

**Fullerenhaltige Donor-Akzeptor-Blockcopolymere als
Additive für organische Bulk-Heterojunction-Solarzellen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Dipl.-Chem. Maria Heuken

geboren am 09.09.1983 in Flensburg

Eingereicht am 21.02.2012

Diese Dissertation wurde in der Zeit von November 2008 bis Februar 2012 am
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt

Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst Frau Prof. Dr. Brigitte Voit für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis und für die Überlassung dieses spannenden Themas. Ihr in mich gesetztes Vertrauen und die Möglichkeit meine eigenen Ideen zu verwirklichen habe ich sehr zu schätzen gelernt. Ein besonderer Dank gilt ihrer Unterstützung dafür, dass ich mein Wissen auch bei zahlreichen Konferenzen vertiefen konnte und meine Ergebnisse dort präsentieren durfte.

Des Weiteren danke ich der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Anton Kiriy: Er selbst hat mich mit seinem immensen Wissen und den unglaublich gezielten Vorhersagen zur Synthesearbeit beeindruckt. Die Geschicklichkeit von Herrn Dr. Volodymyr Senkovskyy im Labor sucht ihresgleichen, und in unnachahmlicher Weise hat er mich mit Chemikalien und aufmunternden Geschichten versorgt („Ist doch nicht schlimm. Mir ist schon etwas viel schlimmeres passiert...“).

Vielen Dank auch an Herrn Dr. Hartmut Komber, dessen Wort ganz einfach mit der Wahrheit gleichzusetzen ist. Und glaubt man trotzdem einmal, dass Dr. Komber sich geirrt hätte – aber das passiert einfach nicht... Gleichzeitig danke ich auch seinem aufmüpfigen Mitarbeiter und großartigen Kollegen, Herrn Andreas „Spinboy“ Korwitz, der zur Aufmunterung immer wieder Süßigkeiten und Komplimente auf Lager hatte.

Frau Liane Häussler, Frau Kerstin Arnhold und Frau Eileen Schierz danke ich für ihre TGA- und DSC-Messungen, die mir entscheidende Einblicke in die „Seele“ meiner Polymere erlaubten, Herrn Dr. Ulrich Oertel und Frau Bettina Pilch für die unvergleichlich schnell durchgeführten UV/VIS- und Fluoreszenz-Messungen, dem GPC-Team um Frau Dr. Albena Lederer, Frau Petra Treppe und Frau Christina Harnisch für zahlreiche Messungen, dem formidablen Herrn Dr. Petr Formanek für TEM- und REM-Aufnahmen und die moralische Unterstützung, als die Katastrophe greifbar schien, Herrn Dr. Andreas Janke für die AFM-Aufnahmen, die meine Polymere zum ersten Mal sichtbar werden ließen, Frau Dr. Karin Sahre, Frau Christine Adam und Herrn Dr. Mikhail Malanin, die mit IR-Messungen erhellendes Licht auf manche Vorgänge warfen, Herrn Markus Binner und Frau Anja Caspari für unkomplizierte DLS-Messungen und Herrn Dr. Klaus Eichhorn für hilfreiche Diskussionen und ein sehr gutes Konzert!

Den Kollegen aus der Abteilung Polymerstrukturen, Frau Dr. Doris Pospiech, Herrn Dr. Klaus Jähnichen, Herrn Dr. Peter Friedel, Herrn Dr. Stefan Zschoche und Frau Kathrin Eckstein sowie den zahllosen Doktoranden, Diplomanden, Bachelor- und Masterstudenten, namentlich Nikita Polikarpov, Dr. Frank Däbritz, Emrah Demir, Christin Striegler, Nicole

Hauptmann, Franka Ennen, Mohamed Yassin, Oliver Fischer, Samaa Salem, Guping He, Sandra Tripp, Monika Warena und David Gräfe danke ich für die angenehme Atmosphäre.

Ein großer Dank geht an Frau Christine Krause, der guten Seele des IPF, die immer hilfsbereit und unbürokratisch die Versorgung mit Chemikalien regelte.

Ein ebenso großes Dankeschön möchte ich Frau Carmen Krause aussprechen, die sich unermüdlich für das Wohl „ihrer“ Doktoranden einsetzte.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Dr. Lothar Jakisch, der mich schon zur Diplomarbeit als orientierungslosen Neuling in sein Labor aufnahm und mit allem unterstützte, was er an Erfahrung und Beziehungen aufzuweisen hatte.

Manche der folgenden Menschen müsste ich doppelt nennen, dreifach, vierfach, sie mögen sich neben ihrer wichtigsten und genannten Funktion alle weiteren dazu denken!

Meinen Büro- und NMR-Genossinnen und –Genossen Andrea Gube und Haiping Zhang, ebenso Dr. Sven Pegel und Marco Liebscher – unvergleichlich und unersetzlich. Mit meiner traumhaften SHK Tim Erdmann kam der Durchbruch...

Den Begleitern auf Dienstreisen, Dr. Dietmar „Daitmar“ Appelhans, Dr. Yvonne Müller, Robert Pöttsch, Dr. Christian Tock, Dr. Anna Khalyavina, Hui Yee „polyisobutylene“ Yeong und Maria Riedel, danke ich fürs Beruhigen, das technische Equipment und dafür, dass die Reisen eine unvergessliche persönliche Komponente erhielten. Im Partybus nach Houffalize, im Jeep durch Kalifornien und mit dem Rad zum Denver-Clan...

Mit den Dr. Jans (Dr. Jan Stadermann, Dr. Jan Hegewald und Dr. Jan Roth) und Dr. Michael Erber, der alten Garde aus glorreichen Zeiten, hatte ich sehr, sehr viel Spaß...

Sehr verehrte HTW-Runde a.k.a. BMX-Bande a.k.a. Tobias Villmow, Dr. Martin Kirsten, Dr. Julius Rausch, Stefan Hölzer, Karsten Brüning, Jens Gaitzsch, Niclas Wiegand, Andreas Gödel und dem sporadischen Mitglied Anne Richter: euch danke ich für die schönste Zeit des Tages und die anspruchsvollen Unterhaltungen. Auf das Niveau muss man erstmal kommen – also, runter... Dem Asia-Theken-Team ein großer Dank für das beste Essen und den besten Kaffee.

Michael „Mitch“ Müller begeisterte mich durch die Erschaffung von Fakten und die Ausrichtung der Fußball-WM.

Robert Socher und Ulrike Georgi (in alphabetischer Reihenfolge): Ohne euch wäre ich nichts! Ihr wisst, dass das die Wahrheit ist.

Der letzte große Dank geht an meine Familie, dafür, dass sie an mich glaubt, mich bestärkt und aufbaut, mich zu dem gemacht hat, was ich bin.

Inhalt

1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	1
2 GRUNDLAGEN	5
2.1 Polymere Solarzellen.....	5
2.1.1 Theoretische Grundlagen und Funktionsweise.....	5
2.1.2 Materialien und Materialoptimierung.....	11
2.1.3 Stabilisierung der Blendmorphologien.....	18
2.2 Blockcopolymeren – Eigenschaften und Aufbau	21
2.2.1 Kontrolliert radikalische Polymerisationen	23
2.2.2 Kumada-Catalyst Transfer Polycondensation	31
2.3 Fullerene – Eigenschaften und Funktionalisierung.....	35
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	40
3.1 Darstellung von Akzeptor-Polymeren	40
3.1.1 Synthese der Copolymere.....	40
3.1.2 Bingel-Reaktion.....	55
3.1.3 Polymeranaloge Reaktionen und Anbindung von Fullerenen an Copolymere.....	70
3.2 Synthesen von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren	99
3.2.1 Synthese und Charakterisierung des Makroinitiators und der Blockcopolymeren.....	99
3.2.2 Polymeranaloge Reaktionen an Blockcopolymeren	117
3.3 Charakterisierung der Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren in Blends.....	136
3.3.1 Blends mit fullerenhaltigen Blockcopolymeren	136
3.3.2 Blends mit azidfunktionalisiertem Blockcopolymer	145
3.3.3 Solarzellen-Tests	151
4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	156
5 EXPERIMENTELLER TEIL.....	163
5.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien.....	163
5.2 Geräte und Hilfsmittel	165
5.3 Synthesen niedermolekularer Verbindungen	169
5.4 Polymersynthesen.....	198
5.5 Polymeranaloge Reaktionen.....	215
6 LITERATURVERZEICHNIS	239
ANHANG	252

1 Einleitung und Zielstellung

Angesichts der endlichen Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe, der aktuellen Diskussion um den Ausstieg aus der Atomenergie und der Problematik des Klimawandels wurde in den vergangenen Jahren der Ruf nach einer Energiewende laut. Dabei betrug der Anteil der erzeugten Energie aus erneuerbaren Quellen am weltweiten Gesamtenergieverbrauch bislang rund 16 %. Den größten Anteil machte mit 10 % traditionelle Biomasse aus, auf die Solarenergie entfielen zusammen mit Windkraft, Biomasse und Geothermie ca. 2,2 %. Der Anteil dieser Technologien an der Erzeugung elektrischer Energie betrug 3,3 %.¹ Um zusätzliche Anreize und Grundlagen für eine Energiewende zu schaffen, trat in Deutschland zum 1. Januar 2012 das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in Kraft. Darin wurde verankert, dass der Anteil der erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch bis zum Jahr 2050 auf 60 % steigen soll. Heute sind es erst 17 %.² Einen wichtigen Anteil hieran wird die Solarenergie haben, deren Anteil an der Gesamtleistung der erneuerbaren Energien 2009 schon 24 % betrug (2008: 17 %).³

Die momentane Standardtechnologie im Bereich von Solarzellen beruht auf Silizium. Die verschiedenen kommerzialisierten Zelltypen variieren in Schichtdicke (Dünn- und Dickschicht) und Kristallstruktur (mono- und polykristallin, amorph). Daneben existieren Solarzellen auf Basis von Halbleiterwerkstoffen, beispielsweise aus Gallium-Arsenid oder Kupfer-Indium-Disulfid. Zwar ist die Energieeffizienz der anorganischen Zellen im Allgemeinen hoch, dem gegenüber stehen jedoch hohe Herstellungs- und/oder Materialkosten.

Auf der Basis organischer Farbstoffe entwickelte Grätzel seit 1991 die nach ihm benannten Farbstoff-Solarzellen.⁴ Obwohl hier die Produktionskosten niedrig sind und auch bei diffusem Licht hohe Energieausbeuten erzielt werden, existieren noch Probleme bezüglich der Langzeitstabilität. Die in den Zellen verwendeten Elektrolyte verdampfen leicht, weshalb effektive Verkapselungen nötig sind. Auch die Vergrößerung der Zellen ist problematisch. Als weitere Zelltypen wurden seit der Grundlagenarbeit von Tang im Jahr 1986⁵ solche aus niedermolekularen oder polymeren organischen Halbleitern entwickelt, die sich untereinander hauptsächlich durch die Präparationstechnik der Zellen unterscheiden.

Gemein ist allen Zelltypen, dass sie aus einfallendem Sonnenlicht elektrische Energie erzeugen können. Das aktive Material besteht beispielsweise in Silizium-Zellen aus dem p- und n-dotierten Halbleiter. Dagegen kommen in organischen Photovoltaik-Zellen (Organic Photovoltaics, OPVs) bikontinuierliche Komposite aus verschiedenen halbleitenden Elektronendonator- und -akzeptormaterialien zum Einsatz. Häufig sind dies das leitfähige

Polymer Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) als Donor und das Fulleren-Derivat [6,6]-Phenyl-C₆₁-butansäure-methylester (PCBM) als Akzeptor.⁶

OPVs lassen sich wie die Grätzel-Zellen kostengünstig und im Großmaßstab produzieren, sie sind leichter als Silizium-Zellen und die Ausgangsstoffe sind, im Gegensatz zu manchen anorganischen Materialien, auf lange Sicht verfügbar.⁷ Dennoch bestehen nach wie vor einige Probleme. Zum einen ist dies die relativ geringe Energieumwandlung aus Sonnenlicht, zum anderen leiden die Zellen unter einer sehr eingeschränkten Langzeitstabilität. Die Hauptursachen hierfür sind in der Anfälligkeit der Materialien gegenüber z. B. Sauerstoff zu suchen, was zur Degradierung führen kann. Aber auch die schlechte Mischbarkeit der Kompositbestandteile spielt eine wichtige Rolle. Eine effiziente Energieausbeute ist nur möglich, wenn die Ausdehnung der Komposit-Phasen geringer ist als die maximale Diffusionslänge der durch Licht angeregten Elektronen. Durch längere Nutzung vergrößern sich diese Phasen aber sukzessive und die Energieausbeute nimmt ab.

Es bestehen mehrere Ansätze, um die Morphologie der Komposite zu stabilisieren. Eine Herangehensweise ist die Verwendung von Blockcopolymeren, deren Blöcke mit je einer Phase kompatibel sind. Sie lagern sich an den Grenzflächen an und unterdrücken dadurch die Phasenseparation. Eine weitere Möglichkeit besteht darin Teile der Blends zu vernetzen, um so eine Stabilisierung zu verwirklichen.

Ziel dieser Arbeit war es, Blockcopolymere auf Basis typischer OPV-Materialien herzustellen. Sie sollten auf Grundlage eines P3HT-Makroinitiators aufgebaut werden und im Anschluss an die Polymerisation mit reinem Fulleren oder C₆₀-Derivaten umgesetzt werden können. Für den zweiten Polymer-Block sollte Styrol als Hauptbestandteil mit verschiedenen reaktiven Comonomeren zu statistischen Copolymeren polymerisiert werden. Dies sollte über eine kontrolliert radikalische Polymerisation erfolgen. Auch reine Copolymere sollten auf diesem Wege erzeugt werden, die für die Entwicklung der polymeranalogen Reaktion mit den Fullerenen verwendet werden sollten. Zusätzlich war die Synthese von Fulleren-Derivaten notwendig, die mit den funktionellen Gruppen des Copolymer-Blocks reagieren sollten.

Im Anschluss an die Synthesen sollten die Polymere gründlich charakterisiert und auf ihre Eignung als Stabilisatoren getestet werden. Dabei sollten unterschiedliche Stabilisierungsmechanismen untersucht wurden. Neben den morphologischen Untersuchungen spielten vor allem die optoelektronischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle.

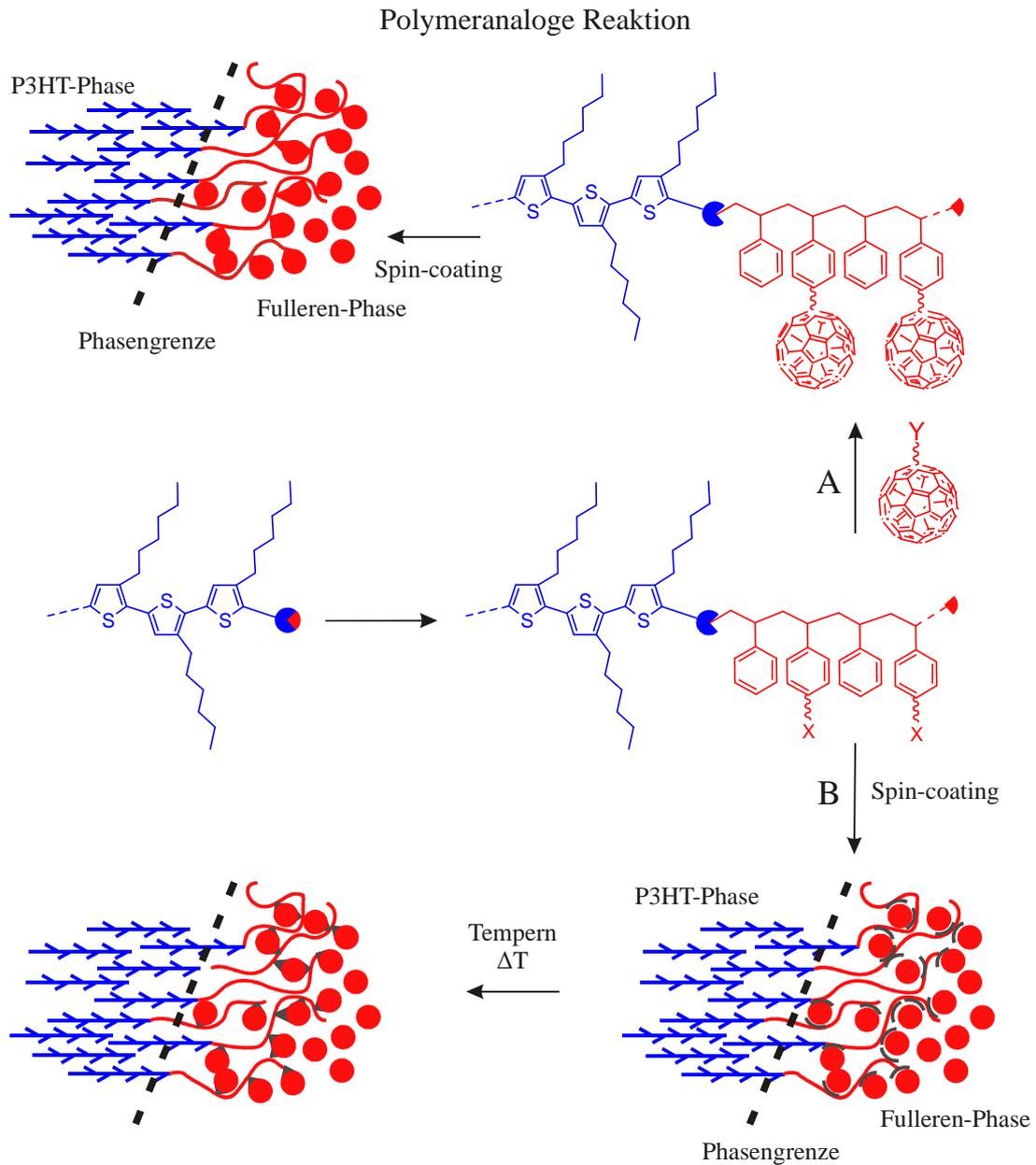


Abbildung 1: Darstellung von Blockcopolymeren und ihre Verwendung als Phasenstabilisatoren in OPV-Blends, Variante A mit fullerenfunktionalisierten Polymeren und Variante B mit Vernetzung im Film

Daraus ergaben sich folgende Gliederungspunkte für die Arbeit:

1. Synthese und Charakterisierung von Copolymeren mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen über kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden
2. Synthese von Fullerenen mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen
3. Polymeranaloge Umsetzung der Copolymeren mit den Fullerenen

4. Darstellung von Blockcopolymeren auf P3HT-Basis, wobei der zweite Block funktionelle Gruppen tragen sollte
5. Umsetzung der Blockcopolymeren mit Fulleren-Derivaten zu Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren
6. Charakterisierung der Blockcopolymeren und ihrer Eigenschaften als Phasenstabilisatoren
7. Anwendung der Blockcopolymeren in Solarzellen

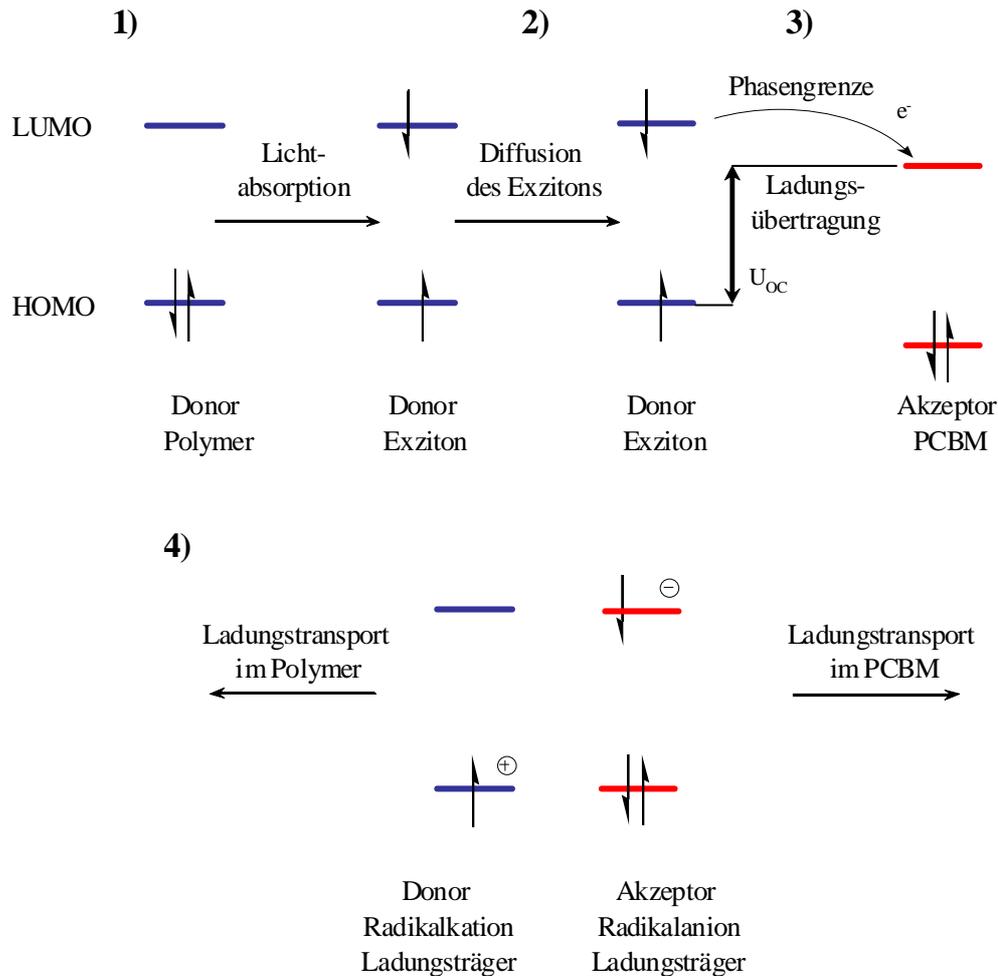
2 Grundlagen

2.1 Polymere Solarzellen

2.1.1 Theoretische Grundlagen und Funktionsweise

Im folgenden Kapitel sollen die Abläufe erläutert werden, die der Energieerzeugung in Solarzellen zugrunde liegen. Des Weiteren werden wichtige Kennzahlen eingeführt, die zur allgemeinen Charakterisierung der Solarzellen-Qualität verwendet werden.

Der Prozess der Stromerzeugung, der in Solarzellen abläuft, kann in Lichtabsorption, Ladungserzeugung und Ladungstransport unterteilt werden. Er ist detailliert in Schema 1 dargestellt. Trifft Licht auf das Donor-Material (Schritt 1), kann ein Elektron vom höchsten besetzten Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) angehoben werden. Dabei entsteht ein Exziton (Schritt 2). Als Exzitonen bezeichnet man Elektronen-Loch-Paare, also elektrisch neutrale Quasiteilchen, die in einem Halbleiter aneinander gebunden vorliegen. In organischen Materialien ist dieses gegensätzlich geladene Elektron-Loch-Paar durch starke Coulomb-Kräfte gebunden, die etwa 0,4 - 0,5 eV betragen.⁸ In der Folge kann das Exziton durch strahlende oder nicht-strahlende Übergänge rekombinieren. Damit ist die Energie für die Ladungserzeugung verloren. Gelangt das Exziton aber innerhalb seiner Lebensdauer an eine Phasengrenze (Schritt 3), können Elektron und Loch getrennt werden.⁹ Da die Lebensdauer der Exzitonen kurz ist, darf die Ausdehnung der bikontinuierlichen Phasen 10 - 20 nm nicht überschreiten.¹⁰ Nach der Trennung der Ladungen müssen die Löcher durch das Donor-Material zur Anode und die Elektronen durch das Akzeptor-Material zur Kathode transportiert werden (Schritt 4), wofür bikontinuierliche Phasen erforderlich sind.



- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1) Lichtabsorption und Erzeugung eines Exzitons | 3) Dissoziation mit Ladungsentstehung |
| 2) Diffusion des Exzitons | 4) Ladungstransport |

Schema 1: Mechanismus für die Umwandlung von Photoenergie in einer Solarzelle

Eine solche Anordnung in Solarzellen, die im gesamten Volumen der aktiven Schicht den Ladungsübergang zwischen den Materialien erlaubt, wird als Volumen-Heteroübergang (Bulk-Heterojunction) bezeichnet, die resultierenden Zellen als Bulk-Heterojunction-Zellen. In Abbildung 2 ist der Aufbau einer solchen polymeren Solarzelle gezeigt.

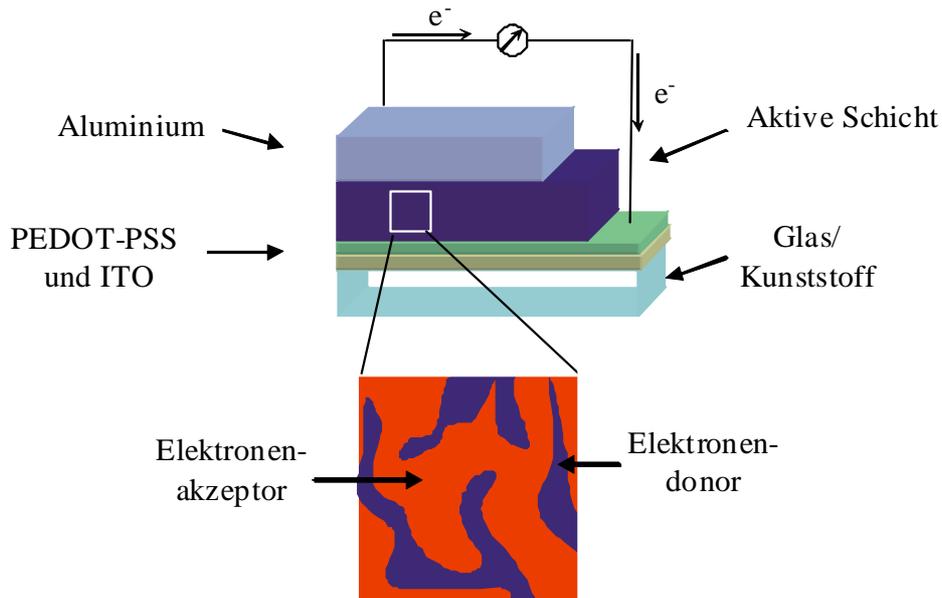


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer polymeren Bulk-Heterojunction-Solarzelle; die Vergrößerung zeigt die bikontinuierliche Struktur der aktiven Schicht

Neben der aktiven Blend-Schicht besteht die Zelle aus einem Substrat. Hierzu dienen beispielsweise Glas oder PET-Folien.¹¹ Als transparente Anode wird darauf ITO (Indium-Zinn-Oxid) aufgedampft, das sich aufgrund seiner Austrittsarbeit als Löcher-leitende Elektrode eignet.¹² Die nächste Lage bildet eine PEDOT-PSS-Schicht, Poly(ethylen-dioxythiophen) gedopt mit Polystyrolsulfonsäure. Diese Schicht verbessert die Oberflächenqualität der ITO-Elektrode und die Injektion/Extraktion der Löcher. Die aktive Schicht wird, abhängig von der Beschaffenheit der Materialien, z. B. durch Rolle-zu-Rolle- oder Casting-Methoden aufgebracht.¹³ Als Kontakt für die Elektronen-Leitung wird zuletzt z. B. eine Aluminium-Kathode aufgedampft, die eine niedrig liegende Austrittsarbeit hat. Die unterschiedlichen Niveaus der Elektroden-Austrittsarbeiten sorgen dafür, dass es in der Zelle zu einer sogenannten Symmetriebrechung kommt und Elektronen und Löcher neben ungerichteten Konzentrationsgradienten eine zweite, richtungsgebundene Triebkraft erfahren. Die Leistung einer Solarzelle hängt entscheidend von den elektronischen Eigenschaften der verwendeten Materialien ab. Damit ein Elektronenübergang vom Donor-LUMO auf das Akzeptor-LUMO stattfinden kann und die Ladungstrennung erfolgt, muss eine energetisch begünstigende Triebkraft vorliegen. Empirisch lässt sich diese Triebkraft durch die Energiedifferenz der LUMOs beschreiben, die mindestens 0,3 eV betragen muss, um die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch zu überwinden.¹⁴ Größere Energiedifferenzen bringen keinen zusätzlichen Vorteil, sondern resultieren im Verlust

nutzbarer Energie. Dies wird auch aus Schema 1 ersichtlich: Die maximale Leerlaufspannung U_{OC} (Open Circuit Voltage) einer Zelle wird durch die Energiedifferenz der Fermi-Energien des Akzeptor-HOMOs und des Donor-LUMOs an der Phasengrenze bestimmt.¹⁵ Ein Akzeptor-LUMO, das noch weiter abgesenkt wäre, würde folglich die Energiedifferenz verringern und zu einer geringeren U_{OC} führen.

In Hinblick auf die größtmögliche Energienutzung sollen nun die Eigenschaften eines optimalen Donor-Akzeptor-Paares diskutiert werden:

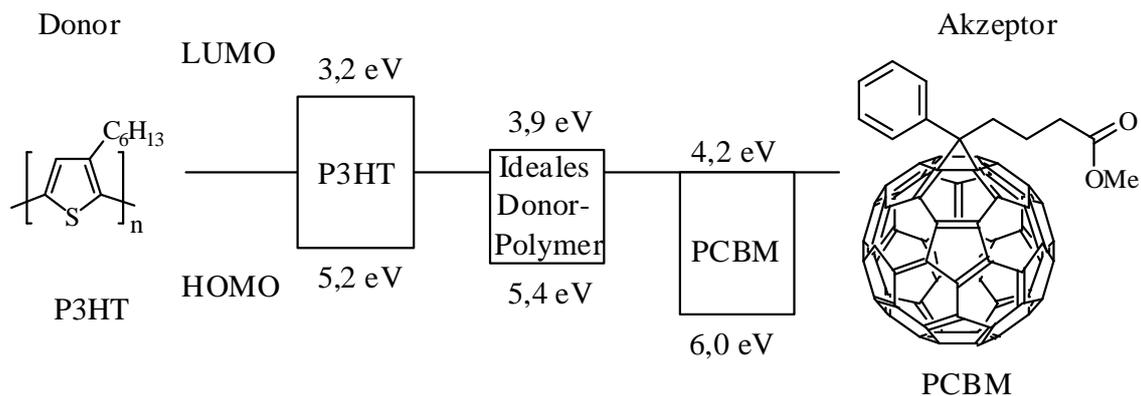


Abbildung 3: Lage von HOMO- und LUMO-Orbitalen in idealen und realen Materialien

Fullerene und deren Derivaten bilden dank des tiefliegenden LUMOs (PCBM: 4,2 eV) und der hohen Elektronenaffinität nahezu ideale Akzeptor-Materialien, die dank ihrer dreifach entarteten LUMOs reversibel bis zu sechs Elektronen aufnehmen können¹⁶ und eine extrem hohe Elektronenmobilität von $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (in Feld-Effekt-Transistoren) aufweisen.¹⁷ Daneben findet ein ultraschneller photoinduzierter Ladungstransfer auf konjugierte Polymere statt (ca. 45 fs).⁹

Um die oben diskutierte Energiedifferenz von 0,3 eV nicht zu überschreiten, sollte das LUMO eines auf PCBM abgestimmten idealen Donor-Polymers bei 3,9 eV liegen (vgl. Abbildung 3). Für eine maximale U_{OC} ist ein niedrig liegendes Donor-HOMO erforderlich, was zugleich eine Vergrößerung der Bandlücke nach sich zieht. Beachtet man die spektrale Überschneidung der Bandlücke mit dem Photonenfluss der Sonne, der ein Maximum bei ca. 1,8 eV aufweist (ca. 700 nm), kann laut Soci eine Bandlücke von 1,5 eV als guter Wert angenommen werden. Unter Berücksichtigung dieser Parameter und des PCBM-LUMOs sollte ein ideales Donor-HOMO bei 5,4 eV liegen und die U_{OC} könnte maximal 1,2 eV betragen.^{18,19}

Für P3HT liegen sowohl HOMO als auch LUMO leicht über den optimalen theoretischen Werten. Viele Optimierungen im Material-Bereich zielten folglich auf bessere Donor-Materialien ab, dennoch finden P3HT/PCBM auch weiterhin breite Verwendung, da sie gut herstellbar und verfügbar sind.

Nachdem einige Kennzahlen einer Solarzelle oben im HOMO-LUMO-Diagramm schon eingeführt wurden, soll nun ausführlicher auf sie eingegangen werden. In Abbildung 4 sind typische Strom-Spannungs-Kennlinien für Solarzellen dargestellt, jeweils ohne (Dunkelkennlinie) und mit Belichtung (Hellkennlinie).

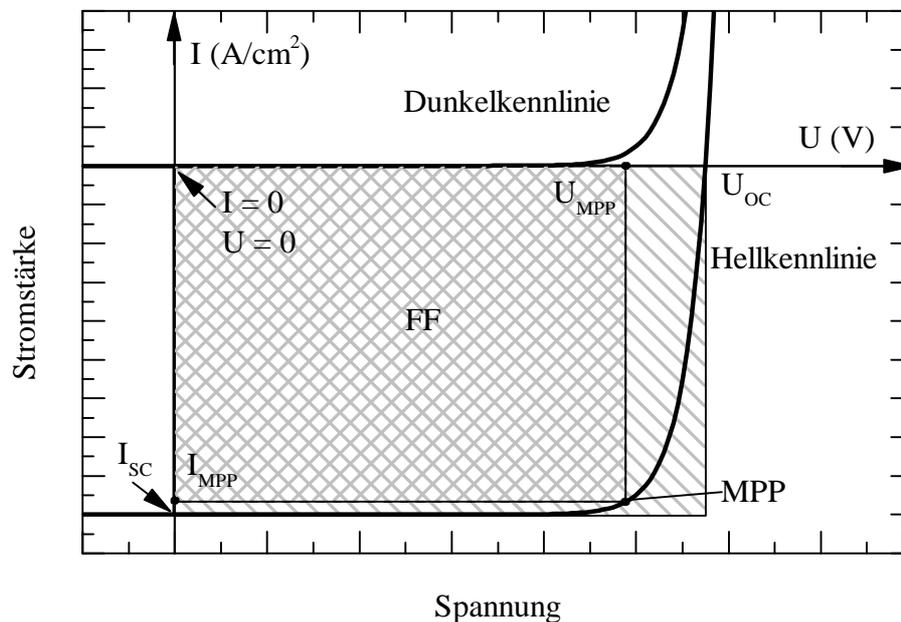


Abbildung 4: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen, beleuchtet und unbeleuchtet

Wird von außen Spannung angelegt, dann fließt im Dunkeln Strom, sobald die Spannung der angelegten Elektroden etwa im Bereich der U_{OC} liegt. Erzeugt die Zelle unter Lichteinfall Strom, so können einige wichtige Parameter aus der Strom-Spannungs-Kurve abgelesen werden. Den Schnittpunkt mit der y-Achse ($U = 0$) bezeichnet man als Kurzschlussstrom (Short Circuit Current, I_{SC}), er wird bestimmt durch die Erzeugung und Sammlung der Ladungsträger. Bei nahezu verlustfreien Zellen stimmt der I_{SC} etwa mit dem lichtinduzierten Strom überein und entspricht damit dem maximal entnehmbaren Strom. Der Kurzschlussstrom ist stark abhängig von der Ladungsträgermobilität und der Nanomorphologie des eingesetzten Materials (s. Kapitel 2.1.2).⁹

Den Schnittpunkt mit der x-Achse ($I = 0$) bezeichnet man als Leerlaufspannung (U_{OC}). Wie in Schema 1 gezeigt, steigt die U_{OC} mit größer werdender Bandlücke (Abstand Donor-HOMO

und Akzeptor-LUMO) und verhält sich folglich gegensätzlich zum I_{SC} . Dieser ist maximal bei der kleinsten Bandlücke, da nur Photonen mit einer Energie, die größer als die der Bandlücke ist, Ladungsträger erzeugen können. Beeinträchtigt wird die U_{OC} durch Rekombination im Material, was wiederum durch die Morphologie, aber auch durch die Kontakte zu den Elektrodenmaterialien beeinflusst werden kann.²⁰

Am optimalen Arbeitspunkt (Maximum Power Point, MPP) ist das Produkt aus Strom (I_{MPP}) und Spannung (U_{MPP}) maximal, die Leistung ist durch das größtmögliche Viereck gekennzeichnet, das sich in die Kurve einfügen lässt. Daraus leitet sich der Füllfaktor (FF) einer Zelle ab.

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (1)$$

Der Füllfaktor ist ein Gütemerkmal das angibt, wie gut sich die Kennlinie einem Rechteck anpasst. In leistungsfähigen organischen Solarzellen werden Werte von 60 % und mehr erreicht, für kristalline Si-Zellen über 80 %.²¹⁻²³ Der Wirkungsgrad einer Zelle (Power Conversion Efficiency, PCE) berechnet sich schließlich aus dem Verhältnis zwischen maximaler elektrischer Leistung (P_{MPP}) und der Leistung des einfallenden Lichts (P_{in}).

$$PCE = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_{in}} = \frac{U_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} \quad (2)$$

P_{in} wird genormt auf 1000 W/m^2 Einstrahlungsstärke mit einer spektralen Intensitätsverteilung ähnlich der des Sonnenlichtes und entsprechend einem Einfallswinkel der Sonne von $48,2^\circ$ (AM 1.5). Der höchste aktuell gelistete Wirkungsgrad für organische Solarzellen liegt bei 8,3 % (Zellfläche: 1 cm^2). In kristallinen Si-Zellen werden im Vergleich dazu Werte von 25 % (4 cm^2) erreicht, in GaAs-Dünnschichtzellen sogar 28 % (1 cm^2). Theoretisch ermittelten Koster et al. einen maximal möglichen Wirkungsgrad von 10,8 % für vollständig optimierte Polymer/PCBM-Zellen.¹⁴

Ein weiterer wichtiger Wert um Solarzellen zu beschreiben ist die externe Quantenausbeute (External Quantum Efficiency, EQE), die das Verhältnis von generierten Elektronen zu einfallenden Photonen bei monochromatischem Lichteinfall beschreibt.

$$EQE = \frac{I_{SC}}{P_{in} \cdot \lambda} \cdot \frac{hc}{e} = \frac{I_{SC} \cdot 1,24}{P_{in} \cdot \lambda} \quad (3)$$

Dabei gibt λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes an.¹⁰

Zurzeit sind organische Solarzellen weniger leistungsstark als anorganische oder auch Farbstoffsolarzellen. Trotzdem bieten sie gegenüber konventionellen Zellen einige Vorteile. Die Produktionskosten sind gering, weil sie z. B. durch Druckverfahren schnell und in großem Maßstab hergestellt werden können. Außerdem sind Substrate wie PET flexibel und leicht, was Anwendungen erlaubt, die über bisherige Standards hinausgehen. Des Weiteren können semitransparente und nicht-planare Zellen produziert werden. Daneben arbeiten organische Zellen auch besser bei Schwachlichtverhältnissen oder nicht-optimiertem Lichteinfall als Siliziumzellen. Insgesamt sollten organische Zellen, und darunter fallen auch Polymersolarzellen, nicht als Konkurrenz, sondern als Ergänzung zum bestehenden Angebot aufgefasst werden.

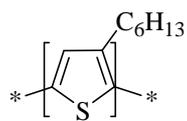
2.1.2 Materialien und Materialoptimierung

Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit der Synthese von geeigneten OPV-Polymeren befasst, ist dieses Kapitel angelehnt an die historische Entwicklung der dafür verwendeten Materialien. Aspekte wie die Optimierung der Morphologie oder der Zellarchitektur werden daher nur im Rahmen der allgemeinen Entwicklung besprochen, obwohl ihr Einfluss bedeutend ist. Die Diskussion wird auf Polymer-basierte Systeme beschränkt, die Klasse der niedermolekularen organischen Halbleiter wird ausgeklammert.

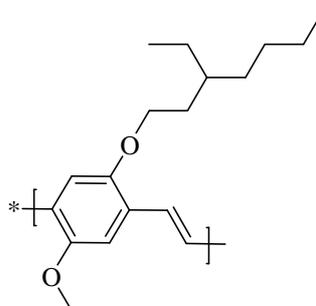
Die ersten Untersuchungen an Polymersolarzellen begannen in den frühen 90er Jahren. Damals machten Sariciftci, Wudl und Heeger die Entdeckung, dass in **Blends** aus Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEH-PPV) und C₆₀ ein starkes Quenching der Polymer-Lumineszenz durch lichtinduzierten Elektronentransfer stattfindet (Strukturformeln: s. Abbildung 5). Auf dieser Basis konnten erste Solarzellen mit PCEs von 0,1 % entwickelt werden.^{24,25}

Die schlechte Verarbeitbarkeit der Materialien führte dazu, dass schnell nach neuen Materialien gesucht wurde. Bald ersetzte PCBM das schlecht lösliche und mischbare C₆₀ und auch MEH-PPV wurde durch Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen-*alt*-vinyl] (MDMO-PPV) abgelöst.^{26,27} Die effizientesten Zellen, die sich herstellen ließen, zeigten PCEs von 2,5 – 3,3 %.²⁸ Dass sich dieser Wert nicht mehr weiter optimieren ließ, hatte mehrere Ursachen: Die Löcher-Mobilität im MDMO-PPV limitierte die Leistung,²⁹ außerdem war die Löslichkeit der beiden Materialien sehr unterschiedlich, was sich negativ auf die Phasenbildung auswirkte. Shaheen et al. zeigten in ihren Studien, dass Filme mit einer Zusammensetzung von 1:4 (MDMO-PPV/PCBM), gesspinnt aus einer Toluol-Lösung,

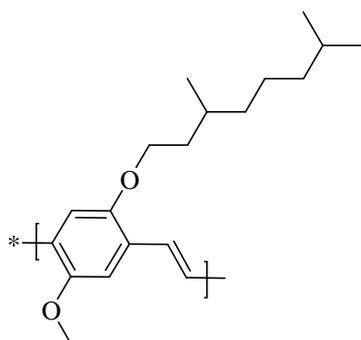
einen PCE von 0,9 % besaßen. Dagegen wurden bei Verwendung von Chlorbenzol immerhin 2,5 % erreicht.³⁰ Die aus Toluol-Lösung hergestellten Schichten lagen nicht als bikontinuierliche Phasen vor, stattdessen hatten sich Cluster aus PCBM gebildet, die von einer dünnen Schicht des Polymers umgeben waren. Die Morphologie des Chlorbenzol-Films war bedeutend besser, was auf die höhere Löslichkeit von PCBM in diesem Lösungsmittel zurückzuführen war.^{31,32} Ein weiteres Problem war die Mischbarkeit der beiden Materialien: Bei Zusammensetzungen von 1:1 tendierte das System zur makroskopischen Phasenseparation und Verhältnisse von 1:4 (MDMO-PPV/PCBM) waren nötig, um bikontinuierliche Netzwerke auszubilden. Dies verschlechterte nicht nur die Lichtsammlung, zu der das Fulleren nicht beiträgt,³³ sondern verstärkte auch die Tendenz zur Separation im Temper-Schritt, der sich an die Präparation der Filme anschloss.³⁴



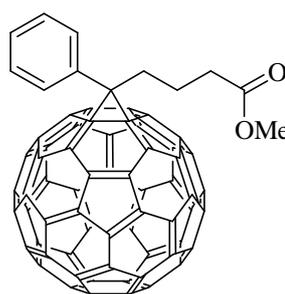
P3HT
Poly-3-hexylthiophen



MEH-PPV
Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-
1,4-phenylvinylene]



MDMO-PPV
Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-
1,4-phenylene]-*alt*-(vinylene)



PCBM
[6,6]-Phenyl-C₆₁-
butansäure-methylester

Abbildung 5: Typische Donor- und Akzeptormaterialien für Polymersolarzellen

Infolge der großen Bandlücke und der schlechten Ladungsträgermobilität in PPV-basierten Materialien begann das Interesse an diesen Systemen zu schwinden. Man konzentrierte sich in

der Folge auf Polyalkylthiophene wie P3HT. So erhielten Schilinsky et al. 2002 in Blends mit PCBM den höchsten bis dahin gemessenen I_{sc} von $8,7 \text{ mA cm}^{-2}$ mit einer EQE von 76 % ($\lambda = 550 \text{ nm}$).³⁵ Auch zeigte P3HT die bessere inhärente Mischbarkeit mit PCBM, was effizientere Blendverhältnisse von 1:1 erlaubte.³⁶ Zudem ließ sich für P3HT eine gute Kontrolle über das Molekulargewicht einstellen,^{37,38} die chemische Modifizierung von Endgruppen gelang gut³⁹⁻⁴¹ und auch die elektronischen Eigenschaften waren bekannt,⁴² sodass die Kombination aus P3HT und PCBM bald das am häufigsten studierte System wurde.

Am Beispiel von P3HT lässt sich auch der Einfluss, den die Prozessoptimierung auf die Qualität der OPVs hat, gut veranschaulichen. Schon Padinger et al. zeigten 2003, dass sich die Effizienz im Vergleich zum unbehandelten Film durch thermische Behandlung von 0,4 auf 3,5 % steigern ließ.⁴³ Dabei hatten sich Prozessbedingungen von 150 °C ($> T_g$ P3HT) und 15 min als besonders geeignet herausgestellt. Beim Tempern werden die Polymerketten flexibel und PCBM kann durch Diffusion kristalline Domänen ausbilden. Da die Anordnung des P3HT aber in geordneten Fibrillen erfolgt und dies die Diffusion des PCBM zunehmend behindert, wird eine großflächige Domänenbildung bei Temper-Zeiten von 15 min noch vermieden. Die Effizienz konnte so auf 4 - 5 % erhöht werden.^{44,45} Eine weitere Option zur Verbesserung der Morphologie ist das Behandeln mit Lösungsmitteldampf bzw. das langsame Abdampfen des Lösungsmittels, wodurch Li et al. eine Steigerung des PCEs von 2,8 auf 3,52 % erreichten.³⁶ Anschaulich beschrieben Mihailtechi et al. den Einfluss der Verdampfungsgeschwindigkeit auf die optimale Filmdicke und die daraus resultierenden Kennzahlen. Während durch Spincasting (mit anschließendem Tempern) hergestellte Filme eine optimale Dicke von 100 nm und Lochmobilitäten von $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufwiesen, waren langsam getrocknete Filme 300 nm dick und die Mobilität lag bei $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Mobilität beider Ladungsträger im dicken Film war ausgeglichen und es kam in diesen Blends trotz erhöhter Filmdicke und Absorption nicht zu Raumladungseffekten, Füllfaktor und I_{sc} blieben hoch.³³

Die höchsten gemessenen PCEs liegen bei der Verwendung von P3HT als Donor unter 5 %, und trotz zahlreicher Optimierungsversuche ist diese Grenze bisher nicht weiter nach oben verschoben worden.⁴⁶ Dennoch bleibt diese Mischung ein Benchmark-Material, nicht zuletzt aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit von PCBM und P3HT.

Da sowohl P3HT- als auch MDMO-PPV-Systeme Grenzen der theoretisch möglichen Effizienz besitzen, wurden Donor-Polymere mit niedrigen Bandlücken entwickelt, um eine

bessere Übereinstimmung mit dem Spektrum des Sonnenlichts zu erzielen. Im Text beschriebene Polymere sind in Abbildung 6 dargestellt.

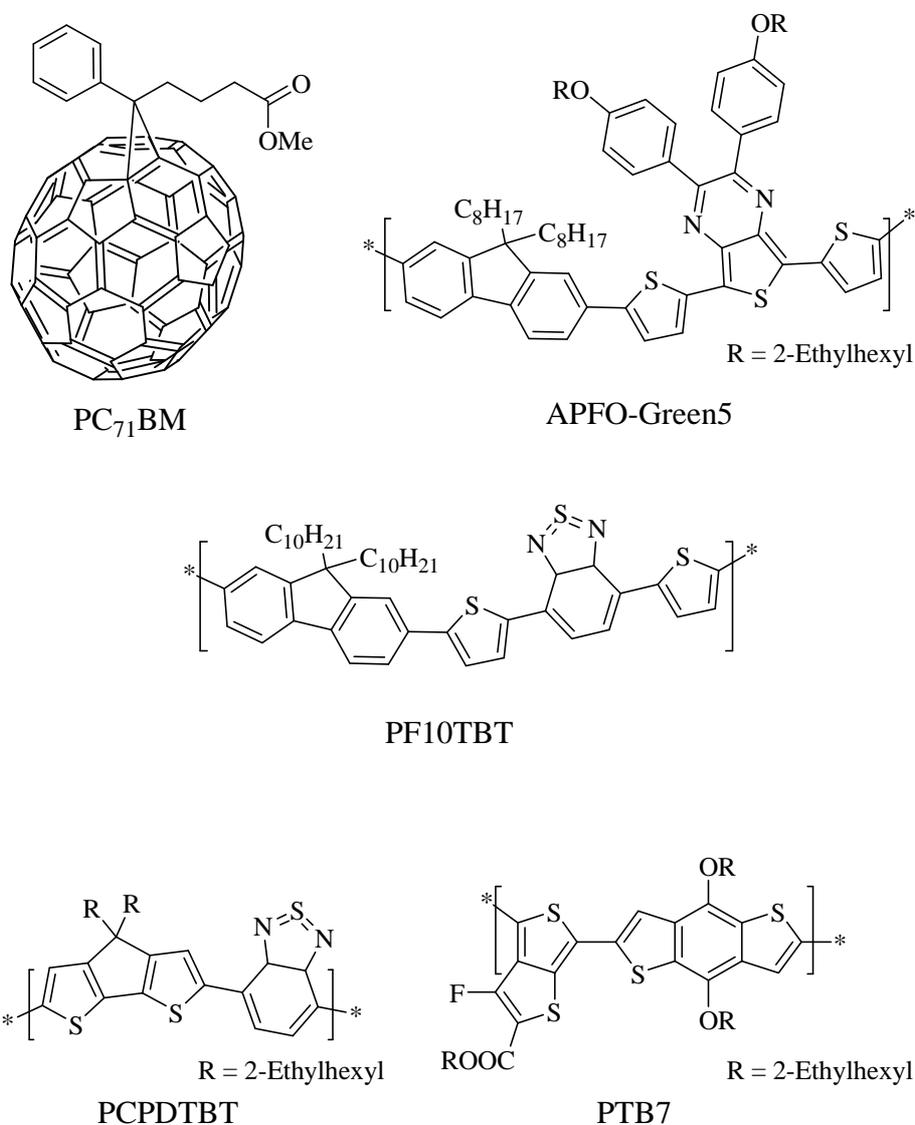


Abbildung 6: Neue Donor- und Akzeptor-Materialien für OPVs

Während P3HT (Bandlücke = 1,9 eV) nur etwa 46 % der eingestrahnten Photonen absorbieren kann,¹⁸ ließe sich dieser Wert in einem Polymer mit einer Bandlücke von 1,1 eV auf 77 % steigern.¹⁰ Erreichen lassen sich solche kleinen Bandlücken durch alternierende Donor- und Akzeptor-Bausteine in der Polymerkette, typischerweise sind hier Fluoren, Thiophen, Cyclopentadithiopen und Carbazol als elektronenreiche Spezies und Benzothiadiazol und Thienopyrazin als elektronenarme Einheiten zu nennen.

Pionierarbeit leistete die Gruppe von Andersson, die Serien von Fluoren-basierten APFOs (Alternierende Polyfluoren Copolymere) entwickelte, welche eine große Variabilität bezüglich des HOMO/LUMO-Levels aufwiesen. So ließ sich die Lichtempfindlichkeit von

APFO-Green5 durch die Absenkung der Bandlücke (1,5 eV) so sehr ausweiten, dass Licht bis zu einer Wellenlänge von 1000 nm absorbiert werden konnte,⁴⁷ die Quantenausbeute zwischen 350 und 600 nm betrug in 1:4-Blends mit PCBM über 50 %.⁴⁸ Der Austausch der Thienopyrazin-Einheit gegen Benzothiadiazol (Poly[9,9-didecanfluoren-*alt*-(bis-thienylen)benzothiazol], PF10TBT) führte zu Materialien, an denen PCEs von 4,2 % gemessen wurden.⁴⁹ Jedoch waren Kurzschlussstrom ($7,7 \text{ mA cm}^{-2}$) und Füllfaktor (54 %) gering und wurden nur durch die hohe Leerlaufspannung ($\sim 1 \text{ V}$) kompensiert.

Die Klasse der Cyclopentadithiophen-basierten Polymere stach besonders durch die niedrigen Bandlücken hervor: Mit Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;2,-b2]-dithiophen)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT) entwickelten die Gruppen um Brabec und Morana ein Material mit niedriger Bandlücke (1,4 eV) und exzellenter Mobilität der Ladungsträger ($2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$),⁵⁰ das in Blends mit PCBM bezüglich Absorption und Lichtempfindlichkeit ähnlich gute Werte wie P3HT besaß.¹⁸ Die Kennzahlen erfüllten aber trotz einer hohen Leerlaufspannung von 700 mV durch die unvorteilhafte Nanomorphologie bei weitem nicht die hohen Erwartungen. Die Quantenausbeute betrug nur 38 %, der Füllfaktor 47 %.⁵¹ Durch den Austausch des verbrückenden Kohlenstoff-Atoms gegen Silizium erreichten Morana et al. mit PSiPDTBT (Poly[(4,40-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:20,30-d]silol)-2,6-diyl-*alt*-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]) eine bessere Phasenseparation und gute π - π -Wechselwirkungen, wodurch sich auch die Ladungserzeugung verbesserte. Durch einen ausgeglicheneren Ladungstransport von Löchern und Elektronen wurden in den Blendmaterialien (PSiPDTBT: PCBM 1:1) PCEs von über 5 % erzielt.⁵²

Der höchste PCE, für den die Materialstrukturen veröffentlicht wurden, konnte durch die geschickte Kombination mehrerer vorteilhafter Eigenschaften in einem Polymer erreicht werden. In PTB7 (Poly[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophendiyl]) resultierte die Stabilisierung der quinoidalen Struktur des Thieno-[3,4-b]thiophens in einer niedrigen Bandlücke (1,6 eV), sodass eine effiziente Absorption im wichtigen Wellenlängenbereich von 700 nm auftrat. Das steife Polymerrückgrat wirkte sich positiv auf die Loch-Mobilität aus, und die Seitenketten am Ester und am Benzodithiophen garantierten eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie eine gute Mischbarkeit mit Fulleren-Derivaten in Blends. Zusätzlich brachte die Einführung eines Fluor-Atoms in das Thieno-[3,4-b]thiophen-Gerüst ein niedrig liegendes HOMO mit sich, was wiederum die Leerlaufspannung verbesserte. In Blends mit [6,6]-Phenyl-C₇₁-butansäure-methylester (PC₇₁BM), das ergänzend Licht im sichtbaren

Bereich absorbiert, wurde ein PCE von 7,4 % gemessen ($U_{oc} = 0,74$ V, $I_{sc} = 14,5$ mA cm⁻², $FF = 0,69$).²²

Im Bereich der Akzeptoren erfolgten nur wenige Optimierungen, da mit den Fullerenen bereits eine höchst leistungsfähige Materialklasse vorliegt und in Polymeren grundsätzlich eher eine Tendenz zur Loch- denn zur Elektronen-Leitung anzutreffen ist. Das am häufigsten verwendete Material ist PCBM, das von Hummelen und Wudl 1995 hergestellt wurde.²⁶ Seit der erstmaligen Verwendung in Solarzellen ist es zum wichtigsten Bezugs- und Vergleichsmaterial geworden.⁵³

Der möglicherweise wichtigste Faktor für höhere Effizienz, die Anhebung der LUMO-Energie und somit der U_{oc} , konnte durch chemische Modifizierungen des Fullerenes C₆₀ kaum erreicht werden, meist war die erzielte Verschiebung nur gering.⁵⁴ Die maximale Anhebung des LUMOs um ~ 100 meV wiesen Hummelen et. al in PCBM-Bisaddukten nach, die in Blends mit P3HT im Vergleich auch bessere Kennzahlen zeigten als die Monoaddukte (PCE = 4,1 % im Vergleich zu 3,8 % mit PCBM).⁵⁵

Weitere Synthesen zielten auf die bessere Verarbeitbarkeit ab (Löslichkeit, Mischbarkeit), jedoch war es hier schwierig, ausgehend von den Substituenten allgemeine Trends abzuleiten,⁵⁶ zudem konnten die PCEs nicht entscheidend erhöht werden oder waren sogar schlechter als für PCBM.⁵⁷

Die kontrollierte Modifizierung des weniger symmetrischen Fullerenes C₇₀ ist zwar schwierig, jedoch bringt der Symmetrieverlust zugleich eine stärkere Absorption im sichtbaren Bereich mit sich. Daher wird PC₇₁BM als vielversprechender Kandidat für effizientere Solarzellen gehandelt.⁵⁸

Etwas im Hintergrund steht bei den Bulk-Heterojunction-Zellen die Klasse der **Polymer/Polymer-Blends**. Vom morphologischen Standpunkt scheinen sie gut geeignet: Da keine Mischungsentropie für Polymere existiert, liegen diese phasensepariert vor. Außerdem können die Materialien im Hinblick auf ihre π - π^* -Orbitale optimiert werden und sowohl Donor als auch Akzeptor können an der Sammlung von Photonen beteiligt sein. Auch wenn die Pionierarbeiten mit MEH-PPV und Cyano-PPV gute Effizienzen von ca. 2 % zeigten, wurde insgesamt wenig in diesem Feld gearbeitet.⁵⁹⁻⁶² Neuere Studien zielten darauf ab Fulleren-Atome in der Hauptkette zu platzieren und diese als Akzeptorpolymere zu verwenden, sie zeigten jedoch schlechte I/U-Charakteristika.⁶³⁻⁶⁵

Ein weiterer Ansatz bestand darin **Blockcopolymere** mit Donor-Akzeptor-Eigenschaften zu synthetisieren. Nachdem Brédas et al. nachwies, dass rod-coil-Blockcopolymere mit einem steifen, konjugierten Donor-Block geordnete nanoskalige

Strukturen ausbilden können, sollten diese auch in OPVs genutzt werden.⁶⁶ Erste Synthesen wurden von de Boer et al. durchgeführt, die an einen PPV-basierten Makroinitiator einen zweiten Block aus Styrol und Vinylbenzylchlorid polymerisierten. Mittels Atom Transfer Radical Addition (ATRA) am Chlor-Atom wurden diese Polymere mit Fullerenen funktionalisiert. Während die Autoren einen schnellen Ladungstransfer zwischen den Block-Materialien nachweisen konnten, waren die optoelektronischen Eigenschaften mit $U_{OC} = 0,52 \text{ V}$, $I_{SC} = 5,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ und einem Füllfaktor von 0,23 (PCE nicht angegeben) enttäuschend, jedoch lagen die Werte über denen von Blend-Systemen der einzelnen Polymerblöcke.⁶⁷ Einige Syntheseansätze wurden verfolgt, Messungen der photovoltaischen Eigenschaften wurden aber selten publiziert, und alles deutete auf schlechte Ergebnisse hin. Nach Hiorns et al. lag dies hauptsächlich in der Tatsache begründet, dass im Akzeptor-Block große Anteile nicht-leitenden Materials vorhanden waren. Daher entwickelten sie eine Synthese für ein Multiblock-Copolymer aus P3HT und Segmenten mit Fullerenen in der Hauptkette und zeigten dabei, dass der Ladungsübergang zwischen den verknüpften Blöcken größer war als in Blend-Mischungen der einzelnen Blöcke. I/U-Charakteristika hierzu sind noch nicht publiziert.⁶⁸ Dante et al. synthetisierten ein Triblockcopolymer bestehend aus P3HT, Polystyrol (PS) und Vinylbenzylazid, welches mit Fullerenen funktionalisiert wurde. Dabei war der PS-Block zur Verbesserung der Löslichkeit und als Spacer zwischen den leitfähigen Blöcken angeordnet, um intramolekulare Rekombination zu vermeiden. Diese Polymere ordneten sich auch ohne nachträgliche Behandlung in elektrisch leitfähigen Strukturen an und durch Photolumineszenz-Quenching ließ sich nachweisen, dass Donor- und Akzeptor-Material in engem Kontakt vorlagen. Auch hierzu sind noch keine I/U-Charakteristika veröffentlicht worden.⁶⁹ Die Verwendung von reinen Blockcopolymer-OPVs brachte keine Verbesserung gegenüber Blend-Zellen, aber mit den entwickelten Materialien wurden weitere Ansätze verfolgt, die in Kapitel 2.1.3 erläutert werden sollen.

Einen anderen Ansatz verfolgen Thelakkat et al., die ganz auf Fullerene verzichteten und stattdessen Polyperylenbisimidacrylate als Akzeptor-Block nutzten. Auch wenn diese Polymere Phasen mit geeigneten Dimensionen ausbildeten, lag die Effizienz doch nur bei 0,32 - 0,5 %.^{70,71} Auf diese Stoffklasse soll nicht weiter eingegangen werden, es sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen.⁷²⁻⁷⁶

Auch im „**double-cable**“-Ansatz wurde die Vereinigung von Donor- und Akzeptor-Eigenschaften in einem Material verfolgt. Im Gegensatz zu Blockcopolymeren bestimmen „double-cable“-Polymere durch ihre Primärstruktur zugleich die Sekundärstruktur der Phasenordnung: Bikontinuierliche Netzwerke werden dadurch garantiert, dass an ein π -

konjugiertes Polymerrückgrat (Donor-cable) Akzeptor-Einheiten (Akzeptor-cable) wie z. B. Fullerene gepopft werden.⁷⁷ Dies maximiert zugleich die Oberfläche zwischen den beiden Materialien und wendet das Heterojunction-Konzept auf molekularer Ebene an. Erste Messungen, in denen Methanofullerene kovalent an PPV gebunden wurden, waren vielversprechend ($I_{SC} = 0,42 \text{ mA cm}^{-2}$, $U_{OC} = 0,83 \text{ V}$, $FF = 0,29$),⁷⁸ jedoch wurde trotz des eleganten Ansatzes bisher kein Material vorgestellt, dessen PCE 0,6 % übertraf.^{79,80} Die Begründung, die hierfür häufig diskutiert wird, ist der geringe Anteil des Fulleren am Polymer.

Die aussichtsreichsten Materialien für kommerzielle Lösungen sind, trotz aller Optimierungen und Entwicklungen, nach wie vor Polymer/Fulleren-Solarzellen. Dabei ist neben ihrer geringen Energieeffizienz die schlechte Langzeitstabilität, die sich aus der Instabilität der Blendphasen ergibt, das größte Manko, das auf lange Sicht behoben werden muss. Einige Ansätze dafür werden im nächsten Kapitel diskutiert.

2.1.3 Stabilisierung der Blendmorphologien

Bei der Herstellung der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Blends aus P3HT und PCBM bilden sich nanoskalige Morphologien, die durch Temperprozesse oder gezielte Behandlung mit Lösungsmitteldampf bikontinuierliche Strukturen ausbilden. Jedoch sind diese Morphologien kinetisch metastabil, das heißt nach längerer Nutzung der Zellen, aber auch nach längerem Tempern, bilden sich makroskalige Domänen aus, die zum Verlust der nutzbaren Energie führen.

Um Polymerblends zu stabilisieren werden seit langem Blockcopolymere verwendet, deren Blöcke jeweils mit einer der Blendphasen kompatibel sind. Diese sollen sich an den Phasengrenzfläche anlagern und damit deren Oberflächenspannung herabsetzen.⁸¹ Da dieses Verhalten nicht nur im Bulk, sondern auch in dünnen Filmen zu beobachten ist, kann das Vorgehen auch auf OPV-Architekturen adaptiert werden.⁸²

Wie in Kapitel 2.1.2 diskutiert, ging man zeitweise davon aus, dass Blockcopolymer-Solarzellen eine interessante Alternative, wenn nicht sogar eine Verbesserung im Vergleich zu Blendsystemen darstellen könnten. Nachdem erste Messungen jedoch zeigten, dass die Eigenschaften weit hinter den Erwartungen zurückblieben, wandten einige Arbeitsgruppen die zuvor hergestellten Blockcopolymere stattdessen als **oberflächenaktive Substanzen** in herkömmlichen Blends an. Die Ergebnisse sollen hier vorgestellt werden, da in der vorliegenden Arbeit der gleiche Ansatz verfolgt wurde.

Als bahnbrechend sind die Publikationen von Sivula et. al zu bezeichnen. Sie stellten aus P3HT mit Norbornen-Endgruppe über Ring-Opening Metathesis (ROMP) bürstenartige Makroinitiatoren her. Mit diesen Makroinitiatoren wurde wiederum über ROMP ein ebenfalls mit Norbornen funktionalisiertes Fulleren-Derivat polymerisiert. TEM-Aufnahmen zeigten, dass die makroskalige Phasensegregation von P3HT/PCBM-Blends durch diese bürstenartigen Blockcopolymere erfolgreich unterdrückt werden konnte, wozu jedoch 17 Gew.-% des Blockcopolymers nötig waren. Positiv wirkte sich die Stabilisierung auch auf die Solarzellen-Kennzahlen aus: Die PCEs lagen sowohl in reinen als auch in stabilisierten Blend-Zellen nach Temper-Zeiten von sechs Minuten bei etwa 2,5 %, in unstabilisierten Blends verschlechterte sich dieser Wert nach 10 Stunden um ca. die Hälfte, während die Effizienz für stabilisierte Systeme konstant blieb.^{83,84}

Die Gruppe von Jo baute auf Basis eines P3HT-Makroinitiators einen statistischen Styrol-Hydroxyethylmethacrylat-Block (HEMA) auf. Die Hydroxy-Gruppen wurden mit einem säurefunktionalisierten PCBM-Derivat verestert, wodurch im Polymer ein C₆₀-Gehalt von etwa 40 Gew.-% (TGA) erreicht werden konnte.⁸⁵ Dieses Blockcopolymer zeigte ebenfalls gute Eigenschaften bei der Morphologie-Stabilisierung von P3HT/PCBM-Blends und wirkte positiv auf den PCE nach thermischer Beanspruchung. So wurde durch die Zumischung von nur 2,5 Gew.-% des Blockcopolymers nach 15 Minuten Tempern ein PCE von 3,19 % gemessen (ohne Zusatz: 3,05 %), und auch nach sechs Stunden betrug er noch 1,50 % (ohne Zusatz: 0,18 %).²¹

Yang et al. publizierten ähnliche Ergebnisse: An Blockcopolymere aus P3HT und einem Styrol/Acrylat-basierten Block wurden kovalent Fullerene gebunden. Dabei konnten je nach Anteil der funktionellen Gruppen Fulleren-Gehalte von 35 bzw. 47 Gew.-% (TGA) erreicht werden. AFM-Aufnahmen zeigten zudem, dass sich trotz der sterisch anspruchsvollen Fulleren-Gruppen im flexiblen Teil des Polymers P3HT-Nanofasern ausbilden konnten. Die Polymere erzielten bei einem Masseanteil von 5 % in P3HT/PCBM-Blends stabilisierende Eigenschaften und konnten den PCE sogar um ca. 35 % verbessern.⁸⁶

Ohne die kovalente Anbindung von Akzeptor-Einheiten kam der Ansatz von Sary aus, stattdessen wurde die Fähigkeit zur supramolekularen Organisation von Poly-4-vinylpyridin (P4VP) und Fullerenen genutzt. P3HT-*b*-P4VP wurde in Blends mit PCBM eingesetzt, die Ausbildung bikontinuierlicher Strukturen des rod-coil-Blockcopolymers wirkte dabei „ordnend“ auf die Verteilung des elektrophilen Fulleren, da dieses schwache Wechselwirkungen mit der P4VP-Domäne einging. Trotz des hervorragenden Perkolationsnetzwerkes, das sich dabei bildete, war der PCE mit 0,03 % sehr niedrig.

Verbessert werden konnte er durch die Invertierung des Zellenaufbaus: An der PEDOT-PSS-Schicht bildete sich eine P4VP-reiche Schicht, sodass sich auch überproportional viel PCBM an der Anode ansammelt und eine Barriere für die Lochleitung darstellte. Durch Austausch von PEDOT-PSS durch TiO_x wurde die ITO-Elektrode zur Kathode, ein vertikales Konzentrationsprofil der Domänen im Film wurde unterdrückt, und der PCE konnte auf 1,2 % gesteigert werden.⁸⁷

Obwohl nur wenige Beispiele von Blockcopolymer-Phasenvermittlern in Solarzellen publiziert sind, könnte ihr Einsatz die Leistung von Solarzellen entscheidend verbessern. Auch kommerziell könnte dies dank der geringen Mengen, die – abgesehen von Sarys Ansatz - notwendig sind, durchaus lohnenswert sein. Bisher wurde aber noch kein Konzept publiziert, das einen großen Erfolg erzielen konnte.

Da in Solarzellen keine großen Filmdicken erreicht werden müssen, ist auch die direkte **Vernetzung im Film** ein Weg, um dessen Morphologie beständig zu machen. Dazu gibt es verschiedene Herangehensweisen bezüglich des zu vernetzenden Materials, eine davon wurde in dieser Arbeit ebenfalls untersucht.

Zum einen kann die Fulleren-Phase vernetzt werden, um damit deren Umordnung in große Domänen zu verhindern. So zeigten thermisch und/oder säurekatalysiert vernetzbare Epoxy-substituierte Fullerene in Blends mit P3HT gute morphologische Eigenschaften, jedoch waren die I/U-Charakteristika schlechter als in P3HT/PCBM-Blends. Dies war auch noch nach längerer thermischer Beanspruchung der Blends der Fall. Einerseits wurde diskutiert, dass der eingesetzte Säurekatalysator im Film verblieb und eine Ursache für diesen Effekt sein könnte.⁸⁸ Verringerungen der Katalysator-Menge oder die Verwendung einer thermischen Reaktion führten allerdings zu unvollständigem Umsatz, und die verbleibenden Epoxy-Gruppen standen im Verdacht mit dem Metall der aufgedampften Elektrode zu reagieren und somit eine isolierende Schicht aufzubauen.⁶³

Nierengarten et al. stellten ein Fulleren mit Butadien-Funktionalität her, das in Blends mit MDMO-PPV vernetzt werden konnte, jedoch waren auch hier die Kennzahlen bedeutend schlechter als in üblichen MDMO-PPV/P3HT-Blends ($I_{\text{SC}} = 0,034 - 0,1 \text{ mA m}^{-2}$, $U_{\text{OC}} = 0,59 - 0,61 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,22 - 0,27$).⁸⁹

Zum anderen kann natürlich auch das Donor-Material vernetzt werden, um so ebenfalls die Cluster-Bildung der Akzeptor-Phase zu verhindern. Miyanishi et al. bewerkstelligten dies, indem sie die Alkyl-Kette am Thiophen-Ring mit Doppelbindungen versahen und vernetzten.

Im Vergleich zu P3HT zeigte dieses Material in Blends mit PCBM vergleichbare Anfangswerte für sämtliche Kennzahlen ($PCE \approx 3\%$), eine bessere Langzeitstabilität und keinerlei negative Auswirkungen auf optische Eigenschaften. Zudem konnte die Ausbildung großer PCBM-Kristalle erfolgreich unterdrückt werden, da ihre Diffusion durch die Vernetzung der Thiophen-Struktur behindert wurde.⁹⁰

Holdcroft et al. entwickelten noch in der Annahme, dass man Zellen ausschließlich aus Blockcopolymeren herstellen könnte, eine Synthese, in der der Thiophenring in P3HT polymeranalog mit NMRP-Initiatoren funktionalisiert wurde. Ausgehend von diesem Grundgerüst polymerisierten sie Poly(styrol-*co*-chlormethylstyrol)-Seitenketten. Diese setzten sie entweder über ATRA direkt mit Fullerenen um oder wandelten die Chlor-Gruppen erst in Azide um, welche im Anschluss mit Fulleren oder PCBM reagieren konnten. Dabei stellten sie zwar die Verwendung in Solarzellen in Aussicht, publizierten hierzu jedoch noch keine Kennzahlen.^{91,92} Ausgehend von diesen Studien präsentierten sie aber eine Verwendung als Vernetzer: Die azidfunktionalisierten Polymere verarbeiteten sie mit PCBM zu 1/1-Blends. Mittels FTIR-Spektroskopie konnten sie zeigen, dass durch Erhitzen im Film eine Reaktion zwischen Azid und Fulleren-Gerüst stattzufinden schien. Zudem waren die vernetzten Filme nur noch teilweise löslich und zeigten im Gegensatz zu P3HT/PCBM-Blends im Lichtmikroskop keine Bildung von PCBM-Kristallen. Dennoch lag der beste PCE nur bei 1,72 % und nahm, wenn auch in geringerem Maße als im reinen Blend, kontinuierlich ab.⁹³ Möglicherweise war der nicht unerhebliche Anteil nicht leitenden Materials Ursache für die schlechten Eigenschaften.

Die Vernetzungsmethode könnte nach einigen weiteren Optimierungen ein guter Ansatzpunkt sein, insbesondere wenn es gelingt die Synthese der nötigen Polymere oder deren Anteil am Blend gering zu halten.

Auch wenn sich sowohl der Blockcopolymeransatz als auch der Vernetzungsansatz noch nicht durchgesetzt haben, könnte nach dem Beweis der grundsätzlichen Eignung eine Übertragung auf kommerzielle Materialien erfolgen.

2.2 Blockcopolymere – Eigenschaften und Aufbau

Blockcopolymere bestehen aus zwei oder mehr Polymerblöcken, die kovalent miteinander verknüpft sind. Dadurch wird erreicht, dass eigentlich nicht mischbare Komponenten in großer räumlicher Nähe zueinander vorliegen und gleichzeitig die Eigenschaften in den jeweiligen Blöcken erhalten bleiben. Diese Architektur bringt interessante Phänomene mit

sich. So tritt, wenn die Blöcke nicht mischbar sind, **Selbstorganisation** auf. In Filmen und im Bulk zeigt sich dies durch die Ausbildung von phasenseparierten Strukturen, deren Domänengröße maßgeblich durch die Länge der Blöcke bestimmt wird.⁹⁴ Die Morphologie dieser Phasen hängt dabei hauptsächlich von der Blockzusammensetzung, der Natur der Blöcke und deren Mischbarkeit ab. Dabei können sich aus coil-coil-Blockcopolymeren beispielsweise lamellare, zylindrische und auch kugelförmige Morphologien ausbilden,⁹⁵ deren Struktur einen Kompromiss zwischen Kontaktminimierung der unmischbaren Blöcke und Streckung der Polymerknäuel darstellt. Für rod-coil-Blockcopolymeren kommen noch weitere Einflussfaktoren hinzu: Hier wird die Konformation des steifen Blocks nicht wie in Knäuel-Polymeren durch eine Gauß'sche Statistik bestimmt, sondern vielmehr durch eine quasi endlose Persistenzlänge und einen einzigen Orientierungsvektor, der die Konformation beschreibt. Des Weiteren üben die anisotropen Wechselwirkungen und das flüssigkristalline Verhalten des Blocks einen Einfluss auf die Phasengestalt aus. Vorhersagen oder gar Optimierungen der Morphologie dieses Polymertyps, der wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt Anwendung als OPV-Material finden sollte, sind schwierig und wenig untersucht.⁹⁶ Daher könnten auch unvorteilhafte Morphologien dafür verantwortlich sein, dass trotz ausgewogener Phasengrößen keine zufriedenstellenden OPV-Eigenschaften erreicht wurden.

Neben ihrem Hang zur Selbstorganisation können Blockcopolymeren aber auch, wie schon diskutiert, als **Phasenvermittler** in nicht mischbaren Blends dienen, um die Koaleszenz der Phasen zu verhindern und gleichzeitig die Phasengrößen zu verringern.

Aufbauen lassen sich Blockcopolymeren nach unterschiedlichen Methoden. Zum einen können zwei Blöcke mit reaktiven Endgruppen chemisch miteinander verknüpft werden. Dafür sind hochgradig effiziente Reaktionen notwendig, da die Abtrennung nicht umgesetzter Edukte schwierig ist. Nützlich ist diese Methode vor allem bei Blöcken, die über unterschiedliche Reaktionen aufgebaut werden. Zum anderen können Blockcopolymeren über die Makroinitiator-Methode hergestellt werden, wobei erst ein Block synthetisiert wird, an den entweder durch sequentielle Monomerzugabe oder nach Aufarbeitung in einem separaten Ansatz ein zweiter Block polymerisiert wird.⁹⁷ In einer Abwandlung kann auch die reaktive Endgruppe des ersten Blocks nach der Polymerisation so umgewandelt werden, dass sie als Initiator für einen zweiten Block zur Verfügung steht.⁹⁸ Eine weitere Variante, die für die Kumada-Catalyst Transfer Polymerization (KCTP) möglich ist und in dieser Arbeit Verwendung fand, wird in Kapitel 2.2.2 näher erläutert.⁹⁹

Notwendige Voraussetzung für die beschriebenen Methoden ist jedoch – bis auf den angesprochenen Spezialfall - die Kontrolle über den Polymerisationsprozess, d.h. das Vorhandensein reaktiver Endgruppen. Infolgedessen ist man auf lebende oder kontrollierte Reaktionsmechanismen angewiesen.

Im Idealfall eines lebenden Mechanismus verläuft die Polymerisation so lange, bis das Monomer komplett umgesetzt ist, Kettenabbruch- oder Übertragungsreaktionen treten nicht auf.^{100,101} Eine hilfreiche Diskussion zur Abschätzung des lebenden Charakters gaben Penczek et al.. Sie argumentierten, dass neben dem linearen Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Umsatz (= keine Transferreaktion) und dem ebenfalls linearen Verhältnis von $\ln[M]_0/[M]_t$ über die Zeit (= keine Terminierung) zusätzlich eine enge Molekulargewichtsverteilung bei hohen Umsätzen vorliegen müsse.¹⁰²

Beispiele für lebende Polymerisationen sind die kationische oder anionische Variante, für die sauberes, trockenes und sauerstoff-freies Arbeiten Voraussetzung sind um den lebenden Charakter zu erhalten. Größere Bedeutung hat dabei die anionische Polymerisation, die sich auch auf komplexe Architekturen wie Stern- oder Propfcopolymere anwenden lässt. Besonders geeignet für die anionische Polymerisation sind Monomere mit elektronenziehenden Substituenten, hauptsächlich Styrole, Methacrylate und Acrylate, Acrylnitril, Butadien, Isopren und Acrylamide.¹⁰³⁻¹⁰⁷ Nachteilig ist, dass eine Vielzahl von Monomeren mit funktionellen Gruppen nicht für diese Polymerisation geeignet ist, da Nebenreaktionen mit dem lebenden Kettenende auftreten können.¹⁰⁴

Weitaus toleranter gegenüber reaktiven Gruppen und Verunreinigungen sind hingegen die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden, die im Gegensatz zu den ionischen Techniken nicht als lebend zu bezeichnen sind. Auf die wichtigsten Techniken soll im Folgenden eingegangen werden.

2.2.1 Kontrolliert radikalische Polymerisationen

Im Gegensatz zu lebenden Polymerisationen geht man bei den kontrolliert radikalischen Polymerisationen (Controlled Radical Polymerization, CRP) nicht vom Ausbleiben der Terminierungs- und Transferreaktion aus, sondern von deren starker Unterdrückung. Hierfür ist entscheidend, dass die Wachstums-Geschwindigkeitskonstante radikalischer Polymerisationen einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Radikalkonzentration folgt, während die Kinetik des Abbruchs zweiter Ordnung ist. Reduziert man die Anzahl freier Radikale, wirkt sich dies in der Folge viel stärker auf den Abbruch als auf das Wachstum aus.

Um dies zu erreichen liegen in allen Formen der kontrolliert radikalischen Polymerisation dynamische Gleichgewichte zwischen propagierender und schlafender Spezies vor. Die aktiven Polymerkettenenden können entweder in einem Aktivierungs-Deaktivierungs-Gleichgewicht mit einem persistenten Radikal stehen oder einen degenerativen Austauschprozess mit einem Transferagens durchlaufen.

Erstere Variante findet sich in der Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) und der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), die das kinetische Phänomen des selbstregulierenden Persistent Radical Effects (PRE) nutzen (s. Abbildung 7).

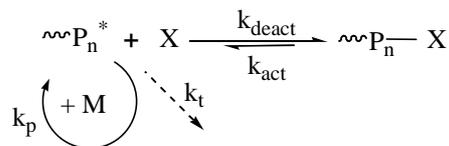


Abbildung 7: Mechanismus der kontrolliert radikalischen Polymerisation mit PRE-Effekt

Es beruht darauf, dass die wachsende Polymerkette P_n^* in einem deaktivierenden Prozess (k_{deact}) mit einer Spezies X reagiert, die selbst ein stabiles (persistentes) Radikal ist, das also nicht mit sich selbst oder Monomeren reagiert. Der aktivierende Prozess (k_{act}) tritt z. B. thermisch induziert oder durch einen Katalysator auf. Das dabei entstehende reaktive (transiente) Radikal kann sowohl propagieren (k_p) als auch terminieren (k_t). Kommt es zur Terminierung zweier wachsender Ketten miteinander, so steigt die Konzentration der persistenten Spezies X an. Dadurch verarmt das Reaktionsmedium an transienten Radikalen P_n^* , die Wahrscheinlichkeit, dass sie in der Folge nicht mit sich selbst, sondern mit der Spezies X reagieren, nimmt dadurch zu. In der NMRP muss die persistente Spezies, ein Alkoxyamin, stöchiometrisch zur wachsenden Kette vorliegen, bei der ATRP genügen katalytische Mengen eines Übergangsmetallkatalysators.

Das Prinzip, das der Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization (RAFT) zugrunde liegt, beruht im Gegensatz dazu auf einem degenerativen Austauschprozess (s. Abbildung 8). Die wachsenden Polymerketten werden dabei zwischen Kettenübertragungsreagenzien (Chain Transfer Agent, CTA) ausgetauscht, die in großem Überschuss zu den Radikalen vorliegen.

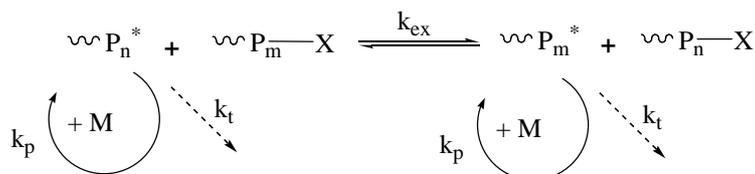


Abbildung 8: Mechanismus der kontrolliert radikalischen Polymerisation mit degenerativem Austausch

Im Gegensatz zur freien radikalischen Reaktion ist bei der CRP die Lebenszeit der wachsenden Polymerketten stark verlängert, da sie den größten Teil der Zeit in der schlafenden Form vorliegen. Die Initiierung der Ketten erfolgt schnell, sodass über die Konzentration der initiierenden Spezies der Polymerisationsgrad der Produkte bestimmt werden kann. Zudem liegt der Anteil der toten Kettenenden bei weniger als 10 %.

Bei der **NMRP** liegen eine schlafende Alkoxyaminspezies und zwei Radikale (eine aktive Spezies und ein Nitroxid-Radikal) im Gleichgewicht vor. Um die aktive Spezies zu erhalten, muss ein Bindungsbruch der C-O-Bindung zwischen Nitroxid und Polymerkette erfolgen. Ein klassisches Nitroxid ist 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) (s. Abbildung 9), da es die Anforderungen an persistente Radikale erfüllt und keine unerwünschten Nebenreaktionen eingeht.

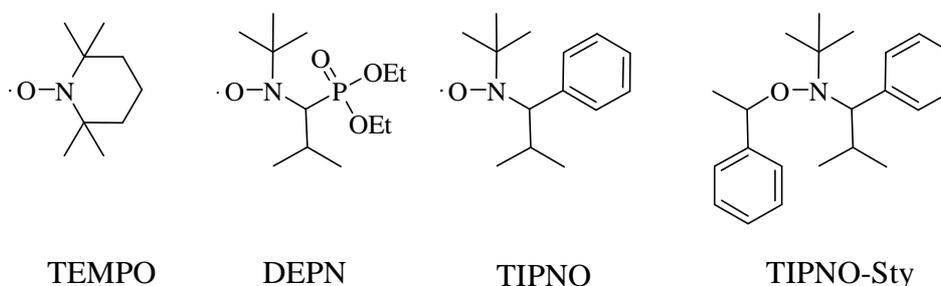


Abbildung 9: Typische Nitroxide und unimolekulare Initiatoren für die NMRP

Dabei wurde die NMRP ursprünglich wie folgt durchgeführt: Die Initiierung erfolgte durch Radikalstarter wie AIBN, durch den Zusatz von TEMPO wurde die reversible Deaktivierung der wachsenden Kette erreicht.

Viele Stoffklassen blieben für diese Polymerisation aufgrund der notwendigen hohen Temperaturen schlecht zugänglich, bis sich durch die Synthese des alicyclischen Phosphorhaltigen Nitroxids *N-tert*-Butyldiethylphosphon-2,2-dimethylpropyl-nitroxid (DEPN) selbst Acrylate mit einer Polydispersität von 1,11 herstellen ließen.¹⁰⁸ Der größte Nachteil dieses bimolekularen Ansatzes war jedoch die schwer einstellbare Stöchiometrie von Initiator und

Nitroxid, da sich die Konzentration der Radikalstarter nicht genau kalkulieren ließ. Für eine genaue Steuerung des Aktivierungs-/Deaktivierungsgleichgewichts war der äquimolare Einsatz aber entscheidend. Davon ausgehend wurde nicht nur TEMPO durch bessere Nitroxide ersetzt, sondern auch das Problem der Stöchiometrie angegangen.

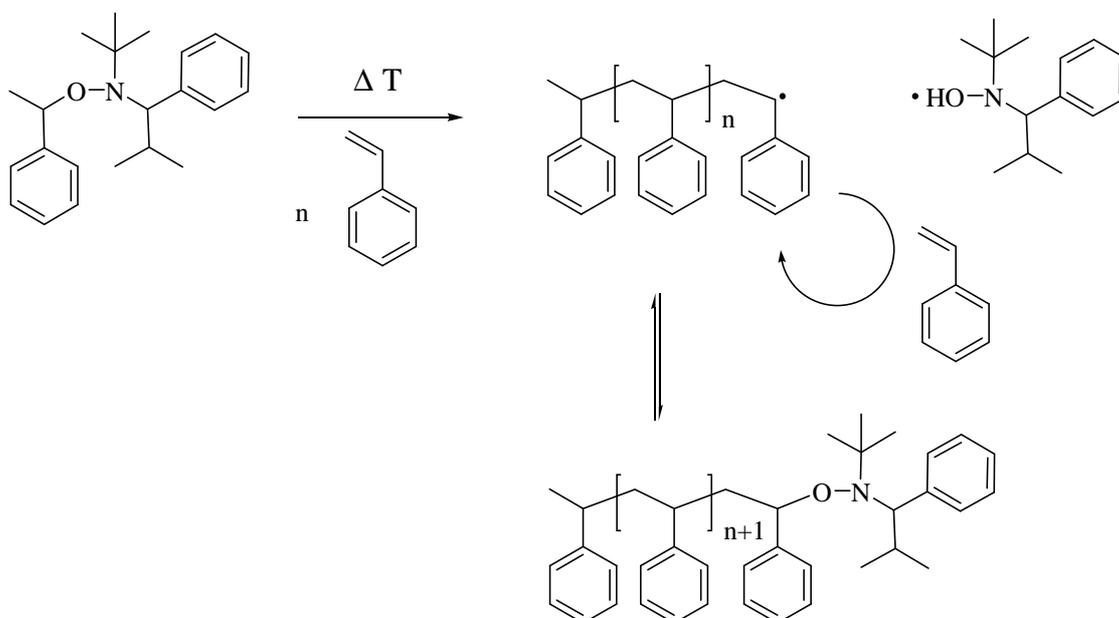


Abbildung 10: Unimolekularer Initiationsmechanismus der NMRP mit TIPNO-Sty als Initiator

Daher wurden Alkoxyamin-Moleküle als unimolekulare Initiatoren entwickelt, die zugleich aus Initiator und persistentem Radikal bestanden.^{109,110} Nach der thermischen Spaltung in Nitroxid und Initiator starteten diese die Polymerisation (s. Abbildung 10). Besonders effektiv waren solche Initiatoren, aus denen sich als transiente Spezies α -Methylbenzylradikale bildeten. Als persistente Radikale waren besonders alicyclische wie DEPN¹¹¹ und *N-tert*-Butyl- α -isopropyl- α -phenylnitroxid (TIPNO)¹¹² für die Polymerisation geeignet. Offensichtlich wirkte sich das Vorhandensein eines α -Wasserstoffatoms positiv aus. Ein großer Vorteil gegenüber den TEMPO-Initiatoren war die schwächere C-O-Bindung, die das Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen (TEMPO: 125 – 145 °C) erlaubte.

Besonders gut lassen sich mit der NMRP Styrol-Derivate polymerisieren. Methacrylate hingegen stellen eine Herausforderung dar, da sehr reaktive Nitroxide eher ein β -Proton abstrahieren als Nitroxamine zu bilden, während weniger reaktive Nitroxide nicht schnell genug mit Methacrylaten reagieren, um die gewünschte Kontrolle zu garantieren.¹¹³ Durch den Zusatz von Styrol ist aber zumindest die Copolymerisation durchführbar.¹¹⁴

Zur Verbesserung der Reaktionseigenschaften können bei der NMRP Additive eingesetzt werden. So brachte die verlängerte Lebenszeit der wachsenden Polymerketten zwar eine

Kontrolle über die Polymerisation mit sich, gleichzeitig verlangsamt sich aber auch die Reaktion erheblich. Dagegen kann beispielsweise Acetanhydrid zugesetzt werden, das mit einem Teil der persistenten Radikale reagiert und die Reaktion so wieder etwas beschleunigt.¹¹⁵

Die Entwicklung der **ATRP** geht zurück auf Arbeiten aus dem Jahre 1995, als sowohl Matyjaszewski¹¹⁶ als auch Sawamoto¹¹⁷ zeitgleich folgende Idee verfolgten: Das radikalische Kettenende einer wachsenden Polymerkette sollte, damit sich die Reaktion kontrollieren ließ, in eine schlafende Spezies überführt werden. Halogen-Kohlenstoff-Bindungen, die in Anwesenheit von Übergangsmetallkomplexen reversibel homolytisch fragmentieren, schienen dafür gut geeignet. Die Herangehensweise, angelehnt an die ATRA, war erfolgreich und Sawamoto und ganz besonders Matyjaszewski wurden die „Väter“ der ATRP, deren Schema in Abbildung 11 dargestellt ist. Das ATRP-System besteht aus Monomer M, einem Initiator RX mit labiler Kohlenstoff-Halogen-Bindung, einem Übergangsmetallsalz Mt^nY und einem Liganden L; jeder Bestandteil hat einen wichtigen Einfluss auf die Gleichgewichtslage und die Kinetik der Reaktion.

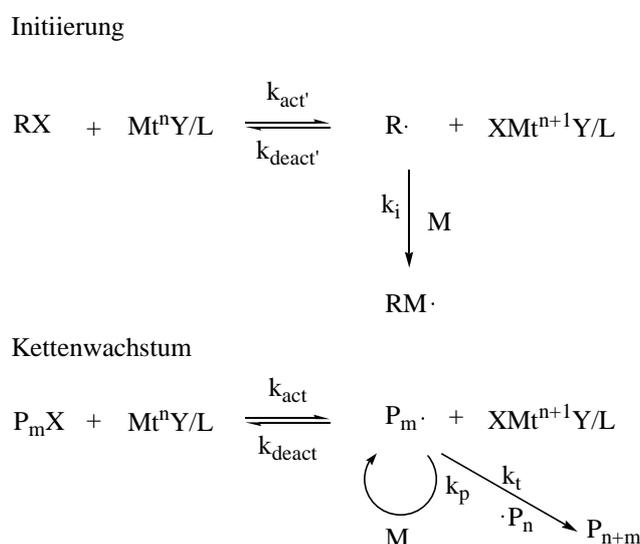


Abbildung 11: Mechanismus der ATRP

Das Initiator-Molekül ist in der Regel ein Alkylhalogenid, das sein (Pseudo)Halogen auf den Metallkomplex übertragen kann; diese Übertragungsreaktion muss schnell sein, um den simultanen Start aller Ketten zu gewährleisten. Die Konzentration des Initiators bestimmt die Zahl der Polymerketten und folglich deren Molekulargewicht. Aktiviert wird die Bindungsbrechung im Allgemeinen durch α -Carbonyl-, Phenyl-, Vinyl- oder Cyano-

Gruppen.¹¹⁸ Als Übergangsmetall für den Katalysator kommen eine Vielzahl von Metallen in Frage, erfolgreich wurden unter anderem Nickel,¹¹⁹ Eisen,¹²⁰ Ruthenium,¹¹⁷ Rhenium,¹²¹ und Titan¹²² verwendet. Am weitesten verbreitet sowie gut verfügbar sind aber vor allem die Kupferhalogenide. Der eingesetzte Metallkomplex muss in der Lage sein die Spaltung der Halogen-Kohlenstoff-Bindung zu induzieren und das dabei frei werdende Halogen in seine Koordinationssphäre aufzunehmen, wobei gleichzeitig seine Oxidationszahl erhöht wird. Außerdem ist er für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen aktiver und schlafender Spezies mit verantwortlich und übt den Persistent Radical Effect aus. Auf das Molekulargewicht hat er keinen Einfluss, sodass nur katalytische Mengen eingesetzt werden müssen und seine Konzentration theoretisch beliebig verringert werden kann. Allerdings ist die benötigte Oxidationsstufe, zum Beispiel Cu(I), in Gegenwart von Spuren von Sauerstoff und anderen Oxidantien meist nicht stabil und wird oxidiert. Auch durch die Terminierung von Polymerketten, die immer als Nebenreaktion auftreten kann, sammelt sich zunehmend der inaktive $\text{XMt}^{n+1}\text{Y/L}$ -Komplex im Reaktionsmedium an, sodass der aktive Komplex nach einer gewissen Reaktionszeit verbraucht wäre. Um dennoch sehr geringe Initiator Mengen verwenden zu können, was auch für die Abtrennung der häufig giftigen Metalle nach Reaktionsende vorteilhaft ist, wurden erweiterte ATRP-Systeme entwickelt.^{120,123-125} Sie alle beruhen darauf, dass entweder die stabilere höher oxidierte Spezies verwendet und in situ zur aktiven reduziert wird, oder dass eine kontinuierliche Reduktion der inaktiven Form durch den Zusatz von Hilfsstoffen erfolgt. Damit konnte der Gehalt an Metallsalzen bis in den ppm-Bereich gesenkt werden.¹²⁶

Der eingesetzte Ligand macht nicht nur das Metallsalz im Medium löslich, er wirkt sich auch entscheidend auf die Aktivität des Komplexes aus (typische Liganden: s. Abbildung 12). Am häufigsten werden für Eisen- und Kupfer-Komplexe mehrzählige Stickstoff-Liganden verwendet, für Rhenium, Ruthenium, Nickel, Rhodium, Palladium und Eisen sind Phosphor-Liganden geeignet.¹²⁷ Interessanterweise wurden dabei Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für Stickstoff-Liganden bezüglich der Katalysator-Aktivität gefunden.

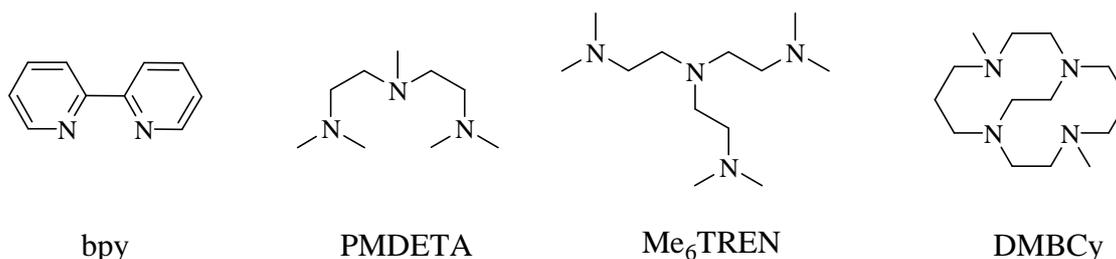


Abbildung 12: Typische Liganden der ATRP, sortiert von links nach rechts nach aufsteigender Aktivität

So haben die Größe des Linkers zwischen den N-Atomen, die Topologie des Liganden (zyklisch, linear, verzweigt), die Natur des Liganden und der sterische Anspruch einen Einfluss. Durch hochaktive Liganden wie z. B. Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me_6TREN) ist die ATRP sogar bei Raumtemperatur durchführbar.¹²⁸

Nicht zuletzt hat natürlich auch die Wahl des Monomers Auswirkungen auf die Lage des Aktivierungs-/Deaktivierungsgleichgewichts. Gut lassen sich all jene Monomere umsetzen, die Radikal-stabilisierende Substituenten tragen. Dazu gehören Styrol-Derivate, Acrylonitril, (Meth)Acrylate und (Meth)Acrylamine. Ungeeignet für die ATRP sind hingegen halogenierte Alkene, Alkyl-substituierte Olefine und Vinylester sowie saure Monomere, die ihrerseits die Liganden protonieren können.¹¹⁸

Wie eingangs erklärt beruht die Stabilisierung der Radikale bei der **RAFT** nicht auf dem Persistent Radical Effect, sondern auf der schnellen, reversiblen Übertragung wachsender Polymerketten auf eine Schwefel-Verbindung, das Kettenübertragungsreagenz (CTA). Sie geht zurück auf Arbeiten von Rizzardo und Moad.¹²⁹⁻¹³¹ Der Start der RAFT erfolgt durch klassische Initiatoren wie Azo- oder Peroxo-Verbindungen, die initiierte Polymerkette ($\text{P}_n\cdot$) reagiert schnell mit einer Thiocarbonylthio-Verbindung, dem CTA, und bildet das stabilisierte Intermediatradikal I (s. Abbildung 13).

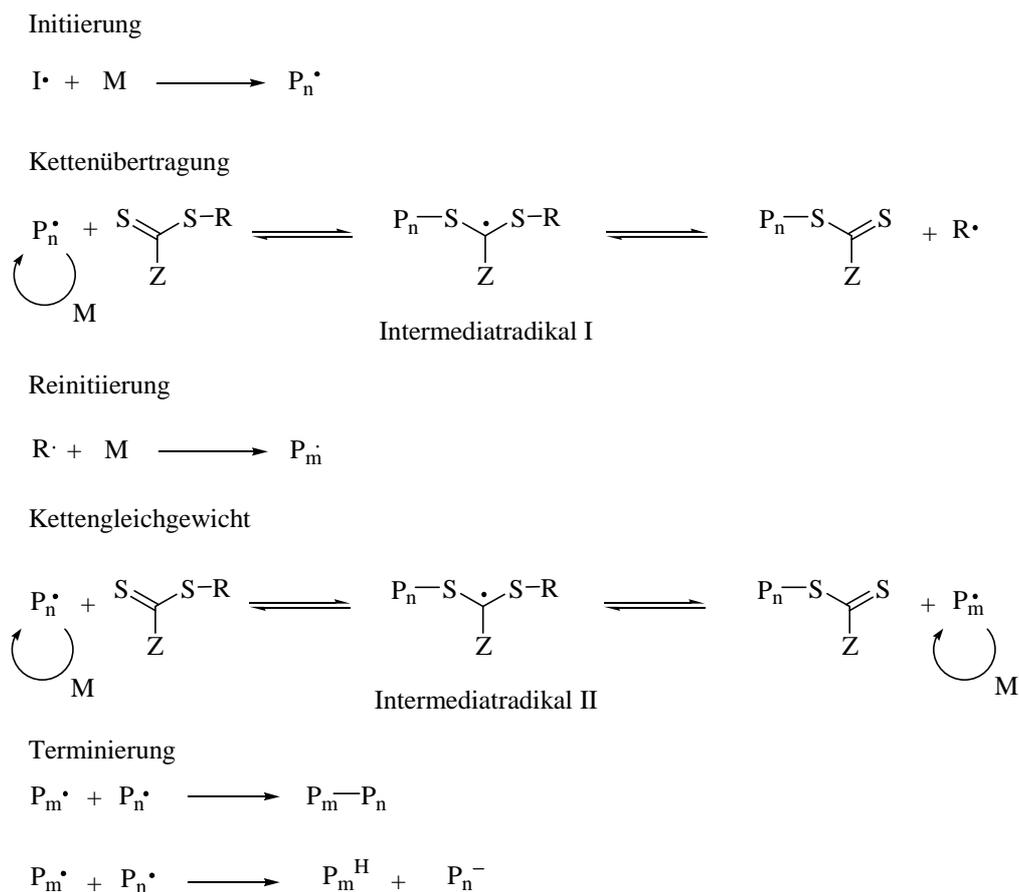


Abbildung 13: Mechanismus der RAFT-Polymerisation

Dabei befinden sich die Verbindungen in einem vorgelagerten Gleichgewicht. Das Intermediat kann in einer β -Spaltung entweder zurück zu $P_n\cdot$ zerfallen oder das Fragment $R\cdot$ spaltet sich ab und reagiert im Reinitiierungsschritt mit Monomermolekülen und startet eine zweite Kette. Ist das CTA aufgebraucht, liegen beide wachsenden Ketten im Gleichgewicht mit dem Intermediatradikal II vor. Sie wachsen etwa parallel durch Addition von Monomermolekülen. Temperatur, Reaktionszeit und Initiator spielen zwar eine Rolle bei der Kontrolle über die Reaktion, jedoch ist die Struktur des CTAs sehr viel entscheidender. Allgemein kommen Dithioester, Trithiocarbonate, Xanthanate und Dithiocarbamate als CTAs vor (s. Abbildung 14).

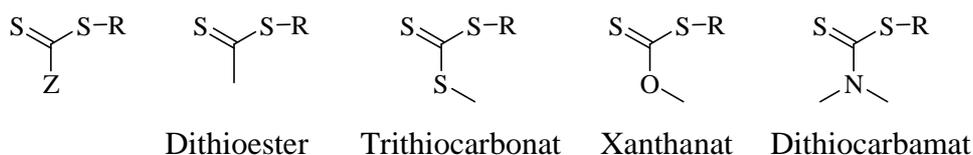


Abbildung 14: Strukturen der verschiedenen CTA-Klassen

Mittlerweile existiert eine Vielzahl von CTA-Strukturen,¹³² wobei 2003 erste systematische Studien zum Einfluss der Gruppen R und Z auf die Polymerisation von Styrol, Methacrylat und Acrylat durchgeführt wurden.^{133,134} Dabei zeigte sich, dass sich die Z-Gruppe auf den Charakter der C-S-Doppelbindung auswirkt und diese für die radikalische Addition aktivieren kann. Mit zunehmend elektronenschiebendem Charakter sinkt dabei die Transferkonstante. Ganz besonders macht sich dies bei Gruppen mit +M-Effekt bemerkbar, da sie den Doppelbindungscharakter stark verringern. Aus diesem Grund sind Xanthanate und Dithiocarbamate nur für wenige, sehr reaktive Monomere wie Vinylester geeignet.¹³⁵ Für Monomere wie Styrol und Methacrylate eignet sich hingegen z. B. eine Phenylgruppe in Z-Position.¹³⁶ Das Fragment R muss eine gute radikalische Abgangsgruppe sein, dabei sollte das Radikal R· stabiler sein als P_n·, damit die Fragmentierung des Intermediats I rasch erfolgen kann. Gleichzeitig muss R· aber auch die Reinitiiierung schnell einleiten. Wichtig für die Reaktivität ist im Allgemeinen die Substitution in α -Position. Je sperriger das Molekül, desto besser ist die Fragmentierung.¹³⁷ Im Vergleich zu ATRP und NMRP ist die RAFT am vielseitigsten einsetzbar. Die Polymerisation gelingt mit Styrolen,¹³⁰ Acrylaten,¹³⁸ Methacrylaten,¹³⁹ Acrylamiden,¹⁴⁰ N-Vinylformamiden,¹⁴¹ und Vinylacetaten.¹⁴² Außerdem ist sie die einzige kontrolliert radikalische Polymerisation, mit der freie Acrylsäure umgesetzt werden kann.¹⁴³

2.2.2 Kumada-Catalyst Transfer Polycondensation

Wie in Kapitel 2.1.2 angedeutet, gehören Polyalkylthiophene wie P3HT zu den wichtigsten leitfähigen Polymeren für optoelektronische Anwendungen. Für diese Arbeit wurde P3HT überwiegend von der Arbeitsgruppe Kiriy (IPF) zur Verfügung gestellt bzw. selbst hergestellt. Die KCTP war nicht Hauptbestandteil der Arbeit, dennoch soll auf die Aufbaureaktion des Polymers eingegangen werden, da sie einen wesentlichen Anteil an der Wahl der Reaktionsbedingungen für die Blockcopolymerisation und die Eigenschaften der Endprodukte hat.

Herkömmlich werden konjugierte Polymere durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, also Polykondensationsreaktionen, hergestellt, beispielsweise die Suzuki- oder die Stille-Kupplung. Entscheidende Nachteile von Polykondensationen sind die schlechte Kontrolle über Molekulargewicht, Regioregularität, Polydispersität sowie Endgruppenfunktionalität. Für die Verwendung in OPVs sind gerade diese Parameter sehr wichtig. Auch anspruchsvollere Architekturen und Blockcopolymere sind schwer zugänglich. In Bezug auf P3HT änderte sich all dies schlagartig, als Yokozawa und McCullough

herausfanden, dass die Nickel-katalysierte Kumada-Catalyst Transfer Polymerization (KCTP), anders als erwartet, einem Kettenwachstumsmechanismus folgte.^{37,38,144,145} Charakteristische Merkmale wie das lineare Wachstum des Molekulargewichts mit steigendem Monomerumsatz oder die Kontrolle des Molekulargewichts über das Monomer/Nickel-Verhältnis waren eindeutige Indikatoren. Damit ordnete Webster die KCTP sogar in die Kategorie der „lebenden“ Polymerisationen ein.

Der Mechanismus der Reaktion unter „klassischen“ McCullough/Yokozawa-Bedingungen soll im Folgenden detailliert erläutert werden.

Für die Qualität der Produkte ist vor allem die Regioregularität („head-to-tail“-Verknüpfung) ein wichtiges Merkmal. Durch regioirreguläre Verknüpfungen kommt es zur Torsion der Thiophenringe gegenüber der planaren Ausrichtung der Kette, wodurch die Konjugation und somit auch die Leitfähigkeit gestört werden.¹⁴⁶ Als Monomer wird daher bevorzugt regiochemisch reines 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen eingesetzt. Im ersten Schritt, der sogenannten Grignard-Metathese (GRIM), erfolgt ein Magnesium-Iod-Austausch, der das eigentliche reaktive Monomer für die KCTP liefert (s. Abbildung 15).

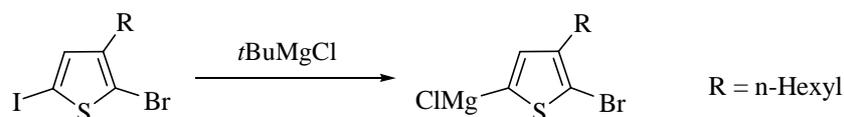


Abbildung 15: Grignard-Metathese zur Darstellung des reaktiven Monomers für die KCTP

Bei dem *in situ* initiierten Mechanismus erfolgt der Start durch den kommerziell erhältlichen Katalysator-Komplex 1,3-[Bis(diphenylphosphino)propan]dichloronickel ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$). Dabei inseriert Nickel in einem ersten Transmetallierungs-Schritt (TM) in die Thiophen-Magnesium-Bindung, wobei Magnesiumchlorid eliminiert wird (vgl. Abbildung 16). Durch eine weitere Transmetallierung wird ein weiteres Monomer-Molekül am Nickel koordiniert. In der folgenden reduktiven Eliminierung (RE) bildet sich dann eine Bindung zwischen den beiden Thiophen-Ringen aus, dieses tail-to-tail-verknüpfte Paar bildet den Startpunkt der P3HT-Kette. Der Nickel-Komplex liegt assoziiert mit diesem Dimer vor, bis er durch eine intramolekulare oxidative Addition (OA) in eine der beiden vorhandenen Thiophen-Brom-Bindungen inseriert. Erneute Transmetallierung und anschließende reduktive Eliminierung mit weiteren Monomereinheiten führen schließlich zum Kettenwachstum.

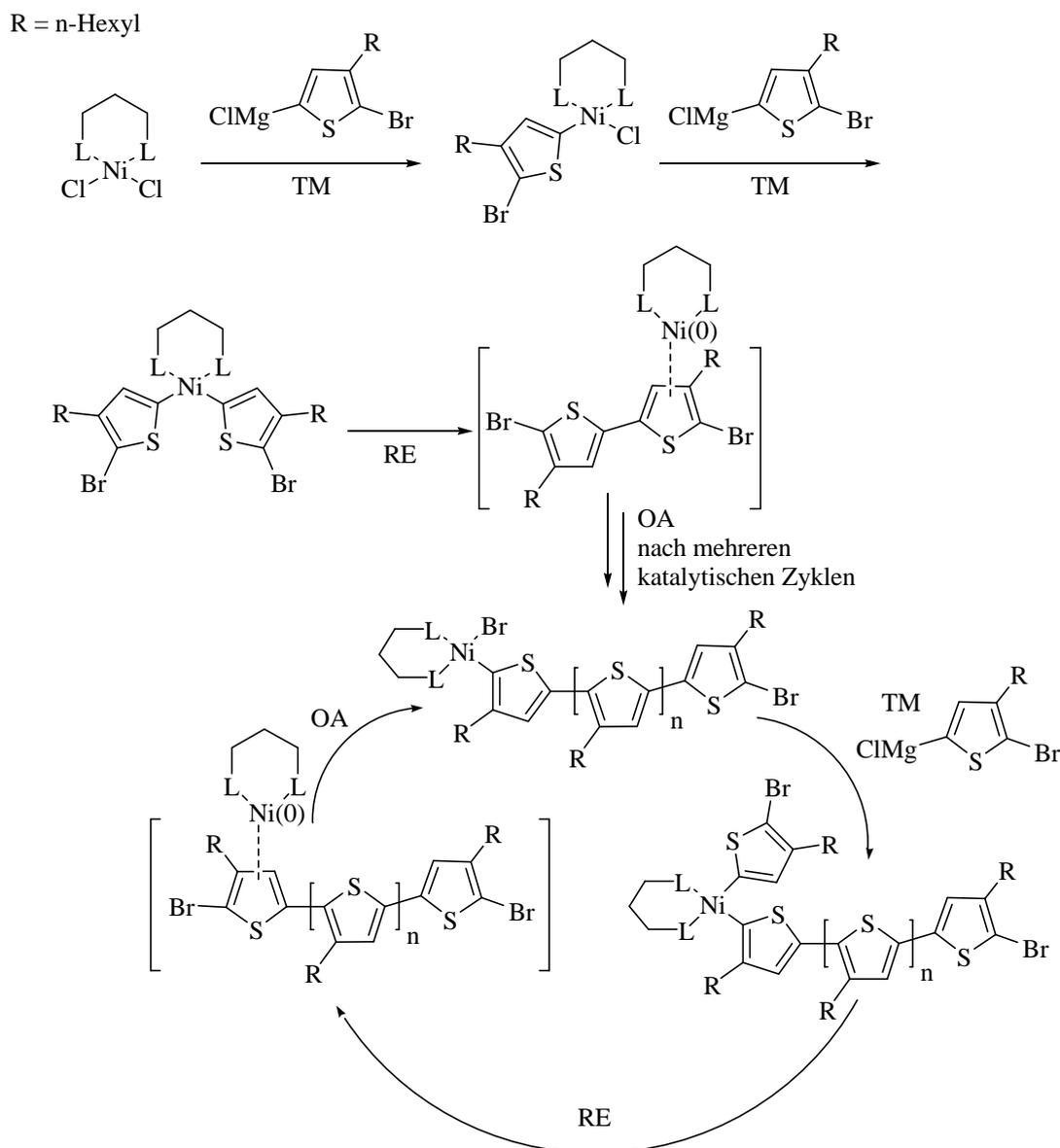


Abbildung 16: *In situ* initiiertes KCTP-Mechanismus mit einem $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ -Komplex

Dieses Wachstum läuft im Idealfall so lange ab, bis das gesamte Monomer verbraucht ist, wobei jeder Nickelkomplex eine Kette startet und mit ihr assoziiert bleibt. Zwar kann er entlang einer Kette „wandern“, aber ein intermolekularer Austausch findet mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht statt.¹⁴⁷ Lediglich bei hohen Umsätzen kann es zu einer Abweichung vom linearen Verlauf des Plots $\ln([M_0]/[M])/\text{Zeit}$ kommen. Hervorgerufen wird dies durch das zunehmende Aufkommen von aggregierten Polymerketten, deren aktive Zentren nicht mehr von Monomeren erreicht werden können.¹⁴⁴ Außerdem ist bei hohen Molekulargewichten häufiger die Dissoziation von Nickel(0) und konjugierter Kette zu beobachten, was die erreichbaren Molekulargewichte nach oben limitiert.

Abgebrochen wird die Reaktion durch Quenching mit Salzsäure, wodurch Br/H-terminierte Polymere als Produkt erhalten werden.¹⁴⁸ Wird stattdessen mit Wasser gequench, führt auch

dies zum Ende des Kettenwachstums, aber es finden zusätzlich auch Disproportionierungen statt, bei der zwei Ketten miteinander reagieren. In den GPC-Elugrammen sind in Folge dessen Peaks bei doppeltem Molekulargewicht zu beobachten.¹⁴⁹

Die Quenching-Reaktion kann verwendet werden, um die P3HT-Kettenenden mit Funktionalitäten zu versehen, beispielsweise um Makroinitiatoren für Blockcopolymere zu erhalten. Durch dieses Endcapping mit einem Grignard-Reagenz im Überschuss⁴⁰ konnten Makroinitiatoren beispielsweise für die NMRP,^{71,76,150} die RAFT,^{69,86,151,152} die ATRP,^{85,98} oder die anionische Polymerisation hergestellt werden.^{153,154}

Nachteil des Endcappings ist die Unvollständigkeit der Reaktion, die die Bildung von „toten“ P3HT-Ketten im Material zur Folge hat. Außerdem können so auch bifunktionelle Initiatoren entstehen. Um dieses Problem zu umgehen, entwickelten Senkovskyy et al. die Variante der *ex situ* initiierten KCTP.¹⁵⁵ Dabei kommt ein aromatisches Halogen zum Einsatz, in dessen Aromat-Hal-Bindung der Nickel-Komplex inseriert, analog dem ersten Schritt des klassischen KCTP-Mechanismus. Durch Transmetallierung mit einem GRIM-Monomer und anschließende reduktive Eliminierung bildet sich der Startpunkt der Kette. In diesem Fall aber besteht dieser nicht aus einem Thiophen-Dimer, sondern aus dem Aromaten und einer Thiophen-Einheit. Anfängliche Probleme der Methode konnten durch die Optimierung des Nickel-Katalysators behoben werden.¹⁵⁶ Ausgehend von Diethyl(2,2'-bipyridin)nickel ($\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$) wurden durch den ersten Ligandenaustausch $\text{ArNi}(\text{bipy})\text{-Br}$ -Komplexe erhalten. In einem weiteren Austauschschritt wurde dann der Stickstoff- durch einen Phosphor-Liganden (z. B. dppp) ersetzt, da Phosphor-Liganden in der KCTP insgesamt bedeutend bessere Ergebnisse lieferten.^{144,145} Der so hergestellte $\text{ArNi}(\text{dppp})\text{Br}$ -Initiator gewährte gute Kontrolle über das Molekulargewicht und war für unterschiedliche Anwendungen nutzbar.^{99,156} Unter anderem ließ sich auf diese Weise ein bifunktioneller Initiator herstellen, indem als aromatisches Halogenid TEMPO- oder TIPNO-Derivate verwendet wurden. Diese „Kopfgruppe“ des P3HT konnte dann später für die NMRP verwendet werden. Am Beispiel eines TEMPO-Derivats, das für diese Arbeit zum Einsatz kam, ist der Mechanismus in Abbildung 17 gezeigt.

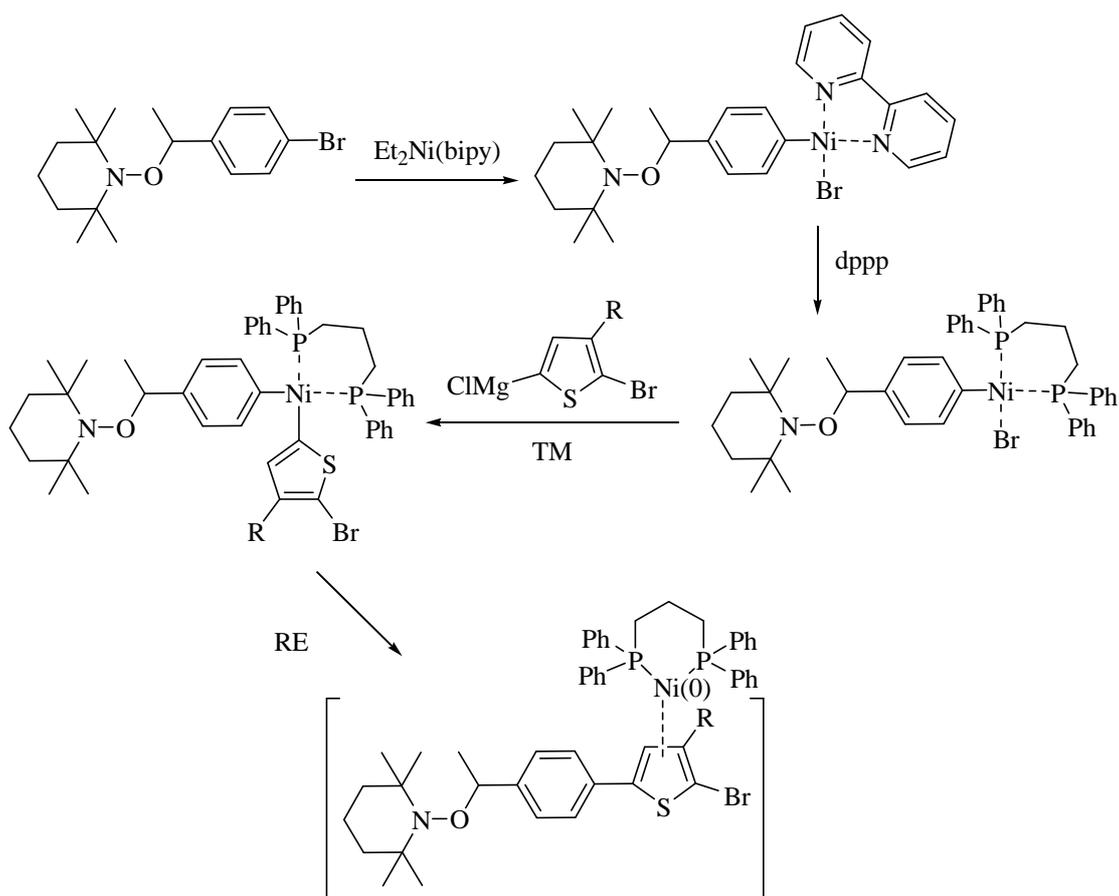


Abbildung 17: Mechanismus der *ex situ* initiierten KCTP mit einem TEMPO-Derivat

Da die KCTP nicht auf P3HT beschränkt ist, sondern sich auch für den Aufbau einer Vielzahl anderer leitfähiger Polymere eignet, sollte auch die Makroinitiator-Synthese auf andere Systeme übertragbar sein.

2.3 Fullerene – Eigenschaften und Funktionalisierung

Nachdem Kroto et al. in den 80er Jahren Fullerene entdeckten¹⁵⁷ und bald darauf die Herstellung des Materials in makroskopischen Mengen möglich war,¹⁵⁸ begann eine Vielzahl von Wissenschaftlern an dieser neuen allotropen Modifikation des Kohlenstoffs Untersuchungen durchzuführen. Sie stellten fest, dass alle stabilen Fullerene aus zwölf 5-Ringen und n 6-Ringen bestehen, die allgemeine Summenformel lautet C_{20+2n} . Das am häufigsten vorkommende Derivat ist dabei C_{60} ($n=20$), das ikosahedrale Symmetrie besitzt.¹⁵⁹ Ein weiteres wichtiges Derivat ist C_{70} .¹⁶⁰ Im C_{60} sind alle Kohlenstoff-Atome äquivalent, allerdings gibt es zwei Arten von Bindungen: Bindungen, die an zwei 6-Ringe angrenzen ([6,6]-Bindungen) und solche, die an einen 5- und einen 6-Ring angrenzen ([5,6]-Bindungen)

(s. Abbildung 18). Dabei ähneln die [6,6]-Bindungen stark Doppelbindungen, während [5,6]-Bindungen eher den Charakter von Einfachbindungen tragen.^{161,162}

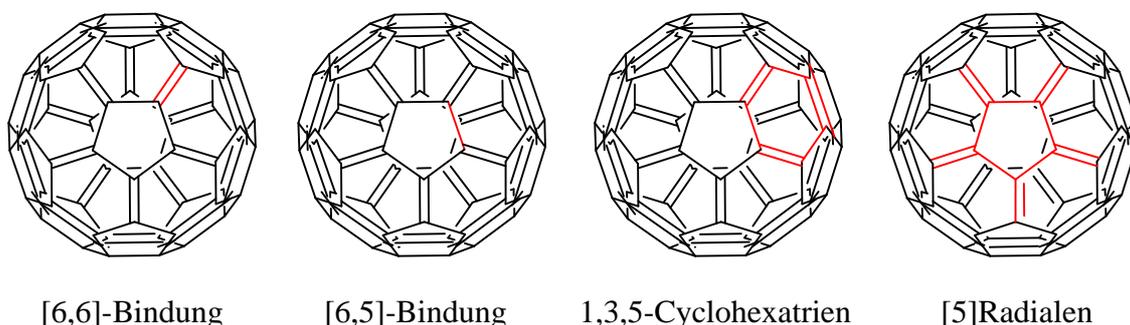


Abbildung 18: Darstellung der Bindungs-Typen und der Grundeinheiten im Fulleren C₆₀

Die Reaktivität der Bindung hängt stark von ihrer Position ab, sodass C₆₀ am besten als eine Anordnung von [5]Radialen und 1,3,5-Hexatrienen zu verstehen ist (s. Abbildung 18). Mit der daraus folgenden elektronischen Struktur lässt sich begründen, warum C₆₀ nicht aromatisch reagiert, sondern eher wie ein elektronenarmes Alken.

Da man aus einer Anordnung von 5- und 6-Ringen keine planaren Strukturen aufbauen kann, besitzt das Fulleren eine gekrümmte Oberfläche, wodurch die eigentlich sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome pyramidal verzerrt sind. Durch Reaktionen können sie in die weniger gespannte tetraedrische sp³-hybridisierte Form übergehen, was ihre hohe Reaktivität begründet.¹⁶³ Interessant für Anwendungen ist wiederum die Tatsache, dass C₆₀ eine hohe Elektronenaffinität aufweist und bis zu sechs Mal reduziert werden kann.¹⁶⁴ Dabei unterscheidet sich das Reduktionspotential verschiedener C₆₀-Fulleren-Derivate¹⁵ sowie von C₆₀ und C₇₀ zumindest für die ersten beiden Redoxstufen kaum.^{165,166} Zu den ungewöhnlichen photophysikalischen Eigenschaften gehört die extrem schnelle Ladungstrennung, die z. B. an Fulleren-Porphyrin-Konjugaten beobachtet wurde. Dabei ist die Geschwindigkeit für die Ladungstrennung bis zu zehnmal höher als in vergleichbaren Benzochinon-Derivaten, obwohl die Reduktionspotentiale der Aromaten vergleichbar sind. Überdies ist die Ladungsrekombination beim Fulleren auch erheblich langsamer, was sie für optoelektronische Anwendungen so wertvoll macht.¹⁶⁷ Zu den weiteren Besonderheiten gehören die Supraleitfähigkeit von Alkali-Salz-gedopten Fullerenen¹⁶⁸ und der weiche Ferromagnetismus.¹⁶⁹ Hervorzuheben ist die gute Löslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln, die im Vergleich zu anderen Kohlenstoff-Formen wie Carbon Nanotubes eine reiche Chemie erlaubt.¹⁷⁰

Das Spektrum der Funktionalisierungen, die an Fullerenen (im Folgenden ist damit immer das C_{60} -Derivat gemeint) durchgeführt werden können, ist breit. Neben der Einbringung von Fremdatomen in den Innenraum (endohedrale Funktionalisierung, z. B. $(La@C_{82})^{171}$) und dem Austausch von Kohlenstoff durch Fremdatome (Heterofullerene¹⁷²) ist die Anbindung funktioneller Gruppen an die Außenseite (exohedrale Funktionalisierung) die am häufigsten durchgeführte. Die synthetisch wichtigsten Reaktionen sind nucleophile Additionsreaktionen und Radikaladditionen sowie Cycloadditionen.

Dabei reagiert C_{60} mit einem Nukleophil bzw. Radikal zu Mono- und Mehrfachaddukten. Im Falle der nucleophilen Addition entsteht ein $C_{60}Nu$ -Intermediat, das auf verschiedene Weisen weiterreagieren kann. Liegen Elektrophile vor, dann entsteht als Produkt $C_{60}NuE$. Besteht die Möglichkeit einer intramolekularen Addition, so bilden sich Methano- oder Cyclohexenofullerene. Bekanntes Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Bingel-Reaktion, die 1993 entwickelt wurde.¹⁷³ Dabei reagiert eine α -Halogen-CH-acide Verbindung, in den meisten Fällen ein Malonat, unter Zuhilfenahme einer Base mit dem Fulleren zu einem Methanofulleren. Wurden zu Anfang α -Brommalonate als Vorstufen hergestellt, so fand man später, dass unter Einsatz von CBr_4 oder Iod und 1,8-Diazabicycloundecen (DBU) die halogenierte Verbindung auch *in situ* erzeugt werden konnte. Dies erleichtert die Herstellung der zu addierenden Substanzen (s. Abbildung 19).¹⁷⁴ Bei der Bingel-Reaktion entsteht ein Cyclopropanring, der eine [6,6]-Bindung des Fullerenens einschließt.

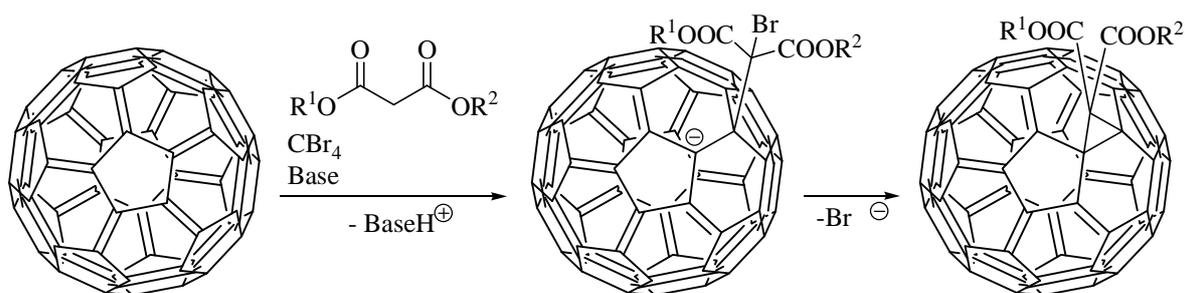
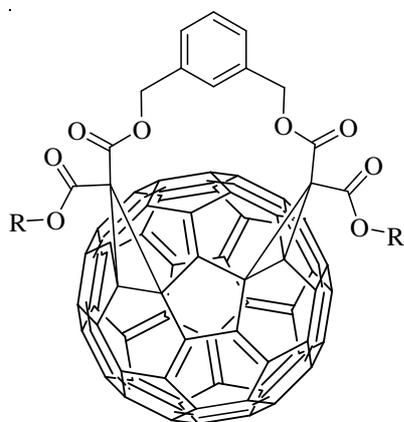


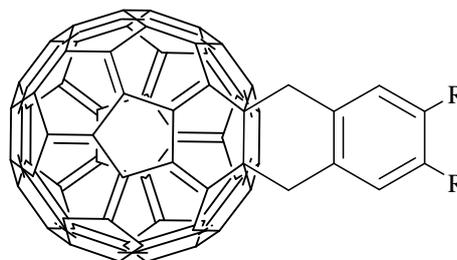
Abbildung 19: Schema der Bingel-Reaktion mit CBr_4

Besonders die Gruppe von Nierengarten stellte im Bereich der Bingel-Reaktion eine Fülle unterschiedlicher Produkte her.^{89,175-179} Anzumerken ist hierbei, dass meist Bismalonate eingesetzt wurden, die in ihrer Form bidentalen Liganden ähnelten und gleich an zwei Stellen an den Fulleren-Käfig addierten (vgl. Abbildung 20, Bingel-Bisaddukt). So erniedrigte sich dessen Reaktivität und es war möglich, dass auch reaktive Gruppen wie Azide am Malonat stabil waren.¹⁸⁰ Diese Abnahme der Reaktivität setzt sich mit zunehmender Zahl von

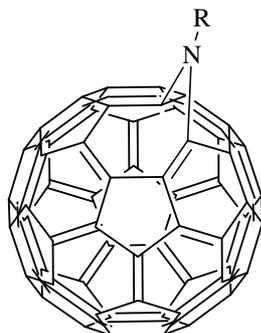
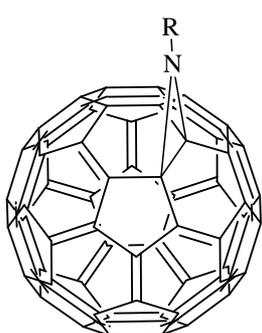
Additionen fort, jedoch treten immer auch unerwünschte Mehrfachaddukte auf und von bis zu 6-fachen Anbindungen wurde berichtet.^{181,182}



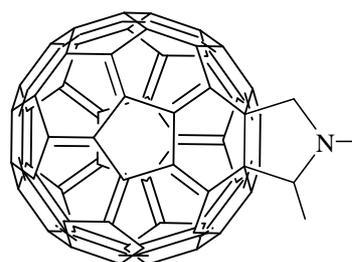
Beispiel für ein Bingel-Bisaddukt



[4+2]-Additionsprodukt aus *in situ* hergestelltem *o*-Chinodimethan



[6,6]-geschlossen (links) und [5,6]-offen (rechts)
Imino-verbrücktes Fulleren



N-methyliertes Pyrrolidinofulleren

Abbildung 20: Verschiedene substituierte Fullerene

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung von C_{60} ist eine Friedel-Crafts-ähnliche Reaktion mit Aluminium-Salzen, mit der Fullerene z. B. direkt an Aromaten gebunden werden konnten.^{183,184}

Radikalische Additionen wurden unter anderem verwendet, um TEMPO-Derivate mit C_{60} zu verknüpfen.¹⁸⁵ Auch über die ATRA ließen sich Fullerene z. B. an Vinylbenzylchlorid-basierte Polymere¹⁸⁶ oder an niedermolekulare Substanzen anbinden, die als Monomerbausteine dienen.⁶⁸ Dabei führen alle über Radikale erreichten Additionen zu Dihydro- oder Polyhydrofullerenen $C_{60}R_{2n}$ ($n \leq 17$).

Fullerene können auch verschiedene Cycloadditionen durchlaufen. Die in der Literatur am häufigsten erwähnten sollen hier diskutiert werden. Zum einen besteht die Möglichkeit einer [4+2]-Cycloaddition im Sinne einer klassischen Diels-Alder-Reaktion. Das Fulleren reagiert hierbei als 2π -Elektronen-Elektrophil,¹⁸⁷ die Produkte sind aber eher instabil, da auch die Retro-Diels-Alder-Reaktion auftreten kann. Stabilere Produkte ließen sich durch die Addition von 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien erreichen. Nach Ringschluss und Entschützung lag das Produkt als Keto-Enol-Tautomer vor und reagierte schließlich zum Keton, was die Rückreaktion verhinderte.¹⁸⁸ Auch *in situ* erzeugte *o*-Chinodimethane reagierten in einer [4+2]-Cycloaddition, deren Produkte aromatische Systeme darstellten, die keine Rückreaktion eingingen (s. Abbildung 20, [4+2]-Additionsprodukt aus *in situ* hergestelltem *o*-Chinodimethan).¹⁸⁹

Typische [3+2]-Cycloadditionen können mit Diazoverbindungen^{26,190} oder organischen Aziden¹⁹¹⁻¹⁹⁵ durchgeführt werden. Dabei entstehen zuerst Pyrazolino- oder Triazolinofullerene, die durch Stickstoffextrusion zu überbrückten Fullerenen mit Methano- oder Iminobrücke werden. Offene [5,6]- und geschlossene [6,6]-Bindungen liegen dabei je nach Reaktand nebeneinander vor (s. Abbildung 20, iminoverbrückte Fullerene).

Sogar zur Etablierung einer neuen Namensreaktion, der Prato-Reaktion, reichte es für eine spezielle Cycloaddition von 1,3-Dipolen mit C_{60} . Dabei reagiert ein Azomethinyliden, das *in situ* aus *N*-Methylglycin hergestellt wird, zum *N*-Methyl-substituierten Pyrrolidinofulleren (vgl. Abbildung 20, *N*-methyliertes Pyrrolidinofulleren).^{77,196} Wird statt des Azomethinylidens eine Aminosäure verwendet, so entstehen unsubstituierte Pyrrolidinofullerene.¹⁹⁷

Daneben gibt es natürlich noch viele weitere Beispiele und Reaktionstypen, jedoch sei hier auf die umfangreiche Literatur verwiesen.¹⁹⁸⁻²⁰⁰

3 Ergebnisse und Diskussion

In der Zielstellung wurde bereits erläutert, dass in dieser Arbeit Donor-Akzeptor-Blockcopolymer hergestellt werden sollten. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Funktionalisierung eines styrolbasierten Blocks mit reinem Fulleren oder Derivaten mit reaktiven Gruppen. Dazu wurden zum einen geeignete Copolymer dargestellt, an denen die Funktionalisierung entwickelt werden sollte. Zum anderen mussten Fullerene mit entsprechenden funktionellen Gruppen ausgestattet werden. Nach der Evaluierung geeigneter Synthesemethoden sollten diese auf Blockcopolymer übertragen werden, die mittels eines Poly(3-hexylthiophen)-Makroinitiators aufgebaut wurden. An diese Blockcopolymer wurden dann Fullerene kovalent angebunden und eingehend auf ihre Eigenschaften untersucht. Dabei spielte besonders die Fähigkeit zur Stabilisierung von Poly(3-hexylthiophen)/Fulleren-Blendmorphologien in dünnen Filmen eine Rolle. Abhängig von dieser Fähigkeit sollte zuletzt auch der Einfluss auf den Wirkungsgrad von P3HT/PCBM-Solarzellen als Funktion ihrer themischen Belastung untersucht werden.

3.1 Darstellung von Akzeptor-Polymeren

3.1.1 Synthese der Copolymer

Um verschiedene Synthesewege zu etablieren und die Eigenschaften der Akzeptor-Blöcke so weit wie möglich zu charakterisieren, wurden zuerst Copolymer hergestellt, die mit Fullerenen modifiziert werden sollten. Synthesemethode der Wahl war die NMRP, da sie aufgrund der Makroinitiator-Struktur auch für die Blockcopolymer verwendet werden sollte. Zudem waren in der Arbeitsgruppe zur NMRP bereits Arbeiten durchgeführt worden.^{201,202} Der Akzeptor-Block sollte Styrol-basiert sein und verschiedene Comonomere enthalten.

TIPNO

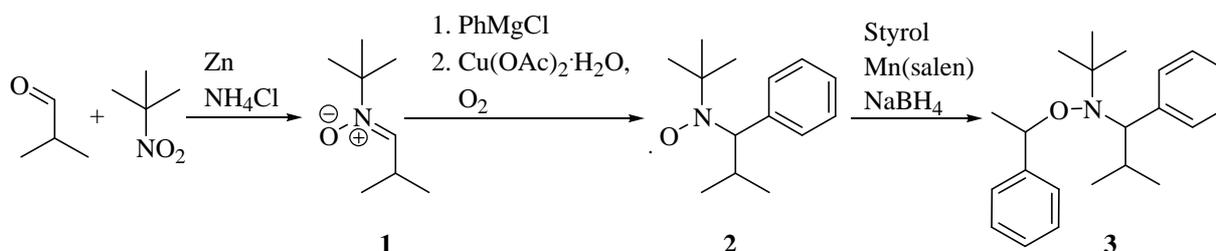


Abbildung 21: Herstellung von TINPO-Styrol über die Methode von Hawker

Als Initiatoren wurden TIPNO-Styrol und TEMPO-Styrol eingesetzt. Der TIPNO-Initiator wurde über eine von Hawker entwickelte Methode hergestellt.²⁰³

Der erste Schritt der Synthese bestand aus einer reduktiven Kondensation von 2-Methyl-2-nitropropan mit Isobutyraldehyd, es entstand das *N-tert*-Butyl- α -isopropylnitron (**1**). Im Anschluss wurde dieses mit dem Grignard-Reagenz Phenylmagnesiumbromid zum *N-tert*-Butyl- α -isopropyl- α -phenylhydroxylamin umgesetzt, welches abschließend mit Kupfer(II)acetat zum *N-tert*-Butyl- α -isopropyl- α -phenylnitroxid (**2**) oxidiert wurde. Durch Aufarbeitung über Flash-Chromatographie erhielt man das TIPNO-Radikal. Dieses konnte aufgrund seiner paramagnetischen Eigenschaften nicht durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Kupplung zum unimolekularen Initiator erfolgte über die Verwendung des sogenannten Jacobsen-Katalysators (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-diamino-cyclohexan-mangan(III)-chlorid (Mn(salen)).²⁰⁴ Mit dieser Methode lassen sich im einfachsten Fall Substanzen wie Styrol an TIPNO koppeln, aber auch die Umsetzung mit funktionalisierten Styrolen ist möglich.²⁰⁵ Um die Entstehung von Diphenylbutan, das als Nebenprodukt auftreten könnte, zu vermeiden, wurde Styrol langsam zur Reaktionsmischung aus TIPNO, Natriumborhydrid und Jacobsen-Katalysator zugetropft.²⁰⁶ Über ¹H- und ¹³C-NMR konnte das Produkt 2,2,5-Trimethyl-3-(1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (TIPNO-Styrol, **3**) nach Aufarbeitung über Säulenchromatographie eindeutig nachgewiesen werden.

TEMPO

Für den TEMPO-basierten Initiator wurde eine andere Synthesemethode verwendet. TEMPO war kommerziell erhältlich und musste daher nicht hergestellt werden. Die Kupplung mit (1-Bromethyl)benzol erfolgte über eine ATRA.^{99,207} Dabei wurde Kupfer(I)bromid durch den Liganden *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) in Toluol in Lösung gebracht. Das Kupfersalz reduzierte das (1-Bromethyl)benzol und wurde dadurch selbst zu Cu(II)Br₂ oxidiert. Das entstehende Ethylbenzylradikal konnte durch TEMPO abgefangen werden. Die Aufarbeitung erfolgte über Flash-Chromatographie. Die Ausbeute an TEMPO-Sty (**4**) war gering, genügte aber für die nachfolgenden Arbeiten.

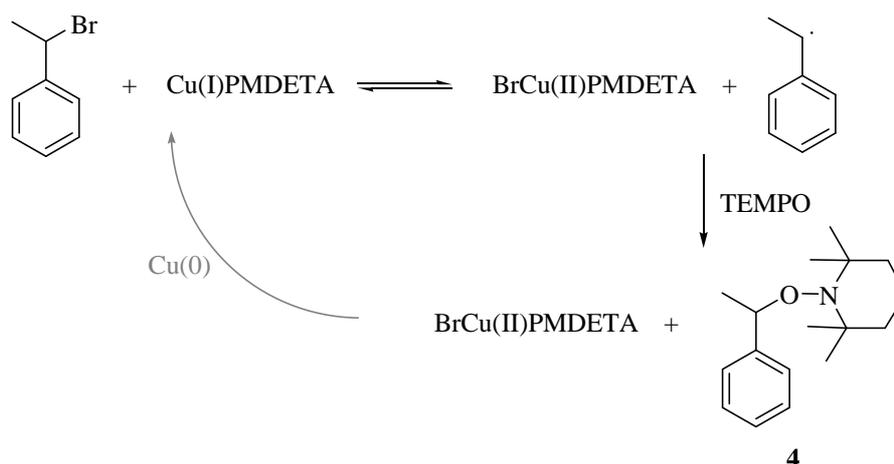


Abbildung 22: Herstellung von TEMPO-Styrol, in grau eine mögliche Variante zur Reduktion des Kupfer-Salzes

Die geringe Ausbeute lag einerseits an der teilweisen Oxidation des Kupfersalzes. Außerdem diskutierten Matyjaszewski et al., dass sich bei der Umsetzung inaktives Cu(II) ansammelt, welches das Reaktionsgleichgewicht ungünstig beeinflusst. Sie schlugen daher vor, dass zur kontinuierlichen Reduktion des Cu(II) etwas Cu(0) zugegeben werden könnte. Um Homokupplungen des Ethylbenzyl-Radikals zu vermeiden, wurde TEMPO im leichten Überschuss zugegeben. Tatsächlich wurde kein unerwünschtes Nebenprodukt erhalten. Vorteilhaft im Vergleich zur Synthese von TIPNO-Styrol war die Tatsache, dass bei dieser Variante auf den teuren Jacobsen-Katalysator verzichtet werden konnte.

Polymere für die 1,3-dipolare Cycloaddition – Click-Reaktion

Um Polymere in ihren Seitenketten zu funktionalisieren, sind effiziente, selektive Reaktionsmechanismen gefragt, die hohe Umsätze garantieren. Wichtig ist die polymeranaloge Modifizierung besonders dann, wenn die einzuführenden Gruppen sich negativ auf die Polymerisation auswirken würden. Außerdem wird durch ihre nachträgliche Einbringung ein modularer Aufbau der Polymere ermöglicht. In dieser Arbeit sollten beide Effekte ausgenutzt werden. Da Fullerene mit Radikalen Additionsreaktionen eingehen, sind sie für radikalische Polymerisationen in Monomerform ungeeignet. Zudem sollte eine modulare Modifizierung der erhaltenen Polymere ermöglicht werden. Ausgewählt wurde daher unter anderem die polymeranaloge Funktionalisierung mittels Cu(I)-katalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition. Seit den systematischen Untersuchungen von Huisgen in den 60er Jahren²⁰⁸ ist ihre große Nützlichkeit für die organische Chemie bekannt. Die Reaktion trat in der Polymerchemie einen wahren Siegeszug an, was durch die Publikation von Sharpless, der den Wert dieser Reaktion als „Click-Chemie“ adelte,²⁰⁹ noch verstärkt wurde. Auch die

Entdeckung, dass die Geschwindigkeit und die Regioselektivität durch Kupferkatalyse noch verstärkt werden können,^{210,211} trug zu ihrer Popularität bei. So wurden beispielsweise Blockcopolymerer aufgebaut,²¹² oder Polymere mit verschiedenen Seitengruppen ausgestattet,²¹³ z. B. auch mit dendritischen Einheiten.²¹⁴ Auch Reaktionen mit Fullerenen sind bekannt.^{175,215}

Daher sollte auf dieser Grundlage unter anderem ein Polymer mit Alkin-Gruppen zum Einsatz kommen, das dann mit einem azidfunktionalisierten Fulleren reagieren könnte. Während der Anfertigung der Arbeit wurde bekannt, dass zumindest monosubstituierte Fulleren-Derivate nicht ausreichend stabil für diese Reaktion waren (vgl. Kapitel 2.3). Lediglich für die bisubstituierten Formen war die Reaktivität so weit herabgesetzt, dass das C₆₀-Gerüst unter Click-Bedingungen nicht intra- oder intermolekular selbst mit dem Azid reagierte (vgl. auch Abbildung 20).^{180,215} Dennoch soll der Ansatz hier beschrieben werden, da sich aus ihm ein weiterer Syntheseweg für fullerenhaltige Polymere entwickeln ließ.

Als Monomer wurde 4-(3'-Trimethylsilylpropargyloxy)styrol ausgewählt. Es trägt eine geschützte Alkin-Funktionalität und der Spacer ist flexibel und gleichzeitig mit dem aromatischen System des Styrols konjugiert. Dieser Spacer wirkt sich vorteilhaft auf die Reaktivität der Click-Reaktion mit sperrigen Aziden aus. Entwickelt wurde das Monomer von Fleischmann in seinen Arbeiten zu Click-Reaktionen an Blockcopolymeren.^{202,216} Die Synthese des Monomers erfolgte analog der in Abbildung 23 dargestellten Route. Dazu wurde zuerst 4-Acetoxystyrol mit Kaliumhydroxid zum Hydroxystyrol (**5**) entschützt. Bei der Aufarbeitung war zu beachten, dass es leicht zur Polymerisation des Produktes kam, weshalb die Trocknung nur bei Raumtemperatur möglich war. Im Anschluss wurde es mit Propargylbromid in einer Williamson-Ethersynthese zum Propargyloxystyrol (**6**) umgesetzt. Die Schützung der Alkin-Funktion erfolgte schließlich mit Trimethylsilylchlorid und katalytischen Mengen Silberchlorid.

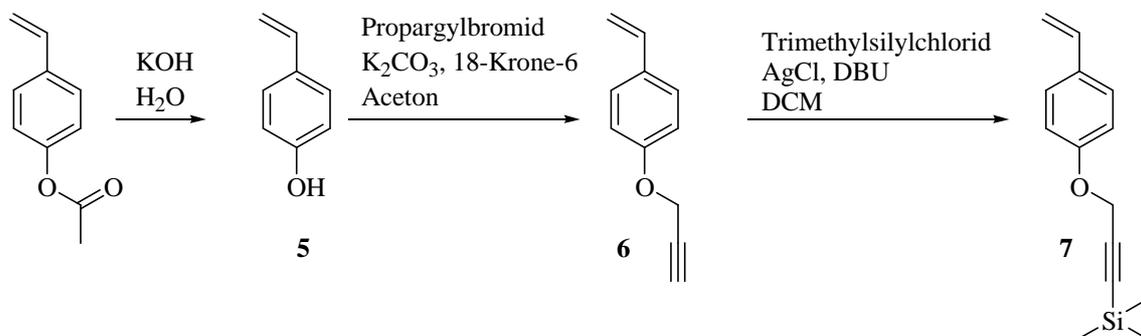


Abbildung 23: Dreistufige Synthese vom 4-Acetoxystyrol zum TMS-geschützten Endprodukt

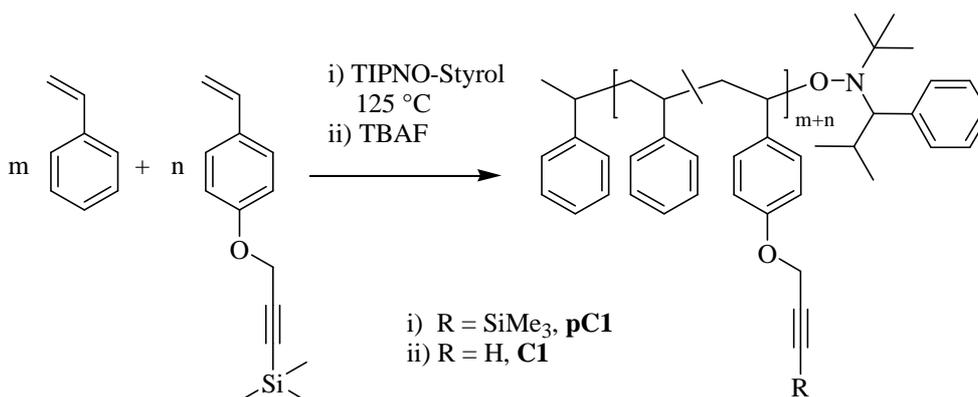


Abbildung 24: Darstellung der Polymere **pC1** und **C1**

Das Monomer 4-(3'-Trimethylsilylpropargyloxy)styrol (TMSPOS) (**7**) ließ sich bei -20 °C längere Zeit lagern. Zusammen mit Styrol wurden daraus im Bulk Copolymere (**pC1**) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt (s. Abbildung 24 und Tabelle 1). Dabei reichte der Anteil des TMSPOS von 5 bis 30 %. Der eingesetzte Anteil entsprach sehr gut dem mittels ¹H-NMR im Polymer bestimmten. Der Polymerisationsgrad konnte über das Verhältnis Monomer/Initiator gut eingestellt werden, wobei mit TIPNO-Styrol wie erwartet eine deutlich bessere Kontrolle möglich war als mit TEMPO-Styrol (vgl. Tabelle 1). Dabei ließen sich Molmassen von 7.400 bis 15.200 g/mol erreichen. Ein Polymer mit höherer Molmasse wurde mit TEMPO-Styrol hergestellt (**pC1-4**), dieses zeigte eine recht breite Molmassenverteilung (PDI = 1,55). Dass die experimentell ermittelte Molmasse keine bedeutende Abweichung von der theoretisch angestrebten aufweist, kann als Hinweis auf die dennoch vorhandene Kontrolle über die Reaktion angesehen werden. Die Reaktionszeit betrug jeweils 18 h, wodurch Umsatzgrade von über 90 % erreicht wurden. Durch den Einsatz von Styrol als Comonomer war die Reaktion bedeutend schneller als die Homopolymerisation von TMSPOS.²⁰¹

Tabelle 1: Analytische und berechnete Daten zur Copolymerisation von Styrol und TMSPOS und zur nachfolgenden Entschützung

Ansatz	Anteil Comonomer _{theor.} [%]	TMSPOS _{exp.} ^a [%]	M _{n,theor.} [g/mol] / DP ^b	M _{n,exp.} ^c [g/mol] / DP ^b	PDI
pC1-1^d	5	5	5.600 / 50	5.800 / 53	1,12
C1-1^d	-	5	5700 ^f	5.500	1,12
pC1-2^d	5	5	7.500 / 67	8.800 ^g / 80	1,18

C1-2^d	-	5	8.600 ^f	9.100 ^g	1,16
pC1-3^d	5	5	7.600 / 68	7.400 / 67	1,13
C1-3^d	-	5	7.200 ^f	7.000	1,13
pC1-4^e	5	5	55.000/ 495	66.100 / 595	1,55
C1-4^e	-	5	64.000 ^f	64.300	1,54
pC1-5^d	10	13	12.100 / 100	11.250 / 93	1,17
C1-5^d	-	13	10.400 ^f	-	-
pC1-6^d	15	19	13.900 / 100	13.200 / 95	1,18
C1-6^d	-	19	11.300 ^f	-	-
pC1-7^d	25	26	13.700 / 100	15.200 / 110	1,18
C1-7^d	-	26	13.100 ^f	13.200	1,23
pC1-8^d	30	32	7.200 / 50	8.700 / 60	1,12
C1-8^d	-	32	7.300 ^f	7.600	1,12

^a ¹H-NMR-Analyse; ^b DP = Polymerisationsgrad; ^c GPC-Werte in THF, PS-Kalibrierung; ^d Initiator: TIPNO-Styrol; ^e Initiator: TEMPO-Styrol; ^f berechnet für vollständige Entschützung des geschützten Polymers; ^g GPC-Werte in THF, MALLS-Detektor

Um die Alkin-Funktionalität freizusetzen, wurde wie bei Fleischmann et al. die Entschützung mittels Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) gewählt. Die Si-C-Bindungen wurden durch den Einsatz des Fluorid-Salzes in THF-Lösung bei 0 °C schon nach einer Stunde gespalten. Zur Aufreinigung wurde das Produkt Poly(styrol-*r*-propargyloxystyrol) (**C1**) erst in Methanol, dann in Hexan gefällt, um überschüssiges TBAF und entstandene Silane zu entfernen. Wichtig bei der Entschützung war zum einen die Vollständigkeit, zum anderen durften keine Nebenreaktionen auftreten, die zu Veränderungen im Polymergerüst führten. Ersteres konnte mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Als Beispiel wurde ein Polymer mit einem Comonomer-Verhältnis von 95/5 gewählt. Das ¹H-NMR-Spektrum für **pC1-2** zeigte ein breites Signal für die CH₂⁵-Gruppe bei 4.58 ppm (s. Abbildung 25), und ein Signal für die Si(CH₃)₃-Gruppe bei 0.20 ppm.

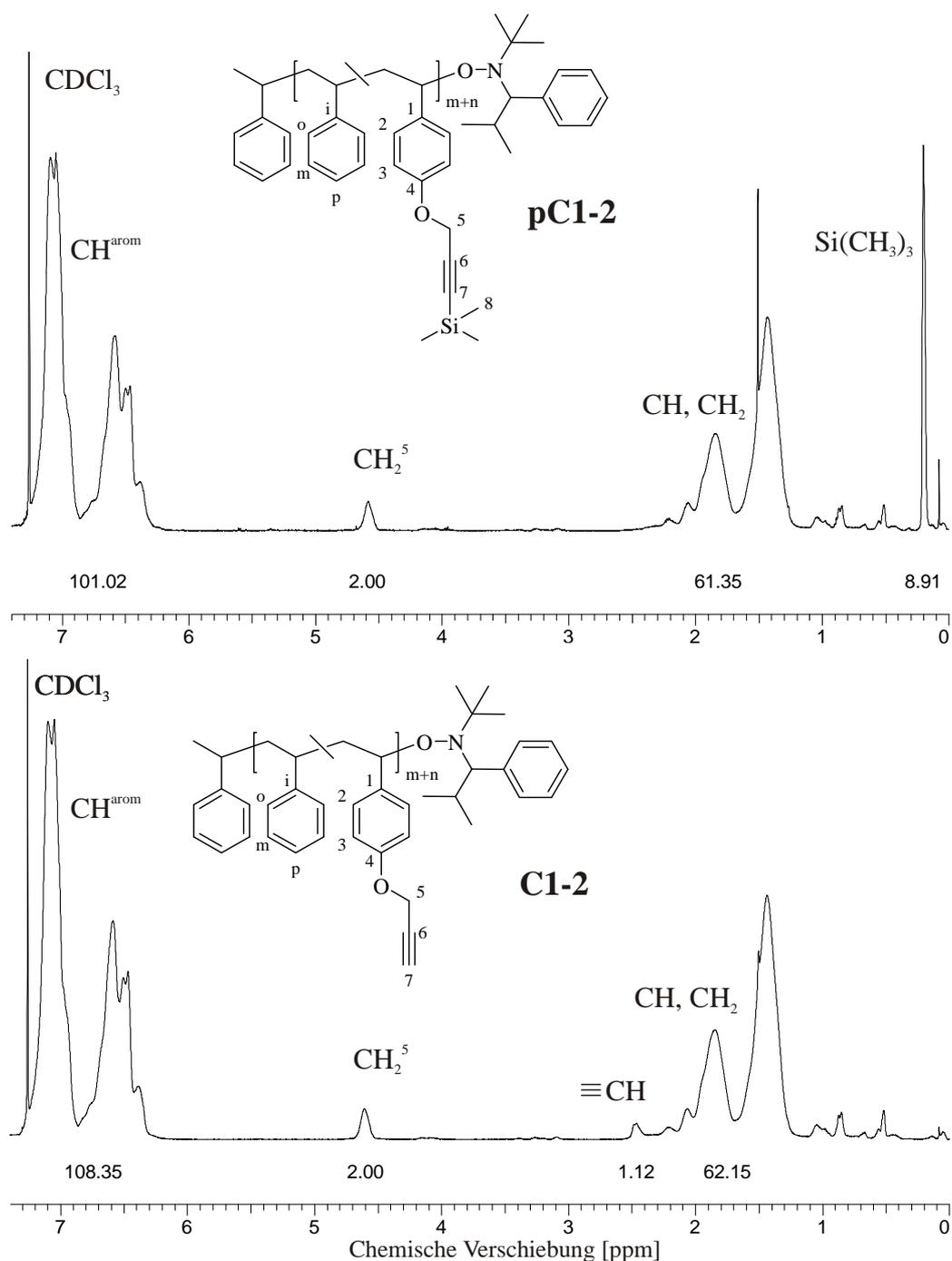


Abbildung 25: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für **pC1-2** und **C1-2** in Chloroform-d

Dieses verschwand erwartungsgemäß für das entschützte Polymer vollständig. Zusätzlich trat das Signal des Methin-Protons (H^7) bei 2.48 ppm auf. Das Signal für die CH_2^5 -Gruppe verschob sich leicht zu 4.60 ppm. Gut zu erkennen war auch, dass die eher labile Schutzgruppe im **pC1-2** vollständig vorhanden war und nicht schon bei der Aufarbeitung

abgespalten wurde. Des Weiteren waren Signale des TIPNO-Initiators im Bereich von 0.30 – 1.10 ppm und 3.00 – 4.35 ppm zu erkennen.

Die Unversehrtheit des Polymerrückgrates und das Ausbleiben von Zersetzungs- bzw. Abbaureaktionen war über die Gelpermeationschromatographie (GPC) zu verfolgen.

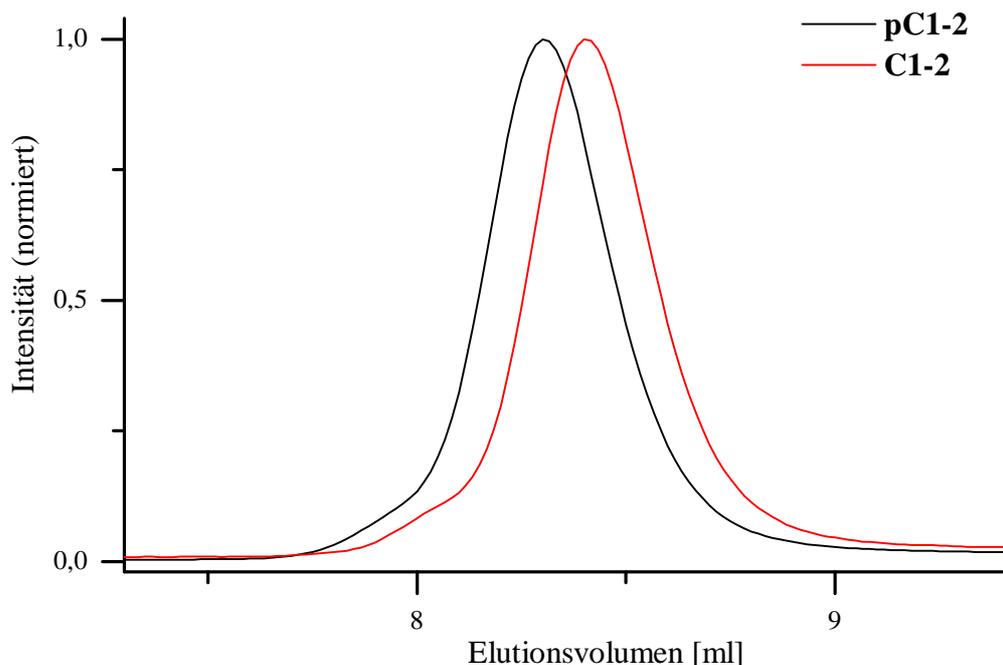


Abbildung 26: GPC-Eluogramme von **pC1-2** (schwarz) und **C1-2** (rot)

Wie in Abbildung 26 zu erkennen, nahm die Molmasse von **C1-2** nach der Entschützung leicht ab, blieb aber eng verteilt wie im Ausgangsprodukt. Das gleiche galt für alle Produkte, unabhängig von der Anzahl funktioneller Gruppen (vgl. Tabelle 1). Somit war ein Copolymer vorhanden, das bereit war für die Umsetzung mit Aziden.

Des Weiteren sollte auch ein azidfunktionalisiertes Polymer hergestellt werden, das eine Click-Reaktion mit einem alkinfunktionalisierten Fulleren eingehen könnte. Dieses Fulleren-Derivat war bekanntermaßen stabiler als das azidfunktionalisierte und an Monoaddukten mit Alkin-Rest wurden bereits Click-Reaktionen durchgeführt.^{188,215,217} Weil die Polymerisation von azidierten Monomeren nicht möglich ist, war die einfachste Methode die Synthese von Cl- oder Br-tragenden Precursor-Polymeren. Sie konnten mit Natriumazid leicht und vollständig in einer nukleophilen Substitution zu den entsprechenden azidfunktionalisierten Polymeren reagieren.²¹⁸

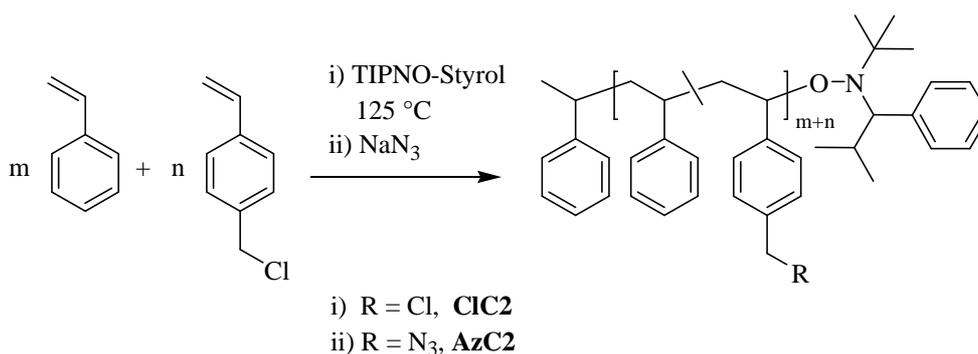


Abbildung 27: Darstellung der Polymere **CIC2** und **AzC2**

Die Precursor-Polymere wurden auf Basis von Vinylbenzylchlorid (VBCl) und Styrol aufgebaut (s. Abbildung 27). In der ATRP wird dieses Monomer zur Selbstkondensierenden Vinylpolymerisation und somit zum Aufbau verzweigter Strukturen genutzt.²¹⁹ Über die NMRP lassen sich lineare Poly(styrol-*r*-vinylbenzylchloride) (**CIC2**) herstellen. Da VBCl eine höhere Reaktivität aufweist als Styrol, verläuft auch diese Reaktion innerhalb von 18 h ohne Reaktionsbeschleuniger nahezu vollständig.²²⁰ Bei verschiedenen Comonomer-Verhältnissen zeigte sich, dass der Anteil des VBCls im Polymer meistens etwas höher lag als in der Monomermischung. Die Copolymerisationsparameter, die aus der freien radikalischen Polymerisation für dieses Monomerpaar vorlagen, konnten zumindest unter Vorbehalt auch auf die kontrolliert radikalische übertragen werden (St/VBCl: 0,72/1,08 bei 60 °C). Demzufolge wurde VBCl leicht bevorzugt eingebaut, insgesamt sollte jedoch eine zufällige Verteilung entlang der Polymerkette vorliegen.²²¹

Die experimentell ermittelten Molmassen zeigten, dass diese den angestrebten Werten sehr nahe kamen. Die Zahl der Wiederholeinheiten war auf 100 festgelegt worden (vgl. Tabelle 2). Die PDIs wurden mit zunehmendem Anteil an funktionellem Monomer breiter (von 1,18 bis 1,44), vermutlich kam es mit erhöhter Dichte der Chlorgruppen vermehrt zu Transferreaktionen.

Tabelle 2: Analytische und berechnete Daten zur Copolymerisation von Styrol und VBCl

Ansatz	VBCl_{theor.} [%]	VBCl_{exp.}^a [%]	M_{n,theor.} [g/mol] / DP	M_{n,exp.}^b [g/mol] / DP	PDI
CIC2-1	10	11	11.100/100	14.800/133 ^c	1,22 ^c
AzC2-1			14.700	15.400	1,25 ^c
CIC2-2	10	9	10.900/100	10.600/97	1,18

AzC2-2			11.000	10.500	1,20
CIC2-3	20	24	11.600/100	10.000/86	1,38
AzC2-3			11.800	7.100	1,32
CIC2-4	30	32	12.000/100	11.700/97	1,44
AzC2-4			12.200	11.800	1,44

¹H-NMR-Analyse; ^b GPC-Werte in THF, PS-Kalibrierung; ^c GPC-Werte in THF, MALLS-Detektor

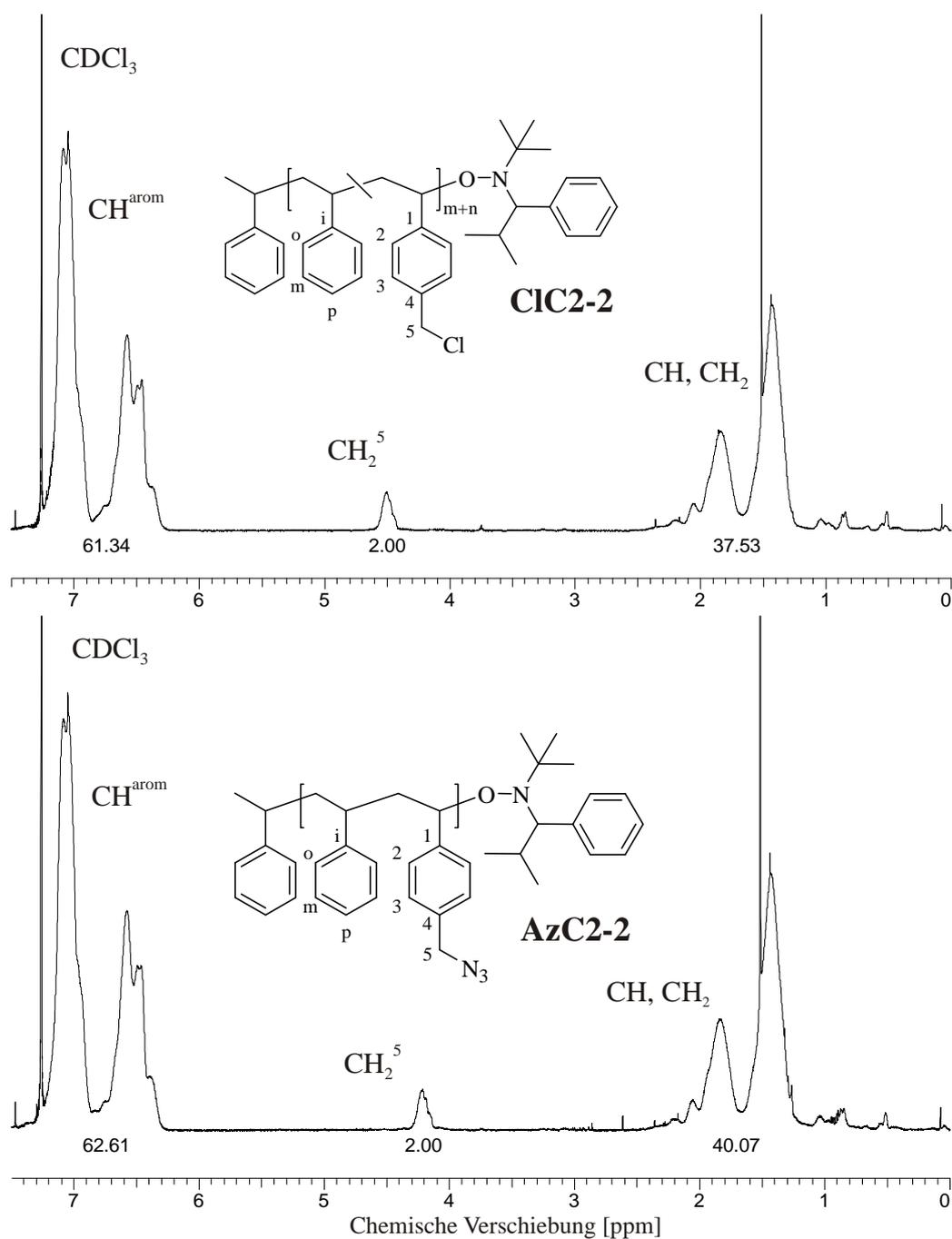


Abbildung 28: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren für **CIC2-2** und **AzC2-2** in Chloroform-d

Die Umwandlung der Chlorid- in die Azid-Gruppe konnte bei Raumtemperatur in DMF vorgenommen werden. Ein ca. dreifacher Überschuss Natriumazid gewährte einen vollständigen Umsatz. Wie im NMR-Spektrum in Abbildung 28 zu sehen, verschob sich das Signal für CH_2^5 nach der Umsetzung im Produkt **AzC2-2** von 4.51 zu 4.21 ppm. Wiederum konnten auch Signale der Endgruppen detektiert werden, was für den kontrollierten Charakter der Polymerisation sprach.

Polymere mit Hydroxy-Gruppen

Neben der Click-Reaktion sollten weitere Reaktionen zur Polymermodifikation erprobt werden, wobei sowohl aromatische (*p*-Hydroxystyrol, HS) als auch aliphatische Alkohole (Hydroxyethylmethacrylat, HEMA) zum Einsatz kommen sollten. Unter anderem war die Veresterung von säurefunktionalisierten Fulleren-Derivaten unter Steglich-Bedingungen geplant. Die Katalyse erfolgt dabei durch *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), ein Dehydratisierungsmittel, und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP), einen Acylgruppen-Überträger.²²² Die Reaktion wurde ausgewählt, da sie auch für sperrige Alkohole wie *tert*-Butanol geeignet war und unter milden Bedingungen ablief. Die polymeren Alkohole variierten in ihrer Reaktivität, da aliphatische Alkohole einen höheren pK_S besitzen als aromatische (aliphatische Alkohole ≈ 16 , aromatische Alkohole $\approx 8-11$).²²³ Dennoch schien HEMA attraktiv, weil im Gegensatz zum HS eine gewisse Flexibilität der Seitenkette vorhanden war.

Des Weiteren sollten diese Polymere auch mit bromfunktionalisierten Fullerenen verethert werden. Aufgrund ihrer hohen Nukleophilie wurden Cäsiumsalze in der organischen Chemie schon seit den 70er Jahren zur Bildung von Estern und Ethern verwendet.^{224,225} Dabei wird der sogenannte „Cäsium-Effekt“ ausgenutzt: Er beruht darauf, dass das Cäsium-Ion größer und somit lipophiler ist als die kleineren Alkalimetall-Ionen, die sonst standardmäßig zur Williamson-Ethersynthese verwendet werden ($\text{Cs}^+ = 1,81 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ = 1,52 \text{ \AA}$, $\text{Na}^+ = 1,16 \text{ \AA}$).²²⁶ In dipolaren aprotischen Lösungsmitteln wie DMF sind Cäsiumsalze daher am schlechtesten solvatisiert und als „nackte Ionen“ zu betrachten, was ihre Nukleophilie stark erhöht. Außerdem liegen sie fast vollständig als freies oder solvensgetrenntes Ionenpaar vor.²²⁷ Hinzu kommt, dass auch die Löslichkeit von Cs_2CO_3 in aprotischen Lösungsmitteln besser ist als zum Beispiel für K_2CO_3 , was eine bessere Zugänglichkeit des Reagenz für die Reaktion gewährleistet.²²⁸ Noch schneller und vollständiger lief die Veretherung laut Dueno et al. mit dem Salz CsOH ab, wenn iodidhaltige Salze und Molsieb (4 \AA) zugegeben wurden. Das Iodid

reagierte dabei im Sinne einer Finkelstein-Reaktion, während das Molsieb Wasserreste entfernte und so die Protonierung der Alkoholate verhinderte.²²⁹

Die für Veretherung und Veresterung nötigen Polymere konnten leicht aus kommerziell erhältlichen Monomeren aufgebaut werden.

Für das HS-haltige Copolymer wurde Acetoxystyrol (AS) als Ausgangsstoff gewählt. Das Monomer konnte bereits erfolgreich mittels NMRP polymerisiert werden.^{230,231} Auch die Copolymerisation mit Styrol ist unter kontrolliert radikalischen Bedingungen schon erfolgt.

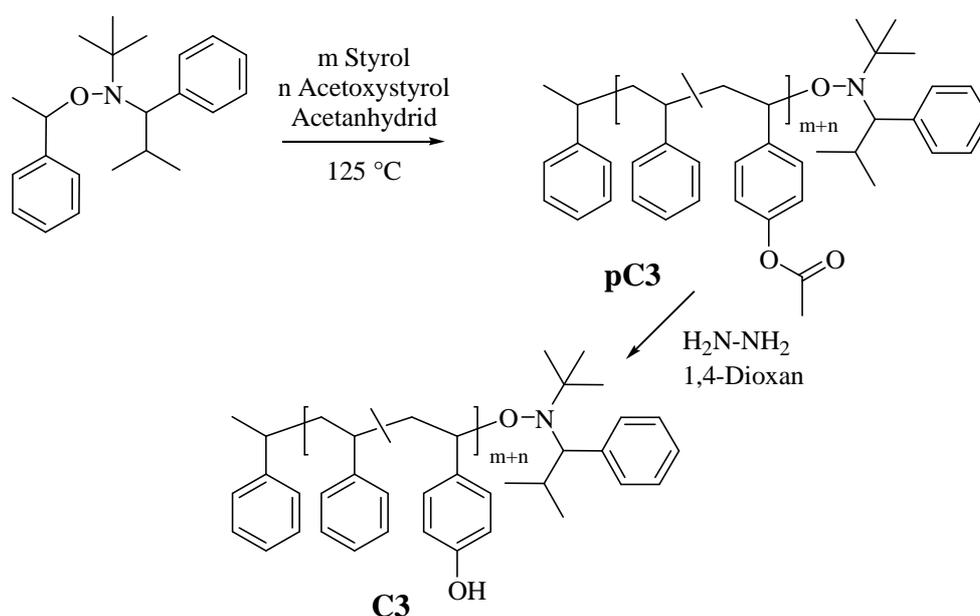


Abbildung 29: Darstellung der Polymere **pC3** und **C3**

Als Initiator wurde TIPNO-Styrol verwendet. Zusätzlich wurde zur Beschleunigung der Reaktion eine geringe Menge Acetanhydrid zugefügt. In Vorversuchen zeigte sich, dass der Monomerumsatz durch den Zusatz von Acetanhydrid nach 18 h über 90 % betrug. Demzufolge entsprachen auch die Anteile des Acetoxystyrols im Poly(styrol-*r*-acetoxystyrol) **pC3**, die von 5 – 30 % variiert wurden, denen in der Monomermischung. Die Kontrolle über Molekulargewicht und Molmassenverteilung war ausgezeichnet, wie in Abbildung 30 und Tabelle 3 zu sehen.

Das Entschützen zum Poly(styrol-*r*-hydroxystyrol) **C3** erfolgte mit Hydrazin-Monohydrat. Diese Reaktion konnte bei Raumtemperatur und unter neutralen Bedingungen durchgeführt werden. Das Molekulargewicht der Produkte blieb im erwarteten Bereich. Sowohl im NMR-Spektrum von **pC3** als auch in dem von **C3** konnten, neben den Polymer-Signalen, die Signale für die Startgruppe und die TIPNO-Endgruppe identifiziert werden.^{231,232}

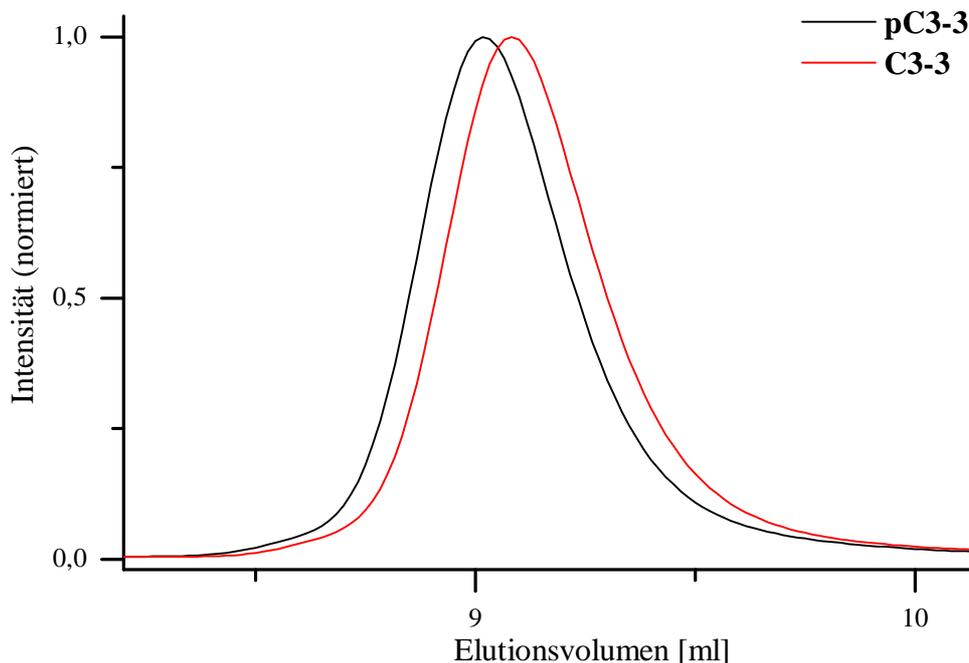


Abbildung 30: GPC-Elugramme von **pC3-3** (schwarz) und **C3-3** (rot)

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte für die Proben **pC3-3** und **C3-3** mittels GPC in THF sowohl mit PS-Standard als auch mit MALLS-Detektor auf verschiedenen Säulen. Dabei wichen die durch Lichtstreuung ermittelten Werte relativ stark von den theoretisch berechneten sowie den mit Polystyrol-Standards bestimmten Werten ab. Allerdings war von der Säule der MALLS-GPC bekannt, dass sie mit freien OH-Gruppen in Wechselwirkung treten konnte. Da dieses Problem für die andere GPC-Säule nicht aufgetreten war, konnte angenommen werden, dass die über PS-Standards ermittelten Werte genauer waren.

Tabelle 3: Analytische und berechnete Daten zur Copolymerisation von Styrol und AS.

Ansatz	Verhältnis S ^a / Comonomer _{theor.}	Verhältnis S/ Comonomer _{exp.} ^b	M _{n,theor.} [g/mol] / DP	M _{n,exp.} ^c [g/mol] / DP	PDI ^c
pC3-1	95:5	94:6	10.700/100	11.900/109	1,18
C3-1	95:5	94:6	10.600/100	11.500	1,18
pC3-2	90:10	88:12	5.600/50	5.500/49	1,10
C3-2	90:10	88:12	5.300/50	5.200	1,10

pC3-3	80:20	80:20	11.600/100	13.400/116 19.600/168 ^d	1,15 1,11 ^d
C3-3	80:20	80:20	10.800/100	12.500 19.000 ^d	1,14 1,12 ^d
pC3-4	70:30	70:30	12.200/100	12.100/99	1,16
C3-4	70:30	70:30	11.000/100	10.500	1,37

^a S: Styrol; ^b ¹H-NMR-Analyse; ^c GPC-Werte in THF, PS-Kalibrierung; ^d GPC-Wert in THF, MALLS-Detektor

Für die Copolymerisation des aliphatischen Alkohols wurde ein trimethylsilylgeschütztes HEMA-Derivat gewählt. Zwar sind Methacrylate über die NMRP allein nur sehr schlecht polymerisierbar, jedoch ist die Copolymerisation mit Monomeren wie Styrol möglich.¹¹⁴

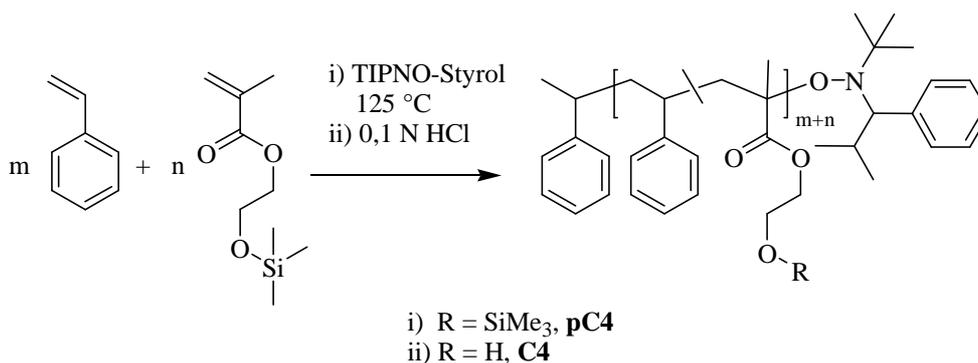


Abbildung 31: Darstellung der Polymere **pC4** und **C4**

Die Kontrolle über die Molmassen war dabei mit TIPNO-Styrol als Initiator recht gut. Die PDIs betragen 1,11 bis 1,20 (GPC in THF mit PS-Standard), auch die Molmassen lagen in den theoretisch berechneten Bereichen (vgl. Tabelle 4). Wurde stattdessen TEMPO-Styrol verwendet, gingen die PDIs leicht nach oben auf 1,14 – 1,25. Terminierungsreaktionen spielten hierbei scheinbar eine größere Rolle als bei der TIPNO-initiierten Polymerisation. Die Reaktionsgeschwindigkeit war langsamer als für die vinylicischen Copolymere, nach 18 Stunden konnten Umsätze von maximal 60 % nachgewiesen werden. Zudem wurde das Methacrylat bevorzugt eingebaut, was in der Literatur veröffentlichten Daten entspricht.²³³

Tabelle 4: Analytische und berechnete Daten zur Copolymerisation von Styrol und TMSHEMA.

Ansatz	Verhältnis S/Comonomer_{theor.}	Verhältnis S/Comonomer_{exp.}^a	M_{n,theor.}^b [g/mol] / DP	M_{n,exp.} [g/mol] / DP	PDI
pC4-1^c	95:5	94:6	5.500/50	5.500/50 ^e	1,21 ^e
C4-1^c	95:5	94:6	5.300/50	5.200 ^e	1,19 ^e
pC4-2^c	90:10	82:18	7.300/60	7.500/61 ^e 14.100/122 ^f	1,11 ^e 1,13 ^f
C4-2^c	90:10	82:18	6.600/60	6.700/61 ^e 13.800/126 ^f	1,16 ^e 1,13 ^f
pC4-3^d	80:20	76:24	7.700/60	7.800/61 ^e	1,25 ^e
C4-3^d	80:20	76:24	6.700/60	6.700/60 ^e	1,23 ^e
pC4-4^d	75:25	70:30	8.000/60	8.100/60 ^e	1,14 ^e
C4-4^d	75:25	70:30	6.800/60	6.700/60 ^e	1,20 ^e
pC4-5^c	70:30	70:30	6.700/60	3.900/36 ^e 15.300/137 ^f	1,16 ^e 1,16 ^f
C4-5^c	70:30	70:30	6.400/60	3.600/36 ^e 15.400/145 ^f	1,16 ^e 1,20 ^f

^a ¹H-NMR-Analyse; ^b berechnet für 60 % Umsatz; ^c initiiert mit TIPNO-Styrol; ^d initiiert mit TEMPO-Styrol; ^e GPC-Werte in THF, PS-Kalibrierung; ^f GPC-Wert in THF, MALLS-Detektor

Da sich die Polymere in einer 1:1-Mischung aus Ethanol/THF lösen ließen, war die Schutzgruppe in diesem Fall durch stark verdünnte Salzsäure entfernbar. Dies hatte im Gegensatz zur Verwendung von TBAF den Vorteil, dass sich das Produkt Poly(styrol-*r*-hydroxyethylmethacrylat) (**C4**) leicht durch Umfällen in Wasser reinigen ließ. Im ¹H-NMR-Spektrum war zu sehen, dass die CH₂-Gruppen (H³ und H⁴) der HEMA-Einheit im Vergleich zu Homopolymeren sehr breite Signale aufwiesen. Herleiten ließ sich dies durch die Taktizität und die verschiedenen Triaden, die sich im Copolymer bilden konnten (s. Abbildung 32). Zu erkennen waren außerdem Signale des Initiators im Bereich zwischen 0.30 - 1.10 ppm, sowie alle weiteren wichtigen Signale des Polymers.

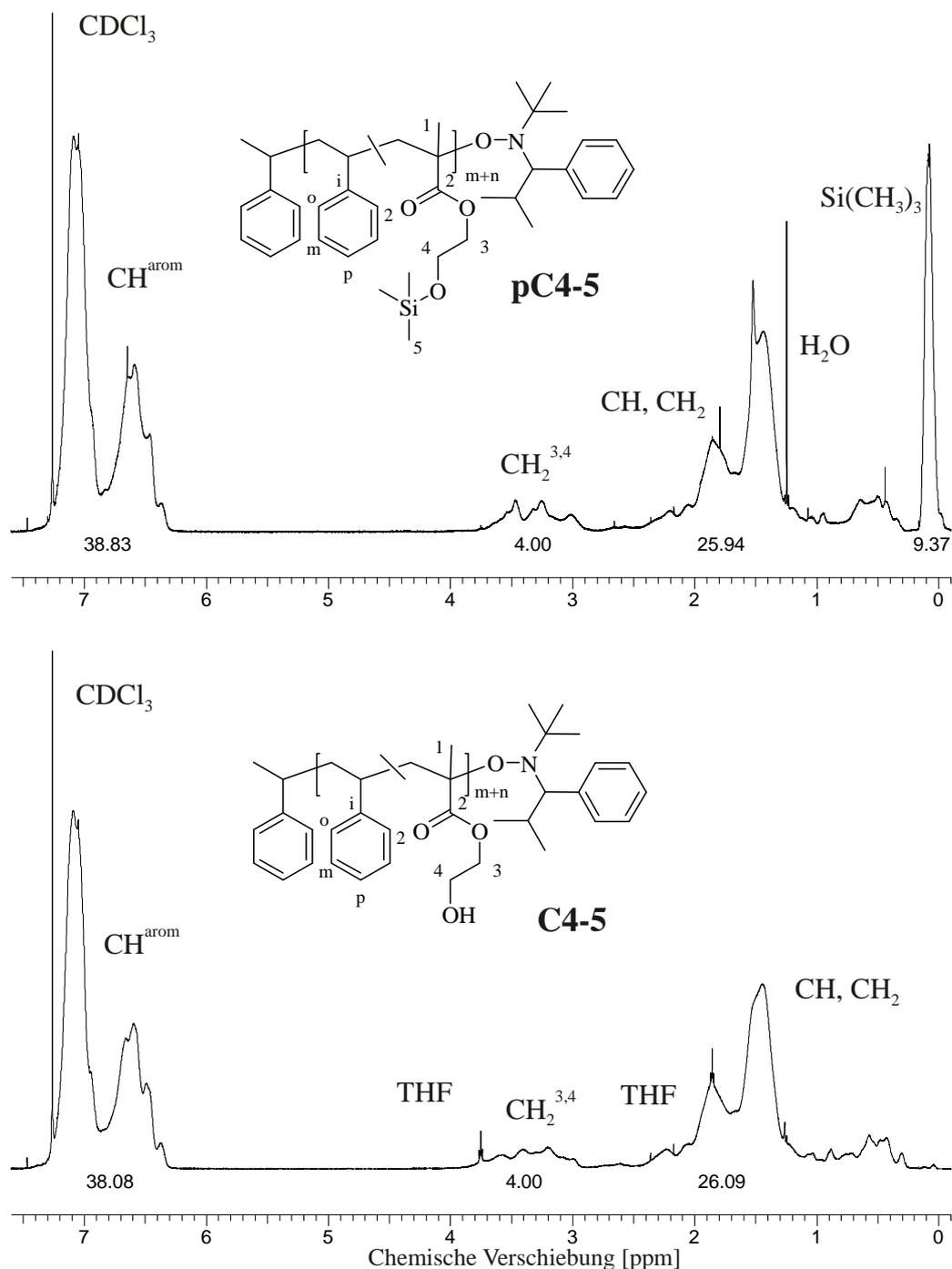


Abbildung 32: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren für **pC4-5** und **C4-5** in Chloroform-d

3.1.2 Bingel-Reaktion

Synthese der Malonate

Zur Anbindung des Fullerenes an die Polymere gibt es im Allgemeinen zwei Herangehensweisen: Das reine Fulleren kann entweder direkt mit aktiven Gruppen am Polymer reagieren oder erst modifiziert werden. Eine dabei eingebrachte Funktionalität kann dann im Folgenden mit dem Polymer umgesetzt werden. Letzteres bringt mit sich, dass das

modifizierte Fulleren durch aufwändige Säulenchromatographie gereinigt werden muss. Allerdings umgeht man auf diesem Wege Vernetzungen, die bei der Reaktion zwischen reinem C₆₀ und Polymer sonst zwangsläufig der Fall sind. Da Fullerene, wie zuvor erwähnt, bis zu sechs Additionen durchlaufen können, ist die Gefahr groß, dass in polymeranalogen Reaktionen nicht nur eine funktionelle Gruppe des Polymers mit einem C₆₀-Molekül reagiert. Mit hoher Wahrscheinlichkeit kommt es zu intra- und intermolekularen Vernetzungsreaktionen.²²⁸ Bei der Anbindungen von niedermolekularen Substanzen an den C₆₀-Kern kann die mehrfache Addition durch Einhalten der Stöchiometrie gering gehalten werden. Entstehende Mehrfachaddukte sind außerdem abtrennbar, dies ist im Polymer unmöglich.

Aus diesem Grund sollten in dieser Arbeit Fullerene mit einem asymmetrischen Reagens umgesetzt werden. Es sollte sowohl einen Anknüpfungspunkt für das Polymer als auch eine Löslichkeitsvermittelnde Gruppe tragen. Die Löslichkeit von unfunktionalisiertem C₆₀ ist in vielen Lösungsmitteln gering, jedoch führt schon die Addition relativ niedermolekularer Substanzen zu einer deutlichen Erhöhung.⁵⁶ Daher sollten unterschiedliche Löslichkeitsvermittelnde Gruppen getestet werden. Damit sollte einerseits ein eventueller Einfluss auf die Löslichkeit des Polymers untersucht werden, andererseits sollte auch studiert werden, ob Auswirkungen auf die Phasenmorphologie auftreten könnten.

Des Weiteren musste das zu addierende Molekül eine funktionelle Gruppe tragen, die entweder schon bei der Reaktion mit dem Fulleren vorliegen konnte oder nachträglich einführbar sein musste.

Eine geeignete Methode zur Herstellung solcher Fulleren-Addukte stellt die Bingel-Reaktion dar, in der Malonate zum Einsatz kommen.¹⁷³ Gerade die Gruppe von Nierengarten hatte hier schon eine Vielzahl von Modifikationen und Reaktionen durchgeführt.^{65,89,166,175-180,215,234}

Asymmetrisch substituierte Malonate lassen sich gut aus 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (Meldrums Säure) herstellen. Dabei genügt es zur ersten Esterbildung Meldrums Säure mit dem gewünschten Alkohol im Stickstoffstrom zu erhitzen, wobei Aceton eliminiert wird. Die Reaktion benötigt keinen Katalysator (s. Abbildung 33).²³⁵

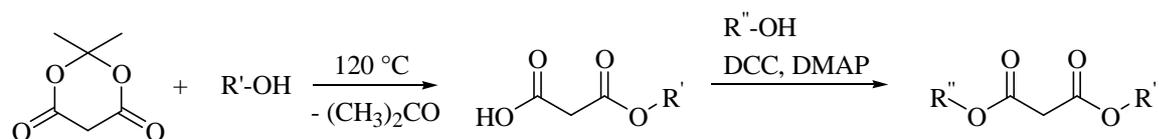


Abbildung 33: Darstellung eines Malonsäurediesters aus Meldrums Säure

Als Alkohole wurden ein aliphatischer (al, Octadecanol) und ein aromatischer Alkohol (arom, 2,2-Diphenylethanol), sowie ein aromatischer Alkohol mit aliphatischen Substituenten (alarom, 3,5-(Didodecyloxy)benzylalkohol **8**) ausgewählt (s. Abbildung 34). Über letzteren war in der Literatur berichtet worden, dass er als Substituent die Löslichkeit von Fullerenen positiv beeinflusste.²¹⁵ Er musste durch Veretherung von 3,5-Dihydroxybenzylalkohol mit 1-Bromdodecanol hergestellt werden.²³⁶ Die Ausbeuten waren gering, trotz des eingesetzten Überschusses an 1-Bromdodecanol wurde ein großer Anteil des Eduktes nur einfach verethert.

Besonders die Synthese des aliphatischen Esters (**alEster**) verlief mit respektablen Ausbeuten (78 %). Die Aufreinigung durch zweifaches Umkristallisieren in Hexan war effektiv und wenig aufwändig. Die beiden anderen Ester (**aromEster**, **alaromEster**) mussten über Säulenchromatographie gereinigt werden. Dabei kam es durch die freien Säuregruppen zumindest bei einem Teil der Produkte zur Adsorption am Säulenmaterial, was die Ausbeuten verringerte. Zudem könnte es beim aromatischen Ester zu Zersetzungsreaktionen gekommen sein (vgl. Diskussion zu Abbildung 44).

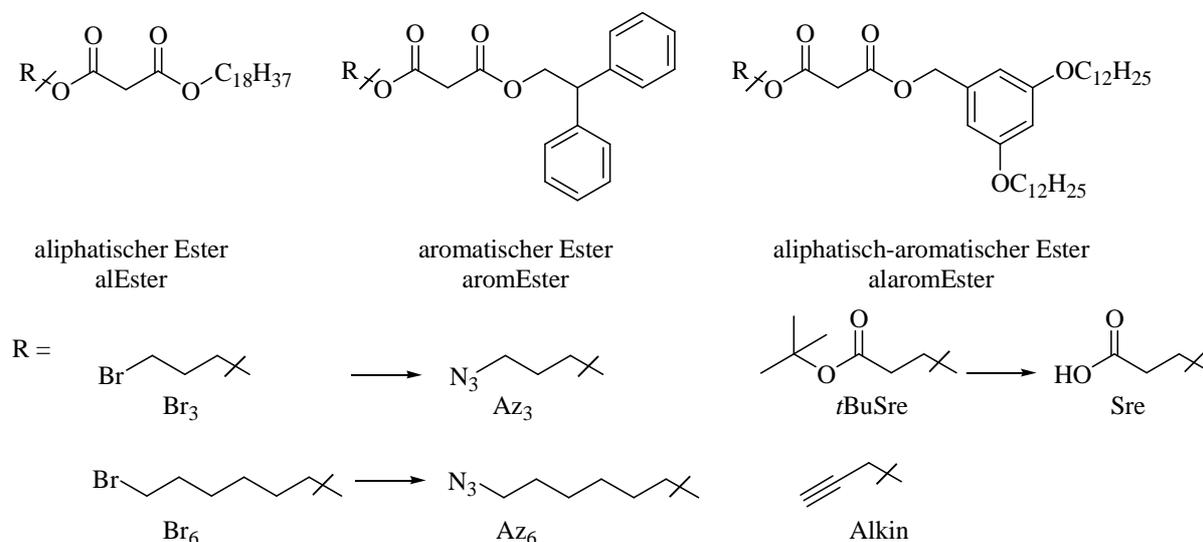


Abbildung 34: Übersicht über die verschiedenen Malonate

Die verschiedenen Diester wurden unter Steglich-Bedingungen erhalten. Dabei wurden je nach Synthesziel verschiedene Reagenzien verwendet. Sowohl für die Veretherung als auch für die Click-Reaktion an **C1** wurden bromfunktionalisierte Produkte benötigt. Um zu überprüfen, ob längere Spacer am Fulleren vorteilhaft für die Reaktivität wären, wurde sowohl mit Brompropanol (**Brom₃-alEster**) als auch mit Bromhexanol (**Brom₆-alEster**) verestert. Die Ausbeuten für alle dargestellten Produkte lagen bei über 70 % (s. Abbildung

35). Die Brom-Malonate wurden für die Click-Reaktion in einer nukleophilen Substitution zu Aziden umgewandelt. Dies geschah wieder unter milden Bedingungen durch die Umsetzung mit Natriumazid.²¹⁸ Hierbei wurde für den aromatischen Ester (**Az₃-aromEster**) ein etwas schlechteres Ergebnis erhalten als für die aliphatischen (**Az₃-alEster** und **Az₆-alEster**) und aliphatisch-aromatischen Ester (**Az₃-alaromEster** und **Az₆-alaromEster**).

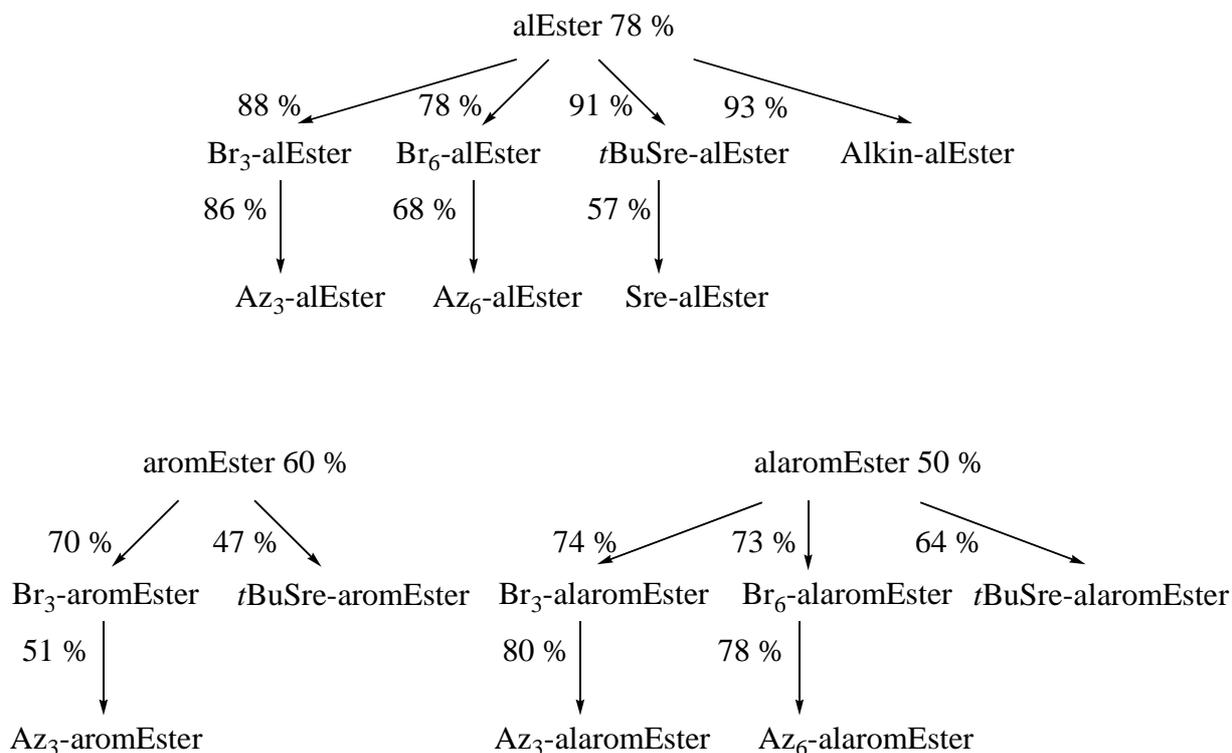


Abbildung 35: Übersicht über alle dargestellten Malonate und die Ausbeuten des jeweiligen Syntheseschrittes

Mit einem Alkin wurde nur der aliphatische Ester umgesetzt, weil dieser als Ausgangsstoff in größeren Mengen gut herstellbar war (**Alkin-alEster**). Die Synthese verlief problemlos und ohne nennenswerte Nebenreaktionen.

Um säurefunktionalisierte Malonate zu erhalten, musste die Veresterung mit einem geschützten Carboxylalkohol erfolgen. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit und des günstigen Preises im Vergleich zu längerkettigen Homologen bot sich hierzu *tert*-Butyl-3-hydroxypropionat an. Für den aliphatischen Ester verlief die Reaktion reibungslos (**tBuSre-alEster**), bei den anderen beiden war die Umsetzung weniger zufriedenstellend (**tBuSre-aromEster** und **tBuSre-alaromEster**). Um die polymeranaloge Veresterung an einer Substanz ohne Fullere zu untersuchen, wurde die Entschützung am aliphatischen Ester mit Trifluoressigsäure durchgeführt (**Sre-alEster**). Bei den anderen Produkten sollte diese, wie in der Literatur beschrieben, gleich am Fulleren erfolgen.^{177,178}

Bingel-Reaktion mit Fulleren C₆₀

Aus diesem breiten Spektrum an Ausgangsstoffen sollten im Folgenden die funktionalisierten Fullerene durch die Bingel-Reaktion hergestellt werden. Entsprechend dem Mechanismus, der in Kapitel 2.3 erläutert wurde, waren dafür neben dem Malonat Tetrabrommethan oder Iod und DBU notwendig, um *in situ* ein Carben zu erzeugen. Als Lösungsmittel wurde über Molsieb (4Å) getrocknetes Toluol verwendet. Dabei musste auf eine ausreichende Verdünnung (1 mg C₆₀/ml Toluol) sowie die vollständige Lösung des Fulleren vor Reaktionsbeginn (12 h lösen unter Rühren) geachtet werden.²³⁷ Wurde dies nicht eingehalten, kam es durch die Schnelligkeit der Bingel-Reaktion *de facto* auch bei stöchiometrischer Einwaage der Edukte zu einem nicht-stöchiometrischen Verhältnis gelöster Substanzen. Mehrfachadditionen und dementsprechend große Mengen an nicht umgesetztem C₆₀ waren die Folge. Zum gelösten Fulleren in Toluol wurden gelöstes Malonat sowie Iod/CBr₄ gegeben. Durch das Zutropfen von DBU über ein Septum startete die Reaktion, die Farbe der Lösung änderte sich sofort von violett zu braun. Nach Beendigung der Reaktion (zwölf bzw. sechs Stunden bei Raumtemperatur) wurde über eine Fritte mit Silicagel gefiltert und mit Toluol gespült, dabei konnten entstandene unlösliche Niederschläge abgetrennt werden. Im Anschluss wurde das Produkt über Flash-Chromatographie gereinigt. Dabei kamen zu Anfang Laufmittel-Gemische aus Hexan und DCM zum Einsatz. Später zeigte sich, dass das Gemisch Hexan/Toluol geeigneter war. Begonnen wurde die Gradienten-Elution mit Hexan, in dem C₆₀ in geringem Maße löslich (0,043 mg/ml) und eluierbar war,¹⁷⁰ die substituierten Fullerene jedoch nicht. Dadurch waren teilweise große Mengen Lösungsmittel notwendig, bis die C₆₀-Lösung (hellviolette Färbung) vollständig eluiert war, jedoch war nur so die saubere Auftrennung durchführbar. Die Mono- und Mehrfachaddukte unterschieden sich in ihrer Löslichkeit ausreichend, sodass eine Steigerung des Anteils des polaren Eluenten die Trennung ermöglichte. Der notwendige Anteil unterschied sich je nach Malonat. Die Trennung konnte mit dem bloßen Auge verfolgt werden, da sich die Farbe der Produkte ausreichend unterschied.

Die Charakterisierung erfolgte hauptsächlich mittels NMR-Spektroskopie. Im Protonenspektrum war dabei das wichtigste Indiz für die Umsetzung das Fehlen des Malonsäure-Methylen-Signals im Produkt (Edukt H²: 3.38 ppm), in Abbildung 36 beispielhaft

am Vergleich der Spektren von **Br₃-alEster** und **Br₃-alEster-C₆₀** verdeutlicht. Alle Signale für Protonen, die in der Nähe des Fullerenens liegen, waren tieffeldverschoben (z. B. H²² 4.30 ppm → 4.65 ppm; H⁴ 4.14 ppm → 4.51 ppm). Zudem konnte eine klare Aufspaltung der Peaks beobachtet werden, was bei Mehrfachaddukten nicht der Fall war.

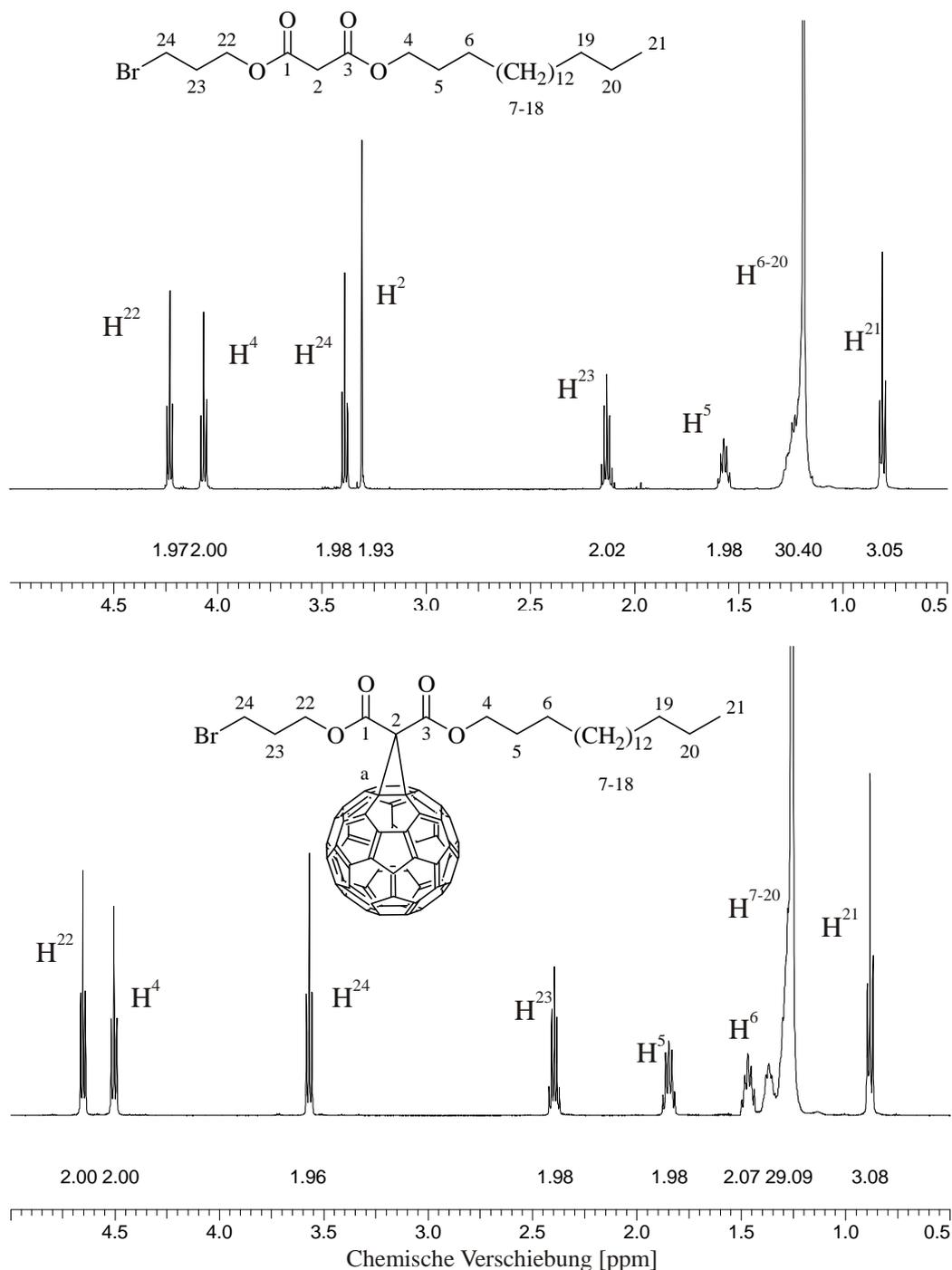


Abbildung 36: ¹H-NMR-Spektren von **Br₃-alEster** und **Br₃-alEster-C₆₀** in Chloroform-d

Wichtige Informationen lieferte darüber hinaus das ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 37). In diesem war als wichtigstes Indiz für die Anbindung des Fullerenes eine Vielzahl von Signalen im Bereich von ca. 134 – 147 ppm zu betrachten. Reines C_{60} zeigte im ^{13}C -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 143.1 ppm, durch die Anbindung des Malonats verlieren die Kohlenstoffatome ihre Äquivalenz. Die erniedrigte Symmetrie des substituierten Fullerenes hat eine Vielzahl von Signalen zur Folge. Am stärksten veränderte sich die Signallage für das Kohlenstoffatom des gebildeten Cyclopropylrings (C^a), für das eine chemische Verschiebung von 71.55 ppm bestimmt wurde. Diese und die Signallage von C_2 (52.20 ppm) sind in sehr guter Übereinstimmung mit Referenzwerten von Bingel, bestimmt an Cyclopropanierungsprodukten von Fulleren.¹⁷³

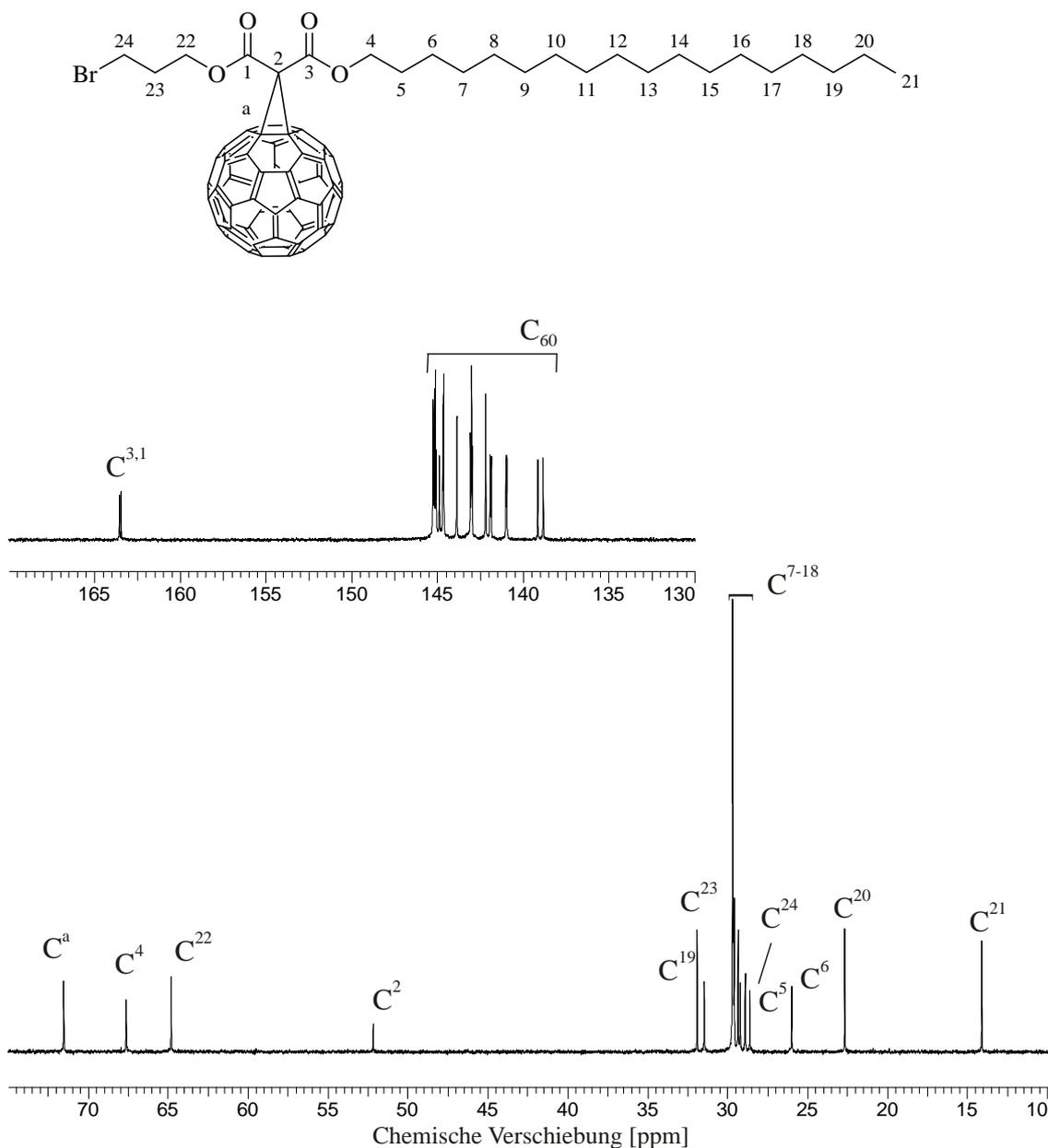


Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektrum des funktionalisierten Fullerenes $\text{Br}_3\text{-alEster-C}_{60}$ in Chloroform-d

Auch wenn die NMR-Spektroskopie erste wichtige Hinweise auf die Bildung des Monoaddukts lieferte, konnte nur durch Massenspektroskopie der eindeutige Nachweis erbracht werden. Ebenfalls für $\text{Br}_3\text{-alEster-C}_{60}$ wurde die Elektronenspray-Ionisations-Massenspektroskopie (ESI-MS) durchgeführt. Diese sanfte Ionisationsmethode führt nur in geringem Maße zu Fragmentation. Sie ist daher ideal geeignet, um Aussagen über die Molekülgröße von substituierten Fullerenen zu treffen.²³⁸

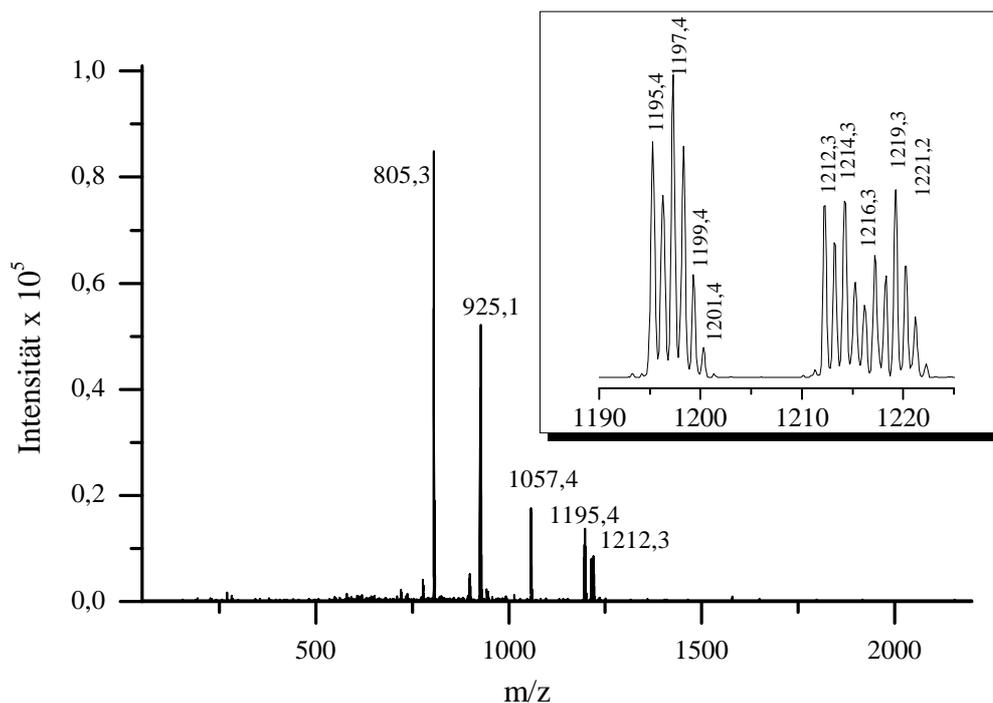


Abbildung 38: ESI-MS-Spektrum von **Br₃-alEster-C₆₀** für den Bereich von 50 – 2200 m/z, die Vergrößerung zeigt den Bereich von 1190 – 1225 m/z (25 – 50 V)

Gemessen wurde über einen Bereich, der sowohl die Molekülpeaks für das einfach (1196,14 g/mol) als auch das zweifach und dreifach substituierte Fulleren (1671,64 g/mol bzw. 2147,14 g/mol) einschloss. Für den Scan bei 25 – 50 V war dabei kein höhersubstituiertes Produkt zu finden, dafür Molekülpeaks mit angelagertem NH_4^+ (1212,3 m/z) und H^+ (1195,4 m/z) sowie weitere Fragmente, die sich leicht dem gewünschten Produkt zuordnen ließen.

Einen weiteren Hinweis auf die einfache Substitution boten UV/VIS-Spektren der Substanzen.

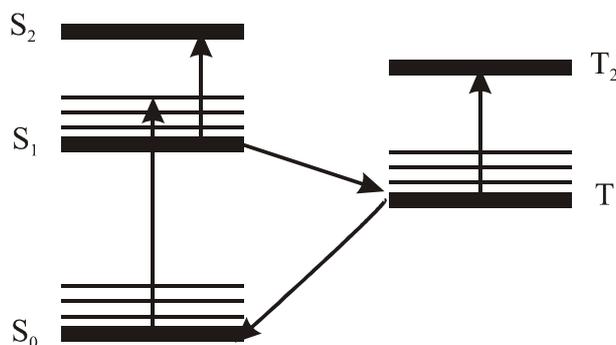


Abbildung 39: Schematische Darstellung der Grundzustände und der angeregten Zustände von Fulleren C_{60}

Wird ein Fulleren im Grundzustand (S_0) mit UV- oder sichtbarem Licht angeregt, so wird das Molekül in den Singulett-Zustand (S_1) versetzt (vgl. Abbildung 39). Die Lebensdauer dieses Übergangszustandes liegt im Nanosekunden-Bereich, da C_{60} und viele seiner Derivate schnell und fast vollständig in den stabileren Triplett-Zustand übergehen (T_1). Er ist von einigen zehn bis zu mehreren hundert Mikrosekunden stabil.²³⁹ Aus diesem Grunde ist die Fluoreszenzausbeute für Fullerene und ihre Derivate gering.²⁴⁰ Dieser Übergang mit einer hohen Rate von $5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ist ein eigentlich verbotener Prozess, der hier jedoch durch Spin-Bahn-Kopplungen begünstigt wird.

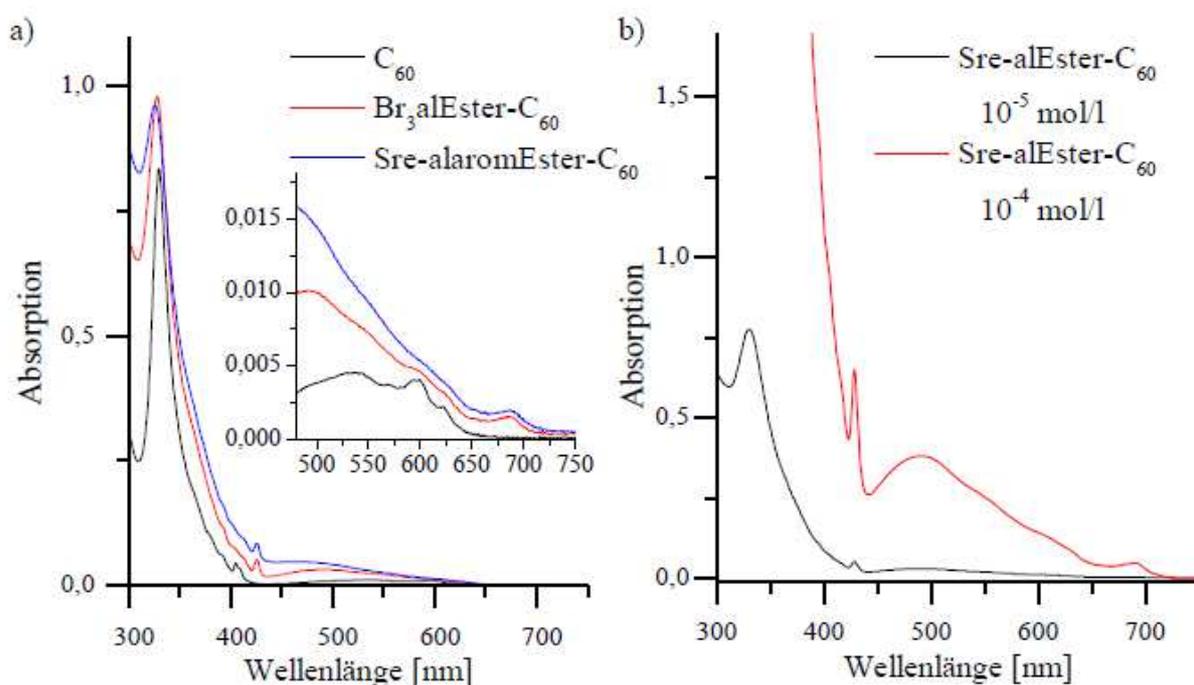


Abbildung 40: UV/VIS-Spektren von a) C_{60} (schwarz) und den Bingel-Produkten $Br_3\text{-alEster-C}_{60}$ (rot) und $Sre\text{-alaromEster-C}_{60}$ (blau) in Chloroform und von b) $Sre\text{-aEster-C}_{60}$ in unterschiedlichen Konzentrationen in Toluol

An Fullerenen und ihren Derivaten sind zahlreiche Messungen durchgeführt worden. Anhand dieser Vergleichsdaten konnten die Charakteristika der Produkte gut nachvollzogen werden.²⁴¹ Für C_{60} wies das Absorptionsspektrum, zu sehen in Abbildung 40a, eine Bande bei 405 nm auf, in allen funktionalisierten Molekülen verschob sich diese Bande zu 425 nm. Dies entsprach der typischen Wellenlänge in monosubstituierten Fullerenen. Sie entsteht durch $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergänge. Bei mehrfachen Substitutionen verschwindet diese Bande, ein weiteres Indiz für die Reinheit der Produkte.²⁴² Unabhängig von der Chemie des Substituenten war die Form der Absorption für alle funktionalisierten Fullerene annähernd gleich und besaß, wie für C_{60} , eine starke Absorption bei 330 nm. Im Bereich von 450 – 750 nm war darüber hinaus

eine Feinstruktur für die Absorption von C_{60} zu erkennen, sie zeigte Banden bei 540, 569, 602 und 622 nm (s. vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 40a). Diese Feinstruktur, die durch vibronische Kopplungen (Herzberg-Teller-Kopplung) entsteht, geht in den substituierten Fullerenen verloren. Stattdessen war nur eine breite Absorption bei 490 nm zu erkennen, wahrscheinlich verursacht durch die Carbonyl-Gruppen. Da die substituierten Fullerene eine geringere Symmetrie (C_s) aufwiesen als C_{60} (I_h), erniedrigte sich ihre Entartung. Dies zieht zwar mehr vibronische Kopplungen nach sich, geht aber auch mit einer Abnahme der Oszillator-Stärke einher. Darüber hinaus konnte bei höheren Konzentrationen für **SrealEster- C_{60}** (10^{-4} mol/l in Chloroform) eine schwache Absorptionsbande bei ca. 680 nm beobachtet werden.

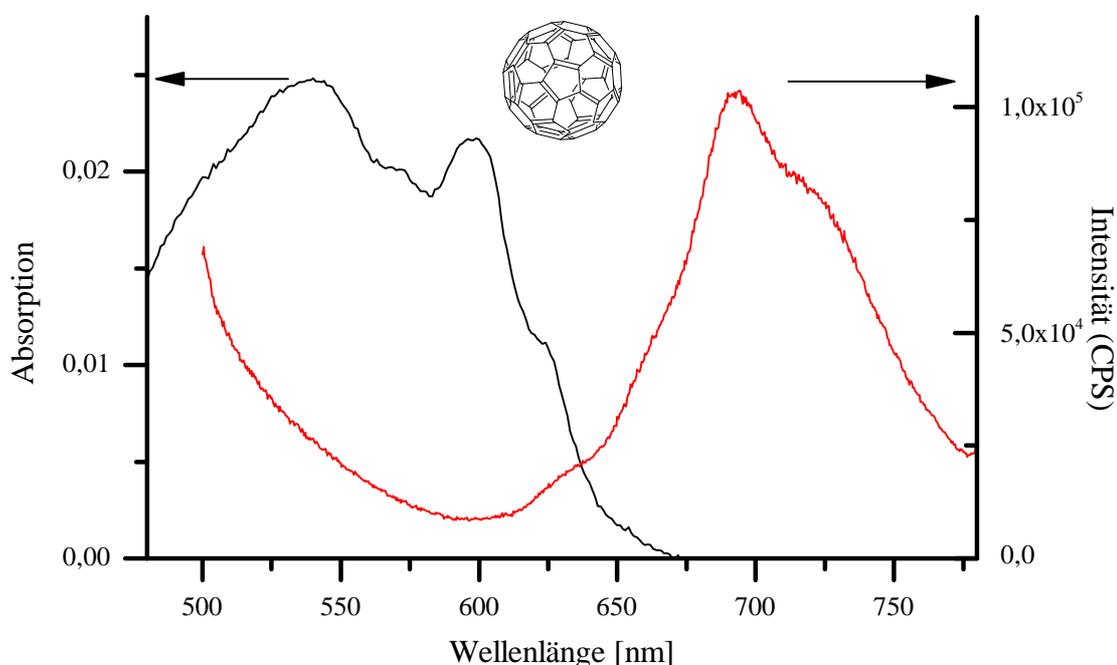


Abbildung 41: UV/VIS-Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenz-Spektrum (rot; Anregungswellenlänge: 405 nm) von C_{60} in Toluol (Konzentration: 10^{-4} mol/l)

Die Auswertung der Fluoreszenz-Spektren gestaltete sich aufgrund der geringen Quantenausbeute schwierig, da einzelne aus der Literatur bekannte Schwingungsbanden nicht identifizierbar waren (s. Abbildung 41). Dennoch konnte in der Gegenüberstellung von Absorptions- und Emissionsspektrum für C_{60} gut die Spiegelsymmetrie der Spektren nachvollzogen werden. Bei 625 nm (16.000 cm^{-1}) befand sich eine Absorptionsbande und bei 689 nm (14.510 cm^{-1}) eine Emissionsbande. Sie waren jeweils dem 0-0-Übergang zuzuordnen. Der Stokes-Shift entsprach 23 nm (610 cm^{-1}). Diesen erachteten Catalan et al. als zu groß, sie wiesen einer Schulter bei 627 nm den 0-0-Übergang zu.²⁴³ Lin et al. jedoch

begründeten ihre Zuordnung bei 689 nm mit der Symmetrie der Banden und der Spiegelbild-Regel. Sie kamen zu dem Schluss, dass ihre Zuordnung daher trotz des großen Stokes-Shiftes korrekt sei,²⁴¹ ihrer Argumentation wird in dieser Arbeit gefolgt.

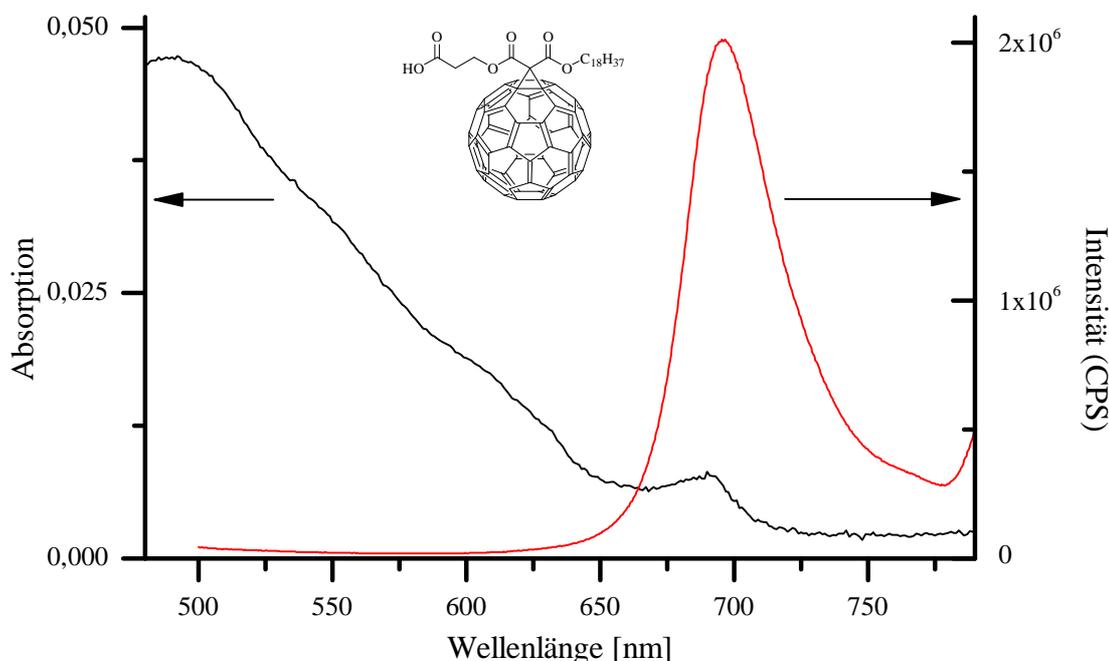


Abbildung 42: UV/VIS-Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenz-Spektrum (rot, Anregungswellenlänge: 405 nm) von **Sre-alEster-C₆₀** in Toluol (Konzentration: 10^{-4} mol/l)

Für **Sre-alEster-C₆₀** war diese Symmetrie auf den ersten Blick schwieriger zu erkennen, es lag eine sehr schwache Absorptionbande bei 692 nm (14.450 cm^{-1}) (0-0*-Absorption) vor und eine Emissionsbande bei 696 nm (14.370 cm^{-1}) (0*-0-Emission). Dies entsprach wiederum dem 0-0-Übergang und korrelierte hervorragend mit den Literaturwerten (s. Abbildung 42).²⁴¹ Der sehr geringe Stokes-Shift von 4 nm (80 cm^{-1}) wurde der Anpassung des angeregten Zustandes an die Lösungsmittel-Umgebung zugeschrieben. Durch diese Anpassung war wenig Energie für den Übergang nötig. Der geringe Stokes-Shift war in guter Übereinstimmung mit weiteren publizierten Werten für Methanofullerene.²⁴⁴

Vergleich der Bingel-Produkte

Im Vergleich der verschiedenen Produkte war ersichtlich, dass besonders **Br₃-alEster-C₆₀** mit guten Ausbeuten isoliert werden konnte. Eine Rolle hierbei spielte, dass die günstigen Ausgangssubstanzen (Octadecanol und Brompropanol) Raum zur Optimierung ließen. Mit

nur 40 % war die Ausbeute der Bingel-Reaktion mit **Br₃-aromEster** nicht sehr hoch. Zusätzlich dazu machte sich eine leichte Instabilität gegenüber Säuren bemerkbar. Diese wird weiter unten für das Produkt **tBuSre-aromEster-C₆₀** noch eingehender diskutiert.

Zur Herstellung azidhaltiger Fullerene wurden azidierte Malonate eingesetzt. Die Synthese dieser Fullerene gelang zwar, jedoch waren die Produkte instabil. Nach der ersten Trocknung waren sie meist nicht mehr löslich und zersetzten sich auch in Lösung schnell. Reaktionen zwischen Aziden und C₆₀ sind aus der Literatur bekannt, jedoch werden für die gewollte Umsetzung eher harsche Reaktionsbedingungen gewählt.¹⁹¹ Die unerwünschte Alterung des Produktes erfolgte aber offensichtlich auch schon bei Raumtemperatur.

Tabelle 5: Übersicht über hergestellte Fulleren-Derivate und Ausbeuten

Ausgangsprodukt	Ausbeute [%]	Folgeprodukt	Ausbeute [%]
Br₃-alEster-C₆₀	70	Az₃-alEster-C₆₀	28
Br₆-alEster-C₆₀	48	Az₆-alEster-C₆₀	11
Br₃-aromEster-C₆₀	40	-	-
Alkin-alEster-C₆₀	37	-	-
tBuSre-alEster-C₆₀	57	Sre-alEster-C₆₀	82
tBuSre-aromEster-C₆₀	37	Sre-aromEster-C₆₀	-
tBuSre-alaromEster-C₆₀	57	Sre-alaromEster-C₆₀	84

Die Click-Reaktion war also nicht wie geplant mit Fulleren-Derivaten möglich, anstelle dessen wurde ein anderer Weg gewählt, der im Kapitel 3.1.3 erläutert werden wird.

Das Alkin-haltige Derivat **Alkin-alEster-C₆₀** war weitaus stabiler als die Azid-Derivate, auch wenn keine hohen Ausbeuten isoliert werden konnten. Es zeigte sich jedoch eine Besonderheit, als in einem Ansatz noch vor der vollständigen Zugabe des Iods das gesamte DBU zugesetzt worden war. Das Produkt bestand aus einer Mischung von zwei Produkten, die sich in der Flash-Chromatographie trotz Gradientenelution nicht auftrennen ließen. Im ¹H-NMR-Spektrum (s. Abbildung 43) zeigte sich ein zusätzliches Signal bei 5.20 ppm und die Signale für den Alkin-Rest wiesen kleinere Intensitäten auf als erwartet. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass eine basenkatalysierte Propargyl-Allenyl-Umlagerung stattfand.^{245,246}

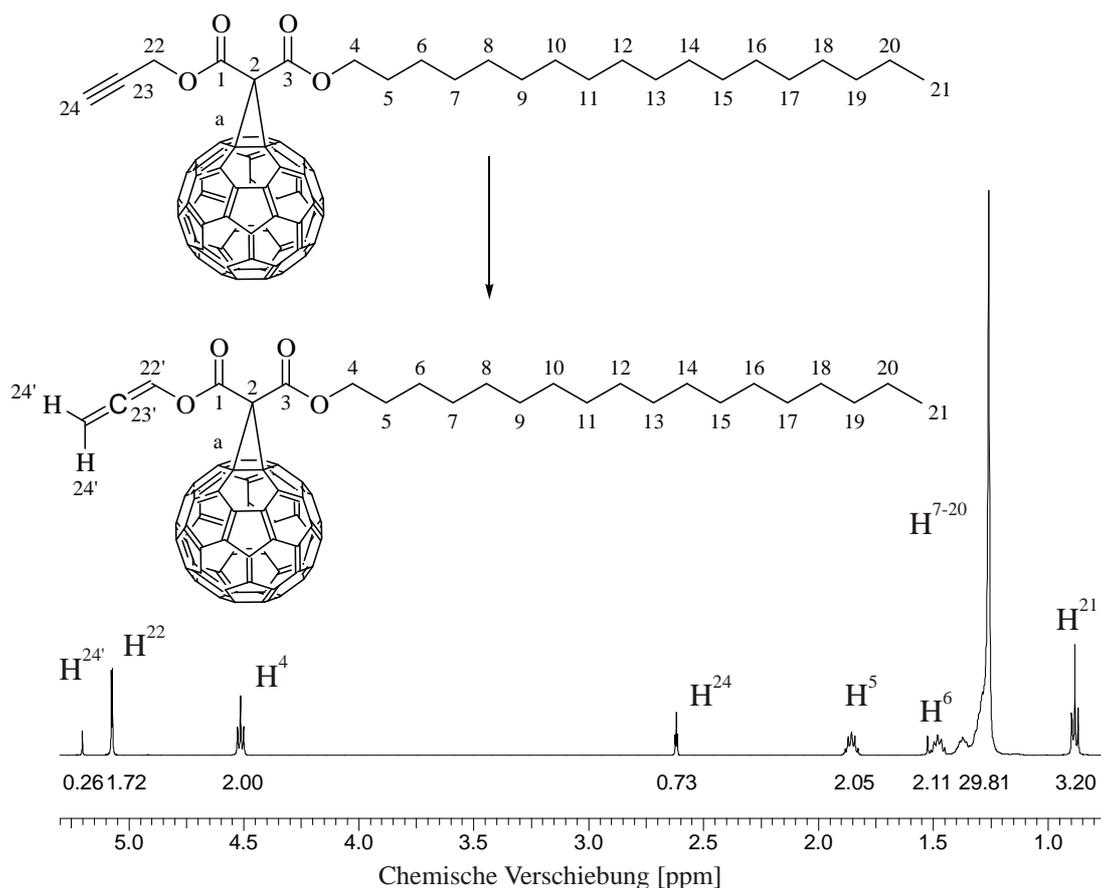


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektrum der Alkin-haltigen Fullerenverbindung **Alkin-alEster-C₆₀** und des mutmaßlichen Allenyl-Umlagerungsproduktes in Chloroform-d

Hierzu passten auch die integrierten Intensitäten der Signale bei 5,20, 5,08 und 2,62 ppm. Während jedem Proton des Octadecanol-Substituenten eine Intensität von eins zugeschrieben werden konnte, ergab sich für jedes CH_2 -Proton im Alkin-Substituenten eine Intensität von 0,86. Folglich lägen 14 % des Produktes in einer anderen als der erwarteten Form vor. Zwei Protonen einer eventuell vorliegenden $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ -Gruppe würden so eine Intensität von 0,28 aufweisen. Der experimentell ermittelte Wert für das Signal von $\text{H}^{24'}$ lag mit 0,26 innerhalb dieses Bereichs. Das acetylenische Proton zeigt eine Intensität von 0,73. Nicht identifizierbar war das Signal für das $\text{CH}^{22'}$ -Proton. Möglicherweise wurde es vom Chloroform-Signal überlagert.

Das Produktgemisch wurde nur bei diesem einen Ansatz erhalten. Folglich war davon auszugehen, dass die Zudosierung der Base ausschlaggebend war.

Die Fulleren-Derivate mit geschützten Säuregruppen waren, wie schon in der Literatur gezeigt, gut herstellbar.¹⁷⁸ Auch die Entfernung der *tert*-Butyl-Gruppe durch den Zusatz von Trifluoressigsäure verlief problemlos und die Produkte konnten durch Ausfällen erhalten

werden. ***t*BuSre-aromEster-C₆₀** war bei der Entschützung allerdings instabil. Bei der Behandlung mit Säure entstand ein schlecht lösliches schwarzes Produkt. Eine mögliche Reaktion könnte die saure Esterspaltung des aromatischen Restes sein. Dies würde jedoch nicht erklären, warum diese Beobachtung nicht auch beim aliphatischen und beim aliphatisch-aromatischen Ester gemacht werden konnte. Eine andere Erklärung wäre, dass eine Eliminierung stattfand.

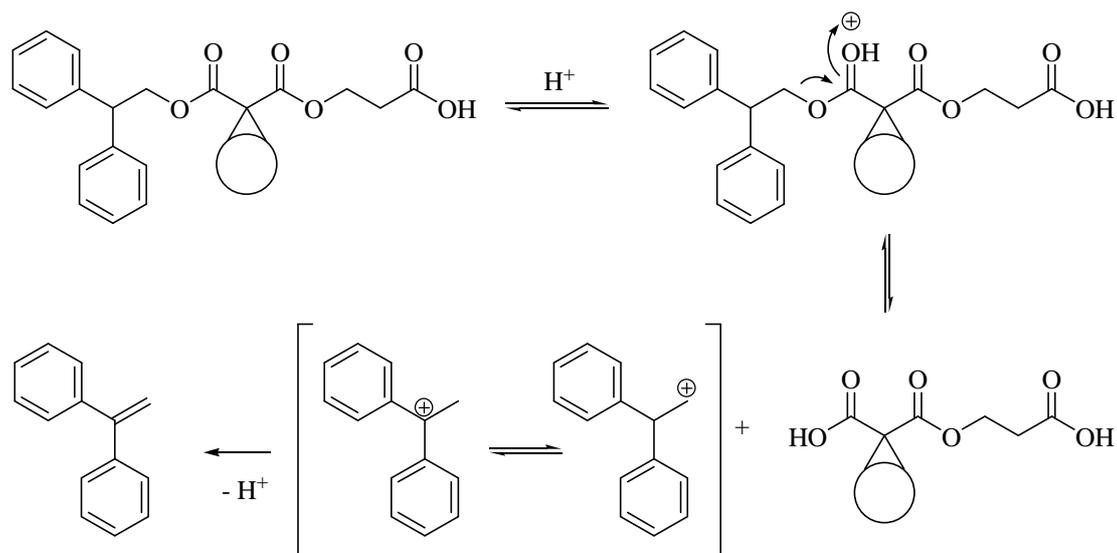


Abbildung 44: Hypothetischer Abspaltungsmechanismus im aromatischen säurefunktionalisierten Fulleren

Dabei wäre es möglich, dass sich analog der Abspaltung von *tert*-Butyl-Schutzgruppen ein Carbokation bildete, aus dem durch Umlagerung ein gut stabilisiertes tertiäres Kation wurde. Dieser Übergangszustand würde durch den Abbau sterischer Spannung favorisiert werden. Aus beiden Übergangszuständen könnte sich durch Eliminierung eines Protons das 1,1-Diphenylethylen bilden. Nachweisbar war die Substanz nicht, in Konsequenz bedeutete dies aber, dass die aromatische Säure für weitere Versuche nicht nutzbar war.

Der Einsatz verschiedener löslichkeitsvermittelnder Substituenten wurde also zum einen durch Probleme bei der Herstellung der Vorstufen oder geringe Ausbeuten erschwert. Zum anderen wiesen nicht alle Substituenten die erforderliche Stabilität auf. Viele nachfolgende Synthesen beschränkten sich daher hauptsächlich auf die Verwendung des stabilen und kommerziell verfügbaren Octadecanol-Substituenten.

Mit den vorhandenen funktionalisierten Fullerenen sollten polymeranaloge Reaktionen durchgeführt werden. Der besseren Erfassung halber erfolgte dies zunächst an den

Copolymeren, bevor die Synthesen auf die komplexeren Blockcopolymeren übertragen wurden.

3.1.3 Polymeranaloge Reaktionen und Anbindung von Fullerenen an Copolymeren

1,3-dipolare Cycloaddition an alkinhaltigen Copolymeren

Aufgrund der Instabilität der Azid-Fulleren-Derivate wurde die Reihenfolge der geplanten Synthese umgestellt: Die 1,3-dipolare Cycloaddition, im weiteren Verlauf des Kapitels vereinfachend mit Click-Reaktion bezeichnet, sollte mit Azid-Malonsäureestern durchgeführt werden und im Anschluss sollte die Bingel-Reaktion im Polymer folgen.

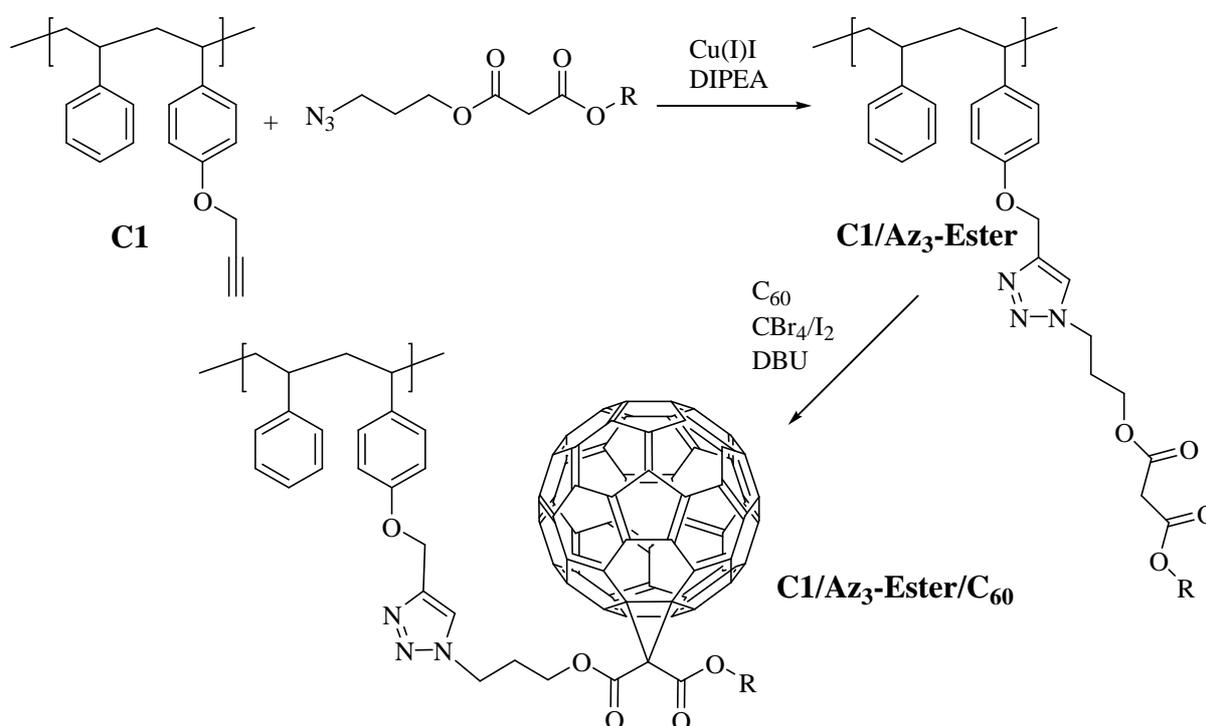


Abbildung 45: Reaktionsschema für die 1,3-dipolare Cycloaddition und anschließende Funktionalisierung mit C₆₀ unter Bingel-Bedingungen

In Abbildung 45 ist die Click-Reaktion dargestellt, die mit vier verschiedenen Aziden durchgeführt wurde (**Az₃-alEster**, **Az₆-alEster**, **Az₃-aromEster**, **Az₃-alaromEster**). Als Kupfersalz kamen katalytische Mengen Kupfer(I)iodid zum Einsatz, als Base Diisopropylethylamin (DIPEA). Um die Oxidation des Kupfersalzes zu vermeiden, wurde die Reaktion unter Stickstoff und Lichtausschluss bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen zwischen 24 Stunden und sieben Tagen, wobei bereits kurze Reaktionszeiten gute Umsätze zeigten. Die Ausbeuten waren teilweise eher gering. Besonders

bei der Filtration über Aluminiumoxid zur Entfernung von Kupfer-Resten traten hohe Verluste auf, da das Polymer teilweise am Aluminiumoxid adsorbierte.

Für alle Ansätze beispielhaft ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Umsetzung von **C1-2** mit **Az₃-alEster** gezeigt (Abbildung 46). Das Signalverhältnis der Protonen des Triazolrings (H^7) und der Malonat- CH_2 -Gruppe (H^{12}) betrug näherungsweise 1:2. Auch das Signalverhältnis zu H^5 entsprach dem Erwartungswert. Die Abwesenheit des Alkin-Protons des Edukts im Bereich von 2.48 ppm ließ auf den vollständigen Umsatz schließen.

Eine ähnliche Tendenz zeigten auch die GPC-Werte (Elugramme nicht dargestellt, zum Vergleich s. Tabelle 7). Wiederum zeigte sich die Eignung der Click-Reaktion zur Durchführung polymeranaloger Reaktionen.

Die so erhaltenen malonatfunktionalisierten Polymere wurden im letzten Schritt unter Bingel-Bedingungen analog der niedermolekularen Stoffe mit C_{60} umgesetzt. Dabei wurde sowohl CBr_4 als auch Iod verwendet, was aber keinen Einfluss auf die Produkte hatte. Wichtiger war die vollständige Auflösung des Fullerenes und des Halogens vor Beginn der Reaktion, da es sonst, wie für niedermolekulare Ansätze diskutiert, zu Mehrfachadditionen kommen kann (vgl. Kapitel 3.1.2). Während in niedermolekularen Reaktionen höhersubstituierte Fullerene die Folge sind, hätte dies im Polymer Vernetzungen zur Folge. Aus diesem Grund waren auch nur Produkte von Polymeren mit einem maximalen Comonomer-Anteil von 5 % löslich. Bei höheren Funktionalisierungsgraden kam es zu Vernetzungen durch die mehrfache Reaktion eines Fulleren-Kerns mit Malonat-Einheiten. Dies konnte sowohl intra- als auch intermolekular geschehen.

Eine Herausforderung war die Abtrennung des Polymers von nicht umgesetztem C_{60} . Aufgrund der Adsorption des Polymers an SiO_2 und Al_2O_3 war eine Reinigung über Säulenchromatographie unmöglich. Durch die Soxhlet-Extraktion mit Hexan, in dem C_{60} löslich ist, zeigte sich keine bedeutende Verringerung des C_{60} -Gehaltes (Dünnschichtchromatographie). Die Filtration über Spritzenfilter mit dem Lösungsmittel THF, in dem Fullerene eine zu vernachlässigende Löslichkeit aufweisen,¹⁷⁰ führte zum Verstopfen der Filter und zu großen Materialverlusten. Die einzige wirksame Methode blieb das mehrmalige Ausfällen in heißem Hexan, in dem das Polymer, wenn die THF-Lösung ausreichend hoch konzentriert war, ausfiel.^{86,93} Nach vier- bis sechsmaligem Ausfällen konnten in den meisten Ansätzen saubere Produkte erhalten werden (Ausbeuten: s. Tabelle 6).

Tabelle 6: Übersicht über die Ausbeuten von polymeranaloger Click- und Bingel-Reaktion

Ansatz	Ausgangsprodukt	Ausbeute [%] / m [mg]	Folgeprodukt	Ausbeute [%] / m [mg]
1	C1-2/Az₃-alEster	42 / 141	C1-2/Az₃- alEster/C₆₀	25 / 131
2	C1-4/Az₃-alEster	72 / 350	C1-4/Az₃- alEster/C₆₀	22 / 70
3	C1-1/Az₆-alEster	24 / 432	C1-1/Az₆- alEster/C₆₀	83 / 387
4	C1-4/Az₃-aromEster	77 / 900	C1-4/Az₃- aromEster/C₆₀	unlösliches Produkt
5	C1-3/Az₃- alaromEster	24 / 307	C1-3/Az₃- alaromEster/C₆₀	nicht bestimmt

Bevor die Charakterisierung ausführlich diskutiert wird, soll kurz auf die einzelnen Ansätze eingegangen werden. Synthesen mit den aliphatischen Estern (Ansätze 1 – 3) verliefen überwiegend problemlos. Zwar waren die Ausbeuten gerade für den Br₃-Spacer nicht hoch, dafür waren die Produkte weitestgehend stabil. Durch den längeren Spacer ließ sich vermutlich eine erhöhte Beweglichkeit und Zugänglichkeit der Malonat-Gruppe erreichen, was sich positiv auf die Bingel-Reaktion auswirkte. Weniger erfolgreich war der Einsatz des Click-Produktes mit dem aromatischen Ester (Ansatz 4, **C1-4/Az₃-aromEster**). Nach der Bingel-Reaktion wurde das Produkt unlöslich, möglicherweise erfolgte die Spaltung, die schon für das niedermolekulare Produkt **Az₃-aromEster/C₆₀** beschrieben wurde (vgl. Abbildung 44). Für **Az₃-alaromEster** (Ansatz 5) war schon die Ausbeute der Click-Reaktion mit 24 % sehr gering, für die Umsetzung mit dem Fulleren wurde kein Umsatz bestimmt. Das Produkt war schlecht in THF löslich und zeigte im NMR-Spektrum Verunreinigungen, die weder dem Produkt noch dem Edukt zuzuordnen waren. Insgesamt schien einzig die Synthese mit aliphatischen Resten am Fulleren zu den gewünschten Produkten zu führen.

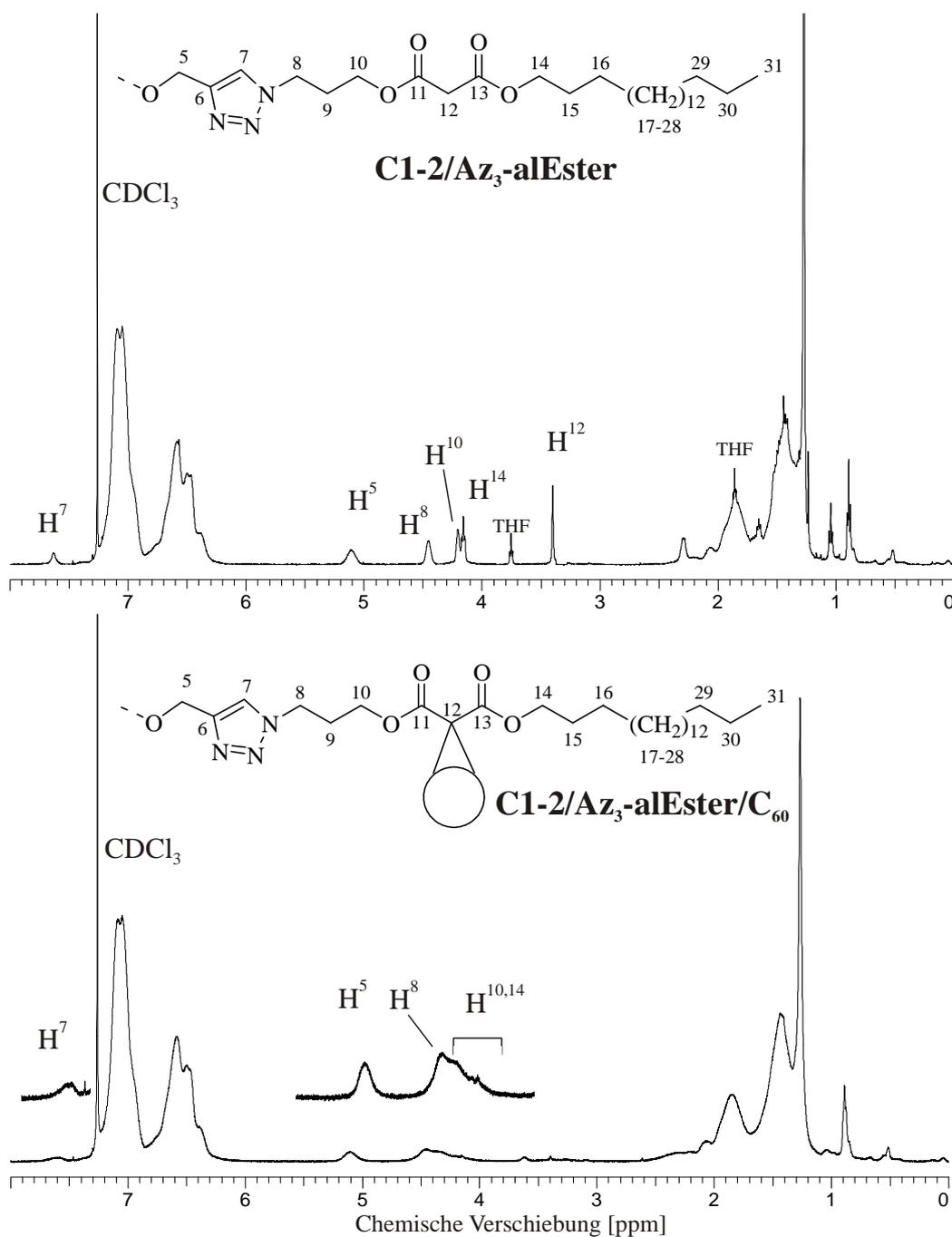


Abbildung 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere **C1-2/Az₃-alEster** und **C1-2/Az₃-alEster/C₆₀** in Chloroform-d

Erfolgreiche Synthesen konnten unter anderem mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, hier beispielhaft gezeigt für die Umsetzung zu **C1-4/Az₃-alEster/C₆₀** (s. Abbildung 46 und Abbildung 47).

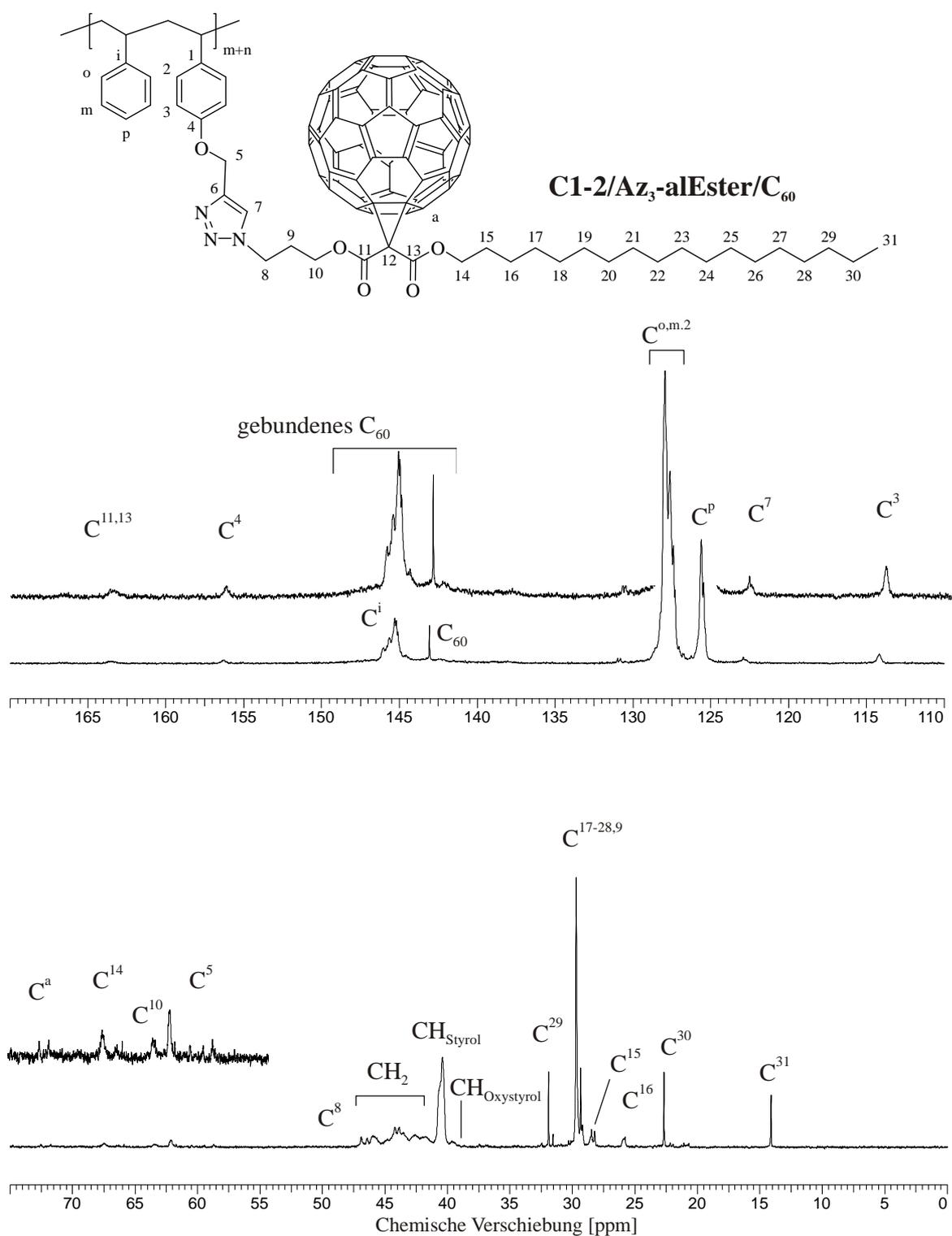


Abbildung 47: ^{13}C -NMR-Spektrum des Polymers **C1-2/Az₃-alEster/C₆₀** mit angebindenem Fulleren C₆₀ in Chloroform-d

Dabei zeigte sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum eine starke Verbreiterung der Signale nach Anbindung des Fulleren, welche umso ausgeprägter war, je näher das

entsprechende Atom dem Fulleren war. Dennoch konnte im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abbildung 46) das nahezu vollständige Verschwinden des H^{12} -Signals festgestellt werden. Über die Signalverhältnisse lässt sich ein Umsatz $> 95\%$ abschätzen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 47) überlagerten die Signale des C^i die des gebundenen Fulleren. Trotz sorgfältiger Aufarbeitung konnte in diesem Spektrum auch das Signal für ungebundenes C_{60} nachgewiesen werden. Ähnliche Löslichkeit sowie starke Wechselwirkungen des Styrol-Polymers mit dem Fulleren erschwerten dessen Abtrennung. Erst vielfaches Ausfällen in heißem Hexan resultierte in Produkten, deren ^{13}C -NMR-Spektren keinerlei Spuren des Edukts mehr aufwiesen.

Das Molekulargewicht und die Molmassenverteilung hingen stark von den Reaktionsbedingungen ab. Wie in Kapitel 3.1.2 diskutiert war es wichtig, dass sowohl Fulleren als auch Iod vor der Reaktion vollständig gelöst waren und dass eher kurze Reaktionszeiten von einigen Stunden gewählt wurden. Ansätze, bei denen dies nicht beachtet wurde, zeigten sehr hohe Molekulargewichte in der GPC-Analyse (s. Tabelle 7, Ansatz 1, 3). Allgemein tendieren fullerenhaltige Polymere zu einem zu niedrigen scheinbaren Molekulargewicht. Hiorns et al. begründeten dies damit, dass das Ausschlussvolumen des Fulleren viel geringer ist als das des Polymers.^{64,247,248} Bei der Herstellung von Stern-Polymeren mit PS-Armen und Fulleren-Kern vernachlässigten sie für die Berechnung der Arm-Zahl das Gewicht des C_{60} sogar ganz, und kamen dennoch auf korrekte Ergebnisse.²⁴⁹ Müllen und Kraus hingegen hielten die π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Fulleren und dem Polystyrol-Material der stationären Phase der GPC-Trennsäule für ausschlaggebend.²⁵⁰ Betrachtete man das GPC-Elugramm der Reihe **pC1-2**, **C1-2**, **C1-2/Az₃-alEster**, **C1-2/Az₃-alEster/C₆₀** (THF, RI-Detektor; Abbildung 48), so ist zu erkennen, dass das Signal für das fullerenfunktionalisierte Polymer nicht wieder auf Null zurückgeht. Das gleiche zeigte sich auch für das Lichtstreu-Signal (hier nicht gezeigt). Aus diesem Grund war anzunehmen, dass die Beobachtung mit den von Müllen ins Spiel gebrachten Wechselwirkungen zu erklären war. Jedoch war das Molekulargewicht höher als erwartet, was im Gegensatz zur allgemeinen Tendenz stand.

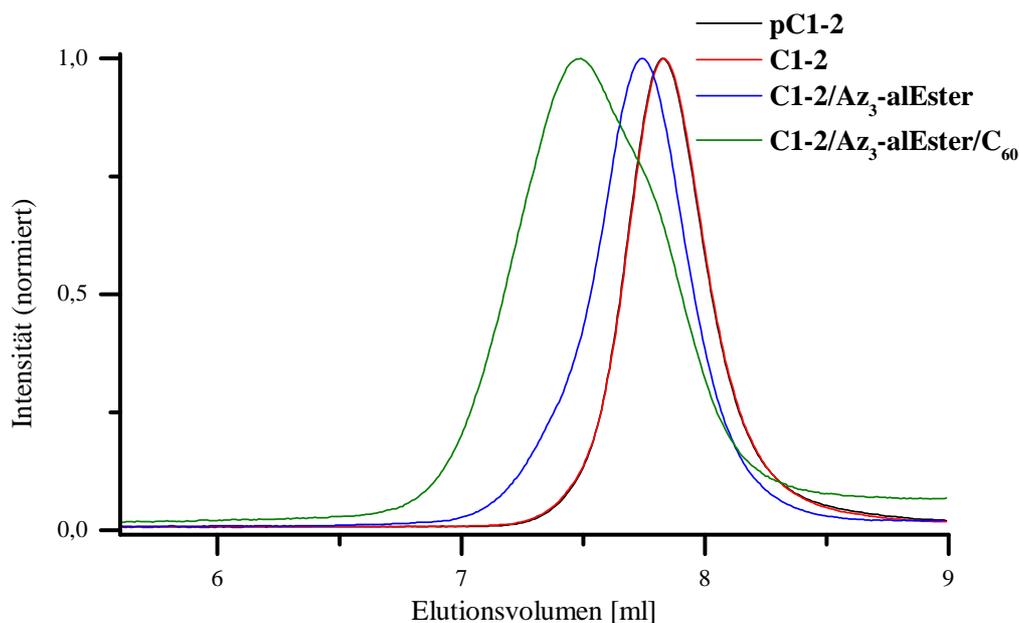


Abbildung 48: GPC-Elugramm der Reihe **pC1-2**, **C1-2**, **C1-2/Az₃-alEster** und **C1-2/Az₃-alEster/C₆₀** in THF, Detektor: RI

Daher bestand zum einen die Möglichkeit, dass es sich um Aggregate des Polymers handelte. Zum anderen würde auch eine Vernetzung mehrerer Polymerketten über einen Fullerenkern dieses Phänomen erklären. Zur Aufklärung wurden mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) Messungen in THF bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

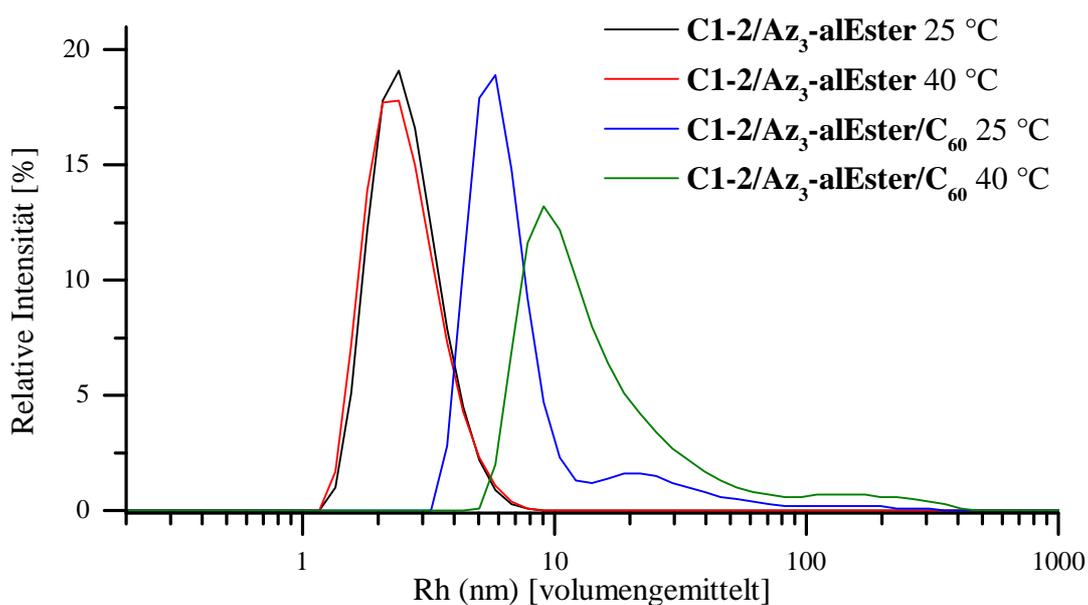


Abbildung 49: DLS-Messungen bei 25 °C von **C1-2/Az₃-alEster** (schwarz) und **C1-2/Az₃-alEster/C₆₀** (rot) in THF und bei 40 °C (**C1-2/Az₃-alEster** blau, **C1-2/Az₃-alEster/C₆₀** grün)

In Abbildung 49 ist das Ergebnis dieser Messung zu sehen. Während das Ausgangspolymer eng verteilt war, konnte im fullerenhaltigen Polymer eine hochmolekulare Komponente nachgewiesen werden (ca. 10 %). Bei Erhöhung der Lösungsmitteltemperatur von 25 °C auf 40 °C blieb der hydrodynamische Radius des Eduktes konstant, während er sich für das funktionalisierte Produkt vergrößerte. Das Vorliegen von Aggregaten, die sich bei einer Temperaturerhöhung auflösen können, wurde daher ausgeschlossen. Stattdessen schien die These wahrscheinlicher, dass mehrere Polymere über Fullerene vernetzt wurden. Die Vergrößerung des Radius entspräche dann einem Quellen der Polymernetzwerke. Solange der Anteil der Malonat-Gruppen im Edukt 5 % nicht überschritt, blieben die Polymere löslich, sodass möglicherweise nur wenige Moleküle miteinander vernetzten. Dies sprach auch für die Erhöhung des PDI besonders in Ansatz 1 (**C1-2/Az₃-alEster/C₆₀**).

Tabelle 7: Molekulargewichte und Polydispersitäten in THF für einige mit Click-Reaktion und Bingel-Reaktion umgesetzte Polymere.

Ansatz	M _n [g/mol]	PDI	DP	M _n [g/mol]	PDI	M _n [g/mol]	PDI
1	C1-2 7.700 ^a	1,12	72	C1-2/Az₃-alEster 10.600 ^a	1,13	C1-2/Az₃-alEster/C₆₀ 24.900 ^a	1,45
	9.100 ^b	1,16	84				
2	C1-4 64.300 ^a	1,54	600	C1-4/Az₃-alEster 80.900 ^a	1,38	C1-4/Az₃-alEster/C₆₀ 29.500 ^a	1,41
	-	-	-				
3	C1-1 5.500 ^a	1,12	51	C1-1/Az₆-alEster 5.400 ^a	1,31	C1-1/Az₆-alEster/C₆₀ 6.800 ^a	1,30
	7.300 ^b	1,16	68				
4	C1-4 64.300 ^a	1,54	600	C1-4/Az₃- aromEster 77.500 ^a	1,98	-	-
5	C1-3 7.000 ^a	1,13	65	C1-3/Az₃- alaromEster 11.100 ^a	1,19	C1-3/Az₃- alaromEster/C₆₀ 12.000 ^a	1,27

^a RI-Detektor; ^b MALLS-Detektor; ^c UV/VIS-Detektor

Durch vollständiges Lösen des Fulleren vor Beginn der Reaktion konnten Polymere erhalten werden, deren Verhalten dem erwarteten entsprach (Ansatz 2). Um dies näher zu untersuchen, wurde eine GPC-Untersuchung mit UV/VIS-Detektor (Wellenlänge: 330 nm) durchgeführt (s. Abbildung 50). Das Elugramm zeigte fast keine Absorption für das Edukt, aber Absorption im ganzen Bereich für das Fulleren-haltige Produkt.

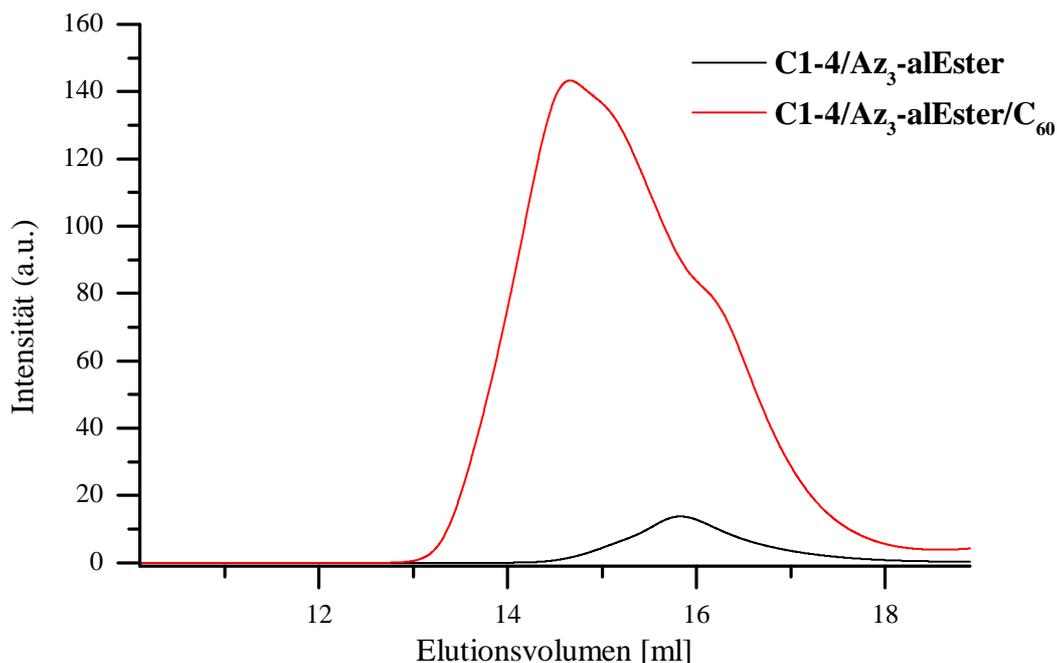


Abbildung 50: GPC-Eluogramm mit UV/VIS-Detektion des Ausgangspolymers **C1-4/Az₃-alEster** (schwarz) und des Produktes **C1-4/Az₃-alEster/C₆₀** (rot)

Auch in der DLS-Analyse war ein zwar breites, aber monomodales Signal zu erkennen (s. Abbildung 51). Die Breite sollte durch das Ausgangspolymer zu erklären sein, da dieses eine hohe Polydispersität (1,38) besaß. Insgesamt konnte hier das Ausbleiben einer Vernetzung angenommen werden.

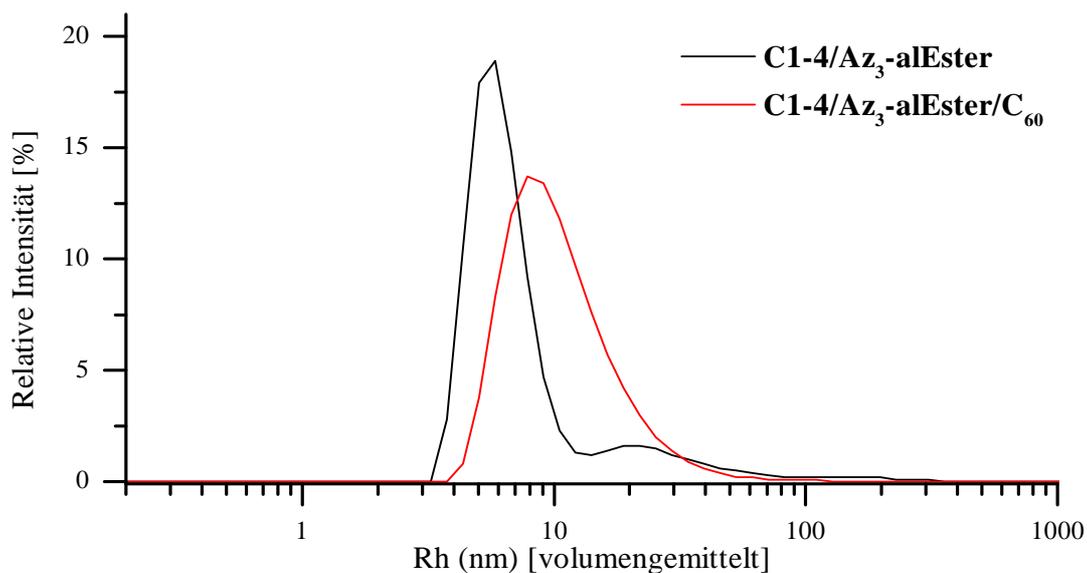


Abbildung 51: Vergleich der volumengemittelten hydrodynamischen Radien von **C1-4/Az₃-alEster** (schwarz) und **C1-4/Az₃-alEster/C₆₀** (rot) in DMAc bei 25 °C

Für den Ansatz mit dem aliphatisch-aromatischen Ester (**C1-3/Az₃-alaromEster**, Ansatz 5) blieb die Molmasse nach der Umsetzung scheinbar gleich. Je Kette standen nur etwa drei reaktive Einheiten zur Verfügung. Das heißt, dass auch die Gesamtzahl der Fullere, die in Interaktion mit dem Säulenmaterial treten konnten, gering war. So ließe sich erklären, dass es weder zur Detektion der tatsächlichen Erhöhung des Molekulargewichts kam noch zur Verringerung durch starke Wechselwirkungen. Das gleichbleibende Molekulargewicht würde sich aber auch mit der Theorie von Hiorns et al. erklären lassen.⁶⁴

Die Charakterisierung der Polymere erfolgte auch mittels UV/VIS-Spektroskopie. Das Edukt-Polymer (hier **C1-4/Az₃-alEster**, Abbildung 52) zeigte dabei so gut wie keine Absorption. Das Produkt wies eine Absorptionzunahme unterhalb einer Wellenlänge von ca. 600 nm auf. Im Vergleich zur Absorption des reinen C₆₀, das eine scharfe Bande bei 330 nm besitzt, war für **C1-4/Az₃-alEster/C₆₀** in diesem Wellenlängenbereich lediglich eine kleine Schulter vorhanden.²⁵¹ Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Fulleren kovalent an das Polymer gebunden wurde. Überdies bestätigte das Spektrum, dass auch die Aufreinigung vollständig war. Beim Vorliegen von physikalisch ans Polymer gebundenen C₆₀-Rückständen wäre ebenfalls eine scharfe Absorptionsbande zu beobachten gewesen.⁸⁶

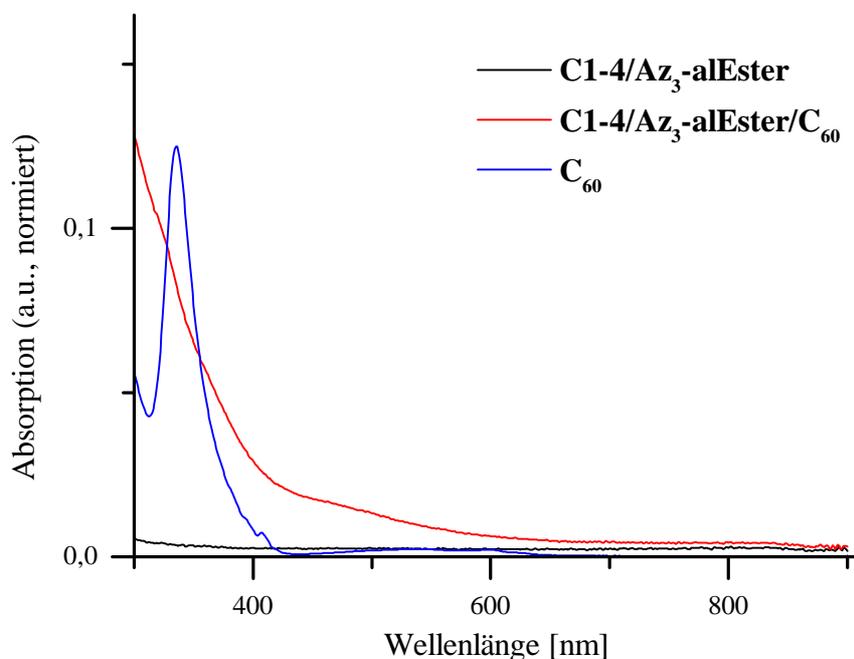


Abbildung 52: UV/VIS-Spektren von **C1-4/Az₃-alEster** (schwarz), **C1-4/Az₃-alEster/C₆₀** (rot) und C₆₀ (blau) in Toluol

Um die Menge des Fullerenes im Polymer zu bestimmen, wurde in der Literatur häufig auf die Thermogravimetrische Analyse (TGA) verwiesen.²⁵² Fullerene besitzen erst ab etwa 700 °C ein nennenswertes Abbauverhalten, während sich die verwendeten Polymere bis zu dieser Temperatur zumeist vollständig zersetzten. Daher bot es sich an, aus den Differenzen der verbliebenen Massen von Ausgangs- und Endpolymer bei 500 °C den Masseanteil des Fullerenes zu berechnen (s. Abbildung 53).

Tabelle 8: TGA-Werte für Click-Polymere und Bingel-Produkte und daraus errechnete C₆₀-Gehalte.

Produkt	Gew.-% C1-x/Az _x -Ester ^a	Gew.-% C1-x/Az _x -Ester/C ₆₀ ^a	Gew.-% C _{60, exp.}	Gew.-% C _{60, theor.}	Umsatz [%]
C1-2/Az₃-alEster/C₆₀	0,5	25,2	24,7	22,0	[100]
C1-4/ Az₃-alEster/C₆₀	2,8	17,8	15,0	22,0	60
C1-1/Az₆-alEster/C₆₀	6,7	44,3	36,4	21,0	[> 100]

^a bei 500 °C

Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, dass diese Berechnung nur im Fall von nicht-vernetzten Polymeren zu sinnvollen Resultaten führte. Sowohl für Ansatz 1 (**C1-2/Az₃-alEster/C₆₀**) als auch für Ansatz 3 (**C1-1/Az₆-alEster/C₆₀**) wurden Fulleren-Anteile bestimmt, die größer waren als theoretisch möglich. Neben dem Fall, dass Reste von C₆₀ am Polymer hafteten und die Analyse verfälschten, wurde von Stalmach et al. eine weitere Möglichkeit in Betracht gezogen. So könnten während der TGA vernetzende Reaktionen auftreten, die den vollständigen Abbau verhindern.¹⁸⁶ Für das Polymer **C1-4/Az₃-alEster/C₆₀** jedoch konnte ein realistisch scheinender Wert von 15 Gew.-% bestimmt werden, der einem Umsatz von 60 % der Malonat-Gruppen entspräche.

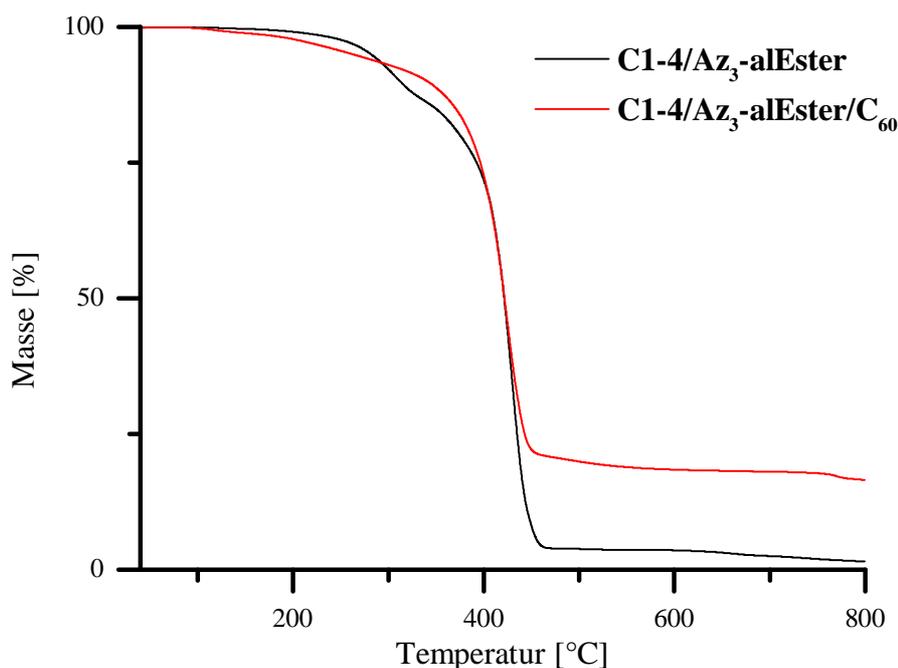


Abbildung 53: TGA für die Polymere C1-4/Az₃-alEster (schwarz) und C1-4/Az₃-alEster/C₆₀ (rot)

Die Tatsache, dass im NMR-Spektrum kein Signal für die verbrückenden CH₂-Protonen der Malonat-Einheit sichtbar war, ließ darauf schließen, dass unter Umständen einige Fullerene zumindest intramolekular mit mehreren Malonat-Einheiten reagierten. Dadurch ließe sich der scheinbar geringe Umsatz aus TGA-Messungen mit den NMR-Ergebnissen in Einklang bringen.

Die Funktionalisierung von Polymeren mit der Bingel-Reaktion ist bisher nicht publiziert worden und wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt und veröffentlicht.²⁵³ Nachteilig an dieser Methode war der geringe Gehalt an C₆₀, der in den Polymeren realisiert werden konnte. Jedoch konnte durch diesen Syntheseweg die Herstellung und Reinigung von niedermolekularen Fulleren-Derivaten vermieden werden. Die Aufarbeitung beschränkte sich damit einzig auf das Umfällen des Polymers.

1,3-dipolare Cycloaddition an azidhaltigen Copolymeren

Neben der Möglichkeit der Reaktion von azidsubstituierten Fullerenen sollten alkinfunktionalisierte Ausgangsstoffe zum Einsatz kommen. Reaktionen an mehreren Polymeren mit variablem Gehalt reaktiver Azid-Gruppen (10 - 32 %) wurden unter den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Click-Bedingungen durchgeführt (s. Abbildung 54). Reste von unreaktiertem Fulleren-Derivat ließen sich durch Ausfällen in Hexan abtrennen. Zwar war das Fulleren-Derivat, im Gegensatz zu C₆₀, selbst nicht in reinem Hexan löslich,

aber beim Ausfällen aus THF in Hexan reichten die kleinen Mengen an THF aus, um es in Lösung zu halten. Das hergestellte Polymer fiel unter diesen Bedingungen aus. Lösliche Produkte konnten nur aus Polymeren mit geringem Azid-Anteil (10 %) isoliert werden. Bei Ansätzen mit höherem Anteil reagierten offensichtlich polymere Azide vernetzend mit den Fullerenen.

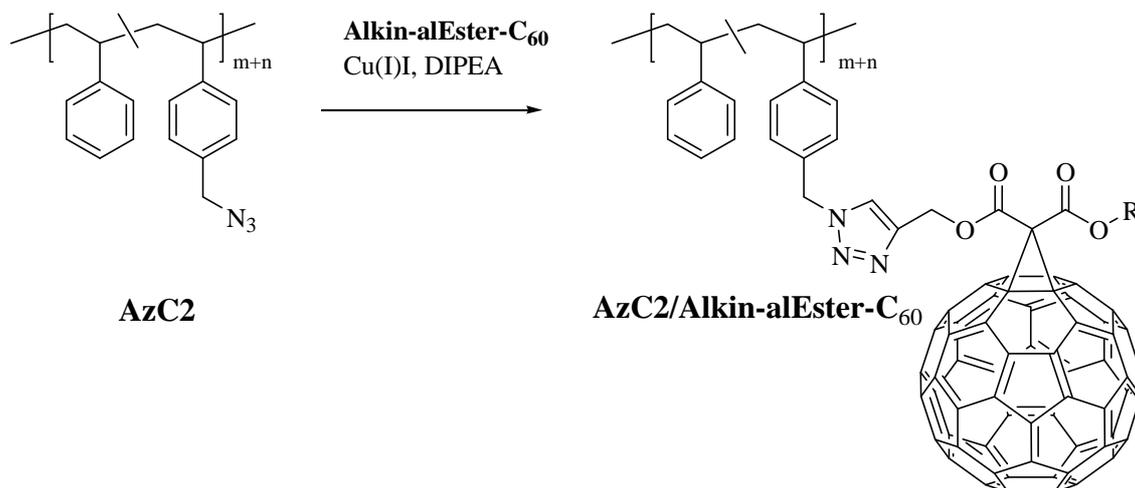


Abbildung 54: Click-Reaktion des Azid-haltigen Polymers **AzC2** mit **Alkin-alEster-C₆₀**

Diese Reaktion war jedoch auch bei einem Azid-Gehalt von 10 % nicht immer reproduzierbar. Teilweise wurde das Produkt nach der Trocknung unlöslich, ohne dass die Präparation der einzelnen Ansätze verändert worden war.

Das FTIR-Spektrum eines löslichen Produkts (**AzC2-1/Alkin-alEster-C₆₀**) sah allerdings vielversprechend aus. Die charakteristische Bande der Azid-Gruppe des Ausgangsstoffes bei 2097 cm^{-1} verschwand darin gänzlich, während bei 527 cm^{-1} die Bande der Fulleren-Absorption auftauchte. Außerdem ließen sich auch Absorptionen für C=O- (1748 cm^{-1}) und C-O-Schwingungen (1232 cm^{-1}) beobachten, welche auf die Malonat-Gruppe hinwiesen (s. Abbildung 55).

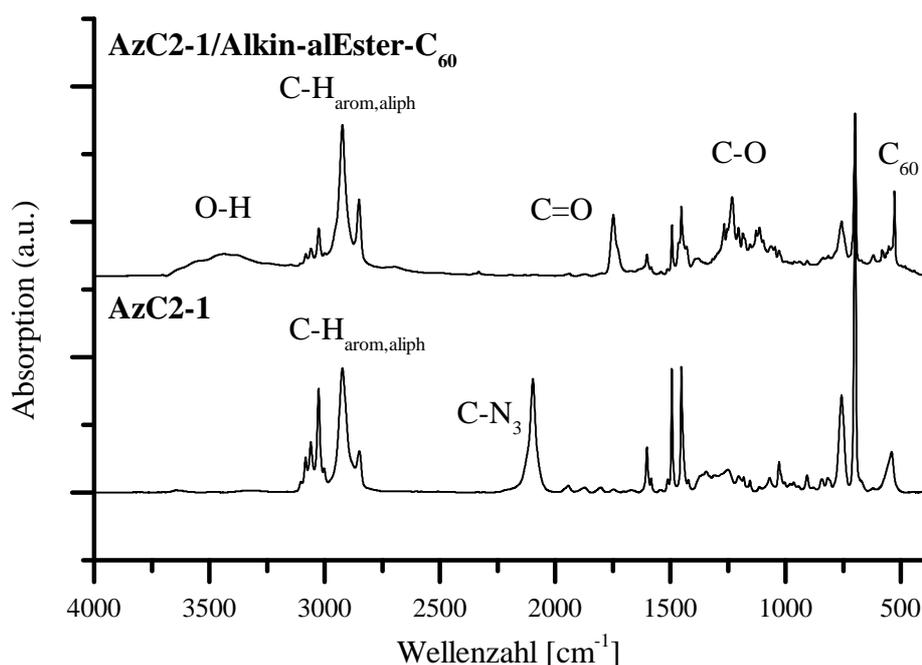


Abbildung 55: FTIR-Spektren in KBr von AzC2-1 (unten) und AzC2-1/Alkin-alEster-C₆₀ (oben)

Diese Methode reichte jedoch zur Aufklärung der Struktur nicht aus. Denn auch Fulleren-Derivat-Reste, die durch Wechselwirkungen noch am Polymer haften konnten, hätten das Auftauchen von C₆₀-, C=O- und C-O-Schwingungen verursachen können. Das Verschwinden der Azid-Bande war ebenso wenig aussagekräftig, da es auch durch die Nebenreaktion des Azids mit dem Fulleren-Körper begründet sein könnte (vgl. hierzu Kapitel 3.3.2). Daher wurden NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 56). Zumindest im Protonen-Spektrum waren keine Signale von nicht-umgesetzten Ausgangsgruppen (s. Abbildung 56) zu erkennen. Erst die Untersuchung durch ¹³C-NMR-Spektroskopie wies darauf hin, dass sich der Fulleren-Substituent zumindest teilweise nach der Click-Reaktion wieder abgespalten hatte (Spektrum nicht gezeigt). Hinweise darauf lieferte zunächst die Tatsache, dass anstatt breiter Signale für polymergebundenes C₆₀ schmale Signale vorlagen. Neben diesen Signalen wurden weitere schmale Signale im Aliphatenbereich gefunden, die nicht-polymergebundenen Kohlenstoffen zuzuordnen waren. Vermutlich war es zwischen C⁸ und der Estergruppe zum Bindungsbruch gekommen, da für die Atome C^a, C¹², C¹³ und C¹⁴ sowohl Signale für niedermolekulare als auch für fullerengebundene Atome identifiziert werden konnten. Mit hoher Wahrscheinlichkeit bildete sich ein monosubstituierter Malonsäureester. Dass dieses Verhalten im ¹H-NMR-Spektrum nicht abzulesen war, lässt sich mit der Breite der Signale erklären.

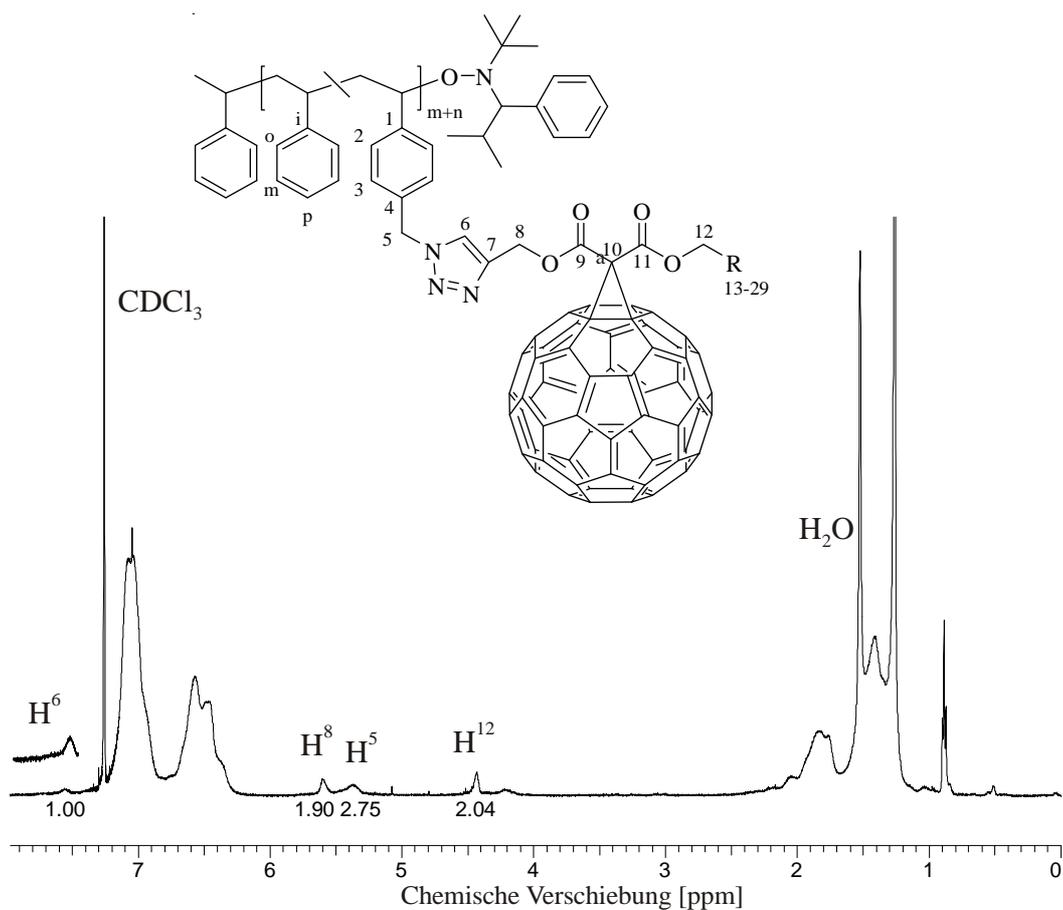


Abbildung 56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und vermutete Struktur des Click-Produktes **AzC2-1/Alkin-alEster-C₆₀** in Chloroform-d

Wie aus Abbildung 57 ersichtlich, schien zwar zumindest ein Teil des Polymers als Click-Produkt vorzuliegen und die GPC-Kurve wies an der entsprechenden Stelle eine Schulter auf. Gleichzeitig wurden auch große Anteile eines hochmolekularen Produktes detektiert, was auf zusätzliche Vernetzungsreaktionen schließen ließ. Molmassen wurden daher nicht bestimmt.

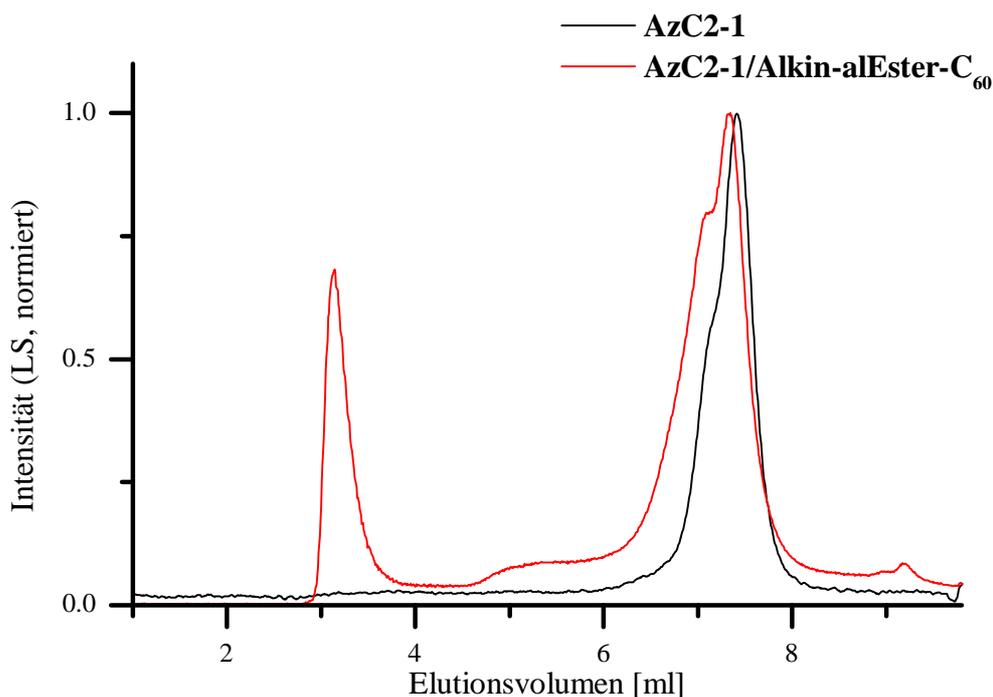


Abbildung 57: GPC-Elugramm für Messungen von **AzC2-1** und **AzC2-1/Alkin-alEster-C₆₀** in DMAc (MALLS-Detektor)

Der C₆₀-Anteil im Polymer wurde über TGA bestimmt und betrug im Produkt 28 Gew.-%. Bei einem maximal möglichen Anteil von 34 Gew.-% würde dies bedeuten, dass ca. 9 von 11 reaktiven Gruppen je Polymerkette reagierten. Da jedoch der gewünschte Ablauf der Reaktion in Frage stand, sollte diesem Ergebnis keine allzu hohe Bedeutung beigemessen werden. Der Rückstand in der TGA könnte genauso gut auf abgespaltene Fulleren-Reste zurückzuführen sein.

Im Gegensatz zu einigen erfolgreich publizierten Click-Synthesen mit alkinfunktionalisierten Fullerenen gelang der Ansatz in dieser Arbeit nicht. Die veröffentlichten Ansätze zeichneten sich im Gegensatz zum hier durchgeführten entweder durch die Art der Anbindung des Fulleren an die reaktive Gruppe (über 5- und 6-Ringe, nicht durch Malonsäureester)^{188,197} oder längere Spacer zwischen Alkin und Ester aus.¹⁷⁵ Dies dürfte die Stabilität der Substituenten bedeutend erhöht haben. Zusätzlich entstand der Eindruck, dass es auch wieder zu Reaktionen der Azid-Gruppen mit dem Fulleren-Körper kam, was aber nicht nachgewiesen werden konnte. Auch in Produkten mit nur 10 % Vinylbenzylazid-Wiederholungseinheit war das Polymer nach der Trocknung manchmal nur noch teilweise in Lösung zu bringen. All diese Gründe führten dazu, dass die Click-Reaktion an Azid-Polymeren für die Umsetzung in Blockcopolymeren nicht weiter verfolgt wurde.

Veresterung an Hydroxystyrol-Copolymeren

Wie bereits in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 angedeutet, scheinen Veresterungen wirksame Methoden zur Präparation fullerenfunktionalisierter Materialien zu sein. Mit Modellsubstanzen (ohne Fulleren) sollte dies probeweise durchgeführt werden.

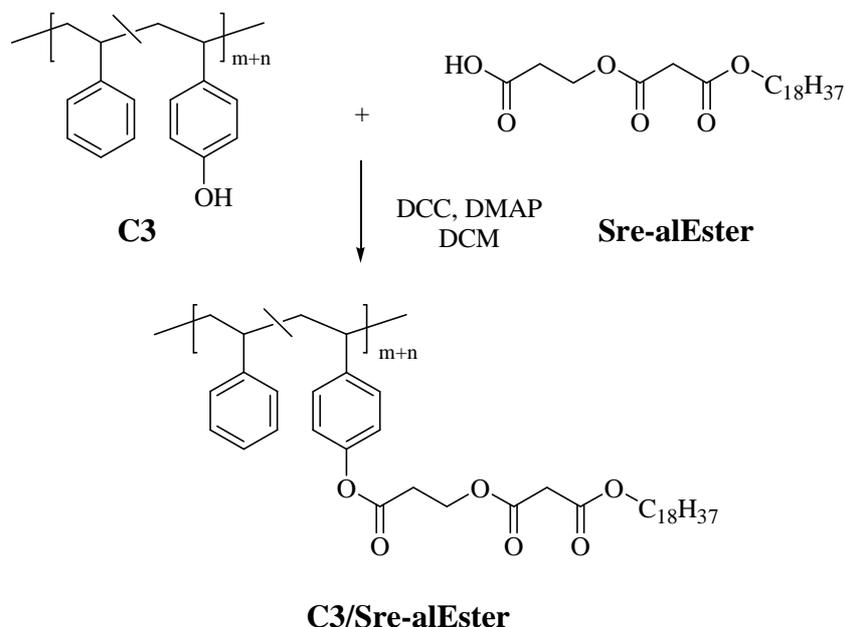


Abbildung 58: Veresterung von Poly(styrol-*r*-hydroxystyrol) **C3** mit der Modellsubstanz **Sre-alEster** unter Steglich-Bedingungen

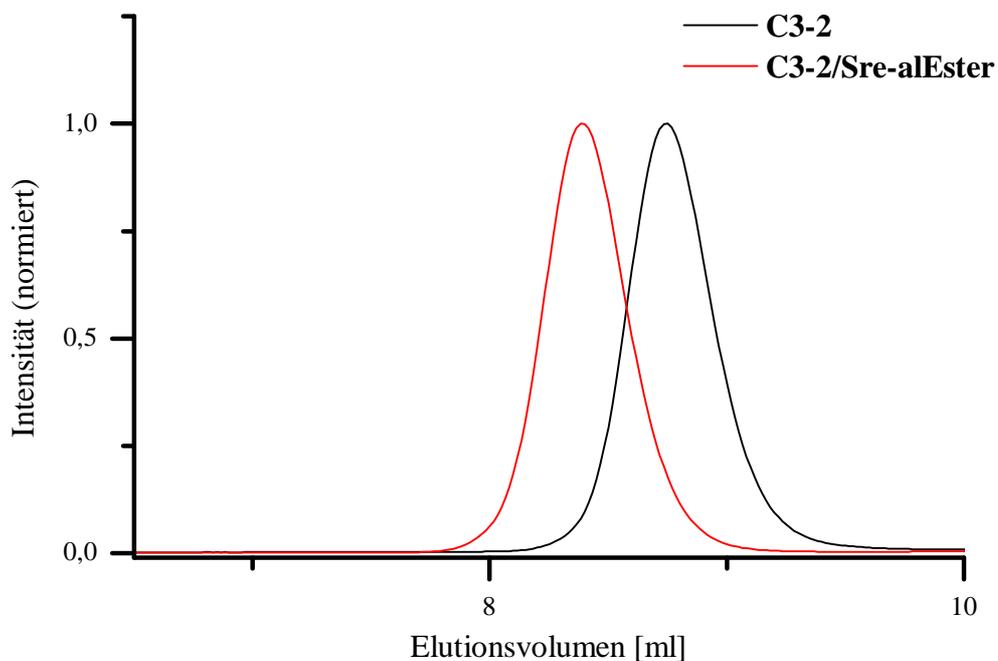


Abbildung 59: GPC-Elugramme des Polymers vor (**C3-2**, schwarz) und nach der Veresterung (**C3-2/Sre-alEster**, rot) mit **Sre-alEster**

Die Veresterung von Poly(styrol-*r*-hydroxystyrol) (**C-3-1**) mit dem säurefunktionalisierten Ester (**Sre-alEster**) unter Steglich-Bedingungen (s. Abbildung 58) verlief zufriedenstellend. Sowohl im NMR-Spektrum als auch in der GPC-Analyse (vgl. Abbildung 59) deutete alles auf einen vollständigen Umsatz hin.

Die enge Molmassenverteilung des Eduktes (PDI = 1,10) blieb auch im Produkt erhalten (PDI = 1,11).

Daran anschließend sollte nun die Veresterung mit den unterschiedlichen säurefunktionalisierten Fullerenen erfolgen (Reaktionsschema: Abbildung 61). Die Durchführung der Reaktion unterschied sich im Vergleich zur Modellreaktion lediglich in der Aufarbeitung. Das Produkt wurde hier mehrfach in Hexan ausgefällt, bis die überstehende Lösung keine rötlich-violette Färbung vom Fulleren-Molekül mehr aufwies. Wiederum zeigten sich bei der Untersuchung des Produktes einige Unregelmäßigkeiten, die zuerst in der GPC-Untersuchung zu Tage kamen. Bedeutende Unterschiede konnten beim Vergleich zwischen der Messung in DMAc und THF festgestellt werden (s. Abbildung 60).

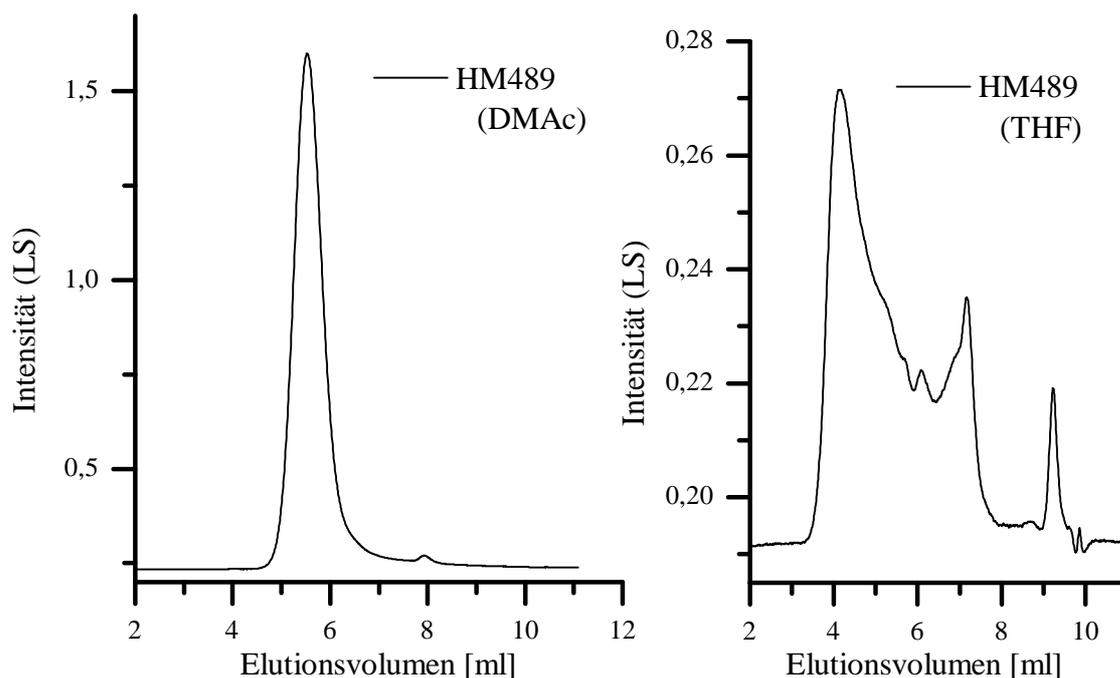


Abbildung 60: GPC-Eluogramme des Polymers **C3-2/Sre-alEster-C₆₀** in DMAc und THF, die Auswertung erfolgte mit MALLS-Detektor

So zeigte sich in DMAc (Abbildung 60 links) eine scheinbar monomodale Verteilung, für die ein Molekulargewicht berechnet werden konnte ($M_n = 578.300$ g/mol, PDI = 2,36). Dieses war bedeutend höher als das theoretisch mögliche Molekulargewicht von 49.700 g/mol. Der Argumentation zum Molekulargewicht fullerenhaltiger Polymere folgend (Abschnitt zur 1,3-

dipolaren Cycloaddition am Alkin-Polymer, Kapitel 3.1.3) spräche dies eher für eine Vernetzung der Polymere. Ebenfalls auf eine Vernetzung deutete das in THF aufgenommene Elugramm hin, das aber anstelle einer engen Molmassenverteilung eine ganze Reihe von Signalen zeigte, darunter eine hochmolekulare Komponente sowie mehrere niedermolekulare. Molmassen konnten daraus nicht errechnet werden. Beide Ergebnisse ergaben im Vergleich kein schlüssiges Bild. DLS-Analysen in unterschiedlichen Lösungsmitteln (THF, CHCl_3 und DMAc) und bei verschiedenen Temperaturen (25 °C und 40 °C) unterstrichen wie die THF-GPC-Ergebnisse die Bildung vernetzter Produkte unterschiedlicher Partikelgrößen (hier nicht gezeigt).

Letztlich gab die NMR-Spektroskopie Auskunft über die Struktur des Polymers. Im Gegensatz zur Click-Rektion im Alkin-Polymer konnte hier schon im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Abbau der Seitenkette beobachtet werden (vermutete Reaktion: s. Abbildung 61). Neben den Signalen des Zielproduktes trat hier ein Peak bei 5.99 ppm auf, der mittels 2D-NMR-Messungen einer terminalen Doppelbindung zugeordnet werden konnte (Spektrum nicht gezeigt).

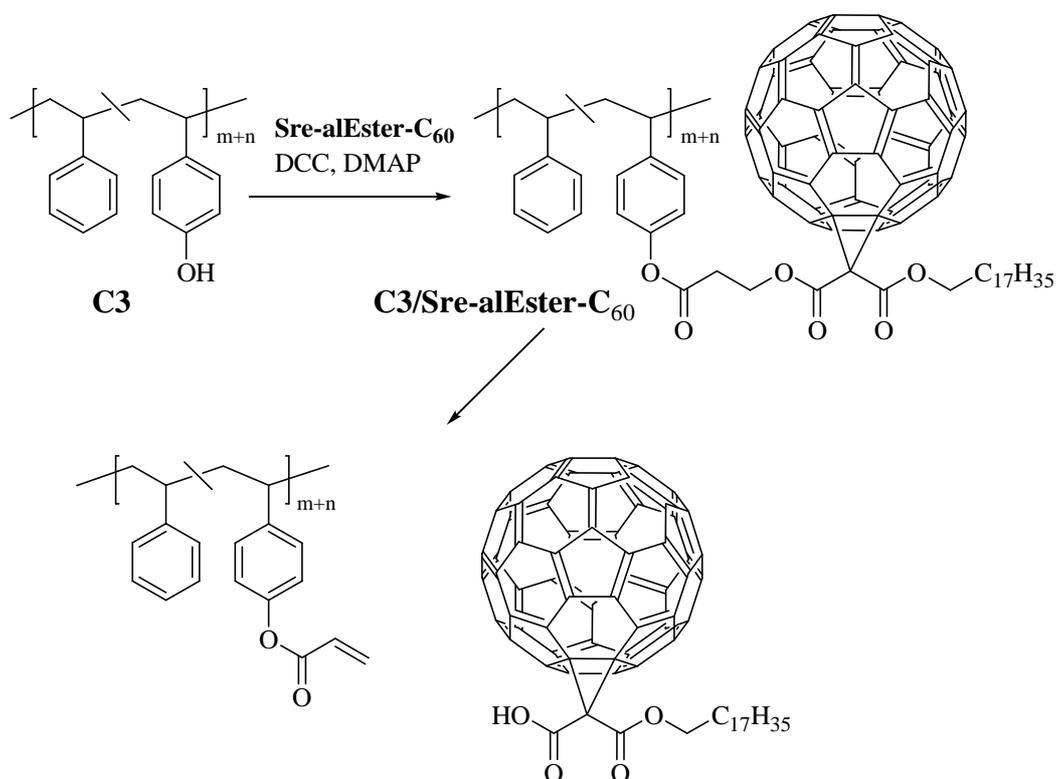


Abbildung 61: Veresterung des Polymers C3 mit Sre-alEster-C₆₀ und anschließende Aufspaltung des Produktes

Die Breite des Signals ließ darauf schließen, dass diese Doppelbindung polymergebunden vorliegen musste. Ein weiteres schmales Signal trat bei 4.47 ppm auf. Es stammte nicht von **Sre-alEster-C₆₀**, musste aber durch eine fulleregebundene (C=O)OCH₂-Gruppe hervorgerufen worden sein. Die Auswertung des ¹³C-NMR-Spektrums sicherte diese Vermutung weiter ab (s. auch Kapitel 5.5).

Die These, dass sich eine niedermolekulare Komponente im System befand, konnte durch die UV/VIS-Spektroskopie weiter untermauert werden. Für polymergebundene Fullerene tritt in Absorptionsspektren eine Schulter bei 330 nm auf (vgl. Abbildung 52), aber keine ausgeprägte Bande. Dies wäre typisch für C₆₀ oder niedermolekulare C₆₀-Derivate. Eine solche Absorption war aber für **C3-2/Sre-alEster-C₆₀** zu erkennen, genau wie für das geclickte Azid-Polymer **AzC2-1/Alkin-alEster-C₆₀** (s. Abbildung 62). Zusätzlich war auch für beide Produkte deutlich eine Absorption bei 425 nm zu erkennen, was ebenso auf niedermolekulare C₆₀-Derivate hinweist.

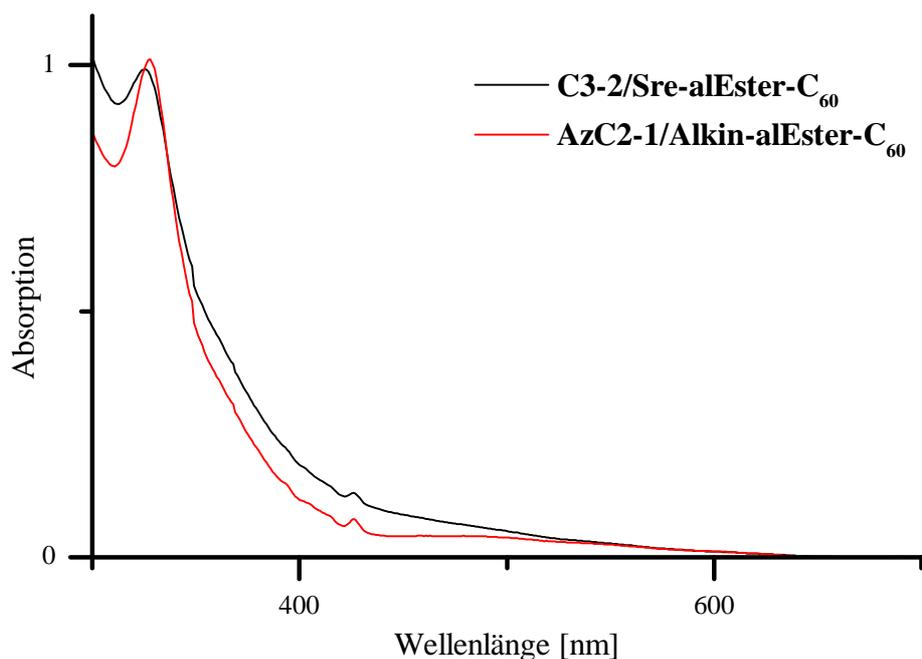


Abbildung 62: UV/VIS-Spektren der Polymere **C3-2/Sre-alEster-C₆₀** (schwarz) und **AzC2-1/Alkin-alEster-C₆₀** (rot) in Chloroform (Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

Im Gegensatz zu publizierten Synthesen, in denen die Veresterung mit [6,6]-Phenyl-C₆₁-butansäure durchgeführt wurde,⁸⁵ schien das in dieser Arbeit verwendete Fulleren-Derivat eine gute Abgangsgruppe darzustellen, die im Laufe der Reaktion zumindest

teilweise abgespalten wurde (s. Abbildung 61). Einen wichtigen Einfluss darauf übte wohl hauptsächlich das Fulleren aus, da die Abspaltung in der Modellsubstanz ausblieb.

Die Ursache der sich scheinbar anschließenden Vernetzung konnte nicht geklärt werden. Für die Analytik stellte die Alterung des Produktes immer wieder das größte Problem dar, da die Löslichkeit rapide nachließ. Zusätzlich waren NMR-Spektren aufgrund der Signalbreite schwer zu deuten. So konnte nur vermutet werden, dass die Säuregruppe und eventuell auch die Doppelbindung Nebenreaktionen hervorriefen, die letztendlich die GPC-Elugramme und die DLS-Ergebnisse erklären konnten.

Veresterung an Hydroxyethylmethacrylat-Copolymeren

Etwa zeitgleich wurde die Veresterung auch am P(S-*r*-HEMA)-Copolymer **C4** durchgeführt. Auch in diesem Fall gelang die Modellreaktion mit Propionsäure gut, während sich das Fulleren-Produkt teilweise zersetzte. Dennoch konnte eine Abschätzung über die Höhe des Substitutionsgrades der HEMA-Gruppen vorgenommen werden. Der Vergleich von HEMA-Hydroxygruppen zu veresterten OH-Gruppen zeigte, dass nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen etwa 60 - 65 % funktionalisiert worden waren. Bei einer Reaktionszeit von fünf Tagen erhöhte sich dieser Anteil kaum, zusätzlich trat hierbei auch ein wesentlich größerer Anteil des Spaltproduktes auf. Die NMR-Signale überlagerten sich insgesamt so stark, dass keine Quantifizierungen vorgenommen werden konnten.

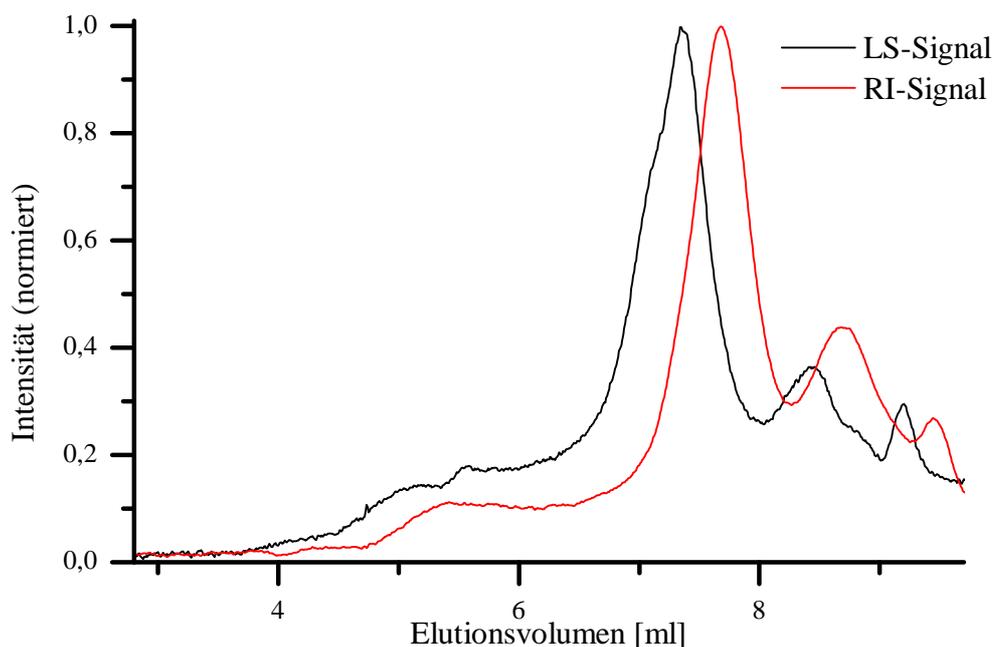


Abbildung 63: GPC-Elugramme des Polymers **C4-2/Sre-alEster-C₆₀** in THF, aufgenommen mit MALLS-Detektor (schwarz) und RI-Detektor (rot)

Die GPC-Elugramme (s. Abbildung 63) zeigten deutlich, dass es sich nicht um ein einheitliches Produkt handelte, sondern dass mehrere niedermolekulare Fraktionen vorhanden waren.

Auch in diesem Fall schien die Abspaltung eines monosubstituierten Malonsäureesters vorzuliegen. Die im vorherigen Abschnitt diskutierten möglichen Ursachen sind auch für diese Synthese denkbar.

Veretherung an Hydroxystyrol-Copolymeren

Eine stabilere Verbindung sollte durch die Veretherung von **Br₃-** und **Br₆-alEster-C₆₀** mit P(S-*r*-HS) (**C3**) entstehen. Als Vorversuch wurde Methyljodid mit **C3** in DMF unter Zuhilfenahme von Cäsiumcarbonat als Base umgesetzt. Methyljodid sollte außerdem auch als sterisch anspruchsloses Reagenz in den veretherten Materialien zum Capping noch freier OH-Funktionalitäten zum Einsatz kommen. Hydroxy-Gruppen können als Fehlstellen den Elektronen-Gewinn in Solarzellen erheblich beeinträchtigen.²⁵⁴ Die Vorversuche mit Methyljodid lieferten daher auch NMR-Vergleichsspektren für die Auswertung der sehr komplexen Endprodukt-Spektren. Es wurden lange Reaktionszeiten (fünf Tage) bei niedrigen

Temperaturen (50 °C) gewählt. Die Methylierung verlief zufriedenstellend, sodass auch hier die Übertragung auf das Fulleren-System durchgeführt wurde.

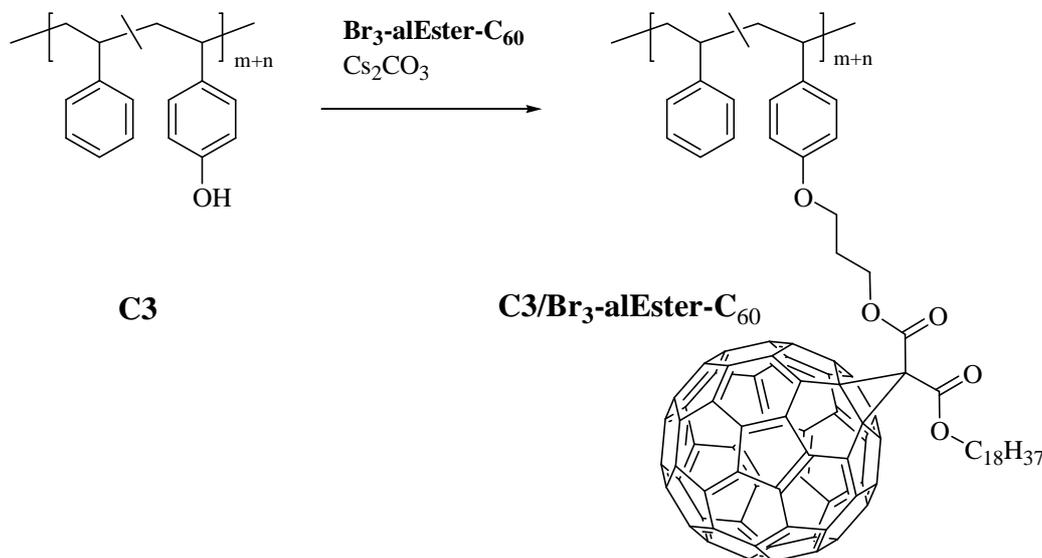


Abbildung 64: Veretherung von C3 mit $\text{Br}_3\text{-alEster-C}_{60}$

In der Versuchsdurchführung wurden keinerlei Veränderungen vorgenommen. Der mit den Feststoffen befüllte Reaktionskolben wurde unter Erhitzen evakuiert und anschließend unter Stickstoff gesetzt um auszuschließen, dass sich Wasser im Reaktionsmedium befand. Nach der Zugabe von DMF und der Auflösung aller Feststoffe wurde das gelöste Br_3 - oder Br_6 -Fulleren-Derivat zugegeben. Auch hier wurden lange Reaktionszeiten (fünf Tage bei 50 °C) gewählt, bevor durch Filtern und mehrfaches Umfällen das Produkt isoliert wurde. Die Durchführung einer Kinetik zur Feststellung der notwendigen Reaktionszeit bot sich für die Reaktion nicht an, da sich die Analytik wie bei allen fullerenfunktionalisierten Polymeren schwierig gestaltete.

Die Bestimmung der Molmassen durch GPC-Messungen erwies sich als schwierig bzw. nicht durchführbar. Da diese Probleme hinlänglich bekannt waren, sollen sie hier nicht weiter diskutiert werden.

Ergebnisse der UV/VIS-Spektroskopie werden in einem späteren Abschnitt in diesem Kapitel (*Vergleich der Methoden*) diskutiert. Sie entsprachen insgesamt den Erwartungen.

Aussagekräftig war die NMR-Spektroskopie, die trotz verbreiteter Signale eine vorsichtige Aussage über den Funktionalisierungsgrad zuließ. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Syntheseproduktes aus C3-1 und $\text{Br}_6\text{-alEster-C}_{60}$ ist in Abbildung 65 dargestellt.

Im Bereich von 138 bis 147 ppm überlagern sich die Signale des C^i und des gebundenen Fullerenens. Es resultierte ein breiter Signal-Berg im Gegensatz zu den scharfen Signalen, die

sich bei den Spaltprodukten der Ester gezeigt hatten. Im Spektrum war zusätzlich bei 143 ppm ein Signal von C_{60} vorhanden, das aus dem nicht vollständig gereinigten Ausgangsprodukt ins Polymer verschleppt wurde. Die Detektion der Kohlenstoffe C^{14} , C^{10} , C^{11} und C^{13} war schwierig, da sie durch die Nähe zum Fulleren eine sehr starke Verbreiterung erfuhren, dennoch konnten sie eindeutig nachgewiesen werden. Zur Abschätzung des Umsatzgrades konnten das Signal für $C^{4'}$ (nicht-umgesetztes Hydroxy-Styrol) sowie die Signal für C^{30} bzw. C^{31} herangezogen werden. Dabei ergab sich für die Umsetzung von Ansatz 2 ein Umsatzgrad von ca. 70 % (38 Gew.-% C_{60}), für Ansatz 4 etwa 65 % (18 Gew.-% C_{60}). Für die Ansätze 1, 3 und 5 wurde kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Diese Werte sollten mit Ergebnissen der TGA-Analyse verglichen werden (s. Tabelle 9).

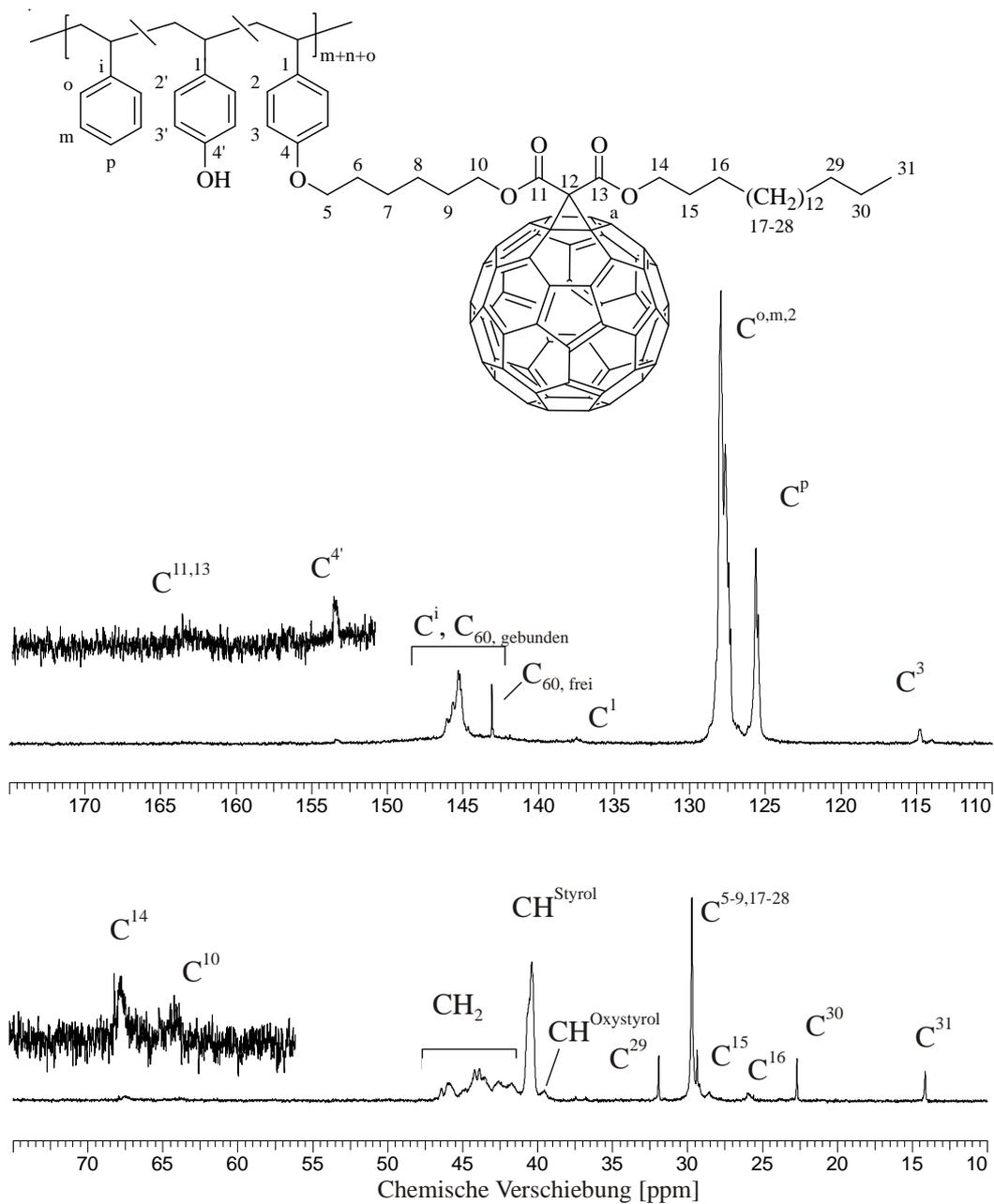

 Abbildung 65: ^{13}C -NMR-Spektrum von C3-1/Br₆-alEster-C₆₀ in Chloroform-d

Tabelle 9: Berechnete und experimentelle Werte für den Fulleren-Gehalt veretherter HS-Polymere

Ansatz	Gew.-% C3 ^a	Gew.-% C3/Br _x -Ester- C ₆₀ ^a	Gew.-% C ₆₀			Umsatz ^d [%]
			TGA	NMR ^b	Theor. ^c	
1: C3-1/Br ₃ -alEster-C ₆₀	0,6	20,9	20,3	-	25,0	66
2: C3-3/Br ₃ -alEster-C ₆₀	0,2	39,2	39,0	38	43,5	74

3: C3-4/Br₃-alEster-C₆₀	0,7	56,7	56,0	-	48,6	> 100
4: C3-1/Br₆-alEster-C₆₀	0,6	21,3	20,7	18	24,6	76
5: C3-4/Br₆-alEster-C₆₀	0,7	27,6	26,9	-	47,3	24

^a bei 500 °C; ^b aus ¹³C-NMR-Messungen; ^c für vollständigen Umsatz; ^d berechnet aus TGA

Zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten C₆₀-Gehalten für Ansatz 2 und 4 lag eine gute Korrelation vor. Insgesamt schienen hohe Beladungen mit C₆₀ möglich zu sein, da im Copolymer mit 20 % funktionellen Wiederholeinheiten (Ansatz 2, **C3-3/Br₃-alEster-C₆₀**) ein guter Umsatz erreicht wurde (vgl. Tabelle 9). Für den Ansatz mit 30 % funktionellen Gruppen (Ansatz 3, **C3-4/Br₃-alEster-C₆₀**) traten allerdings schon Probleme mit der Löslichkeit des Produktes auf, außerdem lag der mittels TGA berechnete Fulleren-Gehalt und damit der Umsatz über dem theoretisch möglichen. Eine Ursache dafür könnten Reste des Ausgangsstoffes im Polymer sein, deren Abwesenheit nicht durch NMR-Spektroskopie überprüft worden war. Eine wahrscheinliche Ursache für die schlechte Löslichkeit war, dass es zu einer starken Interdigitation zwischen Rückgrat und C₆₀ kam. Hohe Fulleren-Anteile begünstigen dies.⁸⁶ 20 % HS-Wiederholeinheiten sollten daher der maximale Anteil funktioneller Gruppen im Polymer sein. Die Hydroxy-Gruppen selbst gingen keinerlei nachweisbare Nebenreaktionen ein.

Um die noch immer freien Hydroxy-Funktionalitäten in allen Polymeren abzureagieren, wurde Methyljodid verwendet, das nach Ende der Reaktion zugegeben wurde. Jedoch zeigte sich auch nach bis zu 10 Tagen keinerlei Reaktionsumsatz. Infolgedessen wurde bei Ansatz 5 und weiteren Ansätzen, die hier nicht gezeigt sind, Molsieb als Wasserbinder und geringe Mengen Kaliumiodid zur Reaktionsmischung gegeben.²²⁹ Das Polymer adsorbierte stark am Molsieb, was die Ausbeute verringerte. Außerdem waren sämtliche Produkte, die mit dieser Methode hergestellt wurden, nach dem Trocknen in allen relevanten Lösungsmitteln schwer löslich. Der erreichte Fulleren-Gehalt von 26,9 Gew.-% in Ansatz 5 lag zudem weit unter dem theoretisch möglichen Wert. Vermutlich übte das Kaliumiodid in der Reaktionsmischung einen störenden Einfluss aus.

Zur Veretherung kamen sowohl Fullerene mit Hexyl- als auch mit Propyl-Spacer zum Einsatz. Da es schwierig war quantitative Aussagen über den Funktionalisierungsgrad zu machen, konnte keine Unterschiede zwischen den beiden Ansätzen gefunden werden.

Veretherung an Hydroxyethylmethacrylat-Copolymeren

Analog zum aromatischen Alkohol (HS in C3) sollte auch der aliphatische (HEMA in C4) polymeranalog verethert werden (vgl. Abbildung 66). Die Reaktionsbedingungen und der Reaktionsablauf wurden beibehalten.

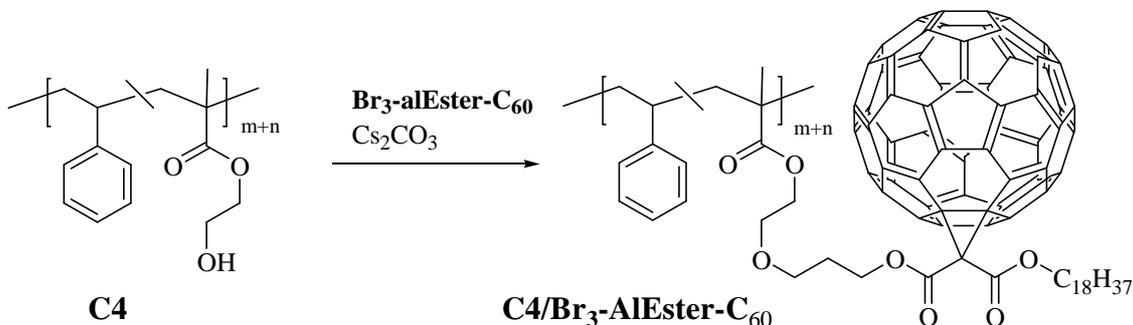


Abbildung 66: Syntheschema der Veretherung von C4 mit Br₃-aiEster-C₆₀

Die Auswertung mittels NMR-Spektroskopie war schwierig, da extrem breite Signale vorlagen. Jedoch konnte gerade dies als Beleg dafür gewertet werden, dass tatsächlich eine Anbindung des Fulleren erfolgt war. Die meisten Signale im ¹H-NMR-Spektrum waren schwer auswertbar und auch im ¹³C-NMR-Spektrum ließ sich nicht jedes einzelne Kohlenstoff-Atom identifizieren. Jedoch lagen für jeden Bestandteil des Polymers wichtige Signale vor. Grobe Abschätzungen auf Grundlage der NMR-Spektren ließen für C4-2/Br₃-aiEster-C₆₀ auf ca. 40 % Umsatz schließen, was einen C₆₀-Anteil von 27 % nach sich ziehen würde (Ansatz 2). Weit höher lag der aus der TGA-Messung (Tabelle 10) abgeleitete Fulleren-Gehalt von 35,7 %, der für den gleichen Ansatz einen Umsatz von 67 % auswies. Für Ansatz 1 wurden basierend auf TGA-Werten etwa 75 % Umsatz errechnet. NMR- und TGA-Resultat wichen stärker voneinander ab als für die Veretherungen mit HS, vermittelten aber insgesamt einen richtungsweisenden Eindruck.

Probleme zeigten sich auch bei der Verwendung von KI als Zusatz, weshalb darauf gänzlich verzichtet werden sollte.

Tabelle 10: Berechnete und experimentelle Werte für den Fulleren-Gehalt veretherter HEMA-Polymere

Ansatz	Gew.-% C4 ^a	Gew.-% C4/Br _x -Ester-C ₆₀ ^a	Gew.-% C ₆₀			Umsatz ^d [%]
			TGA	NMR ^b	Theor. ^c	
1: C4-1/Br ₃ -aiEster-C ₆₀	0,4	25,3	24,9	-	29,4	66
2: C4-2/Br ₃ -aiEster-C ₆₀	0,0	35,7	35,7	27	41,8	74

^a bei 500 °C; ^b aus ¹³C-NMR-Messungen; ^c für vollständigen Umsatz; ^d berechnet aus TGA

Vergleich der Methoden

Im Vergleich der Veretherungen an Polymeren mit ähnlichem Alkohol-Anteil (aromatisch: **C3-3/Br₃-alEster-C₆₀**, 20 % HS und aliphatisch: **C4-2/Br₃-alEster-C₆₀**, 18 % HEMA) wiesen basierend auf TGA-Ergebnissen beide einen Umsatz von 74 % auf. Die NMR-Ergebnisse suggerierten bessere Umsätze für HS (70 %) im Gegensatz zu HEMA (40 %). Dies könnte auf die geringere Säurekonstante zurückzuführen sein. Die höhere Flexibilität, die HEMA gegenüber Hydroxystyrol besitzt, hätte sich in diesem Fall nicht positiv bemerkbar gemacht. Die UV/VIS-Spektren wiesen für beide Polymere eine breite Absorption auf, einzelne Banden waren nicht identifizierbar. Es zeigte sich, wie schon im Polymer **C1-4/Az₃-alEster/C₆₀** (vgl. Abbildung 52) für beide Polymere eine leichte Schulter bei 330 nm. Diese verwies wieder auf die kovalente Anbindung der Fulleren-Derivate (Abbildung 67).

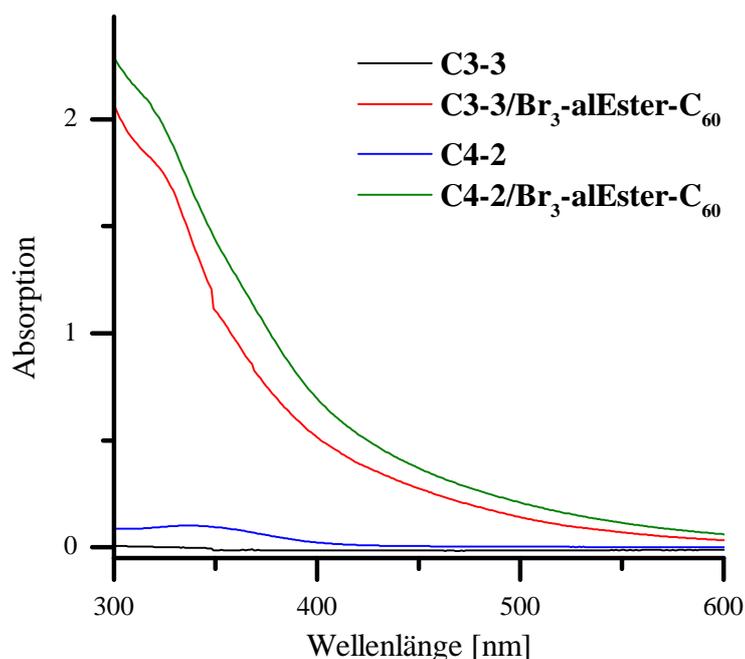


Abbildung 67: UV/VIS-Spektren der veretherierten Polymere **C3-3/Br₃-alEster-C₆₀** (rot) und **C4-2/Br₃-alEster-C₆₀** (grün) und ihrer jeweiligen Ausgangsstoffe (**C3-3**, schwarz und **C4-2**, blau) in Chloroform ($c = 1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

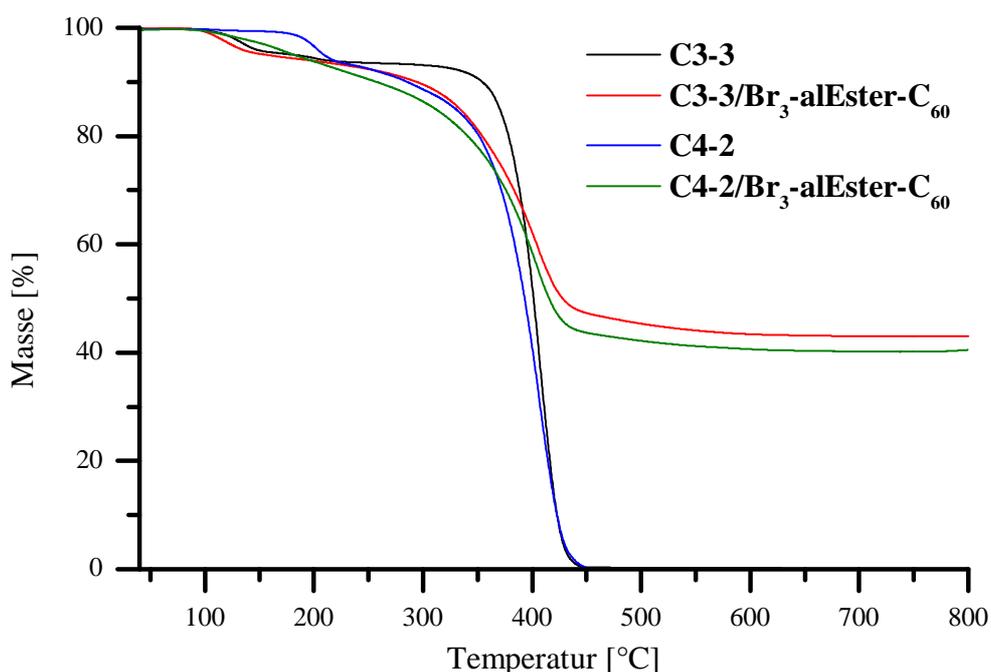


Abbildung 68: TGA für die veretheren Polymere **C3-3/Br₃-alEster-C₆₀** (rot) und **C4-2/Br₃-alEster-C₆₀** (grün) und ihre jeweiligen Ausgangsstoffe (**C3-3**, schwarz und **C4-2**, blau).

Auch im Vergleich der Abbaukurven zeigte sich ein ähnliches Verhalten der Polymere. Während die Ausgangspolymere schon bei 450 °C nahezu vollständig abgebaut waren, endete dieser Abbau bei den Fulleren-haltigen Materialien bei über 30 Gew.-% und blieb konstant auf diesem Niveau (vgl. Abbildung 68).

Insgesamt wurde mit der Methode der Cäsium-basierten Veretherung eine neue Reaktion in der Fulleren-Chemie entwickelt, die mit guten Ausbeuten verlief. Im Gegensatz zur Click-Reaktion boten scheinbar weder Hydroxy- noch Brom-Gruppe einen Ansatzpunkt für Nebenreaktionen. Auch hohe Fulleren-Anteile von mehr als 30 Gew.-% im Polymer waren zugänglich, ohne dass es zu Vernetzungsreaktionen kam. Außerdem war die Ether-Struktur stabiler als die Ester-Bindung. Die Abspaltung der Nebengruppe am Malonat blieb offensichtlich vollständig aus.

Für die Übertragung auf Blockcopolymere wurden daher von allen Reaktionen nur die Veretherungen ausgewählt. Zwar wäre auch der Bingel-Ansatz im Blockcopolymer denkbar, aber die geringen Gehalte an C₆₀ hätten wenig attraktive Produkte zur Folge.

Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften wurden einige Messungen unternommen (Bestimmung der Dielektrizitätskonstante durch Ellipsometrie), aber die

Ergebnisse lagen weit entfernt von theoretisch möglichen Werten. Insgesamt schien die Konzeption der Messung fraglich.²⁵⁵

3.2 Synthesen von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren

3.2.1 Synthese und Charakterisierung des Makroinitiators und der Blockcopolymere

Das Syntheseziel dieser Arbeit war die Herstellung von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren. Die Optimierung des dafür verwendeten P3HT-Makroinitiators gehörte aber nicht zur engeren Aufgabenstellung. Dennoch wurden das Monomer (2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen, **11**) und TIPNO-4-Bromstyrol (**10**), ein Ausgangsstoff für den KCTP-Komplex, dargestellt. Einmal wurde auch die gesamte Polymersynthese (Darstellung des Nickel-Komplexes und KCTP) durchgeführt. Die für die Arbeit verwendeten P3HT-Makroinitiatoren mit TEMPO-Gruppe (s. Abbildung 69) und der Ausgangsstoff für die verwendeten Komplexe (TEMPO-4-Bromstyrol) wurden aber von der Kiriy-Arbeitsgruppe bereitgestellt.⁹⁹

Zur Wahl standen ein TEMPO- und ein TIPNO-funktionalisierter Makroinitiator. Der TIPNO-funktionalisierte besitzt gegenüber dem TEMPO-Analogon den Vorteil, dass die Copolymerisation bei niedrigen Temperaturen (120 °C) erfolgen kann. Allerdings stellte die Isolierbarkeit des TIPNO-Nickel-Komplexes ein Problem dar. Dieser konnte nur als Öl erhalten werden, was die genaue Dosierung für die KCTP beeinträchtigte. Besser zu handhaben war der TEMPO-Komplex, der nach längerer Lagerung bei – 20 °C als Feststoff ausfiel. Von ihm ausgehend wurde die KCTP mit 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen durchgeführt (vgl. Abbildung 17 und Abbildung 69). Durch die entsprechende Stöchiometrie von Initiator-Komplex/Monomer wurde nach einstündiger Polymerisation **P3HT-MI** mit gut kontrollierbarem Molekulargewicht erhalten. Wie in Kapitel 2.1.1 diskutiert, ist die maximale Diffusionslänge von Exzitonen begrenzt. Keine der Blendphasen in Solarzellen sollte in ihrer Ausdehnung diese Dimension überschreiten. Gleiches gilt für die Blocklänge der Blockcopolymere, die in die Blends eingearbeitet werden sollten. In der Literatur wurde diskutiert, dass der P3HT-Block etwa 70 Wiederholeinheiten à 0,38 nm²⁵⁶ enthalten sollte, was einer Blocklänge von 27 nm entspricht. Da die Leitfähigkeit mit wachsender Kettenlänge zunimmt,²⁵⁷ gleichzeitig aber auch die Löslichkeit des Polymers sinkt, wurde ein Molekulargewicht von 9.100 - 10.000 g/mol (55 - 60 Wiederholeinheiten) angestrebt. In dieser Arbeit kamen Makroinitiatoren aus zwei verschiedenen Ansätzen (gekennzeichnet als **P3HT-MIa** und **P3HT-MIb**) zum Einsatz. Sie besaßen beide einen Polymerisationsgrad von ca. 58 und ein Molekulargewicht von 9.600 g/mol (bestimmt mittels Endgruppenanalyse aus NMR-Messungen). Dies entspricht einer Blocklänge von ca. 22 nm. In diesem Größenbereich

ist P3HT in Chlorbenzol, Chloroform, Toluol und THF löslich, was von Vorteil für die polymeranalogen Reaktionen ist. Unterschiede zwischen den beiden Produkten waren lediglich im GPC-Eluogramm zu erkennen (vgl. Abbildung 75). Beide Polymere besaßen eine kleine Schulter bei geringeren Elutionsvolumina, die durch Disproportionierungsreaktionen verursacht wird. Für **P3HT-MIb**, das in einem größeren Ansatz dargestellt worden war, hatte diese Schulter eine stärkere Ausprägung. Daran zeigte sich, dass das Upscaling der KCTP nicht problemlos verläuft.²⁵⁸ Dennoch war die Kontrolle über beide P3HT-Makroinitiatoren ausreichend hoch, um sie für die Blockcopolymer-Synthese einzusetzen. Auf die Bestimmung der P3HT-Blocklänge über GPC-Messungen wurde verzichtet. P3HT ist über diese Methode als steifes Polymer nur unzuverlässig charakterisierbar. Die Messungen wurden lediglich zur Überprüfung der Polydispersität durchgeführt. Ermittelte Molmassen werden *pro forma* angegeben und weichen bei den Makroinitiatoren, im Gegensatz zur NMR-Analyse, voneinander ab.

Ausgehend von den Makroinitiatoren wurden im Bulk Blockcopolymere über NMRP synthetisiert. Dabei wurde **P3HT-MIa** nur für Ansatz 3 (**P3HT-*b*-pC3-1**, s. Tabelle 11) verwendet, für alle anderen kam **P3HT-MIb** zum Einsatz. Der P3HT-Makroinitiator lag in Form eines dunkelvioletten, an der Oberfläche goldschimmernden Feststoffs vor, der sich leicht statisch auflud. Für die Reaktion wurde er in einem Schlenk-Kolben in einem Überschuss von Styrol und Comonomer gelöst, um eine vollständige Auflösung zu erreichen. Die Mischung wurde dreimal entgast und die Reaktion durch Eintauchen in ein 135 °C heißes Ölbad gestartet (Mechanismus s. Abbildung 69). Erst beim Erhitzen löste sich der Makroinitiator vollständig im Styrol, was an der orangen Färbung zu erkennen war. Als zusätzliche Reaktionsbeschleuniger wurden teilweise TEMPO bzw. Acetanhydrid zugesetzt. Nach dem Abbruch durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff wurden in einer Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat Monomer-Reste und Styrol-Copolymere entfernt. Letztere könnten durch eine thermisch initiierte Polymerisation entstanden sein. Dann wurde das Produkt mit Chloroform extrahiert und im Anschluss aus THF in Methanol gefällt.

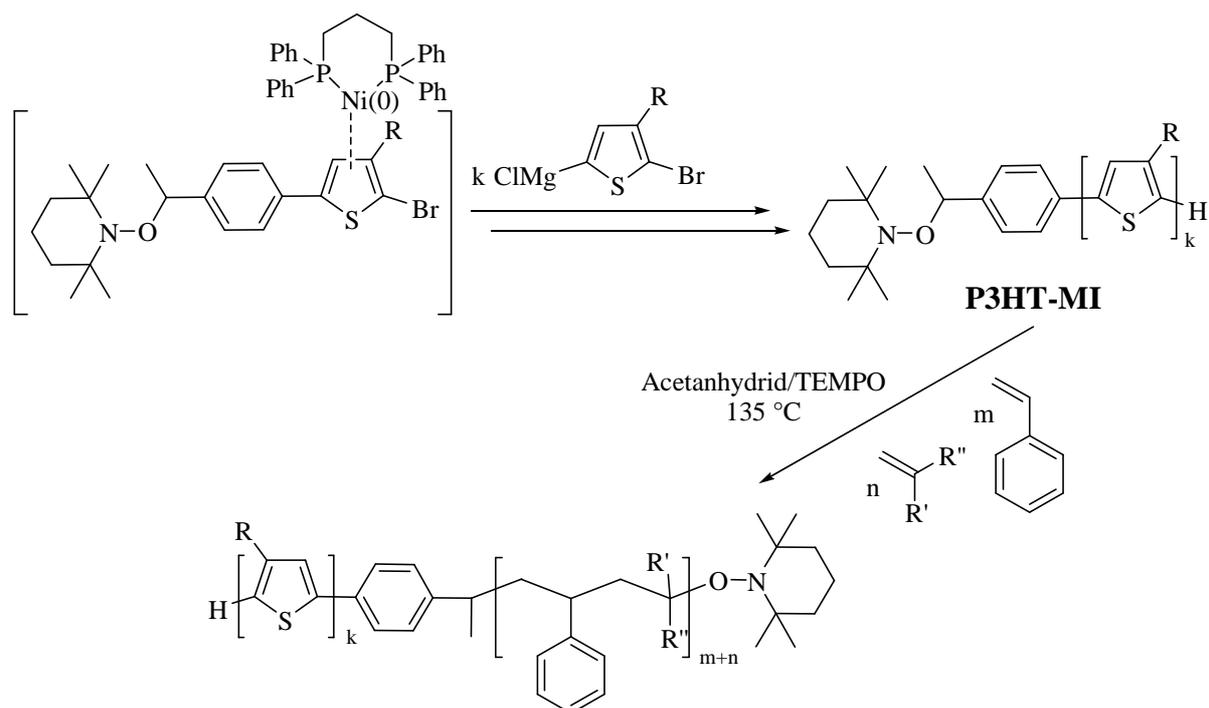


Abbildung 69: Aufbaureaktion der Blockcopolymeren ausgehend vom P3HT-Makroinitiator

Als Comonomere wurden TMSPOS, VBCl, AS und TMSHEMA verwendet, die sich alle gut umsetzen ließen (s. Tabelle 11).

Tabelle 11: Zusammensetzungen, Molmassen und PDI des P3HT-Makroinitiators, darauf basierenden Blockcopolymeren und deren Folgestufen

Ansatz / Produkt	Verhältnis 3HT/S/ Comonomer ^a	Zusammensetzung ^b	M _{n, theo} ^b [g/mol]	M _{n, exp.} ^c [g/mol]	PDI
P3HT-MIa	-	P3HT ₅₈	9.600	17.200 ^d	1,17
P3HT-MIb	-	P3HT ₅₈	9.600	19.900 ^d 8.000 ^e	1,16 2,08
1					
P3HT-<i>b</i>-pC1	1/0,8/0,09	P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{46-<i>r</i>} - TMSPOS ₅)	15.600	19.700 ^d	1,27
P3HT-<i>b</i>-C1		P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{46-<i>r</i>} -POS ₅)	15.200	22.100 ^d	1,35
2					
P3HT-<i>b</i>-ClC2	1/7,6/1,1	P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{441-<i>r</i>} - VBCl ₆₄)	65.700	51.600 ^d 60.600 ^e	1,89 2,58
P3HT-<i>b</i>-AzC2		P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{441-<i>r</i>} -AZ ₆₄)	66.100		
3					
P3HT-<i>b</i>-pC3-1*	1/3,7/0,5	P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{214-<i>r</i>} -AS ₂₉)	36.800	39.900 ^d	1,36
P3HT-<i>b</i>-C3-1*		P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{214-<i>r</i>} -HS ₂₉)	35.600	37.000 ^d	1,38
4					
P3HT-<i>b</i>-pC3-2	1/8/1	P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{464-<i>r</i>} -AS ₅₈)	67.700	55.800 ^d 50.600 ^e	1,64 2,37
P3HT-<i>b</i>-C3-2		P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{464-<i>r</i>} -HS ₅₈)	65.300	54.000 ^d 4.300 ^e	1,64 5,17
5					
P3HT-<i>b</i>-pC4	1/7,4/1,1	P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{429-<i>r</i>} - TMSHEMA ₆₄)	67.600	59.700 ^d 61.200 ^e	1,61 2,26
P3HT-<i>b</i>-C4		P3HT _{58-<i>b</i>} -P(S _{429-<i>r</i>} - HEMA ₆₄)	63.000	18.000 ^d 56.800 ^e	1,58 2,28

^a bestimmt über Endgruppenanalyse und Blockverhältnis aus NMR-Messung; ^b berechnet aus NMR-Signalverhältnis; ^c aus GPC-Messung; ^d Eluent: THF, RI-Detektor; ^e Eluent: CHCl₃, RI-Detektor; * initiiert mit **P3HT-MIa**, alle anderen mit **P3HT-MIb**

Die Auswertung der Zusammensetzung erfolgte über den Vergleich der Signalintensitäten im NMR-Spektrum. Die mittels GPC-Analyse erhaltenen Werte stimmten zwar näherungsweise mit den aus NMR-Messungen berechneten überein, was für P3HT-haltige Polymere aber eher ungewöhnlich ist. Aufgrund ihrer Steifigkeit entsprechen sie in ihrem Verhalten nicht den PS-Standards, die zur Auswertung herangezogen wurden. Der hohe Styrol-Anteil in den Blockcopolymeren könnte dies aber relativieren und dem Molekül zu einer Knäuel-ähnlichen Konformation verhelfen.

Blockcopolymer mit Alkin-Funktionalität

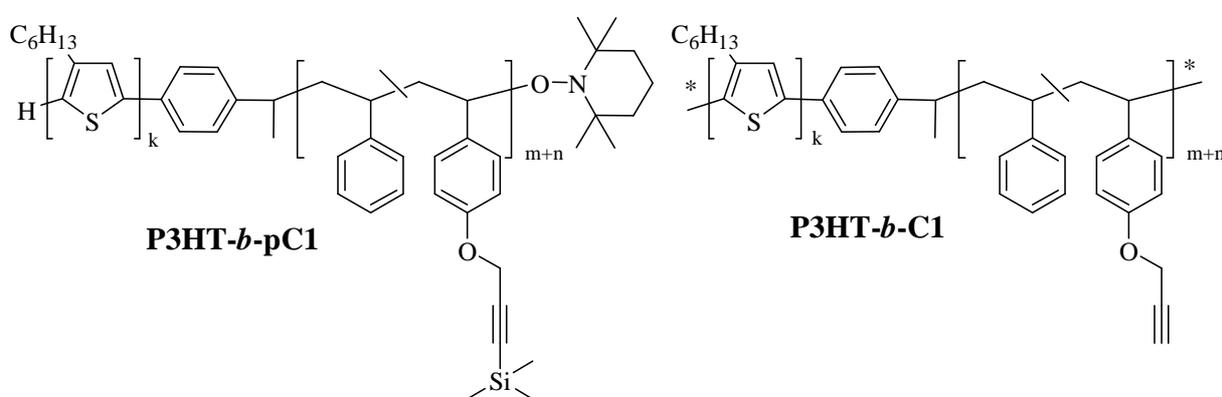


Abbildung 70: Struktur der Blockcopolymer **P3HT-*b*-pC1** und **P3HT-*b*-C1**

Auf Basis von **P3HT-MIb** konnte mit Styrol und TMSPOS innerhalb einer Reaktionszeit von einer Stunde ein zweiter Polymerblock aufgebaut werden (Ansatz 1). Das Polymer besaß die Zusammensetzung P3HT₅₈-*b*-P(S₄₆-*r*-TMSPOS₅) (**P3HT-*b*-pC1**). Der erste Hinweis auf die erfolgreiche Synthese war die gute Löslichkeit, die das Produkt im Vergleich zum Makroinitiator in THF aufwies. Auch wenn schon im ¹H- und im ¹³C-NMR-Spektrum alle relevanten Signale auftraten, ließ sich erst durch die GPC-Analyse nachweisen, dass tatsächlich ein Blockcopolymer vorlag (vgl. Abbildung 71). Dabei zeigte sich deutlich, dass es sich bei der Reaktion um eine effiziente Methode zur Blockcopolymerisation handelte. Der Makroinitiator wies eine Schulter im Bereich höherer Molmassen auf, die wie zuvor diskutiert vermutlich durch Disproportionierungsreaktionen während der KCTP hervorgerufen wurde. Diese Schulter war auch im Produkt zu erkennen, das eine etwas breitere, aber dennoch monomodale Verteilung besaß. Für viele Blockcopolymer, deren GPC-Daten in der Literatur veröffentlicht worden waren, war dies nicht der Fall. Wurde der Makroinitiator über eine polymeranaloge Reaktion hergestellt, besaßen die Blockcopolymer häufig eine ausgeprägte Schulter bei Elutionsvolumina des Initiators oder waren sogar bimodal verteilt.^{85,150}

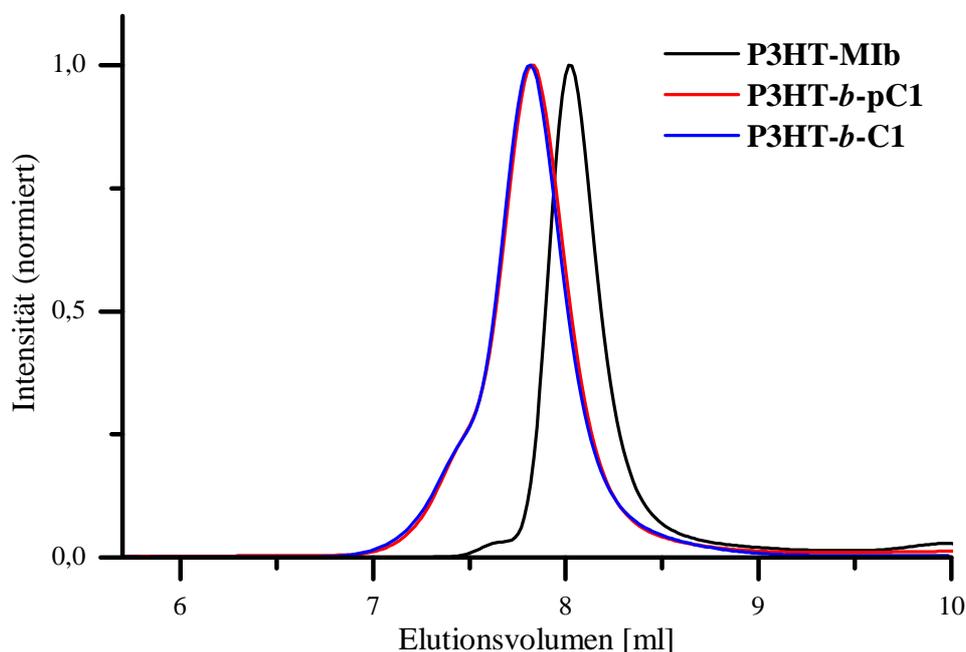


Abbildung 71: GPC-Elugramm des P3HT-Makroinitiators **P3HT-MIb** (schwarz), des Blockcopolymers **P3HT-b-pC1** (rot) und des entschützten Blockcopolymers **P3HT-b-C1** (blau) (RI-Detektor)

Analog zum Copolymer wurde auch im Blockcopolymer die Entschützung der TMS-Gruppen mit TBAF zum **P3HT-b-C1** durchgeführt. Dank der verbesserten Löslichkeit in THF durch den Aufbau des zweiten Blocks konnten dabei die bekannten Versuchsbedingungen übernommen werden. Weder im NMR-Spektrum noch im GPC-Elugramm waren Abbaureaktionen des Polymerrückgrates zu erkennen (NMR: nicht gezeigt, GPC: vgl. Abbildung 71). Somit lag ein eng verteiltes Blockcopolymer mit leitfähigem P3HT-Block und Styrol-basiertem zweiten Block vor, an dem Click-Reaktionen durchgeführt werden konnten.

Blockcopolymer mit Azid-Funktionalität

Für die Polymerisation von Vinylbenzylchlorid und Styrol (Ansatz 2) wurde ausgehend von **P3HT-MIb** eine längere Polymerisationszeit von zwei Stunden gewählt.

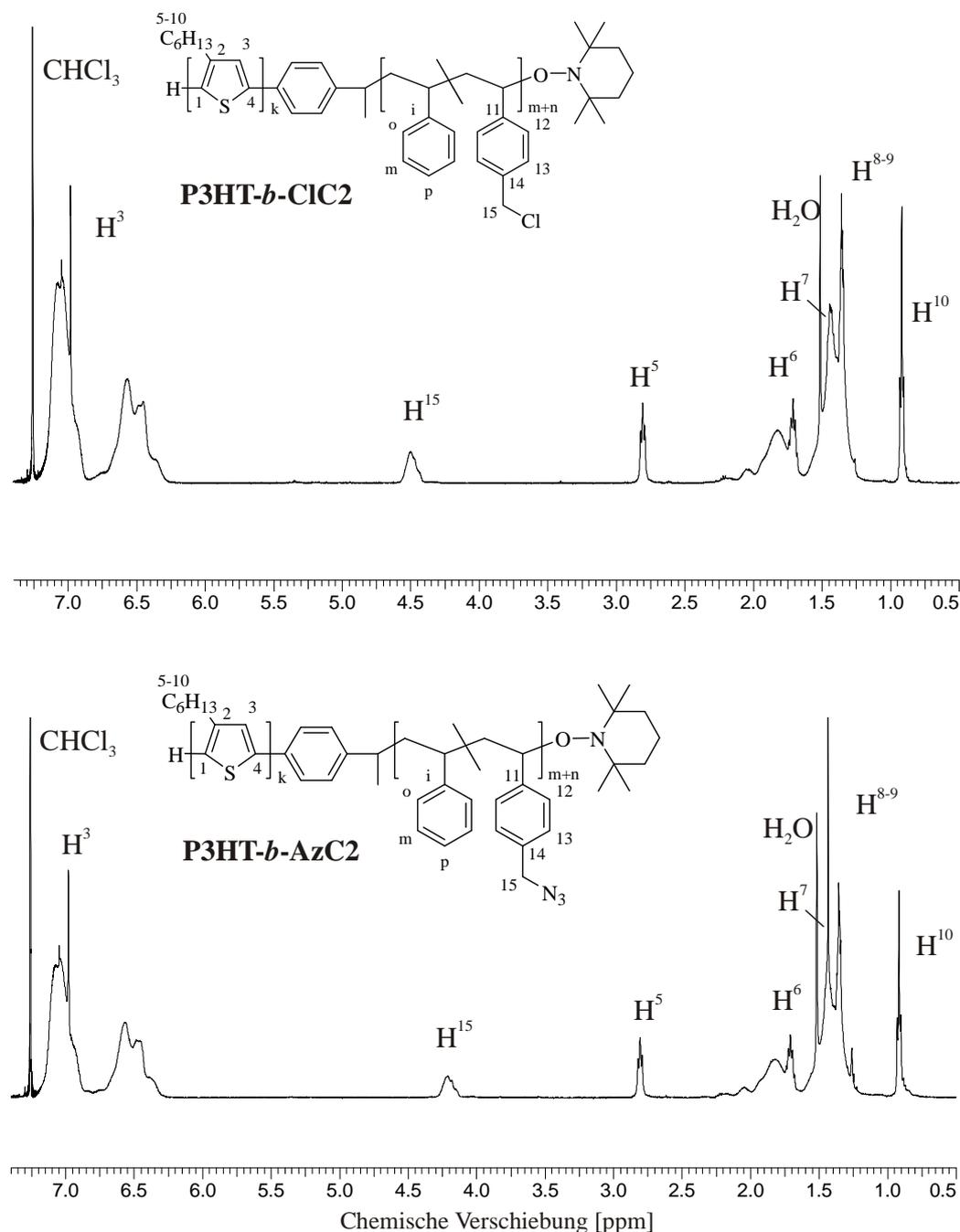


Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Blockcopolymer **P3HT-*b*-CIC2** und **P3HT-*b*-AzC2** in Chloroform-d

Außerdem wurde Acetanhydrid zugesetzt, um die Reaktion zu beschleunigen. Mit beiden Maßnahmen sollte ein höheres Molekulargewicht des flexiblen Blocks für **P3HT-*b*-CIC2** erreicht werden. Dabei entstanden Polymere mit einem nahezu äquimolaren Verhältnis 3HT/VBCl von 1/1,1 (bestimmt aus dem Signalverhältnis im NMR-Spektrum). Der

Polymerisationsgrad (DP) des zweiten Blocks war bei einer Zusammensetzung von P3HT₅₈-*b*-P(S₄₄₁-*r*-VBCl₆₄) etwa 8,7-mal höher als der des ersten. Im ¹H-NMR-Spektrum gut zu erkennen waren die schmalen Signale für die P3HT-Protonen (Abbildung 72). Das Signal von H³ besaß eine Verschiebung von 6.98 ppm, es wurde jedoch von Signalen der aromatischen Protonen überlagert. Für die Bestimmung der Blocklängenverhältnisse konnten das Triplett für H⁵ bei 2.81 ppm (P3HT) und das breite Signal bei 4.21 ppm (H¹⁵, PS-Block) verwendet werden, sowie die Signalgruppe der aromatischen Protonen bei 6.5 ppm, die die *ortho*-Protonen der beiden Phenylringe (H⁰, H¹²) repräsentierte.

Die Umwandlung der Chlorid- in die Azid-Gruppe wurde, wie im Copolymer, mit Natriumazid vollzogen. Da das Polymer **P3HT-*b*-ClC2** nicht in reinem DMF löslich war, wurde es erst in THF gelöst, bevor sukzessive und unter Schwenken der Lösung DMF zugegeben wurde. Dies musste besonders anfangs mit kleinen Volumina erfolgen, da das Polymer sonst schlagartig ausfiel. Die Farbe der Lösung veränderte sich von orange (guter Lösungszustand für P3HT) zu violett (schlechter Lösungszustand). Dieser Farbwechsel entsprach der bekannten Solvatochromie von P3HT. Die Aufarbeitung erfolgte durch Umfällen von **P3HT-*b*-AzC2** in Wasser und Methanol.

Die Umsetzung ließ sich im NMR-Spektrum anhand der Änderung der Verschiebung des Signals für H¹⁵ von 4.50 zu 4.21 ppm nachweisen (Abbildung 72).

Im FTIR-Spektrum trat im Vergleich zum Edukt **P3HT-*b*-ClC2** für **P3HT-*b*-AzC2** eine zusätzliche Bande bei 2095 cm⁻¹ auf, die eindeutig der C-N₃-Schwingung zuzuordnen war (Spektrum nicht gezeigt).

Die monomodale Molmassenverteilung der Blockcopolymerie ließ sich auch in diesem Fall durch GPC-Messungen in Chloroform zeigen (s. Abbildung 73). Noch besser als für **P3HT-*b*-ClC1** war das Ausbleiben einer Schulter im Bereich der Molmasse des Makroinitiators zu erkennen, und damit dessen vollständige Umsetzung. Die Detektion erfolgte über einen RI- und einen UV/VIS-Detektor, die beide vergleichbare Ergebnisse lieferten. Auch die GPC-Elugramme zeigten, dass die Azidierung im Blockcopolymer vollständig und ohne Nebenreaktion durchführbar war.

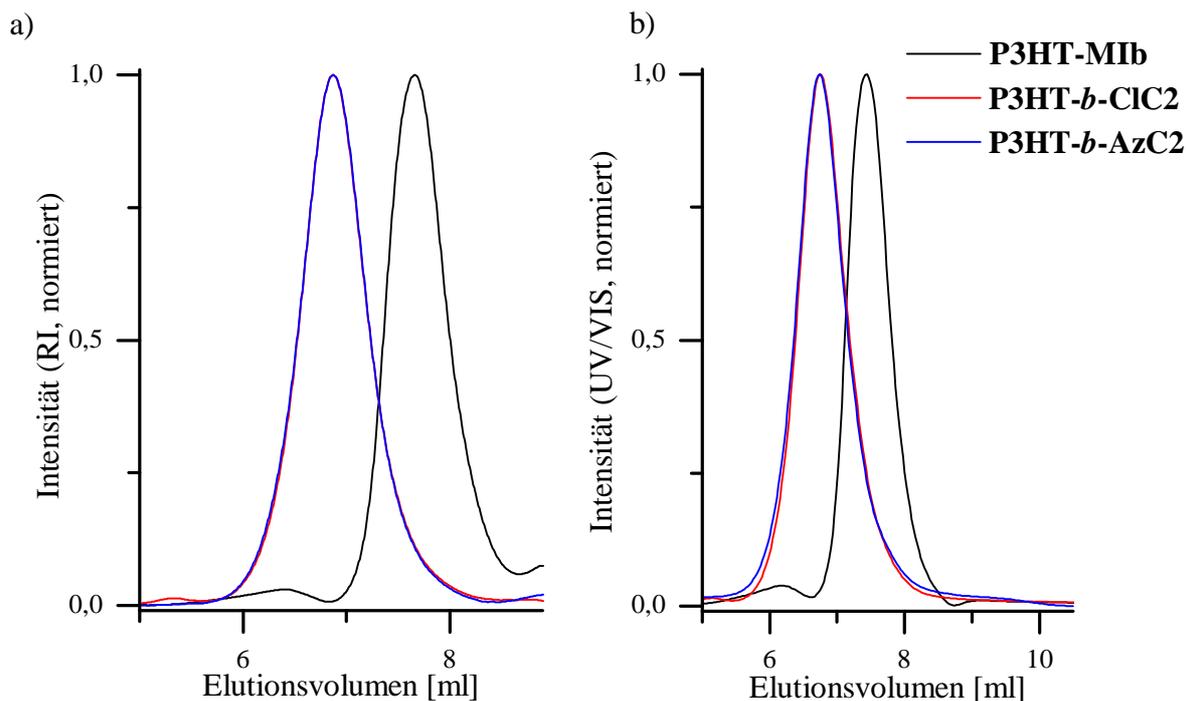


Abbildung 73: GPC-Elugramme von Makroinitiator (schwarz), **P3HT-*b*-CIC2** (rot) und **P3HT-*b*-AzC2** (blau) in Chloroform, aufgezeichnet mit a) RI- und b) UV/VIS-Detektor

Am Blockcopolymer **P3HT-*b*-AzC2** sollten keine Click-Reaktionen mit Fullerenen vorgenommen werden, da die Problematik dieser Umsetzung am Copolymer bereits festgestellt worden war (vgl. Kapitel 3.1.3). Allerdings sollten die vorhandenen Azid-Funktionalitäten genutzt werden, um in P3HT/Fulleren-Blends Vernetzungen im Film durchzuführen. Dies wird in Kapitel 3.3.2 eingehend besprochen.

Blockcopolymere mit Hydroxy-Funktionalität - Hydroxystyrol

Durch die Reaktion mit dem P3HT-Makroinitiator wurden Polymere basierend auf Styrol und Acetoxystyrol aufgebaut, wobei durch Variation der Reaktionszeit zwei verschiedene Blocklängen hergestellt wurden. Nach einer einstündigen Polymerisation (Ansatz 3, **P3HT-MIa**) wurde aus dem Intensitätsvergleich der Protonen-Signale im NMR-Spektrum eine Zusammensetzung von $\text{P3HT}_{58}\text{-}b\text{-P}(\text{S}_{214}\text{-}r\text{-AS}_{29})$ ermittelt (**P3HT-*b*-pC3-1**, Ansatz 3). In Ansatz 4 mit zwei Stunden Reaktionszeit (**P3HT-MIb**) lag das Verhältnis bei $\text{P3HT}_{58}\text{-}b\text{-P}(\text{S}_{464}\text{-}r\text{-AS}_{58})$ (**P3HT-*b*-pC3-2**).

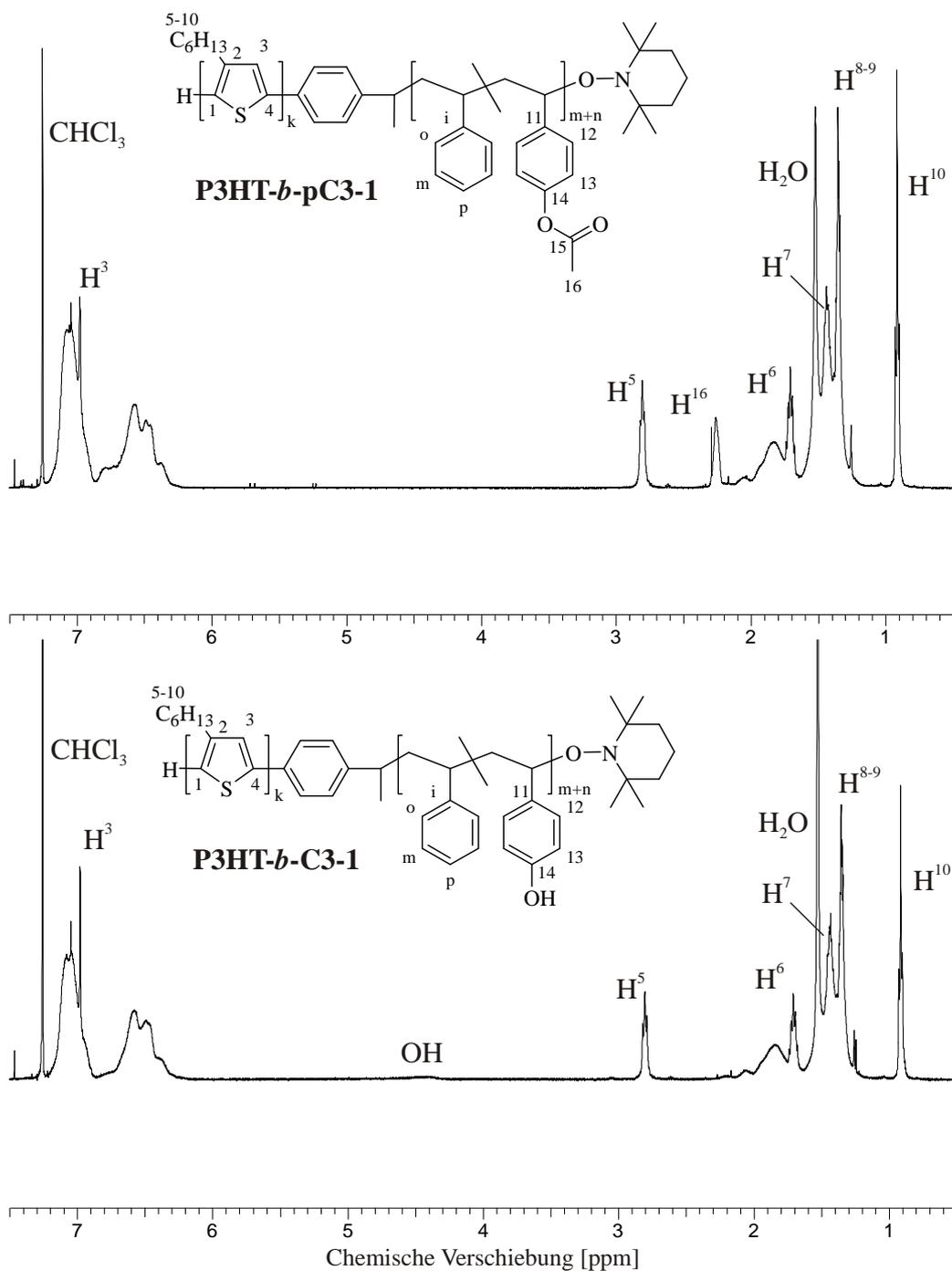


Abbildung 74: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Blockcopolymeren (**P3HT-*b*-pC3-1**) (oben) und (**P3HT-*b*-C3-1**) (unten) in Chloroform-*d*

Gezeigt sind die Spektren für die Polymere **P3HT-*b*-pC3-1** und **P3HT-*b*-C3-1** (s. Abbildung 74). Für die Berechnung der Blocklängenverhältnisse wurden die Signale für H^5 (P3HT), H^{16} (AS) und die aromatischen Protonen (Styrol und AS) verwendet.

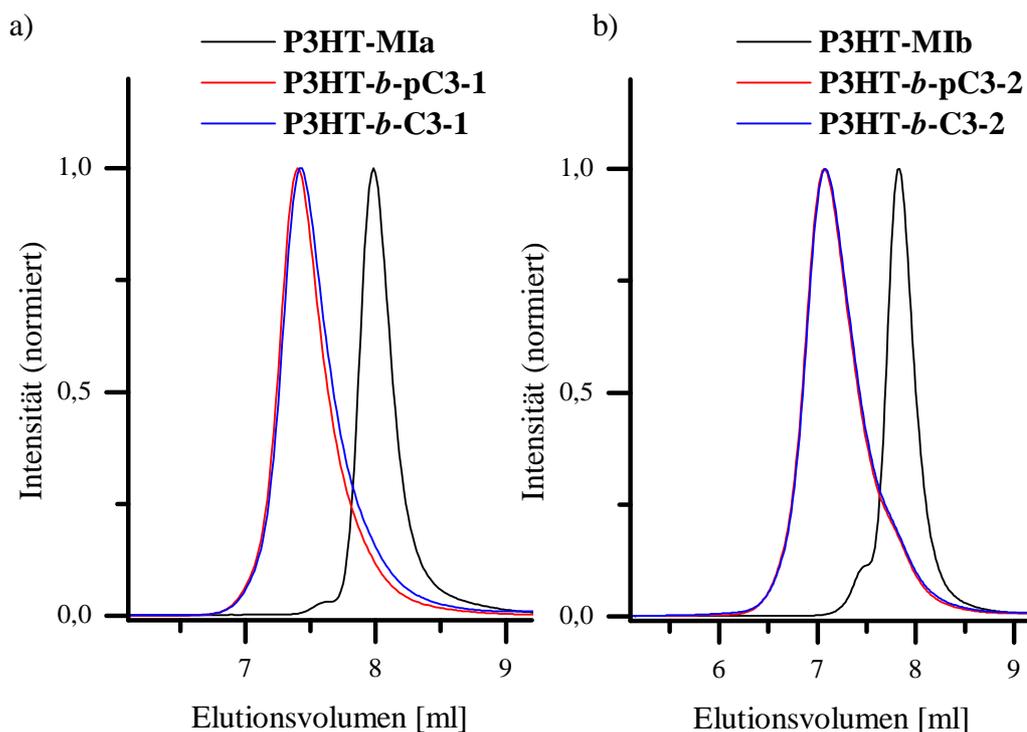


Abbildung 75: GPC-Elugramm a) des Makroinitiators **P3HT-MIa** (schwarz) und der Blockcopolymeren **P3HT-*b*-pC3-1** (rot) und **P3HT-*b*-C3-1** (blau) sowie b) des Makroinitiators **P3HT-MIb** (schwarz) und der Blockcopolymeren **P3HT-*b*-pC3-2** (rot) und **P3HT-*b*-C3-2** (blau) in THF, aufgenommen mit RI-Detektor

Durch die Verdopplung der Reaktionszeit wurde die molare Masse des zweiten Blocks von $M_n = 27.200 \text{ g/mol}$ auf 58.100 g/mol erhöht. Zur Bestimmung der Molmasse wurde die aus der Endgruppenanalyse bekannte Zahl der Wiederholeinheiten des P3HT-Blocks verwendet. Über den Vergleich der Signalintensitäten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten dann die Blocklängen der PS-Blöcke ermittelt werden. Die GPC-Elugramme spiegelten diese Erhöhung gut wieder (Abbildung 75). Natürlich stimmten die mittels GPC ermittelten Werte nicht exakt mit den berechneten überein, da die NMR-Analyse bei der Quantifizierung fehlerbehaftet ist und für die Eichung der GPC PS-Standards verwendet wurden. Im Fall des längeren Blockcopolymeren **P3HT-*b*-pC3-2**, initiiert mit **P3HT-MIb**, erschien eine kleine Schulter bei niedrigen Molmassen. Wie einleitend in diesem Kapitel diskutiert, wies der Initiator **P3HT-MIb** einen etwas größeren Anteil einer höhermolekularen Komponente auf, die nicht zur Initiierung eines zweiten Blocks fähig war. Die Initiatoreffizienz war bei diesem Ansatz also nicht optimal, jedoch im vertretbaren Rahmen.

Die Entfernung der Schutzgruppe des **P3HT-*b*-pC3** wurde mit Hydrazin-Monohydrat in Dioxan durchgeführt, wobei eine Reaktionstemperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt wurde. Die Lösung war dunkelviolett und schien trüb, daher wurde nach der Reaktion ein Filter-Schritt angeschlossen, bei dem aber kein Niederschlag anfiel. Die Auswertung des NMR-Spektrums

bestätigte, dass eine vollständige Entschützung vorlag (fehlendes Signal von H¹⁶, vgl. Abbildung 74).

Die Diskussion der UV/VIS-, Fluoreszenz- und AFM-Messungen erfolgt weiter unten zusammen mit der Auswertung von HEMA-haltigen Blockcopolymeren.

Blockcopolymer mit Hydroxy-Funktionalität - Hydroxyethylmethacrylat

Die Copolymerisation mit Styrol und TMSHEMA (Ansatz 5) mittels **P3HT-M1b** erfolgte über einen Zeitraum von vier Stunden und unter Zusatz von Acetanhydrid, da die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Comonomers vergleichsweise niedrig war. Im erhaltenen Blockcopolymer mit der Zusammensetzung P3HT_{58-b}-P(S_{429-r}-TMSHEMA₆₄) (**P3HT-b-pC4**) konnte die TMS-Gruppe wie im Copolymer als THF/Ethanol-Lösung mit 0,1 N Salzsäure entfernt werden. Dabei fiel das Polymer **P3HT-b-C4**, das in der geschützten Form im Lösungsmittelgemisch noch löslich war, nach der Entschützung sofort aus. Der Niederschlag wurde wiederholt aus THF in Wasser gefällt.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte sowohl deutlich den Aufbau eines zweiten Polymerblocks als auch die vollständige Entschützung der Hydroxy-Gruppen (vgl. Abbildung 76). Zur Bestimmung des Blocklängen-Verhältnisses wurden wie zuvor die Signale von H⁵ bei 2.81 ppm (P3HT), H¹⁶ bei -0,4 ppm (TMSHEMA) sowie die Signale der aromatischen Protonen bei 7.35 - 6.30 ppm (Styrol) ausgewertet. Wie für **P3HT-b-pC3-2** war das Verhältnis 3HT/HEMA nahezu äquimolar.

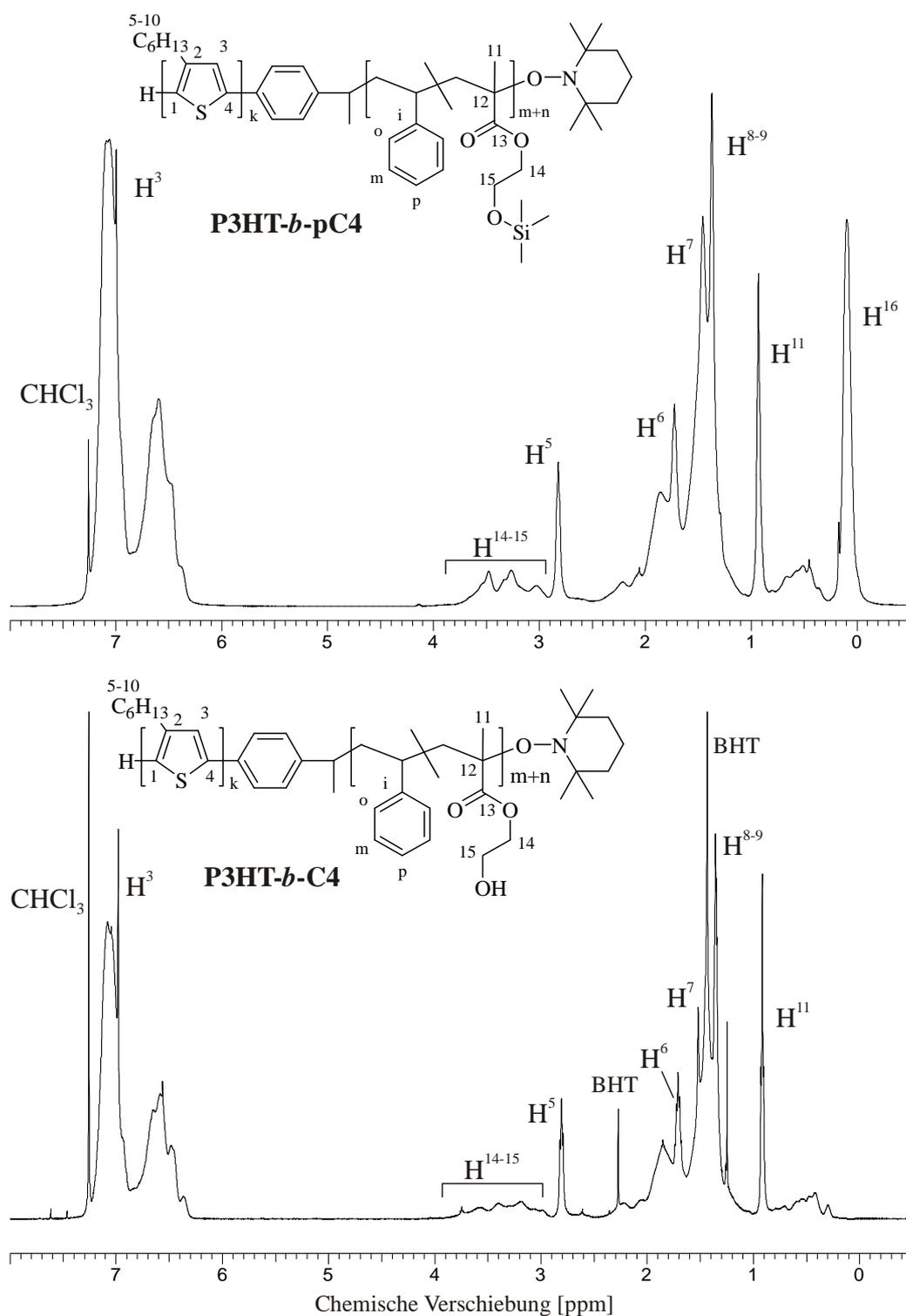


Abbildung 76: ¹H-NMR-Spektren der Blockcopolymeren **P3HT-b-pC4** (oben) und **P3HT-b-C4** (unten) in Chloroform-d; BHT: Butylhydroxytoluol, Stabilisator des verwendeten Lösungsmittels THF

Da für **P3HT-b-pC4** derselbe Makroinitiator wie für **P3HT-b-pC3-2** verwendet worden war, lag die Initiatoreffektivität erneut hoch, aber nicht bei 100 % (vgl. Abbildung 77). Die Auswertung der GPC-Analyse zeigte sowohl mittels UV/VIS- als auch RI-Detektion ein einheitliches Bild und relativ eng verteilte Blockcopolymeren. Zur UV/VIS-Detektion wurde

eine Wellenlänge von 430 nm gewählt, bei der der Makroinitiator absorbierte. Die Intensität des Signals ließ im Blockcopolymer in Übereinstimmung mit dem geringer werdenden Anteil des UV-aktiven P3HT deutlich nach.

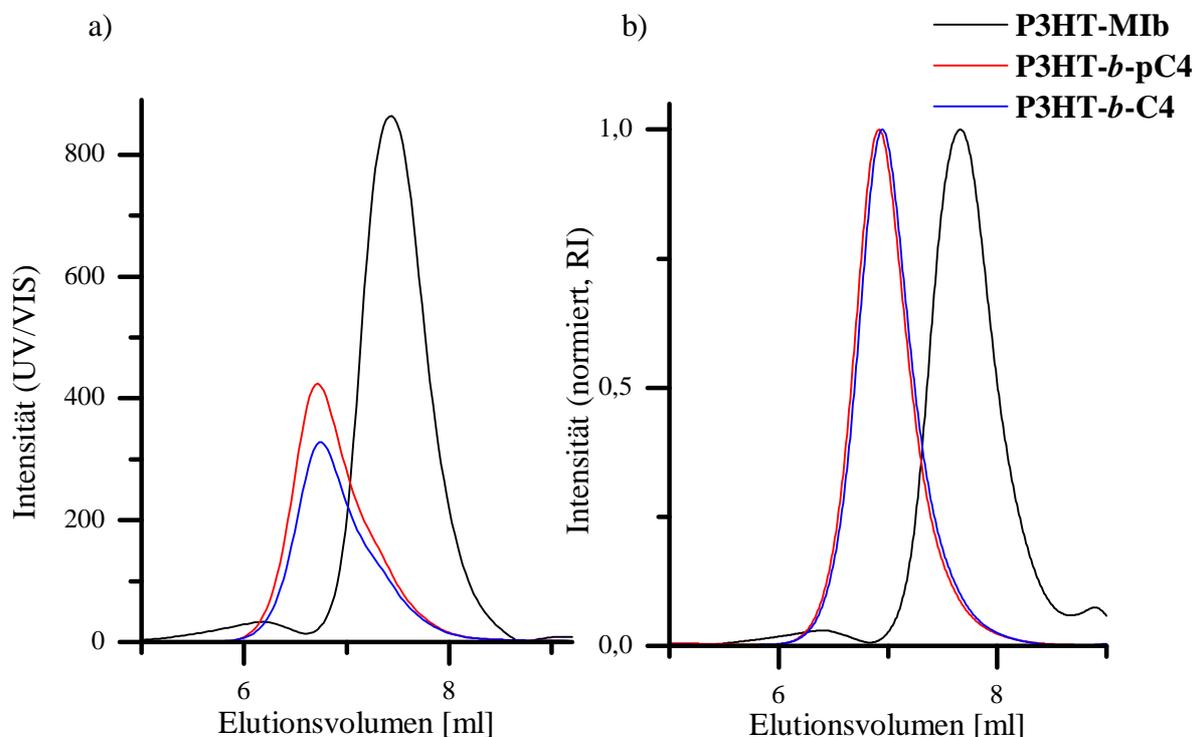


Abbildung 77: GPC-Elugramme von Makroinitiator (schwarz), **P3HT-*b*-pC4** (rot) und **P3HT-*b*-C4** (blau) in Chloroform, aufgezeichnet mit a) UV/VIS-Detektor und b) RI-Detektor

Charakterisierung von Blockcopolymeren mit Hydroxy-Funktionalität

Der Makroinitiator sowie die Blockcopolymere mit Hydroxy-Funktionalität wurden ausführlich spektroskopisch studiert, die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

In UV/VIS-Messungen in CHCl_3 -Lösung wies der P3HT-Makroinitiator eine Absorptionsbande bei 450 nm für den π - π^* -Übergang auf, sowie ein kleines Maximum bei ca. 620 nm. Die Absorptionsspektren der Blockcopolymere zeigten ein ähnliches Verhalten (Abbildung 78a).

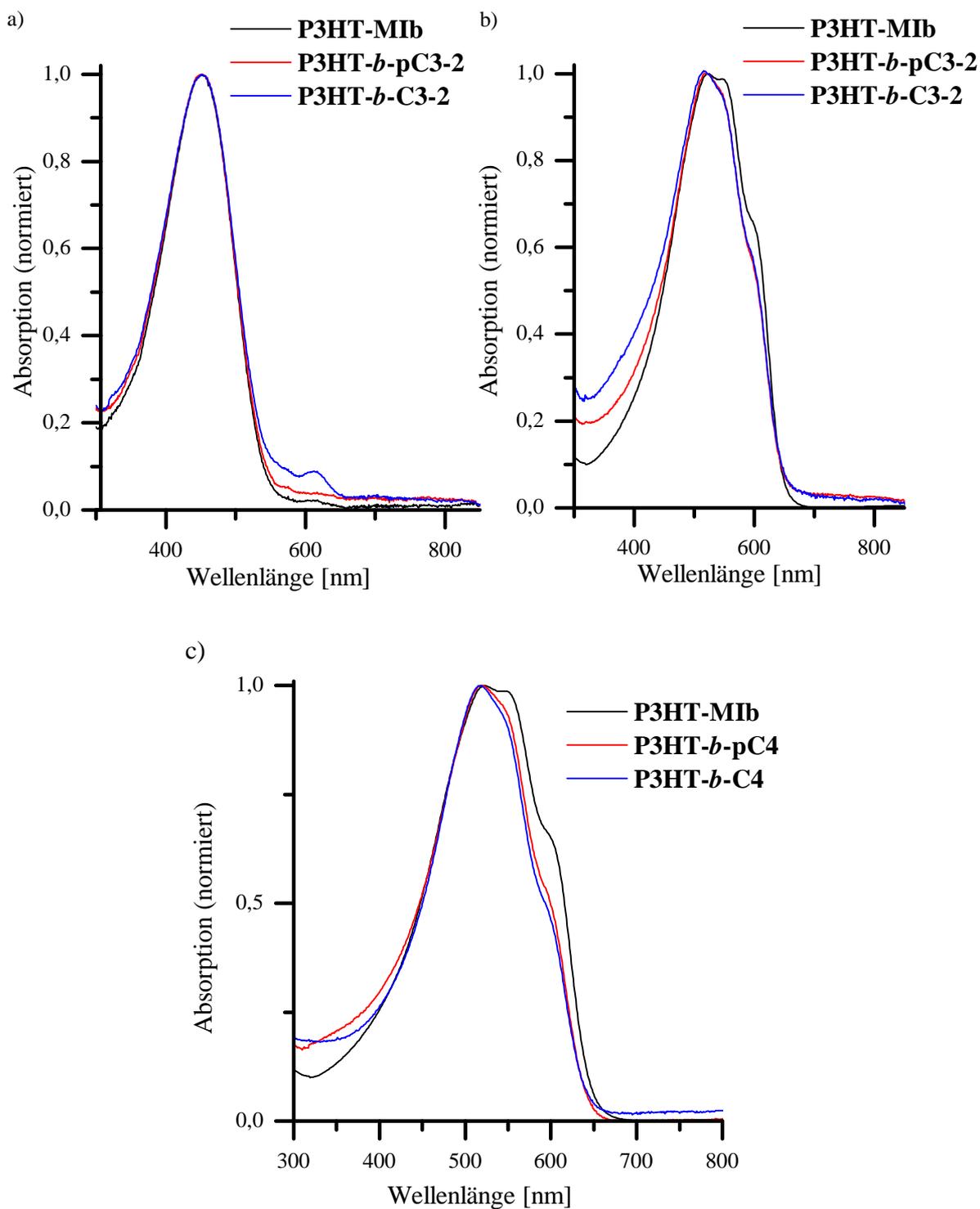


Abbildung 78: UV/VIS-Spektren von Makroinitiator **P3HT-MIb** (schwarz), **P3HT-*b*-pC3-2** (rot) und **P3HT-*b*-C3-2** (blau) in a) CHCl_3 -Lösung (Konzentration: 10^{-5} mol/l bezüglich P3HT-Monomereinheit) und b) im getemperten Film sowie c) von Makroinitiator **P3HT-MIb** (schwarz), **P3HT-*b*-pC4** (rot) und **P3HT-*b*-C4** (blau) im getemperten Film.

Neben den Messungen in Lösungen wurden Filme (1 Gew.-%-Lösungen in Chloroform) auf gereinigte Quarzglas-Träger gespincoated. Die Filme wurden vier Stunden bei 150°C

getempert, sodass im Film eine Selbstorganisation ablaufen konnte (Abbildung 78b und c). Das Maximum für P3HT durchlief im Film (523 nm) eine deutliche Rotverschiebung, hervorgerufen durch die verbesserten π - π -Wechselwirkungen und die mögliche Ausbildung einer kristallinen Ordnung im Vergleich zur Lösung (450 nm). Zwei weitere deutliche Banden lagen bei 549 und 601 nm vor. Auch für die Blockcopolymeren waren diese drei Banden des P3HT-Blocks gut zu erkennen. Die Maxima lagen für **P3HT-*b*-pC3-2** bei 518, 548 und 596 nm, für **P3HT-*b*-C3-2** bei 516, 549 und 596 nm (Abbildung 78b). Dies wies im Vergleich zum Makroinitiator auf einen nur minimalen hypsochromen Effekt hin, die kristalline Ordnung der P3HT-Blöcke schien weitestgehend erhalten. Auch die HEMA-haltigen Polymere **P3HT-*b*-pC4** und **P3HT-*b*-C4** besaßen im Film eine ausgeprägte Absorptions-Struktur mit drei P3HT-Banden bei 518, 543 und 596 nm bzw. 516, 543 und 596 nm (Abbildung 78c).

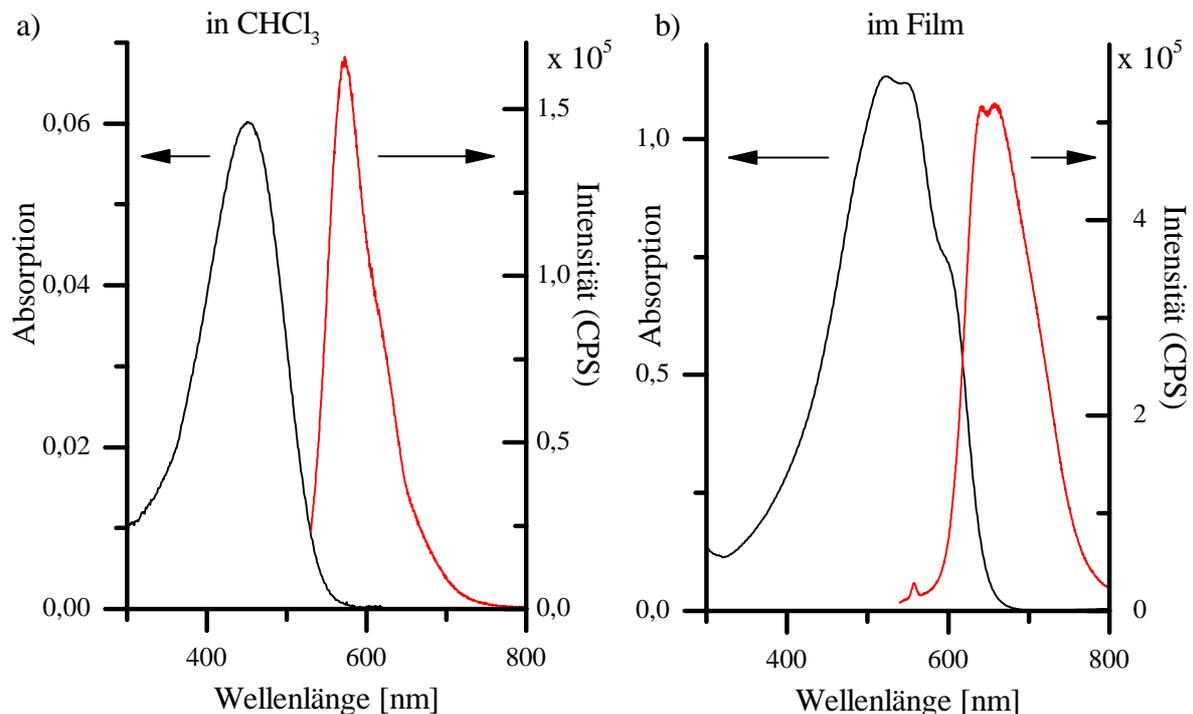


Abbildung 79: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenz-Spektren (rot) (Anregungswellenlänge: 516 nm) von **P3HT-MIb** a) in 10^{-4} molarer Chloroform-Lösung und b) im Film

Auch Fluoreszenz-Messungen wurden in Lösung und im Film durchgeführt. Für **P3HT-MIb** konnte gut die Verfeinerung des Spektrums im Film im Gegensatz zur Lösung beobachtet werden (s. Abbildung 79), wie es schon bei der Absorption der Fall war (vgl. Abbildung 78a und b). Für die Messung in Lösung wurden ein Maximum bei 570 nm und eine Schulter bei

620 nm mit langem Ausläufer gefunden. Die Schulter und der Ausläufer konnten Schwingungsbewegungen wie Kettenstreckungen und Torsionen zugeschrieben werden.²⁵⁹ Im Film war eine Rotverschiebung um ca. 70 nm zu beobachten sowie ein verkürzter Ausläufer. Die Gruppen von Xie und Westenhoff führten die Verschiebung auf die planare selbstorganisierte Struktur in den lamellar angeordneten kristallinen P3HT-Phasen zurück. Durch die Ketten- und Schicht-Wechselwirkungen im Film kann es nur eingeschränkt zu den beschriebenen Streckungen und Torsionen kommen, wodurch der Ausläufer sich verringerte.^{259,260}

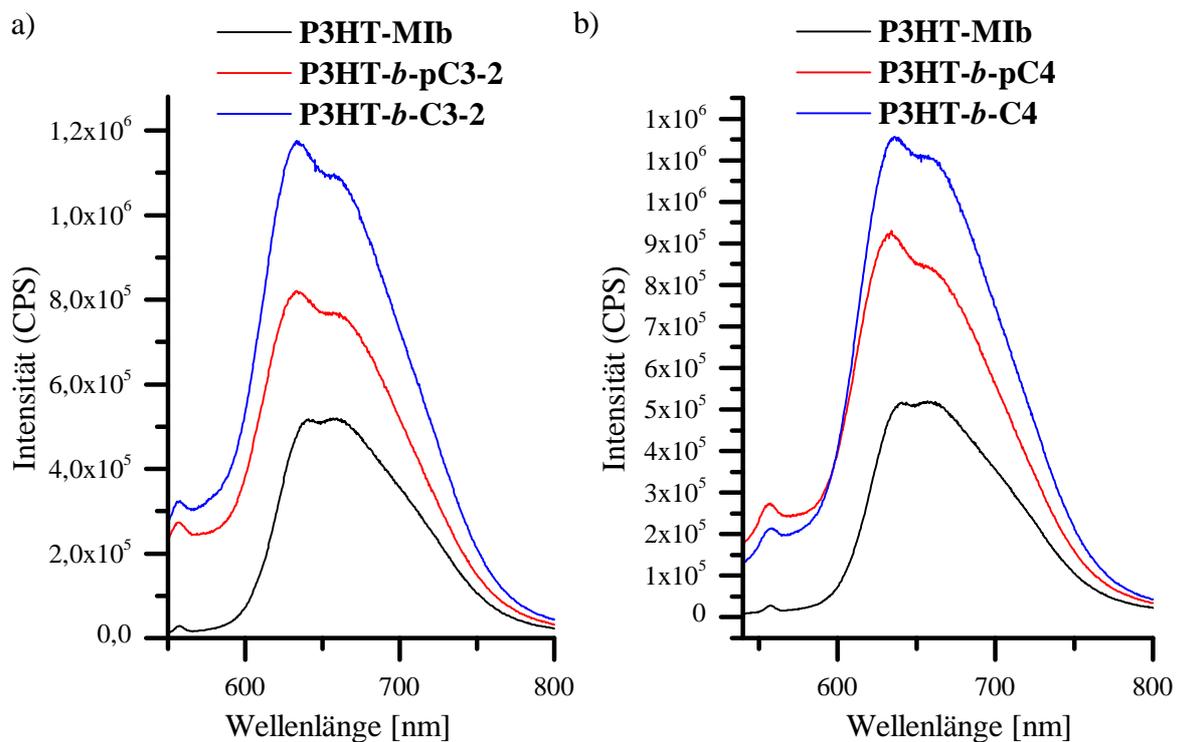


Abbildung 80: Fluoreszenz-Emissionsspektrum von a) **P3HT-MiB** (schwarz), **P3HT-b-pC3-2** (rot) und **P3HT-b-C3-2** (blau) und b) **P3HT-MiB** (schwarz), **P3HT-b-pC4** (rot) und **P3HT-b-C4** (blau) im Film (Anregungswellenlänge: 630 nm)

Die Fluoreszenz-Emission der Blockcopolymere durchlief im Vergleich zu P3HT eine leichte Blauverschiebung (Abbildung 80). Dieses Verhalten konnte wieder den leichten Störungen in der Anordnung der P3HT-Blöcke zugeschrieben werden.²⁵⁹ Auffallend ist die Veränderung des Intensitätsverhältnisses der Banden bei 640 – 633 nm (0-0-Übergang) und 660 nm. Die stärker ausgeprägte Intensität der Bande bei 660 nm für den Makroinitiator wies darauf hin, dass P3HT hauptsächlich in der sogenannten TypII-Kristallstruktur vorlag. Diese kennzeichnet sich dadurch aus, dass die Hexyl-Seitenketten kaum verdreht, dafür aber zwischen den einzelnen Polymer-Schichten leicht verzahnt vorliegen. Eine

Intensitätsabnahme dieser Bande verwies also darauf, dass diese Anordnung durch den zweiten Block gestört wurde.²⁶¹⁻²⁶³

Zusätzliche Aufschlüsse über die Phasenseparation der Blockcopolymeren sollten AFM-Aufnahmen liefern. Dafür wurden Filme aus Chlorbenzol-Lösungen der entschützten Blockcopolymeren (Konzentration: 2 mg/ml) auf Silizium-Wafer gespincoated (s. Abbildung 81).

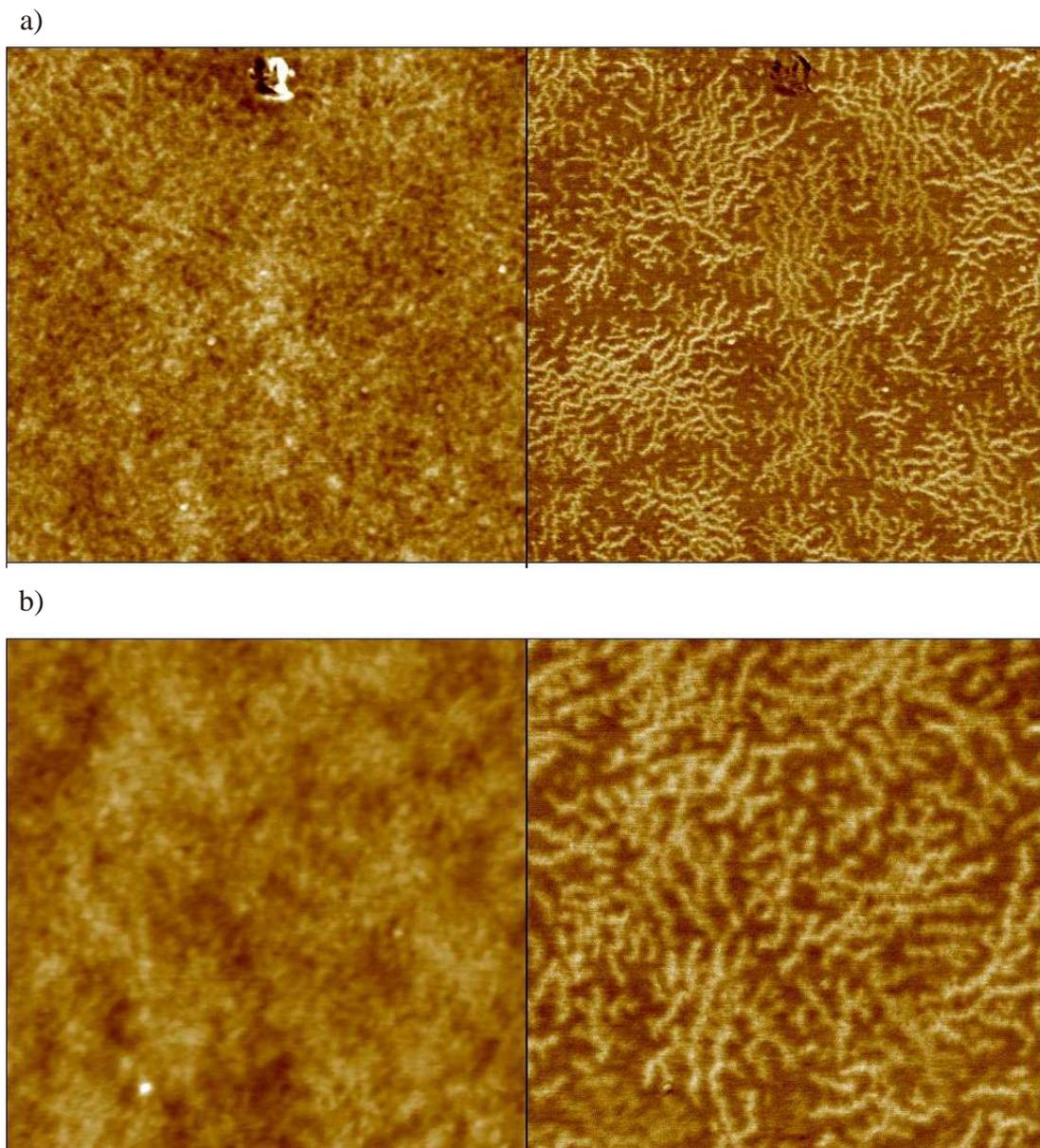


Abbildung 81: AFM-Aufnahmen ungetemperter Filme im Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) von a) **P3HT-*b*-C3-2** (Bildgröße: 2 μm x 2 μm) und b) **P3HT-*b*-C4** (Bildgröße: 1 μm x 1 μm)

Die Filme wurden sowohl in unbehandeltem Zustand als auch nach einer Stunde Tempern (150 °C) vermessen. Für beide Blockcopolymere **P3HT-*b*-C3-2** und **P3HT-*b*-C4** war besonders im Phasenbild (vgl. Abbildung 81, rechts) eine deutliche Phasenseparation zu erkennen. Die hellen, verästelten Strukturen entsprachen der kristallinen P3HT-Phase,⁶⁹ die Domänengrößen lagen bei etwa 10 - 13 nm. Dunkle Bereiche bestehen aus amorphem P3HT und den Styrol-Blöcken. Im unbehandelten Zustand war diese Morphologie schon gut ausgebildet, nach dem Tempern verstärkte sie sich nur noch leicht (hier nicht gezeigt). Der P3HT-Block konnte folglich auch im Blockcopolymer-Film eine geordnete Struktur einnehmen.

Über die Makroinitiator-Methode wurden verschiedene P3HT-Blockcopolymere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen hergestellt, die durch Entschützungen freigesetzt wurden. Die Polymere wiesen niedrige Polydispersitäten auf. Besonders positiv war dabei zu vermerken, dass durch die hohe Initiatoreffizienz so gut wie kein unumgesetztes Startmaterial im Produkt zu finden war.

Nachdem durch Vorversuche in Copolymeren die erforderlichen Reaktionsbedingungen gefunden und die notwendigen Blockcopolymere hergestellt worden waren, sollten zum Abschluss Donor-Akzeptor-Blockcopolymere synthetisiert werden.

3.2.2 Polymeranalogue Reaktionen an Blockcopolymeren

1,3-dipolare Cycloaddition an alkinhaltigen Blockcopolymeren

Am alkinhaltigen Blockcopolymer sollte keine Umsetzung mit Fullerenen erfolgen. Der schon theoretisch sehr geringe C₆₀-Gehalt, der in den Copolymeren erreicht werden könnte, war ausschlaggebend für diese Entscheidung. Die Cycloaddition mit organischen Aziden an diesem Polymer-Typ soll dennoch abgehandelt werden, um das breite Spektrum der möglichen Synthesen zu verdeutlichen.

Die Durchführung der Reaktion an **P3HT-*b*-C1** mit **Az₆-alEster** erfolgte analog der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Variante mit Cu(I)I und DIPEA. In Abbildung 82 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Click-Produktes **P3HT-*b*-C1/Az₆-alEster** dargestellt. Die Vergrößerungen zeigen Signale der Seitenkette. Das Verhältnis der Signal-Intensitäten für die POS-Einheit (H¹⁵) und die Malonateinheit (z. B. H²³, H²⁵, H²⁷) betrug etwa 1:1.45-1.49. Die funktionellen Comonomere lagen mit einem Gesamtanteil von nur 5 % im Blockcopolymer vor und das Signal für H¹⁵ war im Gegensatz zu den weiter vom Rückgrat entfernten Protonen H²³, H²⁵ und H²⁷ breit. Beides machte die Umsatzbestimmung unpräzise. Da aber das Alkin-

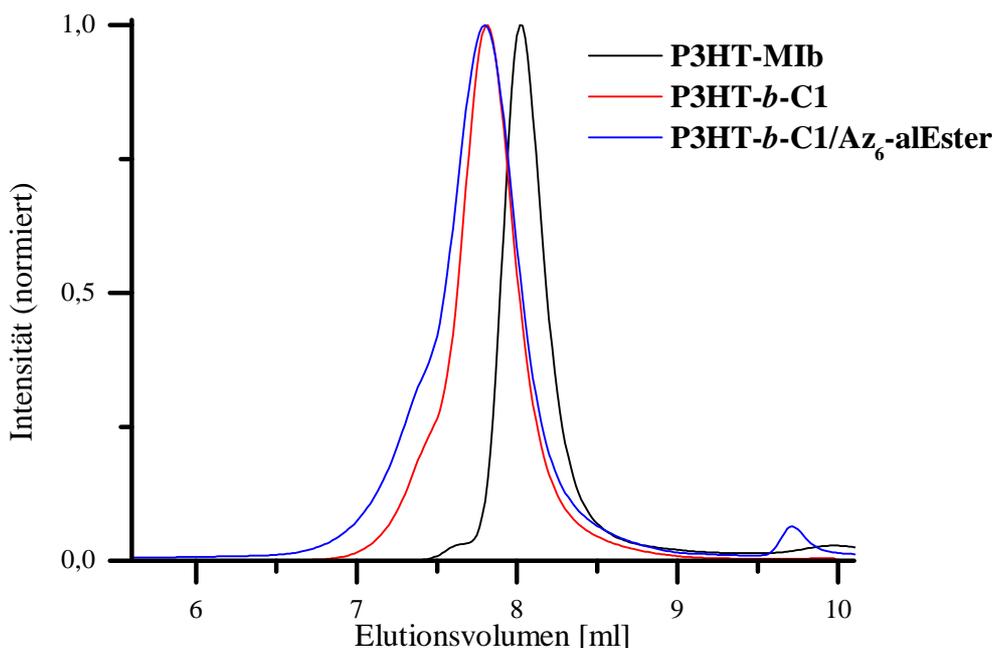


Abbildung 83: GPC-Eluogramm von Makroinitiator **P3HT-MIb** (schwarz), **P3HT-b-C1** (rot) und **P3HT-b-C1/Az₆-alEster** in THF, detektiert mit einem RI-Detektor

Würde an diesem Molekül die Bingel-Reaktion mit Fullerenen durchgeführt, läge der theoretisch mögliche C₆₀-Gehalt bei vollständigem Umsatz bei 17 Gew.-%. Dies entspricht gerade dem notwendigen Mindestwert für die Perkolation.²⁶⁴ Selbst wenn das Material lediglich als Blendvermittler eingesetzt würde, könnte ein so niedriger Gehalt an leitfähigem Material sich negativ auf die Leistung der Zelle auswirken. Da die Veretherung in den Versuchen an Copolymeren in besseren Produkten resultierte, sollte die Bingel-Reaktion an diesem Blockcopolymer nicht durchgeführt werden.

Veretherung an Blockcopolymeren mit Hydroxy-Funktionalität

Alle Hydroxy-haltigen Blockcopolymeren sollten mit Cäsiumcarbonat und bromfunktionalisierten Fulleren-Derivaten verethert werden (s. Abbildung 84). Der günstige Preis der Ausgangsstoffe und die höheren Ausbeuten bei der Synthese führten dazu, dass ausschließlich **Br₃-alEster-C₆₀** und in einem Ansatz **Br₃-aromEster-C₆₀** verwendet wurden. Es stand zu vermuten, dass der Substituenteneinfluss sowohl auf die Morphologie als auch auf die Mischbarkeit und die Löslichkeit der Polymere zu vernachlässigen war. Daher wurde die Variation der Substituenten nicht weiter verfolgt.

Die Versuchsdurchführung wurde bezüglich des Vorgehens in den Copolymeren nicht verändert (vgl. Kapitel 3.1.3). Die einzige notwendige Abwandlung war die Verwendung von Chlorbenzol als Cosolvens, da das Blockcopolymer in reinem DMF nicht löslich war. Da aber

die Anwesenheit von DMF als Lösungsmittel für die Reaktivität der Veretherung eine entscheidende Rolle spielt, wurde diese Mischung notwendig. Ein ähnliches Vorgehen war schon für die Azidierung der Blockcopolymere beschrieben worden (vgl. Kapitel 3.2.1). Die Reaktionen wurden bei 50 °C durchgeführt, die Reaktionszeiten wurden mit 11 – 12 Tagen lang angesetzt. Wie für die Ansätze mit Copolymeren wurde auf Kinetik-Studien verzichtet, da deren Auswertung schwierig war. Zumindest die NMR-Ergebnisse der Copolymer-Studien hatten darauf hingedeutet, dass die Umsetzung im aromatischen HS-Alkohol besser war als für den aliphatischen HEMA-Alkohol (vgl. Kapitel 3.1.3, Tabelle 9 und Tabelle 10). Daher wurden zwei Blockcopolymere mit aromatischem Alkohol und unterschiedlichen Blocklängen (**P3HT-*b*-C3-1** und **P3HT-*b*-C3-2**) als Ausgangsstoffe verwendet. Zudem wurde die Veretherung von **P3HT-*b*-C3-2** in unterschiedlichen Ansatzgrößen realisiert. Dabei lag die Blockcopolymer-Einwaage für das Produkt **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** bei 0,1 g, für **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b** bei 0,5 g. Dies hatte deutliche Auswirkungen auf die Ergebnisse. Auch die Veretherung mit **Br₃-aromEster-C₆₀** wurde mit diesem Ausgangsstoff durchgeführt. Für den aliphatischen Alkohol kam nur ein Ausgangsstoff (**P3HT-*b*-C4**) zum Einsatz.

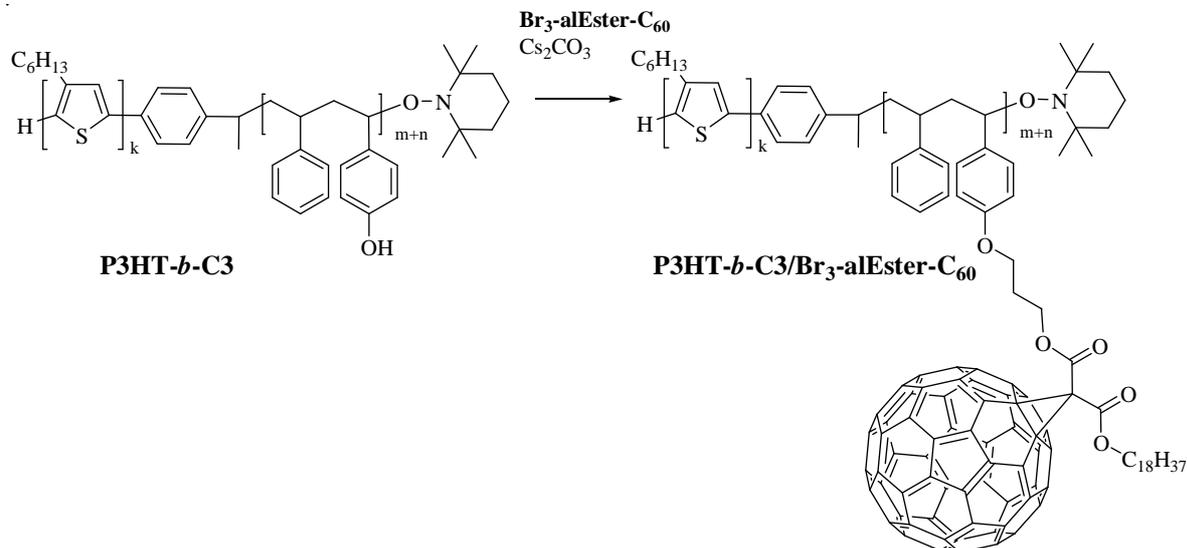


Abbildung 84: Reaktionsschema der Veretherung eines Hydroxystyrol-Blockcopolymeres mit **Br₃-alEster-C₆₀**

Da im C₆₀-funktionalisierten Produkt mit einem gewissen Anteil freier OH-Gruppen zu rechnen war, sollten diese mit Methyljodid verethert werden. Die OH-Gruppen könnten sonst als Elektronenfallen wirken. Die Probleme, die dabei auftraten, entsprachen denen, die schon für die Copolymere beobachtet worden waren (vgl. Kapitel 3.1.3). Im Falle der direkten Zugabe zur Reaktionslösung begann sich spätestens nach der ersten Trocknung und

Wiederauflösung des Produktes ein unlösliches Gel zu bilden. In Produkten, die nicht vollständig getrocknet und damit in Lösung charakterisierbar waren, zeigte sich keinerlei Umsatz mit Methyljodid. Um herauszufinden, ob die Vernetzung durch die Reaktion von Methyljodid mit überschüssigem Brom-Fulleren ausgelöst worden war, wurde eine weitere Variante gewählt. Das mit Fullerenen veretherte Produkt wurde dazu aufgearbeitet, dann wurde es in einem neuen Ansatz mit Methyljodid bzw. Ethylbromid und Cäsiumcarbonat umgesetzt. Weder Iodid noch Bromid führten zu vernetzten Produkten, aber es war auch keine Veretherung nachzuweisen. Da die Polymere nur in geringen Anteilen in Solarzell-Blends eingesetzt werden sollten, bestand die Hoffnung, dass sich der negative Effekt der freien OH-Gruppen nicht zu stark bemerkbar machen würde.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das Polymer **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** lagen deutlich die Signale des P3HT-Blocks bei 6.98 (H^c), 2.81 (H^e), 1.71 (H^f), 1.44 (H^g), 1.36 (H^{h,j}) und 0.92 ppm (H^k) vor (s. Abbildung 85). Sie waren im Vergleich zum Blockcopolymer ohne angebundenes Fulleren kaum verbreitert. Auch die Signale der aromatischen Protonen des Styrols und des Hydroxystyrols und die des Rückgrates waren gut zu identifizieren. Für die Signale der Seitenkette traten die schon bekannten Verbreiterungen auf. Schmale Signale, die von Verunreinigungen nicht abgetrennter Fulleren-Derivate stammen könnten, lagen nicht vor. Eine Quantifizierung der Umsetzung wurde anhand der Signale H^e (P3HT) und H^k und H²⁸ vorgenommen. Daraus wurde ein Umsatzgrad der Hydroxy-Gruppen von ca. 66 % abgeschätzt; dieser Wert sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erlaubte einen detaillierteren Einblick (Abbildung 85). Einzelne Signale von Kohlenstoffatomen in direkter Nähe der Bindungsstelle Fulleren-Polymer (C⁹ und C^a) konnten nicht identifiziert werden, die Verbreiterung war zu stark. Nachgewiesen werden konnten jedoch unter anderem beide Ester-Carbonylkohlenstoffatome C⁸ und C¹⁰ bei hohen Verschiebungen (163.2 ppm), sowie die Kohlenstoffatome C⁶, C⁷, C¹¹ und C¹², die zum Spacer zwischen Fulleren und Polymer bzw. zur aliphatischen Kette gehörten. Im aromatischen Bereich überlagerten sich die Signale von Cⁱ und gebundenem C₆₀, die insgesamt eine breite Signalgruppe bildeten. Im Fall von Polymeren, in denen Spaltprodukte der C₆₀-Seitenketten vorlagen, waren an dieser Stelle zusätzlich auch viele scharfe Signale von niedermolekularen Fulleren-Verbindungen aufgetreten. Dementsprechend bewies das Ausbleiben dieser Signale sowohl eine erfolgreiche Anbindung als auch Aufreinigung des Polymers. Die Quantifizierung des Umsatzes war aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses schwer. Um dennoch die Vergleichbarkeit mit anderen Ansätzen zu gewährleisten, wurden die Signale bei 25.9 ppm (C¹³) und 31.9 ppm (C²⁶) ins Verhältnis gesetzt mit dem Signal für

3 Ergebnisse und Diskussion

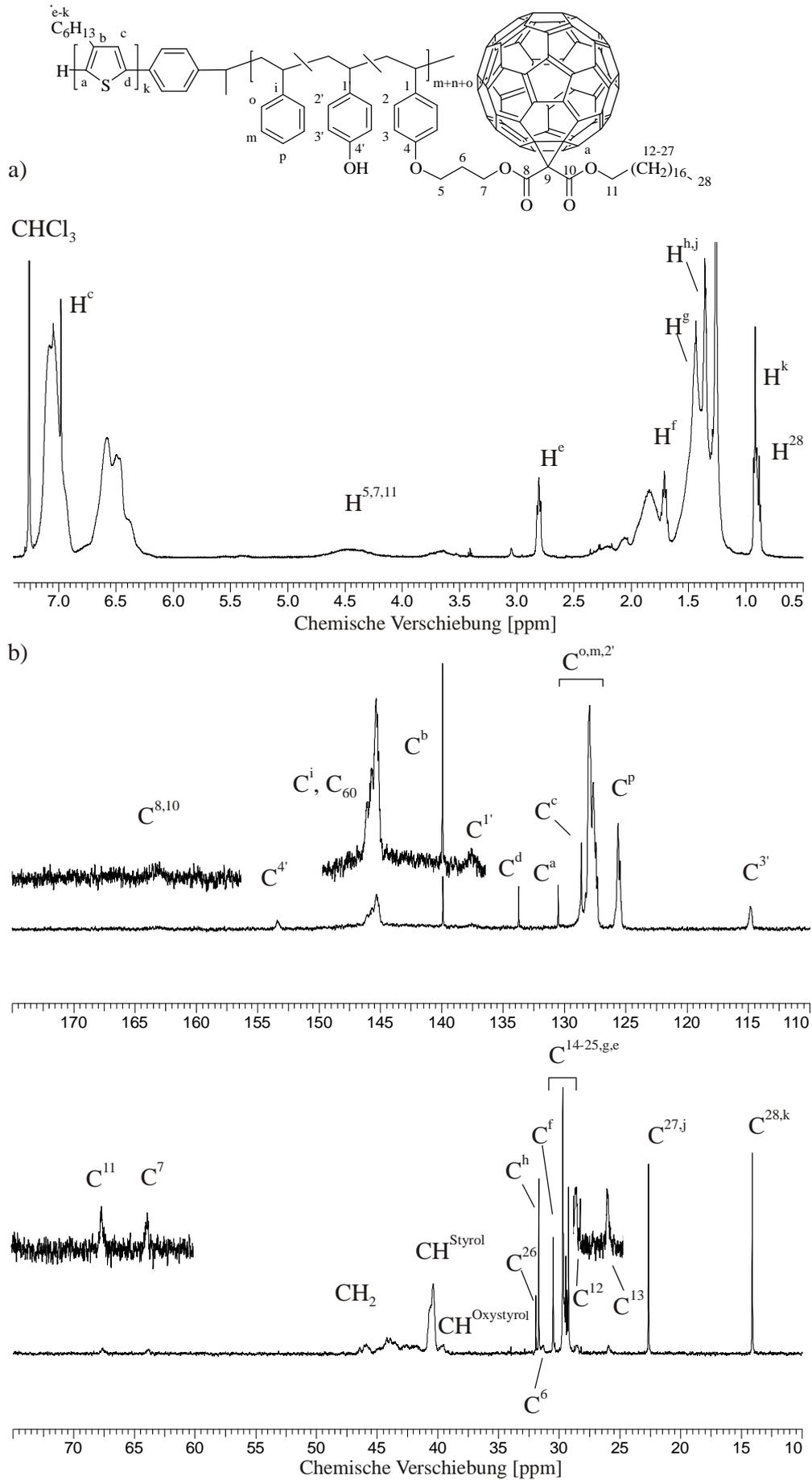


Abbildung 85: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum für das Polymer **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** in Chloroform-*d* C^f bei 30.5 ppm. Aus den Verhältnissen der Monomereinheiten im Blockcopolymer konnte damit ein Umsatz der Hydroxystyrol-Gruppen von ca. $45 \pm 5 \%$ errechnet werden.

Für das Polymer **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-aromEster-C₆₀** lagen im ^1H -NMR-Spektrum keine auswertbaren Signale vor. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum konnte mit Signalen der Malonat-Einheit und des Hexylthiophens ein Umsatz von ca. 90 % berechnet werden, wobei der hohe Fehler der nicht-quantitativen ^{13}C -NMR-Messung zu beachten ist.

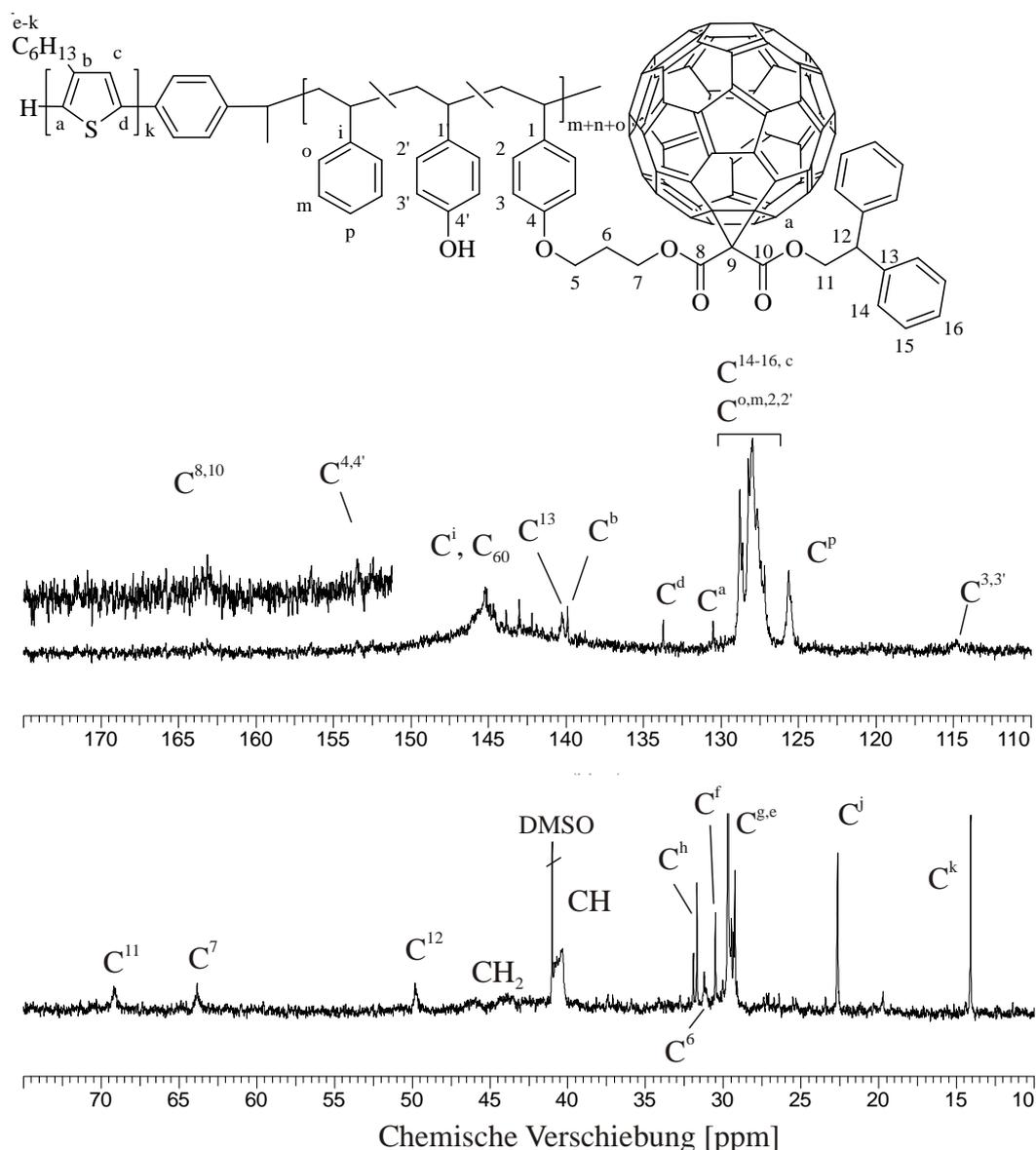


Abbildung 86: ^{13}C -NMR-Spektrum für das Polymer **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-aromEster-C₆₀** in Chloroform-*d*

Für das HEMA-Polymer **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀a** konnten im Protonen-Spektrum alle Signale für P3HT und die Polystyrolkomponente identifiziert werden (vgl. Abbildung 87 und Abbildung 88).

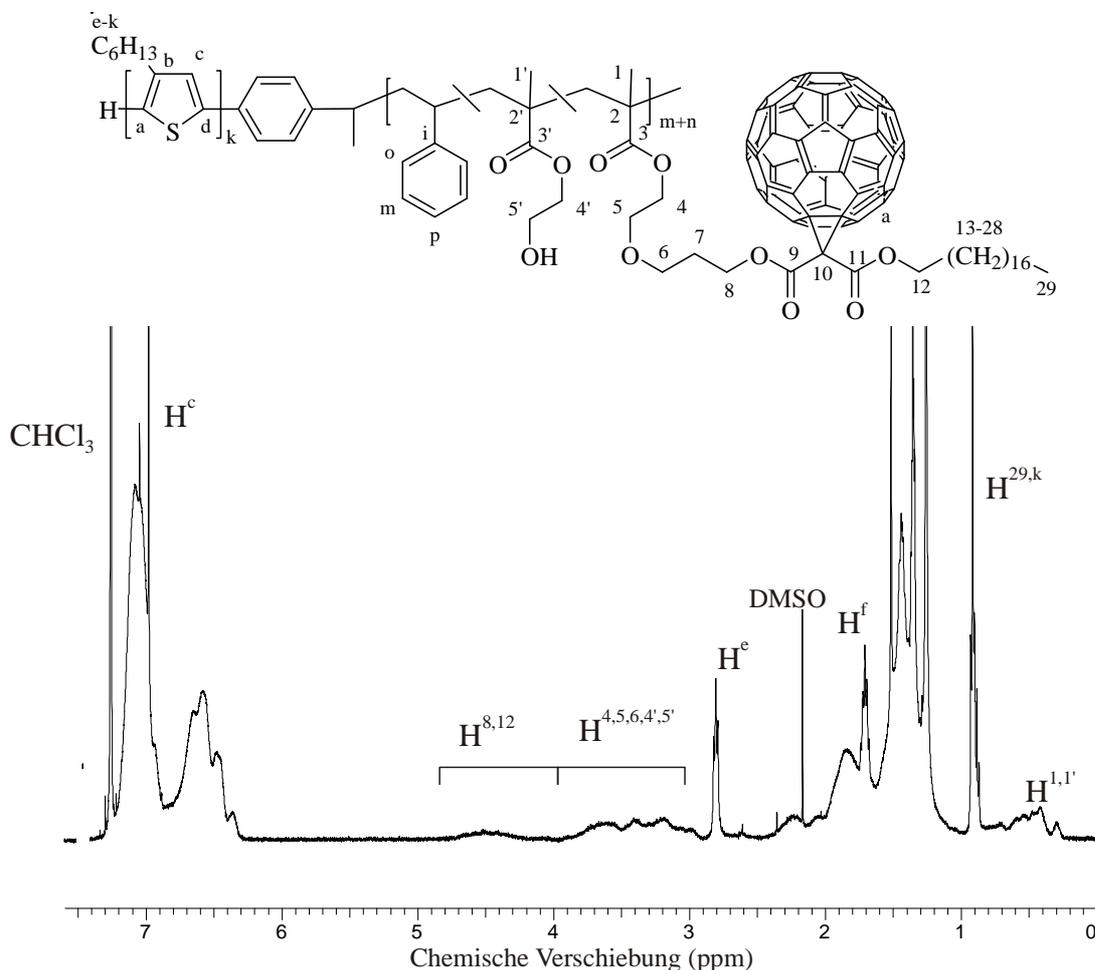


Abbildung 87: ¹H-NMR-Spektrum für das Polymer **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** in Chloroform-d

Tieffeldverschoben zu den Signalen der Protonen H⁴, H⁵, H⁶, H^{4'} und H^{5'} (3.80 – 2.90 ppm) war eine breite Signalgruppe vorhanden, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Estermethylen-Protonen H⁸ und H¹² zurückzuführen war. Auch für dieses Produkt konnte der Vergleich der Signalflächen für H^e, H^k und H²⁹ vorgenommen werden, Abschätzungen ließen auf einen Umsatz von ca. 45 % schließen. Die Auswertung des ¹³C-NMR-Spektrums lieferte die Information, dass die Aufreinigung vollständig war und keine Produktabspaltung vorlag (vgl. Abbildung 88). Für die Malonat-Kohlenstoffe C⁸ und C¹² sowie die Kohlenstoffe der nicht umgesetzten HEMA-Einheiten (C^{4'} und C^{5'}) lagen deutlich unterscheidbare Signale vor. Aus ihren Intensitäts-Verhältnissen konnte ein Umsatz von ca. 27 % ermittelt werden.

Allerdings war auch hier das Signal-Rausch-Verhältnis gering, sodass die $^1\text{H-NMR}$ -basierte Berechnung einen exakteren Wert lieferte.

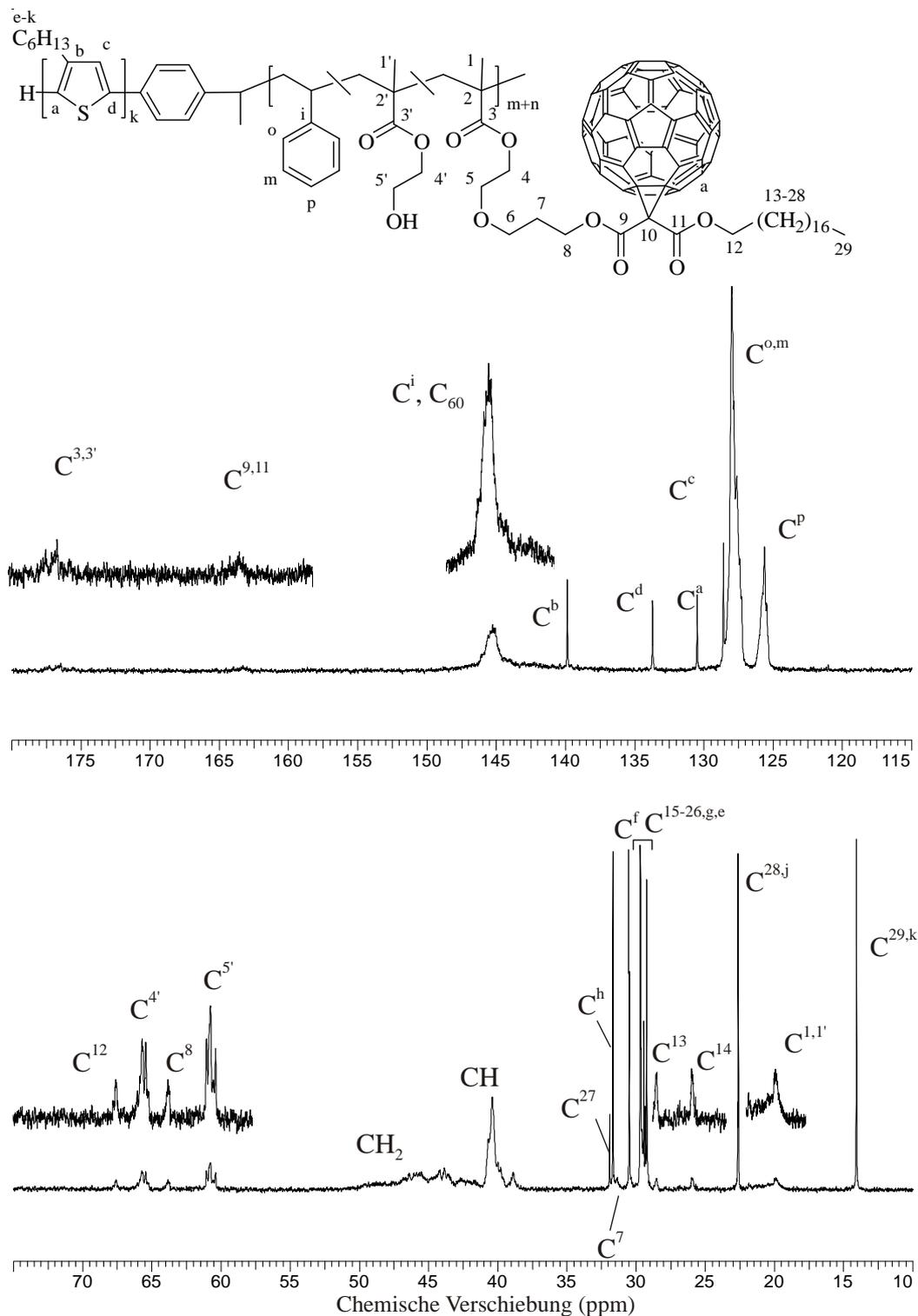


Abbildung 88: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für das Polymer $\text{P3HT-b-C4/Br}_3\text{-alEster-C}_{60}$ in Chloroform-d

Die Produkte wurden, abgesehen von der NMR-Spektroskopie, auch mittels TGA untersucht. Neben dem Abbauverhalten lag der Fokus dabei besonders auf der Bestimmung des C₆₀-Masseanteils im Polymer. Wie schon für die fullerenhaltigen Copolymere diskutiert, wurden dazu die Restmassen bei 500 °C für das unfunktionalierte und das funktionalisierte Blockcopolymer verglichen (s. Kapitel 3.1.3). Die Differenz konnte in etwa dem Fulleren zugeschrieben werden. Aus diesen Massen wurden dann Umsätze errechnet (s. Tabelle 12). Für die Polymere mit aliphatischem Substituenten war das Abbauverhalten vergleichbar (s. Abbildung 89b). Sie waren alle bis etwa 200 °C stabil, bei über 400 °C kam es dann zu hohen Masseverlusten. Eine Ausnahme bildete das Blockcopolymer mit kürzerem Styrol-Block (**P3HT-*b*-C3-1/Br₃-alEster-C₆₀**), für das eine sehr hohe Restmasse bei 500 °C gefunden wurde. Daraus ließ sich auf einen hohen Umsatz schließen. Hier galt allerdings zu beachten, dass aufgrund der extrem geringen Ausbeute lediglich eine TGA-Analyse, aber keine NMR-Analyse durchgeführt werden konnte. Aussagen über Rückstände von **Br₃-alEster-C₆₀** im Produkt konnten daher wegen fehlender ¹³C-NMR-Spektren nicht getroffen werden. Diese Rückstände könnten den C₆₀-Gehalt verfälschen. Beim Betrachten der TGA-Kurve fiel zudem der ungewöhnliche thermische Abbau dieses Polymers auf (Abbildung 89a). Er verlief fast kontinuierlich und ohne echte Stufen. Daher könnten auch beim Heizen auftretende Vernetzungsreaktionen die Ursache für den hohen C₆₀-Gehalt sein.¹⁸⁶ Im Polymer **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-aromEster-C₆₀** mit aromatischem Substituenten begann die große Abbaustufe früher, was auf die Abspaltung der aromatischen Ringe und den Bindungsbruch an dieser Stelle zurückzuführen sein könnte.

Das Abbauverhalten des Blockcopolymers mit HEMA-Einheiten ähnelte stark dem von Polymeren mit aliphatischen Substituenten auf Hydroxystyrol-Basis (vgl. Abbildung 89c). Die Zersetzung begann wieder ab ca. 400 °C und fand in einem einzigen Schritt statt.

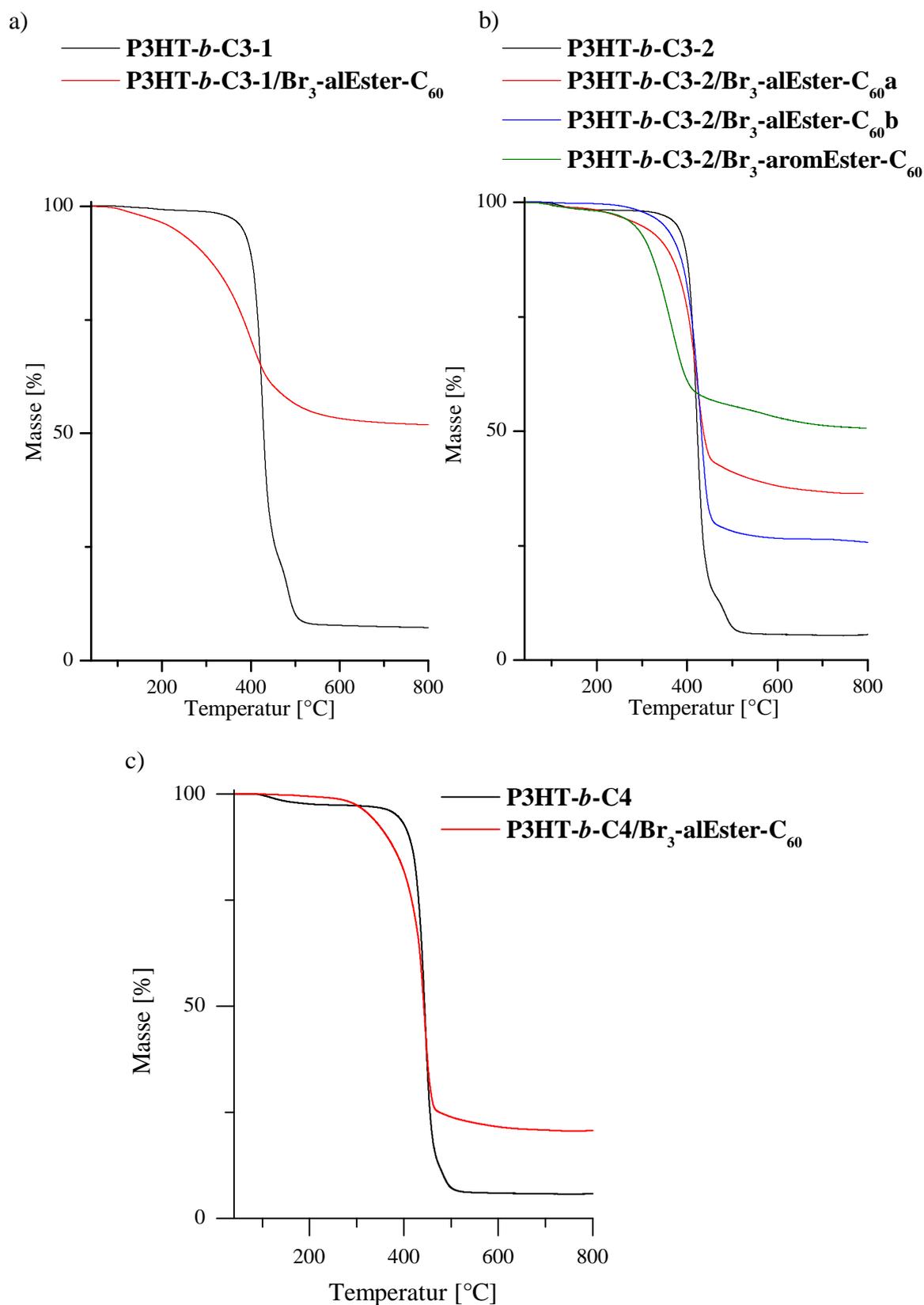


Abbildung 89: TGA-Kurven für fullerenfunktionalisierte Blockcopolymere zur Bestimmung des Fulleren-Gehaltes im Endprodukt

Aus NMR- und TGA-Analyse sollen im Folgenden vergleichende Aussagen zum C₆₀-Masseanteil der Polymere getroffen werden. Theoretisch variiert er in den Ansätzen zwischen 31 und 35 % (vgl. Tabelle 12).

Beim Vergleich der Resultate der Polymere **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** und **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b** fiel der unterschiedliche C₆₀-Gehalt auf. Für den Ansatz **a** mit geringerer Einwaage lag ein höherer Umsatz vor (¹H-NMR: 66 %, TGA: 100 %) als für Ansatz **b** (¹H-NMR: 38 %, TGA: 62 %). Insbesondere die NMR-Werten wichen stärker voneinander ab, was neben dem tatsächlichen Unterschied im Umsatz auch an der Ungenauigkeit der Methode liegen mag. Dabei variierten die Synthesen neben der Ansatzgröße durch die thermischen Bedingungen (**a** wurde erst bei 50 °C, dann bei RT gerührt, **b** durchgehend bei 50 °C) und die Verdünnung der Reaktionslösung (für **b** war eine sehr viel höhere Konzentration gewählt worden). Konkretere Anhaltspunkte, wodurch der schlechtere Umsatz hervorgerufen worden sein könnte, lagen nicht vor.

Tabelle 12: Vergleichswerte für die Bestimmung des Fulleren-Gehaltes, berechnet aus NMR-Spektroskopie und TGA

Ansatz	Gew.-% C ₆₀ theor.	Umsatz ^a [%]			Gew.-% C ₆₀		
		¹ H-NMR ^b	¹³ C-NMR ^c	TGA ^b	¹ H-NMR ^b	¹³ C-NMR ^c	TGA ^d
P3HT-<i>b</i>-C3-1/Br₃-alEster-C₆₀	31	-	-	> 100	-	-	43
P3HT-<i>b</i>-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a	32	66	45	100	25	20	32
P3HT-<i>b</i>-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b	32	38	-	62	18	-	26
P3HT-<i>b</i>-C3-2/Br₃-aromEster-C₆₀	35	-	90	> 100	-	31	46
P3HT-<i>b</i>-C4/Br₃-alEster-C₆₀	35	45	27	38	26	15	19

^a Umsatz der Hydroxy-Gruppen; ^b Fehler: ± 5 %; ^c Fehler: ± 10 %; ^d bei 500 °C

Für **P3HT-*b*-C3-1/Br₃-alEster-C₆₀** ist bei der TGA-Auswertung bereits diskutiert worden, dass die hohe Restmasse möglicherweise durch eine unvollständige Entfernung des Ausgangsstoffes **Br₃-alEster-C₆₀** zustande gekommen sein könnte.

Im Falle der Funktionalisierung mit dem aromatisch substituierten Fulleren (**P3HT-*b*-C3-2/Br₃-aromEster-C₆₀**) stimmten NMR- und TGA-Analyse recht gut überein, da beide mit 90 % (¹H-NMR) bzw >100 % Umsatz (TGA) auf eine hohe Funktionalisierung verwiesen. Da ein ¹³C-NMR-Spektrum vorlag konnte überdies ausgeschlossen werden, dass Reste der Ausgangsstoffe das Ergebnis verfälschten.

Im Methacrylat-basierten Blockcopolymer **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** lag ein geringerer C₆₀-Gehalt vor (¹H-NMR: 26 Gew.-%, ¹³C-NMR: 15 Gew.-%, TGA: 19 Gew.-%). Der Umsatz der HEMA-Gruppen betrug folglich etwa 27 - 45 %. Die Tendenz zu geringeren Veretherungs-Umsätzen im HEMA-Polymer hatte sich in den Studien der Copolymere schon leicht angedeutet. NMR- und TGA-Werte wiesen zwar einige Abweichungen voneinander auf, der grundsätzliche Trend (Umsatz HS > HEMA) war jedoch erkennbar.

Somit zeigte sich, dass sowohl die Veretherung mit aromatischen als auch mit aliphatischen Alkoholen durchführbar war und der pK_S-Wert den erwarteten Einfluss ausübte.

Bei der Bestimmung des Umsatzes und des C₆₀-Gehaltes führte die TGA-Analyse durchgehend zu höheren Werten als die NMR-Analysen. Absolute Aussagen können so nicht getroffen werden, jedoch wiesen die Ergebnisse immer in die gleichen Richtungen und machten zumindest Trends sichtbar.

Wie schon in vorangegangenen Kapiteln diskutiert, war die Untersuchung der Produkte durch GPC fehler- und problembehaftet. Es wäre beispielsweise vorteilhaft gewesen die Produkte im Eluenten Chloroform zu untersuchen, um sie leichter mit den Vorläuferpolymeren vergleichen zu können. Demgegenüber stand die Tatsache, dass sich fullerenhaltige Polymere in Chloroform wie Polyelektrolyte verhalten.²⁵¹ Messungen in THF zeigten unbefriedigende Resultate, ausgelöst durch die mäßige Löslichkeit der Produkte. Die Molekulargewichte von Edukten und Produkten unterschieden sich in unrealistisch geringem Maße voneinander, weswegen keine Auswertungen vorgenommen wurden.

Interessant gestaltete sich das UV/VIS-Absorptionsverhalten der Produkte. **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀** und **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** wiesen in Chloroform-Lösungen eine Absorptionsbande bei etwa 445 nm auf, also im Bereich von P3HT und den

Blockcopolymeren, deren Maximum bei 450 nm lag (vgl. Abbildung 90a, c). Ein deutliches Anzeichen für die erfolgreiche Veretherung war die Absorption unterhalb von 400 nm, die auf das angebundene Fulleren zurückzuführen war.

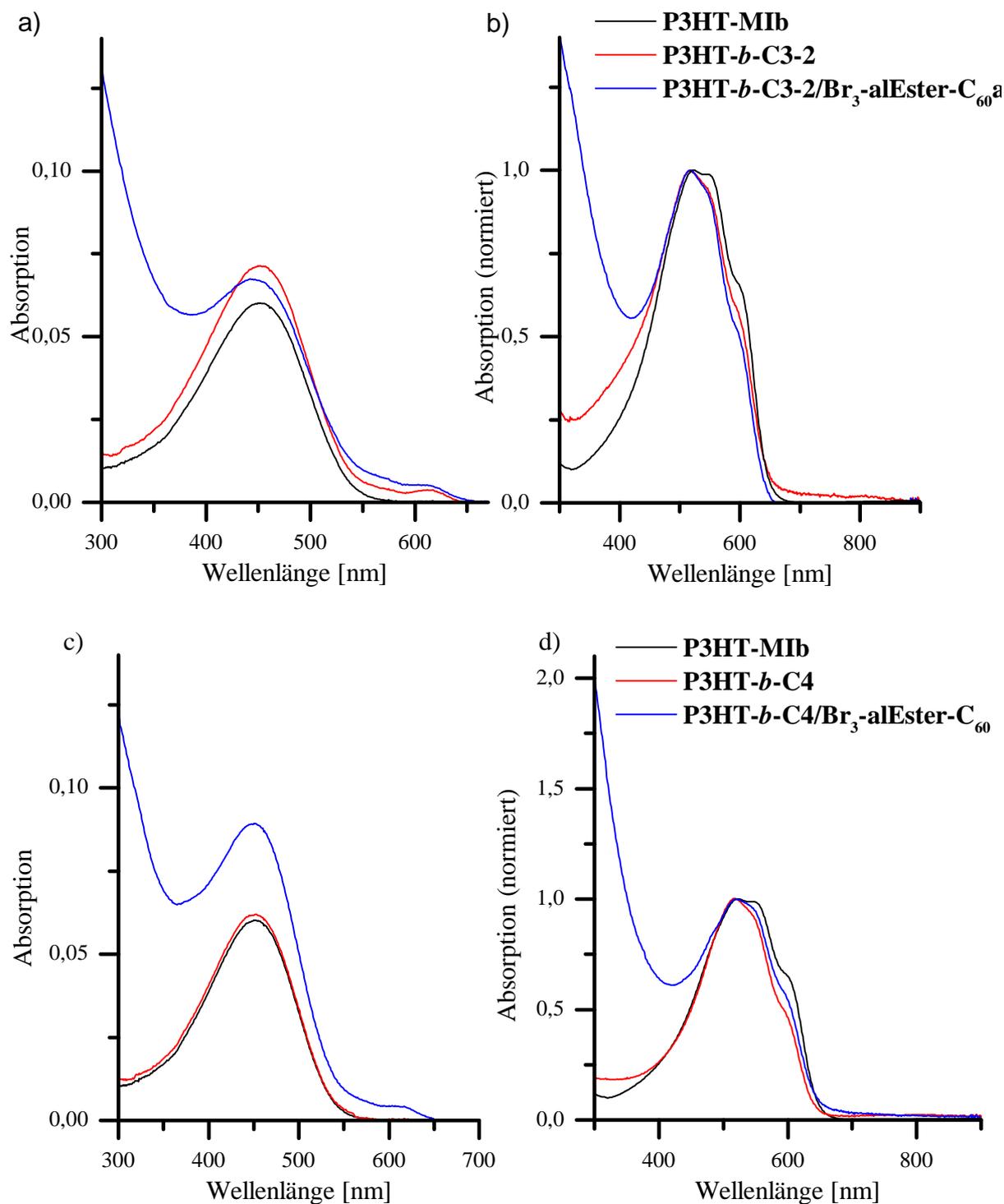


Abbildung 90: UV/VIS-Spektren des Makroinitiators, der Blockcopolymeren und der Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren, a) und b) mit HS- und c) und d) mit HEMA-Gruppen in Lösung (a, c) (10^{-5} mol/l bezüglich

der P3HT-Monomereinheit) und im Film (b, d); Spektren im Film sind auf die maximale P3HT-Absorption normiert

Messungen an getemperten Filmen (vier Stunden bei 150 °C) stellten leichte Unterschiede zwischen **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** und **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** heraus. Die Blauverschiebung für **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** war stärker ausgeprägt als im fullerenfreien Ausgangsstoff, während die Wellenlängenverschiebung bei **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** zwischen P3HT und **P3HT-*b*-C4** lag (vgl. Abbildung 90b, d). Da eine Blauverschiebung im Allgemeinen auf die Störung der P3HT-Ordnung zurückzuführen ist, könnte dies bedeuten, dass die Anordnung durch die Fullereine im Molekül nur geringfügig gestört (**P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**) bzw. im Gegensatz zum Ausgangsstoff sogar verbessert worden war (**P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀**). Allerdings waren die Verschiebungen insgesamt so gering, dass ohne zusätzliche Untersuchungen im Film keinerlei Aussagen dazu haltbar waren.

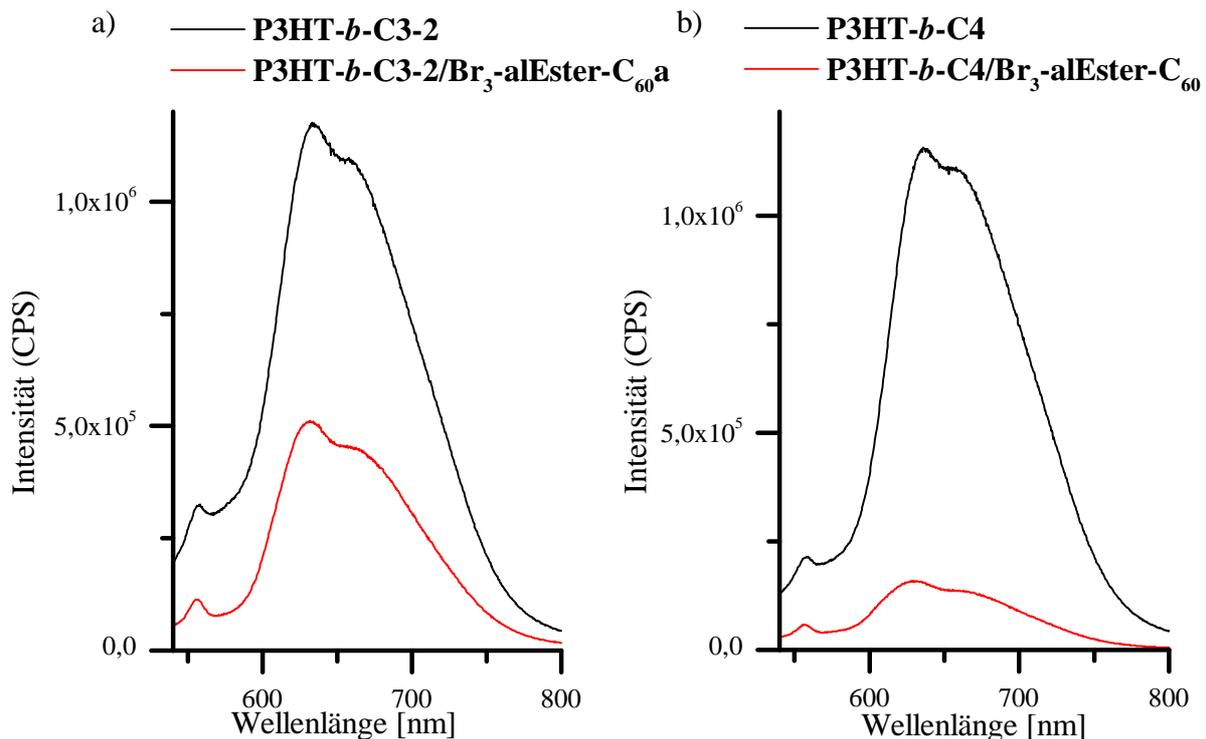


Abbildung 91: Fluoreszenz-Emissionsspektrum der Blockcopolymeren und der Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren mit a) HS- und b) HEMA-Gruppen (Anregungswellenlänge: 630 nm)

Durch die Vereinigung von Donor-Akzeptor-Eigenschaften in Blockcopolymeren könnte es zur Fluoreszenzlöschung kommen, wenn Energie des angeregten P3HT-Blocks strahlungslos auf den Akzeptor-Block übertragen würde. Der Effekt äußert sich in einer mehr oder weniger

vollständigen Auslöschung der Fluoreszenz im Emissionsspektrum. In Messungen an Filmen, die aus Lösungen (10^{-5} M) von Blockcopolymeren und Donor-Akzeptor-Polymeren gependert worden waren, war dieser Effekt kaum zu beobachten. Für **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** war zwar eine Abnahme der Fluoreszenz gegenüber dem Ausgangsstoff zu beobachten, allerdings in geringem Maße (Abbildung 91a). Da auch die Extinktionen der Substanzen in gleichkonzentrierten Lösungen etwa gleichhoch gewesen waren (vgl. Abbildung 90a), hätte sich die Emission deutlicher unterscheiden müssen, um von einer Auslöschung sprechen zu können. Es stand daher eher zu vermuten, dass die Abnahme durch Unterschiede der Filmdicke hervorgerufen wurde. Für **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** war die Differenz deutlicher, zudem ließ sich eine gewisse Abflachung des Fluoreszenz-Emissionsspektrums erkennen (Abbildung 91b). In diesem Fall war die Extinktion des fullerenhaltigen Blockcopolymers deutlich höher gewesen als für die Ausgangsstoffe (vgl. Abbildung 90c). Die Abnahme der Emission für **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** war also stärker zu gewichten als für **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**. Offen war, ob im Falle von **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** eine vorteilhaftere Phasenordnung vorlag, die den Energieübergang zwischen den Materialien erleichterte. Eine Erklärung wäre, dass im Polymer mit dem geringeren Fulleren-Anteil (**P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀**) eine bessere Ausgewogenheit zwischen den Block-Volumina und damit eine stärkere Strukturierung herrschte. Andererseits würden mehr Fulleren-Einheiten auch die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübergangs von Donor zu Akzeptor erhöhen.

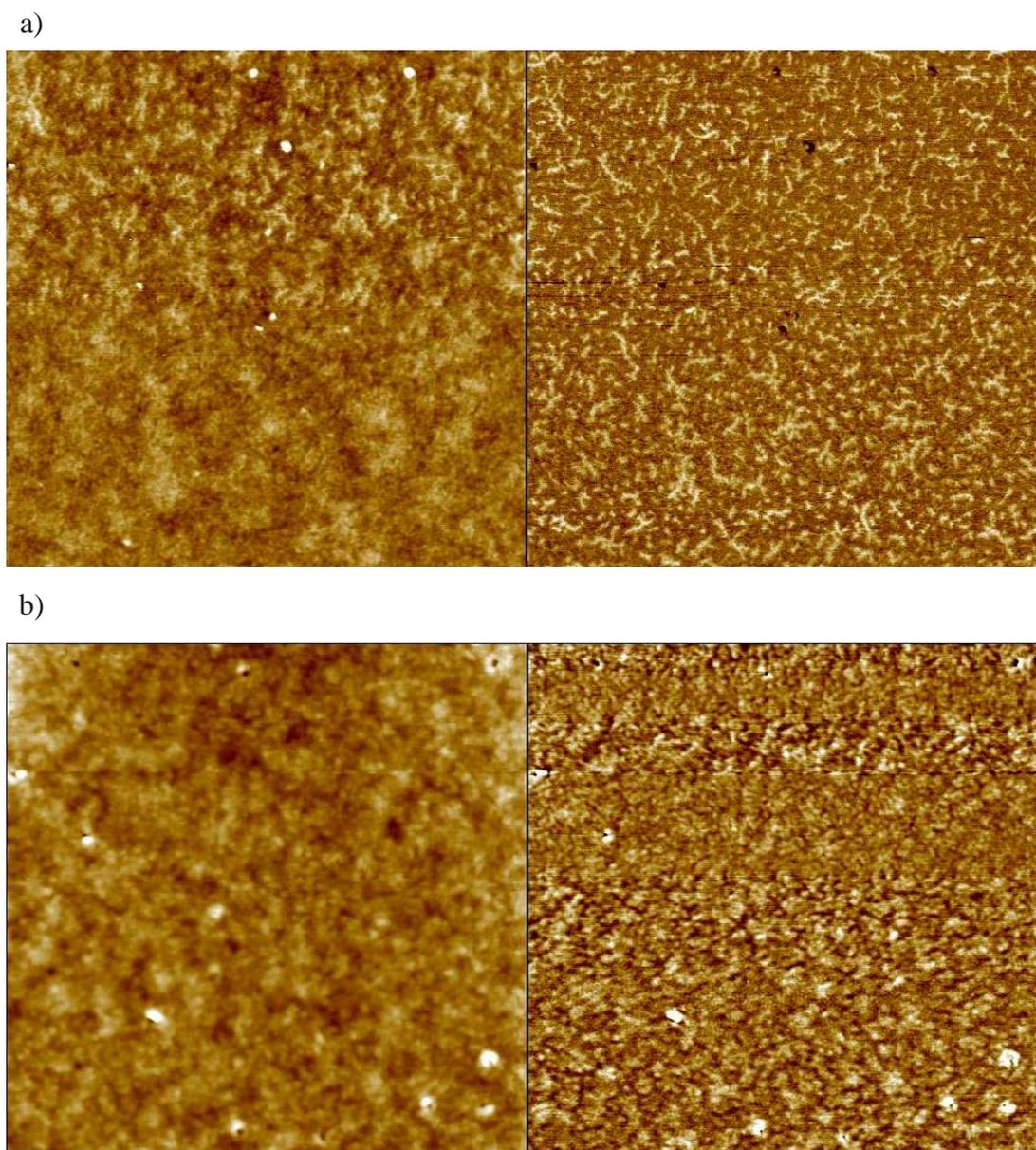


Abbildung 92: AFM-Aufnahmen von **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** im Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) a) eines unbehandelten Films und b) eines bei 150 °C für 1 h getemperten Films; Bildgröße: 2µm x 2µm

Die Morphologie von Filmen, die aus den Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren hergestellt wurden, konnten durch AFM-Aufnahmen näher untersucht werden (s. Abbildung 92). Die Filme der unsubstituierten Blockcopolymeren hatten eine geordnete Struktur gezeigt, die durch die Kristallinität des P3HT-Blocks verursacht worden war (Abbildung 81). Diese Anordnung wurde in den funktionalisierten Produkten nur noch ansatzweise gefunden. Das Phasenbild des ungetemperten **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**-Films wies noch Spuren von hellen, leicht verästelten Strukturen auf, die nach einem Temperschritt (eine Stunde, 150 °C) jedoch einer eher ungeordneten Struktur wichen.

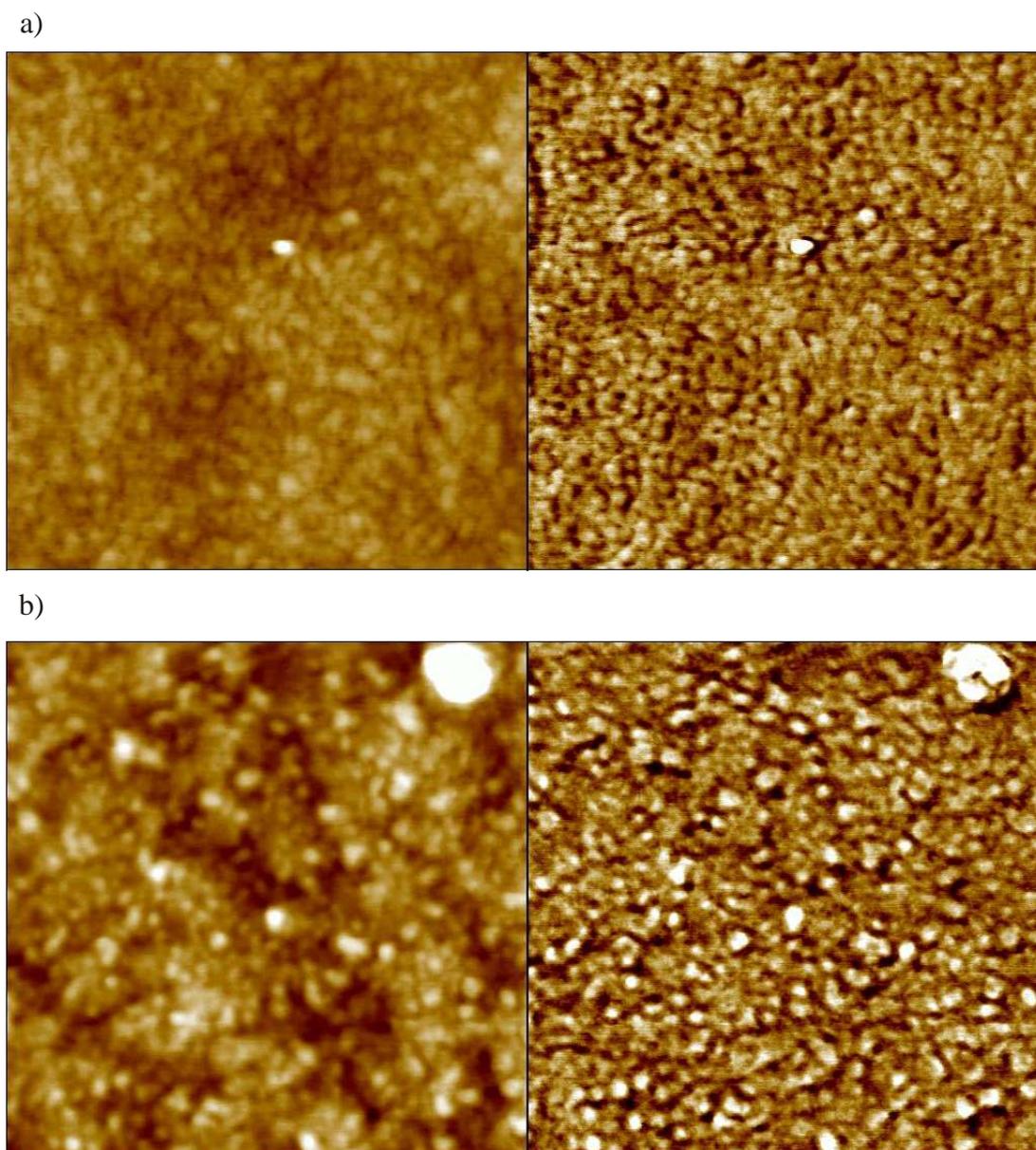


Abbildung 93: AFM-Aufnahmen von **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** im Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) a) eines unbehandelten Films und b) eines bei 150 °C für 1 h getemperten Films; Bildgröße: 1µm x 1µm

Im Film des Blockcopolymer **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** war schon vor dem Tempern keinerlei geordnete P3HT-Phase mehr zu erkennen, statt dessen wurde die vorliegende ungeordnete Struktur durch die thermische Behandlung noch verstärkt (s. Abbildung 93). Im Phasenbild wurde dies durch die Vergrößerung des Kontrastes sehr deutlich. Hier fiel auch die Ausbildung von beinahe kreis- oder kugelförmigen Strukturen ins Auge, die in später diskutierten AFM-Messungen noch wiederholt auftreten sollten. Es stand zu vermuten, dass es sich dabei um Aggregate des Styrol-Blocks handelte.

Da nicht geplant war Solarzellen allein auf Basis der Blockcopolymer herzustellen, konnten diese Strukturveränderungen zwar als Hinweise auf die Störung der ursprünglichen Ordnung

aufgefasst werden, Aussagen über das Verhalten in Blends konnten hierüber aber nicht getroffen werden. Allerdings bestätigten die Aufnahmen, dass die Blauverschiebung in den UV/VIS-Spektren von **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** tatsächlich durch die Störung der P3HT-Kristallisation verursacht worden sein könnte. Dies stand natürlich im Gegensatz zur Rotverschiebung im Fall von **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** gegenüber dem Ausgangspolymer. Möglicherweise war hier die Dimension der diskutierten Ordnung nicht vergleichbar. Zudem war die Präparation (UV/VIS: Glassubstrat, vier Stunden tempern, AFM: Silizium-Wafer, eine Stunde tempern) nicht gänzlich vergleichbar. Allerdings ist nicht davon auszugehen, dass eine Verlängerung der Temper-Zeit für die AFM-Filme eine entscheidend verbesserte Strukturierung zur Folge gehabt hätte, auf der die Diskussion der UV/VIS-Betrachtungen für **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** basieren würde. Dagegen sprach der Trend, der sich nach einstündiger Behandlung bei **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** gezeigt hatte.

3.3 Charakterisierung der Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren in Blends

Die Charakterisierung der Blockcopolymer-Eigenschaften in Blends sowie der Solarzellen-Eigenschaften soll in einem eigenen Kapitel behandelt werden. Dabei werden die Ergebnisse der Stabilisierungsversuche getrennt für fullerensubstituierte und azidhaltige Blockcopolymeren diskutiert, da der Mechanismus, nach dem die Stabilisierung stattfinden soll, für die beiden Stoffsysteme unterschiedlich ist. Zuletzt werden die Ergebnisse der Solarzellen-Tests besprochen.

Die zugrunde liegenden Blends, die dabei stabilisiert werden sollten, basieren auf regioregulärem P3HT (ca. 55 – 60 Wiederholeinheiten, hergestellt durch die Arbeitsgruppe Kiriy am IPF) sowie dem selbst hergestellte Fulleren-Derivat **Pentyl-alEster-C₆₀**. Für Messungen in Filmen wurden die Substanzen im Verhältnis 1:1 in Chlorbenzol gelöst, das jeweilige Additiv wurde im Verhältnis zur eingewogenen Blend-Menge variiert.

Die Herstellung von Solarzellen erfolgte am DTU (Danmarks Tekniske Universitet) Energy Conversion, Roskilde, in der Gruppe von Frederik Krebs. Es wurden kommerziell erhältliches P3HT und PCBM von Aldrich verwendet. Die genauen Präparationsmethoden werden in Kapitel 3.3.3 näher erläutert.

3.3.1 Blends mit fullerenhaltigen Blockcopolymeren

Fullerenfunktionalisierte Blockcopolymere sollten, wie bereits diskutiert, als Phasenvermittler in Blends eingemischt werden um deren Stabilität zu erhöhen (vgl. Abbildung 94).

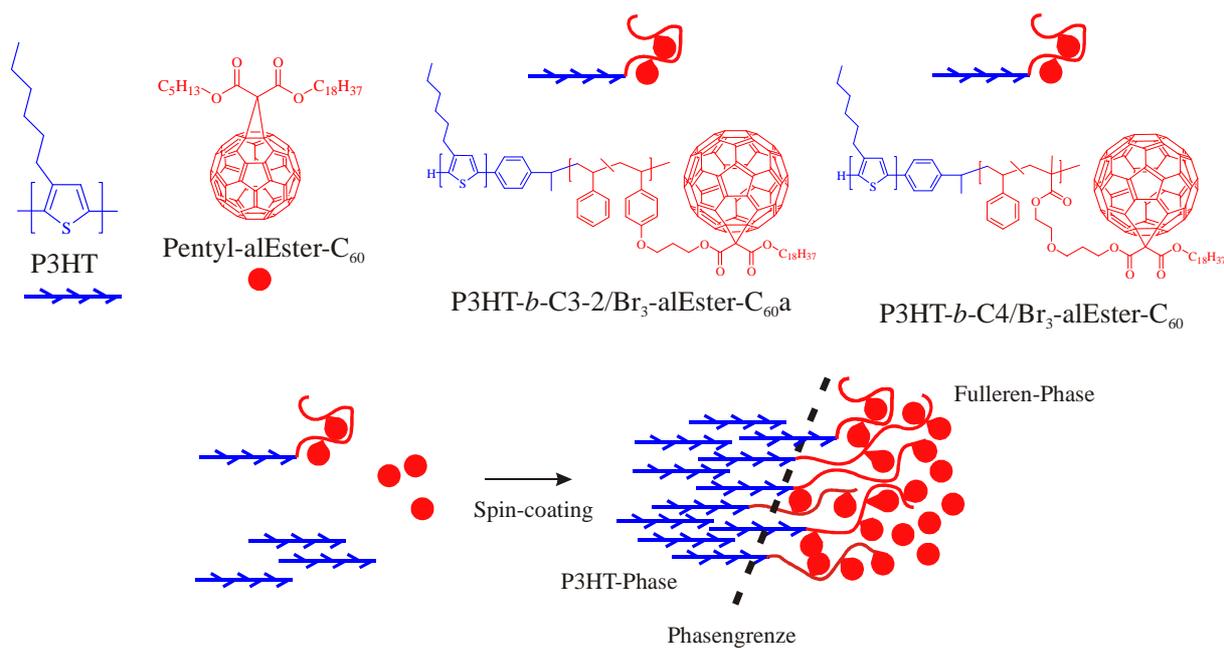


Abbildung 94: Schematische Darstellung der vermuteten Phasenordnung im stabilisierten Blendsystem

Die UV/VIS-Aufnahmen der Blends ohne und mit 2,5 Gew.-% Blockcopolymer-Zusatz zeigten grundsätzlich sehr ähnliche Charakteristika (vgl. Abbildung 95).

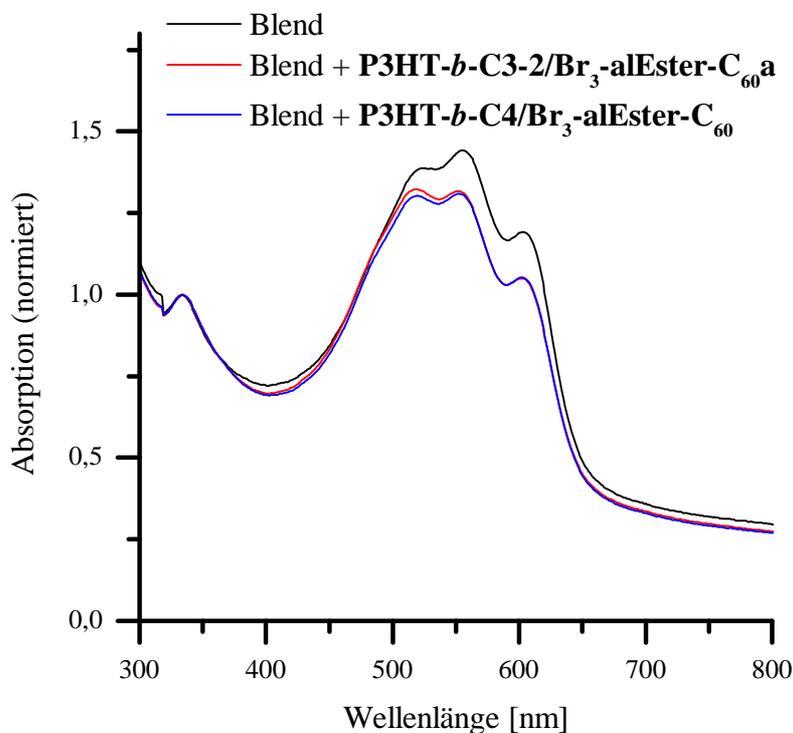


Abbildung 95: UV/VIS-Absorptionsspektren des Blends (P3HT/Pentyl-alEster-C₆₀) ohne (schwarz) und mit Zusatz von 2,5 Gew.-% P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a (rot) und P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀ (blau), gemessen in getemperten Filmen, normiert auf die Absorption bei 334 nm

Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren von **P3HT-MI** und der Blockcopolymeren, die ihr Maximum bei einer Wellenlänge von 523 - 516 nm hatten (vgl. Abbildung 78), war im Blend die Bande bei 554 nm maximal (s. Abbildung 95). Nach Zugabe der funktionalisierten Blockcopolymeren besaßen die Banden im dargestellten Absorptionsspektrum, das auf die Absorption bei 334 nm normiert wurde, bei 518 und 554 nm eine etwa gleichstarke Ausprägung. Die Angleichung der Intensität wurde vermutlich durch die stärkere Abnahme der Absorption bei 554 nm verursacht. Diese Absorption korreliert mit der Konjugationslänge der untersuchten Materialien²⁶⁵⁻²⁶⁷ und schien durch den Zusatz der Blockcopolymeren leicht beeinträchtigt worden zu sein. Da keinerlei Blauverschiebungen auftraten, sollte die Störung der P3HT-Ordnung aber insgesamt gering sein.

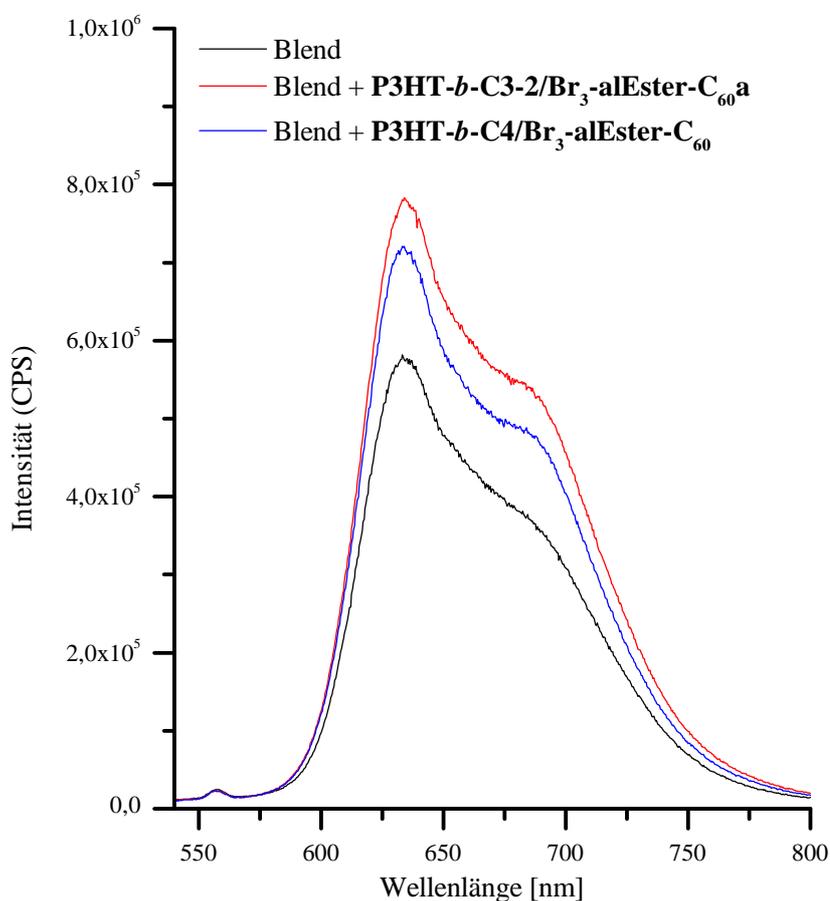


Abbildung 96: Fluoreszenz-Emissionsspektren des Blends (P3HT/Pentyl-alEster-C₆₀) ohne (schwarz) und mit Zusatz von 2,5 Gew.-% P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a (rot) und P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀ (blau), gemessen in getemperten Filmen (Anregungswellenlänge: 516 nm)

Die Emissionsspektren des reinen Blends sowie der Blends mit Blockcopolymerzusatz besaßen gleiche Fluoreszenz-Muster (s. Abbildung 96). Die Fluoreszenzintensität war

vergleichbar mit der Extinktion in den UV/VIS-Spektren und war für die Blends mit Zusatz jeweils höher. Eine Fluoreszenz-Auslöschung trat hier also nicht auf.

Um abzuschätzen, ob die Zugabe der Blockcopolymeren Veränderungen in der Morphologie von dünnen Schichten zur Folge hatte, wurden AFM-Aufnahmen von reinen Blends und von Blends mit jeweils 5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** bzw. **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** angefertigt. Im reinen Blend-System war zu beobachten, wie sich durch die thermische Behandlung eine Phasenmorphologie ausbildete (vgl. Abbildung 97a - c). Stark vergrößerte Aufnahmen machten eine kleinflächige Ordnungsstruktur sichtbar (vgl. Abbildung 97d, e).

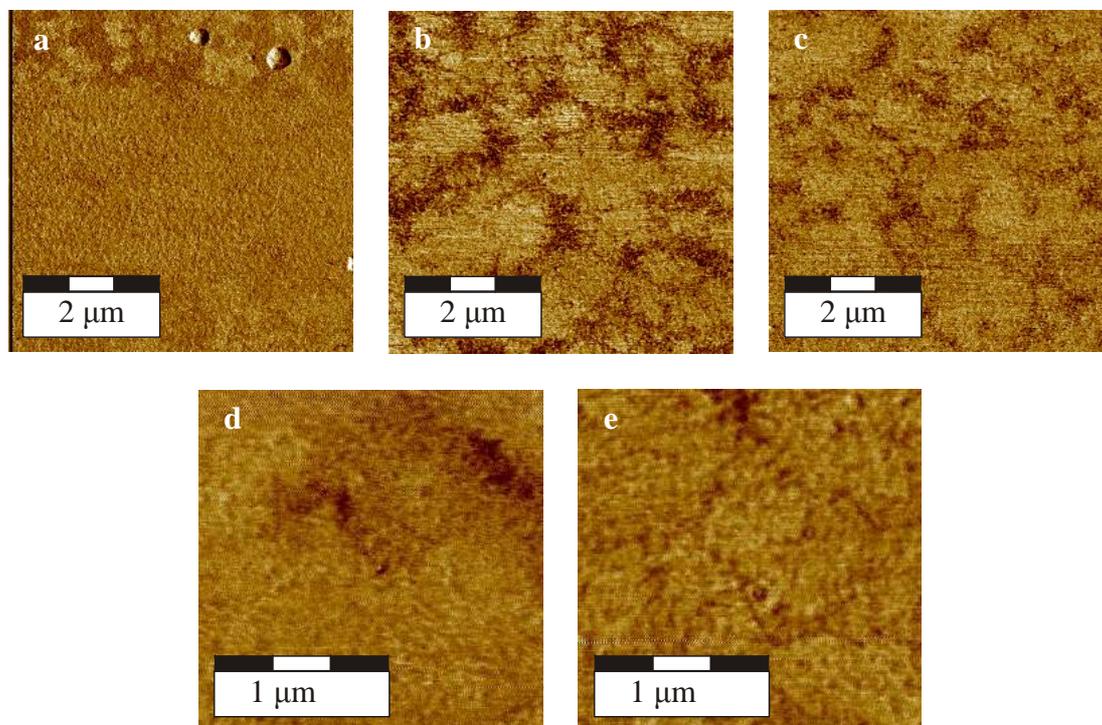


Abbildung 97: AFM-Aufnahmen von reinen Blend-Filmen, a) und d) vor dem Tempern und nach b) 15 Minuten, c) 60 Minuten und e) 360 Minuten bei 150 °C mit unterschiedlichen Vergrößerungen

In den Systemen mit 5 Gew.-% Blockcopolymer-Zusatz glichen sich die Filme unabhängig vom zugesetzten Material stark (vgl. Abbildung 98 und Abbildung 99). Die Struktur war eher rau, was in den reinen Blends weniger stark ausgeprägt war. Folglich war dies auf die Anwesenheit der Blockcopolymeren zurückzuführen. Sie war, um auf später diskutierte Ergebnisse vorzugreifen, auch in den Aufnahmen von Blends mit dem fullerenfreien Blockcopolymer **P3HT-*b*-AzC2** zu beobachten. Diese Aggregation fand daher vermutlich unabhängig davon statt, ob Fullerene an den Styrol-Block gebunden waren. Sie ließe sich

durch die Wechselwirkungen des Styrol-Blocks mit dem Fulleren im Film erklären, da diese weitaus besser mischbar sind als Fullerene und P3HT.

In geringerer Auflösung war eine Strukturierung ähnlich der von Blends ohne Zusatz zu erkennen (s. Abbildung 98). Dabei zeigten sich dunkle Flächen, die dem Fulleren-Derivat bzw. dem fullerenhaltigen Block zuzuordnen waren, und sich nach dem Tempern in ihrer Ausprägung verringerten.

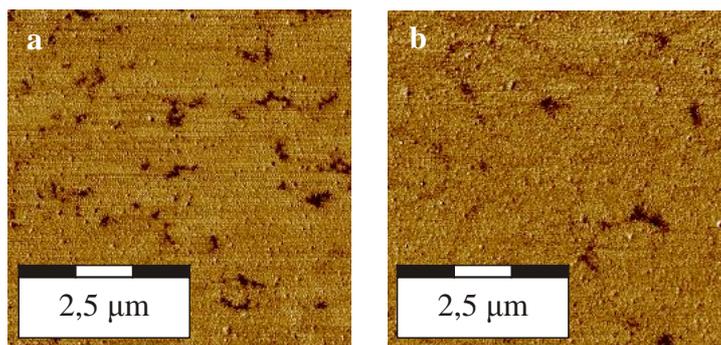


Abbildung 98: AFM-Aufnahmen von Blend-Filmen mit 5 Gew.-% Zusatz von **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀**
a) vor und b) nach dem Tempern für 6 h bei 150 °C

Die starke Vergrößerung des Blend-Filmes mit **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C_{60a}**-Zusatz (Abbildung 99) wies im unbehandelten Zustand kristalline Domänen des P3HT-Blocks auf. Darunter lagen die schon angesprochenen „knubbeligen“ Erhebungen, die auch nach dem Tempern erhalten blieben. Die sichtbaren kristallinen Domänen verschwanden dabei allerdings und sehr kleine Phasen waren die Folge, deren Strukturierung weniger gut erkennbar war.

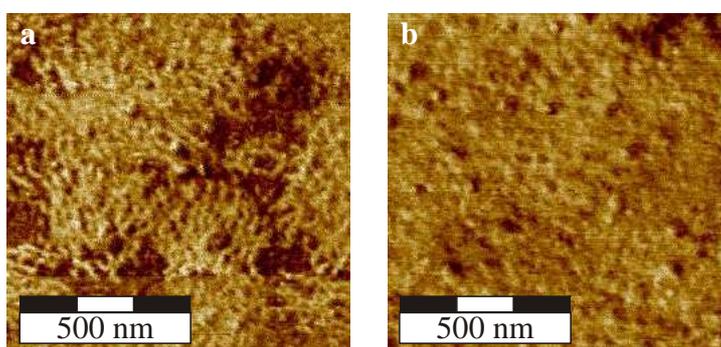


Abbildung 99: AFM-Aufnahmen von Blend-Filmen mit Zusatz von 5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C_{60a}**
a) vor und b) nach dem Tempern

Diese Aufnahmen zeigten, dass im Film eine gewisse Ordnung, aber keine ausgeprägte Strukturierung vorlag. Sie ließen noch keine Schlüsse darüber zu, ob die zugemischten Blockcopolymerer einen Einfluss auf die Phasenstabilität ausübten.

Daher wurden Filme auf Glassubstraten durch Drop-casting hergestellt, die aus der reinen Blend-Mischung bestanden bzw. jeweils 2,5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** oder **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** enthielten. Diese Filme wurden im unbehandelten Zustand und nach Temper-Zeiten von 0, 1, 2, 4 und 6 h (150 °C) im Durchlichtmikroskop betrachtet. In reinen Blends bildeten sich schon nach zwei Stunden dunkle Aggregate, die mit großer Wahrscheinlichkeit Fulleren-Phasen zugeschrieben werden konnten (s. Abbildung 100a – c).

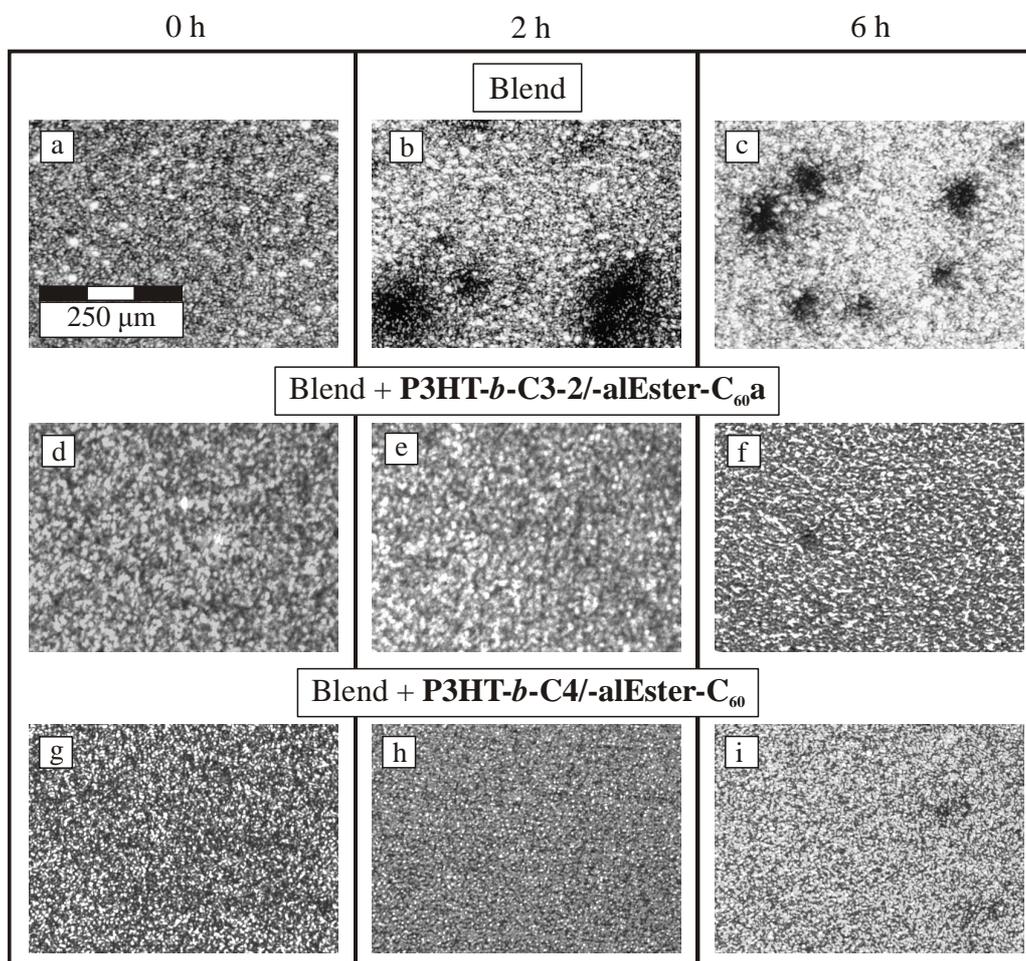


Abbildung 100: Durchlichtmikroskopie-Aufnahmen von Filmen der reinen Blend-Mischung (a – c) und Blends mit einem Zusatz von 2,5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** (d – f) oder **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** (g – h) in unbehandeltem Zustand (a, d, g) und nach Tempern bei 150 °C für zwei (b, e, h) und sechs Stunden (c, f, i); der Maßbalken kann auf alle Aufnahmen übertragen werden

In einigen Publikationen hatten sich unter ähnlichen Bedingungen nadelförmige PCBM-Kristallite gebildet.^{85,90,93,267,268} Eine solche geordnete Kristallisation war hier nicht zu erkennen. Durch den Zusatz eines geringen Prozentsatzes der Blockcopolymeren konnte die Aggregation unterdrückt werden, die Filme blieben homogen (s. Abbildung 100d – i).

Diese Ergebnisse waren vielversprechend, weshalb Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen für Blends mit **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**-Zusatz angefertigt wurden. In diesen war jedoch ohne und mit Zusatz von 5 Gew.-% des Blockcopolymeren nach sechs Stunden eine deutliche Phasenseparation und die Aggregation von Fullerenen offensichtlich. Es war zusätzlich eine Strukturierung in kleinen Domänen vorhanden, jedoch dominierten die Fulleren-Aggregate das Bild (vgl. Abbildung 101a). Die Aggregate zeigten auch ein deutliches Höhenprofil. Besonders gut war dies in TEM-Aufnahmen zu erkennen, die nicht vertikal, sondern mit einem Kippwinkel zur Film-Oberfläche aufgenommen worden waren (s. Abbildung 101b). Die Größenordnung der Domänen lag im Bereich von mehreren hundert Nanometern, diese Dimension hätte also mit dem Lichtmikroskop auflösbar sein müssen. Dass sich Ergebnisse aus Lichtmikroskopie und TEM nicht immer problemlos vergleichen ließen, hatten schon Gholamkhash et al. festgestellt.⁹³ Allerdings hatten sie das Gegenteil beobachtet: Aggregate, die mit dem Mikroskop sichtbar waren, konnten durch TEM-Aufnahmen nicht bestätigt werden. Die Beobachtung, dass sogar in Filmen mit vernetzter Donor-Phase die PCBM-Moleküle aggregierten, machten auch Fréchet et al.²⁶⁹ Wurde hingegen PC₇₁BM verwendet, konnte eine Stabilisierung erreicht werden. Sie führten dies auf die unterschiedlichen Größen der Moleküle zurück. Insofern läge hier ein Ansatzpunkt für eine Optimierung.

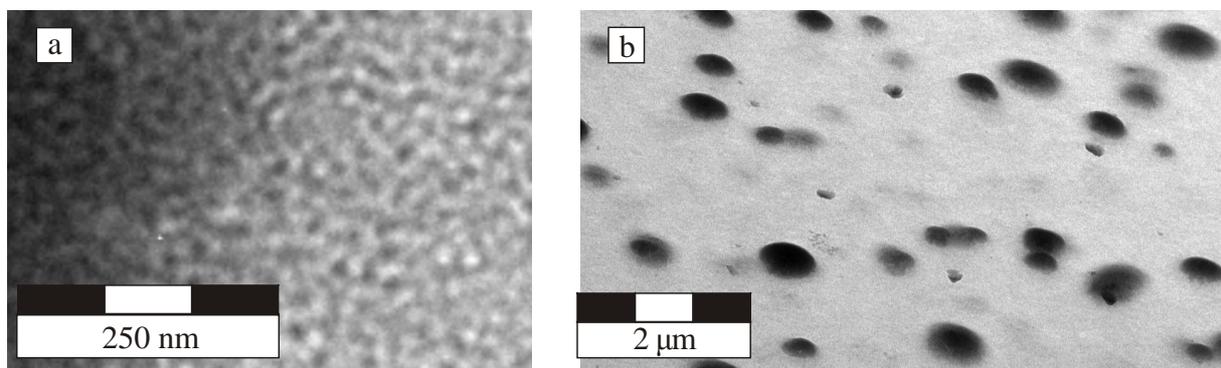


Abbildung 101: TEM-Aufnahmen eines sechs Stunden bei 150 °C getemperten Blend-Filmes mit 5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**-Zusatz a) in Aufsicht und b) mit einem Kippwinkel von 50°

Im Folgenden sollte eine zusätzliche Mikroskopie-Methode zum Einsatz kommen. Wegen der kürzeren Messdauer und der einfacheren Präparation im Vergleich zum TEM wurden Proben für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) angefertigt. Die Größenordnung der im TEM beobachteten Fulleren-Aggregate genügte, um auch im REM sichtbar zu sein. Für die Blends wurde ein höherer Anteil (15 Gew.-%) des Blockcopolymers **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** zugemischt, um die Aggregation der Fulleren-Phase möglicherweise besser unterdrücken zu können.

Die Untersuchungen zeigten interessante Eigenschaften der Filme. Aufnahmen für die reinen Blend-Filme besaßen eine sehr feine Strukturierung (s. Abbildung 102a, b). Sie wurde sowohl mit dem InLens- als auch mit dem Sekundärelektronen-Detektor (Aufnahmen nicht gezeigt) gefunden. Dies ließ den Schluss zu, dass es sich bei der beobachteten Struktur um einen Material-Effekt handelte und nicht allein um die Topologie des Films. Die Phasengröße war aufgrund der geringen Größe, an der auch die thermische Behandlung nichts veränderte, schwer auszuwerten.

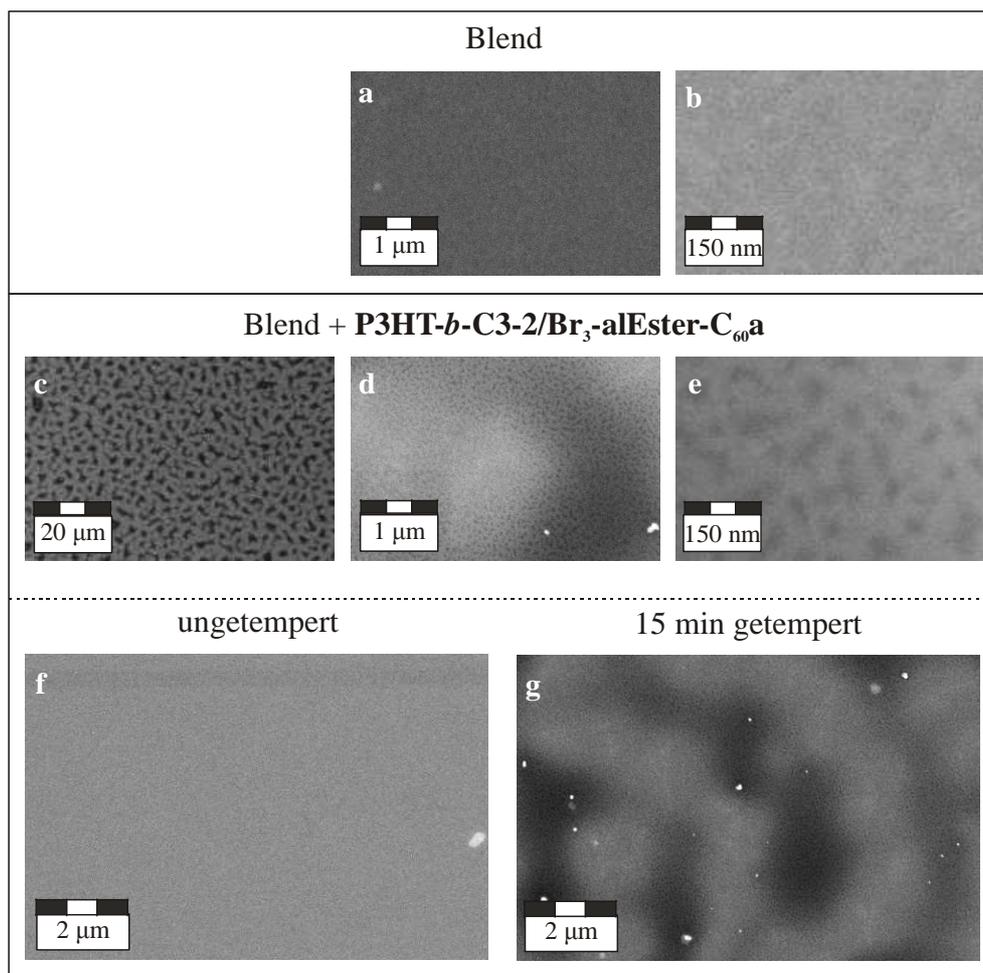


Abbildung 102: REM-Aufnahmen (a, b) vom reinen Blendsystem und (c – e) von Blends mit **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**-Zusatz in unterschiedlichen Vergrößerungen nach 15 min Tempern bei 150 °C, sowie eine Aufnahme des Blends mit Zusatz f) vor und g) nach einem Tempersschritt von 15 Minuten bei 150 °C; alle Aufnahmen wurden im InLens-Modus aufgenommen

Durch die Zumischung des Blockcopolymer entwickelten sich dagegen große „Überphasen“ mit Domänengrößen im Bereich von 1,5 – 3,5 μm (s. Abbildung 102c - g). Innerhalb dieser Überstruktur, die sich erst nach dem Tempern ausbildete (s. Abbildung 102f, g), fanden sich kleinere „Unterstrukturen“. Ihre Größe ließ sich durch die Auflösungsgrenze der Bilder schwer festlegen, grob abgeschätzt handelte es sich aber um einige 10 nm.

Die Strukturierung trat nur in Filmen mit **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**-Zusatz auf, bei der Zumischung von **P3HT-*b*-AzC2** lagen derartige Phänomene nicht vor. Auch das Tempren hatte nur in diesen Filmen eine Morphologie-Änderung zur Folge.

Zum besseren Vergleich wurden von diesen Filmen AFM-Aufnahmen gemacht (s. Abbildung 103), die die REM-Ergebnisse unterstützten. Auch sie ließen auf Überstrukturen mit kleineren untergeordneten Phasen schließen. Größere Aggregate konnten nicht identifiziert werden.

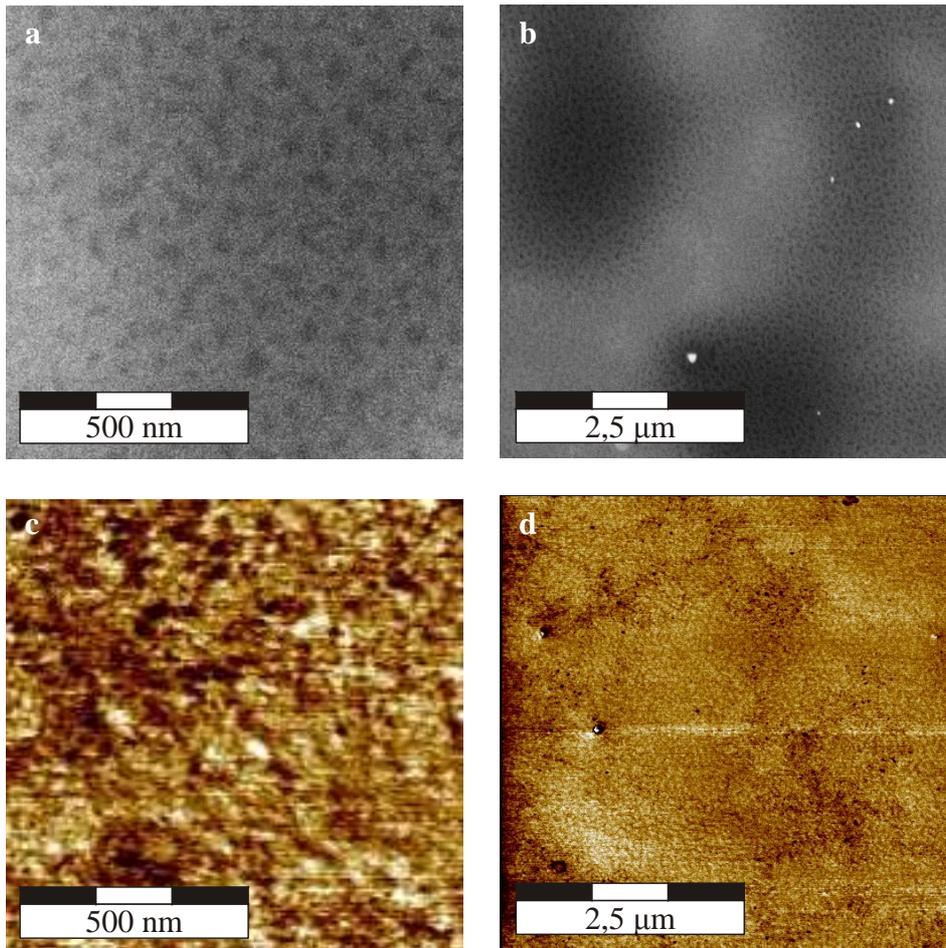


Abbildung 103: REM-Aufnahmen (oben) und AFM-Aufnahmen (unten) an Blend-Filmen mit 15 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** in unterschiedlichen Vergrößerungen

Aussagen über die Eignung dieser mit Blockcopolymeren versetzten Blends als Solarzellen-Materialien ließen sich damit vorerst nicht machen, da die Resultate bezüglich der Stabilisierung nicht eindeutig waren.

3.3.2 Blends mit azidfunktionalisiertem Blockcopolymer

Die Stabilisierung von Blends kann neben der Zumischung von Additiven auch durch die teilweise Vernetzung der Phasen geschehen. In der Literatur war die Herangehensweise bisher darauf beschränkt, eine Komponente des Blends vollständig durch vernetzbares Material zu ersetzen. Dieser Ansatz erfordert einen hohen Materialaufwand. Deshalb sollte getestet werden, ob auch durch die Lokalisierung von Blockcopolymeren an den Phasengrenzen und ihrer anschließenden Vernetzung mit dem Blendmaterial eine stabilisierende Wirkung erzielt werden kann (s. Abbildung 104).

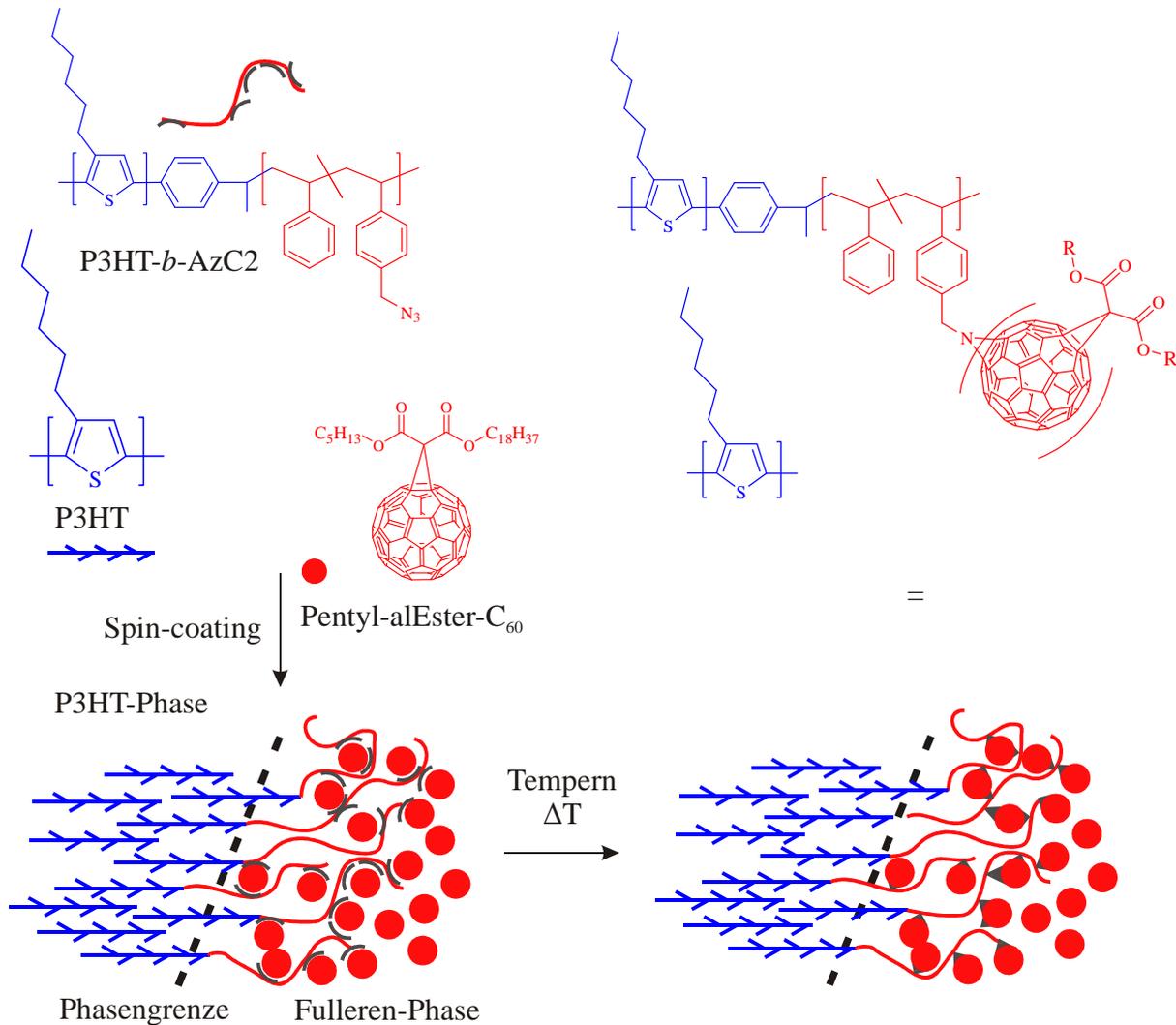


Abbildung 104: Schematische Illustration der Vernetzung von Azid und Fulleren-Derivat im Film

Bei den Synthesen der Blockcopolymeren war unter anderem das azidhaltige Blockcopolymer **P3HT-*b*-AzC2** entstanden. Dieser Polymertyp neigte zu Vernetzungsreaktionen mit Fulleren-Derivaten. Diese unerwünschte Nebenreaktion sollte nun genutzt werden, um das Polymer beim Tempern im Film direkt mit der Fulleren-Phase zu vernetzen (s. Abbildung 104). Die Stabilisierung würde dann durch eine partielle Blockade der Phasengrenze entstehen, die die Diffusion der einzelnen Blend-Bestandteile erschweren sollte.

Eine Nachweismethode für diesen Mechanismus war die FTIR-Spektroskopie, die in diesem Fall auf Silizium-Wafern durchgeführt wurde. An ungetemperten und getemperten Blend-Filmen mit 5 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2**-Zusatz wurden vergleichende Aufnahmen durchgeführt. Die Azid-Bande bei 2096 cm^{-1} verschwand im getemperten Film fast vollständig. Dies war ein erster Hinweis auf die Vernetzungsreaktion, jedoch bestand auch die Möglichkeit, dass die Bande allein durch die thermische Behandlung des Azids verschwand. Um dies auszuschließen, wurde eine Vergleichsmessung durchgeführt, für die das

Blockcopolymer ohne weitere Zusätze getempert und untersucht wurde. Dabei veränderte sich das gesamte Spektrum durch die thermische Behandlung von vier Stunden nicht, die Höhe der Azid-Bande blieb ebenfalls konstant. Die Reaktion der Azid-Funktion lief also nur in Verbindung mit dem Blend ab und könnte diesen möglicherweise fixieren.

Um zu überprüfen wie schnell die Reaktion verlief, wurde eine temperatur- und zeitabhängige FTIR-Untersuchung durchgeführt. Dazu wurde für die bessere Auswertbarkeit ein Film mit ca. 10 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2** durch Drop-casting auf einen Silizium-Wafer aufgebracht.

In einer beheizbaren IR-Zelle wurde der Film mit einer Rate von 10 K/min von 25 °C auf 150 °C aufgeheizt, alle 10 °C wurde eine Messung durchgeführt (vgl. Abbildung 105). Dann wurde eine Stunde lang eine Temperatur von 150 °C gehalten. Bei dieser Temperatur wurden minütlich FTIR-Spektren aufgenommen, wobei die Intensitätsabnahme der Azid-Bande bei 2096 cm⁻¹ verfolgt wurde (vgl. Abbildung 106). Der sofortige Beginn der Messung mit einer auf 150 °C vorgeheizten Zelle war technisch nicht möglich, dies hätte die Prozesse beim Tempern noch besser verdeutlicht. Bereits nach dem Erreichen von 100 °C begann sich die Intensität der IR-Bande bei 2096 cm⁻¹ deutlich zu verringern. Die Reaktion des Azids mit dem Fulleren begann also schon ab dieser Temperatur. Da die T_g des Polymers etwa im selben Bereich liegt, könnte dies neben der notwendigen thermischen Aktivierung eine Ursache für den Start der Reaktion sein. Der Heizvorgang verlangsamte sich ab einer Temperatur von 130 °C, sodass die Rate von 10 K/min nicht mehr ganz erreicht und der zeitliche Ablauf der Messung leicht verzögert wurde. Nachdem die Temperatur auf 150 °C eingestellt war, verringerte sich die Intensität weiter deutlich. Schon nach ca. 20 Minuten hatte sich die Höhe der Bande fast auf den Endwert erniedrigt (vgl. Abbildung 106).

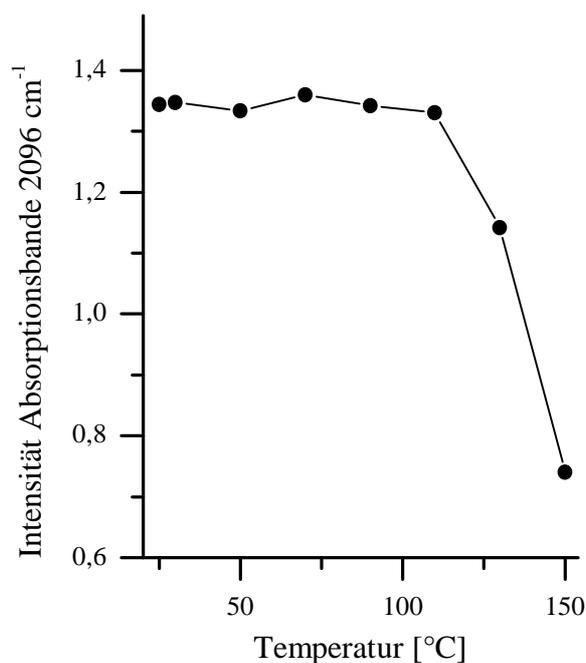


Abbildung 105: Temperaturabhängige Intensitätsabnahme der IR-Bande der Azid-Gruppe (2096 cm^{-1}) in einem Blend-Film mit 10 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2** während der Aufheizperiode von 25 – 150 °C (Heizrate: 10 K/min)

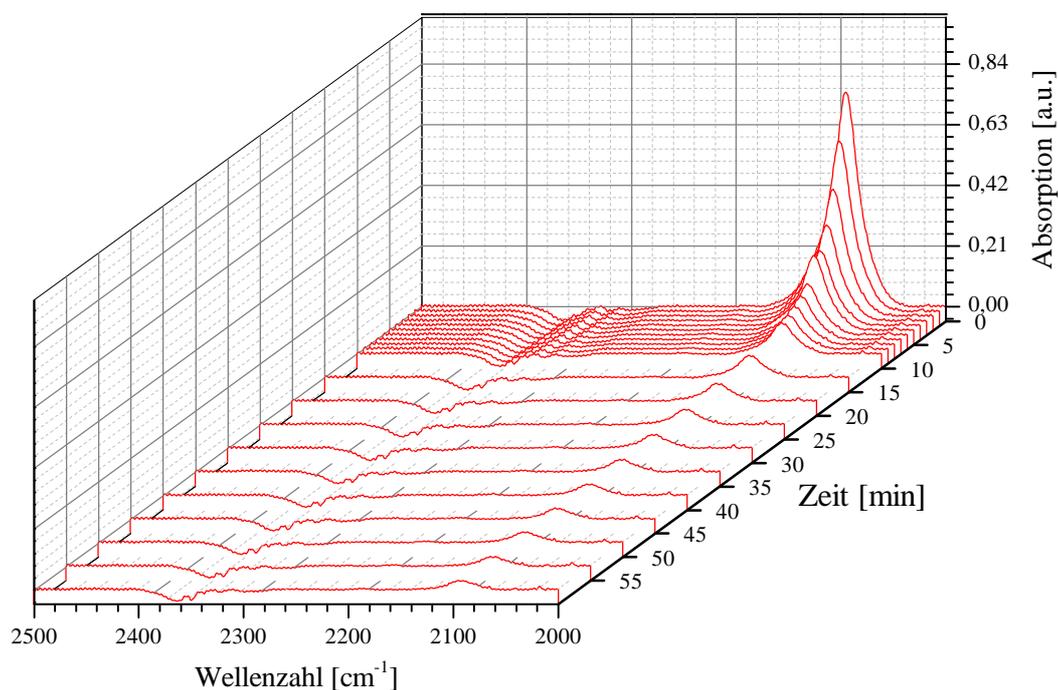


Abbildung 106: Zeitabhängige Intensitätsabnahme der Azid-Bande (2096 cm^{-1}) in einem Ausschnitt des FTIR-Spektrums eines Blend-Films mit 10 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2** bei 150 °C

Einen weiteren Anhaltspunkt ergab ein einfacher Test, bei dem Blend-Filme auf Silizium-Wafern mit und ohne Zusatz getempert wurden. Nach dem Tempern wurden die Filme mit Chloroform vom Wafer gelöst. Bei Zusatz von **P3HT-*b*-AzC2** löste sich der Film in

Chloroform weniger gut ab (vgl. Abbildung 107a), während der reine Blend-Film sich fast vollständig abspülen ließ. Standen die Wafer einige Zeit in Chloroform, dann löste sich der unvernetzte Film vollständig und in einer klaren, helloranen Lösung. Anders der Azid-Film, der zwar teilweise entnetzte, jedoch überwiegend in unlöslichen Partikeln vorlag. Diese wurden auch durch Erwärmen der Lösung nicht löslich.



Abbildung 107: Bilder von Blend-Filmen ohne (links) und mit (rechts) **P3HT-*b*-AzC2**-Zusatz nach der thermischen Vernetzung (vier Stunden, 150 °C) a) in Chloroform-Lösung und b) nach dem Löse-Prozess

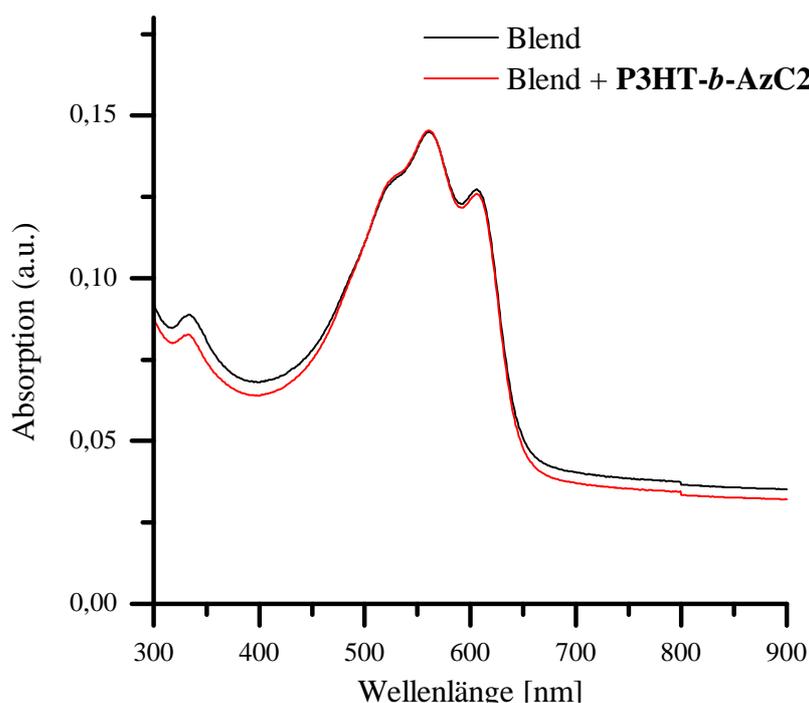


Abbildung 108: UV/VIS-Absorptionsspektren von Blend-Filmen ohne (schwarz) und mit Zusatz (rot) von **P3HT-*b*-AzC2** im getemperten Zustand auf Quarzglas

Auf Quarzglaträgern wurden UV/VIS-Spektren der Blend-Filme mit und ohne Zusatz aufgenommen, die sich in ihrem Absorptionsverhalten kaum voneinander unterschieden (s. Abbildung 108). Die Fluoreszenz-Emissionsspektren der Filme ähnelten sich stark. Es wird daher darauf verzichtet sie hier zu zeigen.

Durch AFM-Aufnahmen ließen sich keine weiteren Schlüsse ziehen, da die Bilder denen der anderen Blockcopolymer-Blends stark ähnelten (s. Abbildung 98 und Abbildung 99). Die Morphologie war etwas weniger stark von den Erhebungen geprägt als beim Zusatz von **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** und **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀**. Die postulierte Aggregation könnte durch kovalent gebundene Fullere also verstärkt worden sein, lag aber auch mit unfunctionalisierten Styrol-Blöcken vor. Da sie nicht durch das Tempern induziert, sondern schon zuvor vorhanden gewesen war, konnte auch die rasche Vernetzungsreaktion daran nichts ändern.

Anhaltspunkt für die potentielle Wirksamkeit des Azid-Polymer-Zusatzes lieferten wieder Durchlichtmikroskopie-Aufnahmen: Auch für **P3HT-*b*-AzC2** bildeten sich, wie schon für die anderen untersuchten Blends mit Zusatz, durch das Tempern keine sichtbaren Fulleren-Aggregate. Die Filme besaßen eine homogene Struktur (s. Abbildung 109).

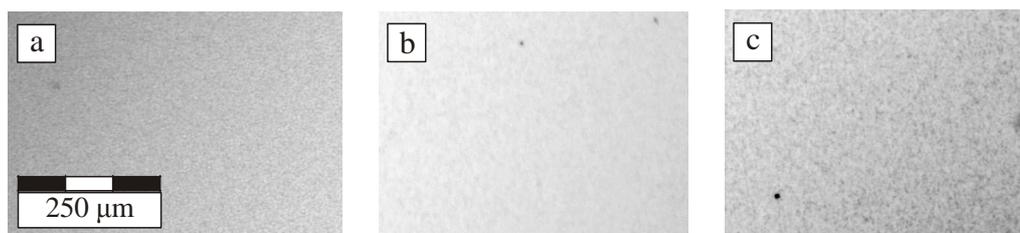


Abbildung 109: Durchlichtmikroskopie-Aufnahmen von Blends mit einem Zusatz von 2,5 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2** a) in unbehandeltem Zustand und nach Tempern bei 150 °C für b) 2 h und c) 6 h; der Maßbalken kann auf alle Aufnahmen übertragen werden

REM-Aufnahmen an Filmen, die aus Blends mit 15 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2** hergestellt wurden, wiesen analog den Aufnahmen der Blend-Filme eine kaum auswertbare Phasenausbildung auf. Daher werden sie hier nicht gezeigt. Eine Überstruktur, die sich in den Filmen mit **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**-Zusatz erst nach dem Tempern gebildet hatte, lag nicht vor. Während des 15-minütigen Temporns war die Vernetzung vermutlich bereits so weit fortgeschritten, dass keinerlei Umordnung der Phasen mehr stattfinden konnte.

Sollte eine Optimierung der erhaltenen Phasenstruktur durch eine Nachbehandlung der gespincoateten Filme notwendig sein, so müsste diese beispielsweise über die Behandlung mit Lösungsmitteldampf erfolgen, nicht aber über eine thermische Behandlung.

Der Vorteil der Stabilisierung durch Vernetzung gegenüber Blends mit fullerenfunktionalisierten Polymeren ist der geringe Aufwand der Synthese. Dies könnte den Ansatz auch im größeren Maßstab sehr interessant machen.

3.3.3 Solarzellen-Tests

Die Herstellung der Solarzellen erfolgte, wie in der Einleitung des Kapitels erwähnt, am DTU Energy Conversion, Roskilde. Es wurden 0,25 cm² große Zellen nach Standardmethoden auf Glas/ITO-Substraten präpariert. Auf die ITO-Schicht wurde eine dünne PEDOT:PSS-Schicht gespincoated und durch Tempern bei 100 °C behandelt. Darauf wurde P3HT/PCBM (1:1) aus einer 2 Gew.-% Dichlorbenzol-Lösung gespincoated. Die Lösung enthielt 1,25 bzw. 5 Gew.-% des jeweiligen Blockcopolymer, bezogen auf die Masse der Blendbestandteile. Zuletzt wurde eine Aluminium-Schicht als Kathode aufgedampft (vgl. Abbildung 110).

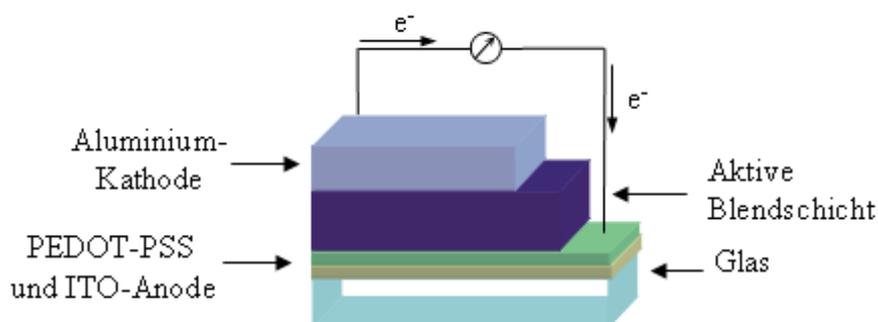


Abbildung 110: Schematische Darstellung des Aufbaus einer BHJ-Solarzelle

Als Polymere wurden die HS-basierten fullerenfunktionalisierten **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** (32 Gew.-% C₆₀) und **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b** (26 Gew.-% C₆₀), das HEMA-basierte **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** (19 Gew.-% C₆₀) und das azidfunktionalisierte Blockcopolymer **P3HT-*b*-AzC2** eingearbeitet. Zum Vergleich wurde auch eine Referenz-Zelle ohne Zusatz hergestellt. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet, die vollständigen Ergebnisse finden sich im Anhang (Tabelle 28). Dort sind außerdem alle Strom-Spannungs-Kurven abgebildet (Abbildung 118 - Abbildung 125).

Tabelle 13: Ausgewählte Ergebnisse der Messungen von Solarzellen-Kennzahlen an P3HT/PCBM-Blendzellen mit Blockcopolymer-Zusatz.

Zelle	Temper-Zeit ^a [min]	PCE [%]	U _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]
Referenz P3HT/PCBM	0	0,84	0,35	-5,82	42
	5	3,06	0,62	-7,86	63
5 % P3HT-<i>b</i>-C3-2/ Br₃-alEster-C₆₀a	0	0,0062	1,12	-0,0116	47
	5	0,0094	1,75	-0,0108	49
	180	0,0126	2,4	-0,01	54
1,25 % P3HT-<i>b</i>-C3-2/ Br₃-alEster-C₆₀a	0	0,0014	0,29	-0,019	26
	5	0,0036	0,67	-0,03	18
	180	0,0079	1,58	-0,0112	45
5 % P3HT-<i>b</i>-AzC2	0	0	0	-0,032	0
	5	0,0051	0,8	-0,0152	42
	180	0,0116	2,06	-0,0104	54
1,25 % P3HT-<i>b</i>-AzC2	0	0,06	0,129	-1,65	28
	5	0,56	0,65	-2,38	36
	180	0,0068	1,13	-0,088	7

^a Temper-Temperatur: 150 °C

Für fast alle Zellen kam es nach fünf Minuten Tempern zu einer deutlichen Verbesserung des Wirkungsgrades (PCE) und des Füllfaktors (FF) im Gegensatz zum unbehandelten Zustand. Dieser Trend setzte sich auch für längere thermische Behandlungen fort. Dies war sowohl für die Referenz (z. B. PCE: 0 min 0,84 %, 5 min 3,06 %) als auch für die Zellen mit Blockcopolymer-Zusatz ersichtlich (z. B. 5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**, PCE: 0 min 0,0062 %, 5 min 0,0094 %). Besonders der Füllfaktor hängt stark von einer vorteilhaften Morphologie und den damit einhergehenden Eigenschaften (z. B. gute Ladungstrennung und guter Ladungsträgertransport) ab. Daher spiegelt der Anstieg dieses Wertes indirekt die häufig beschriebene Morphologieverbesserung durch Tempern wider. Allerdings war der Wirkungsgrad für alle Zellen mit Blockcopolymer-Zusatz um ein bis drei Größenordnungen geringer als für die Referenz. Da die Werte so niedrig waren, ist eine Diskussion von Trends oder Veränderungen nur bedingt aussagekräftig und soll daher nur sehr verkürzt erfolgen. Auffallend war die Tendenz, dass die PCEs und Füllfaktoren für den

Zusatz von 5 Gew.-% der fullerenfunktionalisierten Blockcopolymere höher waren als für den Zusatz von 1,25 Gew.-% (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 28). Zur Verdeutlichung sind vergleichende Strom-Spannungs-Kurven für diese Zellen nach fünf Minuten Tempern gezeigt (Abbildung 111). I_{SC} , U_{OC} , I_{MPP} und U_{MPP} sowie die für die Füllfaktor-Berechnung relevanten Flächen sind eingezeichnet. Der angesprochene Trend ist insofern überraschend, als dass der Wirkungsgrad durch den Blockcopolymerzusatz insgesamt extrem sank, ein höherer Anteil im Gegenzug aber wieder bessere Ergebnisse lieferte. Einen positiven Einfluss auf den Wirkungsgrad übte hier vermutlich die bei 5 %igen Zusätzen höhere Leerlaufspannung (U_{OC}) aus, die den sehr niedrigen Kurzschlussstrom (I_{SC}) kompensierte (vgl. Gleichung 2). Die Spannung wird grundsätzlich durch die Lage von Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO festgelegt, der Einfluss weiterer zusätzlicher Faktoren ist noch nicht gänzlich geklärt.¹⁹ Der geringe Stromfluss kann zum einen durch eine unzureichende Exzitonen-Bildung, zum anderen durch einen verschlechterten Ladungstransport hervorgerufen werden. Für die Zellen mit 1,25 Gew.-% Additiv waren PCE und U_{OC} niedriger, allerdings lagen die Werte für den I_{SC} über denen für Zellen mit 5 Gew.-% Zusatz. Hierin würde somit doch sichtbar werden, dass ein höherer Zusatz des Blockcopolymers für die elektrischen Eigenschaften und die Ladungsträgermobilität nachteilig ist, da eine größere Menge nichtleitenden Materials eingebracht wird.

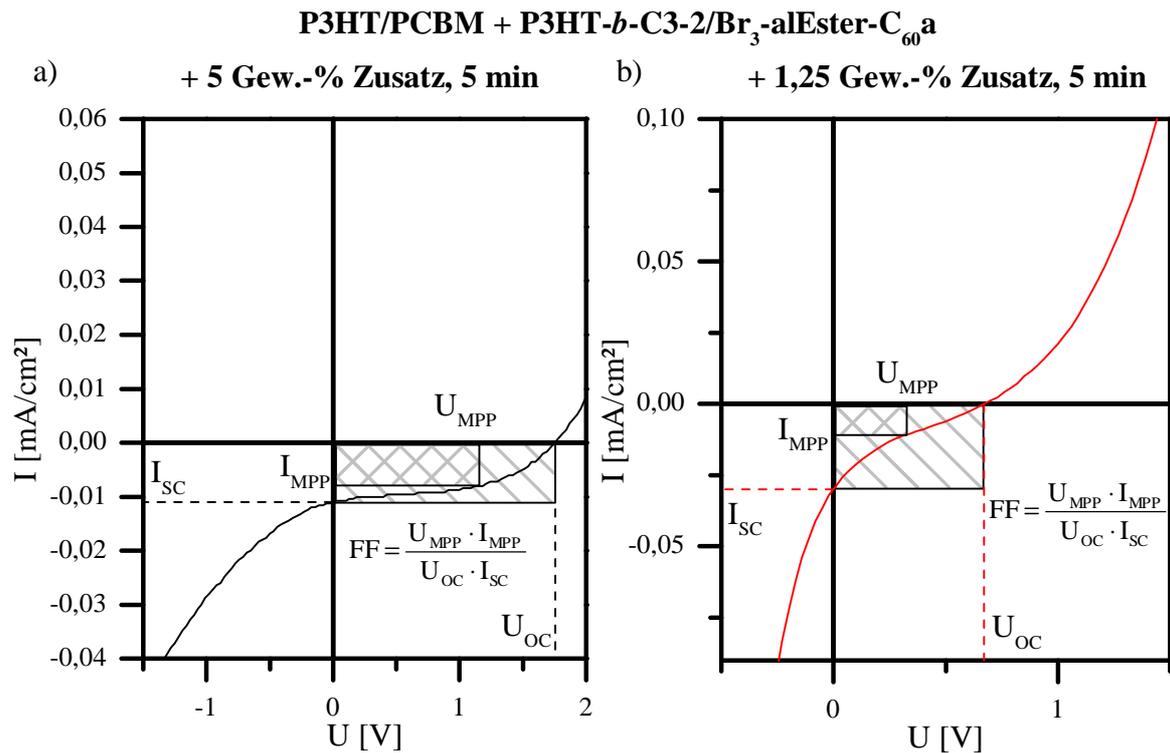


Abbildung 111: Strom-Spannungs-Kurven für Blend-Zellen nach fünf Minuten mit Zusatz von a) 5 Gew.-% und b) 1,25 Gew.-% Zusatz von P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a

Für die Zellen mit azidhaltigem Blockcopolymer war der Trend etwas anders: Für 1,25 Gew.-% Zusatz verschlechterte sich ein verhältnismäßig guter Wirkungsgrad (1,25 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2**, 5 min 0,56 %) durch das Tempern nach drei Stunden erheblich (0,0068 %), während bei 5 Gew.-% Zusatz ein konstant sehr niedriges Niveau zu beobachten war (5 min 0,0051 %, 180 min 0,0069 %). Für diesen Zelltyp schienen die Zellen mit wenig nicht-leitfähigem Additiv anfangs der Referenz zu ähneln und dann eine Verschlechterung der Morphologie zu durchlaufen. Dies drückte sich auch im starken Abfall des Kurzschlussstroms aus. Dagegen reduzierte ein höherer Anteil des Polymers zwar den Wirkungsgrad, führte aber zu einem bedeutend besseren Füllfaktor (180 min 57 %, im Vergleich zu 7 % für 1,25 % Zusatz).

Insgesamt ist nicht klar, weshalb der Zusatz solcher kleiner Mengen der Blockcopolymeren den Wirkungsgrad der Zellen derart negativ beeinflusst. Die Auswertung wurde vor allem dadurch erschwert, dass die Messungen nicht selbst vorgenommen werden konnten. Auf eventuelle Präparationsprobleme (Löslichkeit etc.) konnte so nicht individuell reagiert werden und es war auch nicht möglich Optimierungen durchzuführen. Auf einigen fertigen Zellen waren mit dem bloßen Auge Niederschläge und Körnchen zu erkennen, deren Ursprung unbekannt war. Zum einen könnte eine unzureichende Filterung der Polymerlösungen eine Ursache sein, zum anderen könnten auch die darunterliegenden Filme uneben gewesen sein. Auf der Aluminium-

Elektrode der beim Tempern vernetzenden Zellen (**P3HT-*b*-AzC2**-Zusatz) hatten sich Blasen gebildet, was in der Literatur bei ähnlichen Ansätzen so bisher nicht beobachtet worden war.⁹³ Hier hätte das Vernetzen beispielsweise vor der Aufbringung der Aluminium-Elektrode erfolgen können, um das Problem der Blasenbildung zu umgehen.

So waren die ersten Ergebnisse wenig zufriedenstellend, jedoch ist nicht auszuschließen, dass Optimierungen der Blockcopolymer-Eigenschaften (Blocklängenverhältnis, Fulleren-Anteil) und der Prozessparameter bei der Zellen-Herstellung zu deutlichen Verbesserungen führen könnten. Ohne die gesamte Herstellung und Optimierung der Solarzellen selbst durchzuführen war es daher schwierig über die Eignung der hergestellten Blockcopolymere zu urteilen. Die durchgeführten Messungen sollten eher als erste Versuche denn als endgültige Resultate betrachtet werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren auf Basis von Poly(3-hexylthiophen)-Makroinitiatoren hergestellt werden, die sich als Phasenstabilisatoren für Blend-Polymer solarzellen eignen könnten. Der Schwerpunkt lag auf der Synthese des Akzeptor-Blocks über eine kontrolliert radikalische Polymerisation und die kovalente Anbindung von Fullerenen an diesen Block. Der Masseanteil des Fullerenes im Polymer sollte möglichst hoch sein, da sich dadurch die Kompatibilität mit der entsprechenden Blendphase verbessern sollte, überdies aber auch die Akzeptor-Qualität des Polymers.

Da neue Konzepte zur kovalenten Anbindung von Fullerenen an Polymere erarbeitet werden sollten, wurden die Studien zur Vereinfachung zunächst an Copolymeren durchgeführt, die noch keinen P3HT-Block enthielten. Über die Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) wurden daher Copolymeren auf Basis von Styrol dargestellt. Die Initiierung erfolgte zumeist mit TIPNO-Styrol, in Ausnahmefällen mit TEMPO-Styrol. In Hinblick auf unterschiedliche in Frage kommende Anbindungsmechanismen für die spätere Umsetzung wurden dabei Polymere mit unterschiedlichen, teilweise geschützten reaktiven Gruppen synthetisiert. In einem nachfolgenden Schritt wurden sie zu Alkin- (**C1**), Azid- (**AzC2**) und Hydroxy-Gruppen (**C3** und **C4**) umgewandelt (s. Abbildung 112).

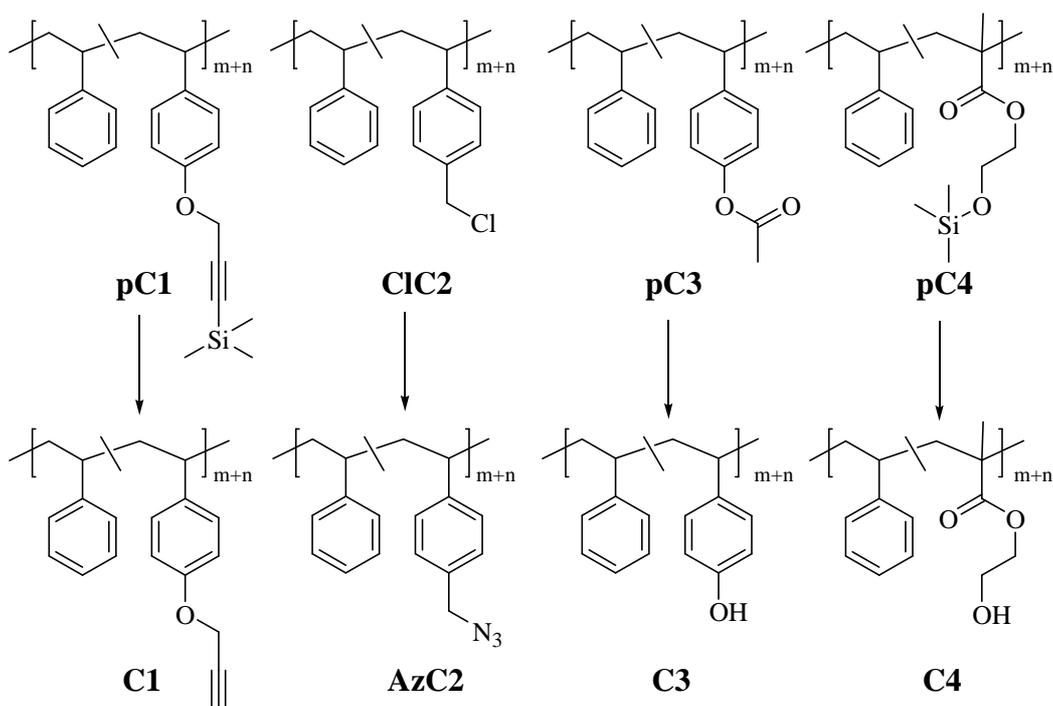


Abbildung 112: Übersicht über die dargestellten Copolymeren

Der Anteil der Comonomere wurde von ca. 5 – 32 % variiert (s. Tabelle 14). Für die geschützten alkinhaltigen Polymere (**pC1**) wurden Molekulargewichte zwischen 5.800 und 15.200 g/mol mit enger Verteilung (PDI: 1,12 – 1,18) erhalten. Nach Entfernung der TMS-Schutzgruppe blieben die Molekulargewichte im erwarteten Rahmen. Polymere mit Vinylbenzylchlorid-Einheiten (**C1C2**) wurden im Bereich von ca. 100 Wiederholeinheiten dargestellt. Dabei stieg mit zunehmendem VBCl-Anteil die Polydispersität von 1,18 (9 %) auf 1,44 (32 %) an. Die Umwandlung der Chlorid- in die Azid-Gruppe durch die Umsetzung mit Natriumazid verlief vollständig. Für hydroxyhaltige Copolymere wurde zum einen das aromatische Acetoxystyrol als Comonomer gewählt. Die Molekulargewichte lagen mit 5.500 - 13.400 g/mol im angestrebten Bereich, die Polydispersität war mit 1,10 – 1,18 gering. Zur Entfernung der Schutzgruppe kam Hydrazin-Monohydrat zum Einsatz. Zur Herstellung eines aliphatischen polymeren Alkohols wurde das TMS-geschützte Hydroxyethylmethacrylat mit Styrol copolymerisiert. Die Molmassen waren mit PDIs von 1,11 – 1,25 relativ eng verteilt. Die Molekulargewichte reichten von 3.900 - 8.100 g/mol. Die TMS-Gruppe wurde durch 0,1 N Salzsäure abgespalten.

Tabelle 14: Übersichtsdaten zu den dargestellten styrolbasierten Copolymeren

Copolymertyp	Comonomeranteil [%] ^a	M_n^b [g/mol]	PDI ^b
pC1	5 – 32	5.800 – 15.200	1,12 – 1,18
C1C2	9 – 32	10.000 – 14.800	1,18 – 1,44
pC3	6 – 30	5.500 – 13.400	1,10 – 1,18
pC4	6 - 30	3.900 – 8.100	1,11 – 1,25

^a ¹H-NMR-Analyse; ^b GPC-Werte in THF, PS-Kalibrierung

Aus den bekannten Modifikationsmethoden für Fullerene wurde die Bingel-Reaktion ausgewählt, bei der Malonate addiert werden. Die dafür notwendigen Malonate sind Diester, die mit unterschiedlichen Substituenten hergestellt werden konnten. Einer davon sollte die Löslichkeit des Fulleren erhöhen. Dabei wurden ein aliphatischer, ein aromatischer sowie ein aromatischer Substituent mit langen Alkylketten eingesetzt. Der zweite Substituent sollte eine funktionelle Gruppe für die polymeranaloge Reaktion mit den Co- bzw. Blockcopolymer tragen. Hier reichte die Spanne von Brom- über Azid-, Alkin- bis hin zu Säure-Gruppen. Die Addition der Malonate an Fulleren C₆₀ erfolgte durch die Reaktion mit Halogenen (Tetrabromkohlenstoff oder Iodid) und der Base 1,8-Diazabicycloundecan.

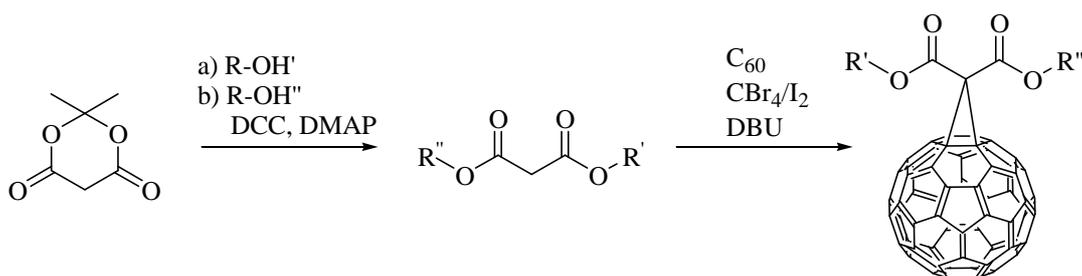


Abbildung 113: Syntheschema für die Darstellung von Bingel-Produkten

Der Erfolg der Synthesen der Fulleren-Derivate war stark abhängig von den Substituenten. Malonate mit aliphatischem Rest ließen sich mit den höchsten Ausbeuten mit dem Fulleren umsetzen, der aromatische Substituent war gegenüber sauren Reaktionsmedien instabil. Während mit Brom-, Alkin und geschützter Säure-Gruppe stabile Fullerene vorlagen, besaß die Azid-Gruppe eine zu hohe Reaktivität bezüglich des Fulleren-Kerns. Infolgedessen vernetzten die Produkte besonders in trockenem Zustand schnell. Zur Überprüfung der Struktur wurden die Fulleren-Derivate unter anderem mit NMR-, UV/VIS- und Fluoreszenz- sowie Massenspektroskopie untersucht. Die Analysen zeigten, dass es sich um einfachsubstituierte Additions-Produkte handelte.

Um Polymere und Fullerene kovalent aneinander zu binden, wurden zwei Vorgehensweisen gewählt. Polymere mit Alkin-Gruppe wurden mit azidhaltigen Malonaten mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition umgesetzt. Die so entstandenen polymeren Malonate reagierten dann in der Bingel-Reaktion mit Fullerenen. Wichtig war bei dieser Herangehensweise die genau eingehaltene Stöchiometrie zwischen Malonat-Einheiten und Fullerenen sowie ein maximaler Anteil von 5 % reaktiver Gruppen im Polymer. So wurde gewährleistet, dass intra- und intermolekulare Vernetzungsreaktionen über den Fulleren-Kern weitestgehend ausblieben. Die Bildung des C₆₀-haltigen Produktes wurde unter anderem über UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen. Im Gegensatz zum Ausgangsstoff absorbierte das fullerenhaltige Polymer in einem Wellenlängenbereich unter 600 nm (vgl. Abbildung 114). Auch mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie konnte das Produkt eindeutig nachgewiesen werden.

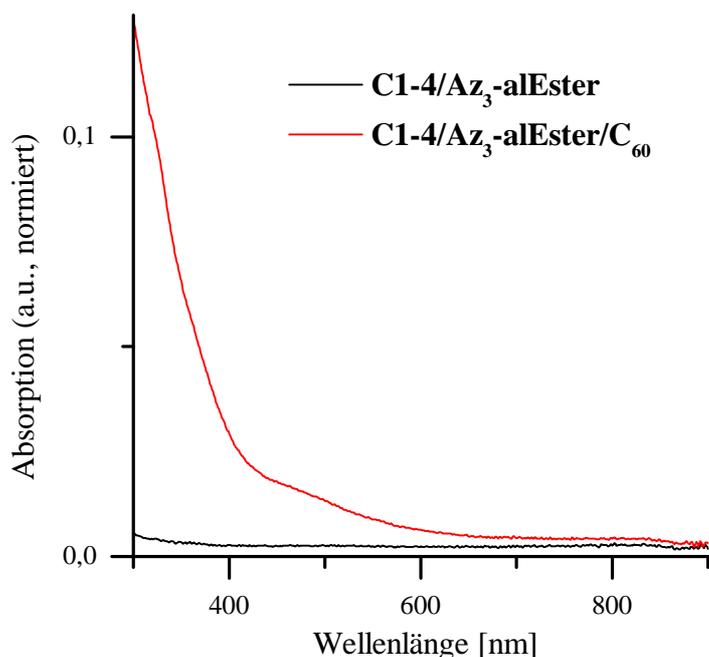


Abbildung 114: UV/VIS-Spektren des malonatfunktionalisierten Ausgangspolymers (schwarz) und des über die Bingel-Reaktion hergestellten fullerenhaltigen Produktes (rot) in Toluol

Die Umsetzung von **AzC2** mit alkinhaltigen Fullerenen wurde durch die Reaktivität der Azid-Gruppen erschwert. Trotz äquimolaren Einsatzes beider Reagenzien verblieben freie Azid-Reste, die über die Fulleren-Kerne vernetzten und letztlich zu unlöslichen Produkten führten. Auch die Veresterung der säurehaltigen Fullerene mit den Polymeren **C3** und **C4** war problematisch. Zwar gelang die Veresterung mit Modellsubstanzen sauber, die Fulleren-Seitengruppen jedoch neigten nach der Reaktion mit dem Polymer zum Abbau. Produktgemische von teils gebundenen Seitengruppen und Spaltprodukten waren die Folge.

Erfolgreich wurde in die Fulleren-Chemie eine neue Veretherungsmethode eingeführt. Bromfunktionalisierte Fullerene konnten sowohl mit polymeren aromatischen (**C3**) als auch mit polymeren aliphatischen Alkoholen (**C4**) unter Verwendung von Cäsiumcarbonat verethert werden. Dabei traten keine Nebenreaktionen auf und die Umsätze der Hydroxygruppen lagen bei ca. 75 %. In den Polymeren wurden C₆₀-Gehalte von bis zu 46 Gew.-% mittels NMR und TGA bestimmt.

Die polymeranalogen Reaktionen, die im ersten Teil der Arbeit an Copolymeren erfolgten, sollten im Anschluss auf Blockcopolymeren übertragen werden. Daher wurden mit einem P3HT-Makroinitiator, der eine TEMPO-Gruppe trug, Blockcopolymeren hergestellt (s. Abbildung 115).

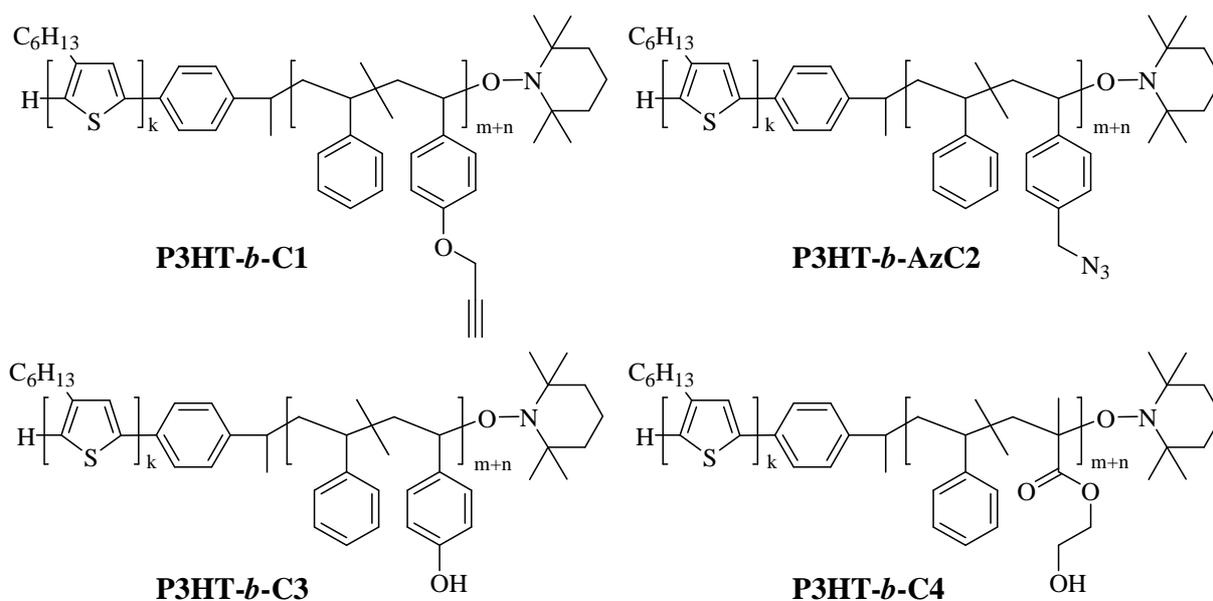


Abbildung 115: Übersicht über die Strukturen der hergestellten Blockcopolymeren

Alle schon zuvor in Copolymeren eingesetzten Comonomere kamen zur Verwendung. Es ließen sich monomodal verteilte Blockcopolymeren variabler Länge synthetisieren. Dabei reichten die Verhältnisse 3HT/S/Comonomer von 1/0,8/0,08 (**P3HT-*b*-C1**) über 1/3,7/0,5 (**P3HT-*b*-C3**) bis hin zu 1/7,6-8/1,0-1,1 (**P3HT-*b*-C2**, **P3HT-*b*-C3** und **P3HT-*b*-C4**). Die Blockcopolymeren bildeten in dünnen Filmen deutlich separierte Phasenmorphologien aus, die in AFM-Aufnahmen deutlich zu erkennen waren.

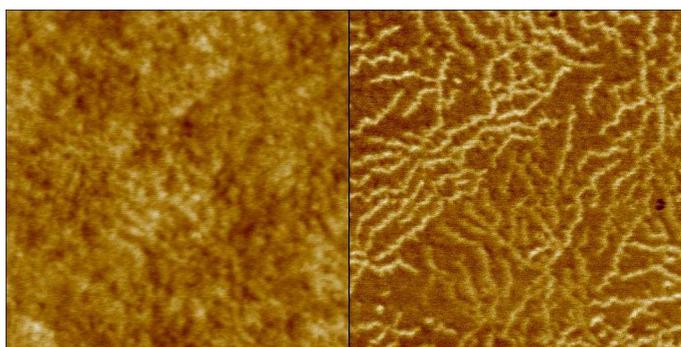


Abbildung 116: AFM-Aufnahmen des getemperten **P3HT-*b*-C3-2**-Films im Höhen- (links) und Phasenbild (rechts), (Bildgröße: 1 μm x 1 μm)

An den alkinhaltigen Blockcopolymeren wurden Click-Reaktionen mit azidierten Malonaten durchgeführt, die saubere Produkte zur Folge hatten. Jedoch wurde darauf verzichtet die Bingel-Reaktion an diesen Produkten durchzuführen, da der theoretisch mögliche Fulleren-Gehalt sehr niedrig lag.

Die Umsetzung hydroxyhaltiger Blockcopolymerer erfolgte wie bei den Copolymeren mit Cäsiumcarbonat und bromfunktionalisierten Fullerenen. Auch hier verlief die Reaktion mit hohen Ausbeuten. NMR-, UV/VIS-, Fluoreszenz und TGA-Auswertung deuteten auf die Bildung von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren hin. Dabei wurden in Polymeren mit den Verhältnissen P3HT₅₈-*b*-P(S₄₆₄-*r*-HS₅₈) und P3HT₅₈-*b*-P(S₄₂₉-*r*-HEMA₆₄) über TGA Fulleren-Gehalte von 32 Gew.-% bzw. 19 Gew.-% ermittelt, wenn die Veretherung mit dem aliphatischen Fulleren-Malonat erfolgte. Für die Verbindung mit aromatischem Substituenten konnten sogar 48 Gew.-% Fulleren festgestellt werden.

Um zu überprüfen, wie sich die Blockcopolymerer als Stabilisatoren in Blend-Filmen aus P3HT und einem Fulleren-Derivat verhielten, wurden unterschiedliche Stabilisierungsmechanismen untersucht. Einerseits wurden fullerenhaltige Blockcopolymerer eingearbeitet, die sich an den Phasengrenzflächen der Blends anordnen und so deren Morphologie stabilisieren sollten. Andererseits wurden azidhaltige Blockcopolymerer eingemischt, die durch Tempern im Film Vernetzungsreaktionen mit der Fulleren-Phase eingehen und dadurch die Blendstruktur „einfrieren“ sollten. Die Reaktion der Azid-Gruppen mit den Fullerenen wurde unter anderem durch FTIR-Messungen verfolgt. Diese zeigten, dass bei 150 °C ein Großteil der Umsetzung schon nach 20 Minuten beendet war.

Zur Untersuchung der Stabilisierung wurden Aufnahmen von dünnen P3HT/Fulleren-Filmen auf Glaträgern ohne oder mit je 2,5 Gew.-%-Blockcopolymererzusatz mittels Durchlichtmikroskopie untersucht. Nach 6-stündigem Tempern zeigten sich in unstabilisierten Blends große dunkle Aggregate, in denen sich Fullerene zusammengelagert hatten. In Filmen mit Zusätzen von **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**, **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** und **P3HT-*b*-AzC2** wurde dieser Effekt unterdrückt.

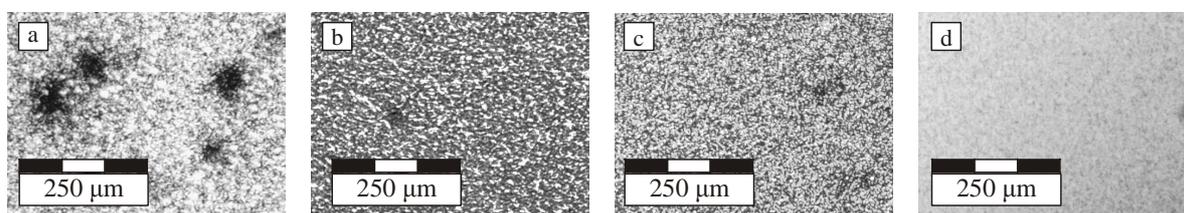


Abbildung 117: Durchlichtmikroskopie-Aufnahmen von Filmen a) der reinen Blend-Mischung und Blends mit einem Zusatz von 2,5 Gew.-% b) **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**, c) **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** und d) **P3HT-*b*-AzC2** nach Tempern bei 150 °C für sechs Stunden

TEM-Messungen an Filmen mit **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**-Zusatz konnten die Stabilisierung nicht bestätigen. In REM-Aufnahmen mit einem höheren Prozentsatz dieses

Blockcopolymeren im Blend (15 Gew.-%) zeigte sich eine Überstruktur mit Phasen, in denen jeweils eine der Blend-Komponenten im Überschuss vorlag. Diese großen Strukturen enthielten wiederum kleinere Domänen (einige 10 nm), in denen jeweils eine Phase dominierte. Schlussfolgerungen über die stabilisierenden Eigenschaften konnten auf dieser Grundlage nicht gezogen werden.

Die Wirkungsweise der azidhaltigen Polymere wurde ebenfalls durch REM-Analysen untersucht. Im Gegensatz zum fullerenhaltigen Blockcopolymer zeigte sich jedoch keine Strukturbildung, die Aufnahmen zeigten, wie auch für reine Blends, nur sehr kleine Domänen. Die Messungen der charakteristischen Solarzellen-Kennzahlen zeigten niedrige Wirkungsgrade. Da die Solarzellen jedoch nicht selbst hergestellt werden konnten, war keinerlei Einfluss auf die Präparation vorhanden, die in jedem Fall weiter optimiert werden könnte.

In dieser Arbeit wurde eine effiziente Darstellungsmethode für fullerenfunktionalisierte Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren entwickelt. Ihre Eigenschaften als Phasenstabilisatoren sowie als Zusatzstoffe für Blend-Solarzellen sind noch weiter zu studieren. Die nächsten Schritte sollten daher zum einen darauf abzielen die Synthese der Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren beispielsweise über die Blocklängenverhältnisse zu variieren. Da sich die Veretherung mit dem aromatischen Fulleren-Derivat als hocheffizient herausstellte, könnte gerade diese weiter verfolgt werden. Zudem sollten möglichst hohe Fullergehalte mit gleichzeitig geringer Anzahl funktioneller Gruppen im Polymer kombiniert werden, um die Anzahl freier Hydroxygruppen zu minimieren.

Hinsichtlich der Eigenschaften als Stabilisatoren sind weitergehende Untersuchungen (TEM, REM, AFM) der verschiedenen Blockcopolymeren bei variierenden Gehalten notwendig, um notwendige Mindestkonzentrationen zu identifizieren. Interessant wäre zudem die Übertragung der Ergebnisse auf P3HT/PC₇₁BM-Blends. Auch Röntgenuntersuchungen könnten lohnenswert sein, um Aussagen über die Kristallisation der Phasen und deren Veränderung durch Zusätze bzw. durch Tempern treffen zu können. Bei der Herstellung von Solarzellen schließlich wären unterschiedlichste Optimierungen notwendig, da aus allerersten Messungen nur schwer Rückschlüsse auf die generelle Leistung zu ziehen sind.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien

Verbindung	Lieferant	Reinheit
Acetanhydrid	Riedel-de Haën	p.a.
Aceton	Acros	p.a.
4-Acetoxystryrol	Aldrich	96 %
Aluminiumoxid (neutral)	Sigma-Aldrich	Brockmann Typ I
Ammoniaklösung	Roth	≥ 25 %
Ammoniumchlorid	Fluka	> 99,5 %
(R,R)-(-)- <i>N,N'</i> -Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-salicyliden)-1,2-cyclohexandiaminomangan(III)chlorid, Jacobsen-Katalysator	Aldrich	98 %
1-Bromdodecan	Aldrich	97 %
(1-Bromethyl)benzol	Aldrich	97 %
6-Brom-1-hexanol	Aldrich	97 %
3-Brom-1-propanol	Alfa Aesar	98 %
4-Bromstyrol	Aldrich	98 %
<i>tert</i> -Butyl-3-hydroxypropionat	Aldrich	≥ 98 %
Cäsiumcarbonat	Aldrich	99 %
Chlorbenzol	Sigma-Aldrich	99 %
Chloroform (Amylen-stabilisiert)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Chloroform (Ethanol-stabilisiert)	Merck	p.a.
1,8-Diazabicycloundecen (DBU)	Fluka	> 99 %
Dichlormethan (DCM)	Aldrich	99 %
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)	Aldrich	> 99 %
Diethylether	Fluka	> 99 %
3,5-Dihydroxybenzylalkohol	Aldrich	99 %
<i>N,N'</i> -Diisopropylethylamin (DIPEA)	Aldrich	99,5 %
4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)	Aldrich	> 99 %
2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion,	Acros	98 %
Meldrums Säure		

5 Experimenteller Teil

Dimethylformamid (DMF)	Aldrich	99,8 %
Dioxan	Acros	99,5 %
2,2-Diphenylethanol	Aldrich	99 %
Di- <i>tert</i> -butylperoxid	Aldrich	98 %
Eisessig	Merck	100 %
Ethanol	VWR	≥ 99,8 %
Ethylacetat	Acros	99,99 %
Fulleren C ₆₀	MTR Ltd.	> 99,5 %
Bromwasserstoff	Fluka	≥ 48 %
Hexan	Merck	> 99 %
Hydrazin-Monohydrat	Aldrich	65 %
Iod	Aldrich	99,8 %
<i>N</i> -Iodsuccinimid	Aldrich	95 %
Isobutyraldehyd	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
18-Krone-6	Aldrich	99 %
Kaliumhydroxid	Riedel-de Haën	> 85 %
Kupfer(I)bromid	Aldrich	99,999 %
Kupfer(I)iodid	Fluka	> 98 %
Kupferacetat-Monohydrat	Sigma-Aldrich	98 %
Magnesiumsulfat	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
Methanol	Acros	99,99 %
2-Methyl-2-nitropropan	Sigma-Aldrich	99 %
Natriumazid	Merck	99 %
Natriumborhydrid	Sigma-Aldrich	99 %
Natriumcarbonat	Fluka	99,5 % (wasserfrei)
Natriumchlorid	Sigma-Aldrich	p.a.
Natriumhydrogencarbonat	Acros	p.a.
Natriumsulfat	Fluka	> 99 % (wasserfrei)
Natriumthiosulfat	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
18-Octadecanol	Aldrich	99 %
1-Pentanol	Sigma-Aldrich	p.a.
Phenylmagnesiumchlorid-Lösung	Sigma-Aldrich	2 M in THF
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylen- triamin (PMDETA)	Aldrich	99 %

Propargylalkohol	Aldrich	99 %
Propargylbromid	Acros	80 %ige Lösung in Toluol
Propionsäure	Fluka	p.a.
Salzsäure	Merck	37-38 %
Silberchlorid	Fluka	> 99 %
Styrol	Merck	≥ 99% (Filtriert über Al ₂ O ₃)
2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO)	Aldrich	98 %
Tetrabrommethan	Acros	98 %
Tetrahydrofuran	Fluka	99 %
Toluol	Acros	99,99 % (getrocknet über Molsieb 4Å)
Trifluoressigsäure (TFA)	Fluka	> 98 %
Trimethylsilylchlorid	Fluka	> 99 %
(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat	Aldrich	96 %
4-Vinylbenzylchlorid	Aldrich	90 %
Zink	Aldrich	> 98 %

Der Poly(3-hexylthiophen)-TEMPO-Makroinitiator wurde von der Arbeitsgruppe Kiriy (IPF Dresden) zur Verfügung gestellt und hergestellt wie in der Literatur angegeben.⁹⁹ Die Molmasse ($M_n = 9.600$ g/mol, DP: 58) wurde mittels Endgruppenanalyse aus NMR-Messungen berechnet.

5.2 Geräte und Hilfsmittel

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden mit einem Avance III 500-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. ¹H-NMR-Spektren wurden bei 500.13 MHz, ¹³C-NMR-Spektren bei 125.75 MHz gemessen. Als Lösungsmittel wurde CDCl₃ verwendet, das Lösungsmittelsignal wurde als interner Standard herangezogen ($\delta(^1\text{H}) = 7.26$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.0$ ppm). Zur Absicherung der Signalzuordnung wurden 2D-Spektren aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassen und Polydispersitäten der Polymere wurden in unterschiedlichen modularen GPC-Anlagen gemessen, wobei verschiedene Elutionsmittel und Detektionstypen zum Einsatz kamen:

GPC - System 1:	Polymer Laboratories PL-GPC 50 Plus Integrated System
Eluent:	THF
Pumpe:	Micro-volume double piston pump
Säule:	PL-RESIPORE (Polymer Laboratories)
Detektor:	RI-Detektor (ETA-2020, Bures)
GPC - System 2:	modular
Eluent:	THF
Pumpe:	HPLC-Pumpe, Agilent 1200 Serie
Säule:	PL MIXED C (Agilent)
Detektor:	RI-Detektor und LS-Detektor (ETA-2020, Bures), MALLS-Detektor (Wyatt)
GPC - System 3:	Agilent 1100 Serie
Eluent:	Chloroform
Pumpe:	HPLC-Pumpe, Agilent 1100
Säule:	PL Gel MIXED-B-LS (Agilent)
Detektor:	RI-Detektor und UV/VIS-Detektor (Agilent)
GPC - System 4:	Agilent 1100 Series
Eluent:	DMAc/LiCl
Pumpe:	HPLC-Pumpe, Agilent 1100
Säule:	2 ZorbaxPSM Trimodal S (Agilent)
Detektor:	RI-Detektor (Agilent)

Die Flussrate betrug in allen Systemen 1 ml/min. Zur Molmassenbestimmung wurden PS-Standards (Polymer Laboratories) verwendet

UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Absorptionsspektren wurden mit einem Lambda 800-Spektrometer (Perkin Elmer) mit einer spektralen Bandweite von 2 nm aufgenommen. Filme wurden aus Chloroform- oder Chlorbenzol-Lösung (2 Gew.-%) auf Quarzglasobjektträger gespincoated und nach Bedarf 4 h getempert.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Zur Messung von Fluoreszenz-Spektren wurde das Fluorolog 3-Spektrometer verwendet (Horiba JobinYvon). Filme wurden aus Chloroform- oder Chlorbenzol-Lösung (2 Gew.-%) auf Quarzglasobjektträger gespincoated und nach Bedarf 4 h getempert.

Elektronenspray-Ionisations-Massenspektroskopie (ESI-MS)

Zur Aufnahme von ESI-MS-Spektren wurde ein Bruker Esquire-LC 00084-Gerät verwendet. Das Lösungsmittel war Methanol mit 0,1 % NH₄OAc-Zusatz.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Dynamische Lichtstreuung wurde mit dem Zetasizer Nano S (Malvern Instruments Ltd.) mit einem 4 mW He-Ne-Laser (633 nm Wellenlänge) und einem festen Winkel von 173° gemessen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Analysen wurden mit dem Gerät TGA Q5000 (TA Instruments) bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 30 bis 800 °C durchgeführt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden mit dem DSC Q 1000 von TA Instruments durchgeführt, es wurden Standard-Aluminium-Pfännchen verwendet. Gemessen wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer Scanrate von ± 10 K/min mit einem Heizen-Kühlen-Heizen-Programmverlauf. Die Gerätekalibrierung in Bezug auf die Temperatur erfolgte mit einem Indium-Standard ($T = 156$ °C, $\Delta H = 28,6$ J/g) und einem Blei-Standard ($T = 327,5$ °C, $\Delta H = 23,0$ J/g). Zur Auswertung der Glasübergangstemperatur wurde die zweite Heizkurve verwendet.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit einem Dimension™ 3100 NanoScopeV (BrukerNano) durchgeführt. Es wurden Silikon-SPM-Sensoren (BudgetSensors) mit Federkonstanten von ca. 3 N/m und einer Resonanzfrequenz von ca. 75 kHz verwendet, der Spitzen-Radius war kleiner als 10 nm. Die Scan-Bedingungen (freie Amplitude > 100 nm, Setpoint-Amplituden-Verhältnis 0,5) wurden so gewählt, dass der Kontrast im Phasenbild der Steifigkeit entsprach. Alle Aufnahmen wurden im Tapping-Mode durchgeführt. Die Filme wurden aus Chlorbenzol-Lösungen (2 Gew.-%) auf Silizium-Wafer gespincoated und nach Bedarf getempert.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Proben für die FTIR wurden als KBr-Presslinge oder als Filme auf Silizium-Wafern mit einem Vertex 80V-Spektrometer (Bruker) in einem Wellenlängenbereich von 400 – 4000 cm⁻¹ mit einer Scan-Zahl von 32 untersucht. Für die zeitabhängigen Messungen wurde ein Equinox 55-Spektrometer (Bruker) mit einer variablen Temperaturküvette (SPECAC) verwendet.

Filme, die mittels FTIR-Spektroskopie untersucht wurden, wurden mit Drop-casting auf Silizium-Wafern erzeugt.

Durchlichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem BH2-Mikroskop, gekoppelt an eine DP71-Kamera (beides Olympus) durchgeführt. Zur Bildanalyse wurde die Software Olympus analytics verwendet. Die Filme, hergestellt durch Drop-Casting auf BK7-Objektträger, wurden 0 – 6 h getempert.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden mit einem Ultra55 SEM (Carl Zeiss NTS) bei 3 kV und einem Arbeitsabstand von 2 – 3 mm gemacht. Die Präparation der Filme für REM-Aufnahmen erfolgte durch Spin-coating von 2 Gew.-% Lösungen aus Chlorbenzol auf Silizium-Wafer, teilweise wurden die Filme getempert (15 min – 2 h). Nachbehandlungen der Filme waren nicht nötig.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen wurden mit einem Libra200-TEM (Carl Zeiss NTS) bei 200 kV aufgenommen. Ein Energiefilter mit einem 10 eV-Spalt wurde benutzt, um den Kontrast der Bilder zu verstärken. Die zu untersuchenden Filme wurden aus 2 Gew.-% Lösungen der jeweiligen Materialien aus Chlorbenzol durch Spin-coating auf Mica-Substrate hergestellt und teilweise 6 h getempert. Abgelöst wurden die Filme durch Floating in 0,1 N Natronlauge, gemessen wurde auf Kupfer-Grids mit einem Durchmesser von 3 mm.

Substratpräparation

Glasträger: Glasträger (BK7-Objektträger für Lichtmikroskopie, Quarzglas-Objektträger für UV-VIS- und Fluoreszenz-Aufnahmen) wurden in einer H₂O₂/H₂SO₄-Mischung (1:1 v) für eine Stunde gereinigt, mit Milliporewasser und anschließend mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Silizium-Wafer: Die Silizium-Wafer wurden vom Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM) Dresden zur Verfügung gestellt. Bei den Wafern handelte es sich um hochpolierte p-dotierte Silizium-Wafer mit einer natürlichen Oxidschicht von 1,5 – 2 nm. Zur Reinigung wurden diese erst 15 min in Dichlormethan im Ultraschallbad gereinigt. Im Anschluss wurden sie 20 min in einer Mischung aus Milliporewasser/H₂O₂/NH₃ 100/20/1 (v) gereinigt, mit Milliporewasser abgespült und bis zur Benutzung in Aceton gelagert.

Mica-Träger: Mica-Substrate wurden mittels einer Rasierklinge gespalten und sofort ohne weitere Reinigung verwendet.

Filmpräparation

Drop-casting: Für die Lichtmikroskopie und die FTIR-Spektroskopie wurden Lösungen in Chlorbenzol über einen 0,45 µm-PTFE-Filter gefiltert, auf den Träger aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend, wenn nötig, getempert.

Spin-coating: Filme für UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie, AFM, REM und TEM wurden mit einem Spincoater der Marke SPS spin150 (SPS Europe) aus Chloroform-Lösungen der Polymere hergestellt, die über 0,45 µm-PTFE-Filter gefiltert wurden. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Spincoaters lag bei 3000 rpm, die Dauer betrug 30 s.

Tempern: Das Tempern erfolgte bei 150 °C im Vakuumtrockenschrank.

Präparation der Solarzellen

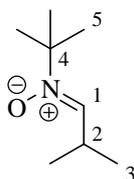
Die Herstellung der Solarzellen wurde vom DTU Energy Conversion, Roskilde, Dänemark durchgeführt. Sie wurden auf Glas/ITO-Substrate präpariert, die eine Fläche von 0,25 cm² besaßen. Auf die Anode wurde eine PEDOT:PSS-Schicht (~70 nm) gspincoated und bei 100 °C getempert. Darauf wurde die aktive Schicht aus einer 2 Gew.-% 1:1-Mischung P3HT und PCBM aus Dichlorbenzol gspincoated, die Anteile von 1,25 und 5 Gew.-% der Blockcopolymeren enthielt. Zuletzt wurde eine Aluminium-Kathode (~ 200 nm) aufgedampft und die Filme wurden ungetempert bzw. nach Temper-Zeiten von bis zu 6 Stunden untersucht. Die Zellen wurden mit einem KHS 575 Sun simulator (Steuernagel Lichttechnik) mit einem Emissionsspektrum AM1.5G und einer Intensität von 1000 W m⁻² getestet.

Flash-Chromatographie und Säulenchromatographie

Alle chromatographischen Trennungen wurden mit neutralem Silicagel (SiO₂) durchgeführt.

5.3 Synthesen niedermolekularer Verbindungen

N-tert-Butyl- α -isopropylnitron (**1**)²⁰³



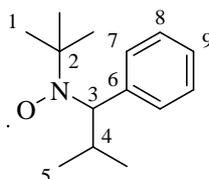
In einem 1l-Kolben mit Eisbad-Kühlung wurden 200 ml Diethylether zu 19,593 g (190 mmol) 2-Methyl-2-nitropropan, 13,710 g (190 mmol) Isobutyraldehyd und 11,230 g (210 mmol) NH_4Cl (in 300 ml Wasser) gegeben. Innerhalb von einer Stunde wurden portionsweise 42,6 g (790 mmol) Zink zugesetzt. Die Reaktionsmischung rührte über Nacht, dann wurde der anfallende Feststoff über eine Fritte abgefiltert und viermal mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde viermal mit je 150 ml Dichlormethan (DCM) extrahiert, die organische Phase mit 400 ml einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

molare Masse: 143,23 g/mol

Ausbeute: 14,147 g (52 %) gelbliche Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.42$ (d, H^1); 2.94 (m, H^2); 1.27 (s, H^5); 0.88 (d, H^3).

tert-Butyl- α -isopropyl- α -phenylnitroxid {TIPNO} (**2**)²⁰³



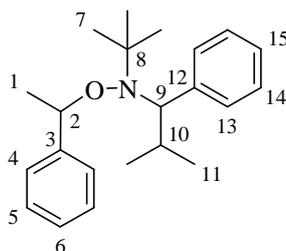
In einem ausgeheizten 1l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Stickstoff 10 g (70 mmol) *N-tert-Butyl- α -isopropylnitron* in 50 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) unter Eiskühlung gelöst. Über 1 h wurden 70 ml (140 mmol) einer 2 M Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wurden 150 ml ges. NH_4Cl -Lösung und 150 ml Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert, über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zum entstandenen orangen Öl wurden 400 ml Methanol gegeben, die Lösung gekühlt und mit 40 ml konz. Ammoniak-Lösung versetzt. Dann wurden darin 2,48 g (77 mmol) Kupferacetat-Monohydrat dispergiert und für ca. 30 Minuten Luft eingeleitet (Grünfärbung). Die Dispersion wurde am Rotationsverdampfer eingengt, in 400 ml Chloroform aufgenommen und mit 500 ml Wasser und 150 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 70 ml Chloroform extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden dann mit 150 ml Na_2CO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer entfernt. Nach Aufreinigung über Flash-Chromatographie (Laufmittel Hexan/Ethylacetat 20:1) wurde das Produkt als oranges Öl erhalten.

molare Masse: 220,33 g/mol

Ausbeute: 5,90 g (38 %) oranges Öl

2,2,5-Trimethyl-3-(1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan {TIPNO-Styrol} (**3**)²⁰⁴



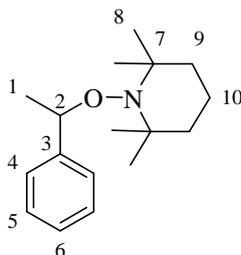
Unter Stickstoff wurden in einem 500 ml-Zweihalskolben 1,74 g (2,7 mmol) Jacobsen-Katalysator und 1,531 g (40,5 mmol) Natriumborhydrid in 100 ml Ethanol/Toluol (1:1 v) dispergiert. Anschließend wurden 3 g (13,5 mmol) TIPNO in 25 ml des Lösungsmittelgemisches über einen Tropftrichter zugegeben. Über ein Septum wurden 3,02 g (20,25 mmol) Di-*tert*-butylperoxid zudosiert. In 75 ml des Lösungsmittelgemisches wurden 1,405 g (13,5 mmol) Styrol gelöst und innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei geöffneter Apparatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml DCM aufgenommen und über eine kurze Silicagelsäule gefiltert. Die Lösung wurde eingengt und über Flash-Chromatographie mit einem Laufmittelverhältnis Hexan/Ethylacetat 100:1 gereinigt. Über ¹H-NMR-Spektroskopie konnten zwei Diastereomere (a/b) identifiziert werden.

molare Masse: 325,49 g/mol

Ausbeute: 0,563 g (13 %) farbloses Öl

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.45 – 7.16 (m, H^{4-6,13-15}); 4.91 (q, H^{2a/2b}); 3.42 (d, H^{9a}); 3.25 (d, H^{9b}); 2.36 (m, H^{10a}); 1.64 (d, H^{1a}); 1.55 (d, H^{1b}); 1.40 (m, H^{10b}); 1.31 und 0.55 (d, H^{11a}); 1.05 (s, H^{7b}); 0.93 und 0.23 (d, H^{11b}); 0.78 (s, H^{7a}).

1-Phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)ethan {TEMPO-Styrol} (**4**)²⁰⁷



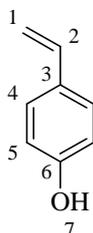
In je 10 ml Toluol wurden unter N_2 -Atmosphäre 1,851 g (10 mmol) (1-Bromethyl)benzol und 1,911 g (12,2 mmol) TEMPO gelöst. Beide Lösungen wurden in einen ausgeheizten 100ml-Kolben überführt. Eine Lösung von 2,64 g (10 mmol) *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) in 20 ml Toluol wurde zu 1,435 g (10 mmol) Cu(I)Br gegeben. Der gelöste Kupferkomplex wurde dann zur TEMPO-Lösung hinzugefügt und das Gemisch 1 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der kupferhaltige Niederschlag mit Toluol abgefiltert, das Filtrat zur Entfernung des Kupfers über Aluminiumoxid gereinigt und mit 200 ml Wasser und 5 ml Salzsäure ausgeschüttelt. Zuletzt wurde mit 200 ml Wasser gewaschen, bevor die organische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt wurde. Durch Säulenchromatographie mit dem Laufmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 10:1 erhielt man das Produkt als farbloses Öl.

molare Masse: 261,40 g/mol

Ausbeute: 0,551 g (21 %) farbloses Öl

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.32 - 7.20$ (m, H^{4-6}); 4.79 (q, H^8); 1.48 (d, H^1); 1.60 – 1.34 (m, $H^{9,10}$); 1.34 – 0.6 (m, H^8).

4-Hydroxystyrol {HS} (**5**)²⁰¹



In einem 250ml-Zweihalskolben mit Thermometer und Rührer wurden 22,369 g (138 mmol) 4-Acetoxytyrol in 100 ml entionisiertem Wasser dispergiert und auf 4 °C gekühlt. Portionsweise wurden 23,21 g (414 mmol) KOH zugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Mit 10 %iger Salzsäure wurde ein pH-Wert von 5 eingestellt, dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der abgefiltert und dreimal mit je 80 ml deionisiertem Wasser

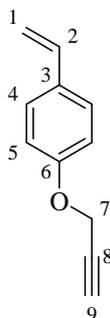
gewaschen wurde. Das Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.

molare Masse: 120,15 g/mol

Ausbeute: 12,741 g (77 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.30$ (d, H^4); 6.79 (d, H^5); 6.65 (q, H^2); 5.60 (d, $\text{H}^{1,\text{cis}}$); 5.13 (d, $\text{H}^{1,\text{trans}}$).

4-Propargyloxystyrol {POS} (**6**)²⁰¹



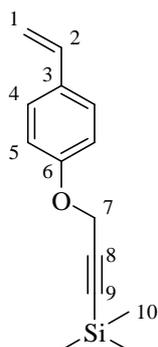
In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden unter N_2 -Atmosphäre 5 g (41,6 mmol) 4-Hydroxystyrol in 50 ml abs. Aceton gelöst. Dazu wurden nacheinander 9,275 g (62,4 mmol) Propargylbromid (80 Gew.-%ige Lösung in Toluol), 11,50 g (83,2 mmol) K_2CO_3 und 2,199 g (8,32 mmol) 18-Krone-6 gegeben und unter Rückfluss über Nacht bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Produkt wurde in 300 ml entionisiertem Wasser gefällt, dann mit 80 ml Chloroform unterschichtet, die Phasen getrennt und die wässrige dreimal mit 80 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgte über Säulenchromatographie mit dem Lösungsmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 3:1.

molare Masse: 158,20 g/mol

Ausbeute: 5,588 g (85 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.28$ (d, H^4); 6.86 (d, H^5); 6.59 (q, H^2); 5.55 (d, $\text{H}^{1,\text{trans}}$); 5.07 (d, $\text{H}^{1,\text{cis}}$); 4.61 (d, H^7); 2.43 (t, H^9).

4-(3'-Trimethylsilylpropargyloxy)styrol {TMSPOS} (**7**)²⁰¹



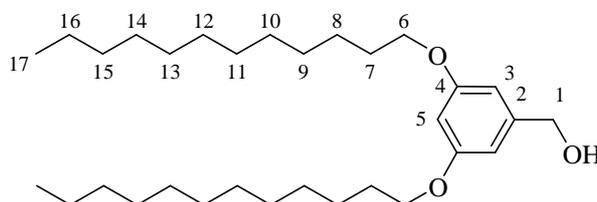
In einen ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden im N_2 -Strom 180 mg (1,26 mmol) Silberchlorid in 50 ml DCM überführt. Nach der Zugabe von 2 g (12,6 mmol) Propargyloxystyrol und 2,3 g (15,12 mmol) 1,8-Diazabicycloundecen (DBU) über ein Septum wurde auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 1,711 g (15,75 mmol) Trimethylsilylchlorid zugetropft und 18 h gerührt. Die Mischung wurde mit 40 ml Hexan verdünnt und im Anschluss mit 30 ml halbkonzentrierter $NaHCO_3$ - und 1 % HCl-Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit 60 ml Hexan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgte die Reinigung über Säulenchromatographie mit einem Laufmittelverhältnis von Hexan/Ethylacetat 50:1.

molare Masse: 230,38 g/mol

Ausbeute: 1,765 g (60 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 7.35$ (d, H^4); 6.94 (d, H^5); 6.67 (dd, H^2); 5.63 (d, $H^{1,trans}$); 5.14 (d, $H^{1,cis}$); 4.68 (d, H^7); 0.18 (s, H^{10}).

3,5-Didodecyloxybenzylalkohol (**8**)²³⁶



In einem 100 ml-Kolben wurden 8,3 g (60 mmol) K_2CO_3 , 2 g (14,3 mmol) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol und 7,125 g (28,6 mmol) 1-Bromdodecan in 35 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst. Unter Stickstoff wurde bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Tage gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung über Kieselgur gefiltert und mit Dichlormethan nachgespült. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Das

Rohprodukt wurde in 50 ml Diethylether aufgenommen, zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte über Säulenchromatographie mit Hexan/Dichlormethan 1:3.

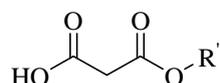
molare Masse: 476,77 g/mol

Ausbeute: 3,272 g (43 %) rosa-weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.50$ (d, H^3); 6.38 (t, H^5); 4.61 (d, H^1); 3.94 (t, H^6); 1.76 (m, H^7); 1.44 (m, H^{16}); $1.36 - 1.22$ (m, H^{7-15}); 0.88 (m, H^{17}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 160.58$ (C^4); 143.19 (C^2); 105.10 (C^3); 100.63 (C^5); 68.10 (C^6); 65.60 (C^1); 31.91 (C^{15}); $29.66 - 29.27$ ($\text{C}^{7,9-14}$); 26.05 (C^8); 22.67 (C^{16}); 14.09 (C^{17}).

*Monoesterhydrogenmalonate*¹⁷⁷



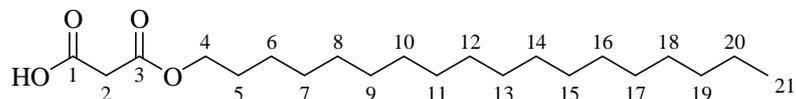
In einem Zweihalskolben wurden äquivalente Mengen von Meldrums Säure und einem Alkohol im Stickstoffstrom für 4 h auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlen erfolgte die Aufarbeitung.

Die Einwaagen für die Herstellung der unterschiedlichen Monoesterhydrogenmalonate sowie die Aufarbeitungsmethode sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Einwaagen und Aufarbeitungsmethoden für Monoesterhydrogenmalonate

Produkt	Alkohol	Alkohol m [g] / n [mmol]	Meldrums Säure m [g] / n [mmol]
Octadecyl-hydrogenmalonat (alEster)	1-Octadecanol	11,252 / 41,6	5,995 / 41,6
Zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Hexanol			
2,2-Diphenylethylhydrogenmalonat (aromEster)	2,2-Diphenylethanol	4,996 / 25,2	3,632 / 25,2
Flash-Chromatographie, Gradientenelution Hexan/Ethylacetat 1:0 – 0:1			
[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methylhydrogenmalonat	[3,5-Bis(dodecyloxy)-benzylalkohol	2,203 / 4,62	0,665 / 4,62

(al aromEster)			
Flash-Chromatographie, Lösungsmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 1:1			

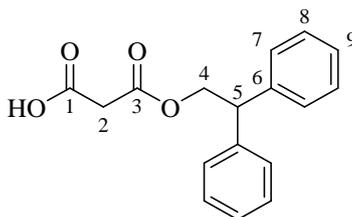
Octadecyl-hydrogenmalonat (alEster)

molare Masse: 356,54 g/mol

Ausbeute: 11,565 g (78 %) glänzende, weiße Blättchen

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.0$ (b, COOH); 4.20 (t, H^4); 3.44 (s, H^2); 1.67 (m, H^5); 1.4 – 1.2 (m, H^{6-20}); 0.88 (t, H^{21}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.20$ (C^1); 167.08 (C^3); 66.20 (C^4); 40.61 (C^2); 31.92 (C^{19}); 29.7 – 29.0 (C^{7-18}); 28.29 (C^5); 25.74 (C^6); 22.67 (C^{20}); 14.08 (C^{21}).

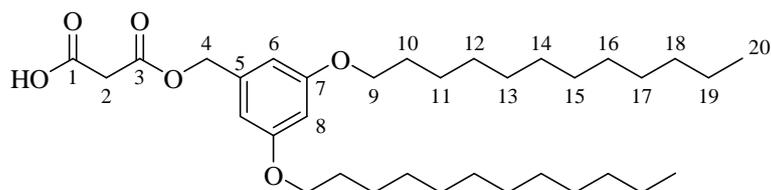
2,2-Diphenylethyl-hydrogenmalonat (aromEster)

molare Masse: 284,31 g/mol

Ausbeute: 4,232 g (60 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.5$ (b, COOH); 7.31 (m, H^8); 7.24 (m, $\text{H}^{7,9}$); 4.74 (d, H^4); 4.40 (t, H^5); 3.35 (s, H^2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.34$ (C^1); 166.48 (C^3); 140.58 (C^6); 128.61 (C^8); 128.12 (C^7); 126.93 (C^9); 67.94 (C^4); 49.64 (C^5); 40.67 (C^2).

[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-hydrogenmalonat (al aromEster)

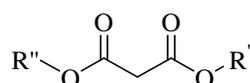
molare Masse: 562,82 g/mol

Ausbeute: 1,297 g (50 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.47$ (d, H^6); 6.42 (t, H^8); 5.14 (s, H^4); 3.93 (t, H^9); 3.49 (s, H^2); 1.76 (m, H^{10}); 1.44 (m, H^{19}); $1.36 - 1.22$ (m, H^{11-18}); 0.88 (m, H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.98$ (C^3); 167.78 (C^1); 160.56 (C^7); 106.64 (C^6); 101.43 (C^8); 68.16 (C^4); 67.84 (C^9); 39.80 (C^2); 31.91 (C^{18}); $29.66 - 29.33$ (C^{12-17}); 29.24 (C^{10}); 22.67 (C^{19}); 14.09 (C^{20}).

Diestermalonate¹⁷⁷



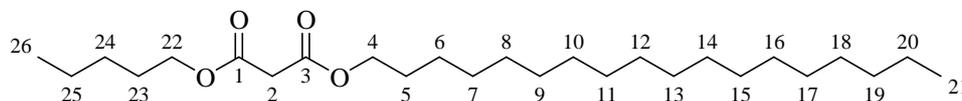
Diestermalonate – unfunktionalisiert und bromfunktionalisiert

Zu einer Lösung des Monoesterhydrogenmalonats und des entsprechenden Alkohols in DCM wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) zugesetzt. Die Lösung wurde für 20 min mit N_2 gespült, dann wurde DCC zugegeben und die Lösung für eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Rohprodukt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und aufgearbeitet wie in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Einwaagen und Aufarbeitungsmethoden für unfunktionalisierte und bromfunktionalisierte Diestermalonate

Malonat m [g] / n [mmol]	Alkohol m [g] / n [mmol]	DMAP m [mg] / n [mmol]	DCC m [g] / n [mmol]	DCM V [ml]
Octadecyl-pentyl-malonat (Pentyl-alEster)				
alEster 2 / 5,6	Pentanol 0,545 / 6,17	68 / 0,56	1,271 / 6,17	100
Säulenchromatographie, Hexan/Ethylacetat 1:1				
Bromopropyl-octadecyl-malonat (Br₃-alEster)				
alEster 5 / 14,0	Bromopropanol 2,144 / 15,4	137 / 1,12	2,886 / 14,0	200
Säulenchromatographie, Hexan/Ethylacetat 2:1				
Bromohexyl-octadecyl-malonat (Br₆-alEster)				

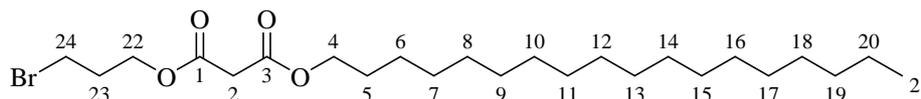
alEster 2,476 / 6,95	Bromhexanol 1,384 / 7,64	169 / 1,39	1,433 / 6,95	150
Kochen unter Rückfluss in Hexan, Niederschlag abfiltrieren, Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernen				
Brompropyl-(2,2-diphenyl)ethyl-malonat (Br₃-aromEster)				
aromEster 2 / 7,03	Brompropanol 0,977 / 7,03	85 / 0,703	1,45 / 7,03	100
Säulenchromatographie, DCM				
[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-bromopropyl-malonat (Br₃-alaromEster)				
aromEster 0,563 / 1,0	Brompropanol 0,153 / 1,1	24 / 0,2	0,226 / 1,1	50
Säulenchromatographie, DCM				
[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-bromohexyl-malonat (Br₆-alaromEster)				
alaromEster 0,563 / 1,0	Bromhexanol 0,199 / 1,1	24 / 0,2	0,226 / 1,1	50
Säulenchromatographie, DCM				

Octadecyl-pentyl-malonat (Pentyl-alEster)

molare Masse: 426,67 g/mol

Ausbeute: 2,1 g (88 %) weißer Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.14 (t, H^{4,22}); 3.36 (s, H²); 1.65 (m, H^{5,23}); 1.40 – 1.25 (m, H^{6-20,24,25}); 0.88 (m, H^{21,26}).

Bromopropyl-octadecyl-malonat (Br₃-alEster)

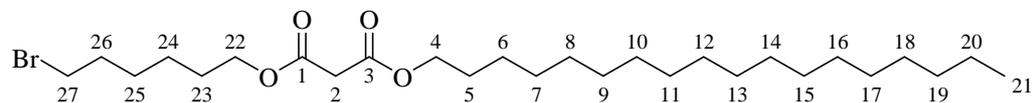
molare Masse: 477,52 g/mol

Ausbeute: 5,75 g (88 %) weißer Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.30 (t, H²²); 4.14 (t, H⁴); 3.46 (t, H²⁴); 3.38 (s, H²); 2.21 (m, H²³); 1.64 (m, H⁵); 1.4 – 1.2 (m, H⁶⁻²⁰); 0.88 (t, H²¹).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 166.47$ und 166.38 (C^1, C^3); 65.81 (C^4); 63.10 (C^{22}); 41.53 (C^2); 31.92 (C^{19}); 31.55 (C^{23}); $29.7 - 29.0$ (C^{7-18}); 28.99 (C^{24}); 28.47 (C^5); 25.79 (C^6); 22.67 (C^{20}); 14.09 (C^{21}).

Bromohexyl-octadecyl-malonat (Br₆-alEster)



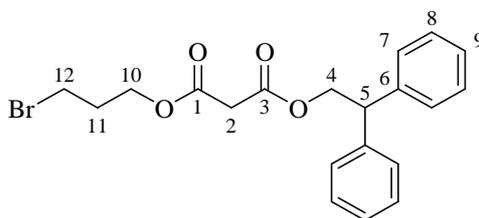
molare Masse: 519,6 g/mol

Ausbeute: 2,827 g (78 %) weißer Feststoff

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.15$ (t, H^{22}); 4.14 (t, H^4); 3.40 (t, H^{27}); 3.36 (s, H^2); 1.87 (m, H^{26}); 1.66 (m, $\text{H}^5, \text{H}^{23}$); 1.47 (m, H^{25}); $1.4 - 1.2$ (m, $\text{H}^{6-20}, \text{H}^{24}$); 0.88 (t, H^{21}).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 166.62$ (C^1, C^3); 65.70 (C^4); 65.31 (C^{22}); 41.65 (C^2); 33.52 (C^{27}); 32.58 (C^{26}); 31.92 (C^{19}); $29.7 - 29.2$ (C^{7-18}); 28.49 (C^5); 28.32 (C^{23}); 27.73 (C^{25}); 25.79 (C^6); 25.02 (C^{24}); 22.67 (C^{20}); 14.09 (C^{21}).

Bromopropyl-(2,2-diphenyl)ethyl-malonat (Br₃-aromEster)



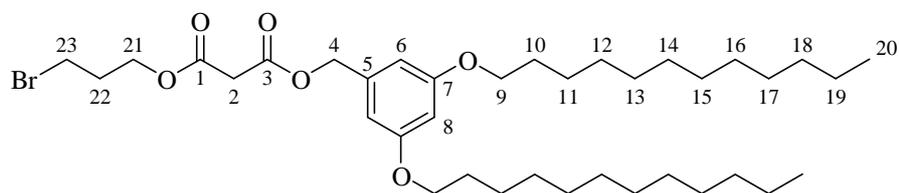
molare Masse: 405,28 g/mol

Ausbeute: 1,987 g (70 %) weißer Feststoff

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.31$ (m, H^8); 7.24 (m, $\text{H}^{7,9}$); 4.70 (d, H^4); 4.38 (t, H^5); 4.18 (t, H^{10}); 3.38 (t, H^{12}); 3.31 (s, H^2); 2.09 (q, H^{11}).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 166.26$ (C^1); 166.04 (C^3); 140.74 (C^6); 128.62 (C^8); 128.14 (C^7); 126.91 (C^9); 67.63 (C^4); 63.13 (C^{10}); 49.69 (C^5); 41.39 (C^2); 31.04 (C^{11}); 29.04 (C^{12}).

[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-bromopropyl-malonat (Br₆-alaromEster)



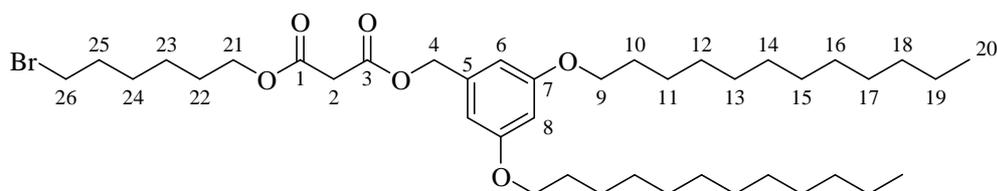
molare Masse: 683,80 g/mol

Ausbeute: 0,538 g (74 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.47$ (d, H^6); 6.41 (t, H^8); 5.10 (s, H^4); 4.29 (t, H^{21}); 3.93 (t, H^9); 3.44 (s, H^2); 3.41 (t, H^{23}); 2.17 (quin, H^{22}); 1.76 (m, H^{10}); 1.44 (m, H^{19}); $1.36 - 1.22$ (m, H^{11-18}); 0.88 (m, H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.18$ (C^1 , C^3); 160.52 (C^7); 137.15 (C^5); 106.59 (C^6); 101.23 (C^8); 68.14 (C^9); 67.29 (C^4); 63.18 (C^{21}); 41.50 (C^2); 31.91 (C^{18}); 31.48 (C^{22}); $29.63 - 29.34$ (C^{10} , C^{12-17}); 29.04 (C^{23}); 26.05 (C^{11}); 22.67 (C^{19}); 14.09 (C^{20}).

[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-bromohexyl-malonat (Br₆-alaromEster)



molare Masse: 725,88 g/mol

Ausbeute: 0,502 g (73 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.47$ (d, H^6); 6.40 (t, H^8); 5.10 (s, H^4); 4.14 (t, H^{21}); 3.92 (t, H^9); 3.43 (s, H^2); 3.39 (t, H^{26}); 1.87 (dt, H^{25}); 1.76 (m, H^{10}); 1.64 (m, H^{22}); 1.44 (m, H^{19}); $1.36 - 1.22$ (m, $\text{H}^{11-18, 23, 24}$); 0.88 (m, H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.43$ (C^1 , C^3); 160.50 (C^7); 137.26 (C^5); 106.47 (C^6); 101.17 (C^8); 68.13 (C^9); 67.17 (C^4); 65.40 (C^{21}); 41.60 (C^2); 32.56 (C^{26}); 33.56 (C^{25}); 31.91 (C^{18}); $29.66 - 29.26$ ($\text{C}^{10, 12-17}$); 28.27 (C^{22}); 27.70 (C^{24}); 26.05 (C^{11}); 24.99 (C^{23}); 22.67 (C^{19}); 14.09 (C^{20}).

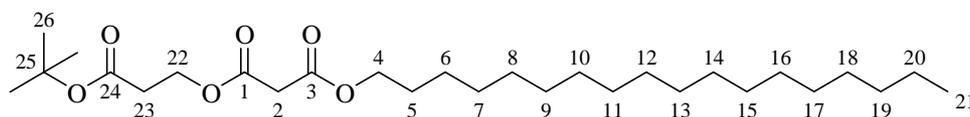
Diester-malonate – geschützte Säure¹⁷⁸

Zu einer Lösung von Monoesterhydrogenmalonat und *tert*-Butyl-3-hydroxypropionat in DCM wurde bei 0 °C DMAP zugesetzt. Die Lösung wurde für 20 min mit N_2 gespült und DCC zugegeben. Zuerst wurde die Lösung für eine Stunde bei 0 °C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgefiltert, das Rohprodukt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und aufgearbeitet wie in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17: Einwaagen und Aufarbeitungsmethoden für Diestermalonate mit geschützter Säure-Gruppe

Malonat m [g] / n [mmol]	<i>tert</i>-Butyl-3- hydroxypropionat m [g] / n [mmol]	DMAP m [mg] / n [mmol]	DCC m [g] / n [mmol]	V DCM [ml]
<i>(tert-Butoxycarbonyl)ethyl-octadecyl-malonat (tBuSre-alEster)</i>				
alEster 7,455 / 21	3,374 / 23	513 / 4,2	4,746 / 23	250
Säulenchromatographie, Hexan/Ethylacetat 2:1				

<i>(tert-Butoxycarbonyl)ethyl-(2,2-diphenyl)ethyl-malonat (tBuSre-aromEster)</i>				
aromEster				
0,182 / 0,640	0,102 / 0,704	15 / 0,128	0,145 / 0,704	100
Säulenchromatographie, DCM				
<i>[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-(tert-butoxycarbonyl)ethyl-malonat (tBuSre-alaromEster)</i>				
alaromEster				
2,319 / 4,12	0,663 / 4,532	1 / 0,824	0,935 / 4,532	200
Säulenchromatographie, DCM				

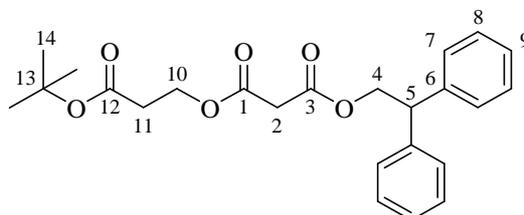
(tert-Butoxycarbonyl)ethyl-octadecyl-malonat (tBuSre-alEster)

molare Masse: 484,71 g/mol

Ausbeute: 9,286 g (91 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.38$ (t, H^{22}); 4.13 (t, H^4); 3.36 (s, H^2); 2.58 (t, H^{23}); 1.64 (m, H^5); 1.45 (s, H^{26}); $1.37 - 1.23$ (m, H^{6-20}); 0.88 (t, H^{21}).

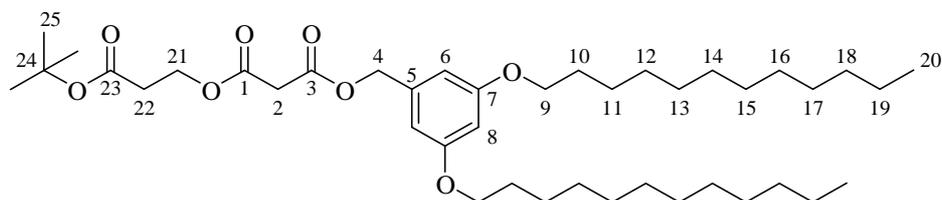
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.52$ (C^{24}); 166.39 und 166.34 (C^1 , C^3); 81.12 (C^{25}); 65.72 (C^4); 61.08 (C^{22}); 41.54 (C^2); 34.89 (C^{23}); 31.91 (C^{19}); $29.68 - 29.20$ (C^{7-18}); 28.45 (C^5); 28.04 (C^{26}); 25.77 (C^6); 22.67 (C^{20}); 14.08 (C^{21}).

(tert-Butoxycarbonyl)ethyl-(2,2-diphenyl)ethyl-malonat (tBuSre-aromEster)

molare Masse: 412,48 g/mol

Ausbeute: 0,123 g (47 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.30$ (m, H^8); 7.22 (m, $\text{H}^{7,9}$); 4.69 (d, H^4); 4.38 (t, H^5); 4.25 (t, H^{10}); 3.28 (s, H^2); 2.47 (t, H^{11}); 1.45 (s, H^{14}).

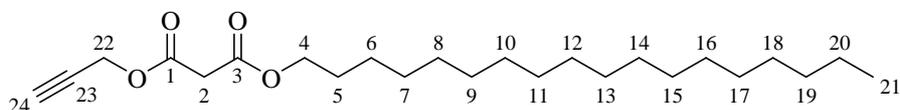
*[3,5-Bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-(tert-butoxycarbonyl)ethyl-malonat***(tBuSre-alaromEster)**

molare Masse: 690,99 g/mol

Ausbeute: 3,446 g (64 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.47$ (d, H^6); 6.40 (s, H^8); 5.09 (s, H^4); 4.38 (t, H^{21}); 3.93 (t, H^9); 3.42 (s, H^2); 2.57 (t, H^{22}); 1.76 (m, H^{10}); 1.45 (m, $\text{H}^{11,25}$); $1.4 - 1.2$ (m, H^{12-19}); 0.88 (m, H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.46$ (C^{23}); 166.09 (C^1 und C^3); 160.47 (C^7); 137.21 (C^5); 106.45 (C^6); 101.19 (C^8); 81.08 (C^{24}); 68.07 (C^9); 67.17 (C^4); 61.13 (C^{21}); 41.34 (C^2); 34.81 (C^{22}); 31.88 (C^{18}); $29.63 - 29.22$ (C^{10} , C^{12-17}); 28.01 (C^{25}); 26.02 (C^{11}); 22.64 (C^{19}); 14.06 (C^{20}).

*Diestermalonate – alkinfunktionalisiert***Octadecyl-propargyl-malonat (Alkin-alEster)**

Zu 2 g (8,41 mmol) Octadecyl-hydrogenmalonat und 0,707 g (12,615 mmol) Propargylalkohol in 100 ml DCM wurden bei 0 °C 0,205 g (1,682 mmol) DMAP zugesetzt. Die Lösung wurde für 20 min mit N_2 gespült, dann wurden 2,602 g (12,615 mmol) DCC zugegeben und erst für eine Stunde bei 0 °C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Rohprodukt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und über Säulenchromatographie mit DCM gereinigt.

molare Masse: 394,59 g/mol

Ausbeute: 3,068 g (93 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.67$ (d, H^{22}); 4.08 (t, H^4); 3.35 (s, H^2); 2.42 (t, H^{24}); 1.57 (quin, H^5); $1.30 - 1.20$ (m, H^{7-20}); 1.27 (m, H^6); 0.81 (t, H^{21}).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 166.05$ (C^3); 165.74 (C^1); 76.97 (C^{23}); 75.32 (C^{24}); 65.85 (C^4); 52.79 (C^{22}); 41.25 (C^2); 31.90 (C^{19}); $29.67 - 29.18$ (C^{7-18}); 28.43 (C^5); 25.75 (C^6); 22.66 (C^{20}); 14.07 (C^{21}).

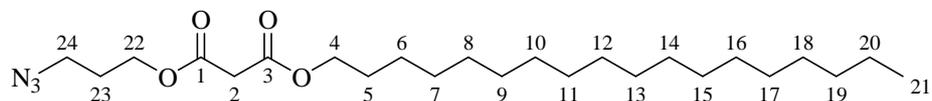
Diester-malonate – azidfunktionalisiert

Das bromfunktionalisierte Malonat wurde in einer 1:1-Mischung (v) THF/DMF gelöst. Natriumazid und 18-Krone-6 wurden zugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das gleiche Volumen der Mischung Wasser/ CHCl_3 (1:1) wie Lösungsmittel zugegeben und 15 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige dreimal mit Chloroform gewaschen und die gesammelten organischen Phasen noch zweimal mit Wasser extrahiert. Nach der Trocknung über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und die Aufarbeitung erfolgte wie in Tabelle 18 beschrieben.

Tabelle 18: Einwaagen und Aufarbeitungsmethoden für azidfunktionalisierte Diester-malonate

Malonat m [g] / n [mmol]	NaN_3 m [g] / n [mmol]	18-Krone-6 m [mg] / n [mmol]	V_{ges} THF/DMF (1:1) [ml]
<i>Azidopropyl-octadecyl-malonat (Az₃-alEster)</i>			
Br₃-alEster 5,247 / 11	1,43 / 22	304 / 1,1	60
Säulenchromatographie, Hexan/Ethylacetat 3:1			
<i>Azidohexyl-octadecyl-malonat (Az₆-alEster)</i>			
Br₆-alEster 5,75 / 12,4	2,418 / 37,2	327 / 1,24	100
Säulenchromatographie, Hexan/Ethylacetat 3:1			
<i>Azidopropyl-(2,2-diphenyl)ethyl-malonat (Az₃-aromEster)</i>			
Br₃-aromEster 1,5 / 3,7	0,722 / 11,1	98 / 0,37	150
Säulenchromatographie, DCM			
<i>Azidopropyl-[3,5-bis(dodecyloxy)-phenyl]-malonat (Az₃-alaromEster)</i>			
Br₃-alaromEster 0,512 / 0,705	0,137 / 2,112	15 / 0,07	20
Säulenchromatographie, DCM			
<i>Azidohexyl-[3,5-bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-malonat (Az₆-alaromEster)</i>			
Br₆-alaromEster			

0,489 / 0,763	0,148 / 2,29	21 / 0,076	12
Säulenchromatographie, DCM			

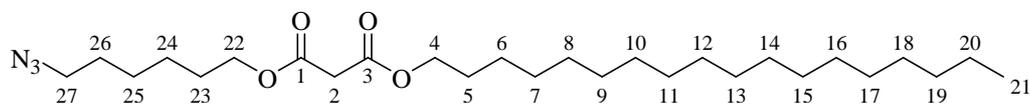
Azidopropyl-octadecyl-malonat (Az₃-alEster)

molare Masse: 425,61 g/mol

Ausbeute: 4,045 g (86 %) wachsartiger weißer Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.25 (t, H²²); 4.14 (t, H⁴); 3.40 (t, H₂₄); 3.38 (s, H²); 1.93 (m, H²³); 1.64 (m, H⁵); 1.4 – 1.2 (m, H^{6–20}); 0.88 (t, H²¹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.42 and 166.39 (C¹, C³); 65.82 (C⁴); 62.27 (C²²); 48.01 (C²⁴); 41.53 (C²); 31.92 (C¹⁹); 29.7 – 29.0 (C^{7–18}); 28.47 (C⁵); 28.08 (C²³); 25.79 (C⁶); 22.67 (C²⁰); 14.09 (C²¹).

Azidoheptyl-octadecyl-malonat (Az₆-alEster)

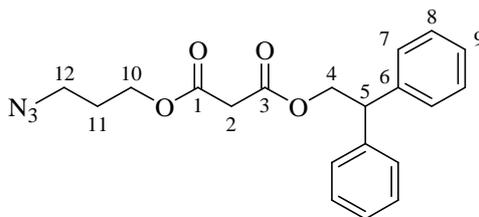
molare Masse: 481,17 g/mol

Ausbeute: 3,586 g (68 %) weißer Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.13 (t, H⁴, H²²); 3.36 (s, H²); 3.27 (t, H²⁷); 1.65 (m, H⁵, H²³, H²⁶); 1.4 - 1.2 (m, H^{6–20}, H^{24,25}); 0.88 (m, H²¹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.61 (C¹, C³); 65.68 (C⁴); 65.29 (C²²); 51.31 (C²⁷); 41.64 (C²); 31.91 (C¹⁹); 29.7 – 29.2 (C^{7–18}); 28.72 (C²⁶); 28.48 (C⁵); 28.35 (C²³); 26.31 (C²⁵); 25.79 (C⁶); 25.40 (C²⁴); 22.67 (C²⁰); 14.09 (C²¹).

Azidopropyl-(2,2-diphenyl)ethyl-malonat (Az₃-aromEster)



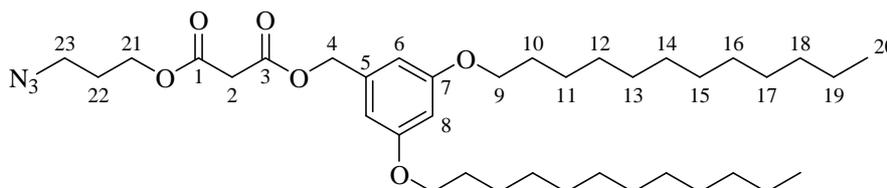
molare Masse: 367,40 g/mol

Ausbeute: 0,70 g (51 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.31$ (m, H^8); 7.23 (m, $\text{H}^{7,9}$); 4.70 (d, H^4); 4.38 (t, H^5); 4.12 (t, H^{10}); 3.31 (t, H^{12}); 3.31 (s, H^2); 1.82 (q, H^{11}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.20$ (C^1); 166.00 (C^3); 140.69 (C^6); 128.55 (C^8); 128.08 (C^7); 126.83 (C^9); 67.56 (C^4); 62.21 (C^{10}); 49.62 (C^5); 47.88 (C^{12}); 41.31 (C^2); 27.87 (C^{11}).

Azidopropyl-[3,5-bis(dodecyloxy)-phenyl]-malonat (Az₃-alaromEster)



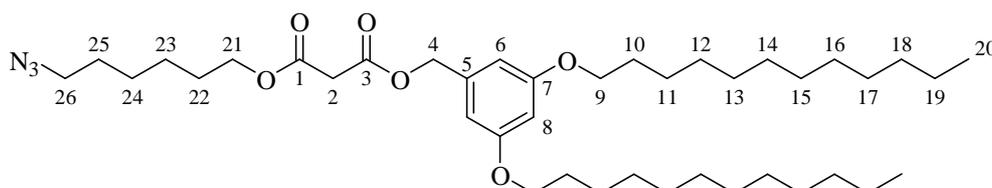
molare Masse: 645,91 g/mol

Ausbeute: 0,367 g (80 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.47$ (d, H^6); 6.40 (t, H^8); 5.10 (s, H^4); 4.14 (t, H^{21}); 3.93 (t, H^9); 3.44 (s, H^2); 3.35 (t, H^{23}); 1.90 (quin, H^{22}); 1.76 (m, H^{10}); 1.44 (m, H^{19}); $1.36 - 1.22$ (m, H^{11-15}); 0.88 (m, H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.20$ (C^1); 166.18 (C^2); 160.51 (C^7); 137.15 (C^5); 106.57 (C^6); 101.20 (C^8); 68.12 (C^9); 67.26 (C^4); 62.33 (C^{21}); 47.95 (C^{23}); 41.73 (C^2); 31.90 (C^{18}); $29.65 - 29.26$ ($\text{C}^{10, 12-17}$); 28.02 (C^{22}); 26.04 (C^{11}); 22.66 (C^{19}); 14.08 (C^{20}).

Azidohexyl-[3,5-bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-malonat (Az₆-alaromEster)



molare Masse: 687,99 g/mol

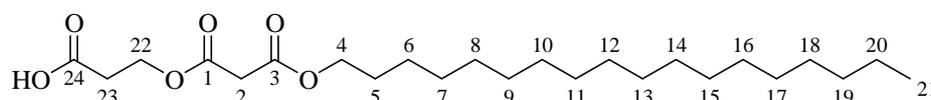
Ausbeute: 0,264 g (78 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.47$ (d, H^6); 6.40 (t, H^8); 5.10 (s, H^4); 4.14 (t, H^{21}); 3.92 (t, H^9); 3.43 (s, H^2); 3.25 (t, H^{26}); 1.76 (quin, H^{10}); 1.64 (quin, H^{22}); 1.58 (quin, H^{25}); 1.44 (m, H^{19}); $1.36 - 1.22$ (m, $\text{H}^{11-18, 23, 24}$); 0.88 (m, H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.35$ (C^1 , C^3); 160.50 (C^7); 137.26 (C^5); 106.47 (C^6); 101.17 (C^8); 68.13 (C^9); 67.17 (C^4); 65.39 (C^{21}); 51.32 (C^{26}); 41.58 (C^2); 31.91 (C^{18}); $29.66 - 29.26$ ($\text{C}^{10, 12-17}$); 28.71 (C^{24}); 28.32 (C^{22}); 26.29 (C^{25}); 26.05 (C^{11}); 25.38 (C^{23}); 22.67 (C^{19}); 14.09 (C^{20}).

Diester malonate – entschützte Säure

*2-Carboxyethyl-octadecyl-malonat (Sre-alEster)*¹⁷⁸



In 50 ml DCM wurden 0,5 g (1,03 mmol) (*tert*-Butoxycarbonyl)ethyl-octadecyl-malonat gelöst und mit 12 ml Trifluoressigsäure versetzt. Es wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, bis ein pH-Wert von 7 erreicht war. Dann wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

molare Masse: 428,60 g/mol

Ausbeute: 0,584 g (57 %) weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.43$ (t, H^{22}); 4.13 (t, H^4); 3.36 (s, H^2); 2.73 (t, H^{23}); 1.64 (m, H^5); $1.37 - 1.23$ (m, H^{6-20}); 0.88 (t, H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 175.14$ (C^{24}); 166.41 und 166.33 (C^1 , C^3); 65.82 (C^4); 60.42 (C^{22}); 41.39 (C^2); 33.33 (C^8); 31.92 (C^{19}); $29.35 - 29.69$ (C^{7-18}); 28.44 (C^5); 25.77 (C^6); 22.67 (C^{20}); 14.09 (C^{21}).

Bingel-Reaktion^{83,177}

In einem Kolben wurde Fulleren in Toluol (getrocknet über Molsieb 4\AA) in einer Konzentration von 1 mg/ml über Nacht unter Stickstoff unter Rühren gelöst. Ebenso wurde die benötigte Menge Iod bzw. CBr_4 und der Malonsäurediester in kleinen Mengen Toluol über Nacht gelöst und mit Stickstoff gespült. Nach der Zugabe von Iod bzw. CBr_4 und des Malonsäurediesters zur Fulleren-Lösung wurde die entsprechende Menge DBU zugefügt und 6 h unter Stickstoff gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss über eine kurze G4-Fritte mit SiO_2 gefiltert und mit Toluol gespült, bis die Lösung farblos war. Das

Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie über Gradientenelution gereinigt. Das Produkt lag als dunkelbraun-rötlicher Feststoff vor. Die Nebenprodukte wurden nicht vollständig eluiert und analysiert.

Die Einwaagen und Aufreinigungsmethoden sind in Tabelle 19 verzeichnet.

Tabelle 19: Einwaagen und Lösungsmittelverhältnisse für die Flash-Chromatographie für Bingel-Produkte

C₆₀ m [g] / n [mmol]	Malonsäurediester m [g] / n [mmol]	Halogen m [g] / n [mmol]	DBU m [g] / n [mmol]	t^a [h]
Pentyl-alEster-C₆₀				
0,844 / 1,17	Pentyl-alEster 0,5 / 1,17	Iod 0,371 / 1,46	0,445 / 2,93	6
Hexan/Chloroform 1:0 – 6:4				
Br₃-alEster-C₆₀				
1 / 1,39	Br₃-alEster 0,663 / 1,39	Iod 0,441 / 1,73	0,529 / 3,48	6
Hexan/Toluol 1:0 – 1:1				
Br₆-alEster-C₆₀				
1 / 1,39	Br₆-alEster 0,720 / 1,39	Iod 0,441 / 1,73	0,529 / 3,48	6
Hexan/Toluol 1:0 – 7:3				
Br₃-aromEster-C₆₀				
0,177 / 0,247	Br₃-aromEster 0,1 / 0,247	Iod 0,078 / 0,308	0,094 / 0,618	6
Hexan/Toluol 1:0 – 6:4				
Az₃-alEster-C₆₀				
0,560 / 0,780	Az₃-alEster 0,344 / 0,780	CBr ₄ 0,310 / 0,936	0,297 / 1,950	12
Hexan/DCM 2:1 – 1:2 – 0:1				
Az₆-alEster-C₆₀				
1 / 2,1	Az₆-alEster 1 / 2,1	CBr ₄ 0,796 / 2,4	0,761 / 5,0	12
Hexan/DCM 2:1 – 1:2 – 0:1				

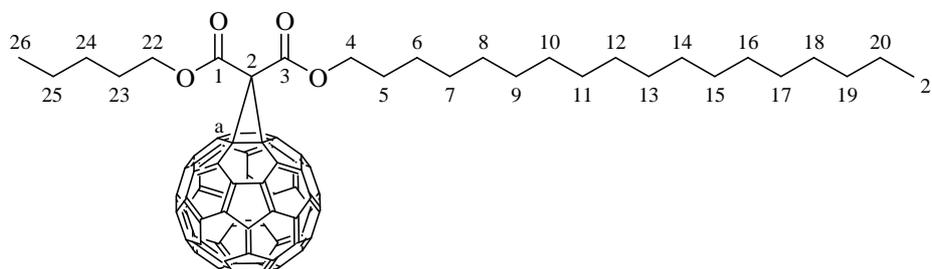
5 Experimenteller Teil

<i>t</i>BuSre-alEster-C₆₀				
	<i>t</i>BuSre-alEster	Iod		
0,980 / 1,361	0,659 / 1,361	0,432 / 1,701	0,518 / 3,403	6
Hexan/Toluol 1:0 – 0:1				

<i>t</i>BuSre-aromEster-C₆₀				
0,768 / 1,07	<i>t</i>BuSre-aromEster 0,440 / 1,07	Iod 0,339 / 1,34	0,407 / 2,68	6
Hexan/Toluol 1:0 – 0:1				
<i>t</i>BuSre-alaromEster-C₆₀				
1 / 1,39	<i>t</i>BuSre-alaromEster 0,959 / 1,39	Iod 0,441 / 1,73	0,529 / 3,48	6
Hexan/Toluol 1:0 – 0:1				
Alkin-alEster-C₆₀				
0,364 / 0,507	Alkin-alEster 0,2 / 0,507	Iod 0,161 / 0,634	120 / 1,268	6
Hexan/Toluol 1:0 – 1:1				

^a t: Reaktionszeit

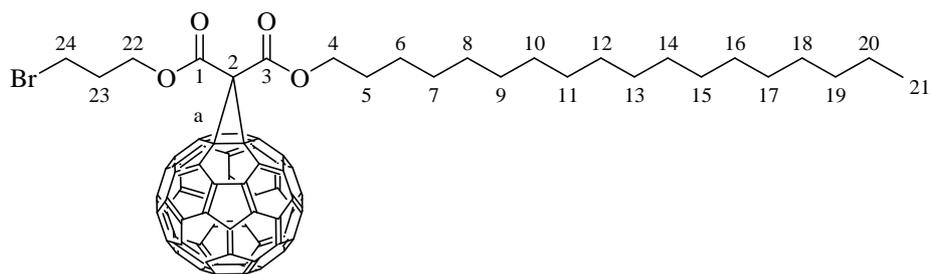
Octadecyl-pentyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat
(**Pentyl-alEster-C₆₀**)



molare Masse: 1145,30 g/mol

Ausbeute: 169 mg (13 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.50 (t, H^{4,22}); 1.85 (m, H^{5,23}); 1.47 (m, H⁶); 1.40 – 1.20 (m, H^{7-20,24,25}); 0.94 (t, H²⁶); 0.88 (t, H²¹).

*3-Bromopropyl octadecyl 3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat***(Br₃-alEster-C₆₀)**

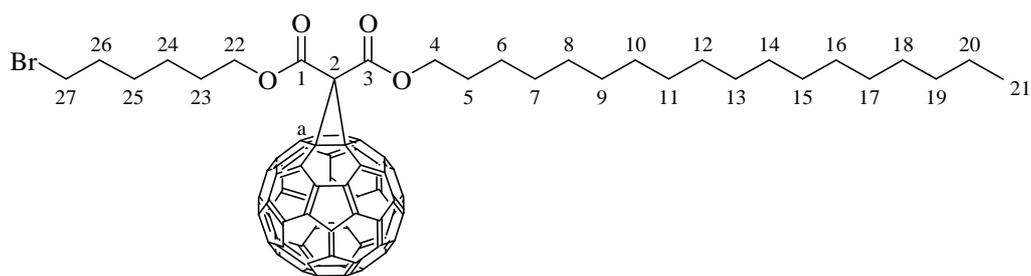
molare Masse: 1196,14 g/mol

Ausbeute: 1,172 g (70 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.65 (t, H²²); 4.51 (t, H⁴); 3.57 (t, H²⁴); 2.40 (quin, H²³); 1.85 (m, H⁵); 1.47 (m, H⁶); 1.4 – 1.2 (m, H⁷⁻²⁰); 0.88 (t, H²¹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.57 (C³); 163.46 (C¹); 145.5 – 138.5 (C₆₀); 71.55 (C^a); 67.65 (C⁴); 64.83 (C²²); 52.19 (C²); 31.93 (C¹⁹); 31.48 (C²³); 29.7 – 29.0 (C⁷⁻¹⁸); 28.92 (C²⁴); 28.62 (C⁵); 26.01 (C⁶); 22.69 (C²⁰); 14.12 (C²¹).

ESI-MS (+25 Volt): *m/z* = 1212.3 (M + NH₄⁺); 1195.4 (M + H⁺); 1057.4 (M - C₃H₆BrO + H⁺); 925.1 (M - C₁₈H₃₇O + H⁺).

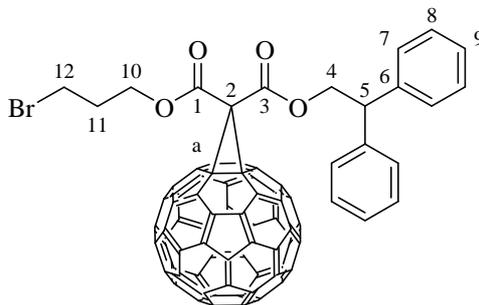
*6-Bromohexyl-octadecyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat***(Br₆-alEster-C₆₀)**

molare Masse: 1238,22 g/mol

Ausbeute: 0,826 g (48 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.50 (td, H^{4,22}); 3.42 (t, H²⁷); 1.87 (m, H^{5,23,26}); 1.51 – 1.23 (m, H^{6-20,24,25}); 0.88 (t, H²¹).

3-Bromopropyl-(2,2-diphenyl)ethyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat (Br₃-aromEster-C₆₀)



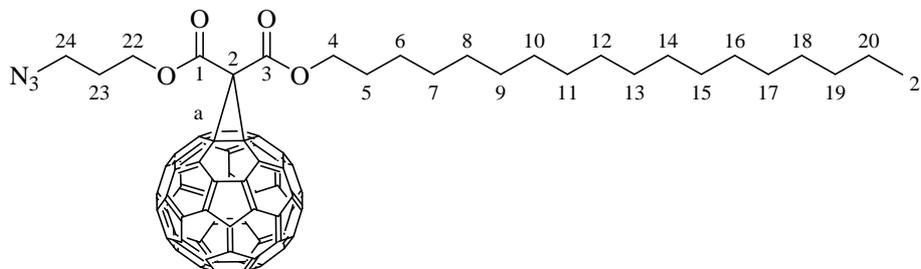
molare Masse: 1123,91 g/mol

Ausbeute: 110 mg (40%)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.33 (m, H^{7,8}); 7.24 (m, H⁹); 5.05 (d, H⁴); 4.62 (t, H⁵); 4.40 (t, H¹⁰); 3.45 (t, H¹²); 2.20 (q, H¹¹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.36 (C³); 163.09 (C¹); 145.24 - 138.71 (C₆₀); 140.24 (C⁶); 128.78 (C⁸); 128.21 (C⁷); 127.17 (C⁹); 71.30 (C^a); 69.15 (C⁴); 64.76 (C¹⁰); 51.90 (C²); 49.79 (C⁵); 31.20 (C¹¹); 28.97 (C¹²)

3-Azidopropyl-octadecyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat (Az₃-alEster-C₆₀)

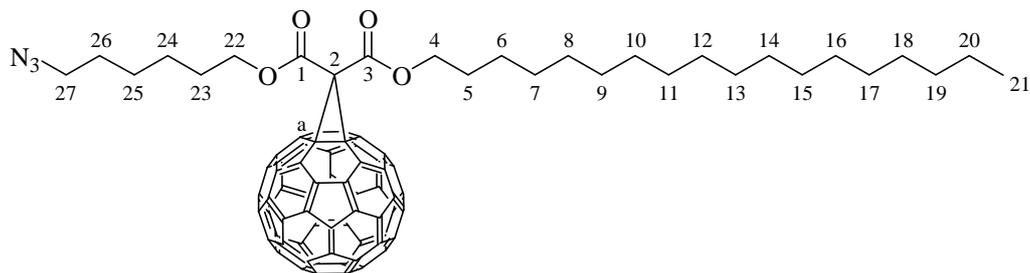


molare Masse: 1158,26 g/mol

Ausbeute: 0,257 g (28 %) instabiles Produkt

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.60 (t, H²²); 4.51 (t, H⁴); 3.53 (t, H²⁴); 2.13 (quin, H²³); 1.85 (m, H⁵); 1.47 (m, H⁶); 1.40 – 1.20 (m, H⁷⁻²⁰); 0.88 (t, H²¹).

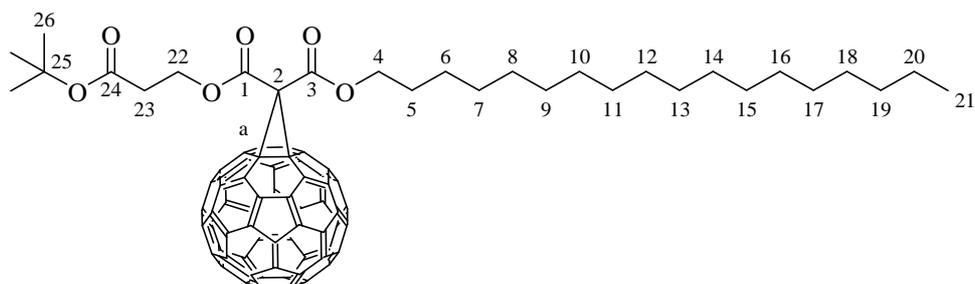
6-Azidohexyl-octadecyl-3'-H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat
(Az₆-alEster-C₆₀)



molare Masse: 1200,34 g/mol

Ausbeute: 0,277 mg (11 %) instabiles Produkt

(*tert*-Butoxycarbonyl)ethyl-octadecyl-3'-H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat (*t*BuSre-alEster-C₆₀)

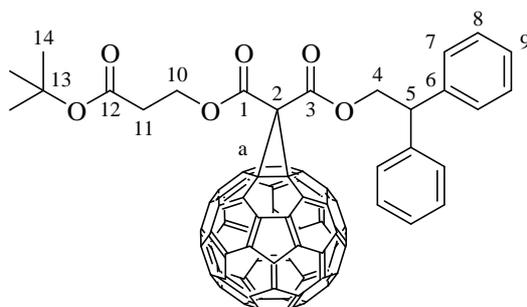


molare Masse: 1203,34 g/mol

Ausbeute: 0,933 g (57 %)

¹H-NMR: 4.73 (t, H²²); 4.49 (t, H⁴); 2.78 (t, H²³); 1.84 (quin, H⁵); 1.49 (s, H²⁶); 1.47 – 1.20 (m, H⁶⁻²⁰); 0.88 (m, H²¹).

(*tert*-Butoxycarbonyl)ethyl-(2,2-diphenyl)ethyl-3'-H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat (*t*BuSre-aromEster-C₆₀)



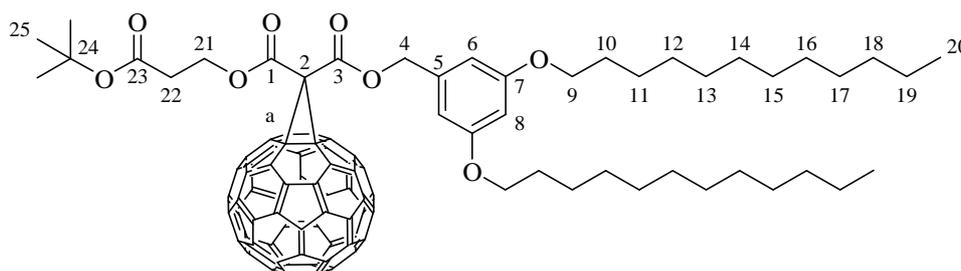
molare Masse: 1131,10 g/mol

Ausbeute: 0,448 g (37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35 - 7.20$ (m, $\text{H}^{7,8,9}$); 5.04 (d, H^4); 4.63 (t, H^5); 4.47 (t, H^{10}); 2.60 (t, H^{11}); 1.47 (s, H^{14}).

(*tert*-Butoxycarbonyl)ethyl-[3,5-bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-3'*H*-cyclopropa[1,9](C_{60} - I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat

(*t*BuSre-alaromEster- C_{60})



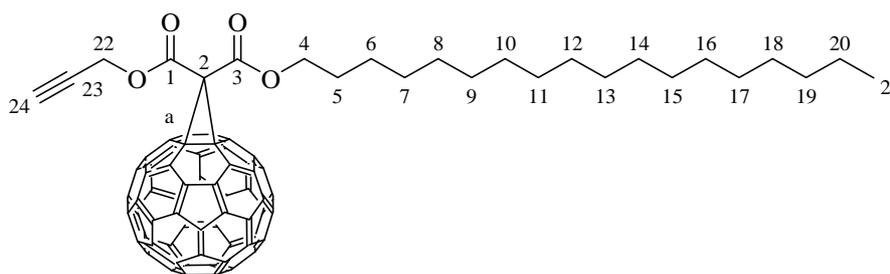
molare Masse: 1409,62 g/mol

Ausbeute: 0,808 g (57 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.59$ (d, H^6); 6.41 (s, H^8); 5.42 (s, H^4); 4.70 (t, H^{21}); 3.90 (t, H^9); 2.74 (t, H^{22}); 1.74 (m, H^{10}); 1.49 (s, H^{25}); $1.40 - 1.20$ (m, H^{11-19}); 0.88 (t, H^{20}).

Octadecyl-2-propionyl-3'*H*-cyclopropa[1,9](C_{60} - I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat

(Alkin-alEster- C_{60})



molare Masse: 1113,21 g/mol

Ausbeute: 0,21 g (37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.00$ (d, H^{22}); 4.44 (t, H^4); 2.55 (t, H^{24}); 1.78 (quin, H^5); 1.41 (quin, H^6); $1.30 - 1.10$ (m, H^{7-20}); 0.81 (t, H^{21}).

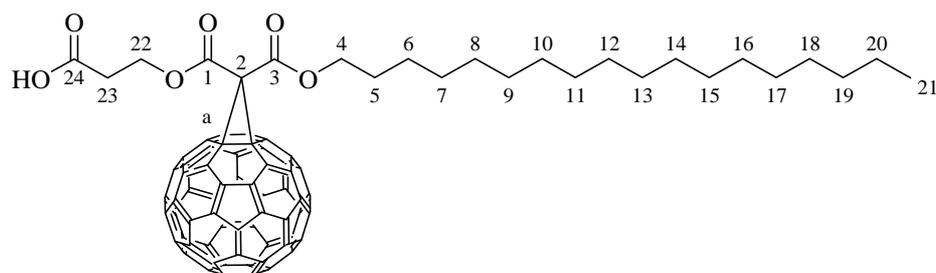
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 163.26$ (C^3); 162.93 (C^1); $145.28 - 139.01$ (C_{60}); 76.40 (C^{23}); 76.38 (C^{24}); 71.32 (C^a); 67.68 (C^4); 54.34 (C^{22}); 51.58 (C^2); 31.92 (C^{19}); $29.71 - 29.24$ (C^{7-18}); 28.58 (C^5); 25.99 (C^6); 22.68 (C^{20}); 14.12 (C^{21}).

*Entschützung der Säuregruppe am Fulleren*¹⁷⁸

Zu einer Lösung des Fulleren in DCM wurde Trifluoressigsäure (TFA) gegeben und drei Stunden gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt bis ein pH-Wert von 7 erreicht war, dann wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde in Hexan dispergiert und unter Rückfluss so viel DCM zugetropft, dass sich das Produkt gerade löste. Nach dem Abkühlen konnte ein dunkelbrauner Niederschlag abgetrennt werden. Die Einwaagen sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Einwaagen für die Entschützung der *t*Bu-geschützten Ester am Fulleren

<i>t</i>BuSre-Ester m [g] / n [mmol]	Trifluoressigsäure V [ml]	Dichlormethan V [ml]
Sre-alEster-C₆₀		
0,177 / 0,147	2,20	20
Sre-aromEster-C₆₀		
0,448 / 0,420	6	50
Sre-alaromEster-C₆₀		
0,800 / 0,567	15	150

*2-Carboxyethyl-octadecyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat***(Sre-alEster-C₆₀)**

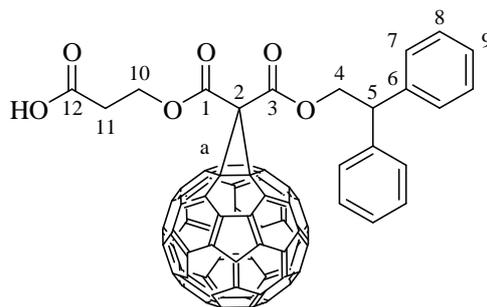
molare Masse: 1147,23 g/mol

Ausbeute: 138 mg (82 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 4.76 (t, H²²); 4.48 (t, H⁴); 2.92 (t, H²³); 1.83 (quin, H⁵); 1.46 (m, H²⁰); 1.40 – 1.20 (m, H⁶⁻¹⁹); 0.88 (m, H²¹).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 175.56 (C¹); 163.42 und 163.38 (C¹ und C³); 145.29 - 138.77 (C₆₀); 71.45 (a); 67.63 (C⁴); 61.94 (C²²); 52.03 (C²); 33.37 (C²³); 31.93 (C¹⁹); 29.73 – 29.24 (C⁷⁻¹⁸); 28.58 (C⁵); 26.01 (C⁶); 22.69 (C²⁰); 14.12 (C²¹).

2-Carboxyethyl-(2,2-diphenyl)ethyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat (**Sre-aromEster-C₆₀**)

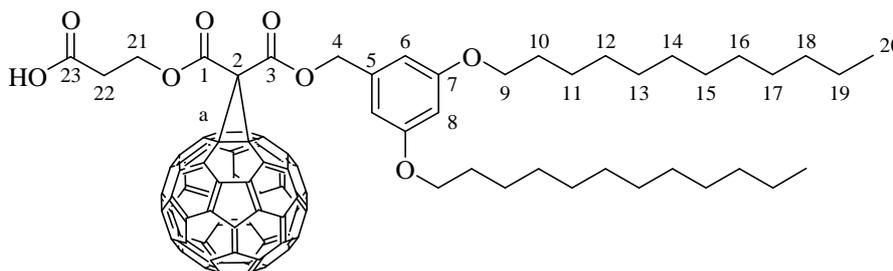


molare Masse: 1075,00 g/mol

Ausbeute: nicht bestimmt; Produkt konnte nicht reproduziert werden

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.35 – 7.20 (m, H^{7,8,9}); 5.03 (d, H⁴); 4.61 (t, H⁵); 4.45 (t, H¹⁰); 2.69 (t, H¹¹).

2-Carboxyethyl-[3,5-bis(dodecyloxy)-phenyl]methyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3',3'-dicarboxylat (**Sre-alaromEster-C₆₀**)

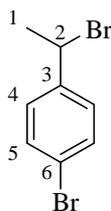


molare Masse: 1353,51 g/mol

Ausbeute: 0,648 g (84 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.61 (d, H⁶); 6.43 (s, H⁸); 5.42 (s, H⁴); 4.74 (t, H²¹); 3.92 (t, H⁹); 2.87 (t, H²²); 1.76 (m, H¹⁰); 1.43 – 1.20 (m, H¹¹⁻¹⁹); 0.88 (t, H²⁰).

4-Bromphenylethylbromid **9**



Bei 60 °C wurden 35 g (0,191 mol) 4-Bromstyrol und 50 ml 48%ige HBr (wässrige Lösung) über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Produkt wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und am

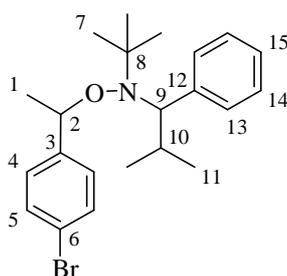
Rotationsverdampfer eingengt. Durch Destillation konnte das Produkt bei ca. 80 °C als farbloses Öl isoliert werden.

molare Masse: 263,96 g/mol

Ausbeute: 19 g (38 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.48 - 7.45$ (m, H^5); $7.40 - 7.30$ (m, H^4); 5.16 (q, H^2); 2.02 (d, H^1).

*2,2,5-Trimethyl-3-(1-(4'-bromphenyl)ethoxy)-4-phenyl-3-azahexan*⁹⁹

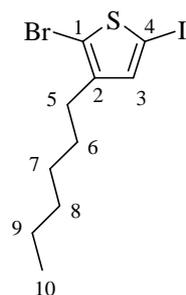


In je 10 ml Toluol wurden unter N_2 -Atmosphäre 1,345 g (10 mmol) 4-Bromphenylethylbromid und 2,250 g (10 mmol) TIPNO gelöst. Beide Lösungen wurden in einen ausgeheizten 100ml-Kolben überführt. Eine Lösung von 2,64 g (10 mmol) PMDETA in 20 ml Toluol wurde zu 1,435 g (10 mmol) Cu(I)Br gegeben. Der gelöste Kupferkomplex wurde dann zur TIPNO-Lösung zugefügt und das Gemisch 1 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der kupferhaltige Niederschlag mit Toluol abgefiltert, das Filtrat nochmals über Aluminiumoxid gereinigt und mit hochverdünnter HCl (5 ml in 200 ml Wasser) ausgeschüttelt. Zuletzt wurde mit 200 ml Wasser gewaschen, bevor die organische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt wurde. Durch Säulenchromatographie mit einem Laufmittelgemisch von Hexan/Ethylacetat 20:1 erhielt man das Produkt als farbloses Öl.

molare Masse: 404,38 g/mol

Ausbeute: 1,696 g (42 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.55 - 7.18$ (m, $\text{H}^{4,5,13-15}$); 4.92 (q, $\text{H}^{2a/b}$); 3.45 (d, H^{9a}); 3.35 (d, H^{9b}); 2.33 (m, H^{10a}); 1.63 (d, H^{1a}); 1.55 (d, H^{1b}); 1.47 (m, H^{10b}); 1.32 und 0.57 (d, H^{11a}); 1.07 (s, H^{7b}); 0.98 und 0.30 (d, H^{11b}); 0.81 (s, H^{7a}).

*2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen*¹⁵⁵

In einem ausgeheizten 250 ml-Kolben wurden 4,835 g (19,533 mmol) 2-Brom-1-hexylthiophen in 40 ml Chloroform und 40 ml Eisessig im Stickstoffstrom im Eisbad gekühlt, bevor 4,399 g (19,533 mmol) *N*-Iodsuccinimid zugegeben wurden. Über 24 h wurde erst bei 0 °C, dann bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von Eis gelöscht wurde. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit einer 6 %igen KOH-Lösung und einer gesättigten Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Aufreinigung erfolgte über Flash-Chromatographie (Hexan). Das Produkt wurde als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

molare Masse: 373,09 g/mol

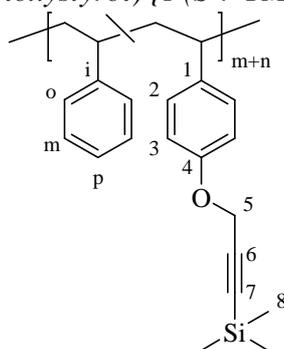
Ausbeute: 5,755 g (79 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.96 (s, H³); 2.52 (t, H⁵); 1.54 (m, H⁶); 1.30 (m, H⁷⁻⁹); 0.89 (t, H¹⁰).

5.4 Polymersynthesen

Die Angabe und Diskussion der Molmassen und der Polydispersitäten erfolgt im Ergebnisteil, auf die entsprechenden Tabellen wird verwiesen.

*Poly(styrol-*r*-trimethylsilylpropargyloxystyrol) {P(*S-r*-TMSPOS)} (pC1)*



In einem Rollrandglas wurden der Initiator und TMSPOS eingewogen und in der entsprechenden Menge Styrol (S) gelöst. Dann wurde das Gemisch in einen trockenen Schlenk-Kolben überführt und unter Stickstoff gesetzt. Nach drei freeze/pump/thaw-Zyklen wurde die Polymerisation durch Eintauchen in ein 120 °C (TIPNO-Styrol) bzw. 135 °C (TEMPO-Styrol) heißes Ölbad gestartet. Nach 18 h wurde die Polymerisation in flüssigem Stickstoff abgebrochen, das Polymer in THF gelöst und zweimal in Methanol gefällt. Der weiße Niederschlag wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Parameter der einzelnen Ansätze sind in Tabelle 21 verzeichnet, die Molmassen in Tabelle 1.

Tabelle 21: Stoffmengen und Parameter für die Darstellung von **pC1**

Produkt	n (Initiator) [mmol]	n (TMSPOS) [mmol]	n (S) [mmol]	Verhältnis Styrol/TMSPOS	DP _{theor.} ^c
pC1-1	0,42 ^a	1,05	20	5:95	50
pC1-2	0,3 ^a	1,0	19	5:95	68
pC1-3	0,6 ^a	2,0	38	5:95	68
pC1-4	0,05 ^b	1,516	28,8	5:95	495
pC1-5	0,05 ^a	0,53	4,8	10:90	100
pC1-6	0,06 ^a	0,87	4,8	15:85	100
pC1-7	0,128 ^a	0,74	9,6	25:85	100
pC1-8	0,145 ^a	2,17	5,06	30:70	50

^a Initiator: TIPNO-Styrol; ^b Initiator: TEMPO-Styrol; ^c DP_{theor.}: theoretisch berechneter Polymerisationsgrad

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 - 6.25 (m, H^{arom}); 4.58 (s, H⁵); 2.15 - 1.20 (m, CH, CH₂); 0.20 (s, H⁸).

TGA (**pC1-1**): T_{max.} (1): 93 °C; Δm_e < 0,1 %

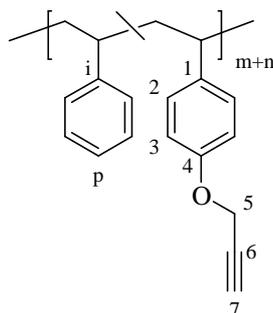
T_{max.} (2): 227 °C; Δm_e = 5,2 %

T_{max.} (3): 325 °C; Δm_e = 5,7 %

T_{max.} (4): 417 °C; Δm_e = 87,2 %

T_{max.} (5): 600 °C; Δm_e = 0,3 %

DSC (**pC1-1**): T_g = 76,9 °C

Poly(styrol-r-propargyloxystyrol) {P(S-r-POS)} (C1)

In 40 ml THF wurden 3,827 g (ca. 1,64 mmol TMS-Gruppen) **pC1-1** in 40 ml THF gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es wurden 2 ml 1 M TBAF-Lösung (in THF, 1,2 ml je mmol TMS) zugegeben und 1 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt wurde in THF gelöst und nacheinander in Methanol und Hexan gefällt. Nach dem Trocknen im Trockenschrank lag das Polymer als weißes Pulver vor. Molmassen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20 - 6.20$ (m, H^{arom}); 4.60 (s, H^5); 2.48 (s, H^7); 2.25 - 1.20 (m, CH, CH_2).

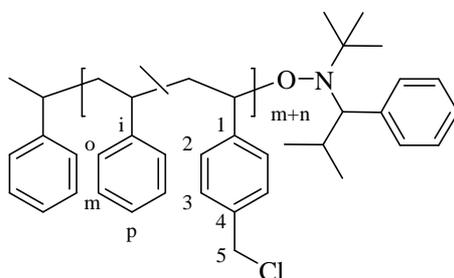
TGA (**C1-1**): $T_{\text{max.}}$ (1): 96 °C; $\Delta m_e = 0,4 \%$

$T_{\text{max.}}$ (2): 202 °C; $\Delta m_e = 7,4 \%$

$T_{\text{max.}}$ (3): 414 °C; $\Delta m_e = 89,9 \%$

$T_{\text{max.}}$ (4): 600 °C; $\Delta m_e = 0,3 \%$

DSC (**C1-1**): $T_g = 75,3 \text{ °C}$

Poly(styrol-r-vinylbenzylchlorid) {P(S-r-VBCL)} (C1C2)

Ein einem Rollrandglas wurden der Initiator TIPNO-Styrol und 4-Vinylbenzylchlorid (VBCL) eingewogen und in der entsprechenden Menge Styrol gelöst. Dann wurde das Gemisch in einen trockenen Schlenk-Kolben überführt und unter Stickstoff gesetzt. Nach drei freeze/pump/thaw-Zyklen wurde die Polymerisation durch Eintauchen in ein 120°C heißes

Ölbad gestartet. Nach 18 h wurde die Polymerisation in flüssigem Stickstoff abgebrochen, das Polymer in THF gelöst und zweimal in Methanol gefällt. Der weiße Niederschlag wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Parameter für die Polymerisation sind in Tabelle 22 aufgelistet, die Molmassen in Tabelle 2.

Tabelle 22: Stoffmengen und Parameter für die Darstellung von **CIC2**

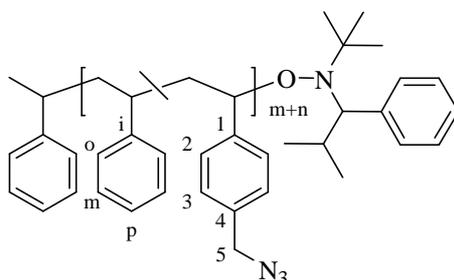
Produkt	n (Initiator) [mmol]	n (VBCl) [mmol]	n (S) [mmol]	Verhältnis S/VBCl	DP _{theor.} ^a
CIC2-1	0,097	0,97	8,73	90:10	100
CIC2-2	0,194	1,94	17,46	90:10	100
CIC2-3	0,12	2,40	9,60	80:20	100
CIC2-4	0,12	3,60	8,40	70:30	100

^a DP_{theor.}: theoretisch berechneter Polymerisationsgrad

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20 - 6.25 (m, H^{arom}); 4.50 (s, H⁵); 2.30 - 1.20 (m, CH, CH₂).

TGA (**CIC2-1**): T_{max.} (1): 228 °C; Δm_e = 2,9 %
 T_{max.} (2): 421 °C; Δm_e = 92,7 %
 T_{max.} (3): 533 °C; Δm_e = 2,0 %

Poly(styrol-r-vinylbenzylazid) {P(S-r-Az)} (AzC2)



In 50 ml DMF wurden 0,25 g (etwa 0,25 mmol Cl-Gruppen) **CIC2-1** gelöst. Es wurden 49 mg (0,75 mmol) Natriumazid zugegeben und bei 50 °C über Nacht gerührt. Dann wurde die Lösung in 150 ml Chloroform aufgenommen, mit 150 ml Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄

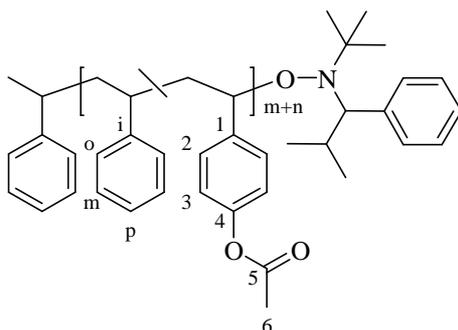
getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt in THF gelöst und aus Methanol ausgefällt. Die Molmassen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25 - 6.30$ (m, H^{arom}); 4.21 (s, H^5); $2.30 - 1.20$ (m, CH, CH_2).

TGA (**AzC2-1**): $T_{\text{max. (1)}}$: $221\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 5,9\%$
 $T_{\text{max. (2)}}$: $410\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 88,2\%$
 $T_{\text{max. (3)}}$: $545\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 1,1\%$

IR-Banden (cm^{-1}) = 3543 (H_2O); 3083 ; 3025 (C-H^{arom}); 2923 ($\text{C-H}^{\text{aliph}}$); 2849 ; 2096 ($-\text{N}_3$); 1601 (Ar); 1583 ; 1512 (Ar); 1493 (Ar); 1453 ; 1344 ; 1251 ; 1029 ; 907 ; 758 ; 698 ; 541 .

*Poly(styrol-*r*-acetoxystyrol)* {*P(S-r-AS)*} (**pC3**)



In einem Rollrandglas wurden TIPNO-Styrol und 4-Acetoxystyrol (AS) eingewogen und in der entsprechenden Menge Styrol gelöst. Dann wurden sie in einen trockenen Schlenk-Kolben überführt und unter Stickstoff gesetzt. Nach drei freeze/pump/thaw-Zyklen wurde Acetanhydrid als Reaktionsbeschleuniger durch das Septum zugegeben und die Polymerisation durch Eintauchen in ein 120°C heißes Ölbad gestartet. Nach 18 h wurde die Polymerisation in flüssigem Stickstoff abgebrochen, das Polymer in THF gelöst und zweimal in Methanol gefällt. Der weiße Niederschlag wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Parameter für die Polymerisation sind in Tabelle 23 dargestellt, die Molmassen in Tabelle 3.

Tabelle 23: Stoffmengen und Parameter für die Darstellung von **pC3**

Produkt	n (Initiator) [mmol]	n (AS) [mmol]	n (S) [mmol]	n (Acetanhydrid) [mmol]	Verhältnis S/AS	$\text{DP}_{\text{theor.}}^a$

pC3-1	0,20	1,01	19,20	0,80	95:5	100
pC3-2	0,48	2,40	21,96	1,92	90:10	50
pC3-3	0,44	8,70	34,90	3,52	80:20	100
pC3-4	0,12	3,60	8,40	0,96	70:30	100

^a DP_{theor.}: theoretisch berechneter Polymerisationsgrad

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 - 6.85 (m, H^{m,p}); 6.85 - 6.30 (m, H^{o,2,3}); 2.27 (s, H⁶); 2.25 - 1.20 (m, CH, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.2 (C⁵); 148.6 (C⁴); 146.0 - 144.5 (Cⁱ); 142.5 (C¹); 128.0 (C^{o,m,2}); 125.7 (C^p); 120.9 (C³); 46.0 - 41.5 (CH₂); 40.7 (CH); 21.2 (C⁶).

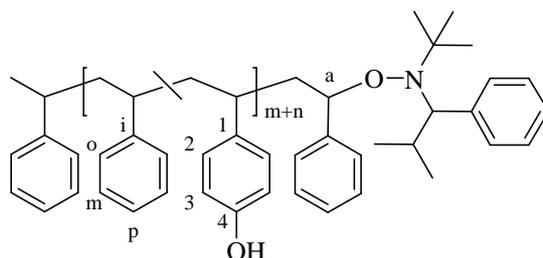
TGA (**pC3-2**): T_{max.} (1): 100 °C; Δm_e < 0,1 %

T_{max.} (2): 224 °C; Δm_e = 6,1 %

T_{max.} (3): 406 °C; Δm_e = 93,5 %

DSC (**pC3-2**): T_g = 84,2 °C

Poly(styrol-r-hydroxystyrol) {P(S-r-HS)} (C3)



In 150 ml Dioxan wurden 1,5 g (etwa 1,6 mmol Acetoxystyrol) **pC3-2** gelöst und 15 Minuten gerührt. Dann wurden ca. 1,5 ml Hydrazin-Monohydrat-Lösung (64 %) zugetropft und die Lösung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt in THF gelöst und zweimal in Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Molmassen sind Tabelle 3 zu entnehmen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 - 6.20 (m, H^{o,m,p,2,3}); 4.50 (b, OH); 4.17 - 4.00 (m, H^a); 3.45 - 3.05 (m, CH^{TIPNO}); 2.45 - 1.20 (m, CH, CH₂); 1.10 - 0.60 (m, CH₃^{TIPNO}).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 153.3 (C⁴); 147.8 - 146.8 (C^{pStartgruppe}); 146.0 - 144.5 (Cⁱ); 142.3 (C^{iTIPNO}); 137.3 (C¹); 130.9 (C^{oTIPNO}); 129.0 - 126.0 (C^{o,m;Startgruppe;m,pTIPNO}); 128.6 (C²); 126.8 (C^{oStartgruppe}); 125.6 (Cⁱ); 114.9 (C³); 85.7 (C^a); 72.3 (CH^{TIPNO}); 60.1 (C^{TIPNO}); 41.0 - 47.0

(CH₂); 40.3 (CH^{Styrol}); 39.5 (CH^{HS}); 37.1 (CH^{Startgruppe}); 30.8 (CH(CH₃)^{TIPNO}); 28.2 (CH₃^{TIPNO}); 23.8 - 20.6 (CH₃^{Startgruppe}).

TGA (C3-2): T_{max.} (1): 107 °C; Δm_e = 2,4 %

T_{max.} (2): 141 °C; Δm_e = 3,4 %

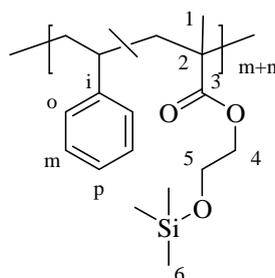
T_{max.} (3): 211 °C; Δm_e = 4,8 %

T_{max.} (4): 401 °C; Δm_e = 89,0 %

DSC (C3-2): T_g = 87,3 °C

IR-Banden (cm⁻¹) = 3543 (OH); 3029 (C-H^{arom.}); 2921 (C-H^{aliph.}); 2848; 1607 (Ar); 1512 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1363; 1256; 1171; 1028; 829; 758; 698; 542.

Poly(styrol-r-(trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat) {P(S-r-TMSHEMA)} (pC4)



Für die Polymerisation wurden der Initiator, (Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat (TMSHEMA) und Styrol in ein Rollrandglas eingewogen und in einen trockenen Schlenk-Kolben überführt. Nach drei freeze/pump/thaw-Zyklen wurde die Reaktion durch Eintauchen in ein vorgeheiztes Ölbad (Initiator TIPNO-Styrol 120 °C, Initiator TEMPO-Styrol 135 °C) gestartet. Nach 18 h Stunden wurde die Reaktion durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff abgebrochen, das Produkt in THF gelöst und zweimal aus Methanol gefällt. Nach Abfiltrieren und Trocknen verblieb ein weißes Pulver. Der Umsatz betrug in allen Polymerisationen zu diesem Zeitpunkt etwa 60 %.

Die Parameter der Polymerisation sind in Tabelle 24 dargestellt, die Molmassen in Tabelle 4.

Tabelle 24: Einwaagen und Parameter für die Darstellung von pC4

Produkt	n (Initiator) [mmol]	n (TMSHEMA) [mmol]	n (S) [mmol]	Verhältnis S/TMSHEMA	DP _{theor.} ^c
pC4-1	0,40 ^a	1,01	19,2	95:5	50
pC4-2	0,092 ^b	0,92	8,26	90:10	100

pC4-3	0,12 ^a	2,40	9,60	80:20	100
pC4-4	0,12 ^a	3,00	9,00	75:25	100
pC4-5	0,046 ^b	0,46	4,13	90:10	100

^a Initiator: TEMPO-Styrol, Reaktionstemperatur: 135 °C; ^b Initiator TIPNO-Styrol, Reaktionstemperatur: 135 °C; ^c DP_{theor.}: theoretisch berechneter Polymerisationsgrad

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 - 6.85 (m, H^{m,p}); 6.85 - 6.30 (m, H^o); 4.00 - 2.80 (m, H^{4,5}); 2.50 - 1.25 (m, CH, CH₂); 0.9 - 0.3 (m, H¹); 0.08 (s, H⁶).

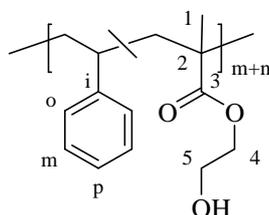
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 176.8 - 175.2 (C³); 146.0 - 144.3 (Cⁱ); 127.9 (C^{o,m}); 125.6 (C^p); 65.6 - 64.4 (C⁴); 60.2 - 59.7 (C⁵); 49.3 (C^{CH₂ HEMA}); 46.0 - 41.8 (C^{CH₂ Styrol}); 44.2 (C²); 40.4 (C^{CH}); 23.8 - 19.8 (C¹); - 0.41 (C⁶).

TGA (**pC4-2**): T_{max.} (1): 223 °C; Δm_e = 3,2 %

T_{max.} (2): 290 °C; Δm_e = 9,3 %

T_{max.} (3): 397 °C; Δm_e = 88,2 %

Poly(styrol-r-hydroxyethylmethacrylat) {P(S-r-HEMA)} (C4)



In 50 ml einer 1:1-Lösung von Ethanol/THF wurden 0,54 g (etwa 1 mmol TMS-Gruppen) **pC4-3** gelöst. Nach Zugabe von 15 ml 0,1 M HCl wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der entstandene feste Rückstand wurde in THF gelöst und zweimal in Wasser gefällt, abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet. Die Molmasse sind Tabelle 4 zu entnehmen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 - 6.85 (m, H^{m,p}); 6.85 - 6.30 (m, H^o); 4.20 - 2.60 (m, H^{4,5}); 2.4 - 1.2 (m, CH, CH₂, OH); 1.1 - 0.3 (m, C¹).

¹³C-NMR (CDCl₃): 175.6 - 177.3 (C³); 144.4 - 146.0 (Cⁱ); 128.0 (C^{o,m}); 125.6 (C^p); 65.2 - 66.1 (C⁴); 61.0 - 60.4 (C⁵); 49.7 (C^{CH₂ HEMA}); 45.8 (C²); 46.0 - 41.7 (C^{CH₂ Styrol}); 40.4 (C^{CH^{Styrol}}); 23.0 - 19.9 (C¹).

TGA (**C4-3**): $T_{\max.}$ (1): 110 °C; $\Delta m_e = 0,3 \%$

$T_{\max.}$ (2): 201 °C; $\Delta m_e = 6,3 \%$

$T_{\max.}$ (3): 255 °C; $\Delta m_e = 8,2 \%$

$T_{\max.}$ (4): 405 °C; $\Delta m_e = 85,1 \%$

IR-Banden (cm^{-1}) = 3473 (OH); 3060 ($\text{C-H}^{\text{arom.}}$); 2925 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 2851; 1725 (C=O); 1601 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1383; 1182; 1074; 1029; 844; 758; 699; 541.

Blockcopolymere

Alle Blockcopolymere wurden in ähnlicher Weise hergestellt, variiert wurden die Reaktionszeit und der Zusatzstoff (TEMPO oder Acetanhydrid). Die Einwaagen sind in Tabelle 25 angegeben. Die Monomere kamen in einem hohen Verhältnis $[M]/[I]$ zum Einsatz, daher ist kein Umsatz angegeben.

Der P3HT-Makroinitiator wurde in einen Schlenk-Kolben eingewogen, dann wurden Comonomer, Styrol und gegebenenfalls TEMPO zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei freeze/pump/thaw-Zyklen entgast und gegebenenfalls Acetanhydrid zugegeben. Die Reaktion wurde durch Eintauchen in ein 135 °C heißes Ölbad gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff gestoppt.

Das Produkt wurde entweder in gefrorenem Zustand in eine Cellulose-Hülse überführt oder zuerst aus THF in Methanol gefällt, bevor der Niederschlag in die Cellulose-Hülse gefüllt wurde.

Zur Abtrennung von Monomerresten und Styrol-Copolymeren wurde eine Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat durchgeführt, bis die austretende Lösung völlig farblos war. Im Anschluss wurde mit Chloroform extrahiert, bis das Produkt vollständig aus der Hülse gelöst war. Die Chloroform-Lösung wurde am Rotationsverdampfer getrocknet, das Produkt unter Erwärmen in THF gelöst und in Methanol ausgefällt. Es lag als dunkelvioletter Feststoff vor. Molmassen sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 25: Stoffmengen und Parameter für die Darstellung von P3HT-Blockcopolymeren

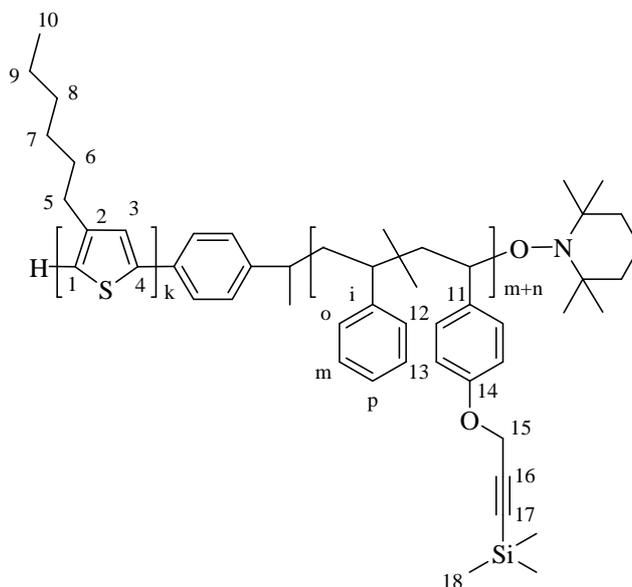
Produkt	n (Initiator) [mmol]	Comonomer n [mmol]	n (S) [mmol]	Verhältnis S/Com.	n (Zusatz) [mmol]	t^c [h]
P3HT-<i>b</i>-pC1	0,02	TMSPOS 0,496	4,423	10/1	0,014 ^a	1

P3HT-<i>b</i>-C1C2	0,04	VBCI 4,8	43,2	10/1	0,096 ^b	2,5
P3HT-<i>b</i>-pC3-1	0,01	AS 0,44	8,0	20/1	0,007 ^a	1
P3HT-<i>b</i>-pC3-2	0,04	AS 4,8	43,2	10/1	0,096 ^b	2
P3HT-<i>b</i>-pC4	0,04	TMSHEMA 4,8	43,2	10/1	0,096 ^b	4

^a Zusatzstoff: TEMPO; ^b Zusatzstoff: Acetanhydrid; ^c t: Reaktionszeit

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-trimethylsilylpropargyloxystyrol)

{P3HT-*b*-P(*S*-*r*-TMSPOS)} (**P3HT-*b*-pC1**)

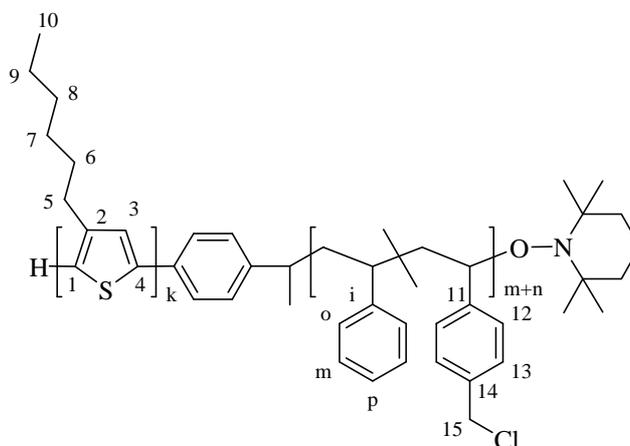


¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 - 6.90 (m, H^{m,p}); 6.98 (s, H³); 6.90 - 6.30 (m, H^{o,12,13}); 4.58 (b, H¹⁵); 2.81 (t, H⁵); 2.10 - 1.40 (m, CH, CH₂); 1.71 (quin, H⁶); 1.45 (m, H⁷); 1.36 (m, H^{8,9}); 0.92 (t, H¹⁰); 0.20 (s, H¹⁸).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 156.2 (C¹⁴); 146.5 - 144.5 (Cⁱ); 140.0 (C²); 138.3 (C¹¹); 133.9 (C⁴); 130.7 (C¹); 129.0 - 126.0 (C^{o,m,12}); 128.7 (C³); 125.7 (C^p); 114.8 (C¹³); 100.9 (C¹⁶); 92.3 (C¹⁷); 57.2 (C¹⁵); 46.5 - 41.5 (CH₂); 40.7 (CH^{styrol}); 39.9 (CH^{Oxystyrol}); 31.7 (C⁸); 30.5 (C⁶); 29.5 (C⁵); 29.3 (C⁷); 22.6 (C⁹); 14.0 (C¹⁰); - 0.20 (C¹⁸).

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-vinylbenzylchlorid)

{P3HT-b-P(S-r-VBCL)} (**P3HT-b-ClC2**)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20 - 6.90$ (m, $\text{H}^{m,p,13}$); 6.98 (s, H^3); $6.90 - 6.30$ (m, $\text{H}^{o,12}$); 4.50 (b, H^{15}); 2.81 (t, H^5); $2.15 - 1.20$ (m, CH, CH_2); 1.71 (quin, H^6); 1.44 (m, H^7); 1.36 (m, $\text{H}^{8,9}$); 0.92 (t, H^{10}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 146.5 - 144.8$ ($\text{C}^{i,11}$); 139.9 (C^2); 134.7 (C^{14}); 133.7 (C^4); 130.5 (C^1); $129.0 - 127.0$ ($\text{C}^{o,m,12,13}$); 128.6 (C^3); 125.7 (C^p); $46.5 - 41.5$ (CH_2); 46.3 (C^{15}); 40.4 (CH); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 29.5 (C^5); 29.3 (C^7); 22.6 (C^9); 14.1 (C^{10}).

TGA: $T_{\text{max.}}$ (1): $106\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e < 0,1\%$

$T_{\text{max.}}$ (2): $227\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 2,6\%$

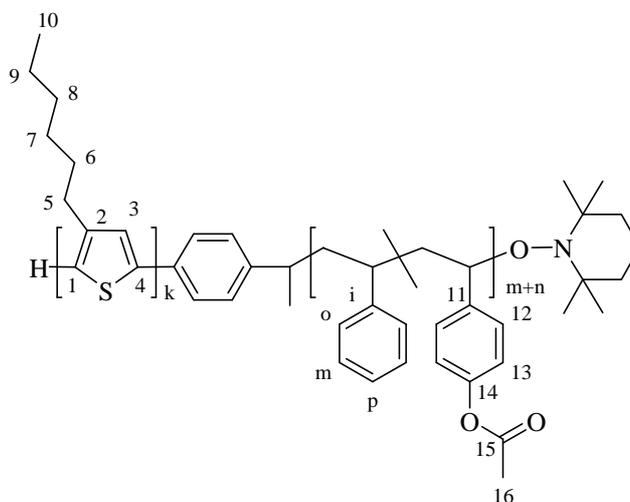
$T_{\text{max.}}$ (3): $390\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 85,8\%$

$T_{\text{max.}}$ (4): $531\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 5,0\%$

IR-Banden (cm^{-1}) = 3436 (H_2O); 3082 ; 3059 ; 3025 ($\text{C-H}^{\text{arom.}}$); 2923 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 2852 ; 1601 (Ar); 1583 ; 1512 (Ar); 1493 (Ar); 1452 ; 1375 ; 1265 ; 1028 ; 906 ; 824 ; 757 ; 698 ; 540 .

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-acetoxystyrol)

{P3HT-b-P(S-r-AS)} (**P3HT-b-pC3**)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20 - 6.90$ (m, $\text{H}^{\text{m,p,13}}$); 6.98 (s, H^3); $6.90 - 6.30$ (m, $\text{H}^{\text{o,12}}$); 2.81 (t, H^5); $2.30 - 1.65$ (m, CH); 2.27 (s, H^{16}); 1.71 (quin, H^6); $1.65 - 1.00$ (m, CH_2); 1.44 (m, H^7); 1.36 (m, $\text{H}^{8,9}$); 0.92 (t, H^{10}).

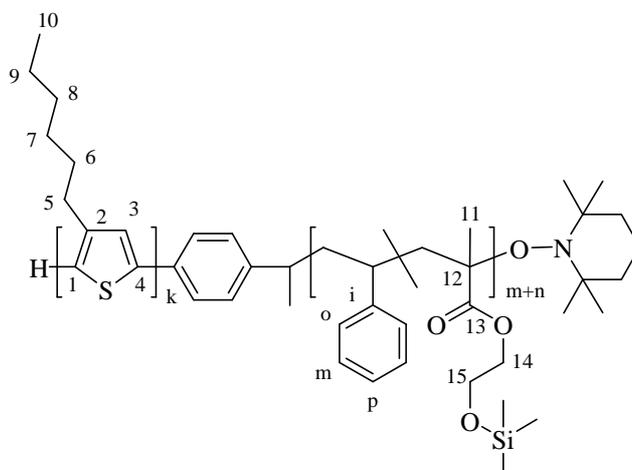
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.2$ (C^{15}); 148.6 (C^{14}); $146.5 - 144.8$ (C^{i}); 142.7 (C^{11}); 139.9 (C^2); 133.7 (C^4); 130.5 (C^1); $129.0 - 127.0$ ($\text{C}^{\text{o,m,12}}$); 128.6 (C^3); 125.6 (C^{p}); 120.8 (C^{13}); $46.5 - 41.0$ (CH_2); 40.4 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 39.8 ($\text{CH}^{\text{Oxystyrol}}$); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 29.4 (C^5); 29.2 (C^7); 22.6 (C^9); 21.2 (C^{16}); 14.1 (C^{10}).

TGA (**P3HT-b-pC3-2**):

- $T_{\text{max.}}$ (1): $105\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 0,1\text{ }%$
- $T_{\text{max.}}$ (2): $203\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 0,4\text{ }%$
- $T_{\text{max.}}$ (3): $308\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 87,3\text{ }%$
- $T_{\text{max.}}$ (4): $484\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 7,8\text{ }%$

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-(trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat)

{P3HT-b-P(S-r-TMSHEMA)} (**P3HT-b-pC4**)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35 - 6.90$ (m, $\text{H}^{\text{m,p}}$); 6.98 (s, H^3); $6.90 - 6.30$ (m, H^{o}); $3.80 - 2.90$ (m, $\text{H}^{14,15}$); 2.81 (b, H^5); $2.50 - 1.10$ (m, CH, CH_2); 1.71 (b, H^6); 1.47 (m, H^7); 1.38 (m, $\text{H}^{8,9}$); 0.93 (b, H^{10}); 0.10 (s, H^{16}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 177.5 - 175.9$ (C^{13}); $146.5 - 144.0$ (C^{i}); 139.9 (C^2); 133.7 (C^4); 130.5 (C^1); $129.0 - 127.0$ ($\text{C}^{\text{o,m}}$); 128.6 (C^3); 125.6 (C^{p}); 64.8 (C^{14}); $60.3 - 59.7$ (C^{15}); $50.5 - 46.5$ ($\text{CH}_2^{\text{Styrol}}$); $46.5 - 38.5$ ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); $46.5 - 45.0$ ($\text{CH}_2^{\text{TMSHEMA}}$); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 29.4 (C^5); 29.2 (C^7); $23.0 - 19.0$ (C^{11}); 22.6 (C^9); 14.1 (C^{10}); -0.4 (C^{16}).

TGA: $T_{\text{max.}}$ (1): 114 °C; $\Delta m_e < 0,1$ %

$T_{\text{max.}}$ (2): 203 °C; $\Delta m_e = 0,5$ %

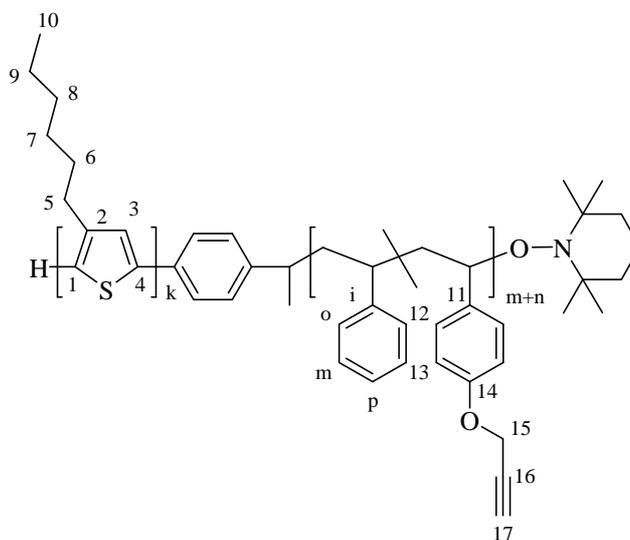
$T_{\text{max.}}$ (3): 310 °C; $\Delta m_e = 0,5$ %

$T_{\text{max.}}$ (4): 442 °C; $\Delta m_e = 88,1$ %

$T_{\text{max.}}$ (5): 483 °C; $\Delta m_e = 6,1$ %

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-propargyloxystyrol)

{P3HT-b-P(S-r-POS)} (**P3HT-b-C1**)



In 15 ml THF wurden 0,3 g (0,1 mmol TMS-Gruppen) **P3HT-b-pC1** gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dazu wurden 0,25 ml 1 M TBAF-Lösung (in THF) gegeben und für 1,5 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt nacheinander aus THF in Methanol und Hexan gefällt. Das Produkt lag als dunkelviolettes Pulver vor. Die Molmasse ist Tabelle 11 zu entnehmen.

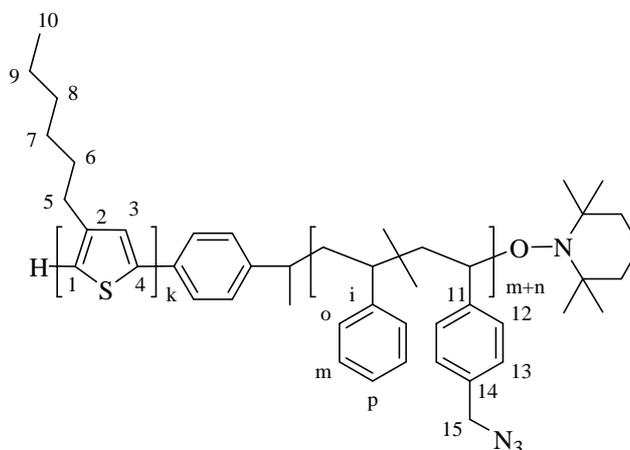
Ausbeute: 0,251 g (86 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25 - 6.90$ (m, $\text{H}^{\text{m,p}}$); 6.85 (s, H^3); 6.90 - 6.30 (m, $\text{H}^{\text{o,12,13}}$); 4.60 (b, H^{15}); 2.81 (t, H^5); 2.48 (b, H^{17}); 2.10 - 1.40 (m, CH, CH_2); 1.71 (quin, H^6); 1.45 (m, H^7); 1.36 (m, $\text{H}^{8,9}$); 0.92 (t, H^{10}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 155.9$ (C^{14}); 146.5 - 144.5 (C^{i}); 140.0 (C^2); 138.5 (C^{11}); 133.9 (C^4); 130.7 (C^1); 129.0 - 126.0 ($\text{C}^{\text{o,m,12}}$); 128.7 (C^3); 125.6 (C^{p}); 114.8 (C^{13}); 79.1 (C^{16}); 75.2 (C^{17}); 56.1 (C^{15}); 46.5 - 41.5 (CH_2); 40.7 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 39.6 ($\text{CH}^{\text{Oxystyrol}}$); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 29.4 (C^5); 29.2 (C^7); 22.6 (C^9); 14.1 (C^{10}).

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-vinylbenzylazid)

{P3HT-*b*-P(*S-r*-Az)} (**P3HT-*b*-AzC2**)



In 200 ml THF wurden unter Erwärmen 3,40 g (3,3 mmol Cl-Gruppen) **P3HT-*b*-ClC2** gelöst. Unter Schwenken wurden vorsichtig 100 ml DMF zugegeben, sodass das Polymer in Lösung blieb. Nach dem Zusatz von 1 g (18 mmol) Natriumazid und einer Spatelspitze 18-Krone-6 wurde bei 50 °C unter Stickstoff 4 Tage gerührt. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer so weit wie möglich vom Lösungsmittel befreit, unter Erwärmen in THF gelöst und nacheinander in entionisiertem Wasser und Methanol gefällt. Das dunkelviolette Produkt wurde im Trockenschrank getrocknet. Die Molmasse ist Tabelle 11 zu entnehmen.

Ausbeute: 2,90 g (85 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20 - 6.90$ (m, $\text{H}^{\text{m,p,13}}$); 6.98 (s, H^3); 6.90 - 6.30 (m, $\text{H}^{\text{o,12}}$); 4.21 (b, H^{15}); 2.81 (t, H^5); 2.30 - 1.30 (m, CH, CH_2); 1.71 (quin, H^6); 1.44 (m, H^7); 1.36 (m, $\text{H}^{8,9}$); 0.92 (t, H^{10}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.5 - 144.5$ ($\text{C}^{\text{i,11}}$); 139.9 (C^2); 137.5 (C^{11}); 133.7 (C^4); 130.5 (C^1); 129.0 - 127.0 ($\text{C}^{\text{o,m,12}}$); 128.6 (C^3); 125.6 (C^{p}); 54.6 (C^{15}); 46.5 - 41.0 (CH_2); 40.4 (CH); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 29.5 (C^5); 29.2 (C^7); 22.6 (C^9); 14.1 (C^{10}).

TGA: $T_{\text{max.}}$ (1): 98 °C; $\Delta m_e < 0,1$ %

$T_{\text{max.}}$ (2): 200 °C; $\Delta m_e = 5,9$ %

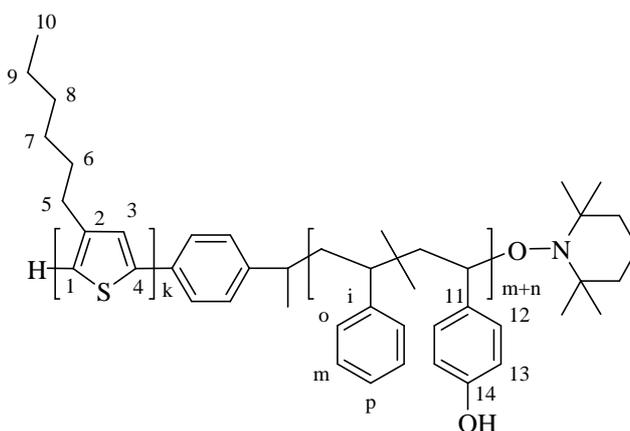
$T_{\text{max.}}$ (3): 411 °C; $\Delta m_e = 93,2$ %

DSC: $T_g = 94,4$ °C

IR-Banden (cm^{-1}) = 3438 (H_2O); 3082; 3059; 3025 ($\text{C-H}^{\text{arom.}}$); 2923 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 2852; 2095 ($-\text{N}_3$); 2036; 1635; 1601 (Ar); 1583; 1511 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1375; 1342; 1248; 1028; 906; 841; 818; 757; 639; 539.

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-hydroxystyrol)

{P3HT-b-P(S-r-HS)} (**P3HT-b-C3**)



In 40 ml Dioxan wurden bei 40 °C 0,25 g (0,18 mmol Acetoxystyrol-Gruppen) **P3HT-b-C3-2** gelöst und 15 Minuten gerührt. Dann wurden ca. 0,2 ml Hydrazin-Monohydrat-Lösung (64 %) zutropft und die Lösung über Nacht gerührt. Das Produkt wurde über eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Dann wurde es in THF gelöst und zweimal in Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abgefiltert und das dunkelviolette Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Molmasse ist Tabelle 11 zu entnehmen.

Ausbeute: 0,23 g (94 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20 - 6.90$ (m, $\text{H}^{\text{m,p,13}}$); 6.98 (s, H^3); 6.90 - 6.30 (m, $\text{H}^{\text{o,12}}$); 4.40 (b, OH); 2.81 (t, H^5); 2.30 - 1.65 (m, CH); 1.71 (quin, H^6); 1.65 - 1.00 (m, CH_2); 1.44 (m, H^7); 1.36 (m, $\text{H}^{\text{8,9}}$); 0.92 (t, H^{10}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 153.3$ (C^{14}); 146.5 - 144.8 (C^i); 142.7 (C^{11}); 139.9 (C^2); 133.7 (C^4); 130.5 (C^1); 129.0 - 127.0 ($\text{C}^{\text{o,m,12}}$); 128.6 (C^3); 125.6 (C^p); 120.8 (C^{13}); 46.5 - 41.0 (CH_2); 40.4 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 39.8 ($\text{CH}^{\text{Oxystyrol}}$); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 29.4 (C^5); 29.2 (C^7); 22.6 (C^9); 21.2 (C^{16}); 14.1 (C^{10}).

TGA (**P3HT-b-C3-2**): $T_{\text{max.}}$ (1): 115 °C; $\Delta m_e = 0,4 \%$

$T_{\text{max.}}$ (2): 184 °C; $\Delta m_e = 0,7 \%$

$T_{\max.}$ (3): 426 °C; $\Delta m_e = 76,8 \%$

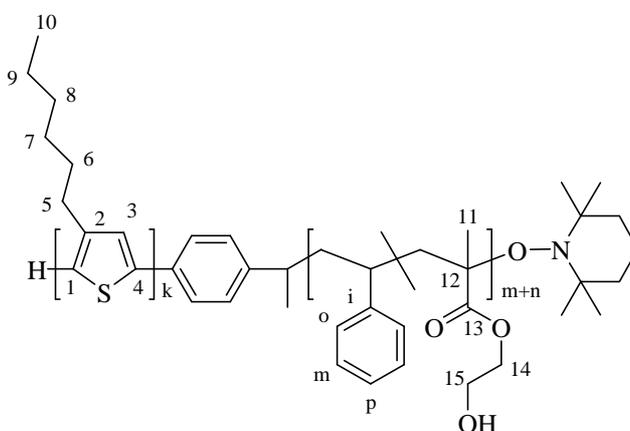
$T_{\max.}$ (4): 483 °C; $\Delta m_e = 15,0 \%$

DSC (**P3HT-b-C3-2**): $T_g = 103,4 \text{ °C}$

IR-Banden (cm^{-1}) = 3435 (OH); 3082; 3059; 3025 ($\text{C-H}^{\text{arom.}}$); 2922 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 2852; 1635 (Ar); 1512 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1375; 1255; 1170; 1028; 905; 828; 757; 697; 539.

Poly(3-hexylthiophen)-b-poly(styrol-r-hydroxyethylmethacrylat)

{*P3HT-b-P(S-r-HEMA)*} (**P3HT-b-C4**)



In 100 ml THF wurden 2,012 g (0,019 mmol TMS-Gruppen) **P3HT-b-C4** gelöst, bevor 70 ml Ethanol zugegeben wurden. Unter starkem Rühren wurden 60 ml einer 0,1 N HCl-Lösung hinzugegeben, woraufhin sofort ein Niederschlag ausfiel. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer teilweise entfernt, der Niederschlag abgefiltert und in THF gelöst. Durch zweimaliges Ausfällen in Wasser wurde ein dunkelviolettes Produkt erhalten und im Trockenschrank getrocknet. Die Molmasse ist Tabelle 11 zu entnehmen.

Ausbeute: 1,293 g (69 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35 - 6.90$ (m, $\text{H}^{\text{m,p}}$); 6.98 (s, H^3); 6.90 - 6.30 (m, H^o); 3.80 - 2.90 (m, $\text{H}^{14,15}$); 2.81 (t, H^5); 2.40 - 1.10 (m, CH, CH_2); 1.71 (q, H^6); 1.47 (m, H^7); 1.38 (m, $\text{H}^{8,9}$); 0.92 (t, H^{10}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 177.8 - 175.9$ (C^{13}); 146.5 - 144.0 (C^i); 139.9 (C^2); 133.7 (C^4); 130.5 (C^1); 129.0 - 127.0 ($\text{C}^{\text{o,m}}$); 128.6 (C^3); 125.6 (C^p); 65.7 - 65.0 (C^{14}); 61.1 - 60.3 (C^{15}); 50.5 - 46.5 ($\text{CH}_2^{\text{Styrol}}$); 46.5 - 38.5 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 46.5 - 45.0 ($\text{CH}_2^{\text{TMSHEMA}}$); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 29.4 (C^5); 29.2 (C^7); 23.0 - 19.0 (C^{11}); 22.6 (C^9); 14.1 (C^{10}).

TGA: $T_{\max.}$ (1): 119 °C; $\Delta m_e = 2,0 \%$

$T_{\max.}$ (2): 196 °C; $\Delta m_e = 0,5 \%$

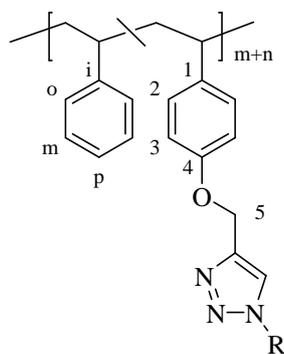
$T_{\max.}$ (3): 445 °C; $\Delta m_e = 85,0 \%$

$T_{\max.}$ (4): 485 °C; $\Delta m_e = 6,7 \%$

IR-Banden (cm^{-1}) = 3437 (OH); 3082; 3060; 3026 ($\text{C-H}^{\text{arom.}}$); 2924 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 2853; 1725 (C=O); 1635 (Ar); 1601; 1493 (Ar); 1453; 1378; 1181; 1155; 1119; 1073; 1029; 906; 841; 758; 698; 540.

5.5 Polymeranaloge Reaktionen

Click-Reaktion an C1



In einem Schlenk-Kolben wurden das entsprechende Polymer (5 % Alkin-Gruppen) und das Azid in trockenem THF gelöst und dreimal durch den freeze/pump/thaw-Zyklus entgast. Der Schlenk-Kolben wurde mit Alufolie gegen Lichteinfall geschützt und eine Spatelspitze Cu(I)I wurde im Stickstoffgegenstrom hinzugefügt. Nach Versetzen der Reaktionsmischung mit der Base Diisopropylethylamin (DIPEA) wurde bei Raumtemperatur gerührt. Das Kupfersalz wurde nach Ende der Reaktion über eine Fritte mit etwas Aluminiumoxid abgetrennt und das Polymer mit THF eluiert, bis die Lösung völlig farblos war. Das Produkt wurde mit THF nacheinander in Methanol und Hexan gefällt.

Einwaagen und Reaktionsparameter der einzelnen Ansätze sind in Tabelle 26 aufgeführt, Molmassen in Tabelle 6.

Tabelle 26: Ansatznummer, Einwaagen und Parameter der Click-Reaktion an C1

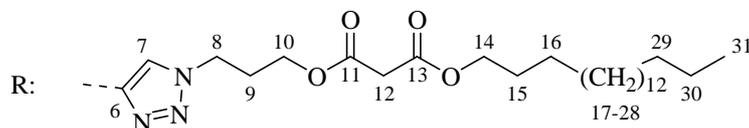
Ansatz	Produkt	C1 m [g] / n ^a [mmol]	Azid m [g] / n [mmol]	THF V [ml]	DIPEA V [ml] / n [mmol]	t [d]	Ausbeute [%]
1	C1-2/Az ₃ - alEster	C1-2 0,526 / 0,116	Az ₃ -alEster 0,113 / 0,266	10	0,12 / 0,69	1	42
2	C1-4/Az ₃ - alEster	C1-4 0,409 / 0,188	Az ₃ -alEster 0,119 / 0,28	15	0,098 / 0,564	7	27
3	C1-1/Az ₆ - alEster	C1-1 1,50 / 0,7	Az ₆ -alEster 0,596 / 1,4	12	0,36 / 2,1	3	24
4	C1-4/Az ₃ - aromEster	C1-4 1,0 / 0,46	Az ₃ -aromEster 0,25 / 0,68	15	0,347 / 1,9	7	77
5	C1-3/Az ₃ - alaromEster	C1-3 1,0 / 0,46	Az ₃ - alaromEster 0,594 / 0,92	14	0,24 / 1,38	3	24

^a Molzahl Alkin-Gruppen

Charakterisierung

Ansätze 1 und 2: Poly(styrol-*r*-4-(1'-[Az₃-alEster]-triazolylmethoxy)styrol)

(C1-2/Az₃-alEster, C1-4/Az₃-alEster)



Ausbeute: **C1-2/Az₃-alEster:** 141 mg (42 %)

C1-4/Az₃-alEster: 350 mg (72 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.63 (b, H⁷); 7.3 – 6.9 (m, H^m, H^p); 6.9 – 6.2 (m, H^o, H², H³); 5.11 (b, H⁵); 4.46 (b, H⁸); 4.21 (b, H¹⁰); 4.16 (t, H¹⁴); 3.40 (s, H¹²); 2.30 (b, H⁹); 1.65 (b, H¹⁵); 2.2 - 1.0 (m, H¹⁷⁻³⁰, CH, CH₂); 0.89 (t, H³¹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.6 und 166.4 (C¹¹, C¹³); 156.3 (C⁴); 146.5 – 145.0 (Cⁱ); 144.6 (C⁶); 138.0 (C¹); 129.0 – 126.5 (C^o, C^m, C²); 125.6 (C^p); 122.9 (C⁷); 114.2 (C³); 65.9 (C¹⁴); 62.2 (C⁵); 61.7 (C¹⁰); 46.9 (C⁸); 46.5 – 41.0 (CH₂); 41.4 (C¹²); 40.4 (CH^{Styrol}); 39.6 (CH^{Oxystyrol}); 31.9 (C²⁹); 29.7 – 29.2 (C¹⁷⁻²⁸); 29.3 (C⁹); 28.5 (C¹⁵); 25.8 (C¹⁶); 22.7 (C³⁰); 14.1 (C³¹).

TGA (C1-2/Az₃-alEster): T_{max.} (1): 193 °C; Δm_e = 4,0 %

T_{max.} (2): 214 °C; Δm_e = 2,0 %

$T_{\max.}$ (3): 318 °C; Δm_e = 10,8 %

$T_{\max.}$ (4): 413 °C; Δm_e = 79,7 %

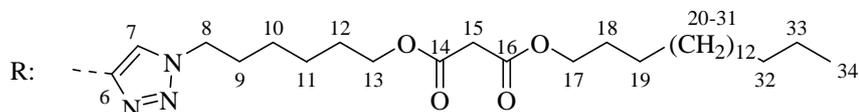
TGA (C1-4/Az3-alEster): $T_{\max.}$ (1): 120 °C; Δm_e = 0,2 %

$T_{\max.}$ (2): 300 °C; Δm_e = 13,2 %

$T_{\max.}$ (3): 370 °C; Δm_e = 83,2 %

IR-Banden (KBr) (cm^{-1}) = 3460 (H_2O); 3025 (C-H^{arom}); 2923 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 1751 (C=O); 1734 (vs; C=O); 1601 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1239 (C-O); 1179; 1153; 1028; 906; 757; 698; 538.

Ansatz 3: Poly(styrol-*r*-4-(1'-[Az₆-alEster]-triazolylmethoxy)styrol) (C1-1/Az₆-alEster)

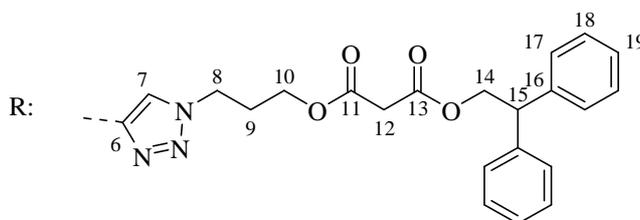


Ausbeute: 0,432 g (24 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.54 (b, H^7); 7.20 – 6.80 (m, H^m , H^p); 6.80 – 6.20 (m, H^o , H^2 , H^3); 5.10 (b, H^5); 4.32 (b, H^8); 4.14 (m, $\text{H}^{13,17}$); 3.36 (s, H^{15}); 1.92 (b, H^9); 1.64 (m, $\text{H}^{12,18}$); 1.20 – 1.16 (m, $\text{H}^{10,11,20-31}$, CH, CH_2); 0.88 (t, H^{34}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 166.66 und 166.65 (C^{14} , C^{16}); 156.39 (C^4); 147.0 – 145.0 (C^i); 144.6 (C^6); 138.50 (C^1); 129.0 – 126.0 (C^o , C^m , C^2); 125.60 (C^p); 122.32 (C^7); 114.20 (C^3); 65.73 und 65.19 (C^{13} , C^{17}); 62.28 (C^5); 50.21 (C^8); 47.0 – 41.0 (CH_2); 41.61 (C^{15}); 40.50 (CH^{arom}); 31.93 (C^{32}); 30.15 (C^9); 29.70 – 29.23 (C^{20-31}); 28.50 und 28.28 (C^{12} , C^{18}); 26.11 (C^{10}); 25.81 und 25.26 (C^{11} , C^{19}); 22.70 (C^{33}); 14.12 (C^{34}).

Ansatz 4: Poly(styrol-*r*-4-(1'-[Az₃-aromEster]-triazolylmethoxy)styrol) (C-4/Az₃-aromEster)

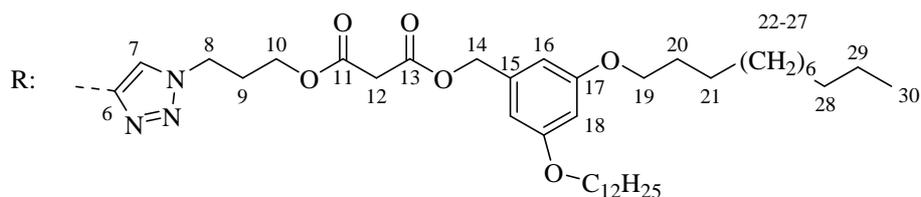


Ausbeute: 0,90 g (77 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.56$ (b, H^7); $7.33 - 7.15$ (m, H^{17-19}); $7.15 - 6.80$ (m, H^m , H^p); $6.80 - 6.30$ (m, H^o , H^2 , H^3); 5.09 (b, H^5); 4.71 (d, H^{14}); 4.38 (t, H^{15}); 4.33 (b, H^8); 4.07 (b, H^{10}); 3.31 (s, H^{12}); $2.20 - 1.20$ (m, CH, CH_2); 2.04 (b, H^9).

Ansatz 5: Poly(styrol-*r*-4-(1'-[Az₃-alaromEster]-triazolylmethoxy)styrol)

(C1-3/Az₃-alaromEster)



Ausbeute: 0,307 g (24 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.60$ (b, H^7); $7.30 - 6.90$ (m, H^m , H^p); $6.90 - 6.30$ (m, H^o , H^2 , H^3); 6.49 (s, H^{16}); 6.42 (s, H^{18}); 5.13 (s, H^{14}); 5.08 (b, H^5); 4.40 (b, H^8); 4.20 (b, H^{10}); 3.93 (t, H^{19}); 3.47 (b, H^{12}); 2.27 (b, H^9); 1.77 (m, H^{20}); $2.21 - 1.10$ (m, H^{21-29} , CH, CH_2); 0.90 (t, H^{30}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.26$ und 166.16 (C^{11} , C^{13}); 160.52 (C^{17}); 156.30 (C^4); $146.5 - 145.0$ (C^i); 144.6 (C^6); 138.0 (C^1); 137.10 (C^{15}); $129.0 - 126.0$ (C^o , C^m , C^2); 125.60 (C^p); 123.0 (C^7); 114.40 (C^3); 68.10 (C^{19}); 67.32 (C^{14}); 62.10 (C^5); 61.75 (C^{10}); $47.0 - 41.0$ (CH_2); 46.74 (C^8); 41.41 (C^{12}); 40.40 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 39.60 ($\text{CH}^{\text{Oxystyrol}}$); 31.88 (C^{28}); 29.23 (C^9); $29.82 - 29.20$ ($\text{C}^{20, 22-27}$); 26.01 (C^{21}); 22.65 (C^{29}); 14.09 (C^{30}).

Bingel-Reaktion am Alkin-Polymer

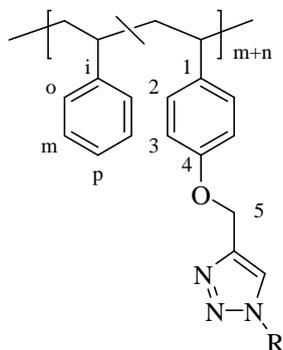
Die Bingel-Reaktionen an Polymeren erfolgten unter variierenden Reaktionsbedingungen. Dabei waren die Durchführungen jeweils für Ansätze 1 und 3 sowie für Ansätze 2, 4 und 5 analog. Die Aufarbeitung war für alle Ansätze gleich.

Eine Übersicht über Ansatz-Nummer und Edukte bzw. Produkte ist in Tabelle 27 aufgeführt, Molmassen in Tabelle 7.

Tabelle 27: Übersicht über Ansatznummer, Edukte und Produkte der Bingel-Reaktion am Alkin-Polymer

Ansatz	Edukt	Produkt
1	C1-2/Az ₃ -alEster	C1-2/Az ₃ -alEster/C ₆₀
2	C1-4/Az ₃ -alEster	C1-4/Az ₃ -alEster/C ₆₀

3	C1-1/Az₆-alEster	C1-1/Az₆-alEster/C₆₀
4	C1-4/Az₃-aromEster	Produkt unlöslich
5	C1-3/Az₃-alaromEster	C1-3/Az₃-alaromEster/C₆₀



Durchführung

Ansätze 1 und 3:

Zu einer Lösung des Polymers in Toluol wurden C₆₀ und das Halogen gegeben. Dann wurde DBU zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Ansatz 1: C1-2/Az₃-alEster/C₆₀

0,2 g (0,08 mmol Ester) **C1-2/Az₃-alEster**

80 ml Toluol

54 mg (0,08 mmol) C₆₀

26 mg (0,10 mmol) I₂

30 µl (0,2 mmol) DBU

Ausbeute: 131 mg (52 %)

Ansatz 3: C1-1/Az₆-alEster/C₆₀

0,4 g (0,154 mmol) **C1-1/Az₆-alEster**

150 ml Toluol

0,111 g (0,154 mmol) C₆₀

61 mg (0,185 mmol) CBr₄

57 µl (0,358 mmol) DBU

Ausbeute: 0,387 g (83 %)

Ansätze 2,4 und 5:

In trockenem Toluol wurde C₆₀ über Nacht unter Stickstoff gelöst. Ebenso wurde Iod in etwas Toluol gelöst. Nach Zugabe des Polymers und der Iod-Lösung zur Fulleren-Lösung wurde DBU zugesetzt und 6 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatz 2: C1-4/Az₃-alEster/C₆₀

70 ml Toluol

70 mg (0,097 mmol) C₆₀

30 mg (0,12 mmol) Iod

0,25 g (0,097 mmol Ester) **C1-4/Az₃-alEster**

35 µl (0,24 mmol) DBU

Ausbeute: 0,07 g (22 %)

Ansatz 4: C1-4/Az₃-aromEster/C₆₀

200 ml Toluol

200 mg (0,28 mmol) C₆₀

89 mg (0,35 mmol) Iod

0,7 g (0,28 mmol Ester) **C1-4/Az₃-aromEster**

100 µl (0,70 mmol) DBU

Ausbeute: -

Ansatz 5: C1-3/Az₃-alaromEster/C₆₀

39 ml Toluol

39 mg (0,054 mmol) C₆₀

17 mg (0,068 mmol) Iod

0,15 g (0,054 mmol) **C1-3/Az₃-alaromEster**

20 µl (0,135 mmol) DBU

Ausbeute: nicht bestimmt

Aufarbeitung:

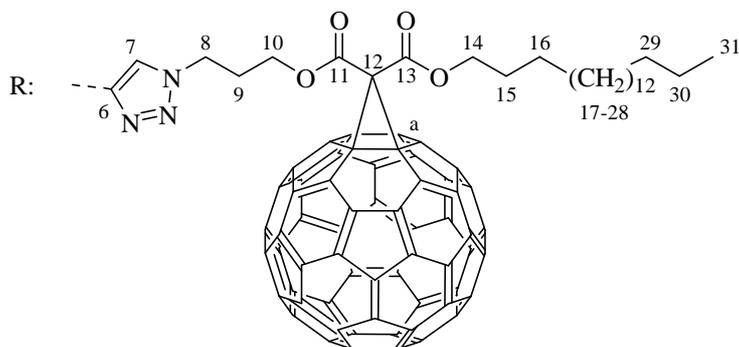
Die Polymerlösung wurde über eine Fritte mit SiO₂ gefiltert und mit THF nacheluiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Produkt in THF gelöst und mehrfach in heißem Hexan ausgefällt, bis in der Dünnschichtchromatographie und

optisch (hellviolette Färbung der Hexan-Phase bei Anwesenheit von C₆₀) kein Fulleren mehr in der Lösung war. Das Produkt lag als hellbraunes Pulver vor.

Charakterisierung

Ansätze 1 und 2: Poly(styrol-*r*-4-(1'-[Az₃-alEster]-triazolylmethoxy)styrolC₆₀)

(C1-2/Az₃-alEster/C₆₀, C1-4/Az₃-alEster/C₆₀)



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.61 (b, H⁷); 7.3 - 6.9 (m, H^m, H^p); 6.9 - 6.2 (m, H^o, H², H³); 5.11 (b, H⁵); 4.46 (b, H⁸); 4.4 - 4.1 (m, H^{10,14}); 2.32 (b, H⁹); 2.2 - 1.0 (m, H¹⁵⁻³⁰, CH, CH₂); 0.89 (b, H³¹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.5 (C^{11,13}); 156.3 (C⁴); 148 - 137 (breites Signal C₆₀); 146.5 - 145.0 (Cⁱ); 144.6 (C⁶); 129.0 - 126.5 (C^o, C^m, C²); 125.6 (C^p); 122.9 (C⁷); 114.2 (C³); 72.5 (C^a); 67.5 (C¹⁰); 63.4 (C²²); 62.1 (C⁵); 46.9 (C⁸); 46.5 - 41.0 (CH₂); 40.4 (CH^{Styrol}); 39.6 (CH^{Oxystyrol}); 31.9 (C²⁹); 29.7 - 29.2 (C¹⁷⁻²⁸); 28.5 (C¹⁵); 25.9 (C¹⁶); 22.7 (C³⁰); 14.1 (C³¹).

TGA (C1-2/Az₃-alEster-C₆₀): T_{max.} (1): 187 °C; Δm_e = 2,4 %

T_{max.} (2): 282 °C; Δm_e = 6,8 %

T_{max.} (3): 423 °C; Δm_e = 67,7 %

TGA (C1-4/Az₃-alEster-C₆₀): T_{max.} (1): 116 °C; Δm_e = 0,9 %

T_{max.} (2): 295 °C; Δm_e = 5,6 %

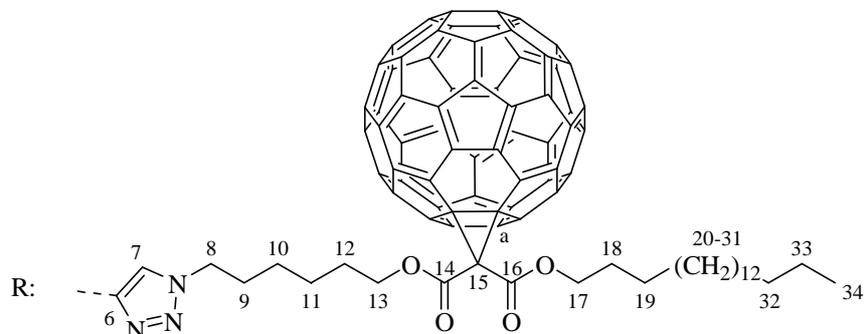
T_{max.} (3): 424 °C; Δm_e = 72,5 %

T_{max.} (4): 496 °C; Δm_e = 2,7 %

IR-Banden (KBr) (cm⁻¹) = 3435 (H₂O); 3025 (C-H^{arom}); 2923 (C-H^{aliphat.}); 1748 (C=O); 1601 (Ar); 1508; 1493 (Ar); 1452; 1028; 757; 698; 539; 527 (C₆₀).

Ansatz 3: Poly(styrol-*r*-4-(1'-[Az₆-alEster]-triazolylmethoxy)styrolC₆₀)

(C1-1/Az₆-alEster/C₆₀)



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.54 (b, H⁷); 7.3 - 6.9 (m, H^m, H^p); 6.9 - 6.2 (m, H^o, H², H³); 5.11 (b, H⁵); 4.41 (b, H⁸); 4.4 - 4.1 (m, H^{13,17}); 2.3 - 1.0 (m, H^{9-12,18-33}, CH, CH₂); 0.89 (t, H³⁴).

TGA: T_{max.} (1): 108 °C; Δm_e = 1,2 %

T_{max.} (2): 185 °C; Δm_e = 2,8 %

T_{max.} (3): 224 °C; Δm_e = 3,7 %

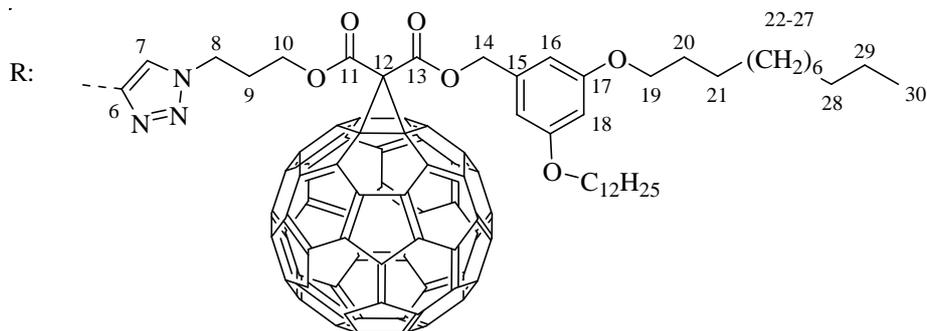
T_{max.} (4): 279 °C; Δm_e = 7,3 %

T_{max.} (5): 345 °C; Δm_e = 43,4 %

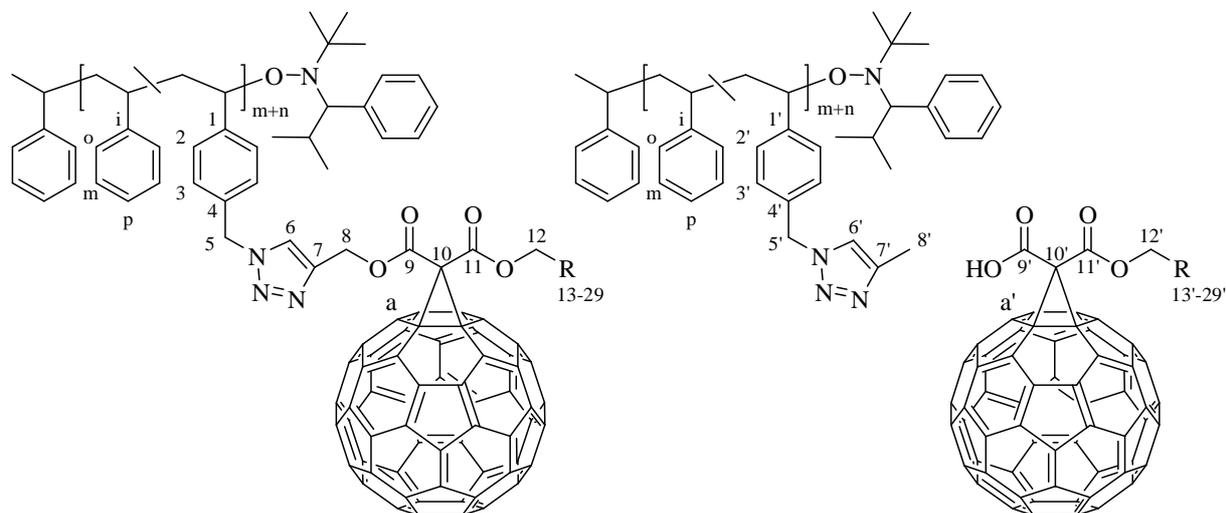
T_{max.} (6): 708 °C; Δm_e = 1,8 %

Ansatz 5: Poly(styrol-*r*-4-(1'-[Az₃-alaromEster]-triazolylmethoxy)styrolC₆₀)

(C1-3/Az₃-alaromEster/C₆₀)



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.57 (b, H⁷); 7.30 - 6.90 (m, H^m, H^p); 6.90 - 6.30 (m, H^o, H², H³); 6.47 (s, H¹⁶); 6.39 (s, H¹⁸); 5.15 - 5.02 (m, H^{5,14}); 4.50 - 3.70 (m, H^{8,10,19}); 2.27 (s, H⁹); 1.74 (b, H²⁰); 1.10 - 2.21 (m, H²¹⁻²⁹, CH, CH₂); 0.90 (t, H³⁰).

*Clickreaktion an AzC2-1***AzC2-1/Alkin-olEster-C₆₀**

In einem Schlenk-Kolben wurden in 25 ml trockenem THF 0,3 g (0,248 mmol N₃-Gruppen) **AzC2-1** (10 % VBAz) und 0,275 g (0,248 mmol) **Alkin-olEster-C₆₀** gelöst und dreimal durch freeze/pump/thaw-Zyklen entgast. Dann wurden unter Lichtausschluss und im Stickstoffgegenstrom eine Spatelspitze Cu(I)I und 0,13 ml (0,744 mmol) DIPEA zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 7 d bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Kupfersalz über wenig Aluminiumoxid abgetrennt und das Polymer mit THF eluiert, bis die Lösung völlig farblos war. Das Produkt wurde mit THF nacheinander 6-mal in Hexan umgefällt, bis die überstehende Lösung farblos war. Während oder nach der Reaktion kam es zu Abspaltungen der Seitengruppe.

Ausbeute: 0,259 g (55 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.60 (b, H⁷); 7.3 – 6.9 (m, H^m, H^p); 6.9 – 6.2 (m, H^o, H², H³); 5.60 (b, H⁸); 5.38 (b, H⁵); 4.44 (b, H¹²); 2.2 – 1.0 (m, H¹³⁻²⁸, CH, CH₂); 0.89 (t, H²⁹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.7 und 163.4(C^{11,13}); 148.3 (C⁴); 148 – 137 (breites Signal und Multiplett C₆₀); 146.5 – 145.0 (Cⁱ); 144.6 (C⁷); 136.4 (C⁶); 129.0 – 126.5 (C^o, C^m, C²); 125.6 (C^p); 71.5 (C^a); 70.7 (C^{a'}); 67.6 (C¹⁰); 66.6 (C^{10'}); 46.5 – 41.0 (CH₂); 40.4 (CH^{Styrol}); 39.6 (CH^{Oxystyrol}); 31.9 (C²⁷); 29.7 – 29.2 (C¹⁵⁻²⁶); 28.7 (C¹³); 28.6 (C^{13'}); 26.1 (C¹⁴); 26.0 (C^{14'}); 22.7 (C³⁰); 14.1 (C³¹).

TGA: $T_{\max. (1)}$: 115 °C; $\Delta m_e = 0,9 \%$

$T_{\max. (2)}$: 247 °C; $\Delta m_e = 7,4 \%$

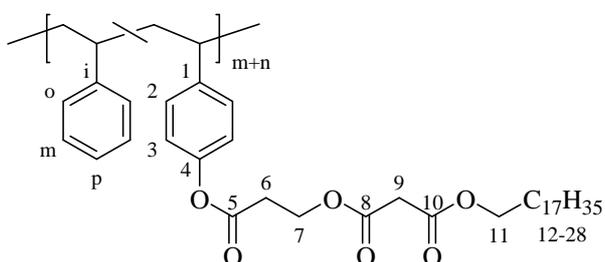
$T_{\max. (3)}$: 419 °C; $\Delta m_e = 45,4 \%$

$T_{\max. (4)}$: 545 °C; $\Delta m_e = 2,5 \%$

IR-Banden (KBr) (cm^{-1}) = 3435 (H_2O); 3024 (C-H^{arom}); 2919 ($\text{C-H}^{\text{aliph}}$); 2849; 1743 (C=O); 1601 (Ar); 1492 (Ar); 1450; 1267; 1228; 1203; 1183; 1111; 1046; 754; 527 (C_{60}).

Veresterung von *Sre-alEster* und *C3-2* mit DCC

C3-2/Sre-alEster



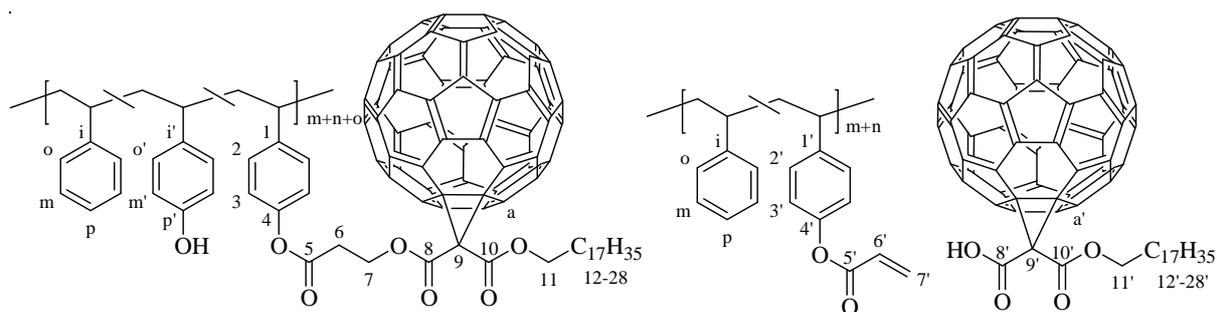
Zu 0,213 g (0,1 mmol $-\text{OH}$) **C3-2** (12 % HS) und 3 mg (0,023 mmol) DMAP in 50 ml DCM wurden 0,1 g (0,15 mmol) **Sre-alEster** gegeben und im Eisbad unter Stickstoff auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurden 32 mg (0,15 mmol) DCC zugegeben und eine Stunde unter Eiskühlung, dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wurde das Produkt nacheinander in stark verdünnter Salzsäure, in Hexan und Methanol ausgefällt und konnte als weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 84 mg (30 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.30 - 6.30$ (m, $\text{H}^{\text{o,m,p,2,3}}$); 4.54 (b, H^7); 4.14 (m, H^{11}); 3.40 (s, H^9); 2.91 (b, H^6); 2.45 - 1.20 (m, H^{12-27} , CH, CH_2); 0.89 (t, H^{28}).

Veresterung von *Sre-alEster-C₆₀* und *C3-2* mit DCC

C3-2/Sre-alEster-C₆₀



In 80 ml DCM wurden 0,434 g (0,378 mmol) **Sre-alEster-C₆₀**, 0,169 g (0,315 mmol –OH) **C3-2** (12 % HS) und 11 mg (0,095 mmol) DMAP gelöst und unter Stickstoff im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 36 mg (0,315 mmol) DCC wurde eine Stunde bei 0 °C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde in THF gelöst und dreimal in Hexan gefällt, bis die überstehende Lösung farblos war. Das Produkt lag als hellbraunes Pulver vor. Während oder nach der Reaktion kam es zu Abspaltungen der Fulleren-Malonat-Einheit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 – 6.30 (m, H^{o,m,p,2,3}); 5.99 (b, H^{7'}); 4.88 (s, H⁷); 4.47 (m, H^{11,11'}); 3.09 (b, H⁹); 2.20 – 1.20 (m, C¹²⁻²⁷, CH, CH₂); 0.89 (t, H²⁸).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.3 (C⁵); 163.5 (C^{8,10}); 153.5 (C^{p'}); 148.3 (C⁴); 148 – 137 (breites Signal und Multiplett C₆₀); 146.5 – 145.0 (Cⁱ); 132.2 (C^{7'}); 129.0 – 126.5 (C^o, C^m, C²); 125.6 (C^p); 120.3 (C^{3'}); 114.9 (C^{m'}); 71.5 (C^a); 70.7 (C^{a'}); 67.6 (C¹¹); 66.6 (C^{11'}); 62.4 (C⁹); 52.1 (C^{9'}); 46.5 – 41.0 (CH₂); 40.4 (CH^{Styrol}); 39.6 (CH^{Oxystyrol}); 33.9 (C⁶); 31.9 (C²⁶); 29.7 – 29.2 (C¹⁴⁻²⁵); 28.7 (C¹²); 28.6 (C^{12'}); 26.1 (C¹³); 26.0 (C^{13'}); 22.7 (C³⁰); 14.1 (C³¹).

TGA: T_{max.} (1): 110 °C; Δm_e = 0,5 %

T_{max.} (2): 179 °C; Δm_e = 2,2 %

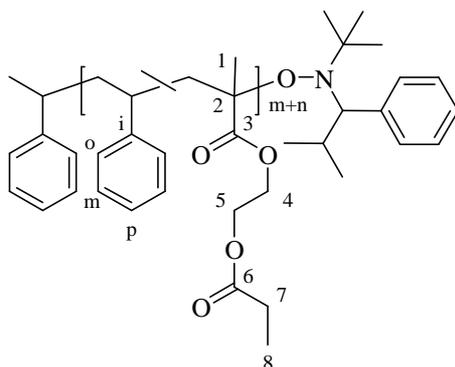
T_{max.} (3): 415 °C; Δm_e = 50,5 %

T_{max.} (4): 687 °C; Δm_e = 1,0 %

IR-Banden (KBr) (cm⁻¹) = 3059; 3025 (C-H^{arom}); 2921 (C-H^{aliph.}); 2850; 1746 (C=O); 1601 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1233; 1202; 1168; 830; 757; 697; 576; 527 (C₆₀).

Veresterung von Propionsäure und C4-2 mit DCC

C4-2/Propionsäure



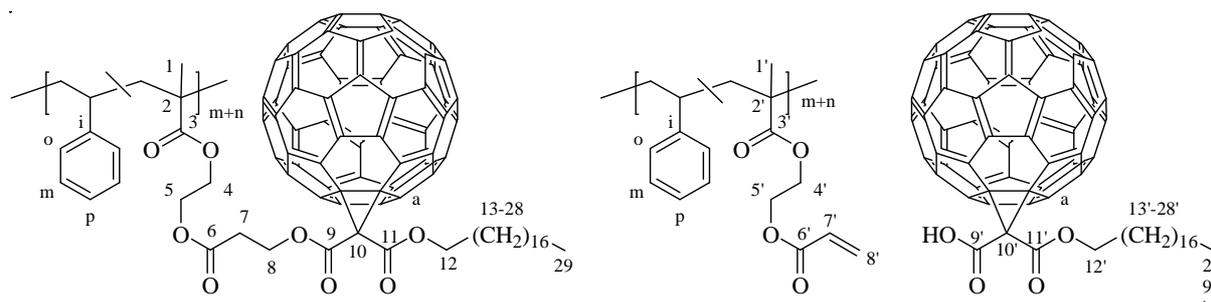
Zu 0,129 g (0,218 mmol –OH) **C4-2** (18 % HEMA) und 3 mg (0,023 mmol) DMAP in 40 ml DCM wurde 0,1 ml (1,35 mmol) Propionsäure gegeben und im Eisbad unter Stickstoff auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurden 48 mg (0,24 mmol) DCC zugegeben und eine Stunde unter Eiskühlung, dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgefiltert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wurde das Produkt nacheinander in stark verdünnter Salzsäure, in Hexan und Methanol ausgefällt und konnte als weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 55 mg (37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.85 - 7.30$ (m, $\text{H}^{\text{m,p}}$); $6.85 - 6.30$ (m, H^{o}); $4.20 - 2.60$ (m, $\text{H}^{4,5}$); $2.4 - 1.2$ (m, CH, CH_2 , OH); 2.27 (b, H^7); $1.1 - 0.3$ (m, H^1); 0.89 (t, H^8).

Veresterung von **Sre-alEster-C₆₀** und **C4-2** mit DCC

C4-2/Sre-alEster-C₆₀



Zu 0,129 g (0,218 mmol –OH) **C4-2** (18 % HEMA) und 3 mg (0,023 mmol) DMAP in 40 ml DCM wurden 0,25 g (0,218 mmol) **Sre-alEster-C₆₀** gegeben und im Eisbad unter Stickstoff auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurden 48 mg (0,24 mmol) DCC zugegeben und eine Stunde unter Eiskühlung, dann bei Raumtemperatur für 5 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgefiltert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Beim Lösen in THF verblieb ein Niederschlag, der über einen Spritzenfilter entfernt wurde. Zur Reinigung

wurde das Produkt nacheinander in Methanol/HCl 3:1, dann in Hexan ausgefällt und konnte als hellbrauner Feststoff isoliert werden. Während oder nach der Reaktion kam es zur Abspaltung der Fulleren-Malonat-Einheit.

Ausbeute: 0,314 g (83 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20 - 6.90$ (m, $\text{H}^{\text{m,p}}$); $6.90 - 6.20$ (m, H^{o}); 6.10 (b, $=\text{CH}_2$); 5.81 (b, $=\text{CH}_2$); 4.71 (b, H^{s}); 4.47 (b, $\text{H}^{\text{12'}}$); 4.07 (b, H^{12}); $4.20 - 2.60$ (m, $\text{H}^{\text{4,5}}$); 2.71 (b, H^{7}); $2.4 - 1.2$ (m, CH , CH_2 , $\text{H}^{\text{13-28}}$); $1.1 - 0.3$ (m, H^{1}); 0.90 (b, H^{29}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 178.0 - 176.0$ (C^{3}); 169.4 (C^{6}); 165.6 (C^{9}); 163.4 ($\text{C}^{\text{9,11}}$); 148.1 (C^{4}); $148 - 137$ (breites Signal und Multiplett C_{60}); $146.5 - 145.0$ (C^{i}); 131.1 ($=\text{CH}_2$); $129.0 - 126.5$ (C^{o} , C^{m} , C^{2}); 125.6 (C^{p}); 71.5 (C^{a}); 70.7 ($\text{C}^{\text{a'}}$); 67.6 (C^{12}); 66.6 ($\text{C}^{\text{12'}}$); 65.7 und 65.4 ($\text{C}^{\text{4,HEMA}}$); 62.3 (C^{8}); $63.0 - 60.0$ ($\text{C}^{\text{5,HEMA}}$, $\text{C}^{\text{4,5}}$); 52.2 (C^{10}); $46.5 - 41.0$ (CH_2 , C^{2}); 40.4 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 31.9 (C^{27}); $29.7 - 29.2$ ($\text{C}^{\text{15-26}}$); 28.6 (C^{13}); 28.2 ($\text{C}^{\text{13'}}$); 26.0 (C^{14}); 24.9 ($\text{C}^{\text{14'}}$); 22.7 (C^{28}); $23.0 - 18.0$ (C^{1}); 14.2 (C^{29}).

TGA: $T_{\text{max.}}$ (1): $202\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 3,3\text{ }%$

$T_{\text{max.}}$ (2): $421\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 42,3\text{ }%$

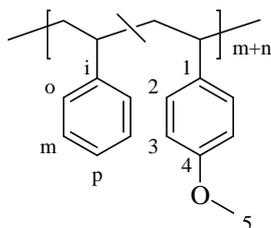
$T_{\text{max.}}$ (3): $555\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 2,9\text{ }%$

$T_{\text{max.}}$ (4): $720\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 0,2\text{ }%$

IR-Banden (KBr) (cm^{-1}) = 3059 ; 3025 (C-H^{arom}); 2921 ($\text{C-H}^{\text{aliph}}$); 2850 ; 1746 (C=O); 1601 (Ar); 1493 (Ar); 1452 ; 1233 ; 1202 ; 1168 ; 830 ; 757 ; 697 ; 576 ; 527 (C_{60}).

Veretherung von Methylidid und C3-1

C3-1/Me



In einem 50 ml-Einhalskolben wurden $0,2\text{ g}$ ($0,095\text{ mmol } -\text{OH}$) **C3-1** ($6\text{ }%$ HS) und 62 mg ($0,19\text{ mmol}$) Cs_2CO_3 30 min im Vakuum entgast und dabei vorsichtig auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach der Zugabe von 50 ml DMF und $30\text{ }\mu\text{l}$ ($0,5\text{ mmol}$) Methylidid wurde bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ unter

Stickstoff 5 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgefiltert und das Produkt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Aufreinigung wurde es anschließend nacheinander aus THF in verdünnter Salzsäure und in Methanol gefällt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

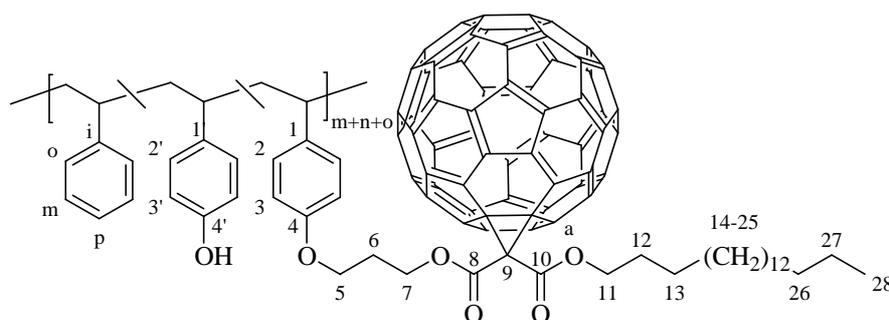
Ausbeute: 0,130 g (68 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.30 - 6.20$ (m, $\text{H}^{\text{o,m,p,2,3}}$); 3.74 (b, H^5); 2.45 - 1.20 (m, CH, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 157.4$ (C^4); 146.2 - 145.0 (C^i); 137.5 (C^1); 129.0 - 126.5 ($\text{C}^{\text{o,m,2}}$); 125.6 (C^p); 113.4 (C^3); 55.1 (C^5); 46.5 - 41.0 (CH_2); 40.4 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 39.6 ($\text{CH}^{\text{MeOStyrol}}$).

Veretherung von **Br₃-alEster-C₆₀** und **C3**

C3/Br₃-alEster-C₆₀



Angegeben sind die Werte für Veretherungen an einem Polymer mit 6 % Hydroxystyrol-Wiederholeinheiten (HS) (**C3-1**, Ansatz 1). Die Einwaagen für Ansatz 2 (**C3-3**, 20 % HS) und Ansatz 3 (**C3-4**, 30 % HS) sind weiter unten aufgelistet.

Ansatz 1: **C3-1/Br₃-alEster-C₆₀**

In einem Einhalskolben wurden 0,75 g (0,42 mmol -OH) **C3-1** (6 % HS) und 132 mg (0,42 mmol) Cs_2CO_3 30 min im Vakuum entgast und dabei vorsichtig auf 50 °C erwärmt. Nach der Zugabe von 25 ml DMF und 0,40 g (0,42 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀** im Stickstoffgegenstrom wurde bei 50 °C unter Stickstoff 5 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgefiltert und das Produkt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Aufreinigung wurde es anschließend nacheinander aus THF in heißem Hexan, verdünnter Salzsäure, Methanol und noch einmal in Hexan gefällt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,252 g (22 %)

Ansatz 2: C3-3/Br₃-alEster-C₆₀0,057 g (0,105 mmol –OH) **C3-3** (20 % HS)34 mg (0,105 mmol) Cs₂CO₃

50 ml DMF

0,157 g (0,105 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀**

Ausbeute: 86 mg (55 %)

Ansatz 3: C3-4/Br₃-alEster-C₆₀0,08 g (0,22 mmol –OH) **C3-4** (30 % HS)71 mg (0,22 mmol) Cs₂CO₃

20 ml DMF

0,24 g (0,22 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀**

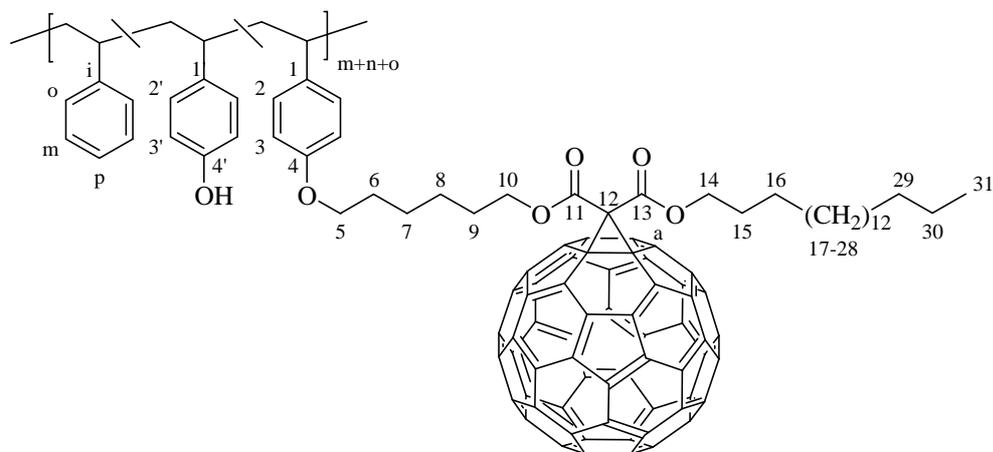
Ausbeute: 186 mg (58 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 - 6.20 (m, H^{o,m,p,2,3}); 5.35 (OH); 4.80 - 3.3 (m, H^{5,7,11}); 2.40 - 1.20 (m, CH, CH₂, H^{7,12-27}); 0.88 (b, H²⁸).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.5 (C^{8,10}); 153.4 (C⁴); 148 - 137 (breites Signal C₆₀); 146.5 - 145.0 (Cⁱ); 137.5 (C¹); 129.0 - 127.0 (C^{o,m,2}); 125.7 (C^p); 114.9 (C³); 67.7 (C¹¹); 63.9 (C⁷); 46.5 - 41.0 (CH₂); 40.4 (CH^{Styrol}); 39.6 (CH^{Oxystyrol}); 31.9 (C²⁶); 29.7 - 29.2 (C^{5,6,14-25}); 28.6 (C¹²); 26.0 (C¹³); 22.7 (C²⁷); 14.1 (C²⁸).

TGA (**C3-1/Br₃-alEster-C₆₀**): T_{max.} (1): 115 °C; Δm_e = 0,15 %T_{max.} (2): 230 °C; Δm_e = 2,0 %T_{max.} (3): 423 °C; Δm_e = 75,5 %T_{max.} (4): 487 °C; Δm_e = 3,4 %TGA (**C3-3/Br₃-alEster-C₆₀**): T_{max.} (1): 118 °C; Δm_e = 5,5 %T_{max.} (2): 350 °C; Δm_e = 51,3 %TGA (**C3-4/Br₃-alEster-C₆₀**): T_{max.} (1): 144 °C; Δm_e = 1,3 %T_{max.} (2): 260 °C; Δm_e = 40,7 %T_{max.} (3): 535 °C; Δm_e = 4,5 %

IR-Banden (cm⁻¹) = 3376 (OH); 3025 (C-H^{arom.}); 2923 (C-H^{aliphat.}); 2852; 1746 (C=O); 1601 (Ar); 1512 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1364; 1028; 829; 758; 699; 527 (C₆₀).

Veretherung von **Br₆-alEster-C₆₀** und **C3****C3/Br₆-alEster-C₆₀**

Die Durchführung erfolgte analog der Veretherung mit **Br₃-alEster-C₆₀**, daher sind für Ansatz 4 und 5 nur die Einwaagen angegeben. Bei Ansatz 5 wurden zusätzlich KI und Molsieb (4 Å) zugegeben.

Ansatz 4: C3-1/Br₆-alEster-C₆₀

0,25 g (0,14 mmol –OH) **C3-1** (6 % HS)

45 mg (0,14 mmol) Cs₂CO₃

15 ml DMF

0,18 g (0,14 mmol) **Br₆-alEster-C₆₀**

Ausbeute: 0,185 g (43 %)

Ansatz 5: C3-4/Br₆-alEster-C₆₀

0,08 g (0,22 mmol –OH) **C3-4** (30 % HS)

71 mg (0,22 mmol) Cs₂CO₃

Spatelspitze KI

20 ml DMF

0,30 g (0,22 mmol) **Br₆-alEster-C₆₀**

Ausbeute: 84 mg (22 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.30 - 6.20$ (m, $\text{H}^{o,m,p,2,3}$); $4.70 - 3.3$ (m, $\text{H}^{5,10,14}$); $2.40 - 1.20$ (m, CH, CH_2 , $\text{H}^{6-9, 15-30}$); 0.89 (b, H^{28}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = \sim 163.5$ ($\text{C}^{11,13}$); 153.3 ($\text{C}^{4'}$); $148 - 137$ (breites Signal C_{60}); $146.5 - 145.0$ (C^i); 137.5 (C^1); $129.0 - 127.0$ ($\text{C}^{o,m,2}$); 125.6 (C^p); 114.8 (C^3); 67.6 (C^{14}); 63.9 (C^{10}); $46.5 - 41.0$ (CH_2); 40.4 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 39.6 ($\text{CH}^{\text{Oxystyrol}}$); 31.9 (C^{29}); $29.7 - 29.2$ ($\text{C}^{5-9,17-28}$); 28.6 (C^{15}); 26.0 (C^{16}); 22.7 (C^{30}); 14.1 (C^{31}).

TGA (**C3-1/Br₆-alEster-C₆₀**): $T_{\text{max.}}$ (1): $115\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 0,3\%$

$T_{\text{max.}}$ (2): $340\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 13,1\%$

$T_{\text{max.}}$ (3): $418\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 64,2\%$

$T_{\text{max.}}$ (4): $490\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 2,1\%$

TGA (**C3-4/Br₆-alEster-C₆₀**): $T_{\text{max.}}$ (1): $140\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 4,5\%$

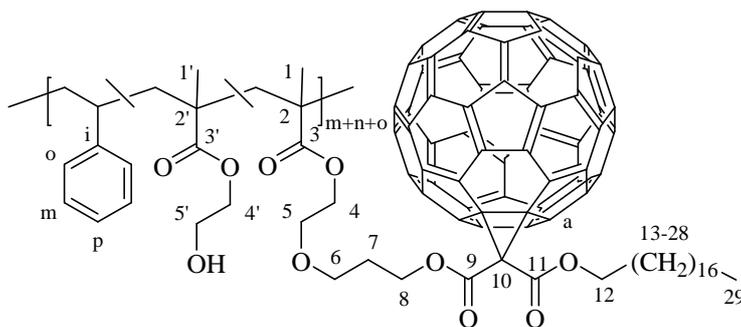
$T_{\text{max.}}$ (2): $260\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 6,8\%$

$T_{\text{max.}}$ (3): $411\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 54,8\%$

$T_{\text{max.}}$ (4): $520\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta m_e = 3,9\%$

Veretherung von **Br₃-alEster-C₆₀** und **C4**

C4/Br₃-alEster-C₆₀



Die Durchführung erfolgte analog der Veretherung von **C3** mit **Br₃-alEster-C₆₀**, daher sind nur die jeweiligen Einwaagen angegeben.

Ansatz 1: C4-1/Br₃-alEster-C₆₀

0,40 g (0,339 mmol –OH) **C4** (8 % HEMA)

110 mg (0,339 mmol) Cs_2CO_3

20 ml DMF

0,40 g (0,339 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀**

Ausbeute: 0,248 g (34 %)

Ansatz 2: C4-2/Br₃-alEster-C₆₀

0,126 g (0,21 mmol –OH) **C4** (18 % HEMA)

68 mg (0,21 mmol) Cs₂CO₃

65 ml DMF

0,20 g (0,21 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀**

Ausbeute: 0,20 g (61 %)

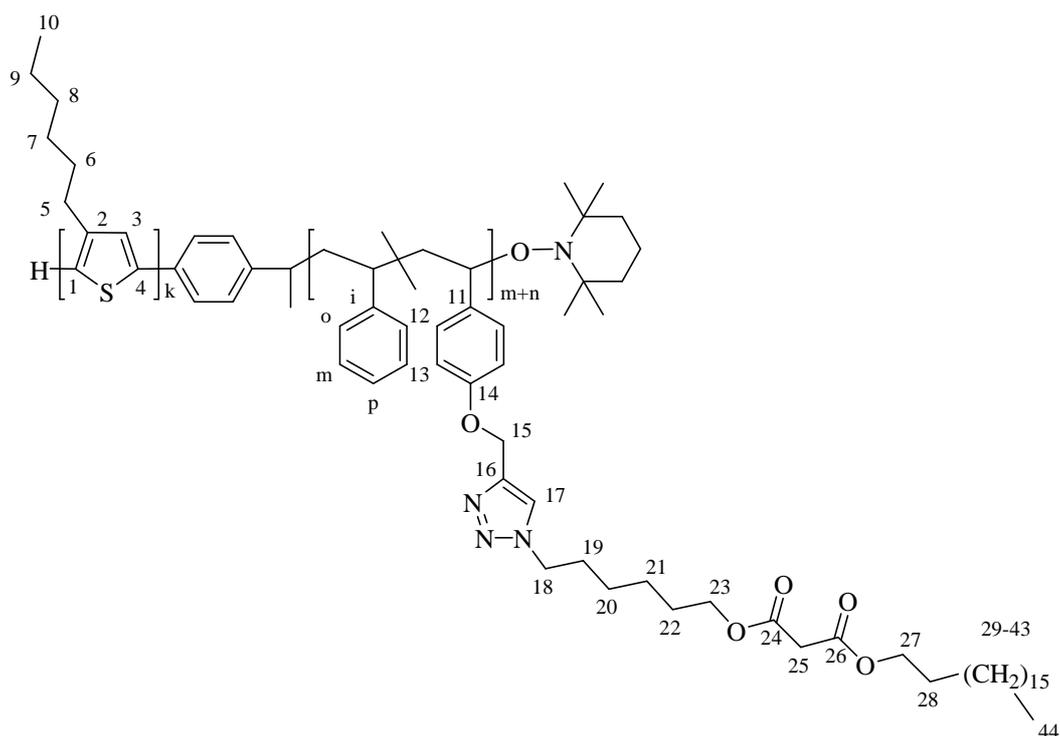
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 - 6.85 (m, H^{m,p}); 6.85 - 6.30 (m, H^o); 4.90 - 2.90 (m, H^{4',5',4,5,6,8,12}); 2.50 - 1.10 (m, CH, CH₂, H^{7,13-28}); 0.89 (b, H²⁹).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 176.5 (C³); 163.4 (C^{9,11}); 152 - 137 (breites Signal C₆₀); 146.5 - 145.0 (Cⁱ); 129.0 - 127.0 (C^{o,m}); 125.7 (C^p); 67.7 (C¹²); 65.8 und 60.8 (C^{4',5'}); 63.5 (C⁸); 50.0 - 41.0 (CH₂, C²); 40.4 (CH^{Styrol}); 31.9 (C²⁷); 29.7 - 29.2 (C^{7,15-26}); 28.2 (C¹³); 25.9 (C¹⁴); 22.7 (C²⁸); 24.0 - 19.8 (C¹); 14.2 (C²⁹).

TGA (**C4-1/Br₃-alEster-C₆₀**): T_{max.} (1): 104 °C; Δm_e = 0,3 %
T_{max.} (2): 350 °C; Δm_e = 73,5%
T_{max.} (3): bis 800 °C; Δm_e = 5,6 %

TGA (**C4-2/Br₃-alEster-C₆₀**): T_{max.} (1): 120 °C; Δm_e = 2,0 %
T_{max.} (2): 172 °C; Δm_e = 3,6%
T_{max.} (3): 210 °C; Δm_e = 2,2 %
T_{max.} (4): 403 °C; Δm_e = 49,0 %

IR-Banden (cm⁻¹) = 3372 (OH); 3059 (C-H^{arom.}); 2923 (C-H^{aliphat.}); 2851; 1745; 1730 (C=O); 1601 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1382; 1232; 1074; 1030; 907; 842; 759; 699; 541; 527 (C₆₀).

*Click-Reaktion an P3HT-b-C1***P3HT-*b*-C1/Az₆-alEster**

In einem Schlenk-Kolben wurden 0,23 g (0,08 mmol Alkin) **P3HT-*b*-C1** und 100 mg (0,20 mmol) **Az₆-alEster** in trockenem THF gelöst und dreimal durch freeze/pump/thaw-Zyklen entgast. Der Schlenk-Kolben wurde mit Alufolie gegen Lichteinfall geschützt und eine Spatelspitze Cu(I)I wurde im Stickstoffgegenstrom hinzugefügt. Nach Versetzen der Reaktionsmischung mit 42 μ l (0,24 mmol) DIPEA wurde diese bei Raumtemperatur 72 h gerührt. Das Kupfersalz wurde nach Ende der Reaktion über eine Fritte mit etwas Aluminiumoxid abgetrennt. Das Polymer wurde mit THF eluiert, bis die Lösung völlig farblos war. Das Produkt wurde mit THF nacheinander in Methanol und Hexan gefällt.

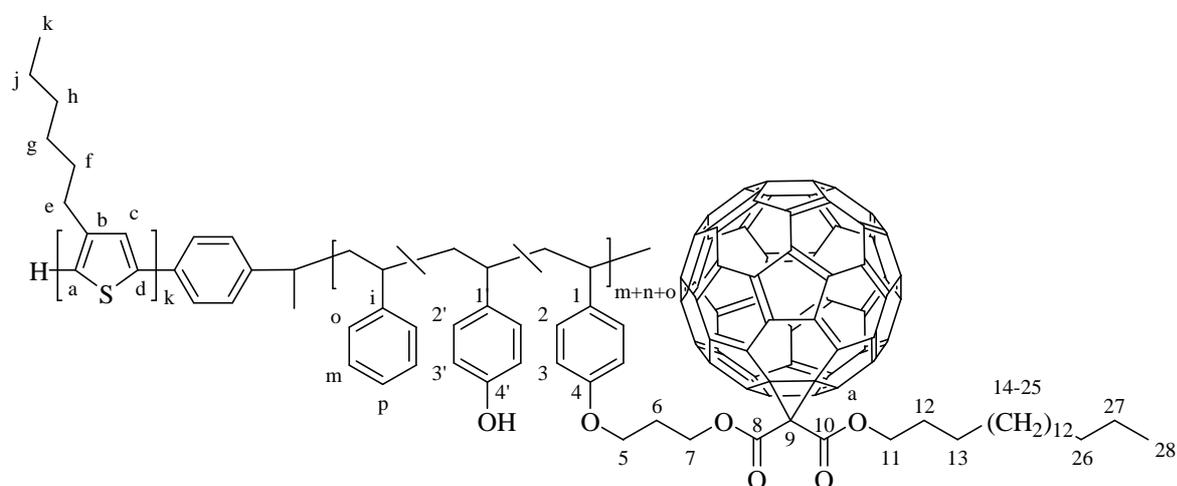
Ausbeute: 128 mg (46 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.56$ (s, H^{17}); 7.25 – 6.90 (m, $\text{H}^{\text{m,p}}$); 6.99 (s, H^3); 6.90 – 6.30 (m, H^{o}); 5.11 (s, H^{15}); 4.34 (s, H^{18}); 4.14 (m, $\text{H}^{23,27}$); 3.37 (s, H^{25}); 2.82 (t, H^5); 2.1 – 1.4 (m, CH, CH_2); 1.72 (m, H^6); 1.45 (m, H^7); 1.36 (m, $\text{H}^{8,9}$); 0.92 (t, H^{10}); 0.89 (s, H^{44}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 166.6$ ($\text{C}^{24,26}$); 156.3 (C^{14}); 146.5 – 144.5 (C^{i}); 144.5 (C^{16}); 139.9 (C^2); 138.4 (C^{11}); 133.7 (C^4); 130.5 (C^1); 129.0 – 126.0 ($\text{C}^{\text{o,m,12}}$); 128.6 (C^3); 125.6 (C^{p}); 122.3 (C^{17}); 114.2 (C^{13}); 65.7 (C^{27}); 65.2 (C^{23}); 62.3 (C^{15}); 46.5 – 41.5 (CH_2); 42.0 (C^{25}); 40.4 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 39.4 ($\text{CH}^{\text{Oxystyrol}}$); 31.92 (C^{42}); 31.7 (C^8); 30.5 (C^6); 30.1 (C^{19}); 29.7 – 29.0 (C^{29-41}); 29.5 (C^5); 29.2 (C^7); 28.5 (C^{28}); 28.3 (C^{22}); 26.1 (C^{20}); 25.2 (C^{21}); 22.6 ($\text{C}^{9,43}$); 14.1 ($\text{C}^{10,44}$).

Veretherung von **P3HT-*b*-C3** mit **Br₃-alEster-C₆₀**

P3HT-*b*-C3/Br₃-alEster-C₆₀



Ansatz 1: **P3HT-*b*-C3-1/Br₃-alEster-C₆₀**

In einem Einhalskolben wurden 60 mg (0,096 mmol) **P3HT-*b*-C3-1** ($\text{P3HT}_{58.b}\text{-P}(\text{S}_{214}\text{-r-HS}_{29})$) in 8 ml Chlorbenzol (CB) gelöst und vorsichtig unter Schwenken 50 ml DMF zugefügt. Dann wurden 50 mg (0,15 mmol) Cs_2CO_3 und 115 mg (0,096 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀** im Stickstoffgegenstrom zugegeben und bei 70 °C unter Stickstoff 11 Tage gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Produkt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Aufreinigung wurde es anschließend nacheinander aus THF in Wasser und mehrfach in heißem Hexan gefällt, bis die überstehende Lösung farblos blieb. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: nicht bestimmt

Ansatz 2: **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C_{60a}**

0,1 g (0,094 mmol) **P3HT-*b*-C3-2** ($\text{P3HT}_{58.b}\text{-P}(\text{S}_{464}\text{-r-HS}_{58})$)

20 ml CB

200 ml DMF

50 mg (0,15 mmol) Cs₂CO₃

112 mg (0,094 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀**

50 °C für 5 d, dann RT für 7 d

Ausbeute: 0,161 g (88 %)

Ansatz 3: P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b

0,5 g (0,47 mmol) **P3HT-*b*-C3-2** (P3HT₅₈.*b*-P(S₄₆₄-r-HS₅₈))

15 ml CB

150 ml DMF

0,25 g (0,47 mmol) Cs₂CO₃

0,48 g (0,47 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀**

50 °C für 12 d

Ausbeute: 0,531 g (57 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 – 6.90 (m, H^{m,p,3}); 6.98 (s, H^c); 6.90 – 6.30 (m, H^{o,2}); 5.35 (b, OH); 4.80 – 3.40 (b, H^{5,7,11}); 2.81 (t, H^e); 2.40 – 1.65 (m, CH); 1.71 (quin, H^f); 1.65 – 1.00 (m, CH₂, H¹²⁻²⁷); 1.44 (m, H^g); 1.36 (m, H^{h,j}); 0.92 (t, H^k); 0.89 (t, H²⁸).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.2 (C^{8,10}); 153.4 (C⁴); 146.5 – 144.8 (Cⁱ, C₆₀, gebunden); 139.9 (C^b); 137.5 (C¹); 133.7 (C^d); 130.5 (C^a); 129.0 – 127.0 (C^{o,m,2}); 128.6 (C^c); 125.6 (C^p); 114.9 (C³); 67.6 (C¹¹); 63.9 (C⁷); 46.5 – 41.0 (CH₂); 40.4 (CH^{Styrol}); 39.6 (CH^{Oxystyrol}); 31.9 (C²⁶); 31.7 (C^h); 31.3 (C⁶); 30.5 (C^f); 29.7 – 29.3 (C¹⁴⁻²⁵); 29.5 (C^g); 29.3 (C^e); 28.5 (C¹²); 25.9 (C¹³); 22.7 (C²⁷); 22.6 (C^j); 14.1 (C^{k,28}).

TGA (**P3HT-*b*-C3-1/Br₃-alEster-C₆₀**): T_{max.} (1): 52 °C; Δm_e = 0,1 %

T_{max.} (2): 109 °C; Δm_e = 1,8 %

T_{max.} (3): 402 °C; Δm_e = 46,2 %

TGA (**P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**): T_{max.} (1): 97 °C; Δm_e = 0,9 %

T_{max.} (2): 424 °C; Δm_e = 56,6 %

T_{max.} (3): bis 790 °C; Δm_e = 5,9 %

TGA (**P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b**): T_{max.} (1): 110 °C; Δm_e = 0,2 %

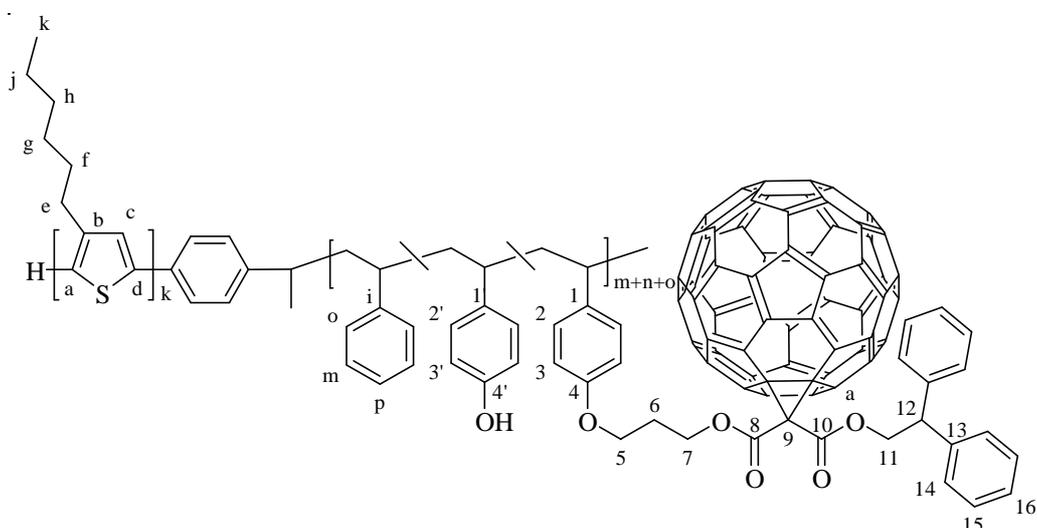
T_{max.} (2): 429 °C; Δm_e = 73,4 %

DSC (**P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a**): T_g = 109,9 °C

IR-Banden (cm^{-1}) = 3436 (OH); 3082; 3060; 3026 ($\text{C-H}^{\text{arom.}}$); 2924 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 2852; 1747 (C=O); 1614 (Ar); 1602; 1513 (Ar); 1493 (Ar); 1452; 1376; 1235; 1171; 1105; 1070; 1028; 906; 830; 758; 698; 540; 527 (C_{60}).

Veretherung von **P3HT-*b*-C3-2** mit **Br₃-aromEster-C₆₀**

P3HT-*b*-C3-2/Br₃-aromEster-C₆₀



In einem Einhalskolben wurden 100 mg (0,09 mmol -OH) **P3HT-*b*-C3-2** in 5 ml Chlorbenzol gelöst und vorsichtig unter Schwenken 50 ml DMF zugefügt. Dann wurden 49 mg (0,09 mmol) Cs_2CO_3 und 95 mg (0,09 mmol) **Br₃-aromEster-C₆₀** im Stickstoffgegenstrom zugegeben und bei 50 °C unter Stickstoff 11 Tage gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Produkt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Aufreinigung wurde es anschließend nacheinander aus THF in Wasser und mehrfach in heißem Hexan gefällt, bis die überstehende Lösung farblos blieb. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.56 – 6.90 (m, $\text{H}^{\text{m,p,3,14,15,16}}$); 6.99 (s, H^{c}); 6.90 – 6.30 (m, $\text{H}^{\text{o,2}}$); 5.30 – 3.40 (m, $\text{H}^{\text{5,7,11,12}}$); 2.81 (b, H^{e}); 2.40 – 1.65 (m, CH); 1.71 (b, H^{f}); 1.65 – 1.00 (m, CH_2); 1.44 (m, H^{g}); 1.36 (m, $\text{H}^{\text{h,j}}$); 0.92 (t, $\text{H}^{\text{k,28}}$).

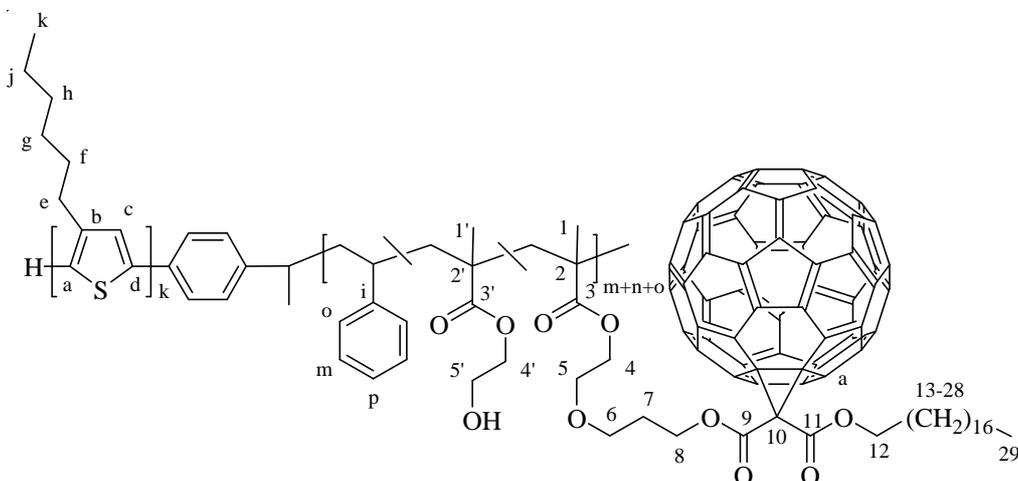
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 163.2 ($\text{C}^{\text{8,10}}$); 153.5 ($\text{C}^{\text{4'}}$); 146.5 – 144.8 (C^{i} , C_{60} , gebunden); 140.3 (C^{12}); 139.9 (C^{b}); 133.7 (C^{d}); 130.5 (C^{a}); 129.0 – 127.0 ($\text{C}^{\text{o,m,2'}}$); (128.8 (C^{15}); 128.6 (C^{c}); 128.2

(C¹⁴); 127.2 (C¹⁶); 125.6 (C^p); 114.8 (C^{3'}); 69.1 (C¹¹); 63.8 (C⁷); 49.8 (C¹³); 46.5 – 41.0 (CH₂); 40.4 (CH); 31.7 (C^h); 31.3 (C⁶); 30.5 (C^f); 29.5 (C^g); 29.3 (C^e); 22.6 (C^j); 14.1 (C^k).

TGA: T_{max.} (1): 96 °C; Δm_e = 0,5 %
 T_{max.} (2): 365 °C; Δm_e = 27,1 %
 T_{max.} (3): 597 °C; Δm_e = 46,5 %

Veretherung von **P3HT-*b*-C4** mit **Br₃-alEster-C₆₀**

P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀



In einem Einhalskolben wurden 200 mg (0,187 mmol -OH) **P3HT-*b*-C4** in 12 ml Chlorbenzol gelöst und vorsichtig unter Schwenken 70 ml DMF zugefügt. Dann wurden 61 mg (0,187 mmol) Cs₂CO₃ und 224 mg (0,187 mmol) **Br₃-alEster-C₆₀** im Stickstoffgegenstrom zugegeben und bei 50 °C unter Stickstoff 5 Tage gerührt, dann weitere 7 Tage bei Raumtemperatur. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Produkt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Aufreinigung wurde es anschließend nacheinander aus THF in Wasser und mehrfach in heißem Hexan gefällt, bis die überstehende Lösung farblos blieb. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,196 g (58 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 – 6.90 (m, H^{m,p}); 6.98 (s, H^c); 6.90 – 6.30 (m, H^o); 4.80 – 3.80 (b, H^{8,12}); 3.80 – 2.90 (m, H^{4,5,6,4',5'}); 2.81 (t, H^e); 2.40 – 1.65 (m, CH); 1.71 (quin, H^f); 1.65 – 1.00 (m, CH₂, H¹³⁻²⁸); 1.44 (m, H^g); 1.36 (m, H^{h,j}); 0.92 (t, H^k); 0.89 (t, H²⁹); 0.80 – 0.30 (m, H^{1,1'}).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 177.4$ und 176.6 ($\text{C}^{3,3'}$); 163.3 ($\text{C}^{9,11}$); $146.5 - 144.8$ (C^i , C_{60} , gebunden); 139.9 (C^b); 133.7 (C^d); 130.5 (C^a); 128.6 (C^c); $129.0 - 127.0$ ($\text{C}^{o,m}$); 125.6 (C^p); 67.6 (C^{12}); 65.7 ($\text{C}^{4'}$); 63.8 (C^8); 60.8 ($\text{C}^{5'}$); $46.5 - 41.0$ (CH_2); 40.4 ($\text{CH}^{\text{Styrol}}$); 31.9 (C^{27}); 31.7 (C^h); 31.4 (C^7); 30.5 (C^f); $29.7 - 29.3$ (C^{15-26}); 29.5 (C^g); 29.3 (C^e); 28.5 (C^{13}); 25.9 (C^{14}); 22.7 (C^{28}); 22.6 (C^j); 19.9 (C^l); 14.1 ($\text{C}^{k,29}$).

TGA: $T_{\text{max.}}$ (1): 107 °C; $\Delta m_e = 0,2$ %

$T_{\text{max.}}$ (2): 177 °C; $\Delta m_e = 0,4$ %

$T_{\text{max.}}$ (3): 346 °C; $\Delta m_e = 74,5$ %

$T_{\text{max.}}$ (4): 495 °C; $\Delta m_e = 4,3$ %

IR-Banden (cm^{-1}) = 3440 (OH); 3082 ; 3059 ; 3025 ($\text{C-H}^{\text{arom.}}$); 2923 ($\text{C-H}^{\text{aliph.}}$); 2851 ; 1943 ; 1726 (C=O); 1645 (Ar); 1601 ; 1583 (Ar); 1493 (Ar); 1453 ; 1377 ; 1232 ; 1181 ; 1117 ; 1072 ; 1029 ; 906 ; 840 ; 757 ; 698 ; 539 ; 527 (C_{60}).

6 Literaturverzeichnis

- (1) REN21 *Renewables 2011 Global Status Report*, 08.01.2012, http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21_GSR2011.pdf
- (2) Presse- und Informationsamt der Bundesregierung *Magazin für Wirtschaft und Arbeit* "Energiekonzept - Neue Architektur unserer Energieversorgung" 2011.4
- (3) Bundesnetzagentur *EEG-Statistikbericht 2009* **2010**, 21.
- (4) O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- (5) Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1986**, 48, 183-185.
- (6) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 58-77.
- (7) Wöhrle, D.; Hild, O. R. *Chemie in unserer Zeit* **2010**, 44, 174-189.
- (8) Arkhipov, V. I.; Bäessler, H. *physica status solidi (a)* **2004**, 201, 1152-1187.
- (9) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 1324-1338.
- (10) Nunzi, J.-M. *Comptes Rendus Physique* **2002**, 3, 523-542.
- (11) Krebs, F. C.; Tromholt, T.; Joergensen, M. *Nanoscale* **2010**, 2, 873-886.
- (12) Park, Y.; Choong, V.; Gao, Y.; Hsieh, B. R.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1996**, 68, 2699-2701.
- (13) Krebs, F. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 394-412.
- (14) Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Blom, P. W. M. *Applied Physics Letters* **2006**, 88.
- (15) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Advanced Functional Materials* **2001**, 11, 374-380.
- (16) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 1050-1051.
- (17) Singh, T. B.; Marjanovic, N.; Matt, G. J.; Günes, S.; Sariciftci, N. S.; Montaigne Ramil, A.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwödiauer, R.; Bauer, S. *Organic Electronics* **2005**, 6, 105-110.
- (18) Soci, C.; Hwang, I. W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. J.; Heeger, A. J. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 632-636.
- (19) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, 45, 607-632.
- (20) Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *Journal of Applied Physics* **1998**, 84, 1583-1587.
- (21) Lee, J. U.; Jung, J. W.; Emrick, T.; Russell, T. P.; Jo, W. H. *Nanotechnology* **2010**, 21.
- (22) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Advanced Materials* **2010**, 22, E135-E138.
- (23) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2011**, 19, 565-572.
- (24) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474-1476.
- (25) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Applied Physics Letters* **1993**, 62, 585-587.
- (26) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, 60, 532-538.
- (27) Mihailetschi, V. D.; van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. *Advanced Functional Materials* **2003**, 13, 43-46.
- (28) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 1288-1290.
- (29) Melzer, C.; Koop, E. J.; Mihailetschi, V. D.; Blom, P. W. M. *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, 865-870.

- (30) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 841-843.
- (31) Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgen, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1005-1011.
- (32) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 45-61.
- (33) Mihailetschi, V. D.; Xie, H. X.; de Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; Koster, L. J. A. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*.
- (34) Yang, X.; van Duren, J. K. J.; Janssen, R. A. J.; Michels, M. A. J.; Loos, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2151-2158.
- (35) Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 3885-3887.
- (36) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nature Materials* **2005**, *4*, 864-868.
- (37) Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169-1171.
- (38) Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526-3528.
- (39) Bronstein, H. A.; Luscombe, C. K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12894-12895.
- (40) Jeffries-El, M.; Sauv e, G.; McCullough, R. D. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1017-1019.
- (41) Urien, M.; Erothu, H.; Cloutet, E.; Hiorns, R. C.; Vignau, L.; Cramail, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7033-7040.
- (42) Lan, Y.-K.; Yang, C. H.; Yang, H.-C. *Polymer International* **2010**, *59*, 16-21.
- (43) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 85-88.
- (44) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1617-1622.
- (45) Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. *Nano Letters* **2005**, *5*, 579-583.
- (46) Irwin, M. D.; Buchholz, B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 2783-2787.
- (47) Ingan s, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1731-1739.
- (48) Zhang, F.; Mammo, W.; Andersson, L. M.; Admassie, S.; Andersson, M. R.; Ingan s, O. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2169-2173.
- (49) Slooff, L. H.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; Moet, D. J. D.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.
- (50) Morana, M.; Wegscheider, M.; Bonanni, A.; Kopidakis, N.; Shaheen, S.; Scharber, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1757-1766.
- (51) M hlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z. G.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2884-2889.
- (52) Morana, M.; Azimi, H.; Dennler, G.; Egelhaaf, H.-J.; Scharber, M.; Forberich, K.; Hauch, J.; Gaudiana, R.; Waller, D.; Zhu, Z.; Hingerl, K.; van Bavel, S. S.; Loos, J.; Brabec, C. J. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 1180-1188.
- (53) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- (54) Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenberg, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. *Organic Letters* **2007**, *9*, 551-554.

- (55) Lenes, M.; Wetzelaer, G.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2116-2119.
- (56) Troshin, P. A.; Hoppe, H.; Renz, J.; Egginger, M.; Mayorova, J. Y.; Goryochev, A. E.; Peregudov, A. S.; Lyubovskaya, R. N.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S.; Razumov, V. F. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 779-788.
- (57) Delgado, J. L.; Bouit, P.-A.; Filippone, S.; Martin, N. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4853-4865.
- (58) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 3371-3375.
- (59) Yu, G.; Heeger, A. J. *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 4510-4515.
- (60) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- (61) Granström, M.; Petritsch, K.; Arias, A. C.; Lux, A.; Andersson, M. R.; Friend, R. H. *Nature* **1998**, *395*, 257-260.
- (62) Friend, R. H. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 425-430.
- (63) Drees, M.; Hoppe, H.; Winder, C.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Schwinger, W.; Schaffler, F.; Topf, C.; Scharber, M. C.; Zhu, Z. G.; Gaudiana, R. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 5158-5163.
- (64) Hiorns, R. C.; Cloutet, E.; Ibarboure, E.; Vignau, L.; Lemaitre, N.; Guillerez, S.; Absalon, C.; Cramail, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3549-3558.
- (65) Nava, M. G.; Setayesh, S.; Rameau, A.; Masson, P.; Nierengarten, J.-F. *New Journal of Chemistry* **2002**, *26*, 1584-1589.
- (66) Leclère, P.; Calderone, A.; Marsitzky, D.; Francke, V.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1042-1046.
- (67) de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G. *Polymer* **2001**, *42*, 9097-9109.
- (68) Hiorns, R. C.; Cloutet, E.; Ibarboure, E.; Khoukh, A.; Bejbouji, H.; Vignau, L.; Cramail, H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6033-6044.
- (69) Dante, M.; Yang, C.; Walker, B.; Wudl, F.; Nguyen, T.-Q. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1835-1839.
- (70) Sommer, M.; Lindner, S. M.; Thelakkat, M. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1493-1500.
- (71) Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russell, T. P.; Emrick, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1079-1082.
- (72) Lindner, S. M.; Thelakkat, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8832-8835.
- (73) Hüttner, S.; Sommer, M.; Thelakkat, M. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*.
- (74) Sommer, M.; Hüttner, S.; Wunder, S.; Thelakkat, M. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2523-2527.
- (75) Lindner, S. M.; Hüttner, S.; Chiche, A.; Thelakkat, M.; Krausch, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3364-3368.
- (76) Sommer, M.; Lang, A. S.; Thelakkat, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7901-7904.
- (77) Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1931-1943.
- (78) Ramos, A. M.; Rispen, M. T.; van Duren, J. K. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6714-6715.
- (79) Zhang, F.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Maggini, M.; Bucella, S.; Menna, E.; Inganäs, O. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1871-1874.
- (80) Tan, Z.; Hou, J.; He, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1868-1873.

- (81) Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1449-1453.
- (82) Guarini, K. W.; Black, C. T.; Yeung, S. H. I. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1290-1294.
- (83) Ball, Z. T.; Sivula, K.; Frechet, J. M. J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 70-72.
- (84) Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. M. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 206-210.
- (85) Lee, J. U.; Cirpan, A.; Emrick, T.; Russell, T. P.; Jo, W. H. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 1483-1489.
- (86) Yang, C.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5416-5423.
- (87) Sary, N.; Richard, F.; Brochon, C.; Leclerc, N.; Leveque, P.; Audinot, J. N.; Berson, S.; Heiser, T.; Hadziioannou, G.; Mezzenga, R. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 763-768.
- (88) Zhu, Z.; Hadjikyriacou, S.; Waller, D.; Gaudiana, R. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2004**, *41*, 1467-1487.
- (89) Nierengarten, J. F.; Setayesh, S. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 313-316.
- (90) Miyanishi, S.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1610-1618.
- (91) Chen, X. W.; Gholamkhash, B.; Han, X.; Vamvounis, G.; Holdcroft, S. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1792-1797.
- (92) Gholamkhash, B.; Peckham, T. J.; Holdcroft, S. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 708-719.
- (93) Gholamkhash, B.; Holdcroft, S. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5371-5376.
- (94) Fasolka, M. J.; Mayes, A. M. *Annual Review of Materials Research* **2001**, *31*, 323-355.
- (95) Krausch, G.; Magerle, R. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1579-1583.
- (96) Segalman, R. A.; McCulloch, B.; Kirmayer, S.; Urban, J. J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9205-9216.
- (97) Stadermann, J.; Erber, M.; Komber, H.; Brandt, J.; Eichhorn, K.-J.; Bönsch, M.; Mertig, M.; Voit, B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3136-3140.
- (98) Iovu, M. C.; Jeffries-El, M.; Sheina, E. E.; Cooper, J. R.; McCullough, R. D. *Polymer* **2005**, *46*, 8582-8586.
- (99) Kaul, E.; Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Bocharova, V.; Komber, H.; Stamm, M.; Kiriya, A. *Macromolecules* **2009**, *43*, 77-81.
- (100) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 2656-2657.
- (101) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
- (102) Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymanski, R. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1991**, *12*, 77-80.
- (103) Worsfold, D. J.; Bywater, S. *Canadian Journal of Chemistry* **1960**, *38*, 1891-1900.
- (104) Baskaran, D. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 521-581.
- (105) Cundall, R. B.; Eley, D. D.; Worrall, J. *Journal of Polymer Science* **1962**, *58*, 869-880.
- (106) Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Dardani, P.; Morandi, F. *Polymer* **1995**, *36*, 3005-3011.
- (107) Gur'eva, L. L.; Tkachuk, A. I.; Dzhavadyan, E. A.; Estrina, G. A.; Surkov, N. F.; Sulimenkov, I. V.; Rozenberg, B. A. *Polymer Science Series A* **2007**, *49*, 987-999.
- (108) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, *213*, 465-POLY.
- (109) Hawker, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11185-11186.
- (110) Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245-5254.

- (111) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 5929-5939.
- (112) Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 363-370.
- (113) Chauvin, F.; Dufils, P.-E.; Gimes, D.; Guillaneuf, Y.; Marque, S. R. A.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5238-5250.
- (114) Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Bellenev, J.; Charleux, B.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274-8282.
- (115) Malmström, E.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15225-15236.
- (116) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614-5615.
- (117) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- (118) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
- (119) Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249-2253.
- (120) Luo, R.; Sen, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4514-4518.
- (121) Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. Y. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665-3668.
- (122) Kabachii, Y. A.; Kochev, S. Y.; Bronstein, L. M.; Blagodatskikh, I. B.; Valetsky, P. M. *Polymer Bulletin* **2003**, *50*, 271-278.
- (123) Wang, W.; Dong, Z.; Xia, P.; Yan, D.; Zhang, Q. *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 647-649.
- (124) Gromada, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7664-7671.
- (125) Jakubowski, W.; Kirci-Denizli, B.; Gil, R. R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 32-39.
- (126) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2270-2299.
- (127) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921-2990.
- (128) Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.
- (129) Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C. L.; Berge, C. T.; Fryd, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5381-5385.
- (130) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- (131) Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457-5459.
- (132) Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 5347-5393.
- (133) Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273-2283.
- (134) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256-2272.
- (135) Pound, G.; Aguesse, F.; McLeary, J. B.; Lange, R. F. M.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8861-8871.
- (136) Favier, A.; Charreyre, M.-T. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 653-692.
- (137) Destarac, M.; Brochon, C.; Catala, J.-M.; Wilczewska, A.; Zard, S. Z. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 2281-2289.
- (138) Shi, Y.; Gao, H.; Lu, L.; Cai, Y. *Chemical Communications* **2009**, 1368-1370.
- (139) Benaglia, M.; Rizzardo, E.; Alberti, A.; Guerra, M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3129-3140.

- (140) Mori, H.; Matsuyama, M.; Sutoh, K.; Endo, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4351-4360.
- (141) Shi, L.; Chapman, T. M.; Beckman, E. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2563-2567.
- (142) Schmitt, J.; Blanchard, N.; Poly, J. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2231-2238.
- (143) Muthukrishnan, S.; Pan, E. H.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Lewis, D.; Barner, L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2978-2980.
- (144) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649-8656.
- (145) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17542-17547.
- (146) Richard, D. M. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 93-116.
- (147) Tkachov, R.; Senkovskyy, V.; Komber, H.; Sommer, J.-U.; Kiriy, A. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 7803-7810.
- (148) Kiriy, A.; Senkovskyy, V.; Sommer, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 1503-1517.
- (149) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1663-1666.
- (150) Richard, F.; Brochon, C.; Leclerc, N.; Eckhardt, D.; Heiser, T.; Hadziioannou, G. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29*, 885-891.
- (151) Rajaram, S.; Armstrong, P. B.; Kim, B. J.; Fréchet, J. M. J. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1775-1777.
- (152) Iovu, M. C.; Craley, C. R.; Jeffries-El, M.; Krankowski, A. B.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4733-4735.
- (153) Dai, C. A.; Yen, W. C.; Lee, Y. H.; Ho, C. C.; Su, W. F. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11036-11038.
- (154) Iovu, M. C.; Jeffries-El, M.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2006**, *43*, 1991-2000.
- (155) Beryozkina, T.; Senkovskyy, V.; Kaul, E.; Kiriy, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7817-7823.
- (156) Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Beryozkina, T.; Komber, H.; Oertel, U.; Horecha, M.; Bocharova, V.; Stamm, M.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C.; Kiriy, A. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16445-16453.
- (157) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- (158) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
- (159) Johnson, R. D.; Meijer, G.; Bethune, D. S. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 8983-8984.
- (160) Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdulsada, A. K.; Kroto, H. W. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1990**, 1423-1424.
- (161) Kroto, H. W. *Nature* **1987**, *329*, 529-531.
- (162) Taylor, R. *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 3731-3734.
- (163) Hirsch, A. *Synthesis* **1995**, *1995*, 895-913.
- (164) Arias, F.; Xie, Q.; Echegoyen, L.; Wu, Y.; Lu, Q.; Wilson, S. R. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6388-6394.
- (165) Cox, D. M.; Behal, S.; Disko, M.; Gorun, S. M.; Greaney, M.; Hsu, C. S.; Kollin, E. B.; Millar, J.; Robbins, J. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 2940-2944.
- (166) Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Felder, D.; Nicoud, J.-F.; Armaroli, N.; Marconi, G.; Vicinelli, V.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Hadziioannou, G.; Krasnikov, V.; Ouali, L.; Echegoyen, L.; Liu, S.-G. *Carbon* **2000**, *38*, 1587-1598.

- (167) Hiroshi, I.; Kiyoshi, H.; Tsuyoshi, A.; Masanori, A.; Seiji, T.; Tadashi, O.; Masahiro, S.; Yoshiteru, S. *Chemical Physics Letters* **1996**, 263, 545-550.
- (168) Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. *Nature* **1991**, 350, 600-601.
- (169) Allemand, P.-M.; Khemani, K. C.; Koch, A.; Wudl, F.; Holczer, K.; Donovan, S.; Grüner, G.; Thompson, J. D. *Science* **1991**, 253, 301-302.
- (170) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 3379-3383.
- (171) Chai, Y.; Guo, T.; Jin, C.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P. F.; Fure, J.; Wang, L.; Alford, J. M.; Smalley, R. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 7564-7568.
- (172) Averdung, J.; Luftmann, H.; Schlachter, I.; Mattay, J. *Tetrahedron* **1995**, 51, 6977-6982.
- (173) Bingel, C. *Chemische Berichte* **1993**, 126, 1957-1959.
- (174) Camps, X.; Hirsch, A. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1997**, 1595-1596.
- (175) de Freitas, R. P.; Iehl, J.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J. F. *Tetrahedron* **2008**, 64, 11409-11419.
- (176) Hahn, U.; Hosomizu, K.; Imahori, H.; Nierengarten, J.-F. *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, 2006, 85-91.
- (177) Felder, D.; Gutiérrez Nava, M.; del Pilar Carreón, M.; Eckert, J.-F.; Luccisano, M.; Schall, C.; Masson, P.; Gallani, J.-L.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Nierengarten, J.-F. *Helvetica Chimica Acta* **2002**, 85, 288-319.
- (178) Felder, D.; Nierengarten, H.; Gisselbrecht, J. P.; Boudon, C.; Leize, E.; Nicoud, J. F.; Gross, M.; Van Dorsselaer, A.; Nierengarten, J. F. *New Journal of Chemistry* **2000**, 24, 687-695.
- (179) Nierengarten, J.-F.; Herrmann, A.; Tykwinski, R. R.; Riittimann, M.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helvetica Chimica Acta* **1997**, 80, 293-316.
- (180) Iehl, J.; Osinska, I.; Louis, R.; Holler, M.; Nierengarten, J. F. *Tetrahedron Letters* **2009**, 50, 2245-2248.
- (181) Pierrat, P.; Vanderheiden, S.; Muller, T.; Bräse, S. *Chemical Communications* **2009**, 1748-1750.
- (182) Hirsch, A.; Vostrowsky, O. *European Journal of Organic Chemistry* **2001**, 2001, 829-848.
- (183) Iwashita, A.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 3513-3516.
- (184) Liu, B.; Bunker, C. E.; Sun, Y.-P. *Chemical Communications* **1996**, 1241-1242.
- (185) Okamura, H.; Ide, N.; Minoda, M.; Komatsu, K.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, 31, 1859-1865.
- (186) Stalmach, U.; de Boer, B.; Videlot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 5464-5472.
- (187) Nebhani, L.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 1298-1305.
- (188) Zhang, W. B.; Tu, Y.; Ranjan, R.; Van Horn, R. M.; Leng, S.; Wang, J.; Polce, M. J.; Wesdemiotis, C.; Quirk, R. P.; Newkome, G. R.; Cheng, S. Z. D. *Macromolecules* **2008**, 41, 515-517.
- (189) Diederich, F.; Jonas, U.; Gramlich, V.; Herrmann, A.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C. *Helvetica Chimica Acta* **1993**, 76, 2445-2453.
- (190) Shi, S.; Khemani, K. C.; Li, Q.; Wudl, F. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10656-10657.
- (191) Prato, M.; Li, Q. C.; Wudl, F.; Lucchini, V. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 1148-1150.

- (192) Hawker, C. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4836-4837.
- (193) Yashiro, A.; Nishida, Y.; Ohno, M.; Eguchi, S.; Kobayashi, K. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 9031-9034.
- (194) Hawker, C. J.; Saville, P. M.; White, J. W. *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 3503-3505.
- (195) van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3673-3684.
- (196) Boudouris, B. W.; Molins, F.; Blank, D. A.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4118-4126.
- (197) Li, C.; Hu, J.; Yin, J.; Liu, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5007-5016.
- (198) Giacalone, F.; Martin, N. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 5136-5190.
- (199) Bonifazi, D.; Enger, O.; Diederich, F. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 390-414.
- (200) Wang, C.; Guo, Z.-X.; Fu, S.; Wu, W.; Zhu, D. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1079-1141.
- (201) Fleischmann, S.; Komber, H.; Voit, B. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5255-5264.
- (202) Fleischmann, S.; Kiriya, A.; Bocharova, V.; Tock, C.; Komber, H.; Voit, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1457-1462.
- (203) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3904-3920.
- (204) Dao, J.; Benoit, D.; Hawker, C. J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 2161-2167.
- (205) Fleischmann, S.; Komber, H.; Appelhans, D.; Voit, B. I. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1050-1060.
- (206) Messerschmidt, M. Doktorarbeit, Technische Universität Dresden 2006.
- (207) Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. E.; Zhang, X.; Gaynor, S. G.; Metzner, Z. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955-5957.
- (208) Huisgen, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, *2*, 565-598.
- (209) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
- (210) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 3057-3064.
- (211) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596-2599.
- (212) Opsteen, J. A.; van Hest, J. C. M. *Chemical Communications* **2005**, 57-59.
- (213) Benanti, T. L.; Kalaydjian, A.; Venkataraman, D. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8312-8315.
- (214) Helms, B.; Mynar, J. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15020-15021.
- (215) Iehl, J.; de Freitas, R. P.; Nierengarten, J. F. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 4063-4066.
- (216) Fleischmann, S. Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, 2008.
- (217) Munoz, A.; Illescas, B. M.; Sanchez-Navarro, M.; Rojo, J.; Martin, N. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16758-16761.
- (218) Halland, N.; Braunton, A.; Bachmann, S.; Marigo, M.; Jörgensen, K. A. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4790-4791.
- (219) Georgi, U.; Erber, M.; Stadermann, J.; Abulikemu, M.; Komber, H.; Lederer, A.; Voit, B. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2224-2235.
- (220) Kazmaier, P. M.; Daimon, K.; Georges, M. K.; Hamer, G. K.; Veregin, R. P. N. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2228-2231.
- (221) Tsoukatos, T.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9504-9511.
- (222) Neises, B.; Steglich, W. *Angewandte Chemie* **1978**, *90*, 556-557.

- (223) March, J. *Advanced Organic Chemistry*; 3rd Edition ed.; John Wiley & Sons: New York, 1985.
- (224) Gisin, B. F. *Helvetica Chimica Acta* **1973**, *56*, 1476-1482.
- (225) Wang, S.-S.; Gisin, B. F.; Winter, D. P.; Makofske, R.; Kulesha, I. D.; Tzougraki, C.; Meienhofer, J. *The Journal of Organic Chemistry* **1977**, *42*, 1286-1290.
- (226) Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101 ed.; de Gruyter: Berlin - New York, 1995.
- (227) Dijkstra, G.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. *Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 4230-4234.
- (228) Cella, J. A.; Bacon, S. W. *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*, 1122-1125.
- (229) Dueno, E. E.; Chu, F.; Kim, S.-I.; Jung, K. W. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 1843-1846.
- (230) Barclay, G. G.; Hawker, C. J.; Ito, H.; Orellana, A.; Malenfant, P. R. L.; Sinta, R. F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1024-1031.
- (231) Messerschmidt, M.; Millaruelo, M.; Komber, H.; Häussler, L.; Voit, B.; Krause, T.; Yin, M.; Habicher, W. D. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2821-2831.
- (232) Chen, X.; Jankova, K.; Kops, J.; Batsberg, W. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 627-633.
- (233) Miura, Y.; Nakamura, N.; Taniguchi, I.; Ichikawa, A. *Polymer* **2003**, *44*, 3461-3467.
- (234) Delavaux-Nicot, B.; Kaeser, A.; Hahn, U.; Gegout, A.; Brandli, P. E.; Duhayon, C.; Coppel, Y.; Saquet, A.; Nierengarten, J. F. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1547-1554.
- (235) Junek, H.; Ziegler, E.; Herzog, U.; Kroboth, H. *Synthesis* **1984**, 332.
- (236) Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F.; Liu, S.-G.; Echegoyen, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7467-7479.
- (237) Nierengarten, J.-F. *Persönliche Mitteilung* 2010.
- (238) Hesse, M.; Meier, H.; Zeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 5 ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1995.
- (239) Bensasson, R. V.; Hill, T.; Lambert, C.; Land, E. J.; Leach, S.; Truscott, T. G. *Chemical Physics Letters* **1993**, *201*, 326-335.
- (240) Foote, C.; Mattay, J.; Springer Berlin / Heidelberg, 1994; Vol. 169.
- (241) Lin, S.-K.; Shiu, L.-L.; Chien, K.-M.; Luh, T.-Y.; Lin, T.-I. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 105-111.
- (242) Gibson, H. W.; Zhongxin, G.; Jones, J. W.; Harich, K.; Pederson, A.; Dorn, H. C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6472-6495.
- (243) Catalan, J.; Elguero, J. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9249-9252.
- (244) Guldi, D. M.; Asmus, K.-D. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 1472-1481.
- (245) Taylor, D. R. *Chemical Reviews* **1967**, *67*, 317-359.
- (246) Garratt, P. J.; Neoh, S. B. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 3255-3257.
- (247) Audouin, F.; Nuffer, R.; Mathis, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 3456-3463.
- (248) Hiorns, R. C.; Iratçabal, P.; Bégué, D.; Khoukh, A.; De Bettignies, R.; Leroy, J.; Firon, M.; Sentein, C.; Martinez, H.; Preud'homme, H.; Dagron-Lartigau, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 2304-2317.
- (249) Mathis, C.; Schmaltz, B.; Brinkmann, M. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 1075-1084.
- (250) Kraus, A.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4214-4219.

- (251) Sun, Y.-P.; Lawson, G. E.; Huang, W.; Wright, A. D.; Moton, D. K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8747-8752.
- (252) Cloutet, E.; Fillaut, J.-L.; Astruc, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1043-1054.
- (253) Heuken, M.; Komber, H.; Voit, B. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213*, 97-107.
- (254) Chua, L.-L.; Zaumseil, J.; Chang, J.-F.; Ou, E. C. W.; Ho, P. K. H.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Nature* **2005**, *434*, 194-199.
- (255) Adamopoulos, G.; Heiser, T.; Giovanella, U.; Ould-Saad, S.; van de Wetering, K. I.; Brochon, C.; Zorba, I.; Paraskevopoulos, K. M.; Hadziioannou, G. *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 371-376.
- (256) Brinkmann, M.; Rannou, P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1125-1130.
- (257) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
- (258) Senkovskyy, V. *Persönliche Mitteilung* 2010.
- (259) Xie, Y.; Li, Y.; Xiao, L.; Qiao, Q.; Dhakal, R.; Zhang, Z.; Gong, Q.; Galipeau, D.; Yan, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14590-14600.
- (260) Westenhoff, S.; Beenken, W. J. D.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Yartsev, A.; Sundström, V. *Physical Review Letters* **2006**, *97*.
- (261) Hu, Z.; Gesquiere, A. J. *Chemical Physics Letters* **2009**, *476*, 51-55.
- (262) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3654-3656.
- (263) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364-4372.
- (264) Brabec, C. J.; Padinger, F.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 6866-6872.
- (265) Brown, P. J.; Thomas, D. S.; Köhler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J.-S.; Ramsdale, C. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Physical Review B* **2003**, *67*.
- (266) Kiriy, N.; Jähne, E.; Adler, H.-J.; Schneider, M.; Kiriy, A.; Gorodyska, G.; Minko, S.; Jehnichen, D.; Simon, P.; Fokin, A. A.; Stamm, M. *Nano Letters* **2003**, *3*, 707-712.
- (267) Li, L.; Lu, G.; Yang, X. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1984-1990.
- (268) Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 6723-6725.
- (269) Griffini, G.; Douglas, J. D.; Piliego, C.; Holcombe, T. W.; Turri, S.; Fréchet, J. M. J.; Mynar, J. L. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1660-1664.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
APFO	Alternierende Polyfluoren-Copolymere
AS	Acetoxystyrol
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
Az	4-Vinylbenzylazid
CRP	Kontrolliert radikalische Polymerisation (Controlled Radical Polymerization)
CTA	Kettenübertragungsreagenz (Chain Transfer Agent)
DBU	1,8-Diazabicycloundecen
DCM	Dichlormethan
DEPN	<i>N-tert</i> -Butyldiethylphosphon-2,2-dimethylpropyl-nitroxid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EQE	Externe Quantenausbeute (External Quantum Efficiency)
ESI-MS	Elektronenspray-Ionisations-Massenspektroskopie
FF	Füllfaktor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
GRIM	Grignard-Metathese
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HS	4-Hydroxystyrol
I_{MPP}	Strom bei maximaler elektrischer Leistung (am Maximum Power Point)
I_{SC}	Kurzschlussstrom (Short Circuit Current)
ITO	Indium-Zinn-Oxid (Indium-Tin-Oxide)
KCTP	Kumada-Catalyst Transfer Polymerization
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen- <i>alt</i> -vinylen]
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen]
MPP	Punkt maximaler elektrischer Leistung (Maximum Power Point)

NMRP	Nitroxide Mediated Radical Polymerization
OA	Oxidative Addition
OPV	Organische Solarzelle (Organic Photovoltaic)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
P4VP	Poly-4-vinylpyridin
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -buttersäure-methylester
PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäure-methylester
PCE	Wirkungsgrad Solarzelle (Power Conversion Efficiency)
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;2,-b2]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)]
PEDOT-PSS	Poly(ethylen-dioxythiophen) gedopt mit Polystyrolsulfonsäure
PF10TBT	Poly[9,9-didecanfluoren- <i>alt</i> -(bis-thienylen)benzothiazol]
P _{in}	Leistung des einfallenden Lichts
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
P _{MPP}	Maximale elektrische Leistung, Leistung am MPP
POS	4-Propargyloxystyrol
PRE	Persistent Radical Effect
PSiPDTBT	Poly[(4,40-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:20,30-d]silol)-2,6-diyl- <i>alt</i> -(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]
PTB7	Poly[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl] [3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophendiyl]
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization
RE	Reduktive Eliminierung
REM	Rasterelektronenspektroskopie
ROMP	Ring-Opening Metathesis
S	Styrol
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIPNO	<i>N-tert</i> -Butyl- α -isopropyl- α -phenylnitroxid
TM	Transmetallierung
TMSHEMA	(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat

TMSPOS	4-(3'-Trimethylsilylpropargyloxy)styrol
U_{MPP}	Spannung bei maximaler elektrischer Leistung, Spannung am MPP
U_{OC}	Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage)
VBCl	4-Vinylbenzylchlorid

Anhang

Tabelle 28: Solarzellen-Kennzahlen von P3HT/PCBM-Blendzellen mit Blockcopolymer-Zusatz

Zelle	Temper-Zeit [min]	PCE [%]	U _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]
Referenz P3HT/PCBM	0	0,84	0,35	-5,82	42
	5	3,06	0,62	-7,86	63
5 % P3HT-<i>b</i>-C3- 2/Br₃-alEster-C₆₀a	0	0,0062	1,12	-0,0116	47
	5	0,0094	1,75	-0,0108	49
	15	0,0094	1,79	-0,01	53
	60	0,0104	2,04	-0,0096	53
	180	0,0126	2,4	-0,01	54
1,25 % P3HT-<i>b</i>-C3- 2/Br₃-alEster-C₆₀a	0	0,0014	0,29	-0,019	26
	5	0,0036	0,67	-0,03	18
	15	0,004	0,86	-0,022	21
	60	0,0055	1,17	-0,0124	38
	180	0,0079	1,58	-0,0112	45
5 % P3HT-<i>b</i>-C3- 2/Br₃-alEster-C₆₀b	0	0,0051	1,14	-0,0096	47
	5	0,0096	1,79	-0,0096	56
	60	0,012	2,42	-0,01	49
	180	0,015	3	-0,014	49
	360	0,02	3,875	-0,01	53
1,25 % P3HT-<i>b</i>-C3- 2/Br₃-alEster-C₆₀b	0	0,0006	0,12	-0,0192	27
	5	0,0051	0,53	-0,054	18
	60	0,005	0,94	-0,031	17
	180	0,0057	1,03	-0,018	31
	360	0,0068	1,28	-0,014	51
5 % P3HT-<i>b</i>-C4/Br₃- alEster-C₆₀	0	0,0002	0,0771	-0,0096	26
	5	0,0044	0,98	-0,0128	34
	15	0,0042	1	-0,012	37
	60	0,0105	1,84	-0,0104	55
	180	0,0116	2,06	-0,0104	54

1,25 % P3HT-<i>b</i>-C4/Br₃-alEster-C₆₀	0	0,0017	0,168	-0,036	27
	5	0,0097	0,437	-0,114	19
	15	0,0068	0,28	-0,12	20
	60	0,0006	0,028	-0,08	25
5 % P3HT-<i>b</i>-AzC2	0	0	0	-0,032	0
	5	0,0051	0,8	-0,0152	42
	15	0,0049	0,86	-0,012	47
	60	0,0055	0,93	-0,0104	57
	180	0,0069	1,15	-0,01	57
1,25 % P3HT-<i>b</i>-AzC2	0	0,06	0,129	-1,65	28
	5	0,56	0,65	-2,38	36
	15	0,45	0,65	-2,05	34
	60	0,011	1	-0,16	7
	180	0,0068	1,13	-0,088	7

Strom-Spannungs-Kurven

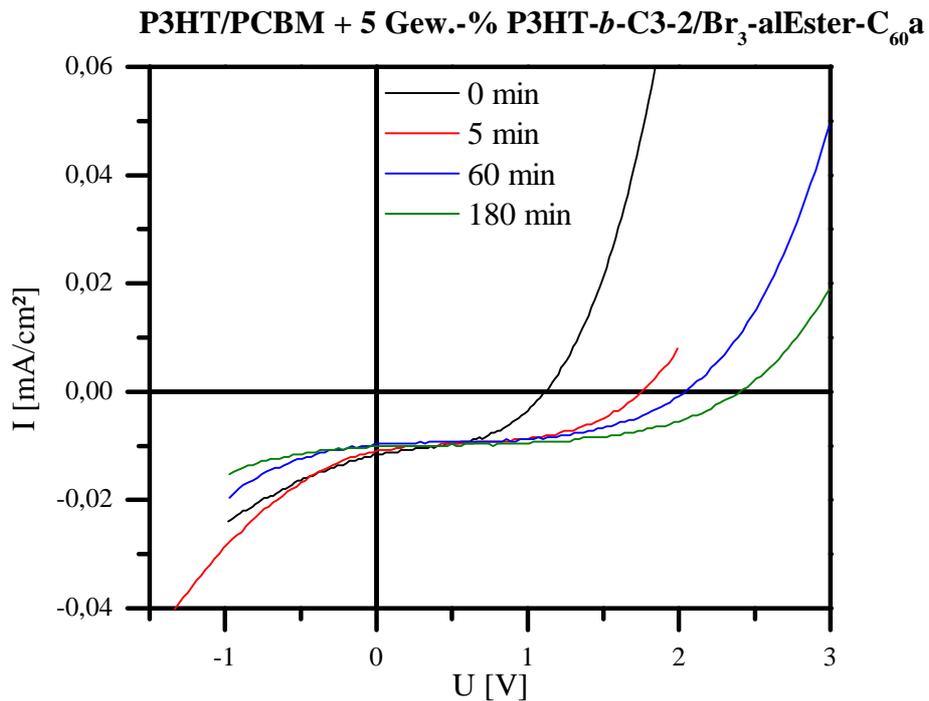


Abbildung 118: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** nach Tempern bei 150 °C für null bis 180 Minuten

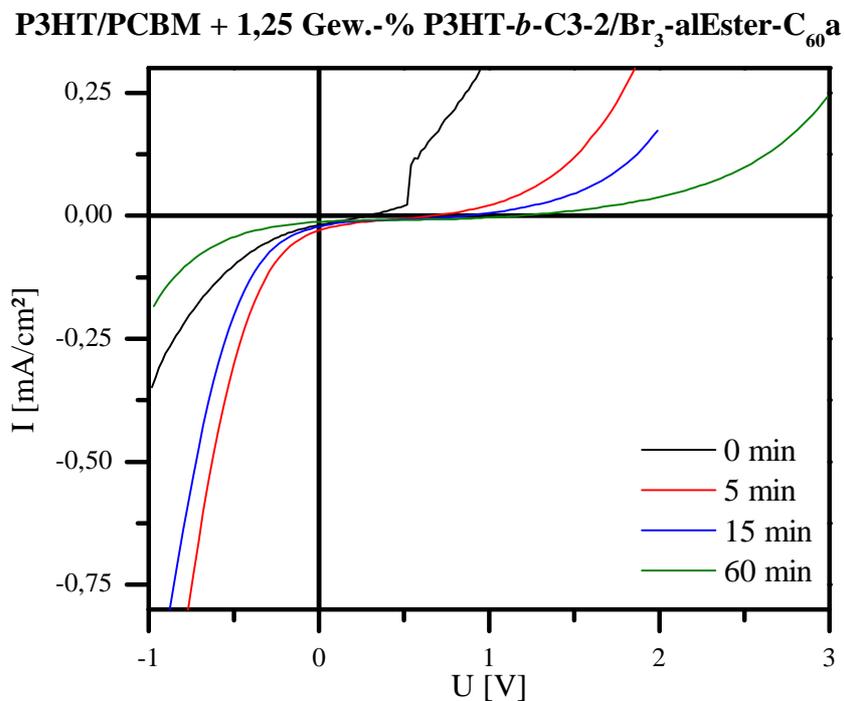


Abbildung 119: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 1,25 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀a** nach Tempern bei 150 °C für null bis 60 Minuten

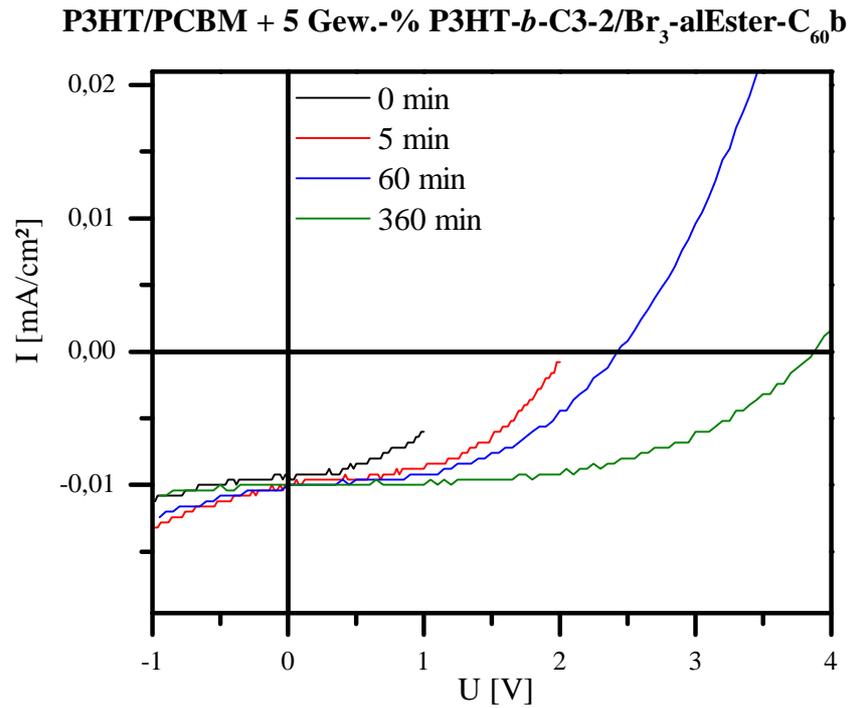


Abbildung 120: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 5 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b** nach Tempern bei 150 °C für null bis 360 Minuten

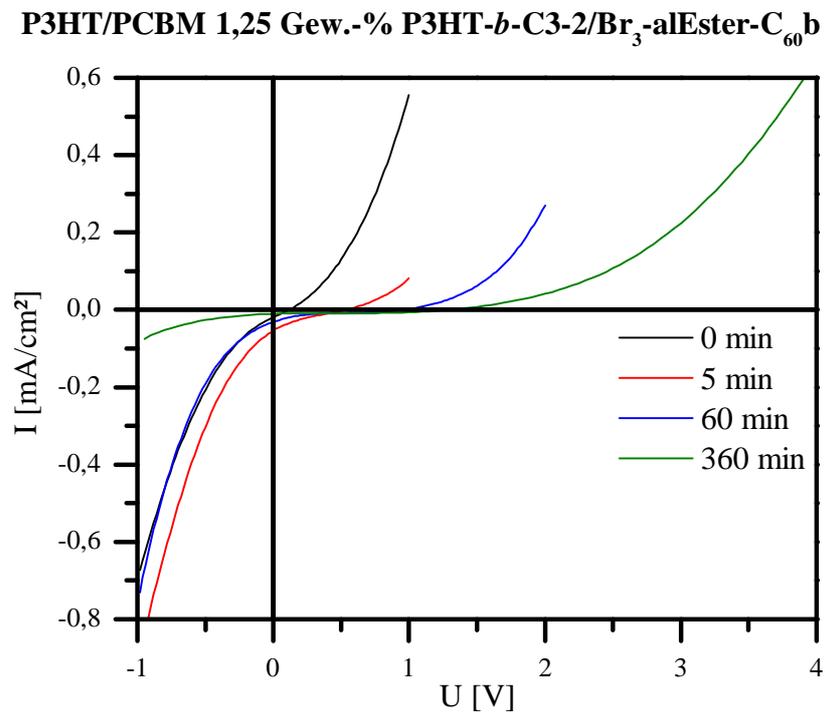


Abbildung 121: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 1,25 Gew.-% **P3HT-*b*-C3-2/Br₃-alEster-C₆₀b** nach Tempern bei 150 °C für null bis 360 Minuten

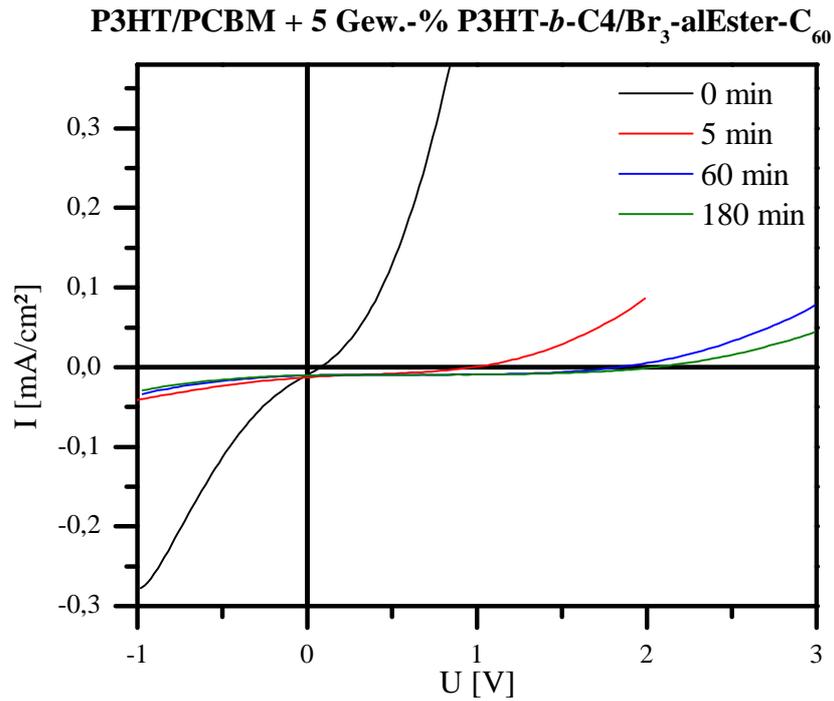


Abbildung 122: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 5 Gew.-% **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** nach Tempern bei 150 °C für null bis 180 Minuten

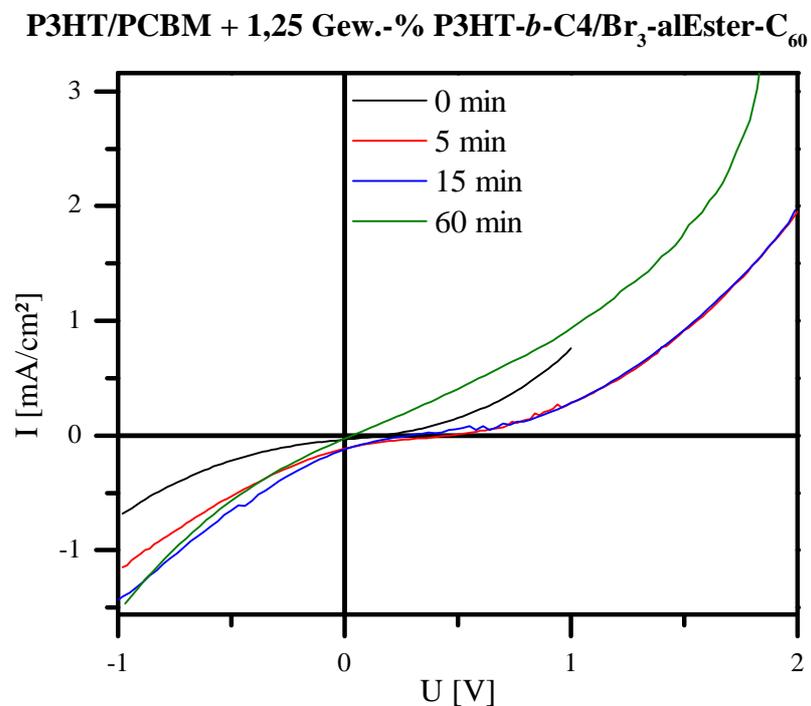


Abbildung 123: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 1,25 Gew.-% **P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀** nach Tempern bei 150 °C für null bis 60 Minuten

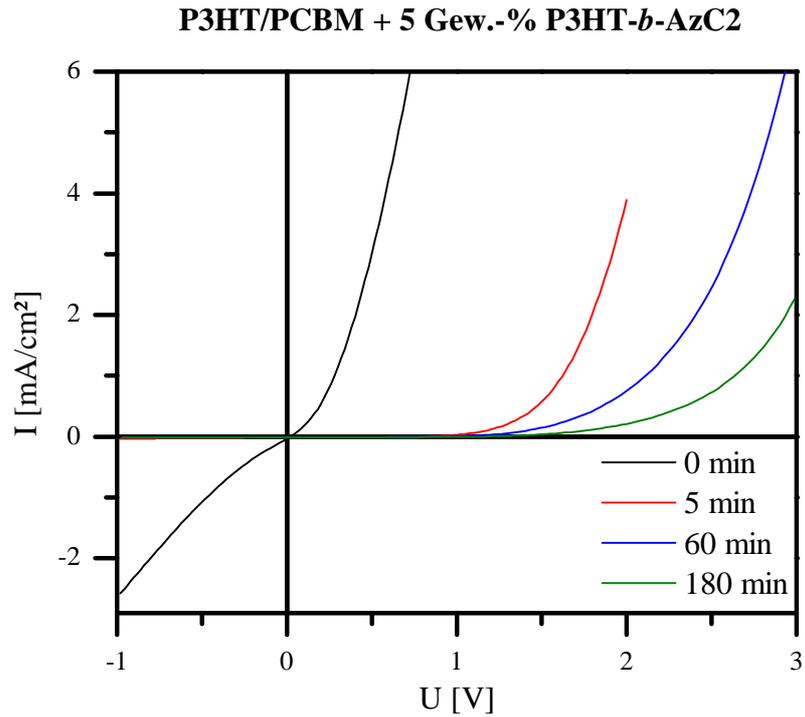


Abbildung 124: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 5 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2** nach Tempern bei 150°C für null bis 180 Minuten

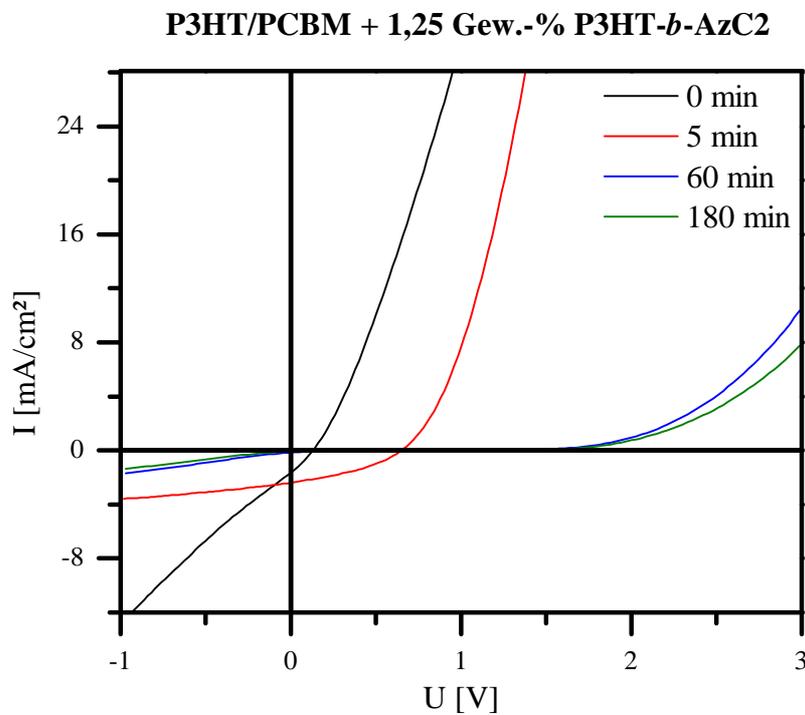
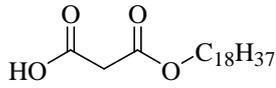
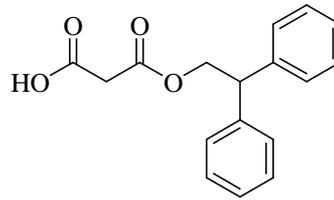
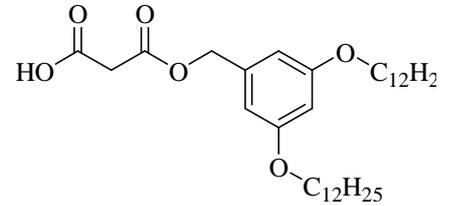


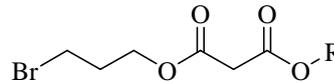
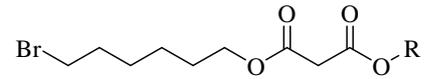
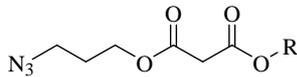
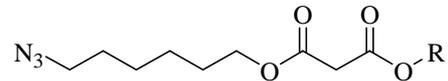
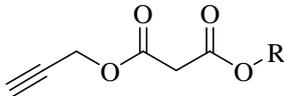
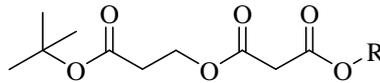
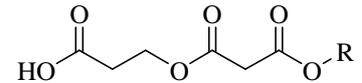
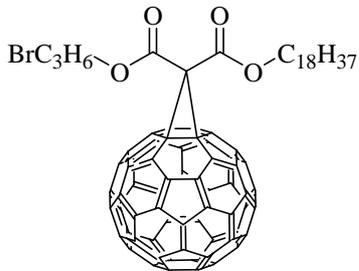
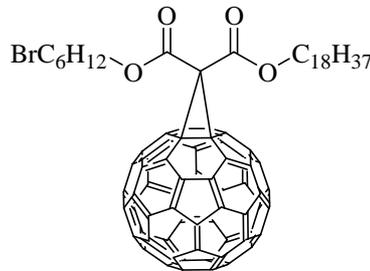
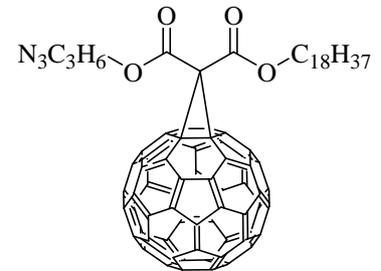
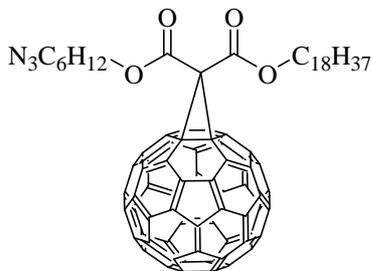
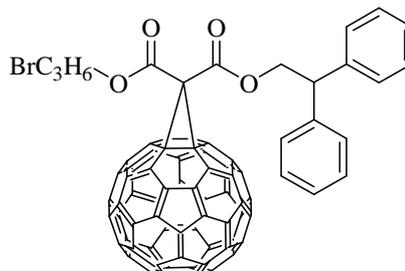
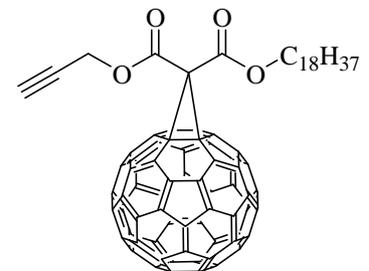
Abbildung 125: Strom-Spannungs-Kurven für P3HT/PCBM-Solarzellen mit Zusatz von 1,25 Gew.-% **P3HT-*b*-AzC2** nach Tempern bei 150°C für null bis 180 Minuten

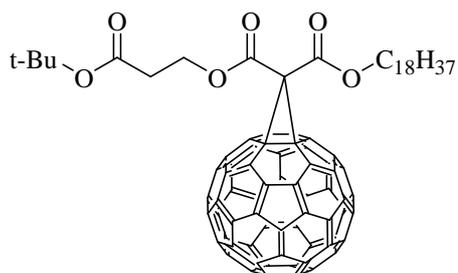
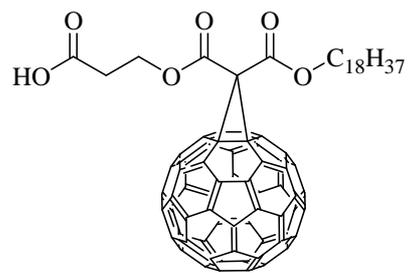
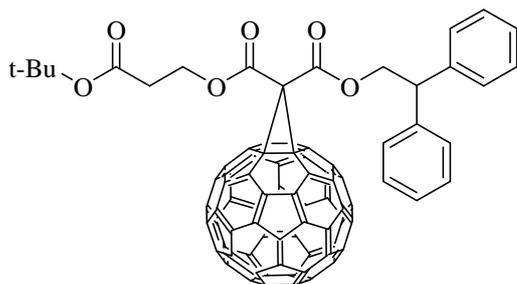
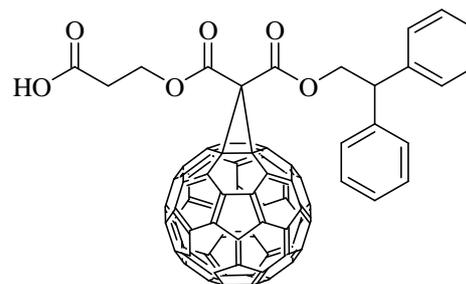
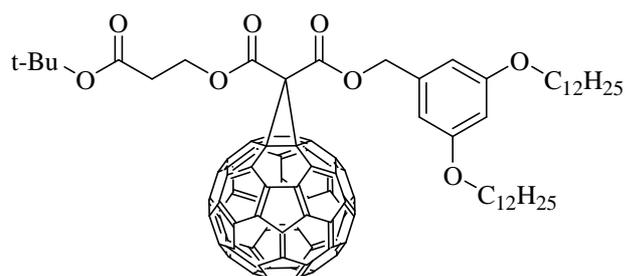
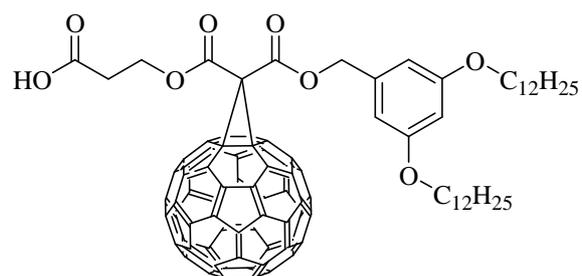
Ausgewählte Substanzen und verwendete Abkürzungen

Malonate und niedermolekulare Vorstufen

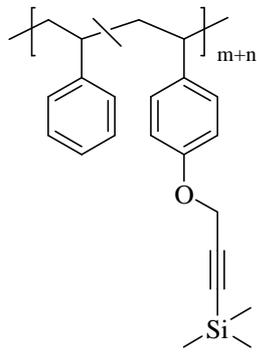
**alEster****aromEster****alaromEster**

R kann jeweils **al**, **arom** oder **alarom** sein

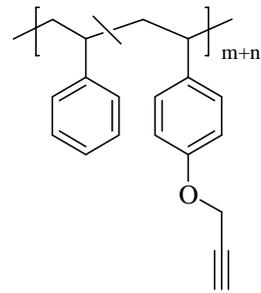
**Br₃-REster****Br₆-REster****Az₃-REster****Az₆-REster****Alkin-REster****tBuSre-REster****Sre-REster****Br₃-alEster-C₆₀****Br₆-alEster-C₆₀****Az₃-alEster-C₆₀****Az₆-alEster-C₆₀****Br₃-aromEster-C₆₀****Alkin-alEster**

***t*BuSre-alEster-C₆₀****Sre-alEster-C₆₀*****t*BuSre-aromEster-C₆₀****Sre-aromEster-C₆₀*****t*BuSre-alaromEster-C₆₀****Sre-alaromEster-C₆₀**

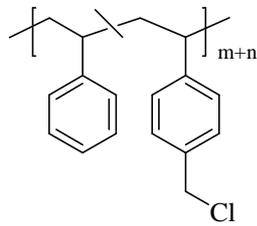
Copolymere



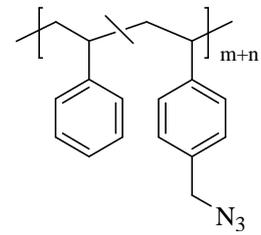
pC1



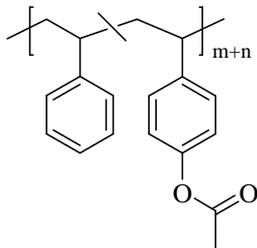
C1



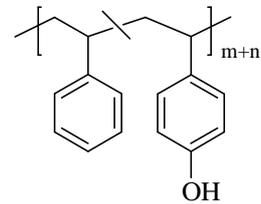
ClC2



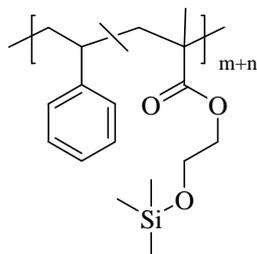
AzC2



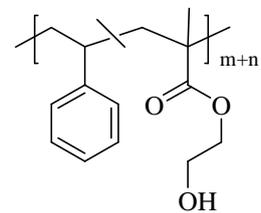
pC3



C3

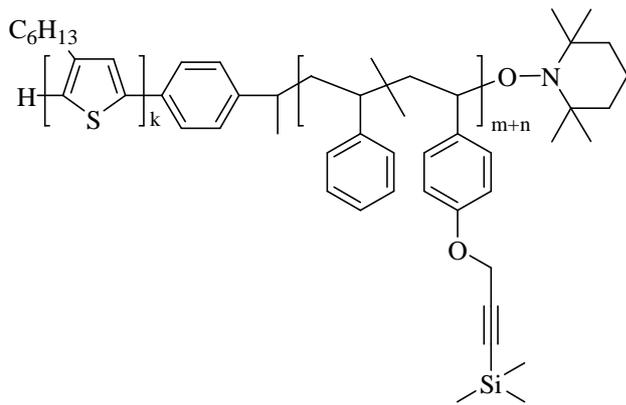
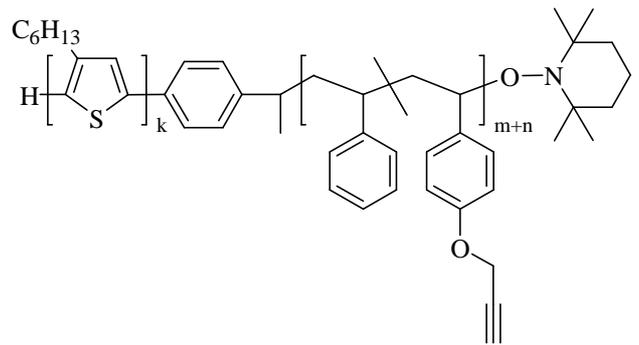
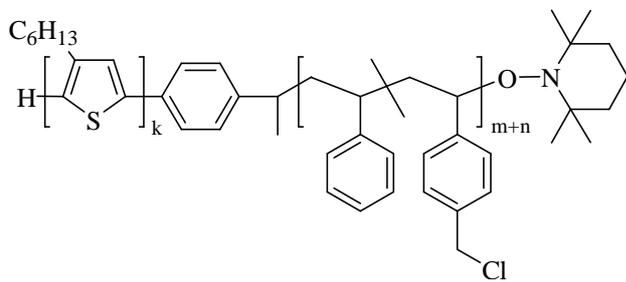
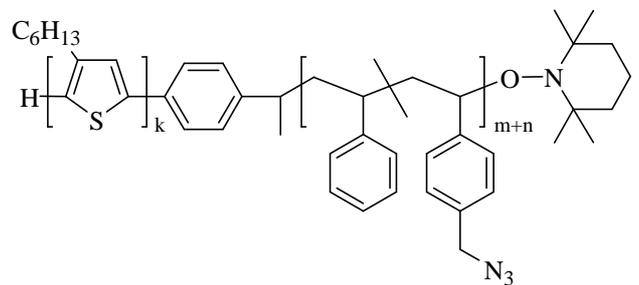
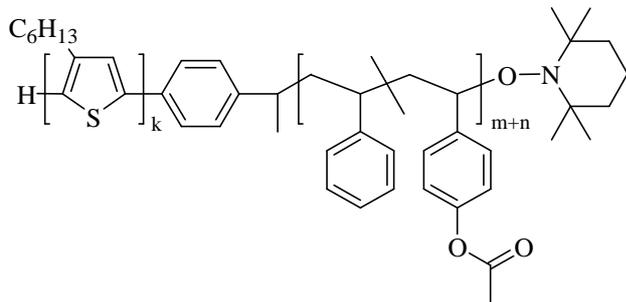
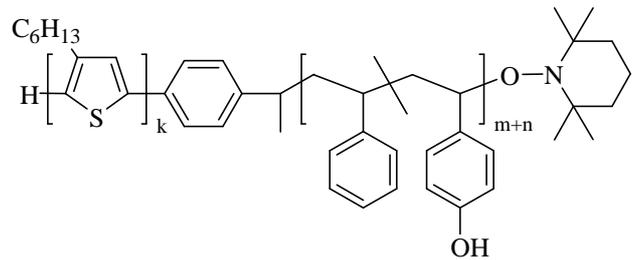
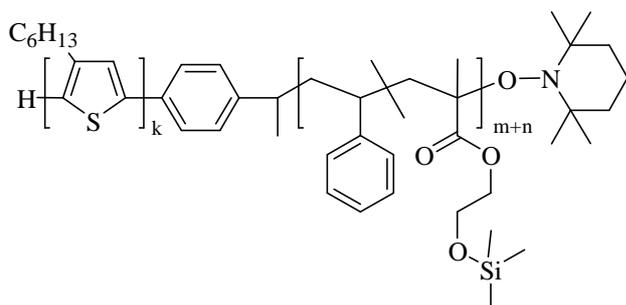
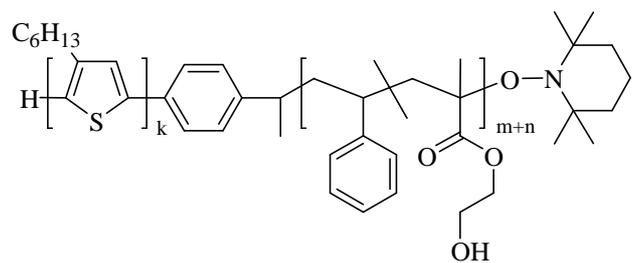


pC4

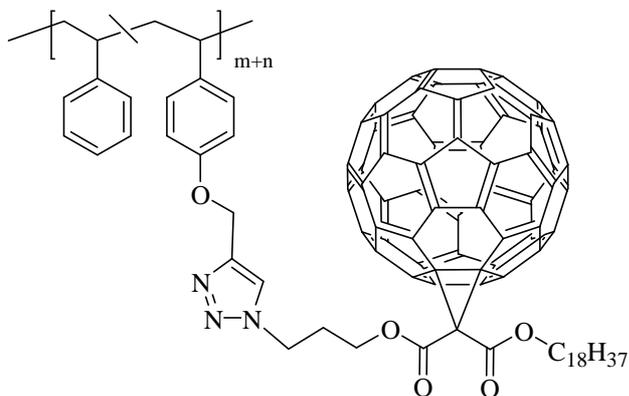
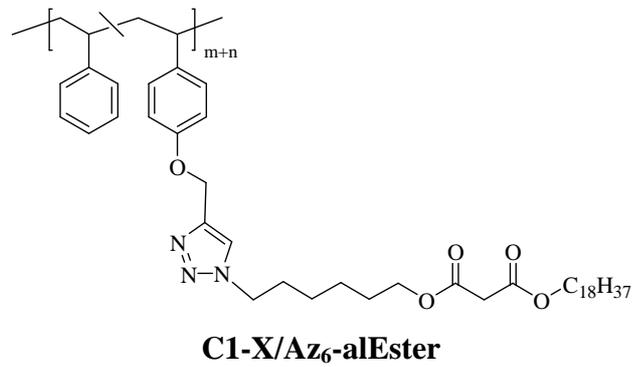
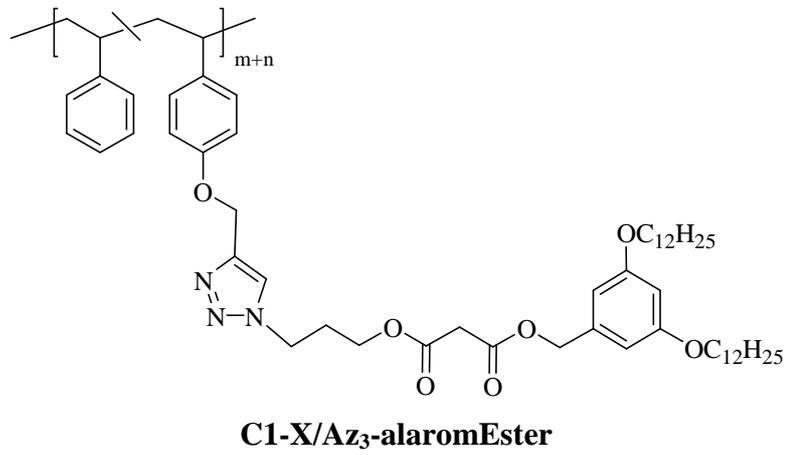
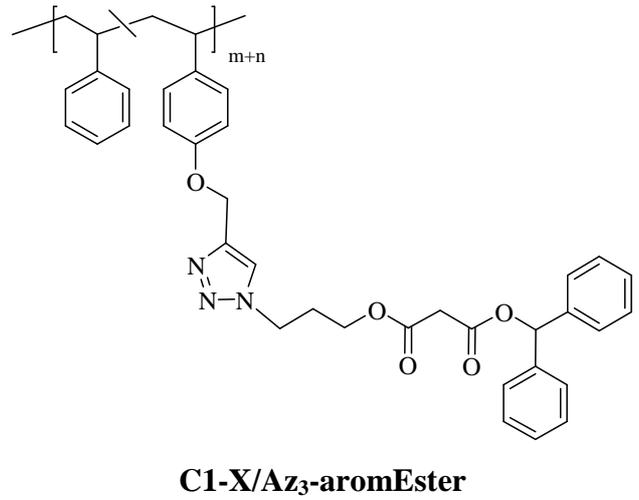
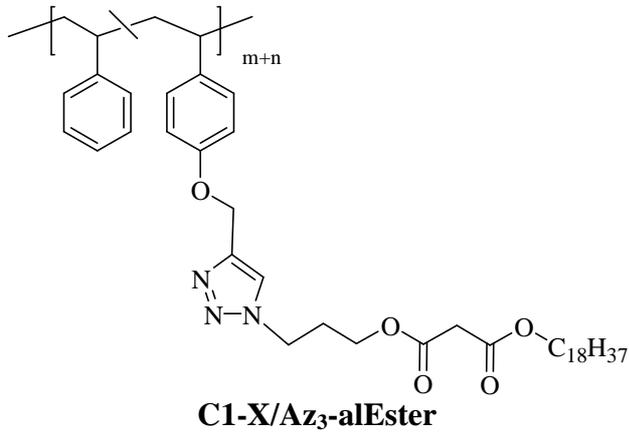


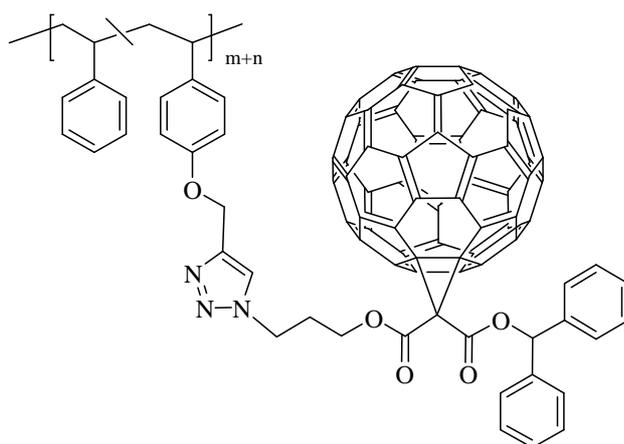
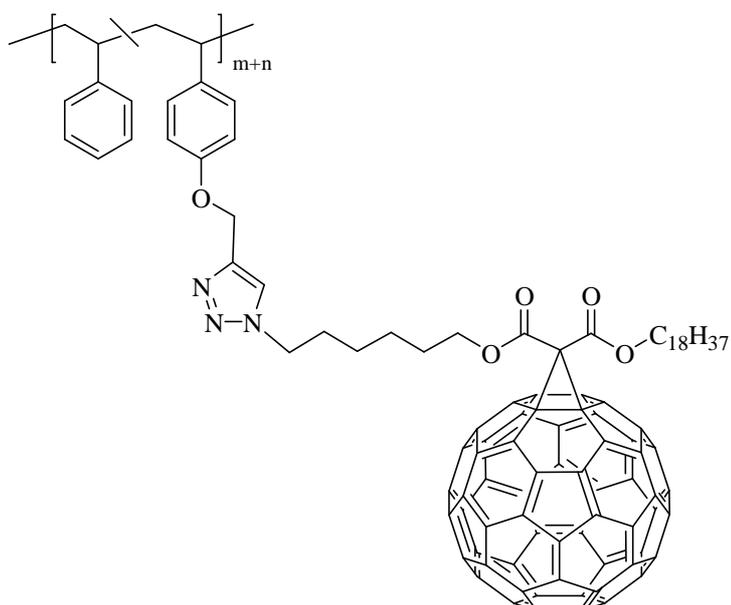
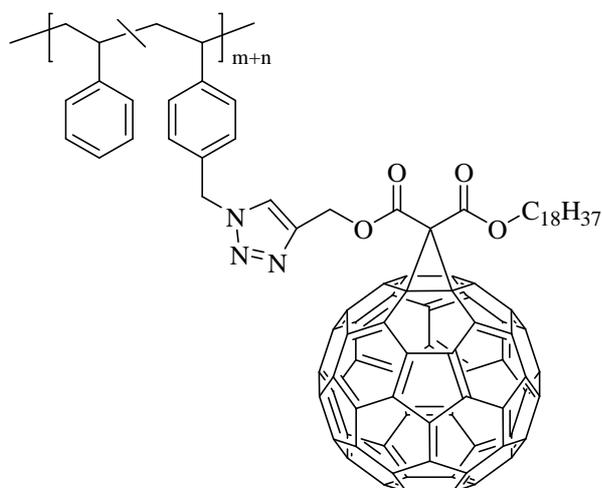
C4

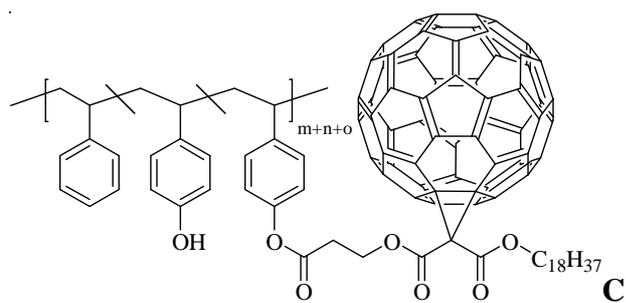
Blockcopolymere

P3HT-*b*-pC1P3HT-*b*-C1P3HT-*b*-ClC2P3HT-*b*-AzC2P3HT-*b*-pC3P3HT-*b*-C3P3HT-*b*-pC4P3HT-*b*-C4

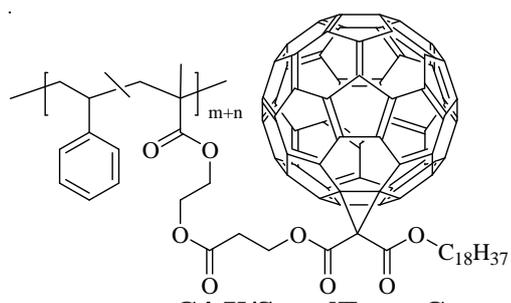
Produkte polymeranaloger Reaktionen



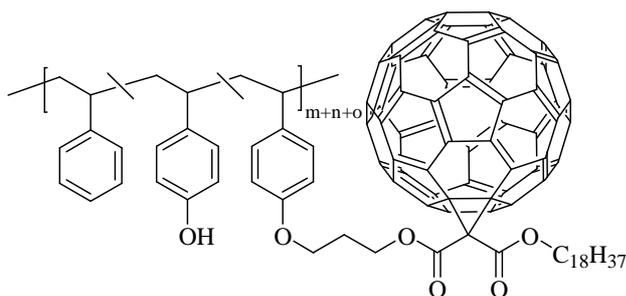
C1-X/Az₃-alEster/C₆₀**C1-X/Az₃-aromEster/C₆₀****C1-X/Az₆-alaromEster/C₆₀****C1C2-X/Alkin-alEster-C₆₀**



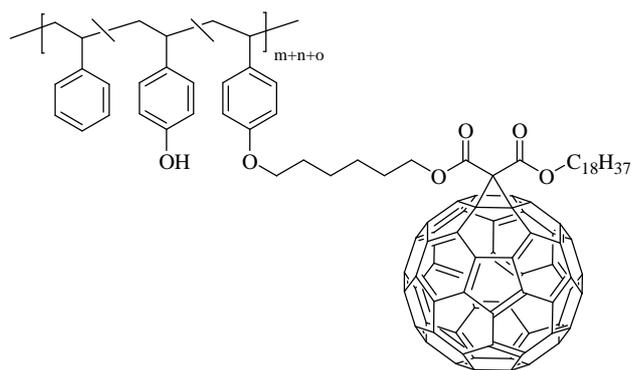
C3-X/Sre-alEster-C₆₀



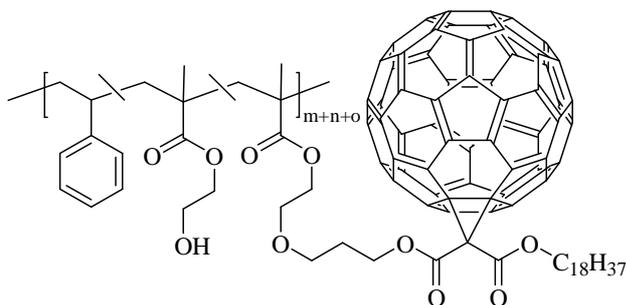
C4-X/Sre-alEster-C₆₀



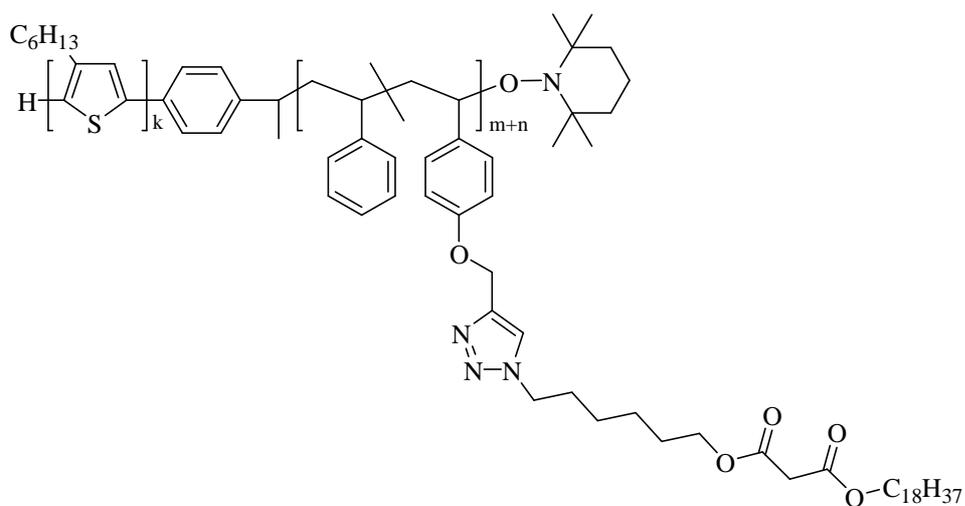
C3-X/Br₃-alEster-C₆₀



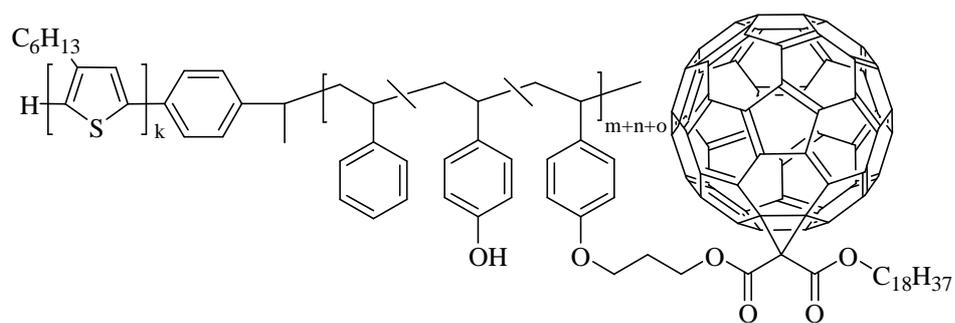
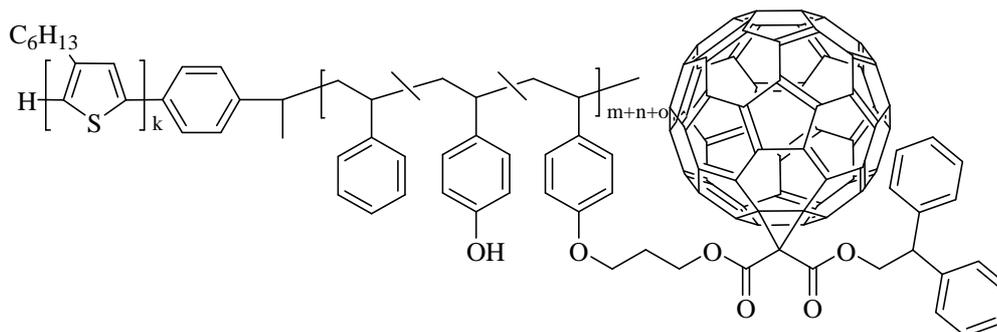
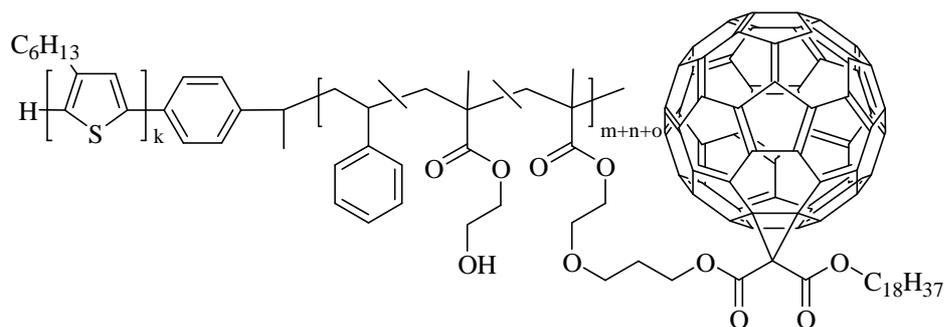
C3-X/Br₆-alEster-C₆₀



C4-X/Br₃-alEster-C₆₀



P3HT-*b*-C1-X/Az₆-alEster

**P3HT-*b*-C3-X/Br₃-alEster-C₆₀****P3HT-*b*-C3-X/Br₃-aromEster-C₆₀****P3HT-*b*-C4/Br₃-alEster-C₆₀**

Publikationsliste

Beiträge in Zeitschriften

“Fullerene Functionalized Donor-Acceptor Block Copolymers through Etherification as Stabilizers for Bulk Heterojunction Solar Cells” Heuken, M.; Komber, H.; Erdmann, T.; Senkovskyy, V.; Kiriya, A.; Voit, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4101-4114.

„Polystyrene-Based C₆₀ Acceptor Copolymers through Azide-Alkyne Click Chemistry Approaches“ Heuken, M.; Komber, H.; Voit, B. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213*, 97-107.

„Chain-Growth Polymerization of Unusual Anion-Radical Monomers Based on Naphthalene Diimide: A New Route to Well-Defined n-Type Conjugated Copolymers“ Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Komber, H.; Sommer, M.; Heuken, M.; Voit, B.; Huck, W. T. S.; Kataev, V.; Petr, A.; Kiriya, A. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19966-19970.

„Quasi-living KCTP, NMP and Efficient Postmodification: Tools for Donor-Acceptor Block Copolymers with High C₆₀ Loading“ Heuken, M.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Kiriya, A.; Voit, B. *Polymer Preprints (ACS, Division of Polymer Chemistry)* **2011**, *52*, 987-988.

„Novel synthetic methods for acceptor polymers containing fullerene C₆₀“ Heuken, M.; Komber, H.; Voit, B. *PMSE Preprints* **2011**, No pp.

„Toward donor-acceptor block copolymers as material for polymer solar cells via controlled polymerization techniques,“ Heuken, M.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Kiriya, A.; Voit, B. *PMSE Preprints* **2010**, No pp.

Vortrag

„Novel synthetic methods for acceptor polymers containing fullerene C₆₀“ Heuken, M.; Komber, H.; Voit, B. 242nd ACS National Meeting, Denver, United States, 28. August – 1. September 2011, POLY-221.

Poster

„Novel synthetic methods for acceptor polymers containing fullerene C₆₀“ Heuken, M.; Komber, H.; Voit, B. 242nd ACS National Meeting, Denver, United States, 28. August – 1. September 2011, PMSE-283.

„Towards Materials for Polymer Solar Cells with Controlled Polymerization Techniques“ Heuken, M.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Kiriy, A.; Voit, B. Plastic Electronics Dresden, 19. - 21. Oktober 2010

„Towards Materials for Polymer Solar Cells with Controlled Polymerization Techniques“ Heuken, M.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Kiriy, A.; Voit, B. Macro 2010 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, 11. – 16. Juli 2010

„TOWARD DONOR-ACCEPTOR BLOCK COPOLYMERS AS MATERIAL FOR POLYMER SOLAR CELLS VIA CONTROLLED POLYMERIZATION TECHNIQUES“ Heuken, M.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Kiriy, A.; Voit, B. 12th Dresden Polymer Discussion, Meißen, 19.- 21. April 2010

„Towards donor-acceptor block copolymers as material for polymer solar cells via controlled polymerization techniques“ Heuken, M.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Kiriy, A.; Voit, B. 239th ACS National Meeting, San Francisco, United States, 21. - 25. März 2010, PMSE-41.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2008 bis Februar 2012 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. unter der wissenschaftlichen Betreuung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit angefertigt.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 in vollem Umfang an.