

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
27. August 2015 (27.08.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/124272 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/46 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
C07D 317/36 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/000276
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. Februar 2015 (10.02.2015)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
14000593.5 20. Februar 2014 (20.02.2014) EP
- (71) Anmelder: **INNOVATIONLAB GMBH** [DE/DE];
Speyerer Strasse 4, 69115 Heidelberg (DE).
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) [DE/DE];
Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe (DE).
TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG [DE/DE];
Pockelsstrasse 14, 38106 Braunschweig (DE).
MAX-PLANCK-INNOVATION GMBH [DE/DE];
Amalienstrasse 33, 80799 München (DE).
- (72) Erfinder: **KUHN, Marius**; c/o Ruprecht-Karls-
Universität Heidelberg, Organisch-Chemisches Institut,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (DE).

ADERMANN, Torben; c/o Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg, Organisch-Chemisches Institut, Im
Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (DE).
HAMBURGER, Manuel; c/o Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg, Organisch-Chemisches Institut, Im
Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (DE).
MUELLEN, Klaus; Geisbergstrasse 139, 50939 Köln
(DE). **SCHINKE, Janusz**; c/o Technische Universität
Carolo-Wilhelmina, Institut für Hochfrequenztechnik,
Schleinitzstrasse 22, 38106 Braunschweig (DE).
COLSMANN, Alex; c/o Karlsruher Institut für
Technologie, Engesserstrasse 13/ Gebäude 30.34, 76131
Karlsruhe (DE). **HOEFLE, Stefan**; c/o Karlsruher Institut
für Technologie, Engesserstrasse 13/ Gebäude 30.34,
76131 Karlsruhe (DE). **LEMMER, Ulrich**; c/o Karlsruher
Institut für Technologie, Engesserstrasse 13/ Gebäude
30.34, 76131 Karlsruhe (DE).

(74) Anwalt: **DEROW, Stephan**; c/o Merck Patent GmbH,
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: CONJUGATED POLYMERS
- (54) Bezeichnung : KONJUGIERTE POLYMERE

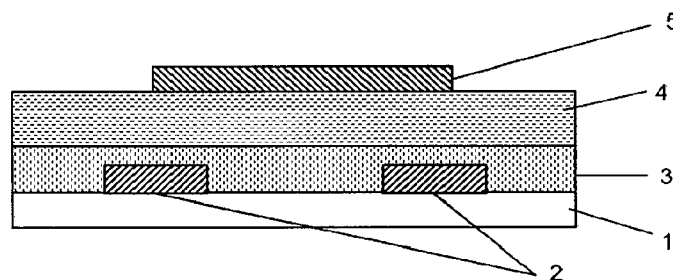


Abb. 7

(57) Abstract: The invention relates to new conjugated semiconducting polymers containing thermally cleavable side groups. The thermally cleavable side groups are selected from among carbonate groups and carbamate groups. By thermally cleaving side groups, the solubility of the polymers can be reduced in a targeted manner. The polymers are used as semiconductors in organic electronic (OE) devices, especially in organic photovoltaic (OPV) devices, organic photodetectors (OPDs), organic light emitting diodes (OLEDs), and organic field effect transistors (OFETs).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue konjugierte halbleitende Polymere enthaltend thermisch abspaltbare Seitengruppen. Die thermisch abspaltbaren Seitengruppen werden aus Carbonatgruppen und Carbamatgruppen ausgewählt. Durch die thermische Abspaltung von Seitengruppen kann die Löslichkeit der Polymere gezielt reduziert werden. Die Polymere finden Verwendung als Halbleiter in organischen elektronischen (OE) Vorrichtungen, insbesondere in organischen Photovoltaik (OPV)-Vorrichtungen, organischen Photodetektoren (OPD), organischen Leuchtdioden (OLED), organischen Feldeffekttransistoren (OFET).



WO 2015/124272 A1



DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Konjugierte Polymere

Die Erfindung betrifft neue konjugierte Polymere enthaltend thermisch
abspaltbare Seitengruppen, Monomere und Verfahren zu ihrer
5 Herstellung, ihre Verwendung als Halbleiter in organischen elektronischen
(OE) Vorrichtungen, insbesondere in organischen Photovoltaik (OPV)-
Vorrichtungen, organischen Photodetektoren (OPD), organischen
Leuchtdioden (OLED), organischen Feldeffekttransistoren (OFET), und
diese Polymere enthaltende OE-, OPV-, OPD-, OLED und OFET-
10 Vorrichtungen.

In den letzten Jahren wurden organische Halbleitermaterialien entwickelt,
um vielseitigere und preisgünstigere OE-Vorrichtungen herzustellen.
Derartige Materialien finden in einer Vielzahl von Vorrichtungen oder
15 Geräten Verwendung, wie zum Beispiel in OFETs, OLEDs, OPV- oder
OPD-Vorrichtungen, Sensoren, Speicherelementen und logischen
Schaltungen. Die organischen Halbleitermaterialien liegen in der OE-
Vorrichtung typischerweise in Form einer dünnen Schicht von z.B. weniger
als 1 Mikrometer Dicke vor.

20 Ein besonders wichtiges Gebiet sind OPV-Vorrichtungen wie organische
Solarzellen. Konjugierte Polymere finden als organische Halbleiter in
organischen Solarzellen Verwendung, da sie eine einfache Herstellung
der photoaktiven Schicht durch Verarbeitungstechniken aus der Lösung,
25 wie Aufschleudern, Tauchbeschichtung oder Tintenstrahldruck
ermöglichen. Im Vergleich zu Verdampfungstechniken, wie sie zur
Herstellung anorganischer Halbleiterschichten verwendet werden, lässt
sich die Verarbeitung aus der Lösung preiswerter und in größerem
Maßstab durchführen. Für organische Solarzellen mit polymeren
30 Halbleitern wurden Wirkungsgrade von über 7% berichtet.

Ein weiteres wichtiges Gebiet sind OFETs. Deren Leistung beruht
hauptsächlich auf der Ladungsträgerbeweglichkeit des Halbleitermaterials
und dem Ein/Aus-Verhältnis des Stromes, daher sollte der ideale
35 Halbleiter eine geringe Leitfähigkeit im Aus-Zustand in Verbindung mit
einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit ($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) aufweisen.

Außerdem ist es wichtig, dass das Halbleitermaterial relativ oxidationsbeständig ist, d.h. ein hohes Ionisierungspotential aufweist, da Oxidation zu einer Leistungsminderung der Vorrichtung führt. Weitere Anforderungen an das Halbleitermaterial sind eine gute Verarbeitbarkeit, insbesondere für die großmaßstäbliche Herstellung von dünnen Schichten und gewünschten Mustern, sowie hohe Stabilität, Einheitlichkeit des Films und Integrität der organischen Halbleiterschicht.

Es besteht jedoch immer noch ein Bedarf an organischen Halbleitermaterialien, die sich leicht synthetisieren lassen und sich insbesondere für die Massenproduktion eignen, gute Strukturorganisation und Filmbildungseigenschaften aufweisen, gute elektronische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, gute Verarbeitbarkeit, insbesondere eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, und hohe Stabilität in Luft zeigen. Für die Verwendung in OPV-Elementen besteht insbesondere ein Bedarf an organischen Halbleitermaterialien mit einer niedrigen Energielücke, die verbesserte Lichtausnutzung durch die photoaktive Schicht ermöglichen und zu höherer Effizienz der Elemente führen können. Für die Verwendung in OFETs besteht insbesondere ein Bedarf an organischen Halbleitermaterialien mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit und hoher Oxidationsbeständigkeit.

Um eine verbesserte Löslichkeit der organischen Halbleiter in organischen Lösungsmitteln zu erreichen, werden im Stand der Technik als Halbleiter üblicherweise konjugierte Polymere verwendet, welche löslichkeitsfördernde, in der Regel unkonjugierte, Seitenketten wie zum Beispiel Alkylgruppen aufweisen. Diese Seitenketten können jedoch die Organisation der konjugierten Polymerhauptketten in der funktionellen Schicht und insbesondere die Kristallisation der Polymere stören, und damit den Ladungstransport zwischen den Polymermolekülen beeinträchtigen. Ausserdem zeigen die bisher verwendeten löslichkeitsfördernden Seitengruppen oft nicht die gewünschte Steigerung der Löslichkeit. Zudem können solche löslichkeitsfördernden Seitenketten dazu führen, dass die Polymere in Lösungsmitteln, die zum Auftrag weiterer Schichten auf die funktionellen Schicht verwendet werden,

ebenfalls löslich sind. Als Folge davon kann der Auftrag einer weiteren Schicht die zuvor aufgetragene funktionellen Polymerschicht beschädigen. Wünschenswert wäre dagegen ein organisches Halbleitermaterial, welches in dem zum Auftrag der Halbleiterschicht verwendeten Lösungsmittel eine hohe Löslichkeit besitzt, aber in einem zum Auftrag weiterer Schichten verwendeten Lösungsmittel nicht oder nur schlecht löslich ist, d.h. eine hohe Orthogonalität aufweist.

Es war ein Ziel der vorliegenden Erfindung, Verbindungen für die Verwendung als organische Halbleitermaterialien bereitzustellen, welche die oben genannten Nachteile der Materialien des Standes der Technik nicht besitzen, sich leicht synthetisieren lassen, insbesondere nach Verfahren, die sich für die Massenproduktion eignen, und insbesondere gute Verarbeitbarkeit, hohe Stabilität, gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, hohe Orthogonalität gegenüber benachbarten Schichten in der Vorrichtung, hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und eine niedrige Energielücke aufweisen. Ein weiteres Ziel war die Erweiterung des dem Fachmann zur Verfügung stehenden Spektrums an organischen Halbleitermaterialien. Weitere Ziele der vorliegenden Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der folgenden Offenbarung.

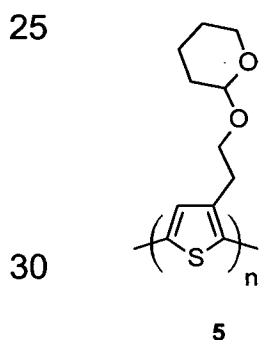
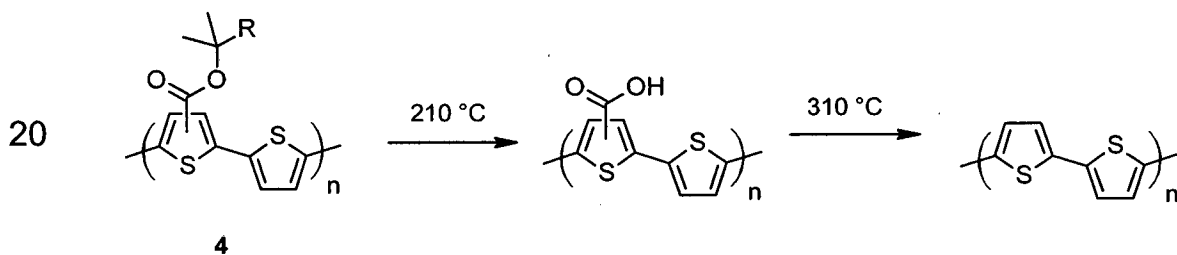
Es wurde gefunden, dass diese Ziele erreicht werden können durch die Bereitstellung von konjugierten Halbleiterpolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung wie nachstehend beschrieben. Diese Polymere weisen löslichkeitsverbessernde Carbonatseitenketten oder Carbamatseitenketten auf, welche thermisch abspaltbar sind.

Konjugierte Polymere mit löslichkeitsverbessernden Gruppen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Diese bestehen jedoch üblicherweise entweder aus Gruppen, wie z.B. sehr langen Alkyl- oder Fluoralkylresten, die nicht abspaltbar sind und damit nach der Prozessierung im Film verbleiben, oder aus Gruppen, die erst bei sehr hohen Temperaturen (>300 °C) abgespalten werden können.

So werden beispielsweise in US 2011/0045628 A1, J. Yu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **2000**, 33, 5073–5079, M. Helgesen, R. Søndergaard, F.

C. Krebs, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 36–60, P. D. Kazarinoff, P. J. Shamburger, F. S. Ohuchi, C. K. Luscombe, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3040–3045, E. Bundgaard, O. Hagemann, M. Bjerring, N. C. Nielsen, J. W. Andreasen, B. Andreasen, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3644–3646, F. C. Krebs, H. Spanggaard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5235–5237, J. Lee, A.-R. Han, J. Hong, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4128–4138, oder B. Sun, W. Hong, H. Aziz, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18950–18955 Polymere mit thermisch abspaltbaren Carbonyl-, Carbonyloxy- oder THP-Ethergruppen in der Seitenkette offenbart.

Der Abspaltungsprozess solcher Gruppen erfordert jedoch sehr hohe Temperaturen über 200°C und bis zu 310°C, wie im nachfolgenden Schema beispielhaft gezeigt. Solche hohen Prozesstemperaturen sind jedoch von Nachteil, da sie die aufgetragene Halbleiterschicht oder andere Komponenten der Vorrichtung beschädigen können.

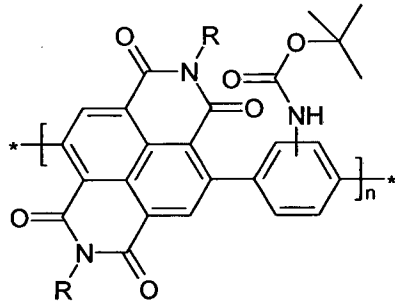


M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, Y. Segawa, , C. K. Luscombe, *J. Macromolecules* **2011**, *44*, 4721–4728 offenbart Precursorpolymere der nachfolgenden Formeln (PNDI-1Boc, PNDI-2Boc), enthaltend eine Phenylen-2,5-diyl-Einheit mit einer oder zwei Carbamatseitengruppen

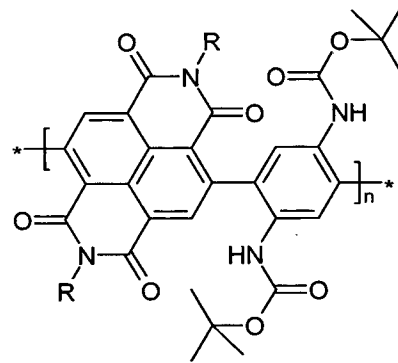
35

sowie eine benachbarte Benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl-Einheit (in der Literatur auch als "Naphthalin-bis(dicarboximid)" oder "NDI" bezeichnet), worin R einen 2-Octyldodecylrest bedeutet,

5



PNDI-1Boc

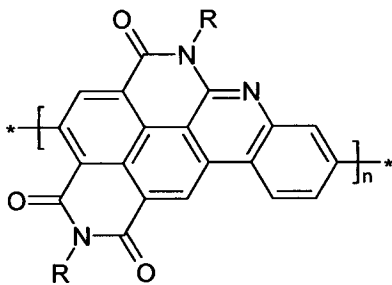


PNDI-2Boc

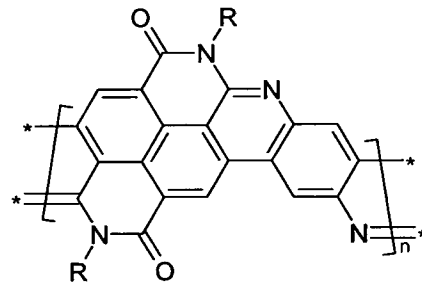
10

worin die Carbamatseitengruppen mit der benachbarten NDI-Einheit in einer Zyklisierungsreaktion ein Polymer oder Leiterpolymer (engl. "ladder polymer") der nachfolgenden Formeln (PNDI-1BocL, PNDI-2BocL) bilden.

15



PNDI-1BocL



PNDI-2BocL

20

25

Die thermische Abspaltung der Carbamatseitengruppe, oder die Verwendung der Carbamat-substituierten Precursorpolymere ohne notwendige weitere Zyklisierungsreaktion in einer Halbleiterschicht, wird dort jedoch nicht offenbart.

30

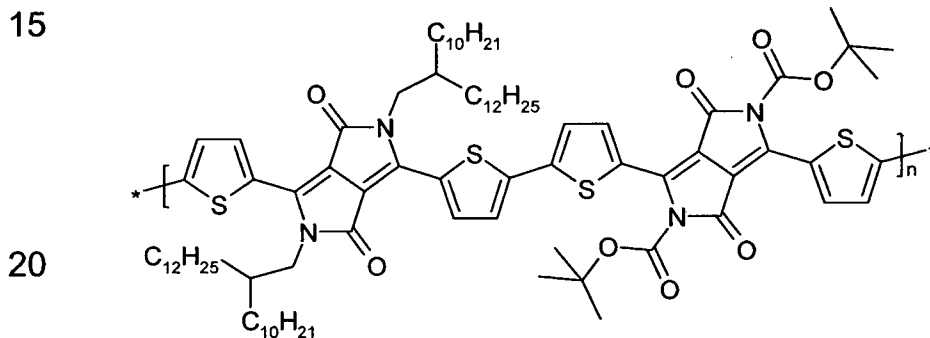
Für die dort offenbarte Methode ist es notwendig, das thermisch labile Carbamat in unmittelbarer Nähe einer Carbonylgruppe (hier die Imid-Gruppe des NDI-Comonomers) zu positionieren. Dadurch wird die Variationsbreite dieses Ansatzes sehr stark eingeschränkt.

35

US 5,484,943 offenbart niedermolekulare Pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole worin die

N-Atome des Pyrrolrings auch mit einer Carbonylgruppe substituiert sein können (wodurch eine Carbamatgruppe entsteht), sowie deren Verwendung als fluoreszierende Pigmente zur Färbung von Kunststoffen. Dort wird auch beschrieben, dass die substituierten Pyrrolo[3,4-c]pyrrole durch thermische, photolytische oder chemische Behandlung unter Abspaltung der Carbonylgruppe in die entsprechenden Verbindungen mit unsubstituierten N-Ringatomen überführt werden können, wodurch eine neue Kristallform des Pigments entsteht, welche bessere Farbeigenschaften aufweist. Konjugierte Polymere oder deren Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung werden darin jedoch weder offenbart noch nahegelegt.

J. Lee et al., *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 4128-4138 offenbart ambipolare Polymere der folgenden Formel



welche 3,6-Dithienyl-Dipyrrolopyrroleinheiten mit thermisch abspaltbaren Carbonylgruppen enthalten, sowie deren Verwendung in ambipolaren OFETs, worin nach Abspaltung der Carbonylgruppen die freien NH-Gruppen im Polymer H-Brücken ausbilden. Die Verwendung von DPP führt in den konjugierten Polymeren jedoch höchstens zu ambipolarem Ladungstransport. Konjugierte Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung, welche als reines n-Kanal-Material verwendet werden können, werden nicht offenbart.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass erfindungsgemäße Polymere mit löslichkeitsverbessernden Carbonatseitenketten oder Carbamatseitenketten eine teilweise oder vollständige Abspaltung der Seitenketten bereits bei Temperaturen unter 200°C ermöglichen. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen zudem eine verbesserte Löslichkeit

im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien auf. Zudem wurde gefunden, dass diese Polymere nach Abspaltung der Seitenketten und ggf. thermischer Behandlung eine bessere Kristallisation und einen höhere Ordnung der Polymerketten ermöglichen, was zu
5 verbessertem Ladungstransport in der Halbleiterschicht und bei Verwendung in organischen Solarzellen zu einer höheren Effizienz führt.

Die Abspaltbarkeit der Seitengruppen in einem erfindungsgemäßen Polymer ermöglicht ausserdem die Variation dessen Löslichkeit. So kann
10 nach dem Auftrag der polymeren Halbleiterschicht aus der Lösung durch die Abspaltung der Seitenketten die Löslichkeit des Polymers deutlich reduziert werden. Dadurch kann die Stabilität der Halbleiterschicht gegenüber Lösungsmitteln, die zum Auftrag weiterer organischer Schichten verwendet werden, deutlich erhöht werden. Darüber hinaus
15 kann für den Auftrag weiterer organischer Schichten dasselbe oder ein ähnliches Lösungsmittel verwendet werden wie für den Auftrag der Halbleiterschicht. Die Verwendung orthogonaler Lösungsmittel bzw. entsprechender Materialien für die nachfolgende Schicht ist somit nicht mehr zwingend erforderlich. Dies ermöglicht eine größere Variabilität bei
20 der Auswahl der verwendeten Materialien und Prozesse.

Die Monomere und Polymere der vorliegenden Erfindung eignen sich insbesondere für die industrielle Herstellung im großen Maßstab. Gleichzeitig weisen sie gute Verarbeitbarkeit, hohe Löslichkeit in organischen
25 Lösungsmitteln, hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, hohe Langzeitstabilität, hohe Stabilität gegenüber Lösungsmitteln und hohe Oxidationsbeständigkeit auf, und stellen vielversprechende Materialien für organische elektronische OE-Vorrichtungen, insbesondere für OPV-Vorrichtungen dar.

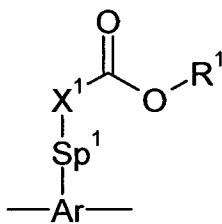
30 Die Erfindung betrifft somit ein konjugiertes Polymer enthaltend eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Wiederholungseinheiten, worin mindestens eine der Wiederholungseinheiten mit einer Carbonatgruppe oder einer Carbamatgruppe, vorzugsweise mit einer Carbonatgruppe,
35 substituiert ist, mit den Massgaben, dass das Polymer keine mit einer oder mehreren Carbamatgruppen substituierten Phenyleneinheiten enthält, die

zu einer gegebenenfalls substituierten Benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl-Einheit direkt benachbart sind, und dass das Polymer keine Pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-3,6-diyl-Einheiten enthält worin beide N-Atome mit einer Carbonylgruppe substituiert sind.

5

Die Erfindung betrifft weiterhin ein konjugiertes Polymer enthaltend eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Wiederholungseinheiten der Formel I:

10



I

15

worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

Ar mono- oder polycyclisches Aryl oder Heteroaryl, welches zusätzlich in einer oder mehreren Positionen substituiert sein kann,

20

Sp¹ eine Einfachbindung oder geradkettiges, verzweigtes und/oder cyclisches Alkylen mit 1 bis 20 C-Atomen, welches unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CF₂-, -CHR⁰=CR⁰⁰-, -CY¹=CY²- oder -C≡C- ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

25

30

X¹ NR⁰ oder O, vorzugsweise O,

wobei, falls der Rest Sp¹-X¹-C(O)-OR¹ an ein N-Atom im Rest Ar gebunden ist, der Rest Sp¹-X¹ auch eine Einfachbindung bedeuten kann.

35

R¹ Hydrocarbyl mit 1 bis 40 C-Atomen,

Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN,

5 R⁰ und R⁰⁰ jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

ausgenommen

10 Wiederholungseinheiten der Formel I, worin Ar Phenylen bedeutet, welches ein- oder mehrfach mit -NH-C(O)-OR¹ substituiert ist, und welches in der Polymerhauptkette direkt benachbart zu einer gegebenenfalls substituierten Benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl-Einheit ist, sowie

15 Wiederholungseinheiten der Formel I, worin Ar Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-3,6-diyl bedeutet worin beide N-Atome mit -C(O)-OR¹ substituiert sind.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein konjugiertes Polymer, enthaltend eine oder mehrere Wiederholungseinheiten, die mit einer Carbonatgruppe oder einer Carbamatgruppe, vorzugsweise mit einer Carbonatgruppe, substituiert sind, und die vorzugsweise aus den Wiederholungseinheiten der Formel I ausgewählt sind, sowie zusätzlich enthaltend eine oder mehrere, gegebenenfalls substituierte, mono- oder polycyclische Aryl- oder Heteroaryleinheiten.

30 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Abspaltung der Carbonat- oder Carbamatgruppen eines Polymers wie vor- und nachstehend beschrieben, durch Erhitzen des Polymers, oder einer Schicht enthaltend das Polymer, auf eine Temperatur von $\leq 200^{\circ}\text{C}$, sowie ein Polymer erhältlich durch dieses Verfahren.

35 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Polymer erhältlich durch Abspaltung der Carbamat- und Carbonatgruppen eines Polymers wie vor- und nach-

stehend beschrieben, vorzugsweise durch thermische oder chemische Abspaltung.

5 Die Erfindung betrifft weiterhin Monomere enthaltend eine Einheit der Formel I und eine oder mehrere reaktive Gruppen, welche sich für die Herstellung von Polymeren wie vor- und nachstehend beschrieben eignen.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung als Halbleiter, beispielsweise als Elektronendonator oder p-Typ-Halbleiter, oder als Elektronenakzeptor oder n-Typ-Halbleiter.

15 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung als halbleitendes Material, vorzugsweise als Elektronendonator, in einer organischen elektronischen Vorrichtung oder einer Komponente einer organischen elektronischen Vorrichtung.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung als lichtemittierendes Material in einer organischen elektronischen Vorrichtung oder einer Komponente einer organischen elektronischen Vorrichtung.

25 Die Erfindung betrifft weiterhin ein halbleitendes und/oder lichtemittierendes Material, eine organische elektronische Vorrichtung oder eine Komponente einer organischen elektronischen Vorrichtung, enthaltend ein Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung mit Elektronendonoreigenschaften und eine oder mehrere zusätzliche Verbindungen oder Polymere mit Elektronenakzeptoreigenschaften.

30 Die Erfindung betrifft weiterhin ein halbleitendes und/oder lichtemittierendes Material, eine organische elektronische Vorrichtung oder eine Komponente einer organischen elektronischen Vorrichtung, enthaltend ein Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung mit Elektronenakzeptoreigenschaften und eine oder mehrere zusätzliche Verbindungen oder Polymere mit Elektronendonoreigenschaften.

35 Die Erfindung betrifft weiterhin ein halbleitendes und/oder

lichtemittierendes Material, eine organische elektronische Vorrichtung
oder eine Komponente einer organischen elektronischen Vorrichtung,
enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung
mit Elektronendonoreigenschaften und ein oder mehrere Polymere gemäß
5 der vorliegenden Erfindung mit Elektronenakzeptoreigenschaften.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Mischung oder einen Polymerblend
enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung
und eine oder mehrere zusätzliche Verbindungen oder Polymere, die
10 vorzugsweise ausgewählt sind aus Verbindungen und Polymeren mit
Halbleiter-, Ladungstransport-, Loch/Elektronentransport-, loch/elektronen-
blockierenden, elektrisch leitenden, photoleitenden oder lichtemittierenden
Eigenschaften.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Mischung oder einen Polymerblend
enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung
mit Elektronendonoreigenschaften und eine oder mehrere zusätzliche
Verbindungen aus gewählt aus Elektronenakzeptoren oder organischen
Halbleitern des n-Typs, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe
20 bestehend aus Fullerenen und substituierten Fullerenen.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Formulierung enthaltend ein oder
mehrere Polymere, Mischungen oder Polymerblends gemäß der
vorliegenden Erfindung und ein oder mehrere Lösungsmittel, vor-
25 zugsweise ausgewählt aus organischen Lösungsmitteln.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polymeren,
Formulierung, Mischungen und Polymerblends gemäß der vorliegenden
Erfindung als Ladungstransportmaterial, Halbleitermaterial, elektrisch
30 leitendes Material, photoleitendes Material oder lichtemittierendes
Material, vorzugsweise in einer Vorrichtung mit optischen,
elektrooptischen, elektronischen, Elektrolumineszenz- oder
Photolumineszenz-Eigenschaften, in einer Komponente einer solchen
Vorrichtung, oder in einem Produkt enthaltend eine solche Vorrichtung.

35 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Ladungstransport-, Halbleiter-, elek-

trisch leitendes, photoleitendes oder lichtemittierendes Material, enthaltend ein Polymer, eine Formulierung, eine Mischung oder einen Polymerblend gemäß der vorliegenden Erfindung.

5 Die Erfindung betrifft weiterhin eine optische, elektrooptische, elektronische, Elektrolumineszenz- oder Photolumineszenz-Vorrichtung, eine Komponente einer solchen Vorrichtung, oder ein Produkt enthaltend eine solche Vorrichtung, welche ein Polymer, eine Formulierung, eine Mischung oder einen Polymerblend gemäß der vorliegenden Erfindung
10 enthält.

Die optischen, elektrooptischen, elektronischen Elektrolumineszenz- und Photolumineszenz-Vorrichtungen umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, organische Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors -
15 OFETs), organische Dünnschichttransistoren (organic thin film transistors - OTFTs), organische Leuchtdioden (organic light emitting diodes - OLEDs), organische lichtemittierende Transistoren (organic light emitting transistors - OLETs), organische Photovoltaikvorrichtungen (OPV), organische Photodetektoren (OPD), organische Solarzellen, Schottky-Dioden,
20 Laserdioden, und organische Photoleiter.

Besonders bevorzugt sind OFETs, OPV-Vorrichtungen, organische Solarzellen und OPDs, insbesondere OPV-Vorrichtungen und organische Solarzellen worin die organischen Halbleiter in der photoaktiven Schicht
25 einen Volumen-Heteroübergang (englisch „bulk heterojunction“ oder „BHJ“) bildet (BHJ-OPV).

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Vorrichtungen umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Ladungsinjektionsschichten,
30 Ladungstransportschichten, Zwischenschichten, Planarisierungsschichten, Antistatikfolien, Polymerelektrolytmembranen (PEMs), leitende Substrate, leitende Muster.

Die Produkte enthaltend die erfindungsgemäßen Vorrichtungen umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, integrierte Schaltungen (integrated
35 circuits - ICs), Kondensatoren, RFID-Tags (RFID - radio frequency

identification) oder diese enthaltende Sicherheitsmarkierungen oder Sicherheitsvorrichtungen, Flachbildschirme, Hintergrundbeleuchtungen für Anzeigen, elektrographische Vorrichtungen, organische Speichervorrichtungen, Sensorvorrichtungen, Biosensoren und Biochips.

5

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Polymere, Formulierung, Mischungen und Polymerblends gemäß der vorliegenden Erfindung als Elektrodenmaterialien in Batterien und in Komponenten oder Vorrichtungen für den Nachweis und die Unterscheidung von DNA-Sequenzen.

10

Abbildung 1a-c zeigen die Topographie einer Schicht eines Polymers aus Beispiel 3.2 vor (1a) bzw. nach thermischer Behandlung (1b) sowie nach Abspülen mit Toluol (1c).

15

Abbildung 2 zeigt das Emissionsspektrum (2a) und den Farbort (2b) einer OLED mit einem Polymer nach Beispiel 3.2 vor und nach thermischer Nachbehandlung.

20

Abbildung 3a-d zeigen die optoelektronischen Kenndaten einer OLED mit einem Polymer nach Beispiel 3.2 als Emitter.

Abbildung 4 zeigt den Vergleich der Elektrolumineszenz-Spektren eines Polymers nach Beispiel 3.3 bei einer Spannung von 6 V vor (löslich) und nach (unlöslich) thermischer Behandlung.

25

Abbildung 5 zeigt die optoelektronischen Kenndaten einer OLED mit einem Polymer nach Beispiel 3.3 als Emitter.

30

Abbildung 6 zeigt die UI-Kennlinie einer organischen Solarzelle mit einer photoaktive Schicht enthaltend eine Mischung aus einem Polymer nach Beispiel 3.1 als Donor und PC₆₀BM als Akzeptor.

Abbildung 7 zeigt exemplarisch den schematischen Aufbau der Top-Gate/Bottom-Contact OFETs gemäß den Beispielen 4.7 bis 4.9.

35

Abbildung 8a, 8b, 9a, 9b, 10a und 10b zeigen die TFT Transfer

Kennlinien von OFETs gemäß den Beispielen 4.7 bis 4.9.

5 Die Monomere und Polymere der vorliegenden Erfindung lassen sich leicht synthetisieren und weisen mehrere vorteilhafte Eigenschaften auf, wie eine niedrige Energielücke, eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, eine gute Verarbeitbarkeit bei der Herstellung der Vorrichtung, eine hohe Oxidationsbeständigkeit und lange Lebensdauer in elektronischen Vorrichtungen.

10 Die Carbonat- oder Carbamat-Seitenketten erhöhen die Löslichkeit des Polymers in üblichen organischen Lösungsmitteln, was eine einfachere Verarbeitung des Materials aus der Lösung gestattet.

15 Die Carbonat- oder Carbamat-Seitenketten können nach Verarbeitung des Polymers aus der Lösung, z.B. in Form einer dünnen Schicht, thermisch abgespalten werden. Hierdurch wird die Stabilität der Polymerschicht gegenüber Lösungsmitteln, die z.B. zum nachfolgenden Auftrag zusätzlicher Schichten verwendet werden, erhöht. Ausserdem wird die Kristallisation des Polymers verbessert und eine verbesserte pi-pi-
20 Stapelung der Polymerketten im festen Zustand ermöglicht, was zu verbesserten Ladungstransporteigenschaften in Form höherer Ladungsträgerbeweglichkeit führt.

25 Die löslichkeitsverbessernden Gruppen in den erfindungsgemäßen Polymeren zeigen eine bessere Löslichkeit gegenüber Standardgruppen, wie Alkylreste, in herkömmlichen Lösungsmitteln. Dies konnte durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) anhand der M_n -Werte der Polymere nachgewiesen werden. Dabei wurden Standardpolymere, wie Poly-3-hexyl-thiophen (P3HT), mit den erfindungsgemäßen Polymeren in
30 verschiedenen Lösungsmitteln (Vergleich zwischen Aceton und Chloroform) untersucht.

35 Mit dem Begriff „Polymer“ wird allgemein ein Molekül mit hoher relativer Molekülmasse bezeichnet, dessen Struktur im Wesentlichen die mehrfache Wiederholung von Einheiten umfasst, die tatsächlich oder vom Konzept her von Molekülen mit geringer relativer Molekülmasse abgeleitet

sind (PAC, 1996, 68, 2291). Mit dem Begriff „Oligomer“ wird allgemein ein Molekül mit mittlerer relativer Molekülmasse bezeichnet, dessen Struktur im Wesentlichen eine kleine Anzahl von Einheiten umfasst, die tatsächlich oder vom Konzept her von Molekülen mit geringerer relativer

5 Molekülmasse abgeleitet sind (PAC, 1996, 68, 2291). In einer bevorzugten Bedeutung gemäß der vorliegenden Erfindung bezeichnet ein Polymer eine Verbindung mit > 1 , vorzugsweise ≥ 5 Wiederholungseinheiten, und ein Oligomer bezeichnet eine Verbindung mit > 1 und < 10 , vorzugsweise < 5 Wiederholungseinheiten.

10 Wenn nicht anders angegeben, ist als Molekulargewicht das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n oder gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w angegeben, das durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in eluierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran,

15 Trichlormethan (TCM, Chloroform), Chlorbenzol oder 1,2,4-Trichlorbenzol bestimmt wird. Wenn nicht anders angegeben, wird Trichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt. Der Polymerisationsgrad (n) bezeichnet den zahlenmittleren Polymerisationsgrad, gegeben durch $n = M_n/M_U$, worin M_U das Molekulargewicht der einzelnen Wiederholungseinheit ist, wie in J. M.

20 G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991, beschrieben.

Vor- und nachstehend gibt in einer Formel, die ein Polymer oder eine Wiederholungseinheit zeigt, wie die Formel I und ihre Unterformeln, ein

25 Sternchen (*) eine Verknüpfung mit der benachbarten Wiederholungseinheit in der Polymerkette an.

Die Begriffe „Wiederholungseinheit“ und „Monomereinheit“ bezeichnen die zu Grunde liegende Wiederholungseinheit (constitutional repeating unit -

30 CRU), bei der es sich um die kleinste zu Grunde liegende Einheit handelt, deren Wiederholung ein reguläres Makromolekül, ein reguläres Oligomermolekül, einen regulären Block oder eine reguläre Kette darstellt (PAC, 1996, 68, 2291). Der Begriff "Einheit" bezeichnet eine

35 Struktureinheit, welche selbst eine Wiederholungseinheit sein kann oder zusammen mit anderen Einheiten eine Wiederholungseinheit bilden kann.

Der Begriff „Abgangsgruppe“ bezeichnet ein Atom oder eine Gruppe (geladen oder ungeladen), das/die durch Teilnahme an einer spezifischen Reaktion von einem Atom in dem Teil, der als Rest- oder Hauptteil des Moleküls betrachtet wird, getrennt wird (siehe auch PAC, 1994, 66, 1134).

5

Der Begriff „konjugiert“ bezeichnet eine Verbindung, die überwiegend C-Atome mit sp^2 -Hybridisierung (oder gegebenenfalls auch sp -Hybridisierung) enthält, die auch durch Heteroatome ersetzt sein können. Im einfachsten Fall ist dies beispielsweise eine Verbindung mit alternierenden C-C-Einfach- und -Doppel- (oder -Dreifach-)bindungen, beinhaltet aber auch Verbindungen mit Einheiten wie 1,3-Phenylen. „Hauptsächlich“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass eine Verbindung mit natürlich (spontan) auftretenden Defekten, die zu einer Unterbrechung der Konjugation führen können, ebenfalls als konjugierte Verbindung betrachtet wird.

10

15

Die Begriffe „Donor“ und „Akzeptor“ bezeichnen jeweils einen Elektronendonator bzw. -akzeptor. Der Begriff „Elektronendonator“ bezeichnet eine chemische Verbindung oder Gruppe, die Elektronen an eine andere chemische Verbindung oder Gruppe abgibt. Der Begriff „Elektronenakzeptor“ bezeichnet eine chemische Verbindung oder Gruppe, die Elektronen von einer anderen chemischen Verbindung oder Gruppe annimmt (siehe U.S. Environmental Protection Agency, 2009, Glossary of technical terms)

20

25

<http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM>

Der Begriff „n-Typ“ oder „n-Typ-Halbleiter“ bezeichnet einen extrinsischen Halbleiter worin die Dichte der leitenden Elektronen höher ist als die Dichte der beweglichen Löcher. Der Begriff „p-Typ“ oder „p-Typ-Halbleiter“ bezeichnet einen extrinsischen Halbleiter worin die Dichte der leitenden Elektronen geringer ist als die Dichte der beweglichen Löcher (siehe, J. Thewlis, *Concise Dictionary of Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1973).

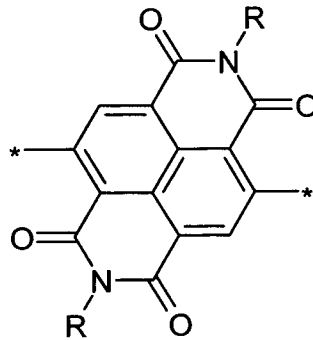
30

35

Der Begriff „Benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl“ bezeichnet eine Gruppe der folgenden Formel („NDI“)

- 17 -

5



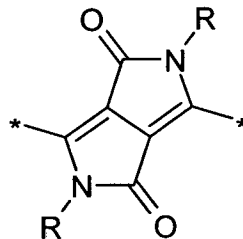
10

worin R einen Substituenten, beispielsweise eine Carbyl- oder Hydrocarbylgruppe wie vor- und nachstehend definiert, oder ein H-Atom bedeutet.

15

Der Begriff "Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-3,6-diyl" bezeichnet eine Gruppe der folgenden Formel

20



25

worin R einen Substituenten, beispielsweise eine Carbyl- oder Hydrocarbylgruppe wie vor- und nachstehend definiert, oder ein H-Atom bedeutet.

30

Der Begriff „Carbylgruppe“ wie vor- und nachstehend verwendet steht für einen beliebigen einwertigen oder mehrwertigen organischen Molekülrest, der mindestens ein Kohlenstoffatom entweder ohne irgendwelche Nicht-Kohlenstoffatome (wie z.B. $-C\equiv C-$) oder gegebenenfalls in Verbindung mit mindestens einem Nicht-Kohlenstoffatom wie N, O, S, P, Si, Se, As, Te oder Ge (z.B. Carbonyl usw.) enthält. Der Begriff „Hydrocarbylgruppe“ bezeichnet eine Carbylgruppe, welche zusätzlich ein oder mehrere H-Atome und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome wie beispielsweise N, O, S, P, Si, Se, As, Te oder Ge enthält.

35

Eine Carbyl- oder Hydrocarbylgruppe mit einer Kette von 3 oder mehr C-

Atomen kann auch geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch sein, einschließlich Spiro- und/oder anellierte Ringe.

5 Zu den bevorzugten Carbyl- und Hydrocarbylgruppen zählen Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy und Alkoxycarbonyloxy, das jeweils gegebenenfalls substituiert ist und 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, sehr bevorzugt 1 bis 18 C-Atome aufweist, weiterhin gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aryloxy mit 6 bis 40, vorzugsweise 6 bis 25 C-Atomen, weiterhin Alkylaryloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylcarbonyloxy und Aryloxycarbonyloxy, das jeweils gegebenenfalls substituiert ist und 6 bis 40, vorzugsweise 7 bis 40 C-Atome aufweist, wobei alle diese Gruppen gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus N, O, S, P, Si, Se, As, Te und Ge.

15 Bei der Carbyl- oder Hydrocarbylgruppe kann es sich um eine gesättigte oder ungesättigte acyclische Gruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppe handeln. Ungesättigte acyclische oder cyclische Gruppen sind bevorzugt, insbesondere Aryl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen (insbesondere Ethinyl). Eine acyclische C₁-C₄₀ Carbyl- oder Hydrocarbylgruppe kann geradkettig oder verzweigt sein. Die C₁-C₄₀ Carbyl- oder Hydrocarbylgruppe umfasst beispielsweise: eine C₁-C₄₀ Alkylgruppe, eine C₁-C₄₀ Alkoxy- oder Oxaalkylgruppe, eine C₂-C₄₀ Alkenylgruppe, eine C₂-C₄₀ Alkynylgruppe, eine C₃-C₄₀ Allylgruppe, eine C₄-C₄₀ Alkyldienylgruppe, eine C₄-C₄₀ Polyenylgruppe, eine C₆-C₁₈ Arylgruppe, eine C₆-C₄₀ Alkylarylgruppe, eine C₆-C₄₀ Arylalkylgruppe, eine C₄-C₄₀ Cycloalkylgruppe, eine C₄-C₄₀ Cycloalkenylgruppe und dergleichen. Bevorzugt unter den vorstehenden Gruppen sind eine C₁-C₂₀ Alkylgruppe, eine C₂-C₂₀ Alkenylgruppe, eine C₂-C₂₀ Alkynylgruppe, eine C₃-C₂₀ Allylgruppe, eine C₄-C₂₀ Alkyldienylgruppe, eine C₆-C₁₂ Arylgruppe bzw. eine C₄-C₂₀ Polyenylgruppe.

20
25
30 Ebenfalls eingeschlossen sind Kombinationen von Gruppen mit Kohlenstoffatomen und Gruppen mit Heteroatomen, wie z.B. eine Alkynylgruppe, vorzugsweise Ethinyl, die mit einer Silylgruppe, vorzugsweise einer Trialkylsilylgruppe, substituiert ist.

35 Aryl und Heteroaryl bedeuten vorzugsweise eine mono-, bi- oder tricyclische aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 4 bis 30 Ring-C-

Atomen, die auch kondensierte Ringe enthalten kann und gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen L wie oben definiert substituiert ist.

5 Besonders bevorzugte Substituenten L sind aus Halogen, insbesondere bevorzugt F, oder Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Thioalkyl, Fluoralkyl und Fluoralkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenyl, Alkynyl mit 2 bis 12 C-Atomen ausgewählt.

10 Besonders bevorzugte Aryl- und Heteroarylgruppen sind Phenyl, in dem zusätzlich eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Naphthalin, Thiophen, Selenophen, Thienothiophen, Dithienothiophen, Fluoren und Oxazol, die alle jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit L wie oben definiert substituiert sein können. Sehr bevorzugte Ringe sind ausgewählt aus Pyrrol, vorzugsweise N-Pyrrol, Pyridin, vorzugsweise
15 2- oder 3-Pyridin, Pyrimidin, Thiophen vorzugsweise 2-Thiophen, Selenophen, vorzugsweise 2-Selenophen, Thieno[3,2-b]thiophen, Thiazol, Thiadiazol, Oxazol und Oxadiazol, besonders bevorzugt Thiophen-2-yl, 5-substituiertes Thiophen-2-yl oder Pyridin-3-yl, die alle jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit L wie oben definiert substituiert sein können.

20 Ein Alkyl- oder Alkoxyrest, d.h. wo die CH₂-Endgruppe durch -O- ersetzt ist, kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und steht somit vorzugsweise z.B. für Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy,
25 Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy, weiterhin Methyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

30 Eine Alkenylgruppe, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sind, kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist sie geradkettig, weist 2 bis 10 C-Atome auf und steht somit vorzugsweise für Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-
35 7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele für besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 C-Atomen sind im Allgemeinen bevorzugt.

Eine Oxaalkylgruppe, d.h. wo eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, steht vorzugsweise z.B. für geradkettiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2-(=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl. Oxaalkyl, d.h. wo eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, steht vorzugsweise z.B. für geradkettiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2-(=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

In einer Alkylgruppe, in der eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, sind diese Reste vorzugsweise benachbart. Somit bilden diese Reste zusammen eine Carbonyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxy-carbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise ist diese Gruppe geradkettig und weist 2 bis 6 C-Atome auf. Somit steht sie vorzugsweise für Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Eine Alkylgruppe, in der zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -COO- ersetzt sind, kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist sie geradkettig und weist 3 bis 12 C-Atome auf. Sie steht somit vor-

5 zugsweise für Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-

10 (methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

15 Bei einer Thioalkylgruppe, d.h. wo eine CH₂-Gruppe durch -S- ersetzt ist, handelt es sich vorzugsweise um geradkettiges Thiomethyl (-SCH₃), 1-Thioethyl (-SCH₂CH₃), 1-Thiopropyl (= -SCH₂CH₂CH₃), 1-(Thiobutyl), 1-(Thiopentyl), 1-(Thiohexyl), 1-(Thioheptyl), 1-(Thiooctyl), 1-(Thiononyl), 1-

20 (Thiodecyl), 1-(Thioundecyl) oder 1-(Thiododecyl), in denen vorzugsweise die dem sp²-hybridisierten Vinyl-Kohlenstoffatom benachbarte CH₂-Gruppe ersetzt ist.

25 Bei einer Fluoralkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um geradkettiges Perfluoralkyl C_iF_{2i+1}, worin i für eine ganze Zahl von 1 bis 15 steht, insbesondere CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₅F₁₁, C₆F₁₃, C₇F₁₅ oder C₈F₁₇, sehr bevorzugt C₆F₁₃.

30 Bei den oben genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl-, Oxaalkyl-, Thioalkyl-, Carbonyl- und Carbonyloxygruppen kann es sich um achirale oder chirale Gruppen handeln. Besonders bevorzugte chirale Gruppen sind z.B. 2-Butyl (=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-

35 Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Hexyl, 2-Octyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methoxyoctoxy, 6-Methyl-

5 octoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleroyloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl, 1-Methoxypropyl-2-oxy, 1-Ethoxypropyl-2-oxy, 1-Propoxypropyl-2-oxy, 1-Butoxypropyl-2-oxy, 2-Fluorooctyloxy, 2-Fluorodecyloxy, 1,1,1-Trifluor-2-octyloxy, 1,1,1-Trifluor-2-octyl, 2-Fluormethyloctyloxy. Sehr bevorzugt sind 2-Hexyl, 2-Octyl, 2-Octyloxy, 1,1,1-Trifluor-2-hexyl, 1,1,1-Trifluor-2-octyl und 1,1,1-Trifluor-2-octyloxy.

10

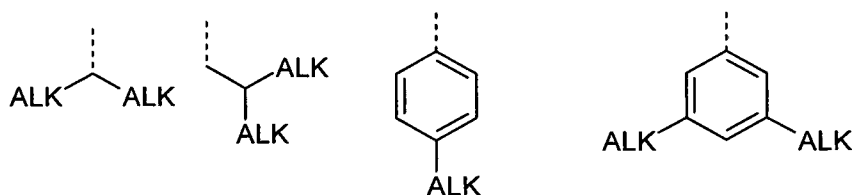
Als achirale verzweigte Gruppen sind Isopropyl, Isobutyl (=Methylpropyl), Isopentyl (=3-Methylbutyl), tert.-Butyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy und 3-Methylbutoxy bevorzugt.

15

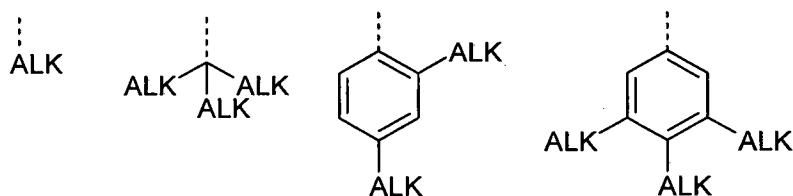
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Alkyl- und Alkoxygruppen ausgewählt aus primärem, sekundärem oder tertiärem Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 30 C-Atomen, bei dem ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls durch F ersetzt sind, oder Aryl, Aryloxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy, das gegebenenfalls alkyliert oder alkoxyliert ist und 4 bis 30 Ringatome aufweist. Sehr bevorzugte Gruppen dieser Art sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus den folgenden Formeln besteht

20

25



30



35

in denen „ALK“ gegebenenfalls fluoriertes, vorzugsweise lineares, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, bei tertiären Gruppen sehr bevorzugt 1 bis 9 C-Atomen, bedeutet, und die gestrichelte

Linie die Verbindung zum Ring angibt, mit dem diese Gruppen verknüpft sind. Besonders bevorzugt unter diesen Gruppen sind diejenigen, in denen alle ALK-Teilgruppen gleich sind.

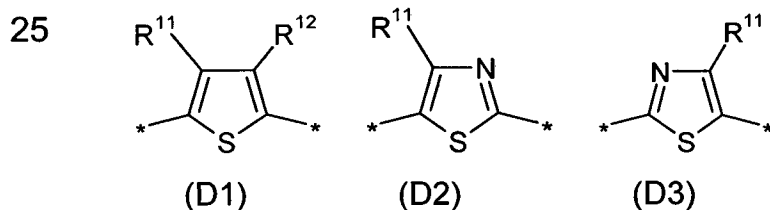
5 -CY¹=CY²- bedeutet vorzugsweise -CH=CH-, -CF=CF- oder -CH=C(CN)-.

Halogen bedeutet F, Cl, Br oder I, vorzugsweise F, Cl oder Br.

10 Die erfindungsgemäßen konjugierten Polymere enthalten vorzugsweise keine Wiederholungseinheiten ausgewählt aus gegebenenfalls substituiertem Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-3,6-diyl.

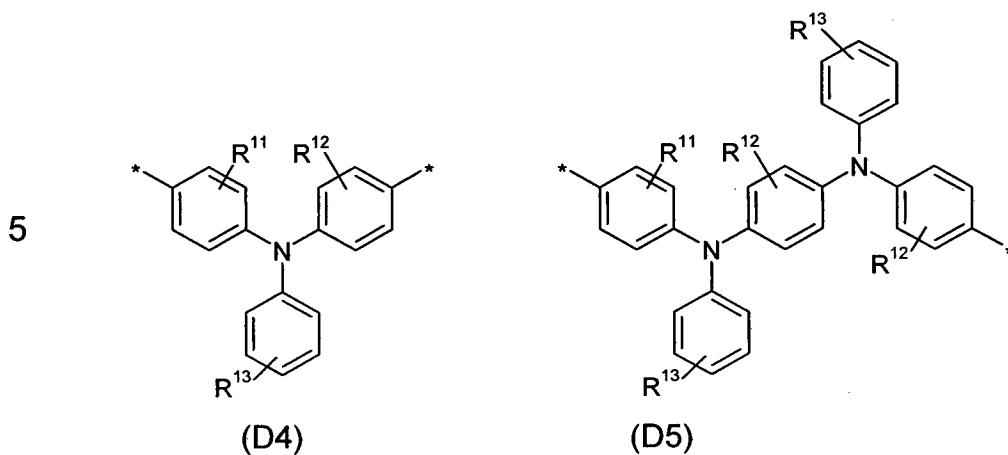
15 Die erfindungsgemäßen konjugierten Polymere enthalten vorzugsweise keine Wiederholungseinheiten ausgewählt aus Phenylen, welches mit einer oder mehreren Carbamatgruppen substituiert ist, besonders bevorzugt keine gegebenenfalls substituierten Phenyleneinheiten.

20 Eine bevorzugte Ausführungsform richtet sich auf erfindungsgemäße konjugierte Polymere, worin die mit einer Carbonatgruppe oder Carbamatgruppe substituierten Wiederholungseinheiten, oder die Einheiten der Formel I, aus der Gruppe bestehend aus den folgenden Formeln ausgewählt ist, welche vorzugsweise Elektronendonoreigenschaften aufweisen:

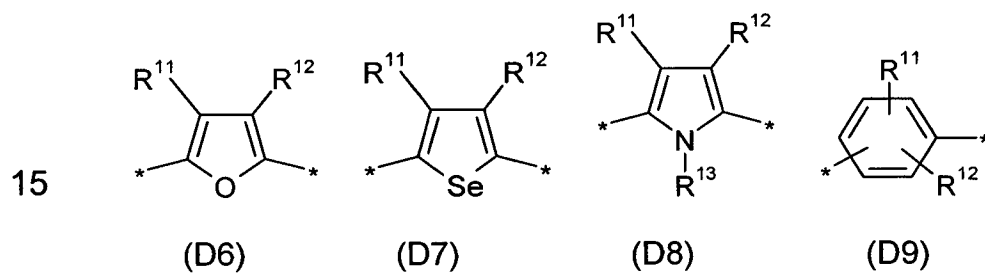


30

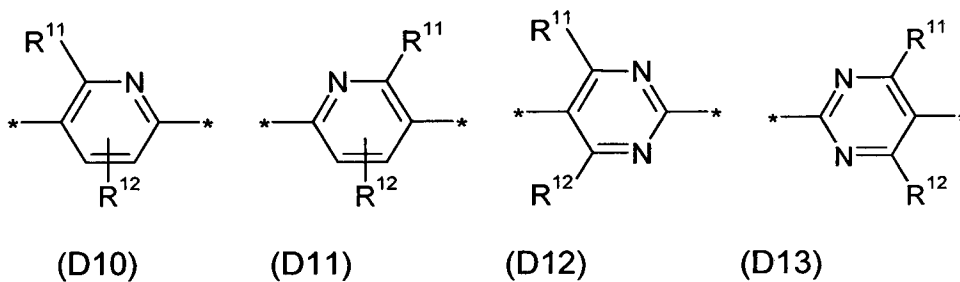
35



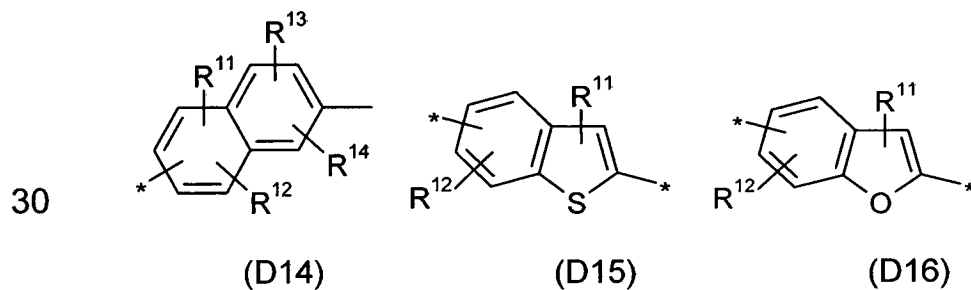
10



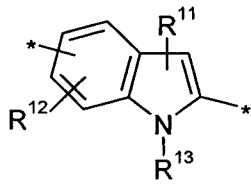
20



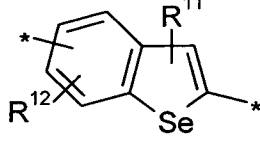
25



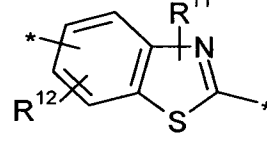
35



(D17)

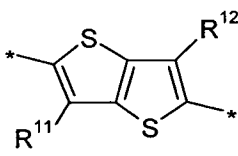


(D18)

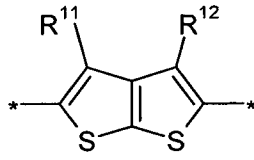


(D19)

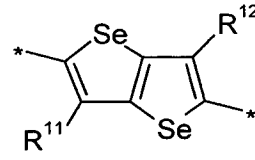
5



(D20)

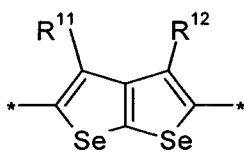


(D21)

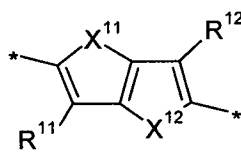


(D22)

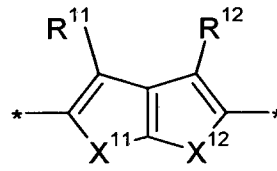
10



(D23)

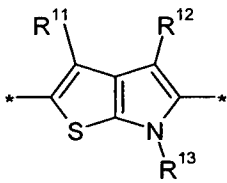


(D24)

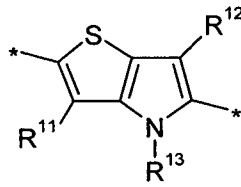


(D25)

15

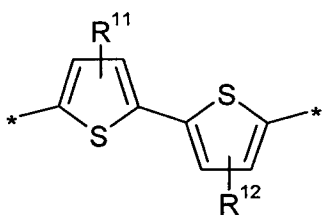


(D26)

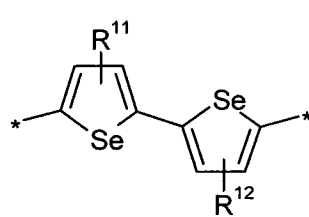


(D27)

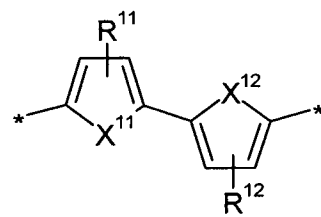
20



(D28)



(D29)

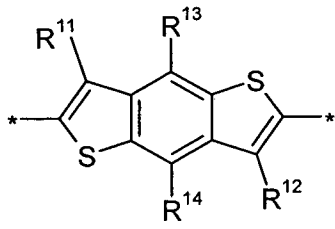


(D30)

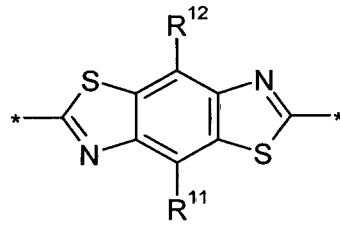
30

35

5

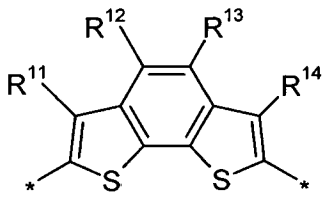


(D31)

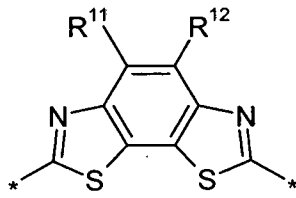


(D32)

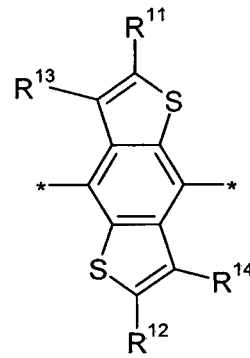
10



(D33)



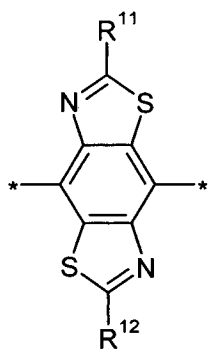
(D34)



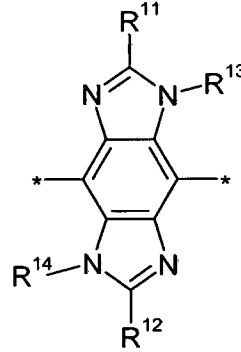
(D35)

15

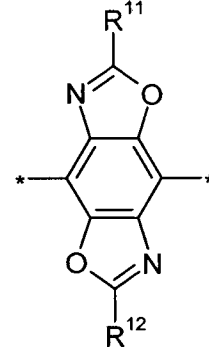
20



(D36)



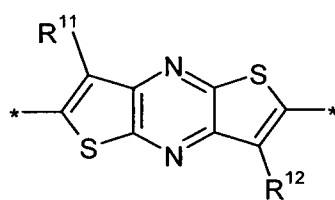
(D37)



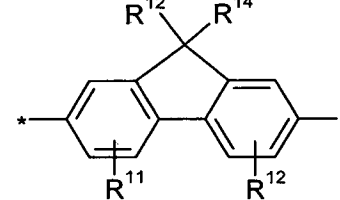
(D38)

25

30

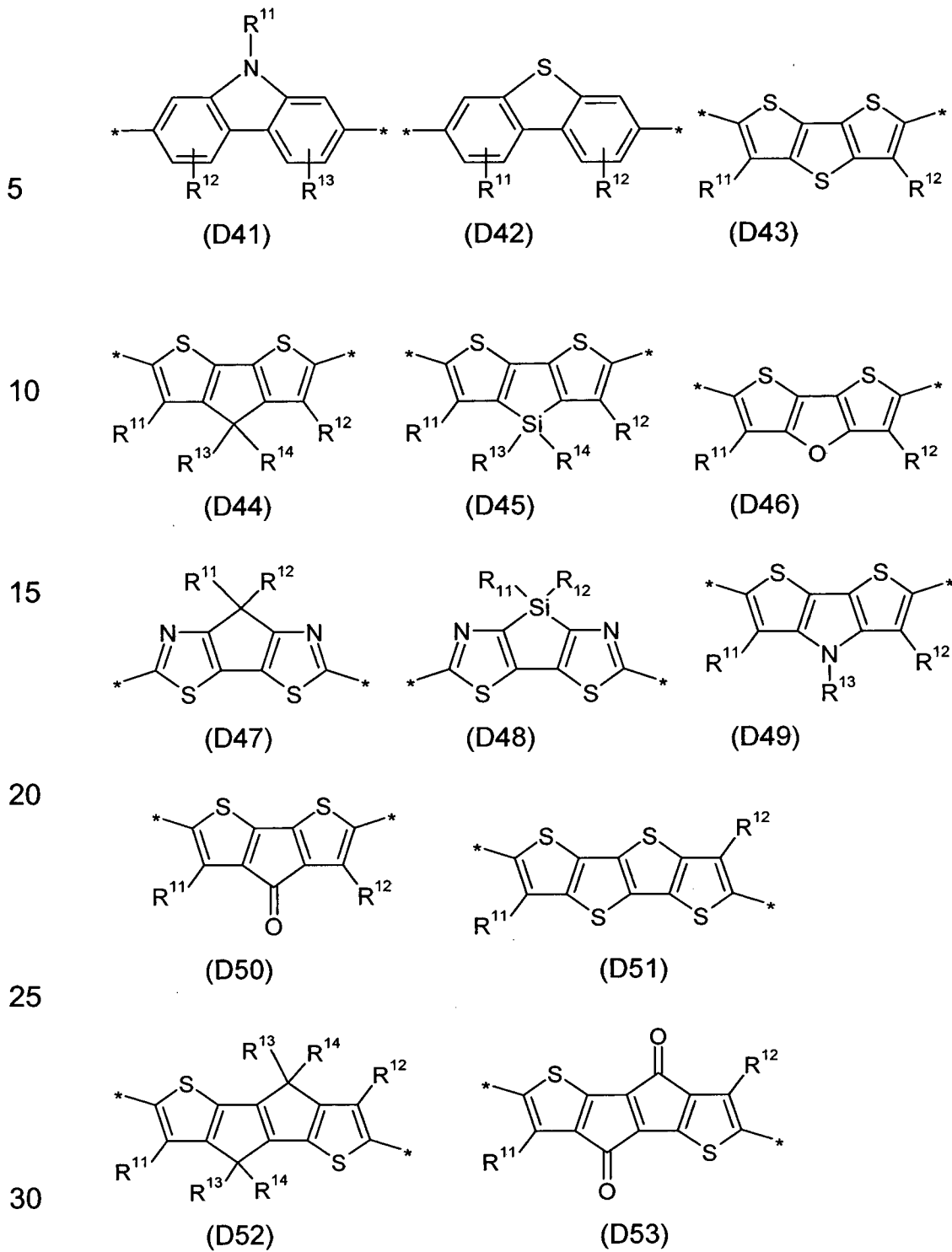


(D39)

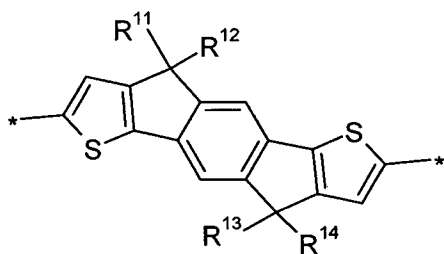


(D40)

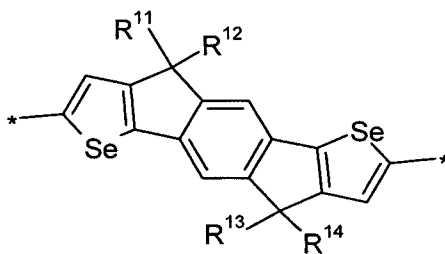
35



5

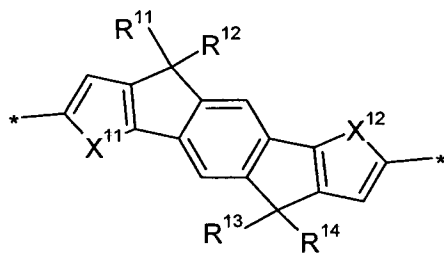


(D54)

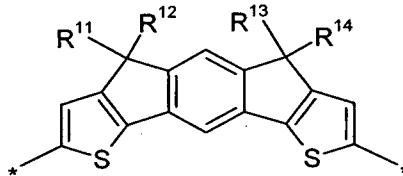


(D55)

10

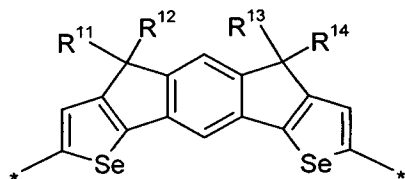


(D56)

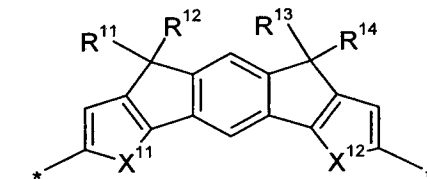


(D57)

15

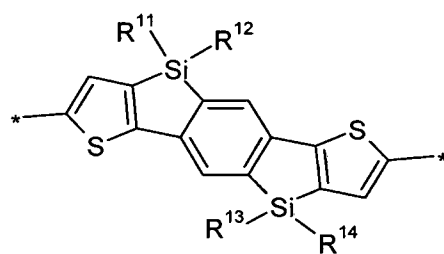


(D58)

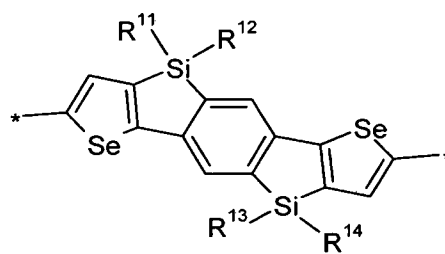


(D59)

20



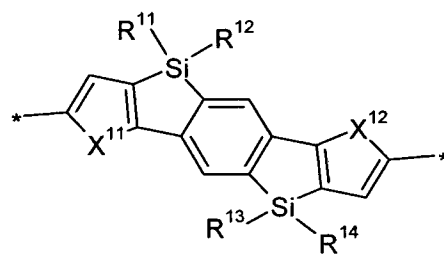
(D60)



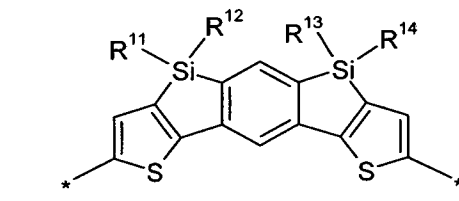
(D61)

25

30



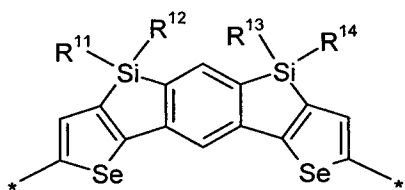
(D62)



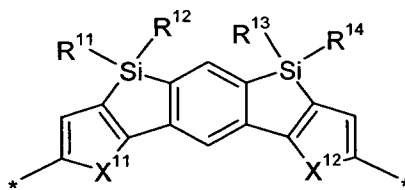
(D63)

35

5

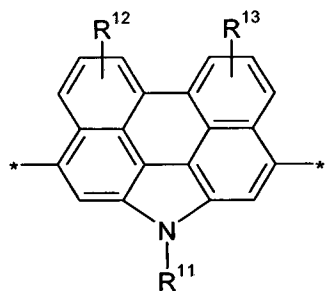


(D64)

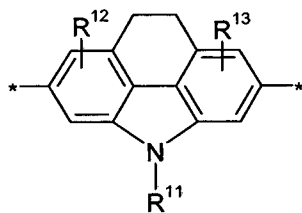


(D65)

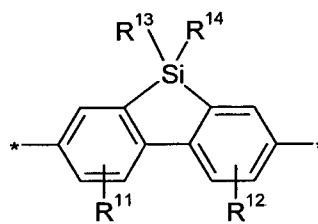
10



(D66)



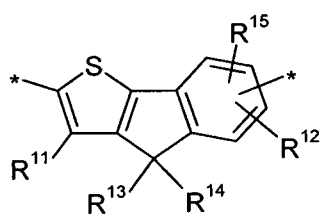
(D67)



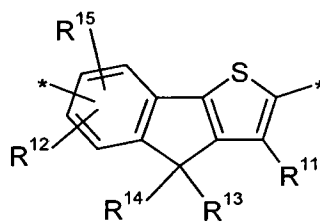
(D68)

15

20

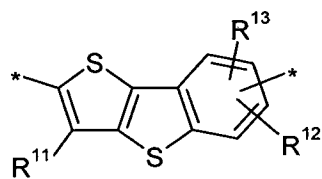


(D69)

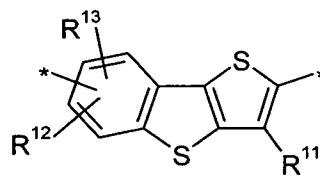


(D70)

25



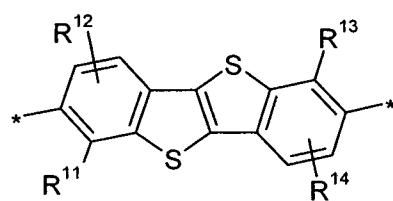
(D71)



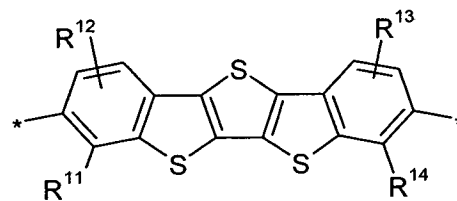
(D72)

30

35

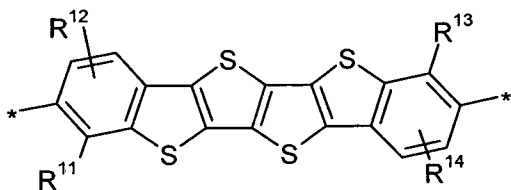


(D73)

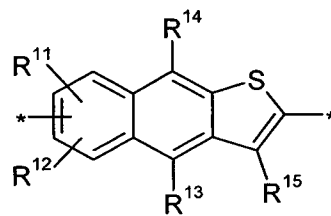


(D74)

5

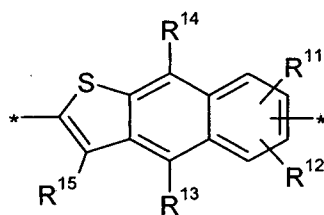


(D75)

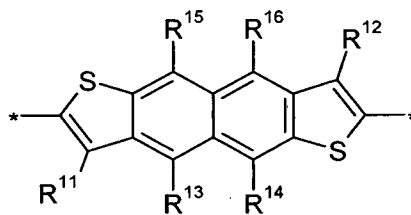


(D76)

10



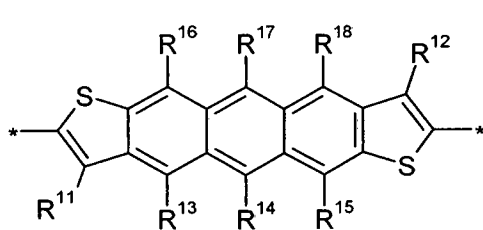
(D77)



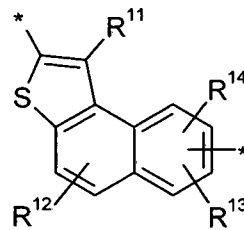
(D78)

15

20

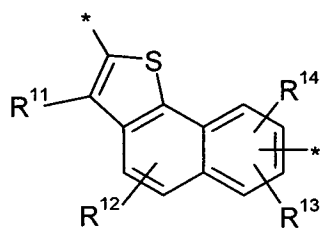


(D79)

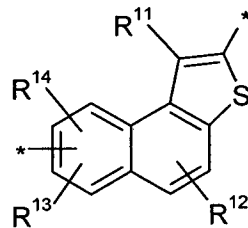


(D80)

25



(D81)

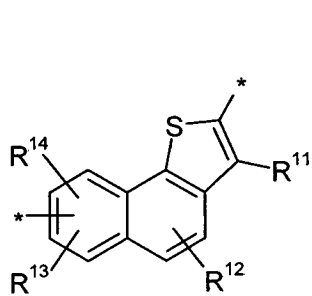


(D82)

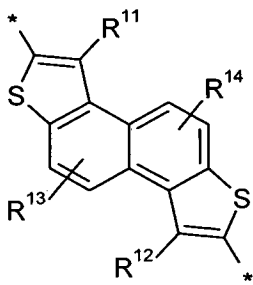
30

35

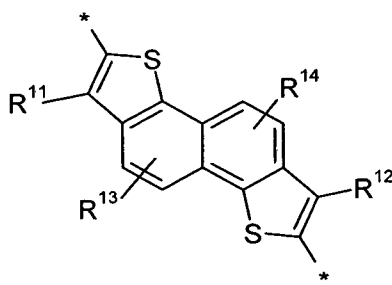
5



(D83)

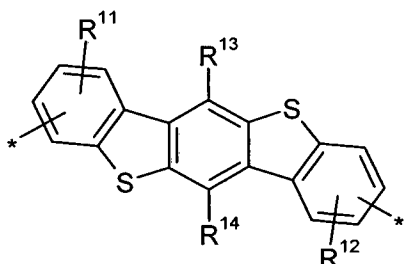


(D84)

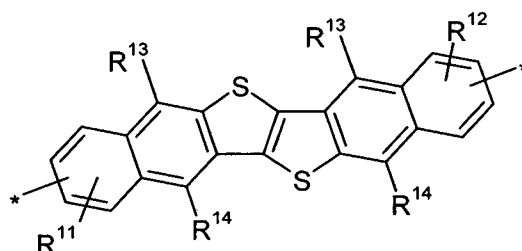


(D85)

10



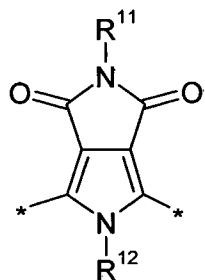
(D86)



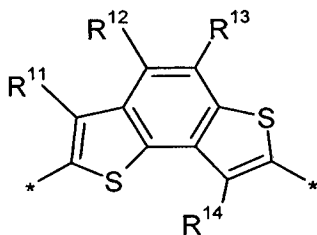
(D87)

15

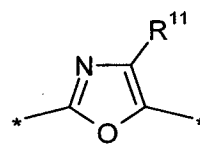
20



(D88)



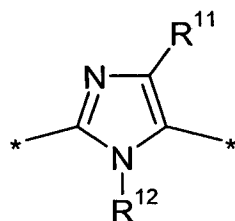
(D89)



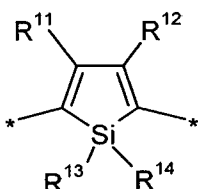
(D90)

25

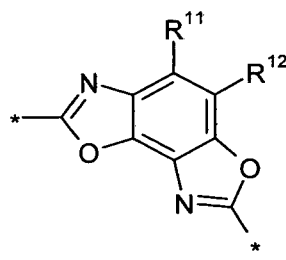
30



(D91)



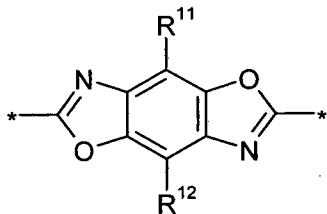
(D92)



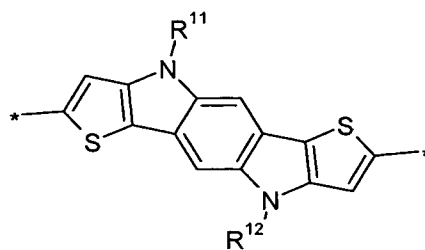
(D93)

35

5

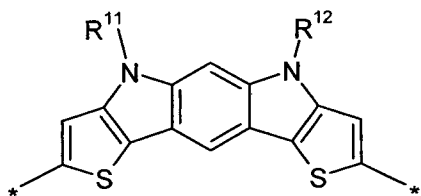


(D94)

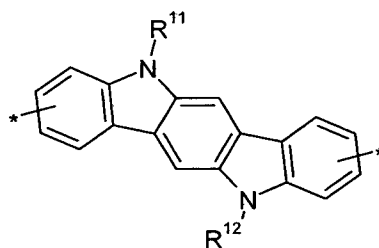


(D95)

10

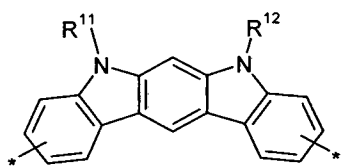


(D96)

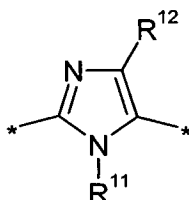


(D97)

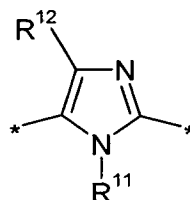
15



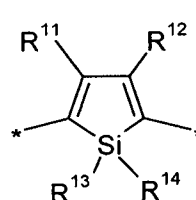
(D98)



(D99)

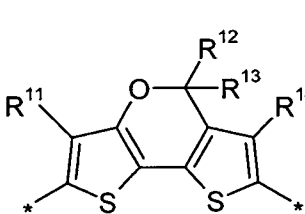


(D100)

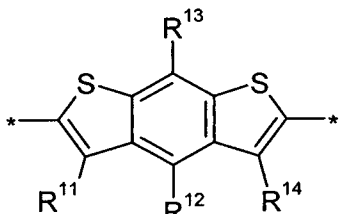


(D101)

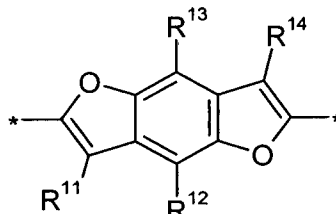
20



(D102)



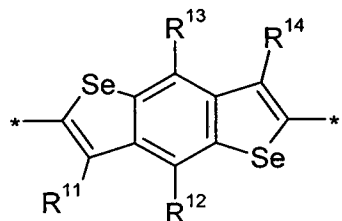
(D103)



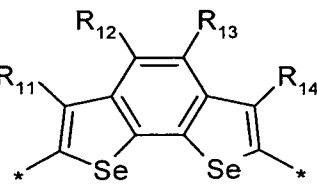
(D104)

25

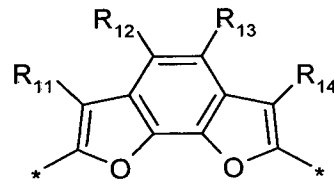
30



(D105)

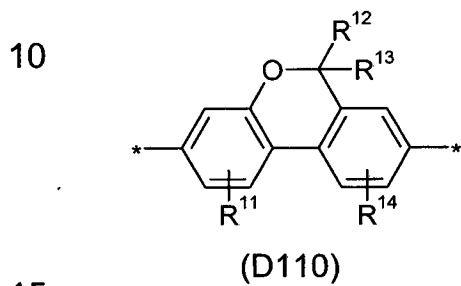
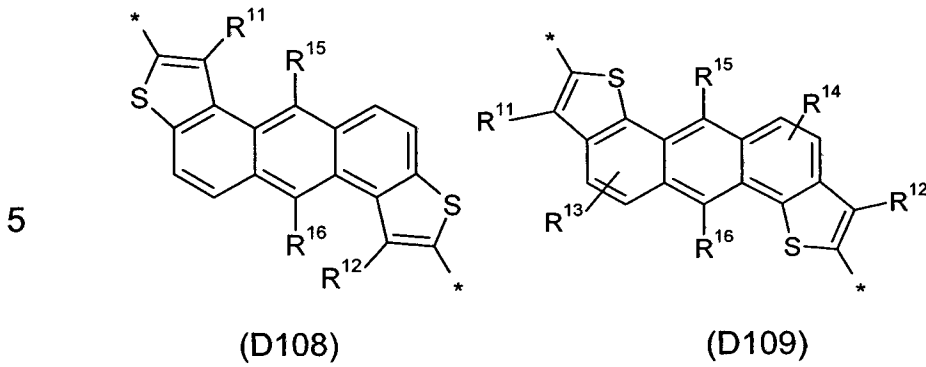


(D106)



(D107)

35

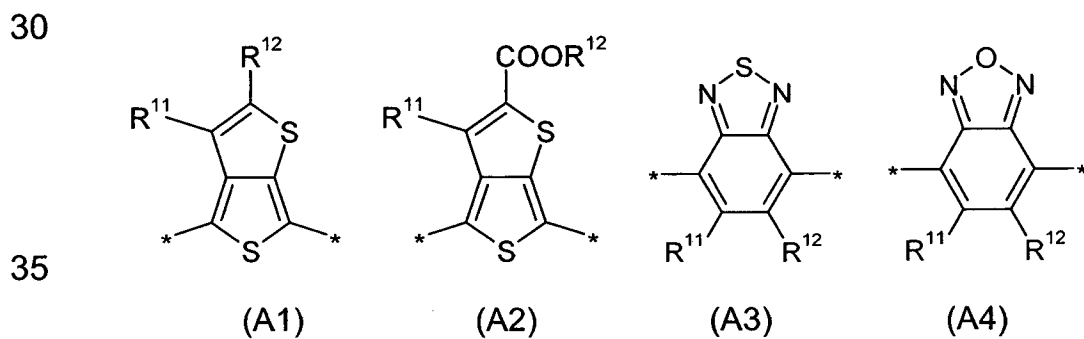


worin einer der Reste X^{11} und X^{12} S und der andere Se bedeutet, und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} and R^{18} jeweils unabhängig voneinander H oder R^1 wie in Formel I definiert bedeuten, und worin einer oder mehrere der Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} eine Gruppe $-Sp^1-X^1-C(O)-O-R^1$ wie in Formel I definiert bedeutet.

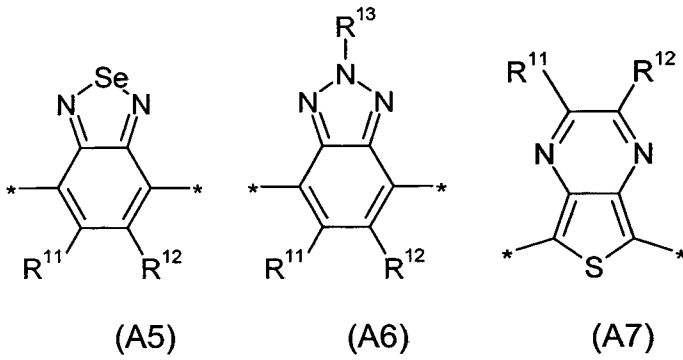
20

Eine bevorzugte Ausführungsform richtet sich auf erfindungsgemäße konjugierte Polymere, worin die mit einer Carbonatgruppe oder Carbamatgruppe substituierten Wiederholungseinheiten, oder die Einheiten der Formel I, aus der Gruppe bestehend aus den folgenden Formeln ausgewählt sind, welche vorzugsweise Elektronenakzeptoreigenschaften aufweisen:

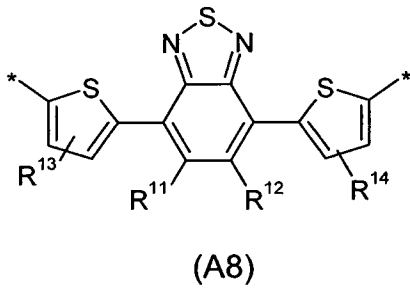
25



5

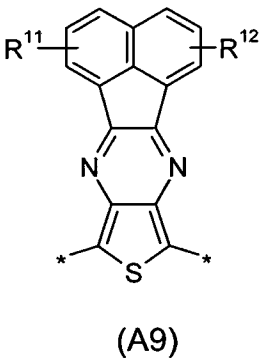


10

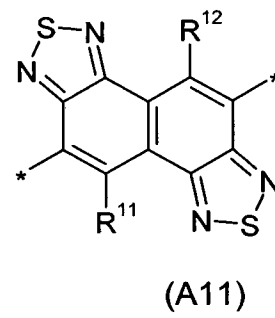
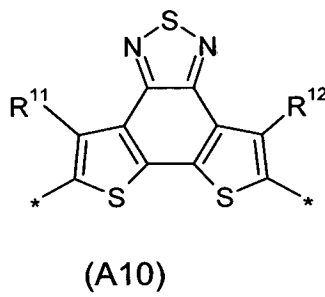


15

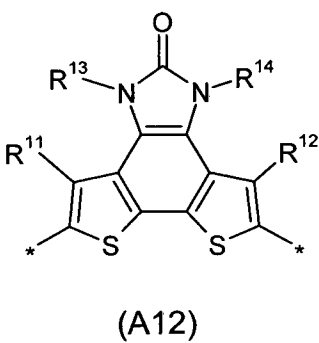
20



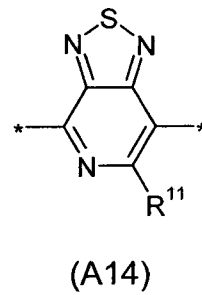
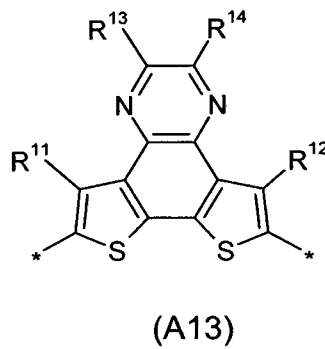
25

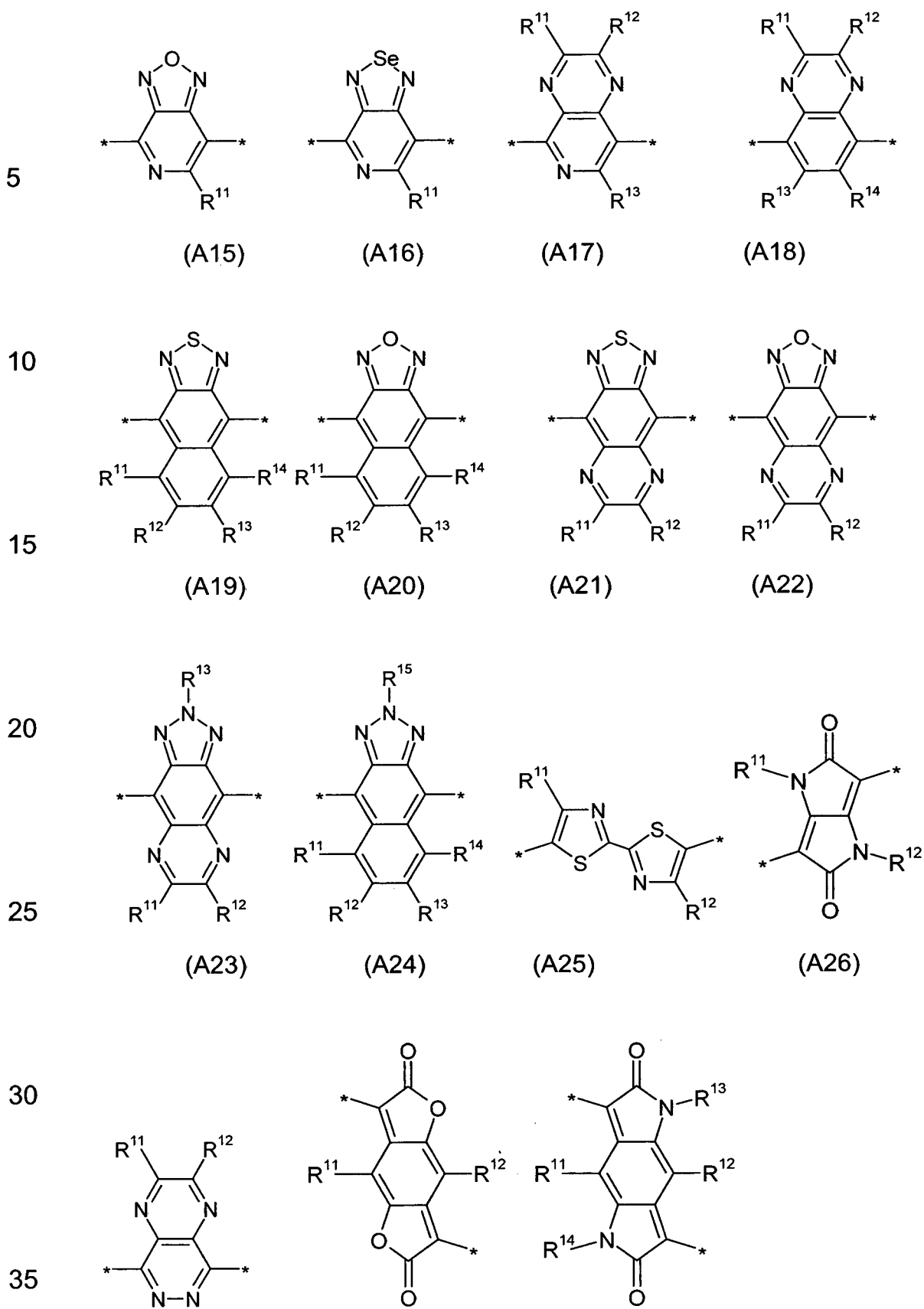


30



35



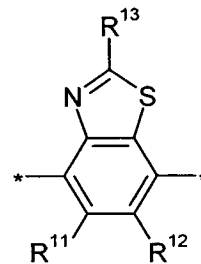
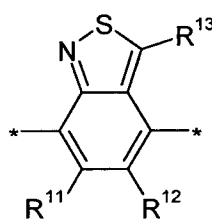
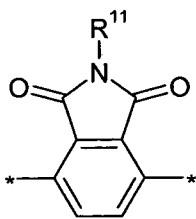
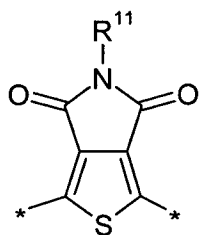


(A27)

(A28)

(A29)

5



10

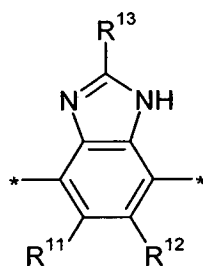
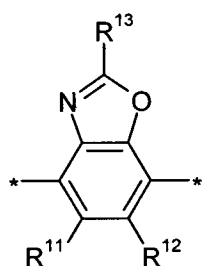
(A30)

(A31)

(A36)

(A37)

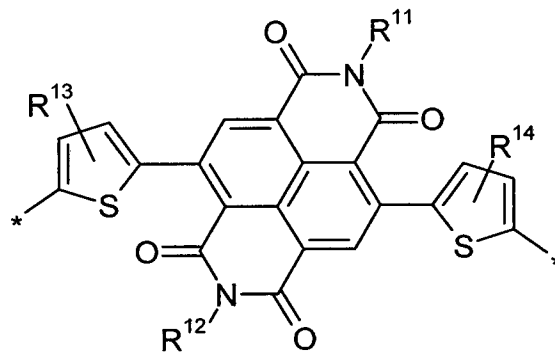
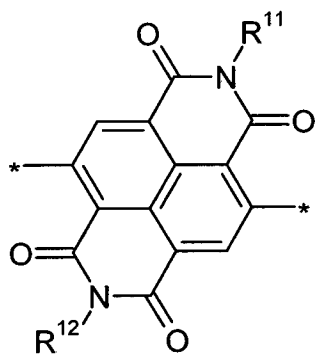
15



(A32)

(A33)

20



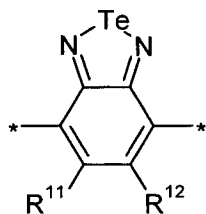
(A34)

(A35)

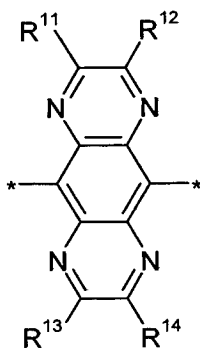
30

35

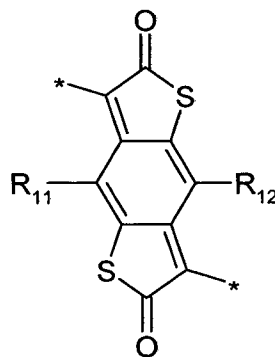
5



(A36)

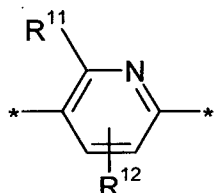


(A37)

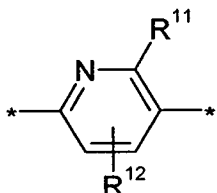


(A38)

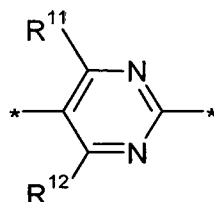
10



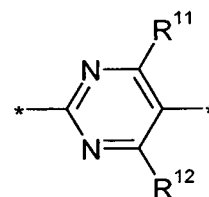
(A39)



(A40)



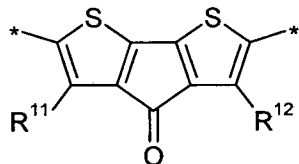
(A41)



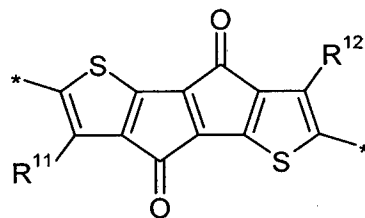
(A42)

15

20

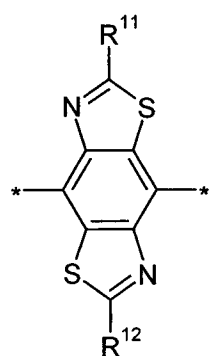


(A43)

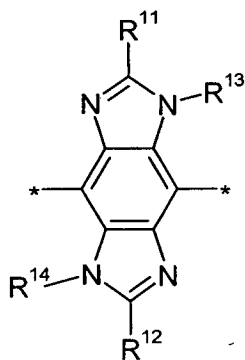


(A44)

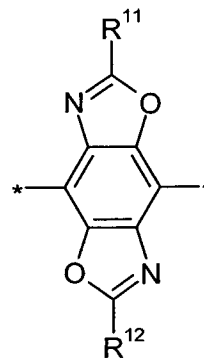
25



(A45)



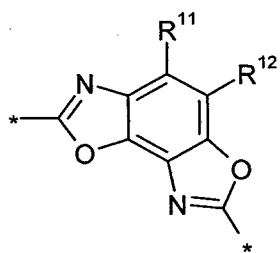
(A46)



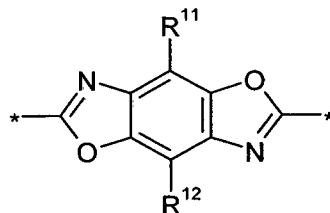
(A47)

35

5

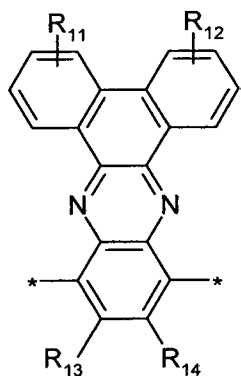


(A48)

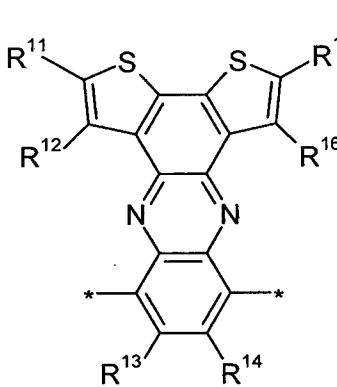


(A49)

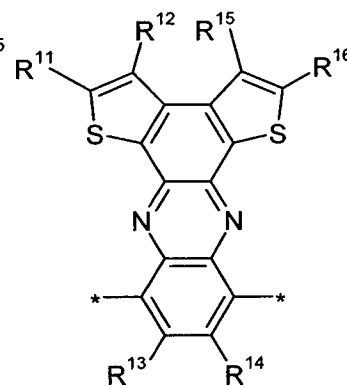
10



(A50)

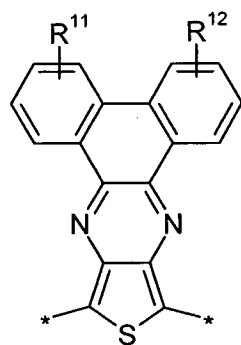


(A51)

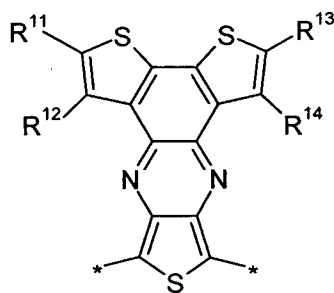


(A52)

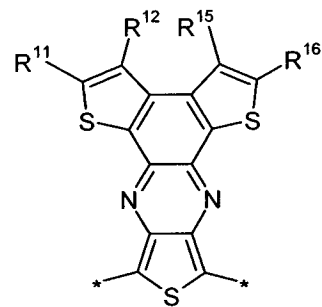
20



(A53)



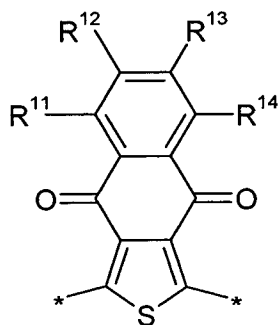
(A54)



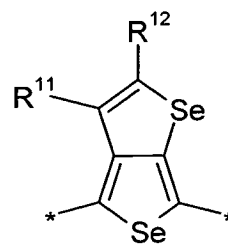
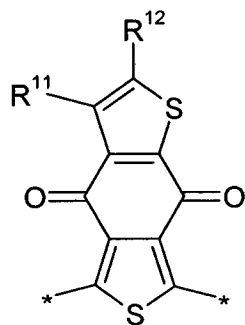
(A55)

25

30

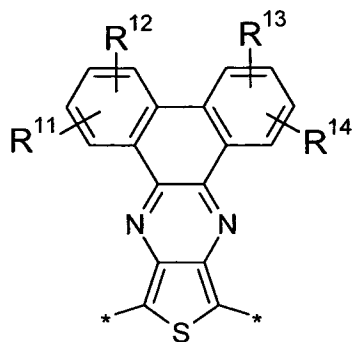


35



5

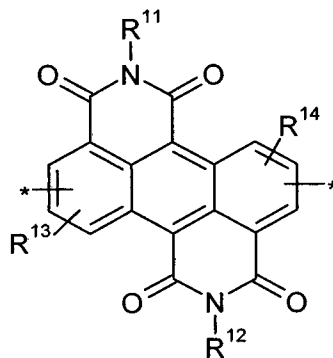
(A56)



10

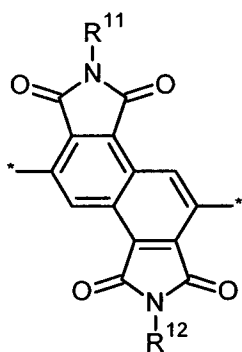
(A59)

(A57)

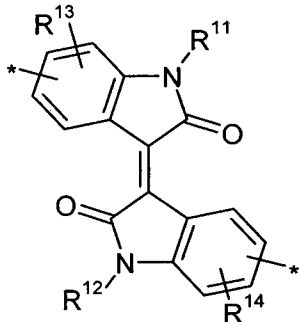


(A60)

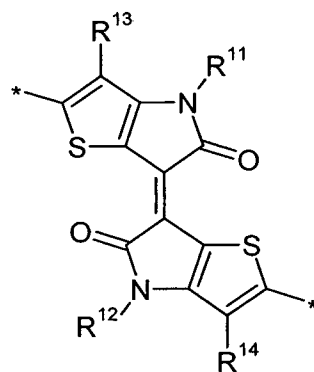
15



(A61)



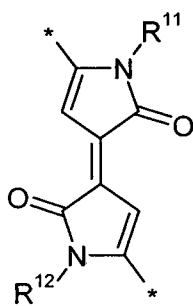
(A62)



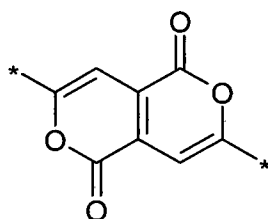
(A63)

20

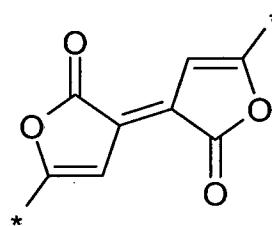
25



(A64)



(A65)



(A66)

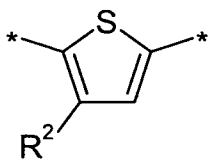
30

35

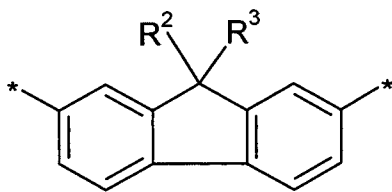
worin einer der Reste X^{11} und X^{12} S und der andere Se bedeutet, und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} jeweils unabhängig voneinander H oder R^1 wie in Formel I definiert bedeuten, und worin einer oder mehrere der Reste R^{11} ,

R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} eine Gruppe $-Sp^1-X^1-C(O)-O-R^1$ wie in Formel I definiert bedeutet.

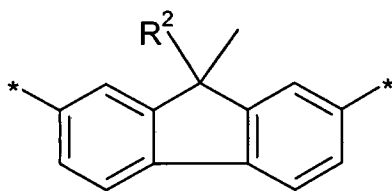
5 Besonders bevorzugte Wiederholungseinheiten der Formel I sind ausgewählt aus folgenden Unterformeln:



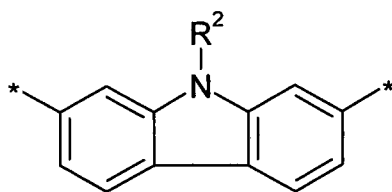
I1



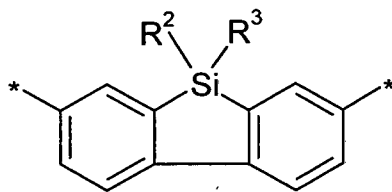
I2



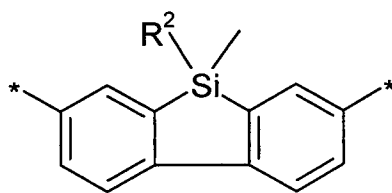
I3



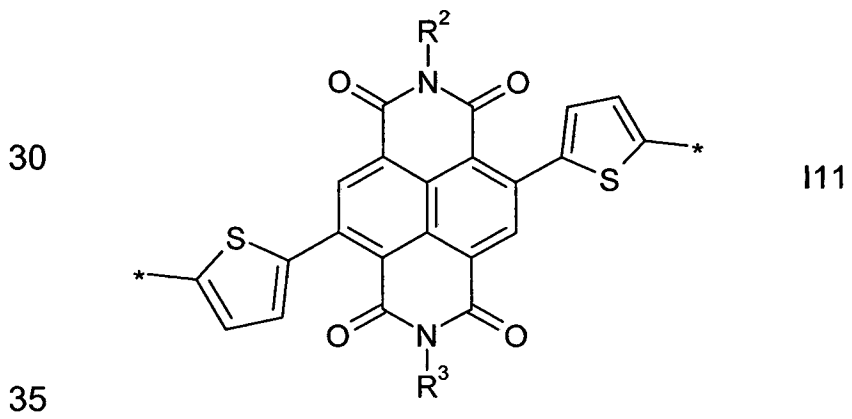
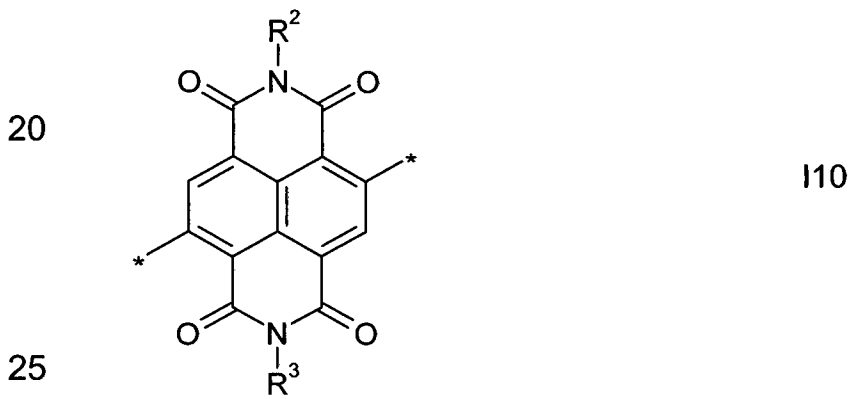
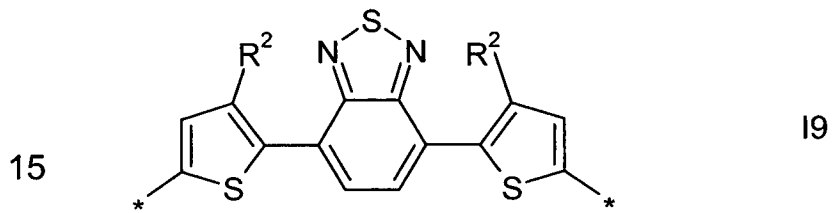
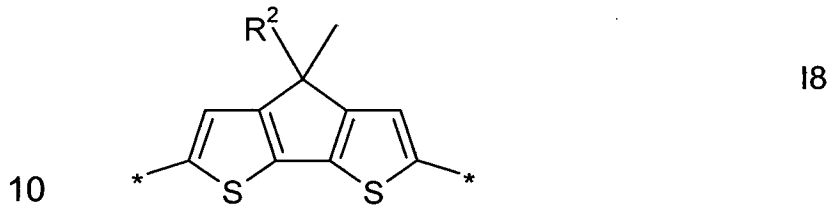
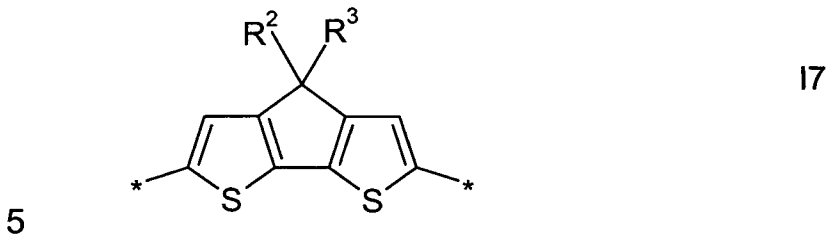
I4



I5



I6



worin R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander, und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, einen Rest $-Sp^1-X^1-C(O)-O-R^1$ bedeutet, und Sp^1 , X^1 und R^1 die vor- oder nachstehend angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

Der Rest X^1 in Formel I und deren Unterformeln bedeutet vorzugsweise O oder NH, besonders bevorzugt O.

10

Der Rest Sp^1 in Formel I und deren Unterformeln bedeutet vorzugsweise Alkylen mit 1 bis 20, besonders bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt Methylen, Ethylen oder Propylen.

15

Der Rest R^1 in Formel I und deren Unterformeln bedeutet vorzugsweise geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, welches unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CF_2-$, $-CHR^0=CR^{00}-$, $-CY^1=CY^2-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, wobei R^0 und R^{00} die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

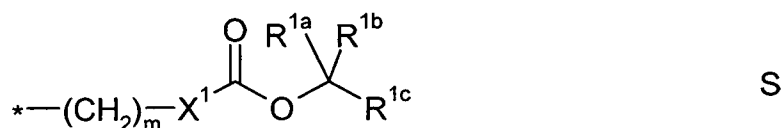
20

25

Besonders bevorzugt bedeutet R^1 Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welches geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch sein kann.

Bevorzugte Reste $-Sp^1-X^1-C(O)-O-R^1$ sind ausgewählt aus der Formel S:

30

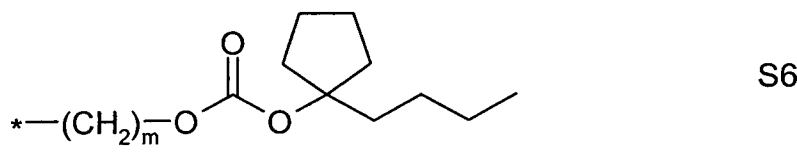
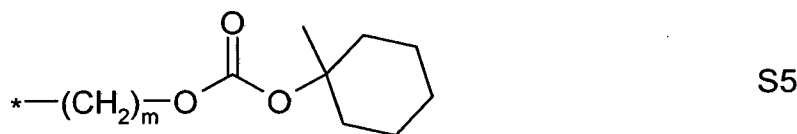
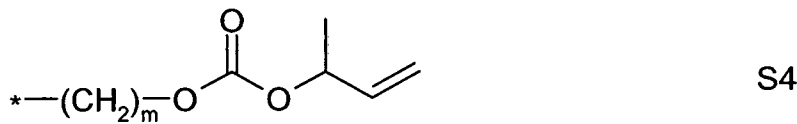
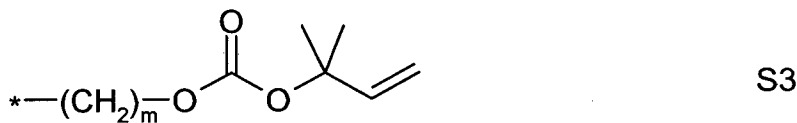
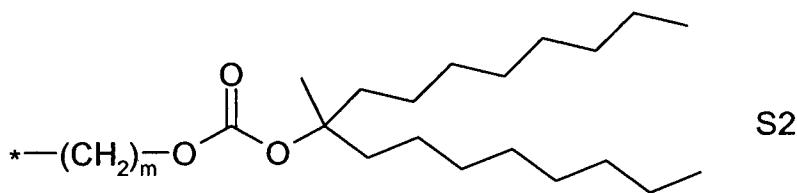
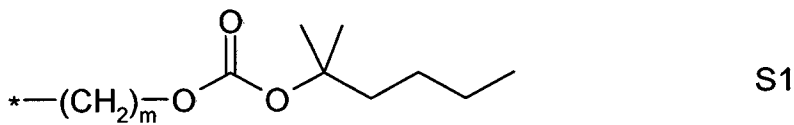


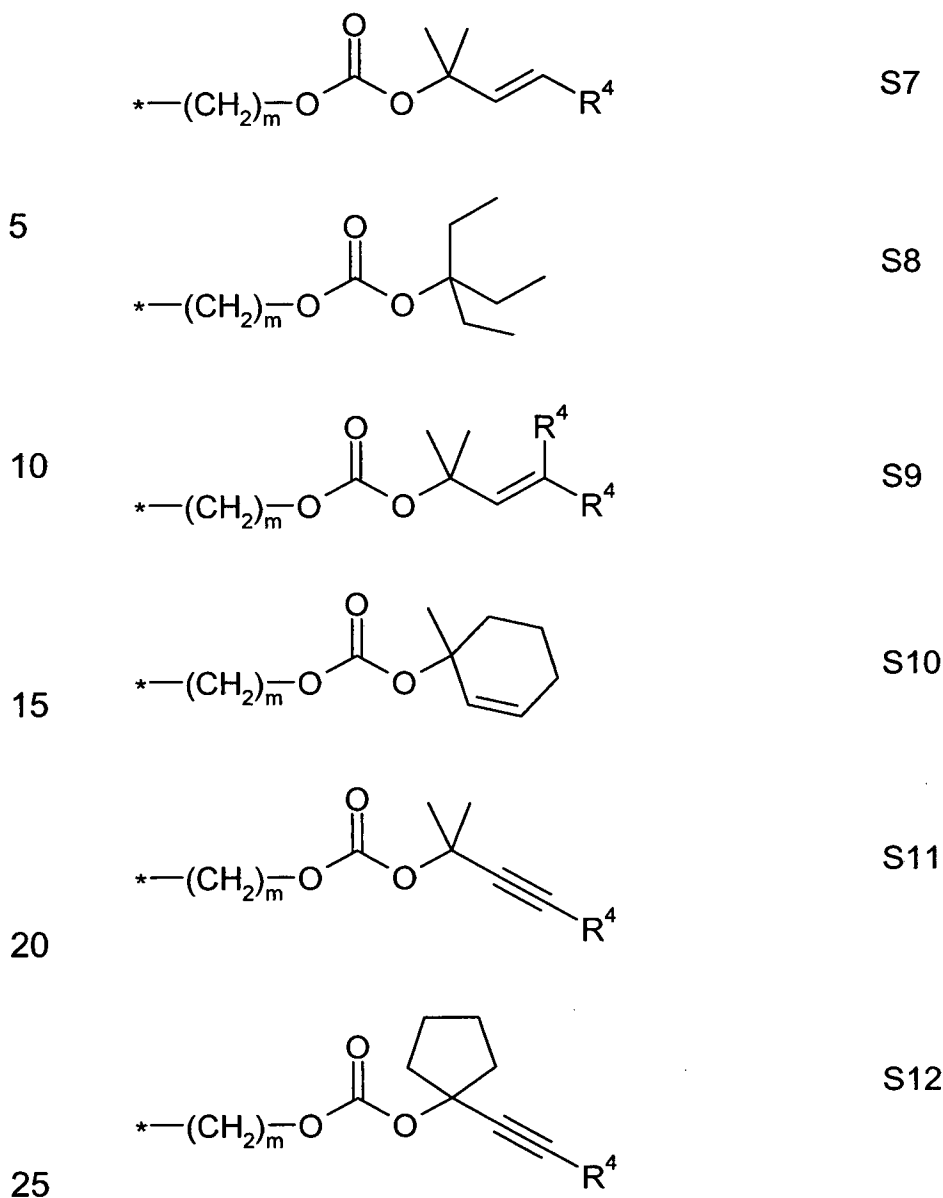
35

worin X^1 die vor- und nachstehend angegebene Bedeutung hat, R^{1b} , R^{1b} und R^{1c} jeweils unabhängig voneinander H, einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen oder einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkenylrest oder Alkinyrest mit

5 jeweils 2 bis 25 C-Atomen bedeuten, wobei auch zwei der Reste R^{1a}, R^{1b} und R^{1c} zusammen einen cyclischen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkinylrest mit jeweils 5 bis 12 C-Atomen bilden können, m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und das Symbol * die Verknüpfung mit dem Rest Ar bedeutet. Vorzugsweise sind mindestens zwei, besonders bevorzugt drei, Reste R^{1a}, R^{1b} und R^{1c} von H verschieden.

10 Besonders bevorzugte Reste -Sp¹-X¹-C(O)-O-R¹ sind ausgewählt aus den folgenden Unterformeln:





worin R⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen bedeutet, m eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und das Symbol * die Verknüpfung mit dem Rest Ar bedeutet. Vorzugsweise ist R⁴ verschieden von H.

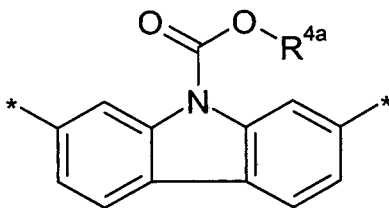
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung richtet sich auf Wiederholungseinheiten der Formel I, worin der Rest Ar ein oder mehrere N-Atome enthält, und die Seitenkette Sp¹-X¹-C(O)-O-R¹ an eines dieser N-Atome im Rest Ar gebunden ist, wie z.B.

Wiederholungseinheiten der Formel I4, I10 oder I11. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeutet in diesen Wiederholungseinheiten der Rest Sp^1-X^1 eine Einfachbindung, so dass das im Rest Ar enthaltene N-Atom, welches als Verknüpfungsstelle für die Seitenkette dient, zusammen mit dem Rest $-C(O)-O-R^1$ eine Carbamatgruppe bildet.

5

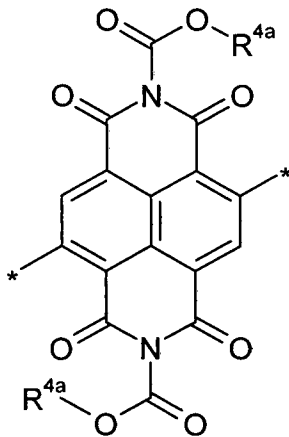
Besonders bevorzugte Wiederholungseinheiten dieser bevorzugten Ausführungsform sind solche ausgewählt aus folgenden Formeln:

10



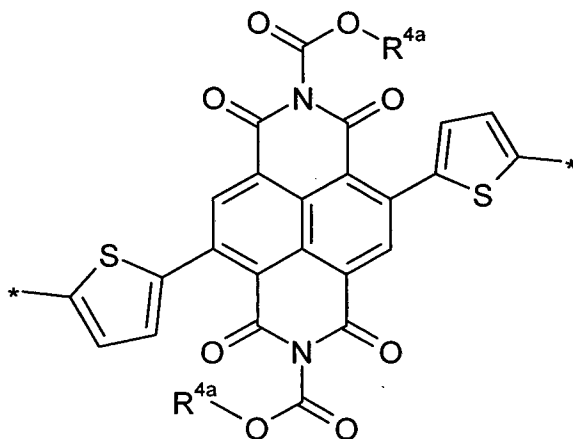
I4a

15



I10a

20



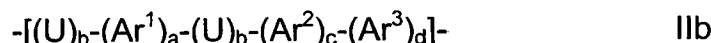
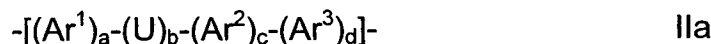
I11a

35

worin R^{4a} einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 25 C-

Atomen bedeutet. Bevorzugte Reste R^{4a} sind 2-Methylhexyl und 9-Methylheptadecyl.

5 Bevorzugte Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten eine oder mehrere Wiederholungseinheiten der Formel IIa oder IIb:



10

worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen

U bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einheit der Formel I oder deren Unterformeln I1 bis I14,

15

Ar¹, Ar², Ar³ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, und jeweils unabhängig voneinander, Aryl oder Heteroaryl welches von U verschieden ist, vorzugsweise 5 bis 30 Ringatome aufweist, und gegebenenfalls substituiert ist, vorzugsweise mit einer oder mehreren Gruppen R^S,

20

R^S bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(O)NR⁰R⁰⁰, -C(O)X⁰, -C(O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, gegebenenfalls substituiertes Silyl oder Hydrocarbyl mit 1 bis 40 C-Atomen, welches gegebenenfalls substituiert ist und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält,

25

30 R⁰ und R⁰⁰ wie in Formel I definiert,

X⁰ Halogen, vorzugsweise F, Cl oder Br,

35

a, b und c bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

d bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10,

5 wobei das erfindungsgemäße Polymer mindestens eine Wiederholungseinheit der Formel IIa oder IIb enthält, worin b mindestens 1 ist.

10 R^S bedeutet vorzugsweise, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, H, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CF₂-, -CHR⁰=CR⁰⁰-, -CY¹=CY²- oder -C≡C- ersetzt sein können, dass das O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome

15 durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder bedeutet Aryl, Heteroaryl, Aryloxy oder Heteroaryloxy mit 4 bis 20 Ringatomen, welches gegebenenfalls substituiert ist, vorzugsweise durch Halogen oder Alkyl oder Cycloalkyl wie vorstehend definiert.

20 Weitere bevorzugte Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, zusätzlich zu den Einheiten der Formel I, IIa oder IIb, eine oder mehrere Wiederholungseinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mono- oder polycyclischen Aryl- oder Heteroarylgruppen die gegebenenfalls substituiert sind.

25

Diese zusätzlichen Wiederholungseinheiten sind vorzugsweise aus Formel IIIa oder IIIb ausgewählt

30 $-[(Ar^1)_a-(Ar^4)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]-$ IIIa

$-[(Ar^4)_b-(Ar^1)_a-(Ar^4)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]-$ IIIb

35 worin Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , a, b, c und d wie in Formel II definiert sind, und Ar^4 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, welche von U und Ar^{1-3} verschieden ist, vorzugsweise 5 bis 30 Ringatome aufweist, und gegebenenfalls substituiert ist, vorzugsweise mit einer oder mehreren Gruppen R^S , wobei

das erfindungsgemäße Polymer mindestens eine Wiederholungseinheit der Formel IIIa oder IIIb enthält worin b mindestens 1 ist.

- 5
Besonderes bevorzugte Gruppen Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 und Ar^4 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben genannten Formeln D1 bis D110, worin einer der Reste X^{11} und X^{12} S und der andere Se bedeutet, und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} and R^{18} jeweils unabhängig voneinander H oder R^1 wie in Formel I definiert bedeuten.
- 10
Weitere bevorzugte Gruppen Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 und Ar^4 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben genannten Formeln A1 bis A66, worin einer der Reste X^{11} und X^{12} S und der andere Se bedeutet, und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} jeweils unabhängig voneinander H oder R^1 wie in Formel I definiert bedeuten.
- 15
Falls Ar in Formel I, bzw. U in Formel IIa und IIb, aus der Gruppe bestehend aus den Formeln D1 bis D110 ausgewählt ist, bedeutet Ar^4 in Formel IIIa und IIIb vorzugsweise eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit Elektronenakzeptoreigenschaften. Besonders bevorzugt ist Ar^4 in diesem
- 20
Fall aus der Gruppe bestehend aus den Formeln A1 bis A66 ausgewählt, worin einer der Reste X^{11} und X^{12} S und der andere Se bedeutet, und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} jeweils unabhängig voneinander H oder R^1 wie in Formel I definiert bedeuten.
- 25
Falls Ar in Formel I, bzw. U in Formel IIa und IIb, aus der Gruppe bestehend aus den Formeln A1 bis A66 ausgewählt ist, bedeutet Ar^4 in Formel IIIa und IIIb vorzugsweise eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit Elektronendonoreigenschaften. Besonders bevorzugt ist Ar^4 in diesem Fall
- 30
aus der Gruppe bestehend aus den Formeln D1 bis D110 ausgewählt, worin einer der Reste X^{11} und X^{12} S und der andere Se bedeutet, und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} and R^{18} jeweils unabhängig voneinander H oder R^1 wie in Formel I definiert bedeuten.
- 35
Die konjugierten Polymere der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise ausgewählt aus Formel IV:



worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen

5

A, B, C jeweils unabhängig voneinander eine verschiedene Einheit der Formel I, I1 bis I9, IIa, IIb, IIIa oder IIIb,

10

x > 0 und ≤ 1 ,

y ≥ 0 und < 1 ,

z ≥ 0 und < 1 ,

15

x+y+z 1, und

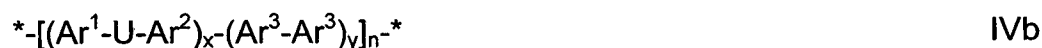
n eine ganze Zahl > 1 .

20

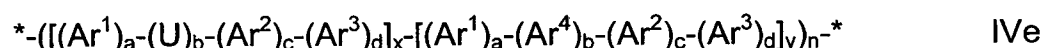
Bevorzugte Polymere der Formel IV sind ausgewählt aus folgenden Unterformeln



25

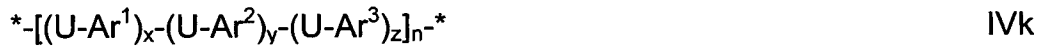
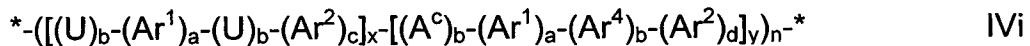


30



35





5

worin U, Ar¹, Ar², Ar³, a, b, c und d bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine der in Formel IIa angegebenen Bedeutungen besitzen, Ar⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine der in Formel IIIa angegebenen Bedeutungen besitzt, und x, y, z und n wie in Formel IV definiert sind, wobei diese Polymere alternierende oder statistische Copolymere sein können, und wobei in Formel IVd und IVe in mindestens einer Wiederholungseinheit [(Ar¹)_a-(U)_b-(Ar²)_c-(Ar³)_d] und in in mindestens einer Wiederholungseinheit [(Ar¹)_a-(Ar⁴)_b-(Ar²)_c-(Ar³)_d] b mindestens 1 ist, und in Formel IVh und IVi in mindestens einer Wiederholungseinheit [(U)_b-(Ar¹)_a-(U)_b-(Ar²)_d] und in mindestens einer Wiederholungseinheit [(U)_b-(Ar¹)_a-(U)_b-(Ar²)_d] b 1 ist.

10

15

In den Polymeren der Formeln IV und IVa bis IVk ist b vorzugsweise in allen Wiederholungseinheiten mindestens 1.

20

In den Polymeren der Formeln IV und IVa bis IVk ist x vorzugsweise 0.1 bis 0.9, besonders bevorzugt 0.3 bis 0.7.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind y und z 0. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind y und z >0. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist einer der Indices y und z 0 und der andere >0. In den Polymeren der Formeln IV und IVa bis IVk worin y oder z >0 ist, ist dieser vorzugsweise 0.1 bis 0.9, besonders bevorzugt 0.3 bis 0.7.

30

In den Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Gesamtanzahl der Wiederholungseinheiten n vorzugsweise ≥ 5 , sehr bevorzugt ≥ 10 , insbesondere bevorzugt ≥ 50 , und vorzugsweise bis zu 500, sehr bevorzugt bis zu 1.000, insbesondere bevorzugt bis zu 2.000, einschließlich beliebiger Kombinationen der vorgenannten unteren und oberen Grenzwerte für n.

35

Die Polymere der vorliegenden Erfindung umfassen Homopolymere und Copolymere, wie statistische Copolymere, alternierende Copolymere und Blockcopolymere, sowie deren Kombinationen.

5

Besonders bevorzugt sind Polymere ausgewählt aus den folgenden Gruppen:

10

- Gruppe A bestehend aus Homopolymeren der Wiederholungseinheit U oder (Ar¹-U) oder (Ar¹-U-Ar²) oder (Ar¹-U-Ar³) oder (U-Ar²-Ar³) oder (Ar¹-U-Ar²-Ar³), d.h. worin alle Wiederholungseinheiten identisch sind,

15

- Gruppe B bestehend aus statistischen oder alternierenden Copolymeren gebildet aus identischen Wiederholungseinheiten (Ar¹-U-Ar²) und identischen Wiederholungseinheiten (Ar³),

20

- Gruppe C bestehend aus statistischen oder alternierenden Copolymeren gebildet aus identischen Wiederholungseinheiten (Ar¹-U-Ar²) und identischen Wiederholungseinheiten (A¹),

- Gruppe D bestehend aus statistischen oder alternierenden Copolymeren gebildet aus identischen Wiederholungseinheiten Ar¹-U-Ar²) und identischen Wiederholungseinheiten (Ar¹-Ar⁴-Ar²),

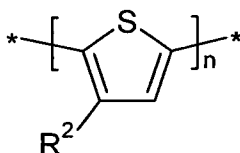
25

worin in all diesen Gruppen U, D¹, Ar¹, Ar² und Ar³ wie vor- und nachstehend definiert sind, in den Gruppen A, B und C Ar¹, Ar² und Ar³ von einer Einfachbindung verschieden sind, und in Gruppe D einer der Reste Ar¹ und Ar² auch eine Einfachbindung bedeuten kann.

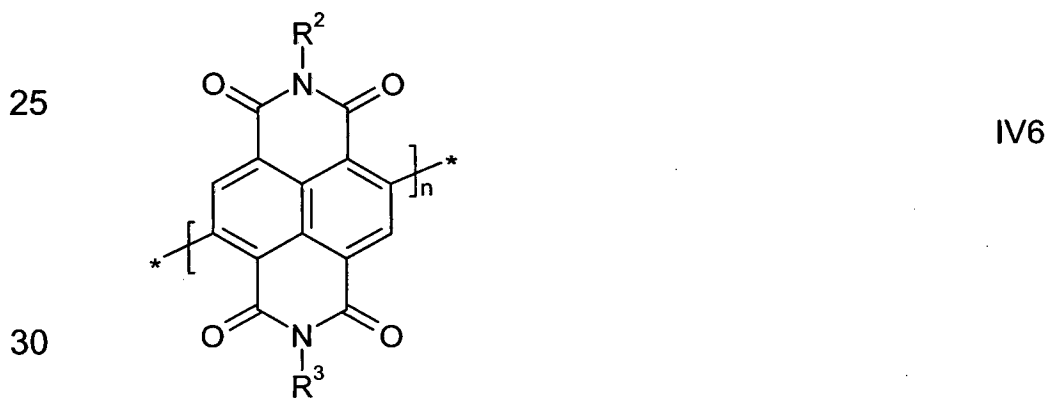
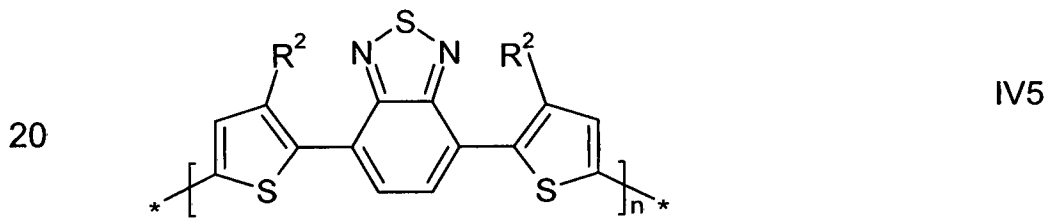
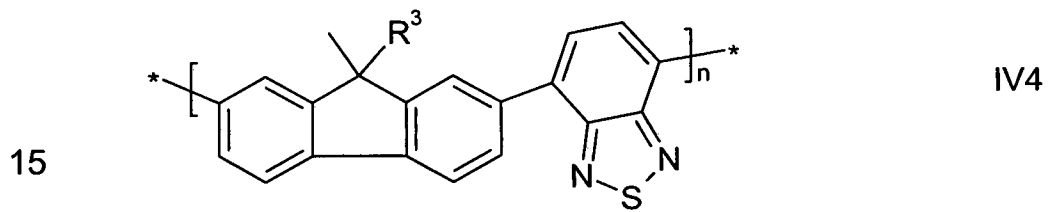
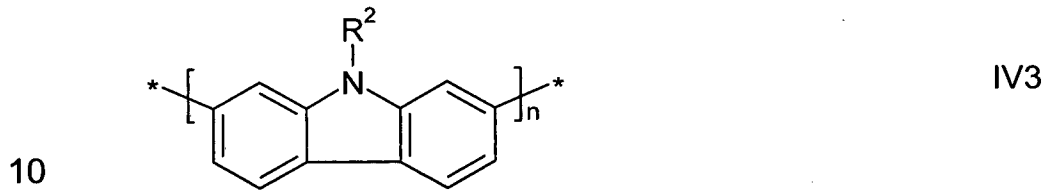
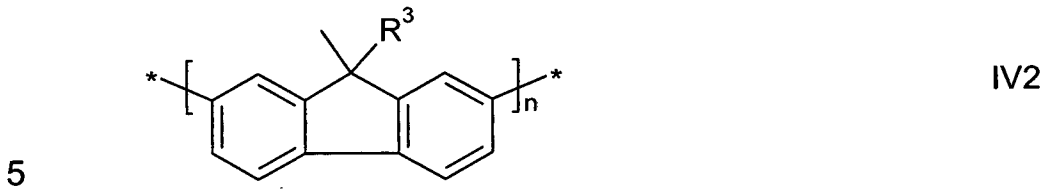
30

Besonders bevorzugte Polymere der Formel IV sind ausgewählt aus folgenden Unterformeln:

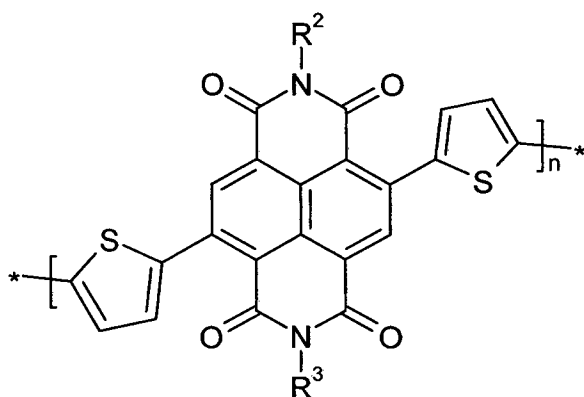
35



IV1

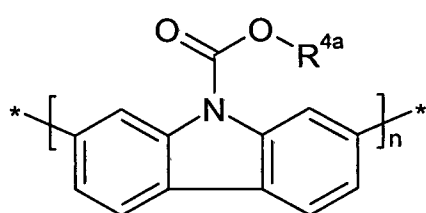


5



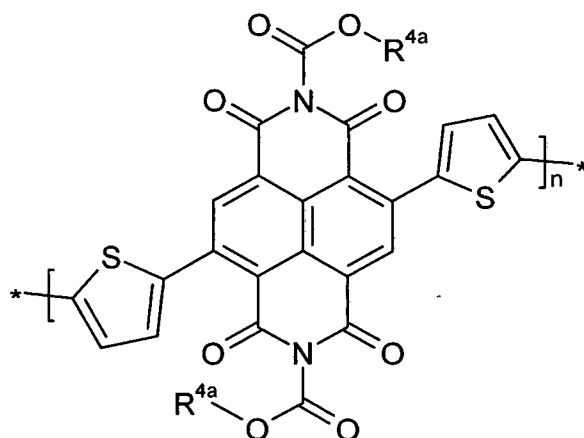
IV7

10



IV8

15



IV9

20

25

worin R^2 , R^3 und R^{4a} die in Formel I1-I14 angegebene Bedeutung besitzen und n die in Formel IV angegebene Bedeutung besitzt.

30

Bevorzugte Polymere der Formeln IV, IVa bis IVk und VI1 bis IV9 sind aus folgender Formel ausgewählt:

$$R^5\text{-Kette-R}^6$$

$$V$$

35

worin „Kette“ eine aus den obigen Formeln IV, IVa bis IVk und IV1 bis IV9 ausgewählte Polymerkette bedeutet, und R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander eine der für R^5 in Formel IIa angegebenen Bedeutungen

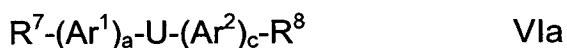
5 besitzen, oder H, F, Br, Cl, I, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CR}'=\text{CR}''_2$, $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{SiR}'\text{X}'\text{X}''$, $-\text{SiR}'\text{R}''\text{X}'$, $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{BR}'\text{R}''$, $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}'$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}'_3$ oder $-\text{ZnX}'$ bedeuten, worin X' und X'' Halogen bedeuten, R' , R'' und R''' jeweils unabhängig voneinander eine der für R^0 in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, und zwei der Reste R' , R'' und R''' zusammen mit dem jeweiligen Heteroatom, an das sie gebunden sind, auch eine Cyclosilyl-, Cyclostannyl-, Cycloboran- oder Cycloboronatgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen bilden können.

10 R^5 und R^6 bedeuten vorzugsweise H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Fluoralkyl, oder gegebenenfalls substituiertes C_{6-12} Aryl oder C_{2-10} Heteroaryl, besonders bevorzugt H Phenyl, oder Triphenylamin welches auch ein oder mehrfach mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen wie z.B. Methyl substituiert sein kann.

15 In den Polymeren der Formeln IV, IVa bis IVk, IV1 bis IV9 und V bedeuten x, y und z jeweils den molaren Anteil der Einheiten A, B und C, und n bedeutet den Polymerisationsgrad bzw. die Gesamtzahl aller Einheiten A, B und C. Diese Formeln beinhalten Blockcopolymere, statistische Copolymere und alternierende Copolymere von A, B und C, sowie
 20 Homopolymere von A für den Fall $x>0$ und $y=z=0$.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formeln VIa und VIb:

25



30 worin U, Ar^1 , Ar^2 , a und b die in Formel IIa angegeben Bedeutung besitzen und R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-Mesylat, O-Nonafat, $-\text{SiMe}_2\text{F}$, $-\text{SiMeF}_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$, $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$, $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$, $-\text{ZnX}^0$ und $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$, worin X^0 Halogen, vorzugsweise Cl, Br oder I bedeutet, Z^{1-4} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl und Aryl, welche gegebenenfalls substituiert sein können, und zwei Reste
 35

Z² zusammen mit den B- und O-Atomen auch eine Cycloboronatgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen bilden können, ausgenommen Monomere der Formel VIa, worin a und c 0 sind und U eine mit einer Carbamatgruppe substituierte Phenylen-2,5-diylgruppe bedeutet.

5

Besonders bevorzugt sind Monomere ausgewählt aus folgenden Formeln:



15



worin U, Ar¹, Ar², R⁷ und R⁸ wie in Formel VIa definiert sind.

20 Besonders bevorzugt sind Wiederholungseinheiten, Polymer und Monomere der Formeln I, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, V, VIa und VIb sowie deren Unterformeln gemäß den folgenden bevorzugten Ausführungsformen sowie deren Kombinationen:

25

- y ist > 0 und < 1 und z ist 0,
- y ist > 0 und < 1 und z ist > 0 und < 1,
- n ist mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 50, und bis zu 2,000, vorzugsweise bis zu 500.

30

- M_w ist mindestens 5,000, vorzugsweise mindestens 8,000, besonders bevorzugt mindestens 10,000, und vorzugsweise bis zu 300,000, besonders bevorzugt bis zu 100,000,

35

- M_w beträgt mindestens 5.000, vorzugsweise mindestens 8.000, besonders bevorzugt mindestens 10.000, und bis zu 300.000, vorzugsweise bis zu 100.000,

- X¹ bedeutet O oder NH, besonders bevorzugt O,

- Sp¹ bedeutet Alkylen mit 1 bis 20, besonders bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen oder Hexylen,
- 5 - Ar¹ und Ar² sind, jeweils unabhängig voneinander, und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus 1,4-Phenylen, Thiophen-2,5-diyl, Thiazol-2,5-diyl, Selenophen-2,5-diyl, Furan-2,5-diyl, Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl, Thieno[2,3-*b*]thiophen-2,5-diyl, Selenopheno[3,2-*b*]selenophen-2,5-diyl, Selenopheno[2,3-*b*]selenophen-2,5-diyl, Selenopheno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl oder 10 Selenopheno[2,3-*b*]thiophen-2,5-diyl, wobei alle diese Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise mit R^S wie vor- und nachstehend definiert, substituiert sein können,
- Ar³ und Ar⁴ sind, jeweils unabhängig voneinander, und bei jedem 15 Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus 1,4-Phenylen, Thiophen-2,5-diyl, Selenophen-2,5-diyl, Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl, Thieno[2,3-*b*]thiophen-2,5-diyl, Selenopheno[3,2-*b*]selenophen-2,5-diyl, Selenopheno[2,3-*b*]selenophen-2,5-diyl, Selenopheno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl, Selenopheno[2,3-*b*]thiophen-2,5-diyl, Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl, 2,2-Dithiophen, 2,2-Diselenophen, Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silol-5,5-diyl, 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl, 20 Carbazol-2,7-diyl, Fluoren-2,7-diyl, Indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen-2,7-diyl, Benzo[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']bis(silolo[3,2-*b*:3',2'-*b'*]thiophen)-2,7-diyl, Phenanthro[1,10,9,8-*c,d,e,f,g*]carbazol-2,7-diyl,
- 25 Benzo[2,1,3]thiadiazol-4,7-diyl, Benzo[2,1,3]selenadiazol-4,7-diyl, Benzo[2,1,3]oxadiazol-4,7-diyl, 2*H*-Benzotriazol-4,7-diyl, 3,4-Difluorthiophen-2,5-diyl, Thieno[3,4-*b*]pyrazin-2,5-diyl, Chinoxalin-5,8-diyl, Thieno[3,4-*b*]thiophen-4,6-diyl, Thieno[3,4-*b*]thiophen-6,4-diyl, 3,6-Di-thien-2-yl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion oder [1,3]Thiazolo[5,4-*d*][1,3]thiazol-2,5-diyl, wobei alle diese Reste unsubstituiert oder ein- 30 oder mehrfach, vorzugsweise mit R^S wie vor- und nachstehend definiert, substituiert sein können,
- Ar ist, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus 1,4-Phenylen, Thiophen-2,5-diyl, Selenophen-2,5-diyl, Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl, Thieno[2,3-*b*]thiophen-2,5-diyl, Selenopheno[3,2-*b*]selenophen-2,5-diyl, Selenopheno[2,3-*b*]selenophen-2,5-diyl,
- 35

- Selenopheno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl, Selenopheno[2,3-*b*]thiophen-2,5-
 diyl, Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl, 2,2-Dithiophen, 2,2-
 Diselenophen, Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silol-5,5-diyl, 4*H*-Cyclopenta[2,1-
 5 diyl, Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl, Carbazol-2,7-diyl, Fluoren-2,7-diyl,
 5 Indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen-2,7-diyl, Benzo[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']-
 bis(silolo[3,2-*b*:3',2'-*b'*]thiophen)-2,7-diyl, Phenanthro[1,10,9,8-*c,d,e,f,g*]-
 carbazol-2,7-diyl, Benzo[2,1,3]thiadiazol-4,7-diyl, Benzo[2,1,3]selena-
 diazol-4,7-diyl, Benzo[2,1,3]oxadiazol-4,7-diyl, 2*H*-Benzotriazol-4,7-diyl,
 10 3,4-Difluorthiophen-2,5-diyl, Thieno[3,4-*b*]pyrazin-2,5-diyl, Chinoxalin-
 5,8-diyl, Thieno[3,4-*b*]thiophen-4,6-diyl, Thieno[3,4-*b*]thiophen-6,4-diyl,
 [1,3]Thiazolo[5,4-*d*][1,3]thiazol-2,5-diyl oder
 Benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl, wobei alle diese
 Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise mit R^S wie
 vor- und nachstehend definiert, substituiert sein können, und alle Reste
 15 mindestens einfach mit Sp¹-X¹-C(O)-O-R¹ wie vor- und nachstehend
 definiert substituiert sind,
- das Polymer enthält keine gegebenenfalls substituierten
 20 Benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl-Einheiten, die zu
 einer mit einer Carbamat- oder Carbonatgruppe substituierten
 Phenylen-1,4-diyl-Einheit direkt benachbart sind,
 - Ar und Ar¹⁻⁴ sind verschieden von gegebenenfalls substituiertem
 Pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-3,6-diyl,
 - Ar und Ar¹⁻⁴ sind verschieden von gegebenenfalls substituiertem
 25 Phenylen-1,4-diyl,
 - R¹ ist von H verschieden,
 - R¹ bedeutet primäres Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, sekundäres Alkyl mit
 3 bis 30 C-Atomen oder tertiäres Alkyl mit 4 bis 30 C-Atomen, wobei in
 30 allen diesen Gruppen gegebenenfalls ein oder mehrere H-Atome durch
 F ersetzt sind,
 - R¹ bedeutet geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen,
 worin gegebenenfalls ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sind,
 - R¹ bedeutet cyclisches Alkyl 3 bis 20 C-Atomen, worin gegebenenfalls
 35 ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sind,

- R^1 bedeutet einen Rest enthaltend geradkettige und cyclische Alkylgruppen mit insgesamt 5 bis 20 C-Atomen, worin gegebenenfalls ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sind,
- 5 - R^0 und R^{00} sind aus H oder C_1 - C_{10} -Alkyl ausgewählt,
- R^S ist, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus geradkettigem, verzweigtem und/oder cyclischem Alkyl, Alkoxy oder Sulfonylalkyl mit 1 bis 30 C-Atomen, worin gegebenenfalls ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sind,
- 10 - R^S ist, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus Aryl, Aryloxy, Heteroaryl und Heteroaryloxy, welche gegebenenfalls mit F, Alkyl oder Alkoxy substituiert ist und 4 bis 30 Ringatome aufweist,
- R^S ist, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus
15 geradkettigem, verzweigtem und/oder cyclischem Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl und Alkylcarbonyloxy, worin gegebenenfalls ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sind,
- R^S bedeutet, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, F, Cl, Br, I, CN, R^9 , $-C(O)-R^9$, $-C(O)-O-R^9$, $-O-C(O)-R^9$, $-SO_2-R^9$ oder $-SO_3-R^9$,
20 worin R^9 geradkettiges, verzweigtes und/oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CF_2-$, $-CHR^0=CR^{00}-$, $-CY^1=CY^2-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können, dass dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin
25 auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder bedeutet Aryl, Heteroaryl, Aryloxy oder Heteroaryloxy mit 4 bis 20 Ringatomen, welches gegebenenfalls substituiert ist, vorzugsweise durch Halogen oder Alkyl oder Cycloalkyl wie vorstehend
30 definiert,
- R^0 und R^{00} bedeuten jeweils unabhängig voneinander H oder C_1 - C_{10} -Alkyl,
- R^5 und R^6 sind, jeweils unabhängig voneinander, und bei jedem
35 Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus H, Halogen, $-CH_2Cl$, $-CHO$, $-CH=CH_2$, $-SiR'R''R'''$, $-SnR'R''R'''$, $-BR'R''$, $-B(OR')(OR'')$, $-B(OH)_2$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Fluoralkyl und

gegebenenfalls substituiertem Aryl oder Heteroaryl mit 4 bis 10 Ringatomen, vorzugsweise Phenyl,

- 5 - R^7 und R^8 sind, jeweils unabhängig voneinander, und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-Mesylat, O-Nonafat, $-\text{SiMe}_2\text{F}$, $-\text{SiMeF}_2$, $-\text{O-SO}_2\text{Z}^1$, $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$, $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$, $-\text{ZnX}^0$ und $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$, worin X^0 Halogen, vorzugsweise Cl, Br oder I bedeutet, Z^{1-4} ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl und Aryl, welche gegebenenfalls substituiert sein können, und zwei Reste Z^2 zusammen mit den B- und O-Atomen auch eine Cycloboronatgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen bilden können.

15 Die Polymere und Monomere gemäß der vorliegenden Erfindung können nach oder in Analogie zu Verfahren synthetisiert werden, die dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben sind. Andere Herstellungsverfahren lassen sich den Beispielen entnehmen.

20 Beispielsweise lassen sich erfindungsgemäße Polymere in geeigneter Weise durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen, wie Yamamoto-Kupplung, Suzuki-Kupplung, Stille-Kupplung, Kumada-Kupplung, Negishi-Kupplung, Sonogashira-Kupplung, Heck-Kupplung, Buchwald-Kupplung oder Synthese nach Yokozawa, herstellen. Suzuki-Kupplung, Yamamoto-Kupplung und Stille-Kupplung sind besonders bevorzugt.

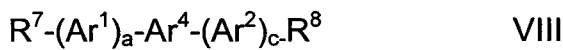
25 Die Monomere, die zur Bildung der Wiederholungseinheiten der Polymere polymerisiert werden, können nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

30 Die Polymere werden vorzugsweise aus Monomeren der Formel VIa oder VIb oder ihren bevorzugten Unterformeln wie vor- und nachstehend beschrieben hergestellt.

35 Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Polymers durch Kuppeln einer oder mehrerer gleicher oder verschiedener Monomereinheiten der Formel I oder eines oder mehrerer gleicher oder verschiedener Monomere der Formel VIa oder VIb

miteinander und/oder mit einem oder mehreren Comonomeren in einer Polymerisierungsreaktion, vorzugsweise in einer Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion.

5 Geeignete und bevorzugte Co-Monomere sind ausgewählt aus folgenden Formeln:



10 $R^7-Ar^1-R^8 \quad IX$

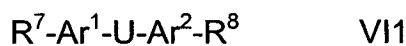


15 worin Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , a und c die in Formel IIa und IIIa angegebene Bedeutung besitzen, und R^7 und R^8 die in Formel VIa angegebene Bedeutung besitzen.

20 Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers durch Reaktion eines oder mehrerer gleicher oder verschiedener Monomere der Formel VIa oder VIb mit einem oder mehreren Monomeren der Formel VIII, und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus den Formeln IX und X, in einer Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion, worin vorzugsweise R^7 und R^8 ausgewählt sind aus Cl, Br, I, $-B(OZ^2)_2$ und $-Sn(Z^4)_3$.

25 Besonders bevorzugte Verfahren sind ausgewählt aus folgenden Ausführungsformen

30 a) ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion eines Monomers der Formel VI1



mit einem Monomer der Formel IX

35 $R^7-Ar^1-R^8 \quad IX$

b) ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion eines Monomers der Formel VI2

5 R^7-U-R^8 VI2

mit einem Monomer der Formel VIII1

10 $R^7-Ar^1-Ar^4-Ar^2-R^8$ VIII1

c) ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion eines Monomers der Formel VI2

15 R^7-U-R^8 VI2

mit einem Monomer der Formel VIII2

$R^7-Ar^4-R^8$ VIII2

20 d) ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion eines Monomers der Formel VI2

R^7-U-R^8 VI2

25 mit einem Monomer der Formel VIII2

$R^7-Ar^4-R^8$ VIII2

und einem Monomer der Formel IX

30 $R^7-Ar^1-R^8$ IX

e) ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion eines Monomers der Formel VI1

35 $R^7-U-Ar^1-U-R^8$ VI5

mit einem Monomer der Formel IX



5

f) ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers durch Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion eines Monomers der Formel VI2



10

Mit einem Monomer der Formel IX



15

und einem Monomer der Formel X



20

worin R^7 , R^8 , U, $Ar^{1,2,3,4}$ wie in Formel IIa, IIIa und VIa definiert sind, und R^7 und R^8 vorzugsweise aus Cl, Br, I, $-B(OZ^2)_2$ und $-Sn(Z^4)_3$ wie in Formel VIa definiert ausgewählt sind.

25

Bevorzugte Aryl-Aryl-Kupplungsverfahren und Polymerisationsverfahren sind Yamamoto-Kupplung, Kumada-Kupplung, Negishi-Kupplung, Suzuki-Kupplung, Stille-Kupplung, Sonogashira-Kupplung, Heck-Kupplung, C-H-Aktivierings-Kupplung, Ullmann-Kupplung und Buchwald-Kupplung, und Synthese nach Yokozawa. Besonders bevorzugt sind die Suzuki-, Negishi-, Stille- und Yamamoto-Kupplung und die Synthese nach Yokozawa.

30

Letztgenannte ist z.B. in Yokozawa (R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542–17547.) beschrieben, Die Suzuki-Kupplung ist z.B. in der WO 00/53656 A1 oder M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686–7691 beschrieben. Die Negishi-Kupplung ist z.B. in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 683-684 beschrieben. Die Yamamoto-Kupplung ist z.B. in T. Yamamoto *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, **1993**, *17*, 1153-1205, WO 2004/022626 A1 oder N. Kobayashi, R. Koguchi, M. Kijima, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9102–9111

35

beschrieben, und die Stille-Kupplung ist z.B. in Z. Bao et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12426–12435 beschrieben.

- 5 Beispielsweise werden für die Yamamoto-Kupplung vorzugsweise Monomere wie oben beschrieben mit zwei reaktiven Halogenidgruppen verwendet. Für die Suzuki-Kupplung werden vorzugsweise Monomere wie oben beschrieben mit zwei reaktiven Boronsäure- oder Boronsäureestergruppen sowie Monomere mit zwei reaktiven Halogenidgruppen, oder Monomere mit einer reaktiven Boronsäure- oder Boronsäureestergruppe und einer reaktiven Halogenidgruppe verwendet. Für die Stille-Kupplung werden vorzugsweise Monomere wie oben beschrieben mit zwei reaktiven Stannylgruppen sowie Monomere mit zwei reaktiven Halogenidgruppen, oder Monomere mit einer reaktiven Stannylgruppe und einer reaktiven Halogenidgruppe verwendet. Für die Negishi-Kupplung werden vorzugsweise Monomere wie oben beschrieben mit zwei reaktiven Organozinkgruppen sowie Monomere mit zwei reaktiven Halogenidgruppen, oder Monomere mit einer reaktiven Organozinkgruppe und einer reaktiven Halogenidgruppe verwendet.
- 10
- 15
- 20 Bevorzugte Katalysatoren, insbesondere für die Suzuki-, Negishi- oder Stille-Kupplung, sind ausgewählt aus Pd(0)-Komplexen und Pd(II)-Salzen. Bevorzugte Pd(0)-Komplexe sind solche, die mindestens einen Phosphinliganden wie Pd(PPh₃)₄ tragen. Ein weiterer bevorzugter Phosphinligand ist Tris(*ortho*-tolyl)phosphin, d.h. Pd(o-Tol)₄. Zu den bevorzugten Pd(II)-Salzen zählt Palladiumacetat, d.h. Pd(OAc)₂. Der Pd(0)-Komplex kann auch z.B. hergestellt werden durch Mischen eines Pd(0)-Dibenzylidenaceton-Komplexes, wie z.B. Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), oder eines Pd(II)-Salzes wie z.B. Palladiumacetat, mit einem Phosphinligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tris(*ortho*-tolyl)phosphin oder Tri(*tert*-butyl)phosphin. Die Suzuki-Polymerisation wird in Gegenwart einer Base, z.B. Natriumcarbonat, Kaliumphosphat, Lithiumhydroxid, oder Kaliumphosphat, oder einer organischen Base, wie Tetraethylammoniumcarbonat oder Tetraethylammoniumhydroxid, durchgeführt. Bei der Yamamoto-Polymerisation wird ein Ni(0)-Komplex, z.B. Bis(1,5-cyclooctadienyl)nickel(0) eingesetzt.
- 25
- 30
- 35

Die Suzuki-Polymerisation kann verwendet werden, um sowohl Homopolymere als auch statistische und alternierende Copolymere und zufällig verteilte Blockcopolymere herzustellen. Statistische oder Blockcopolymere lassen sich beispielsweise aus den obigen Monomeren herstellen, in der
5 eine der reaktiven Gruppen Halogen bedeutet und die andere reaktive Gruppe eine Boronsäure- oder Boronsäurederivat-Gruppe bedeutet. Die Synthese der statistischen, alternierenden und Blockcopolymere ist beispielsweise in der WO 03/048225 A2 oder WO 2005/014688 A2 ausführlicher beschrieben.

10

Als Alternativen zu Halogenen wie oben beschrieben können Abgangsgruppen der Formel $-O-SO_2Z^1$ verwendet werden, in der Z^1 wie oben beschrieben ist. Spezifische Beispiele derartiger Abgangsgruppen sind Tosylat, Mesylat und Triflat.

15

Monomere der Formel VIa und VIb können z.B. gemäß Schema 1 oder in Analogie dazu hergestellt werden

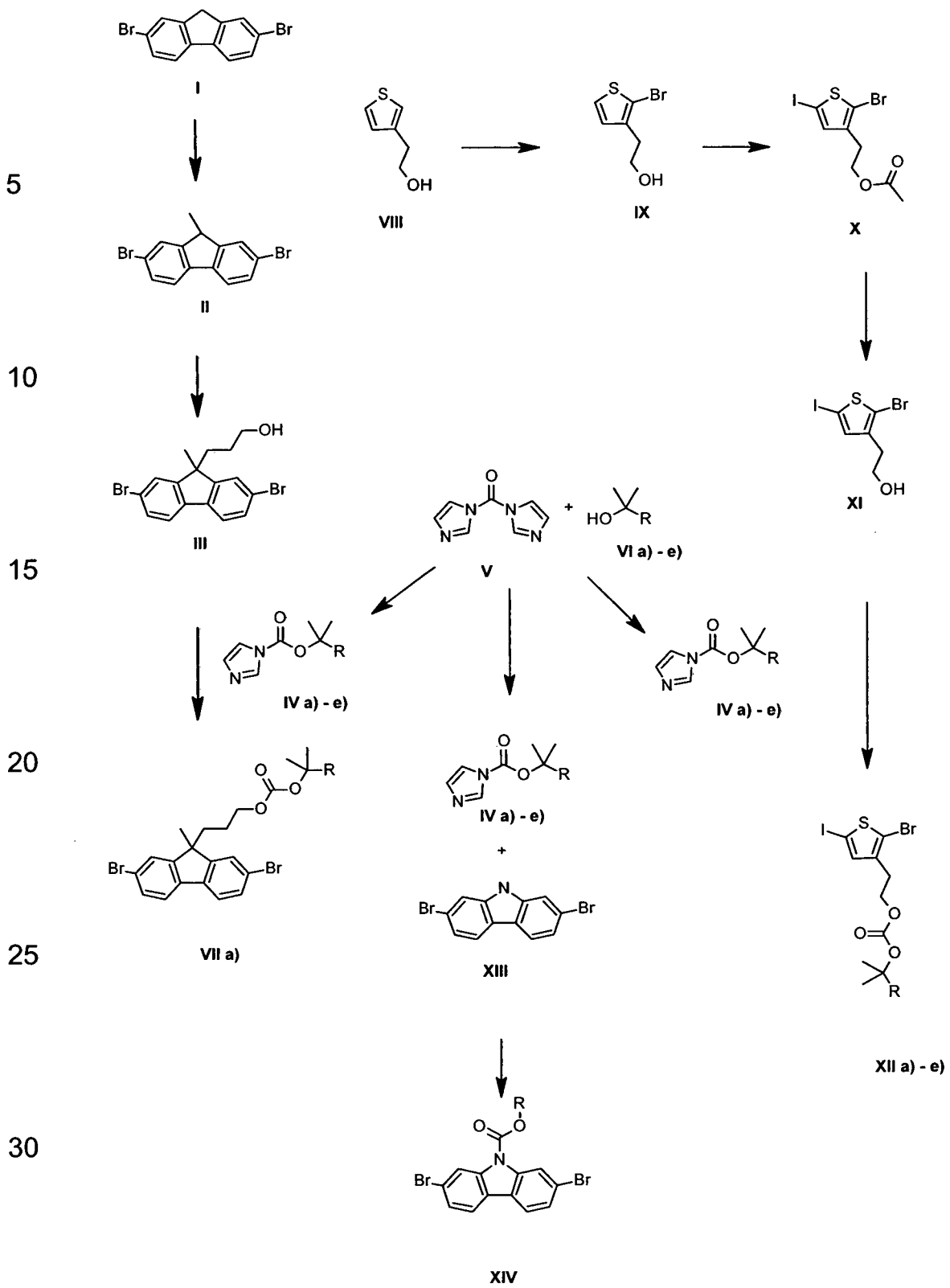
Schema 1

20

25

30

35



Die Monomere der Formel VIa und VIb basierend auf dem Benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diy-Bausteinen IV6 und

IV7 können z.B: gemäß Schema 2 oder in Analogie dazu hergestellt werden.

Schema 2

5

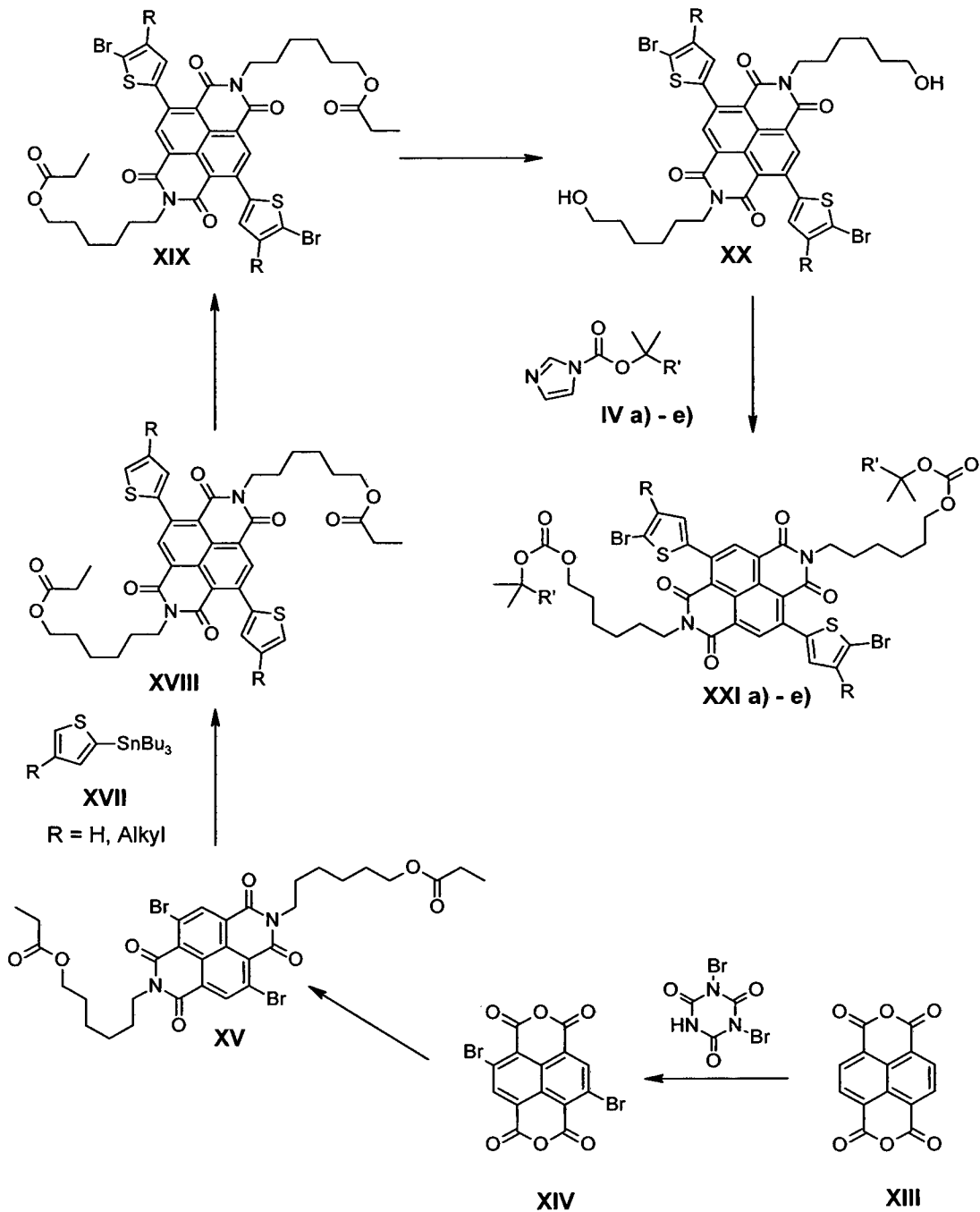
10

15

20

25

30



35

Die Monomere der Formel IV9 und IV10 basierend auf dem Benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl-Bausteinen I10a

und I11a können z.B: gemäß Schema 3 oder in Analogie dazu hergestellt werden.

Schema 3:

5

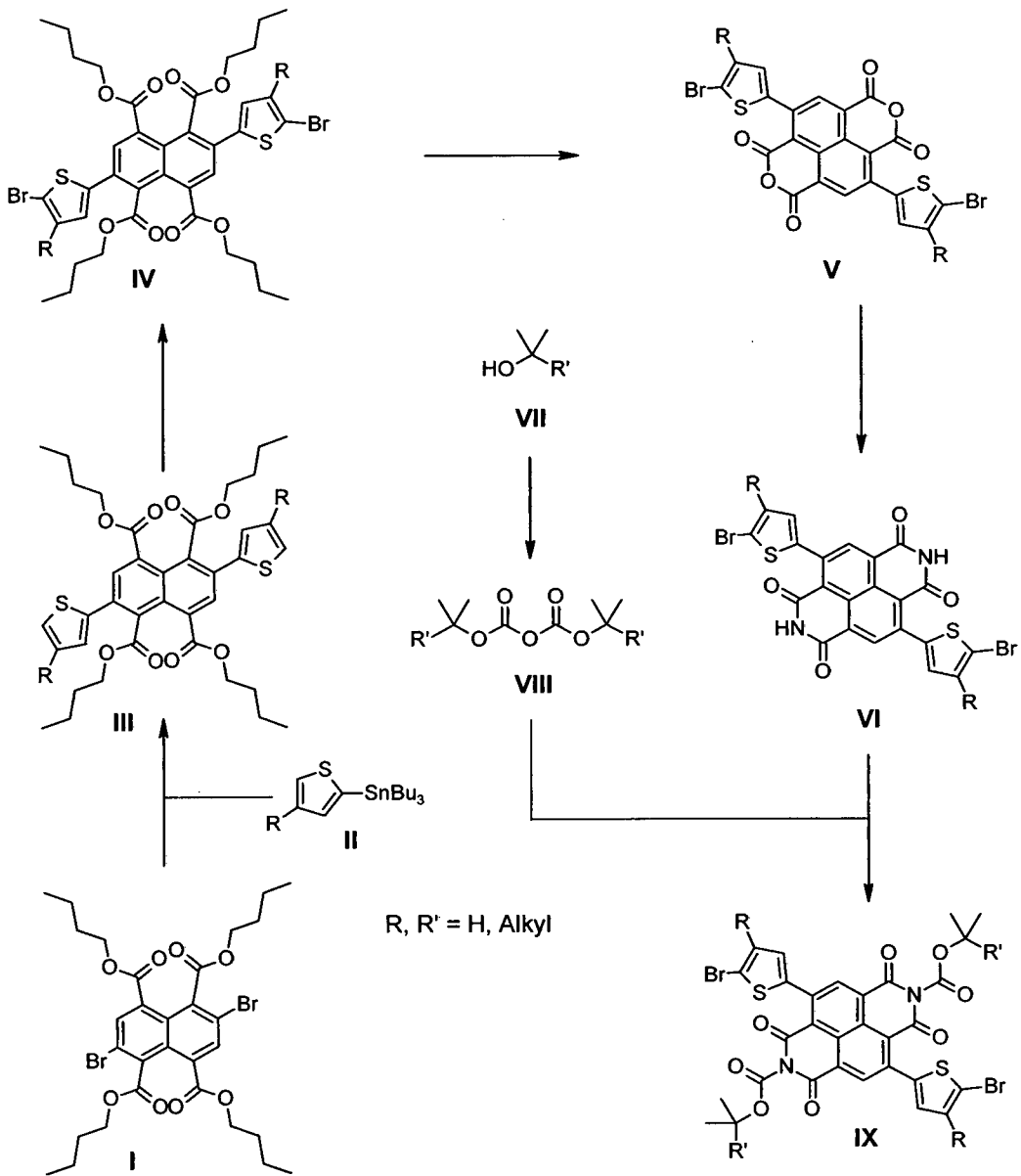
10

15

20

25

30



Die neuen Verfahren zur Herstellung von Monomeren und Polymeren wie vor- und nachstehend beschrieben sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

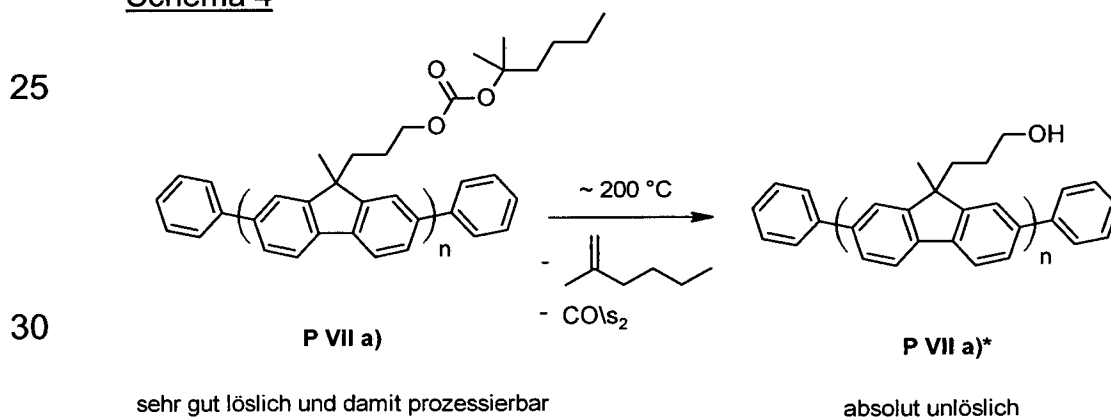
35

Die Abspaltung der Carbonat- oder Carbamatseitenketten aus einem erfindungsgemäßen Polymer kann einfach durch Erhitzen erfolgen, z.B. nachdem das Polymer, oder ein das Polymer enthaltende Material, als Halbleiterschicht auf ein Substrat oder ein elektronisches Bauteil aufgebracht worden ist.

Die Temperatur der Abspaltung kann anhand Thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Dynamischer Differenzkalometrie (*engl.* Differential Scanning Calorimetry DSC) bestimmt werden. Bei den aus der Literatur bekannten Seitenketten liegt die Temperatur typischerweise bei 210 °C bzw. 310 °C, um zum komplett defunktionalisiertem Polymerrückgrat zu gelangen. Bei den erfindungsgemäße thermisch abspaltbaren Gruppen liegt diese Temperatur dagegen bei <200 °C und kann noch weiter gesenkt werden, z.B. durch Ersatz der Alkylreste durch z.B. Alkenylreste. Die in dieser Erfindung beschriebenen halbleitenden Polymere besitzen nach der Abspaltung üblicherweise eine Alkoholgruppe, eine Amin- oder eine Imidfunktion. Diese können Wasserstoffbrücken bilden, welche die Löslichkeit weiter senken.

Als Beispiel ist in Schema 4 die thermische Abspaltungsreaktion für ein erfindungsgemäßes Polymer der Formel IV2 gezeigt.

Schema 4



Vorzugsweise wird die Abspaltungsreaktion durch Erhitzen des erfindungsgemäßen Polymers auf eine Temperatur von <200°C durchgeführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Abspaltung der Carbonat- oder Carbamatgruppen eines erfindungsgemäßen Polymers, durch Erhitzen des Polymers oder einer Schicht, z.B. einer Halbleiterschicht, enthaltend das erfindungsgemäße Polymer, auf eine Temperatur von $\leq 200^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise von 150°C bis 200°C . Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polymer oder eine Halbleiterschicht erhältlich durch dieses Verfahren.

Die Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung können auch in Mischungen oder Polymerblends verwendet werden, zum Beispiel zusammen mit monomeren Verbindungen oder zusammen mit anderen Polymeren mit Ladungstransport-, Halbleiter-, elektrisch leitenden, photoleitenden und/oder lichtemittierenden Halbleitereigenschaften oder zum Beispiel mit Polymeren mit Lochblockierenden oder Elektronenblockierenden Eigenschaften für die Verwendung als Zwischenschichten oder Ladungsblockierungsschichten in OLED-Vorrichtungen. Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft daher einen Polymerblend, der ein oder mehrere Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung und ein oder mehrere weitere Polymere mit einer oder mehreren der oben genannten Eigenschaften enthält. Diese Blends können nach herkömmlichen Verfahren hergestellt werden, die im Stand der Technik beschrieben und dem Fachmann bekannt sind. Typischerweise werden die Polymere miteinander vermischt oder in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und die Lösungen zusammengegeben.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Formulierung, die ein oder mehrere Polymere, Mischungen oder Polymerblends wie vor- und nachstehend beschrieben und ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthält.

Bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ether und Gemische von diesen. Zu weiteren Lösungsmitteln, die verwendet werden können, zählen 1,2,4-Trimethylbenzol, 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, Pentylbenzol, Mesitylen, Cumol, Cymol, Cyclohexylbenzol, Diethylbenzol, Tetralin, Decalin, 2,6-Lutidin, 2-Fluor-m-xylol, 3-Fluor-o-xylol, 2-Chlorbenzo-

trifluorid, Dimethylformamid, 2-Chlor-6-fluortoluol, 2-Fluoranisol, Anisol, 2,3-Dimethylpyrazin, 4-Fluoranisol, 3-Fluoranisol, 3-Trifluor-methylanisol, 2-Methylanisol, Phenetol, 4-Methylanisol, 3-Methylanisol, 4-Fluor-3-methylanisol, 2-Fluorbenzotrifluorid, 4-Fluorveratrol, 2,6-Dimethylanisol, 3-Fluorbenzotrifluorid, 2,5-Dimethylanisol, 2,4-Dimethylanisol, Benzotrifluorid, 3,5-Dimethylanisol, N,N-Dimethylanilin, Benzoessäureethylester, 1-Fluor-3,5-dimethoxybenzol, 1-Methylnaphthalin, N-Methylpyrrolidinon, 3-Fluorbenzotrifluorid, Benzotrifluorid, Benzotrifluorid, 1,4-Dioxan, Trifluor-methoxybenzol, 4-Fluorbenzotrifluorid, 3-Fluorpyridin, Toluol, 2-Fluortoluol, 2-Fluorbenzotrifluorid, 3-Fluortoluol, 4-Isopropylbiphenyl, Phenylether, Pyridin, 4-Fluortoluol, 2,5-Difluortoluol, 1-Chlor-2,4-difluorbenzol, 2-Fluorpyridin, 3-Chlorfluorbenzol, 3-Chlorfluorbenzol, 1-Chlor-2,5-difluorbenzol, 4-Chlorfluorbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 2-Chlorfluorbenzol, p-Xylol, m-Xylol, o-Xylol oder Gemisch aus o-, m- und p-Isomeren.

5 Lösungsmittel mit relativ geringer Polarität werden im Allgemeinen bevorzugt. Für den Tintenstrahldruck werden Lösungsmittel mit hohen Siedetemperaturen und Lösungsmittelgemische bevorzugt. Für das Spincoating werden alkylierte Benzole wie Xylol und Toluol bevorzugt.

10 Zu den Beispielen besonders bevorzugter Lösungsmittel gehören, ohne hierauf beschränkt zu sein, Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Morpholin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlor-ethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Essigsäureethylester, 25 n-Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetralin, Decalin, Indan, Benzoessäuremethylester, Benzoessäureethylester, Mesitylen sowie Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel.

30 Die Konzentration der Polymere in der Lösung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%. Gegebenenfalls enthält die Lösung auch ein oder mehrere Bindemittel zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften, wie z.B. in der WO 2005/055248 A1 beschrieben.

35 Nach entsprechendem Mischen und Altern werden die Lösungen in eine der folgenden Kategorien eingestuft: vollständige Lösung, Grenzlösung

- oder unlöslich. Die Konturlinie wird gezeichnet, um die Löslichkeitsparameter-Wasserstoffbindungsgrenzen anzugeben, die Löslichkeit und Unlöslichkeit trennen. „Vollständige“ Lösungsmittel, die in den Löslichkeitsbereich fallen, können aus Literaturwerten ausgewählt werden, wie sie in „Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr und Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, Nr 496, 296 (1966)“ veröffentlicht sind. Lösungsmittelgemische können ebenfalls verwendet werden und können wie in „Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, S. 9-10, 1986“ beschrieben identifiziert werden. Eine derartige Vorgehensweise kann zu einem Gemisch von „Nicht“-Lösungsmitteln führen, welches beide Polymere der vorliegenden Erfindung löst, auch wenn es wünschenswert ist, wenn mindestens ein echtes Lösungsmittel in einem Gemisch vorhanden ist.
- Die Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung können auch in strukturierten Halbleiterschichten in den Vorrichtungen wie vor- und nachstehend beschrieben verwendet werden. Für Anwendungen in der modernen Mikroelektronik ist es im Allgemeinen wünschenswert, kleine Strukturen oder Muster zu erzeugen, um die Kosten (mehr Vorrichtungen/Flächeneinheit) und den Energieverbrauch zu reduzieren. Die Strukturierung dünner Schichten, die ein Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, kann beispielsweise durch Photolithographie, Elektronenstrahlolithographie oder Laserstrukturierung durchgeführt werden.
- Zur Verwendung als dünne Schichten in elektronischen oder elektrooptischen Vorrichtungen können die Polymere, Polymerblends oder Formulierungen der vorliegenden Erfindung mit jedem geeigneten Verfahren abgeschieden werden. Flüssigbeschichtung von Vorrichtungen ist wünschenswerter als Vakuumbedampfungstechniken. Abscheidungsverfahren aus der Lösung sind besonders bevorzugt. Die Formulierungen der vorliegenden Erfindung ermöglichen die Verwendung einer Reihe von Flüssigbeschichtungstechniken. Zu den bevorzugten Abscheidungstechniken zählen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Dipcoating, Spincoating, Tintenstrahldruck, Hochdruck, Siebdruck, Rakelbeschichtung, Walzendruck, Umkehrwalzendruck, Offset-Lithographiedruck, Flexodruck, Rollendruck, Spraycoating, Brushcoating oder Tampondruck. Der Tintenstrahldruck ist

besonders bevorzugt, da er die Herstellung hochauflösender Schichten und Vorrichtungen ermöglicht.

5 Ausgewählte Formulierungen der vorliegenden Erfindung können durch Tintenstrahldruck oder Mikrodosierung auf vorgefertigte Substrate für Vorrichtungen aufgebracht werden. Vorzugsweise können zum Aufbringen der organischen Halbleiterschicht auf ein Substrat großtechnische piezo-

10 elektrische Druckköpfe wie die von Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar vertriebenen verwendet werden, ohne hierauf beschränkt zu sein. Auch können halb-

technische Köpfe wie die von Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments, Toshiba TEC hergestellten oder Einzeldüsen-Mikrodosierer wie die von Microdrop und Microfab hergestellten verwendet werden.

15 Zum Aufbringen durch Tintenstrahldruck oder Mikrodosierung sollten die Polymere zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Lösungsmittel müssen die oben angegebenen Anforderungen erfüllen und dürfen keinen nachteiligen Einfluss auf den gewählten Druckkopf haben. Des weiteren sollten Lösungsmittel Siedepunkte $>100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise

20 $>140^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt $>150^{\circ}\text{C}$ besitzen, um durch Eintrocknen der Lösung im Druckkopf verursachte Betriebsprobleme zu verhindern. Neben den oben genannten Lösungsmitteln zählen substituierte und nicht substituierte Xylolderivate, Di- C_{1-2} -alkylformamid, substituierte und nicht substituierte Anisole und andere Phenoetherderivate, substituierte Heterocyclen wie substituierte Pyridine, Pyrazine, Pyrimidine, Pyrrolidinone,

25 substituierte und nicht substituierte *N,N*-Di- C_{1-2} -alkylaniline und andere fluoridierte oder chlorierte Aromaten zu den geeigneten Lösungsmitteln.

30 Ein bevorzugtes Lösungsmittel zum Abscheiden eines Polymers gemäß der vorliegenden Erfindung durch Tintenstrahldruck enthält ein Benzolderivat, bei dem ein Benzolring durch einen oder mehrere Substituenten substituiert ist, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome bei dem einen oder den mehreren Substituenten mindestens drei beträgt. Beispielsweise kann das Benzolderivat mit einer Propylgruppe oder drei Methylgruppen

35 substituiert sein, wobei in beiden Fällen insgesamt mindestens drei Kohlenstoffatome vorhanden sind. Ein derartiges Lösungsmittel gestattet die

5 Bildung einer das Lösungsmittel mit dem Polymer enthaltenden Tinten-
strahlflüssigkeit, was ein Verstopfen der Düsen und Separieren der Kom-
ponenten während des Sprühens reduziert oder verhindert. Zu dem/den
Lösungsmittel(n) können die aus der folgenden Liste von Beispielen aus-
gewählten zählen: Dodecylbenzol, 1-Methyl-4-tert.-butylbenzol, Terpeneol,
Limonen, Isodurool, Terpinolen, Cymol, Diethylbenzol. Bei dem Lösungs-
mittel kann es sich um ein Lösungsmittelgemisch, das heißt eine Kombi-
10 nation von zwei oder mehr Lösungsmitteln, handeln, wobei jedes
Lösungsmittel vorzugsweise einen Siedepunkt $>100^{\circ}\text{C}$, besonders
bevorzugt $>140^{\circ}\text{C}$ besitzt. Derartige Lösungsmittel verbessern auch die
Filmbildung in der abgeschiedenen Schicht und verringern Defekte in der
Schicht.

15 Die Tintenstrahlflüssigkeit (das heißt die Mischung aus Lösungsmittel,
Bindemittel und Halbleiterverbindung) weist vorzugsweise bei 20°C eine
Viskosität von 1-100 mPa·s, besonders bevorzugt 1-50 mPa·s und insbe-
sondere bevorzugt 1-30 mPa·s auf.

20 Die Polymere oder Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung
können zusätzlich eine oder mehrere weitere Komponenten oder Zusätze
enthalten, die für z.B. aus oberflächenaktiven Verbindungen, Schmier-,
Netz-, Dispergier-, Hydrophobier-, Haftmitteln, Fließverbesserern, Ent-
schäumen, Entgasungsmitteln, Verdünnungsmitteln, die reaktiv oder nicht
reaktiv sein können, Hilfsstoffen, Farbmitteln, Farbstoffen oder Pigmenten,
25 Sensibilisierern, Stabilisatoren, Nanopartikeln oder Inhibitoren ausgewählt
sind.

30 Die Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung sind als Ladungstrans-
port-, Halbleiter-, elektrisch leitende, photoleitende oder lichtemittierende
Materialien in optischen, elektrooptischen, elektronischen, Elektrolumines-
zenz- oder Photolumineszenz-Komponenten oder -Vorrichtungen ver-
wendbar. Bei diesen Vorrichtungen werden die Polymere der vorliegenden
Erfindung typischerweise als dünne Schichten oder Filme aufgebracht.

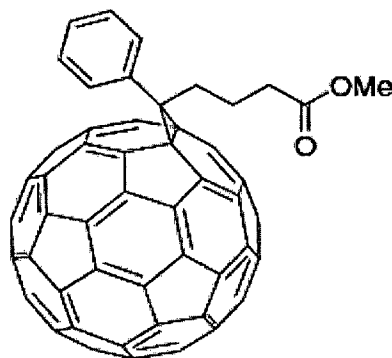
35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die
Verwendung eines erfindungsgemäßen halbleitenden Polymers,

Polymerblends, oder einer erfindungsgemäßen Formulierung oder Schicht in einer elektronischen Vorrichtung. Die Formulierung kann in verschiedenen Vorrichtungen und Geräten als Halbleitermaterial mit hoher Beweglichkeit verwendet werden. Die Formulierung kann beispielsweise in Form einer Halbleiterschicht oder eines Halbleiterfilms verwendet werden. Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung in einem weiteren Aspekt eine Halbleiterschicht für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung bereit, wobei die Schicht ein Polymer, ein Polymerblend oder eine Formulierung gemäß der Erfindung enthält. Die Schicht oder der Film kann weniger als etwa 30 Mikron sein. Für die Anwendung in verschiedenen elektronischen Vorrichtungen kann die Dicke weniger als etwa 1 Mikron dick sein. Die Schicht kann mittels einer beliebigen der vorstehend genannten Lösungsbeschichtungs- oder Drucktechniken abgeschieden werden, zum Beispiel auf einem Teil einer elektronischen Vorrichtung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, die ein Polymer, ein Polymerblend, eine Formulierung oder eine organische Halbleiterschicht gemäß der vorliegenden Erfindung enthält. Besonders bevorzugte Vorrichtungen sind OFETs, TFTs, ICs, logische Schaltungen, Kondensatoren, RFID-Tags, OLEDs, OLETs, OPEDs, OPVs, OPDs, Solarzellen, Laserdioden, Photoleiter, Photodetektoren, elektrographische Vorrichtungen, elektrographische Aufzeichnungsvorrichtungen, organische Speichervorrichtungen, Sensorvorrichtungen, Ladungsinjektionsschichten, Schottky-Dioden, Planarisierungsschichten, Antistatikfolien, leitende Substrate und leitende Muster.

Besonders bevorzugte elektronische Vorrichtung sind OFETs, OLEDs, OPV- und OPD-Vorrichtungen, insbesondere OPV-Vorrichtungen mit Volumen-Heteroübergang (englisch „bulk heterojunction“ oder „BHJ“). In einem OFET kann zum Beispiel der aktive Halbleiterkanal zwischen Drain und Source die erfindungsgemäße Schicht enthalten. Als weiteres Beispiel kann in einer OLED-Vorrichtung die Ladungs(Loch- oder Elektronen-)injektions- oder -transportschicht die erfindungsgemäße Schicht enthalten.

Für die Verwendung in OPV- oder OPD-Vorrichtungen wird das erfindungsgemäße Polymer vorzugsweise in einer Formulierung verwendet, die einen Halbleiter des p-Typs (Elektronendonator) und einen Halbleiter des n-Typs (Elektronenakzeptor) umfasst oder enthält, besonders bevorzugt im Wesentlichen hieraus besteht und sehr bevorzugt ausschließlich hieraus besteht. Der Halbleiter des p-Typs ist vorzugsweise ein erfindungsgemäßes Polymer. Der Halbleiter des n-Typs ist z.B. ein anorganisches Material wie Zinkoxid (ZnO_x), Zink-Zinn-Oxid (ZTO), Titanoxid (TiO_x), Molybdänoxid (MoO_x), Nickeloxid (NiO_x), oder Cadmiumselenid (CdSe), oder ein organisches Material wie Graphen, ein Fulleren oder ein substituiertes Fulleren, z.B. ein Inden- C_{60} -Fulleren-Bisaddukt wie ICBA, oder (6,6)-Phenyl-buttersäuremethylester-derivatisiertes Methano- C_{60} -Fulleren, auch als „PCBM“ oder „ C_{60}PCBM “ bekannt, wie beispielsweise in G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 1995, Bd. 270, S. 1789 ff offenbart und mit der unten gezeigten Struktur, oder eine strukturanaloge Verbindung mit z.B. einer C_{70} -Fullerengruppe (C_{70}PCBM) oder ein Polymer (siehe z.B. Coakley, K. M. und McGehee, M. D. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533) handeln. Erfindungsgemäße Polymere, die eine Akzeptorgruppe, wie z.B. eine Wiederholungseinheit der Formel I10 oder I11 enthalten, können auch als n-Typ Halbleiter eingesetzt werden.



PCBM-C60

Um eine photoaktive Schicht in einer erfindungsgemäßen OPV- oder OPD-Vorrichtung zu bilden, wird ein erfindungsgemäßes Polymer vorzugsweise gemischt mit einem Fulleren oder einem substituierten Fulleren wie PCBM- C_{60} , PCBM- C_{70} , bis-PCBM- C_{60} , bis-PCBM- C_{70} , ICBA (1',1'',4',4''- tetrahydro-di[1,4]methano-naphthaleno

[1,2:2',3';5,6:2'',3'']_{5,6}fullerene-C₆₀-Ih), oder mit Graphen oder einem Metalloxid wie z.B. ZnO_x, TiO_x, ZTO, MoO_x, NiO_x.

5 Eine erfindungsgemäße OPV- oder OPD-Vorrichtung umfasst vorzugsweise ausser der photoaktiven Schicht eine erste transparente oder semi-transparente Elektrode auf einem transparenten oder semi-transparenten Substrat auf einer Seite der photoaktiven Schicht, sowie eine zweite metallische oder semi-transparente Elektrode auf der anderen Seite der photoaktiven Schicht.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst eine erfindungsgemäße OPV- oder OPD-Vorrichtung, zwischen der photoaktiven Schicht und der ersten und/oder zweiten Elektrode, eine oder mehrere Zwischenschichten oder Pufferschichten, welche als Lochtransport- und/oder elektronenblockierende Schicht fungieren können und ein Material enthalten wie beispielsweise ein Metalloxid, z.B. ZTO, MoO_x, NiO_x, einen konjugierten Polymerelektrolyten, z.B. PEDOT:PSS, ein konjugiertes Polymer, z.B. Polytriarylamin (PTAA), oder eine organische Verbindung, z.B. N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (NPB), N,N'-Diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD), oder eine oder mehrere Zwischenschichten oder Pufferschichten, welche als lochblockierende und/oder Elektronentransportschicht fungieren können und ein Material enthalten wie beispielsweise ein Metalloxid, z.B., ZnO_x, TiO_x, ein Salz, z.B. LiF, NaF, CsF, einen konjugierten Polymerelektrolyten, z.B. Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen], Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluoren]-*b*-poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen], oder Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluoren)], oder eine organische Verbindung, z.B. tris(8-Chinolinolato)-Aluminium(III) (Alq₃), oder 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin.

30

In einer Mischung eines erfindungsgemäßen Polymers oder Polymerblends mit einem Fulleren oder substituiertem Fulleren beträgt das Verhältnis Polymer:Fulleren vorzugsweise von 5:1 bis 1:5 Gewichtsanteilen, besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:3 Gewichtsanteilen, ganz besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:2 Gewichtsanteilen. Ein

35

polymeres Bindemittel kann auch zugefügt werden, vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 95 Gew.-%. Beispiele für geeignete und bevorzugte Bindemittel umfassen Polystyrol (PS), Polypropylen (PP) und Polymethylmethacrylat (PMMA).

5

Zur Herstellung dünner Schichten in BHJ-OPV-Vorrichtungen können die Polymere, Polymerblends oder Formulierungen der vorliegenden Erfindung mit jedem geeigneten Verfahren abgeschieden werden.

10

Flüssigbeschichtung von Vorrichtungen ist wünschenswerter als Vakuumbedampfungstechniken. Abscheidungsverfahren aus der Lösung sind besonders bevorzugt. Die Formulierungen der vorliegenden Erfindung ermöglichen die Verwendung einer Reihe von Flüssigbeschichtungstechniken. Zu den bevorzugten Abscheidungstechniken zählen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Dipcoating, Spincoating, Tintenstrahldruck, Hochdruck, Siebdruck, Rakelbeschichtung, Walzendruck, Umkehrwalzendruck, Offset-Lithographiedruck, Flexodruck, Rollendruck, Slot-Dye-Coating, Spraycoating, Brushcoating oder Tampondruck. Der Tintenstrahldruck ist besonders bevorzugt, da er die Herstellung hochauflösender Schichten und Vorrichtungen ermöglicht.

20

Für die Herstellung von OPV-Vorrichtungen und OPV-Modulen besonders bevorzugt sind Flächendruckverfahren die mit flexiblen Substraten kompatibel sind, wie z.B. Slot-Dye-Coating oder Spraycoating .

25

Bei der Auswahl geeigneter Lösungsmittel zur Herstellung von BHJ-Schichten aus einem erfindungsgemäßen Polymer und einem Fulleren sollte auf eine komplette Lösung beider Komponenten geachtet werden, sowie auf die Grenzflächenbedingungen (z.B.. die rheologischen Eigenschaften) die aus dem gewählten Druck- oder

30

Beschichtungsverfahren resultieren.

Zu diesem Zweck werden organische Lösungsmittel verwendet. Typische Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische und/oder chlorierte Lösungsmittel. Beispiele für geeignete und bevorzugte Lösungsmittel beinhalten, ohne darauf beschränkt z sein, Chlorobenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan,

35

Kohlenstofftetrachlorid, Toluol, Cyclohexanon, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Anisol, Morpholin, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, n-Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, 5 Dimethylsulfoxid, Tetralin, Decalin, Indan, Methylbenzoat, Ethylbenzoat, Mesitylen sowie Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel.

Die OPV-Vorrichtung kann beispielsweise eine beliebige literaturbekannte Art sein [siehe z.B. Waldauf et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 233517 (2006)].

10 Eine erste bevorzugte erfindungsgemäße OPV-Vorrichtung enthält (in der Reihenfolge beginnend mit der dem einfallenden Licht zugewandten Seite):

- gegebenenfalls ein Substrat,
- 15 - eine Elektrode mit hoher Austrittsarbeit, die vorzugsweise ein Metalloxid wie z.B. ITO enthält, als Anode,
- gegebenenfalls eine leitende Polymerschicht oder Lochtransportschicht, die vorzugsweise ein organisches Polymer oder Polymerblend oder eine organische Verbindung wie z.B. PEDOT:PSS (Poly(3,4-
- 20 ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat)), TBD (N,N'-Diphenyl-N-N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin) oder NBD (N,N'-Diphenyl-N-N'-bis(1-naphthylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin) enthält,
- eine Schicht (auch als „aktive Schicht“ oder "photoaktive Schicht“ bezeichnet), die einen organischen Halbleiter vom p-Typ und einen organischen Halbleiter vom n-Typ enthält, welche beispielsweise in
- 25 Form einer Doppelschicht oder zweier getrennter Schichten eines p-Typ- und n-Typ-Halbleiters, oder als Blend eines p-Typ- und n-Typ-Halbleiters vorliegt, die einen Volumen-Heteroübergang (BHJ) bilden,
- gegebenenfalls eine Elektronentransportschicht welche z.B. LiF enthält,
- 30 - eine Elektrode mit geringer Austrittsarbeit, die vorzugsweise ein Metall wie z.B. Aluminium enthält, als Kathode,

wobei mindestens eine der Elektroden, vorzugsweise die Anode, transparent ist, und

35 wobei der p-Typ-Halbleiter und/oder der n-Typ-Halbleiter ein erfindungsgemäßes Polymer ist.

Eine zweite bevorzugte erfindungsgemäße OPV-Vorrichtung ist eine invertierte OPV-Vorrichtung und enthält (in der Reihenfolge beginnend mit der dem einfallenden Licht zugewandten Seite):

- 5 - gegebenenfalls ein Substrat,
- eine Elektrode mit hoher Austrittsarbeit, die vorzugsweise ein Metalloxid wie z.B. ITO enthält, als Kathode,
- eine lochblockierende Schicht, welche vorzugsweise ein Metalloxid wie z.B. TiO_x oder ZnO_x enthält,
- 10 - eine Schicht (auch als „aktive Schicht“ oder "photoaktive Schicht“ bezeichnet), die einen organischen Halbleiter vom p-Typ und einen organischen Halbleiter vom n-Typ enthält, welche beispielsweise in Form einer Doppelschicht oder zweier getrennter Schichten eines p-Typ- und n-Typ-Halbleiters, oder als Blend eines p-Typ- und n-Typ-Halbleiters vorliegt, die einen Volumen-Heteroübergang (BHJ) bilden,
- 15 - gegebenenfalls eine leitende Polymerschicht oder Lochtransportschicht, die vorzugsweise ein organisches Polymer oder Polymerblend oder eine organische Verbindung wie z.B. PEDOT:PSS, TBD oder NBD enthält,
- 20 - eine Elektrode die ein Metall mit hoher Austrittsarbeit wie z.B. Silber enthält, als Anode,

wobei mindestens eine der Elektroden, vorzugsweise die Kathode, transparent ist, und
- 25 wobei der p-Typ-Halbleiter und/oder der n-Typ-Halbleiter ein erfindungsgemäßes Polymer ist..

In den OPV-Vorrichtungen der vorliegenden erfinden Erfindung sind die Halbleitermaterialien des p-Typs und n-Typs vorzugsweise aus den oben

30 beschriebenen Materialien, wie den Polymer/Fulleren-Systemen, ausgewählt. Wird eine aktive Schicht enthaltend ein solches Polymer/Fulleren-System auf ein Substrate aufgebracht, so bildet es eine BHJ die Phasenseparation im Nanometerbereich zeigt, siehe z.B. Dennler et al, *Proceedings of the IEEE*, **2005**, 93 (8), 1429 oder Hoppe et al, *Adv. Func. Mater*, **2004**, 14(10), 1005. Gegebenenfalls kann ein Temperungsschritt

35 erforderlich sein, um die Morphologie des Blends und die Leistung der

OPV-Vorrichtung zu optimieren.

Eine weitere Methode zur Optimierung der Leistung der OPV-Vorrichtung ist die Herstellung einer Formulierung zur Produktion von OPV(BHJ)-
5 Vorrichtungen, welche hochsiedende Additive enthält die die Phasenseparation beeinflussen und in die gewünschte Richtung lenken können. zu diesem Zweck können beispielsweise 1,8-Oktandithiol, 1,8-Dijodoktan, Nitrobenzol, Chlornaphthalin oder andere Additive verwendet werden, um hocheffiziente Solarzellen herzustellen. Beispiele hierfür sind
10 in J. Peet, *et al*, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 497 oder Fréchet *et al*. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7595-7597 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymere, Polymerblends, Formulierungen und Schichten eignen sich auch für die Verwendung in einem OFET als
15 Halbleiterkanal. Dementsprechend stellt die Erfindung auch einen OFET bereit, der eine Gate-Elektrode, eine isolierende (oder Gate-Isolator-) Schicht, eine Source-Elektrode, eine Drain-Elektrode und einen die Source- und Drain-Elektroden verbindenden organischen Halbleiterkanal enthält, wobei der organische Halbleiterkanal ein Polymer, Polymerblend,
20 Formulierung oder organische Halbleiterschicht gemäß der vorliegenden Erfindung enthält. Weitere Merkmale des OFET sind dem Fachmann bekannt und können ohne erfinderisches Zutun hinzugefügt werden.

OFETs, bei denen ein organisches Halbleitermaterial als dünner Film
25 zwischen einem Gate-Dielektrikum und einer Drain- und einer Source-Elektrode angeordnet ist, sind allgemein bekannt und beispielsweise in den US 5 892 244, US 5 998 804 oder US 6 723 934 beschrieben. Aufgrund der Vorteile, wie preisgünstige Herstellung unter Ausnutzung der Löslichkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen und
30 damit Verarbeitbarkeit großer Oberflächen, sind bevorzugte Anwendungen dieser FETs solche wie integrierte Schaltungen, TFT-Anzeigen und Sicherheitsanwendungen.

Die Gate-, Source- und Drain-Elektroden und die isolierenden und Halbleiterschichten in der OFET-Vorrichtung können in beliebiger Abfolge
35 angeordnet sein, solange die Source- und Drain-Elektrode von der Gate-

Elektrode durch die isolierende Schicht getrennt sind, die Gate-Elektrode und die Halbleiterschicht beide Kontakt mit der isolierenden Schicht haben und die Source-Elektrode und die Drain-Elektrode beide Kontakt mit der Halbleiterschicht haben.

5

Eine OFET-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise:

- eine Source-Elektrode,
- eine Drain-Elektrode,
- 10 - eine Gate-Elektrode,
- eine Halbleiterschicht,
- eine oder mehrere Gate-Isolatorschichten,
- gegebenenfalls ein Substrat,

15

wobei die Halbleiterschicht vorzugsweise ein Polymer, Polymerblend oder eine Formulierung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält.

20

Bei der OFET-Vorrichtung kann es sich um eine Top-Gate-Vorrichtung oder eine Bottom-Gate-Vorrichtung handeln. Geeignete Strukturen und Herstellungsverfahren für eine OFET-Vorrichtung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der US 2007/0102696 A1.

25

Die Gate-Isolatorschicht kann vorzugsweise ein Fluorpolymer, wie z.B. das im Handel erhältliche Cytop 809M® oder Cytop 107M® (Fa. Asahi Glass) enthalten. Vorzugsweise wird die Gate-Isolatorschicht aus einer Formulierung, welche ein Isolatormaterial und ein oder mehrere Lösungsmittel mit einem oder mehreren Fluoratomen (Fluorlösungsmittel), vorzugsweise ein Perfluorlösungsmittel, enthält, abgeschieden, z.B. durch

30 Spincoating, Aufrakeln, Drahrakelbeschichtung, Spray- oder Dipcoating oder andere bekannte Verfahren. Ein geeignetes Perfluorlösungsmittel ist z.B. FC75® (Fa. Acros, Katalognummer 12380). Andere geeignete Fluorpolymere und Fluorlösungsmittel sind aus dem Stand der Technik bekannt, wie beispielsweise die Perfluorpolymere Teflon AF® 1600 oder

35 2400 (Fa. DuPont) oder Fluoropel® (Fa. Cytonix) oder das Perfluorlösungsmittel FC 43® (Acros, Nr. 12377). Besonders bevorzugt sind organi-

sche dielektrische Materialien mit einer niedrigen Permittivität (oder dielektrischen Konstante) von 1,0 bis 5,0, sehr bevorzugt von 1,8 bis 4,0 („Low-k-Materialien“), wie zum Beispiel in der US 2007/0102696 A1 oder US 7 095 044 offenbart.

5

In Sicherheitsanwendungen können OFETs und andere Vorrichtungen mit Halbleitermaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung, wie Transistoren oder Dioden, für RFID-Tags oder Sicherheitsmarkierungen verwendet werden, um Wertdokumente wie Banknoten, Kreditkarten oder Ausweise, nationale Ausweisdokumente, Berechtigungsscheine oder beliebige Produkte mit Geldwert, wie Briefmarken, Eintritts- und Fahrkarten, Lotteriescheine, Aktien, Schecks usw. zu authentifizieren und deren Fälschung zu verhindern.

10

15

Alternativ können die erfindungsgemäßen Materialien in OLEDs verwendet werden, z.B. als aktives Anzeigematerial in einer Flachbildschirmwendungen oder als Hintergrundbeleuchtung eines Flachbildschirms wie z.B. einer Flüssigkristallanzeige. Übliche OLEDs werden unter Verwendung von Mehrschichtstrukturen realisiert. Im Allgemeinen ist eine Emissionsschicht zwischen einer oder mehreren Elektronentransport- und/oder Lochtransportschichten angeordnet. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung bewegen sich Elektronen und Löcher als Ladungsträger zur Emissionsschicht, wo ihre Rekombination zur Erregung und damit Lumineszenz der in der Emissionsschicht enthaltenen Lumophoreinheiten führt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien und Filme können in einer oder mehreren der Ladungstransportschichten und/oder in der Emissionsschicht eingesetzt werden, entsprechend ihren elektrischen und/oder optischen Eigenschaften. Weiterhin ist ihre Verwendung in der Emissionsschicht besonders vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien und Filme selber Elektrolumineszenzeigenschaften zeigen oder elektrolumineszierende Gruppen oder Verbindungen enthalten. Die Auswahl, Charakterisierung sowie die Verarbeitung geeigneter monomerer, oligomerer und polymerer Verbindungen oder Materialien für die Verwendung in OLEDs ist dem Fachmann allgemein bekannt, siehe z.B. Müller *et al*, *Synth. Metals*, **2000**, 111-112, 31-34, Alcalá, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 88, 7124-7128 und die darin aufgeführte Literatur.

20

25

30

35

Gemäß einer anderen Verwendung kann man die Materialien gemäß dieser Erfindung, insbesondere diejenigen, die Photolumineszenzeigenschaften zeigen, als Materialien für Lichtquellen, z.B. für Anzeigevorrichtungen, wie in der EP 0 889 350 A1 oder von C. Weder *et al.*, *Science*, 1998, 279, 835-837 beschrieben, einsetzen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft sowohl die oxidierte als auch die reduzierte Form der erfindungsgemäßen Verbindungen. Abgabe oder Aufnahme von Elektronen führt zur Bildung einer stark delokalisierten Ionenform mit hoher Leitfähigkeit. Dies kann durch Einwirkung üblicher Dotierstoffe auftreten. Geeignete Dotierstoffe und -methoden sind dem Fachmann bekannt, z.B. aus der EP 0 528 662, US 5 198 153 oder WO 96/21659.

Das Dotierverfahren sieht typischerweise die Behandlung des Halbleitermaterials mit einem Oxidations- oder Reduktionsmittel in einer Redoxreaktion vor, so dass sich im Material delokalisierte ionische Zentren bilden, wobei die entsprechenden Gegenionen aus den angewendeten Dotierstoffen stammen. Geeignete Dotiermethoden umfassen beispielsweise die Einwirkung eines dotierenden Dampfes unter atmosphärischem oder vermindertem Druck, elektrochemische Dotierung in einer dotierstoffhaltigen Lösung, das In-Kontakt-Bringen eines Dotierstoffes mit dem Halbleitermaterial zur thermischen Diffundierung und Ionenimplantierung des Dotierstoffes in das Halbleitermaterial.

Wenn Elektronen als Träger verwendet werden, sind geeignete Dotierstoffe beispielsweise Halogene (z.B. I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr und IF), Lewissäuren (z.B. PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ und SO₃), Protonensäuren, organische Säuren oder Aminosäuren (z.B. HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H und ClSO₃H), Übergangsmetallverbindungen (z.B. FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ und LnCl₃ (worin Ln ein Element der Lanthanreihe bedeutet), Anionen (z.B. Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻ und Anionen verschiedener Sulfonsäuren, wie Aryl-SO₃⁻). Wenn Löcher als

Träger verwendet werden, sind beispielhafte Dotierstoffe Kationen (z.B. H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+), Alkalimetalle (z.B. Li, Na, K, Rb und Cs), Erdalkalimetalle (z.B. Ca, Sr und Ba), O_2 , $XeOF_4$, $(NO_2^+)(SbF_6^-)$, $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$, $(NO_2^+)(BF_4^-)$, $AgClO_4$, H_2IrCl_6 , $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, FSO_2OOSO_2F ,
5 Eu, Acetylcholin, R_4N^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe), R_4P^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe), R_6As^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe) und R_3S^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe).

Die leitende Form der Verbindungen der vorliegenden Erfindung kann als
10 organisches „Metall“ in Anwendungen wie beispielsweise Ladungsinjektionsschichten und ITO-Planarisierungsschichten in OLED-Anwendungen, Folien für Flach- und Tastbildschirme, Antistatikfolien, gedruckten leitenden Substraten, Mustern oder Leiterbahnen in Elektronikanwendungen wie Leiterplatten und Kondensatoren verwendet werden, ohne hierauf be-
15 schränkt zu sein.

Die Verbindungen und Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung können sich auch für die Verwendung in organischen plasma-emittierenden Dioden (OPEDs), wie zum Beispiel in Koller *et al.*, *Nat. Photonics*,
20 **2008**, 2, 684 beschrieben, eignen.

Gemäß einer anderen Verwendung kann man die Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung allein oder zusammen mit anderen Materialien in oder als Orientierungsschichten in LCD- oder OLED-Vorrichtungen, wie
25 beispielsweise in der US 2003/0021913 beschrieben, verwenden. Die Verwendung von Ladungstransportverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung kann die elektrische Leitfähigkeit der Orientierungsschicht erhöhen. Bei Verwendung in einer LCD kann diese erhöhte elektrische Leitfähigkeit ungünstige Restgleichstromeffekte in dem schaltbaren LCD-
30 Element herabsetzen und Einbrennen unterdrücken oder, beispielsweise in ferroelektrischen LCDs, die durch das Schalten der spontanen Polarisationsladung der ferroelektrischen LCs erzeugte restliche Ladung herabsetzen. Bei Verwendung in einer OLED-Vorrichtung mit einem auf der Orientierungsschicht angebrachten lichtemittierenden Material kann diese
35 erhöhte elektrische Leitfähigkeit die Elektrolumineszenz des lichtemittierenden Materials verstärken. Die Verbindungen oder Materialien gemäß

der vorliegenden Erfindung mit mesogenen oder flüssigkristallinen Eigenschaften können ausgerichtete anisotrope Filme wie oben beschrieben bilden, die sich insbesondere als Orientierungsschichten zur Induzierung oder Verstärkung der Orientierung in einem auf dem anisotropen Film angebrachten Flüssigkristallmedium eignen. Die Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung können auch mit photoisomerisierbaren Verbindungen und/oder Chromophoren zur Verwendung in oder als Photoorientierungsschichten kombiniert werden, wie in der US 2003/0021913 beschrieben.

Gemäß einer anderen Verwendung können die Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung, insbesondere ihre wasserlöslichen Derivate (beispielsweise mit polaren oder ionischen Seitengruppen) oder ionisch dotierten Formen, als chemische Sensoren oder Materialien zum Nachweis und zur Unterscheidung von DNA-Sequenzen eingesetzt werden. Derartige Verwendungen sind z.B. in L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl und D. G. Whitten, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1999**, *96*, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan und A. J. Heeger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *99*, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze und J. R. Lakowicz, *Langmuir*, **2002**, *18*, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2537 beschrieben.

Sofern aus dem Zusammenhang nicht deutlich anders ersichtlich, sind hier verwendete Pluralformen der Begriffe als die Singularform enthaltend zu verstehen und umgekehrt.

In der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen dieser Spezifikation haben die Begriffe „umfassen“ und „enthalten“ sowie Variationen hiervon, wie beispielsweise „enthaltend“ und „enthält“, die Bedeutung „beinhaltend, ohne hierauf beschränkt zu sein“, und sind nicht so zu verstehen, dass sie andere Komponenten ausschließen.

Es versteht sich, dass Variationen der vorhergehenden Ausführungsformen der Erfindung durchgeführt werden können, die weiterhin unter den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung fallen. Jedes in diesem

5 Anmeldungstext offenbarte Merkmal kann, wenn nicht anders angegeben, durch alternative Merkmale ersetzt werden, die einem gleichen, gleichwertigen oder ähnlichen Zweck dienen. Wenn nicht anders angegeben, ist jedes offenbarte Merkmal daher nur ein Beispiel einer gattungsmäßigen Reihe von gleichwertigen oder ähnlichen Merkmalen.

10 Alle der in diesem Anmeldungstext offenbarten Merkmale können in jeder beliebigen Kombination miteinander kombiniert werden, mit Ausnahme von Kombinationen, bei denen wenigstens einiger dieser Merkmale und/oder Schritte einander ausschließen. Insbesondere sind die bevorzugten Merkmale der Erfindung auf alle Aspekte der Erfindung anwendbar und können in jeder beliebigen Kombination verwendet werden. Ebenso können in nicht wesentlichen Kombinationen beschriebene Merkmale auch getrennt voneinander (d.h. nicht in
15 Kombination miteinander) verwendet werden.

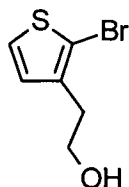
20 Sofern nicht anders vermerkt, sind vor- und nachstehend alle Prozentwerte Gewichtsprozent, und alle Temperaturwerte Grad Celsius. Die Werte der dielectricischen Konstante ϵ ("Permittivität") meinen die bei 20°C und 1,000 Hz ermittelten Werte.

25 Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele ausführlicher beschrieben, welche die Erfindung veranschaulichen sollen, ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1 - Bausteine

Synthese des Polythiophen-Bausteins:

30 1.1 2-(2-Bromthiophen-3-yl)ethanol:

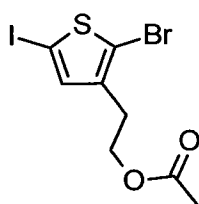


35

N-Bromsuccinimid (13.9 g, 78.0 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde bei 0 °C portionsweise zu einer Lösung aus 2-(Thiophen-3-yl)ethanol (10.0 g, 78.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (200 mL) gegeben. Die Suspension wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Zum Reaktionsgemisch wurden 50 mL Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Chloroform (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (2:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 14.5 g (90%) des Produktes als gelbes Öl erhalten. – $R_f = 0.39$ (Petrolether/Essigsäureethylester 2:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.26$ (d, $^3J = 5.6$ Hz, 1 H, H_{ar}), 6.90 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 1 H, H_{ar}), 3.86 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.89 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{C}_{ar}\text{-CH}_2$), 1.75 (s, 1 H, OH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.1$ ($\text{C}_{ar}\text{-CH}_2$), 128.7 (C_{ar}), 125.8 (C_{ar}), 110.5 ($\text{C}_{ar}\text{-Br}$), 62.2 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 32.9 ($\text{C}_{ar}\text{-CH}_2$). – MS (EI), m/z (%): $208/206$ (52/51) [M^+], $177/175$ (100/91) [$(\text{C}_5\text{H}_4\text{BrS})^+$], 97 (38). – HRMS ($\text{C}_6\text{H}_7\text{BrOS}$): ber. 205.9401, gef. 205.9402.

1.2 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethylacetat:

25



30

35

2-(2-Bromthiophen-3-yl)ethanol (9.11 g, 44.0 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in Essigsäure (50 mL) gelöst. Nach der Zugabe von n-Iodsuccinimid (10.4 g, 46.2 mmol, 1.05 Äquiv.) wurde die entstandene Suspension bei 100 °C für 4 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser (50 mL) gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer wässrigen 1 M Natriumhydroxid-Lösung (50 mL), 10%-iger Natriumthiosulfat-Lösung (50 mL), Wasser (50 mL) und gesättigter

Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (3:1) als Eluent gereinigt. Es wurden

5

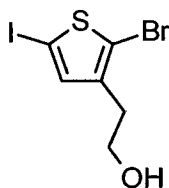
15.4 g (93%) des Produktes als orangenes Öl erhalten.
 $R_f = 0.54$ (Petrolether/Essigsäureethylester 3:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.01$ (s, 1 H, H_{ar}), 4.20 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$) 2.05 (s, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.0$ (C=O), 140.0 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 138.1 (C_{ar}), 113.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-Br}$), 71.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-I}$), 63.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 28.8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 21.2 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2952, 1735, 1363, 1228, 1036$ cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 376/374 (15/15) [M^+], 316/314 (100/100) [$(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrIS})^+$], 190/188 (8/9) [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{BrS})^+$]. – HRMS ($\text{C}_8\text{H}_8\text{BrIO}_2\text{S}$): ber. 373.8473, gef. 373.8463.

10

15

1.3 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethanol:

20



2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethylacetat (17.1 g, 45.7 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (300 mL) und wässriger 1 M Natriumhydroxid-Lösung (200 mL) gelöst und bei 70 °C für 4 h gerührt.

25

Das Reaktionsgemisch wurde mit Toluol (100 mL) verdünnt und die organische Phase dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (3:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 14.9 g (98%) des Produktes als leicht gelber Feststoff erhalten.

30

$R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester 3:1).

35

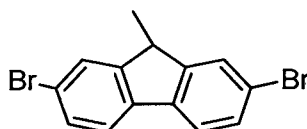
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.06$ (s, 1 H, H_{ar}), 3.82 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.82 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 1.44 (s, 1 H, OH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.5$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 138.4 (C_{ar}), 113.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-Br}$), 71.8

(C_{ar}-I), 62.0 (CH₂-OH), 32.7 (C_{ar}-CH₂). – FTIR: $\tilde{\nu}$ = 3257, 2952, 999 cm⁻¹. – MS (EI), *m/z* (%): 334/332 (91/94) [M⁺], 303/301 (100/99) [(C₅H₃BrIS)⁺]. – HRMS (C₆H₆BrIOS): ber. 331.8367, gef. 331.8363.

5 Synthese des Fluoren-Bausteins:

1.4 2,7-Dibrom-9-methylfluoren:

10



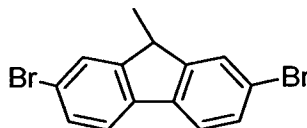
15

1.54 M n-Butyllithium-Lösung (35 mL, 3.42 g, 53.4 mmol, 1.01 Äquiv.) in Hexan wurde zu einer Lösung aus 2,7-Dibromfluoren (17.1 g, 52.9 mmol, 1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (300 mL) bei –78 °C langsam zugetropft. Nach fünf Minuten wurde Iodmethan (8.26 g, 58.2 mmol, 1.10 Äquiv.) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h gerührt und dann auf Dichlormethan/Wasser (2:1, 100 mL) gegeben. Die wässrige Phase wurde weiter mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus Petrolether umkristallisiert. Es wurden 11.8 g (66%) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

20

25

1.5 2,7-Dibrom-9-(3-hydroxypropyl)-9-methylfluoren:



30

35

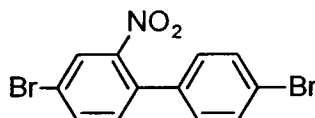
2,7-Dibrom-9-methylfluoren (9.03 g, 26.7 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in Dimethylsulfoxid (150 mL) gelöst. Dazu wurden Kaliumhydroxid (1.65 g, 29.4 mmol, 1.10 Äquiv.), 18-Krone-6 (141 mg, 534 µmol, 0.02 Äquiv.), Wasser (5 mL) und 3-Brompropan-1-ol (3.90 g, 28.0 mmol, 1.05 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und dann vorsichtig auf Dichlormethan (100 mL) gegeben. Die

organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an
5 Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent gereinigt. Es wurden 5.73 g (54%) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. – $R_f = 0.40$ (Dichlormethan). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 7.50 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 7.45 (d, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 3.34 – 3.41 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 1.98 – 2.05 (m, 2 H, CH_2), 1.46 (s, 3 H, CH_3),
10 0.83 – 0.94 (m, 2 H, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.3$ ($2 \times C_{ar}$), 138.2 ($2 \times C_{ar}$), 130.5 ($2 \times C_{arH}$), 126.3 ($2 \times C_{arH}$), 121.7 ($2 \times C_{ar-Br}$), 121.5 ($2 \times C_{arH}$), 62.8 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 51.0 (CH_2), 36.6 (CH_2), 27.6 (CH_3) 26.6 (CH_2). – MS (EI), m/z (%): $398/396/394$ ($50/99/53$) [M^+], $339/337/335$ ($56/100/51$) [$(\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Br}_2)^+$], $258/256$ ($76/75$) [$(\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Br})^+$], 176 (89). –
15 HRMS ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}$): ber. 393.9568 , gef. 393.9605 .

Synthese des Carbazol-Bausteins:

1.6 4,4-Dibrom-2-nitrobiphenyl:

20

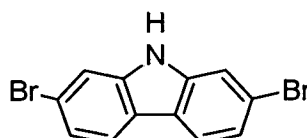


25 Eine Mischung aus rauschender Salpetersäure (92 mL) und Wasser (8 mL) wurde langsam bei 100°C zu einer Lösung aus 4,4-Dibrombiphenyl (20 g, 0.064 mol, 1.00 Äquiv.) in Essigsäure (300 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei 100°C gerührt. Nachdem
30 Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser (100 mL) gegeben und mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 18.1 g (79%) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03$ (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.76 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.56 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 7.29 (q, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.16 (d, $^3J = 8.6$ Hz,
35

2 H, 2 × H_{ar}). – ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 145.8 ($\text{C}_{ar}\text{-NO}_2$), 135.7 (C_{ar}H), 135.4 (C_{ar}), 134.3 (C_{ar}), 133.2 (C_{ar}H), 132.2 (2 × C_{ar}H), 129.6 (2 × C_{ar}H), 127.4 (C_{ar}H), 123.2 ($\text{C}_{ar}\text{-Br}$), 122.0 ($\text{C}_{ar}\text{-Br}$). – MS (EI), m/z (%): 359/357/355 (50/100/51) [M^+], 232/230 (50/47) [$(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br})^+$], 151 (65) [$(\text{C}_{12}\text{H}_7)^+$]. – HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2$): ber. 354.8844, gef. 354.8846.

1.7 2,7-Dibromcarbazol:

10



15

Eine Mischung aus 4,4-Dibrom-2-nitrobiphenyl (18.2 g, 51.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und Triethylphosphit (100 mL) wurde bei 160 °C für 18 h gerührt. Nachdem dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser (100 mL) gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Überschuss an Triethylphosphit wurde bei 160 °C abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (20:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 10.0 g (60%) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. – R_f = 0.23

20

25

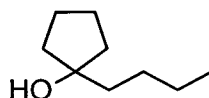
(Petrolether/Essigsäureethylester 20:1). – ^1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ = 10.60 (bs, 1 H, NH), 8.06 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, 2 × H_{ar}), 7.73 (d, 4J = 1.7 Hz, 2 H, 2 × H_{ar}), 7.35 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2 H, 2 × H_{ar}). – ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ = 141.9 (2 × $\text{C}_{ar}\text{-NH}$), 123.3 (2 × C_{ar}H), 122.6 (2 × C_{ar}H), 119.9 (2 × $\text{C}_{ar}\text{-Br}$), 114.9 (2 × C_{ar}), 114.8 (2 × C_{ar}H). – MS (EI), m/z (%): 327/325/323 (50/100/51) [M^+], 246/244 (14/15) [$(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrN})^+$]. – HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}$): ber. 322.8945, gef. 322.8927.

30

Synthese der Alkohole für die Imidazolester:

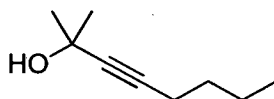
1.8 1-Butylcyclopentanol:

35



Eine 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan (31.3 mL, 3.20 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zu einer Lösung aus Cyclopentanon (4.21 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und 0.6 M Lanthanchlorid Bis(lithiumchlorid)-Komplex-Lösung (40.0 mL, 4.13 g, 12.5 mmol, 0.25 Äquiv.) in Tetrahydrofuran bei –78 °C langsam zugetropft. Die Lösung wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Zum Reaktionsgemisch wurde gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (20 mL) gegeben, die Phasen getrennt und Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (10:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 5.46 g (70%) des Produktes als gelbes Öl erhalten. – $R_f = 0.24$ (Petrolether/Essigsäureethylester 10:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.74\text{--}1.86$ (m, 3 H, OH + CH_2), $1.52\text{--}1.66$ (m, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), $1.26\text{--}1.43$ (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 0.91 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 82.7$ ($\text{C}_q\text{-OH}$), 41.4 (CH_2), 39.8 ($2 \times \text{CH}_2$), 27.1 (CH_2), 24.0 ($2 \times \text{CH}_2$), 23.5 (CH_2), 14.3 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 3376, 2954, 2871, 1696, 1634, 988$ cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 142 (6) [M^+], 113 (57) [$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O})^+$], 110 (23) [$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O})^+$], 85 (100) [$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})^+$], 85 (100) [$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})^+$], 58 (29). – HRMS ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$): ber. 142.1358, gef. 142.1345.

1.9 2-Methyloct-3-in-2-ol:



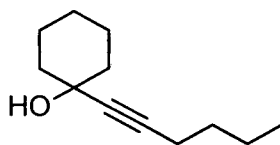
Eine 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan (34.4 mL, 3.52 g, 55.0 mmol, 1.10 Äquiv.) wurde zu einer Lösung aus 1-Hexin (4,11 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (50 mL) bei –78 °C langsam zugetropft. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wieder auf –78 °C gekühlt. Dann wurde Aceton (3.49 g, 60.0 mmol, 1.20 Äquiv.) langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Zum Reaktionsgemisch wurde Wasser (20 mL) gegeben und die organische

Phase dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit

5 Petrolether/Essigsäureethylester (10:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 5.47 g (78%) des Produktes als klares Öl erhalten. – $R_f = 0.32$ (Petrolether/Essigsäureethylester 10:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.17$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, CH_2), 1.96 (bs, 1 H, OH), 1.32–1.52 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 1.48 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 0.89 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 85.2$ ($\text{C}_q\text{-C}$), 82.7 (C-CH_2), 65.4 ($\text{C}_q\text{-OH}$), 31.9 (2 \times CH_3), 30.9 (CH_2), 22.0 (CH_2), 18.03 (CH_2), 13.7 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 3354$, 2978, 2934, 2871, 2235, 1462, 1362, 1238, 1163, 944, 554 cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 140 (1) [M^+], 125 (100) [($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$) $^+$], 43 (100) [(C_3H_7) $^+$]. – HRMS ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$): ber. 140.1201, gef. 140.1197.

15

1.10 1-(Hex-1-yn-1-yl)cyclohexanol



20

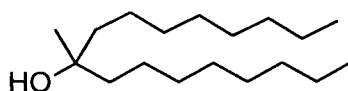
Eine 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan (34.4 mL, 3.52 g, 55.0 mmol, 1.10 Äquiv.) wurde zu einer Lösung aus 1-Hexin (4,11 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (50 mL) bei -78 °C langsam zugetropft. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wieder auf -78 °C gekühlt. Dann wurde Cyclohexanon (5.89 g, 60.0 mmol, 1.20 Äquiv.) langsam hinzugegetropft. Die Lösung wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Zum Reaktionsgemisch wurde Wasser (20 mL) gegeben und die organische Phase dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit

30 Petrolether/Essigsäureethylester (10:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 8.21 g (91%) des Produktes als gelbes Öl erhalten. – $R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester 10:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta =$

35

2.21 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, CH_2), 1.80–1.91 (m, 2 H, CH_2), 1.77 (s, 1 H, OH), 1.60–1.72 (m, 2 H, CH_2), 1.23–1.58 (m, 10 H, $5 \times CH_2$), 0.90 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 84.8$ (C_q-C), 84.0 ($C-CH_2$), 68.9 (C_q-OH), 40.4 ($2 \times CH_2$), 31.0 (CH_2), 25.4 (CH_2), 23.6 ($2 \times CH_2$), 22.0 (CH_2), 18.5 (CH_2), 13.7 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 3362, 2929, 2859, 1447, 1061, 963$ cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 180 (18) [M^+], 137 (100) [$(C_9H_{13}O)^+$]. – HRMS ($C_{11}H_{18}O$): ber. 180.1514, gef. 180.1521.

1.11 9-Methylheptadecan-9-ol

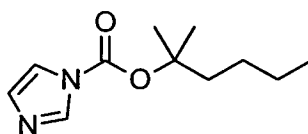


Eine Lösung aus 1-Bromooctan (19.3 g, 100 mmol, 1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (100 mL) wurde zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (2.67 g, 110 mmol, 1.10 Äquiv.) ind. Tetrahydrofuran (10 mL) getropft und anschließend 6 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde eine Lösung aus Essigsäureethylester (2.20 g, 50 mmol, 0.50 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (80 mL) dazugetropft und weitere 5 Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (100 mL) gegeben und mit Diethylether (30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (20:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 5.86 g (44%) des Produktes als gelbes Öl erhalten.

– $R_f = 0.18$ (Petrolether/Essigsäureethylester 20:1). – 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.40$ – 1.46 (m, 4 H, $2 \times CH_2$), 1.23–1.35 (m, 25 H, $12 \times CH_2 + OH$), 1.14 (s, 3 H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6 H, $2 \times CH_3$). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 73.0$ ($C_{ar}-OH$), 42.0 ($2 \times CH_2$), 32.1 ($2 \times CH_2$), 30.4 ($2 \times CH_2$), 29.8 ($2 \times CH_2$), 29.5 ($2 \times CH_2$), 27.1 (CH_3), 24.1 ($2 \times CH_2$), 22.8 ($2 \times CH_2$), 14.3 ($2 \times CH_3$). – MS (EI), m/z (%): 270 (1) [M^+], 255 (50) [$(C_{17}H_{35}O)^+$], 157 (100) [$(C_{10}H_{21}O)^+$]. – HRMS ($C_{18}H_{38}O$): ber. 270.2923, gef. 270.2894.

Synthese der Imidazolester:Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Imidazolestern (AAV 1):

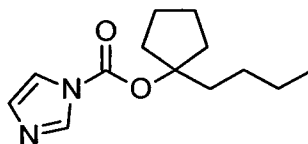
- 5 Eine Suspension aus dem entsprechenden Alkohol (1.00 Äquiv.), 1,1-Carbonyldiimidazol (1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (0.01 Äquiv.) in Toluol (5.0 mL/mmol Alkohol) wurden bei 60 °C über 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der übriggebliebene Rest mit Dichlormethan (50 mL) wieder aufgenommen.
- 10 Die organische Phase wurde dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit
- 15 Petrolether/Essigsäureethylester-Gemischen als Eluent gereinigt.

1.12 2-Methylhexan-2-yl 1H-imidazol-1-carboxylat:

- 20 Die Synthese wurde ausgehend von 2-Methylhexan-2-ol (9.30 g, 80.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 1,1-carbonyldiimidazol (15.7 g, 88.0 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (45.0 mg, 800 µmol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 1** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/ Essigsäureethylester 5:1) wurden 11.7 g (70%) des Imidazolesters als klare Flüssigkeit erhalten. – $R_f = 0.18$ (Petrolether/Essigsäureethylester 5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04$ (s, 1 H, H_{ar}), 7.34 (s, 1 H, H_{ar}), 7.01 (s, 1 H, H_{ar}), 1.83–1.89 (m, 2 H, CH_2), 1.58 (s, 6 H, 2 × CH_3), 1.30–1.38 (m, 4 H, 2 × CH_2), 0.89–0.92 (m, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.1$ (C=O), 137.2 (C_{ar}H), 130.4 (C_{ar}H), 117.2 (C_{ar}H), 88.1 (O- C_q), 40.6 (CH_2), 26.2 (CH_2), 25.9 (2 × CH_3), 22.6 (CH_2), 14.0 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 1752 \text{ cm}^{-1}$. – MS (EI), m/z (%): 210 (10) [M^+], 153 (18) [$(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)^+$], 99 (100) [$(\text{C}_7\text{H}_{15})^+$], 95 (45) [$(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O})^+$]. – HRMS ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$): ber. 210.1368, gef. 210.1355.
- 25
- 30
- 35

1.13 1-Butylcyclopentyl 1H-imidazol-1-carboxylat:

5



10

Die Synthese wurde ausgehend von 1-Butylcyclopentanol (2.13 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 1,1-carbonyldiimidazol (3.80 g, 18.8 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (8.00 mg, 150 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 1** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/ Essigsäureethylester 5:1) wurden 1.04 g (29%) des Imidazolesters als klare Flüssigkeit erhalten. – $R_f = 0.19$

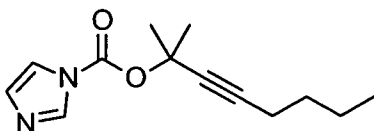
15

(Petrolether/Essigsäureethylester 5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.07$ (s, 1 H, C_{arH}), 7.37 (s, 1 H, C_{arH}), 7.04 (s, 1 H, C_{arH}), 2.23 – 2.34 (m, 2 H, CH_2), 2.04 – 2.10 (m, 2 H, CH_2), 1.66 – 1.84 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.27 – 1.37 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 0.89 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.4$ (C=O), 137.2 (C_{arH}), 130.5 (C_{arH}), 117.2 (C_{arH}), 98.8 (O-C_q), 37.6 ($2 \times \text{CH}_2$), 36.8 (CH_2), 26.8 (CH_2), 24.0 ($2 \times \text{CH}_2$), 23.0 (CH_2), 14.1 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2959, 2872, 1752, 1469, 1382, 1286, 1239, 1171, 999, 772$ cm^{-1} . – MS (ESI), m/z (%): 275 [$(\text{M}+\text{K})^+$], 259 [$(\text{M}+\text{Na})^+$], 236 [M^+]. – HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$): ber. 259.1422, gef. 259.1419. – HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$): ber. 275.1162, gef. 275.1159.

20

1.14 2-Methyloct-3-in-2-yl 1H-imidazol-1-carboxylat:

25



30

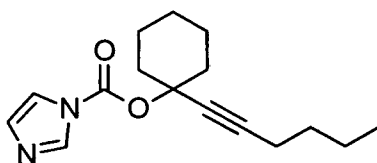
Die Synthese wurde ausgehend von 2-Methyloct-3-in-2-ol (1.01 g, 7.20 mmol, 1.00 Äquiv.), 1,1-carbonyldiimidazol (1.41 g, 7.92 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (4.00 mg, 72.0 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 1** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/ Essigsäureethylester 10:1) wurden 1.25 g (74%) des Imidazolesters als klare Flüssigkeit erhalten. – $R_f = 0.14$

(Petrolether/Essigsäureethylester 10:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta =$

35

8.08 (s, 1 H, H_{ar}), 7.38 (s, 1 H, H_{ar}), 7.03 (s, 1 H, H_{ar}), 2.21 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2), 1.79 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 1.32–1.53 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 0.89 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 146.7$ (C=O), 137.3 ($C_{ar}H$), 130.5 ($C_{ar}H$), 117.3 ($C_{ar}H$), 87.3 (C_q-C), 79.8 (C- CH_2), 77.7 (O- C_q), 30.6 (CH_2), 29.5 (2 \times CH_3), 22.0 (CH_2), 18.5 (CH_2), 13.7 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2989, 2933, 2689, 2247, 163, 1468, 1379, 1291, 1241, 1125, 1091, 998, 839, 769, 649$ cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 234 (4) [M^+], 123 (100) [(C_9H_{15}) $^+$], 81 (71) [(C_6H_9) $^+$]. – HRMS ($C_{13}H_{18}N_2O_2$): ber. 234.1368, gef. 234.1366.

10 1.15 1-(Hex-1-in-1-yl)cyclohexyl 1H-imidazole-1-carboxylat



15

Die Synthese wurde ausgehend von 1-(Hex-1-in-1-yl)cyclohexanol (4.06 g, 22.5 mmol, 1.00 Äquiv.), 1,1-carbonyldiimidazol (4.41 g, 24.8 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (13.0 mg, 225 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 1** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/ Essigsäureethylester 5:1) wurden 5.24 g (85%) des Imidazolesters als farbloser Feststoff erhalten. – $R_f = 0.16$ (Petrolether/Essigsäureethylester 5:1). – 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.10$ (s, 1 H, H_{ar}), 7.40 (s, 1 H, H_{ar}), 7.04 (s, 1 H, H_{ar}), 2.17–2.28 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 1.94–2.04 (m, 2 H, CH_2), 1.30–1.71 (m, 10 H, 5 \times CH_2), 0.90 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 146.3$ (C=O), 137.2 ($C_{ar}H$), 130.4 ($C_{ar}H$), 117.2 ($C_{ar}H$), 89.0 (C_q-C), 81.2 (C-C), 78.5 (C_q), 37.5 (2 \times CH_2), 30.6 (CH_2), 25.0 (CH_2), 22.9 (2 \times CH_2), 22.0 (CH_2), 18.5 (CH_2), 13.6 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2934, 2860, 2240, 1763, 1467, 1378, 1283, 1234, 1167, 1092, 996, 893, 830, 765, 742, 649$ cm^{-1} . – MS (ESI), m/z (%): 313 [($M+K$) $^+$], 297 [($M+Na$) $^+$]. – HRMS ($C_{16}H_{22}N_2O_2Na$): ber. 297.1579, gef. 297.1574.

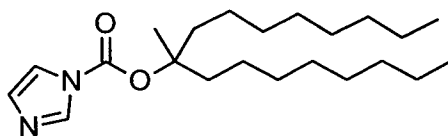
20

25

30

1.16 9-Methylheptadecan-9-yl 1H-imidazole-1-carboxylat

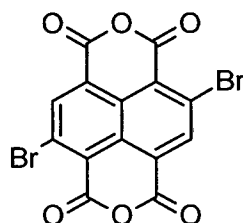
35



- 5 Die Synthese wurde ausgehend von 9-Methylheptadecan-9-ol (5.82 g, 21.5 mmol, 1.00 Äquiv.), 1,1-carbonyldiimidazol (5.45 g, 26.9 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (12.0 mg, 215 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 1** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/ Essigsäureethylester 10:1) wurden 6.71 g (86%) des
- 10 Imidazolesters als klare Flüssigkeit erhalten. – $R_f = 0.09$ (Petrolether/Essigsäureethylester 10:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.05$ (s, 1 H, H_{ar}), 7.35 (s, 1 H, H_{ar}), 7.03 (s, 1 H, H_{ar}), 1.79–1.99 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 1.56 (s, 3 H, CH_3), 1.23–1.36 (m, 24 H, 12 \times CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6 H, 2 \times CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.1$ (C=O), 137.2 (C_{ar}H), 130.4 (C_{ar}H), 117.2 (C_{ar}H), 90.8 (C_q), 38.3 (2 \times CH_2), 31.9 (2 \times CH_2), 30.0 (2 \times CH_2), 29.6 (2 \times CH_2), 29.3 (2 \times CH_2), 23.8 (2 \times CH_2), 23.7 (CH_3), 22.8 (2 \times CH_2), 14.2 (2 \times CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2925, 2854, 1753, 1466, 1380, 1317, 1281, 1237, 1187, 1091, 999, 835, 771, 742, 649 \text{ cm}^{-1}$. – MS (ESI), m/z (%): 730 [(M-H-M) $^+$], 403 [(M+K) $^+$], 387 [(M+Na) $^+$]. – HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$): ber. 387.2987, gef. 387.2987.
- 15
- 20

Synthese des Benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl-Bausteins:

- 25 1.17 2,7-Dibromonaphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäure Dianhydrid:



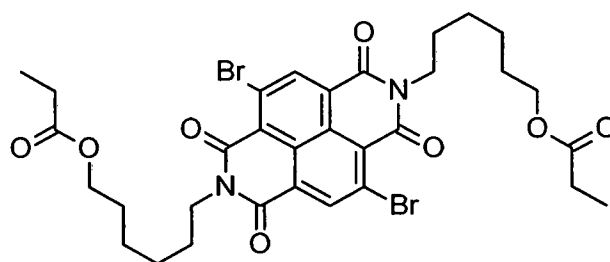
(1.17)

- 30
- 35 Naphthalen-1,4,5,8-tetracarboxyldianhydrid (20 mmol, 1 eq) wurde in konz. H_2SO_4 (97 %, 250 mL) gelöst. Dibromisocyanursäure (40 mmol, 2 eq) wurde zugegeben. Der Aufbau wurde mit Aluminiumfolie abgedeckt und bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Die Reaktionslösung wurde

vorsichtig auf 1.5 kg Eis gegossen und für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde für eine Stunde ruhen gelassen, der Niederschlag über Zentrifugation abgetrennt, jeweils dreimal mit Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in frischem Essigsäureanhydrid suspendiert und unter Argon für 5 Stunden bei 120 °C gerührt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 4.80 g (56 %) eines gelben Feststoffes erhalten. Aus Derivatisierungsreaktionen ging hervor, dass dieses Rohprodukt etwa eine Stärke von 50 % hat.

IR (ν in cm^{-1}): 1778 (s, O-C=O), 1747 (vs, O-C=O), 1568 (m). – MS (EI^+), m/z : 268.0 [$(\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6)^+$], 345.9 [$(\text{C}_{14}\text{H}_3^{79}\text{BrO}_6)^+$], 423.8 [$(\text{C}_{14}\text{H}_2^{79}\text{Br}_2\text{O}_6)^+$], 501.7 [$(\text{C}_{14}\text{H}_1^{79}\text{Br}_3\text{O}_6)^+$].

1.18 2,7-Dibromonaphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat

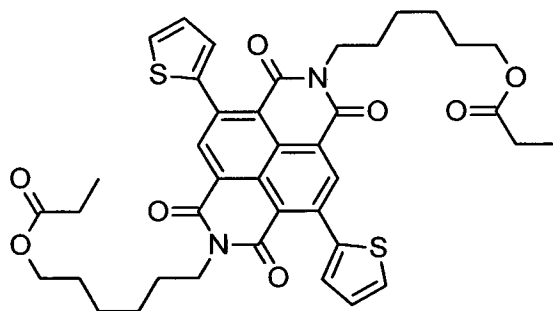


(1.18)

2,7-Dibromonaphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäure Dianhydrid (2.13 g Rohprodukt, 5 mmol) und 6-Aminohexanol (1.46 g, 12.5 mmol) wurden in 25 mL eines Gemisches aus Propionsäure und o-Xylen (1:1, v:v) suspendiert und unter über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde sehr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Essigsäure gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend aus 30 mL Propionsäure:o-Xylene (1:1, v:v) umkristallisiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Essigsäure und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Toluol (1:1, v:v) mit 3 % THF als Eluent gereinigt. Es

wurden 1.13 g (30 % d.Th. für 100 % reinen Eduktes) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. – $R_f = 0.32$ (Chloroform:Toluen (1:1) + 3 % THF). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.99$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{ar}$), 4.19 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.06 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{O-CH}_2$), 2.32 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, $(\text{C=O})\text{CH}_2$), 1.70–1.80 (m, 4 H, CH_2), 1.65 (m, 4 H, CH_2), 1.40–1.50 (m, 8 H, CH_2), 1.13 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.6$ ($2 \times \text{O-C=O}$), 160.7 ($2 \times \text{N-C=O}$), 160.6 ($2 \times \text{N-C=O}$), 139.1 ($2 \times \text{C}_{ar}\text{H}$), 128.3 ($2 \times \text{C}_{q-ar}$), 127.7 ($2 \times \text{C}_{q-ar}$), 125.3 ($2 \times \text{C}_{q-ar}$), 124.0 ($2 \times \text{C}_{q-ar}$), 64.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 41.4 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 28.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 27.6 ($(\text{C=O})\text{-CH}_2$), 26.6 (CH_2), 25.6 (CH_2), 9.2 (CH_3). – HR-MS (DART, NH_4^+ -Addukt, $[\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_8]^+$): ber. 752.1177, gef. 752.1166. – IR: (ν in cm^{-1}): 1732 (s, O-C=O), 1701 (s, N-C=O), 1649 (vs, N-C=O), 1559 (m).

1.19 2,7-Bis(2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat



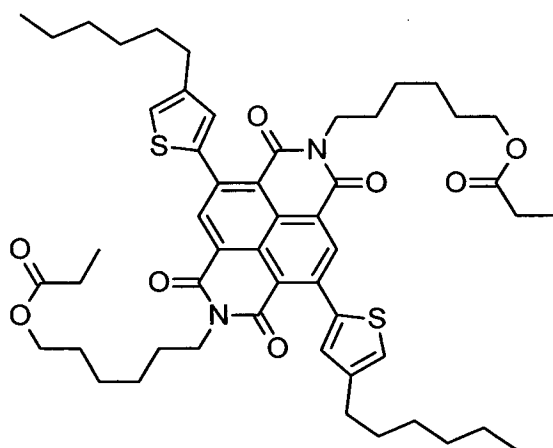
(1.19)

2,7-Dibromnaphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat (368 mg, 0.5 mmol) und 2-(Tributylstannyl)thiophen (560 mg, 1.5 mmol) wurden in 2.5 mL trockenem DMF gelöst und dreimal mittels Vakuumentgasung von Sauerstoff befreit. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (29 mg, 0.05 eq) wurde im Argongegenstrom zugegeben und die Reaktionslösung für 14 Stunden bei 100 °C gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wurde mit 35 mL Methanol verdünnt und für 2 Stunden gerührt. Niederschläge wurden abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Toluol (1:1, v:v) mit 3 % THF als Eluent gereinigt. Es wurden 330 mg (90 % d.Th.) des Produktes als roter

Feststoff erhalten.

– $R_f = 0.33$ (Chloroform:Toluen (1:1) + 3 % THF). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.75$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 7.58 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.29 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.21 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 4.11 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{O-CH}_2$), 2.32 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, $(\text{C=O})\text{CH}_2$), 1.58-1.73 (m, 8 H, CH_2), 1.36–1.43 (m, 8 H, CH_2), 1.12 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.6$ ($2 \times \text{O-C=O}$), 162.1 ($2 \times \text{N-C=O}$), 161.9 ($2 \times \text{N-C=O}$), 140.6 ($2 \times \text{C}_{\text{q-S}}$), 140.3 ($2 \times \text{C}_{\text{q}}$), 136.7 ($2 \times \text{C}_{\text{arH}}$), 128.2 ($2 \times \text{S-CH}_{\text{ar}}$), 128.0 ($2 \times \text{C}_{\text{arH}}$), 127.5 ($2 \times \text{C}_{\text{q}}$), 127.4 ($2 \times \text{C}_{\text{arH}}$), 125.3 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_{\text{q-ar}}$), 123.4 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_{\text{q-ar}}$), 64.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 40.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 28.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 27.6 ($(\text{C=O})\text{-CH}_2$), 26.6 (CH_2), 25.6 (CH_2), 9.1 (CH_3). – HR-MS (DART, NH_4^+ -Addukt, $[\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2]^+$): ber. 760.2721, gef. 760.2723.

1.20 2,7-Bis(4'-hexyl-2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat



(1.20)

2,7-Dibromonaphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat (368 mg, 0.5 mmol) und 2-(Tributylstannyl)-4-hexylthiophen (1.2 g, 5 mmol, 60 % Stärke) wurden in 5 mL trockenem DMF gelöst und dreimal mittels Vakuumentgasung von Sauerstoff befreit. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (46 mg, 0.08 eq) wurde im Argongegenstrom zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung

wurde mit 50 mL Methanol verdünnt, 3 Stunden lang intensiv gerührt und anschließend über Nacht im Kühlschrank gelagert. Niederschläge wurden abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem

5

Gemisch aus Chloroform und Toluol (1:1, v:v) mit 3 % THF als Eluent gereinigt. Es wurden 349 mg (77 % d.Th.) des Produktes als roter Feststoff erhalten.

– $R_f = 0.35$ (Chloroform:Toluol (1:1) + 3 % THF). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.74$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 7.16 (s, 2 H, CH_{ar}), 7.13 (s, 2 H, CH_{ar}), 4.11 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{O-CH}_2$), 2.69 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{C}_q\text{-CH}_2$), 2.30 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), $1.66\text{--}1.72$ (m, 8 H, CH_2), $1.59\text{--}1.64$ (m, 6 H, CH_2), $1.36\text{--}1.43$ (m, 10 H, CH_2), $1.30\text{--}1.36$ (m, 8 H, CH_2), 1.12 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6 H, CH_3), 0.91 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.6$ ($2 \times \text{O-C}=\text{O}$), 162.2 ($2 \times \text{N-C}=\text{O}$), 162.0 ($2 \times \text{N-C}=\text{O}$), 143.7 ($2 \times \text{C}_q$), 140.6 ($2 \times \text{C}_q\text{-S}$), 140.3 ($2 \times \text{C}_q$), 136.7 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 129.7 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 127.3 ($2 \times \text{C}_q$), 125.2 ($2 \times (\text{C}=\text{O})\text{-C}_{q\text{-ar}}$), 123.0 ($2 \times (\text{C}=\text{O})\text{-C}_{q\text{-ar}}$), 122.8 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 64.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 40.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 31.7 ($\text{C}_q\text{-CH}_2$), 30.5 (CH_2), 30.3 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 27.6 ($(\text{C}=\text{O})\text{-CH}_2$), 26.6 (CH_2), 25.6 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.1 (CH_3), 9.1 (CH_3). – HR-MS (ESI, Na^+ -Addukt, $[\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{NaO}_8\text{S}_2]^+$): ber. 933.4152, gef. 933.4160.

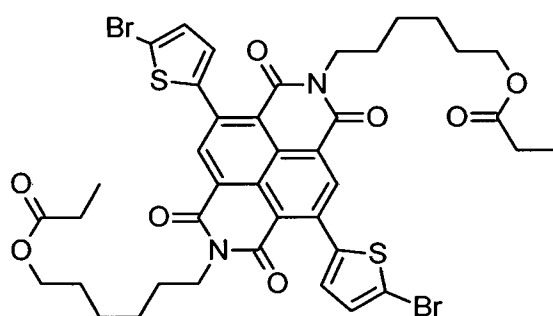
10

15

20

1.21 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat

25



30

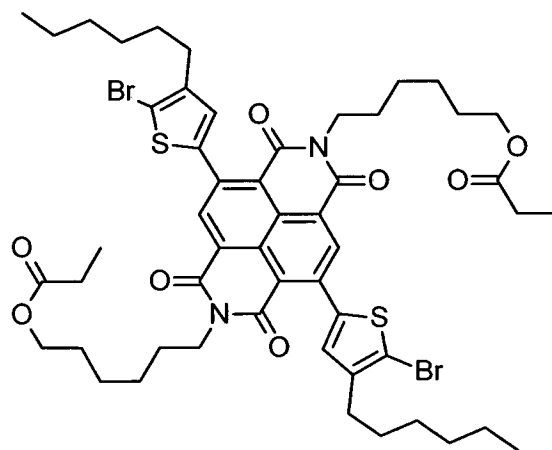
(1.21)

35

2,7-Bis(2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat (330 mg, 0.44 mmol) wurden in einem trockenen 50-mL Schlenkkolben vorgelegt und eine Argonatmosphäre

erzeugt. 22 mL trockenes N,N-Dimethylformamid und N-Bromsuccinimid (190 mg, 1.07 mmol) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 5 Tage lang bei Raumtemperatur im dunkelen gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL Chloroform gelöst. 30 mL MeOH wurde hinzugefügt und die Mischung für 3 Stunden stark gerührt. Niederschläge wurde abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Toluol (1:1, v:v) mit 2.5 % THF als Eluent gereinigt. Es wurden 372 mg (93 % d.Th.) des Produktes als roter Feststoff erhalten. – $R_f = 0.30$ (Chloroform:Toluol (1:1) + 3 % THF). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.71$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 7.16 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.07 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 4.12 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.05 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{O-CH}_2$), 2.30 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, $(\text{C=O})\text{CH}_2$), 1.58 – 1.73 (m, 8 H, CH_2), 1.36 – 1.43 (m, 8 H, CH_2), 1.12 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.6$ ($2 \times \text{O-C=O}$), 161.9 ($2 \times \text{N-C=O}$), 161.8 ($2 \times \text{N-C=O}$), 141.9 ($2 \times \text{C}_{\text{q-S}}$), 139.1 ($2 \times \text{C}_{\text{q}}$), 136.5 ($2 \times \text{C}_{\text{arH}}$), 130.2 ($2 \times \text{S-CH}_{\text{ar}}$), 128.8 ($2 \times \text{C}_{\text{arH}}$), 127.5 ($2 \times \text{C}_{\text{q}}$), 125.6 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_{\text{q-ar}}$), 123.2 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_{\text{q-ar}}$), 115.4 ($\text{C}_{\text{q-arBr}}$), 64.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 41.0 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 28.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 27.6 ($(\text{C=O})\text{-CH}_2$), 26.6 (CH_2), 25.6 (CH_2), 9.1 (CH_3). – HR-MS (DART, NH_4^+ -Addukt, $[\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2]^+$): ber. 916.0931, gef. 916.0915.

1.22 2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexyl-2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat

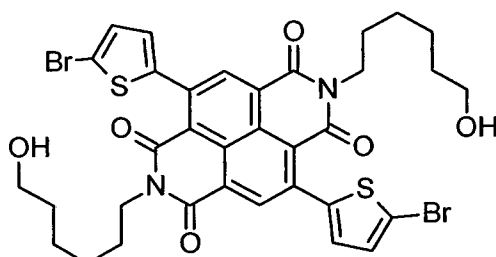


(1.22)

2,7-Bis(4'-hexyl-2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat (328 mg, 0.36 mmol) und N-Bromsuccinimid (225 mg, 1.44 mmol) wurden in einem trockenen 25-mL Schlenkkolben vorgelegt und eine Argonatmosphäre erzeugt. 15 mL trockenes Tetrahydrofuran wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 4 Tage lang bei Raumtemperatur im dunkelen gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 mL Dichlormethan gelöst, auf eine kurze mit DCM equilibrierte Silicagelsäule aufgetragen und vorsichtig mit reinem Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde mit einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und Tetrahydrofuran (100:2, v:v) eluiert. Dunkelrote Fraktionen wurden vereingnt und das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zweimal aus MeOH umkristallisiert. Es wurden 375 mg (97 % d.Th.) des Produktes als violetter Feststoff erhalten. – $R_f = 0.37$ (Chloroform:Toluen (1:1) + 3 % THF). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.71$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{ar}$), 7.03 (s, 2 H, CH_{ar}), 4.12 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.05 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{O-CH}_2$), 2.64 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{C}_q\text{-CH}_2$), 2.30 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, $(\text{C=O})\text{CH}_2$), 1.60-1.71 (m, 14 H, CH_2), 1.41 (s, 10 H, CH_2), 1.34 (m, 8 H, CH_2), 1.12 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6 H, CH_3), 0.91 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.6$ ($2 \times \text{O-C=O}$), 162.1 ($2 \times \text{N-C=O}$), 162.0 ($2 \times \text{N-C=O}$), 142.5 ($2 \times \text{C}_q$), 140.0 ($2 \times \text{C}_q$), 139.5 ($2 \times \text{C}_q$), 136.4 ($2 \times \text{CH}_{ar}$), 129.6 ($2 \times \text{CH}_{ar}$), 127.4 ($2 \times \text{C}_q$), 125.4 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_{q-ar}$), 122.9 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_q$), 112.5 ($2 \times \text{C}_{q-ar}\text{Br}$), 64.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 41.0 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 31.6 ($\text{C}_q\text{-CH}_2$), 29.7 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 27.6 ($(\text{C=O})\text{-CH}_2$), 26.6 (CH_2), 25.6 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.1 (CH_3), 9.1 (CH_3). – HR-MS (ESI, Na^+ -Addukt, $[\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NaO}_8\text{S}_2]^+$): ber. 1089.2363, gef. 1089.2371.

30 1.23 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-ol)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid

5



(1.23)

10

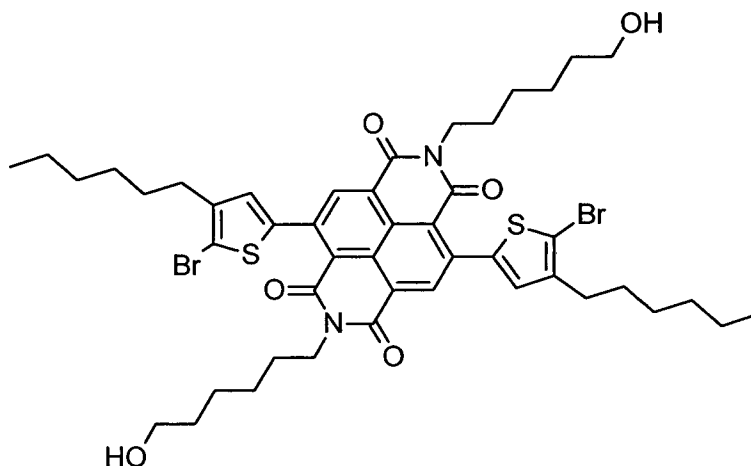
2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexyl-2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat (360 mg, 0.4 mmol) wurde in einer Mischung aus 16 mL Chloroform und 4 mL MeOH gelöst und mit 100 μ L konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Apparatur wurde entgast und unter Argon für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und für 3 Stunden im Kühlschrank gelagert. Der Niederschlag wurde isoliert und nacheinander mit einer kalten Mischung aus Chloroform und Methanol (1:1, v:v) und reinem Methanol gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 276 mg eines violetten Feststoffes erhalten, der aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht weiter aufgereinigt wurde (88 % d. Theorie). – Smp.: 226 °C. – IR: (ν in cm^{-1}): 3100 - 3300 (vbs, OH), 1698 (s, N-C=O), 1659 (vs, N-C=O), 1571 (m). – HR-MS (MALDI, DCTB-Matrix, $[\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2]^+$): ber. 787.01413, gef. 787.01419.

20

25

1.24 2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexyl-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-ol)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid

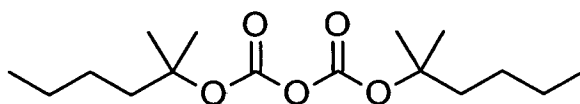
30



35

(1.24)

2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexyl-2'-thiophenyl)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid-[N,N]-bis(hexan-6,1-diyl) Dipropionat (374 mg, 0.35 mmol) wurde in einer Mischung aus 16 mL Chloroform und 4 mL MeOH gelöst und mit 100 µL konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Apparatur wurde entgast, unter Argon für 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL MeOH suspendiert, der Feststoff abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Der violette Feststoff wurde in Chloroform wieder angelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Toluol (1:1, v:v) mit 5 % Ethanol als Eluent gereinigt. Es wurden 330 mg (99 % d.Th.) des Produktes als violetter Feststoff erhalten. – $R_f = 0.14$ (Chloroform:Toluol (1:1) + 5 % EtOH). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.70$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 7.03 (s, 2 H, CH_{ar}), 4.12 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 3.63 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{O-CH}_2$), 2.64 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{C}_q\text{-CH}_2$), $1.60\text{-}1.73$ (m, 8 H, CH_2), 1.57 (m, 4 H, CH_2), $1.37\text{-}1.44$ (m, 12 H, CH_2), $1.32\text{-}1.37$ (m, 10 H, CH_2), 0.91 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.1$ ($2 \times \text{N-C=O}$), 162.0 ($2 \times \text{N-C=O}$), 142.5 ($2 \times \text{C}_q$), 140.0 ($2 \times \text{C}_q$), 139.5 ($2 \times \text{C}_q$), 136.4 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 129.6 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 127.4 ($2 \times \text{C}_q$), 125.4 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_{q\text{-ar}}$), 122.9 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_q$), 112.5 ($2 \times \text{C}_{q\text{-ar}}\text{Br}$), 62.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 41.0 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 32.6 (CH_2), 31.6 ($\text{C}_q\text{-CH}_2$), 29.7 (CH_2), 29.0 (CH_2), 27.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 25.3 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.1 (CH_3). – HR-MS (ESI, H^+ -Addukt, $[\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2]^+$): ber. 955.2019, gef. 955.2025.

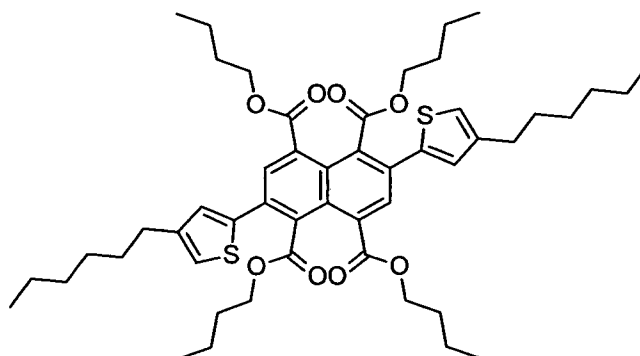
1.25 Bis(2-methylhexan-2-yl) Dicarbonat**(1.25)**

Zu einer Lösung von 2-Methyl-2-hexanol (15.1 g, 1.0 eq, 130 mmol) in 260 mL eines Gemisches aus trockenem Toluol und Tetrahydrofuran im Verhältnis 2:1 (v:v) wurde unter Eiskühlung im Schutzgasgegenstrom

schrittweise 3.14 g pulverförmiges Natriumhydrid (1.05 eq, 136 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein Großteil des Feststoffes löste. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die leicht trübe Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und langsam unter Schutzgas auf einen großen Überschuss festes CO_2 bei ca. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ transferiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Weitere 2 Stunden wurde trockenes CO_2 durch das dickflüssige Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und katalytische Mengen DMF (51 μL , 0.005 eq, 0.6 mmol) zugegeben, gefolgt von Oxalylchlorid (5.6 mL, 0.5 eq, 65 mmol) und katalytischen Mengen an Benzyltrimethylammoniumchlorid (338 mg, 0.014 eq, 1.8 mmol) und Pyridin (315 μL , 0.03 eq, 3.9 mmol). Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 Tage gerührt. Anschließend wurden 35 mL einer einprozentigen wässrigen Schwefelsäurelösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden vereinigt, mit gesättigter Kochsalzlösung und MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Silica mit einem Eluentengemisch aus Petrolether und Ethylacetat 20:1 (v:v) aufgereinigt. Es wurden 7.01 g (37 % d.Th.) des gewünschten Produktes als farbloses Öl gehalten. – $R_f = 0.45$ (Petrolether:Ethylacetat 20:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.82\text{--}1.75$ (m, 4H, $\text{C}_q\text{-CH}_2$), 1.50 (s, 12H, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 1.36–1.28 (m, 8H, CH_2), 0.91 (t, 6H, $\text{C}_s\text{-CH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.7$ (O-(C=O)-O), 87.5 (C_q), 40.0 ($\text{C}_q\text{-CH}_3$), 25.6 (CH_2), 25.2 (CH_2), 22.8 (CH_2), 13.9 (CH_3). – Elementaranalyse: Theorie: C: 63.55, H: 10.00; gefunden: C: 63.80, H: 9.98.

30 1.26 Tetrabutyl-2,7-bis(4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarboxylat

5



(1.26)

10

Tetrabutyl-2,7-dibromonaphthalen-1,4,5,8-tetracarboxylat (1.506 g, 2.2 mmol, 1.00 eq) und 4-Hexyl-2-(tributylstannyl)thiophen (3.02 g, 6.6 mmol, 3 eq) wurden in 12 mL trockenem N,N-Dimethylformamid gelöst und dreimal mit der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast.

15

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (114 mg, 0.1 mmol, 0.045 eq) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Schutzgas für fünf Stunden bei 105 °C gerührt. Die Mischung wurde mit 45 mL einer 20-prozentigen wässrigen Kaliumfluorid-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 40 mL Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, mit gesättigter Kochsalzlösung und MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Silica mit einem Eluentengemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 9:1 → 1:1 → 1:5 (v:v)

20

aufgereinigt. Es wurden 1.53 g (72 % d.Th.) der Zielsubstanz als viskoses gelbfarbenes Öl erhalten. – R_f = 0.34 (Petrolether/Ethylacetat 15:1) – ¹H-NMR (300.51 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.95 (s, 2H, H_{ar}), 7.01 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, H_{ar}), 6.89 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, H_{ar}), 4.29 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, CH₂), 2.59 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH₂), 1.77 (p, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH₂), 1.61-1.67 (m, 4H, CH₂), 1.26-1.53 (m, 20H, CH₂), 1.16 (m, 4H, CH₂) 0.97 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 0.92 (t, ³J = 8.0 Hz, 6H, CH₃), 0.82 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, CH₃) – APCI⁺-MS: [M-BuO]⁺ calc. m/z = 787.37, found: 787.32.

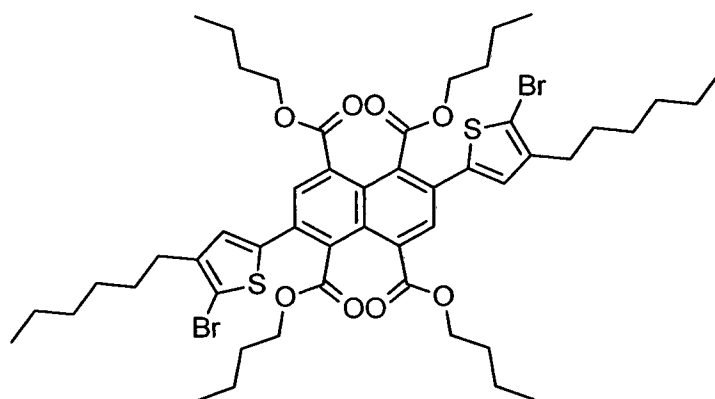
25

30

1.27 Tetrabutyl 2,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarboxylat

35

- 109 -

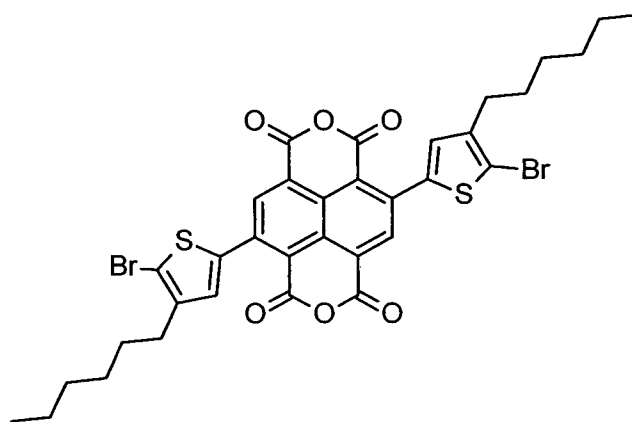


(1.27)

Zu einer Lösung von 1.52 g Tetrabutyl-2,7-bis(4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarboxylat (1.77 mmol, 1.00 eq) in 95 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden 1.26 g N-Bromsuccinimid (7.08 mmol, 4.00 eq) unter Schutzgas gegeben. Die Reaktionslösung wurde zwei Tage unter Lichtausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Silica mit einem Eluentengemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 9:1 → 1:1 → 1:5 (v:v) aufgereinigt. Es wurden 1.80 g (99 % d.Th.) der Zielsubstanz als gelbfarbener Feststoff erhalten. – R_f = 0.35 (Petrolether:Ethylacetat 15:1) - ¹H-NMR (300.51 MHz, CDCl₃): δ [ppm]= 7.95 (s, 2H, H_{ar}), 7.01 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 2H, H_{ar}), 6.89 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, H_{ar}), 4.29 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, CH₂), 2.59 (t, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH₂), 1.77 (p, ³J = 7.8 Hz, 4H, CH₂), 1.61-1.67 (m, 4H, CH₂), 1.26-1.53 (m, 20H, CH₂), 1.16 (m, 4H, CH₂) 0.97 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 0.92 (t, ³J = 8.0 Hz, 6H, CH₃), 0.82 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, CH₃). – APCI⁺-MS: [M-BuO]⁺, C₄₆H₅₇Br₂O₇S₂⁺, berechnet: m/z = 943.19 : 945.19 : 947.19 (1:2:1), gefunden: 943.12 : 945.08 : 947.03 (1:2:1).

1.28 2,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid

5



10

(1.28)

15

20

25

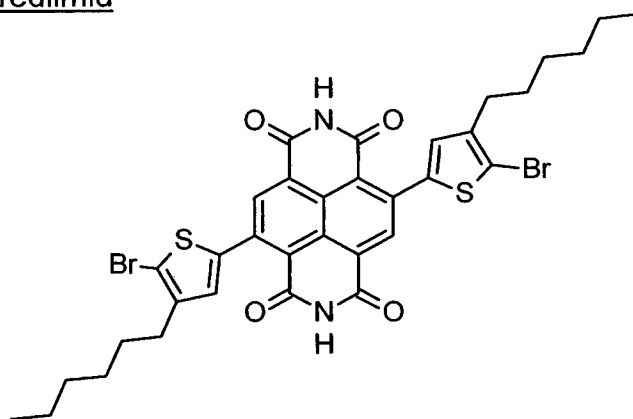
30

35

Tetrabutyl 2,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarboxylat (1.80 g, 1.77 mmol, 1.00 eq) wurde in 72 mL Ethanol aufgeschlemmt und eine Lösung von 1.49 g Natriumhydroxid (15 mmol, 21.0 eq) in 4 mL Wasser zugegeben. Die Reaktionsapparatur wurde mit Schutzgas gespült und für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wurde auf 0°C gekühlt, 4.5 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben und für weitere 20 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in Petrolether aufgeschlemmt. Der anfallende Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt, noch zweimal mit Petrolether gewaschen und schließlich in 50 mL Aceton aufgenommen. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit weiteren 100 mL Aceton gewaschen und das Filtrat aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein rot-brauner Feststoff erhalten, im Vakuum getrocknet und in einen 100 mL Kolben überführt. Unter Schutzgasatmosphäre wurden 35 mL Essigsäureanhydrid zugegeben und die Suspension für 5 Stunden bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank bei 6 °C gelagert. Der Feststoff wurde abgetrennt und mit je 50 mL Essigsäureanhydrid und mL Methyl-tert.-butylether gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und 966 mg (72 % d .Th.) des gewünschten Produktes als tiefvioletter Feststoff erhalten. – ¹H-NMR (600.24 MHz, o-C₆D₄Cl₂): δ [ppm]= 8.60 (s, 2 H, CH_{ar}), 7.28 (s, 2 H, CH_{ar}), 2.56 (t, ³J = 7.7 Hz, 4 H, CH₂), 1.57 (m, 4 H, CH₂), 1.37 (m, 4 H, CH₂), 1.28-1.19 (m, 8 H, CH₂), 0.86 (t, 6 H, CH₃) – ¹³C-NMR (150.9 MHz, o-C₆D₄Cl₂): 158.1 (C=O), 157.0 (C=O), 143.9 (C_q), 140.8 (C_q), 137.9 (C_q),

137.5 (CH_{ar}), 132.2 (CH_{ar}), 129.1 (C_q), 122.9 (C_q), 119.5 (C_q), 115.2 (C_q), 32.1 (CH₂), 30.1 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.4 (CH₂), 23.1 (CH₂), 14.5 (CH₃) – HR-FAB-MS: [M+H]⁺ C₃₄H₃₁O₆S₂⁷⁹Br₂, calc: m/z = 756.9923, found: m/z = 756.9929 – FTIR: ν [cm⁻¹] = 2950 (w, CH₂), 2920 (m, CH₂), 2848 (w, CH₂), 1767 (s, O(C=O)₂), 1729 (s, O(C=O)₂), 1567 (m).

1.29 2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid



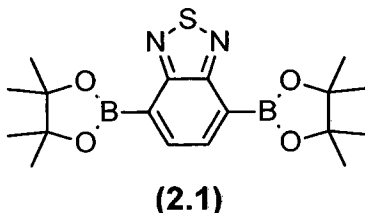
(1.29)

2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (0.933 g, 1.23 mmol, 1.0 eq) und trockenes Ammoniumacetat (1.89 g, 24.6 mmol, 20 eq) wurden mit 13 mL Eisessig versetzt, entgast und für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wurde das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank bei 6 °C gelagert. Das dickflüssige Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL Essigsäure verdünnt und der Feststoff über Zentrifugation abgetrennt. Der so erhaltene Feststoff wurde je zweimal mit je 35 mL Essigsäure, Methyl-tert.-butylether und Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknung wurden 865 mg (93 % d.Th.) des gewünschten Produktes als tief violetter Feststoff erhalten. – HR-MALDI-MS: Matrix: DCTB, [M+H]⁺, C₃₄H₃₃N₂O₄S₂⁷⁹Br₂, ber.: m/z = 757.0223, gefunden: m/z = 757.0233 – FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3171 (m, N-H), 3061 (m, N-H), 2951 (w, CH₂) 2925 (m, CH₂), 2852 (w, CH₂), 1703 (s, O(C=O)₂), 1674 (s, O(C=O)₂), 1576 (m).

Beispiel 2 - Monomere:

2.1 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol

5



10

[1,1-Bis(diphenylphosphin)ferrocen] dichlorpalladium(II) (307 mg, 420 μmol , 0.02 Äquiv.) wurde zu einer Mischung aus 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (6.17 g, 22.0 mmol, 1.00 Äquiv.), Bis(pinacolato)diboron (11.7 g, 46.2 mmol, 2.20 Äquiv.) und Kaliumacetat (12.4 g, 126 mmol, 6.00 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (100 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C für 18 h gerührt. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser (30 mL) gegeben und mit Essigsäureethylester (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (1:1) als Eluent gereinigt. Es wurden 4.05 g (50%) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. – R_f = 0.80 (Petrolether/Essigsäureethylester 1:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.12 (s, 2 H, H_{ar}), 1.44 (s, 24 H, 8 \times CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.1 (2 \times C-N), 137.9 (2 \times C_{ar}H), 84.5 (4 \times C_q), 25.0 (8 \times CH_3). – MS (EI), m/z (%): 388 (23) [M^+], 330 (100) [$(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{O}_4)^+$]. – HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrIO}_3\text{S}$): ber. 388.1799, gef. 388.1823.

20

25

30

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Carbonate (AAV 2):

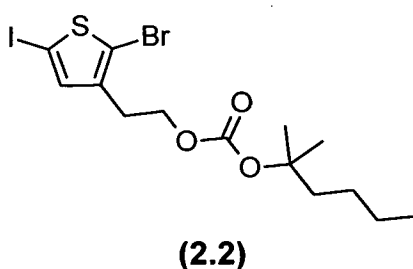
35

Eine Lösung des entsprechenden Alkohols (1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran wurde langsam bei 60 °C zu einer Lösung aus dem entsprechenden Imidazolester (1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (0.01 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (4.0 mL/mmol Alkohol) getropft und bei 60 °C über 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der übriggebliebene Rest mit Dichlormethan (50 mL) wieder

aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit

5 Petrolether/Essigsäureethylester-Gemischen als Eluent gereinigt.

2.2 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethyl (2-methylhexan-2-yl) carbonat

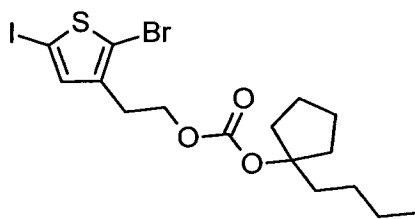


Die Synthese wurde ausgehend von 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethanol (1.00 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), 2-Methylhexan-2-yl 1*H*-imidazol-1-carboxylat (694 mg, 3.30 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (2.00 mg, 30.0 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 2** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 10:1) wurden 1.23 g (86%) des Carbonates als klares Öl erhalten. – R_f = 0.55 (Petrolether/Essigsäureethylester 5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.02 (s, 1 H, H_{ar}), 4.20 (t, 3J = 6.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.91 (t, 3J = 6.9 Hz, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 1.73–1.78 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{q}}\text{-CH}_2$), 1.45 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 1.26–1.35 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 0.91 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 153.4 (C=O), 139.3 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 138.2 (C_{ar}), 113.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-Br}$), 84.7 (O-C_{q}), 71.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-I}$), 65.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 40.4 ($\text{C}_{\text{q}}\text{-CH}_2$), 28.9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 26.2 (CH_2), 25.8 (2 \times CH_3), 23.1 (CH_2), 14.2 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu}$ = 2955, 1734, 1250 cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 476/474 (9/9) [M^+], 316/314 (100/94) [$(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrIS})^+$]. – HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BrIO}_3\text{S}$): ber. 473.9361, gef. 473.9370. – Abspaltungstemperatur: T_{On} (Starttemperatur) = 190 $^\circ\text{C}$.

2.3 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethyl (1-butylcyclopentyl) carbonat

35

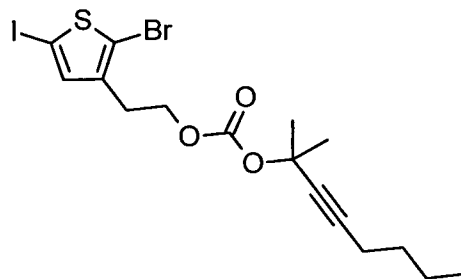
- 114 -



(2.3)

Die Synthese wurde ausgehend von 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethanol (1.30 g, 3.90 mmol, 1.00 Äquiv.), 1-Butylcyclopentyl 1*H*-imidazol-1-carboxylat (1.01 g, 4.29 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (2.00 mg, 39.0 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 2** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 10:1) wurden 1.77 g (91%) des Carbonates als gelbes Öl erhalten. – R_f = 0.73 (Petrolether/Essigsäureethylester 10:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.02 (s, 1 H, H_{ar}), 4.21 (t, 3J = 6.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.91 (t, 3J = 6.7 Hz, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 2.07–2.18 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{q}}\text{-CH}_2$), 1.89–1.97 (m, 2 H, CH_2), 1.57–1.79 (m, 6 H, 3 \times CH_2), 1.25–1.35 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 0.90 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 153.5 (C=O), 139.3 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 138.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 113.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-Br}$), 95.5 (O- C_{q}), 71.8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-I}$), 65.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 37.5 (2 \times CH_2), 36.7 (CH_2), 29.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 24.1 (2 \times CH_2), 23.1 (CH_2), 14.2 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu}$ = 2959, 2870, 1735, 1453, 1388, 1251, 1172, 1102, 965, 792 cm^{-1} . – MS (Fab), m/z (%): 502/500 [M^+]. – HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BrIO}_3\text{S}$): ber. 499.9518, gef. 499.9489. – Abspaltungstemperatur: T_{On} = 158 $^{\circ}\text{C}$.

2.4 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethyl (2-methyloct-3-in-2-yl) carbonat



(2.4)

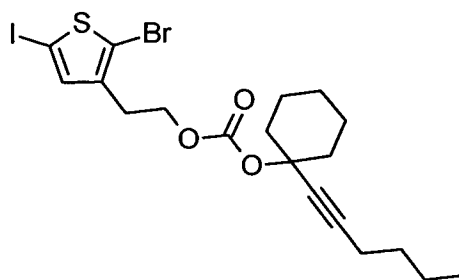
Die Synthese wurde ausgehend von 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethanol (1.67 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), 2-Methyloct-3-in-2-yl 1*H*-imidazol-1-

carboxylat (1.29 g, 5.50 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (3.00 mg, 50.0 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 2** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 10:1) wurden 1.77 g (91%) des Carbonates als

5 klares Öl erhalten. – R_f = 0.69 (Petrolether/Essigsäureethylester 10:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.03 (s, 1 H, H_{ar}), 4.23 (t, 3J = 6.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.92 (t, 3J = 6.9 Hz, 2 H, $\text{C}_{ar}\text{-CH}_2$), 2.21 (t, 3J = 6.9 Hz, 2 H, C-CH_2), 1.67 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 1.33–1.53 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 0.90 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 152.9 (C=O), 139.3 ($\text{C}_{ar}\text{-CH}_2$), 138.2 (C_{ar}H), 113.7 ($\text{C}_{ar}\text{-Br}$), 85.6 (C- CH_2), 80.7 (C- C_q), 75.3 (O- C_q), 71.7 ($\text{C}_{ar}\text{-I}$), 65.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 30.7 (CH_2), 29.3 (2 \times CH_3), 28.9 (CH_2), 22.0 (CH_2), 18.5 (CH_2), 13.7 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu}$ = 2958, 2930, 2867, 2245, 1748, 1463, 1384, 1250, 1194, 1132, 1100, 790 cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 500/498 (12/12) [M^+], 316/314 (100/95) [($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrIS}$) $^+$], 236 (25) [($\text{C}_6\text{H}_5\text{IS}$) $^+$], 123 (61) [(C_9H_{15}) $^+$]. – HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrIO}_3\text{S}$): ber. 497.9361, gef. 497.9385. – Abspaltungstemperatur: T_{on} = 186 $^\circ\text{C}$.

2-5 2-(2-Bromo-5-iodothiophen-3-yl)ethyl (1-(hex-1-in-1-yl)cyclohexyl)carbonat

20



25

(2.5)

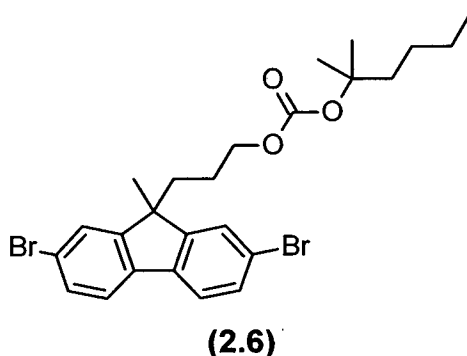
30

35

Die Synthese wurde ausgehend von 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethanol (1.67 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), 1-(Hex-1-in-1-yl)cyclohexyl 1*H*-imidazole-1-carboxylat (1.51 g, 5.50 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (3.00 mg, 50.0 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 2** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/ Essigsäureethylester 20:1, 5% Triethylamin) wurden 2.17 g

(80%) des Carbonates als gelbes Öl erhalten. – $R_f = 0.50$
 (Petrolether/Essigsäureethylester 20:1, TEA). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.03$ (s, 1 H, H_{ar}), 4.24 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.93 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 2.25 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, C-CH_2), 2.09–2.17 (m, 2 H, CH_2), 1.77–1.86 (m, 2 H, CH_2), 1.60–1.68 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.39–1.45 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 0.91 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.8$ (C=O), 139.3 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$), 138.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 113.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-Br}$), 87.9 (C-CH_2), 79.5 (C-C_q), 79.0 (O-C_q), 71.9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-I}$), 65.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 37.5 ($2 \times \text{CH}_2$), 30.9 (CH_2), 27.1 (CH_2), 25.3 ($2 \times \text{CH}_3$), 23.1 (CH_2), 22.1 (CH_2), 18.7 (CH_2), 13.8 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2930, 2857, 2240, 1745, 1447, 1267, 1231, 1182, 1125, 1014, 917, 782$ cm^{-1} . – MS (FAB), m/z (%): 541/539 (67/100) $[(\text{M}+\text{H})^+]$, 540/538 (50/47) $[\text{M}^+]$. – HRMS ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{BrIO}_3\text{S}$): ber. 537.9674, gef. 537.9725. – Abspaltungstemperatur: $T_{\text{On}} = 185$ °C.

2.6 3-(2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren-9-yl)propyl (2-methylhexan-2-yl)carbonat



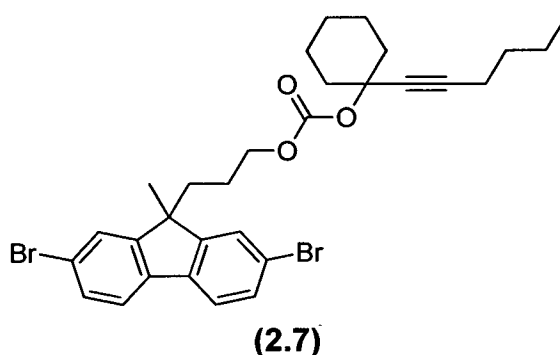
Die Synthese wurde ausgehend von 2,7-Dibrom-9-(3-hydroxypropyl)-9-methylfluoren (3.17 g, 8.00 mmol, 1.00 Äquiv.), 2-Methylhexan-2-yl 1*H*-imidazol-1-carboxylat (1.85 g, 8.80 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (4.00 mg, 80.0 μmol , 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 2** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 20:1) wurden 3.70 g (86%) des Carbonates als klares Öl erhalten. – $R_f = 0.40$
 (Petrolether/Essigsäureethylester 20:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53$ (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, $2 \times H_{\text{ar}}$), 7.49 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, $2 \times H_{\text{ar}}$), 7.46 (d, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, $2 \times H_{\text{ar}}$), 3.82 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$),

1.99–2.06 (m, 2 H, CH₂), 1.69–1.76 (m, 2 H, CH₂-C_q), 1.47 (s, 3 H, CH₃),
 1.42 (s, 6 H, 2 × CH₃), 1.25–1.32 (m, 4 H, 2 × CH₂), 0.94–1.04 (m, 2 H,
 CH₂), 0.86–0.92 (m, 3 H, CH₃). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 153.5
 (C=O), 153.2 (2 × C_{ar}), 138.3 (2 × C_{ar}), 130.7 (2 × C_{ar}H), 126.3 (2 × C_{ar}H),
 5 121.8 (2 × C_{ar}-Br), 121.5 (2 × C_{ar}H), 84.4 (C_q), 66.9 (CH₂-O), 51.0 (CH₂),
 40.3 (CH₂-C_q), 36.6 (CH₂), 26.5 (CH₂), 26.2 (CH₃), 25.8 (2 × CH₃), 23.9
 (CH₂), 23.1 (CH₂), 14.1 (CH₃). – FTIR: $\tilde{\nu}$ = 2959, 2927, 2858, 1735, 1449,
 1250 cm⁻¹. – MS (EI), *m/z* (%): 540/538/536 (47/92/48) [M⁺], 442/440/438
 (34/63/33) [(C₁₈H₁₆Br₂O₃)⁺], 339/337/335 (52/100/52) [(C₁₄H₉Br₂)⁺],
 10 258/256 (44/46) [(C₁₄H₉Br)⁺]. – HRMS (C₁₇H₁₆Br₂O): ber. 536.0562, gef.
 536.0568.

2.7 3-(2,7-Dibrom-9-methyl-9H-fluoren-9-yl)propyl (1-(hex-1-in-1-yl)cyclohexyl) carbonat

15

20



25

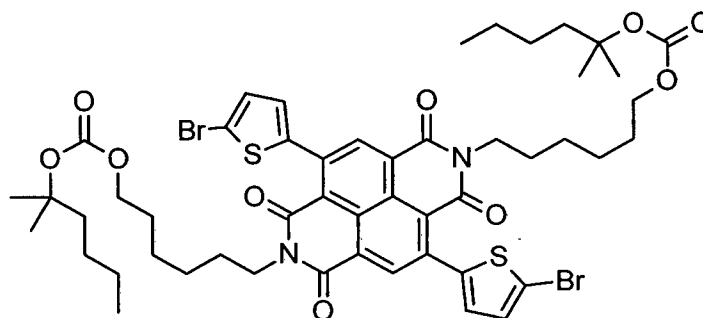
30

35

Die Synthese wurde ausgehend von 2,7-Dibrom-9-(3-hydroxypropyl)-9-methylfluoren (792 mg, 2.80 mmol, 1.00 Äquiv.), 1-(Hex-1-in-1-yl)cyclohexyl 1H-imidazol-1-carboxylat (604 mg, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.) und Kaliumhydroxid (1.00 mg, 20.0 μmol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 2** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 10:1, 5% Triethylamin) wurden 895 mg (74%) des Carbonates als klares Öl erhalten. – *R_f* = 0.63 (Petrolether/Essigsäureethylester 10:1, TEA). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, 2 × *H_{ar}*), 7.49 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H, 2 × *H_{ar}*), 7.46 (d, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H, 2 × *H_{ar}*), 3.88 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2 H, CH₂-O), 2.22 (³*J* = 6.9 Hz, 2 H, C_q-CH₂), 2.01–2.14 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.73–1.84 (m, 2 H, CH₂-C_q), 1.55–1.67 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.40–1.51 (m, 9 H, 3 × CH₂ + CH₃), 0.95–1.05 (m, 2 H, CH₂), 0.89 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 3 H,

CH_3). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.2 ($2 \times C_{ar}$), 152.8 (C=O),
 138.3 ($2 \times C_{ar}$), 130.7 ($2 \times C_{ar}H$), 126.4 ($2 \times C_{ar}H$), 121.9 ($2 \times C_{ar}Br$),
 121.6 ($2 \times C_{ar}H$), 87.6 (C- CH_2), 79.5 (C- C_q), 78.6 (C_q), 67.2 (CH_2-O), 51.0
 5 (C $_q$ - CH_3), 37.5 ($2 \times CH_2$), 36.7 (CH_2-C_q), 30.8 (CH_2), 27.1 (CH_2), 26.5
 (CH_2), 23.9 (CH_2), 23.0 ($2 \times CH_2$), 22.0 (CH_2), 18.6 (CH_2), 13.8 (CH_3). –
 FTIR: $\tilde{\nu}$ = 2931, 2857, 1744, 1447, 1414, 1268, 1236, 1181, 1013, 917,
 812 cm^{-1} . – MS (FAB), m/z (%): 604/602/600 (60/100/53) [M^+]. – HRMS
 ($C_{30}H_{34}Br_2O_3$): ber. 600.0875, gef. 600.0858.

10 2.8 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(2-
 methylhexan-2-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid

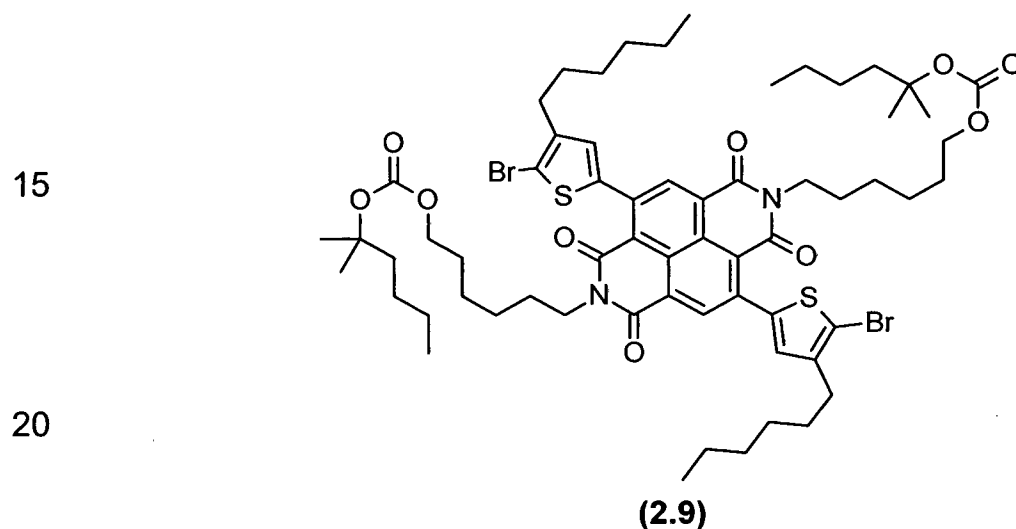


20 (2.8)

In einem trockenen Schlenkcolben wurde 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-
 [N,N]-bis(hexan-1-yl-6-ol)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid
 (213 mg, 270 μ mol) und 2-methylhexan-2-yl-1-carbonylimidazol (227 mg,
 25 1.08 μ mol) in 6 mL trockenem DMF gelöst. Katalytische Mengen KOH
 (8 mg, 0.14 μ mol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei
 Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Stunden wurde mit 10 mL wässriger
 NH_4Cl -Lösung versetzt. Die erhaltene Suspension wurde für 1 Stunde
 stark gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und der Rückstand in
 30 Dichlormethan gelöst, mit gesättigter $NaCl$ -Lösung gewaschen und mit
 $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an
 Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Toluol (1:1, v:v) mit 2 %
 THF als Eluent gereinigt und anschließend mehrmals aus MeOH
 umkristallisiert. Es wurden 140 mg (48 % d.Th.) des Produktes als roter
 35 Feststoff erhalten. – R_f = 0.32 (Chloroform:Toluol (1:1) + 3 % THF). – 1H -
 NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.71 (s, 2 H, $2 \times CH_{ar}$), 7.15 (d, 3J = 3.8 Hz, 2

H, CH_{ar}), 7.07 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 4.11 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times N-CH_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times O-CH_2$), 1.62-1.77 (m, 12 H, CH_2), 1.39-1.46 (m, 8 H, CH_2), 1.44 (s, 12 H, C_q-CH_3), 1.24-1.32 (m, 8 H, CH_2), 1.12 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6 H, CH_3). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): – IR: (ν in cm^{-1}): 1730 (vs, O-(C=O)-O), 1705 (s, N-C=O), 1662 (vs, N-C=O), 1578 (m). – MS (APCI), m/z : 1070.3 [($C_{50}H_{60}^{79}Br_2N_2O_{10}S_2$)], 1072.3 [($C_{50}H_{60}^{79}Br^{81}BrN_2O_{10}S_2$)], 1074.3 [($C_{50}H_{60}^{81}Br_2N_2O_{10}S_2$)].

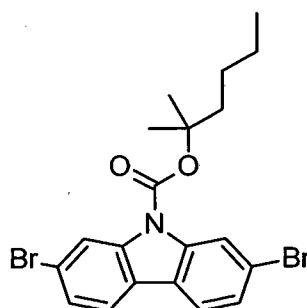
10 2.9 2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexyl-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(2-methylhexan-2-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid



In einem trockenen mit Argon befülltem Schlenkrohr wurden 2,7-Bis(5'-
 25 bromo-4'-hexyl-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-ol)-naphthalen-
 1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid (248 mg, 0.26 mmol) und 2-methylhexan-
 2-yl 1*H*-imidazole-1-carboxylat (219 mg, 1.04 mmol) in 5 mL trockenem
 DMF gelöst. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und katalytische
 Mengen KOH (7 mg, 0.13 mmol) zugegeben und für 3 Stunden bei 0 °C
 30 gerührt. Anschließend wurden 10 mL wässriger NH_4Cl -Lösung zugegeben
 und für eine weitere Stunde gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit
 Wasser gewaschen und mit Dichlormethan wieder extrahiert. Die
 organische Phase wurde mit ges. NaCl gewaschen und über $MgSO_4$
 getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel
 35 mit einem Gemisch aus Chloroform und Toluol (1:1, v:v) mit 2 % THF als
 Eluent gereinigt und anschließend mehrmals aus MeOH umkristallisiert.

Es wurden 180 mg (56 % d.Th.) des Produktes als violetter Feststoff erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.70 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 7.03 (s, 2 H, CH_{ar}), 4.12 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{O-CH}_2$), 2.64 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $2 \times \text{C}_q\text{-CH}_2$), 1.73-1.76 (m, 4 H, $\text{C}_q\text{-CH}_2$), 1.60-1.73 (m, 12 H, CH_2), 1.43 (s, 12 H, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 1.37-1.44 (m, 12 H, CH_2), 1.32-1.37 (m, 8 H, CH_2), 1.27-1.32 (m, 8 H, CH_2), 0.91 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3), 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 162.1 ($2 \times \text{N-C=O}$), 162.0 ($2 \times \text{N-C=O}$), 153.6 (O-(C=O)-O), 142.5 ($2 \times \text{C}_q$), 140.0 ($2 \times \text{C}_q$), 139.5 ($2 \times \text{C}_q$), 136.4 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 129.6 ($2 \times \text{CH}_{\text{ar}}$), 127.4 ($2 \times \text{C}_q$), 125.4 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_{q\text{-ar}}$), 122.9 ($2 \times (\text{C=O})\text{-C}_q$), 112.5 ($2 \times \text{C}_{q\text{-ar}}\text{Br}$), 84.1 ($\text{CH}_2\text{-C}_q$), 66.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 41.0 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 40.2 (CH_2), 31.6 ($\text{C}_q\text{-CH}_2$), 29.7 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.0 (CH_2), 25.7 (CH_3), 25.5 (CH_2), 22.9 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.1 (CH_3), 14.0 (CH_3). – HR-MS (ESI, Na^+ -Addukt, $[\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NaO}_{10}\text{S}_2]^+$): ber. 1261.3826, gef. 1261.3831. – IR: (ν in cm^{-1}): 1737 (vs, O-(C=O)-O), 1704 (s, N-C=O), 1667 (vs, N-C=O), 1574 (m). – TGA/DSC: Smp: 78.7 °C, Pyrolyse Onset: 150 °C, Pyrolyse Mittelpunkt: 223 °C. Gewichtsverlust: 22.4 % (ber. 22.9 %).

2.10 2-Methylhexan-2-yl 2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat

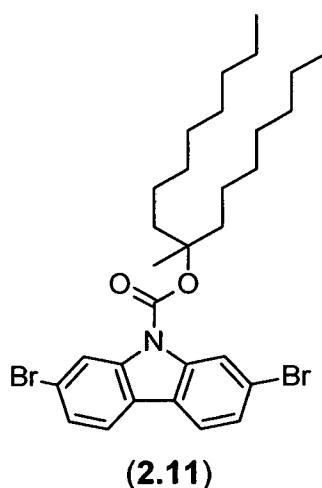


(2.10)

Zu einer Lösung aus 2,7-Dibromcarbazol (2.28 g, 7.00 mmol, 1.00 Äquiv.) in Acetonitril/Tetrahydrofuran (4:1, 25 mL) wurden bei Raumtemperatur 2-Methylhexan-2-yl 1H-imidazol-1-carboxylat (1.62 g, 7.70 mmol, 1.10 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (213 mg, 1.40 mmol, 0.20 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit 1 M Salzsäure (5 mL) versetzt und mit Essigsäureethylester (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 30:1) wurden 2.73 g (84%) des Carbonates als gelber Feststoff erhalten. – $R_f = 0.66$ (Petrolether/Essigsäureethylester 30:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.48$ (s, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 7.77 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 7.47 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 2.05 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2), 1.74 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.40–1.53 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 0.96 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.6$ (C=O), 139.4 ($2 \times C_{ar-N}$), 126.7 ($2 \times C_{arH}$), 124.1 ($2 \times C_{ar}$), 121.2 ($2 \times C_{ar-Br}$), 120.8 ($2 \times C_{arH}$), 119.9 ($2 \times C_{arH}$), 87.9 (C_q), 41.1 (CH_2), 26.4 (CH_2), 26.3 ($2 \times \text{CH}_3$), 23.3 (CH_2), 14.3 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2955, 2867, 1729, 1590, 1439, 1406, 1347, 1326, 1277, 1207, 1150, 797 \text{ cm}^{-1}$. – MS (DART), m/z (%): 469/467/465 (15/30/15) [M^+]. – HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{NO}_2$): ber. 464.9939, gef. 464.9922. – Abspaltungstemperatur: $T_{on} = 159 \text{ }^\circ\text{C}$.

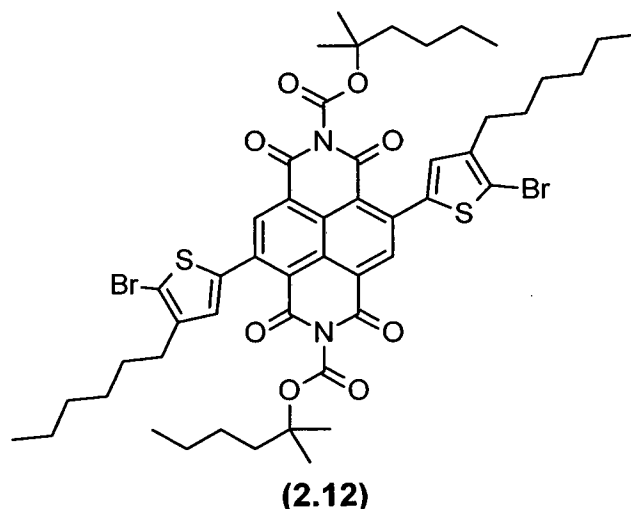
2.11 9-Methylheptadecan-9-yl 2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat



Zu einer Lösung aus 2,7-Dibromcarbazol (1.95 g, 6.00 mmol, 1.00 Äquiv.) in Acetonitril/Tetrahydrofuran (4:1, 25 mL) wurden bei Raumtemperatur 9-Methylheptadecan-9-yl 1H-imidazol-1-carboxylat (2.41 g, 6.60 mmol, 1.10 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (183 mg, 1.20 mmol, 0.20 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit 1 M Salzsäure (5 mL) versetzt und mit

Essigsäureethylester (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 40:1) wurden 3.07 g (82%) des Carbonates als gelber Feststoff erhalten. – $R_f = 0.81$ (Petrolether/Essigsäureethylester 40:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.48$ (s, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 7.78 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 7.47 (d, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, $2 \times H_{ar}$), 1.95 – 2.18 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.71 (s, 3 H, CH_3), 1.23 – 1.49 (m, 24 H, $12 \times \text{CH}_2$), 0.84 – 0.89 (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.4$ (C=O), 139.4 ($2 \times C_{ar-N}$), 126.6 ($2 \times C_{ar-H}$), 124.1 ($2 \times C_{ar}$), 121.2 ($2 \times C_{ar-Br}$), 120.7 ($2 \times C_{ar-H}$), 119.8 ($2 \times C_{ar-H}$), 90.6 (C_q), 38.7 ($2 \times \text{CH}_2$), 32.0 ($2 \times \text{CH}_2$), 30.2 ($2 \times \text{CH}_2$), 29.7 ($2 \times \text{CH}_2$), 29.4 ($2 \times \text{CH}_2$), 24.1 (CH_3), 24.0 ($2 \times \text{CH}_2$), 22.8 ($2 \times \text{CH}_2$), 14.3 (CH_3). – FTIR: $\tilde{\nu} = 2924, 2852, 1730, 1588, 1438, 1348, 1323, 1278, 1208, 1123, 973, 799$ cm^{-1} . – MS (DART), m/z (%): 623/621/619 (7/15/7) [M^+]. – HRMS ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{NO}_2$): ber. 619.1661, gef. 619.1673. – Abspaltungstemperatur: $T_{on} = 151$ °C.

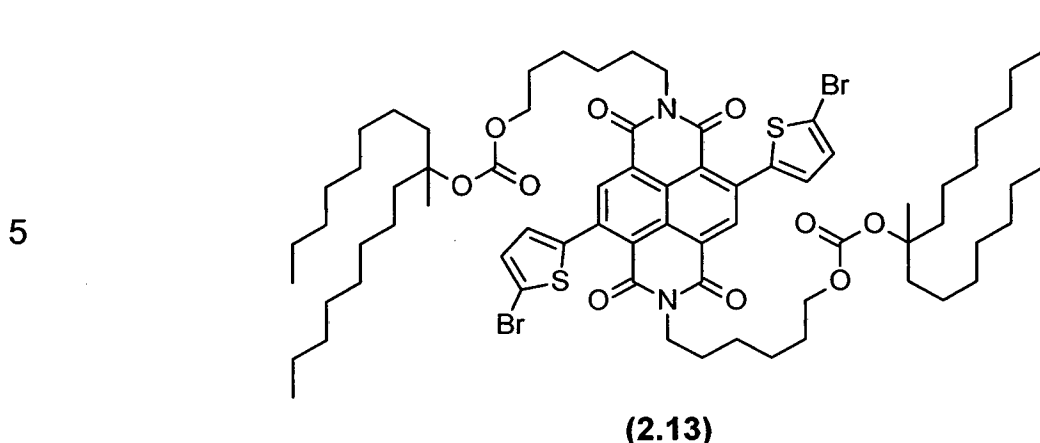
2.12 Bis-(2-methyl-hexan-2-yl)-2,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid-[N,N]-dicarboxylat



Bis(2-methylhexan-2-yl) Dicarbonat (0.404 g, 1.34 mmol, 4.00 eq) wurden unter Schutzgasatmosphäre zu einer Suspension von 2,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäure Diimid (0.200 g,

0.334 mmol, 1.00 eq) und DMAP (0.100 g, 0.835 mmol, 2.50 eq) in 2.5 mL trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 30 mL Chloroform verdünnt und auf 25 mL einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 35 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung und Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform, Petrolether, Toluol und Triethylamin (50:32:15:3, v:v) aufgereinigt und fünf Mal aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol umkristallisiert. Es wurden 98 mg (31 % d.Th.) des gewünschten Produktes erhalten. – R_f = 0.53 (Chloroform/Petrolether/Toluol 50:35:15 + 3 % Triethylamin) – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm]= 8.75 (s, 1H, H_{ar}), 7.12 (s, 2H, H_{ar}), 2.63 (t, ³J = 7.6 Hz, 4H, CH₂), 1.88 (m, 4H, CH₂), 1.64 (tt, ³J = 7.5 Hz, 4H, CH₂), 1.63 (s, 12H, CH₃), 1.33-1.45 (m, 20H, CH₂), 0.91-0.92 (m, 12H, CH₃) – ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm]= 159.8 (C_q), 159.7 (C_q), 147.5 (C_q), 142.7 (C_q), 140.0 (C_q), 136.7 (CH_{ar}), 136.5 (C_q), 130.9 (CH_{ar}), 128.1 (C_q), 125.4 (C_q), 122.3 (C-Br), 113.6 (C_q), 90.3 (C_q), 40.2 (C_q-CH₂), 31.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.6 (CH₂), 28.9 (CH₂), 25.7 (CH₂), 25.4 (CH₃), 22.9 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.1 (CH₃), 14.0 (CH₃) – FT-IR: ν [cm⁻¹] = 2953 (w, CH₂), 2923 (m, CH₂), 2856 (w, CH₂), 1775 (s, C=O), 1713 (s, N(C=O)₂), 1683 (s, N(C=O)₂), 1589 (w) - UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 536 nm (1.23·10⁵ l mol⁻¹ cm⁻¹) – HR-ESI-MS (C₅₀H₆₀KN₂O₈S₂⁷⁹Br⁸¹Br): ber. 1079.177 (exp. 1079.179), (C₅₀H₆₀NaN₂O₈S₂⁷⁹Br⁸¹Br) ber. 1063.203 (exp. 1063.205).

2.13 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(9-Methylheptadecan-9-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid



10

In einem trockenen Schlenkcolben wurde 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-ol)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid (434 mg, 550 μmol) und 9-Methylheptadecan-9-yl 1*H*-imidazol-1-carboxylat (802 mg, 2.2 μmol) in 11 mL trockenem DMF gelöst.

15

Katalytische Mengen KOH (15 mg, 0.28 μmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach 18 Stunden wurde mit 200 mL wässriger NH₄Cl-Lösung versetzt. Die erhaltene Suspension wurde für 1 Stunde stark gerührt. Der tief rote organische Niederschlag wurde abgetrennt und in Dichlormethan gelöst, mit Wasser

20

und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform, Toluol und Petrolether (3:4:3, v:v) mit 2 % THF als Eluent gereinigt und anschließend mehrmals aus MeOH und Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 228 mg (30 % d.Th.) des Produktes als roter Feststoff erhalten. – UPLC-Reinheit: 98.6 %. – *R*_f = 0.32

25

(Chloroform:Toluol:Petrolether (3:4:3, v:v) + 2 % THF). – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.71 (s, 2H, CH_{ar}), 7.15 (d, ³J = 3.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.07 (d, ³J = 3.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 4.11 (t, ³J = 7.7 Hz, 4H, N-CH₂), 4.03 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, O-CH₂), 1.62–1.82 (m, 16H, CH₂), 1.39–1.41 (m, 14H, CH₂), 1.21–1.31 (m, 48H, CH₂), 1.12 (t, ³J = 7.6 Hz, 12H, CH₃). – ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 161.9 (C_q), 161.8 (C_q), 153.5 (C_q), 141.9 (C_q), 139.1 (C_q), 136.5 (CH_{ar}), 130.2 (CH_{ar}), 128.8 (C_q), 127.5 (C_q), 125.6 (C_q), 123.2 (C-Br), 115.4 (C_q), 86.6 (CH₂), 66.9 (CH₂), 41.0, 38.0, 31.8, 29.9, 29.5, 29.2, 28.6, 27.8, 26.7, 25.5, 23.6, 23.5, 22.6, 14.1. – HR-ESI-MS: [M+NH₄]⁺,

35

(C₇₂H₁₀₈⁷⁹Br₂N₃O₁₀S₂): ber. 1396.584 (exp. 1396.585).

Beispiel 3 - Synthese der Polymere

Synthese nach Yokozawa:

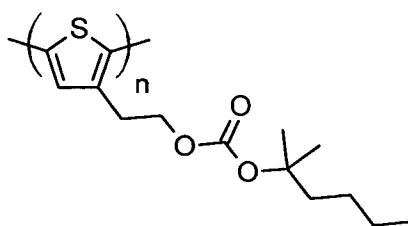
5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Polythiophenen (AAV 3):

Eine 2.0 M Isopropylmagnesiumchlorid-Lösung (1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C zu einer Lösung des entsprechenden Carbonates (1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (5.0 mL/mmol Carbonat) zugegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dazu wurde eine Suspension von [1,3-Bis(diphenylphosphin)propan]nickelchlorid (0.005 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Nach Zugabe von 5 M Salzsäure (10 mL) wurde das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde dann in Methanol (250 mL) gegeben und das unlösliche Material in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol, Aceton und Chloroform fraktioniert.

20

3.1 Poly(2-(thiophen-3-yl)ethyl (2-methylhexan-2-yl) carbonat)

25

**(3.1)**

30

Die Synthese wurde ausgehend von 2-(2-Brom-5-iodthiophen-3-yl)ethyl (2-methylhexan-2-yl) carbonat (4.66 g, 9.80 mmol, 1.00 Äquiv.), Isopropylmagnesiumchlorid-Lösung (4.9 mL, 9.80 mmol, 1.00 Äquiv.) und [1,3-Bis(diphenylphosphin)propan]nickelchlorid (27.0 mg, 49.0 µmol, 0.005 Äquiv.) gemäß **AAV 3** durchgeführt. Nach der fraktionierten Reinigung mittels Soxhlet-Apparatur (Methanol, Aceton, Chloroform) wurden 1.02 g (39%) in der Aceton-Fraktion und 382 mg (15%) in der Chloroform-Fraktion des Polymers als dunkelroter Feststoff erhalten.

35

– Aceton: $M_n = 15.3$ kDa, $M_w = 24.6$ kDa, PDI = 1.61; Chloroform: $M_n = 41.0$ kDa, $M_w = 45.6$ kDa, PDI = 1.11. – Abspaltungstemperatur: $T_{On} = 180$ °C.

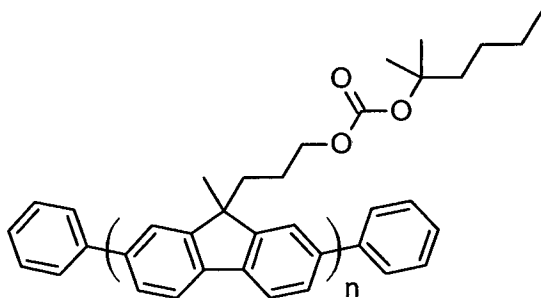
5 Synthese nach Yamamoto:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Homopolymeren (Polylfluorene und Polycarbazole) (AAV 4):

- 10 Eine Mischung aus Bis(1,5-cyclooctadien)nickel (2.25 Äquiv.), Cyclooctadien (2.25 Äquiv.) und 2,2-Bipyridin (2.25 Äquiv.) in N,N-Dimethylformamid (5 mL) wurde bei 50 °C für 30 Minuten gerührt. Dazu wurde eine Lösung aus dem entsprechenden Monomer (1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL/mmol Monomer) dazugegeben. Das
- 15 Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C für zwei Tage gerührt. Danach wurde der Endcapper (1.00 Äquiv.) dazugegeben und weitere 12 h bei gleicher Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in eine Mischung aus Methanol/Salzsäure (2:1, 300 mL) gegeben und das unlösliche Material in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol, Aceton und
- 20 Chloroform fraktioniert.

3.2 Poly(2,7-(3-(9-methyl-fluoren-9-yl)propyl) (2-methylhexan-2-yl) carbonat)

25



30

(3.2)

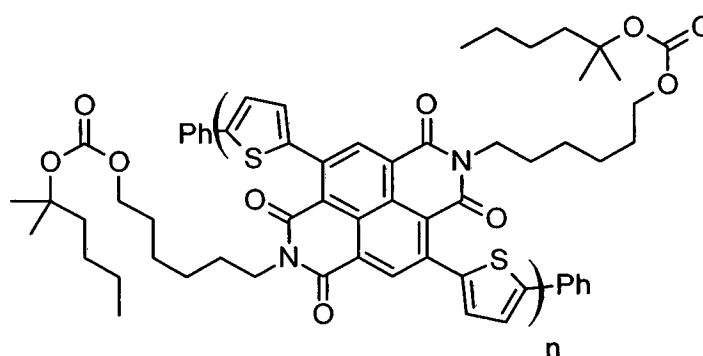
35

Die Synthese wurde ausgehend von 3-(2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren-9-yl)propyl (2-methylhexan-2-yl) carbonat (807 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äquiv.), Bis(1,5-cyclooctadien)nickel (928 mg, 3.38 mmol, 2.25 Äquiv.), Cyclooctadien (365 mg, 3.38 mmol, 2.25 Äquiv.), 2,2-Bipyridin (527 mg,

3.38 mmol, 2.25 Äquiv.) und Brombenzol (236 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äquiv.) gemäß **AAV 4** durchgeführt. Nach der fraktionierten Reinigung mittels Soxhlet-Apparatur (Methanol, Aceton, Chloroform) wurden 471 mg (80%) in der Chloroform-Fraktion des Polymers als gelber Feststoff erhalten.

– Chloroform: $M_n = 167$ kDa, $M_w = 577$ kDa, PDI = 3.46. –
Abspaltungstemperatur: $T_{On} = 200$ °C.

3.3 Poly-[5',5']-2,7-bis(2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(2-methylhexan-2-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid



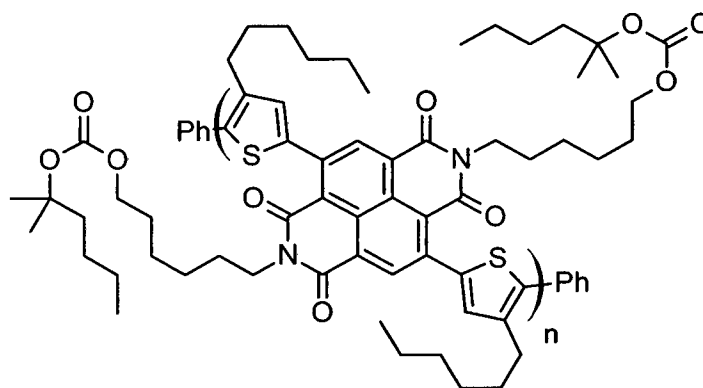
(3.3)

In der Glovebox wurden Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (75 mg, 0.27 mmol), 1,5-cyclooctadien (29 mg, 0.27 mmol) und 2,2'-Bipyridin (42 mg, 0.27 mmol) mit 3 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran versetzt und für 30 min auf 70 °C erhitzt. 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(2-methylhexan-2-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid (91 mg, 0.85 mmol) wurde in 7 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst, zu der auf 10 °C abgekühlten Nickel-Lösung gegeben und für 120 min bei 10 °C gerührt. Anschließend wurden 100 µL Brombenzol zugegeben und für 4 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionssuspension auf eine gerührte Mischung aus 100 mL MeOH und 50 mL konz. Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde für eine Stunde gerührt, die Niederschläge abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Der Rückstand wurde mit 200 mL Chloroform extrahiert, wobei ein großer Anteil ungelöst zurück blieb. Der Extrakt wurde auf 3 mL eingengt und

langsam zu 50 mL MeOH getropft. Nach drei Stunden Rühren wurde abfiltriert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Dieser Vorgang wurde insgesamt zweimal wiederholt, wobei zunächst wieder MeOH, anschließend n-Hexan verwendet wurde. Der erhaltene violette Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, 2 Stunden mit 10 mL Benzol extrahiert, von Feststoffen abfiltriert und lyophilisiert. Es wurden 23 mg (30 % d.Th.) eines violetten Polymerschaumes erhalten.

– GPC: Mn: 10 kD, Mw: 21 kD, PDI: 2.1. – IR: (ν in cm^{-1}): 2927 (m, CH_2), 2858 (m, CH_2), 1735 (s, O-C=O-O), 1703 (s, N-C=O), 1664 (vs, N-C=O), 1570 (m). – Abspaltungstemperatur: $T_{\text{On}} = 155\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Poly-[5',5']-2,7-Bis(4'-hexyl-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(2-methylhexan-2-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid



(3.4)

In der Glovebox wurden Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (81 mg, 0.29 mmol), 1,5-cyclooctadien (32 mg, 0.29 mmol) und 2,2'-Bipyridin (46 mg, 0.29 mmol) in 3 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran suspendiert und für 30 min auf 70 °C erhitzt. 2,7-Bis(5'-bromo-4'-hexyl-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(2-methylhexan-2-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid (114 mg, 0.09 mmol) wurde in 9 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst, zu der auf Raumtemperatur (25 °C) abgekühlten Nickel-Lösung gegeben und für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktion wurden 100 μL Brombenzol (0.64 mmol) zugegeben, für weitere 3 Stunden auf 65 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in eine gerührte

Mischung aus 100 mL MeOH und 50 mL konz. HCl. gegeben. Die suspension wurde für eine Stunde gerührt, die Niederschläge abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Der Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert, auf 3 mL eingeeengt und langsam zu 100 mL MeOH zugetropft.

5 Nach einer Stunde Rühren wurde abfiltriert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt, wobei zunächst wieder MeOH, anschließend ein Gemisch aus MeOH und Aceton (2:1, v:v) und letztlich n-Hexan verwendet wurden. Der erhaltene violette Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Benzol lyophilisiert.

10 Es wurden 58 mg (58 % d.Th.) eines violetten Polymerschaumes erhalten. – GPC: Mn: 30 kD, Mw: 130 kD, PDI: 4.1. – IR: (ν in cm^{-1}): 1735 (vs, O=C=O)-O), 1705 (s, N-C=O), 1663 (vs, N-C=O), 1572 (m). Abspaltungstemperatur: $T_{\text{On}} = 157 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

15 Synthese nach Suzuki:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Copolymeren (AAV 5):

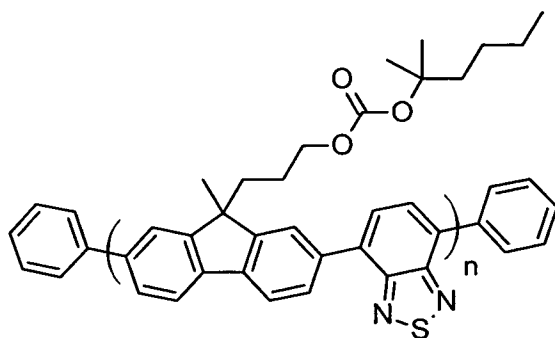
20 Eine Mischung aus den entsprechenden Monomeren (jeweils 1.00 Äquiv.), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (0.05 Äquiv.), Kaliumcarbonat (2.50 Äquiv.), Aliquat 336 (0.01 Äquiv.) und Wasser (5 mL) in Toluol (5 mL/mmol Monomer) wurde bei 120 °C für 3 Tage gerührt. Danach wurden die Endcapper (jeweils 1.00 Äquiv.) dazugegeben und jeweils weitere 12 h bei gleicher Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem

25 Abkühlen in eine Mischung aus Methanol/Salzsäure (2:1, 300 mL) gegeben und das unlösliche Material in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol, Aceton und Chloroform fraktioniert.

30 3.5 Poly[2,7-(3-(9-methyl-fluoren-9-yl)propyl (2-methylhexan-2-yl) carbonat)-4,7-(benzo[c][1,2,5]thiadiazol)]

35

5



(3.5)

10

Die Synthese wurde ausgehend von 3-(2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren-9-yl)propyl (2-methylhexan-2-yl) carbonat (1.35 g, 2.50 mmol, 1.00 Äquiv.), 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (970 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äquiv.), Tetrakis(triphenylphosphan) palladium (144 mg, 125 μmol , 0.05 Äquiv.), Kaliumcarbonat (864 mg, 6.25 mmol, 2.50 Äquiv.), Aliquat 336 (10.0 mg, 25.0 mmol, 2.50 Äquiv.), Phenylboronsäure (305 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äquiv.) und Brombenzol (393 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äquiv.) gemäß **AAV 4** durchgeführt. Nach der fraktionierten Reinigung mittels Soxhlet-Apparatur (Methanol, Aceton, Chloroform) wurden 1.07 g (83%) in der Chloroform-Fraktion des Polymers als gelber Feststoff erhalten.

15

20

– Chloroform: $M_n = 25.8 \text{ kDa}$, $M_w = 55.8 \text{ kDa}$, PDI = 2.28. –
Abspaltungstemperatur: $T_{\text{On}} = 204 \text{ }^\circ\text{C}$.

Synthese nach Yamamoto:

25

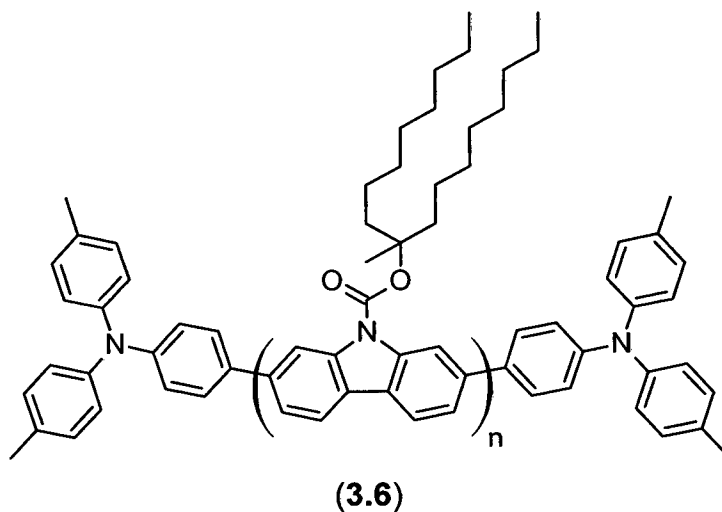
3.6 Poly(9-Methylheptadecan-9-yl 2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat)

30

35

5

10



15

20

Die Synthese wurde ausgehend von 9-Methylheptadecan-9-yl 2,7-dibrom-9H-carbazol-9-carboxylat (932 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äquiv.), Bis(1,5-cyclooctadien)nickel (928 mg, 3.38 mmol, 2.25 Äquiv.), Cyclooctadien (365 mg, 3.38 mmol, 2.25 Äquiv.), 2,2-Bipyridin (527 mg, 3.38 mmol, 2.25 Äquiv.) und 4-Brom-N,N-di-p-tolylanilin (5.00 mg, 15.0 μ mol, 0.01 Äquiv.) gemäß **AAV 4** durchgeführt. Nach der fraktionierten Reinigung mittels Soxhlet-Apparatur (Methanol, Aceton, Chloroform) wurden 661 mg (95%) in der Chloroform-Fraktion des Polymers als grauer Feststoff erhalten.

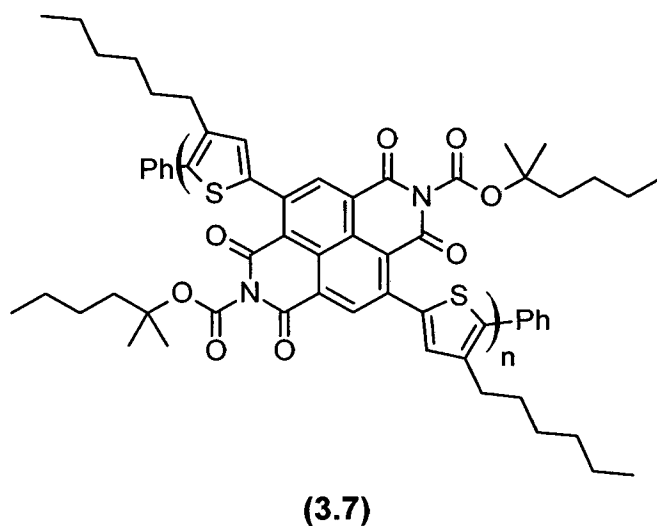
– Chloroform: $M_n = 95.9$ kDa, $M_w = 370$ kDa, PDI = 3.86. –
 Abspaltungstemperatur: $T_{On} = 160$ °C.

25

3.7 Poly-[5'-5']-2,7-Bis(4'-hexylthiophen) -[N,N]-Bis(2-methyl-hexan-2-yl)- naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredicarbammat

30

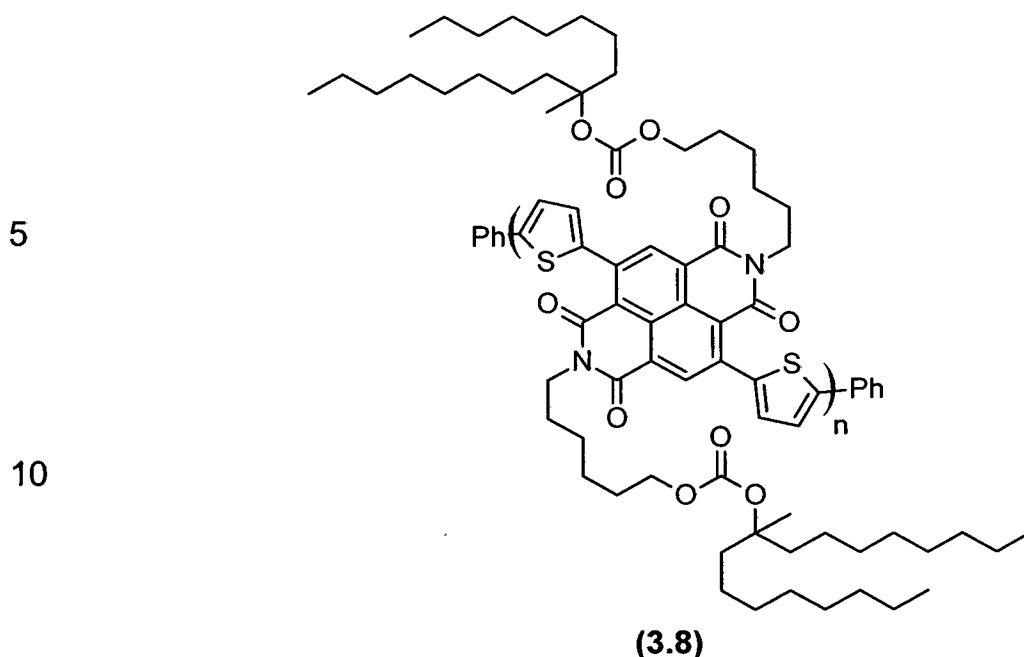
35



In der Glovebox wurden Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (81 mg, 0.29 mmol), 1,5-cyclooctadien (32 mg, 0.29 mmol) und 2,2'-Bipyridin (46 mg, 0.29 mmol) mit 3 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran versetzt und für 30 min auf 70 °C erhitzt. Bis-(2-methyl-hexan-2-yl)-2,7-bis(5'-bromo-4'-hexylthiophen-2'-yl)naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid-[N,N]-dicarboxylat (96 mg, 0.09 mmol) wurde in 9 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst, zu der auf Raumtemperatur (25 °C) abgekühlten Nickel-Lösung gegeben und für 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktion wurden 100 µL Brombenzol (0.64 mmol) zugegeben, für weitere 3 Stunden auf 65 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in eine gerührte Mischung aus 100 mL MeOH und 50 mL konzentrierter Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde für eine Stunde gerührt, die Niederschläge abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Der Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert, auf 3 mL eingeeengt und langsam zu 100 mL MeOH zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wurde abfiltriert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt, wobei zunächst wieder MeOH, anschließend zweimal n-Hexan verwendet wurde. Der erhaltene violette Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Benzol lyophilisiert. Es wurden 48 mg (59 % d.Th.) eines violetten Polymerschaumes erhalten.

– GPC: Mn: 12.7 kD, Mw: 26 kD, PDI: 2.1. – FT-IR: (ν in cm^{-1}): 2926 (m, CH_2), 2856 (m, CH_2), 1783 (vs, N-C=O)-O), 1712 (s, N-C=O), 1684 (vs, N-C=O), 1576 (m). Abspaltungstemperatur: $T_{\text{On}} = 103 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.8 Poly-[5',5']-2,7-bis(2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(9-Methylheptadecan-9-yl)-carbonate)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid



15

20

25

30

35

In der Glovebox wurden Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (66 mg, 0.24 mmol), 1,5-cyclooctadien (26 mg, 0.24 mmol) und 2,2'-Bipyridin (37 mg, 0.24 mmol) mit 3 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran versetzt und für 30 min auf 70 °C erhitzt. 2,7-Bis(5'-bromo-2'-thiophenyl)-[N,N]-bis(hexan-1-yl-6-(9-Methylheptadecan-9-yl)-carbonate)-naphthalen-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimid (104 mg, 0.075 mmol) wurde in 6 mL trockenem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst, zu der auf 10 °C abgekühlten Nickel-Lösung gegeben und für 110 min bei 10 °C gerührt. Anschließend wurden 200 µL Brombenzol zugegeben und für 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf eine gerührte Mischung aus 100 mL MeOH und 50 mL konz. HCl. gegeben. Das Gemisch wurde für eine Stunde gerührt, die Niederschläge abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen auf 3 mL eingengt und langsam zu 150 mL MeOH gegeben. Nach drei Stunden Rühren wurde abfiltriert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Der erhaltene violette Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Benzol lyophilisiert. Der so erhaltene Polymerschaum wurde anschließend für 3 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit n-Pentan gewaschen. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Es wurden 66 mg (72 % d.Th.) eines violetten Polymerschaumes erhalten.

– GPC: Mn: 12 kD, Mw: 39 kD, PDI: 3.1. – FT-IR: (ν in cm^{-1}): 2922 (m,

CH₂), 2853 (m, CH₂), 1735 (s, O-(C=O)-O), 1704 (s, N-C=O), 1664 (vs, N-C=O), 1572 (m). Abspaltungstemperatur: T_{On} = 175 °C.

Beispiel 4 - Vorrichtungen

5

4.1 - 4.4 Solarzellen mit Polymer 3.1 und PCBM-C60

BHJ-Solarzellen wurden wie folgt hergestellt:

10 Alle organischen Solarzellen wurden auf mit Indium Zinn Oxid beschichtetem Glas aufgebracht ($R_{\square} \approx 13 \Omega/\square$). Dieses wurde zuvor mittels Salzsäure strukturiert und anschließend in Aceton und Isopropanol für jeweils 15 min gereinigt, letzte organische Rückstände wurden durch ein Sauerstoff Plasma entfernt.

15

Die organischen Schichten wurden mittels Spincoating unter Schutzgasatmosphäre (N₂) abgeschieden.

20

Die Lochinjektionsschicht bestehend aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen): Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) wurde im Verhältniss 1:1 mit Wasser verdünnt und bei 4000 rpm abgeschieden. Um letzte Wasserrückstände zu entfernen, wurden die Proben bei 120°C für 10 min im Vakuumofen getrocknet.

25

Der Absorber, bestehend aus dem Mischsystem Polymer 3.1 und PC₆₀BM (1:0,75), wurde in einer Konzentration von 40 mg/ml (Dichlorbenzol) gelöst. Anschließend wurde das Mischsystem 120 s lang bei 800 rpm aufgeschleudert, gefolgt von einem 10-minütigen Ausheizschritt bei 200°C zur thermischen Abspaltung der löslichkeitsvermittelnden Gruppen. Als Referenz wurden ebenfalls Solarzellen ohne diesen Ausheizschritt gebaut, wobei diese Referenz-Solarzellen lediglich zur Verdampfung von Lösemittel-Resten auf nur 150°C erhitzt wurden, so dass die Seitengruppen nicht abgespalten wurden.

35

Als Elektrode wurden mittels thermischer Sublimation 20 nm Kalzium gefolgt von 200 nm Aluminium abgeschieden.

5 Die Spannungs-Stromdichte (J-V) Kennlinie wurde mittels einer „Source Measurement Unit“ (kurz: SMU, Keitley 238) aufgezeichnet. Anhand der so ermittelten Spannungs- und Stromwerte konnten die Füllfaktoren und Effizienzen berechnet werden.

Die photoaktive Schicht enthält eine Mischung aus Polymer 3.1 als Donor und PC₆₀BM als Akzeptor.

10 Die UJ-Kennlinie in **Abbildung 6** zeigt eine Zunahme des Photostroms nach Abspalten der Seitengruppen sowie eine gleichzeitige Abnahme des Serienwiderstandes der Solarzelle (inverse Steigung der Kennlinie zu großen Vorwärts-Spannungen). Das Abspalten der Seitengruppen beim Erhitzen der Schicht führt zu einer Volumenschrumpfung, wodurch sich
15 die Polymerketten reorganisieren und sich die Distanz zwischen den Polymerketten verringert. Diese Verringerung des Abstandes führt zu einer besseren Photogeneration von Ladungsträgern und einem besseren intermolekularen Ladungstransfer („bessere Leitfähigkeit“).

20 Die Kennwerte für die OPV-Vorrichtung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Bsp.	Photoaktive Schicht	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]	R_s [Ω]
25 4.1	Polymer 3.1 / PCBM Ausheiz Temp. 150°C	0,6	0,62	34	0,12	1,5
30 4.2	Polymer 3.1 / PCBM Ausheiz Temp. 200°C	2,5	0,42	68	0,71	0,1

Darin bedeuten:

J_{sc} = Kurzschlussstrom (engl. "Short Circuit Current")

35 V_{oc} = Leerlaufspannung (engl. "Open Circuit Voltage")

FF = Füllfaktor (engl. "Fill Factor")

η = Wirkungsgrad (engl "Power Conversion Efficiency, PCE")

R_s = Serienwiderstand (engl "Serial Resistance")

4.5 – 4.6 OLEDs mit einer Emitter-Schicht enthaltend Polymer 3.2 bzw. 3.3

5

OLEDs wurden wie folgt hergestellt:

10

Alle OLEDs wurden auf mit Indium Zinn Oxide beschichtetem Glas abgeschieden ($R_{\square} \approx 13 \Omega/\square$). Dieses wurde zuvor mittels Salzsäure strukturiert und anschließend in Aceton und Isopropanol für jeweils 15 min gereinigt, letzte organische Rückstände wurden durch ein Sauerstoffplasma entfernt.

15

Die organischen Schichten wurden mittels Spincoating unter Schutzgasatmosphäre (N_2) abgeschieden.

20

Die Lochinjektionsschicht, bestehend aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen) Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS), wurde im Verhältnis 1:1 mit Wasser verdünnt und bei 4000 rpm abgeschieden. Um letzte Wasserrückstände zu entfernen, kamen die Proben bei $120^\circ C$ für 10 min in den Vakuumofen.

25

Der Emitter bestehend aus Polymer 3.2 wurde in einer Konzentration von 8 g/l in Toluol gelöst und bei 1000 rpm abgeschieden, gefolgt von einem Ausheizschritt bei $200^\circ C$ über einen Zeitraum von 10 min zur thermischen Abspaltung der Löslichkeits-vermittelnden Gruppen. Als Referenz wurden ebenfalls OLEDs ohne diese Ausheizschritt gebaut.

30

Als Elektrode wurden mittels thermischer Sublimation 0,7 nm Lithiumfluorid, gefolgt von 200 nm Aluminium, abgeschieden.

35

Die Spannungs- Stromdichte (J-V) Kennlinie wurde mittels einer „Source Measurement Unit“ (kurz: SMU, Keitley 238) aufgezeichnet. Mittels der so ermittelten Spannungs-, Stromwerten und der aus dem Spektrum berechneten Leuchtdichte konnte schließlich die Leistungs- und Strom-Effizienz errechnet werden.

Das Spektrometer wurde zuvor mit einem Halogenstandard (Philips FEL-1000W) kalibriert. Leistungs- und Strom Effizienz wurden unter Annahme einer Lambert'schen Lichtausbreitung berechnet.

5 Bei Polymer 3.2 handelt es sich um ein blau emittierendes Polymer. Die Löslichkeitsgruppe kann wie zuvor erwähnt durch Zufügen von thermischer Energie (200°C) über einen Zeitraum von 10 min abgespalten werden. Löslichkeitstests vor und nach dem Abspalten haben gezeigt, dass der Schichtdickenverlust bei etwa 10 nm liegt, ausgehend von einer
10 Anfangsschichtdicke von ~80 nm. Diese Abnahme entspricht einem Massenverlust durch das Verdampfen der Carboxyl- und der 1,1-Dimethylpentyl-Gruppen.

15 Zur Charakterisierung der Oberfläche wurden rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen durchgeführt.

Abbildung 1a-c zeigt AFM Aufnahmen der Topographie a) einer unbehandelten, b) einer thermisch behandelten (200°C, 10 min) und c) einer thermisch behandelten und mit Toluol abgespülten Polymer 3.2
20 Schicht.

Abbildung 1a zeigt die Topographie einer Polymer 3.2 Schicht, die nicht thermisch behandelt wurde. Die AFM-Aufnahme zeigt deutlich Löcher in der Schicht. Diese Defekte können durch die thermische Nachbehandlung „ausgeheilt“ werden, wie in **Abbildung 1b** ersichtlich wird. Die zum
25 Abspalten der Seitengruppen notwendige Temperatur ist demnach hoch genug (oberhalb der Glas-Temperatur des Polymers), um eine Reorganisation des Polymerfilms zu ermöglichen und die Löcher zu schließen. Auch nach einem Abspülen der thermisch behandelten Schicht mit dem zur Schichtdeposition verwendeten Toluol bildet Polymer 3.2
30 einen geschlossenen Film (**Abbildung 1c**).

35 Wichtige Aussagen über den Emitter können im Allgemeinen aus dem Emissionsspektrum gewonnen werden. **Abbildung 2a-b** zeigen das Emissionsspektrum und den Farbort einer OLED mit Polymer 3.2 vor und nach thermischer Nachbehandlung Das Elektrolumineszenz-Spektrum von

Polymer 3.2 vor und nach der thermischen Behandlung bei 200°C zeigt Unterschiede (**Abbildung 2a**). Diese Beobachtung ist vermutlich ein direkter Nachweis der Abspaltung der Seitengruppen im thermisch behandelten Film.

5

Entsprechend der Veränderung der spektralen Emission ändern sich auch die Farbkoordinaten der OLEDs mit der thermischen Behandlung (**Abbildung 2b**). Die Farbkoordinaten verschieben sich von der Nähe des Weißpunktes (CRI: ~65) hin zu einer grünen Emission.

10

Abbildung 3a-d zeigen die optoelektronischen Kenndaten einer OLED mit Polymer 3.2-Emitter. Die Einsatzspannung konnte von 3,9 V auf 3,6 V gesenkt und der Roll-Off der Effizienzen deutlich reduziert werden.

15

Die optoelektronische Charakterisierung (**Abbildung 3**) des Polymer 3.2-Emitters zeigt unter anderen, dass die Einsatzspannung durch die thermische Behandlung von ca. 3,9 V auf 3,6 V sinkt. Durch das Ausheizen konnten zudem der Roll-Off der Effizienzen zu höheren Leuchtdichten hin deutlich reduziert und Effizienzen von ~0,9 lm/W und ~2,1 cd/A bei 1000 cd/m² erreicht werden.

20

Abbildung 4a zeigt für Polymer 3.3 den Vergleich der Elektrolumineszenz-Spektren bei einer Spannung von 6 V vor (löslich) und nach (unlöslich) thermischer Behandlung.

25

Gegenüber dem zuvor untersuchten Polymer 3.2, enthält das Polymer 3.3 Thiobenzodiazole-Akzeptoreinheiten. Das Emissions-Spektrum des Polymers 3.3 (**Abbildung 4a**) zeigt im Gegensatz zu Polymer 3.2 keine spektrale Verschiebung mehr. Die zusätzlichen Akzeptoreinheiten im Polymer erhöhen insgesamt dessen Akzeptorstärke, so dass die Wechselwirkung mit den Carboxyl-Seitengruppen durchaus anders sein kann. Auch hier müssen weitere spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden, um die Wechselwirkung der Carboxyl-Seitengruppen mit dem π -System des Polymers näher zu untersuchen.

30

Abbildung 4b zeigt die optoelektronischen Kenndaten einer OLED mit

35

Polymer 3.3-Emitter: Die Einsatzspannung liegt bei ~3,2V. Es wurden Leuchtdichten von bis zu 5500 cd/m² erreicht. Die Effizienzen weisen lediglich einen geringen Roll-Off auf.

- 5 Die optoelektronische Kenndaten (**Abbildung 4b-d**) der Polymer 3.3-OLEDs zeigen eine Einsatzspannung von 3,2 V. Die Effizienzen nehmen nach dem Abspalten der Löslichkeitsgruppen minimal ab. Beide Bauteile weisen nur einen geringen Roll-Off in den Effizienzen auf. Die Effizienzen liegen bei 1000 cd/m² bei etwa 1,5 cd/A und 1,0 lm/W. Die maximal
- 10 erreichte Leuchtdichte ist ~5500 cd/m² bei einem Strom von 300 mA/cm².

- Die Löslichkeitsschaltbarkeit der Polymere kann nun genutzt werden, um weitere funktionale Schichten wie z.B. eine lochblockierende Schicht auf den Emittern abzuscheiden. Dies wirkt sich i.A. sehr positiv auf das
- 15 Ladungsträgergleichgewicht aus und sollte so die Effizienz der Bauteile weiter erhöhen.

4.7 - 4.9 OFETs mit einer aktiven Halbleiterschicht enthaltend Polymer 3.4, 3.7 bzw. 3.8

- 20 Organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs) wurden wie folgt hergestellt:

- Alle OFETs wurden auf Glassubstraten hergestellt, die zuvor jeweils für 15 min in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt wurden. Die
- 25 Source- und Drain-Elektroden aus Gold mit einer Höhe von 50 nm wurden durch thermische Verdampfung über eine Schattenmaske im Hochvakuum strukturiert aufgedampft. Die Dimensionen der einzelnen OFETs betragen: Kanallänge: 50 µm, Kanalbreite: 1000 µm, Elektrodenhöhe: 50 nm.

- 30 **Abbildung 7** zeigt den hier verwendeten Aufbau eines Top-Gate/Bottom-Contact OFET. Als Trägermaterial wurden Glassubstrate (1) verwendet. Die Source-(S)- und Drain-(D)-Elektroden (2) aus Silber wurden über eine Schattenmaske im Hochvakuum aufgedampft und besitzen eine Dicke von ca. 50 nm. Die aktive Schicht (3) wurde mittels Spincoating unter
- 35 Schutzgasatmosphäre (N₂) abgeschieden.

- 5 Zur Abscheidung der aktiven Halbleiterschicht (3) mit einer Schichtdicke zwischen 80 und 130 nm wurde eine Lösung von 5-10 mg/L Polymer 3.4, 3.7 oder 3.8 in Chlorbenzol bei 1000 rpm mit einer Beschleunigung von 500 rpm/s und einer Gesamtdauer von 60 s abgeschieden. Um Lösungsmittelrückstände zu entfernen wurden die Proben anschließend bei 100°C für 180 s getempert. Zur thermischen Abspaltung der Löslichkeits-vermittelnden Gruppen wurde bei 180°C bis 220°C für 3-5 min ausgeheizt. Als Referenz wurden ebenfalls OFETs ohne diesen Ausheizschritt hergestellt.
- 10 Als Dielektrikum (4) wurden 300 nm Parylen-C durch Gasphasenabscheidung mithilfe des Gerätes PDS2010 von „Special Coatings Systems“ auf das gesamte Substrat aufgetragen, um die äußeren Einflüsse auf die Halbleiterschicht so gering wie möglich zu halten.
- 15 Die Gate-Elektroden (5) aus Silber wurden über eine Schattenmaske im Hochvakuum aufgedampft.
- 20 Dünnschicht-Transistor (TFT) Transfer Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Raumluft mit einem „Semiconductor Parameter Analyzer“ (Agilent 4155C) durchgeführt. Mittels der so erhaltenen TFT Transfer-Kennlinien konnte schließlich die Mobilität des halbleitenden Polymers in diesem Aufbau bestimmt werden.
- 25 Bei den Polymeren 3.4 und 3.8 handelt es sich um halbleitende Polymere mit n-Kanal-Charakter (Elektronenleitung). Die Löslichkeitsvermittelnde Gruppe kann wie zuvor erwähnt durch Zufügen von thermischer Energie (200 – 220 °C) über einen Zeitraum von 5 min abgespalten werden. Löslichkeitstests vor und nach dem Abspalten haben gezeigt, dass die Löslichkeit nach der Pyrolyse deutlich abnimmt. Der Schichtdickenverlust während der Pyrolyse liegt zwischen 20 und 35 %, ausgehend von einer Anfangsschichtdicke zwischen 25 und 40 nm. Diese Abnahme entspricht dem Massenverlust durch Verdampfen der Carboxyl- und der Alkyl-Gruppen sowie einem geringen Maß an Verdichtung der Schicht.
- 30
- 35 Bei Polymer 3.7 handelt es sich ebenfalls um ein halbleitendes Polymer mit n-Kanal-Charakter (Elektronenleitung). Die Löslichkeitsvermittelnde Gruppe kann durch Zufügen von thermischer Energie (180 - 200 °C) über

einen Zeitraum von 5 min abgespalten werden. Nach der thermischen Behandlung zeigt die Schicht eine sehr gute Lösungsmittelbeständigkeit.

5 **Abbildung 8a** zeigt die TFT Transfer Kennlinien eines OFET (Source-Drain-Spannung 30 V) im gesättigten Regime mit Polymer 3.4 als Halbleiter nach einer thermischen Behandlung von 220 °C für 5 min. Der Kennlinie ist zu entnehmen, dass es sich bei dem beobachteten Phänomen um Elektronenleitung handelt. Bei einer Source-Gate-Spannung von 35 V wurde die höchste Mobilität gemessen, sie beträgt $\mu_e = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das On/Off-Verhältnis des Transistors wurde mit 1:20 bestimmt.

10 **Abbildung 8b** zeigt die TFT Transfer Kennlinien eines OFET (Source-Drain-Spannung 30 V) im gesättigten Regime mit Polymer 3.4 als Halbleiter ohne thermische Behandlung. Der Kennlinie ist zu entnehmen, dass das Polymer 3.4 auch ohne Abspaltung der Löslichkeitsgruppen bereits elektronenleitenden Charakter besitzt. Die maximal bestimmte Mobilität beträgt in diesem Fall $\mu_e = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und das On/Off-Verhältnis wurde mit 1:4 bestimmt. Damit liegen diese Werte deutlich unterhalb dessen, was für dasselbe Polymer nach der thermischen Behandlung bestimmt wurde.

15 **Abbildung 9a** zeigt die TFT Transfer Kennlinien eines OFET (Source-Drain Spannung 10 V) im linearen Regime mit Polymer 3.7 als Halbleiter nach einer thermischen Behandlung von 180 °C für 5 min. Der Kennlinie ist zu entnehmen, dass es sich bei dem beobachteten Phänomen um Elektronenleitung handelt. Bei einer Source-Gate-Spannung von 23 V wurde die höchste effektive Mobilität gemessen, sie beträgt $\mu_e = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das On/Off-Verhältnis des Transistors wurde mit 10^3 bestimmt.

20 **Abbildung 9b** zeigt die TFT Transfer Kennlinien eines OFET (Source-Drain Spannung 10 V) im linearen Regime mit Polymer 3.7 als Halbleiter ohne thermische Behandlung. Der Kennlinie ist zu entnehmen, dass das Polymer 3.7 auch vor der Abspaltung der Löslichkeitsgruppen bereits elektronenleitenden Charakter besitzt. Die maximal bestimmte effektive Mobilität beträgt in diesem Fall $\mu_e = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und das On/Off-Verhältnis wurde mit 10^3 bestimmt. Die effektive Mobilität des ungespaltenen Materials liegt somit etwa eine Größenordnung unterhalb jenes nach der Spaltung, wobei das On/Off-Verhältnis vergleichbar bleibt

5 **Abbildung 10a** zeigt die TFT Transfer Kennlinien eines OFET (Source-Drain Spannung 40 V) im gesättigten Regime mit Polymer 3.8 als Halbleiter nach einer thermischen Behandlung von 200 °C für 3 min. Der Kennlinie ist zu entnehmen, dass es sich bei dem beobachteten Phänomen um Elektronenleitung handelt. Bei einer Source-Gate-Spannung von 40 V wurde die höchste effektive Mobilität gemessen, sie beträgt $\mu_e = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das On/Off-Verhältnis des Transistors wurde mit 10^4 bestimmt.

10 **Abbildung 10b** zeigt die TFT Transfer Kennlinien eines OFET Source-Drain Spannung 40 V) im gesättigten Regime mit Polymer 3.8 als Halbleiter ohne thermische Behandlung. Der Kennlinie ist zu entnehmen, dass das Polymer 3.8 auch vor der Abspaltung der Löslichkeitsgruppen bereits elektronenleitenden Charakter besitzt. Die maximal bestimmte effektive Mobilität beträgt in diesem Fall $\mu_e = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und das On/Off-Verhältnis wurde mit 10^4 bestimmt. Die effektive Mobilität des ungespaltenen Materials liegt somit etwa eine Größenordnung unterhalb jener nach der Spaltung, wobei das On/Off-Verhältnis vergleichbar bleibt.

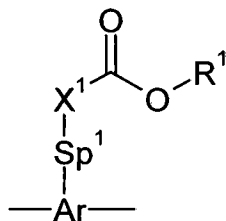
20 Die Löslichkeitsschaltbarkeit der Polymere kann nun genutzt werden, um weitere funktionale Schichten wie z.B. lösungsprozessierte Dielektrika und Elektroden auf der Halbleiterschicht abzuscheiden. Je mehr aufeinanderfolgende Prozessschritte auf lösungsmittelbasierten Abscheidetechniken beruhen, desto effizienter kann die Herstellung der
25 OFET-Bauelemente gestaltet werden.

30

35

Patentansprüche

1. Konjugiertes Polymer enthaltend eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Wiederholungseinheiten, worin mindestens eine der Wiederholungseinheiten mit einer Carbonatgruppe oder einer Carbamatgruppe substituiert ist, mit den Massgaben, dass das Polymer keine mit einer oder mehreren Carbamatgruppen substituierten Phenyleneinheiten enthält, die zu einer gegebenenfalls substituierten Benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon-4,9-diyl-Einheit direkt benachbart sind, und dass das Polymer keine Pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-3,6-diyl-Einheiten enthält worin beide N-Atome mit einer Carbonylgruppe substituiert sind.
2. Konjugiertes Polymer nach Anspruch 1, enthaltend eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Wiederholungseinheiten der Formel I



worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

- Ar mono- oder polycyclisches Aryl oder Heteroaryl, welches zusätzlich in einer oder mehreren Positionen substituiert sein kann,
- Sp¹ eine Einfachbindung oder Alkylen mit 1 bis 20 C-Atomen, welches unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CR⁰=CR⁰⁰- oder -C≡C- ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander

verknüpft sind,

X^1 NR^0 oder O,

5 wobei, falls der Rest $Sp^1-X^1-C(O)-OR^1$ an ein N-Atom im Rest Ar gebunden ist, der Rest Sp^1-X^1 auch eine Einfachbindung bedeuten kann,

10 R^0 und R^{00} jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, und

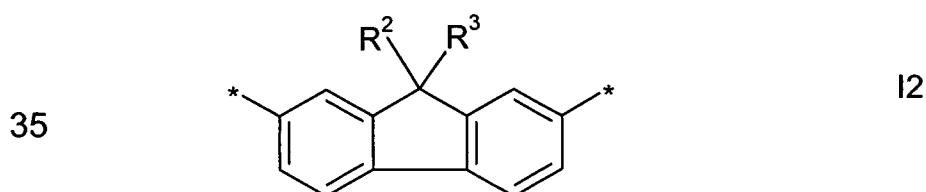
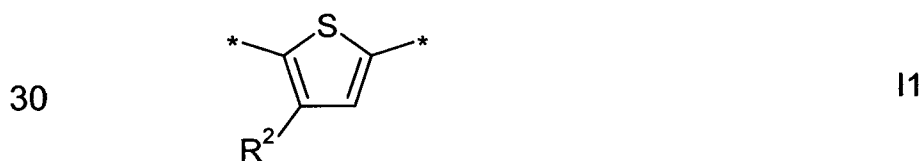
R^1 ein Hydrocarbylrest mit 1 bis 40 C-Atomen,

ausgenommen

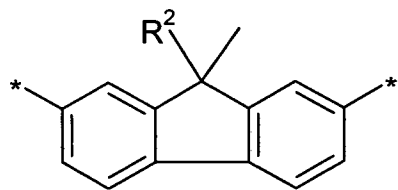
15 Wiederholungseinheiten der Formel I, worin Ar Phenylen bedeutet, welches ein- oder mehrfach mit $-NH-C(O)-OR^1$ substituiert ist, und welches in der Polymerhauptkette direkt benachbart zu einer gegebenenfalls substituierten Benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-

20 tetraon-4,9-diyl-Einheit ist, sowie Wiederholungseinheiten der Formel I, worin Ar Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-3,6-diyl bedeutet worin beide N-Atome mit $-C(O)-OR^1$ substituiert sind.

25 3. Konjugiertes Polymer nach Anspruch 2, worin die Wiederholungseinheiten der Formel I aus folgenden Formeln ausgewählt sind

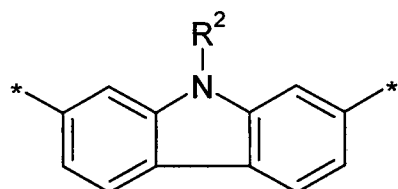


5



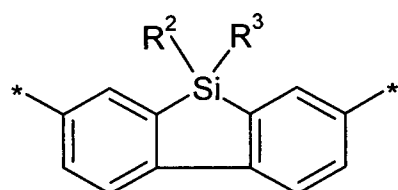
13

10



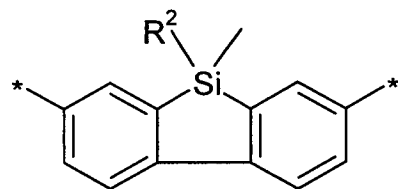
14

15



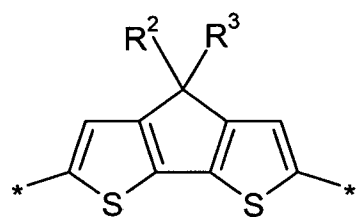
15

20



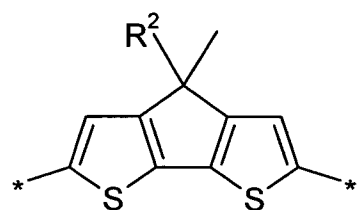
16

25



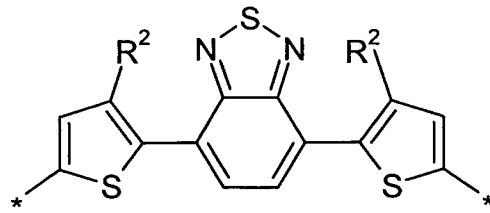
17

30



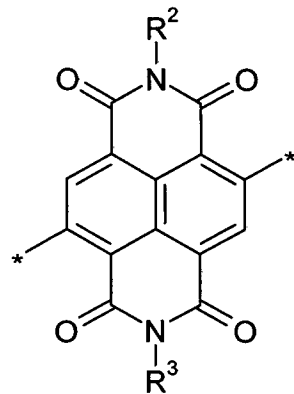
18

35



19

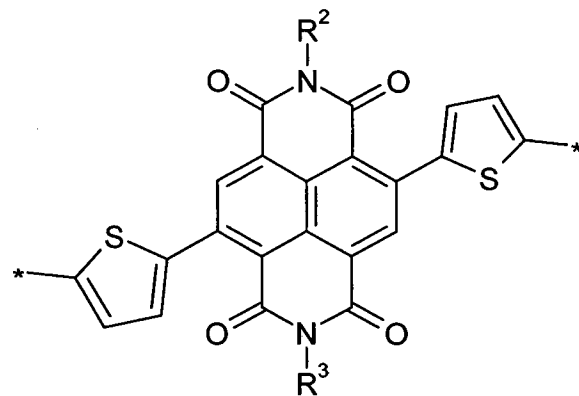
5



110

10

15



111

20

25

worin R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander, und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen Rest $-Sp^1-X^1-C(O)-O-R^1$ bedeutet, und Sp^1 , X^1 und R^1 die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen besitzen, und R^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen bedeutet.

30

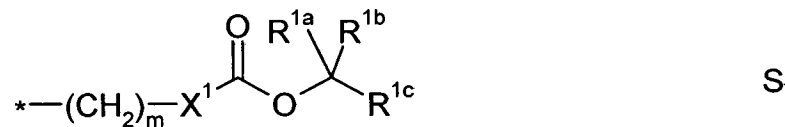
4. Konjugiertes Polymer nach Anspruch 2 oder 3, worin der Rest Sp^1 Alkylen mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

35

5. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin der

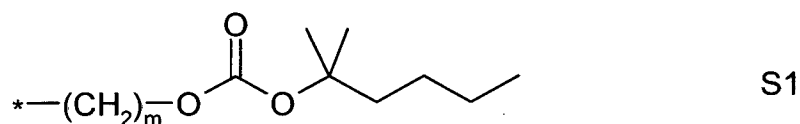
Rest R¹ geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen bedeutet, welches unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CF₂-, -CHR⁰=CR⁰⁰-, -CY¹=CY²- oder -C≡C- ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, wobei R⁰ und R⁰⁰ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen.

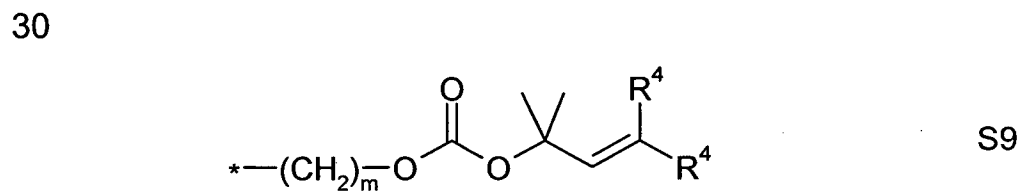
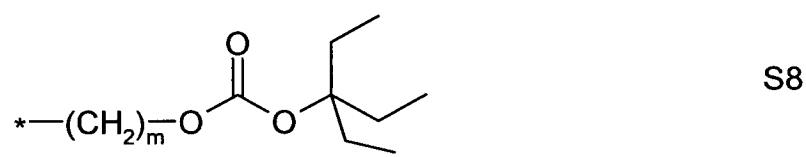
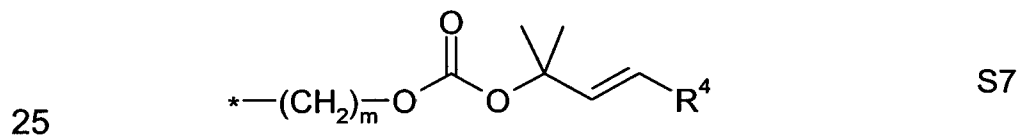
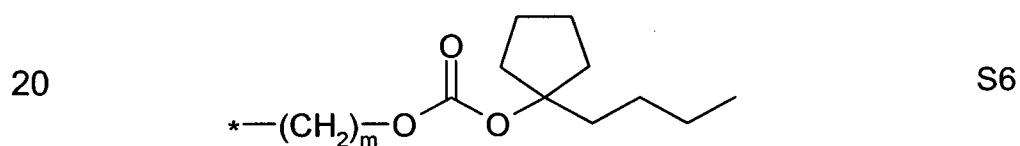
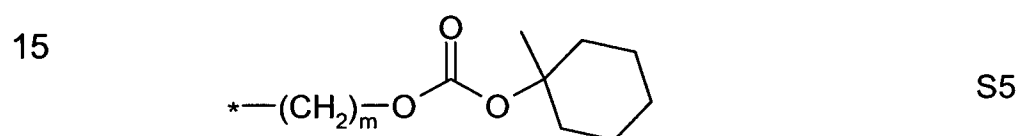
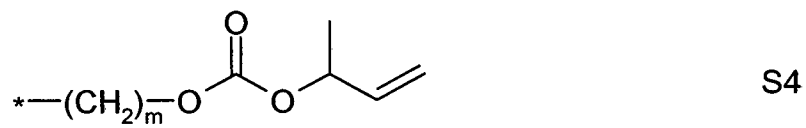
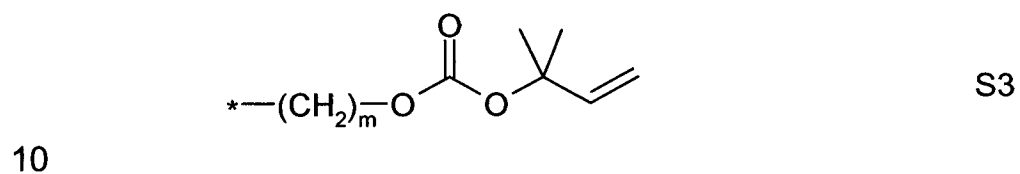
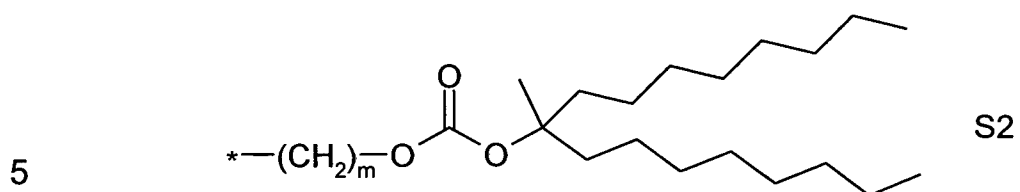
6. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin der Rest X¹ O oder NH bedeutet.
7. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 2 bis 6, worin der Rest -Sp¹-X¹-C(O)-O-R¹ aus folgender Formel ausgewählt ist:



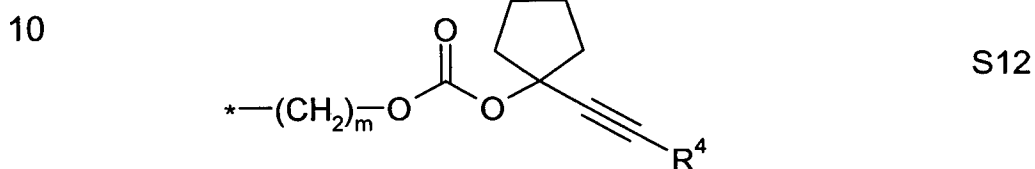
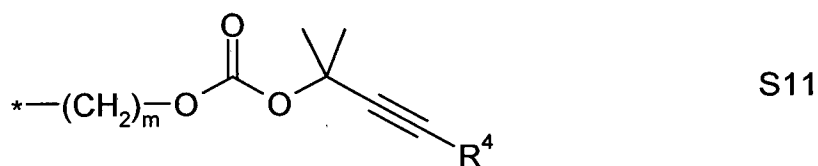
worin X¹ die in Anspruch 2 oder 4 angegebene Bedeutung hat, R^{1a}, R^{1b} und R^{1c} jeweils unabhängig voneinander H oder einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen oder einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkenylrest oder Alkynylrest mit jeweils 2 bis 25 C-Atomen bedeuten, wobei auch zwei der Reste R^{1a}, R^{1b} und R^{1c} zusammen einen cyclischen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkynylrest mit jeweils 5 bis 12 C-Atomen bilden können, m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und das Symbol * die Verknüpfung mit dem Rest Ar bedeutet.

8. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 2 bis 7, worin der Rest -Sp¹-X¹-C(O)-O-R¹ aus folgenden Formeln ausgewählt ist:





35



20

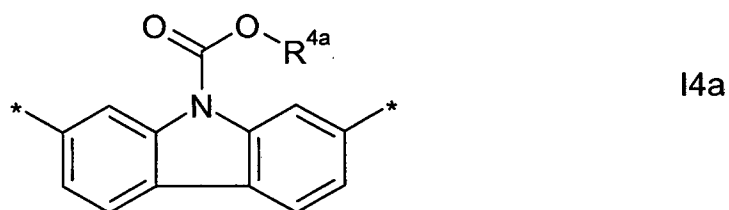
worin R^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen bedeutet, m eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet, und das Symbol * die Verknüpfung mit dem Rest Ar bedeutet.

25

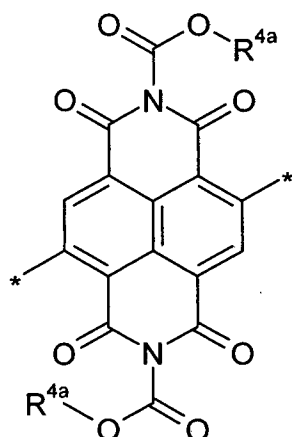
9. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin der Rest Ar ein oder mehrere N-Atome enthält, der Rest $\text{Sp}^1\text{-X}^1\text{-C(O)-O-R}^1$ an eines dieser N-Atome im Rest Ar gebunden ist, und der Rest $\text{Sp}^1\text{-X}^1$ eine Einfachbindung bedeutet.

30

10. Konjugiertes Polymer nach Anspruch 9, worin die Wiederholungseinheiten ausgewählt sind aus folgenden Formeln:

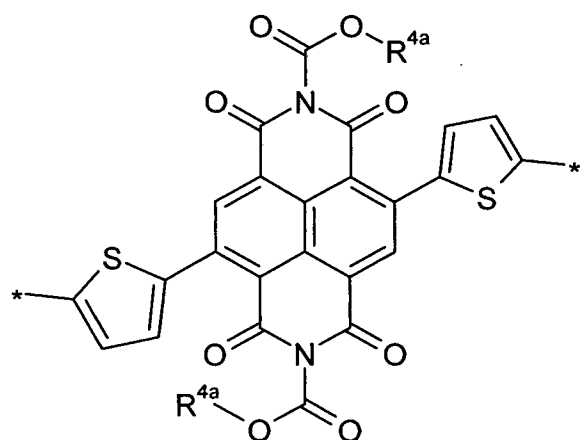


5



I10a

10



I11a

15

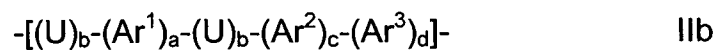
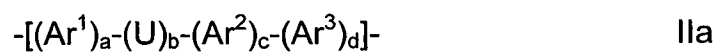
20

worin R^{4a} einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen, vorzugsweise R^{4a} sind 2-Methylhexyl oder 9-Methylheptadecyl bedeutet.

25

11. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend eine oder mehrere Wiederholungseinheiten der Formel IIa oder IIb:

30



worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen

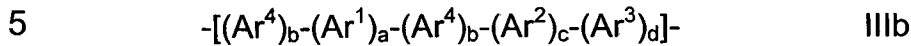
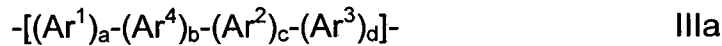
35

U eine Einheit der Formel I oder I1 bis I14 wie in einem der

Ansprüche 2 bis 10 definiert,

- 5 Ar^1, Ar^2, Ar^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, und jeweils unabhängig voneinander, Aryl oder Heteroaryl welches von U verschieden ist, vorzugsweise 5 bis 30 Ringatome aufweist, und gegebenenfalls substituiert ist, vorzugsweise mit einer oder mehreren Gruppen R^S ,
- 10 R^S bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(O)NR⁰R⁰⁰, -C(O)X⁰, -C(O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, gegebenenfalls substituiertes Silyl oder Hydrocarbyl mit 1 bis 40 C-Atomen, welches gegebenenfalls substituiert ist und gegebenenfalls ein oder mehrere
- 15 Heteroatome enthält,
- R^0 und R^{00} wie in Anspruch 2 definiert,
- 20 X^0 Halogen, vorzugsweise F, Cl oder Br,
- a, b und c bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- 25 d bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10,
- wobei das konjugierte Polymer mindestens eine Wiederholungseinheit der Formel IIa oder IIb enthält, worin b mindestens 1 ist.
- 30 12. Konjugiertes Polymer nach einem Ansprüche 1 bis 11, zusätzlich enthaltend eine oder mehrere, gegebenenfalls substituierte, mono- oder polycyclische Aryl- oder Heteroaryleinheiten.
- 35 13. Konjugiertes Polymer nach Anspruch 12, worin die zusätzlichen, gegebenenfalls substituierten, mono- oder polycyclischen Aryl- oder

Heteroarylgruppen aus Formel IIIa oder IIIb ausgewählt sind



worin Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , a , b , c und d wie in Anspruch 11 definiert sind, und Ar^4 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, welche von U und Ar^{1-3} verschieden ist, vorzugsweise 5 bis 30 Ringatome aufweist, und gegebenenfalls substituiert ist, vorzugsweise mit einer oder mehreren Gruppen R^S , wobei das konjugierte Polymer mindestens eine Wiederholungseinheit der Formel IIIa oder IIIb enthält worin b mindestens 1 ist.

- 15 14. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 13, ausgewählt aus Formel IV:



worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen

A, B, C jeweils unabhängig voneinander eine verschiedene Einheit der Formel I, I1 bis I9, IIa, IIb, IIIa oder IIIb wie in einem der Ansprüche 2 bis 13 definiert,

$x > 0$ und ≤ 1 ,

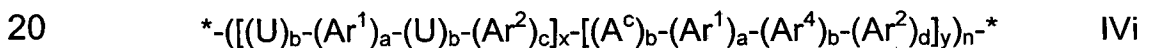
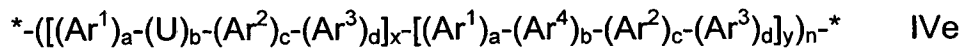
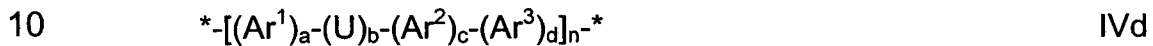
$y \geq 0$ und < 1 ,

$z \geq 0$ und < 1 ,

$x+y+z = 1$, und

n eine ganze Zahl > 1 .

15. Konjugiertes Polymer nach Anspruch 14, ausgewählt aus folgenden Unterformeln



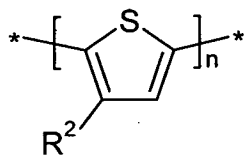
25 worin U, Ar¹, Ar², Ar³, a, b, c und d bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine der in Anspruch 11 angegebenen Bedeutungen besitzen, Ar⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine der in Anspruch 13 angegebenen Bedeutungen besitzt, und x, y, z und n wie in Anspruch 14 definiert sind, wobei diese Polymere alternierende oder statistische Copolymere sein können, und wobei

30 in Formel IVd und IVe in mindestens einer Wiederholungseinheit [(Ar¹)_a-(U)_b-(Ar²)_c-(Ar³)_d] und in in mindestens einer Wiederholungseinheit [(Ar¹)_a-(Ar⁴)_b-(Ar²)_c-(Ar³)_d] b mindestens 1 ist, und in Formel IVh und IVi in mindestens einer Wiederholungseinheit [(U)_b-(Ar¹)_a-(U)_b-(Ar²)_d] und in mindestens einer Wiederholungseinheit

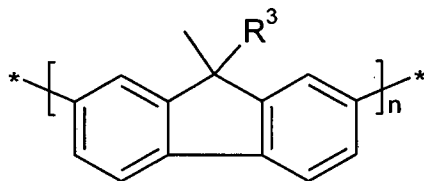
35 [(U)_b-(Ar¹)_a-(U)_b-(Ar²)_d] b 1 ist.

16. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 2 bis 15, worin Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴, jeweils unabhängig voneinander, und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Phenylen, Thiophen-2,5-diyl, Selenophen-2,5-diyl, Thieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl, Thieno[2,3-*b*]thiophen-2,5-diyl, Selenopheno[3,2-*b*]selenophen-2,5-diyl, Selenopheno[2,3-*b*]selenophen-2,5-diyl, Selenopheno[3,2-*b*]thiophen-2,5-diyl, Selenopheno[2,3-*b*]thiophen-2,5-diyl, Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl, 2,2-Dithiophen, 2,2-Diselenophen, Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silol-5,5-diyl, 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl, Carbazol-2,7-diyl, Fluoren-2,7-diyl, Indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophen-2,7-diyl, Benzo[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']bis(silolo[3,2-*b*:3',2'-*b'*]thiophen)-2,7-diyl, Phenanthro[1,10,9,8-*c,d,e,f,g*]carbazol-2,7-diyl, Benzo[2,1,3]thiadiazol-4,7-diyl, Benzo[2,1,3]selenadiazol-4,7-diyl, Benzo[2,1,3]oxadiazol-4,7-diyl, 2*H*-Benzotriazol-4,7-diyl, 3,4-Difluorthiophen-2,5-diyl, Thieno[3,4-*b*]pyrazin-2,5-diyl, Chinoxalin-5,8-diyl, Thieno[3,4-*b*]thiophen-4,6-diyl, Thieno[3,4-*b*]thiophen-6,4-diyl, 3,6-Di-thien-2-yl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion oder [1,3]Thiazolo[5,4-*d*][1,3]thiazol-2,5-diyl, wobei die vorstehenden Reste alle unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise mit R^S wie in Anspruch 11 definiert, substituiert sein können.

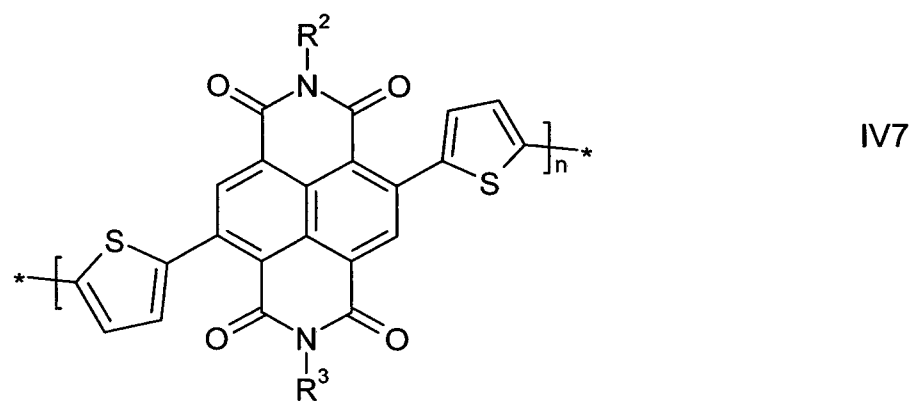
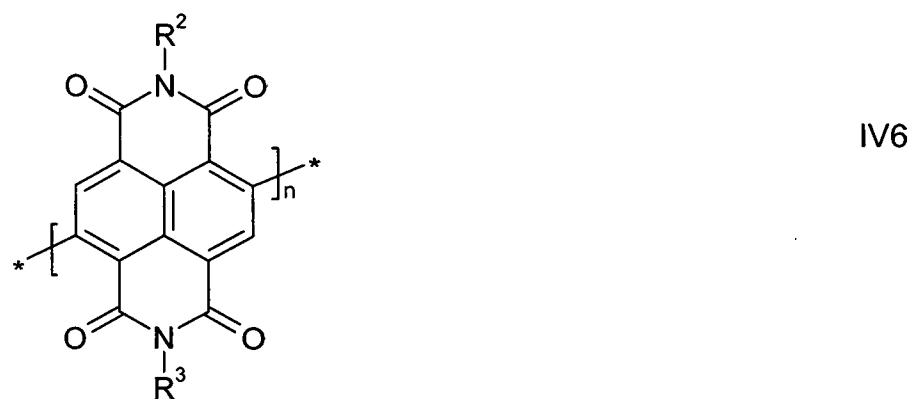
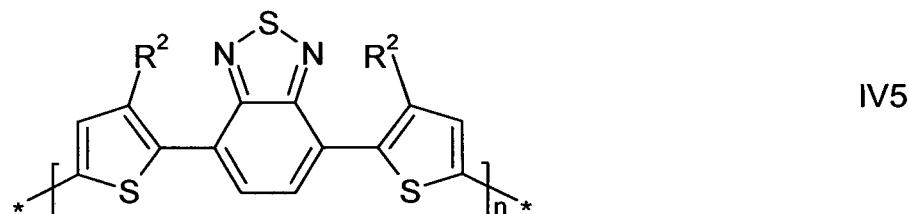
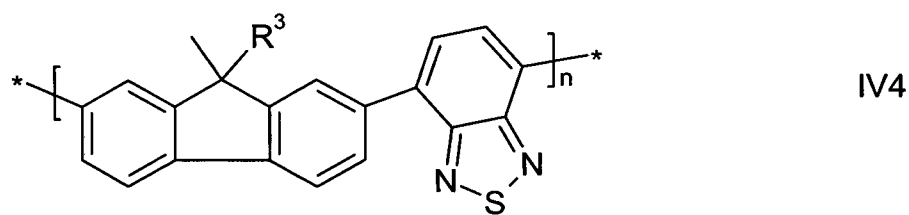
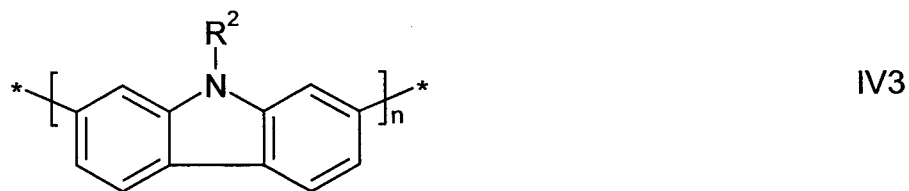
17. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 16, ausgewählt aus folgenden Formeln:

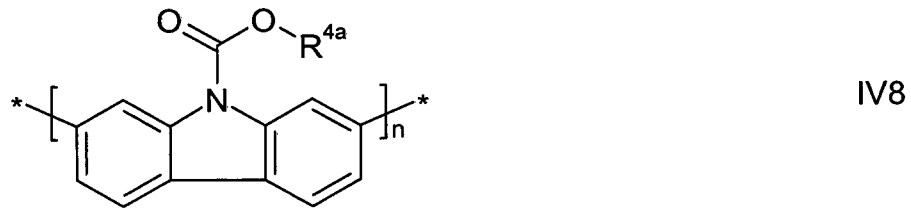


IV1



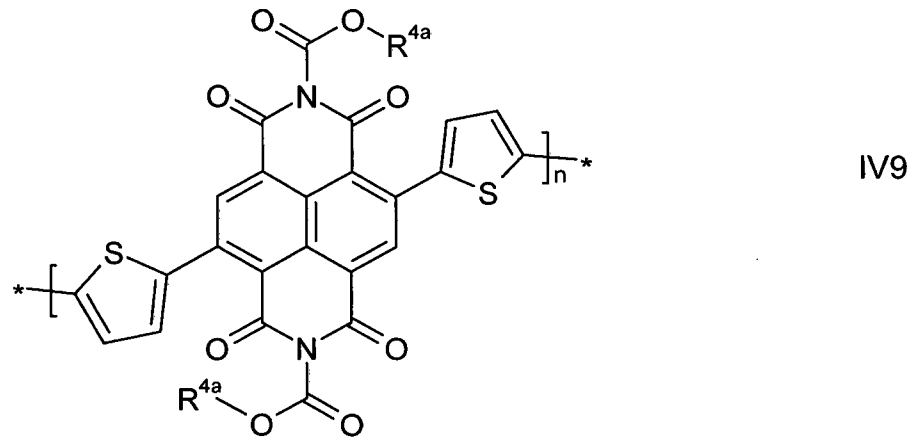
IV2





5

10



15

worin R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 3 und 10 angegebene Bedeutung besitze, und n die in Anspruch 14 angegebene Bedeutung besitzt.

20

18. Konjugiertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 17, ausgewählt aus folgender Formel:



25

worin „Kette“ eine Polymerkette ausgewählt aus den Formeln IV, IVa bis IVk und IV1 bis IV7 wie in Anspruch 14, 15 und 17 definiert bedeutet, und R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander eine der für R^5 in Anspruch 11 angegebenen Bedeutungen besitzen, oder H, F, Br, Cl, I, $-CH_2Cl$, $-CHO$, $-CR'=CR''_2$, $-SiR'R''R'''$, $-SiR'X'X''$, $-SiR'R''X'$, $-SnR'R''R'''$, $-BR'R''$, $-B(OR')(OR'')$, $-B(OH)_2$, $-O-SO_2-R'$, $-C\equiv CH$, $-C\equiv C-SiR'_3$ oder $-ZnX'$ bedeuten, worin X' und X'' Halogen bedeuten, R' , R'' und R''' jeweils unabhängig voneinander eine der für R^0 in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen besitzen, und zwei der Reste R' , R'' und R''' zusammen mit dem jeweiligen Heteroatom, an das sie gebunden sind, auch eine Cyclosilyl-, Cyclostannyl-, Cycloboran- oder

35

Cycloboronatgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen bilden können.

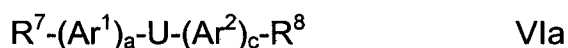
- 5
19. Mischung oder Polymerblend enthaltend ein oder mehrere Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 18 und eine oder mehrere Verbindungen oder Polymeren mit Halbleiter-, Ladungstransport-, Loch/Elektronentransport-, loch/elektronenblockierenden, elektrisch leitenden, photoleitenden oder lichtemittierenden Eigenschaften.
- 10
20. Mischung oder Polymerblend nach Anspruch 19, enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung und eine oder mehrere zusätzliche Verbindungen ausgewählt aus Elektronenakzeptoren oder organischen Halbleitern des n-Typs.
- 15
21. Mischung oder Polymerblend nach Anspruch 20, worin der organische Halbleiter des n-Typs ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fullerenen und substituierten Fullerenen.
- 20
22. Formulierung enthaltend ein oder mehrere Polymere, Mischungen oder Polymerblends nach einem der Ansprüche 1 bis 21 und ein oder mehrere Lösungsmitteln, vorzugsweise ausgewählt aus organischen Lösungsmitteln.
- 25
23. Verwendung eines Polymers, einer Mischung, eines Polymerblends oder einer Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 als Ladungstransport-, Halbleiter-, elektrisch leitendes, photoleitendes oder lichtemittierendes Material in einer optischen, elektrooptischen, elektronischen, Elektrolumineszenz- oder Photolumineszenz-Vorrichtung, in einer Komponente einer solchen Vorrichtung, oder in einem Produkt enthaltend eine solche
- 30
- Vorrichtung.
- 35
24. Ladungstransport-, Halbleiter-, elektrisch leitendes, photoleitendes oder lichtemittierendes Material, enthaltend ein Polymer, eine Mischung ein Polymerblend oder eine Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 22.

- 5 25. Vorrichtung mit optischen, elektrooptischen, elektronischen, Elektrolumineszenz- oder Photolumineszenz-Eigenschaften, Komponente einer solchen Vorrichtung, oder Produkt enthaltend eine solche Vorrichtung, enthaltend ein Polymer, eine Mischung, ein Polymerblend oder eine Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 22.
- 10 26. Vorrichtung nach Anspruch 25, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors - OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (organic thin film transistors - OTFTs), organischen Leuchtdioden (organic light emitting diodes - OLEDs), organischen lichtemittierende Transistoren (organic light emitting transistors - OLETs), organischen Photovoltaikbauteilenvorrichtungen (OPV), organischen Photodetektoren (OPD), organischen Solarzellen, Schottky-Dioden, Laserdioden, und organischen Photoleiter.
- 15 27. OFET, OPV-Vorrichtung, organische Solarzelle oder OPD nach Anspruch 26, worin die organischen Halbleiter in der photoaktiven Schicht einen Volumen-Heteroübergang bilden.
- 20 28. Komponente nach Anspruch 25, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ladungsinjektionsschichten, Ladungstransportschichten, Zwischenschichten, Planarisierungsschichten, Antistatikfolien, Polymerelektrolytmembranen (PEMs), leitenden Substraten und leitenden Mustern.
- 25 29. Produkt nach Anspruch 25, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus integrierten Schaltungen (integrated circuits - ICs), Kondensatoren, RFID-Tags (RFID - radio frequency identification), RFID-Tags enthaltende Sicherheitsmarkierungen oder Sicherheitsvorrichtungen, Flachbildschirmen, Hintergrundbeleuchtungen für Anzeigen, elektrophotographischen Vorrichtungen, elektrophotographischen Aufzeichnungsvorrichtungen, organischen Speichervorrichtungen, Sensorvorrichtungen, Biosensoren und Biochips.
- 30 35

30. Verwendung eines Polymers, einer Mischung, eines Polymerblends oder einer Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 in Batterien, oder in Komponenten oder Vorrichtungen für den Nachweis und die Unterscheidung von DNA-Sequenzen.

5

31. Monomer der Formel VIa oder VIb



10



worin U, Ar¹, Ar², a und b die in Anspruch 11 oder 16 angegebene Bedeutung besitzen und R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-Mesylat, O-Nonaflat, -SiMe₂F, -SiMeF₂, -O-SO₂Z¹, -B(OZ²)₂, -CZ³=C(Z³)₂, -C≡CH, -C≡CSi(Z¹)₃, -ZnX⁰ und -Sn(Z⁴)₃, worin X⁰ Halogen, vorzugsweise Cl, Br oder I bedeutet, Z¹⁻⁴ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkyl und Aryl, welche gegebenenfalls substituiert sein können, und zwei Reste Z² zusammen mit den B- und O-Atomen auch eine Cycloboronatgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen bilden können, ausgenommen Monomere der Formel VIa, worin a und c 0 sind und U mit einer Carbamatgruppe substituiertes Phenylen-2,5,diyl bedeutet.

15

20

25

32. Monomer nach Anspruch 31, ausgewählt aus folgenden Formeln:



30

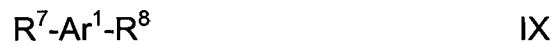
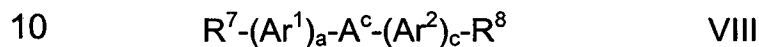


35



worin U, Ar¹, Ar², R⁷ und R⁸ wie in Anspruch 31 definiert sind.

- 5 33. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 18 durch Reaktion eines oder mehrerer Monomere nach Anspruch 31 oder 32, worin R⁷ und R⁸ ausgewählt sind aus Cl, Br, I, -B(OZ²)₂ und -Sn(Z⁴), miteinander und/oder mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus folgenden Formeln



worin Ar¹, Ar², a und c wie in Anspruch 31 definiert sind, Ar³ wie in Anspruch 11 oder 16 definiert ist, und Ar⁴ wie in Anspruch 13 oder 16 definiert ist, in einer Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion.

- 20 34. Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Abspaltung der Carbonat- oder Carbamatgruppen eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 22, durch Erhitzen des Polymers, oder einer Schicht enthaltend das Polymer, auf eine Temperatur von $\leq 200^\circ\text{C}$.

- 25 35. Konjugiertes Polymer erhältlich durch Abspaltung der Carbamat- und Carbonatgruppen eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 22, oder erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 34.

30

35

5

10

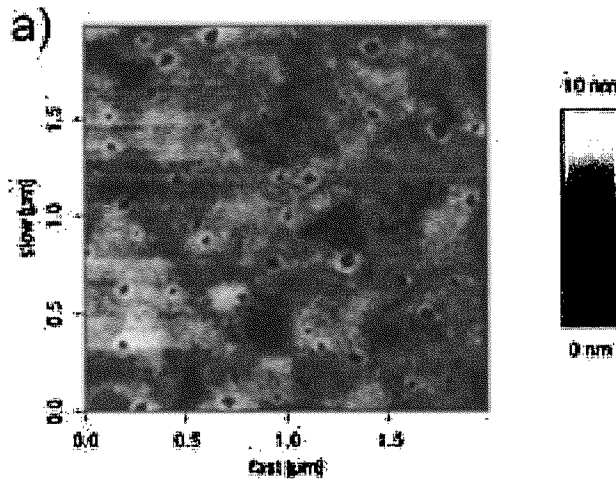


Abb.1a

15

20

25

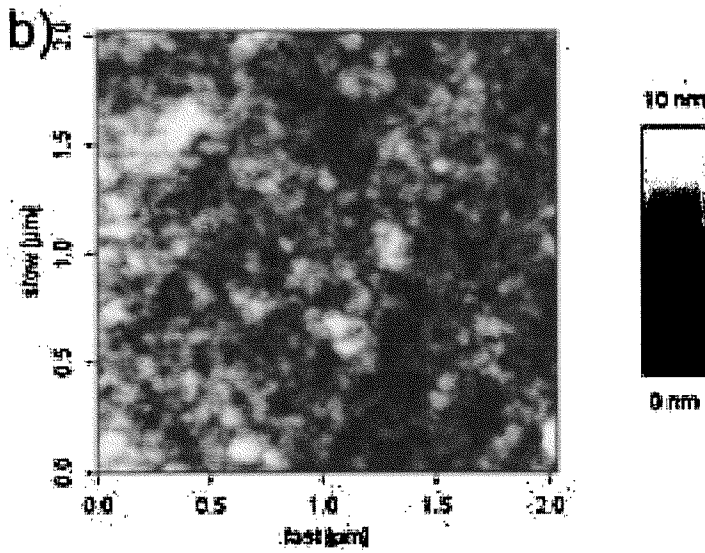


Abb.1b

30

35

5

10

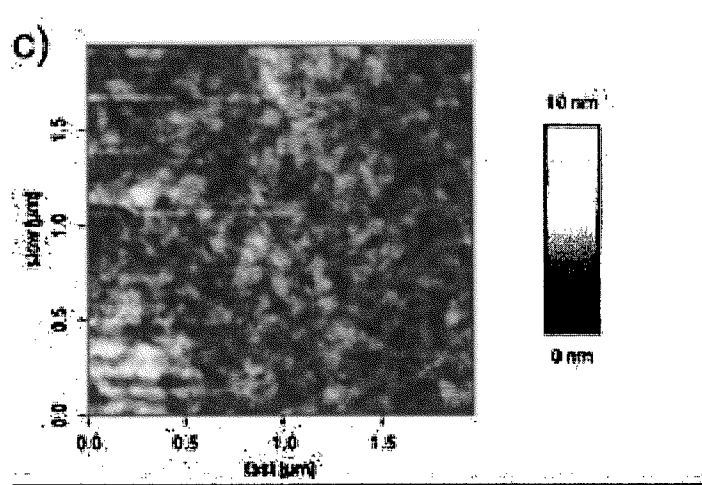


Abb. 1c

15

20

25

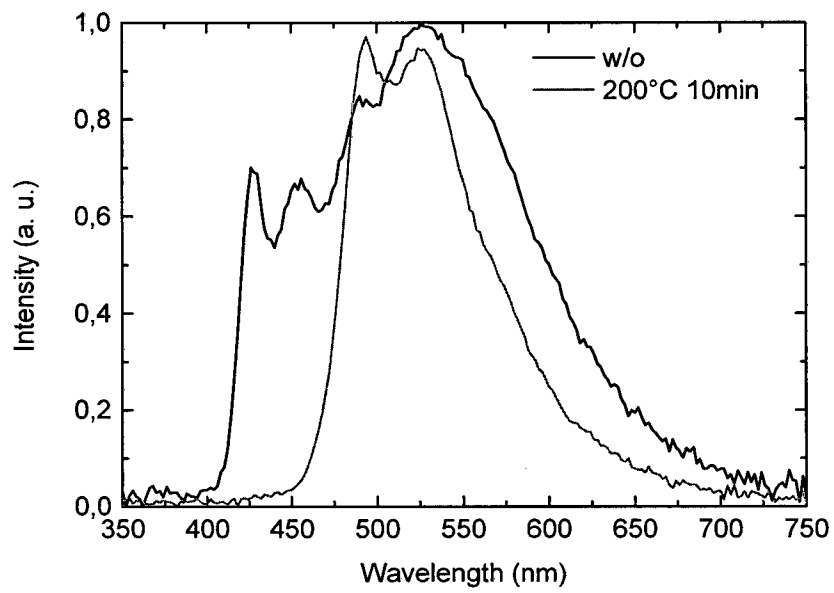


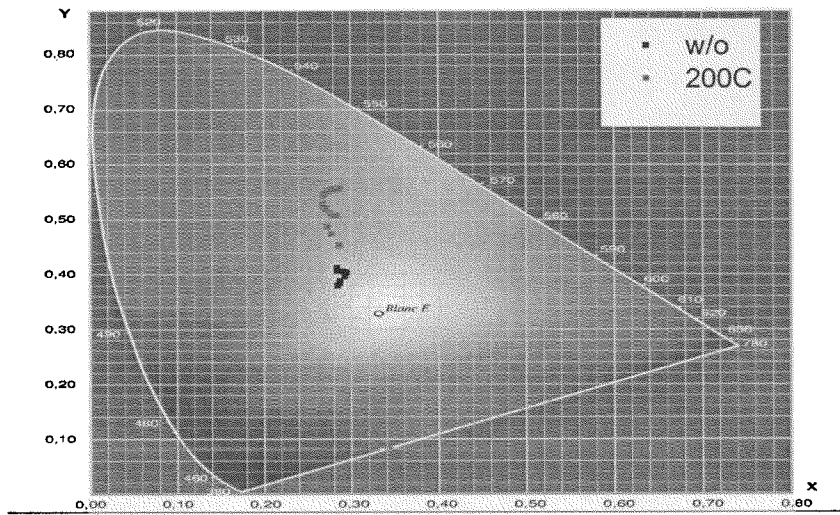
Abb. 2a

30

35

5

10



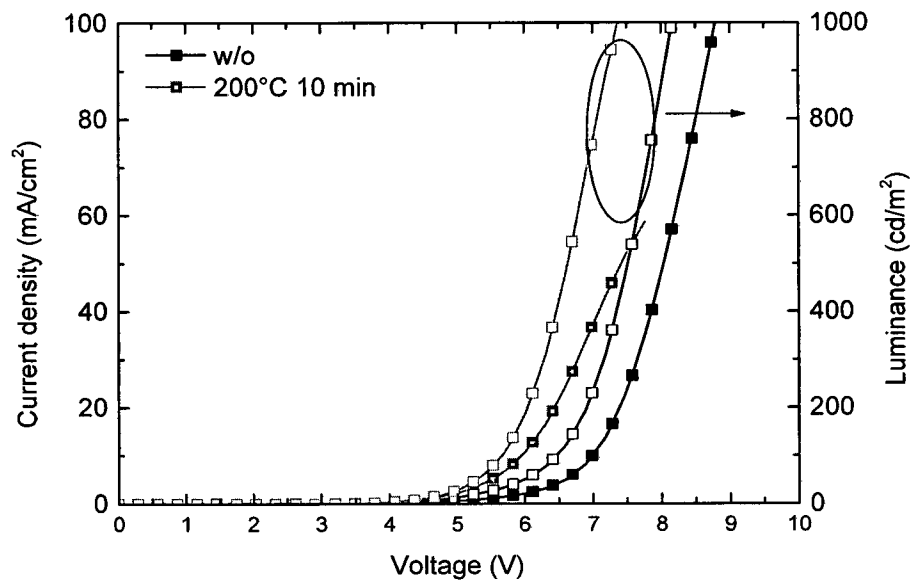
15

Abb.2b

20

25

30

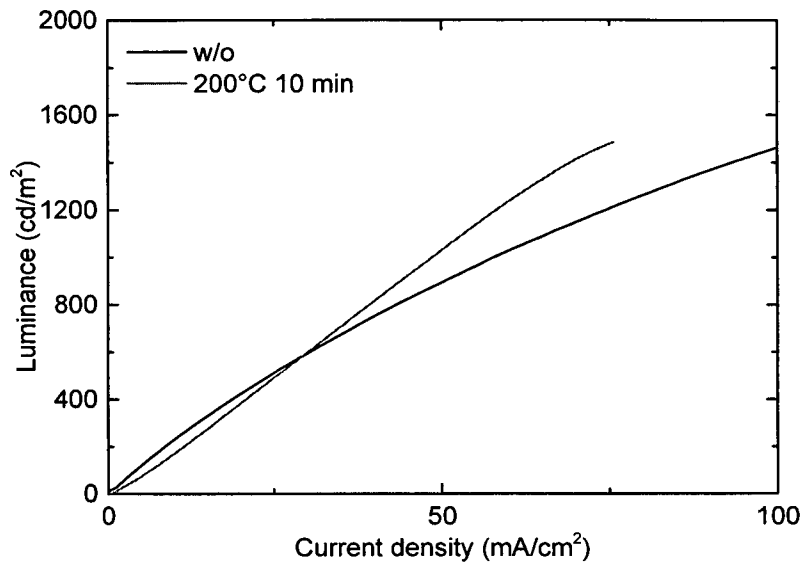


35

Abb. 3a

5

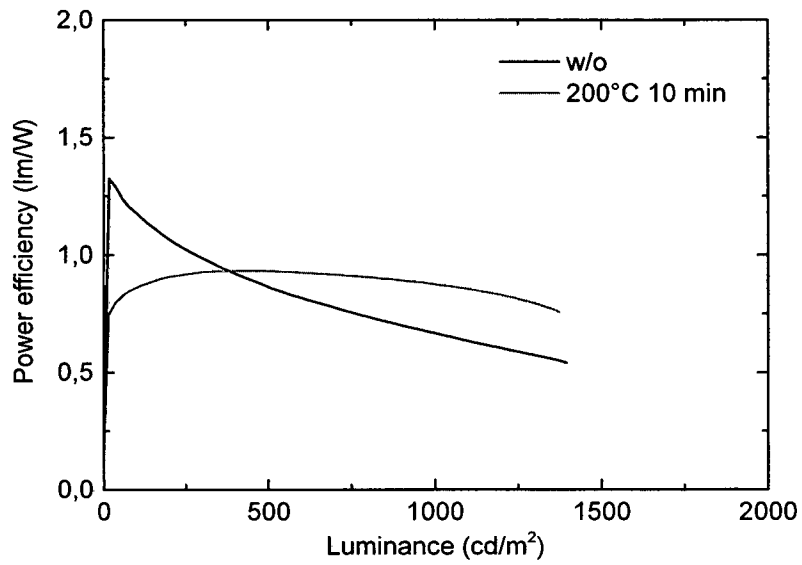
10



15

Abb. 3b

20



25

Abb. 3c

30

35

5

10

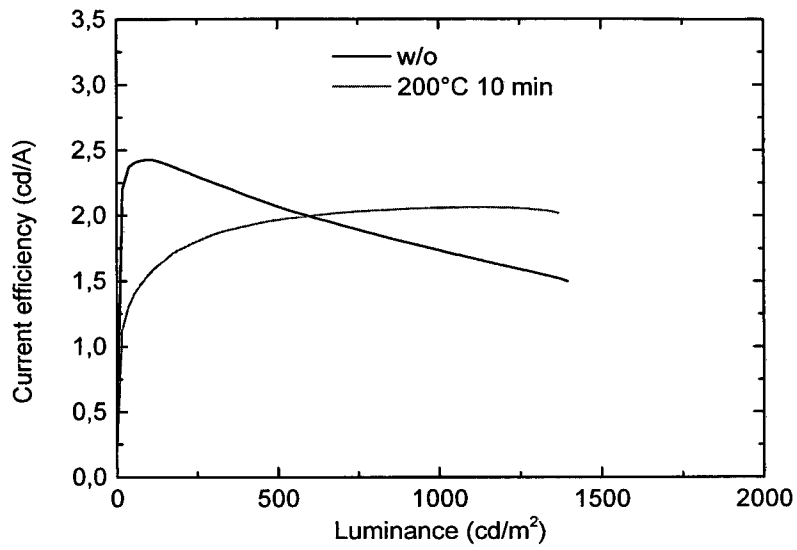


Abb. 3d

15

20

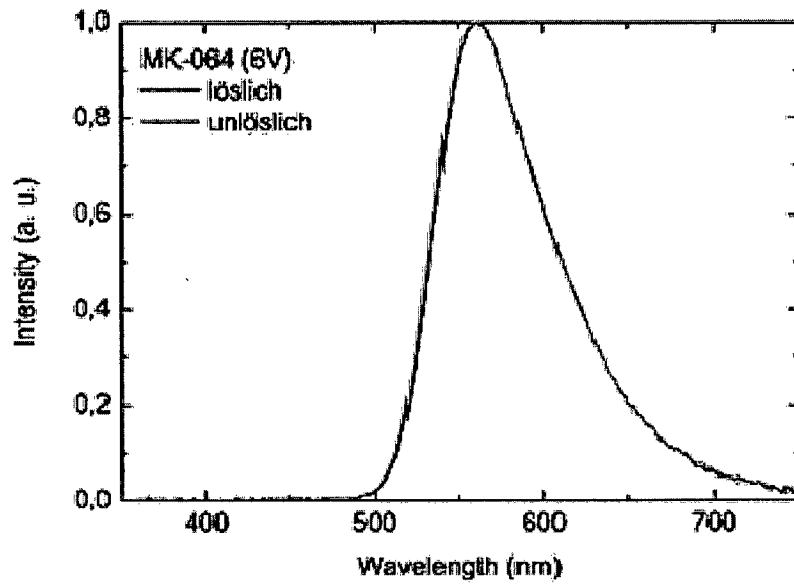


Abb. 4a

25

30

35

5

10

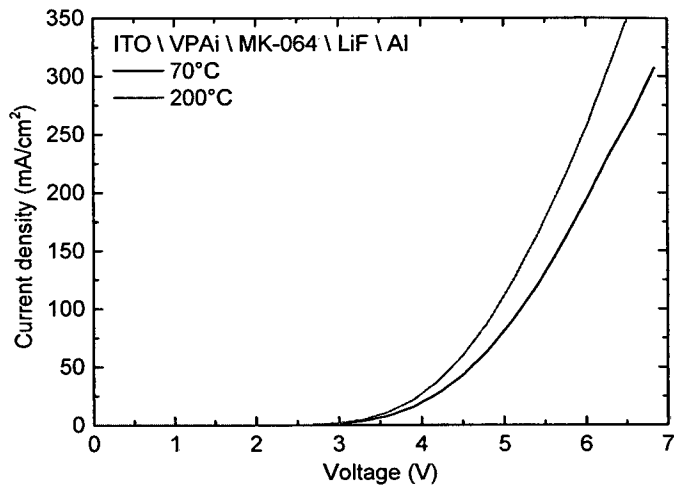


Abb. 4b

15

20

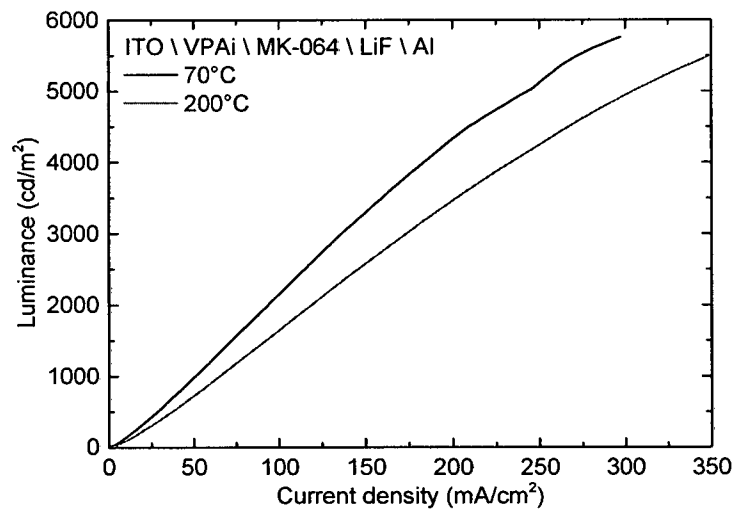


Abb. 4c

25

30

35

5

10

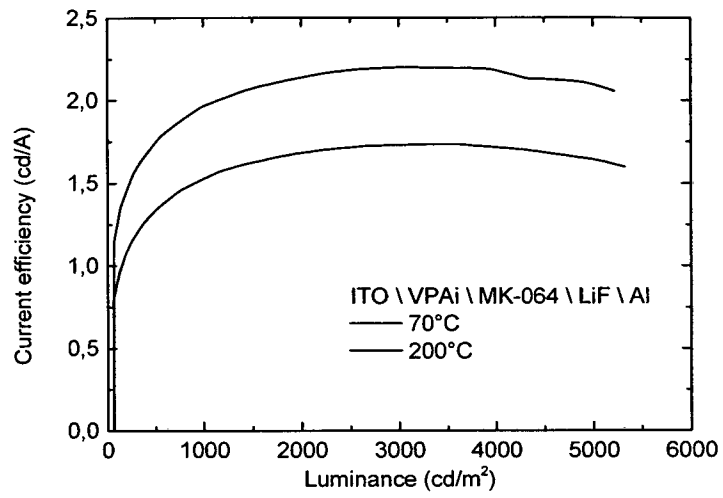


Abb. 5a

15

20

25

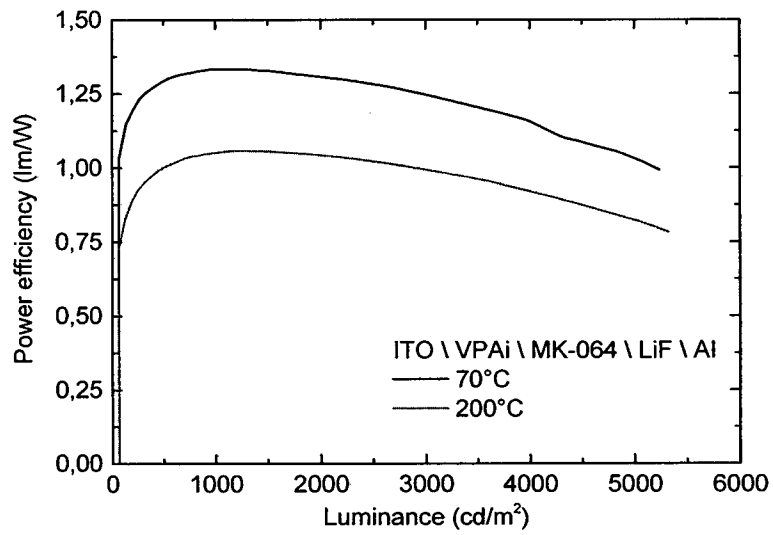
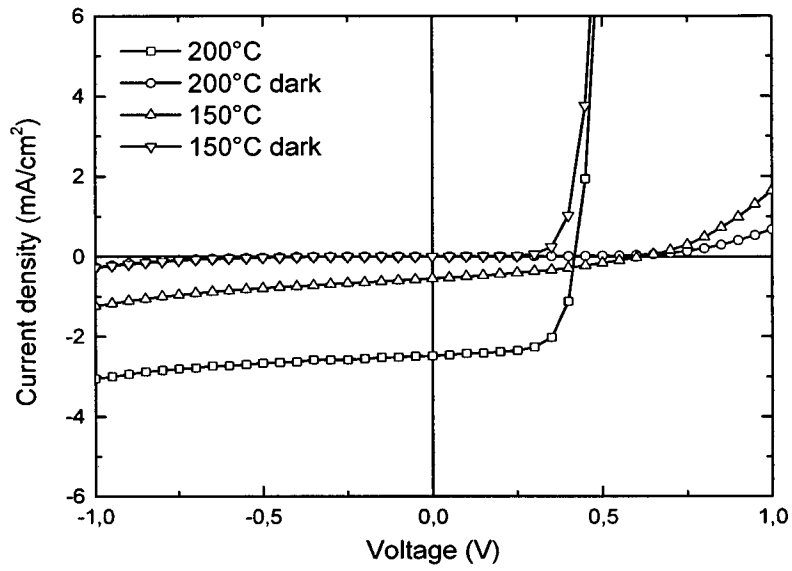


Abb. 5b

30

35

5

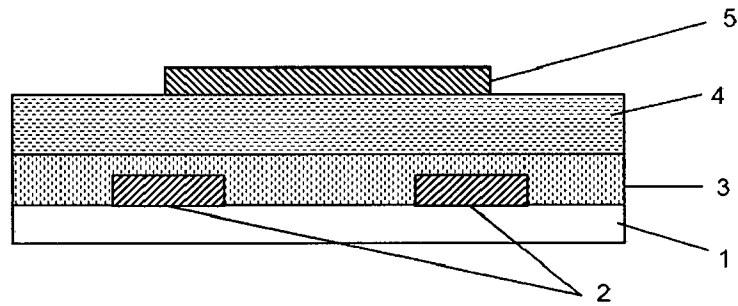


10

15

Abb. 6

20



25

Abb. 7

30

35

5

10

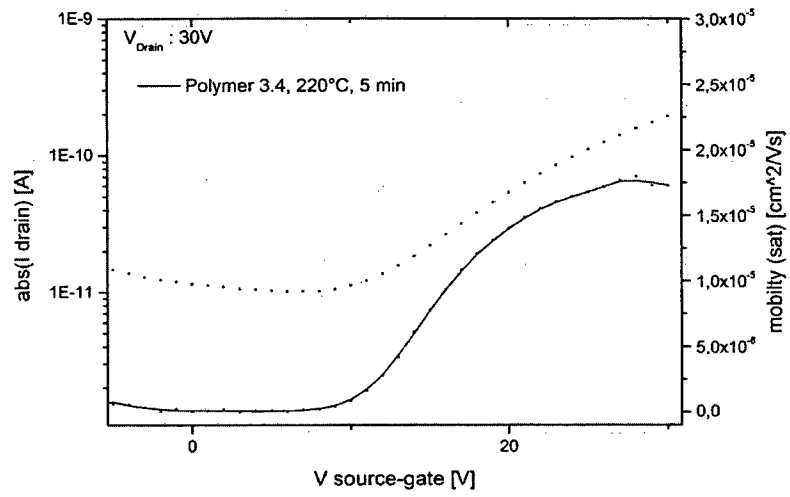


Abb. 8a

15

20

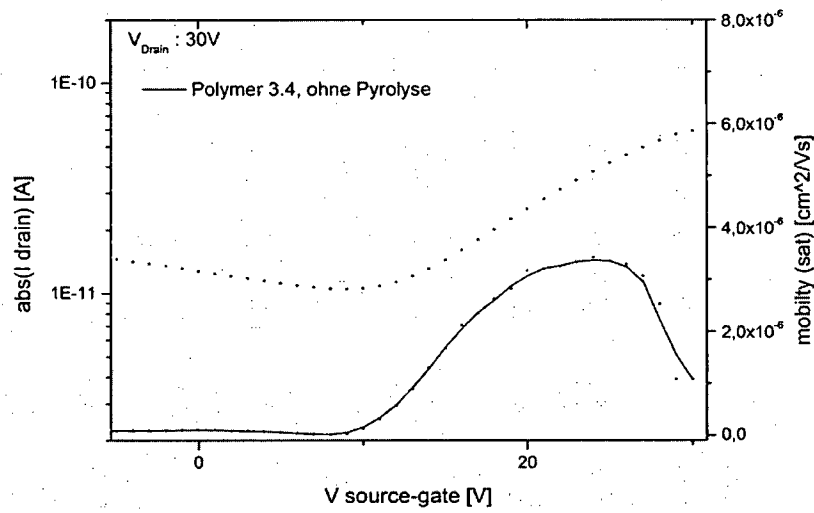


Abb. 8b

25

30

35

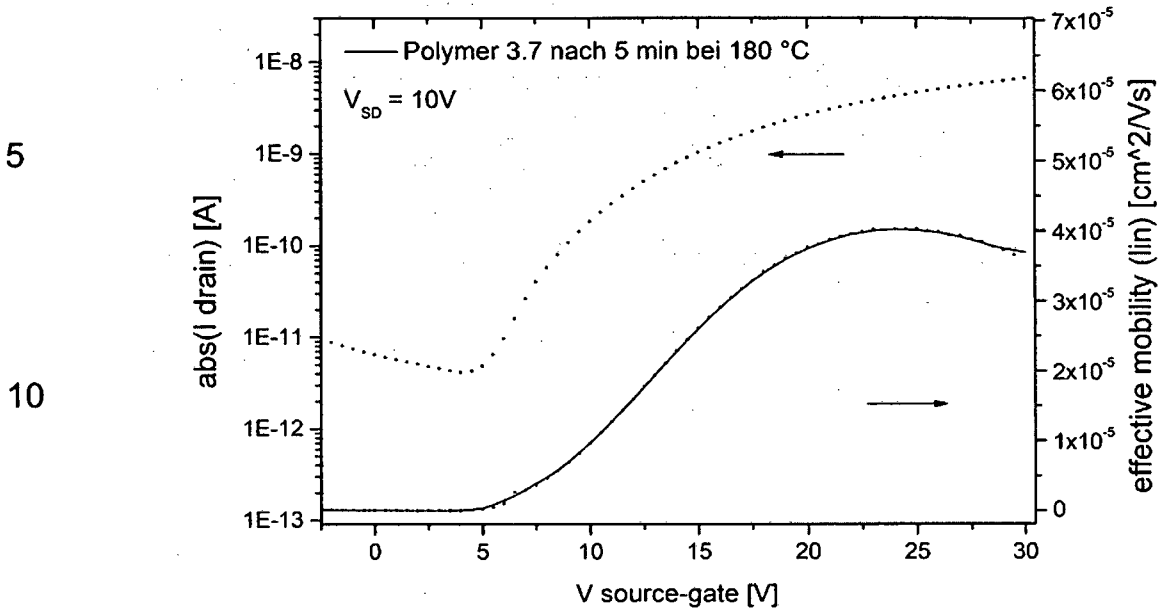


Abb. 9a

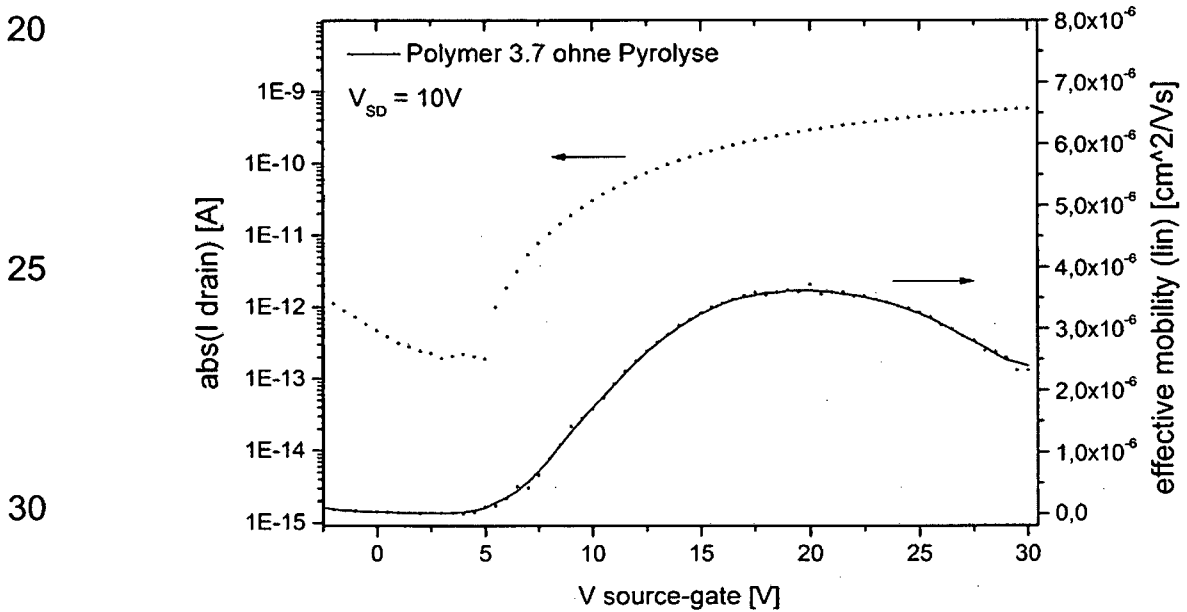
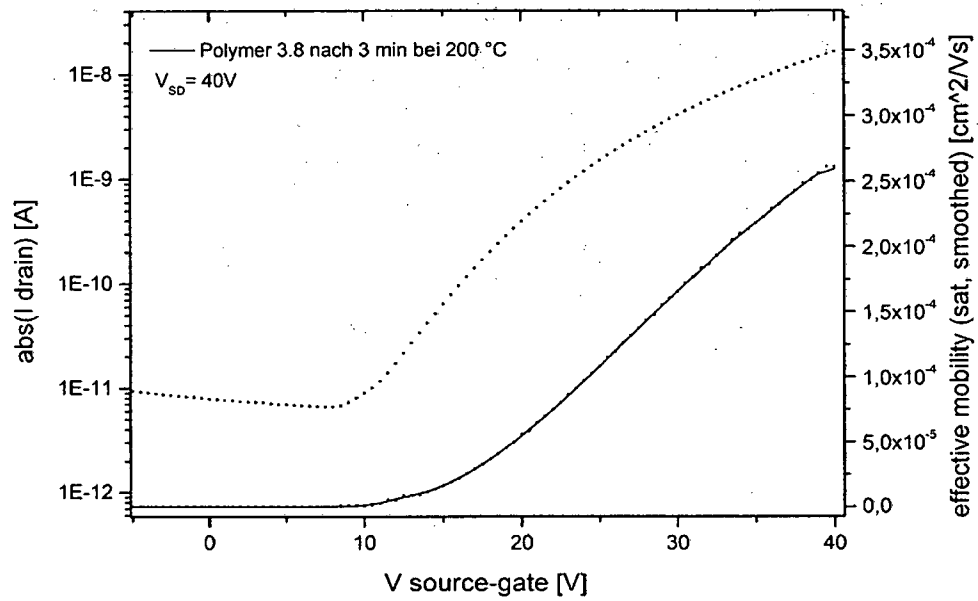


Abb. 9b

5

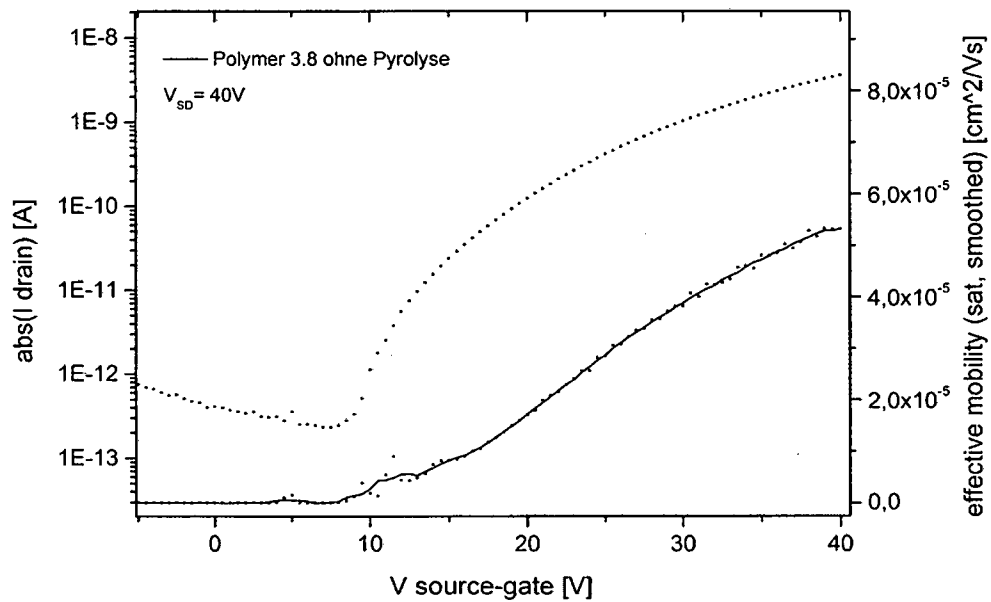


10

15

Abb. 10a

20



25

30

Abb. 10b

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/000276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/46 C07D317/36 H01L51/30 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	MATTHEW M. DURBAN ET AL: "Synthesis and Characterization of Solution-Processable Ladderized n-Type Naphthalene Bisimide Copolymers for OFET Applications", MACROMOLECULES, vol. 44, no. 12, 28 June 2011 (2011-06-28) , pages 4721-4728, XP055034788, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma2004822 cited in the application the whole document <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> ----- -/-- </div>	1-35		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
30 April 2015	13/05/2015			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Wolfbauer, Georg			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000276

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JUNGHOON LEE ET AL: "Inversion of Dominant Polarity in Ambipolar Polydiketopyrrolopyrrole with Thermally Removable Groups", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, vol. 22, no. 19, 12 June 2012 (2012-06-12) , pages 4128-4138, XP055113862, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201200940 cited in the application the whole document	1-35
X	----- US 2013/276887 A1 (WORFOLK BRIAN [CA] ET AL) 24 October 2013 (2013-10-24) compound E	1-33
X	----- US 2011/269917 A1 (FUJIWARA MASAKI [US] ET AL) 3 November 2011 (2011-11-03) the whole document	1,2,12, 14-16
X	----- US 2004/038459 A1 (BROWN BEVERLEY ANNE [GB] ET AL) 26 February 2004 (2004-02-26) Element 15 in Tabelle 1; table 1 -----	1,2,4-9, 12-16, 18,25-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/000276

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013276887	A1	24-10-2013	US 2013276887 A1 24-10-2013 WO 2012071641 A1 07-06-2012

US 2011269917	A1	03-11-2011	AU 2011247542 A1 05-07-2012 CN 102858761 A 02-01-2013 DE 112011100578 T5 31-01-2013 GB 2493877 A 20-02-2013 IL 218811 A 26-02-2015 JP 2013525409 A 20-06-2013 KR 20130027459 A 15-03-2013 RU 2012151203 A 10-06-2014 SG 184847 A1 29-11-2012 TW 201211017 A 16-03-2012 US 2011269917 A1 03-11-2011 US 2012245304 A1 27-09-2012 US 2012252983 A1 04-10-2012 WO 2011135046 A1 03-11-2011

US 2004038459	A1	26-02-2004	AT 350769 T 15-01-2007 AU 2081802 A 11-06-2002 AU 2002220818 B2 28-09-2006 CA 2427222 A1 06-06-2002 CN 1478309 A 25-02-2004 DE 60125819 T2 11-10-2007 EP 1340270 A1 03-09-2003 JP 4429603 B2 10-03-2010 JP 2004525501 A 19-08-2004 JP 2010028123 A 04-02-2010 KR 20030055318 A 02-07-2003 US 2004038459 A1 26-02-2004 WO 0245184 A1 06-06-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000276

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01L51/46 C07D317/36 H01L51/30
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 H01L

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MATTHEW M. DURBAN ET AL: "Synthesis and Characterization of Solution-Processable Ladderized n-Type Naphthalene Bisimide Copolymers for OFET Applications", MACROMOLECULES, Bd. 44, Nr. 12, 28. Juni 2011 (2011-06-28) , Seiten 4721-4728, XP055034788, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma2004822 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	1-35



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. April 2015	13/05/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Wolfbauer, Georg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JUNGHOOON LEE ET AL: "Inversion of Dominant Polarity in Ambipolar Polydiketopyrrolopyrrole with Thermally Removable Groups", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, Bd. 22, Nr. 19, 12. Juni 2012 (2012-06-12) , Seiten 4128-4138, XP055113862, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201200940 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-35
X	US 2013/276887 A1 (WORFOLK BRIAN [CA] ET AL) 24. Oktober 2013 (2013-10-24) Verbindung E -----	1-33
X	US 2011/269917 A1 (FUJIWARA MASAKI [US] ET AL) 3. November 2011 (2011-11-03) das ganze Dokument -----	1,2,12, 14-16
X	US 2004/038459 A1 (BROWN BEVERLEY ANNE [GB] ET AL) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Element 15 in Tabelle 1; Tabelle 1 -----	1,2,4-9, 12-16, 18,25-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000276

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2013276887 A1	24-10-2013	US 2013276887 A1 WO 2012071641 A1	24-10-2013 07-06-2012
US 2011269917 A1	03-11-2011	AU 2011247542 A1 CN 102858761 A DE 112011100578 T5 GB 2493877 A IL 218811 A JP 2013525409 A KR 20130027459 A RU 2012151203 A SG 184847 A1 TW 201211017 A US 2011269917 A1 US 2012245304 A1 US 2012252983 A1 WO 2011135046 A1	05-07-2012 02-01-2013 31-01-2013 20-02-2013 26-02-2015 20-06-2013 15-03-2013 10-06-2014 29-11-2012 16-03-2012 03-11-2011 27-09-2012 04-10-2012 03-11-2011
US 2004038459 A1	26-02-2004	AT 350769 T AU 2081802 A AU 2002220818 B2 CA 2427222 A1 CN 1478309 A DE 60125819 T2 EP 1340270 A1 JP 4429603 B2 JP 2004525501 A JP 2010028123 A KR 20030055318 A US 2004038459 A1 WO 0245184 A1	15-01-2007 11-06-2002 28-09-2006 06-06-2002 25-02-2004 11-10-2007 03-09-2003 10-03-2010 19-08-2004 04-02-2010 02-07-2003 26-02-2004 06-06-2002