau-Fluoreszenz der Tetracyano-Verbindungen aus Kapitel 3 konnte bei den in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen ebenfalls beobachtet werden. Folglich wurden die löslichen Polymere **P3** und **P4** sowie die Modellverbindung **33a** einer Untersuchung mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie unterzogen. Die augenscheinlich unveränderte Lumineszenz der Polymere gegenüber **33a** bestätigte sich in den gemessenen Spektren (Abbildung 4-15). So weichen die Maxima der Absorptionsbanden ($S_0 \rightarrow S_2$) um 2 nm bzw. 13 nm ($S_0 \rightarrow S_1$), die der Fluoreszenz-Bande um 6 nm maximal voneinander ab (siehe Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der ermittelten spektroskopischen Daten von **33a**, **P3** und **P4**.

Verb.	$\lambda_{\max \text{ abs}}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	$\lambda_{\max \text{ em}}$ (nm)	Stokes Versch.(nm)
33a	276, 397	426	447	50
P3	278, 410	432	448	38
P4	278, 405	438	453	48

Die Ursache dieser geringen Differenzen ist in der Push-Pull-Substitution der zentralen dipolaren Einheit und der verminderten Konjugation durch die oben genannte sterische Hinderung zu finden. Diese verhindert eine Interaktion der Fluorophore im Polymer miteinander. Dieser Befund wird durch die berechnete Struktur von **33a** bestätigt. Wie in Abbildung 4-16 zu sehen ist, zeigen die Grenzorbital-Populationen eine ausgeprägte Konzentration an der zentralen Einheit.

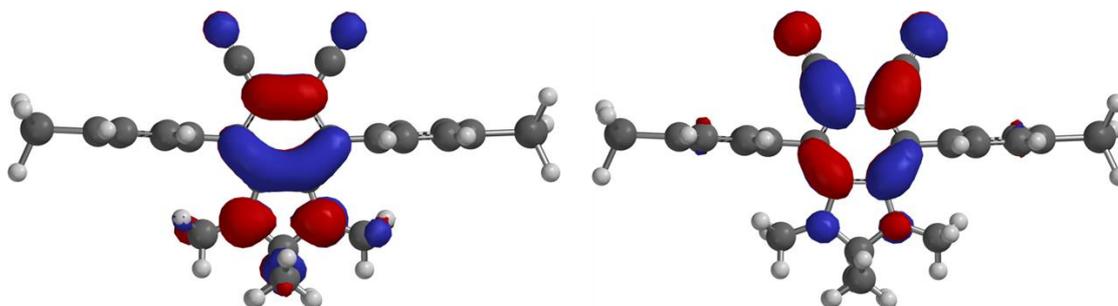


Abbildung 4-16: Mittels DFT/B3LYP 6-31g** berechnete Grenzorbitale von **33a**.

4.3 Verhalten von Dipolen zueinander – Untersuchung mittels dielektrischer Spektroskopie & Röntgenstreuexperimenten

Die Erforschung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Dynamik der Polymere im elektrischen Feld) und der Selbstorganisation der Polymere im Festkörper wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. [REDACTED] ([REDACTED] von [REDACTED] in [REDACTED]) durchgeführt. Die Methoden der Wahl waren dabei die dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Dynamik im elektrischen Feld und die Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Ermittlung der Selbstorganisation, was von Berechnungen mit DFT-Methoden gestützt wurde.

In Abbildung 4-17 sind die wichtigsten berechneten Abstände markiert, die im Diffraktogramm (Abbildung 4-18) nachweisbar sein können. Der Abstand der dipolaren Einheiten zueinander beträgt $11,4 \text{ \AA}$ ($\approx 1,14 \text{ nm}$, berechnet) und findet sich bei einem Streuvektor von $5,47 \text{ nm}^{-1}$ wieder ($1,14823 \text{ nm}$; markiert als intramolekularer Abstand, grün). Bei $4,28 \text{ nm}^{-1}$ befindet sich der Reflex mit der größten Intensität, der dem intermolekularen Abstand ($1,479 \text{ nm}$) zugeordnet wird.

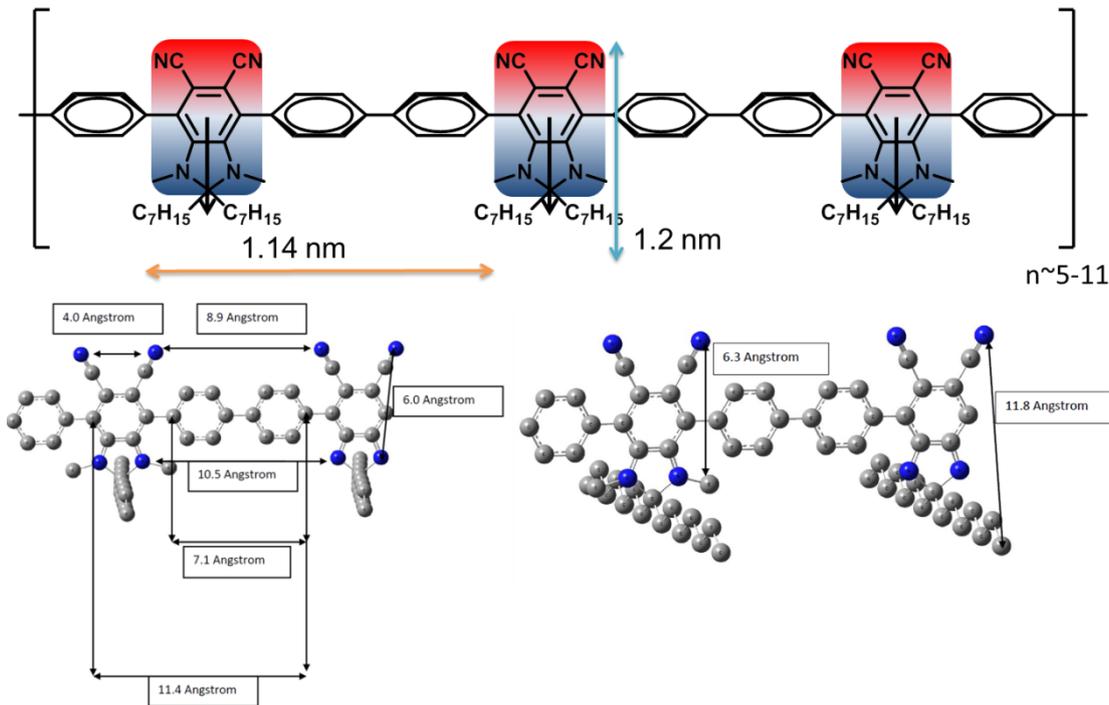


Abbildung 4-17: Berechnung von Abständen im Polymer zwecks Zuordnung von Signalen in der Röntgendiffraktometrie.

Die Zuordnung der Reflexe gelang über eine Reihe von Röntgenbeugungsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen. Die Probe wurde von 313 K auf 423 K erhitzt und im Abstand von 10 K ein Diffraktogramm gemessen (Abbildung 4-19; rechts). Durch die thermisch-bedingte Zunahme der Beweglichkeit der Polymere wird der Reflex, der dem intermolekularen Abständen zugeordnet wird, zu niedrigeren Streuvektoren hin verschoben, während der Reflex des intramolekularen Abstands unabhängig von der Temperatur bei konstant ca. 1,15 nm verbleibt (Abbildung 4-19, links). Anhand der Reflexe höherer Ordnung konnte eine weit reichende Organisation, die bis zu neun Polymer-Abständen entspricht, festgestellt werden, die auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mitunter zurückzuführen ist. In der differenzkalarimetrischen Analyse (DSC) im betreffenden Temperaturbereich konnten keine Phasenübergänge festgestellt werden.

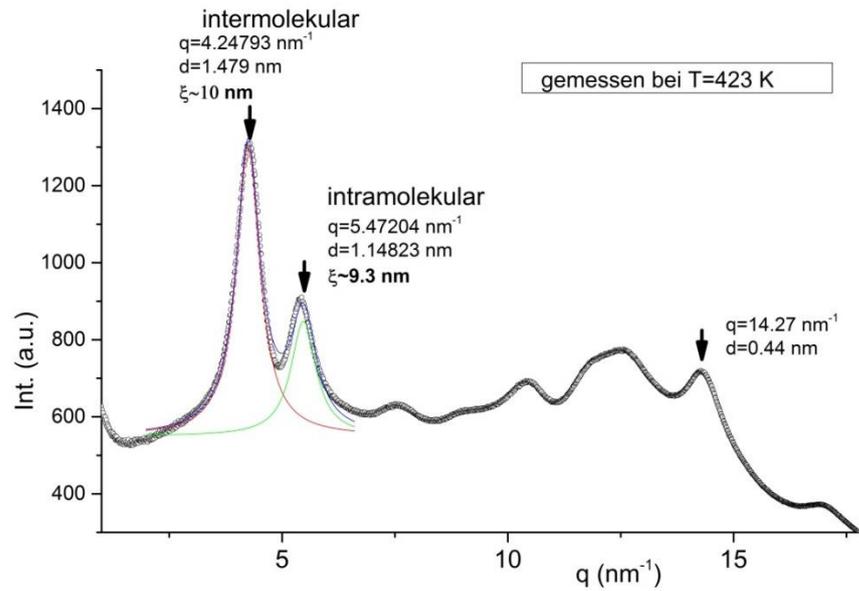


Abbildung 4-18: Diffraktogramm aus Röntgenbeugungsexperimenten an Polymer P3.

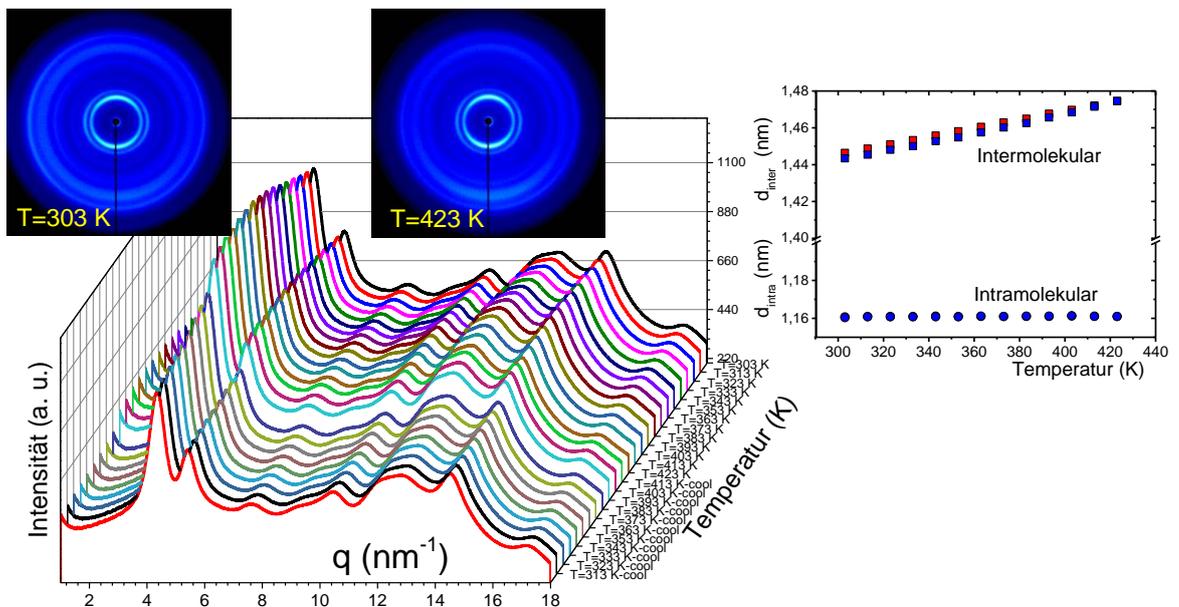


Abbildung 4-19: Röntgenbeugungsexperimente bei verschiedenen Temperaturen (links) und Änderung der markierten Abstände mit der Temperatur (rechts).

Wie in der Einleitung erwähnt, zeichnen sich Relaxationsprozesse als Maximum in einer logarithmischen Auftragung des Imaginärteils der Permittivität ($\log(\epsilon'')$) gegen den Logarithmus der Frequenz (Wechsel der Feldrichtung) aus. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Kurven enthüllen zwei Relaxationsprozesse als Schultern: einen schnellen Prozess, der in der Schwingung der Dipole um eine Gleichgewichtslage (β -Prozess oder β -Relaxation) wurzelt, und einen langsamen Prozess, der mit der Aus-

richtung der Dipole im elektrischen Feld gleichbedeutend ist (α -Prozess oder α -Relaxation). Damit ist die Zielsetzung der Prüfung auf Feld-induzierte Orientierung der Dipole der Polymerkette im Festkörper erfüllt worden.

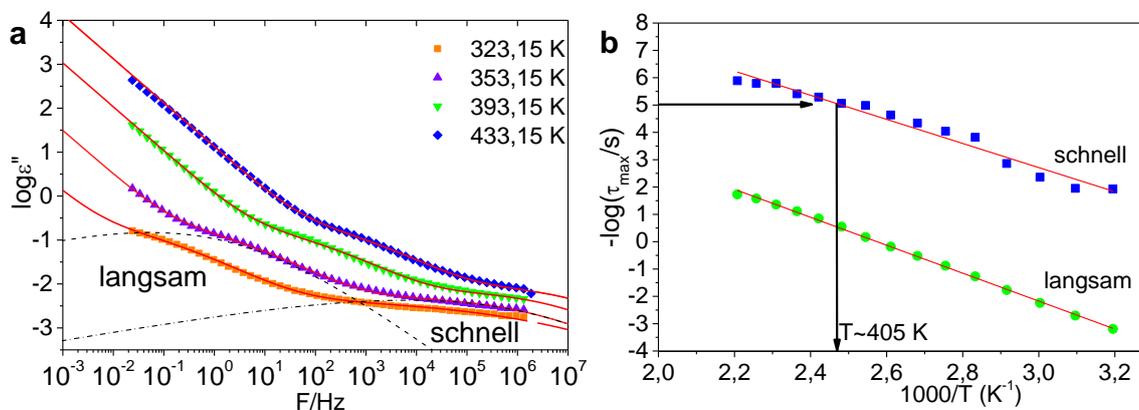


Abbildung 4-20: a) Doppelt-logarithmische Auftragung des Imaginärteils der Permittivität gegen die Frequenz offenbart zwei Relaxationsprozesse: Einen schnellen und einen langsamen. b) Temperaturabhängige Entwicklung der Relaxationszeiten der beiden Prozesse

Die Messbarkeit des α -Prozesses ist als herausragend einzuschätzen, da man solche dynamischen Prozesse eher von Polymeren mit kleineren dipolaren Einheiten kennt (bezüglich des Dipolmoments als auch der räumlichen Dimension der im Feld rotierenden Einheit). Verglichen mit PVDF^{188, 189}, PMMA¹⁹⁰ oder Polyethylenglycol¹⁹¹ ist die Größenordnung der Änderung von ϵ'' , was auch als dielektrischer Verlust bezeichnet wird, bei **P3** in einem ähnlichen Bereich. Der dielektrische Verlust gilt als Maß für die Energie, die bei Umorientierung eines Moleküls oder Polymersegments im elektrischen Feld verbraucht oder abgegeben wird.¹⁹² Daher ist die Gleichartigkeit in ϵ'' zwischen den genannten literaturbekannten Polymeren und **P3** verwunderlich, da sich bei **P3** ein wesentlich größeres Segment neu orientieren muss (ca. 1,2 nm groß, siehe Abbildung 4-17). Erwartet wurde hingegen ein deutlich höherer Verlust. Dieser Umstand könnte sich der Orientierung eines kleinen Teils der dipolaren Einheiten erklären, während ein großer Teil sich aufgrund sterischer Hinderungen nicht orientieren kann. Zur Verdeutlichung der Größenverhältnisse sind die entsprechenden Polymer-Segment in Form maßstabsgetreuer Kalotten-Modelle in Abbildung 4-21 illustriert. Zukünftige Untersuchungen sollten sich mit der Polung im Hinblick auf die Ferroelektrik befassen, um zu prüfen, ob sich eine permanente Orientierung (remanente Polarisation) durch hohe elektrische Feldstärken realisieren lässt.

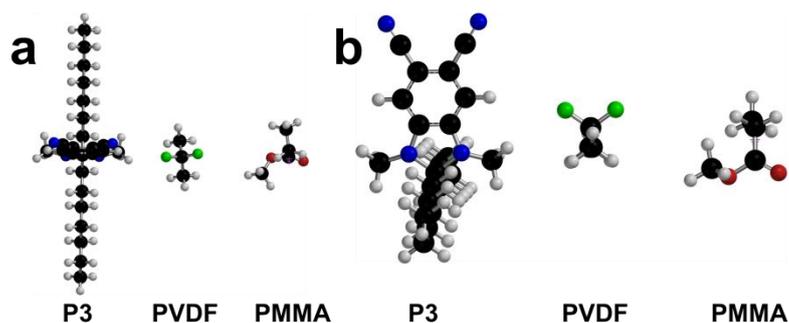


Abbildung 4-21: Vergleichende Illustration der Größenverhältnisse von dipolaren Polymer-Segmenten.

4.4 Zusammenfassung & Ausblick

Mit **P2**, **P3** und **P4** ist die Synthese dreier Poly(*para*-phenylene) mit Dipolmomenten orthogonal zur Polymerachse gelungen, bei der die Ausrichtung der Dipole von der Konformation unbeeinflusst ist. Ein sorgfältiges Design der Dipole über die Wahl der funktionellen Gruppen stellt dabei die Entkopplung von Wasserstoffbrückenbindungen sicher und schließt somit Lösungsmittel-Einflüsse im Festkörper aus. Erste Untersuchungen mittels dielektrischer Spektroskopie sind im Hinblick auf die Polung der Polymere im elektrischen Feld vielversprechend, da langsame Prozesse, die der Umorientierung von Dipolen entsprechen, detektiert werden konnten. Diese werden derzeit weiter verfolgt. Die Darstellung der Polymere im Multi-Gramm-Maßstab würde eine Erkundung des Verhaltens in der Ferroelektrik ermöglichen und würde bei Erfolg einen Durchbruch auf diesem Gebiet darstellen, da die einzigen bisher bekannt ferroelektrischen Polymere PVDF, dessen Derivate (Polytrifluorvinyliden, Polydifluorchlorovinyliden etc. sowie Copolymere) und einige Nylon-Vertreter sind.

Zur Verlängerung der Kettenlängen sollten die angewandten Suzuki- und Yamamoto-Bedingungen optimiert werden, bzw. neue Wege zur Darstellung des Dibrom-Derivats **35b** erforscht werden. Eine intensivere Optimierung der Stille-Bedingungen zur Darstellung von **P2** wäre ebenfalls erstrebenswert, auch wenn die Erfolgsaussichten aufgrund der untersuchten Synthesen hier gering einzuschätzen sind (siehe Tabelle 4-1).

Zweidimensionale Polymere¹⁹³, metallorganische¹⁹⁴ und kovalent-gebundene organische Netzwerke¹⁹⁵ (Metal organic framework/MOFs, covalent organic framework/COFs) stellen aufstrebende Forschungsgebiete in der Chemie funktioneller π -konjugierter Verbindungen dar, und ein gezielter Einbau von Dipolen orthogonal zur

Oberfläche (2D-Polymere) oder in die Kanten eines Würfels in einem COF oder MOF wäre eine interessante Möglichkeit, polbare Nanostrukturen zu entwickeln. Florian Beuerle *et al.* haben 2014 einen würfelförmigen COF vorgestellt.¹⁹⁶ Durch Substitution der *p*-Phenyldiboronsäure durch die *p*-Diboronsäure des Terphenyls **22a** wäre ein COF mit dipolaren Einheiten auf den Kanten realisierbar (siehe Abbildung 4-22) und so die Möglichkeit gegeben, Polungen in zwei Richtungen pro Würfel zu verwirklichen.

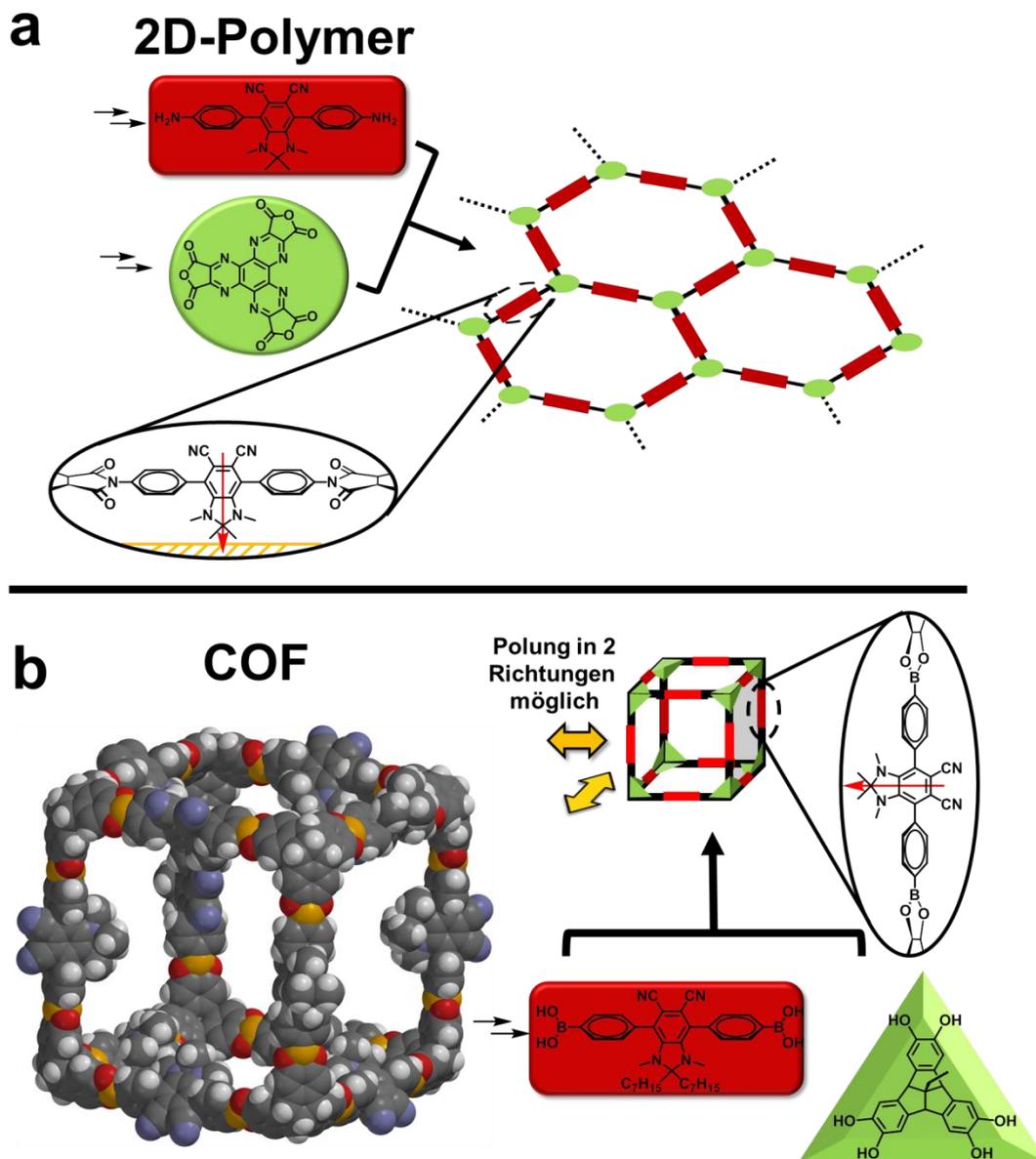


Abbildung 4-22: Neue Möglichkeiten zur Einbettung von Dipolen. *a*: In einem 2D-Polymer können sich die Dipole zur Oberfläche hin- oder wegrichten. *b*: in einem kubischen COF gibt es die Möglichkeit Dipole in mehreren Richtungen gleichzeitig zu polen.

5. Donor-Akzeptor-Verbindungen auf Basis neuer Akzeptoren

Die in den vorangehenden Kapiteln vorgestellten Synthesen ausgehend von 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (**1**) zielten auf die Erhöhung des Dipolmoments ab. Im Folgenden rückt die Umwandlung der elektronenschiebenden Amino-Gruppen zu elektronenziehenden Thiadiazol- und Chinoxalin-Einheiten in den Fokus, wodurch sich der elektronische Charakter dramatisch ändert (Abbildung 5-1). Diese Umwandlung lässt sich in einem einfachen synthetischen Schritt aus dem *o*-Phenylendiamin realisieren.

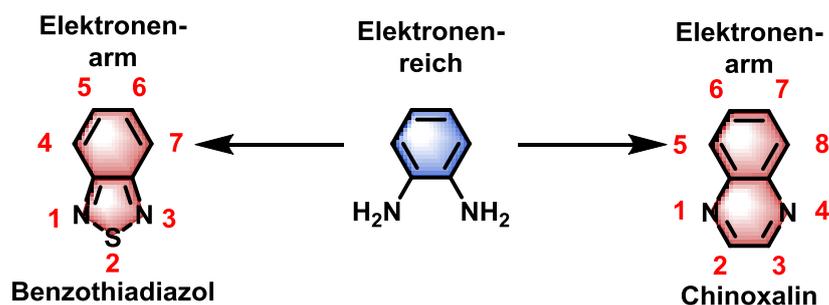


Abbildung 5-1: Chemische Umwandlung von *o*-Phenylendiaminen zu elektronenarmen Bausteinen.

Die Cyano-Substituenten in den 5,6-Positionen am Benzothiadiazol, bzw. in 6,7-Positionen am Chinoxalin erhöhen die Akzeptor-Stärke der Ringe (siehe Abbildung 5-2) im Vergleich zu den Wasserstoff- oder Fluor-substituierten Derivaten. Die Lage der LUMO-Energie, die als Maß für die Akzeptor-Stärke gilt, verringert sich in der Reihe $H > F > CN$, wie man an den Derivaten **QX**, **DFQX** und **DCNQX** bzw. **BT**, **DFBT** und **DCNBT** sehen kann (siehe Abbildung 5-2). Zusammen mit den Brom-Funktionalitäten in 4,7- bzw. 5,8-Positionen, die die Möglichkeit zu Kreuzkupplungen eröffnen^{184b,197}, stellen **26** und **27** die stärksten Bausteine dar (Synthese siehe Abbildung 5-4), die man in Donor-Akzeptor-Verbindungen einbauen kann.

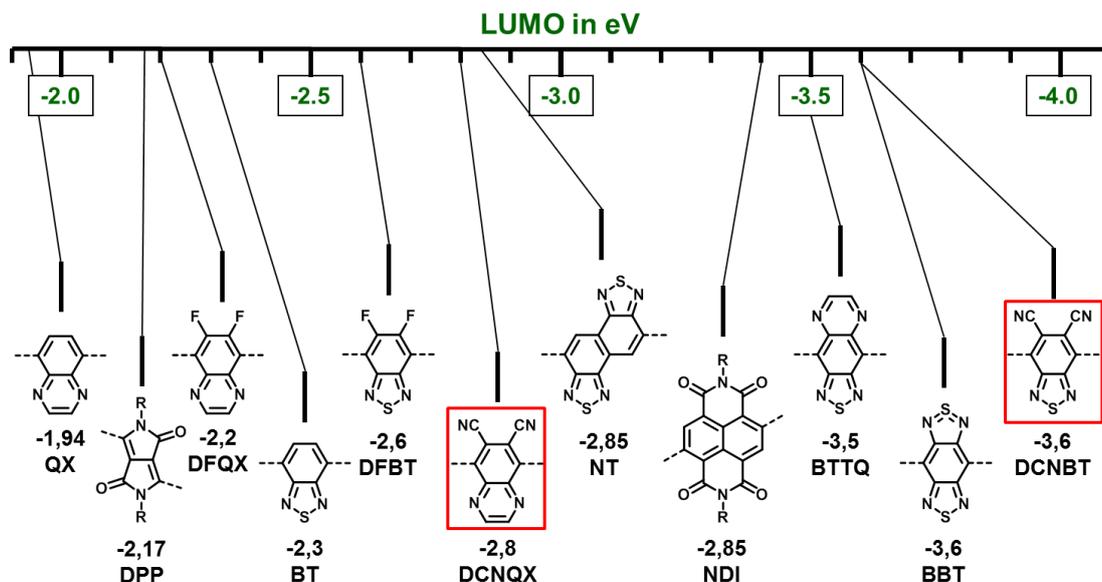


Abbildung 5-2: Einordnung der neuen Akzeptor-Bausteine in die Palette häufig verwendeter Akzeptoren unter dem Gesichtspunkt der energetischen Lage des LUMOs (Berechnung mittels DFT/B3LYP-Methode mit einem 6-31g**-Basissatz).

Das häufigste Motiv beim Einbau von Akzeptoren in D-A-D-Verbindungen oder D-A-Polymere stellt die Einstellung der Energielücke zwischen den Grenzorbitalen dar (siehe Abbildung 5-3). Durch eine niedrige bzw. justierte Energielücke eröffnen sich Anwendungen als Emitter für OLEDs¹⁹⁸ (Bandlücke korreliert mit der Farbe des Emitters), Halbleiter für BHJ-Solarzellen¹⁹⁹ (hier erweist sich ein Wert von 1,5-1,7 eV als ideal) und OFETs³⁸, Chromophore für diverse Anwendungen (zum Beispiel in DSSC-Solarzellen²⁰⁰) oder als Vermittler in photokatalysierten Reaktionen.²⁰¹ Neben der Größe der Energielücke ist ihre Lage bezüglich des Vakuumlevels für die Funktion genannter Bauteile von entscheidender Bedeutung.³⁸ Sie resultiert aus den kombinierten Lagen von Donor- und Akzeptor-Teilen. Vergleicht man beispielsweise den Verlauf von Grenzorbitallagen ausgehend vom Akzeptor^{202 203} über die D-A-D-Triade^{204,b} hin zum D-A-Copolymer^{205,b}, können sich bei Copolymerisation mit Thiophenen unterschiedlich Entwicklungen abhängig von der Akzeptor-Stärke zeigen (siehe Abbildung 5-3). Während die Erweiterung des konjugierten π -Systems im Falle schwacher Akzeptoren (zum Beispiel **BT**) die Energielücke verringert und die Lagen der Grenzorbitale gleichermaßen einander annähern, ist die Situation bei starken Akzeptoren anders (zum Beispiel

^b Die dargestellten Wert in Abbildung 5-3 stammen aus experimentellen Werten der vorliegenden Arbeit, die im Verlauf dieses Kapitels präsentiert werden

bei DCNBT). Hier bleiben die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale, die sich aus der Mischung von Donor- und Akzeptor-Orbitalen ergeben, nahezu unverändert (Abbildung 5-3b). Insgesamt sind die Orbitallagen bei starken Akzeptoren niedriger als bei schwachen Akzeptoren, was wichtige Konsequenzen für elektronische Bauelemente hat (z.B. Effizienz von Solarzellen oder für die Charakteristik des Halbleiters in OFETs). Der Vergleich der literaturbekannten Benzothiadiazol-Systeme mit den Dicyanobenzothiadiazol-Systemen und ihren Auswirkungen auf die Funktion von Transistoren ist daher Bestandteil des vorliegenden Kapitels.

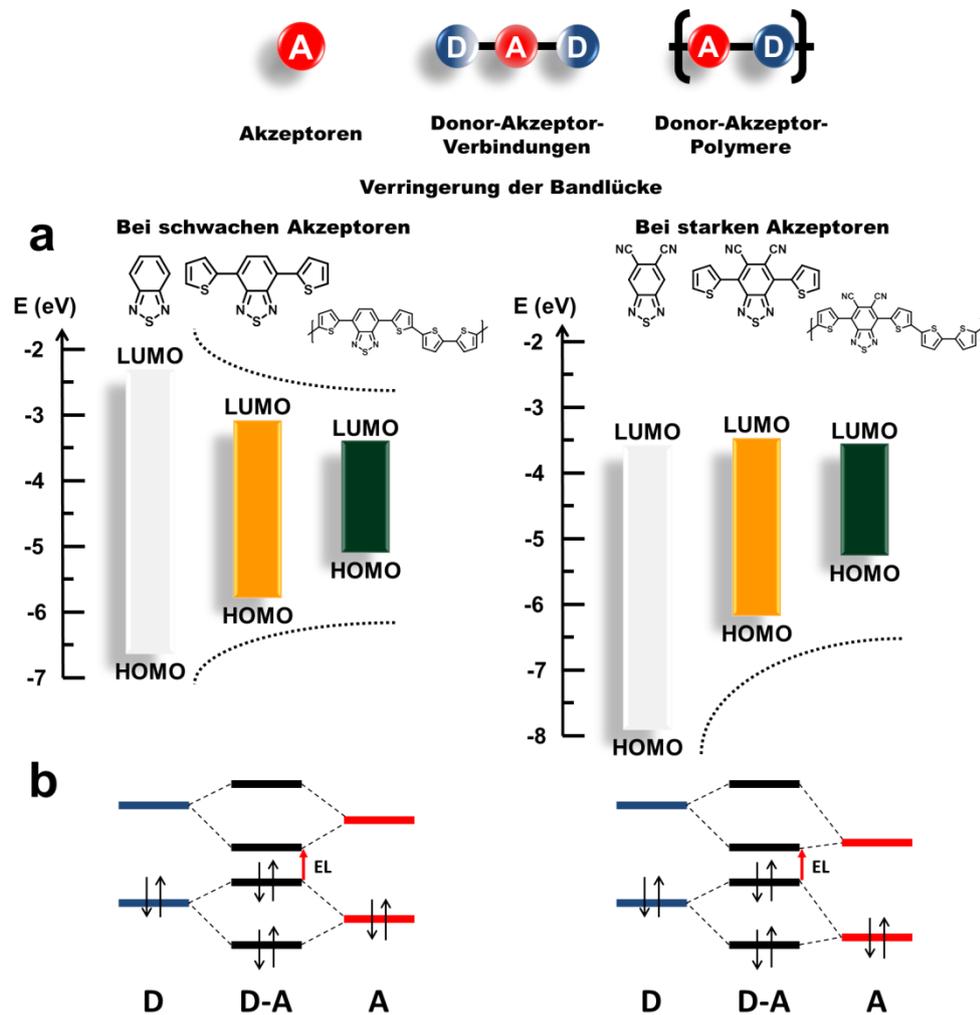


Abbildung 5-3: Schematischer Verlauf der Energien von Grenzorbitalen (a; gegenüber dem Vakuumlevel) in Abhängigkeit der Substitution vom Akzeptor über D-A-D-Verbindungen hin zu D-A-Polymeren -Gegenüberstellung starker und schwacher Akzeptoren. Die Farben der Bandlücken-Balken geben die Farbe der Verbindungen in Lösung wieder. b: Ursächliche Mischung von Donor- und Akzeptor-Orbitalen zu D-A-Molekülorbitalen.

5.1.1 Synthese neuer Akzeptor-Bausteine

Die Synthese der Dibrom-dicyano-funktionalisierten Akzeptoren 5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (**37**) und 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (**38**) erfolgt jeweils in einem Schritt in guter Ausbeute von 80 % (**37**) bzw. 81 % (**38**) aus dem *o*-Phenylendiamin **1** (siehe Abbildung 5-4). Bei Variationen der Reaktionsbedingungen während der Synthese von **38** zeigte sich eine Neigung zur nukleophilen aromatischen Substitution seitens des Benzothiadiazols in 4,7-Positionen bei Temperaturen ab 60°C, abhängig vom Reagenz. In den FD-Massenspektren der Synthesen waren sowohl Substitutionen mit Anilin, im Falle der Ringschlussreaktion mit *N*-Thionylanilin, als auch mit Chlorid, bei der Synthese mit Thionylchlorid, detektierbar. Dieses Problem konnte über eine Beschränkung der Reaktionstemperaturen auf 55 °C und Reaktionszeiten von unter drei Tagen gelöst werden. Durch die Destillation des überschüssigen Thionylchlorids unter vermindertem Druck bei niedrigen Temperaturen konnte eine Erhöhung der Produkt-Ausbeute von 55 % auf 81 % erzielt werden, da bei der wässrigen Aufarbeitung kein Produkt mehr durch die Verseifung der Cyano-Gruppen verloren geht.

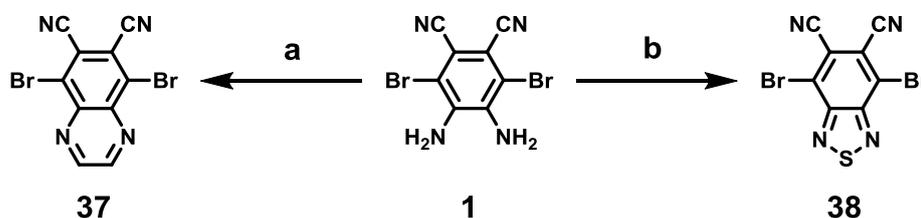


Abbildung 5-4: Synthese neuer Akzeptorbausteine für Donor-Akzeptor-Verbindungen. a: Glyoxal, Ethanol, 85 °C, 48 h, Ausbeute: 80 %. b: Thionylchlorid, 55 °C, 32 h, Ausbeute: 81 %.

Neben den beobachteten Nebenreaktionen schließt die Empfindlichkeit der Cyano-Gruppen gegenüber Basen²⁰⁶ oder Kohlenstoff-Nukleophilen wie *n*-Butyllithium²⁰⁷, Aryllithium²⁰⁸ oder Grignard-Verbindungen²⁰⁹ viele Standard-Verfahren in der organischen Chemie aus. Zudem sind hohe Temperaturen von über 130°C bei zwei Cyano-Gruppen in *ortho*-Stellung zu vermeiden, da sich Phthalocyanine bilden können^{210 211}. In Abbildung 5-5 sind zwei erfolglose Versuche illustriert an **DCNBT** bzw. **38** Zinn- bzw. Pinacol-Boron-Funktionalitäten einzuführen, um Suzuki oder Stille-Kreuzkupplungen mit Arylhalogeniden zu ermöglichen. Das Scheitern der Borylierung ist dabei auf eine Verseifung der Nitrile durch Kaliumcarbonat zurückzuführen. Die bei Stannylierungen standardmäßig verwendete Vorgehensweise, das Substrat mit Butylli-

thium zu lithieren, wurde durch die Verwendung einer schwächeren, sterisch gehinderter Base (Lithiumdiisopropylamid) umgangen. Obwohl sich diese Vorgehensweise bei einigen Donor-Bausteinen als erfolgreich erwiesen hat²¹², führte sie im vorliegenden Fall nicht zum Erfolg.

Es ist anzumerken, dass parallel zur vorliegenden Arbeit die Gruppe um Seth Marder vom Georgia Institut of Technology kürzlich eine neue Route zur Funktionalisierung von **DCNBT** mit Halogenen entwickelt hat, die in maximaler Ausbeute von 50 % das Diiod-Derivat **41** liefert (siehe Abbildung 5-5b, 30 % weniger als bei der oben vorgestellten Route),²¹³ wobei sich schwer trennbare Monohalogenide bilden.

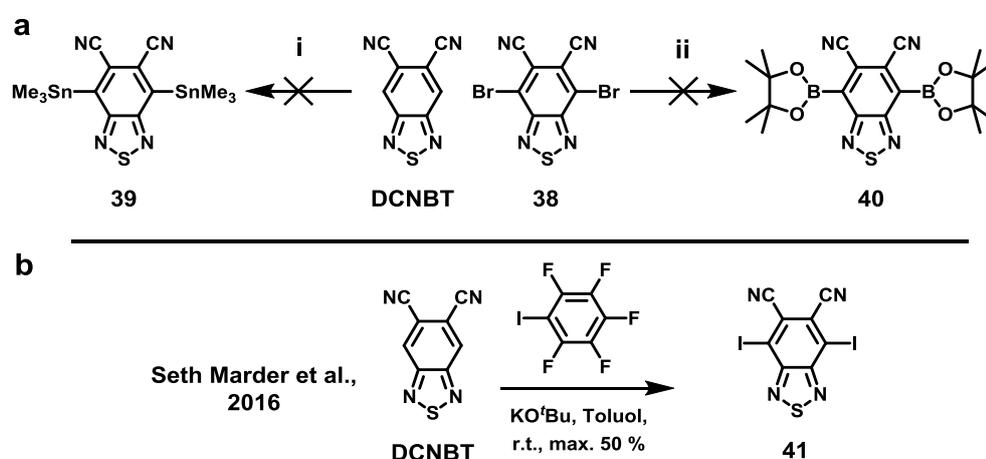


Abbildung 5-5: a) Weitere Versuche DCNBT mit Substituenten für Kreuzkupplungsreaktionen zu funktionalisieren; i: LDA, Trimethylzinnchlorid, THF, 0 °C; ii: B_2pin_2 , K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Aliquat 336, Toluol, H_2O , 110 °C. b) Parallel zur vorliegenden Arbeit von der Gruppe um Seth Marder entwickelte Funktionalisierung mit Iod-Substituenten.²¹³

Ein Strukturbeweis der dargestellten neuen Akzeptor-Bausteine konnte mittels Strukturanalyse an Einkristallen ermittelt werden. Beide Verbindungen (**37** und **38**) kristallisieren in einer zentrosymmetrischen Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P } 2_1/n$ (Strukturbeweis - Kristallstrukturen in ORTEP-Darstellung siehe Abbildung 5-6).



Abbildung 5-6: Kristallstrukturen ORTEP-Darstellung der neuen Akzeptor-Bausteine. Links: 5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (**37**), rechts: 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (**38**).

5.1.2 Elektronische Eigenschaften

Die Einordnung neuer Akzeptoren anhand ihrer Grenzorbitalenergien, die als Maß für die Akzeptor-Stärke gilt, lässt sich experimentell durch die Cyclovoltammetrie bewerkstelligen.²¹⁴ Obwohl hier nicht die Grenzorbitalenergien, sondern die Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale in Lösung gemessen werden²¹⁵, hat sich Cyclovoltammetrie als einfach handhabbare Standard-Methode zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften durchgesetzt.²¹⁶ Die Herleitung der LUMO-Energien bzw. der Elektronenaffinitäten (EA) erfolgt durch den Vergleich mit einem internen Standard (meistens Ferrocen, Fc/Fc^+ ; Details siehe Experimenterteil). Eine akkuratere Messung der EA wäre über die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) oder über die Electron Attachment Spectroscopy (EAS) in der Gasphase möglich.²¹⁷

Die Cyclovoltammogramme von **37** und **38** sowie die berechneten Grenzorbitale sind in Abbildung 5-7 dargestellt. Durch den elektronenziehenden Effekt der Brom-Substituenten sind die HOMO/LUMO-Energien niedriger als die der korrespondierenden Modell-Verbindungen (**DCNBT** und **DCNQX**), weshalb die Akzeptor-Stärke dieser Bausteine im Polymer geringfügig niedriger einzuschätzen ist. Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie sind den berechneten Werten in Tabelle 5-1 gegenübergestellt.

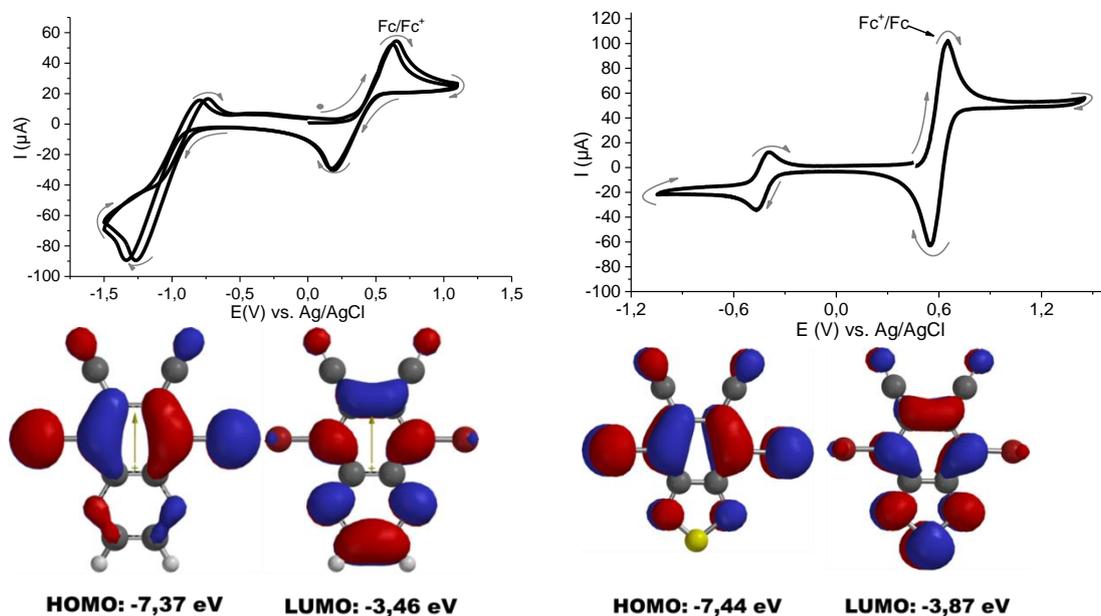
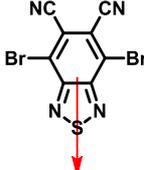
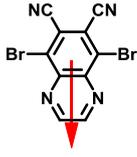


Abbildung 5-7: Cyclovoltammogramme und Berechnete Grenzorbitale von 5,8-dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (**37**, links) und 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (**38**, rechts). CV gemessen in THF (100 mA/s/ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, U(V) vs. Fc/Fc^+); Orbitale berechnet mit DFT-B3LYP-Methode und 6-31g** Basissatz.

Der Vergleich der berechneten Grenzorbital-Energien mit denen der unsubstituierten Derivate (**DCNBT** vs. **BT** und **DCNQX** vs. **QX**) verdeutlicht, dass die Nitril-Funktionalisierung einen starken Einfluss auf die Akzeptor-Stärke hat und die cyanieren Akzeptoren die jeweils elektronenärmsten in ihrer Klasse von Heterocyclen sind (siehe auch Abbildung 5-2). Die aus Cyclovoltammogrammen der bromierten Verbindungen (**37** und **38**) extrahierten experimentellen Daten untermauern diesen Sachverhalt. Die hohe Differenz von 1,2 eV der LUMO-Energien zwischen cyanieren und nicht-cyanieren Derivaten ließ zudem vermuten, dass sich ein hohes Dipolmoment bilden könnte. Mittels dielektrischer Spektroskopie in Kooperation mit dem Arbeitskreis [redacted] wurden daher die Dipolmomente der Benzothiadiazole untersucht. Experimentelle und berechnete Werte liegen bei über 6 Debye, was im Bereich eines Donor-Akzeptor-substituierten Benzols wie *p*-Nitroanilin liegt.¹²² Der Einbau hoher Dipolmomente orthogonal zur Polymerachse in Donor-Akzeptor-Polymeren wird durch die Halogen-Funktionalitäten in **37** und **38** ermöglicht. Daraus können hohe Permittivitäten für die Polymere im Film resultieren, was für die Leistung von organischen Mehrschichten-Solarzellen über eine verbesserte Ladungsträger-Trennung von Vorteil wäre.¹²⁰

Tabelle 5-1: Berechnete und gemessene Dipolmomente der Akzeptoren. Gemessen wurden die Dipolmomente der BTZ-Derivate, wobei bei unsubstituiertem BTZ das Dipolmoment nicht messbar war. Berechnungen: DFT-B3LYP, 6-31-g**

	BT	DCNBT	38	QX	DCNQX	37
						
Exp. EA (eV)	- ^a	3,62 ²⁰³	3,77 ^b	- ^a	-	3,42 ^b
Ber. E(LUMO) (eV)	-2,34	-3,61	-3,87	-1,94	-3,16	-3,46
Ber. E(HOMO) (eV)	-6,61	-7,71	-7,44	-6,71	-7,73	-7,37
Ber. Dipolm. (Debye)	1,9	6.2	6.5	0,6	7,4	7,7
Exp. Dipolm. (Debye) (in THF)	- ^c	7.7 ± 0.4	6.7 ± 0.5	-	-	-

^a Das Messfenster der Cyclovoltammetrie ist eng auf einen Bereich der Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale begrenzt, dass die Messung von BT und QX ausschließt.
^b als interner Standard wurde Ferrocen verwendet
^d Dipolmoment war über die dielektrische Spektroskopie nicht messbar

5.2 Funktionalisierung mit Donoren: D-A-D-Verbindungen

Die Kreuzkupplung mit elektronenreichen Aromaten verschiebt die Absorption von Akzeptoren in den sichtbaren Bereich, was mit einer Verringerung der Energie-Lücke zwischen den Grenzorbitalen gleichbedeutend ist. Derartige D-A-D-Verbindungen dienen als Modellverbindungen für π -konjugierte Donor-Akzeptor-Polymere, an denen man die optoelektronischen Eigenschaften über Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersuchen kann oder den Einfluss funktioneller Gruppen auf die Kristallinität oder Löslichkeit veranschaulichen kann.²¹⁸

5.2.1 Synthese

Zu den am häufigsten verwendeten elektronenreichen Kupplungspartnern für Donor-Akzeptor-Verbindungen gehören Thiophene (Thienothiophen, Cyclopentadithiophen, etc.) und Arylamine (Triphenylamin, Carbazol, Triangulen, etc.). Die Kupplung mit Thiophen ist typischerweise über eine Stille-Reaktion realisierbar. Katalysiert durch Tris(dibenzyl-idenacetone)dipalladium(0) und Tri(*o*-anisyl)phosphin als Liganden konnte 5,8-Di(thiophen-2-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (**42**, Abbildung 5-8) in guter Ausbeute von 66 % erhalten werden und durch die Messung einer Kristallstruktur bewiesen werden (siehe Abbildung 5-9a). Obwohl es sich hierbei um ein Push-Pull-System handelt, die Thiophene also mit dem zentralen Chinoxalin konjugationsbedingt planar in einer Molekülebene liegen sollten, fällt bei Inspektion der Kristallstruktur eine Verdrillung um die Aryl-Aryl-Achse auf (Torsionswinkel: 35° zu beiden Seiten des Chinoxalins). Die Betrachtung der Chinoxalin-Ebene zeigt, dass diese Torsion ihre Ursache in der sterischen Hinderung der Thienyle mit den Cyano-Substituenten hat, was an dessen Auslenkung aus der Ebene sichtbar ist. Eine abweichende *cis-trans*-Konfiguration der Thiophene, die bei ca. 30 % der Moleküle auftritt, ist anhand der Artefakte in der Kristallstruktur zu sehen.

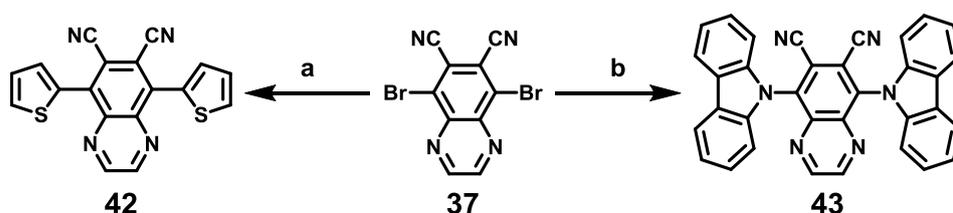


Abbildung 5-8: Synthese von D-A-D-Verbindungen auf Basis des 5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitrils. *a*: Tributyl(thiophen-2-yl)stannan, $Pd_2(dba)_3$, $P(o-anisyl)_3$, *o*-DCB, 120 °C, 48 h, 66 %. *b*: 9H-Carbazol, K_2CO_3 , *o*-DCB, [18]Krone-6, 130 °C, 40 Min., 16 %.

Aufgrund der beobachteten nukleophilen Substitutionen am Benzothiadiazol lag es nahe, elektronenreiche Bausteine gezielt auf diese Weise einzuführen. Die Kombination eines Push-Pull-Systems mit der angesprochenen Verdrillung erfüllt die Bedingungen eines TADF-Emitters, weshalb 5,8-Di(9H-carbazol-9-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (**43**) als Zielstruktur erdacht wurde. Präparativ wurde die nukleophile Substitution mit Carbazol in einem trockenen aprotischen Lösungsmittel unter Zuhilfenahme wasserfreien Kaliumcarbonats und des Löslichkeits-vermittelnden [18]-Krone-6-Ethers realisiert. Bei der Reaktionskontrolle fiel auf, dass die Verseifung der Cyano-Gruppen als Konkurrenz-Reaktion stattfand. Längere Reaktionszeiten oder niedrigere Temperaturen konnten die Ausbeute von 16 % nicht verbessern, sodass die Reaktion nach 40 Minuten abgebrochen wurde. Die in Abbildung 5-9b illustrierte Kristallstruktur zeigt, dass die nicht-zentrosymmetrische Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1$) aus zwei Spezies mit unterschiedlich verdrillten Carbazolen aufgebaut ist ($\theta_1=62^\circ$, $\theta_2=64^\circ$, $\theta_3=55^\circ$, $\theta_4=63^\circ$). Die Auskristallisation von Lösungsmittel disqualifiziert **43** für nichtlineare elektrische oder optische Anwendungen.

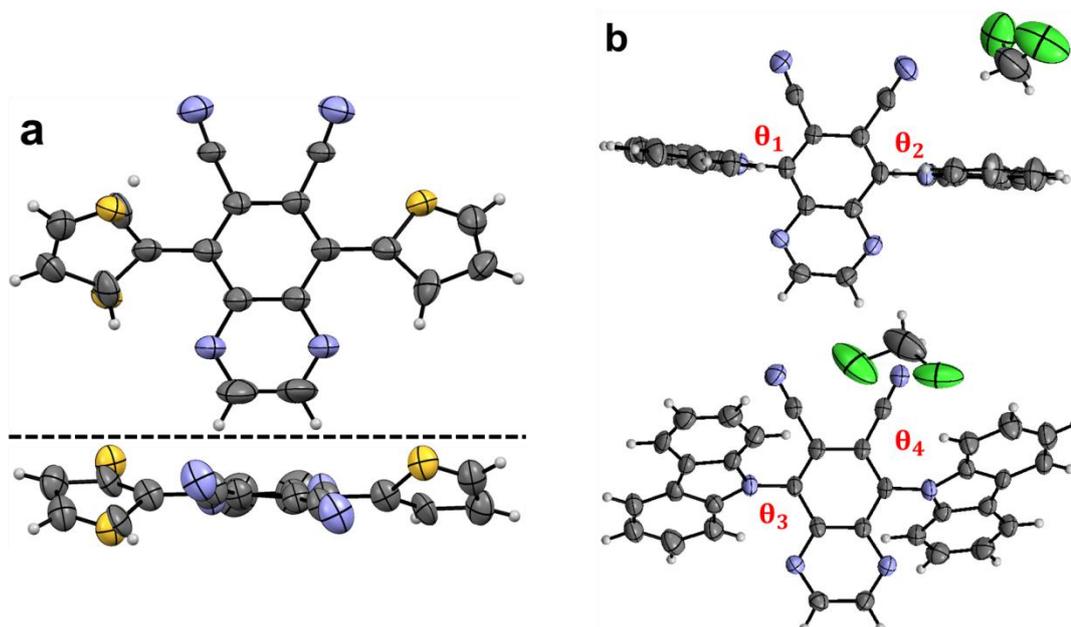


Abbildung 5-9: Kristallstrukturen der D-A-D-Verbindungen **42** (a) und **43** (b) in ORTEP-Darstellung.

Galbinas *et al.* haben an einem zweifach Carbazol-substituierten Benzothiadiazol eine verzögerte Fluoreszenz kombiniert mit hohen Quantenausbeuten²¹⁹ messen können. Galbinas Ergebnisse haben neben der Synthese von **43** die Darstellung des DCNBT-Derivats (**48**, Abbildung 5-10) angeregt. In diesem Fall war die Verseifung der

Cyano-Gruppen mit Kaliumcarbonat jedoch die vorherrschende Reaktion. Variationen der Basen (Pyridin, Natriumhydrid), der Temperatur (25°-130°), der Reaktionszeit (eine Stunde bis 72 Stunden) oder die Verwendung eines Katalysators (Kupfer-Pulver) resultierten in Nebenprodukten oder zeigten keine Reaktion.

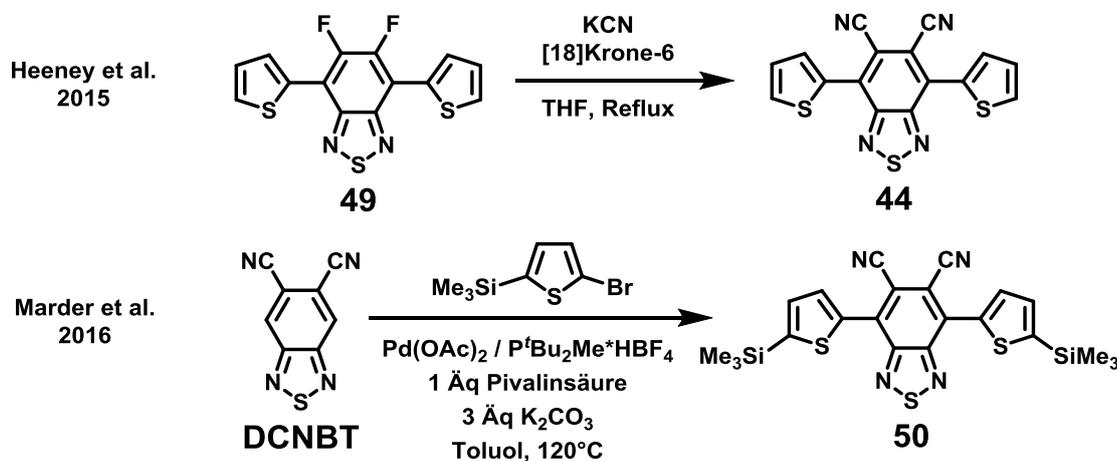
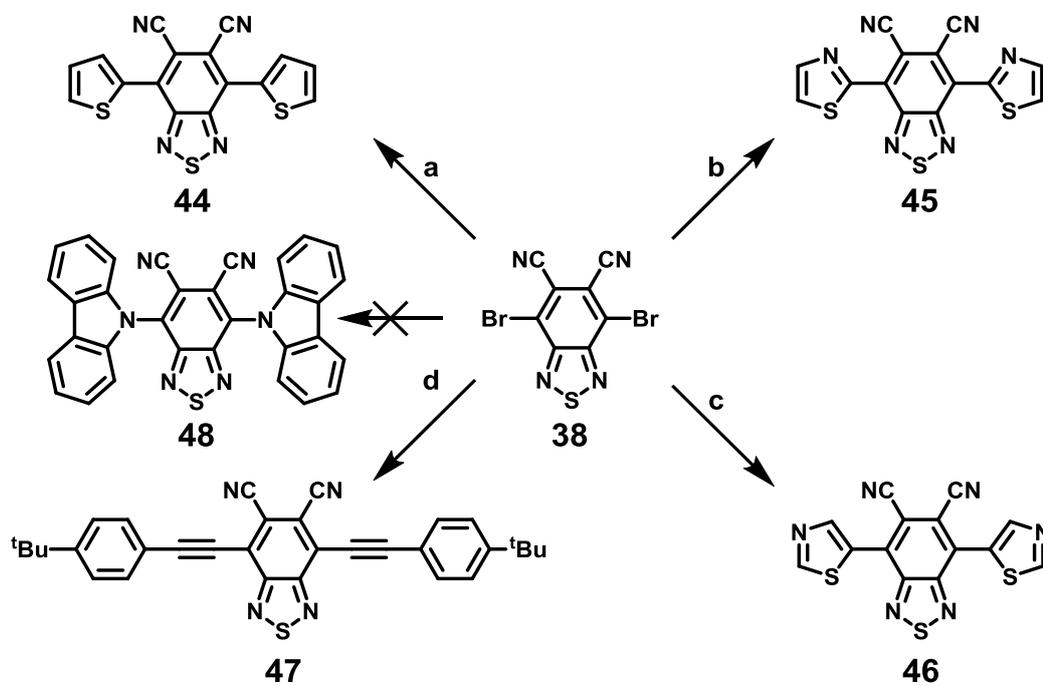


Abbildung 5-10: Synthese von D-A-D-Verbindungen auf Basis des 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]-thiadiazol-5,6-dicarbonitrils. a: Tributyl(thiophen-2-yl)stannan, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, *o*-DCB, 120°C, 48h, *o*-DCB, 120°C, 48 h, Ausbeute: 45 %. b: 2-Tributylstannylthiazol, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, PPh_3 , *o*-DCB, 120°C, 72 h Ausbeute: 2 %. c: 5-Tributylstannylthiazol, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, PPh_3 , *o*-DCB, 120°C, 72 h, Ausbeute: 9 %. d: 1-(tert-butyl)-4-ethynylbenzol, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , NEt_3 , THF, 24 h, Ausbeute: 47 %.

Die Darstellung der thienylierten Modellverbindung **44** gelang über eine Stille-Kreuzkupplung (siehe Abbildung 5-10) in 45 %iger Ausbeute. Bei der Aufarbeitung wurden in einigen Versuchen oxidative Kupplungen mit einem weiteren Thiophen (vermutlich bei Auftragung auf Kieselgel) mittels FD-Massenspektrometrie beobachtet, sofern nicht zuvor mit Wasser ausgeschüttelt wurde. Durch Löschen mit verdünnter Salzsäure konnte diese unerwünschte Nebenreaktion vermieden werden. Es sei angemerkt, dass parallel zu dieser Dissertation zwei weitere Forschungsgruppen **44** bzw. die **DCNBT**-Thiophen-Kupplung auf anderem Wege publiziert haben.^{220,221} Die Wege von Heeney²²⁰ und Marder²²¹ benötigen jedoch längere Synthesewege über fluorierte Vorläufer (**49**) über geschützte Kupplungspartner (Synthese von **50**).

Bei der Begutachtung der Kristallstruktur (siehe Abbildung 5-11) fiel auf, dass die Thiophene aus der Ebene verdreht sind (gekennzeichnet durch rote Pfeile), wenn auch in geringerem Maße als bei **42**. Es wurde ein Torsionswinkel von 34° auf der einen und 24° auf der anderen Seite zur **DCNBT**-Einheit gemessen. Die entsprechende Verdrillung wurde bereits aus der berechneten Struktur erwartet. Da die Planarität von π -konjugierten Verbindungen unter dem Gesichtspunkt einer ungehinderten π - π -Wechselwirkung im Festkörper ein entscheidendes Kriterium für die Funktion elektronischer Bauelemente darstellt²²², wurden zur Verringerung der sterischen Hinderung zwischen Cyano-Gruppen und Aryl-Substituenten die Verbindungen **45-47** angedacht. Aus der berechneten Struktur des Thiazol-Derivats **45** wurde eine vollständige Planarisierung erwartet. Die Kristallstruktur zeigte hingegen eine Verdrillung der Thiazole um jeweils 21°. Anhand der Verdrehung der Cyano-Gruppen aus der Ebene, kann man sehen, dass die gemessene Torsion nicht auf Packungseffekte, sondern auf die sterische Hinderung zurückzuführen ist. Überraschenderweise zeigte das 5-Thiazol-Derivat **46** mit 7° bzw. 9° eine geringere Verdrillung als erwartet, die in der Verkürzung der Bindung zwischen Stickstoff- und Kohlenstoff-Atomen wurzelt (angedeutet durch rote Pfeile). Die Synthese und Reinigung der Thiazol-Derivate gestaltete sich jedoch schwierig, da die Löslichkeit von **45** und **46** sehr gering ist und die Kupplung aufgrund der geringen LUMO-Energie der Kupplungspartner und des Produkts gehindert ist. So konnte **46** nur in 2%iger und **45** in 9%iger Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von **45** (wenige Milligramm pro Liter) wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet und die Substanz durch eine Sublimation in Reinform erhalten. Die Darstellung der Ethynyl-phenyl-Verbindung **47** wurde in analo-

gie zur Literatur²²³ (Synthese-Protokoll von Thiadiazolchinoxalinen nach T. Dallos *et al.*) über eine Sonogashira Kupplung durchgeführt und verlief in zufriedenstellender Ausbeute von 47%. Die Kristallstruktur von **47** zeigt eine einseitig starke Torsion von 63° um die Ethynyl-Achse zwischen der DCNBT-Einheit und dem Phenyl-Substituenten. Im vorliegenden Fall gründet dieser Effekt auf einem Packungseffekt im Kristall.

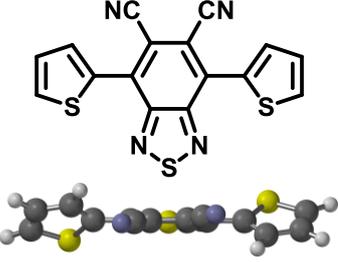
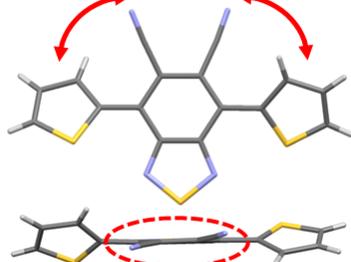
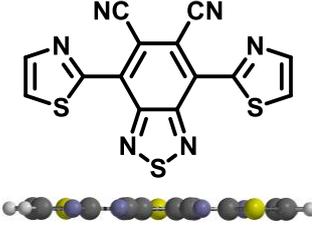
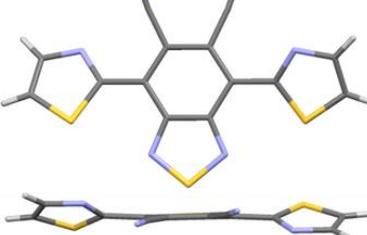
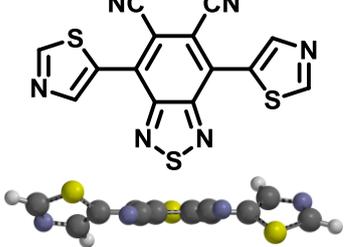
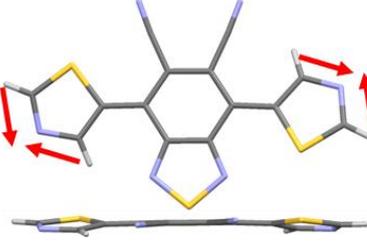
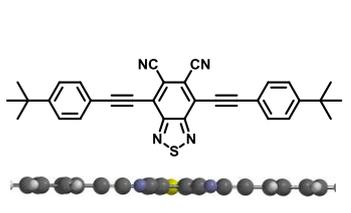
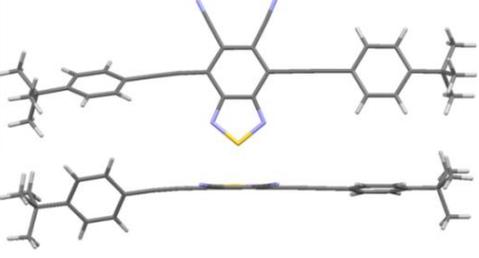
Verb.	Strukturformel & berechnete Struktur	Kristallstruktur	Torsionswinkel
44			$34^\circ, 24^\circ$
45			$21^\circ, 21^\circ$
46			$7^\circ, 9^\circ$
47			$(7^\circ, 63^\circ)^*$

Abbildung 5-11: Kristallstrukturen der D-A-D-Verbindungen – Verringerung der sterischen Hinderung mit den Cyano-Gruppen am Benzothiadiazol durch Wahl geeigneter Donoren; Darstellung der Kristallstrukturen zur Verdeutlichung in Stäbchen-Form. *Die Torsion der Phenyl-Ringe zur Dicyanobenzothiadiazol-Einheit wurzelt in Packungseffekten im Kristall.

Neben den vorgestellten Modell-Verbindungen wurden alkylierte Derivate über eine Stille-Kreuzkupplung mit entsprechend Alkyl-funktionalisierten Thiophenen hergestellt (Abbildung 5-12). Für die Synthesen wurden zwei verschiedene Katalysatoren versucht, um die Auswirkungen auf die Ausbeute zu ermitteln. Dabei wurde festgestellt, dass Tris(dibenzyl-idenaceton)dipalladium(0) in Kombination mit Tri(*o*-tolyl)phosphin oder Tri(*o*-anisyl)phosphin bessere Ausbeuten ergibt als die mit Tetraakis(triphenylphosphine)-palladium(0) katalysierte Reaktion (73% vs. 39%).

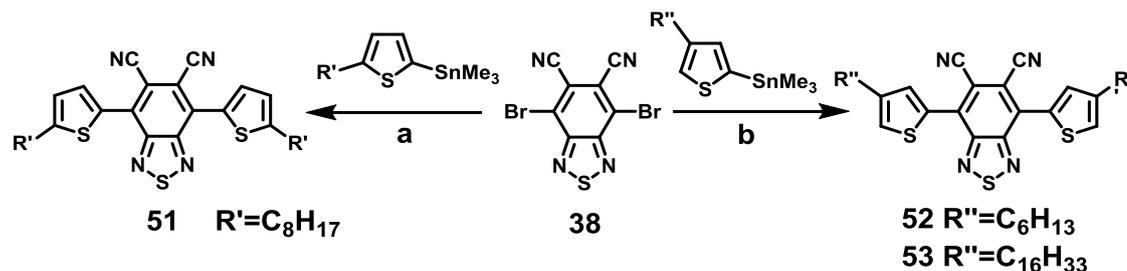


Abbildung 5-12: Synthese von thienylierten Derivaten mit Alkylsubstituenten in verschiedenen Positionen. a: $Pd(PPh_3)_4$, *o*-DCB, $120^\circ C$, 48h, Ausbeute: 39% (**51**), b: $Pd_2(dba)_3$, $P(o\text{-tolyl})_3$, *o*-DCB, $120^\circ C$, 48 h, Ausbeute: 73% (**52**), 32% (**53**).

Im Fall der Verbindung **52** gelang die Züchtung eines Einkristalls, der mittels Kristallstrukturanalyse untersucht wurde (Abbildung 5-13b). Die Face-to-Face-Anordnung der Moleküle im Einkristall zeigte einen π - π -Abstand von 3,45 Å, während die Moleküle im Einkristall von **44** derart gegeneinander verschoben sind, dass keine effiziente Wechselwirkung zustande kommt (Abbildung 5-13a).

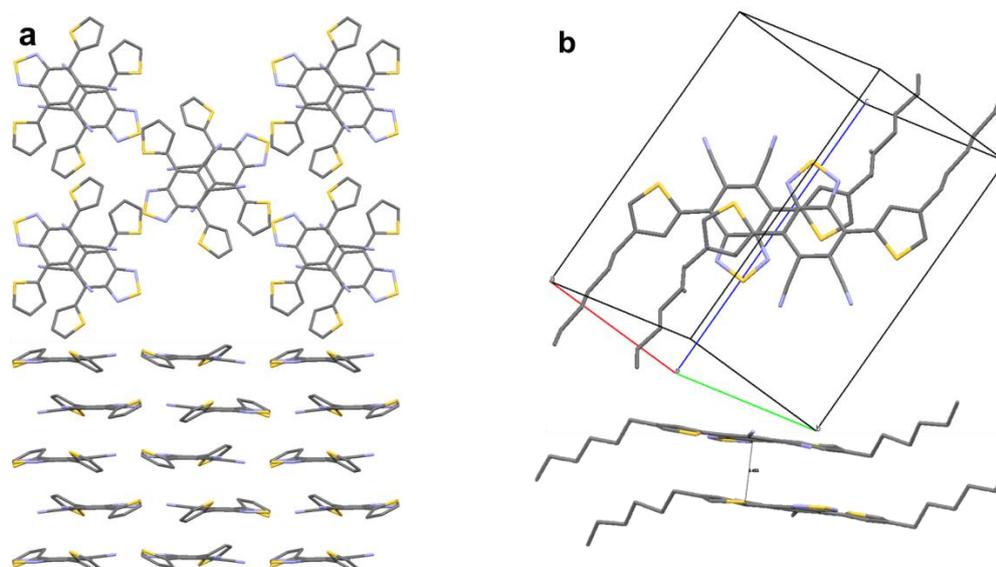


Abbildung 5-13: Kristallstruktur von **44** (a, Raumgr. $P 2_1/n$) und **52** (b, Raumgr. $P-1$)

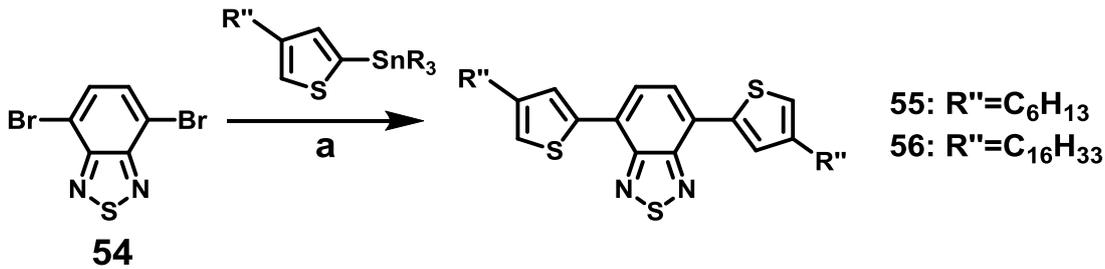


Abbildung 5-14: Vergleichssubstanz wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.

Interessanterweise zeigt die über eine Literaturvorschrift²²⁴ hergestellte Verbindung **56** mit **BT** als zentraler Einheit bei gleicher Alkylkette wie **52** einen geringeren Grad an Ordnung im Festkörper. In Kooperation mit dem Arbeitskreis [REDACTED] wurde **56** ebenso wie **52** und **53** mittels dielektrische Spektroskopie untersucht, wobei sich zeigte, dass die **BT**-Verbindung (**56**) flüssigkristalline (smektische) Phasen bildete (Beweis mittels dielektrischer Spektroskopie in Abbildung 5-15c und d), während die Kristallinität der **DCNBT**-Verbindungen (**52** (Kristallstruktur Abbildung 5-13), **53** Beweis mittels 2D-Weitwinkel-Röntgenbeugung (2D-WAXS) in Abbildung 5-15a und b) bestätigt wurde.

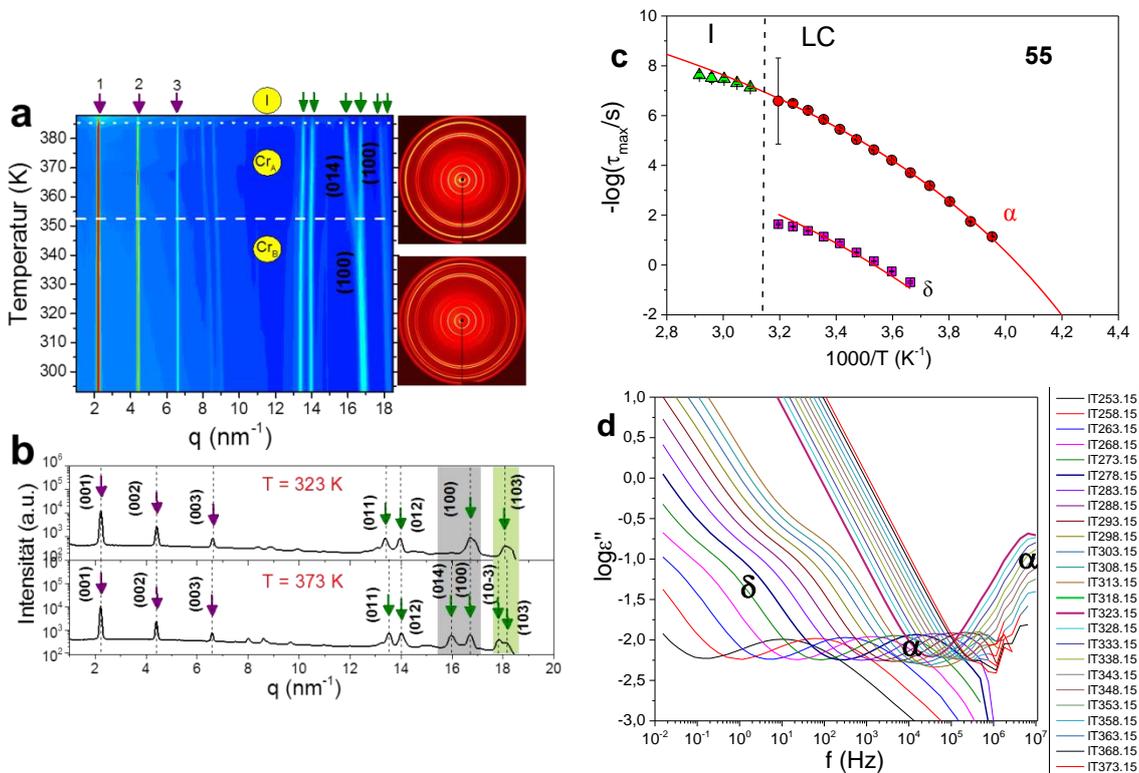


Abbildung 5-15: Strukturaufklärung von **53** mittels 2D-Weitwinkel-Röntgenbeugung (2D-WAXS; a und b) und von **55** mittels dielektrischer Spektroskopie (c und d).

Wie die in Abbildung 5-15a und b gezeigten 2D-WAXS-Bilder zu sehen ist, weist **53** bei verschiedenen Temperaturen (Cr_B : 323 K und Cr_A : 373 K) unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Es handelt sich in beiden Fällen um trikline Elementarzellen, wobei sich die Elementarzellenparameter geringfügig ändern (von Cr_B : $a=0,82$ nm, $b=0,985$ nm, $c=2,86$ nm, $\alpha=92,8^\circ$, $\beta=95,14^\circ$, $\gamma=110^\circ$ zu Cr_A : $a=0,9$ nm, $b=0,95$ nm, $c=2,89$ nm, $\alpha=92,8^\circ$, $\beta=96,7^\circ$, $\gamma=109,7^\circ$). Abbildung 5-15c und d offenbaren über die mittels dielektrischer Spektroskopie gemessene Dynamik flüssigkristalline Phasen (nematisch). Die frequenzabhängige Darstellung des dielektrischen Verlusts von **55** lässt zwei Prozesse offenkundig werden, einen schnellen (α) und einen langsamen Prozess (δ) (siehe Abbildung 5-15d). Der langsame Prozess wird dabei der Rotation um die C_2 -Achse, der schnelle Prozess der Rotation um die Aryl-Aryl-Achse zugeordnet. Dieses Merkmal einer um die kurze C_2 -Achse gehinderten Rotation ist ein für flüssigkristalline Stäbchen-förmige Substanzen typisches Charakteristikum (nematische Phase).²²⁵

Mit der Absicht **52** bzw. **53** in D-A-Polymere einzubauen (siehe Kap. 5.3) oder in anderen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen umzusetzen, wurden die Thiophen-Einheiten in α -Positionen mithilfe von *N*-Bromsuccinimid (NBS) bromiert. Im Gegensatz zur Methode von Heeney *et al.*^{220,226}, der **42** mittels elementarem Brom funktionalisiert hat, konnten bei der Bromierung mittels NBS bessere Ausbeuten und keine Nebenreaktionen (zusätzliche Bromierung in β -Position am Thiophen) beobachtet werden. Die darauffolgende Substitution der Brom-Substituenten mit Cyano-Gruppen zu den elektronenarmen Verbindungen **60-62** verlief in zufriedenstellender bis sehr guter Ausbeute (48-93 %).

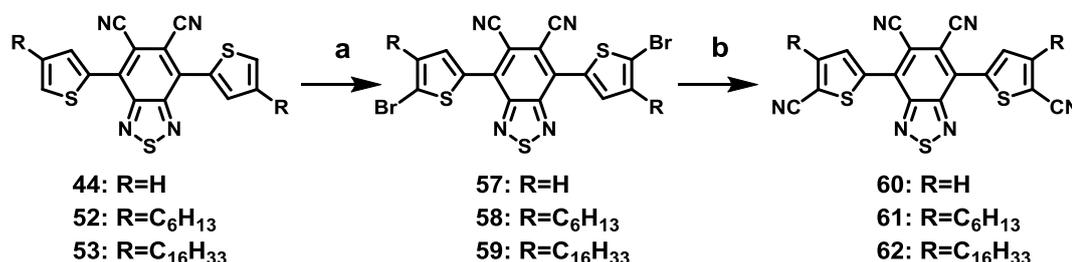


Abbildung 5-16: Synthese einer *n*-halbleitenden D-A-D-Verbindung. a: NBS, THF, 0°C-R.t., 5-7 Tage, Ausbeute: 89 % (**57**); 75 % (**58**); 93 % (**59**). b: Zn(CN)₂, Pd₂(dba)₃, dppf, PMHS, DMAc, 100°C, 12 Std., Ausbeute: 68 % (**60**); 93 % (**61**); 48 % (**62**).

In derselben Weise wie von **44** und **52** ließen sich von **57** (Raumgruppe: P 2₁/n), **60** und **61** Einkristalle züchten, die über eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt wurden.

Die Abbildung 5-17a und b verdeutlichen die Packung mit der π - π -Wechselwirkung. In der Kristallstruktur von **60** sind die Moleküle gegeneinander verschoben, sodass keine effektive Überlappung der π -Orbitale stattfindet (im Unterschied zu **44**, ist in **60** ein Thiophen aus der Ebene herausgedreht, was man im oberen Teil von Abbildung 5-17a sehen kann). Demgegenüber ist ein intermolekularer π - π -Abstand von 3,55 Å für **61** im Kristall messbar. Dieser ist für die Funktion von Transistoren ein wichtiger Faktor, was in Kapitel 5.2.5 näher erörtert wird.

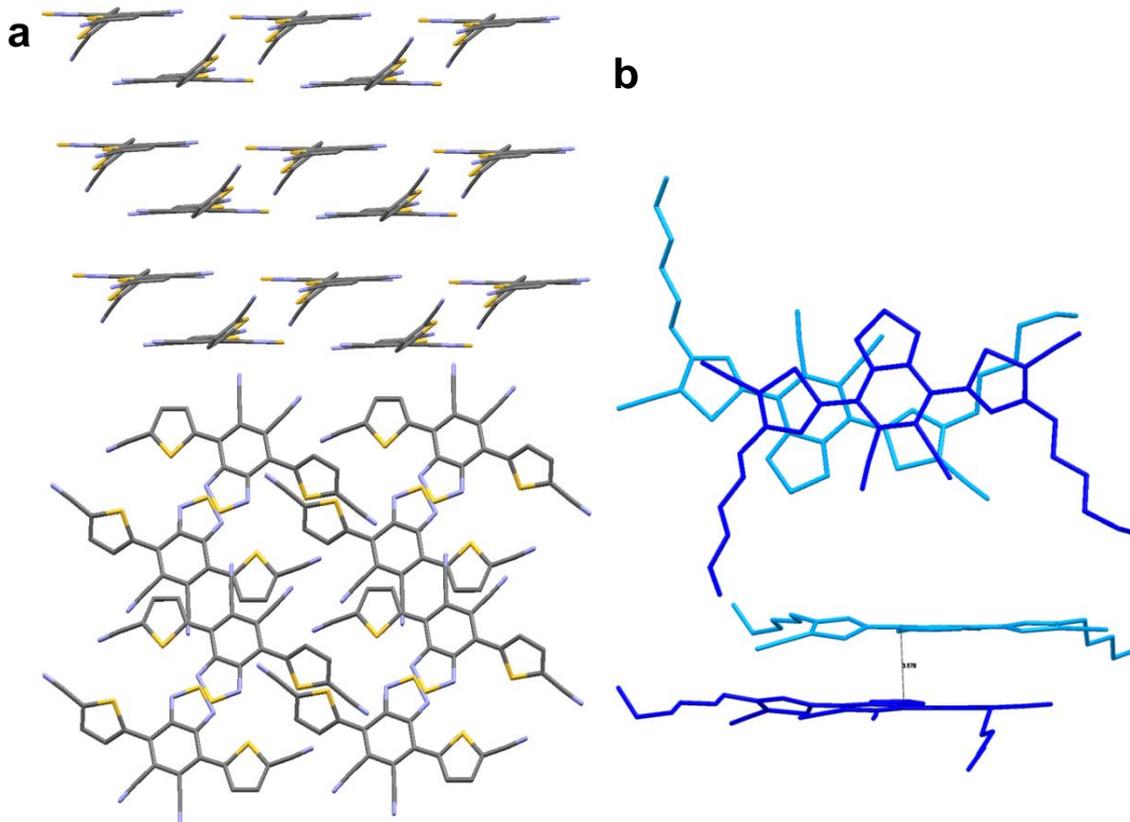


Abbildung 5-17:a: Kristallstruktur von **60** (Raumgruppe: *P*-1 (zentros.)) b: Kristallstruktur von **61** (Raumgruppe: *P*-1). Die Elementarzelle ist aus 4 Molekülen aufgebaut, wovon jeweils zwei einer Sorte (hellblau und dunkelblau) angehören, die sich in der Ordnung der Alkylketten leicht unterscheiden (rechts).

5.2.2 Elektronische Eigenschaften

Im Hinblick auf eine Anwendung in elektronischen Bauelementen wie Transistoren, Solarzellen oder OLEDs ist die Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften (energetische Lage der Grenzorbitallagen, bzw. der Elektronenaffinitäten, Absorptionskoeffizienten, Fluoreszenz-Maxima, -Quantenausbeuten etc.) obligatorisch. Dementsprechend wurden die präsentierten D-A-D-Verbindungen cyclovoltammetrisch analysiert. Ferrocen wurde als interner Standard verwendet, um alle Messungen auf das von Ferrocen literaturbekannte Halbstufenpotential gegen die Standard-Kalomelektrode zu normieren (0,600V vs. SCE).²²⁷

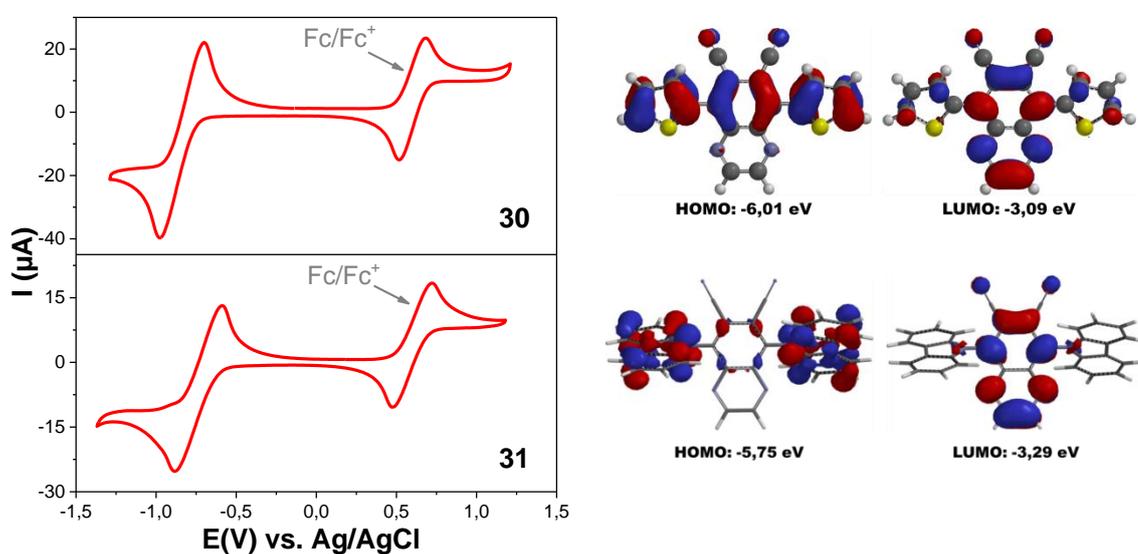


Abbildung 5-18: Cyclovoltammetrische Untersuchung von **42** und **43** zur Ermittlung der Elektronenaffinitäten. (Gemessen in THF, 100 mA/s/ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, U(V) vs Fc/Fc⁺). Berechnung der Orbitale mittels DFT-B3LYP und dem 6-31g**,- Basissatz.

In den cyclovoltammetrischen Experimenten der vorgestellten Chinoxalin-D-A-D-Verbindungen **42** und **43** konnten Strom-Spannungskurven mit ausgeprägten Oxidations- und Reduktionswellen gemessen werden. Anhand der Halbstufenpotentiale, die aus den anodischen und kathodischen Spitzenpotentialen ermittelt wurden²²⁸, ergaben sich die Energien für die LUMOs von -3,36 eV für **42** und -3,47 eV für **43**. DFT-B3LYP-Rechnungen mit einem 6-31g**,-Basissatz wurden zum Vergleich durchgeführt und wichen kaum von den experimentellen Werten ab (die experimentellen und berechneten Werte sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst). Aus den in Abbildung 5-18 illustrierten berechneten Orbitalen von **43** ist zudem eine räumliche Trennung der Grenzor-

bitale offenkundig, wie sie für TADF-Emitter charakteristisch ist. Damit ist ein Kriterium für eine erfolgreiche Anwendung in Leuchtdioden gegeben.

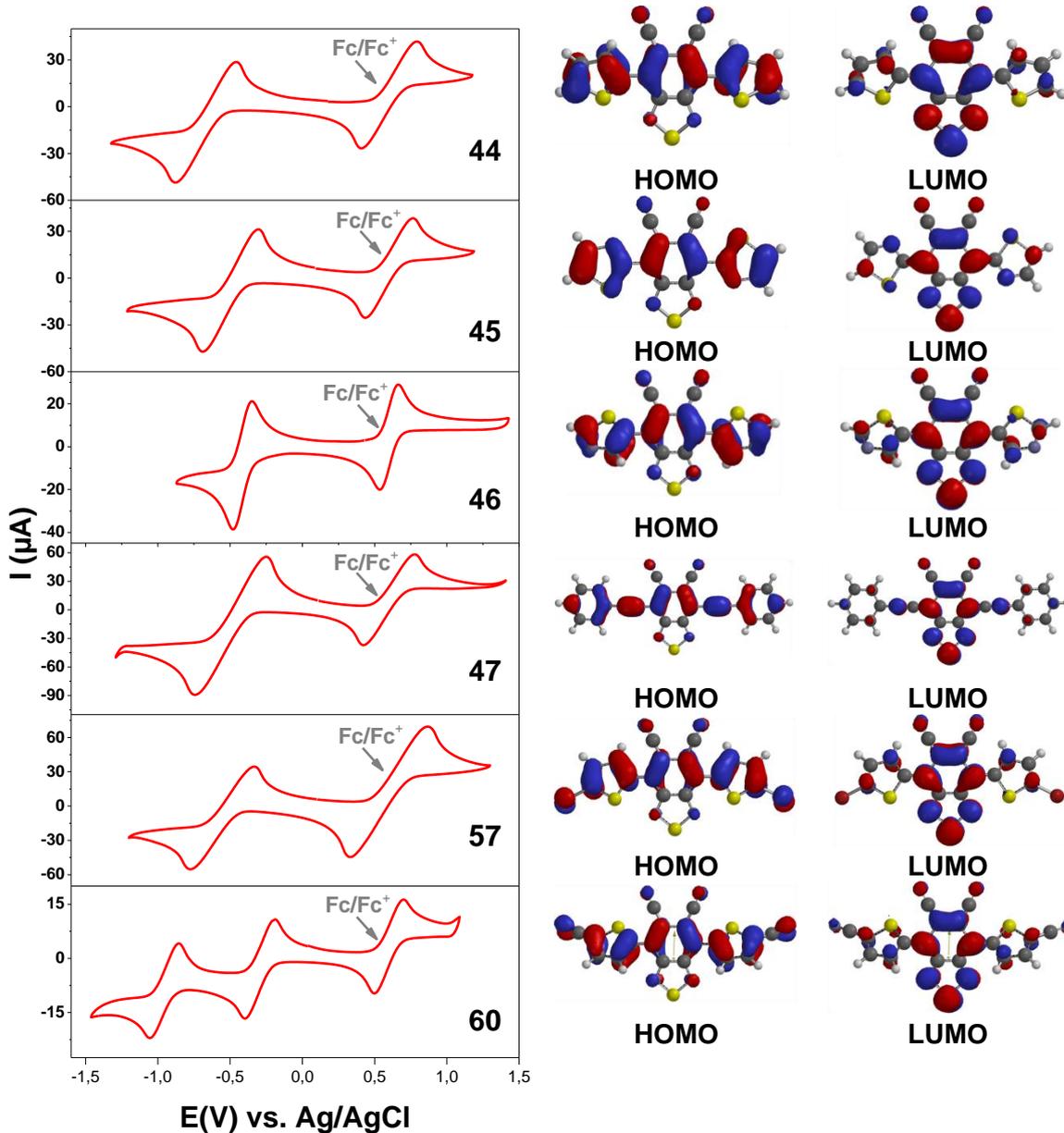


Abbildung 5-19: Cyclovoltammetrische Untersuchung der D-A-D-Verbindungen auf Basis des Dicyanobenzothiadiazols zur Ermittlung der Elektronenaffinitäten. (Gemessen in THF, 100 mA/s/ $Bu_4N^+PF_6^-$, U(V) vs. Fc/Fc^+). Berechnung der Orbitale mittels DFT-B3LYP und dem 6-31g**⁻-Basissatz.

Durch die Cyclovoltammetrie konnten bei den DCNBT-Derivaten (Abbildung 5-19), mit Ausnahme von **44** (Exp. EA=3,56 eV), niedrige LUMOs von unter 3,6 eV

ermittelt werden. Die elektronenärmste Verbindung **60** (Exp. EA=3,97 eV) zeigt interessanterweise zwei Oxidations- bzw. Reduktionswellen, wobei das mittlere Signal bei -0,6 V dem LUMO zugeordnet werden kann.

Blom und Mitarbeiter haben eine Elektronenaffinität von 3,6 eV als wichtige Barriere für defektfreien Elektronen-Transport in organischen Halbleitern erkannt. Dieser Wert entspricht dem Energie-Niveau von eingelagerten Sauerstoff-Komplexen.²²⁹ Man spricht dabei von Defektzuständen im Energieniveau-Diagramm. Mit anderen Worten: Da Störstellen unabhängig vom Halbleiter-Material eine energetische Lage bei -3,6 eV mit einer Verteilung von 0,1 eV um diesen Wert herum besitzen und eine Konzentration von 3×10^{23} Störstellen pro Kubikmeter aufweisen, sollte ein organischer n-Halbleiter idealerweise eine Elektronenaffinität (EA=-E(LUMO)) zeigen, die diesen Wert überschreitet (EA>3,6 eV). Dieses Kriterium kann durch geeignete Wahl eines Comonomers für die Polymerisation mit **44** oder eine entsprechende Funktionalisierung, wie an **45-47** und **60** demonstriert, erfüllt werden. Somit könnte ein Elektronen-Transport glücken, der frei von Sauerstoff-basierenden Defekten ablaufen würde. Die Messung des Ladungstransports in auf Elektronen beschränkenden Dioden würde diesen Sachverhalt klären.²²⁹ Dieses Kriterium schließt allerdings nicht die Defekte aus, die auf der Organisation der Moleküle auf einer Nanoskala basieren (z.B. an Korngrenzen).

Tabelle 5-2: Zusammenfassung der Messwerte aus der Cyclovoltammetrie, DFT-Rechnungen und der Messung der optischen Lücke aus der Absorptionskante im UV/Vis-Spektrum.

Verb.	Ber. E(HOMO) / eV ^a	Ber. E(LUMO) / eV ^a	$\Delta E(\text{HOMO-LUMO}) / \text{eV}^a$	Exp. EA / eV (CV)	E _{Opt. Lücke} / eV ^b
42	-6,01	-3,09	2,92	3,36	2,63
43	-5,75	-3,29	2,46	3,47	2,28
44	-6,09	-3,39	2,70	3,56	2,40
45	-6,41	-3,63	2,78	3,83	2,56
46	-6,61	-3,69	2,92	3,79	2,56
47	-5,59	-3,46	2,13	3,67	2,44
57	-6,15	-3,65	2,50	3,75	2,51
60	-6,82	-4,06	2,76	3,97	2,32

^a Berechnet mittels DFT-B3LYP, 6-31-g**

^b Berechnet aus der Absorptionskante der UV/Vis-Spektren (Abbildung 5-20 & Abbildung 5-21)

5.2.3 Optische Eigenschaften

Die präsentierten D-A-D-Verbindungen besitzen als Push-Pull-Systeme eine ausgeprägte Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit starker Fluoreszenz, weshalb sie einer Untersuchung mittels Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie unterzogen wurden. Darüber hinaus konnten Fluoreszenz-Quantenausbeuten durch Messungen an einem Emissionsspektrometer mit einer Integrationskugel („Ulbricht-Kugel“) im Arbeitskreis [REDACTED] an der [REDACTED] - [REDACTED] - [REDACTED] [REDACTED] als Absolut-Werte ermittelt werden. Während das DCNQX-Derivat **42** ebenso wie die DCNBT-Derivate unspezifische S_0 - S_2 -Banden bei ca. 300 nm und S_0 - S_1 -Übergänge bei 400 nm bis 500 nm aufweisen, die bei Emission hohe Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen, ist der Fall bei der zweifach mit Carbazol substituierten DCNQX-Verbindung um einiges komplizierter, was in einem gesonderten Unterkapitel ausführlich diskutiert wird.

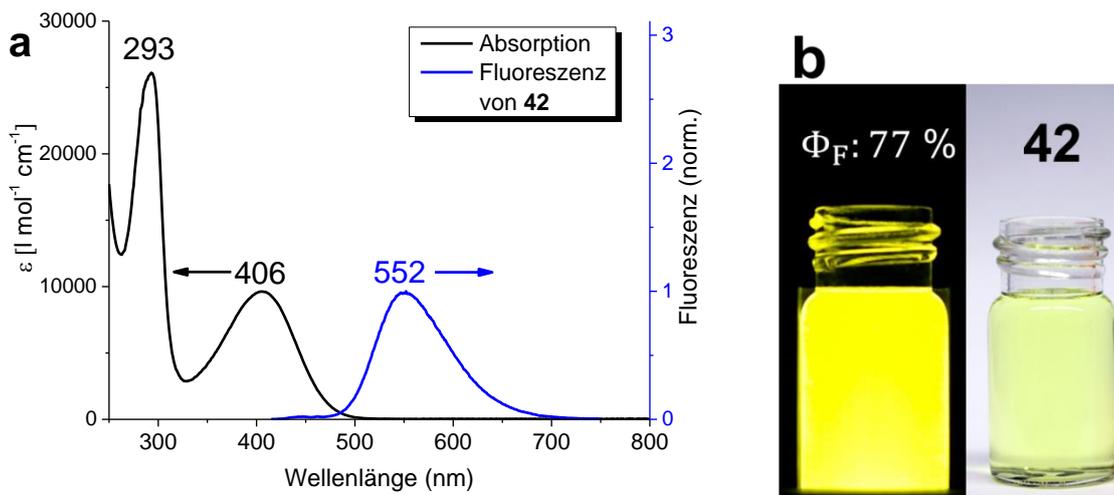


Abbildung 5-20: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **42** mit den gekennzeichneten Maxima (a) mit den gekennzeichneten Maxima. Die Fluoreszenz von **42** ergab bei Anregung mit 406 nm ebenso wie mit 293 nm die gleiche Absorptionsbande. b: Rechts sind die Farben unter Schwarzlicht und Tagesbeleuchtung abgebildet.

In Abbildung 5-20 ist das Absorptions- und das Emissionsspektrum von **42** illustriert (Zusammenfassung aller Messwerte in Tabelle 5-3). Es sind zwei strukturlose Absorptionsbanden zu sehen, die den S_0S_1 - (bei 406 nm) bzw. S_0S_2 -Übergängen (bei 293 nm) zuzuordnen sind und Anregungen vom π - ins π^* -Orbital entsprechen. Die zitronengelbe Emission bei 552 nm entsteht gleichermaßen durch Anregung bei 293 nm

wie bei 406 nm, hat eine Stokes-Verschiebung von 145 nm und eine Fluoreszenz Quantenausbeute von 77 %.

Tabelle 5-3: Zusammenfassung der gemessenen Werte aus der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie und Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten.

Verb.	$\lambda_{\max \text{ abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Opt. Lücke}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max \text{ em}} / \text{nm}$	Stokes Versch. / nm	$\epsilon / \text{L M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Φ_{F}
42	406 293	469	552	145	9663 ¹ 26101 ²	0,77
44	446 298	517	565	119	10922 ¹ 28095 ²	0,91
45	416 286	485	539	123	10972 ¹ 27400 ²	0,92
46	416 286	484	538	124	13238 ¹ 31452 ²	0,87
47	458 300	509	536	78	34092 ¹ 43859 ²	0,93
57	462 304	534	585	123	17986 ¹ 33470 ²	0,76
60	426 295	493	545	119	20441 ¹ 37792 ²	0,82

¹ Extinktion der Absorptionsbande zum S₀-S₁-Übergang (zugehörige Wellenlänge fett gedruckt)

² Extinktion der Absorptionsbande zum S₀-S₂-Übergang

Die Absorptions- und Emissionsspektren der **DCNBT**-Derivate **44-47**, **57** und **60** sind in Abbildung 5-21 illustriert, die einzelnen Messwerte, die sich daraus ergeben, in Tabelle 5-3 zusammengefasst. In allen Fällen sind ausgeprägte unspezifische Absorptionsbanden des S₀-S₂-Übergangs bei 300 nm und des S₀-S₁-Übergangs bei 410-470 nm zu sehen. Die Durchsicht der Extinktionskoeffizienten der letztgenannten Bande zeigt, dass die Messwerte eng mit der chemischen Struktur verbunden sind. Während die S₀-S₁-Bande in dem sterisch gehinderten Systemen **43** einen molaren Extinktionskoeffizienten von unter 5000 L M⁻¹ cm⁻¹ besitzt, liegen die Extinktionen der Thiophen- bzw. Thiazol-substituierten **DCNQX**- bzw. **DCNBT**-Derivate bei 9600 bis 20000 L M⁻¹ cm⁻¹ und beim Ethynyl-phenyl-System **47** bei über 34000 L M⁻¹ cm⁻¹. Bei den Emissionsspektren zeigt sich eine ähnliche Aufteilung hinsichtlich der Stokes-Verschiebung. Die **DCNBT**-Verbindungen, die Thiophen- oder Thiazol-Substituenten besitzen, zeigen eine Verschiebung, die eng um 120 nm verteilt ist, während der Wert bei **47** mit 78 nm deut-

lich geringer ist. Die Ermittlung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten offenbarte sehr hohe Werte von 76 % bis 93 % (siehe Abbildung 5-22)

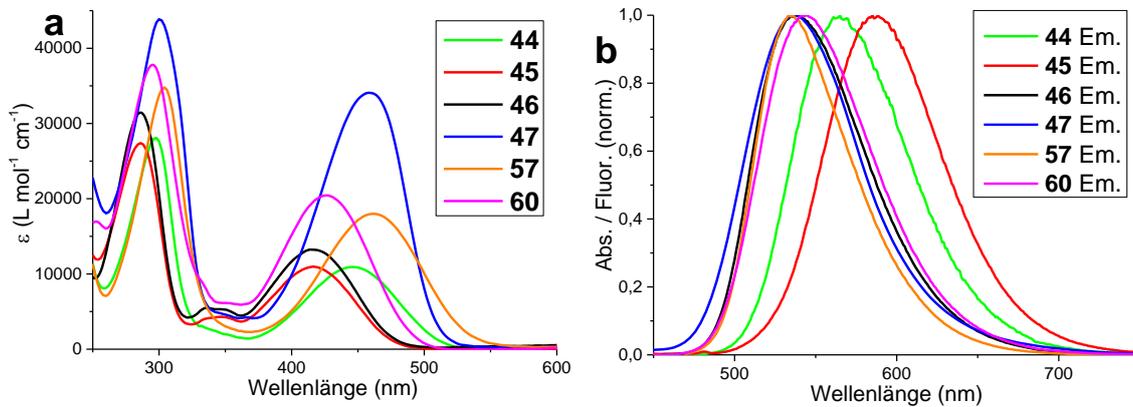


Abbildung 5-21: Absorptionsspektren der **DCNBT**-Derivate gegen die molare Extinktion (a, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) und normierte Emissionsbanden (b).

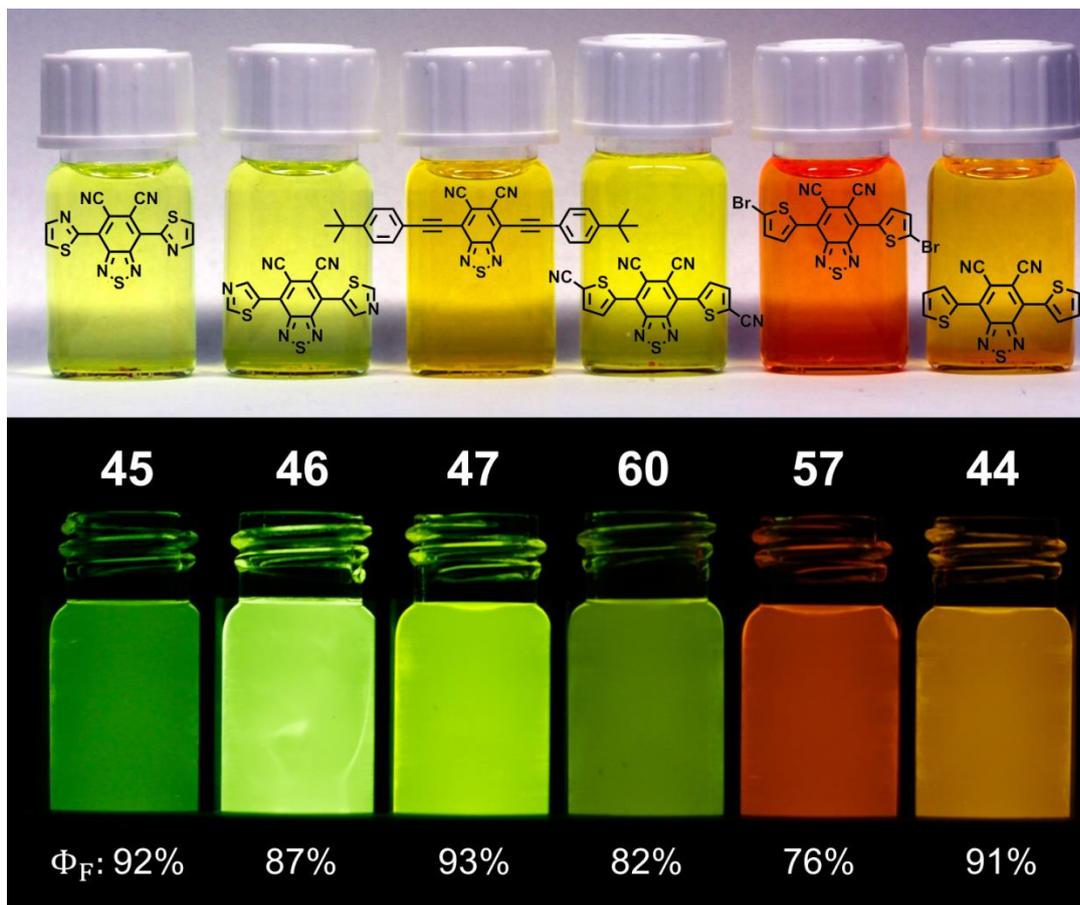


Abbildung 5-22: Farbe der gelösten **DCNBT**-Derivate unter Beleuchtung mit Tageslicht und Schwarzlicht (365 nm, unten). Zugehörige Fluoreszenzquantenausbeuten sind ebenfalls vermerkt.

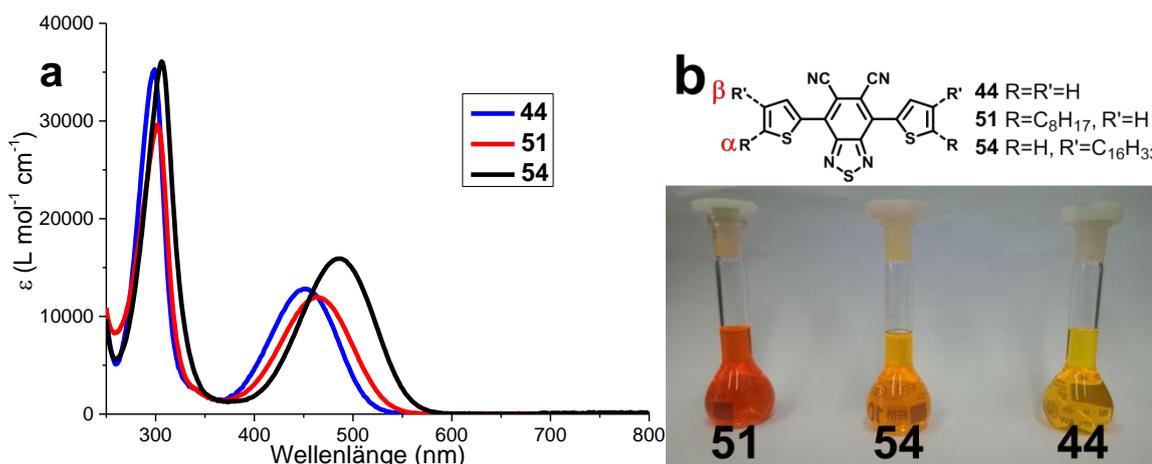


Abbildung 5-23: Positionsabhängige Auswirkung der Ergänzung einer Alkylkette an das Modellsystem **44** hinsichtlich der optischen Eigenschaften. (a) Absorptionsspektren ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l), (b) Gelöste Verbindungen unter Beleuchtung mit Tageslicht.

Im Zuge der Untersuchung der D-A-D-Verbindungen in Dünnschichten wurde das Modellsystem **44** mit einer Alkylkette in α -Position (**51**) und β -Position (**53**, **54**) ergänzt (Synthesen siehe Abbildung 5-12). Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 5-23a dargestellt und die Farbe der gelösten Substanzen unter Beleuchtung bei Tageslicht in Abbildung 5-23b. Wie man den Abbildungen entnehmen kann, ist der induktive Effekt, der die Absorption bathochrom verschiebt, in α -Position stärker als in β -Position. Daraus schließt sich, dass eine Funktionalisierung mit dem Ziel, die elektronischen Eigenschaften zu beeinflussen, in α -Position vorzugsweise vorzunehmen ist, die Ergänzung mit einer Alkylkette zur Löslichkeitssteigerung in β -Position vorteilhafter ist.

5.2.3.1 Die besonderen optischen Eigenschaften von 5,8-di(9H-carbazol-9-yl)quinoxaline-6,7-dicarbonitril (**43**)

Die in Abbildung 5-24 illustrierten Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen mehrere Banden, die nicht auf unterschiedliche Anregungsmoden wie bei **42** zurückzuführen sind. Ein Vergleich mit literaturbekannten Triaden aus **BT** und Carbazolen zeigt, dass die einzelnen Absorptionsbanden den verschiedenen Substituenten zugeordnet werden können.^{219,230} So stammt die intensive Bande bei 284 nm vom π - π^* -Übergang am Carbazol²³¹, während eine Messung des Absorptionsspektrums des bromierten Chinoxalin-Akzeptors **37** die Zuordnung des lokalen Maximums bei 326 nm (mit der vibronischen Schulter bei 313 nm) dem π - π^* -Übergang am **DCNQX**-

Teil ermöglichte. Die breite Bande mit einer relativ geringen Extinktion von knapp $5000 \text{ L M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 468 nm (in THF) ist hingegen auf einen photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer (ICT) zurückzuführen, da ihr Maximum von der Polarität der verwendeten Lösungsmittel abhängt (in Acetonitril 455 nm, in Toluol 485 nm, siehe dazu auch Abbildung 5-25). Dieser Ladungstransfer ist bei TADF-Emittern als extreme Konsequenz der Orbitalpartitionierung zu betrachten, wie Adachi zuvor an einer Carbazol-Triazin-Verbindung gezeigt hat.²³² Ein möglicher Beweis für Ladungstransfer über die Lippert-Mataga-Gleichung würde die Messung der Permittivitäten und Brechungsindizes erfordern.²³³ Die Herkunft einer weiteren Bande in DCM bei 361 nm ebenso wie der Schulter in THF ist unklar. Eine Zurückführung auf Aggregate schließt sich aus, da bei der Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten eine eindeutig lineare Regression mit der Konzentration gemessen wurde.

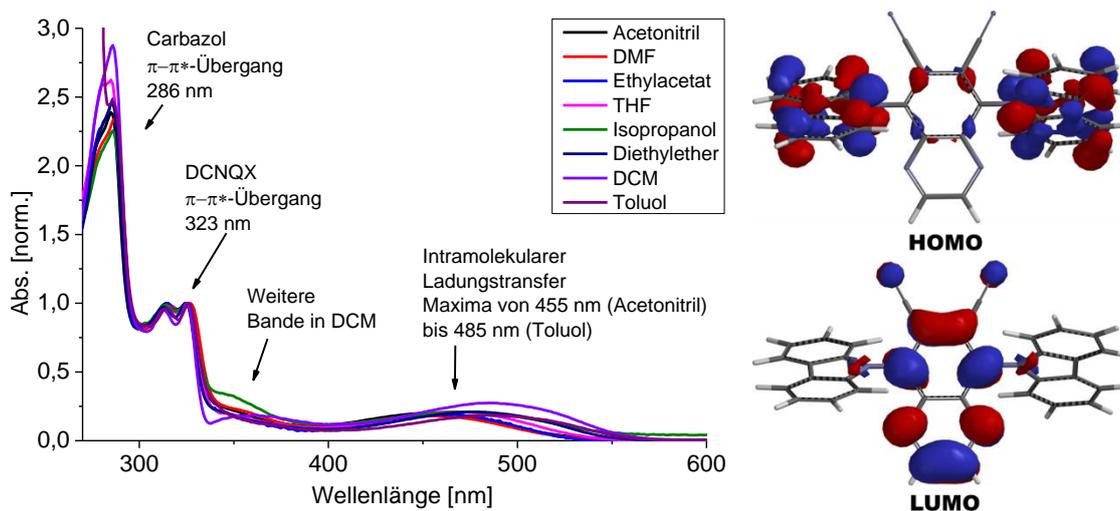


Abbildung 5-24: Absorptionsspektren von **43** in verschiedenen Lösungsmitteln. Die schwache, sehr breite undefinierte Absorptionsbande bei ca. 450 nm zeigt die Charakteristika eines intramolekularen Ladungstransfers, der sich mit der ausgeprägten Orbitalpartitionierung erklärt. Der ermittelte molekulare Extinktionskoeffizient in THF beträgt $74296 \text{ L M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Absorptionen auf die Extinktion des DCNQX-Übergangs normiert.

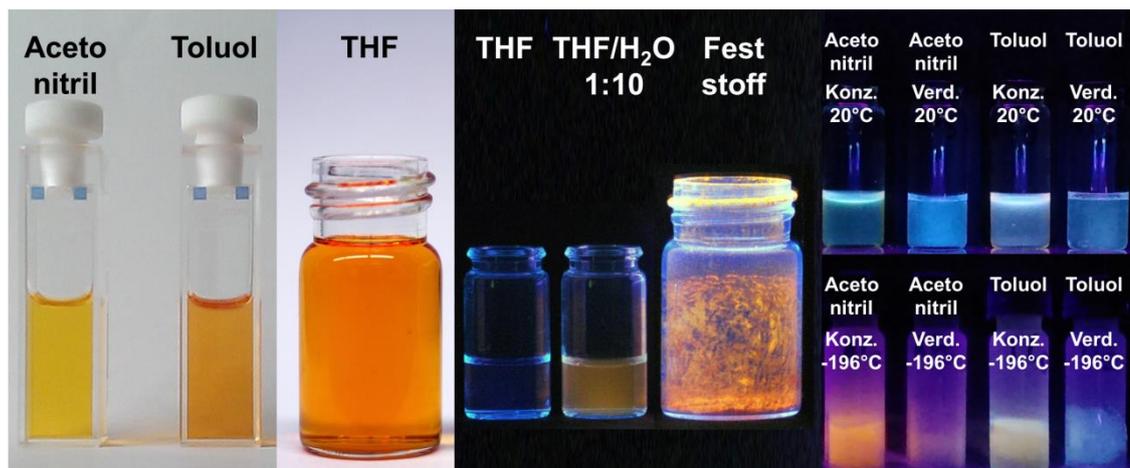


Abbildung 5-25: Fluoreszenz unter Schwarzlicht (365 nm) und Farbe bei Tageslicht in verschiedenen Lösungsmitteln von **43**. Während bei Lösungen in THF keine Lumineszenz im sichtbaren Bereich beobachtbar ist, zeigt sich im Feststoff und bei Aggregaten eine Orange-Fluoreszenz. In anderen Lösungsmitteln war lediglich eine Blau-Fluoreszenz bei Raumtemperatur sichtbar. Einfrieren hindert hingegen die Depopulation der angeregten Zustände durch Schwingungsrelaxation und ermöglicht die Visualisierung der polaritätsabhängigen dualen Fluoreszenz von **43**.

Anfänglich wurde die mangelnde Sichtbarkeit der Lumineszenz von Lösungen in Dichlormethan und THF als generelle Abwesenheit von Fluoreszenz missinterpretiert und erst zu einem späteren Zeitpunkt die orangefarbene Lumineszenz des Feststoffes beobachtet. Folglich wurden Emissionsspektren im Feststoff bei verschiedenen Anregungswellenlängen gemessen und Experimente mit variierenden Wasserfraktionen durchgeführt, um eine Aggregations-induzierte Emission (AIE) zu belegen. Dieser Effekt wurde 2001 entdeckt²³⁴ und erklärt sich mit der Hinderung der Rotation (Restriction of intramolecular Rotation)²³⁵, durch die die strahlungslosen Schwingungsrelaxations-Prozesse aus dem angeregten Zustand unterdrückt werden, welche im vorliegenden Fall in der Rotation der Carbazole begründet sind.

Das Emissionsspektrum der Festkörperprobe offenbart eine duale Fluoreszenz, wie sie von ICT-Verbindungen her bekannt ist.²³² Zu sehen sind zwei ähnlich intensive Banden, eine im blauen Bereich bei 418 nm mit einer Schulter bei ca. 450 nm, eine weitere bei 601 nm, die der orangefarbenen Lumineszenz entspricht. Wie die Messung der Fluoreszenz bei verschiedenen Anregungswellenlängen zeigt, lässt sich die bathochrome Bande separat durch Anregung der (vermuteten)ICT-Absorption detektieren.

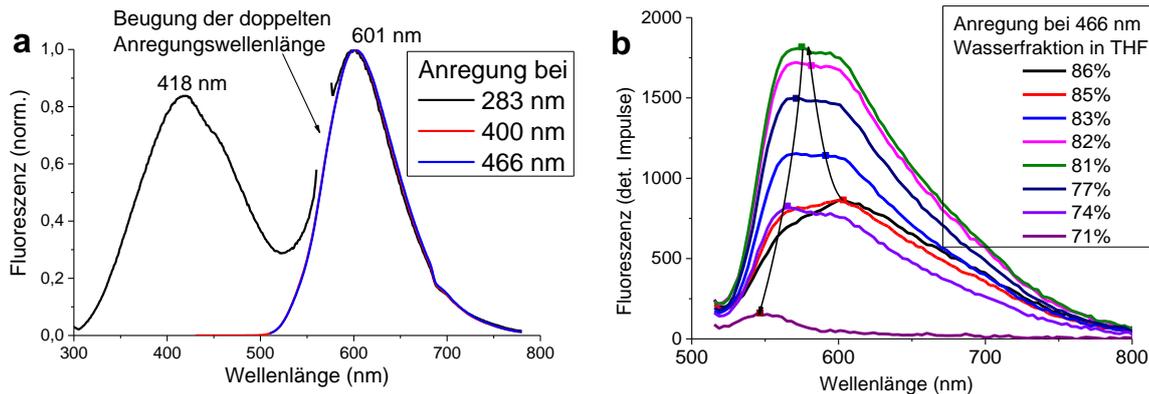


Abbildung 5-26: a: Fluoreszenzspektren von **43** bei verschiedenen Anregungswellenlängen im Feststoff (eine hohe gemessene Intensität bei ca. 560 nm stammt von der Beugung der doppelten Anregungswellenlänge und wurde zwecks Übersichtlichkeit ausgeblendet). b: Gemessene Detektorimpulse der Emission variierender Wasser/THF-Mischungen.

Die Messung der Lumineszenz-Intensität bezüglich der variierenden Wasser-Fraktion enthüllte einen überraschenden Verlauf: Bei Titration von THF zu einer 98:1-Mischung aus Wasser zu THF konnte zunächst kein erwartetes Abfallen der Intensität beobachtet werden. Ab einem THF-Anteil von 85% zeigte sich eine Schulter am hypsochromen Ende des Emissionsmaximums und bei weiterer Titration ein Anstieg bis 81% Wasser bzw. 19% THF und darauffolgend erst die erwartete Senkung der Intensität. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt könnte in der geringen Löslichkeit von **43** bei zu geringen Wasserfraktionen liegen. Ein THF-Anteil von unter 14% würde demnach eine Suspension von Partikeln liefern, die sich erst bei steigender THF-Fraktion lösen. Die hypsochrome Schulter könnte sich im Rahmen dieser Hypothese durch ein geringes Maß an Konjugation zwischen den Molekülen im Aggregat begründen, die in kleineren Aggregaten geringer ist. Ein weiterer Faktor ergibt sich mit der Abhängigkeit der ICT-Bande von der Permittivität, die sich bei Zusammensetzung der THF/Wasser-Mischung ändert.

Um die Natur der beteiligten Zustände sowie der Emissions- und Anregungspfade der dualen Fluoreszenz zu klären, wurden im Hinblick auf das AIE-Verhalten Emissionen bei verschiedenen Lösungsmittel-Konzentrationen gemessen und bezüglich des ICT-Charakters variierend polare Lösungsmittel dafür verwendet.

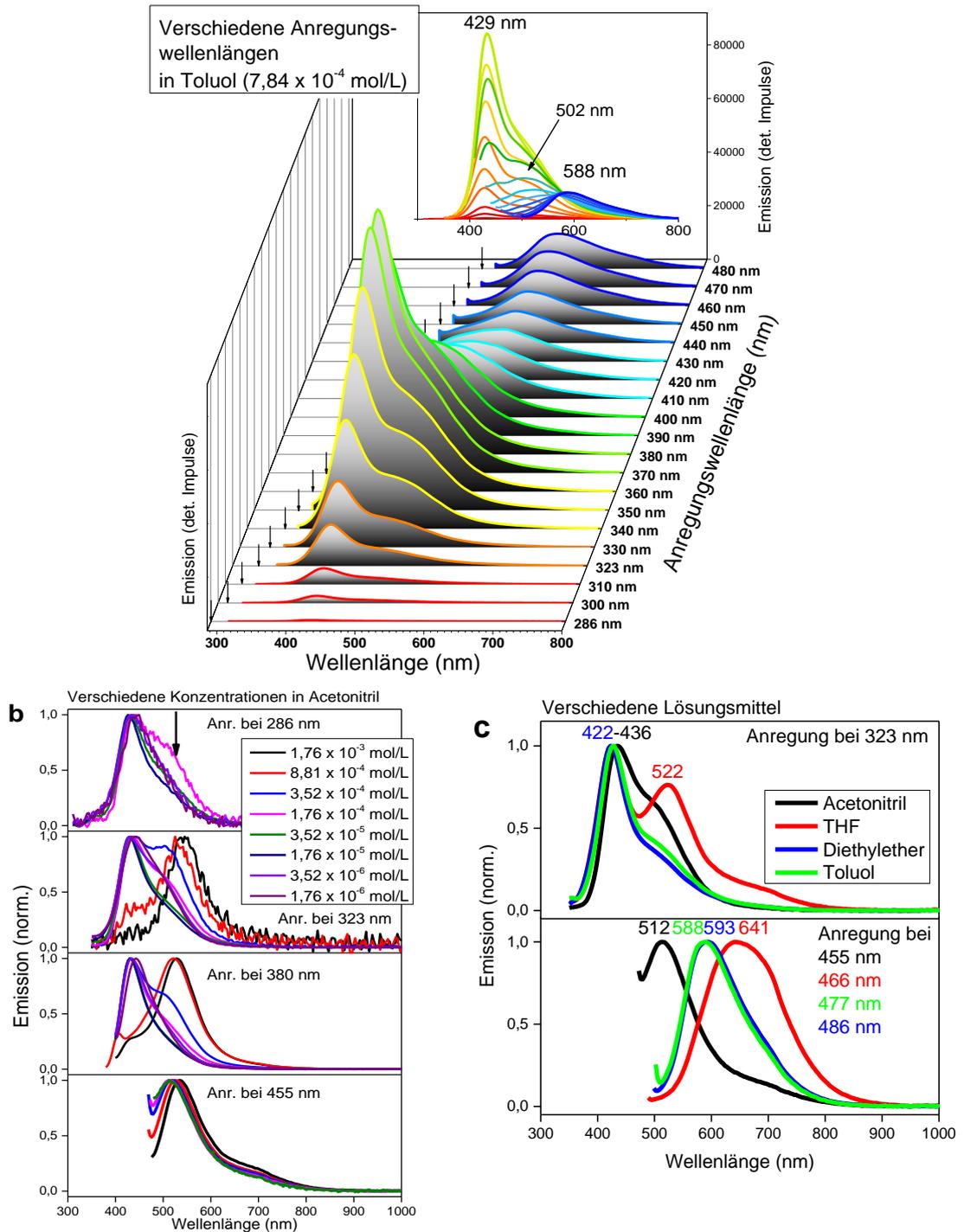


Abbildung 5-27: Variation verschiedener Parameter der Emission von **43**: a: Variation der Anregungswellenlänge (gekennzeichnet mit einem Pfeil) zur Identifizierung der Banden, sowie der stärksten Anregung. b: Variation der Konzentration unter Anregung der verschiedenen Banden zur Visualisierung der AIE. c: Variation der Lösungsmittel zur Untersuchung der ICT (Konzentrationen: ca $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L).

Stellvertretend sind in Abbildung 5-27 die Untersuchung der Anregungswellenlängen in Toluol gezeigt, die Variation der Konzentrationen in Acetonitril und die Messung der Fluoreszenz in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von etwa $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L abgebildet. Wie die Änderung der Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge in Toluol zeigt, ist die Lage der Emissionswege aus angeregten Zuständen komplex. Der Anstieg des Emissionsmaximums bei 429 nm bis hin zu einer Anregungswellenlänge von 380 nm entspricht einer Stokes-Verschiebung von 49 nm und deutet auf die Anregung in einen lokal angeregten Zustand hin (locally excited state; LE). Dieser Befund wird durch die nahezu Lösungsmittel-unabhängige Lage der Anregungswellenlängen und Maxima untermauert. Die Schulter am bathochromen Ende dieser Emission (bei ca. 500 nm) ist bei niedrigeren Anregungswellenlängen (z.B. 330 nm) im Vergleich zum LE-Maximum ausgeprägter und wird bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm zum Maximum des Spektrums. In polarerer Lösungsmitteln wird die Schulter ausgeprägter (z.B. THF und DCM, siehe Abbildung 5-28) und bei hohen Konzentrationen in diesen zu einem Maximum, kann also einem Aggregationseffekt zugeordnet werden, der gleichzeitig von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Ab Anregungswellenlängen von 430 nm zeigen die Emissionsspektren ein Maximum bei 588 nm. Da die Intensität dieser Emissionsbande bei Überschreitung der Anregungswellenlänge, die im Absorptionsspektrum einem ICT zugeordnet wird, schwächer wird, ist die Zuordnung dieser Bande dem Übergang vom Grundzustand in den entsprechenden angeregten ICT-Zustand damit belegt. Die Begutachtung der normierten Emissionsspektren in Abbildung 5-27b verifiziert für den Fall von Acetonitril die Kongruenz der Schulter und der zweiten Bande, was für die unpolare Lösungsmittel nicht gilt, wie in Abbildung 5-26c zu sehen ist.

Die Gleichartigkeit der Emissionsspektren bei Anregungswellenlängen von 286 nm, 323 nm und in verdünnten Lösungen bei 380 nm beweisen einen Energietransfer zwischen Carbazol und der **DCNQX**-Einheit bei Anregung der Absorptionsbande, die dem π - π^* -Übergang am Carbazol zugeordnet wird.

Die Fluoreszenzspektren von THF und DCM unterscheiden sich von denen in sehr unpolaren oder sehr polaren Lösungsmitteln aufgrund des deutlich sichtbaren zweiten Maximums bei höheren Konzentrationen und einer weiteren Schulter 640 nm in THF, die sich separat durch die Anregung der ICT-Bande adressieren lässt (Emission bei 641 nm). Es lassen sich, wie für Toluol, drei mögliche Anregungspfade identifizie-

ren, die eine gründlichere Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen, mit ausgefeilten Methoden wie der transienten Absorptionsspektroskopie fordern.

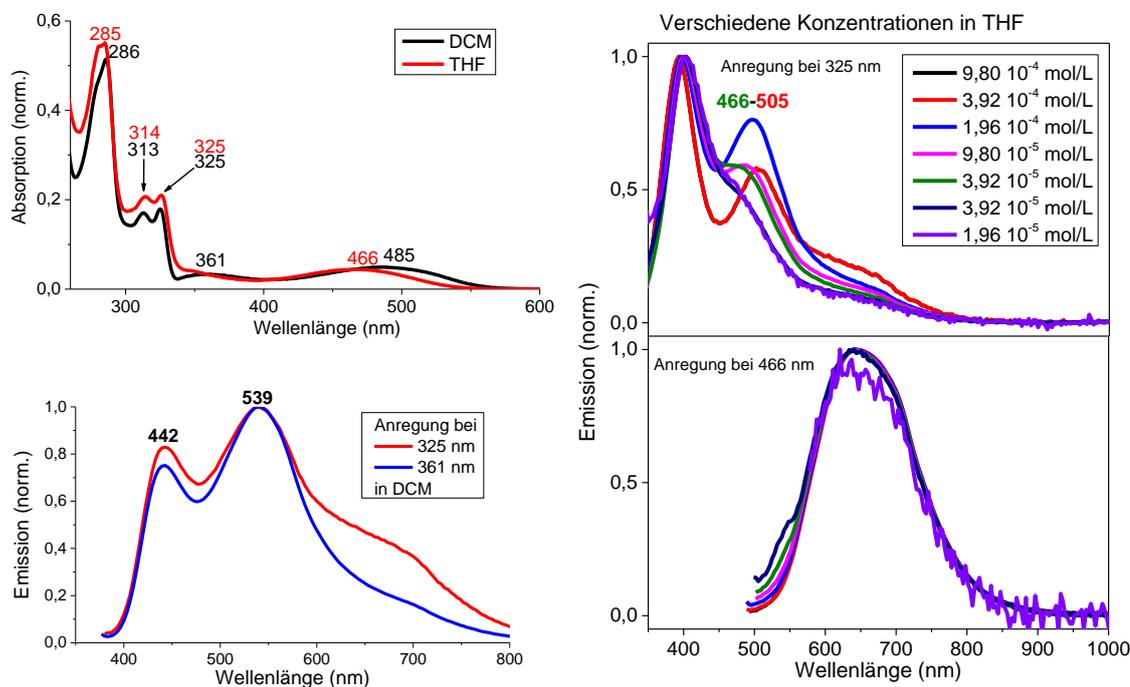


Abbildung 5-28: Der Sonderfall der Absorption und Emission in DCM und THF.

Neben der AIE deuten die berechneten Grenzorbitale (siehe Abbildung 5-18) eine Anwesenheit einer weiteren photophysikalischen Besonderheit an, die der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF), welche in Kooperation mit Irina Rörich und Dr. Charusheela Ramanan aus dem Arbeitskreis Blom mittels Fluoreszenz-Zerfallsmessungen derzeit untersucht wird. Erste Untersuchungen zeigten eine vielversprechende verzögerte Fluoreszenz im Pikosekunden-Bereich. Da eine verzögerte Fluoreszenz neben der TADF auch ein Argument für den intramolekularen Ladungstransfer (ICT) darstellt²³⁶, müssen weitere Messungen im Mikrosekunden-Bereich die Art des verzögerten Zerfalls klären, da TADF-Moleküle eine Verzögerung nach einer Zeitspanne von mehreren Mikrosekunden aufweisen.

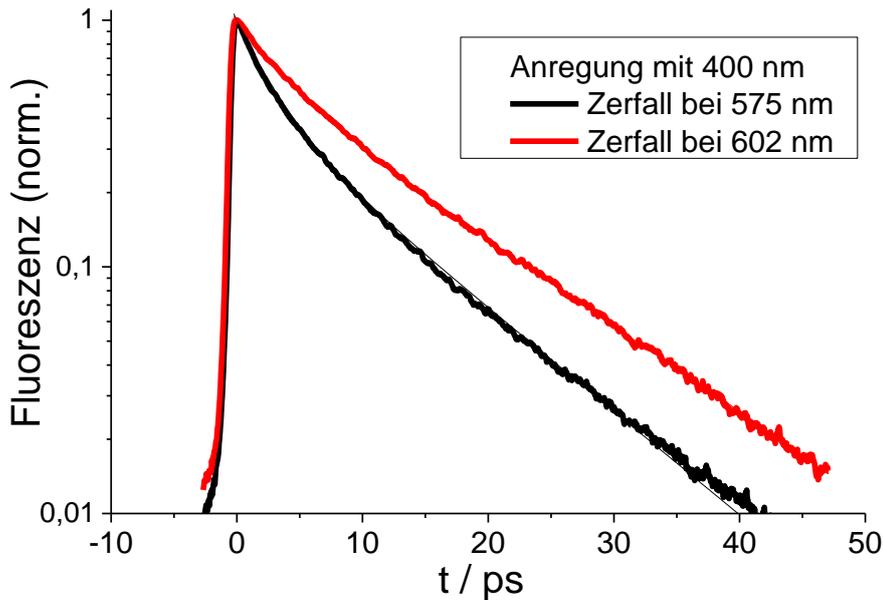
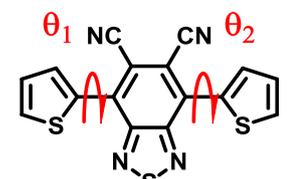
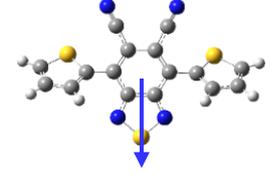
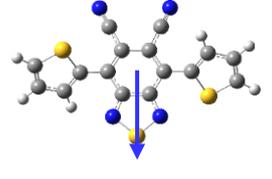
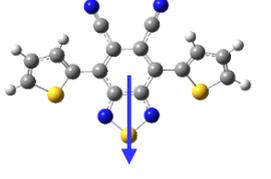
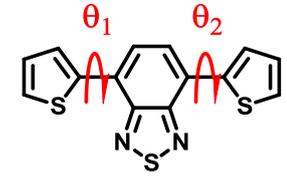
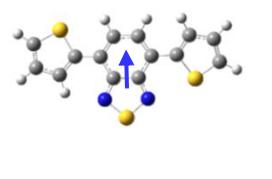
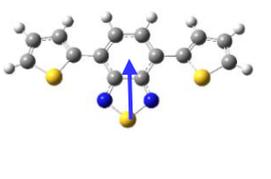


Abbildung 5-29: Messung des Fluoreszenz-Zerfalls im Pikoskunden-Bereich. Ein über Drop-Casting hergestellter Film wurde mit einem Laser der Wellenlänge 400 nm im Vakuum angeregt und die Fluoreszenzintensität nach Anregung gemessen.

5.2.4 Untersuchungen mittels dielektrischer Spektroskopie

In Kapitel 5.1.2 wurden neben den niedrig liegenden LUMOs von **DCNBT** und **DCNQX** die Dipolmomente bereits angesprochen. In den D-A-D-Verbindungen tritt zudem ein Wechselspiel mit den schwachen Dipolmomenten der benachbarten Aryl-Einheiten auf, wobei ein Konformations-abhängiges Gesamt-Dipolmoment auftritt. Die Interaktion dieser Dipolmomente im Festkörper (bzw. im Film) führt zu einer wichtigen physikalischen Größe, der dielektrischen Permittivität ϵ (auch genannt: dielektrische Konstante). Sie stellt eine wichtige Eigenschaft von Materialien dar und hängt auf mikroskopischer Ebene von der Zahlendichte, dem Betrag und der Orientierung der Dipole ab. In der organischen Elektronik spielt die Permittivität für die Trennung oder Rekombination von Ladungsträgern eine wichtige Rolle: So kann eine hohe Permittivität für die Erzeugung freier Ladungsträger (an der Phasengrenzfläche in BHJ-Solarzellen oder direkte Bildung freier Ladungsträger statt Exzitonen) in Solarzellen förderlich sein⁸ (Exzitonen-Dissoziation), während in OLEDs eine niedrige Permittivität zur Rekombination der Ladungsträger zu bevorzugen ist.²³⁷

Tabelle 5-4: Berechnete Konformationsabhängigkeit des Dipolmoments in zweifach Thienyl-substituierten Modellsystemen: **DCNBT** vs. **BT**. Berechnungen mittels DFT-CAM-B3LYP-Methode und einem aug-cc-pVDZ-Basissatz (in Kooperation mit dem Arbeitskreis [REDACTED], Berechnungen am Odyssey-Cluster an der Harvard University).

 <p>44</p>	 <p>a (anti-anti)</p>	 <p>b (anti-syn)</p>	 <p>c (syn-syn)</p>
Ber. Dipolm. μ_0 (Debye)	7.2	6.6	6.0
 <p>TT-BT</p>	 <p>a (anti-anti)</p>	 <p>b (anti-syn)</p>	 <p>c (syn-syn)</p>
Ber. Dipolm. μ_0 (Debye)	0.2	1.1	2.1

Die in Tabelle 5-4 zusammengefassten berechneten Dipolmomente zeigen eine Abhängigkeit des Dipolmoments von der Konformation der Donor- und Akzeptor-Einheiten. Je nachdem wie Thiophene und das zentrale Benzothiadiazol zueinander stehen, kann sich das Dipolmoment zum Teil auslöschen oder aufsummieren. Im Fall der **BT**-Verbindung 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**TT-BT**) fällt diese Interaktion stark ins Gewicht, da das Dipolmoment der BT-Einheit relativ klein ist. Die berechneten Werte der **DCNBT**-Modellverbindung offenbaren hingegen den dominanten Einfluss der Cyanogruppen, da von der syn-syn-Konformation in **32** ein hohes Dipolmoment zu erwarten ist, welches mit der Größenordnung des p-Nitroanilin vergleichbar ist.⁵⁹

Durch eine Untersuchung an Lösungen von **52** (Dithienyl-**DCNBT**-Modellsystem mit Hexylketten in β -Positionen an Thiophenen) mittels dielektrischer Spektroskopie (in Kooperation mit dem Arbeitskreis [REDACTED]) konnten die experimentellen Dipolmomente bestimmt werden. Wie bereits in den vorigen Kapiteln beschrieben, wurde dabei das Dipolmoment aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden

bei unendlicher Verdünnung ermittelt. Eine Messung des Dipolmoments an den **BT**-Derivaten war aufgrund des geringen Betrags des Dipolmoments nicht möglich.

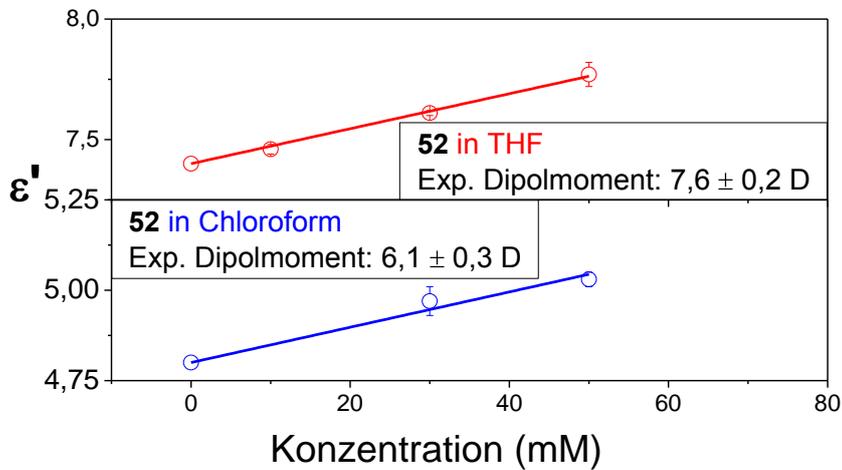


Abbildung 5-30: Permittivität-Messungen von Lösungen von **52** in Chloroform (blau) und THF (rot) in verschiedenen Konzentrationen zur Ermittlung der experimentellen Dipolmomente.

Die experimentellen Dipolmomente weisen zwar eine relativ große Differenz von 1,5 D auf, stimmen aber mit den erwarteten Werten im Großen und Ganzen überein (Tabelle 5-4). Der höhere Betrag, der sich aus der Messung in THF ergab, könnte Lösungsmittel-Einflüsse widerspiegeln. So ist beispielsweise von PEDOT eine starke Schwefel-Sauerstoff-Wechselwirkung bekannt, die eine Planarisierung des Polymers hervorruft.²⁸

Im Film bzw. Festkörper ist die Ausrichtung der Dipole nicht möglich und die Permittivität von der Selbstorganisation der Moleküle abhängig, aus der sich ein effektives Dipolmoment μ_{eff} ergibt. In der Kristallstruktur von **52** (siehe Abbildung 5-17b) ist eine antiparallele Anordnung der DCNBT-Einheiten sichtbar, in der sich die Dipole weitgehend auslöschen und somit in der kristallinen Phase eine niedrige Permittivität und ein niedrigeres effektives Dipolmoment zu erwarten ist. Dementsprechend wurden relativ niedrige Permittivitäts-Werte bei Raumtemperatur gemessen (siehe Abbildung 5-31). Bei Erhöhung der Temperatur wurde bei **53** und **55** eine leichte Erhöhung, bei **52** eine starke Erhöhung der dielektrischen Permittivität in der isotropen Phase (Schmelze) beobachtet (siehe auch: Tabelle 5-5).

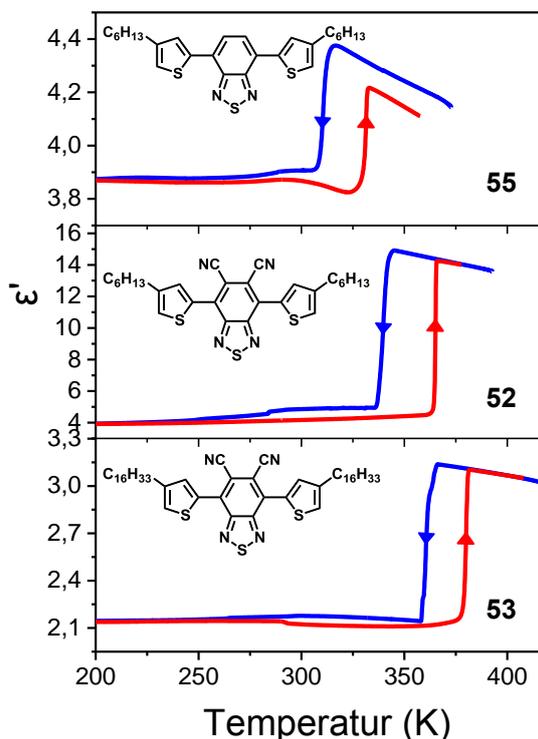


Abbildung 5-31: Dielektrische Spektroskopie im Film: Messung der dielektrischen Permittivität ϵ' in Abhängigkeit von der Temperatur (Permittivität ($\epsilon_s = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$)). Rot: Heizkurve, blau: Kühlkurve. Adaptiert²³⁸ mit Erlaubnis der Copyright (2017) American Chemical Society.

Ein Anstieg der Permittivität beim Phasenübergang zur Schmelze ist ein zu erwartendes Phänomen. Die geringe Differenz beim nicht-cyanierten Derivat **55** ist auf das niedrige Dipolmoment, die hohe Differenz beim DCNBT-Derivat **52** mit derselben Alkylketten-Länge auf das hohe Dipolmoment zurückzuführen. **52** erreicht dabei in der ausgerichteten Schmelze eine Dimension der Permittivität, die im Bereich kristallinen Siliziums liegt.¹²⁰ Ein Anstieg der Permittivität über den Wert von $10 \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stellt einen wichtigen Orientierungswert dar, da er den Übergang von Exzitonen-Bildung zu photoinduzierter Erzeugung freier Ladungsträger bedeutet¹⁰⁷, was für die Funktion organischer Solarzellen vorteilhaft wäre. Der geringe Wert und die niedrige Differenz der Permittivitäten im Fall des Hexadecyl-substituierten Derivats **53** erweitern die Erkenntnisse zur Permittivitäts-Optimierung um einen Aspekt hinsichtlich der Länge Löslichkeits-vermittelnder Alkylketten. Vermutlich ist die niedrige Permittivität von **53** auf einen großen Anteil an Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an der Nahordnung in der iso-

tropen Phase zurückzuführen, die in einer mikroskopisch kleinen Phasenseparation oder einer gehinderten Rotation der zentralen **DCNBT**-Einheit in der Schmelze gründet.

Tabelle 5-5: Zusammenfassung der Messwerte aus der dielektrischen Spektroskopie

Verb.	$T\Delta\epsilon$ (K)	ϵ_s	$\mu_{\text{eff}} \text{ (D)}^a$
55	174	4.08	0.99
52	2529	12.66	2.6
53	189	4.95	1.2

^a Das effektive Dipolmoment ergibt sich näherungsweise aus dem Dipolmoment in der Gasphase (μ_0) und der Dipol-Orientierungs-Korrelationsfunktion: $g=1+z\langle\cos\theta\rangle$ für z nächste Nachbarn und dem Winkel θ zwischen den Dipolmomentem aus $\mu_{\text{eff}}^2=g\cdot\mu_0^2$.

5.2.5 Feldeffekttransistoren auf Basis von D-A-D-Verbindungen

Im Rahmen einer Kooperation mit XXXXXXXXXX wurden mit einigen der präsentierten Verbindungen Transistoren fabriziert und mithilfe von Röntgenstreu-Methoden die Organisation im Film (GiWAXS) gemessen, welche mit den aus Einkristallstruktur-Messungen gewonnenen Daten verglichen wurden. Zunächst wurden die Thienyl-Verbindungen **44** (Abbildung 5-32) und **52** (Abbildung 5-33) untersucht, die keinen Feldeffekt zeigten. Die im späteren Verlauf synthetisierten in α -Positionen cyaniierten Derivate **61** (Hexylkette in β -Position) und **62** (Hexadecylkette in β -Position) offenbarten hingegen ein n-Typ-artiges Halbleiter-Verhalten (Abbildung 5-34). Mögliche Ursachen dieses Sachverhalts werden nachfolgend im Einzelnen diskutiert.

In Abbildung 5-32 sind zwei fabrizierte Transistoren illustriert, die sich durch die Orientierung der nadelförmigen Kristallite bezüglich der Kanallänge (zwischen den Source- und Drain-Elektroden) unterscheiden. Im ersten Fall (Abbildung 5-32a) liegt der Kristallit orthogonal zum Kanal, im zweiten näherungsweise parallel (Abbildung 5-32b). Die Ermangelung der Messbarkeit eines Feldeffekts kann mehrere Ursachen haben. Eine Ursache lässt sich mit der zig-zag-artig verschobenen Anordnung der Moleküle im Kristall erklären, bei der π - π -Wechselwirkung in zu geringem Maße zustande kommen, um eine für die Perkolation der Ladungsträger im Festkörper nötige Zustandsdichte zu etablieren (Abbildung 5-32c). Zweitens kann ein Ladungstransport an Korngrenzen gestört werden, die in einem in dem Kristallit auftreten (siehe auch Abbildung 5-33a).

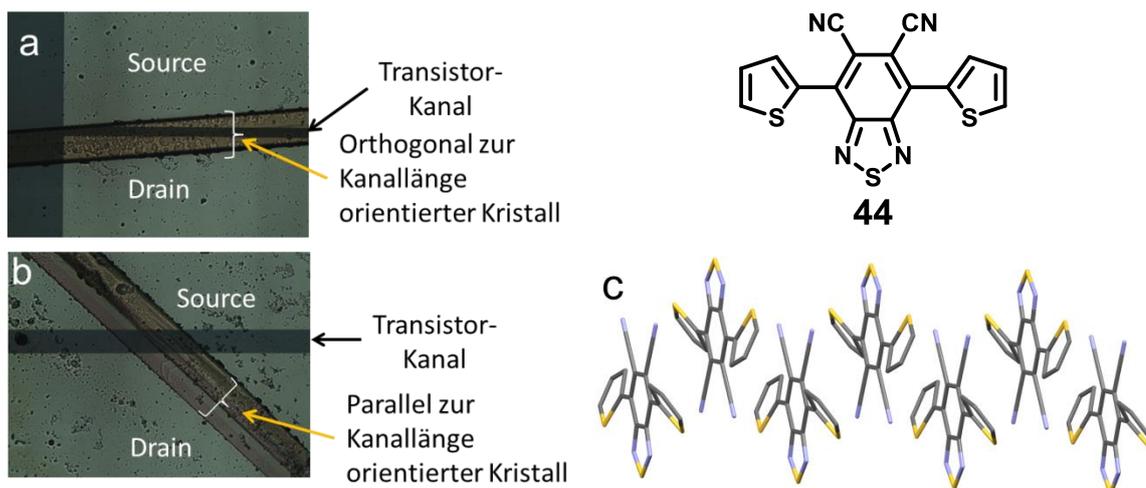


Abbildung 5-32: Fabrizierte Transistoren von **44**; Untersucht wurden zwei Kristallorientierungen (a und b) – Ein Feldeffekt konnte nicht beobachtet werden. Die Kristallstruktur offenbart, dass die Moleküle im Kristall aufgrund ihrer zig-zag-artig verschobenen Anordnung keine effektiven π - π -Wechselwirkungen eingehen können (c).

Zwei weitere Gründe hängen mit der Grenzfläche zwischen Elektroden und Material zusammen. Im Fall des oben abgebildeten Kristallits wurde eine Bottom-Gate-Bottom-Contact-Architektur des Bauelements verwendet. Das bedeutet, dass der Kristall auf dem Substrat, in dem die Elektroden liegen, gewachsen ist. Dadurch ist der Kontakt zwischen Material und Elektroden nicht garantiert, wodurch eine isolierende Luftschicht präsent sein könnte. Die letzte mögliche Fehlerursache wurzelt in den energetischen Lagen der Grenzorbitale bezüglich der Austrittsarbeit der Elektroden-Metalle. Die verwendeten Gold-Elektroden besitzen eine Austrittsarbeit von $5,47 \text{ eV}$ ²³⁹, was zwischen den Grenzorbitalen von **44** liegt ($E(\text{HOMO}) = 6,09 \text{ eV}$, $E(\text{LUMO}) = 3,39 \text{ eV}$, siehe Tabelle 5-2). Diese Energie-Barriere stellt einen Widerstand dar, der durch die Verwendung eines anderen Elektrodenmaterials oder einer einer Kontaktdotierung verringert werden könnte.

Das Argument einer mangelnden π - π -Wechselwirkung greift im Fall der alkylierten Verbindung **52** aufgrund der aus der Kristallstruktur sichtbaren face-to-face Anordnung nicht (siehe hierzu Abbildung 5-35). Wie aus dem POM-Bild (POM: Optische Polarisations-Mikroskopie) in Abbildung 5-33 zu sehen ist, haben sich sphärolithische polykristalline Strukturen gebildet. Mittels GiWAXS wurde hierbei eine edge-on-Orientierung bezüglich des Substrats ermittelt, die eine für den Ladungstransport erwünschte Orientierung darstellt, da bei ihr der Perkolationspfad, der über π - π -

Bindungen stattfindet, zwischen den Elektroden ermöglicht wird. Die scharfen Reflexe im GiWAXS-Beugungsbild bestätigten zudem die Elementarzellen-Parameter, die bereits am Einkristall gemessen wurden. Damit ergab sich ein vollständiges Bild über die Selbstorganisation der Moleküle im Transistor. Experimente in denen Dünnschicht-OFETs durch Rotationsbeschichtung mit Lösungen des Hexyl- (**52**) und Hexadecyl-Derivats **53** hergestellt wurden, zeigten jedoch keinen Feldeffekt. Dieser Umstand kann in den oben erwähnten Fehlerursachen bezüglich Energieunterschieden und Kristallitgrenzen wurzeln. Mögliche auftretende Defekte an Korn- und Domänengrenzen²⁴⁰ sind in Abbildung 5-33a illustriert. Dem ersten Hindernis kann man wie oben beschrieben durch Energieanpassung über eine SAM begegnen, dem zweiten durch Modifikation der Alkylketten. Eine verzweigte (zum Beispiel 2-Ethylhexyl-Kette) oder die Verwendung einer zweiten Alkylkette in α -Position könnten die Kristallinität entscheidend verringern und so die Prozessierung homogenerer Filme ermöglichen.

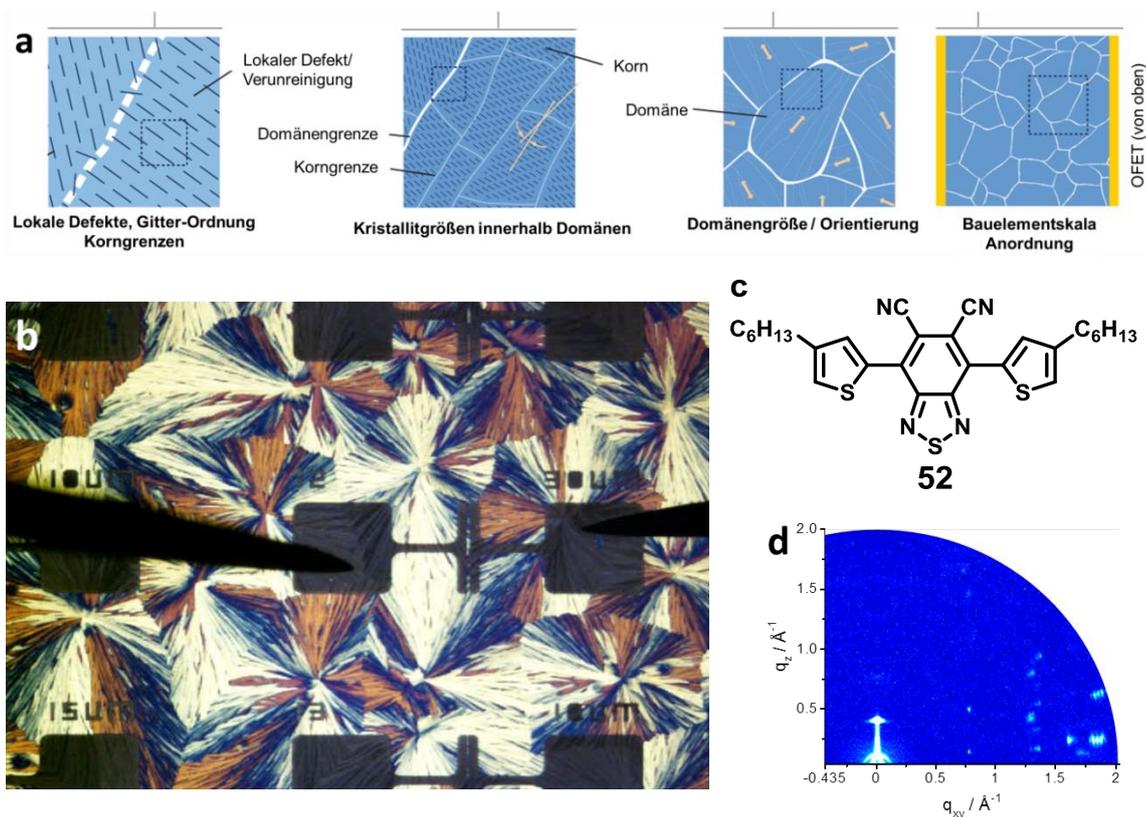


Abbildung 5-33: a: Schematische Darstellung möglicher auftretender Defekte durch lokale Defekte, Verunreinigungen, Korn- und Domänengrenzen (Adaptiert mit Erlaubnis²⁴⁰ der (Copyright 2012) American Chemical Society). b: POM-Bild und GiWAXS-Beugungsbild (d) der prozessierten OFETs von **52** (Struktur in (c)).

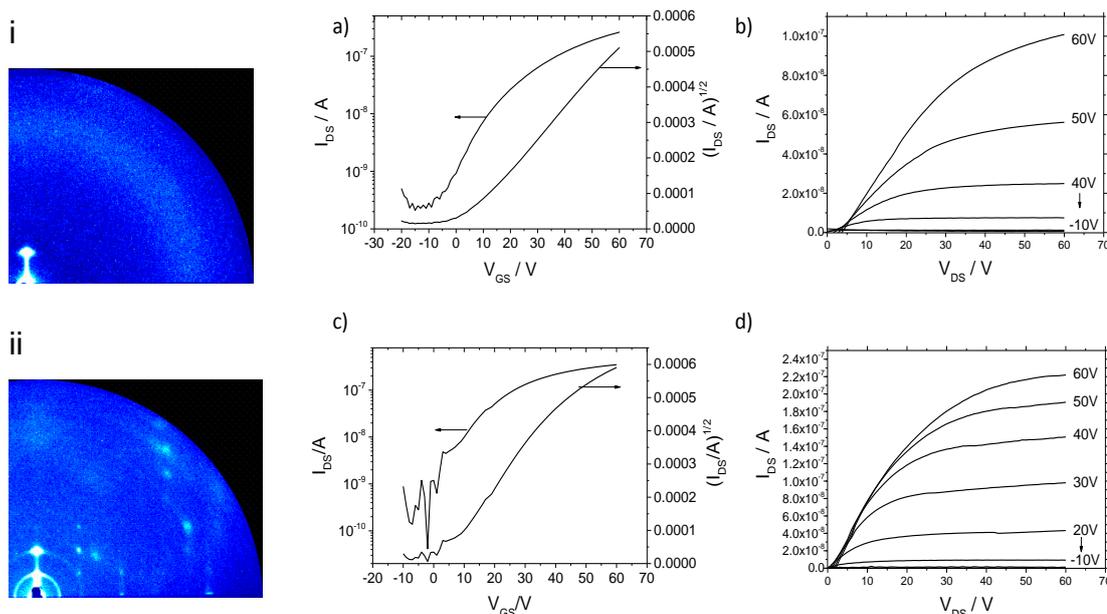


Abbildung 5-34: GiWAXS-Bilder und Transistorkurven von **61** (oben/ i, a und b) und **62** (unten/ ii, c und e). Die fabrizierten Transistoren haben eine Bottom-gate-top-contact-Architektur, in der Siliziumdioxid als Dielektrikum verwendet wurde (Elektroden-Material: Aluminium für Source & Drain; dotiertes Silizium als Gate-Elektrode)

Die Erfahrungen mit den Verbindungen **44**, **52** und **53** gaben den Anstoß zu einer Verfeinerung dieses D-A-D-Systems hinsichtlich der energetischen Lagen der Grenzorbitale, was mit der Synthese der tetracyanierten Derivate **60-62** gelang.

Die in Abbildung 5-34 skizzierten Strom-Spannungs-Verläufe belegen eindeutig ein n-Typ Feldeffekt-Verhalten für **61** und **62**, die als Dünnschichten durch Rotationsbeschichtung prozessiert wurden. Aus den Kanal-Dimensionen, der Kapazität pro Fläche und den Transistorkurven wurden maximale Elektronen-Mobilitäten von $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **61** und $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **62** errechnet (siehe Standard-MOSFET-Gleichungen in der Einleitung). Damit konnte die Anwendbarkeit des neuen Akzeptors in niedermolekularen Verbindungen für die organische Elektronik demonstriert werden. Im Vergleich mit literaturbekannten organischen (niedermolekularen) Halbleitern sind diese gemessenen Mobilitäten jedoch niedrig.²⁴¹ Berücksichtigt man alle Faktoren (molekulares Packungsmotiv, Bandlücke, energetische Lage der Grenzorbitale bezüglich Vakuumlevel), könnten die niedrigen Ladungsträger-Mobilitäten auf die oben angesprochenen Defekte an Korn- und Domängengrenzen zurückzuführen sein.

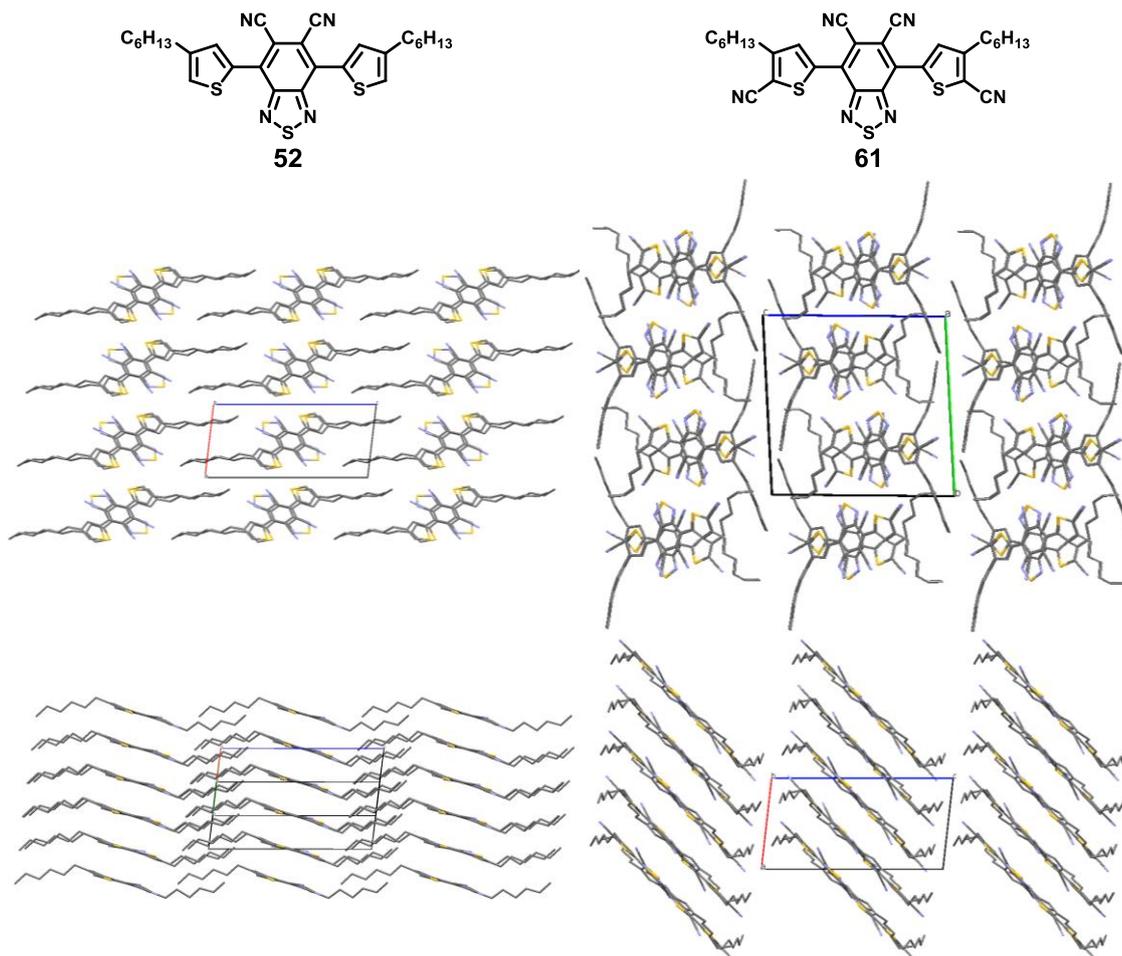


Abbildung 5-35: Kristallstrukturen von **52** (links) und **61** (rechts) – Vergleich anhand der Packung im Kristall. Beide Verbindungen sind in lamellaren Strukturen angeordnet, in denen die Moleküle cofacial und antiparallel bezüglich ihrer Dipolmomente liegen.

Mit Ausnahme einiger Naphtalindiimide^{242,243} und Oligothiophene²⁴⁴, die hohe Mobilitäten erzielen, zeichnen sich alle organischen Hochleistungs-n-Halbleiter durch ein großes π -konjugiertes Elektronensystem in Form eines polyaromatischen Kohlenwasserstoffs aus (z. B. Acene), dessen Grenzorbitale-Energien durch den Einbau von Heteroatomen⁴³ oder elektronenziehenden Gruppen²⁴⁵ herabgesenkt sind. Eine generelle Strategie zur Darstellung kleiner Moleküle mit hoher Ladungsträger-Mobilität lässt sich daraus nicht ableiten. Die Marcus-Theorie verweist an dieser Stelle auf zwei Parameter: Das Transfer-Integral und die Reorganisationsenergie.²⁴⁶ Der erstgenannte Faktor beschreibt die Überlappung der Orbitale benachbarter Moleküle im Festkörper, die von dem π - π -Abstand, der Orientierung und der Population dieser Orbitale abhängen.²⁴⁷ Ein qualitativer Vergleich, der sich aus der Begutachtung der Kristallstrukturen (Abbildung 5-35) und Grenzorbitale (Abbildung 5-19) von **52** und **61** ergibt, zeigt dass beide Ver-

bindungen diese Bedingung erfüllen. Die Reorganisationsenergie, die als Energieänderung bei Geometrie-Relaxation während der Ladungsübertragung definiert ist²⁴¹, hängt wiederum mit der Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls zusammen.²⁴⁸ In der Regel ist die Reorganisationsenergie bei starren Molekülen (z.B. PAKs) geringer als bei flexiblen. Die Flexibilität der Aryl-Aryl-Bindung zwischen der **DCNBT**-Einheit und den Thiophenen ist in diesem Zusammenhang als Ursache für Energie-Verluste beim Ladungstransfer zu betrachten. Des Weiteren erhöhen die meisten Substituenten die Reorganisationsenergie.²⁴⁸ Eine Ausnahme bildet die Cyano-Gruppe. Diesbezüglich haben theoretische Arbeiten an Pentacenen durch Ito Chao²⁴⁹ und an Polythiophenen, Polyfuranen und Polypyrrolen durch Tobin Marks²⁵⁰ eine Verringerung der Reorganisationsenergie durch Substitution mit Nitrilen aufgedeckt. Diese Prämisse unterstützt die sich unterscheidenden Transistor-Verhaltensweisen, die bei **52** und **61** beobachtet werden konnten.

5.3 Donor-Akzeptor-Polymere

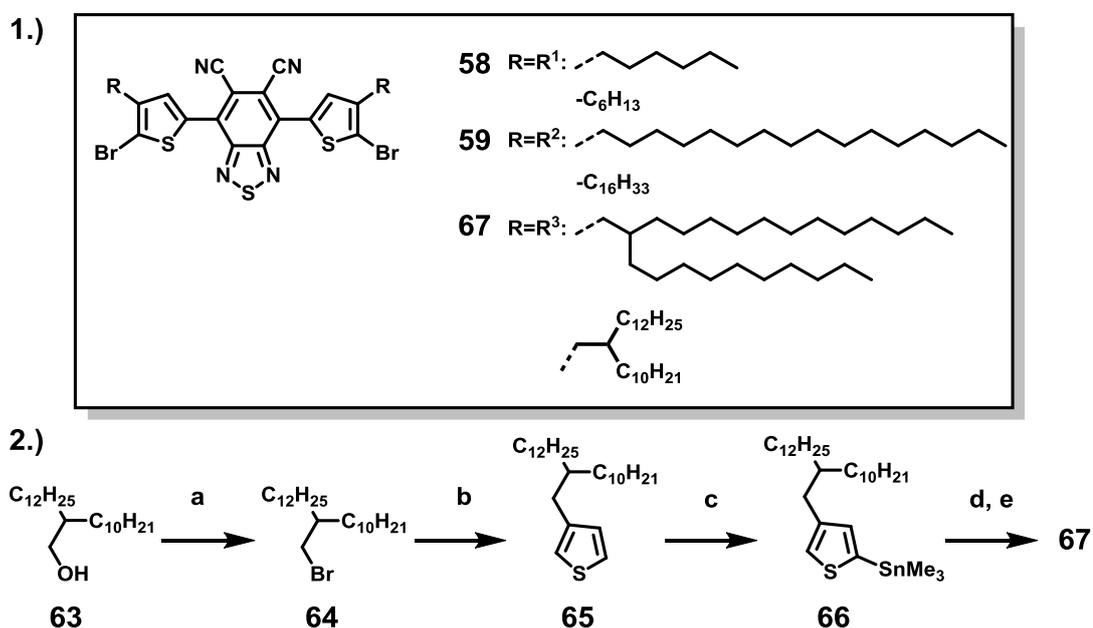


Abbildung 5-36: 1.) Alkylfunktionalisierte Monomere für die Polymerisation zu Donor-Akzeptor-Bausteinen & 2.) Synthese eines mit einfach verzweigten Alkylketten funktionalisierten Monomers. a: NBS, PPh_3 , DCM, 0°C ; Ausbeute 84,53 %. b: 3-Bromthiophen, Mg, $\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$, THF, 0°C - 65°C ; Ausbeute 33 %. c: *n*-BuLi, Me_3SnCl , 0°C - 25°C ; Ausbeute 90 %. d: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$, *o*-DCB, 120°C , 48 h, 65 %. e: NBS, THF, 25°C , 7d, 73 %.

Aufgrund der mäßigen Ausbeuten, die bei der Stille-Kupplung zwischen **38** und Thiophen-Derivaten beobachtet wurden, wurde das D-A-D-System (**58** / **59** / **67**) als Monomer für Polymerisationen mit Donor-Bausteinen auserkoren. Mit dem Ziel lösliche, für elektronische Bauteile prozessierbare Polymere zu erhalten, wurden an den Monomeren in β -Positionen verschiedene Alkylketten eingeführt (siehe Abbildung 5-36). Neben den bereits präsentierten bromierten Bausteinen wurde mit **67** ein Monomer nach der obigen Vorschrift synthetisiert, welches eine einfach verzweigte Alkylkette besitzt, die sich zuvor an mehreren Polymeren als Schlüssel für ein hohes Maß an Selbstorganisation im Festkörper⁷³ und als Folge dessen als Schlüssel zu hohen Leistungswerten in Solarzellen und OFETs erwiesen hat.^{74,251}

5.3.1 Synthese/Charakterisierung

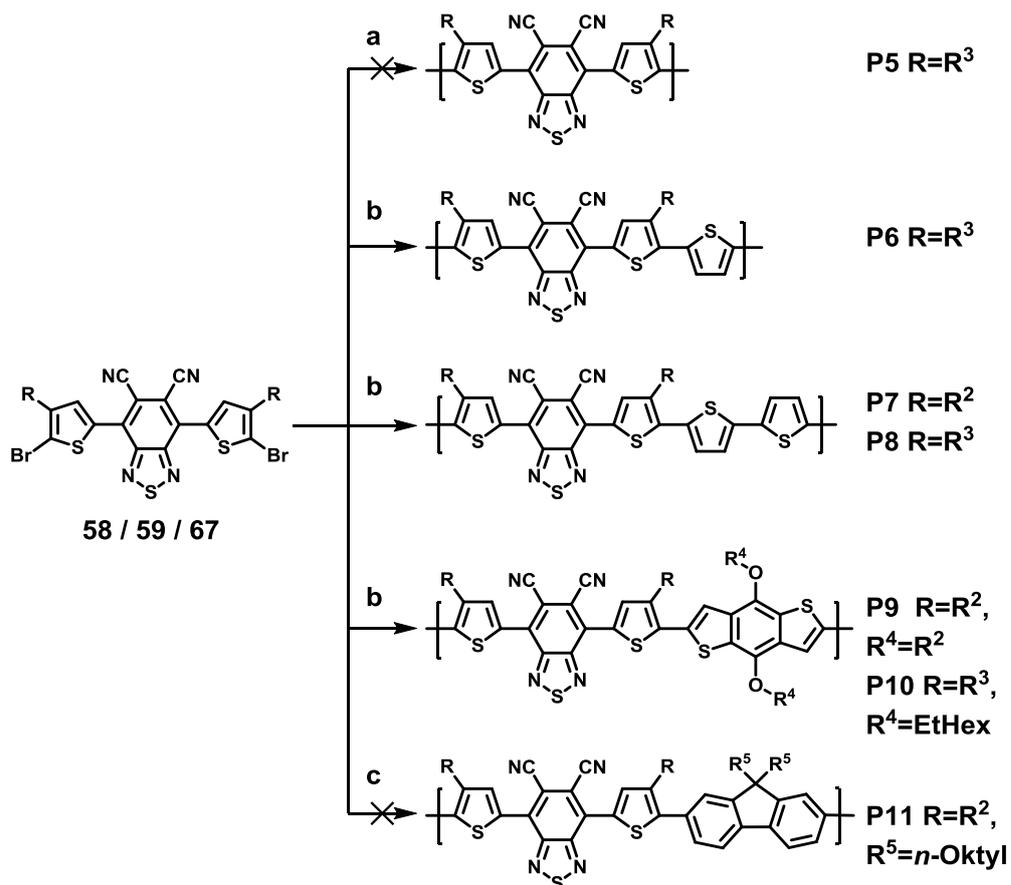


Abbildung 5-37: Angestrebte Zielstrukturen für verschiedene untersuchte Polymerisationsmethoden. a: Polykondensationsreaktion nach Kiyri, akt. Zn, $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$. b: Stille-Polymerisation, $Pd_2(dba)_3$, $P(o\text{-tolyl})_3$, $o\text{-DCB}$, $120\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h. c: Polymerisation nach Suzuki-Bedingungen, $Pd_2(dba)_3$, $SPhos$ bzw. $XPhos$, K_3PO_4 , Toluol, $130\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $105\text{ }^\circ\text{C}$.

Die beiden häufigsten Methoden, konjugierte Donor-Akzeptor-Copolymere darzustellen, sind die Stille-Polymerisation^{184b}, die insbesondere in den Fällen angewandt wird, in denen die neu entstehende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen zwei Thienylen geschlossen wird, und die Suzuki-Polymerisation, bei der ein Comonomer als Boronsäure oder Boronsäureester vorliegen muss (siehe Kap. 5.3.1.3).^{197,252} Das Monomer wurde beiden Methoden unterzogen, wobei allein die Stille-Reaktion Polymere bzw. Oligomere lieferte. Daneben haben Kiriy und Facchetti eine Polymerisation vorgestellt, die auf einem Kettenwachstums-Mechanismus basiert und sehr hohe Molekulargewichte (bis zu 350 kg/mol) liefert⁷⁹, welche ebenfalls an **67** versucht wurde, allerdings nur Dimere in sehr geringer Ausbeute bzw. teilweise dehalogenierte Monomere lieferte. Nachfolgend werden die Synthesen detailliert besprochen.

5.3.1.1 Synthese eines Polymers mit kurzen Alkylketten (P6)

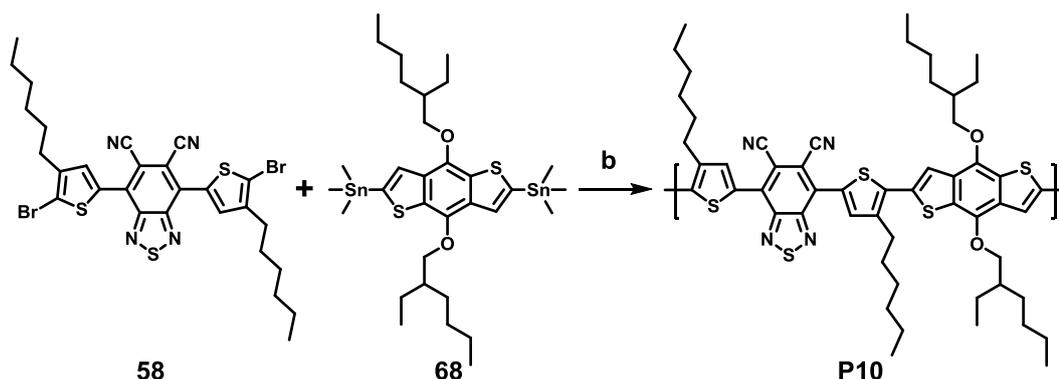


Abbildung 5-38: Synthese von **P6** nach Stille-Kreuzkupplungs-Bedingungen; $Pd_2(dba)_3$, $P(tolyl)_3$, *o*-DCB, 130 °C. Ausbeute: 73 %. GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130 °C gegen PS-Standard; $M_n = 8,1$ kg/mol; $M_w = 10,4$ kg/mol; PDI = 1,29.

Die Untersuchungen mittels dielektrischer Spektroskopie an den alkylierten Modellverbindungen **52** vs. **53** haben die Vorteile eines Systems mit kurzen Alkylketten offengelegt (Kap. 5.2.4). Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde das Polymer **P10** nach einer Polymerisation unter Stille-Bedingungen aus den Comonomeren **58** und dem kommerziell erhältlichen Benzodithiophen **68** präpariert, welches jedoch zum Großteil unlöslich und somit für einen Test in OFETs unbrauchbar war. Die lösliche und über einen Spritzenfilter filtrierte Fraktion wurde gelpermeationschromatographisch untersucht und wies ein niedriges Molekulargewicht auf (siehe Abbildung 5-38). Der unlösliche Großteil des Produkts konnte auch nach mehrtägigen Soxhlet-Extraktionen

mit Chloroform nicht in Lösung gebracht werden, sodass folgende Polymerisationen an Monomeren mit längeren Seitenketten durchgeführt wurden.

5.3.1.2 Synthese von löslichen Polymeren mit Hexadecylketten und der Vergleich von DCNBT- mit BT-Polymeren

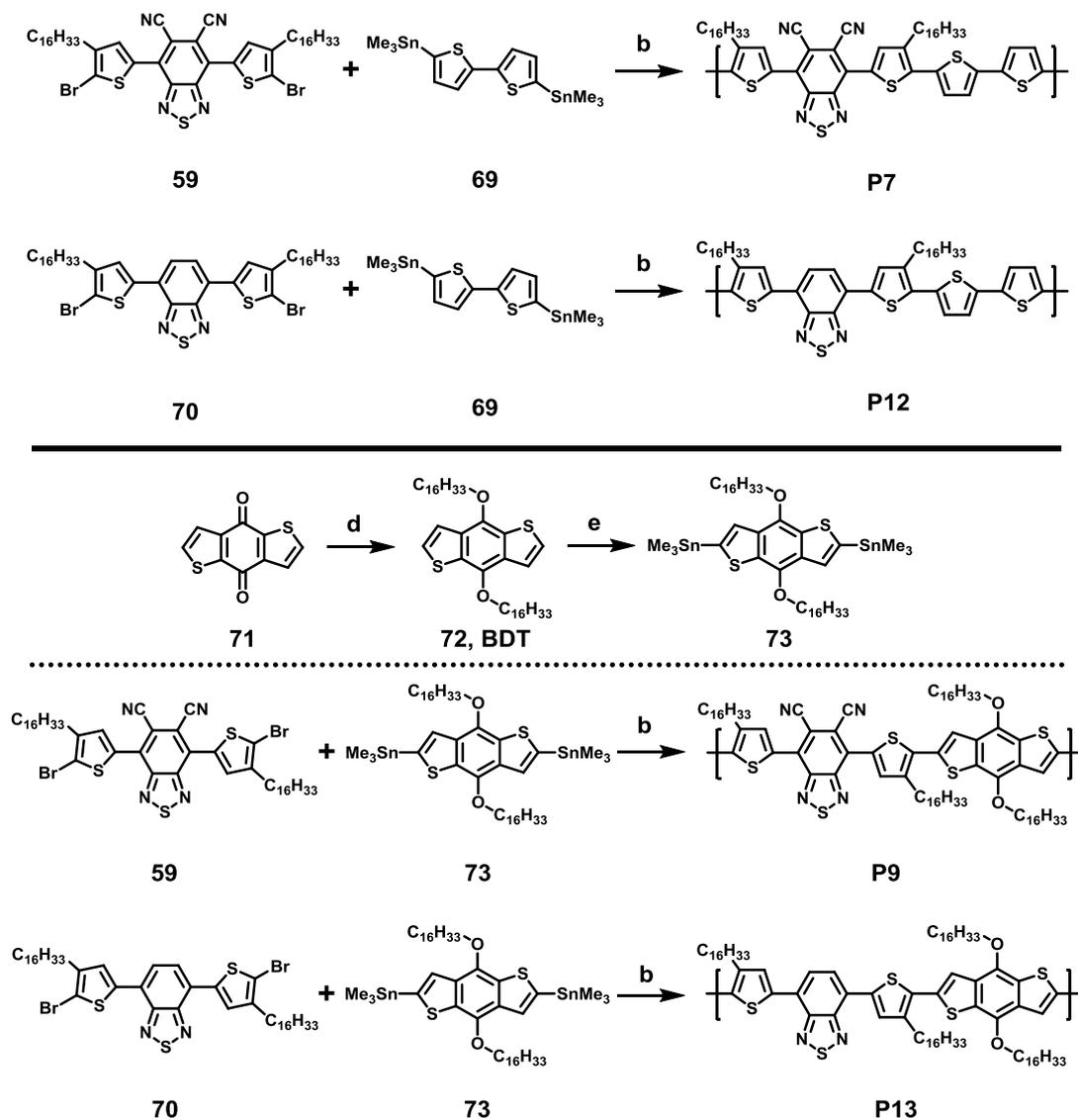


Abbildung 5-39: Synthese von Polymeren mit Hexadecylketten nach Stille-Kreuzkupplungs-Bedingungen: **b** $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $P(\text{tolyl})_3$, *o*-DCB, 72 h, 130 °C, Ausbeuten: 66 % (**P7**), 68 % (**P12**), 73 % (**P9**), 91 % (**P13**). **d**: NaOH, Zn, Bromhexadecan, 12 h, 100 °C, Ausbeute: 31 %. **e**: *t*-BuLi, TMEDA, Hexan/THF, Me_3SnCl , -78 °C-25 °C, Ausbeute: 36 %. Alle Polymere wurden durch Soxhlet-Extraktionen mit Aceton, Ethylacetat und Petrolether von niedermolekularen Fraktionen gereinigt.

Abbildung 5-39 illustriert die Synthesen der Polymere, die löslichkeitsvermittelnde Hexadecyl-Seitenketten besitzen. In allen Fällen wurden Ansatzgrößen von mindestens 200 mg gewählt, um den aus der Carothers-Gleichung bekannten stöchiometrischen Fehler bei einer Polykondensation mit einem „A-A“- und einem „B-B“-Monomer gering zu halten (dabei reagiert eine funktionelle Gruppe A nur mit einer funktionellen Gruppe B. In den vorliegenden, wie auch im Großteil der literaturbekannten Polymerisationen sind die Monomere zweifach mit einer Gruppe einer Sorte „A“ bzw. „B“ funktionalisiert). Die Reaktionsbedingungen wurden an literaturbekannte Bedingungen angelehnt, die bei anderen Polymeren zu hohen Molekulargewichten geführt haben^{70,74,122,253}, und bestehen aus 0,07 Äquivalenten Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) und 0,28 Äquivalenten Tri(*o*-tolyl)phosphine oder Tri(*o*-anisyl)phosphine. Im Fall der D-A-D-Verbindungen zeigte der Vergleich im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen (Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) und Äquivalenten Tri(*o*-tolyl)phosphine vs. Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0)), dass die Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-katalysierte Route höhere Ausbeuten lieferte, weshalb letztere Bedingungen für die Polymerisationen verwendet wurden. Die erhaltenen Polymere wurden nach Fällung aus Methanol über fraktionierende Soxhlet-Extraktionen von niedermolekularen Fraktionen gereinigt.

Copolymere (**P7**, **P12**), die mit dem kommerziell erhältlichen Stannyl-funktionalisierten 2,2'-Bithiophen dargestellt wurden, wiesen mit Molmassen (Gewichtsmittel) von 14,0 kg/mol (**P7**, siehe Tabelle 5-6) bzw. 24,1 kg/mol relativ kleine Polymerisationsgrade auf, wobei das Molekulargewicht des cyanierten Polymers deutlich kleiner war als das des **BT**-Vertreters **P12**. Allerdings haben Polymere mit kleinen Molekulargewichten (15 kg/mol) auch hohe Leistungen in Transistoren erreicht.²⁵³

Tabelle 5-6: Molekulargewichte und Ausbeuten der Polymere mit Hexadecylketten. Gemessen durch GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130 °C gegen PS-Standard.

Polymer	Ausbeute	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI
P7	66 %	8,8	14,0	1,59
P12	68 %	15,6	24,1	1,54
P9	73 %	13,5	18,8	1,40
P13	91 %	12,5	23,6	1,88

Die Copolymerisation (**P9** bzw. **P13**) mit einem Benzodithiophen-Donor (**BDT**, **61**, bzw. **60**) wurde in Angriff genommen, da Polymere mit dieser Struktur bestehend

aus einer **BT**-Einheit, zwei alkylierten Thiophenen und einem **BDT**-Comonomer zuvor hervorragende Leistungen in BHJ-Solarzellen erbracht haben.^{254,255,256,67} Um eine einheitliche Kettenlänge der Seitenketten im Polymer zu erhalten, wurde die Donor-Einheit in Analogie zu einer literaturbekannten Vorschrift²⁵⁷ mit einer Hexadecylkette funktionalisiert. Die darauffolgende Stannylierung stellte sich als anspruchsvoll dar, da das **BDT** aufgrund seiner langen Alkylketten bei den für eine Lithiierung nötigen Temperaturen von -78 °C aus der Lösung ausfiel und nicht einheitlich in beiden α -Positionen mit Trimethylzinnchlorid funktionalisiert werden konnte. Die erfolgreiche Substitution gelang erst im vierten Anlauf durch Verwendung von 8 Äquivalenten *t*-Buthyllithium, die teilweise während des Aufwärmens auf 0 °C hinzugegeben wurden und der Zugabe von 10 Äquivalenten Trimethylzinnchlorid. Die oben aufgestellte These eines Reaktivitätseinflusses der Cyanogruppen bezüglich des Polymerisationsgrades konnte im **BDT**-Copolymer-Fall (**P9** vs. **P13**) nicht bewiesen werden (siehe Tabelle 5-6). Zwar ist das Massenmittel des Molekulargewichts des **BT**-Copolymers **P13** mit $23,6\text{ kg/mol}$ höher als beim **DCNBT**-Vertreter **P9** ($18,8\text{ kg/mol}$), das Zahlenmittel aufgrund eines geringeren Polydispersitätsindizes am **P9** jedoch beim **BT**-Polymer **P13** kleiner.

Um den bereits an den kleinen Molekülen bewiesenen Einfluss der **DCNBT**-Einheit auf die Permittivität und einen möglichen Vorteil für die organische Photovoltaik zu prüfen, wurden die Polymere **P9** und **P13** in Kooperation mit dem Arbeitskreis [REDACTED] an der [REDACTED] von [REDACTED] in [REDACTED] mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht. In beiden Fällen wurden niedrige dielektrische Permittivitäten von unter $3\text{-}4\text{ C}\cdot\text{V}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemessen (siehe Abbildung 5-40a), die für organische Moleküle/Polymere typisch sind.¹⁰⁷

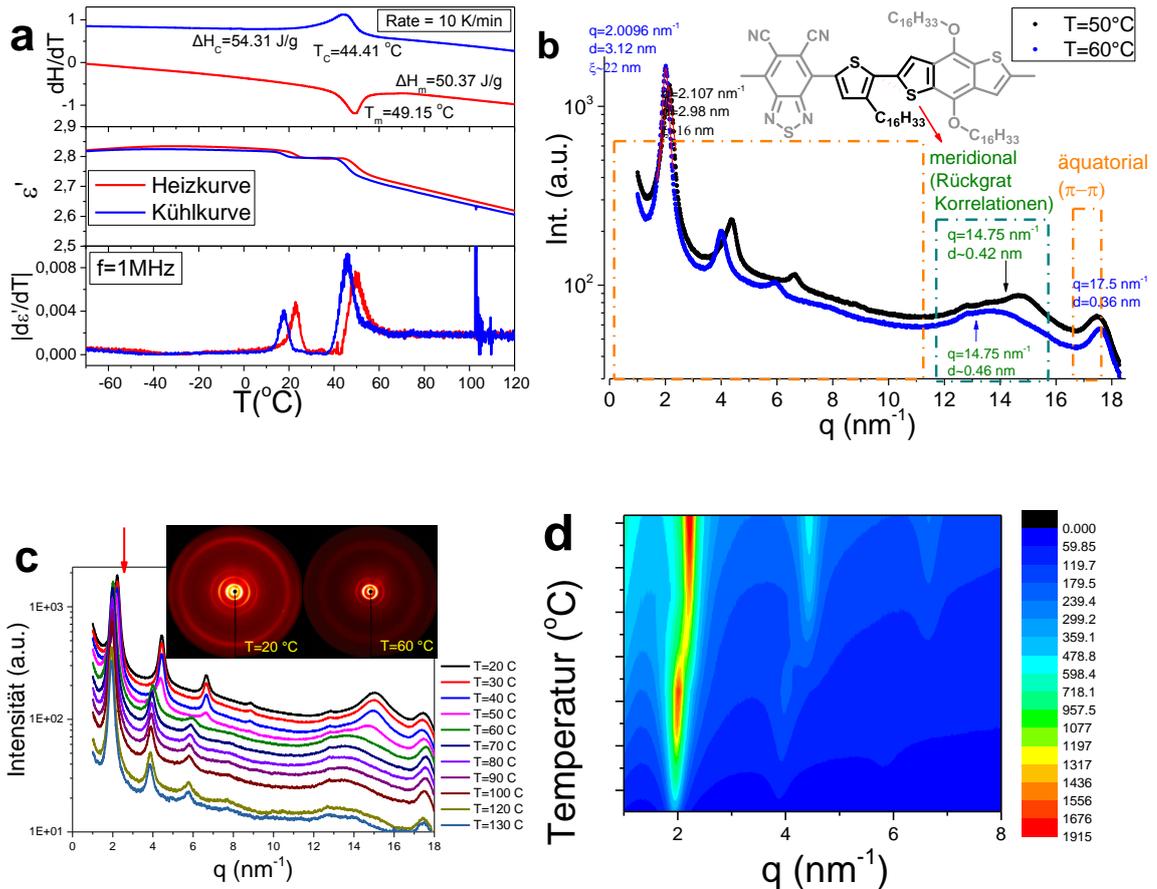


Abbildung 5-40: Untersuchung zur Ordnung und Dynamik des Polymers **P9**. a: In der DSC (oben) hat sich bei 49 °C ein Phasenübergang gezeigt. Nähere Untersuchungen mittels dielektrischer Spektroskopie (Messung der Permittivität, mittleres Bild) zeigten eine zweiten Phasenübergang, der besonders aus der Ableitung der Permittivität ersichtlich ist. b: Röntgendiffraktometrische Untersuchung bei zwei Temperaturen (mit Zuordnung der Reflexe) und Entwicklung der Reflexe über einen größeren Temperaturbereich sowie Messung eines 2DWAXS bei 20 °C und bei 60 °C (c). d: Zweidimensionale Darstellung der Reflex-Intensität in Abhängigkeit zur Temperatur.

Bei den dielektrischen Messungen zeigte sich ein interessanter Aspekt der **BDT**-Polymere, der sich zuvor auch in differenzkalorimetrischen Messungen angedeutet hatte. Aus der Heizkurve wurde bei **P9** in der DSC ein Phasenübergang bei 49 °C ermittelt (Abbildung 5-40a), der auch in **P13** bei 43 °C zu beobachten war (Abbildung 5-41). Die dielektrische Spektroskopie offenbarte hingegen zwei Übergänge bei **P9** (die entsprechenden Ergebnisse zu Polymer **P13** lagen zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Dissertation noch nicht vor). Die strukturellen Auswirkungen dieser Übergänge wurden

mittels Röntgendiffraktometrie aufgeklärt (Abbildung 5-40b-d). Es hat sich gezeigt, dass ein Übergang einer lamellaren Ordnung der Polymere mit einem Rückgrat-zu-Rückgrat-Abstand von 2,98 nm zu einer weiteren lamellaren Ordnung mit einem Rückgrat-zu-Rückgrat-Abstand von 3,12 nm stattfindet (siehe Abbildung 5-40d). Die Analyse der Reflexe offenbarte einen Zusammenhang im intramolekularen Abstand der Schwefel-Atome an den Thiophenen und dem **BDT**, der sich von 0,42 nm zu 0,46 nm erhöht. Dieser Ursprung weist auf eine erhöhte Beweglichkeit der Alkylketten hin, die den größeren intermolekularen Abstand zwischen den Polymeren erklärt. Ähnliche Phasenübergänge sind an Thiophen-Dithiophen-Copolymeren mit Tetradecyl-Ketten beobachtet worden²⁵⁸, die bei hohen Temperaturen von über 200° C flüssigkristalline Phasen bilden und bei anschließender langsamer Abkühlung Dünnschichten mit verbesserter Selbstorganisation zeigen.²⁵⁹

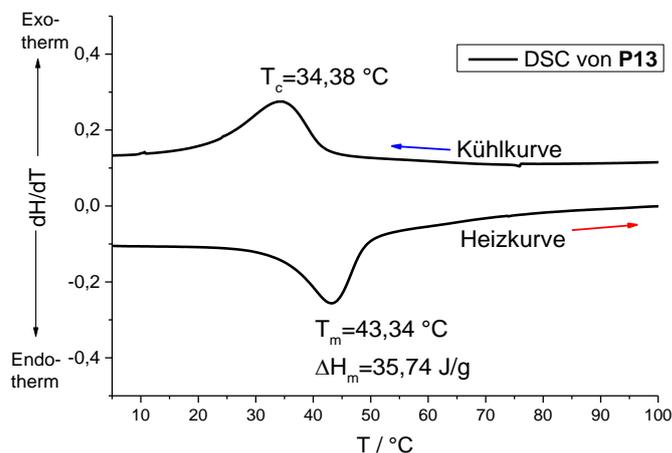


Abbildung 5-41: Polymer **P13** zeigt in der DSC einen Phasenübergang bei 43°C.

Die optischen Eigenschaften der Polymere **P7**, **P9**, **P12** und **P13** wurden über die Absorptionsspektroskopie in Lösung untersucht. Wie Abbildung 5-42 zeigt, konnten die Spektren der Polymere **P9**, **P12** und **P13** im NIR-Bereich nicht sauber aufgelöst werden, was durch die Aggregation der Polymere begründet ist. Im Falle der **BT**-Polymere **P12** und **P13** ist dieser Effekt mit einem thermochromen Verhalten verbunden, da die Polymere über π - π -Wechselwirkungen im Aggregat verbunden sind, was bei höheren Temperaturen durch thermisch bedingte Beweglichkeit gebrochen wird (siehe Abbildung 5-42c). In allen Fällen strecken sich die Absorptionsbanden der Polymere über den gesamten sichtbaren Bereich des sichtbaren Spektrums, wobei die **DCNBT**-Polymere eine Rotverschiebung gegenüber ihren **BT**-Derivaten aufweisen. Die geringe

Löslichkeit verhinderte eine Prozessierung via Rotationsbeschichtung auf Glassubstrate, die die Absorption im Feststoff wiedergeben hätte.

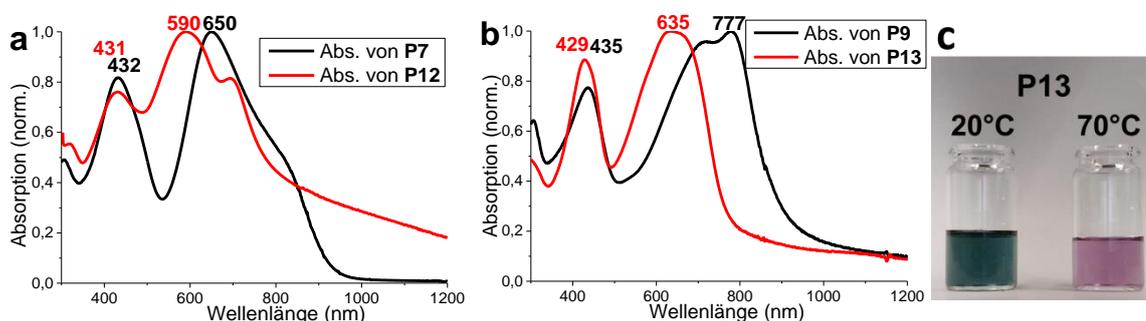


Abbildung 5-42: Absorptionsspektren der der Polymere mit Hexadecylketten. a: Polymere mit Bithiophen als Comonomer (**P7** und **P12**) und b: Polymere mit BDT als Comonomer (**P9** und **P13**). c: Thermochromie der **BT**-Polymere exemplarisch an **P13** illustriert. Bei höheren Temperaturen lösen sich die Polymere besser und sind nicht mehr miteinander elektronisch verbunden, weshalb die Farbe wechselt. Die Absorption intensiviert sich ebenfalls. Daher ist hier eine Lösung geringerer Konzentration dargestellt.

5.3.1.3 Synthese eines Polymers unter Suzuki-Kreuzkupplungs-Bedingungen

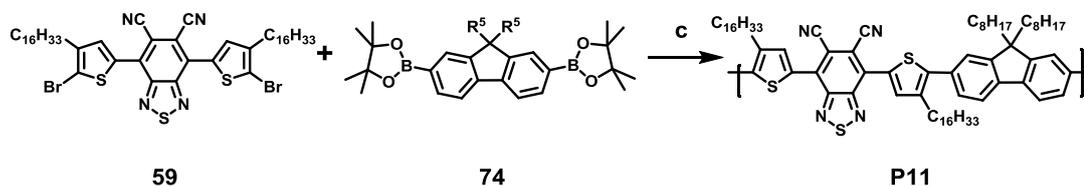


Abbildung 5-43: Versuchte Darstellung eines Polymers mit Fluoren als Comonomer. c: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, SPhos bzw. XPhos, K_3PO_4 , Toluol, 72 h, 105 °C bzw. μW , 3 h, 130 °C.

Um eine größere Vielfalt an Donoren zugänglich zu machen, wurde die obige Synthese eines Copolymers mit Fluoren als Modellreaktion für Suzuki-Polykondensationen ins Auge gefasst. In einer Studie hat Michael Sommer an einem ähnlichen System die idealen Bedingungen für hohe Molekulargewichte durch Variation von Basen, Liganden, Temperaturen und Ligand-Katalysator-Stöchiometrien untersucht und die besten Ergebnisse bei der Verwendung eines Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-Katalysators, SPhos als Liganden und Kaliumphosphat als Base ermittelt.¹⁸³ Diese Bedingungen wurden auf das Monomer **59** transferiert und sowohl als Mikrowellen-Synthese angewandt als auch die Präparation im Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre versucht. Wie die exemplarische Analyse mittels Gelpermeationschromatographie (SPhos, im Schlenkrohr) in Abbildung 5-44 zeigt, wurden nur

sehr geringe Polymerisationsgrade von $P_n = 4,5$ erzielt. Bei zwei weiteren Versuchen, in denen der Ligand durch XPhos ersetzt wurde bzw. die Reaktion in der Mikrowelle versucht wurde, konnte kein Polymer aus der Fällung mit Methanol erhalten werden, was auf noch geringere Kettenlängen hinweist. Diese niedrigen Molekulargewichte deuten eine verminderte Reaktivität des Monomers **59** in Suzuki-Reaktionen hin. Verglichen mit anderen Polymeren in denen Carbazol Fluoren mit einer zweifach thienyl-substituierten **BT**, **FBT** oder **DFBT**-Einheiten²⁶⁰ copolymerisiert wurde, unterscheiden sich die Polymere durch ihre zentrale Akzeptor-Einheit und die Alkylketten in β -Positionen an den Thiophenen. Das lässt zwei mögliche Schlussfolgerungen zu:

1. Die Alkylkette in vermindert die Reaktivität durch sterische Hinderungen am sich bildenden Komplex mit dem Übergangsmetall.
2. Das Monomer mit der DCNBT-Einheit besitzt aufgrund seines stärkeren Akzeptors eine verminderte Reaktivität, die in den energetischen Lagen der Grenzorbitale wurzelt.

Durch die Verwendung eines Monomers ohne Alkylketten (z.B. Verbindung **57**) ließe sich die erste Hypothese überprüfen und eventuell ausschließen.

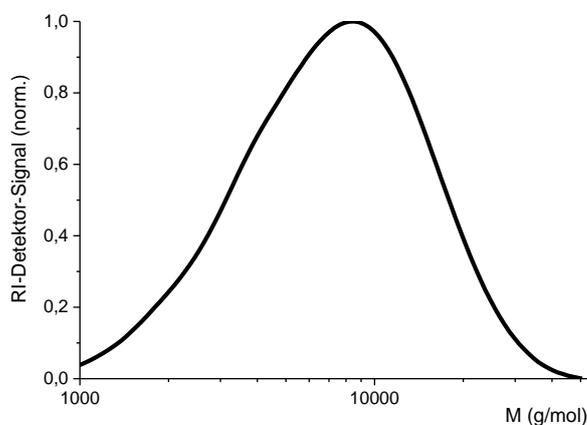


Abbildung 5-44: Molekulargewichtsverteilung aus dem Elugramm des Polymers **P7**. GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130 °C gegen PS-Standard; $M_n = 5,3$ kg/mol; $M_w = 8,9$ kg/mol; $PDI = 1,70$, $P_n = M_w/M_{Monomer} = 4,5$.

5.3.1.4 Polymere mit einfach verzweigten Alkylketten zur Verbesserung der Löslichkeit, Verarbeitung und Molekulargewichtserhöhung

Im einleitenden Abschnitt zu Kapitel 5.3 wurden die Vorteile von Polymeren mit einfach verzweigten Seitenketten bereits angedeutet. 2-Decyl-1-tetradecanol wurde als längste kommerziell erhältliche Seitenkette zur Funktionalisierung des Thiophens verwendet (Synthese siehe Abbildung 5-36), welche zum Monomer **67** führt. Abbildung 5-45 zeigt die geglückten und misslungenen Synthesen einer Reihe von Polymeren ausgehend von **67**, die sich durch die Anzahl an Thiophenen zwischen den Akzeptor-Comonomeren (bzw. der D-A-D-Monomer-Triade) unterscheiden. Die Anwendung der Polyaddition nach Kiriy misslang und ergab Dimere in Form bromierter bzw. einfach oder zweifach dehalogenerter Derivate in einer Ausbeute von 0,72 %, wobei der Großteil der aufgearbeiteten Fraktionen aus teils dehalogenierten Comonomeren bestand, die wiedergewonnen wurden. Stille-Polykondensationen mit den Bis(trimethylzinn)-Derivaten **57** und **64**, die unter denselben Bedingungen durchgeführt wurden wie die zuvor beschriebenen Synthesen von **P7**, **P9**, **P10**, **P12** und **P13**, gelangen in guten Ausbeuten und lieferten Polymere mit hohen Molekulargewichten.

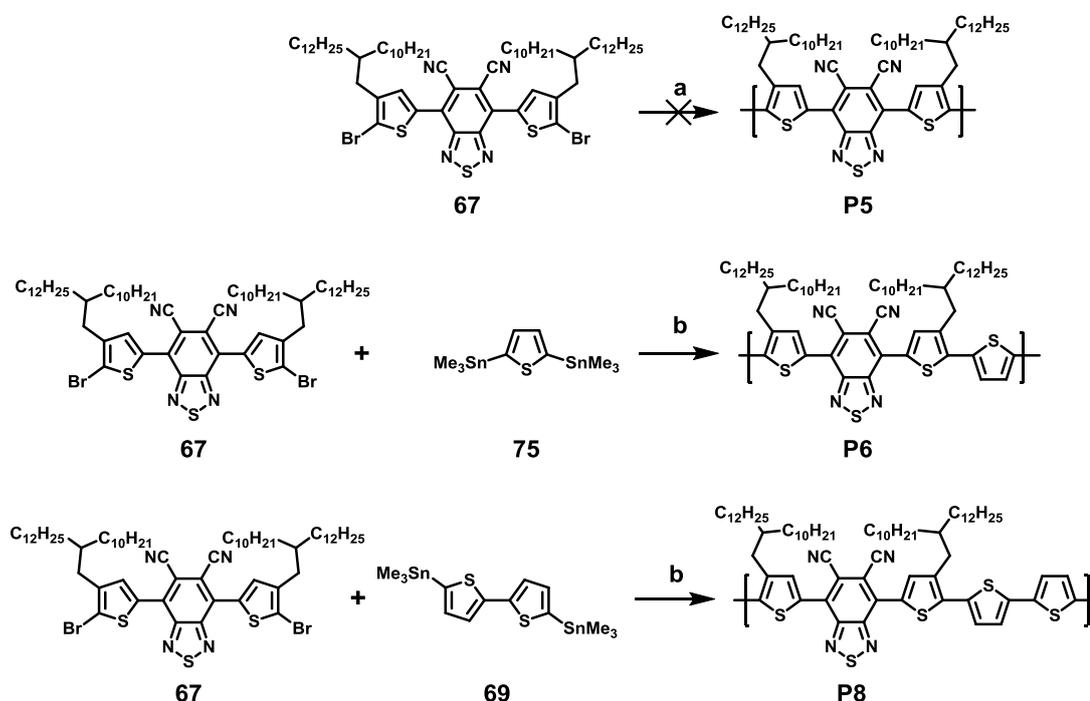


Abbildung 5-45: Geglückte und mißlungene Synthesen von Polymeren mit verzweigten Alkylketten, die eine verschiedene Anzahl an Alkylketten beinhalten. a: Zn (akt. in THF suspendiert), Pd(CH₃CN)₂Cl₂, P^tBu₃, THF, 20 °C, Ausbeute: 0,74 % Dimer. b Pd₂(dba)₃, P(tolyl)₃, o-DCB, 72 h, 130 °C, Ausbeuten: 66 %

Die Polymere **P6** und **P8** wurden durch Fällung aus der Mutterlauge erhalten und einer fraktionierenden Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat, Hexan und Chloroform unterzogen. Während **P8** aus der Chloroform-Fraktion gewonnen wurde hat sich **P6** in Hexan bereits derart gut gelöst, dass im Soxhlet-Filter lediglich Katalysator-Reste verblieben sind. In Tabelle 5-7 sind die gemessenen Molekulargewichte der durch Stille-Polymerisation erhaltenen Polymere zusammengefasst. Interessanterweise besitzt das bereits in Hexan lösliche Polymer **P6** ein deutlich höheres Molekulargewicht und gleichzeitig einen kleineren Polydispersitätsindex als **P8**.

Tabelle 5-7: Molekulargewichte (gemessen über GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130 °C gegen PS-Standard) der Polymere mit verzweigten Alkylketten. und Ausbeuten.

Polymer	Ausbeute	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI
P6	81 %	28,6	49,8	1,74
P8	79 %	17,7	34,6	1,95

Die mittels thermogravimetrischer Analyse (siehe Abbildung 5-46) gewonnenen Zersetzungstemperaturen offenbaren eine exzellente thermische Stabilität der Polymere, die für eine Verarbeitung zu Feldeffekttransistoren ein wichtiges Kriterium darstellt (z.B. im Hinblick auf eine thermische Verarbeitung / „Annealing“). In der DSC (Messbereich: -80 °C - 360 °C) wurden keine Phasenumwandlungen detektiert.

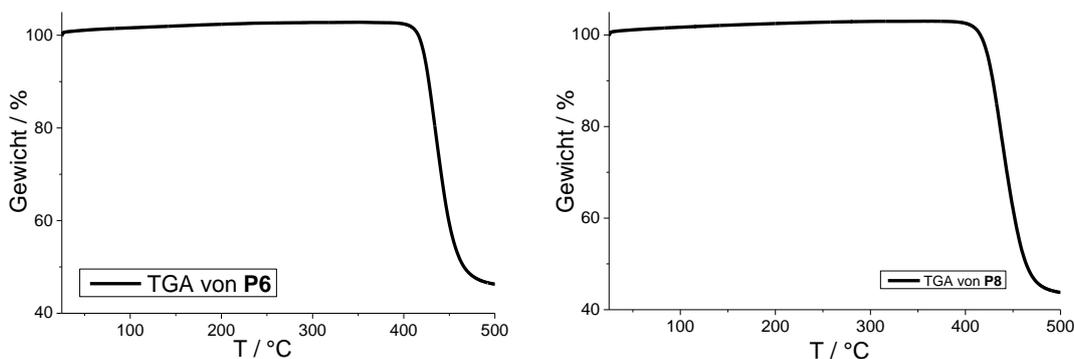


Abbildung 5-46: Die thermogravimetrischen Analysen der Polymere **P6** und **P8** zeigen eine thermische Stabilität bis über 400°C.

Die gute Löslichkeit der Polymere erlaubte die Präparation von Filmen auf Glas-substraten per Rotationsbeschichtung, was mit den Polymeren mit Hexadecylketten zuvor nicht möglich war. Dadurch gelang die Messung von Absorptionsspektren im Feststoff neben der Messung in Lösung (siehe Abbildung 5-47).

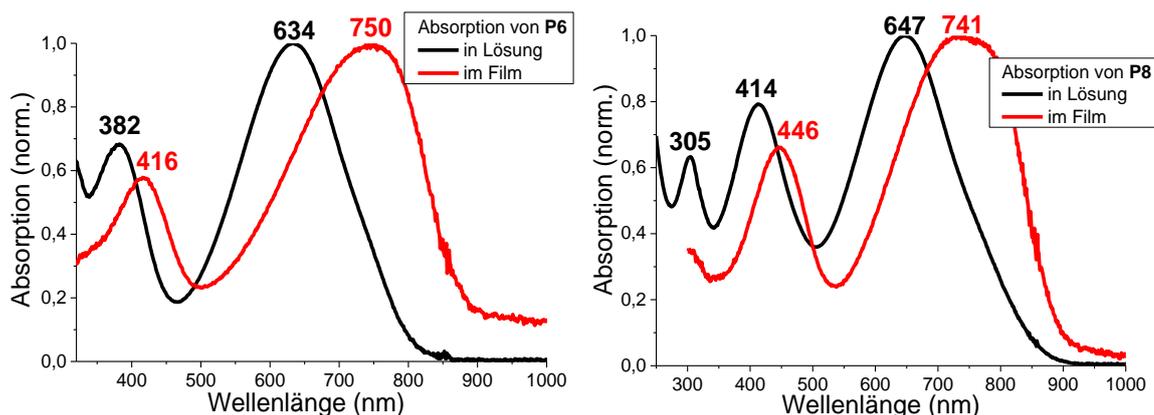
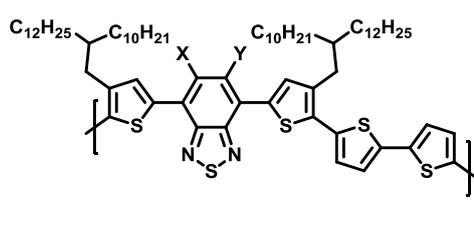


Abbildung 5-47: Absorptionsspektren der Polymere **P6** (links) und **P8** (rechts) in Lösung (ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und im durch Rotationsbeschichtung präparierten Film.

Vergleicht man die Spektren in Lösung der Polymere **P6** und **P9** miteinander, wird eine bathochrome Verschiebung von **P8** gegenüber **P6** deutlich. Diese ist auf die Inkorporation der vierten Thiophen-Einheit zurückzuführen (siehe Abbildung 5-45), welche in der Summe die Donorstärke erhöht und zu einer Verringerung der Bandlücke führt (wenn auch nur geringfügig). Die Absorption der Polymere im Film ist verglichen mit der Absorption in Lösung um 100 nm bathochrom verschoben, da im Feststoff π - π -Wechselwirkungen auftreten, die die Bandlücke durch intermolekulare Konjugation verringern. Bei der Gegenüberstellung der Absorptionsspektren in Lösung von **P7** (siehe Abbildung 5-42) und **P8**, die sich lediglich in der Art ihrer löslichkeitsvermittelnden Alkylkette und der Kettenlänge des konjugierten Polymerrückgrats unterscheiden, fällt eine Schulter am bathochromen Ende von **P7** auf. Unter Einbeziehung des Spektrums von **P8** im Film kommt man zu dem Schluss, dass es sich bei der Schulter von **P7** um einen Aggregationseffekt handeln muss, welcher bei den anderen Polymeren mit Hexadecylketten (**P9**, **P12** und **P13**, siehe Abbildung 5-42) deutlich sichtbarer auftritt (z.B. durch die Absorption der Basislinie im NIR-Bereich). Die Wiederholungseinheit, bestehend aus einem von vier Thiophen umgebenen Benzothiadiazols, ist eine in der Literatur prominente Grundstruktur von Donor-Akzeptor-Polymeren^{251,261,64}, die zu einer auf der Akzeptor-Stärke gründenden komparativen Diskussion der optischen Eigenschaften einlädt. Tabelle 5-8 fasst den Vergleich mit den auf Benzothiadiazol (**BT**), einfach (**FBT**) und zweifach fluorierten Benzothiadiazolen (**DFBT**) basierenden Polymeren zusammen. Aus der Durchsicht der Werte für die Absorptionskante lässt sich ein Trend hin zu kleineren optischen Lücken mit zunehmender Akzeptor-Stärke erkennen, wobei

Difluor- und Monofluor-Benzothiazidazol sich kaum unterscheiden. Es sei angemerkt, dass An *et al.* Thiadiazolochinoxalin vorgestellt haben, deren Polymer eine Absorption besitzt, die weit ins nahe Infrarot reicht (ca. 1600 nm) und Bandlücken von unter 1 eV besitzen.⁶⁴

Tabelle 5-8: Vergleich der optischen Eigenschaften im Film: **P8** vs. literaturbekannte Polymere desselben Grundgerüsts, der gleichen Seitenkette und variierender Akzeptoreinheiten.



X	Y	Polymer	$\lambda_{O.L.}$ / nm	E(O. L.) / eV	Lit.
CN	CN	P8	886	1,40	-
H	H	PT₄BT	656	1,89	[261]
F	H	PT₄FBT	707	1,75	[261]
F	F	PT₄DFBT	700	1,77	[251]

Neben der Dimension der optischen Lücke bzw. der Bandlücke (Bandlücke = optische Lücke + Exzitonenbindungsenergie) ist die Lage der Grenzorbitale bezüglich des Vakuumlevels im Hinblick auf die Anwendung in OFETs und der OPV ein wichtiger Faktor (siehe hierzu Einleitung). Die für diese Einordnung nötige Messung der Oxidation bzw. Reduktion eines Polymers stößt aufgrund der üblicherweise niedrigen Löslichkeit der Polymere oder des eng begrenzten Fensters (aufgrund der Zersetzung des Lösungsmittels an Elektroden), welches sich durch Methoden wie die Cyclovoltammetrie ergibt, oftmals an Grenzen. Im vorliegenden Fall ist aufgrund der verwendeten Seitenketten die Löslichkeit ausreichend, wodurch die Messung der Cyclovoltammogramme in Lösung geglückt ist, wie in Abbildung 5-48 zu erkennen ist. Während die Oxidations- und Reduktionswellen von **P6** sich nicht klar darstellen ließen und eines der Signale irreversibel war, konnte die Reduktionswelle von **P8** deutlich aufgelöst werden (Abbildung 5-48b). Nach Zugabe von Ferrocen als internem Standard konnte aus der Differenz der Halbwertspotentiale eine LUMO-Energie von -3,58 eV errechnet werden. Dieser Wert unterscheidet sich nur geringfügig von dem Messwert der modellhaft zugrundeliegenden D-A-D-Verbindung **44** (E(LUMO)=-3,56 eV, siehe Abbildung 5-19 und Tabelle 5-2) Daraus ergibt sich die Konsequenz, dass eine Abstimmung der Grenzorbitalenergien zum Beispiel im Hinblick auf die Anwendung in BHJ-Solarzellen eine sorgfältige Auswahl eines (schwächeren) Donor-Bausteins als Comonomer erfordert.

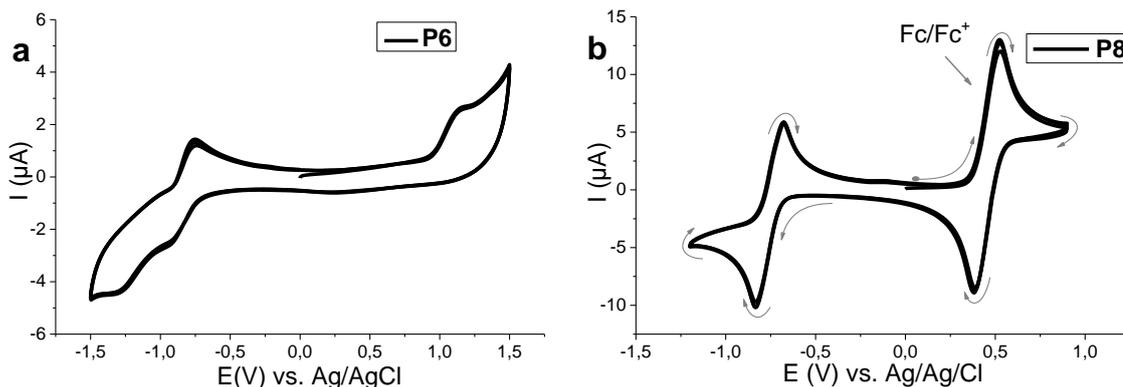


Abbildung 5-48: Cyclovoltammetrie von **P6** (a) und **P8** (b) in Lösung. (Gemessen in THF, 100 mA/s/ $Bu_4N^+PF_6^-$, $U(V)$ vs Fc/Fc^+)

5.3.2 Selbstorganisation der Polymere im Film & Applikation der Donor-Akzeptor-Polymere in Feldeffekt-Transistoren und Solarzellen

Als abschließende Untersuchung dieses Kapitels soll die Leistung der vorgestellten auf DCNBT basierenden Donor-Akzeptor-Polymere in elektronischen Bauelementen, die in Kooperation mit Dr. [REDACTED] und [REDACTED] (Gruppe von Prof. [REDACTED]) überprüft wurden, erörtert werden. Die löslichen Polymere **P6-P9** wurden im Rahmen dieser Zusammenarbeit in Feldeffekt-Transistoren getestet und den Vergleichspolymeren **P12** und **P13** gegenübergestellt. GiWAXS-Untersuchungen lieferten darüber hinaus wertvolle Informationen zur Selbstorganisation der Polymere im Film (**P13** wurde noch nicht gemessen), die dabei helfen die Leistung der fabrizierten Transistoren zu interpretieren.

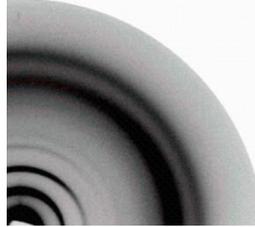
Tabelle 5-9: Gemessene Loch- (μ_h) und Elektronen-Mobilitäten (μ_e) der fabrizierten Transistoren, sowie die aus den gemessenen GiWAXS-Bildern extrahierten Abstände zwischen den Polymeren im Film.

Polymer	$\mu_h / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\mu_e / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	π - π -Abstand	Interlamellarer Abstand
P7	6×10^{-4}	1×10^{-4}	3,4 Å	2,18 nm
P9	2×10^{-3}	9×10^{-4}	3,4 Å	2,78 nm
P12	1×10^{-1}	-	3,4 Å	2,74 nm
P13	2×10^{-2}	-	-	-

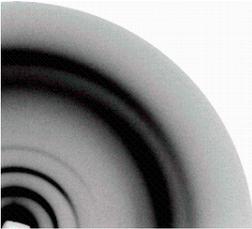
Lösung: 25 °C
Substrat: 100 °C



Lösung: 100 °C
Substrat: 100 °C



Lösung: 100 °C
Substrat: 25 °C



Lösung: 100 °C
Substrat: 25 °C
(Zugabe von 1,8-Diiodoctan)

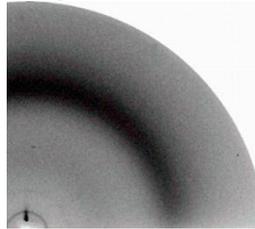


Abbildung 5-49: Optimierung der Filmbildung anhand des Polymers **P9** bei verschiedenen Temperaturen.

Die Optimierung der Filmbildung wurde am Polymer **P9** untersucht und darauf aufbauend alle Polymere nach derselben Methode prozessiert. Durch Aufropfen („Drop-Casting“) auf das Substrat (Silicium/Siliciumdioxid-Wafer, die mit HMDS behandelt wurden) wurden die Filme hergestellt. Dafür wurden Lösungen der Polymere in *o*-Dichlorbenzol mit einer Konzentration von 2 mg/mL verwendet. Es wurden dabei mehrere Temperatur-Kombinationen von Substraten und Lösungen, sowie die Zugabe von 1,8-Diiodoctan, welches dafür bekannt ist Kristallisation bzw. Selbstorganisation zu fördern^{262,263}, untersucht. Wie die GiWAXS-Bilder in Abbildung 5-49 zeigen, haben sich die Filme mit den schärfsten Reflexen bei Lösungstemperaturen von 25 °C und Substrattemperaturen von 100 °C gebildet. In allen Fällen wurden die Filme anschließend 30 Minuten lang mit einer Temperatur von 100 °C behandelt. Die Polymere **P6** und **P7** wurden aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität (siehe Abbildung 5-46) bei 150 °C für 30 Minuten behandelt (GiWAXS-Bilder siehe Abbildung 5-50).

Bei Durchsicht der Transistorkurven (Abbildung 5-51) fällt der Unterschied zwischen den **BT**- und **DCNBT**-Polymeren als erstes auf. Während die Vergleichspolymere **P12** und **P13** unipolare p-Halbleiter sind, zeigen die **DCNBT**-Polymere **P7** und **P9** ein ambipolares Feldeffekt-Verhalten, das den Einfluss der Akzeptor-Stärke auf die Halbleiter-Art belegt. Insgesamt sind alle gemessenen Ladungsträger-Mobilitäten ge-

ring. Die Mobilitäten und die π - π -Abstände zwischen den Polymeren sowie interlamellaren Abstände sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst. Der Vergleich zwischen den **BT**- und **DCNBT**-Polymeren enthüllt zehnfache bis hundertfache Mobilitäten der **BT**-Polymere, was bei ähnlicher Kettenlänge. Wie die GiWAXS-Bilder in Abbildung 5-51 zeigen, handelt es sich um Filme geringerer Selbstorganisation mit einer Tendenz zu einer Edge-on-Orientierung bezüglich des Substrats, was aus den breiten Reflexen in äquatorialer Ebene bei höheren Streuvektoren sichtbar ist. Dieses geringe Ausmaß der Selbstorganisation könnte daher die Ursache für die geringen Ladungsträger-Mobilitäten sein. Ein weiterer Faktor stellt das geringe Molekulargewicht der Polymere dar. Dadurch besitzen die Polymere relativ kurze Kettenlängen der Hauptketten, wodurch der intramolekulare Ladungstransport, der dem intermolekularen Ladungstransport überlegen ist⁹², geringer ausfällt. Dadurch müssen Ladungsträger auf ihrem Perkolationspfad zwischen den Elektroden öfter den in der Einleitung angesprochenen Hopping-Mechanismus durchlaufen, der von Defekten beeinflusst ist. Der Unterschied der Ladungsträger-Mobilitäten zwischen den **BT**- und **DCNBT**-Polymeren könnte auf die unterschiedlichen HOMO-LUMO-Energien bezüglich der Austrittsarbeit der verwendeten Gold-Elektroden zurückzuführen sein. Durch Verwendung einer Kontaktdotierung könnte man den Kontakt-Widerstand verringern und so die Mobilität der Ladungsträger erhöhen.

Die GiWAXS-Bilder der zur Optimierung der Selbstorganisation und Löslichkeit entworfenen und synthetisierten Polymere mit verzweigten Alkylketten sind in Abbildung 5-50a-b illustriert. **P6** lässt sehr scharfe Reflexe in meridionaler Richtung erkennen, was auf eine Edge-on-Organisation mit einem interlamellaren Abstand von 2,66 nm und einem π - π -Abstand von 3,7 Å deutet. Die Einführung einer weiteren Thiofen-Einheit zwischen den D-A-D-Triaden bei gleicher Alkylkette zerstört die anisotrope Organisation. So offenbart das GiWAXS-Bild des Dünnsfilms von **P8** eine isotrope Organisation der Polymere bezüglich des Substrats mit scharfen Reflexen, aus denen sich Abstand von 2,52 nm zwischen den Lamellen und ein π - π -Abstand von 3,6 Å ableiten lässt. Im Gegensatz dazu besitzt das literaturbekannte Polymer **PT₄DFBT**²⁶⁶ bei gleichen Abständen eine Edge-on-Organisation, wie in Abbildung 5-50c zu sehen ist. Während die schärferen Reflexe von **P8** gegenüber **P7** (Abbildung 5-51) sich mit dem gewichtigen Faktor der Alkylkette erklären (hierbei ist die längste Kettenlänge vom Aromaten zur entferntesten Methylgruppe entscheidend), verwundert der Unterschied

zwischen **P8** und **PT₄DFBT** zunächst. Die Besonderheit von Fluor-Substituenten liegt in der Wechselwirkung mit anderen Atomen bzw. miteinander (Fluorophilie), was einen Einfluss auf die Selbstorganisation hat.²⁶⁴ Daher kann der Unterschied zwischen den obigen Polymeren auf intramolekulare Fluor-Schwefel-²⁶⁵ und intermolekulare Fluor-Fluor-Wechselwirkungen²¹⁸ zurückgeführt werden, die im Fall des Polymers nicht vorhanden ist und somit eine isotrope Anordnung der Polymere bezüglich des Substrats verursacht.

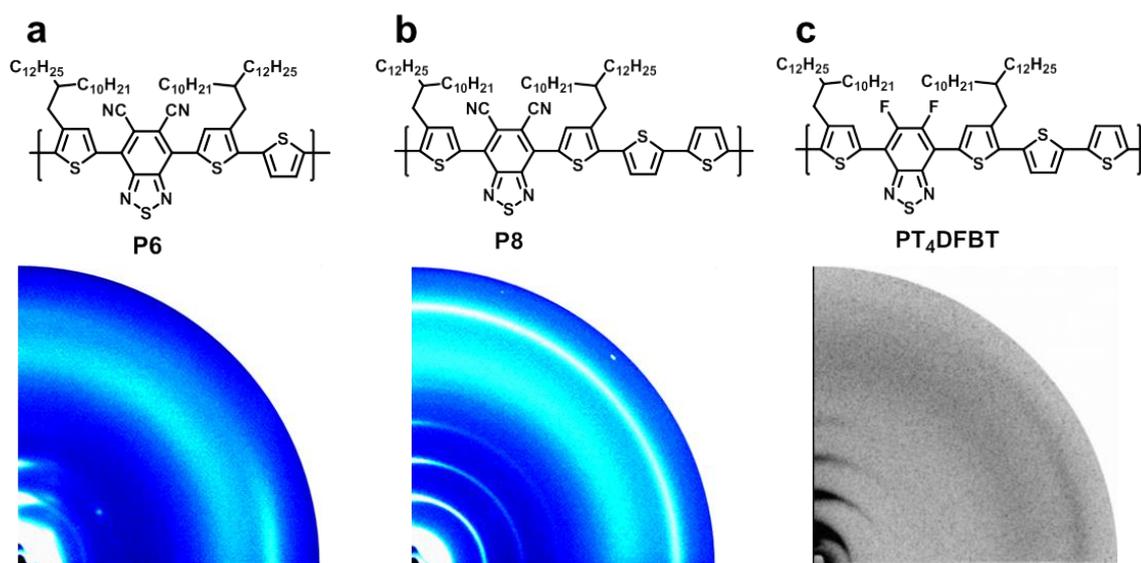


Abbildung 5-50: GiWAXS-Bilder der Polymere **P6** (a) und **P7** (b) des Vergleichspolymers **PT₄DFBT** (c). Adaptiert mit Erlaubnis.²⁶⁶ Copyright (2016) Wiley-VCH.

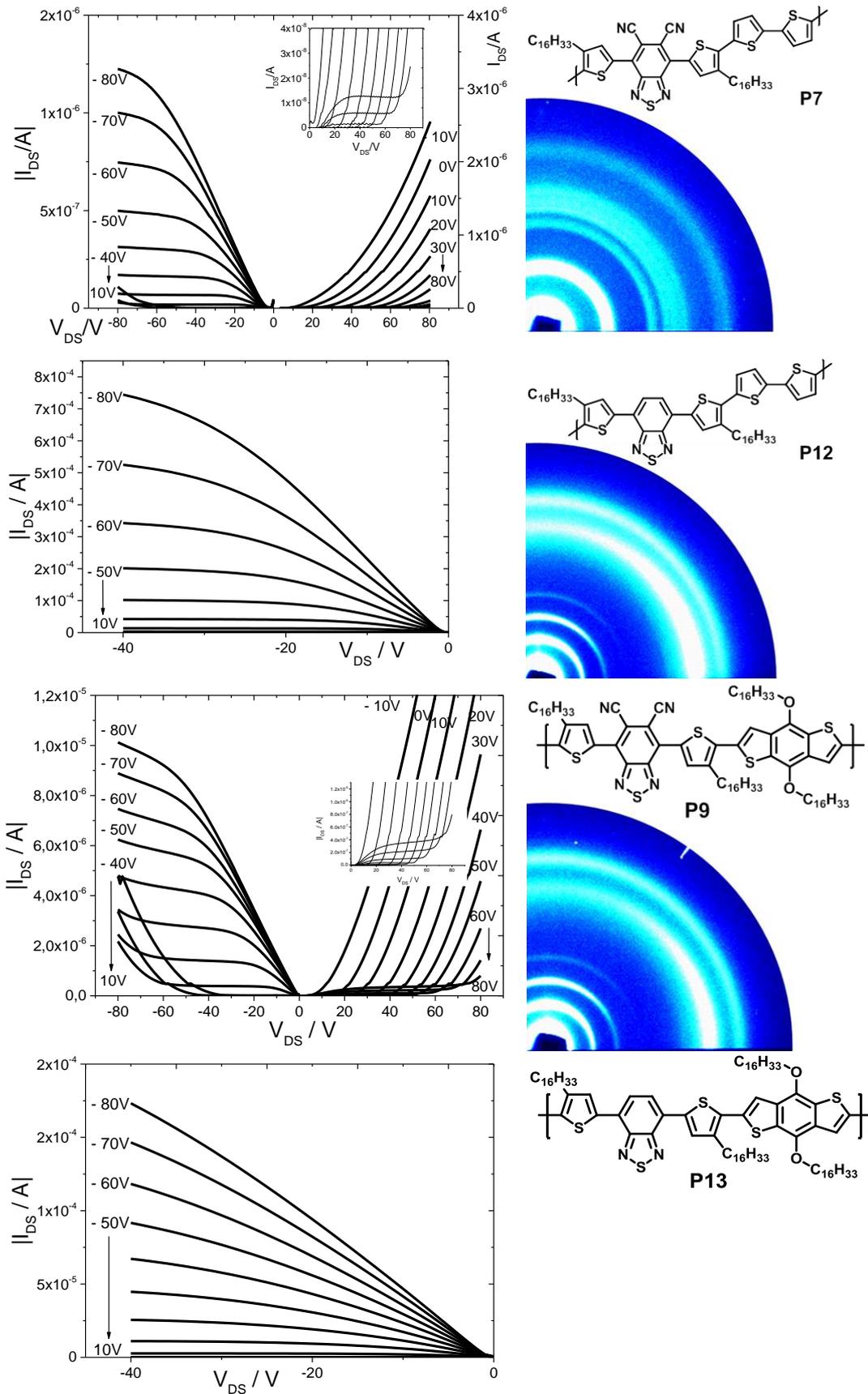


Abbildung 5-51: Transistorkurven und GiWAXS-Messungen der Dünnschichten, die mit den Hexadecylketten-dekorierten Polymeren fabriziert wurden.

Die **DCNBT**-Polymere **P6-P9** wurden als Donor-Materialien in BHJ-Solarzellen untersucht, wobei allein das Polymer **P9** funktionierende Solarzellen hervorgebracht hat, welche in Abbildung 5-52 beschrieben sind. Die dabei niedrige gemessene Effizienz kann mehrere Gründe haben. Zunächst ist die Kettenlänge des synthetisierten Polymers mit einem Molekulargewicht von 18,8 kg/mol relativ gering, zum anderen sind die Organisation, wie auch die Mobilität, niedrig. Ermutigend ist hingegen die hohe Klemmspannung, die sich aus der energetischen Lage der Grenzorbitale des Polymers ergibt, welche im stark elektronenziehenden Charakter der Cyano-Gruppen des **DCNBTs** ihren Ursprung hat. Heeger et al. haben in **DCNBT**-Polymeren ebenfalls sehr niedrige Effizienzen festgestellt²²⁶ und diese auf zu niedrige Energieunterschiede zwischen Donor-Phasen (D-A-Polymere) und Akzeptor-Phasen (**PC₇₁BM**) zurückgeführt. René Janssen et al. haben in einer kürzlich erschienen Studie²⁶⁷, in denen sie **BT**-, **DFBT**- und **DCNBT**-Polymere verglichen haben, eine niedrige Phasen-Separation bei den **DCNBT**-Polymeren zur Fulleren-Phase festgestellt und diese als Ursache für die schlechte photovoltaische Effizienz identifiziert.

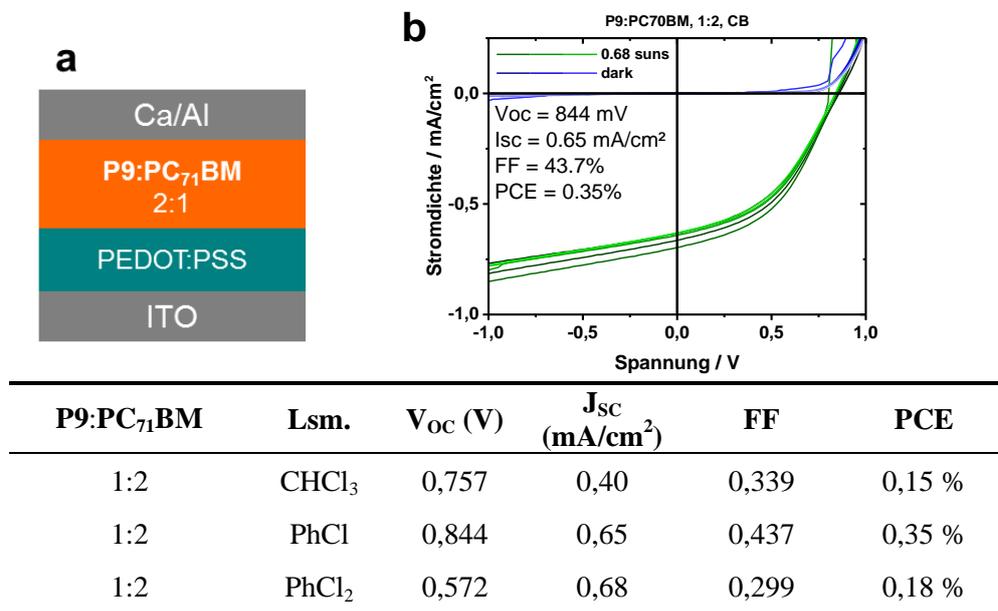


Abbildung 5-52: a: Genereller Aufbau der fabrizierten Solarzellen (in Kooperation mit D.Gehrig, Gruppe von F. Laquai). PEDOT:PSS wurde hier als Elektronen-blockierende Schicht verwendet. b: Stromdichte/Spannungskurve der besten Solarzellen. Die Tabelle fasst die fabrizierten Solarzellen zusammen. Die beste Solarzelle erzielte eine Effizienz von 0,35 %, bei einer relativ hohen Klemmspannung von 0,844 V, aber einer geringen Stromdichte von 0,65 mA/cm².

5.4 Zusammenfassung & Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Synthesen zweier neuer Akzeptor-Bausteine und ihre Einführung in Donor-Akzeptor-Verbindungen vorgestellt, deren elektronische Eigenschaften hinsichtlich ihrer hohen Elektronenaffinität anhand cyclovoltammetrischer Messung bewiesen werden konnten. Daneben wurde hohes Dipolmomente mittels dielektrischer Spektroskopie und DFT-Rechnungen belegt, die auf der einseitigen Cyanierung in 5,6-Positionen am Benzothiadiazol respektive 6,7-Positionen am Chinoxalin gründen. Die Donor-Akzeptor-Triaden zeigten teils exzellente Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 93 %. Dabei stach ein **DCNQX**-Derivat (**43**) besonders hervor, da es eine duale Aggregations- und Lösungsmittel-abhängige verzögerte Fluoreszenz aufweist. Anhand der Alkyl-substituierten Verbindungen **52** und **53** konnte die Auswirkung des hohen Dipolmoments in Dünnschichten veranschaulicht werden und durch Cyanierung in α -Positionen ein n-Halbleiter dargestellt wird. Die Nutzung der auf diesem Wege intermediär präparierten Dibrom-Derivate **58** und **59** wurde darüber hinaus zur Darstellung von Donor-Akzeptor-Polymeren verwendet, die im Gegensatz zu den **BT**-Vergleichspolymeren ein direkt auf die Cyano-Gruppen zurückzuführendes ambipolares Transistor-Verhalten enthüllen. Durch ein sogenanntes „Side-Chain-Engineering“ (**67**) konnte bei einem Polymer (**P6**) die Organisation im Festkörper drastisch verbessert werden, wobei eine für OFET-Anwendungen zu favorisierende Edge-on-Orientierung bezüglich des Substrats ermittelt wurde, die eine verbesserte Perkolation der Ladungsträger zwischen den Elektronen ermöglichen soll.⁷³ Eine Optimierung von Donor-Akzeptor-Materialien bezüglich verwendeter Comonomere, Alkylketten, Prozessierungs-Methoden etc. würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die gemessenen Werte in elektronischen Bauteilen ermutigen zu weiteren Forschungen im Hinblick auf Polymer-Optimierungen (z.B. Variation der Comonomere, Alkylketten, Reaktionsbedingungen, etc.), sodass die vorgestellten Synthesen und Verbindungen einen wichtigen Beitrag zur organischen Elektronik darstellen. Insbesondere der bisher kaum beachtete Aspekt des Dipolmoments und seiner Auswirkung auf die Permittivität im Hinblick auf Ladungsträger-Separation in Solarzellen ist hierbei herauszustellen. Wie die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie in Kapitel 4 gezeigt haben, ist es möglich, eine dipolare Einheit im elektrischen Feld auszurichten, wobei hier zwischen der Ausrichtung in einem periodisch wechselnden elektrischen Feld in der dielektrischen Spektroskopie und einer Polung unterschieden werden muss. Ein Konformations-persistentes Donor-

Akzeptor-Polymer (z.B. Abbildung 5-53a), welches eine **DCNBT** oder **DCNQX**-Einheit besitzt, könnte durch Polung im elektrischen Feld eine Phase hoher Permittivität liefern (Abbildung 5-53b, d). Eingesetzt als Donor-Phase in BHJ-Solarzellen würde bei Absorption von Sonnenlicht ein Exziton niedrigerer Bindungsenergie (E_{EB}) oder direkt freie Ladungsträger erzeugt werden (siehe Abbildung 5-53c), was einer Revolution der organischen Photovoltaik gleichkäme.

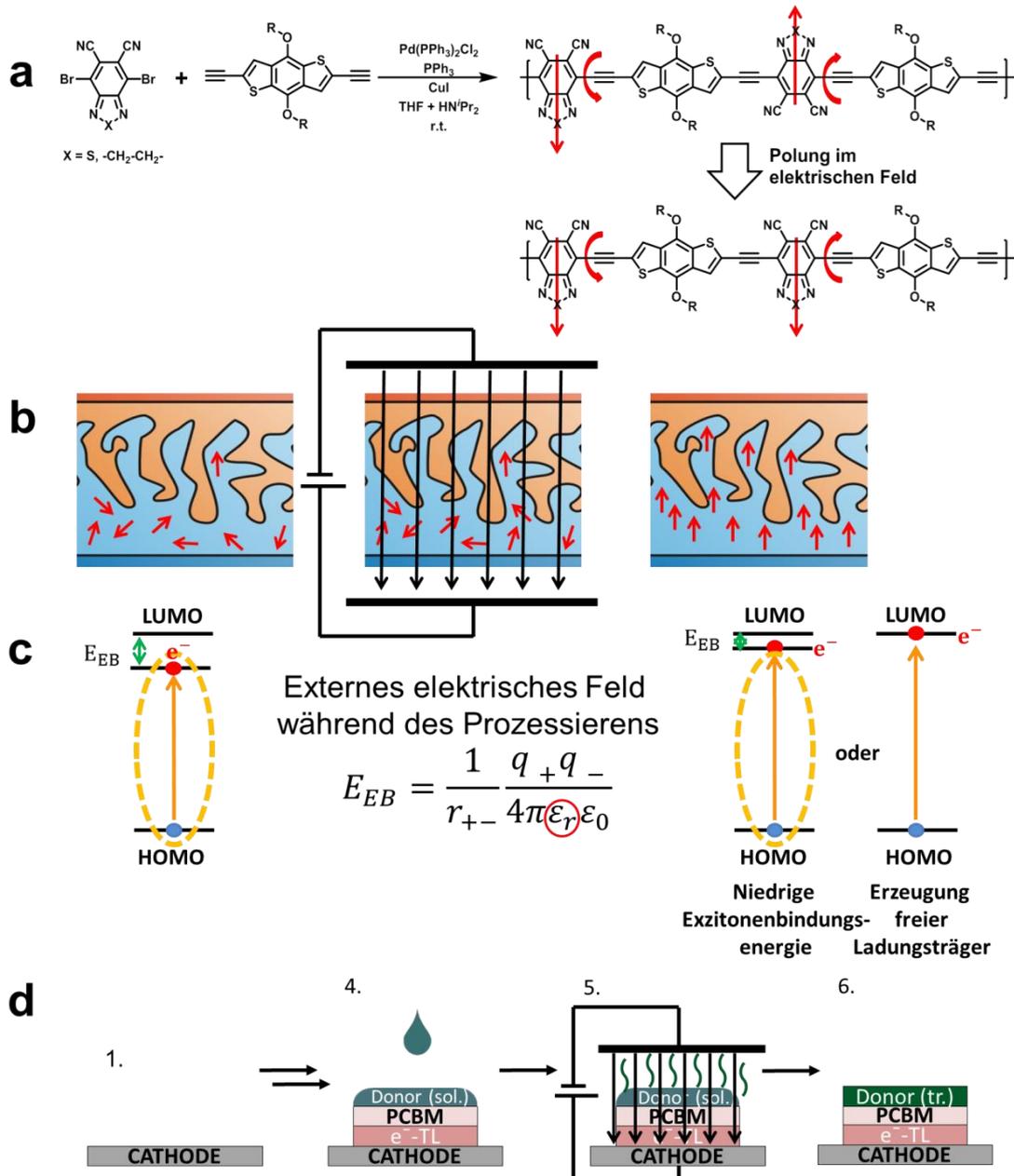


Abbildung 5-53: Strategie zur Verringerung oder Überwindung der Exziton-bindungs-Energie E_{EB} durch dielektrische Prozessierung eines Konformations-persistenten dipolaren Donor-Akzeptor-Polymers.

6. Percyanierte Akzeptoren

Elektronenarme Verbindungen sind in der organischen Chemie und Elektronik für eine Reihe von Anwendungen und Phänomene bekannt. Unter anderem können solche Verbindungen Ladungstransfer-Komplexe mit elektronenreichen Molekülen ausbilden²⁶⁸ (CT-Komplexe) und als Dotanden oder n-Halbleiter verwendet werden²⁴² oder als Oxidationsmittel dienen.²⁶⁹ Der Vergleichswert, an dem sich die Akzeptor-Stärke misst, ist die energetische Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals, bzw. die Elektronenaffinität wie bereits in Kapitel 5 erwähnt.

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, ein Molekül mit einer niedrigen LUMO-Energie über die Wahl von Substituenten, Heteroatomen oder chinoiden anstatt aromatischen Molekülteilen auf dem Papier zu entwerfen. Die Umsetzung dieses Entwurfs in die Realität scheitert hingegen oftmals an der Synthese (oder der Stabilität der Verbindungen), da viele Reaktionen mit bereits elektronenarmen Ausgangsverbindungen nicht gelingen.²⁷⁰ Dieser Umstand erklärt sich mit der grundsätzlich elektronenreichen Natur π -konjugierter Verbindungen, die in den meisten Reaktionen als Elektrophile agieren.

Die zwei prominentesten Vertreter Tetracyanochinodimethan (**TCNQ**) und dessen fluoriertes Derivat 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (**F₄-TCNQ**) illustrieren die Potenz der Cyanogruppen, die Grenzorbitale eines Moleküls drastisch herabzusenken. Daraus impliziert sich die Forderung nach einem Baustein, mit dem man eine hohe Zahl an Cyanogruppen in ein Molekül einführen kann. Ein vielversprechender Baustein wurde in Kapitel 3 mit der Synthese des Tetracyano-*o*-phenylendiamins (**3**) vorgestellt. Im folgenden Kapitel wird die Umsetzung dieses percyanierten Bausteins über Kondensationsreaktionen zu extrem elektronenarmen Verbindungen behandelt.

6.1 Synthese

Im fünften Kapitel wurden zwei Kondensationsreaktionen vorgestellt, die ein *o*-Phenylendiamin über Ringschlussreaktionen in Akzeptoren überführen. Die Übertragung der Thiadiazol-Synthese auf **3** zeigte die Bildung der Zielverbindung **76**. Diese verlief langsam und zeigte bei zu langen Reaktionszeiten (über 4 Tage) und bei zu hohen Temperaturen (über 50 °C) die Bildung von Nebenprodukten durch nukleophile aromatische Substitution. Darüber hinaus wurde in Gegenwart von schwachen Lewis-Säuren wie Kieselgel eine Zersetzung bzw. Rückbildung des Edukts beobachtet, was die Aufarbeitung und Reinigung des Produkts erschwerte. Eine alternative Möglichkeit zur Bildung von Thiadiazolen geht auf die Arbeiten von Skiles *et al.* zurück²⁷¹, der *N*-Thionylanilin in Pyridin statt Thionylchlorid verwendet hat. Hier stellen sich die basischen Bedingungen als entscheidender Vorteil heraus, da die Rückreaktion zum *o*-Phenylendiamin **3** vermieden wird und Pyridin gleichzeitig die Nucleophilie der Aminogruppen erhöht. So gelang die Darstellung des Produktes nach Fällung aus einem Überschuss von Petrolether und der Reinigung mittels Sublimation in 55%iger Ausbeute. Eine parallel durchgeführte Syntheseroute über die Cyanierung des bromierten Präkursors **38** misslang.

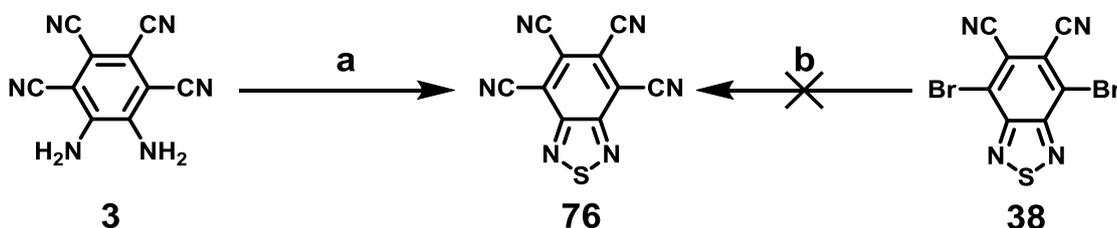


Abbildung 6-1: Synthese von Tetracyanobenzothiadiazol (**76**). a: *N*-Thionylanilin, Pyridin, 24 h, 25°C; Ausbeute: 55 %. b: Zn(CN)₂, Pd₂(dba)₃, dppf, PMHS, DMAc, 100°C.

Die Züchtung von Einkristallen des Akzeptors **76** gelang aus einer THF/Pentan-Mischung. In Abbildung 6-2 ist die gemessene Kristallstruktur illustriert und weist eine nicht-zentrosymmetrische Elementarzelle der Raumgruppe P2₁2₁2₁ auf, welche Schraubenachsen in allen drei Dimensionen beinhaltet. Damit qualifizierte sich **76** für nichtlineare Anwendungen, deren Ergebnisse in Kapitel 6.3 näher erläutert werden.

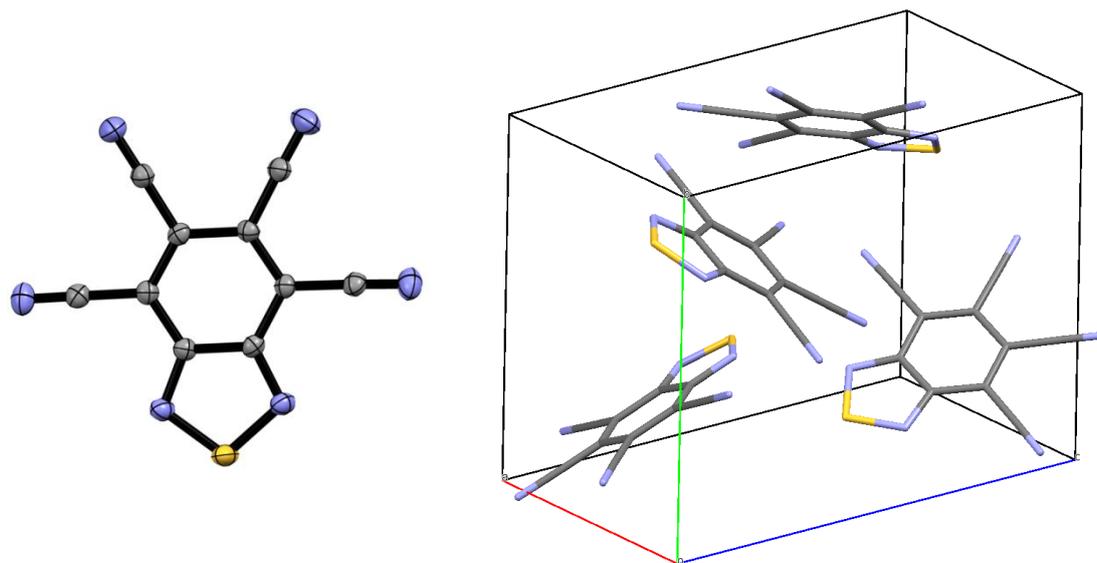


Abbildung 6-2: Kristallstruktur von Tetracyanobenzothiadiazol (**76**) in ORTEP-Darstellung (links) und Illustration der nicht-zentrosymmetrischen Elementarzelle (rechts; Raumgruppe: $P2_12_12_1$).

6.1.1 Charakterisierung / Elektronische Eigenschaften

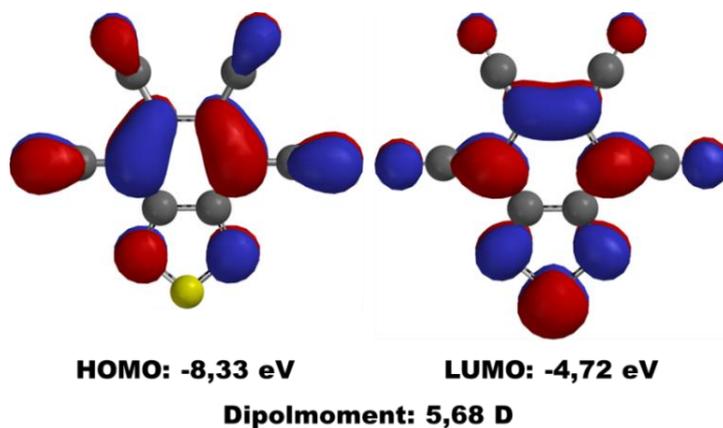


Abbildung 6-3: Berechnete Grenzorbitale von **76** (inklusive der HOMO- und LUMO-Energien) und Dipolmoment des Benzothiadiazols (DFT, B3LYP, 6-31g** im Vakuum).

Die Aufklärung der elektronischen Eigenschaften drängt sich bei der Präparation elektronenarmer Verbindungen als naheliegende Untersuchung auf. Abbildung 6-3 zeigt die berechneten Grenzorbitale, die sehr niedrig liegende HOMO- und LUMO-Energien erwarten lassen, wobei das LUMO energetisch in der Nähe von Hexacyanobenzol gelegen ist. Darüber hinaus postulieren die Rechnungen ein Dipolmoment von 5,68 D. Genauere in Kooperation mit Dr. G. Papamokos (aus der Gruppe von Prof. XXXXXXXXXX) am

Odyssey Rechencluster der Harvard University durchgeführte Rechnungen statuieren gar ein Dipolmoment von 6,3 D (Methode: M-06-2X, mit aug-cc-pVTZ Basisatz). Die Ergebnisse des experimentellen Beweises mittels dielektrischer Spektroskopie lagen zum Zeitpunkt dieser Dissertation noch nicht vor.

Das Cyclovoltammogramm von **76** ist in Abbildung 6-4 abgebildet und zeigt durch die Nähe der Reduktions- und Oxidationswelle zum Referenzsignal des Ferrocens, dass ein elektrochemischer Übergang von **76** sehr nahe am LUMO des Ferrocens gelegen ist. Während die Rechnungen ein LUMO von -4,72 eV nahelegen, was energetisch sehr dicht am LUMO des Ferrocens liegt ($E(\text{LUMO}) = -4,8 \text{ eV}$), konnte bei Messung des Cyclovoltammogramms ohne Ferrocen als internem Standard keine weitere Oxidations- oder Reduktionswelle gemessen werden. Damit ergibt sich aus der cyclovoltametrischen Bestimmung eine Elektronenaffinität von $EA = 4,38 \text{ eV}$ für **76**. Verglichen mit den Rekordhaltern 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (**F₄-TCNQ**; $E(\text{LUMO}) = -5,24 \text{ eV}$)²⁷², 2,2-(Perfluronaphthalen-2,6-diyliden)-dimalonitril (**F₆-TCNNQ**; $E(\text{LUMO}) = -5,37 \text{ eV}$)²⁷² und Hexacyanotrimethylencyclopropan (**CN₆-CP**; $E(\text{LUMO}) = -5,87 \text{ eV}$)²⁷³ ist dieser Wert um mehr als 1 eV höher, liegt aber in dem Bereich in dem Halbleiter an der Luft stabil betrieben werden können²⁴¹, womit **76** als Dotand für organische Halbleiter in Frage käme.

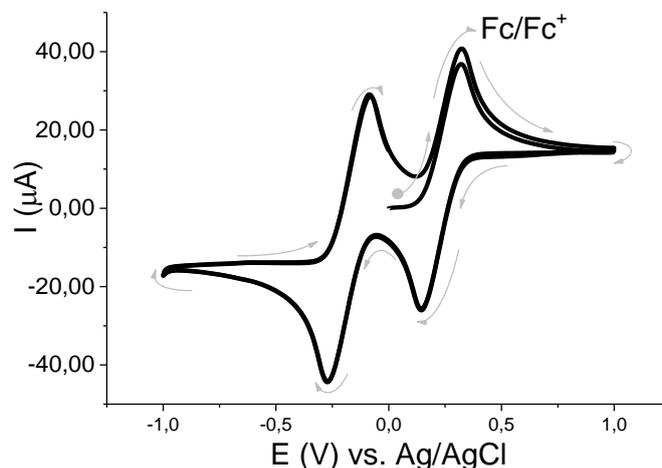


Abbildung 6-4: Cyclovoltammetrie vom Tetracyanobenzothiadiazol (**76**), in THF (100 mA/s/ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, $U(\text{V})$ vs Fc/Fc^+).

Die Messung der optischen Eigenschaften wurde sowohl in Lösung als auch im Film durchgeführt. Letztere ist im Zusammenhang mit dem hohen Dipolmoment und der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur für Untersuchungen in der nichtlinearen

Optik von Bedeutung. Wie in Abbildung 6-5 zu sehen ist, gibt es eine Absorptionsbande bei ca. 350 nm, die dem S_0 - S_1 -Übergang entspricht und eine Feinstruktur aufweist, wie sie bereits bei den cyanierten o-Phenylendiaminen in Kapitel 3 beobachtet wurde und wahrscheinlich auf diverse vibronische Übergänge zurückzuführen ist. Man sieht, dass die Absorption im Film kaum rotverschoben ist und dass die Absorption in beiden Fällen zu 300 nm abfällt, was eine Messung der Frequenzverdopplung in diesem Bereich bei Bestrahlung mit Laserlicht der doppelten Wellenlänge (600 nm) ermöglichen würde (näheres in Kap. 6.3).

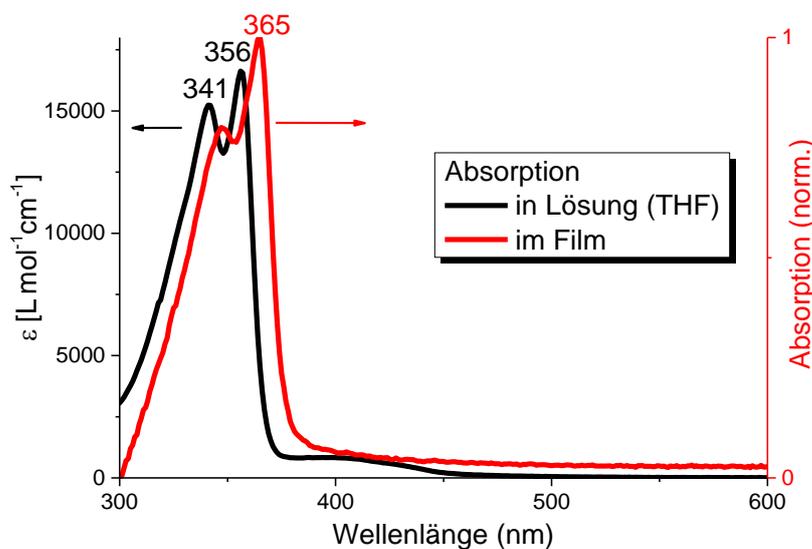


Abbildung 6-5: Absorptionsspektrum von Tetracyanobenzothiadiazol (**76**) in Lösung (THF, 10^{-6} mol/L) und im Film (nach Rotationsbeschichtung auf einem Glas-Substrat).

Substanzen mit energetisch niedrig gelegenen LUMOs können bei Mischung mit Donor-Molekülen Ladungstransfer-Komplexe (Charge Transfer Komplexe) bilden. Da bei entsprechend geringem Unterschied zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors ein photoinduzierter Ladungstransfer stattfindet, lassen sich CT-Komplexe über die Absorptionsspektroskopie nachweisen. Dabei erwartet man eine schwache, sehr breite, undefinierte rotverschobene Bande, ähnlich derer, die im Absorptionsspektrum der zweifach Carbazol-substituierten Dicyanochinoxalin-Verbindung **43** (Kapitel 5) auftrat. **76** wurde mit zwei Donoren untersucht, dem Tetrathiafulvalen (TTF) und dem Thiatriangulen (TTA), welches freundlicherweise von Sebastian Stapert zur Verfügung gestellt wurde. Abbildung 6-6 zeigt die untersuchten Mischungen, wobei keine erwartete rotverschobene CT-Bande zu sehen ist. Im Absorptionsspektrum

der Mischung aus **TTF** und **76** (Abbildung 6-6a) ist zwar eine schwache Absorption mit einer Kante bei ca. 520 nm vorhanden, die jedoch viel zu schmal ist, um einem CT-Komplex zu geordnet werden zu können. Wie in der Absorption von **76** in Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6b sichtbar ist, kann sie vom Akzeptor selbst stammen und auf eine Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit zurückzuführen sein. Im Messbereich konnte bis 1600 nm keine weitere Bande detektiert werden, auch nicht bei höheren Konzentrationen über 10^{-3} mol/L.

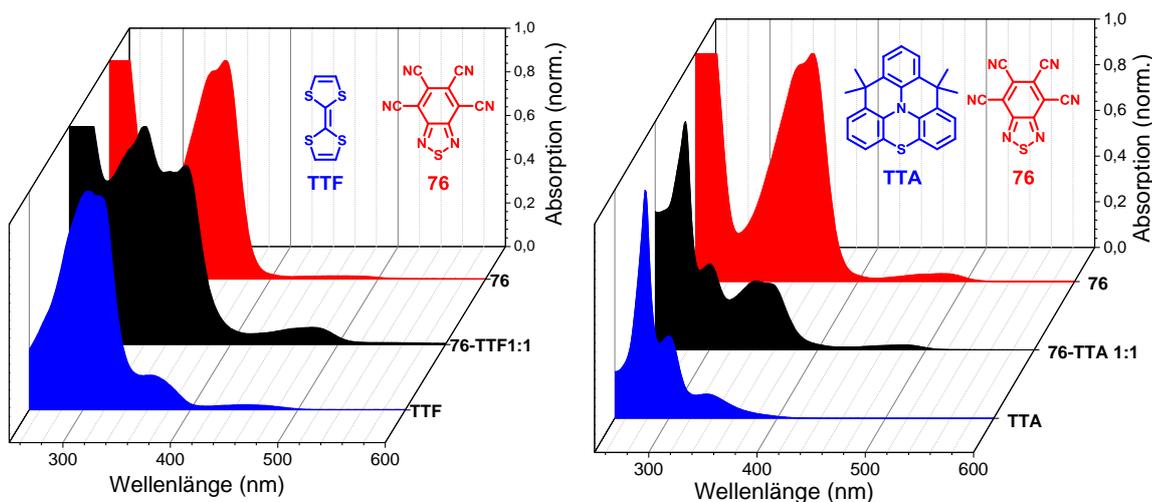


Abbildung 6-6: Mittels Absorptionsspektroskopie kann die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen **76** und Tetrathiafulvalen (**TTF** (a)) bzw. Thiatriangulen (**TTA** (b)) ausgeschlossen werden. - Dabei wurden **76** (rot) und Tetrathiafulvalen (blau) im Verhältnis 1:1 gemischt und das Absorptionsspektrum der Mischung gemessen (schwarz). Anhand der Abwesenheit einer zu erwartenden breiten Absorptionsbande vom sichtbaren bis in den nahen Infrarot-Bereich kann daher der Ladungstransfer ausgeschlossen werden. Messungen in DCM; Reinsubstanzen 10^{-5} mol/L.

6.2 Tetracyanobenzothiadiazol als Kontakt-Dotant

Das erwähnte Potenzial **76** als Dotant für Transistoren zu verwenden, wurde in Kooperation mit [REDACTED] und [REDACTED] vom [REDACTED] für [REDACTED] in [REDACTED] erprobt. Dabei wurde **76** als Kontakt-Dotant, in ähnlicher Weise wie SAMs (siehe dazu auch Kap. 3.6), als dünne Zwischenschicht zwischen Gold-Elektroden und ein Halbleiter-Material prozessiert. Durch seine niedrig

liegenden Grenzorbitale sollte es dabei die Austrittsarbeit aus dem Metall in den Halbleiter beeinflussen.^{274,275}

Um die Auswirkungen dieser Dotierung zu analysieren und mit anderen Systemen zu vergleichen, wurde ein optimierter Transistor, der in Abbildung 6-7a illustrierten Bauweise verwendet. Der verwendete Halbleiter Dinaphthothienothiophen (**DNTT**) war bereits Gegenstand mehreren Studien, wobei er hohe Mobilitäten²⁷⁶ von über $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ zeigte^{277;278}. **DNTT** wurde als 30 nm dicke Schicht auf das Dielektrikum sublimiert. Daraufhin wurde durch eine Lochmaske eine 0,5 nm weite Schicht von **76**, was einer molekularen Monolage entspricht, durch Sublimation aufgetragen, gefolgt von einer 30 nm dicken Schicht Gold. Zum Vergleich wurden weitere Transistoren mit **F₄-TCNQ** und in einer weiteren Versuchsreihe Transistoren ohne Kontakt-Dotand fabriziert. Durch verschieden lange Lochmasken konnten Transistoren mit Kanallängen zwischen 1 nm und 100 nm hergestellt werden, wobei jeweils der Widerstand gemessen wurde. Aus der in Abbildung 6-7b dargestellten Gerade lässt sich dabei der Kontakt-Widerstand extrapolieren.

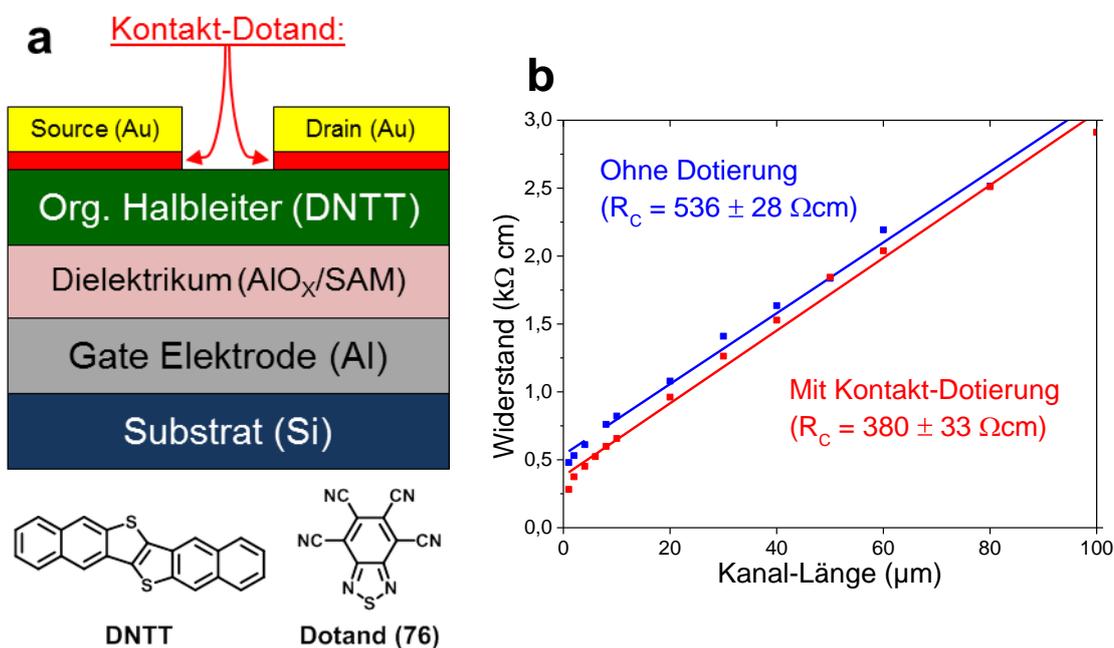


Abbildung 6-7: Verwendung von Tetracyanobenzothiadiazol (**76**) als Kontakt-Dotand in Feldefekt-Transistoren. Schematischer Aufbau der prozessierten Transistoren (a) und gemessene Verringerung des Kontakt-Widerstands (b).

Die experimentellen Daten zeigen, dass der Kontakt-Widerstand um 41% von 536 Ωcm auf 380 Ωcm reduziert werden konnte, was zwar relativ gering ist, sich jedoch im vorliegenden Fall mit kommerziell erhältlichen Akzeptoren messen lässt. Die Kontakt-dotierten Transistoren zeigten mit **F₄-TCNQ** Kontakt-Widerstände von 350 Ωcm bis 380 Ωcm und dem von NOVALED als NDP-9 erhältlichen Akzeptoren 390 Ωcm .²⁷⁹ Weitere Untersuchungen mittels ultravioletter Photonenemissionsspektroskopie (UPS) werden klären, ob die Reduktion des Kontakt-Widerstands alleine auf die LUMO-Energie zurückzuführen ist oder ob die Dipolmomente von **76** ausgerichtet sind und so einen Beitrag zur Reduktion im Sinne eines SAMs leistet.

6.3 Nichtlineare Optik an Tetracyanobenzothiadiazol

Die Anwesenheit der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur in Kombination mit dem hohen Dipolmoment von ca. 6 D (wird experimentell derzeit noch in Kooperation mit Prof. ██████████ untersucht) ermutigte zu einer Analyse der nicht-linearen optischen Eigenschaften. Die Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS, gemessen in Kooperation mit ██████████ und ██████████, ██████████) wurde bereits in Kapitel 3 vorgestellt, die mittels Gleichung 3-1 ausgewertet wird.

$$I_{\text{HRS}}^2 = [(I_0^\omega \cdot T_{\text{SOLV}}^\omega)^2 G] (N_{\text{SOLV}} \langle \beta_{\text{SOLV}}^2 \rangle + N_{\text{CHROM}} \langle \beta_{\text{CHROM}}^2 \rangle) \quad (3-1)$$

Für die Messung der nichtlinearen Antwort wurde aufgrund der geringen Absorption bei 400 nm von **76**, der verwendete Laser auf eine Wellenlänge von 910 nm im nahen Infrarot-Bereich justiert. Es wurde Lösungen von **76** in Chloroform in verschiedenen Konzentrationen vermessen und aus der Regressionsgerade der HRS-Intensität eine Hyperpolarisierbarkeit von 38 ± 6 esu ermittelt.

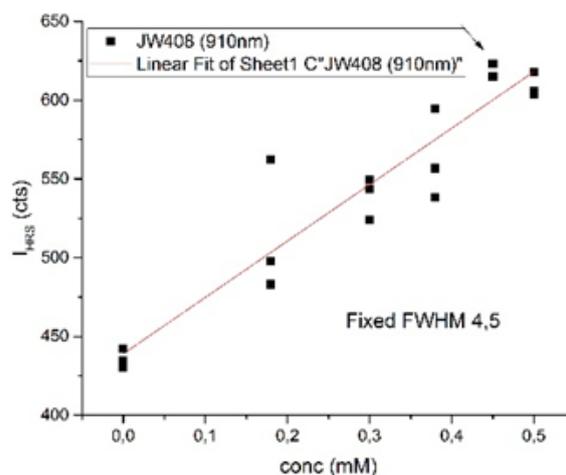


Abbildung 6-8: HRS-Intensitäten der Konzentrationsreihe mit Regressionsgerade.

Tabelle 6-1: Experimentelle Werte der HRS-Messungen und Vergleichswerte aus der Literatur.
 μ : Dipolmoment und β : Hyperpolarisierbarkeit aus der HRS-Messung.

Substanz	$\mu / \times 10^{-18} \text{esu}$	$\beta / \times 10^{-30} \text{esu}$	Lit.
6b *(siehe Kap 3)	-	19 ± 4	-
76 *	-	38 ± 6	-
<i>p</i> -Nitroanilin (15 **)	4,1	2,5	60
(E)-N,N-dimethyl-4-(4-nitrostyryl)-aniline** (16)	6,6	73	59
N,N-dimethyl-4-((1E,3E)-4-(4-nitro-phenyl)buta-1,3-dien-1-yl)aniline** (17)	7,6	107	60

* Hyperpolarisierbarkeiten gemessen via HRS, Dipolmomente und Polarisierbarkeiten werden derzeit in Kooperation mit dem Arbeitskreis [redacted] ([redacted] von [redacted]) gemessen
 ** Literaturwerte der Hyperpolarisierbarkeiten, Polarisierbarkeiten und Dipolmomente wurden via EFISH gemessen.

Im Vergleich mit **6b** (siehe Kap. 3) konnte also ein etwa doppelt so hoher Wert erzielt, obwohl **76** ein nur halb so hohes Dipolmoment besitzt und die Dipolmomente sich in der Elementarzelle in keiner Raumachse komplett addieren wie in der Kristallstruktur von **6b**, in der sie in *y*-Richtung vollständig parallel ausgerichtet sind (siehe Abbildung 3-19). Verglichen mit Werten aus der Literatur, in denen jeweils eine funktionale Donor- und Akzeptorgruppe an den Enden konjugierter Systeme befestigt sind, ist der an **76** gemessene Wert eher gering. Der Vorteil von **76** und **6b** gegenüber den Vergleichswerten in der Literatur besteht hingegen in der chemischen Struktur. Während es sich bei (E)-N,N-Dimethyl-4-(4-nitro-styryl)-anilin (**16**) und N,N-Dimethyl-4-((1E,3E)-4-(4-nitro-phenyl)buta-1,3-dien-1-yl)anilin (**17**) um Verbindungen mit photoisomerisierbaren Doppelbindungen bzw. frei drehbaren Einfachbindungen handelt, wobei sich das Dipolmoment durch Umorganisation des Moleküls ändert (siehe Abbildung 6-9), bleiben die Dipolmomente bei **76**, ebenso wie bei **6b** davon unbeeinflusst.

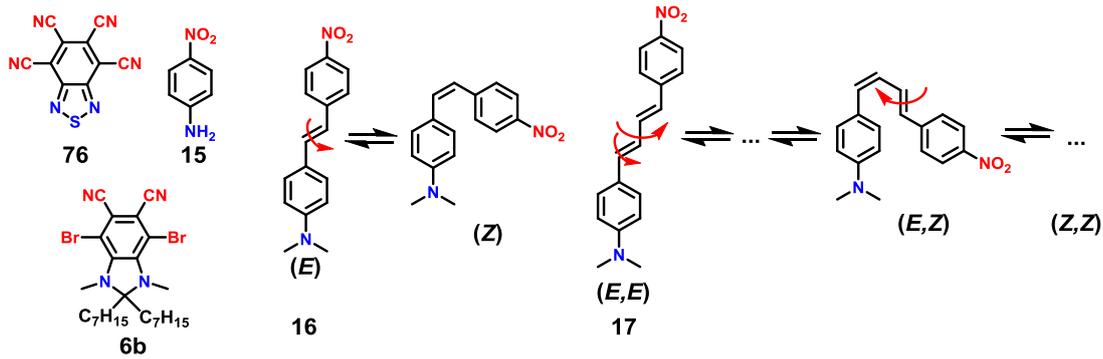


Abbildung 6-9: Änderungen des Dipolmoments durch Veränderungen der Konformation.

Neben der HRS und der EFISH, bei denen die Frequenzverdopplung in Lösung gemessen wird, kann man die „Second-Harmonic Generation“ (SHG), also die nichtlineare Eigenschaften, an einem nicht-zentrosymmetrischen Medium (zum Beispiel Einkristall) direkt messen.

In Kooperation mit [REDACTED] und [REDACTED] von der [REDACTED] wurden Kristallite einer Größe von unter $5\ \mu\text{m}$ über die Polarized Scound-Harmonic Generation Microscopy vermessen^{280,281}, wobei die Größe der Kristallite Phasen Anpassungseffekte vermeiden soll.²⁸² Im Prinzip werden bei dieser Methode Kristallite von einer Seite mit linear polarisiertem Laserlicht bestrahlt und das frequenzverdoppelte polarisierte Licht gemessen (siehe Abbildung 6-10a). Durch Messung einer Referenz-Probe erfolgt eine Kalibrierung der experimentellen Parameter. Nach Messung der Brechungsindizes erhält man aus der Intensität des frequenzverdoppelten Lichts den nichtlinearen optischen Koeffizienten $\langle d_{\text{eff}} \rangle$.²⁸³

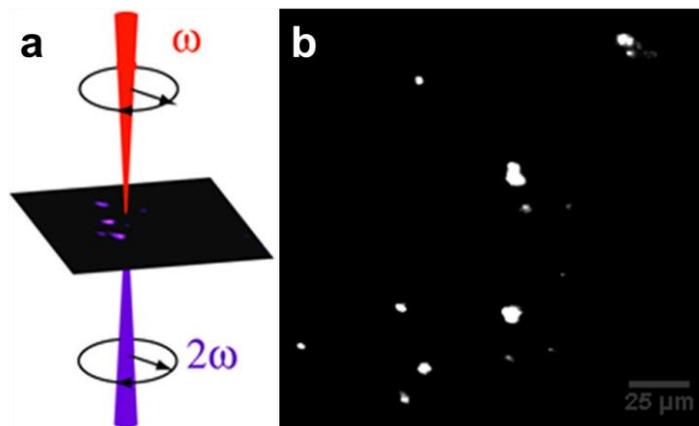


Abbildung 6-10: a: Mess-Prinzip schematisch vereinfacht. Abbildung daptiert mit Erlaubnis der American Chemical Society. Copyright (2012)²⁸⁰. b: Am SHG-Mikroskopie Bild wird die Frequenzverdopplung an Mikrokristalliten visualisiert, die mit linear polarisiertem Licht bestrahlt werden..

Im vorliegenden Fall wurden die Kristallite am Rande eines Wassertropfens konzentriert, mit Laserlicht (Wellenlänge 800 nm) bestrahlt und mit einer Referenz kalibriert (hier beta-Bariumborat (BBO)). Abbildung 6-10b zeigt das gemessene SHG-Mikroskopie-Bild der Probe. Es wurde ein nichtlinearer optischer Koeffizient von 0,038 pm/V gemessen.

Ein direkter Vergleich mit anderen Kristallen ist schwierig, da für verschiedene Wellenlängen teilweise unterschiedliche Koeffizienten selbst für Referenz-Materialien zu finden sind²⁸⁴ (hier am Beispiel von **BBO** in Tabelle 6-2) und zum Teil die auf die Kristallachsen bezogenen Werte statt der effektiven nichtlinearen optischen Koeffizienten publiziert sind (hier am Beispiel von **KDP** in Tabelle 6-2).²⁸⁵ Diese müssen dann entsprechend der Geometrie und der polaren Achsen des Kristalls eines Materials gemittelt werden.²⁸⁴ Die in Tabelle 6-2 gelisteten Literaturwert zeigen jedoch, dass sich die verschiedenen Wellenlängen- und Kristallachsenabhängigen Werte in einer innerhalb einer Zehnerpotenz bewegen, während die Werte für verschiedene Materialien stark voneinander abweichen können. In dieser Reihe von Materialien ist der effektive nichtlineare Koeffizient ein Zehntel so klein wie der Wert des in der Technik verwendeten **KDPs** und weit hinter einem der leistungsstärksten organischen Materialien (**NPP**).

Tabelle 6-2: Effektive nichtlineare Koeffizienten für verschiedene nichtlinear optisch aktive Materialien.

Substanz	$\langle d_{\text{eff}} \rangle$	Literatur
76	0,036 pm/V (800 nm)	-
N-4-nitrophenyl-L-prolinol (NPP)	50 pm/V (1060 nm)	286
KH ₂ PO ₄ (KDP)	$\langle d_{\text{eff}} \rangle$: 0,26 pm/V (1064 nm)	287
	d ₃₆ : 0,38 pm/V (633 nm)	288
β -BaB ₂ O ₄ (BBO)	1,94 pm/V (1064 nm)	287
	1,29-1,62 pm/V (532 nm)	289

6.4 Weitere Untersuchungen

Der eingangs erwähnte Einsatz des Tetracyanodiamins **3** als universeller Baustein zur Herabsenkung der Grenzorbitale polyaromatischer Kohlenwasserstoffe wird durch die Umsetzung zu Heteroacen-Verbindungen ermöglicht. Zu diesem Zweck wur-

den die Synthesen eines Chinoxalins und eines Phenazins als Modellreaktionen auserkoren, welche in Abbildung 6-11 illustriert sind (Chinoxalin **77** und Phenazin **78**). Die versuchten Präparationen umfassen die Kondensation mit Glyoxal (**80**) und einem modellhaft verwendeten *o*-Benzochinon (**81**) mit zwei löslichkeitssteigernden *tert*-Butyl-Substituenten. Die Übertragung der Reaktionsbedingungen der Kondensation von **37** auf **77** unter neutralen Bedingungen in Ethanol war erfolglos, weshalb im Fall des Chinoxalins alternativ die Cyanierung von **37** versucht wurde, die ebenfalls kein Produkt ergab. Im Fall des Phenazins wurden stattdessen die Reaktionsbedingungen der Kondensation variiert. Zu den am häufigsten angewandten Bedingungen zur Darstellung der Heteroacene zählt die Säure-katalysierte Kondensation.^{138,290} Der Transfer dieser Reaktion auf das vorliegende System zeigte nach mehreren Tagen andauernden Reaktionszeiten lediglich die Existenz der Edukte in dünn-schichtchromatographischen und massenspektrometrischen Analysen. Zwar erhöhen Säuren durch Komplexierung des Ketons über Wasserstoffbrückenbindungen die Elektrophilie der Carbonylgruppe, andererseits schirmen sie die freien Elektronenpaare an den Stickstoff-Atomen ab, wodurch die Nukleophilie der Aminogruppen herabgesenkt wird. Die bereits durch die vier Akzeptor-Substituenten verminderte Nukleophilie des Diamins war die Ursache für alle missglückten Kondensationsreaktionen. Daher wurde die Kondensation analog zu der Synthese von **76** in einem basischen Lösungsmittel getestet. In Pyridin konnte jedoch kein Produkt beobachtet werden, auch nicht bei Verwendung von Titan(IV)-chlorid als Katalysator. Neben den getesteten Methoden gibt es noch eine Reihe weiterer Möglichkeiten, die Kondensation von Diaminen zu Chinoxalinen^{291,292,293} oder größeren Heteroacenen^{294,295} durchzuführen, die versucht werden könnten. Die experimentellen Bedingungen sollten in jedem Fall die Nukleophilie der Aminogruppen erhöhen oder die Kondensation über eine verbesserte Abstrahierbarkeit des Sauerstoffs aus dem Carbonyl begünstigen. Der letztgenannte Aspekt wurde in Kapitel 3 mit der Methanol-Kondensation bereits vorgestellt, wobei die Kondensation mit einem Ketal anstatt eines Ketons vorgenommen wurde. Eine entsprechende vorangehende Ketalisierung eines *o*-Benzochinons ist jedoch auf der präsentierten Route nicht zu bewerkstelligen. Der einzige bekannte Weg, Bisacetale des Benzochinons zu erzeugen, besteht in der anodischen Methoxylierung der Veratrole.^{296,297,298,299} Eine bereits acetalisierte Verbindung stellt das Hexaketocyclohexan (**82**) dar, wobei die acetalisierte Natur lange Zeit umstritten war und erst durch kristallographische Untersuchungen geklärt werden konnte, dass

das als Oktahydrat erhältliche Reagenz als Dodekahydroxycyclohexan Dihydrat vorliegt.³⁰⁰ Bei der Reaktion von **82** mit **3** konnte jedoch unter den beschriebenen Bedingungen kein Produkt in massenspektrometrischen Analysen beobachtet werden.

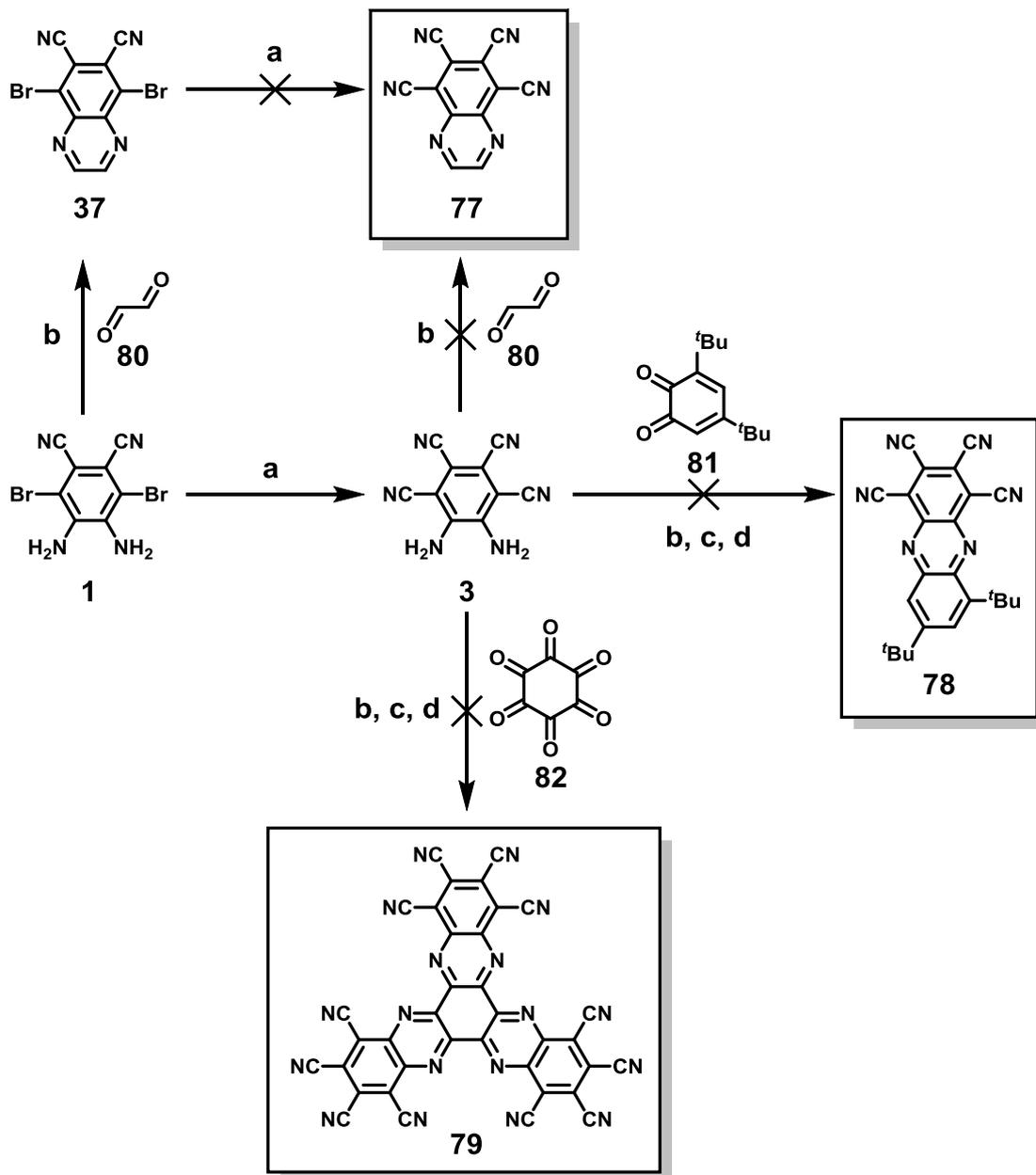


Abbildung 6-11: Missglückte Synthesen zum 5,6,7,8-Tetracyanochinoxalin (**77**), zum 1,3-Di-tert-butyl-6,7,8,9-tetracyanophenazin (**78**) und zum Dichinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazin-1,2,3,4,7,8,9,10,13,14,15,16-dodecacarbonitril (**79**). a: $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, dppf , PMHS , DMAc , 100°C ; Ausbeute: 74 %. b: Glyoxal, Ethanol, 85°C , 48 h, Ausbeute: 80 % (**26**). c: Pyridin, 115°C , Ausbeute: -. d: TiCl_4 , Pyridin, 0°C - 25°C , Ausbeute: -.

6.5 Zusammenfassung & Ausblick

Mit der Synthese des Tetracyanobenzothiadiazols (**76**) wurde eine vielseitig einsetzbare elektronenarme Verbindung vorgestellt, die sowohl die Eigenschaften eines Akzeptors als auch die Vorzüge einer dipolaren Verbindung in sich vereint. Sie wurde erfolgreich als Kontakt-Dotand in Dünnschicht-Transistoren (TFTs) eingesetzt und zeigte, bedingt durch ihr hohes Dipolmoment in Kombination mit der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur, nichtlineare Eigenschaften, was mittels Hyper-Rayleigh-Streuung und Polarized Second Harmonic Generation Spectroscopy bestätigt wurde. Die universelle Einsetzbarkeit von **3** als Baustein für polycyanierte Akzeptor-Verbindungen konnte aufgrund der geringen Nukleophilie der Amino-Gruppen nicht gezeigt werden. Die Erfahrungen aus der Methanol-Kondensation zu Dihydrobenzimidazolen zeigen jedoch, dass bei vorangehender Ketalisierung eine Kondensation, wie sie in Abbildung 6-11 forciert wurde, möglich wäre. Die Ketalisierung von Chinonen würde jedoch eine anodische Methoxylierung²⁹⁶⁻²⁹⁹, anstatt der in Kapitel 3.2.1 präsentierten Route, erfordern. Die Vielfalt der möglichen Strukturen, die sich aus der noch dazu großen Anzahl an möglichen Ausgangsverbindungen ergibt, ermutigt die dafür nötigen elektrochemischen Synthesen näher zu erforschen (siehe zwei Beispiele in Abbildung 6-12).

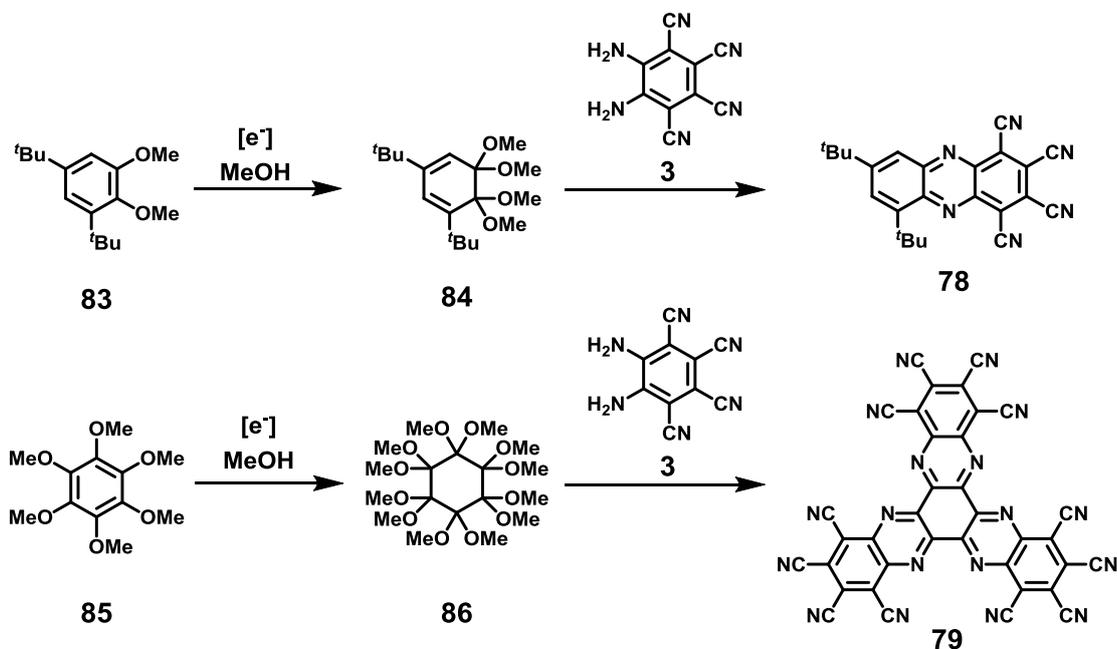


Abbildung 6-12: Neuartige Synthesewege zu polycyanierten Polyaromatischen Kohlenwasserstoffen.

7. Experimententeil

7.1 Reaktions- und Aufreinigungsmethoden

7.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel, mit Ausnahme von Thionylchlorid und Lithiumdiisopropylamin (LDA), wurden ohne weitere Aufarbeitung für die Synthesen direkt verwendet. Thionylchlorid wurde vor der Synthese frisch destilliert. LDA wurde aus Diisopropylamin und *n*-Butyllithium (1,01 Äquivalente) frisch hergestellt.

7.1.2 Inertgas

Bei Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre wurde Argon UN 1006 von der Westfalen AG verwendet. Alle Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen (mit Ausnahme der in der Mikrowelle durchgeführten Nickel-katalysierten Reaktion (7.3.19)) wurden vor Zugabe des Katalysators mit Argon durchgespült. Die Yamamoto-Reaktion (7.3.19) wurde in der Schutzgasatmosphäre einer Glove-Box angesetzt, wodurch die Entgasung aufgrund des bereits vorhandenen Inertgases obsolet war.

7.1.3 Chromatographie

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma Machery Nagel GmbH und Co. KG durchgeführt. Verwendet wurden Kieselgel 60 M (Flash-Kieselgel mit Partikeldurchmessern von 0,04-0,063 mm) und Kieselgel 60 (Partikeldurchmesser: 0,063 mm-0,2 mm). In den Chromatographie-Säulen wurde eine geringe Menge des Lösungsmittelgemisches vorgelegt und die Säule daraufhin mit dem aufgeschlämmten Kieselgel in dem angegebenen Lösungsmittelgemisch gepackt. Die Verdichtung des Kieselgels wurde durch die Verwendung von Druckluft erzielt. Das verdichtete Kieselgel wurde mit ca. 1-2 cm Sand überschichtet und das gelöste oder auf Kieselgel gezogene Rohprodukt auf die mit Lösungsmittelgemisch angefeuchtete Sandschicht aufgetragen. Eine weitere Sandschicht von 2-3 cm wurde auf das Rohprodukt aufgetragen, ehe mit dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch die Produkte und Nebenprodukte eluiert wurde.

Dünnschichtchromatographische (DC) Analysen wurden mit 4,5 x 7,5 cm großen DC-Karten der Sorte ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ (0,2 mm Kieslegl mit Fluoreszenzindikator von der Firma Machery Nagel GmbH und Co. KG) durchgeführt.

Die Präparative Recycling-Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde mit einem HPLC-System von Shimadzu mit einer 1HH*-Säule (Trennbereich 0-1000 g/mol) durchgeführt.

7.1.4 Sublimation

Sublimationen wurden an einer Sublimationsanlage bestehend aus einem evakuierten Quarzglasrohr umhüllt von einem wärmeleitenden Kupferrohr mit zwei Heizelementen durchgeführt (Aufbau siehe Abbildung 7-1). Das wärmeleitende Kupferrohr ermöglichte die Erzeugung eines Temperaturprofils, welches die schrittweise Kristallisation von Produkten und Nebenprodukten entlang des Temperaturgradienten gewährleistet hat. Das Vakuum von bis zu 1×10^{-4} mbar wurde mit einer TurboDrag Pumpe (Modell TC600) der Firma PFEIFFER VACUUM etabliert.

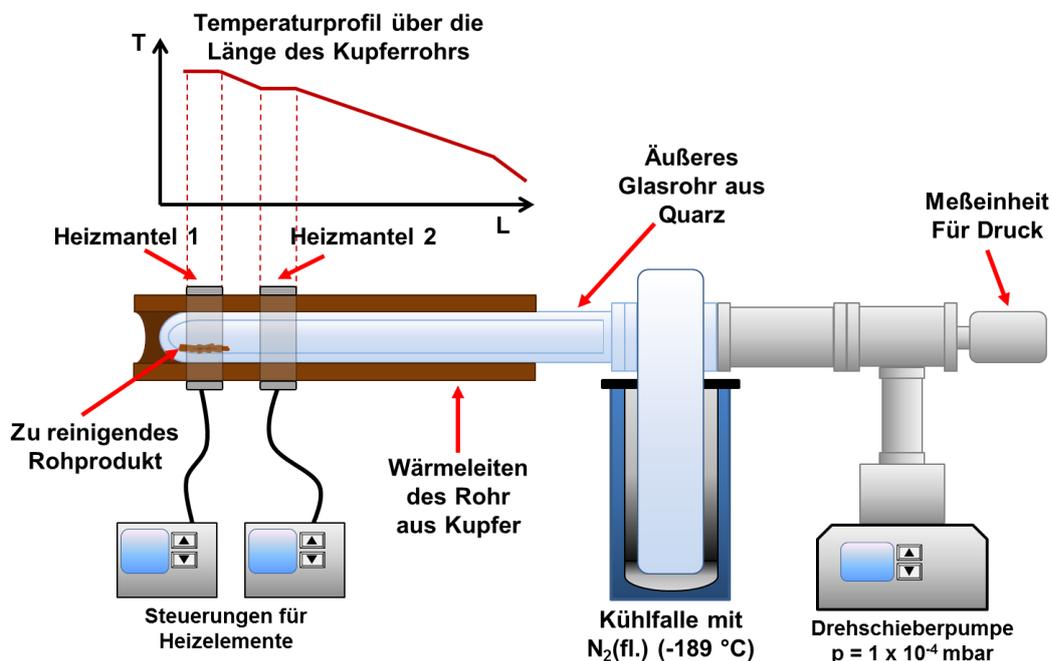


Abbildung 7-1: Schematischer Aufbau der Sublimationsanlage.

7.1.5 Dünnfilm-Präparation

Dünnfilme wurden durch Rotationsbeschichtung mit Rotationsgeschwindigkeiten von 1000-2000 Umdrehungen pro Minute mithilfe von Lösungen mit mindestens 10 mg/mL präpariert.

Für die Absorptionsspektren der Polymerfilme wurden 25 x 76 mm große Standard-Glas-Objekträger (Glas-Waver) der Firma SÜSSE mit einem Diamantschneider halbiert und unter fließendem Wasser von anhaftenden Glaspartikeln befreit. Anschließend wurden die Waver in einem Färbekasten mit 2 %iger Hellmanex-Lösung (Tensid) bedeckt und für 15 Minuten im Ultraschallbad bei 30 °C behandelt. Nach Ausschütten der Tensid-Lösung wurden die Waver 15 Mal mit Milli-Q Wasser gespült und die Prozedur mit Hellmanex-Lösung, sowie 25-maligem Spülen mit Milli-Q Wasser wiederholt. Bis zur Verwendung wurden die Waver in Ethanol gelagert.

Für die Rotationsbeschichtung zwecks AFM-Messungen wurden gereinigte Silizium/Siliziumdioxid-Waver von Wojtek Zajaczkowski freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

7.1.6 Mikrowellenreaktionen

Reaktionen in der Mikrowelle wurden in einer Apparatur der Firma CEM (Modellbezeichnung: Discover-SP w/activent 909155) durchgeführt.

7.1.7 Kristallisationstechniken

Neben den bekannten Möglichkeiten Einkristalle durch langsames Abdampfen lassen des Lösungsmittels aus einem NMR-Röhrchen oder einem Schnappdeckelglas zu erhalten, wurden Kristalle durch folgende zwei Methoden gezüchtet:

1. Überschichten mit schlechtem, höher siedenden Lösungsmittel: In einem Schnappdeckelglas wurde eine Lösung der zu kristallisierenden Substanz gelöst und mit einem schlechten, höher siedenden wenig mischbaren Lösungsmittel geringerer Dichte überschichtet. Im Laufe der Zeit war das gute Lösungsmittel langsam durch das schlechte Lösungsmittel hindurchdiffundiert und schneller abgedampft als das schlechte Lösungsmittel, wobei die Kristalle im guten Lösungsmittel gewachsen waren. (zum Beispiel: gutes Lsm. DCM (Siedepunkt: 39 °C), schlechtes Lsm. Ethanol (Siedepunkt: 78 °C))
2. Geschlossener Aufbau mit gutem höher siedenden Lösungsmittel: Ein Schnappdeckelglas wurde mit einer Lösung der zu kristallisierenden Substanz in einem guten Lösungsmittel bis zum Rand gefüllt und in ein größeres Schraubdeckelglas mit schlechtem, tiefer siedendem Lösungsmittel gestellt. Das Schraubdeckelglas wurde zugeschraubt, wobei das schlechte Lösungsmittel durch den höheren Dampfdruck langsam in das gute Lösungsmittel hineingedampft war. Mit

der Zeit hatte sich ein Lösungsmittelgemisch schlechterer Löslichkeit im Schnappdeckelglas mit der zu kristallisierenden Substanz eingestellt und die Substanz war dabei kristallisiert.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Massenspektrometrie

Felddesorptions-Ionisations-Massenspektrometrie (FD-MS) wurde an einem Gerät des Typs ZAB-2SE-FPD Sectorfield MS der Firma VG-Instruments durchgeführt.

Hochauflösende Massenspektren (HRMS) wurden im Fall von polaren Molekülen über Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI) an einem Gerät der Firma micromass/Waters (Modellbezeichnung Q-ToF Ultima 3) an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und im Fall von unpolaren Molekülen über hochauflösende direkte Analyse in Echtzeit (HR-DART) an einem ICR Apex-Qe DART an der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg gemessen.

Polymere wurden mittel Matrix-assistierter Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse (MALDI-ToF) an einem Gerät der Firma Bruker (Modellbezeichnung: Time-of-flight MS-Reflex III) analysiert. Als Matrix diente DCTB (*Trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylpropenyliden]malodinitril). Das Massenspektrometer wurde gegen roten Phosphor kalibriert und C₆₀ als interner Standard hinzugefügt.

7.2.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs AVANCE 300 (300 MHz), AVANCE III 500 (500 MHz) oder AVANCE III 700 (700 MHz) der Firma Bruker am Max-Planck-Institut für Polymerforschung oder an Geräten des Typs AVANCE III 300 (300 MHz), AVANCE III 400 (400 MHz), AVANCE III 500 (500 MHz) oder AVANCE III 600 (600 MHz) der Firma Bruker am Organisch-chemischen Institut an der Ruprecht Karls-Universität Heidelberg aufgezeichnet. Je nach Substanzmenge und Temperaturabhängigkeit wurden entsprechende deuterierte Lösungsmittel der Firma Sigma-Aldrich verwendet. Die Kopplungskonstanten werden in Hertz ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur weiteren Charakterisierung der Signale werden folgende Abkürzungen für die jeweiligen Spinmultiplizitäten angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

7.2.3 Elementaranalyse

Die elementare Zusammensetzung hinsichtlich des Gehalts an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) im analytischen Labor an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz an einem Gerät des Typs Vario EL der Firma Foss Heraeus gemessen und die Ergebnisse in Gewichtsprozent angegeben. Alle Proben wurden vor der Elementbestimmung am Hochvakuum bei 10^{-3} mbar getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

7.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden aus den Phasenübergängen in der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) entnommen oder an einem Schmelzpunktmessgerät der Firma Büchi (Modellbezeichnung Melting Point B-545) gemessen, wobei die Temperatur mit einer Rate von 2 °C/Minute erhöht wurde. Im Allgemeinen besitzen die mittels DSC gemessenen Schmelzpunkte eine höhere Genauigkeit, weshalb diese mit Nachkommastellen angegeben sind.

7.2.5 Thermogravimetrische Analysen und Dynamische Differenzkalorimetrie

Die thermogravimetrische Analyse wurde an einem Gerät der Firma Mettler Toledo mit der Modellbezeichnung TGA 851 mit Heizraten von 10 K/Minute durchgeführt. An den Geräten des Typs DSC 30 und DSC 822 der Firma Mettler Toledo wurden die dynamischen differenzkalorimetrischen Analysen in einem Temperaturbereich von -78 °C bis zu einer Proben-abhängigen Temperatur, die maximal 20 °C unterhalb des Phasenübergangs lag, mit Kühl- und Heizraten von 5 K/Minute ausgeführt. Die Phasenübergänge wurden dem zweiten Heizzyklus entnommen.

7.2.6 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden zur Bestimmung der Redoxpotentiale an einem Princeton Applied Research Parstat 2273 durchgeführt. Die Messungen wurden in trockenem entgastem THF bei Raumtemperatur unter Inertgas-Atmosphäre in einem präparierten 10 mL Schnappdeckelglas mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu_4NPF_6 , Konzentration 0,1 mol/L) als Leitsalz und Ferrocen als internem Standard realisiert. Als Elektroden dienten eine Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, eine Platin-Gegenelektrode und ein Silberdraht als Referenzelektrode (s. Abbildung 7-2).

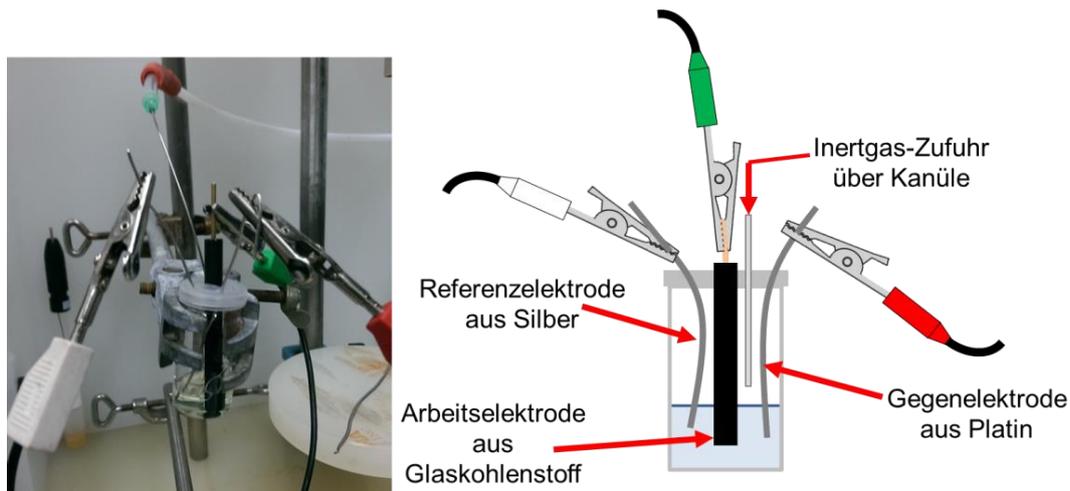


Abbildung 7-2: Aufbau der voltammetrischen Messzelle und schematische Darstellung zur Verdeutlichung.

Die Auswertung erfolgte mittels „Onset-Methode“, wobei die Elektronenaffinitäten aus den aufgenommenen Redoxpotentialen unter der Annahme berechnet wurden, dass das Ferrocen/Ferrocenium-Potential bei 4,80 V unterhalb des Vakuumlevels liegt:

$$EA = -4.80 \text{ eV} - E(0/-) \quad (7 - 1)$$

7.2.7 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden an einem Perkin-Elmer Lambda 900 Spektrometer, einem Jasco V660 und V670 Spektrophotometer (letztere in den Räumlichkeiten des Arbeitskreises Bunz an der Uni Heidelberg) aufgezeichnet. Es wurden Lösungen in einer 1 cm dicken Quarzküvette der Firma Hellma Analytics vermessen, wobei THF, DCM, Acetonitril, Ethylacetat, DMF, Isopropanol, Diethylether, Toluol und Trichlorbenzol als Lösungsmittel vom Reinheitsgrad HPLC-Grad verwendet wurden. Die Konzentrationen wurden so gewählt (falls nicht anders angegeben), dass die Absorption den Wert von 0,1 nicht überschritt, damit Aggregationseffekte vermieden werden konnten (in der Regel wurden Konzentrationen im Bereich 1×10^{-5} bis 1×10^{-6} mol/L verwendet). Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden über die Messung der Absorption einer Konzentrationsreihe bestimmt. Aus der Steigung der Regressionsgerade, deren Kongruenz mit den gemessenen Datenpunkten die Abwesenheit von Aggregationseffekten bestätigt, wurde dann über das Lambert-Beersche Gesetz der Extinktionskoeffizient erhalten (siehe Abbildung 7-3).

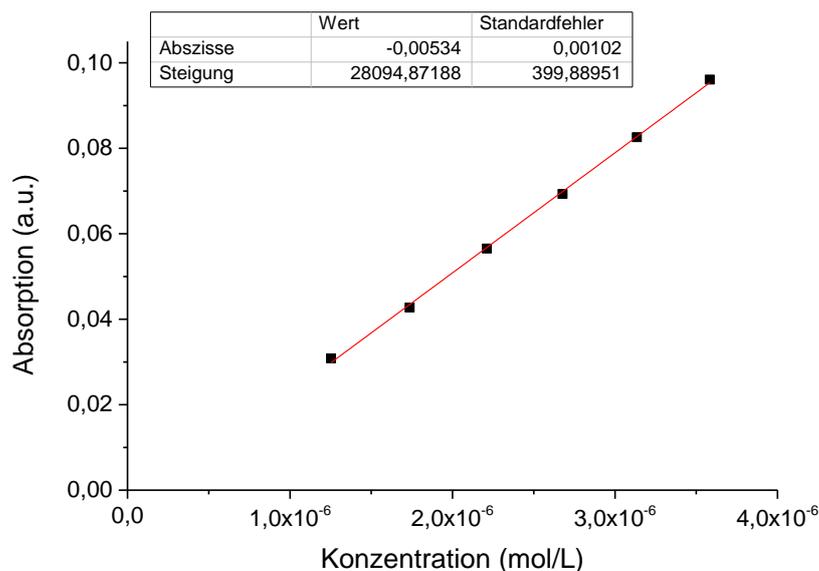


Abbildung 7-3: Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten am Beispiel der Verb. 33.

7.2.8 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden an Geräten der Firmen J&M (Modellbezeichnung TIDAS II), JASCO (Modellbezeichnung: FP6500, in den Räumlichkeiten des Arbeitskreises ██████ an der Ruprecht Karls-Universität Heidelberg) und Spex (Fluorolog II (212)) aufgezeichnet. Es wurde eine Quarzküvette mit einer Dicke von 1 cm der Firma Hellma Analytics verwendet. Der gemessene Feststoff wurde zuvor in Pulverform zwischen zwei Quarzglasplatten unter der Inertgasatmosphäre einer Glovebox gepresst und mit Klebstoff versiegelt (Präparation im Arbeitskreis ██████ in Zusammenarbeit mit ██████).

7.2.9 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden als Absolut-Werte an einem Aufbau mit Ulbricht-Integrationskugel der Firma PTI (Modell: Quantum Master 40) gemessen. Das System wurde mit einer Primärlichtquelle kalibriert.³⁰¹ Die Auswertung nach dem Protokoll von Würth *et al.*³⁰² vorgenommen.

7.2.10 Bestimmung der Fluoreszenzquantenlebenszeiten

Fluoreszenzquantenlebenszeiten wurden im Vakuum mit einem Laser der Wellenlänge 400 nm im Arbeitskreis ██████ in Kooperation mit ██████ durchgeführt.

7.2.11 Einkristallstrukturanalyse

Gezüchtete Einkristalle wurden an einem Diffraktometer des Typs IPDS2T der Firma STOE & Cie GmbH an der Johannes Gutenberg-Universität in Kooperation mit [REDACTED] und an einem Diffraktometer des Typs APEX-II der Firma Bruker mit einem Quazar Area CCD Detektor in Kooperation mit Dr. [REDACTED] an der Ruprecht Karls-Universität Heidelberg gemessen. Die erhaltenen Kristallstrukturen wurden mittels Mercury 3.9 visualisiert. Soweit publiziert, wurden die CCDC-Nummern der Strukturen angegeben, die am Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt wurden. Weitere Details finden sich in Kapitel 7.4. Die dortigen Visualisierungen der Moleküle sind in ORTEP-Form mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der Kerne und die Elementarzellen, der Übersichtlichkeit halber, im Stäbchenmodell abgebildet.

7.2.12 Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie wurde in Kooperation mit Prof. [REDACTED], [REDACTED] und [REDACTED] an der Universität von Ioannina in Griechenland mithilfe eines Novocontrol Alpha Frequency Analyzers (Frequenzbereich 10^{-2} - 10^7 Hz) evaluiert. Für die Messung der dielektrischen Permittivitäten wurde eine BDS 1308-Flüssigkeits-Parallel-Platten-Probenzelle verwendet.

Die Messungen im Film wurden in einem Temperaturbereich von 293 K bis 393 K für **41**, 173 K bis 413 K für **42** und 253 K bis 373 K für **44** mit Heizraten von jeweils 5 K/Minute durchgeführt.

7.2.13 Messung von Filmdicken

Filmdicken wurden mit einem Oberflächen-Profilometer des Typs P-16+ der Firma KLA Tencor gemessen.

7.2.14 Rasterkraft-Mikroskopie (AFM)

AFM-Messungen der prozessierten Dünnschichten auf Silizium/Siliziumdioxid-Substraten wurden in Kooperation [REDACTED] an Rasterkraftmikroskop des Typs Dimension Icon FastScan der Firma Bruker durchgeführt.

7.2.15 Röntgenbeugungsexperimente

Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS) wurden in Kooperation mit [REDACTED] am Max-Planck-Institut für Polymerforschung an einem Weitwinkel-Röntgen-

Diffraktometer mit einer Cu $K\alpha$ -Strahlenquelle aus einem Rigaku MicroMax 007 Röntgengenerator durchgeführt.

GiWAXS-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. [REDACTED] zum Teil am Max-Planck-Institut für Polymerforschung und zum anderen Teil am DELTA-Synchrotron in Dortmund durchgeführt.

Am MPI-P wurden die Messungen mit einem Siemens-Kristalloflex Diffraktometer mit einer Kupferanode, welche bei 30 kV und 20 mA operiert, durchgeführt. Die Reflexe wurden mit einem MAR345 Plattendetektor gemessen. Die Strahlendimensionen betragen 1,0 mm x 1,0 mm und die jeweiligen Proben wurden knapp unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion bezüglich des einfallenden Röntgenstrahls gemessen ($0,1^\circ$). Die Messungen wurden bei einem Druck von 1 mbar realisiert, um Streuungen durch Luft zu vermeiden.

Die Messungen am DELTA-Synchrotron wurden mit einem BL09 Strahlrohr und einer Photonenenergie von 13 keV durchgeführt (Wellenlänge $\lambda=0,9537 \text{ \AA}$). Die Strahlendimensionen betragen 1,0 mm x 0,2 mm und die jeweiligen Proben wurden knapp unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion bezüglich des einfallenden Röntgenstrahls gemessen ($0,1^\circ$). Die Signalintensitäten wurden mit einem bildgebenden MAR-345 2D-Plattendetektor (Pixelgröße 150 μm ; 2300 x 2300 Pixel) aufgenommen, wobei der Detektor 523 mm von der Probe platziert wurde. Die Messungen wurden bei einem Druck von 1 mbar realisiert, um Streuungen durch Luft zu vermeiden. Die Prozessierung und Analyse der Daten wurde mit dem Software Paket Datasqueese durchgeführt.

7.2.16 Polymeranalytik

Die Bestimmung der Molekulargewichte mittels analytischer Gelpermationschromatographie wurde von der Polymeranalytik-Abteilung am Max-Planck-Institut für Polymerforschung ausgeführt. Die Polymere **P3** und **P4** wurden in DMF bei 60°C gemessen (Säulenmaterial: PSS) und gegen einen Polystyrol-Standard kalibriert. Für die Polymere **P5-P11** wurde eine Säule (Dimensionen: 0,8 x 30 cm) mit Säulenmaterial des Typs SD+ (aus PSS) und einer Partikelgröße von 10 μm verwendet. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 130°C in 1,2,4-Trichlorbenzol gemessen, wobei die Detektion mit einem Alliance GPC 2000 RI-Detektor der Firma Waters und einem S-3702 (SOMA) UV-Detektor erfolgte. Es wurde gegen einen Polystyrol-Standard kalibriert.

7.2.17 Feldeffekt-Transistoren

Die Transistoren wurden, wenn nicht anders beschrieben, in Kooperation mit Dr. XXXXXXXXXX fabriziert. Feldeffekt-Mobilitäten wurden aus den Transistor-Kurven im Sättigungsbereich ermittelt nach den folgenden Gleichungen:

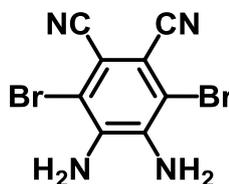
$$\mu_{FET} = \frac{2L}{WC_i} \alpha^2, \quad \alpha = \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}}$$

Dabei sind L die Kanallänge, W die Kanalbreite, C_i die Kapazität des Dielektrikums pro Fläche, I_D der Drain-Strom und V_{GS} die Spannung zwischen Gate und Source. Die Steigung α wurde durch lineare Regression der Auftragung der Wurzel des Drain-Stroms gegen die Gate-Spannung erhalten.

Die FETs der niedermolekularen Verbindungen **41** und **42** besaßen eine Bottom-Gate, Top-Contact Architektur. Die Halbleiter wurden durch Rotationsbeschichtung mit Chloroform-Lösungen der Konzentration 3 mg/mL unter Stickstoff-Atmosphäre aufgetragen, wobei die Source- und Drain-Kontakte aus Aluminium hinterher über eine Lochmaske durch Sublimation angebracht wurden. Die Polymere besaßen hingegen eine Bottom-Gate, Bottom-Contact Architektur mit Goldkontakten. Alle verwendeten Substrate bestanden aus hochdotiertem Silizium mit einer 300 nm dicken Schicht aus Siliziumdioxid als Dielektrikum

7.3 Versuchsvorschriften und Charakterisierungen

7.3.1 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (1)



In einem 250 mL Rundkolben wurde 4,5-Diaminophthalodinitril (1 g; 6,32 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in 110 mL Methanol gelöst. Nach der Zugabe von 10 g Kaliumbromid wurde die Suspension auf 0 °C heruntergekühlt und Bromwasserstoffsäure (62 Gew.-%, 2,01 Äq, 12,68 mmol, 1,12 mL) hinzugegeben, gefolgt von tropfenweiser Zugabe von *t*-Butylhydroperoxid (LUPEROX®; 70 Gew.-% Lsg.; 4,01 Äq, 23,37 mmol, 0,55 mL). Die Reaktionslösung durfte sich daraufhin auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 6 Stunden Rühren wurden weitere 4,01 Äquivalente Hydroperoxid-Lösung hinzugefügt. Dieser Vorgang wurde noch 1-2 Mal wiederholt, bis im ¹H-NMR kein aromatisches Protonen-Signal mehr beobachtbar war. Das Rohprodukt fiel als rosafarbener Niederschlag aus der Lösung aus, welcher durch eine dreitägige Soxhlet-Extraktion mit DCM gereinigt wurde. In der rot gefärbten DCM-Lösung waren die Verunreinigungen gelöst, während das Produkt als blass-rosafarbener flockiger Niederschlag zugegen war. Weiteres Produkt konnte durch eine anschließende Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat erhalten werden. Die Gesamtausbeute betrug 59 % eines rosafarbenen flockigen Feststoffs (1,176 g, 3,72 mmol) nach Trocknung am Hochvakuum.

FD-MS: $m/z = 315,4$ (berechnet für $C_8H_5N_4Br_2 = 315,9$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_8H_5N_5Br_2 (MH^+) 314,8881$, gefunden 314,8890.

¹H-NMR: δ (300 MHz, DMSO- d_6) = 6.42 (s, 4H).

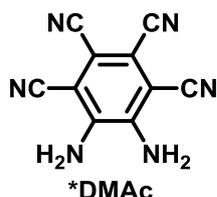
¹³C-NMR: δ (75 MHz, DMSO- d_6) = 136.87, 116.32, 105.98, 105.93.

Elementaranalyse: Gefunden: 30,72 % C; 1,36 % H; 17,71 % N.

Berechnet: 30,41 % C; 1,28 % H; 17,73 % N.

Schmelzpunkt: Zersetzung 340 °C.

7.3.2 5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril Komplex mit DMAc (3)



4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (800 mg, 2,532 mmol), Zink(II)cyanid (1.189 g, 10.13 mmol, 4 Äq) und Polymethylhydrosiloxan (PMHS, 0,2 g) wurden in 20 mL Dimethylacetamid in einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Nachdem die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur mit Argon entgast wurde, wurden 174 mg (0,190 mmol, 0,075 Äq) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen (421 mg, 0.760 mmol, 0,3 Äq) hinzugegeben. Anschließend wurde die Mischung bei 100 °C für 12 Stunden gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 300 mL DCM geschüttelt, die anorganischen Bestandteile abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde auf 100 mL eingeeengt und in 500 mL DCM geschüttelt. Dabei fiel das Produkt als gelber nadelförmig-kristalliner Feststoff aus. Die Kristallisation wurde durch Kühlung auf 0 °C vervollständigt und das Produkt abfiltriert. Es ergab sich eine Ausbeute von 74 % (54,9 mg, 1,860 mmol) nach Trocknung am Hochvakuum.

FD-MS: $m/z = 208,1$ (berechnet für $C_{10}H_4N_6 = 208,2$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{10}H_4N_6Na$ (MNa^+) 231,0395, gefunden 231,0395.

1H -NMR: δ (300 MHz, $DMSO-d_6$) = 7.59 (s, 4H), 2.94 (s, 3H, (DMAc)), 2.78 (s, 3H, (DMAc)), 1.95 (s, 3H, (DMAc)).

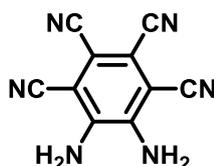
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, $DMSO-d_6$) = 143.83, 114.56, 114.23, 105.35, 93.05, 37.45 (DMAc), 34.49 (DMAc), 21.42 (DMAc).

Elementaranalyse: Gefunden: 57,35 % C; 4,98 % H; 32,68 % N.

Berechnet: 56,94 % C; 4,44 % H; 33,20 % N (mit 1 x DMAc).

Schmelzpunkt: Zersetzung des Komplexes bei 180 °C.

7.3.3 5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril (3)



4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (1,00 g, 3,165 mmol), Zink(II)cyanid (1,487 g, 12,66 mmol, 4 Äq) und Polymethylhydrosiloxan (PMHS, 0,2 g) wurden in 20 mL Dimethylsulfoxid in einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Nachdem die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur mit Argon entgast wurde, wurden 217 mg (0,237 mmol, 0,075 Äq) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen (526 mg, 0,949 mmol, 0,3 Äq) hinzugegeben. Anschließend wurde die Mischung bei 100 °C für 12 Stunden gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 300 mL THF geschüttet und die anorganischen Bestandteile abfiltriert. Der Feststoff wurde mit 200 mL THF gewaschen und erneut filtriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer auf 50 mL eingengt und in 500 mL Petrolether geschüttet. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat/Hexan 3:1). Nach erneuter Fällung einer konzentrierten Lösung von THF in Petrolether ergab sich ein gelber Feststoff in 52 %iger Ausbeute (342 mg, 1,644 mmol).

FD-MS: $m/z = 208,2$ (berechnet für $C_{10}H_4N_6 = 208,2$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{10}H_4N_6Na$ (MNa^+) 231,0395, gefunden 231,0395.

1H -NMR: δ (300 MHz, THF- d^8) = 6.81 (s, 4H).

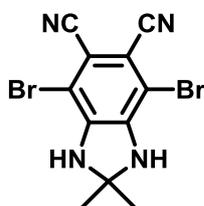
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, THF- d^8) = 144.46, 114.56, 114.30, 107.79, 96.87.

Elementaranalyse: Gefunden: 60,05 % C; 3,35 % H; 28,72 % N.

Berechnet: 59,99 % C; 4,32 % H; 29,98 % N (mit 1xTHF).

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 320 °C.

7.3.4 4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (4a)



4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (1,71 g, 5,412 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0,273 g, 1,435 mmol) und 22 mL Dimethoxypropan wurden in 60 mL THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung in 300 mL THF geschüttet und zwei Mal mit konzentrierter Natriumhydrogensulfat-Lösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Soxhlet-Extraktion fünf Tage lang mit Ethylacetat gereinigt und fiel als gelber Feststoff aus der Mutterlauge aus. Es ergab sich eine Ausbeute von 89 % (1,72 g, 4,817 mmol).

FD-MS: $m/z = 356,1$ (berechnet für $C_{11}H_6N_4Br_2 = 356,0$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{11}H_8N_4Br_2 (MNa^+)$ 376,9013, gefunden 376,9008.

1H -NMR: δ (300 MHz, DMSO- d_6) = 8.08 (s, 2H), 1.45 (s, 6H).

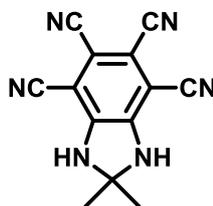
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, DMSO- d_6) = 142.65, 116.58, 107.28, 94.59, 81.61, 30.46.

Elementaranalyse: Gefunden: 40,36 % C; 2,63 % H; 15,94 % N.

Berechnet: 37,11 % C; 2,27 % H; 15,74 % N.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 280 °C.

7.3.5 2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (8a)



4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (600 mg, 1,685 mmol), Zink(II)cyanid (792 mg, 6,741 mmol, 4 Äq) und Polymethylhydrosiloxan (PMHS, 0,2 g) wurden in 15 mL Dimethylacetamid in einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Nachdem die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur mit Argon entgast wurde, wurden 124 mg (0,135 mmol, 0,08 Äq) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen (299 mg, 0,539 mmol, 0,32 Äq) hinzugegeben. Anschließend wurde die Mischung bei 100 °C über Nacht gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 300 mL THF geschüttet und die anorganischen Bestandteile abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 200 mL THF gerührt und erneut filtriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer auf 50 mL eingengt und in 500 mL Petrolether geschüttet. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat/Hexan 2:1). Nach erneuter Fällung einer konzentrierten Lösung von THF in Petrolether ergab sich ein gelber Feststoff in 41 %iger Ausbeute (58 mg, 0,234 mmol).

FD-MS: $m/z = 248,1$ (berechnet für $C_{13}H_8N_6 = 248,3$).

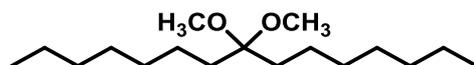
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{13}H_8N_6Na$ (MNa^+) 271,0708, gefunden 271,0708.

1H -NMR: δ (300 MHz, DMSO- d_6) = 10.04 (s, 2H), 1.53 (s, 6H).

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, DMSO- d_6) = 147.84, 114.63, 114.15, 105.40, 84.46, 81.96, 29.38.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 250 °C

7.3.6 8,8-Dimethoxypentadecan



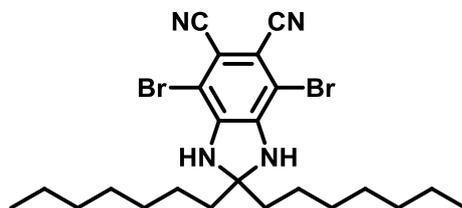
8-Pentadecanon (4,00 g, 17,66 mmol), 4 mL Methanol, und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (1,02 g, 5,3 mmol, 0,2 Äq) wurden in 50 mL THF in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Nach anschließender Zugabe von 10 mL Orthoameisensäuretrimethylester wurde ein Rückflusskühler mit Ballon aufgesetzt und 3 Stunden in der Siedehitze und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. 4 mL trockenes Triethylamin wurde im Argon-Gegenstrom zur Neutralisation der *p*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben und die Lösung mit 400 mL DCM verdünnt. Die organische Phase wurde zwei Mal mit gesättigter Natriumbikarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aufgrund der Instabilität von Ketalen gegenüber Luftfeuchtigkeit und Lewissäuren wurde das Rohprodukt direkt weiter verwendet.

Literatur: L. Moreau, M. Camplo, M. Wathier, N. Taib, M. Laguerre, I. Bestel, M.W. Grinstaff, P. Barthélémy, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14454–14455.

¹H-NMR: δ (300 MHz, CD₂Cl₂) = 3.01 (s, 6H), 1.49 – 1.39 (m, 4H), 1.30 – 1.09 (m, 20H), 0.87 – 0.76 (m, 6H).

¹³C-NMR: δ (75 MHz, CD₂Cl₂) = 103.88, 47.87, 43.28, 33.02, 32.50, 30.50, 29.89, 24.25, 23.31, 14.50.

7.3.7 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (4b)



4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (2 g, 6,330 mmol), 8,8-Dimethoxyptadecan (5,27 g, 50,64 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (244,5 mg, 1,266 mmol) wurden in 50 mL THF unter Schutzgas gelöst und 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem eine dünnschichtchromatographische Prüfung die Vollständigkeit der Reaktion gezeigt hat, wurde die Lösung mit 400 mL DCM verdünnt und zweimal mit gesättigter Bikarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (6:1 Hexan/THF) wurde der Feststoff mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Es ergab sich eine Ausbeute von 93 % der Theorie eines gelben Feststoffs (3,1 g, 5,912 mmol).

FD-MS: $m/z = 523,2$ (berechnet für $C_{23}H_{32}N_4Br_2 = 524,3$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{23}H_{32}N_4Br_2Na$ (MNa^+) 545,0891, gefunden 545,0895.

1H -NMR: δ (700 MHz, CD_2Cl_2) = 4.72 (s, 2H), 1.72 – 1.63 (m, 4H), 1.24 (d, $J = 42.5$ Hz, 20H), 0.79 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

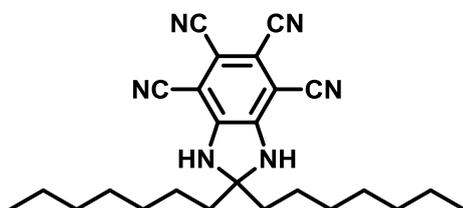
^{13}C -NMR: δ (176 MHz, CD_2Cl_2) = 141.83, 115.32, 109.52, 97.06, 85.72, 41.79, 31.73, 29.50, 29.13, 23.00, 22.58, 13.81.

Elementaranalyse: Gefunden: 52,68 % C; 6,22 % H; 10,61 % N.

Berechnet: 52,69 % C; 6,15 % H; 10,69 % N.

Schmelzpunkt: 160-161 °C.

7.3.8 2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (8b)



4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (311 mg, 0,593 mmol), Zink(II)cyanid (279 mg, 2,373 mmol, 4 Äq) und Polymethylhydrosiloxan (PMHS, 0,2 mL) wurden in 15 mL Dimethylacetamid in einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre gelöst und 30 Minuten lang mit Argon entgast. Anschließend wurden 43,5 mg (0,047 mmol, 0,08 Äq) Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) und 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen (105,1 mg, 0,190 mmol, 0,32 Äq) im Schutzgasgegenstrom hinzugegeben. Nachdem die Mischung bei 100 °C für 16 Stunden gerührt wurde und auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie mit 200 mL THF verdünnt und die anorganischen Bestandteile abfiltriert, die mit weiteren 200 mL THF gerührt und abermals filtriert wurden. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde größtenteils am Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende Dimethylacetamid unter vermindertem Druck (0,1-1 mbar) bei 80 °C abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (5:1 Hexan/Ethylacetat) ergab sich ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 91 % der Theorie (225 mg, 0,539 mmol).

FD-MS: $m/z = 416,6$ (berechnet für $C_{25}H_{32}N_6 = 418,2$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{25}H_{32}N_6Na$ (MNa^+): 439,2586, gefunden 439,2576.

1H -NMR: δ (700 MHz, THF- d^8) = 8,70 (s, 2H), 1,86 – 1,79 (m, 4H), 1,44 – 1,23 (m, 20H), 0,88 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H). 0,88 (t, 6H), 1,33 (m, 20H), 1,83 (t, 4H), 8,70 (s, 2H).

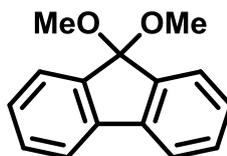
^{13}C -NMR: δ (176 MHz, THF- d^8) = 149,32, 114,67, 114,11, 107,97, 89,68, 85,64, 42,46, 30,67, 32,89, 30,29, 25,49, 23,77, 23,66.

Elementaranalyse: Gefunden: 72,07 % C; 7,96 % H; 19,84 % N.

Berechnet: 72,08 % C; 7,74 % H; 20,17 % N.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 293 °C.

7.3.9 9,9-Dimethoxyfluoren



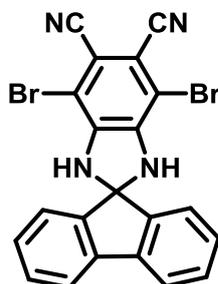
9,9-Dimethoxyfluoren wurde nach Literaturvorschrift dargestellt und die analytischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den publizierten Daten. Die Verbindung wurde ohne weiter Reinigung weiter verwendet.

Literatur: S. Tartaglia, D. Padula, P. Scafato, L. Chiummiento, C. Rosini, *The J. Org Chem.* **2008**, 73, 4865.

¹H-NMR: δ (300 MHz, CD₂Cl₂) = 7.63 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 11.5 Hz, 2H), 7.41 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 3.29 (s, 6H).

¹³C-NMR: δ (75 MHz, CD₂Cl₂) = 140.37, 140.30, 130.33, 128.23, 125.17, 120.57, 51.46.

7.3.10 4,7-Dibrom-1,3-dihydrospiro[benz[*d*]imidazol-2,9'-fluoren]-5,6-dicarbonitril (5)



4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (0,6 g, 3,796 mmol), 9,9-Dimethoxyfluoren (5,15 g, Gemisch aus Keton und Ketal) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (146,6 mg, 0,759 mmol) wurden in 50 mL THF unter Schutzgas gelöst und 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem eine dünnschichtchromatographische Prüfung die Vollständigkeit der Reaktion gezeigt hat, wurde die Lösung mit 400 mL DCM verdünnt und zwei Mal mit gesättigter Bikarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (3:1 Hexan/Ethylacetat) wurde der Feststoff mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Es ergab sich eine Ausbeute von 69 % der Theorie eines gelben Feststoffs (0,630 g, 1,317 mmol).

FD-MS: $m/z = 478,2$ (berechnet für $C_{21}H_{10}N_4Br_2$) $= 478,2$.

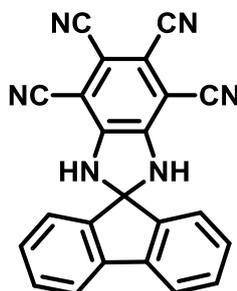
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{21}H_{10}N_4Br_2Na$ (MNa^+): 476,9350, gefunden 476,9361.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.32 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.16 – 6.97 (m, 4H).

^{13}C -NMR: δ (100 MHz, THF- d^8) = 166.86, 144.51, 134.38, 129.73, 121.33, 116.66, 116.21, 115.48.

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 320 °C.

7.3.11 1,3-Dihydrospiro[benz[*d*]imidazol-2,9'-fluoren]-4,5,6,7-tetracarbonitril (7)



4,7-Dibrom-1,3-dihydrospiro[benz[*d*]imidazol-2,9'-fluoren]-5,6-dicarbonitril (0,4 g, 0,837 mmol), Zink(II)cyanid (406,3 mg, 3,346 mmol, 4 Äq) und Polymethylhydrosiloxan (PMHS, 0,2 mL) wurden in 15 mL DMAc in einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre gelöst und 30 Minuten lang mit Argon entgast. Anschließend wurden 43,5 mg (0,0067 mmol, 0,08 Äq) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen (105,1 mg, 0,268 mmol, 0,32 Äq) im Schutzgasgegenstrom hinzugegeben. Nachdem die Mischung bei 100 °C für 20 Stunden gerührt wurde und auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie mit 200 mL THF verdünnt und die anorganischen Bestandteile abfiltriert, die mit weiteren 200 mL THF gerührt und abermals filtriert wurden. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde größtenteils am Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende DMAc unter vermindertem Druck (0,1-1 mbar) bei 80 °C abdestilliert. Anschließend wurde das Produkt durch Säulenchromatographie (3:1 Hexan/Ethylacetat) und eine darauffolgende Sublimation in einem Temperaturgradienten von 160 °C auf 180 °C unter vermindertem Druck (10^{-4} mbar) gereinigt. ergab sich ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 9,67 % der Theorie (30 mg, 81 μ mol).

FD-MS: $m/z = 369,9$ (berechnet für $C_{23}H_{10}N_6 = 370,4$).

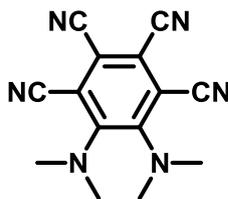
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{23}H_{14}N_7$ (MNH_4^+): 388,1311, gefunden 388,1313:

1H -NMR: δ (300 MHz, THF- d^8) = 9.39 (s, 2H), 7.76 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR: δ (175 MHz, THF- d^8) = 149.09, 139.75, 132.36, 130.11, 121.41, 114.70, 113.92, 108.26, 91.08, 87.06.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei ca. 272 °C.

7.3.12 5,6-Bis(dimethylamino)benzo-1,2,3,4-tetracarbonitril (10)



Der Komplex 5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril mit DMAc (350 mg, 1,185 mmol) wurde in einer ausgeheizten Apparatur in trockenem Aceton gelöst, Kaliumcarbonat (1,8 g, 13,03 mmol, 11 Äq) und Methyljodid (0,5 mL, 1,178 g, 7 Äq) anschließend hinzugefügt und die Mischung 2 Tage bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, in 300 mL DCM geschüttet und die organische Phase zwei Mal mit Wasser und einmal mit Kochsalz-Lösung gewaschen. Nach Trocknung mit Magnesiumsulfat, Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und säulenchromatographischer Aufreinigung (Ethylacetat/Hexan 3:1) ergab sich eine Ausbeute von 86 % eines orangefarbenen Feststoffs (270 mg, 1,023 mmol).

FD-MS: $m/z = 265,1$ (berechnet für $C_{23}H_{10}N_6 = 264,3$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{14}H_{12}N_6Na$ (MNa^+) 287,1021, gefunden 287,1023.

1H -NMR: δ (500 MHz, DMSO- d_6) = 3.02 (s, 4H).

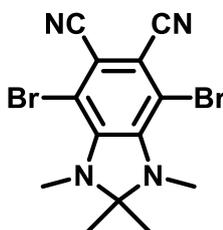
^{13}C -NMR: δ (125 MHz, DMSO- d_6) = 154.33 114.65, 113.79, 111.43, 109.80, 41.50.

Elementaranalyse: Gefunden: 63,36 % C; 4,63 % H; 31,34 % N.

Berechnet: 63,62 % C; 4,58 % H; 31,80 % N.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei ca. 200 °C.

7.3.13 4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (6a)



4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (2,00 g, 5,618 mmol) wurde in 60 mL trockenem Aceton unter Schutzgasatmosphäre gelöst, 3,11 g (22,471 mmol) Kaliumcarbonat und 0,78 mL (1,76 g, 12,36 mmol, 2,2 Äq) Methyljodid hinzugefügt und über Nacht in der Siedehitze gerührt. Anschließend wurden weitere 2,2 Äquivalente Methyljodid hinzugegeben und die Mischung für weitere 16 Stunden gerührt. Die Suspension wurde nach beendeter Reaktion mit 500 mL DCM verdünnt und mit halbkonzentrierter Kochsalz-Lösung zweimal gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Filtration des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Ethylacetat/Hexan 2:1) gereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 75 % (1,618 g, 4,214 mmol) eines gelben Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 385,4$ (berechnet für $C_{14}H_{12}N_6Br_2 = 384,1$).

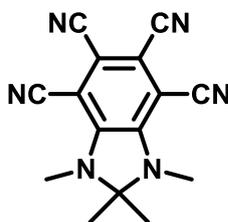
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4Br_2Na$ (MNa^+) 404,9326, gefunden 404,9333.

1H -NMR: δ (300 MHz, DMSO- d_6) = 3.22 (s, 6H), 1.48 (s, 6H).

^{13}C -NMR: δ (175 MHz, DMSO- d_6) = 141.59, 116.38, 109.65, 108.91, 92.77, 30.49, 22.97.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei ca. 165 °C

7.3.14 1,2,2,3-Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (9a)



4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril

(300 mg, 0,781 mmol) wurde in 10 mL trockenem Dimethylacetamid in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Schutzgasatmosphäre gelöst, 367 mg (3,124 mmol, 4 Äq) Zink(II)-cyanid hinzugegeben und die Mischung mit Argon 30 Minuten lang entgast. Nach der Zugabe von 0,2 mL Polymethylhydrosiloxan, 139 mg (0,25 mmol, 0,32 Äq) 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen und 57 mg (0,063 mmol, 0,08 Äq) Tris(dibenzyliden-aceton)dipalladium(0) im Argon-Gegenstrom wurde die Mischung 48 Stunden lang bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Rohprodukt aus 200 mL Petrolether gefällt und anschließend durch Soxhlet-Extraktion mittels THF von den anorganischen Resten getrennt. Die THF-Phase wurde auf 30 mL eingengt und das Rohprodukt abfiltriert. Nach Reinigung durch Sublimation bei einem Temperaturgradienten von 150 °C auf 120 °C bei 10⁻⁴ mbar ergab sich eine Ausbeute von 21 % (45 mg, 0,163 mmol) eines gelben Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 276,6$ (berechnet für C₁₅H₁₂N₆ = 276,3).

HRMS (ESI): Berechnet für C₁₅H₁₂N₆Na (MNa⁺) 299,1021, gefunden 299,1025.

¹H-NMR: δ (500 MHz, DMSO-*d*⁶) = 3.32 (s, 6H), 1.61 (s, 6H).

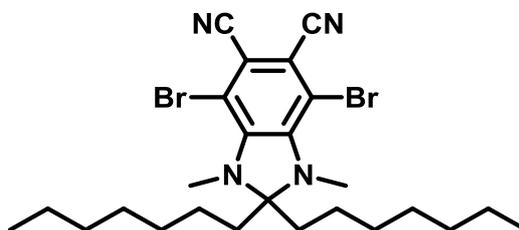
¹³C-NMR: δ (125 MHz, DMSO-*d*⁶) = 145.73, 113.97, 113.58, 106.85, 100.67, 90.61, 28.24, 22.46.

Elementaranalyse: Gefunden: 64,97 % C; 5,68 % H; 27,41 % N.

Berechnet: 65,21 % C; 4,38 % H; 30,42 % N.

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 250 °C

7.3.15 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz-[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (6b)



4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1*H*-benz-[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (1,30 g, 2,479 mmol) wurde in einer ausgeheizten Apparatur unter Schutzgasatmosphäre in 150 mL trockenem Aceton gelöst, Kaliumcarbonat (2,74 g, 10,91 mmol, 8 Äq) und Methyljodid (1,548 g, 19,83 mmol, 4,4 Äq) hinzugefügt und in der Siedehitze über Nacht gerührt. Gegebenenfalls wurden weitere 2-4 Äq Methyljodid hinzugegeben, um die Reaktion zu vollenden. Bei weiterer Zugabe wurde die Mischung für weitere 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in Dichlormethan geschüttelt und dreimal mit Wasser und einmal mit Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Hexan/THF 1:6) und mit wenig Methanol gewaschen. Es ergab sich eine Ausbeute von 75 % (1,023 g, 1,852 mmol) eines kanariengelben Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 552,0$ (berechnet für $C_{25}H_{36}N_4Br_2 = 552,4$).

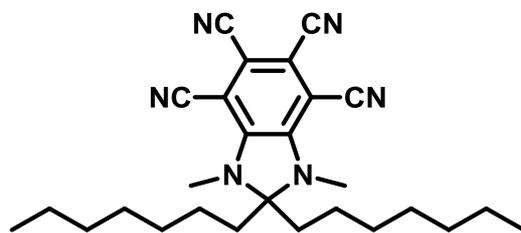
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{25}H_{36}N_4Br_2Na$ (MNa^+) 551,1385, gefunden 551,1395.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 3.19 (s, 6H), 1.70 – 1.60 (m, 4H), 1.26 (s, 20H), 0.92 – 0.83 (m, 6H).

^{13}C -NMR: δ (175 MHz, $THF-d^8$) = 143.54, 116.36, 111.94, 94.03, 92.37, 36.12, 32.87, 30.68, 30.26, 30.16, 23.56, 23.31 14.44.

Schmelzpunkt: 146 °C

7.3.16 2,2-Diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (9b)



2,2-Diheptyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (450 mg, 1,08 mmol) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Rückflusskühler in 50 mL trockenem Aceton unter Inertgas-Atmosphäre gelöst, wasserfreies Kaliumcarbonat (950 mg, 6,48 mmol, 6 Äq und Methyljodid hinzugefügt und die Mischung unter Inertgas-Atmosphäre über Nacht in der Siedehitze gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Mischung auf DCM geschüttet und die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden daraufhin mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung wurde das Produkt als gelber Feststoff in 82 %iger Ausbeute erhalten (395 mg, 0,889 mmol).

FD-MS: $m/z = 444,6$ (berechnet für $C_{27}H_{36}N_6 = 444,30$).

HRMS (DART): Berechnet für $C_{27}H_{40}N_7$ (MNH_4^+): 462,3340, gefunden: 462,3343.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 3.25 (s, 6H), 1.85 – 1.71 (m, 4H), 1.27 (s, 18H), 1.08 (s, 4H), 0.96 – 0.80 (m, 6H).

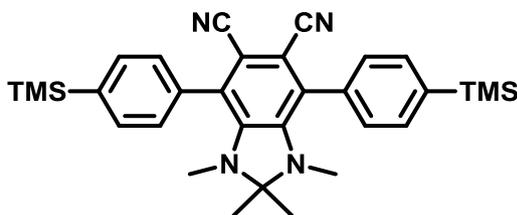
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 147.59, 115.04, 114.52, 109.42, 95.87, 83.48, 36.26, 32.23, 29.63, 29.61, 29.44, 23.11, 22.72, 14.35.

Elementaranalyse: Gefunden: 72,94 % C; 8,13 % H; 18,76 % N.

Berechnet: 72,94 % C; 8,16 % H; 18,90 % N.

Schmelzpunkt: 186,96 °C

7.3.17 1,2,2,3-Tetramethyl-4,7-bis(4-(trimethylsilyl)phenyl)-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (32a)



4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (100 mg, 0,26 mmol) und 4-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure (180,5 mg, 0,547 mmol, 2,1 Äq) wurde in trockenem DMAc unter Schutzgasatmosphäre gelöst, Kaliumcarbonat (221 mg, 1,041 mmol, 4 Äq) hinzugefügt und mit Argon entgast. Anschließend wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (15 mg, 13 mmol, 0,05 Äq) hinzugegeben und die Suspension 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Suspension in 300 mL DCM geschüttelt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Verbleibendes DMAc wurde unter vermindertem Druck (0,1-1 mbar) bei 80 °C abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit einem 3:1 DCM/Hexan-Gemisch säulenchromatographisch gereinigt und der gelbliche, in Lösung blau-fluoreszierende Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Es ergab sich eine Ausbeute von 78 % (107 mg, 0,205 mmol) eines gelben Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 522,4$ (berechnet für $C_{31}H_{38}N_4Si_2 = 522,8$).

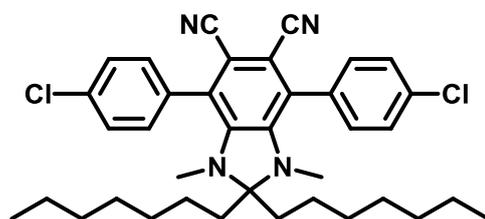
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{31}H_{38}N_4Si_2Na$ (MNa^+) 523,2689, gefunden 523,2551.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.23 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 2.12 (s, 6H), 1.24 (s, 6H), 0.20 (s, 18H).

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 142.49, 142.16, 137.21, 134.40, 131.26, 120.24, 118.74, 108.96, 88.77, 31.97, 23.95, 0.00.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei ca. 220 °C.

7.3.18 4,7-Bis(4-chlorophenyl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (34b)



750 mg

4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-1,3-di-methyl-2,3-dihydro-1H-

benz[d]imidazol-5,6-di-carbonitril (1,358 mmol) und 4-(Chlorphenyl)-boronsäure (807 mg, 5,159 mmol, 3,8 Äq) wurden in 40 mL trockenem Toluol in einem ausgeheizten Schlenkkolben gelöst und die Lösung 30 Minuten mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 4,61 g (21,72 mmol, 16 Äq) Kaliumphosphat, 112 mg (0,272 mmol, 0,2 Äq) SPhos und 62,2 mg (68 mmol, 0,05 Äq) Tris(dibenzyl-idenaceton)dipalladium(0) wurde die Suspension 48 Stunden lang bei 100 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 300 mL DCM verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (1:10 Ethylacetat/Hexan) und einer Recycling-GPC aufgereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 26 % (220 mg, 0,357 mmol) eines gelben Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 617,1$ (berechnet für $C_{23}H_{10}N_6 = 615,7$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{37}H_{45}N_4Cl_2$ (MH^+): 615,3021, gefunden 615,3031.

1H -NMR: δ (300 MHz, THF- d^8) = 7.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 2.29 (s, 6H), 1.70 – 1.57 (m, 4H), 1.28 (s, 22H), 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H).

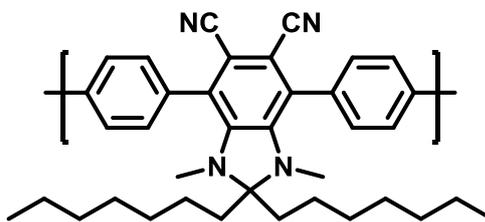
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, THF- d^8) = 142.80, 135.67, 135.36, 133.53, 129.23, 117.04, 116.11, 108.60, 92.47, 36.36, 33.02, 30.89, 30.40, 30.34, 23.69, 14.61.

Elementaranalyse: Gefunden: 71,81 % C; 7,19 % H; 8,93 % N.

Berechnet: 72,18 % C; 7,20 % H; 9,10 % N.

Schmelzpunkt: 159 °C

7.3.19 Poly[4,7-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril] (P3)



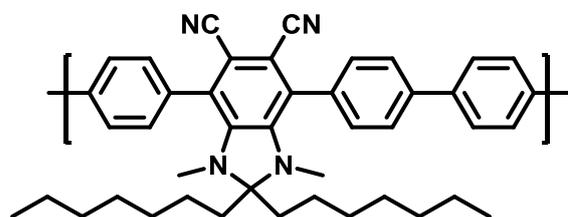
Unter der Schutzgasatmosphäre einer Glovebox wurden Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (228 mg, 0,812 mmol, 2,5 Äq), 2,2'-Bipyridin (129 mg, 0,812 mmol, 2,5 Äq) und 4,7-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (200 mg, 0,325 mmol) in 16 mL THF unter Lichtausschluss gelöst und 143 mg (0,162 mL, 0,812 mmol, 2,5 Äq) Cyclooctadien hinzugefügt. Die Mischung wurde daraufhin bei 90 °C für 3,5 Stunden in der Mikrowelle (300 W) polymerisiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die schwarze Suspension in ein 5:1-Gemisch aus Methanol und Salzsäure getropft. Der dabei gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde in eine Soxhlet-Hülse überführt und mit Aceton, Ethylacetat und Chloroform extrahiert. Aus der Chloroform-Fraktion ergab sich eine Ausbeute von 90 % (160 mg) eines gelb-grünen Feststoffs.

GPC: In DMF bei 333 K gegen PS-Standard: M_n : 3,84 kg/mol, M_w : 6,84 kg/mol, PDI: 1,73.

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.84 (s, 4H), 7.52 (s, 4H), 2.32 (s, 6H), 1.15-1.80 (m, 24 H), 0.93 (m, 6H).

DSC: Kein Phasenübergang bis 250 °C.

7.3.20 Poly(4-([1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril) (P4)

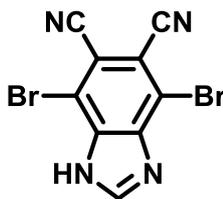


In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden 121 mg (0,197 mmol) 4,7-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril und 32,7 mg (0,197 mmol) 1,4-Benzoldiboronsäure in 30 mL Toluol unter Inertgas-Atmosphäre gelöst und die Lösung 30 Minuten mit Stickstoff entgast. Nach der Zugabe von wasserfreiem Kaliumphosphat (209 mg, 0,985 mmol, 5 Äq), SPhos (16 mg, 0,039 mmol, 0,2 Äq) und 9 mg (0,01 mmol, 0,05 Äq) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) wurde die Suspension bei 80 °C gerührt. Nach 48 Stunden wurden eine Spatelspitze des Katalysators und eine Spatelspitze Phenylboronsäure hinzugefügt und die Lösung für zwei Stunden bei derselben Temperatur gerührt, ehe ein Tropfen Brombenzol hinzugegeben wurde, die Lösung für weitere zwei Stunden gerührt wurde und die Mischung im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Rohprodukt wurde in Methanol gefällt, Verunreinigungen über eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton und Ethylacetat entfernt und das Produkt aus der Chloroform-Fraktion gewonnen. Nach Entfernung des Chloroforms ergab sich das Produkt in einer Ausbeute von 25 % (30,3 mg).

GPC: In DMF bei 333 K gegen PS-Standard: M_n : 4,8 kg/mol, M_w : 5,7 kg/mol, PDI: 1,19.

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.99 – 7.76 (m, 8H), 7.60 – 7.43 (m, 4H), 2.39 – 2.22 (m, 6H), 1.36 – 1.22 (m, 24H), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H).

DSC: Kein Phasenübergang bis 250 °C.

7.3.21 4,7-Dibrom-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (13)

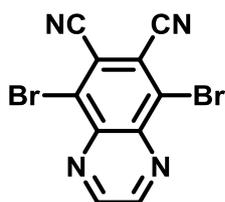
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (500 mg, 1,583 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (244,5 mg, 1,266 mmol, 0,2 Äq) in 42 mL eines 20:1 THF/Methanol-Gemisches gelöst. Nach Zugabe von 0,7 mL (4 Äq, 672 mg, 6,330 mmol) Trimethylorthoformiat wurde die Mischung 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit 300 mL DCM verdünnt und zweimal mit Natriumhydrogenkarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde daraufhin mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (4:1 Ethylacetat/Hexan) gereinigt und anschließend sublimiert (10^{-4} mbar, 150 °C). Es ergab sich eine Ausbeute von 78 % (400 mg, 1,235 mmol) eines weißen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 326,1$ (berechnet für $C_9H_2Br_2N_4 = 326,0$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_9H_2Br_2N_4Na$ (MNa^+): 346,8544, gefunden: 346,8543.

1H -NMR: δ (300 MHz, DMSO- d_6) = 8.85 (s, 1H).

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, DMSO- d_6) = 148.98, 115.33, 111.11.

7.3.22 5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (37)

4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (400 mg, 1,266 mmol) und 0,44 mL 40 gew %iges Glyoxal (220 mg, 3,798 mmol, 3 Äq) wurden in Ethanol 2 Tage in der Siedhitze gerührt. Das rote, kristalline Produkt ist dabei aus der Reaktionslösung ausgefallen. Nach Abfiltration und Waschen mit Ethanol war keine weitere Reinigung des Produktes mehr nötig. Es ergab sich eine Ausbeute von 80 % der Theorie (342,3 mg, 1,013 mmol).

FD-MS: $m/z = 337,1$ (berechnet für $C_{10}H_2N_4Br_2 = 337,9$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{10}H_2N_4Br_2Na$ (MNa^+): 358,8544, gefunden: 358,8541.

1H -NMR: δ (300 MHz, THF- d^8) = 9.20 (s, 2H).

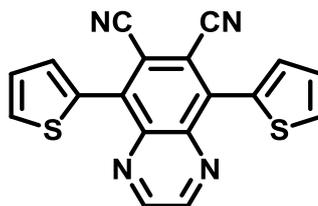
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, THF- d^8) = 150.78, 143.45, 134.04, 133.11, 119.78, 115.00.

Elementaranalyse: Gefunden: 35,79 % C; 0,76 % H; 16,33 % N.

Berechnet: 35,54 % C; 0,60 % H; 16,58 % N.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 270 °C.

7.3.23 5,8-Di(thiophen-2-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (42)



5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (150 mg, 0,444 mmol) und Tri-*n*-butyl(thiophen-2-yl)stannan (0,3 mL, 348 mg, 0,932 mmol, 2,1 Äq) wurden in 10 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung mithilfe von Argon 20 Minuten lang entgast. Anschließend wurden 29 mg (0,031 mmol, 0,07 Äq) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) und 44 mg (0,124 mmol, 0,28 Äq) Tri(*o*-anisyl)phosphine im Argon-Gegenstrom hinzugefügt und die Lösung 48 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in Wasser geschüttet und die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das in *o*-Dichlorbenzol gelöste Produkt wurde daraufhin aus 200 mL Hexan ausgefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließend durch Sublimation gereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 101,3 mg (0,294 mmol, 66 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 345,4$ (berechnet für $C_{18}H_8N_4S_2 = 345,4$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{18}H_9N_4S_2$ (MH^+): 345,0269, gefunden: 345,0256.

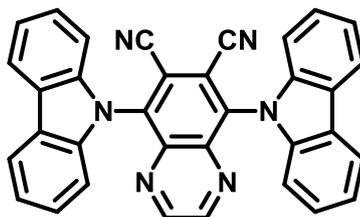
1H -NMR: δ (300 MHz, THF- d^8) = 9.10 (s, 2H), 7.86 (dd, $J = 8.0, 4.9$ Hz, 4H), 7.27 (dd, $J = 5.0, 3.8$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, THF- d^8) = 148.39, 142.93, 141.14, 133.88, 132.80, 132.63, 127.60, 116.74, 115.31..

Elementaranalyse: Gefunden: 62,47 % C; 2,80 % H; 15,53 % N; 18,18 % S.

Berechnet: 62,77 % C; 2,34 % H; 16,27 % N; 18,62 % S.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 290 °C.

7.3.24 5,8-Di(9*H*-carbazol-9-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (43)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 380 mg (1,124 mmol) 5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril, 1,308 g (7,871 mmol, 7 Äq) 9*H*-Carbazol, 1,671 g (7,871 mmol, 7 Äq) Kaliumcarbonat und 24 mg (0,091 mmol, 0,08 Äq) [18]Krone-6 in trockenem *o*-DCB unter Inertgas-Atmosphäre gelöst und für 35 Minuten bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Mischung in DCM geschüttet, die vereinten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das DCM am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer PE/DCM-Mischung (v:v 2.1 bis 1.2) wurde das Produkt in 16 %iger Ausbeute erhalten (91 mg., 0,178 mmol).

FD-MS: $m/z = 510,0$ (berechnet für $C_{34}H_{18}N_6 = 510,16$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{34}H_{19}N_6$ (MH^+): 511,1671, gefunden: 511,1661.

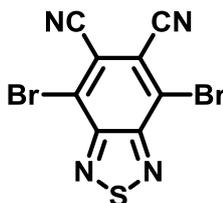
1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 8.76 (s, 2H), 8.17 (dd, $J = 6.7, 1.9$ Hz, 4H), 7.37 (pd, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 10H), 7.01 (dd, $J = 6.9, 1.5$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR: δ (76 MHz, CD_2Cl_2) = 149.05, 142.75, 142.25, 141.31, 126.52, 124.28, 121.75, 120.87, 116.19, 112.59, 110.06.

Elementaranalyse: Gefunden: 77,20 % C; 3,10 % H; 15,21 % N.

Berechnet: 79,99 % C; 3,55 % H; 16,46 % N.

Schmelzpunkt: 296 °C (Zersetzung).

7.3.25 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (38)

4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (1,00 g, 3,165 mmol) wurde in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 15 mL frisch destilliertem Thionylchlorid suspendiert und die Mischung bei 52 °C 32 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde das Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Feststoff mit THF aufgenommen, auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch (3:1 DCM/Hexan) aufgereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 81 % (882 mg, 2,563 mmol) eines orangefarbenen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 343,5$ (berechnet für $C_8N_4Br_2S = 343,8$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_8N_4Br_2SNa$ (MNa^+): 364,8108, gefunden: 364,8104.

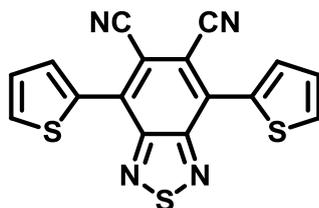
1H -NMR: - (keine Protonen vorhanden)

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 154.06, 123.50, 118.30, 114.88.

Elementaranalyse: Gefunden: 28,28 % C; 16,36 % N; 9,28 % S.

Berechnet: 27,93 % C; 16,29 % N; 9,32 % S.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 200 °C.

7.3.26 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (44)

300 mg 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (0,872 mmol) und 0,55 mL Tributyl(thiophen-2-yl)stannan (651 mg, 1,744 mmol, 2 Äq) wurden in 15 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung mithilfe von Argon 20 Minuten lang entgast. Anschließend wurde Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (202 mg, 0,174 mmol) im Argon-Gegenstrom hinzugefügt und die Lösung 48 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in Wasser geschüttelt und die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde daraufhin mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das in *o*-Dichlorbenzol gelöste Produkt wurde daraufhin säulenchromatographisch mit einer 1:2 Hexan/DCM-Mischung gereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 45 % eines orangefarbenen Feststoffes (136 mg, 0,389 mmol).

FD-MS: $m/z = 349,5$ (berechnet für $C_{16}H_6N_4S_3 = 350,0$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{16}H_6N_4S_3Na$ (MNa^+): 372,9652, gefunden: 372,9664.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 8.16 (dd, $J = 3.8, 1.1$ Hz, 2H), 7.83 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 2H), 7.34 (dd, $J = 5.1, 3.9$ Hz, 2H).

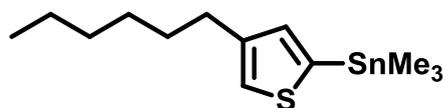
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 153.75, 133.62, 133.56, 132.82, 132.55, 128.13, 116.72, 111.32.

Elementaranalyse: Gefunden: 54,85 % C; 1,90 % H; 15,15 % N; 26,99 % S.

Berechnet: 54,84 % C; 1,73 % H; 15,99 % N; 27,45 % S.

Schmelzpunkt: 249 °C.

7.3.27 Trimethyl(4-hexylthiophen-2-yl)stannan



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde 3-Hexylthiophen (3 g, 17,83 mmol) in 15 mL trockenem THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Aceton/Trockeneis-Bad abgekühlt. Anschließend wurden 9,5 mL einer Lösung aus LDA in THF hinzuge tropft (2 mol/L, 19,02 mmol) und die Lösung eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Stunde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Mischung wurde wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung aus Trimethylzinnchlorid in THF (17,3 mL,) hinzugefügt. Das Aceton/Trockeneis-Bad wurde daraufhin entfernt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Lösung mit 300 mL DCM verdünnt wurde, wurde sie zweimal mit Natriumhydrogenkarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet. Es ergab sich eine Ausbeute von 89 % eines gelben Öls (5,25 g, 15,87 mmol).

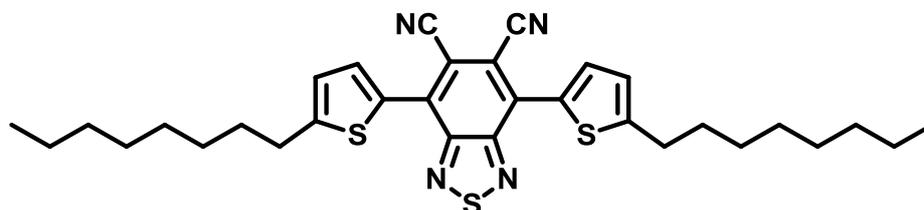
Literatur: Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2004**, 37, 6299–6305.

FD-MS: $m/z = 331,0$ (berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{SSn} = 331,1$).

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.20 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 2.71 – 2.59 (m, 2H), 1.63 (p, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 1.36 (d, $J = 15.5\text{ Hz}$, 6H), 0.96 – 0.81 (m, 3H), 0.36 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ (100 MHz, CD_2Cl_2) = 145.31, 137.85, 137.31, 126.18, 32.37, 31.47, 30.56, 29.79, 23.29, 14.51, 8.03.

7.3.28 4,7-Bis(5-octylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (51)



4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (200 mg, 0,581 mmol) und Tributyl(5-oktylthiophen-2-yl)stannan (594 mg, 1,221 mmol, 2,1 Äq) wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr in 10 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung 15 Minuten lang mit Argon entgast. Nach der Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (134 mg, 0.116 mmol, 0,2 Äq) im Argon-Gegenstrom wurde die Lösung bei 130 °C 48 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und 150 mL Wasser hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde daraufhin zwei Mal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer 2:1 Mischung aus Hexan und DCM gereinigt, wobei sich eine Ausbeute von 130 mg (0.226 mmol, 39 %) eines roten Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 574,2$ (berechnet für $C_{32}H_{38}N_4S_3 = 574,2$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{32}H_{38}N_4S_3Na$ (MNa^+): 597,2156, gefunden: 597,2167.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.95 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 2.87 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 1.70 (p, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.40 – 1.17 (m, 20H), 0.86 – 0.75 (m, 6H).

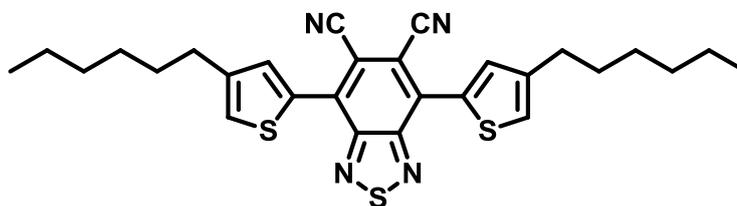
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 154.54, 153.71, 133.16, 133.05, 131.02, 125.55, 117.13, 110.30, 32.24, 31.95, 30.69, 29.67, 29.59, 23.05, 14.25.

Elementaranalyse: Gefunden: 65,82 % C; 7,79 % H; 9,45 % N; 16,79 % S.

Berechnet: 66,86 % C; 6,66 % H; 9,75 % N; 16,73 % S.

Schmelzpunkt: 81 °C.

7.3.29 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (52)



4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (500 g, 1,454 mmol) und Trimethyl(4-hexylthiophen-2-yl)stannan (1,06 g, 3,198 mmol, 2,2 Äq) wurden in 10 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung mithilfe von Argon 20 Minuten lang entgast. Anschließend wurden 67 mg (0,073 mmol, 0,05 Äq) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) und 102 mg (0,814 mmol, 0,2 Äq) Tri(*o*-tolyl)phosphin im Argon-Gegenstrom hinzugefügt und die Lösung 48 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in Wasser geschüttelt und die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung ergab sich eine Ausbeute von 73 % (550 mg, 1,06 mmol) eines rot-orangefarbenen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 518,6$ (berechnet für $C_{28}H_{30}N_4S_3 = 518,8$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{28}H_{30}N_4S_3Na$ (MNa^+): 541,1530, gefunden: 541,1522.

1H -NMR: δ (400 MHz, CD_2Cl_2) = 7.91 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 2.68 – 2.62 (m, 4H), 1.62 (p, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.38 – 1.19 (m, 12H), 0.87 – 0.76 (m, 6H).

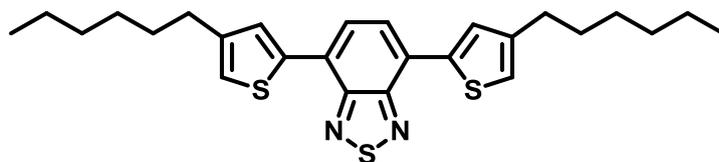
^{13}C -NMR: δ (100 MHz, CD_2Cl_2) = 154.74, 153.90, 133.35, 133.25, 131.21, 125.74, 117.32, 110.49, 32.43, 32.14, 30.88, 29.87, 29.78, 23.24, 14.45.

Elementaranalyse: Gefunden: 64,69 % C; 5,42 % H; 10,68 % N; 18,79 % S.

Berechnet: 64,83 % C; 5,83 % H; 10,80 % N; 18,54 % S.

Schmelzpunkt: 98 °C.

7.3.30 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (55)



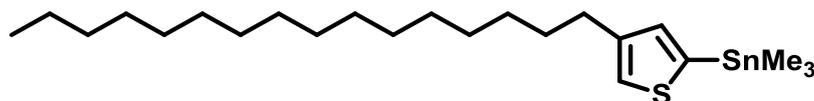
4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (1 g, 3,041 mmol) und Trimethyl(4-hexylthiophen-2-yl)stannan (2,82 g, 8,505 mmol, 2,5 Äq) wurden in 15 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung mithilfe von Argon 20 Minuten lang entgast. Nach der Zugabe von 247 mg (0,238 mmol, 0,07 Äq) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) und 290 mg (0,953 mmol, 0,28 Äq) Tri(*o*-tolyl)phosphin im Argon-Gegenstrom wurde die Lösung 12 Stunden bei 120 °C gerührt. Als die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Lösung auf 150 mL Wasser geschüttet und die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (2:1 Hexan/DCM), wobei sich eine Ausbeute von 60 % (955 mg, 2,038 mmol) eines roten Feststoffes ergab. Die analytischen Daten waren in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Literatur: Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2004**, 37, 6299–6305.

FD-MS: $m/z = 470,1$ (berechnet für $C_{26}H_{32}N_2S_3 = 468,74$).

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.99 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.07 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 2.74 – 2.64 (m, 4H), 1.70 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.46 – 1.27 (m, 12H), 0.96 – 0.86 (m, 6H).

Schmelzpunkt: 63 °C.

7.3.31 Tributyl(4-hexadecylthiophen-2-yl)stannan

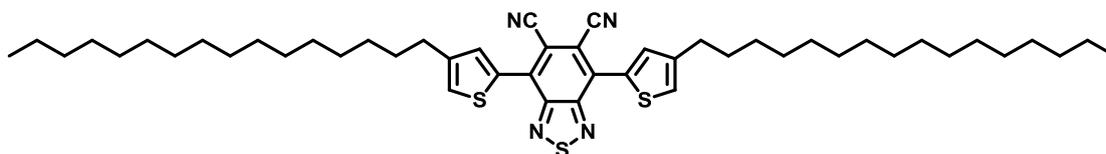
6 g (18,86 mmol) 3-Hexadecylthiophen wurde in einem ausgeheizten Schlenk-
kolben unter Schutzgasatmosphäre in 200 mL trockenem THF gelöst, 4,3 mL (3,29 g,
28,29 mmol, 1,5 Äq) TMEDA hinzugefügt und die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach
der tropfenweisen Zugabe von *n*-Butyllithium (17,7 mL, 1,6 M Lösung, 28,29 mmol,
1,5 Äq) über einen Zeitraum von 20 Minuten wurde die Lösung 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$
gerührt und danach weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur, ehe wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$
abgekühlt wurde und Trimethylzinnchlorid (47,2 mL, 1M Lsg. in THF, 47,15 mmol,
2,5 Äq) hinzugegeben wurde. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur ge-
rührt und nach beendeter Reaktion zweimal mit je 100 mL Natriumhydrogenkarbonat-
Lösung gewaschen. Nach Trocknung und Filtration der organischen Phase wurde das
Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde ohne Reinigung
weiter verwendet. Es ergab sich eine Ausbeute von 93 % (8,54 g, 18,08 mmol) eines
gelben Öls. Die analytischen Daten waren in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Literatur: Speros, J.C., Paulsen, B.D., Slowinski, B.S., Frisbie, C.D., Hill-
myer, M.A.; *ACS Macro Lett.* **2012**, 8, 986.

FD-MS: $m/z = 472,0$ (berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{SSn} = 472,2$).

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.09 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 2.54 (t, $J = 7.5$
Hz, 2H), 1.61 – 1.40 (m, 2H), 1.35 – 1.09 (m, 26H), 1.06 – 0.92 (m,
3H), 0.30 (s, 9H).

7.3.32 4,7-Bis(4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (53)



4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (2 g, 5,814 mmol) und Trimethyl(4-hexadecylthiophen-2-yl)stannan (4,81 g, 14,54 mmol, 2,5 Äq) wurden in 15 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung mithilfe von Argon 20 Minuten lang entgast. Anschließend wurden 373 mg (0,407 mmol, 0,07 Äq) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und 574 mg (1,628 mmol, 0,28 Äq) Tri(*o*-anisyl)phosphine im Argon-Gegenstrom hinzugefügt und die Lösung 48 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in Wasser geschüttet und die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, am Rotationsverdampfer der Großteil des Lösungsmittels bis auf Dichlorbenzol entfernt und das Rohprodukt aus 200 mL Methanol gefällt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ergab sich eine Ausbeute von 32 % (1,49 g, 1,866 mmol) eines rot-orangefarbenen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 798.4$ (berechnet für $C_{48}H_{10}N_4S_3 = 798.5$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{48}H_{70}N_4S_3Na$ (MNa^+): 821,4660, gefunden: 821,4656.

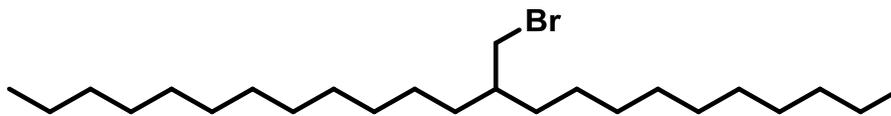
1H -NMR: δ (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$) = 7.92 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 1.2$ Hz, 4H), 2.66 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.63 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.43 – 1.15 (m, 52H), 0.82 – 0.77 (m, 6H).

^{13}C -NMR: δ (126 MHz, $C_2D_2Cl_4$) = 153.66, 144.62, 134.11, 133.43, 133.12, 127.52, 116.47, 110.93, 32.06, 30.59, 30.57, 29.82, 29.73, 29.59, 29.46, 29.44, 22.77, 14.13.

Elementaranalyse: Gefunden: 72,06 % C; 8,89 % H; 6,92 % N; 12,40 % S.

Berechnet: 72,13 % C; 8,83 % H; 7,01 % N; 12,03 % S.

Schmelzpunkt: 112 °C.

7.3.33 11-(Brommethyl)trikosan (64)

100 mL 2-Decyl-tetradecanol (84,2 g, 0,237 mol) und 98,4 g (0,375 mol, 1,58 Äq) Triphenylphosphin wurden in 160 mL DCM gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 65 g (0,366 mol, 1,54 Äq) NBS portionsweise hinzugegeben und Mischung daraufhin zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DCM wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Hexan aufgenommen und über eine Filtrationssäule mit Hexan gereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 85 % einer farblosen Flüssigkeit. Die analytischen Daten waren in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

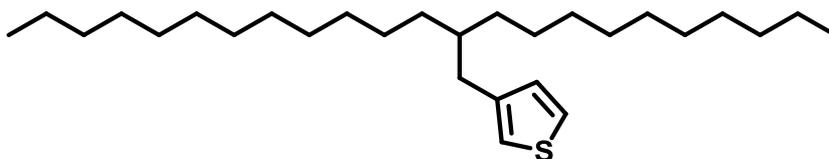
Literatur: W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8074.

FD-MS: $m/z = 417,8$ (berechnet für $C_{24}H_{49}Br = 417,6$).

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 0,89 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1,1-1,5 (m, 40H), 1,61 (m, 1H), 3,46 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H).

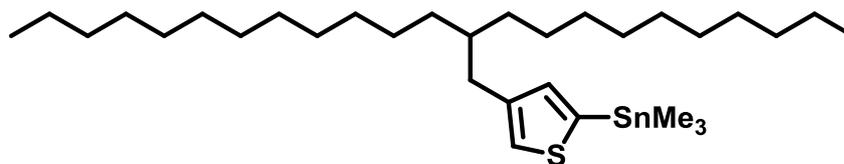
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 40.45, 40.13, 33.16, 32.57, 30.42, 30.33, 30.31, 30.28, 30.23, 30.00, 27.15, 23.33, 14.52.

7.3.34 3-(2-Decyltetradecyl)thiophen (65)



1,8 g (74,37 mmol, 2,5 Äq) Magnesiumspäne wurden in einer ausgeheizten Apparatur mit Septum und Rückflusskühler unter Schutzgasatmosphäre mit 60 mL THF überschichtet, eine katalytische Menge Iod hinzugegeben und eine Lösung von 15 mL 11-(Brommethyl)trikosan (14,8 g, 35,5 mmol, 1,19 Äq) in 40 mL THF langsam über den Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur hinzugegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend in der Siedehitze über Nacht gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Grignard-Lösung in eine zweite ausgeheizte Apparatur tropfenweise bei Raumtemperatur überführt, in der sich ein Komplex aus 323 mg (0,595 mmol, 0,02 Äq) [1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan]nickel(II)chlorid und 5 g (29,75 mmol, 1 Äq) 3-Bromthiophen durch 20 minütiges Rühren in entgastem trockenem THF unter Schutzgas gebildet hatte. Anschließend wurde das Gemisch über Nacht in der Siedehitze unter Schutzgas gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Überschuss der Grignard-Verbindung mit 1 N Salzsäure gelöscht und das Rohprodukt mittels zweimaligem Ausschütteln mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluenten gereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 4,19 g (9,95 mmol, 33 %) einer farblosen Flüssigkeit.

- Literatur:** C. An, M. Li, T. Marszalek, D. Li, R. Berger, W. Pisula, M. Baumgarten; *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5923.
- FD-MS:** $m/z = 420,1$ (berechnet für $C_{28}H_{52}S = 420,8$).
- $^1\text{H-NMR}$:** δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.14 (dd, $J = 4.8, 3.0$ Hz, 1H), 6.86 – 6.79 (m, 2H), 2.47 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.60 – 1.46 (m, 1H), 1.19 (s, 40H), 0.80 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 142.66, 129.41, 125.27, 121.19, 39.56, 35.23, 33.91, 32.55, 30.61, 30.27, 29.99, 27.17, 23.32, 14.50

7.3.35 (4-(2-Decyltetradecyl)thiophen-2-yl)trimethylstannan (66)

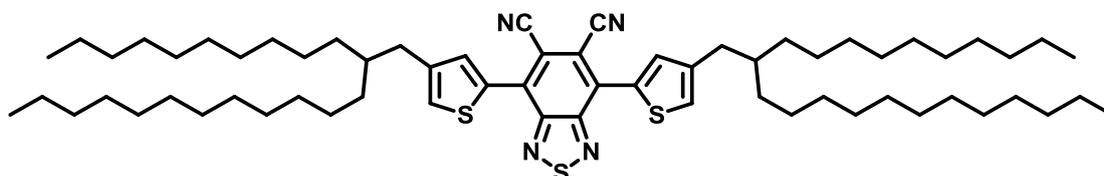
3-(2-Decyltetradecyl)thiophen (4,19 g, 9,648 mmol) und 1,6 mL N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA, 1,6 mL, 10,61 mmol, 1,1 Äq) wurden in 30 mL trockenem THF in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre gelöst, auf -15 °C abgekühlt und eine Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (6,63 mL, 10,61 mmol, 1,1 Äq) langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzuge tropft. Die Lösung wurde weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und wieder auf -15 °C abgekühlt, worauf eine 1 M Lösung aus Trimethylzinnchlorid in Hexan tropfenweise hinzugegeben wurde (10,6 mL, 10,61 mmol). Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde die Lösung weiter zwei Stunden gerührt und auf 200 mL Wasser geschüttet. Die Mischung wurde dreimal mit 100 mL DCM extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung für folgende Synthesen verwendet. Nach Trocknung am Hochvakuum ergab sich eine Ausbeute von 90 % (5,09 g 8,72 mmol) eines gelben Öls. Die analytischen Daten waren in guter Übereinstimmung mit den publizierten Daten.

Literatur: C. An, M. Li, T. Marszalek, D. Li, R. Berger, W. Pisula, M. Baumgarten; *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5923.

FD-MS: $m/z = 582,3$ (berechnet für $C_{31}H_{60}SSn = 583,6$).

¹H-NMR: δ (250 MHz, CD_2Cl_2) = 7.18 – 7.15 (m, 1H), 7.01 – 6.97 (m, 1H), 2.66 – 2.51 (m, 2H), 1.73 – 1.48 (m, 1H), 1.35 – 1.18 (m, 40H), 1.00 – 0.77 (m, 6H), 0.35 (s, 9H).

7.3.36 4,7-Bis(4-(2-decyltetradecyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiazol-5,6-dicarbonitril



4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thia-diazol-5,6-dicarbonitril (1,25 g, 3,634 mmol) und 5,09 g (8,721 mmol, 2,4 Äq) (4-(2-Decyltetradecyl)thiophen-2-yl)trimethylstannan wurden in 15 mL *o*-Dichlorbenzol unter Schutzgasatmosphäre gelöst und 15 Minuten lang mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 100 mg (0,109 mmol, 0,03 Äq) Tris(dibenzyl-idenaceton)dipalladium(0) und 154 mg (0,136 mmol, 0,12 Äq) Tri(*o*-anisyl)phosphine wurde die Lösung 48 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung auf 100 mL Wasser geschüttet und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden getrocknet, filtriert, auf 15 mL am Rotationsverdampfer eingeengt und das Rohprodukt aus 200 mL Methanol gefällt. Nach Filtration wurde das Produkt durch säulenchromatographische Reinigung (1:1 DCM/Hexan) erhalten. Es ergab sich eine Ausbeute von 65 % (2,416 g, 2,360 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 1023,0$ (berechnet für $C_{64}H_{102}N_4S_3 = 1023,7$).

HRMS (DART): Berechnet für $C_{64}H_{106}N_5S_3$ (MNH_4^+): 1040,7605, gefunden: 1040,7615.

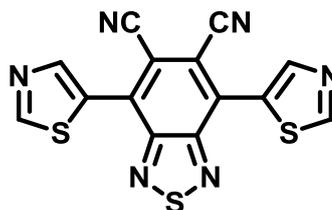
1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.98 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H), 2.69 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.78 – 1.65 (m, 2H), 1.41 – 1.19 (m, 80H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H).

^{13}C -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 153.92, 143.58, 134.89, 133.59, 133.18, 128.72, 117.05, 111.09, 39.62, 35.24, 33.82, 32.51, 30.58, 30.27, 29.95, 27.19, 23.28, 14.47.

Elementaranalyse: Gefunden: 75,04 % C; 10,62 % H; 5,37 % N; 8,25 % S.

Berechnet: 75,09 % C; 10,04 % H; 5,47 % N; 9,40 % S.

Schmelzpunkt: 63–66 °C.

7.3.37 4,7-Di(thiazol-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (46)

4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thia-diazol-5,6-dicarbo-nitril (400 mg, 1,163 mmol) und 1,087 g (2,907 mmol, 2,5 Äq) 5-(Tributylstannyl)thiazol wurden in 10 mL *o*-Dichlorbenzol im ausgeheizten Schlenkcolben unter Schutzgasatmosphäre gelöst, die Lösung mit Argon entgast. Anschließend wurden 74,5 mg (0,081 mmol, 0,07 Äq) Tris(dibenzyl-idenaceton)dipalladium(0) und 99 mg (0,326 mmol, 0,28 Äq) Tri(*o*-anisyl)phosphin im Argon-Gegenstrom hinzugefügt und die Lösung für 72 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung auf Wasser geschüttet, die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer auf 10 mL eingengt. Das Rohprodukt wurde aus 200 mL Hexan gefällt und säulenchromatographisch (DCM/Hexan 3:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus einer 1:10 Chloroform/Methanol-Mischung ergab sich eine Ausbeute von 36 mg (0,102 mmol, 9 %) eines gelb-grünen Feststoffs

FD-MS: $m/z = 353,2$ (berechnet für $C_{14}H_4N_6S_3 = 352,4$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{14}H_5N_6S_3$ (MH^+): 352,9738, gefunden: 352,9746.

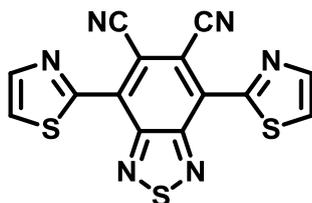
1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 9.20 (s, 2H), 8.92 (s, 2H)

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 158.44, 153.57, 148.09, 131.88, 129.08, 116.20, 112.36.

Elementaranalyse: Gefunden: 47,26 % C; 1,62 % H; 23,25 % N; 27,45 % S.

Berechnet: 47,72 % C; 1,14 % H; 23,85 % N; 27,29 % S.

Schmelzpunkt: 251 °C (Zers.).

7.3.38 4,7-Di(thiazol-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (45)

4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (1,5 g, 4,361 mmol) und 3,59 g (9,593 mmol, 2,2 Äq) 2-(Tributylstannyl)thiazol wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 15 mL *o*-Dichlorbenzol unter Schutz-gasatmosphäre gelöst und die Lösung mit Argon entgast. Anschließend wurden 252 mg (0,281 mmol, 0,05 Äq) Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 11 mg (0,044 mmol, 0,01 Äq) Triphenylphosphine im Argongegenstrom hinzugefügt und die Lösung für 72 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Mischung auf Wasser geschüttet, die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer auf 15 mL eingengt. Das Rohprodukt wurde aus 200 mL Hexan ausgefällt und durch Sublimation mit einem Temperaturgradienten von 200 °C zu 180 °C bei 10^{-4} mbar gereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 25 mg (71 μ mol; 1,6 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 352,1$ (berechnet für $C_{14}H_4N_6S_3 = 352,4$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{14}H_5N_6S_3$ (MH^+): 352,9738, gefunden: 352,9732.

1H -NMR: δ (500 MHz, bei 393 K $C_2D_2Cl_4$) = 8.25 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H).

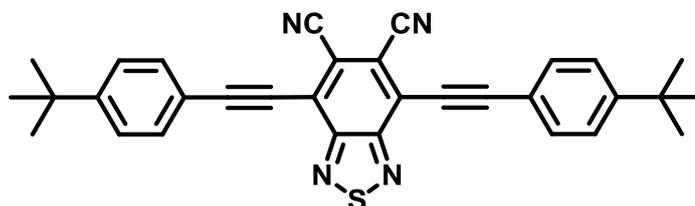
^{13}C -NMR: War auch bei Hochtemperatur-Messung (120 °C) nicht möglich

Elementaranalyse: Gefunden: 47,38 % C; 1,88 % H; 23,22 % N; 27,50 % S.

Berechnet: 47,72 % C; 1,14 % H; 23,85 % N; 27,29 % S.

Schmelzpunkt: 246 °C (Zers.).

7.3.39 4,7-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (47)



300 mg (0,872 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril, 0,47 mL (0,414 g, 2,616 mmol, 3 Äq) 1-(*tert*-Butyl)-4-ethynylbenzol und 23 mg Triphenylphosphin (0,087 mmol, 0,1 Äq) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben in einer Mischung aus 18 mL Triethylamin und 18 mL THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst und die Lösung 30 Minuten lang mit Argon entgast. Nach Zugabe von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (31 mg, 0,087 mmol, 0,1 Äq) und Kupfer(I)iodid (17 mg, 0,087 mmol, 0,1 Äq) im Argon-Gegenstrom wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 100 mL Wasser geschüttet. Die wässrige Phase wurde zweimal mit DCM extrahiert, die vereinten organischen Phasen getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ergab sich eine Ausbeute von 47 % (202 mg, 0,405 mmol) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 498,0$ (berechnet für $C_{32}H_{26}N_4S = 498,2$).

HRMS (ESI): Berechnet für $C_{32}H_{26}N_4SNa$ (MNa^+): 521,1776, gefunden: 521,1775.

1H -NMR: δ (600 MHz, CD_2Cl_2) = 7.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 1.36 (s, 18H).

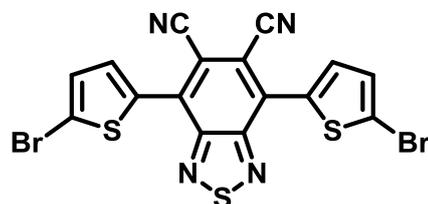
^{13}C -NMR: δ (151 MHz, CD_2Cl_2) = 155.20, 154.16, 132.75, 126.31, 124.06, 118.05, 116.05, 114.82, 108.04, 83.08, 35.42, 31.13.

Elementaranalyse: Gefunden: 77,12 % C; 5,13 % H; 10,96 % N; 6,68 % S.

Berechnet: 77,08 % C; 5,26 % H; 11,24 % N; 6,43 % S.

Schmelzpunkt: 251 °C.

7.3.40 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (57)



400 mg (1,142 mmol) 4,7-Di(thiophen-2-yl)-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril und 406 mg (1,283 mmol, 2 Äq) NBS wurden in 20 mL bei 0 °C unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DMF gelöst und bei Raumtemperatur zwei Tage lang gerührt, weiter 2 Äq NBS hinzugefügt und 5 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 150 mL Wasser geschüttet, die wässrige Phase dreimal mit 100 mL DCM extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bzw. durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Hexan/DCM 1:1) gereinigt, und es ergab sich eine Ausbeute von 89 % (518,9 mg, 1,021 mmol) eines roten kristallinen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 507,9$ (berechnet für $C_{16}H_4Br_2N_8S_3 = 508,2$).

HRMS (DART): Berechnet für $C_{16}H_8N_5Br_2S_3$ (MNH_4^+): 523,8309, gefunden: 523,8342.

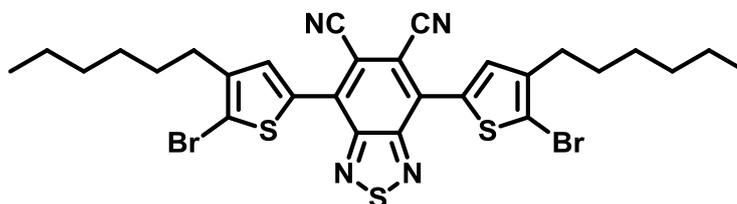
1H -NMR: δ (400 MHz, CD_2Cl_2) = 8.03 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR: δ (101 MHz, CD_2Cl_2) = 153.46, 135.35, 133.37, 132.44, 131.44, 121.37, 116.74, 111.08.

Elementaranalyse: Gefunden: 39,85 % C; 0,84 % H; 10,35 % N; 18,09 % S.

Berechnet: 37,81 % C; 0,79 % H; 11,02 % N; 18,92 % S.

Schmelzpunkt: 253 °C.

7.3.41 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (58)

350 mg (0,675 mmol) 4,7-Bis(4-hexyl-thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril und 300 mg (1,687 mmol, 2,5 Äq) NBS wurden in trockenem THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst und die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurden weitere 3 Äq NBS hinzugefügt und die Lösung für weitere 3 Tage gerührt. Anschließend wurde die Lösung in das dreifache Volumen Wasser geschüttelt, das Rohprodukt filtriert und mit DCM aufgenommen, um säulenchromatographisch (1:2 DCM/Hexan) gereinigt zu werden. Es ergab sich eine Ausbeute von 75 % (343 mg, 0,506 mmol) eines dunkelroten Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 677,6$ (berechnet für $C_{26}H_{28}N_4Br_2S_3 = 676,6$).

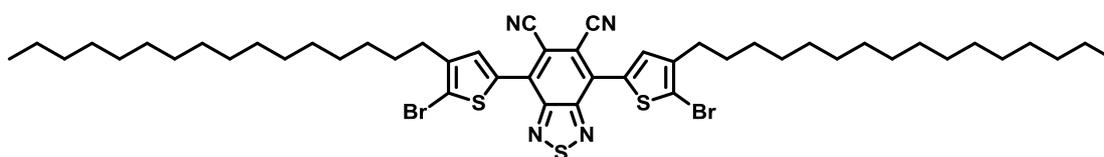
HRMS (DART): Berechnet für $C_{28}H_{32}N_5Br_2S_3$ (MNH_4^+): 692,0181, gefunden: 692,0181.

1H -NMR: δ (600 MHz, CD_2Cl_2) = 7.97 (s, 2H), 2.69 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 1.68 (p, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.44 – 1.31 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR: δ (151 MHz, CD_2Cl_2) = 153.16, 143.70, 133.52, 133.11, 132.04, 118.30, 116.67, 110.36, 31.94, 29.97, 29.78, 29.18, 22.95, 14.20.

Schmelzpunkt: 98 °C.

7.3.42 4,7-Bis(5-brom-4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (59)



4,7-Bis(4-hexadecylthiophen-2-yl)-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (400 mg, 0,400 mmol) und NBS (178,1 mg, 1,001 mmol, 2,5 Äq) wurden in 240 ml einer 5:1 Mischung aus Chloroform und Essigsäure gelöst und für 3 Tage bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurden weitere 4 Äq hinzugefügt und die Mischung weitere 4 Tage gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurden die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließend wurde die Essigsäure unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer 2:1 Mischung aus Hexan/DCM gereinigt. Das Produkt wurde in 93 %iger (355,1 mg, 0,371 mmol) Ausbeute als burgunderfarbener kristallin schimmernder Feststoff erhalten.

FD-MS: $m/z = 956,3$ (berechnet für $C_{48}H_{68}N_4Br_2S_3 = 956,3$).

HRMS (DART): Berechnet für $C_{48}H_{72}N_5Br_2S_3$ (MNH_4^+): 972,3311, gefunden: 972,3355.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.97 (s, 2H), 2.76 – 2.64 (m, 4H), 1.68 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.46 – 1.18 (m, 56H), 0.93 – 0.82 (m, 6H).

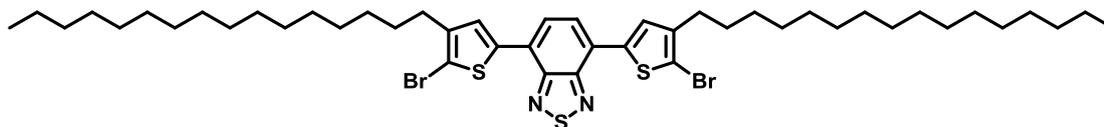
^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 153.46, 143.97, 133.80, 133.36, 132.38, 118.46, 116.89, 110.71, 32.50, 30.27, 30.23, 30.15, 30.03, 29.97, 29.94, 29.74, 23.27, 14.45.

Elementaranalyse: Gefunden: 62,46 % C; 8,00 % H; 5,38 % N; 9,38 % S.

Berechnet: 60,24 % C; 7,16 % H; 5,85 % N; 10,05 % S.

Schmelzpunkt: 106 °C.

7.3.43 4,7-Bis(5-brom-4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (70)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 2 g (2,67 mmol) 4,7-Bis(4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol und 950 mg (5,34 mmol, 2,5 Äq) NBS 150 mL eines Gemisches aus Essigsäure und Chloroform im Verhältnis 4:1 unter Inertgas-Atmosphäre bei 0 °C suspendiert und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf 200 mL Wasser geschüttet und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde daraufhin aus Methanol gefällt, filtriert und säulenchromatographisch mit einem 10:1 Gemisch aus Hexan/DCM gereinigt. Es ergab sich eine Ausbeute von 64 % (1,55 g, 1,713 mmol) eines roten Feststoffs. Die analytischen Daten waren in guter Übereinstimmung mit den publizierten Daten.

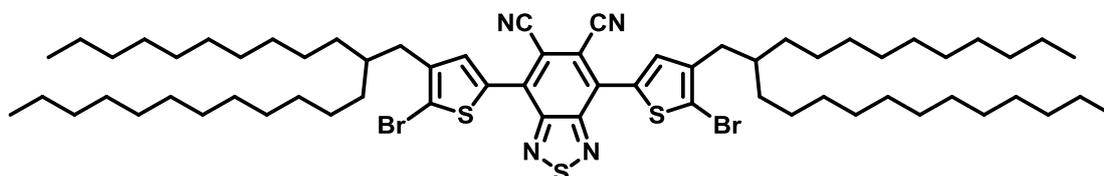
Literatur: A.K. Palai, A. Kumar, K. Shashidhara, S.P. Mishra, *J. Mater. Sci.* **2014**, 49, 2456–2464.

FD-MS: $m/z = 906,7$ (berechnet für $C_{46}H_{70}N_2Br_2S_3 = 907,1$).

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.80 (s, 4H), 2.64 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H), 1.73 – 1.61 (m, 4H), 1.43 – 1.15 (m, 52H), 0.91 – 0.83 (m, 6H).

^{13}C -NMR: δ (175 MHz, $C_2D_2Cl_4$) = 152.70, 143.45, 138.91, 128.51, 125.17, 125.89, 111.94, 32.07, 29.96, 29.82, 29.47, 22.78,.

7.3.44 4,7-Bis(5-brom-4-(2-decyltetradecyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol-5,6-dicarbonitril (67)



2,3 g (2,93 mmol) 4,7-Bis(4-(2-decyltetradecyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril und 1,15 g (6,444 mmol, 2,2 Äq) NBS wurden in 80 mL trockenem THF unter Schutzgas gelöst und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, worauf weitere 3 Äq NBS hinzugegeben wurden und die Lösung weitere 4 Tage gerührt wurde. Nachdem die Lösung auf 200 mL Wasser geschüttet wurde, wurde die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (1:1 DCM/Hexan) gereinigt und anschließend aus Isopropanol umkristallisiert, wobei sich eine Ausbeute von 2,52 g (2,133 mmol, 73 %) eines dunkelroten kristallin schimmernden Feststoffes ergab.

FD-MS: $m/z = 1183,0$ (berechnet für $C_{64}H_{100}N_4Br_2S_3 = 1181,5$).

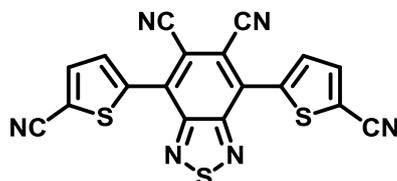
HRMS (DART): Berechnet für $C_{64}H_{104}N_5Br_2S_3$ (MNH_4^+): 1196,5815, gefunden: 1196,5843.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.95 (s, 2H), 2.63 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.86 – 1.68 (m, 2H), 1.44 – 1.15 (m, 80H), 0.87 (t, $J = 6.1$ Hz, 12H).

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 153.41, 143.15, 134.43, 133.18, 132.19, 119.13, 116.85, 110.64, 39.18, 34.70, 33.89, 32.52, 30.55, 30.30, 30.26, 29.96, 27.12, 23.29, 14.48.

Schmelzpunkt: 63 °C.

7.3.45 4,7-Bis(5-cyanothiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (60)



4,7-Bis(5-bromothiophen-2-yl)-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (0,15 g, 0,295 mmol), Zink(II)cyanid (0,139 g, 1,181 mmol; 4 Äq) und PMHS (0,2 mL) wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr in 10 mL trockenem DMAc unter Schutzgas suspendiert und mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 15,3 mg (0,015 mmol, 0,05 Äq) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) des Chloroform-Addukts und 1,1'-Bis(di-phenylphosphino)ferrocen (33 mg, 0,059 mmol, 0,2 Äq) wurde die Lösung über Nacht bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung in 200 mL THF geschüttet, filtriert, der Filterkuchen mit 100 mL THF erneut aufgeschlämmt und filtriert. Das Lösungsmittel der vereinten organischen Phasen wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (3:1 DCM/Hexan) ergab sich eine Ausbeute von 68 % (80 mg, 0,12 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 399,5$ (berechnet für $C_{18}H_4N_6S_3 = 400,5$).

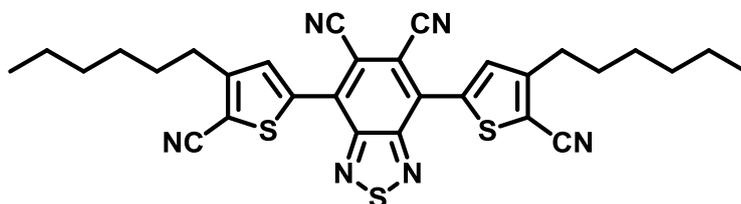
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{18}H_4N_6S_3Na$ (MNa^+): 422,9557, gefunden: 422,9555.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 8.26 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 152.79, 139.29, 137.45, 132.06, 131.42, 115.29, 115.24, 112.71, 112.42..

Schmelzpunkt: 275 °C (Zers.).

7.3.46 4,7-Bis(5-cyano-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (61)



4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (390 mg, 0,577 mmol), 139 mg Zink(II)cyanid (1,181 mmol, 4 Äq) und 0,2 mL PMHS wurden in trocken DMAc in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Inertgasatmosphäre suspendiert und mit Argon entgast. Nach der Zugabe von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (40 mg, 0,043 mmol, 0,075 Äq) und 96 mg (0,173 mmol, 0,3 Äq) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene wurde die Mischung über Nacht bei 100 °C gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde in eine 1:1 Mischung aus Wasser und Methanol geschüttet, wobei das Rohprodukt ausgefallen war. Nachdem dieses mit DCM aufgenommen und von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert wurde, gelang die Aufreinigung durch Säulenchromatographie (3:2 Petrolether/DCM). Es ergab sich nach Umkristallisation aus Hexan eine Ausbeute von 93 % (303 mg, 0,533 mmol) eines orangefarbenen Feststoffes.

FD-MS: $m/z = 567,9$ (berechnet für $C_{30}H_{28}N_6S_3 = 568,2$).

HRMS (DART): Berechnet für $C_{30}H_{32}N_7S_3$ (MNH_4^+): 586,1876, gefunden: 568,1879.

1H -NMR: δ (400 MHz, CD_2Cl_2) = 8.06 (s, 2H), 2.92 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.78 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.48 – 1.31 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

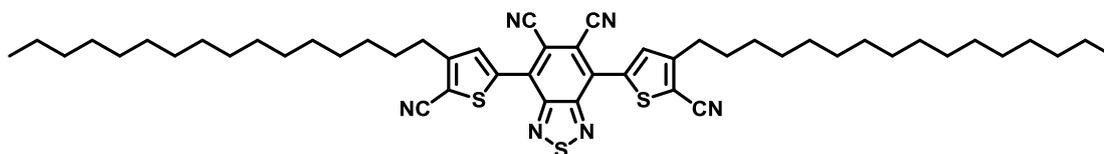
^{13}C -NMR: δ (100 MHz, CD_2Cl_2) = 154.97, 153.14, 138.17, 133.37, 132.40, 115.88, 113.52, 112.56, 112.08, 31.88, 30.47, 30.42, 29.16, 22.93, 14.19.

Elementaranalyse: Gefunden: 63,75 % C; 5,28 % H; 14,23 % N; 15,73 % S.

Berechnet: 63,35 % C; 4,96 % H; 14,78 % N; 16,91 % S.

Schmelzpunkt: 138 °C.

7.3.47 4,7-Bis(5-cyano-4-hexadecylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (62)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 297 mg (0.349 mmol) 4,7-Bis(5-brom-4-hexadecylthiophen-2-yl)-benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol-5,6-dicarbonitril, Zink(II)-cyanid (0,139 g, 1,181 mmol; 4 Äq) und PMHS (0,2 mL) wurden in 15 mL trockenem DMAc unter Schutzgas suspendiert. Nachdem die Suspension 30 Minuten lang mit Argon entgast wurde, wurden 24 mg (26,2 μ mol, 0,075 Äq) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-Chloroform-Addukts und 1,1'-Bis(di-phenylphosphino)-ferrocen (58 mg, 0,105 mmol, 0,3 Äq) im Inertgas-Gegenstrom hinzugegeben und die Lösung über Nacht bei 110°C gerührt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, in 150 mL THF geschüttet, filtriert, der Filterkuchen in 100 mL THF aufgeschlämmt und erneut filtriert. Anschließend wurden die vereinten organischen Phasen am Rotationsverdampfer auf 15 mL eingengt und das Rohprodukt aus 200 mL Methanol gefällt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (1:1 DCM/Hexan) ergab sich eine Ausbeute von 193.1 mg (0.227 mmol, 48 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 849,0$ (berechnet für $C_{50}H_{68}N_6S_3 = 849,3$).

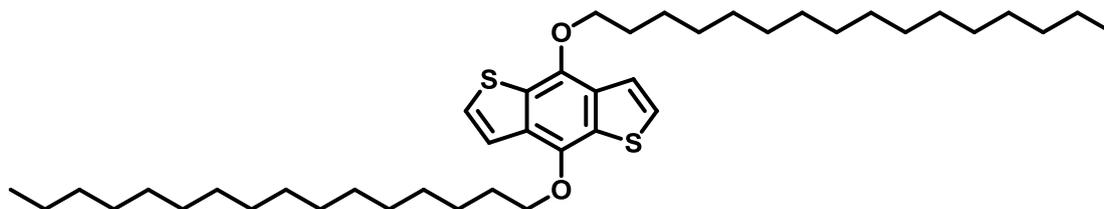
HRMS (DART): Berechnet für $C_{50}H_{72}N_7S_3$ (MNH_4^+): 866,5011, gefunden: 866,5005.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 8.05 (s, 2H), 2.91 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.85 – 1.71 (m, 4H), 1.40 – 1.21 (m, 52H), 0.91 – 0.83 (m, 6H).

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 155.16, 153.29, 138.33, 133.53, 132.55, 116.07, 113.72, 112.71, 112.26, 32.51, 30.73, 30.62, 30.28, 30.24, 30.22, 30.11, 29.94, 29.90, 29.71, 23.27, 14.46.

Schmelzpunkt: 102 °C.

7.3.48 4,8-Bis(hexadecyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (72)



3 g (13,21 mmol) Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-4,8-dion wurden in einer mit Argon entgasten 6 M Natronlauge unter Schutzgasatmosphäre suspendiert und 1,9 g (29,07 mmol, 2,2 Äq) Zink im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht in der Siedehitze gerührt. Nach der Zugabe von 12,2 mL (12,1 g, 0,039 mmol, 3 Äq) 1-Bromhexadecan und einer katalytischen Menge Tetrabutyl-ammoniumbromid wurde die Lösung eine weitere Nacht in der Siedehitze gerührt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, in 20 mL DCM geschüttet und die wässrige Phase zwei Mal mit 100 mL DCM extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Hexan als Eluenten gereinigt, wobei sich eine Ausbeute von 31 % (2,75 g, 4,10 mmol) eines weißen Feststoffs ergab.

FD-MS: $m/z = 669,6$ (berechnet für $C_{42}H_{70}O_2S_2 = 671,1$).

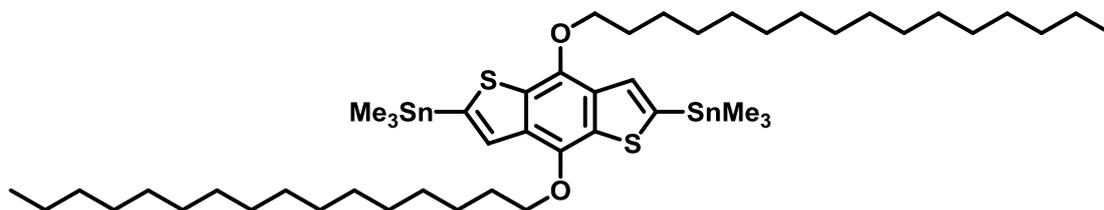
HRMS (ESI): Berechnet für $C_{42}H_{71}O_2S_2$ (MH^+): 671,4896, gefunden: 671,4871.

1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.81 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.59 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 2.19 (dt, $J = 14.5, 6.7$ Hz, 4H), 1.92 – 1.84 (m, 4H), 1.74 – 1.53 (m, 48H), 1.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR: δ (151 MHz CD_2Cl_2) = 145.04, 132.11, 130.74, 126.65, 120.81, 74.58, 32.50, 31.08, 30.27, 30.23, 30.18, 30.01, 29.93, 26.62, 23.26, 14.45.

Schmelzpunkt: 66 °C.

7.3.49 (4,8-Bis(hexadecyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) (73)



4,8-Bis(hexadecyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']di-thiophen (0,5 g, 0,723 mmol) und 0,4 mL (294 mg, 2,89 mmol, 3,5 Äq) TMEDA wurden in 100 mL einer 1:1 Mischung aus THF und Hexan in einem ausgeheizten Schlenkkkolben unter Schutzgas gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 4 Äq einer 1,7 M Lösung aus *t*-Buthyllithium in Pentan langsam hinzuge tropft und die Lösung unter starkem Rühren langsam aufgetaut bis das Edukt wieder gelöst war, ehe weitere 4 Äq *t*-BuLi rasch hinzugegeben wurden und die Lösung in der Folge weiter auf Raumtemperatur erwärmt wurde und bei dieser Temperatur zwölf Stunden gerührt wurde. Anschließend wurde die Lösung wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 12 Äq (8,67 mL einer 1M Lösung in DCM, 8,67 mmol) Trimethylzinnchlorid hinzugegeben und die Lösung 10 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf 200 mL halbkonzentrierte Natriumhydrogenkarbonat geschüttet, die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde in Chloroform gelöst, 30 Minuten mit Aktivkohle gerührt, filtriert und anschließend zweimal aus Methanol umkristallisiert. Es ergab sich eine Ausbeute von 36 % (260 mg, 0,261 mmol) eines weißen Feststoffs.

FD-MS: $m/z = 995,6$ (berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{86}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2 = 996,8$).

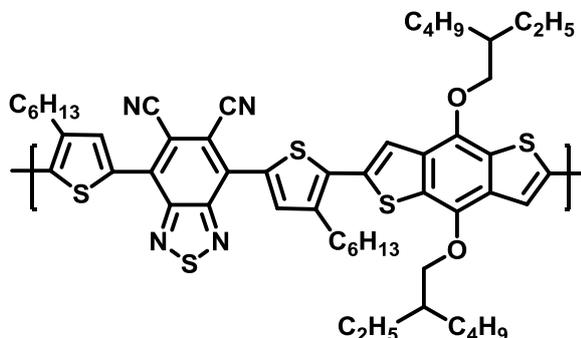
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_2Cl_2) = 7.85 (s, 2H), 4.60 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.19 (dt, $J = 14.4, 6.6$ Hz, 4H), 1.95 – 1.88 (m, 4H), 1.76 – 1.46 (m, 48H), 1.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.77 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ (151 MHz, CD_2Cl_2) = 143.55, 141.50, 134.65, 133.45, 128.47, 74.21, 32.49, 31.08, 30.28, 29.93, 26.68, 23.26, 14.45, 1.32, -8.10.

7.3.50 Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese der Donor-Akzeptor-Polymere

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden je ein Äquivalent des 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-Derivats und des Bis(trimethylstannan)-Derivats in 10-20 mL *o*-Dichlorbenzol unter Inertgas-Atmosphäre gelöst, die Lösung mit 30 Minuten lang mit Argon oder durch eine wiederholte Einfrier-Vakuum-Auftau-Prozedur entgast. Nach der Zugabe von 0,07 Äquivalenten Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) und 0,28 Äquivalenten Tri(*o*-tolyl)phosphine oder Tri(*o*-anisyl)phosphine im Argon-Gegenstrom wurde die Lösung in einem vorgeheizten Ölbad 72 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Anschließend wurden eine Spatelspitze Katalysator und ein Tropfen Trimethyl(thiophen-2-yl)stannan hinzugefügt, weitere zwei Stunden gerührt, ehe ein Tropfen Brombenzol hinzugegeben wurde und für zwei weitere Stunden gerührt wurde. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Lösung langsam in das zwanzigfache Volumen Methanol unter starkem Rühren langsam hinzugegossen. Nach Filtration über einen PVDF- oder PTFE-Filter (Merck Omnipore-Filter für hydrophile Lösungen, Merck Fluoropore für hydrophobe Proben) mit einer Porengröße von 0,1-0,2 µm, wurde das Rohprodukt in einen Soxhlet-Filter überführt und eine Extraktion der niedermolekularen Bestandteile mit Aceton, Ethylacetat und Hexan durchgeführt. Bei gut löslichen Polymeren konnte das Produkt durch Extraktion mit Chloroform gereinigt werden. Andernfalls wurde der Rückstand im Soxhlet-Filter verwendet. Die gelpermeationschromatographischen Analysen der Molekulargewichte wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135 °C durchgeführt

7.3.51 Poly[4-(5-(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophen-2-yl)-4-hexylthiophen-2-yl)-7-(4-hexyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P10)



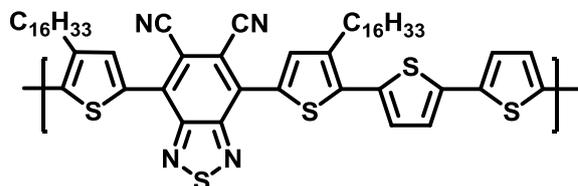
Der erhaltene Feststoff wurde mit Aceton, Ethylacetat und Hexan über eine Soxhlet-Extraktion gereinigt. Der verbliebene grünliche Feststoff war nur in sehr geringem Maße löslich und wurde vor einer GPC-Analyse in heißem Trichlorbenzol über einen Spritzenfilter der Porengröße 0,45 μm filtriert, wobei der größte Teil des Produktes ungelöst im Filter verblieb. Ausbeute: 99 mg (73 %)

GPC: In 1,2,4-Trichlorbenzol bei 408 K gegen PS-Standard:
 M_n : 8,1 kg/mol, M_w : 10,4 kg/mol, PDI: 1,29.

$^1\text{H-NMR}$: δ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 403 K) = 8.18 (s, 2H), 7.72 – 7.64 (m, 2H), 4.39 – 4.24 (m, 4H), 3.09 – 2.94 (m, 4H), 1.98 – 1.80 (m, 4H), 1.79 – 1.24 (m, 12H), 1.14 – 1.01 (m, 10H), 1.02 – 0.83 (m, 18H)

TGA / DSC: Zersetzung ab 250 $^\circ\text{C}$, keine Phasenübergänge zu sehen.

7.3.52 Poly[4-(3-hexadecyl-5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P7)



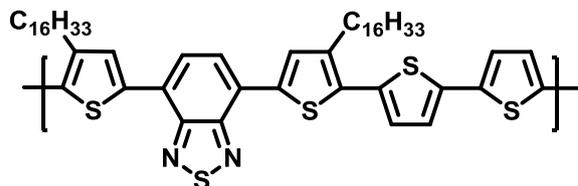
Nach Reinigung über eine Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan, wurde das Produkt als dunkler blaugrüner Rückstand im Soxhlet-Filter erhalten. Ausbeute: 162 mg (66 %).

GPC: In 1,2,4-Trichlorbenzol bei 408 K gegen PS-Standard:
 M_n : 8,8 kg/mol, M_w : 14,0 kg/mol, PDI: 1,59.

$^1\text{H-NMR}$: δ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K) = 8.23 (s, 2H), 7.72 (s, 4H), 4.45 (s, 4H), 3.07 (s, 4H), 2.11 – 1.07 (m, 52H), 0.98 – 0.84 (m, 6H).

TGA / DSC: Zersetzung ab 400 °C, kein Phasenübergang sichtbar

7.3.53 Poly[4-(3-hexadecyl-5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol] (P12)



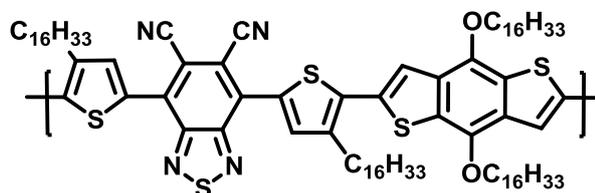
Nach einer Reinigung über Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan wurde das Produkt als Rückstand aus dem Soxhlet-Filter in 68 %iger Ausbeute (177 mg) als dunkler blaugrüner Feststoff erhalten.

GPC: In 1,2,4-Trichlorbenzol bei 408 K gegen PS-Standard:
 M_n : 17,7 kg/mol, M_w : 34,6 kg/mol, PDI: 1,95.

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K) = 8.03 – 7.73 (m, 6H), 2.00 – 0.89 (m, 66H).

TGA / DSC: Zersetzung ab 400 °C, kein Phasenübergang sichtbar

7.3.54 Poly[4-(5-(4,8-bis(hexadecyloxy)-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)-4-hexadecylthiophen-2-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P9)



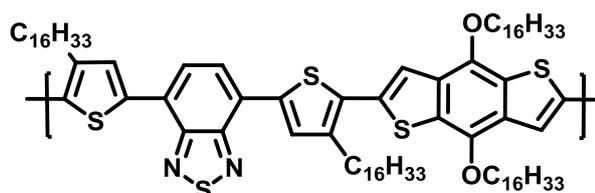
Nach einer Reinigung über Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan wurde das Produkt als Rückstand aus dem Soxhlet-Filter in 73 %iger Ausbeute (279 mg) als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

GPC: In 1,2,4-Trichlorbenzol bei 408 K gegen PS-Standard:
 M_n : 13,5 kg/mol, M_w : 18,8 kg/mol, PDI: 1,40.

$^1\text{H-NMR}$: δ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K) = 8.35 – 8.00 (m, 2H), 7.71 – 7.30 (m, 2H), 4.45 – 4.25 (m, 4H), 3.01 (dd, $J = 15.3, 6.7$ Hz, 4H), 2.06 – 1.78 (m, 4H), 1.77 – 1.10 (m, 108H), 0.87 (s, 12H).

TGA / DSC: Zersetzung ab 280 °C, Phasenübergang bei 52 °C.

7.3.55 Poly[4-(5-(4,8-bis(hexadecyloxy)-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)-4-hexadecylthiophen-2-yl)-7-(4-hexadecyl-5-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (P13)



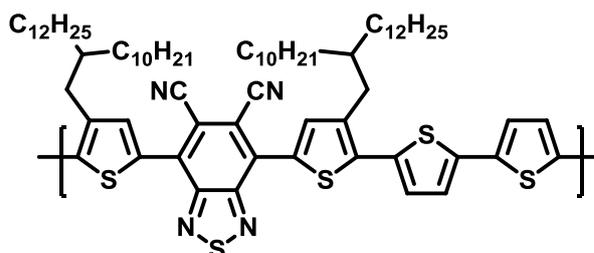
Nach einer Reinigung über Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan wurde das Produkt als Rückstand aus dem Soxhlet-Filter in 91 %iger Ausbeute (270 mg) als dunkler blaugrüner Feststoff erhalten.

GPC: In 1,2,4-Trichlorbenzol bei 408 K gegen PS-Standard:
 M_n : 12,5 kg/mol, M_w : 23,6 kg/mol, PDI: 1,88.

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K) = 8.04 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.59 (s, 2H), 4.46 – 4.24 (m, 4H), 3.08 – 2.87 (m, 4H), 2.01 – 1.77 (m, 8H), 1.69 – 1.55 (m, 4H), 1.55 – 1.09 (m, 100H), 0.94 – 0.72 (m, 12H).

TGA / DSC: Zersetzung ab 280 °C, Phasenübergang bei 43 °C.

7.3.56 Poly[4-(3-(2-decyltetradecyl)-5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)-7-(4-(2-decyltetradecyl)-5-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P8)



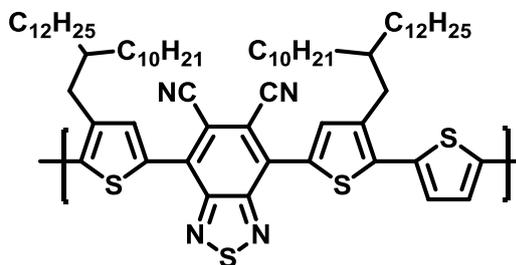
Das Produkt wurde über eine fraktionierende Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat, Hexan und Chloroform gereinigt, wobei es als grüner Feststoff aus der Chloroform-Fraktion in 79 %iger Ausbeute (398 mg) erhalten wurde.

GPC: In bei 1,2,4-Trichlorbenzol K gegen PS-Standard: M_n : 15,6 kg/mol, M_w : 24,1 kg/mol, PDI: 1,54.

$^1\text{H-NMR}$: δ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K) = 8.08 (s, 2H), 7.25 – 7.11 (m, 4H), 2.81 (d, $J = 6.1$ Hz, 4H), 1.86 – 1.73 (m, 2H), 1.42 – 1.10 (m, 74H), 0.79 (t, $J = 6.3$ Hz, 12H).

TGA / DSC: Zersetzung ab 380 °C, kein Phasenübergang zu sehen

7.3.57 Poly[4-(3-(2-decyltetradecyl)-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-7-(4-(2-decyltetradecyl)-5-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril] (P6)

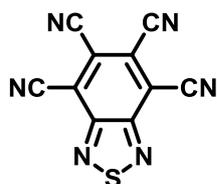


Das Produkt wurde über eine fraktionierende Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan gereinigt, wobei es als blauer Feststoff aus der Hexan-Fraktion in 81 %iger Ausbeute (380 mg) erhalten wurde.

GPC: In bei 1,2,4-Trichlorbenzol K gegen PS-Standard: M_n : 28,6 kg/mol, M_w : 49,8 kg/mol, PDI: 1,74.

$^1\text{H-NMR}$: δ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K) = 8.22 (s, 2H), 7.39 (s, 2H), 2.96 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H), 1.97 – 1.87 (m, 2H), 1.52 – 1.25 (m, 74H), 0.96 – 0.86 (m, 12H).

TGA / DSC: Zersetzung ab 390 °C, kein Phasenübergang zu sehen.

7.3.58 Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (76)

1,14 g (3,863 mmol) des DMAc-Komplexes von 5,6-Diaminobenzo-1,2,3,4-tetracarbonitrils wurden in 20 ml trockenem Pyridin unter Schutzgasatmosphäre gelöst und 5 ml Thionylanilin hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 16 Stunden lang gerührt, ehe Pyridin unter vermindertem Druck destilliert wurde. Die verblieben Mischung wurde in 150 mL Petrolether getropft, der Feststoff filtriert und am Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Sublimation mit einem Temperaturgradienten von 150 °C über 100 °C auf Raumtemperatur bei einem Druck von 10^{-4} mbar gereinigt, wobei sich eine Ausbeute von 55 % (499 mg, 2,114 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs ergab.

FD-MS: $m/z = 236,1$ (berechnet für $C_{10}N_6S = 236,2$).

HRMS (DART): Berechnet für $C_{10}N_6S (M^+)$: 235,9905, gefunden: 235,9911.

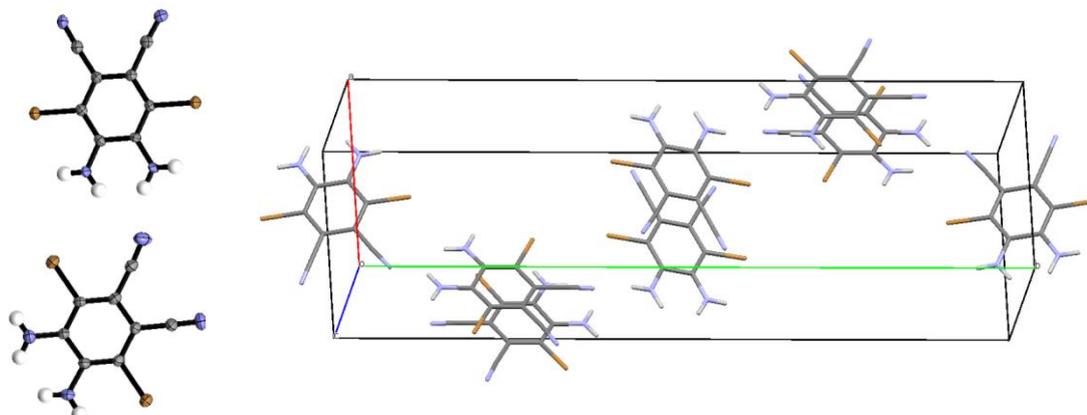
1H -NMR: δ (300 MHz, CD_2Cl_2) = - (keine Protonen vorhanden).

^{13}C -NMR: δ (75 MHz, CD_2Cl_2) = 153.73, 120.31, 116.47, 113.23, 112.28.

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 228 °C.

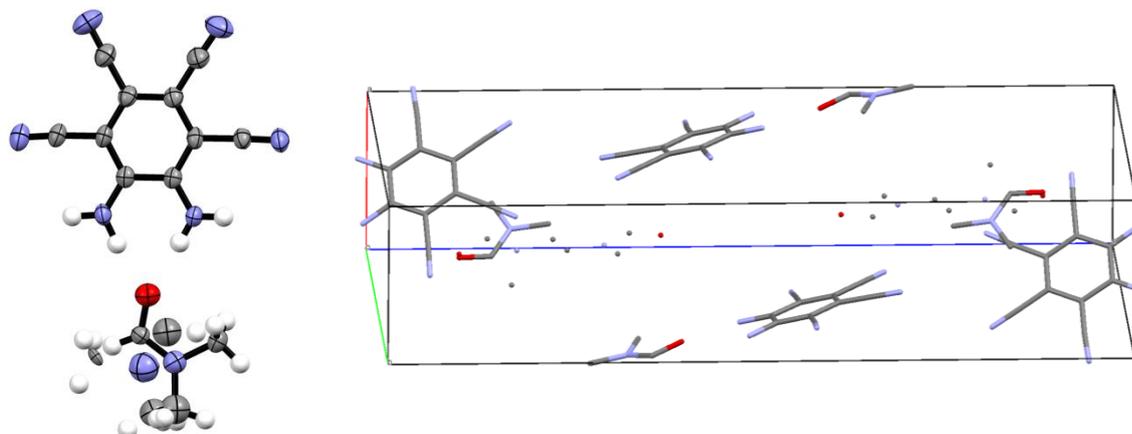
7.4 Kristallstrukturen

7.4.1 Kristallstruktur von 4,5-Diamino-3,6-dibromphthalonitril (1)



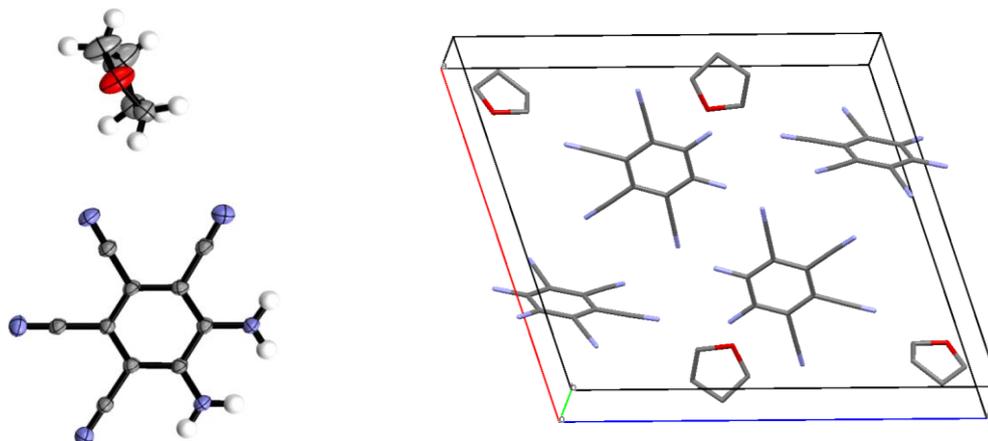
Summenformel	$C_8H_4Br_2N_4$	
Molekulargewicht	315,95 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	
Z	8	
Elementarzellenvolumen	$V = 1888,0(3) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 8,8086(6) \text{ \AA}$ $b = 30,257(2) \text{ \AA}$ $c = 7,1306(5) \text{ \AA}$	$\beta = 96,593(4)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 2,223 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8,55 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Flächen	
Kristallform/-farbe	Braune Plättchen	
Kristalldimensionen	0,06 x 0,219 x 0,775 mm ³	
Gemessene Reflexe	16630 gemessene Reflexe, 4508 unabhängig, 3191 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0744$, $R = 0,1063$, $R_w = 0,3456$.	
Bemerkung	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle, Kristalle scheinen verzwillingt zu sein	
CCDC-Nummer:	1421613	

7.4.2 Kristallstruktur von 5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril Komplex mit DMAc (3)



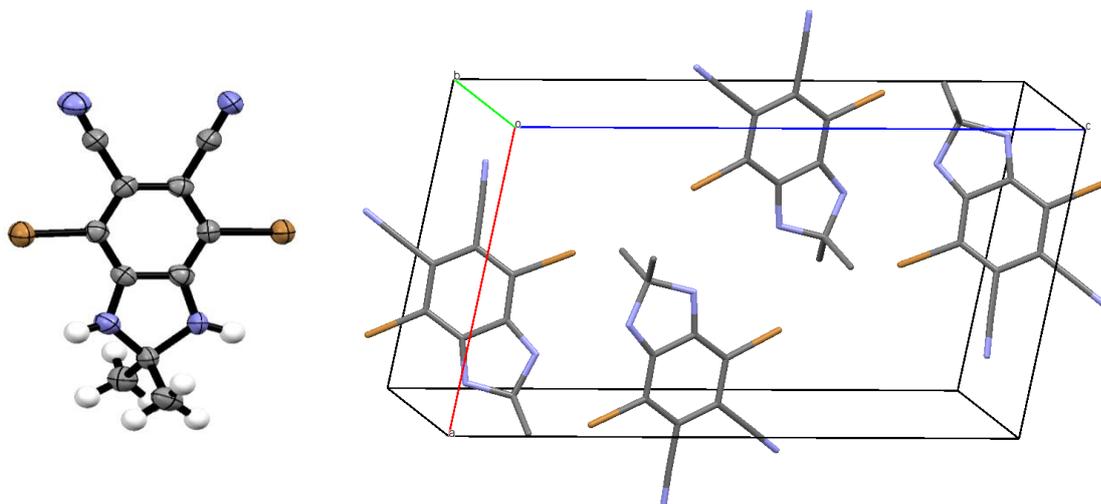
Summenformel	$C_{10}H_4N_6 \cdot C_3H_7NO$	
Molekulargewicht	281,29 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1557,01(12) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 7,4791(4) \text{ \AA}$, $b = 7,3404(3) \text{ \AA}$, $c = 28,4254(12) \text{ \AA}$	$\beta = 93,854(4)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,200 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,69 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Farblose Nadel	
Kristalldimensionen	0,06 x 0,07 x 0,71 mm ³	
Gemessene Reflexe	10647 gemessene Reflexe, 2720 unabhängig, 1817 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0514$, $R = 0,0993$, $R_w = 0,3054$	
Bemerkung	DMAc ist fehlgeordnet	
CCDC-Nummer:	1421614	

7.4.3 Kristallstruktur von 5,6-Diaminobenz-1,2,3,4-tetracarbonitril (3)



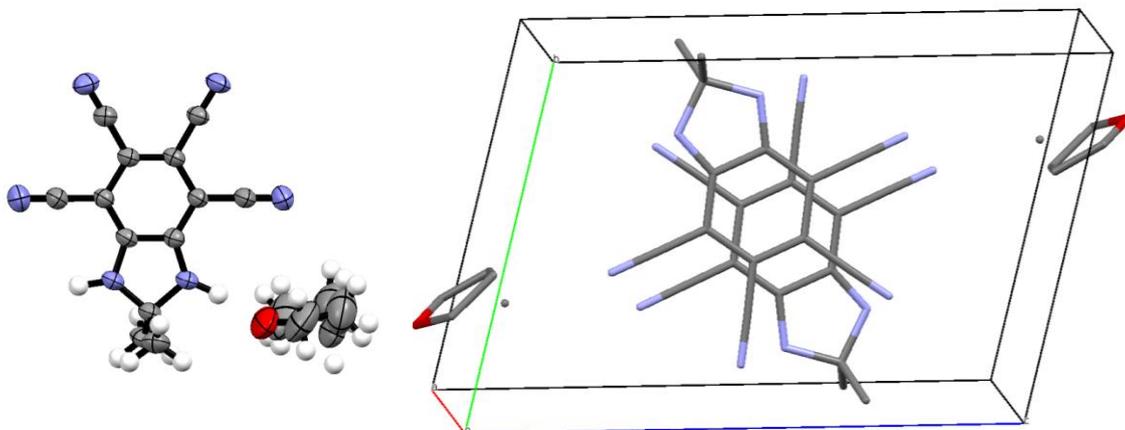
Summenformel	$C_{10}H_4N_6$, C_4H_8O	
Molekulargewicht	280,30 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/c$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1369,5(2) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 15,5733(15) \text{ \AA}$, $b = 5,2487(4) \text{ \AA}$, $c = 17,4377(14) \text{ \AA}$	$\beta = 106,094(7)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,359 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,093 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen	
Kristallform/-farbe	Brauner Block	
Kristalldimensionen	0,11 x 0,12 x 0,12 mm ³	
Gemessene Reflexe	8223 gemessene Reflexe, 3338 unabhängig, 1845 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0415$, $R = 0,0550$, $R_w = 0,1599$	
Bemerkung	Kristall enthält fehlgeordnetes Lösungsmittel, das über H-Brücke koordiniert ist	
CCDC-Nummer:	1421615	

7.4.4 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benz-[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (4a)



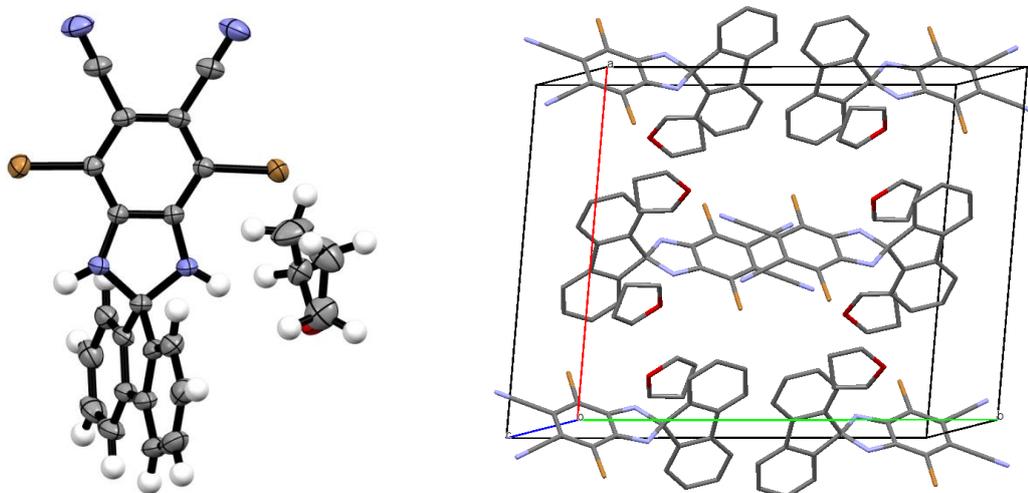
Summenformel	$C_{11}H_8Br_2N_4$	
Molekulargewicht	356,02 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1225,08(18) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 9,6083(9) \text{ \AA}$, $b = 7,3278(5) \text{ \AA}$, $c = 17,6206(16) \text{ \AA}$	$\beta = 99,077(7)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,930 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8,26 \text{ mm}^{-1}$ (Korrektur anhand von 6 Flächen)	
Kristallform/-farbe	Hellgelbe Nadel	
Kristalldimensionen	0,07 x 0,08 x 0,42 mm ³	
Gemessene Reflexe	7326 gemessene Reflexe, 2137 unabhängig, 1907 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0599$, $R = 0,0716$, $R_w = 0,2587$	
CCDC-Nummer:	1421616	

7.4.5 Kristallstruktur von Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (8a)



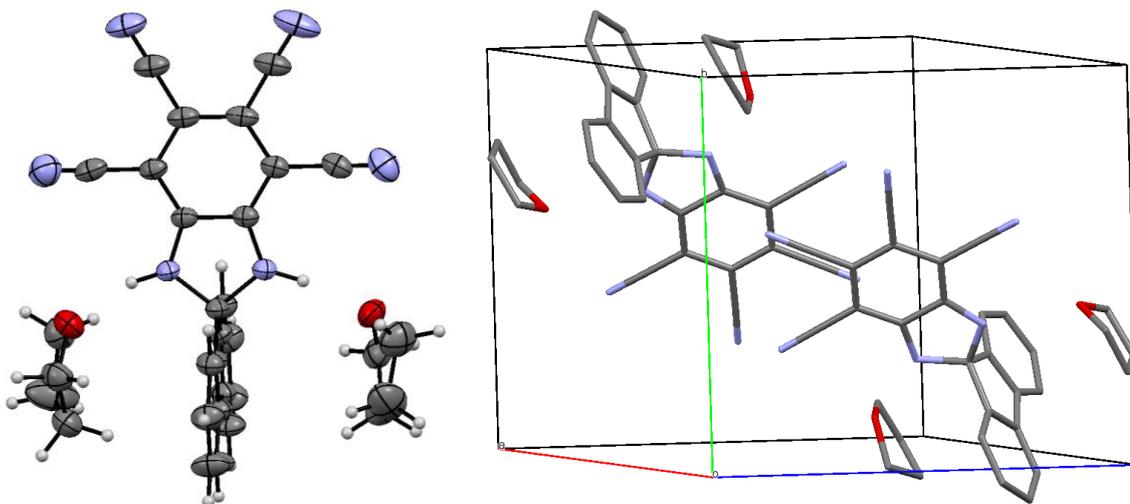
Summenformel	$C_{13}H_8N_6, C_4H_8O$	
Molekulargewicht	320,35 g/mol	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Elementarzellenvolumen	$V = 861,2(1) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 6,7894(6) \text{ \AA},$ $b = 9,4290(6) \text{ \AA},$ $c = 13,8440(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 76,665(6)^\circ,$ $\beta = 87,741(6)^\circ,$ $\gamma = 87,685(6)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,235 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,08 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Gelbe Nadel	
Kristalldimensionen	0,06 x 0,08 x 0,49 mm ³	
Gemessene Reflexe	8015 gemessene Reflexe, 4341 unabhängig, 2425 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,1023, R = 0,0884, R_w = 0,2923$	
Bemerkung:	Kristall enthält fehlgeordnetes Lösungsmittel, das über H-Brücke koordiniert ist	
CCDC-Nummer:	1421617	

7.4.6 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-1,3-dihydrospiro[benz[d]imidazol-2,9'-fluoren]-5,6-dicarbonitri (5)



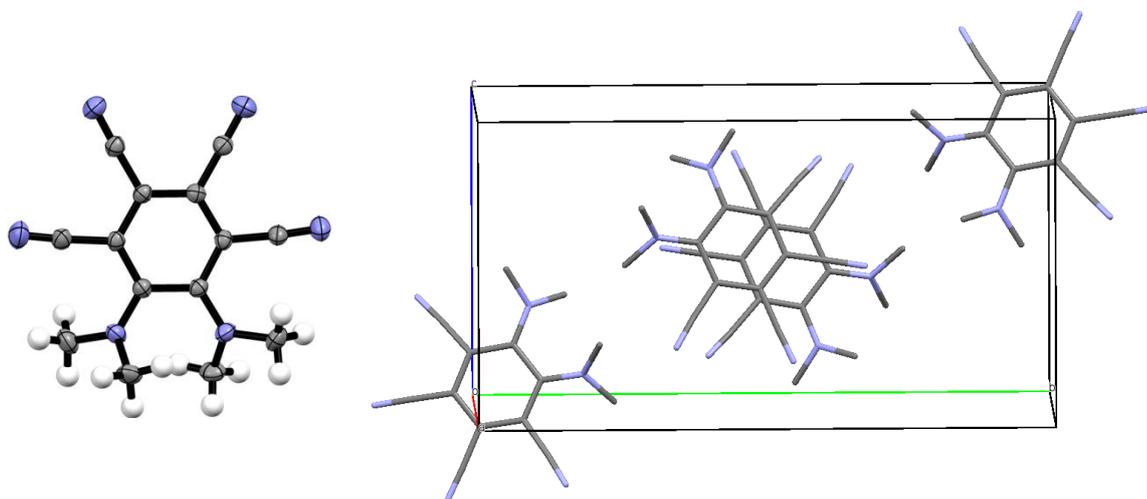
Summenformel	$C_{21}H_{10}Br_2N_4, C_4H_8O$	
Molekulargewicht	622,34 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 2666,9(2) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 15,5219(9) \text{ \AA},$ $b = 18,5153(8) \text{ \AA},$ $c = 9,8750(5) \text{ \AA}$	$\beta = 110,000(4)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,550 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 3,074 \text{ mm}^{-1}$ (Korrektur mit 6 Kristallflächen)	
Kristallform/-farbe	Farbloser Block	
Kristalldimensionen	0,260 x 0,400 x 0,460 mm ³	
Gemessene Reflexe	7176 gemessene Reflexe, 3276 unabhängig, 2601 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,019, R = 0,0327, R_w = 0,0958$	
Bemerkung:	Struktur enthält ein Molekül THF pro Hauptverbindung. Molekül hat C_2 Eigensymmetrie	

7.4.7 Kristallstruktur von 1,3-Dihydrospiro[benz[*d*]imidazol-2,9'-fluoren]-4,5,6,7-tetracarbonitril (7)



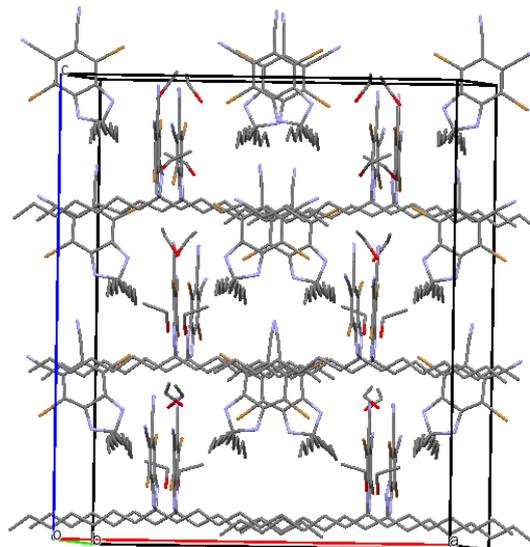
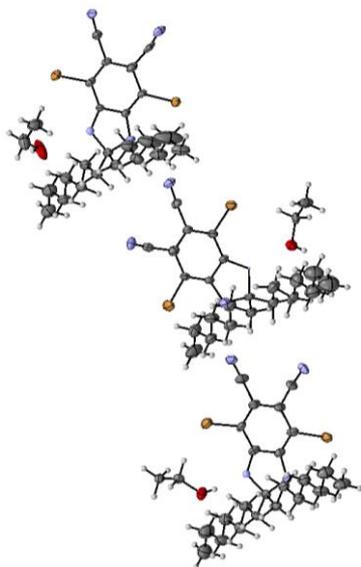
Summenformel	$C_{23}H_{10}N_6, 2(C_4H_8O)$	
Molekulargewicht	514,58 g/mol	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Elementarzellenvolumen	$V = 1359,20(16) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 9,8461(7) \text{ \AA},$ $b = 12,1019(8) \text{ \AA},$ $c = 12,5169(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 97,084(5)^\circ,$ $\beta = 107,943(5)^\circ,$ $\gamma = 102,043(5)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,257 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,082 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Hellgelbe Nadel	
Kristalldimensionen	0,120 x 0,20 x 0,44 mm ³	
Gemessene Reflexe	12986 gemessene Reflexe, 6708 unabhängig, 4318 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0241, R = 0,0503, R_w = 0,1441$	
Bemerkung:	Struktur enthält zwei Moleküle THF pro Hauptverbindung. Molekül hat C_2 Eigensymmetrie	

7.4.8 Kristallstruktur von 5,6-Bis(dimethylamino)benz-1,2,3,4-tetracarbonitril (10)



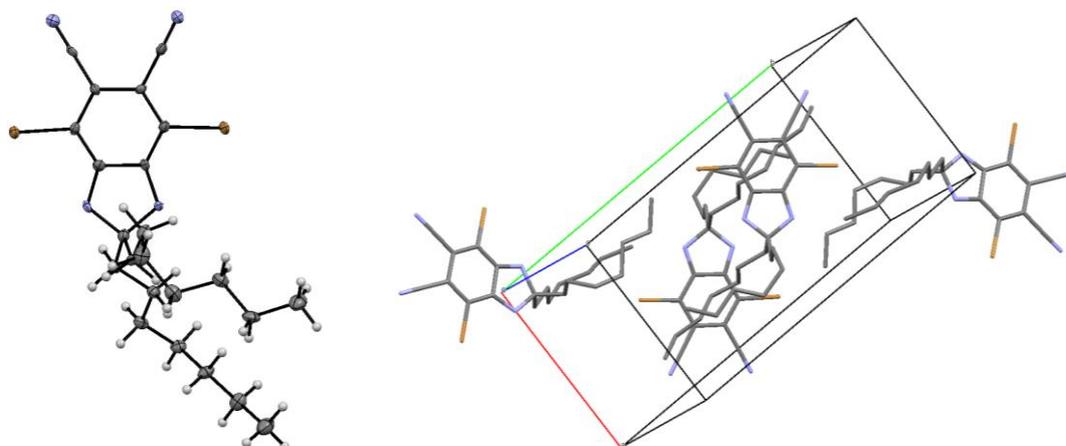
Summenformel	$C_{14}H_{12}N_6$	
Molekulargewicht	264,30 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1329,86(16) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 7,2382(6) \text{ \AA},$ $b = 18,4763(9) \text{ \AA},$ $c = 9,9829(7) \text{ \AA}$	$\beta = 95,063(6)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,320 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,09 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Orangefarbene Nadel	
Kristalldimensionen	0,17 x 0,19 x 0,46 mm ³	
Gemessene Reflexe	9028 gemessene Reflexe, 3260 unabhängig, 2411 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,022, R = 0,0365, R_w = 0,1021$	

7.4.9 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (mit EtOH) (4b)



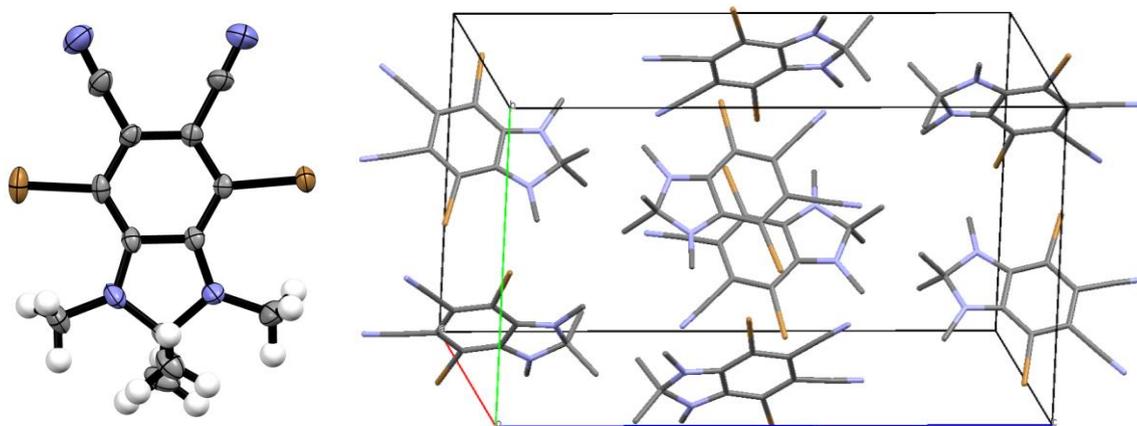
Summenformel	$C_{23}H_{32}N_4Br_2, (C_2H_5OH),$	
Molekulargewicht	522,10 g/mol	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P42bc	
Z	32	
Elementarzellenvolumen	16527,0(4) Å ³	
Elementarzellenparameter	$a = 24,1173(2) \text{ \AA},$ $b = 24,1173(2) \text{ \AA},$ $c = 28,4142(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ,$ $\beta = 90^\circ,$ $\gamma = 90^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,375 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 3,902 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Gelbe Nadel	
Kristalldimensionen	0,530 x 0,050 x 0,030 mm ³	
Gemessene Reflexe	68490 gemessene Reflexe, 11893 unabhängig, 7980 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0909, R = 0,073, R_w = 0,198$	
Bemerkung:	Elementarzelle enthält ein Molekül Ethanol pro Hauptverbindung. Insges. jeweils in drei Sorten	

7.4.10 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (4b)



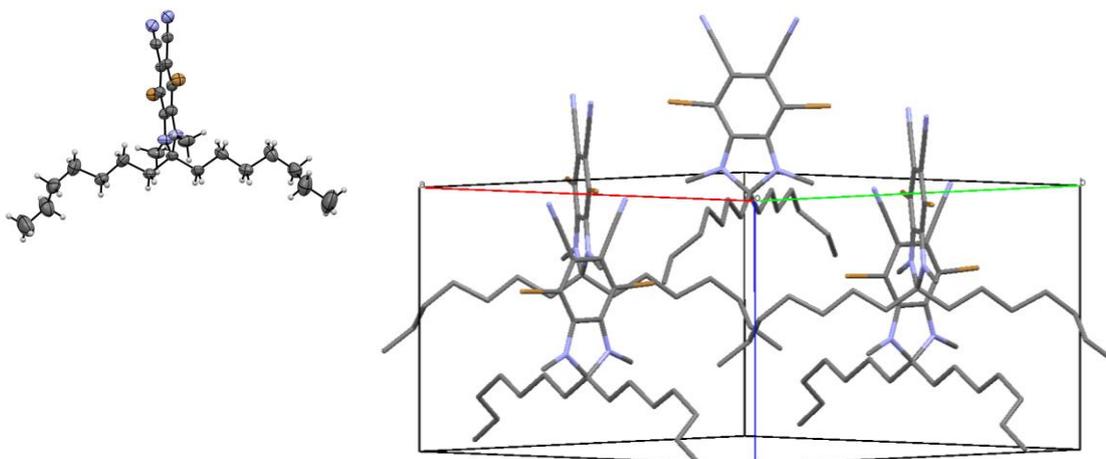
Summenformel	$C_{23}H_{32}Br_2N_4$	
Molekulargewicht	524,34 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 2424,9(3) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 9,3430(7) \text{ \AA},$ $b = 17,3878(14) \text{ \AA},$ $c = 15,0125(12) \text{ \AA}$	$\beta = 96,130(7)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,436 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 3,359 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Flächen	
Kristallform/-farbe	Farblose Nadel	
Kristalldimensionen	0,11 x 0,17 x 0,30 mm ³	
Gemessene Reflexe	15530 gemessene Reflexe, 8194 unabhängig, 11201 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0567, R = 0,0702, R_w = 0,1625$	
Bemerkung:	Kristalle sind verzwillingt	

7.4.11 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (6a)



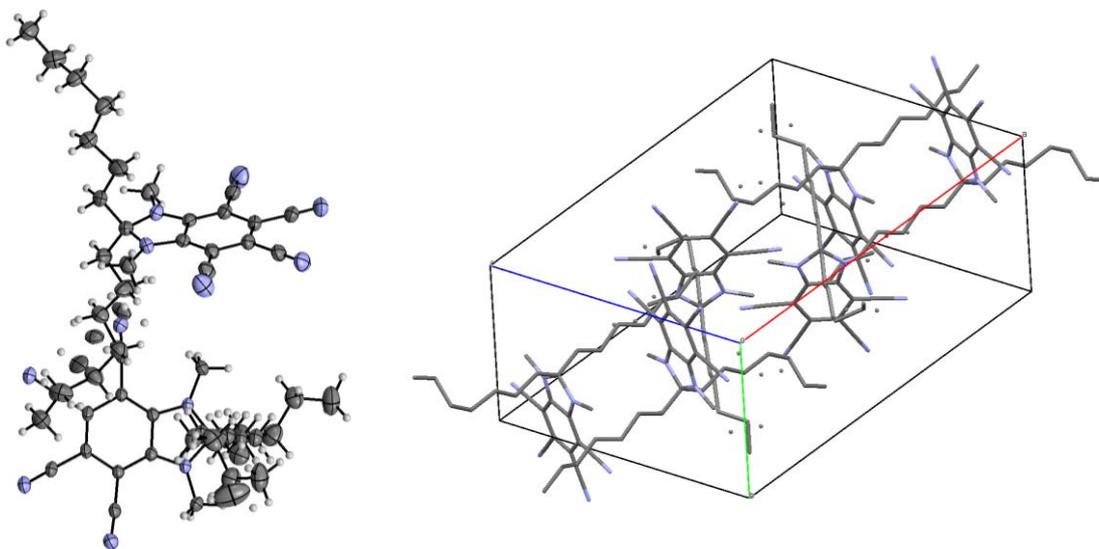
Summenformel	$C_{13}H_{12}Br_2N_4$	
Molekulargewicht	384,07 g/mol	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P b c a	
Z	8	
Elementarzellenvolumen	$V = 2811,6(3) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 12,2148(7) \text{ \AA},$ $b = 11,6575(8) \text{ \AA},$ $c = 19,7454(17) \text{ \AA}$	
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,815 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 5,76 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen	
Kristallform/-farbe	Farbloser Block	
Kristalldimensionen	0,15 x 0,18 x 0,2 mm ³	
Gemessene Reflexe	10522 gemessene Reflexe, 3435 unabhängig, 2335 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,034, R = 0,0383, R_w = 0,0754$	

7.4.12 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (6b)



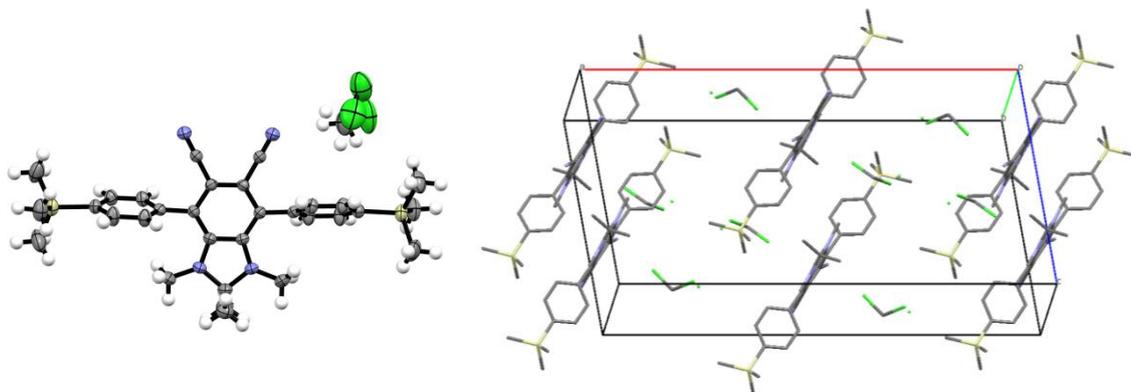
Summenformel	$C_{25}H_{36}Br_2N_4$	
Molekulargewicht	552,40 g/mol	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	$P 6_2$	
Z	3	
Elementarzellenvolumen	$V = 2013,5(2) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 14,9289(7) \text{ \AA}$,	
	$c = 10,4320(6) \text{ \AA}$	
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,367 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 3,038 \text{ mm}^{-1}$ (Korrektur mit 6 Kristallflächen)	
Kristallform/-farbe	Gelbe Nadel	
Kristalldimensionen	0,037 x 0,044 x 0,43 mm ³	
Gemessene Reflexe	14169 gemessene Reflexe, 3324 unabhängig, 1660 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,1405$, $R = 0,0489$, $R_w = 0,1116$	
Bemerkung:	Molekül ist C_2 symmetrisch	

7.4.13 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (9b)



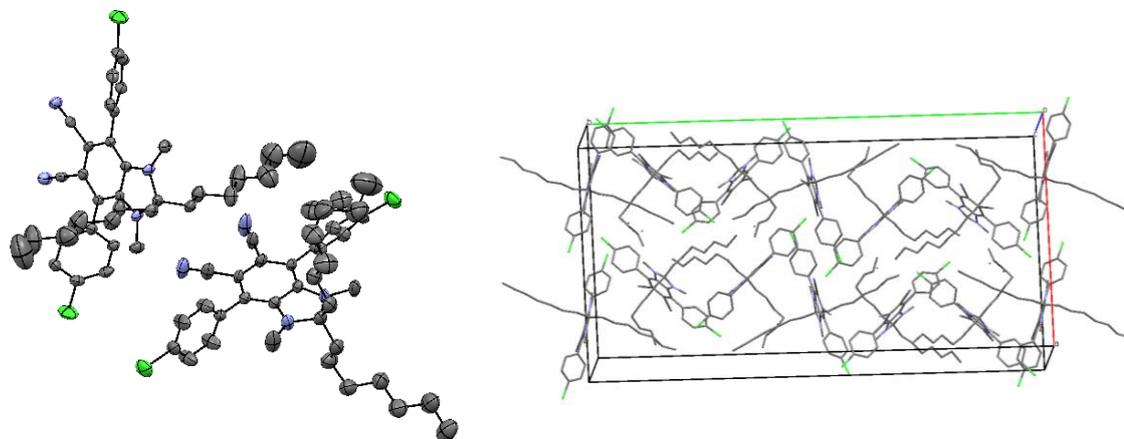
Summenformel	$C_{27}H_{36}N_6$	
Molekulargewicht	444,62 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 2/c	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 2659,9(7) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 19,684(3) \text{ \AA}$, $b = 10,4201(16) \text{ \AA}$, $b = 10,4201(16) \text{ \AA}$	$\beta = 107,677(5)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,11 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,068 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Gelbe Platte	
Kristalldimensionen	0,15 x 0,50 x 0,60 mm ³	
Gemessene Reflexe	16991 gemessene Reflexe, 6287 unabhängig, 4168 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,042$, $R = 0,0723$, $R_w = 0,2145$	
Bemerkung:	Kristall enthält zwei unabhängige Moleküle, die beide C_2 -Symmetrie zeigen, Alkylgruppen sind fehlgeordnet	

7.4.14 Kristallstruktur von 1,2,2,3-Tetramethyl-4,7-bis(4-(trimethylsilyl)phenyl)-2,3-dihydro-1H-benz[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (33a)



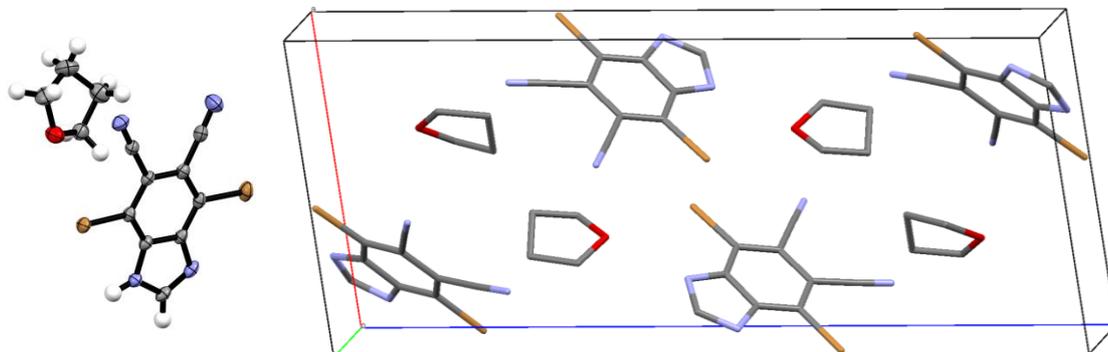
Summenformel	$C_{31}H_{38}N_4Si_2, 2CH_2Cl_2$	
Molekulargewicht	522,84 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 3892,9(3) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 26,9501(12) \text{ \AA},$ $b = 10,4230(4) \text{ \AA},$ $c = 13,9979(6) \text{ \AA}$	$\beta = 98,085(4)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,182 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,392 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit acht Kristallflächen	
Kristallform/-farbe	Gelbe Platte	
Kristalldimensionen	0,02 x 0,27 x 0,37 mm ³	
Gemessene Reflexe	37208 gemessene Reflexe, 4888 unabhängig, 3207 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0776, R = 0,0684, R_w = 0,2134$	
Bemerkung:	Lösungsmittel ist stark fehlgeordnet, Molekül ist C ₂ -symmetrisch	

7.4.15 Kristallstruktur von 4,7-Bis(4-chlorophenyl)-2,2-diheptyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazol-5,6-dicarbonitril (34b)



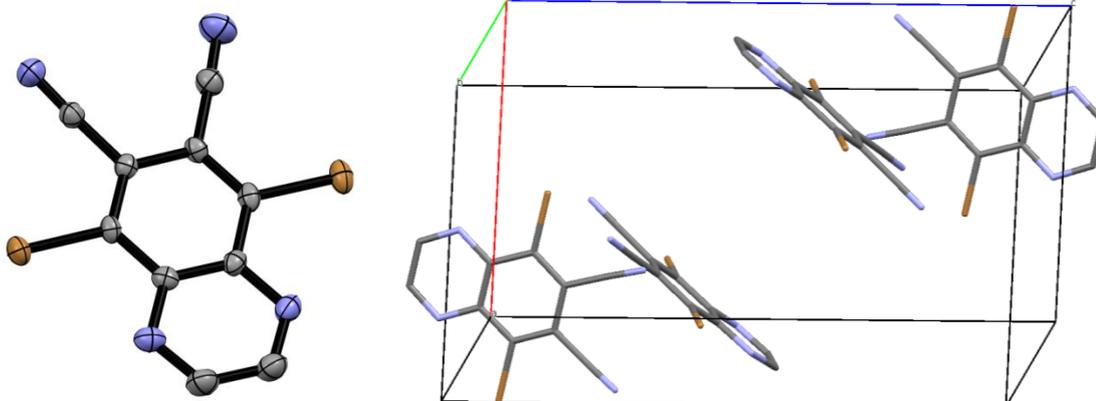
Summenformel	$C_{37}H_{44}N_4Cl_2$	
Molekulargewicht	615,7 g/mol	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnna	
Z	12	
Elementarzellenvolumen	$V = 10590,8(17) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 22,9909(13) \text{ \AA},$ $b = 43,696(2) \text{ \AA},$ $c = 10,5422(7) \text{ \AA}$	
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,158 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,21 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Gelbliche Nadel	
Kristalldimensionen	$0,19 \times 0,35 \times 0,53 \text{ mm}^3$	
Gemessene Reflexe	67135 gemessene Reflexe, 12503 unabhängig, 4276 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,02119, R = 0,0777, R_w = 0,02142$	
CCDC-Nummer:	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle, wobei ein Molekül C_2 symmetrisch ist und das andere mit fehlgeordneter Alkylkette	

7.4.16 Kristallstruktur von 4,7-Dibrom-1H-benz[*d*]imidazol-5,6-dicarbonitril (13)



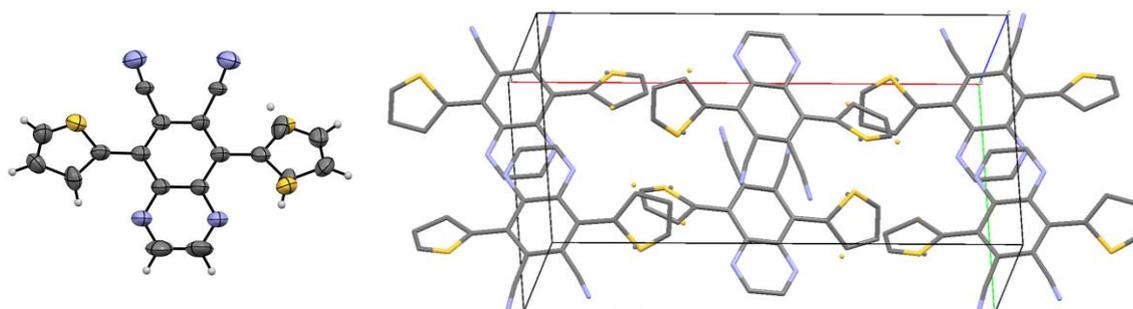
Summenformel	C ₉ H ₂ Br ₂ N ₄ , C ₄ H ₈ O	
Molekulargewicht	398,07 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	V = 1409,90(17) Å ³	
Elementarzellenparameter	a = 9,6174(7) Å, b = 6,5537(4) Å, c = 22,5747(16) Å	β = 97,742(6) °
Dichte	ρ _{rön} = 1,875 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	μ = 5,750 mm ⁻¹	
Kristallform/-farbe	Farbloser Block	
Kristalldimensionen	0,17 x 0,32 x 0,42 mm ³	
Gemessene Reflexe	7370 gemessene Reflexe, 3460 unabhängig, 2751 beobachtet	
R-Indizes	R _{int} = 0,0266, R = 0,0358, R _w = 0,0935	
Bemerkung:	Ein Lösungsmittelmolekül pro Hauptmolekül kristallisiert mit aus und bildet H-Brücken aus.	

7.4.17 Kristallstruktur von 5,8-Dibromchinoxalin-6,7-dicarbonitril (37)



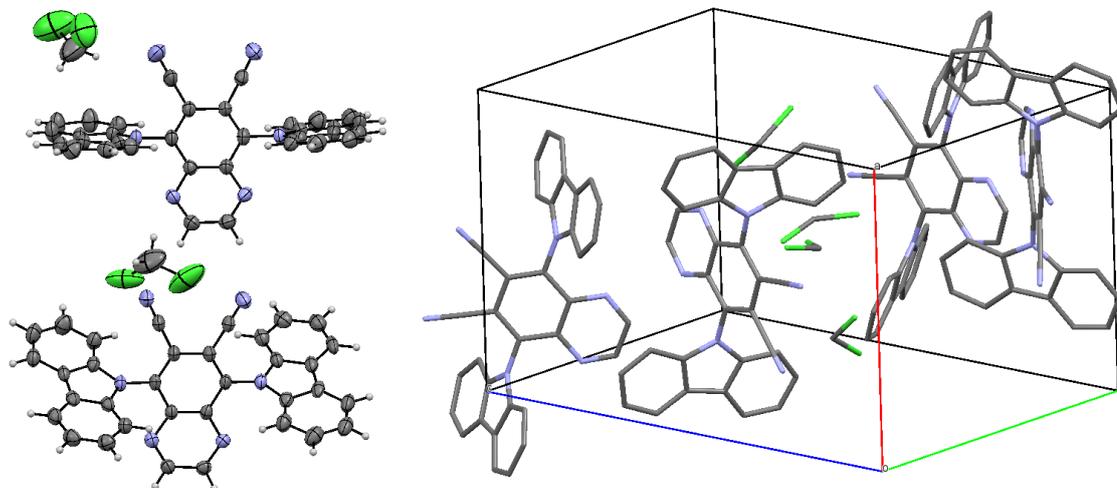
Summenformel	$C_{10}H_2Br_2N_4$	
Molekulargewicht	337,96 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1046,78(9) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 10,8500(6) \text{ \AA}$, $b = 5,5614(2) \text{ \AA}$, $c = 17,6227(10) \text{ \AA}$	$\beta = 100,134(5)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 2,145 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7,717 \text{ mm}^{-1}$ (Korrektur mit 6 Kristallflächen)	
Kristallform/-farbe	Rote Nadel	
Kristalldimensionen	0,06 x 0,11 x 0,22 mm ³	
Gemessene Reflexe	6412 gemessene Reflexe, 2578 unabhängig, 2181 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0$, $R = 0,0248$, $R_w = 0,0643$	

7.4.18 Kristallstruktur von 5,8-Di(thiophen-2-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (42)



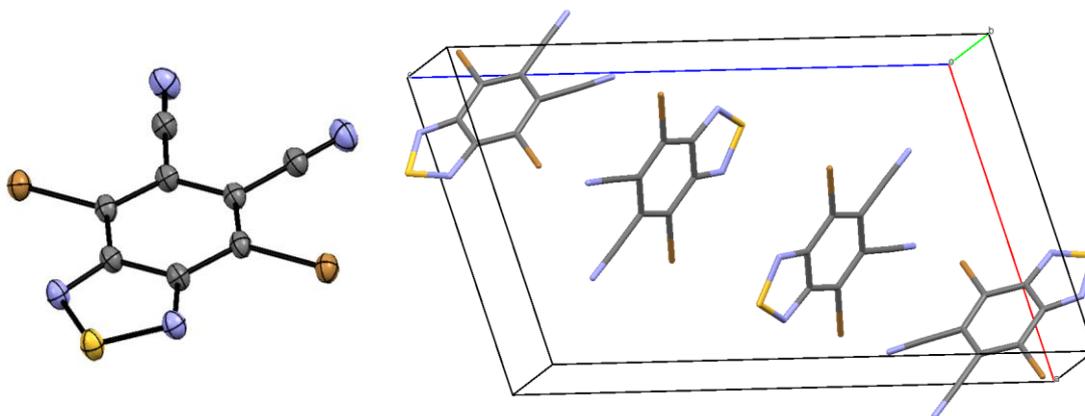
Summenformel	$C_{18}H_8N_4S_2$	
Molekulargewicht	344,40 g/mol	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P bcn	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1496,5(5) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	a = 19,651(4) \AA , b = 10,318(2) \AA , c = 7,3806(14) \AA	
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,529 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,362 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Orange Nadel	
Kristalldimensionen	0,030 x 0,040 x 0,280 mm ³	
Gemessene Reflexe	6486 gemessene Reflexe, 1829 unabhängig, 713 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,1122$, $R = 0,1196$, $R_w = 0,3775$	
Bemerkung:	Ein Thienyl ist zum Teil 30 % fehlgeordnet.	

7.4.19 Kristallstruktur von 5,8-Di(9*H*-carbazol-9-yl)chinoxalin-6,7-dicarbonitril (43)



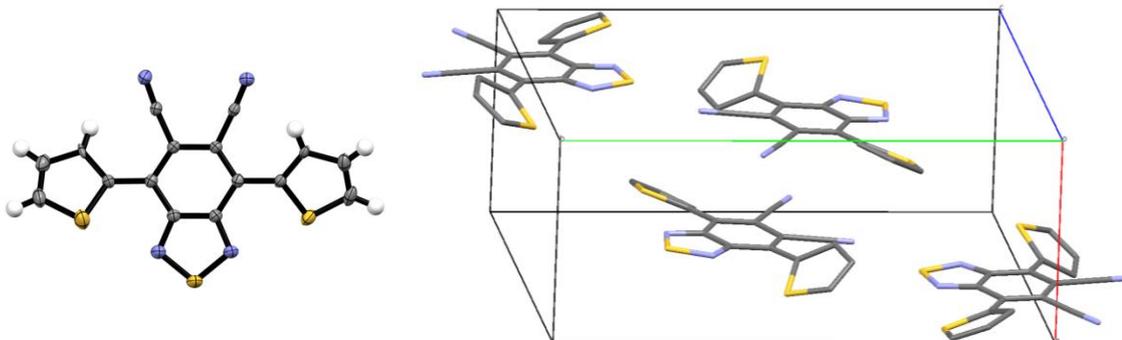
Summenformel	$C_{34}H_{18}N_6$, (CH_2Cl_2)	
Molekulargewicht	597,47 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 2870,9(3) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 11,6595(7) \text{ \AA}$, $b = 12,0486(7) \text{ \AA}$, $c = 20,4883(13) \text{ \AA}$	$\beta = 94,0767(19)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,378 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,263 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Orange Nadel	
Kristalldimensionen	$0,340 \times 0,060 \times 0,050 \text{ mm}^3$	
Gemessene Reflexe	15179 gemessene Reflexe, 7668 unabhängig, 5214 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,1122$, $R = 0,058$, $R_w = 0,138$	
Bemerkung:	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle, wobei ein Molekül C_2 symmetrisch ist.	

7.4.20 Kristallstruktur von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (38)



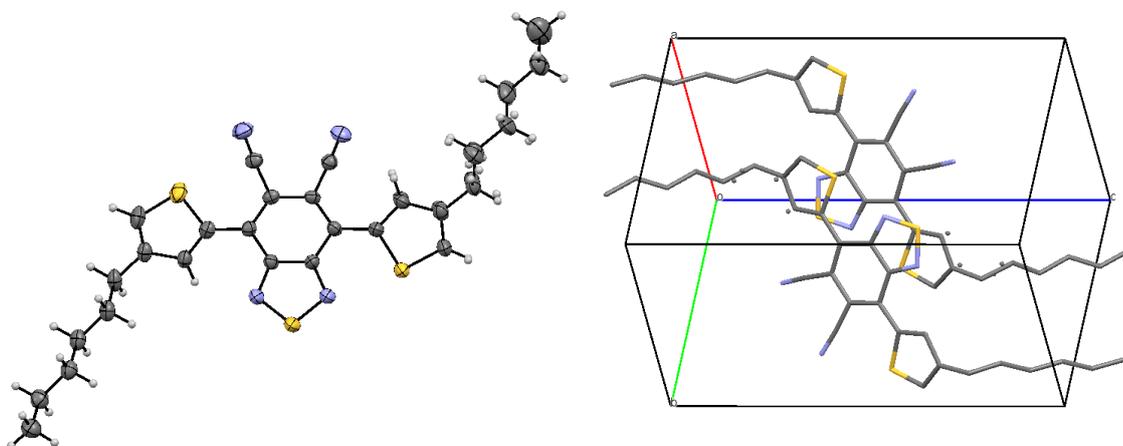
Summenformel	$C_8Br_2N_4S$	
Molekulargewicht	343,99 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 978,6(3) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 10,5645(13) \text{ \AA}$, $b = 5,5016(6) \text{ \AA}$, $c = 17,419(2) \text{ \AA}$	$\beta = 104,865(3)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 2,335 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8,46 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit TWINABS	
Kristallform/-farbe	Farblose Platte	
Kristalldimensionen	0,08 x 0,33 x 0,47 mm ³	
Gemessene Reflexe	4230 gemessene Reflexe, 2400 unabhängig, 1963 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0525$, $R = 0,0701$, $R_w = 0,2173$	
CCDC-Nummer:	1533970	

7.4.21 Kristallstruktur von 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (44)



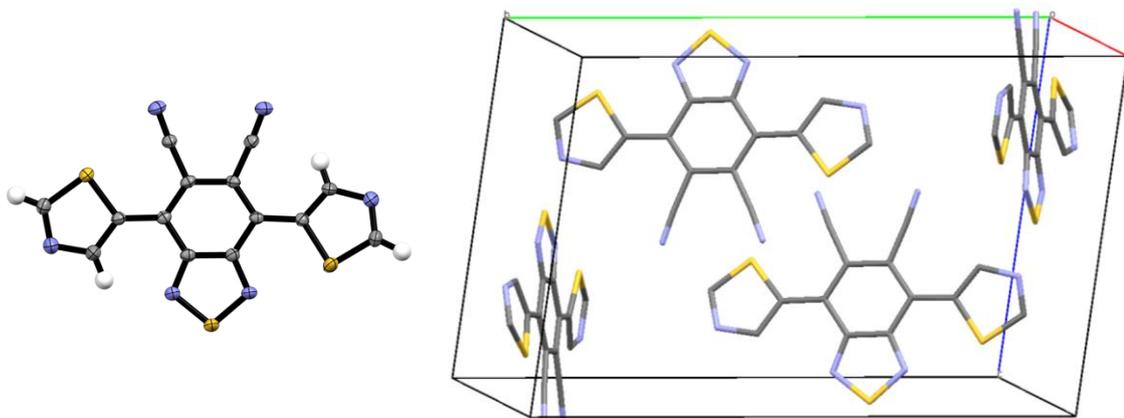
Summenformel	$C_{16}H_6N_4S_3$	
Molekulargewicht	349,98 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1437,7(2) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 7,1968(5) \text{ \AA}$, $b = 17,8682(8) \text{ \AA}$, $c = 11,5136(8) \text{ \AA}$	$\beta = 103,829(5)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,619 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,52 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Flächen	
Kristallform/-farbe	Oranger Block	
Kristalldimensionen	0,09 x 0,25 x 0,47 mm ³	
Gemessene Reflexe	12980 gemessene Reflexe, 3469 unabhängig, 2397 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0636$, $R = 0,0511$, $R_w = 0,1562$	
CCDC-Nummer:	1533733	

7.4.22 Kristallstruktur von 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol-5,6-dicarbonitril (52)



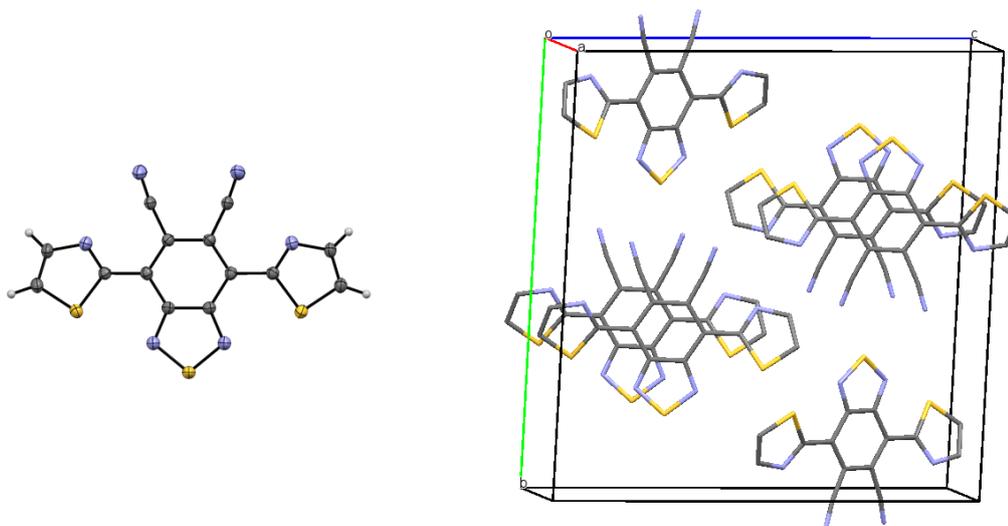
Summenformel	$C_{28}H_{30}N_4S_3$	
Molekulargewicht	518,8 g/mol	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Elementarzellenvolumen	$V = 1294,51(11) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 8,2125(4) \text{ \AA}$, $b = 10,2181(5) \text{ \AA}$, $c = 16,7620(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 92,885(4)^\circ$, $\beta = 95,141(4)^\circ$, $\gamma = 111,898(4)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,331 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,31 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Braune Nadel	
Kristalldimensionen	0,06 x 0,08 x 0,5 mm ³	
Gemessene Reflexe	29258 gemessene Reflexe, 6455 unabhängig, 4149 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0413$, $R = 0,0465$, $R_w = 0,1305$	
Bemerkung:	Alkylgruppe ist fehlgeordnet	
CCDC-Nummer:	1533971	

7.4.23 Kristallstruktur von 4,7-Di(thiazol-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (46)



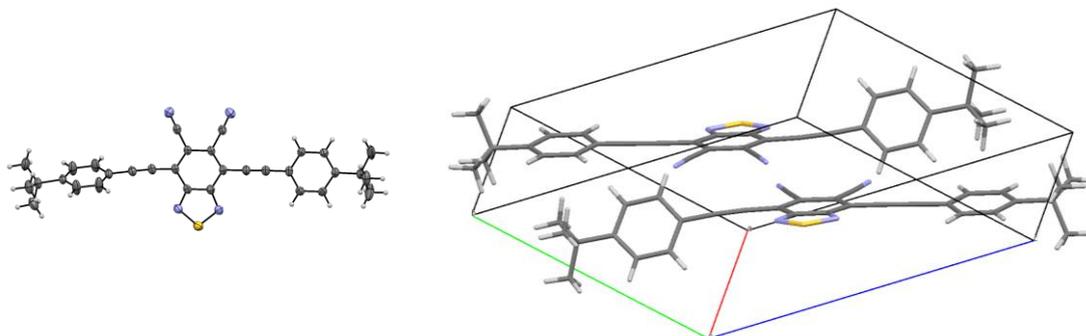
Summenformel	C ₁₄ H ₄ N ₆ S ₃	
Molekulargewicht	352,41 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	V = 1723 Å ³	
Elementarzellenparameter	a = 5,0742(5) Å, b = 21,3927(16) Å, c = 12,5176(12) Å	β = 90,225(8) °
Dichte	ρ _{rön} = 1,723 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	μ = 0,553 mm ⁻¹ (Korrektur mit 6 Kristallflächen)	
Kristallform/-farbe	Braune Nadel	
Kristalldimensionen	0,050 x 0,080 x 0,210 mm ³	
Gemessene Reflexe	8241 gemessene Reflexe, 2962 unabhängig, 1872 beobachtet	
R-Indizes	R _{int} = 0,0391, R = 0,0418, R _w = 0,1070	
CCDC-Nummer:	1533973	

7.4.24 Kristallstruktur von 4,7-Di(thiazol-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (45)



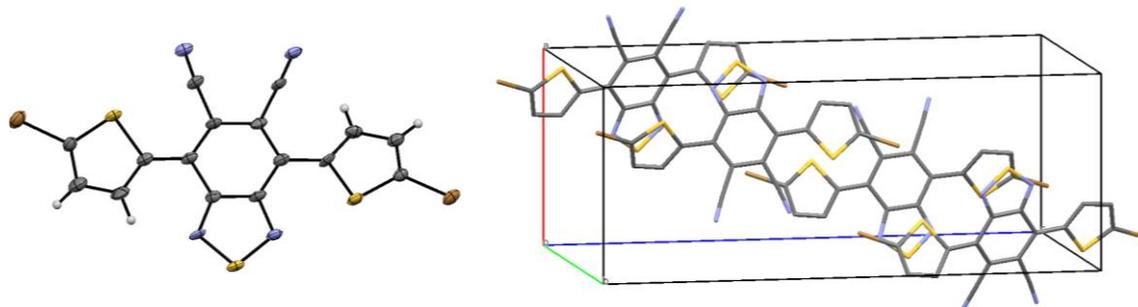
Summenformel	C ₁₄ H ₄ N ₆ S ₃	
Molekulargewicht	352,41 g/mol	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	V = 1335,57(12) Å ³	
Elementarzellenparameter	a = 3,7770(2) Å, b = 18,8252(10) Å, c = 18,7836(10) Å	
Dichte	ρ _{rön} = 1,753 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	μ = 0,562 mm ⁻¹	
Kristallform/-farbe	Rote Nadel	
Kristalldimensionen	0,032 x 0,032 x 0,24 mm ³	
Gemessene Reflexe	11137 gemessene Reflexe, 1640 unabhängig, 1184 beobachtet	
R-Indizes	R _{int} = 0,0555, R = 0,0423, R _w = 0,1138	
Bemerkung:	Molekül hat C ₂ Symmetrie	
CCDC-Nummer:	1533972	

7.4.25 Kristallstruktur von 4,7-Bis((4-(tert-butyl)phenyl)ethynyl)benzo- [c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (47)



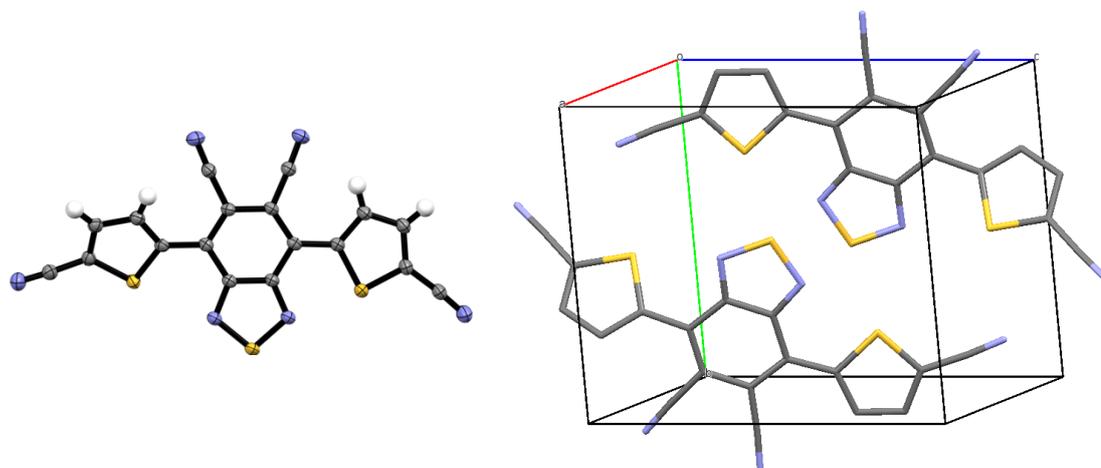
Summenformel	$C_{32}H_{26}N_4S$	
Molekulargewicht	498,63 g/mol	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P \bar{1}$	
Z	2	
Elementarzellenvolumen	$V = 1332,65(18) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 6,1474(5) \text{ \AA},$ $b = 12,2611(9) \text{ \AA},$ $c = 18,4352(14) \text{ \AA}$	$\alpha = 100,5065(12)^\circ,$ $\beta = 94,0599(13)^\circ,$ $\gamma = 101,0859(13)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,243 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,149 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallform/-farbe	Orangefarbene Platte	
Kristalldimensionen	0,450 x 0,090 x 0,040 mm ³	
Gemessene Reflexe	36744 gemessene Reflexe, 8115 unabhängig, 5046 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0586, R = 0,067, R_w = 0,171$	
CCDC-Nummer:	1533734	

7.4.26 Kristallstruktur von 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol-5,6-dicarbonitril (57)



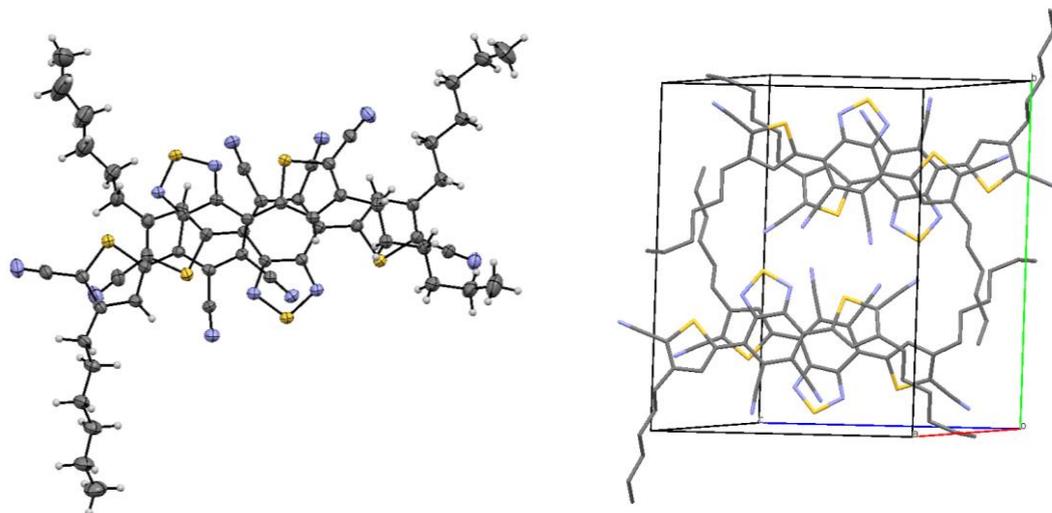
Summenformel	$C_{16}H_4Br_2N_2S_3$	
Molekulargewicht	508,23 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 1630,8(11) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 9,190(4) \text{ \AA}$, $b = 7,388(3) \text{ \AA}$, $c = 24,078(9) \text{ \AA}$	$\beta = 94,002(10)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 2,07 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 5,63 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen	
Kristallform/-farbe	Braune Platte	
Kristalldimensionen	0,1 x 0,33 x 0,56 mm ³	
Gemessene Reflexe	10762 gemessene Reflexe, 4006 unabhängig, 2400 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,1807$, $R = 0,0727$, $R_w = 0,1915$	

7.4.27 Kristallstruktur von 4,7-Bis(5-cyanothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]-thiadiazol-5,6-dicarbonitril (60)



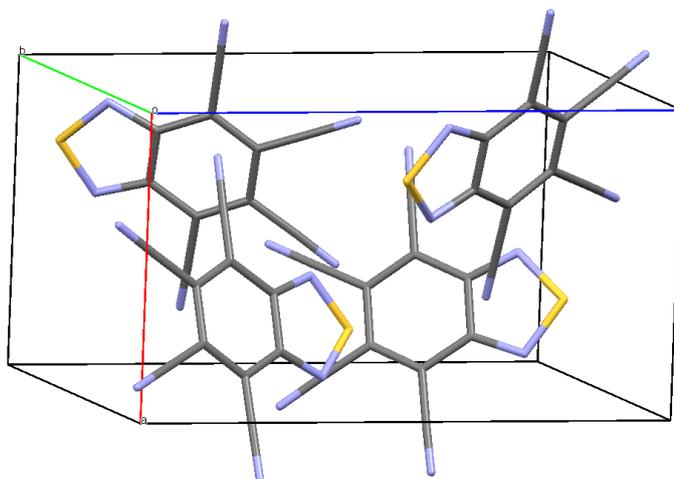
Summenformel	$C_{18}H_4N_6S_3$	
Molekulargewicht	400,45 g/mol	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Elementarzellenvolumen	$V = 805,81(12) \text{ \AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 7,4493(7) \text{ \AA},$ $b = 10,0856(8) \text{ \AA},$ $c = 11,0830(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 93,565(6)^\circ,$ $\beta = 96,528(7)^\circ,$ $\gamma = 102,070(7)^\circ$
Dichte	$\rho_{\text{rön}} = 1,650 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 4,361 \text{ mm}^{-1}$ (Korrektur mit 6 Kristallflächen)	
Kristallform/-farbe	Brauner Block	
Kristalldimensionen	0,11 x 0,12 x 0,12 mm ³	
Gemessene Reflexe	9353 gemessene Reflexe, 2748 unabhängig, 2640 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0196, R = 0,0301, R_w = 0,0831$	

7.4.28 Kristallstruktur von 4,7-Bis(5-cyano-4-hexylthiophen-2-yl)benzo- [c][1,2,5]thiadiazol-5,6-dicarbonitril (61)



Summenformel	$C_{30}H_{28}N_6S_3$	
Molekulargewicht	568.80 g/mol	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P -1	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	$V = 2811,8(6)\text{\AA}^3$	
Elementarzellenparameter	$a = 9,0318(10)\text{\AA}$, $b = 17,574(2)\text{\AA}$, $c = 17,858(2)\text{\AA}$	$\alpha = 93,447(10)^\circ$, $\beta = 96,390(9)^\circ$, $\gamma^\circ = 89,988(9)^\circ$
Dichte	$\rho = 1,344\text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,30\text{ mm}^{-1}$ Korrektur anhand von 6 Kristallflächen	
Kristallform/-farbe	Braune Nadel	
Kristalldimensionen	0,04 x 0,17 x 1,3 mm ³	
Gemessene Reflexe	32984 gemessene Reflexe, 30723 unabhängig, 22494 beobachtet	
R-Indizes	$R_{\text{int}} = 0,0498$, $R = 0,0597$, $R_w = 0,1932$	
Bemerkung:	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle A und B, die sich aber kaum voneinander unterscheiden. Alkylgruppen sind teilweise fehlgeordnet. Kristall ist verzwilligt.	

7.4.29 Kristallstruktur von Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4,5,6,7-tetracarbonitril (76)



Summenformel	C ₁₀ N ₆ S	
Molekulargewicht	236,22 g/mol	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Z	4	
Elementarzellenvolumen	V = 1007,39(8) Å ³	
Elementarzellenparameter	a = 7,4378(4) Å, b = 10,3135(4) Å, c = 13,1325(5) Å	
Dichte	ρ _{rön} = 1,557 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	μ = 0,304 mm ⁻¹	
Kristallform/-farbe	Farbloser Block	
Kristalldimensionen	0,15 x 0,24 x 0,35 mm ³	
Gemessene Reflexe	7896 gemessene Reflexe, 2436 unabhängig, 2319 beobachtet	
R-Indizes	R _{int} = 0,0146, R = 0,0255, R _w = 0,0655	

[Redacted text block containing multiple paragraphs of blacked-out content]

9. Literatur

- ¹ Greiner, W., & SpringerLink (Online service). (1998). *Classical Electrodynamics*. New York, NY: Springer New York, S.6.
- ² W.H. Keesom, *Proc. R. Acad. Sci.* **1915**, 18, 636–646.
- ³ K.J.M. Bishop, C.E. Wilmer, S. Soh, B.A. Grzybowski, *Small* **2009**, 5, 1600–1630.
- ⁴ W.G.J. Hol, L.M. Halie, C. Sander, *Nature* **1981**, 294, 532–536.
- ⁵ U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7184–7188.
- ⁶ E.E. Jelley, *Nature* **1936**, 138, 1009–1010.
- ⁷ H.L. Cheng, W.Y. Chou, C.W. Kuo, Y.W. Wang, Y.S. Mai, F.C. Tang, S.W. Chu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 285–293.
- ⁸ de Gier, H.D. ; Broer, R.; Havenith, R.W.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 12454.
- ⁹ Nowy, Stefan; Ren, Wei; Wagner, Julia; Weber, Josef A.; Brütting, Wolfgang (Hg.) (2009): *Impedance spectroscopy of organic hetero-layer OLEDs as a probe for charge carrier injection and device degradation*. SPIE Photonic Devices + Applications. San Diego, CA, Sunday 2 August 2009: SPIE (SPIE Proceedings).
- ¹⁰ V. Coropceanu, J. Cornil, da Silva Filho, Demetrio A., Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926–952.
- ¹¹ Y. Yamashita, F. Hinkel, T. Marszalek, W. Zajaczkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui, K. Müllen, J. Takeya, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 420–424.
- ¹² R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966–978.
- ¹³ R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 979–989.
- ¹⁴ Arnold F. Holleman, Egon Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1313.
- ¹⁵ F. Kremer, A. Schönhal: *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2002**, S. 2.
- ¹⁶ Li, Chunfei: *Nonlinear Optics*. Singapore: Springer Singapore, **2017**, S. 2.
- ¹⁷ J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 77–105.
- ¹⁸ L.R. Dalton, P.A. Sullivan, D.H. Bale, *Chem. Rev.* 2010, 110, 25–55.
- ¹⁹ Kalmykov, Yu. P.: *Recent advances in broadband dielectric spectroscopy*. Dordrecht: Springer; Published in cooperation with NATO Emerging Security Challenges Division (NATO Science for Peace and Security series. B, Physics and biophysics), **2013**, S. 2.
- ²⁰ J.-L. Brédas, A.J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 507–512.
- ²¹ Y. Dienes, S. Durben, T. Karpati, T. Neumann, U. Englert, L. Nyulaszi, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7487–7500.
- ²² J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173–205.
- ²³ Lee, Y.-S.; Kertesz, M. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2609.
- ²⁴ Brédas, J. L.; *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3808.
- ²⁵ P.M. Grant, I.P. Batra, *Sol. State Commun.* **1979**, 29, 225–229.
- ²⁶ H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- ²⁷ H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **1987**, 18, 699–704.
- ²⁸ H.J. Spencer, P.J. Skabara, M. Giles, I. McCulloch, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4783.
- ²⁹ Bayer AG, Eur. Patent 339 340, **1988**.
- ³⁰ L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 481–494.
- ³¹ N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474–1476.
- ³² G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789–1791.
- ³³ V. Hernandez, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 9815–9823.
- ³⁴ Y. Mo, *J Phys Chem A* **2009**, 113, 5163–5169.
- ³⁵ U. Scherf, K. Müllen, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, 12, 489–497.
- ³⁶ G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, F. Garnier, *Synth. Met.* **1991**, 41, 1127–1130.
- ³⁷ W. Wu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem Soc Rev* **2010**, 39, 1489–1502.
- ³⁸ A. Facchetti, *Mater. Today* **2007**, 10, 28–37.

- ³⁹ Z. Rang, A. Haraldsson, D.M. Kim, P.P. Ruden, M.I. Nathan, R.J. Chesterfield, C.D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2731–2733.
- ⁴⁰ H. Klauk, D.J. Gundlach, J.A. Nichols, T.N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices* **1999**, 46, 1258–1263.
- ⁴¹ T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 24314.
- ⁴² S. Miao, A.L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S.R. Marder, K.I. Hardcastle, U.H.F. Bunz, *Chemistry* **2009**, 15, 4990–4993.
- ⁴³ Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1535–1539.
- ⁴⁴ B.M. Savoie, N.E. Jackson, L.X. Chen, T.J. Marks, M.A. Ratner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 3385–3394.
- ⁴⁵ K. Asadi, M. Li, P.W. Blom, M. Kemerink, D.M. de Leeuw, *Materials Today* **2011**, 14, 592–599.
- ⁴⁶ T.J. Marks, M.A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 155–173.
- ⁴⁷ C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, 53, 60101.
- ⁴⁸ A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.* (the "Gold Book"), WileyBlackwell; 2nd Revised edition.
- ⁴⁹ P.W. Anderson, P.A. Lee, M. Saitoh, *Sol. State Commun.* **1973**, 13, 595–598.
- ⁵⁰ D. Jerome, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5565–5592.
- ⁵¹ L. Venema, *Nature* **2008**, 453, 996–997.
- ⁵² S.R. Marder, C.B. Gorman, F. Meyers, J.W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B.M. Pierce, *Science* **1994**, 265, 632–635.
- ⁵³ F. Würthner, T.E. Kaiser, C.R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3376–3410.
- ⁵⁴ J. Seo, S. Kim, S.Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11154–11155.
- ⁵⁵ R. Berger, A. Giannakopoulos, P. Ravat, M. Wagner, D. Beljonne, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 126, 10688–10692.
- ⁵⁶ Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899–4032.
- ⁵⁷ C. Cazeau-Dubroca, A. Peirigua, S. Lyazidi, G. Nouchi, P. Cazeau, R. Lapouyade, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 110–115.
- ⁵⁸ S.R. Marder, D.N. Beratan, L.T. Cheng, *Science* **1991**, 252, 103–106.
- ⁵⁹ L.T. Cheng, W. Tam, S.R. Marder, A.E. Stiegman, G. Rikken, C.W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643–10652.
- ⁶⁰ L.T. Cheng, W. Tam, S.H. Stevenson, G.R. Meredith, G. Rikken, S.R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631–10643.
- ⁶¹ T. Tsunekawa, T. Gotoh, M. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 353–357.
- ⁶² Wu, Y., Zhu, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, (42) 5, 2039
- ⁶³ H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234–238.
- ⁶⁴ C. An, M. Li, T. Marszalek, D. Li, R. Berger, W. Pisula, M. Baumgarten, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5923–5929.
- ⁶⁵ R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F.P.V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M.F. Toney, A. Salleo, *Nat Mater* **2013**, 12, 1038–1044.
- ⁶⁶ a) C. Luo, Kyaw, Aung Ko Ko, L.A. Perez, S. Patel, M. Wang, B. Grimm, G.C. Bazan, E.J. Kramer, A.J. Heeger, *Nano Lett.* **2014**, 14, 2764–2771. b) H.N. Tsao, D.M. Cho, I. Park, M.R. Hansen, A. Mavrinskiy, D.Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H.W. Spiess, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2605–2612. c) S. Wang, M. Kappl, I. Liebewirth, M. Müller, K. Kirchhoff, W. Pisula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 417–420.
- ⁶⁷ H. Zhou, L. Yang, A.C. Stuart, S.C. Price, S. Liu, W. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2995–2998.
- ⁶⁸ Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nature comm.* **2014**, 5, 5293.
- ⁶⁹ L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, *Nature Photon.* **2012**, 6, 180–185.
- ⁷⁰ J. Lee, A.-R. Han, H. Yu, T.J. Shin, C. Yang, J.H. Oh, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9540–9547.
- ⁷¹ C. Kanimozhi, N. Yaacobi-Gross, K.W. Chou, A. Amassian, T.D. Anthopoulos, S. Patil, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16532–16535.
- ⁷² N. Cho, C.W. Schlenker, K.M. Knesting, P. Koelsch, H.-L. Yip, D.S. Ginger, A.K.-Y. Jen, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301857.
- ⁷³ I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 331–338.

- ⁷⁴ I. Meager, R.S. Ashraf, S. Mollinger, B.C. Schroeder, H. Bronstein, D. Beatrup, M.S. Vezie, T. Kirchartz, A. Salleo, J. Nelson, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11537–11540.
- ⁷⁵ I. Kang, H.-J. Yun, D.S. Chung, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14896–14899.
- ⁷⁶ L. Chen, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1938.
- ⁷⁷ C. Li, M. Liu, N.G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6817–6855.
- ⁷⁸ M. Li, T. Marszalek, Y. Zheng, I. Lieberwirth, K. Müllen, W. Pisula, *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4268–4273.
- ⁷⁹ R. Tkachov, Y. Karpov, V. Senkovskyy, I. Raguzin, J. Zessin, A. Lederer, M. Stamm, B. Voit, T. Beryozkina, V. Bakulev, W. Zhao, A. Facchetti, A. Kiriya, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3845–3851.
- ⁸⁰ R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6705–6711.
- ⁸¹ T. Lei, J.-Y. Wang, J. Pei, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1117–1126.
- ⁸² G. Kim, S.-J. Kang, G.K. Dutta, Y.-K. Han, T.J. Shin, Y.-Y. Noh, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9477–9483.
- ⁸³ W. Schrof, S. Rozouvan, T. Hartmann, H. Möhwald, V. Belov, E. van Keuren, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 889.
- ⁸⁴ T. Furukawa, *Phase Trans.: A Multin. J.* **1989**, *18*, 143–211.
- ⁸⁵ A. Albores-Mejia, F. Gomez-Agis, H.J.S. Dorren, X.J.M. Leijtens, T.d. Vries, Y.-S. Oei, M.J.R. Heck, R. Nötzel, D.J. Robbins, M.K. Smit, K.A. Williams, *J. Lightwave Technol.* **2010**, *28*, 2984–2992.
- ⁸⁶ H. Saadeh, L. Wang, L. Yu, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1570–1576.
- ⁸⁷ J. Liang, R. Levenson, C. Rossier, E. Toussaere, J. Zyss, A. Rousseau, B. Boutevin, F. Foll, D. Bosc, *J. Phys. III France* **1994**, *4*, 2441–2450.
- ⁸⁸ H. Chen, Y. Guo, G. Yu, Y. Zhao, J. Zhang, D. Gao, H. Liu, Y. Liu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4618–4622.
- ⁸⁹ S.-W. Jung, S.-M. Yoon, S.Y. Kang, I.-K. You, J.B. Koo, K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, 213–218.
- ⁹⁰ H.E. Katz, J. Huang, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 71–92.
- ⁹¹ L. Ying, Hsu, Ben B Y, H. Zhan, G.C. Welch, P. Zalar, L.A. Perez, E.J. Kramer, T.-Q. Nguyen, A.J. Heeger, W.-Y. Wong, G.C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18538–18541.
- ⁹² H. Sirringhaus, M. Bird, N. Zhao, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3893–3898.
- ⁹³ K. Yasuda, K. Saegusa, T.H. Okabe, *Metall and Materi Trans. B* **2011**, *42*, 37–49.
- ⁹⁴ K. Yasuda, T.H. Okabe, *JOM* **2010**, *62*, 94–101.
- ⁹⁵ T. Lei, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Mater.* **2013**, *26* (1), 594–603.
- ⁹⁶ J. Mei, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604–615.
- ⁹⁷ J.M. Szarko, J. Guo, Y. Liang, B. Lee, B.S. Rolczynski, J. Strzalka, T. Xu, S. Loser, T.J. Marks, L. Yu, L.X. Chen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5468–5472.
- ⁹⁸ J.M. Lobe, T.L. Andrew, V. Bulovic, T.M. Swager, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3044–3056.
- ⁹⁹ F.C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **2009**, *93*, 394–412.
- ¹⁰⁰ R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T.T. Larsen-Olsen, F.C. Krebs, *Mater. Today* **2012**, *15*, 36–49.
- ¹⁰¹ G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338.
- ¹⁰² B. O'Reagan, M. Graetzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- ¹⁰³ L.M. Peter, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1861–1867.
- ¹⁰⁴ A. Nozik, *Physica E* **2002**, *14*, 115–120.
- ¹⁰⁵ G. Hodes, *Science* **2013**, *342*, 317–318.
- ¹⁰⁶ H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1377–1383.
- ¹⁰⁷ K.A. Mazzio, C.K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78–90.
- ¹⁰⁸ T.M. Clarke, J.R. Durrant, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736–6767.
- ¹⁰⁹ J.-S. Huang, T. Goh, X. Li, M.Y. Sfeir, E.A. Bielinski, S. Tomasulo, M.L. Lee, N. Hazari, A.D. Taylor, *Nature Photon.* **2013**, *7*, 479–485.
- ¹¹⁰ J.T. Evans, R. Womack, *IEEE J. Solid-State Circuits* **1988**, *23*, 1171–1175.
- ¹¹¹ K. Asadi, M.A. van der Veen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4332–4344.
- ¹¹² J. Valasek, *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 475–481
- ¹¹³ Webb, Colin E.: *Handbook of laser technology and applications*. Bristol: Taylor & Francis. **2003**, S. 161.
- ¹¹⁴ J. Zyss, P. Kelley, P. F. Liao: *Molecular Nonlinear Optics*, London: Academic Press, **2013**.
- ¹¹⁵ Cisco Systems, Inc., white paper, <http://www.cisco.com/c/en/us/solutions/collateral/service-provider/visual-networking-index-vni/vni-hyperconnectivity-wp.pdf>, abgerufen im Dezember **2016**.
- ¹¹⁶ H.S. Hinton, *IEEE Spectr.* **1992**, *29*, 42–45.
- ¹¹⁷ H. M. Gibbs, *Optical Bistability: Controlling Light With Light*, Orlando: Academic Press, **1985**.

- ¹¹⁸ J. Perelaer, P.J. Smith, D. Mager, D. Soltman, S.K. Volkman, V. Subramanian, J.G. Korvink, U.S. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8446.
- ¹¹⁹ J.A. Lim, W.H. Lee, H.S. Lee, J.H. Lee, Y.D. Park, K. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 229–234.
- ¹²⁰ N. Camaioni, R. Po, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1821–1828.
- ¹²¹ H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M.K. Deliomeroğlu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5586–5608.
- ¹²² T. Lei, Y. Cao, Y. Fan, C.-J. Liu, S.-C. Yuan, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6099–6101.
- ¹²³ J.W. Jung, W.H. Jo, *Chem Mater* **2015**, 27, 6038–6043.
- ¹²⁴ F. Würthner, G. Archetti, R. Schmidt, H.-G. Kuball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4529–4532.
- ¹²⁵ L.M. Tolbert, X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3253–3258.
- ¹²⁶ F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2765–2768.
- ¹²⁷ D. Schulte-Frohlinde, H. Blume, H. Güsten, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 2486–2491.
- ¹²⁸ a) C. Burmester, R. Faust, *Synthesis* **2008**, 1179–1181. b) Pilgram, K., Zupan, M., Skiles, R. D.; *J. of Heteroc. Chem.*, **1970**, (7) 3, 629.
- ¹²⁹ *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [Online], Wiley-VCH: Weinheim, (2000); http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a03_213 [Prüfdatum 25.01.2017]
- ¹³⁰ A. Podgoršek, M. Zupan, J. Iskra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8424–8450.
- ¹³¹ A. Podgoršek, S. Stavber, M. Zupan, J. Iskra, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 7245–7247.
- ¹³² N.B. Barhate, A.S. Gajare, R.D. Wakharkar, A.V. Bedekar, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 6349–6350.
- ¹³³ B.M. Choudary, P.N. Reddy, *Synlett.* **1994**, 450.
- ¹³⁴ a.) R.C. Elderfield, V.B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1887–1891. b.) R. Garner, G.V. Garner, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., C* **1970**, 825–829.
- ¹³⁵ a.) M. Alterman, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7984–7989. b.) H.-J. Cristau, A. Ouali, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2483–2492.
- ¹³⁶ By Woodward, D. W.; *Chemisches Zentralblatt* **1952**, 123 (27), 4376–4377.
- ¹³⁷ S. Song, J. Kim, J.Y. Shim, G. Kim, B.H. Lee, Y. Jin, S.H. Park, I. Kim, K. Lee, H. Suh, *Synthetic Metals* **2012**, 162, 988–994.
- ¹³⁸ S. Hahn, F.L. Geyer, S. Koser, O. Tverskoy, F. Rominger, U.H.F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 8485–8494.
- ¹³⁹ G. Garcia, C. Adamo, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 20210–20219.
- ¹⁴⁰ B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, in *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, S.56.
- ¹⁴¹ F.C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 429–439.
- ¹⁴² S. Wu, L. Wang, A. Kroeger, Y. Wu, Q. Zhang, C. Bubeck, *Soft Matter* **2011**, 7, 11535.
- ¹⁴³ L.A. Tatum, J.T. Foy, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17438–17441.
- ¹⁴⁴ B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, in *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, S.200–213.
- ¹⁴⁵ C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319–2358.
- ¹⁴⁶ E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 695–706.
- ¹⁴⁷ K. Rotkiewicz, K.H. Grellmann, Z.R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 315–318.
- ¹⁴⁸ W. Rettig, *Appl. Phys. B* **1988**, 45, 145–149.
- ¹⁴⁹ W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 969–986.
- ¹⁵⁰ J. Wudarczyk, G. Papamokos, V. Margaritis, D. Schollmeyer, F. Hinkel, M. Baumgarten, G. Floudas, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 3275–3278.
- ¹⁵¹ C. J. F. Böttcher, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1943**, 62, 119–133.
- ¹⁵² H. A. Rizk, I. M. Elanwar, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 507–513.
- ¹⁵³ C. W. N. Cumper, P. G. Langley, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 35–43.
- ¹⁵⁴ N.S. Keddie, Slawin, Alexandra M. Z., T. Lebl, D. Philp, D. O'Hagan, *Nature Chem.* **2015**, 7, 483–488.
- ¹⁵⁵ S. Ritter *Chem. & Eng. News* **2016**, 94, 30–31.
- ¹⁵⁶ A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378–6396.
- ¹⁵⁷ S.R. Marder, B. Kippelen, A.K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, 388, 845–851.
- ¹⁵⁸ Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. Ma, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 94116.
- ¹⁵⁹ J.P.M. Lommerse, W.D.S. Motherwell, H.L. Ammon, J.D. Dunitz, A. Gavezzotti, D.W.M. Hofmann, F.J.J. Leusen, W.T.M. Mooij, S.L. Price, B. Schweizer, M.U. Schmidt, B.P. van Eijck, P. Verwer, D.E. Williams, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **2000**, 56, 697–714.

- ¹⁶⁰ D. Semmingsen, J. Feder, *Sol. State Commun.* **1974**, 15, 1369–1372.
- ¹⁶¹ S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 163–166.
- ¹⁶² S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 357–366.
- ¹⁶³ C.B. Sawyer, C.H. Tower, *Phys. Rev.* **1930**, 35, 269–273.
- ¹⁶⁴ K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285–3289.
- ¹⁶⁵ C. Bosshard, G. Knöpfle, P. Prêtre, P. Günter, *J. App. Phys.* **1992**, 71, 1594–1605.
- ¹⁶⁶ M. Blanchard-Desce, J.-B. Baudin, L. Jullien, R. Lorne, O. Ruel, S. Brasselet, J. Zyss, *Opt. Mater.* **1999**, 12, 333–338.
- ¹⁶⁷ J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, E. Goovaerts, *Opt. Express* **2009**, 17, 4587.
- ¹⁶⁸ G. Zhang, M. Baumgarten, M. Auer, R. Trattnig, E.J.W. List-Kratochvil, K. Mullen, *Macromol. Rap. Commun.* **2014**, 35, 1931–1936.
- ¹⁶⁹ Zhou, Y., Verkade, J.G.; *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352 4, 616.
- ¹⁷⁰ Ege, Seyhan *Organic Chemistry: Structure and Reactivity.* **2003** Houghton Mifflin College. ISBN 0618318097. pp. 30–33, 67
- ¹⁷¹ Majer, V. and Svoboda, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds*, **1985** Blackwell Scientific Publications, Oxford. ISBN 0632015292
- ¹⁷² A.J. Lovinger, *Science* **1983**, 220, 1115–1121.
- ¹⁷³ a.) S. Akoudad, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1998**, 2081–2082. b.) G.E. Gunbas, P. Camurlu, İ.M. Akhmedov, C. Tanyeli, A.M. Önal, L. Toppare, *J Electroanal. Chem.* **2008**, 615, 75–83. c.) Y. Zhu, R.D. Champion, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* **2006**, 39, 8712–8719. d) C.-L. Pai, C.-L. Liu, W.-C. Chen, S.A. Jenekhe, *Polymer* **2006**, 47, 699–708. e) S. Akoudad, J. Roncali, *Synthetic Metals* **1999**, 101, 149. f) I.F. Perepichka, E. Levillain, J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1679.
- ¹⁷⁴ F. London, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 33, 8b.
- ¹⁷⁵ T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214–1223.
- ¹⁷⁶ X. Guo, S.R. Puniredd, B. He, T. Marszalek, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen, *Chem Mater* **2014**, 26, 3595–3598.
- ¹⁷⁷ J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, 42, 4426–4429.
- ¹⁷⁸ A. Devasagayaraj, J.M. Tour, *Macromolecules* **1999**, 32, 6425–6430.
- ¹⁷⁹ F. Schlütter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1538–1542.
- ¹⁸⁰ J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508–524.
- ¹⁸¹ S.W. Wright, D.L. Hageman, L.D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6095–6097.
- ¹⁸² a.) J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359–1470. b.) C. Kowitz, G. Wegner, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15553–15574. c.) T.I. Wallow, B.M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7411–7412.
- ¹⁸³ F. Lombeck, R. Matsidik, H. Komber, M. Sommer, *Macrom. Rap. Commun.* **2015**, 36, 231–237.
- ¹⁸⁴ a.) A. Barge, S. Tagliapietra, L. Tei, P. Cintas, G. Cravotto, *Curr. Org. Chem.* **2008**, 12, 1588–1612. b.) B. Carsten, F. He, H.J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1493–1528. c.) P. Espinet, A.M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4704–4734.
- ¹⁸⁵ F. Lombeck, H. Komber, D. Fazzi, D. Nava, J. Kuhlmann, D. Stegerer, K. Strassel, J. Brandt, A.D. de Zerio Mendaza, C. Müller, W. Thiel, M. Caironi, R. Friend, M. Sommer, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1601232.
- ¹⁸⁶ T.E. Barder, S.D. Walker, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4685–4696.
- ¹⁸⁷ E. Altuntaş, U.S. Schubert, *Anal. Chim. Acta* **2014**, 808, 56–69.
- ¹⁸⁸ H. Sasabe, S. Saito, M. Asahina, H. Kakutani, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1969**, 7, 1405–1414.
- ¹⁸⁹ J.R. Gregorio, E.M. Ueno, *J Mater Sci* **1999**, 34, 4489–4500.
- ¹⁹⁰ R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegría, J. Colmenero, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7546–7555.
- ¹⁹¹ R. Sengwa, K. Kaur, R. Chaudhary, *Polym. Int.* **2000**, 49, 599–608.
- ¹⁹² F. Kremer A. Schönhal: *Broadband Dielectric Spectroscopy.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2002**, S. 59.
- ¹⁹³ a) M. Pfeiffermann, R. Dong, R. Graf, W. Zajaczkowski, T. Gorelik, W. Pisula, A. Narita, K. Müllen, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14525–14532. b) D.A. Schlüter, *Nat Chem* **2014**, 6, 747. c) M.J. Kory, M. Worle, T. Weber, P. Payamyar, S.W. van de Poll, J. Dshemuchadse, N. Trapp, A.D. Schlüter, *Nat Chem* **2014**, 6, 779–784.
- ¹⁹⁴ K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A.U. Czaja, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9262–9264.

- ¹⁹⁵ a) S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M.E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2017–2021. b) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447.
- ¹⁹⁶ S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 12454–12457.
- ¹⁹⁷ J. Sakamoto, M. Rehahn, G. Wegner, A.D. Schluter, *Macrom. Rap. Comm.* **2009**, *30*, 653–687.
- ¹⁹⁸ S.H. Cho, S.S. Jo, I. Hwang, J. Sung, J. Seo, S.-H. Jung, I. Bae, J.R. Choi, H. Cho, T. Lee, J.K. Lee, T.-W. Lee, C. Park, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10809–10817.
- ¹⁹⁹ M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- ²⁰⁰ a) A. Mishra, Fischer, Markus K. R., P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499. b) P. Qin, J. Wiberg, E.A. Gibson, M. Linder, L. Li, T. Brinck, A. Hagfeldt, B. Albinsson, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738–4748.
- ²⁰¹ L. Wang, W. Huang, R. Li, D. Gehrig, P.W.M. Blom, K. Landfester, K.A.I. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9783–9787.
- ²⁰² T. Linder, T.C. Sutherland, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7101–7105.
- ²⁰³ E.O. Sherman, S.M. Lambert, K. Pilgram, *J. Heteroc. Chem.* **1974**, *11*, 763–769.
- ²⁰⁴ M.E. Köse, *J Phys Chem A* **2012**, *116*, 12503–12509.
- ²⁰⁵ K. Takimiya, I. Osaka, M. Nakano, *Chem. Mater.* **2013**, *26*, 587–593.
- ²⁰⁶ J. Duflos, G. Dupas, G. Quéguiner, *J. of Heteroc. Chem.* **1983**, *20*, 1191–1193.
- ²⁰⁷ E. R. Biehl, S. Tandel, *Heterocycles* **2000**, *53*, 1183.
- ²⁰⁸ W.E. Parham, C.K. Bradsher, D.A. Hunt, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1606–1607.
- ²⁰⁹ P.W. Tang, C.A. Maggiulli, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3429–3432.
- ²¹⁰ E.H. Morkved, S.M. Neset, O. Bjorlo, H. Kjosens, G. Hvistendahl, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 658–662.
- ²¹¹ A.E. Balakirev, V.E. Maizlish, G.P. Shaposhnikov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2002**, *72*, 311–314.
- ²¹² W. Zhang, J. Smith, S.E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11437–11439.
- ²¹³ Q. Shi, S. Zhang, J. Zhang, V.F. Oswald, A. Amassian, S.R. Marder, S.B. Blakey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3946–3949.
- ²¹⁴ A. MacColl, *Nature* **1949**, *163*, 178–179.
- ²¹⁵ J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- ²¹⁶ C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- ²¹⁷ J.E. Lovelock, D.C. Fenimore, A. Zlatkis, *J. Chromatog. Sci.* **1967**, *5*, 392–394.
- ²¹⁸ C.B. Nielsen, White, Andrew J. P., I. McCulloch, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5045–5048.
- ²¹⁹ R. Karpicz, S. Puzinas, S. Krotkus, K. Kazlauskas, S. Jursenas, J.V. Grazulevicius, S. Grigalevicius, V. Gulbinas, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 204508.
- ²²⁰ A. Casey, Y. Han, Z. Fei, White, Andrew J. P., T.D. Anthopoulos, M. Heeney, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 265–275.
- ²²¹ J. Zhang, T.C. Parker, W. Chen, L. Williams, V.N. Khurstalev, E.V. Jucov, S. Barlow, T.V. Timofeeva, S.R. Marder, *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (2), 360–370.
- ²²² I. Osaka, R.D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202–1214.
- ²²³ T. Dallos, M. Hamburger, M. Baumgarten, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1936–1939.
- ²²⁴ Hou, Q.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Yang, W.; Yang, R.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6299.
- ²²⁵ C. Grigoriadis, H. Duran, M. Steinhart, M. Kappl, H.-J. Butt, G. Floudas, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9208–9215.
- ²²⁶ A. Casey, S.D. Dimitrov, P. Shakya-Tuladhar, Z. Fei, M. Nguyen, Y. Han, T.D. Anthopoulos, J.R. Durrant, M. Heeney, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5110–5120.
- ²²⁷ D. Bao, B. Millare, W. Xia, B.G. Steyer, A.A. Gerasimenko, A. Ferreira, A. Contreras, V.I. Vullev, *J Phys Chem A* **2009**, *113*, 1259–1267.
- ²²⁸ J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- ²²⁹ H.T. Nicolai, M. Kuik, G.A.H. Wetzelaer, B. de Boer, C. Campbell, C. Risko, J.-L. Brédas, P.W.M. Blom, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 882–887.
- ²³⁰ Y.-M. Tao, H.-Y. Li, Q.-L. Xu, Y.-C. Zhu, L.-C. Kang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 718–723.
- ²³¹ J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J.V. Grazulevicius, R. Rutkaite, K. Kazlauskas, S. Jursenas, V. Jankauskas, J. J. Sidaravicius, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2006**, *8*, 879–882.
- ²³² H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15985–15994.
- ²³³ A. Mishra, S. Sahu, S. Tripathi, G. Krishnamoorthy, *Photochem. Photobiol Sci.* **2014**, *13*, 1476–1486.

- ²³⁴ J. Luo, Z. Xie, J.W.Y. Lam, L. Cheng, B.Z. Tang, H. Chen, C. Qiu, H.S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2001**, 1740–1741.
- ²³⁵ Y. Hong, Lam, Jacky W Y, B.Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353.
- ²³⁶ S. Wang, J. Cai, R. Sadygov, E.C. Lim, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7416–7420.
- ²³⁷ Nowy, Stefan; Ren, Wei; Wagner, Julia; Weber, Josef A.; Brütting, Wolfgang; *Proc. SPIE 7415, Organic Light Emitting Materials and Devices XIII*, 74150G (August 27, **2009**):
- ²³⁸ J. Wudarczyk, G. Papamokos, T. Marszalek, T. Nevolianis, D. Schollmeyer, W. Pisula, G. Floudas, M. Baumgarten, K. Müllen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, im Druck (DOI: 10.1021/acsami.7b03060).
- ²³⁹ Physical Constants of Organic Compounds," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition (Internet Version **2017**), W. M. Haynes, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- ²⁴⁰ J. Rivnay, S.C.B. Mannsfeld, C.E. Miller, A. Salleo, M.F. Toney, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5488–5519.
- ²⁴¹ K. Zhou, H. Dong, H.-I. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 22448–22457.
- ²⁴² J.H. Oh, S.-L. Suraru, W.-Y. Lee, M. Könemann, H.W. Höffken, C. Röger, R. Schmidt, Y. Chung, W.-C. Chen, F. Würthner, Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 2148–2156.
- ²⁴³ M. Stolte, M. Gsanger, R. Hofmockel, S.-L. Suraru, F. Würthner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14181–14185.
- ²⁴⁴ S. Schols, L. van Willigenburg, R. Müller, D. Bode, M. Debucquoy, S. de Jonge, J. Genoe, P. Heremans, S. Lu, A. Facchetti, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 263303.
- ²⁴⁵ S.W. Yun, J.H. Kim, S. Shin, H. Yang, B.-K. An, L. Yang, S.Y. Park, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 911–915.
- ²⁴⁶ H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6158–6183.
- ²⁴⁷ J.-L. Brédas, J.P. Calbert, D.A. da Silva Filho, J. Cornil, *PNAS* **2002**, 99, 5804–5809.
- ²⁴⁸ L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 423–434.
- ²⁴⁹ M.-Y. Kuo, H.-Y. Chen, I. Chao, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4750–4758.
- ²⁵⁰ G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2339–2350.
- ²⁵¹ Z. Chen, P. Cai, J. Chen, X. Liu, L. Zhang, L. Lan, J. Peng, Y. Ma, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2586–2591.
- ²⁵² P.-L.T. Boudreault, S. Beaupré, M. Leclerc, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 127.
- ²⁵³ J. Fan, J.D. Yuen, M. Wang, J. Seifert, J.-H. Seo, A.R. Mohebbi, D. Zakhidov, A.J. Heeger, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2186–2190.
- ²⁵⁴ J. Lee, S.B. Jo, M. Kim, H.G. Kim, J. Shin, H. Kim, K. Cho, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6706–6714.
- ²⁵⁵ N. Wang, Z. Chen, W. Wei, Z. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17060–17068.
- ²⁵⁶ M. Zhang, Y. Gu, X. Guo, F. Liu, S. Zhang, L. Huo, T.P. Russell, J. Hou, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4944–4949.
- ²⁵⁷ Huo, L., Hou, J., Chen, H.-Y., Zhang, S., Jiang, Y., Chen, T.L., Yang, Y., *Macromolecules* **2009**, 42, 6564.
- ²⁵⁸ I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M.L. Chabinyc, R.J. Kline, M.D. McGehee, M.F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 328–333.
- ²⁵⁹ D.M. DeLongchamp, R.J. Kline, Y. Jung, E.K. Lin, D.A. Fischer, D.J. Gundlach, S.K. Cotts, A.J. Moad, L.J. Richter, M.F. Toney, M. Heeney, I. McCulloch, *Macromolecules* **2008**, 41, 5709–5715.
- ²⁶⁰ J. Kim, M.H. Yoon, G.-H. Kim, J. Lee, S.M. Lee, S.-J. Ko, Y. Kim, G.K. Dutta, M. Moon, S.Y. Park, D.S. Kim, J.Y. Kim, C. Yang, *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, 6, 7523–7534.
- ²⁶¹ Z. Chen, J. Brown, M. Drees, M. Seger, Y. Hu, Y. Xia, D. Boudinet, M. McCray, M. Delferro, T.J. Marks, C.-Y. Liao, C.-W. Ko, Y.-M. Chang, A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6390–6400.
- ²⁶² C. Lu, H.-C. Chen, W.-T. Chuang, Y.-H. Hsu, W.-C. Chen, P.-T. Chou, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6837–6847.
- ²⁶³ P.-W. Liang, C.-Y. Liao, C.-C. Chueh, F. Zuo, S.T. Williams, X.-K. Xin, J. Lin, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3748–3754.
- ²⁶⁴ R. Stangenberg, C. Grigoriadis, D. Schneider, H.-J. Butt, G. Fytas, K. Müllen, G. Floudas, *Soft Matter* **2013**, 9, 11334.
- ²⁶⁵ L. Biniek, B.C. Schroeder, C.B. Nielsen, I. McCulloch, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14803.
- ²⁶⁶ M. Li, C. An, T. Marszalek, M. Baumgarten, H. Yan, K. Mullen, W. Pisula, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9430–9438.
- ²⁶⁷ R. Heuvel, J.J. van Franeker, Janssen, René A. J., *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218, 1600502.
- ²⁶⁸ H.J. Keller, R. Niebl, G. Renner, Ruhr, von der D., Kilic A. K., *Z. Naturf. B* **1989**, 327–332.
- ²⁶⁹ T. Dumsloff, B. Yang, A. Maghsoumi, G. Velpula, K.S. Mali, C. Castiglioni, S. de Feyter, M. Tommasini, A. Narita, X. Feng, K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4726–4729.

- ²⁷⁰ J. Zhang, W. Chen, A.J. Rojas, E.V. Jucov, T.V. Timofeeva, T.C. Parker, S. Barlow, S.R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16376–16379.
- ²⁷¹ K. Pilgram, R.D. Skiles, *J. Heteroc. Chem.* **1974**, 11, 777–780.
- ²⁷² Y. Karpov, T. Erdmann, M. Stamm, U. Lappan, O. Guskova, M. Malanin, I. Raguzin, T. Beryozkina, V. Bakulev, F. Günther, S. Gemming, G. Seifert, M. Hamsch, S. Mannsfeld, B. Voit, A. Kiriy, *et al.*, *Macromolecules* **2017**, 50, 914–926.
- ²⁷³ Y. Karpov, T. Erdmann, I. Raguzin, M. Al-Hussein, M. Binner, U. Lappan, M. Stamm, K.L. Gerasimov, T. Beryozkina, V. Bakulev, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov, F. Gunther, S. Gemming, G. Seifert, B. Voit, R. Di Pietro, A. Kiriy, *et al.*, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6003–6010.
- ²⁷⁴ M. Castellani, S. Winkler, B. Bröker, M. Baumgarten, K. Müllen, N. Koch, *Appl. Phys. A* **2014**, 114, 291–295.
- ²⁷⁵ I. Salzmann, G. Heimel, S. Duhm, M. Oehzelt, P. Pingel, B.M. George, A. Schnegg, K. Lips, R.-P. Blum, A. Vollmer, N. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 35502.
- ²⁷⁶ W. Xie, K. Willa, Y. Wu, R. Hausermann, K. Takimiya, B. Batlogg, C.D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3478–3484.
- ²⁷⁷ U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, J.B. Nimoth, H. Klauk, *Org. Electr.* **2011**, 12, 1370–1375.
- ²⁷⁸ U. Zschieschang, M.J. Kang, K. Takimiya, T. Sekitani, T. Someya, T.W. Canzler, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, H. Klauk, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4273–4277.
- ²⁷⁹ F. Ante, D. Kalblein, U. Zschieschang, T.W. Canzler, A. Werner, K. Takimiya, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, H. Klauk, *Small* **2011**, 7, 1186–1191.
- ²⁸⁰ M.A. van der Veen, F. Vermoortele, D.E. de Vos, T. Verbiest, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 6378–6385.
- ²⁸¹ M.A. van der Veen, F. Vermoortele, D.E. de Vos, T. Verbiest, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 6386–6390.
- ²⁸² D.J. Kissick, D. Wanapun, G.J. Simpson, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2011**, 4, 419–437.
- ²⁸³ H. Reinsch, M.A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 17–26.
- ²⁸⁴ R.C. Eckardt, H. Masuda, Y.X. Fan, R.L. Byer, *IEEE J. Quant. Electr.* **1990**, 26, 922–933.
- ²⁸⁵ N. Horiuchi, F. Lefaucheux, A. Ibanez, D. Josse, J. Zyss, *Opt. Mater.* **1999**, 12, 351–356.
- ²⁸⁶ I. Ledoux, C. Lepers, A. Périgaud, J. Badan, J. Zyss, *Opt. Commun.* **1990**, 80, 149–154.
- ²⁸⁷ J. Zaccaro, A. Ibanez, M. Chamel, *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, 16, 1385.
- ²⁸⁸ J. E. Björkholm, A. E. Siegmann, *Phys. Rev.* **1967**, 154, 851–860.
- ²⁸⁹ D.N. Nikogosyan, *Appl. Phys. A* **1991**, 52, 359–368.
- ²⁹⁰ S. More, R. Bhosale, A. Mateo-Alonso, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10626–10631.
- ²⁹¹ M.C. Venuti, *Synthesis* **1982**, 1982, 61–63.
- ²⁹² W.-H. Tang, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *J. Org. Chem.* **2015**, 775, 94–100.
- ²⁹³ A. Chandra Shekhar, A. Ravi Kumar, G. Sathaiyah, K. Raju, P.V.S.S. Srinivas, P. Shanthan Rao, B. Narsaiyah, *J. Heteroc. Chem.* **2014**, 51, 1504–1508.
- ²⁹⁴ A. Rahmatpour, *Heteroatom Chem.* **2012**, 23, 472–477.
- ²⁹⁵ Mamedov, V. A., *Quinoxalines - Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure*; Springer **2016**, 29.
- ²⁹⁶ B. Bellea, N.L. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2525–2526.
- ²⁹⁷ V.L. Pardini, S.K. Sakata, R.R. Vargas, H. Viertler, *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 223–229.
- ²⁹⁸ Y. Kikuchi, Y. Hasegawa, M. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2199–2202.
- ²⁹⁹ S. Wang, J.S. Swenton, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1513–1516.
- ³⁰⁰ G.K. Lim, K. Fujii, K.D.M. Harris, D.C. Apperley, *Crystal Growth & Design* **2011**, 11, 5192–5199.
- ³⁰¹ P. C. DeRose, E. Early, G.W. Kramer, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 033107/1–11.
- ³⁰² Würth, C.; Grabolle, M.; Pauli, J.; Spieles, M.; Resch-Genger, *U. Nat. Protoc.* **2013**, 8, 1535–1550.