

UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Synthese und Charakterisierung neuer
vernetzbarer Materialien für den Lochtransport
in Perowskit-Solarzellen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
In der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und
Naturwissenschaften (BayNAT)

vorgelegt von

Christian Alexander Beck

aus München

Bayreuth, 2022

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2018 bis Oktober 2022 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Peter Strohriegl angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 14.10.2022

Zulassung durch das Leitungsgremium: 09.11.2022

Wissenschaftliches Kolloquium: 17.04.2023

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Hans Keppler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Peter Strohriegl (Gutachter)

Prof. Dr. Anna Köhler (Gutachterin)

Prof. Dr. Rainer Schobert (Vorsitz)

Prof. Dr. Rhett Kempe

Die vorliegende Arbeit ist als Monographie verfasst.

Teile der Arbeit sind zur Publikation eingereicht:

Microwave assisted synthesis of PTAA with well-defined end groups and narrow dispersities

Christian Beck und Peter Strohrriegl

Dieses Manuskript basiert auf den in Kapitel 4.2.1.3 bis einschließlich 4.2.4 dargestellten Ergebnissen.

On a given day, a given circumstance, you think you have a limit. And then you go for this limit and you touch this limit and you think 'Okay, this is the limit'. As soon as you touch this limit, something happens and you suddenly can go a little bit further.

*With your mind power, your determination, your instinct, and the experience as well,
you can fly very high.*

- Ayrton Senna (1960 – 1994)

Abkürzungsverzeichnis

Moleküle und Polymere

AcOH	Essigsäure
Alox	Aluminiumoxid
BHT	Butylhydroxytoluol
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bipy	2,2'-Bipyridyl
C ₆ D ₆	deutertes Benzol
CDCl ₃	deutertes Chloroform
COD	1,5-Cyclooctadien
DCTB	Trans-2-(3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden)malononitril
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EtOAc	Essigsäureethylester
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
MAPbI	Methylammoniumblei(II)triiodid
MOM	Methoxymethyl
NaOtBu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NEt ₃	Triethylamin
Ni(COD) ₂	Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel
PCBA	Phenyl-C ₆₁ -Buttersäure
PCBM	Phenyl-C ₆₁ -Buttersäuremethylester
Pd(PtBu ₃) ₂	Bis(<i>tri-tert</i> -butylphosphino)palladium(0)
Ph	Phenyl
PTAA	Poly[Bis(4-Phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin]
SpiroOMeTAD	2,2',7,7'-Tetrakis(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren

TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
tBP	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
TBS	<i>tert</i> -Butyl-dimethylsilyl
TFSI	Bis(trifluormethansulfonyl)imid
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser

Physikalische Größen und Einheiten

Å	Angström
A	Ampere
a.u.	arbitrary units – willkürliche Einheit
BTU	British Thermal Unit (1 BTU ≈ 1055 J)
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
δ	chemische Verschiebung
D _M	Dispersität
g	Gramm
Gew.%	Gewichtsprozent
h	Stunde
kDa/Da	Kilodalton/Dalton
K	Kelvin
L	Liter
ppm	parts per million - Millionstel
min	Minute
mL	Milliliter
M _n	Zahlenmittel
mg	Milligramm
mol%	Molprozent
mol	Mol
M _w	Gewichtsmittel
M	Molar

m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
μ_{sat}	Ladungsträgerbeweglichkeit im Sättigungsbereich
n	Stoffmenge / Kettenlänge
nm	Nanometer
o.d.	optical density – optische Dichte
σ	spezifische Leitfähigkeit
$\bar{\chi}$	Polymerisationsgrad
V	Volt

Sonstiges

Δ	Erhitzen auf Siedetemperatur
Äquiv	Äquivalente
aq.	wässrig
CTCP	Catalyst Transfer Condensation Polymerisation
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	dupliziertes Dublett (NMR)
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i> – Farbstoff-sensitivierte Solarzelle
EC	Endcapper
ETM	<i>Electron Transport Material</i> - Elektronentransportmaterial
et al.	<i>et alii</i> – und andere
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i> – Fluor-dotiertes Zinnoxid
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> - höchstes besetztes Orbital eines Moleküls
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i> – Hochdruckflüssigchromatographie
HTM	<i>Hole Transport Material</i> - Lochtransportmaterial
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry</i> - Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> - Indiumzinnoxid

LC	<i>Liquid Chromatography</i> - Flüssigchromatographie
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> - niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls
m	Multiplett (NMR)
MALDI-ToF	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization — Time of Flight Mass Spectrometry</i> - Matrix–Assistierte Laser–Desorption–Ionisierung mit Flugzeitanalyse
MW	Molekulargewicht
n	Wiederholungseinheit
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> - Kernspinresonanz
NP	Normalphase (Kieselgel)
OFET	<i>Organic Field Effect Transistor</i> - organischer Feldeffekttransistor
OPV	organische Photovoltaik
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> – organische Leuchtdiode
p.a.	pro analysi – zur Analyse
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i> - Wirkungsgrad
PL	Photolumineszenz
prepGPC	präparative Gelpermeationschromatographie
PSC	<i>Perovskite Solar Cell</i> – Perowskit-Solarzelle
RP	<i>Reversed Phase</i> (Kieselgel)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> - Gelpermeationschromatographie
t	Triplet (NMR)
ü.N.	über Nacht
UV	Ultraviolett

Inhaltsverzeichnis

1	Summary / Zusammenfassung	1
1.1	Summary	1
1.2	Zusammenfassung	4
2	Einleitung	8
2.1	Perowskit-Solarzellen.....	10
2.1.1	Zellarchitekturen in PSCs	10
2.1.2	Charakterisierung von Solarzellen	12
2.1.3	Lochtransportmaterialien in Perowskit-Solarzellen.....	14
2.1.3.1	Anorganische HTMs	14
2.1.3.2	Polymere HTMs.....	15
2.1.3.3	Niedermolekulare Verbindungen als HTMs	17
2.1.3.4	Dotierung von Lochtransportmaterialien	19
2.1.4	Herausforderungen und Probleme	25
2.2	Vernetzung von organischen Halbleitern.....	26
3	Ziel der Arbeit	33
4	Ergebnisse	37
4.1	Synthese und Charakterisierung eines vernetzbaren Spiro-OMeTAD-Derivats.....	37
4.1.1	Synthese des vernetzbaren Spiro-OMeTAD Derivats.....	38
4.1.1.1	Vortests auf der BBr ₃ -Route.....	38
4.1.1.2	Synthese einer definierten Verbindung mit genau vier Acrylatgruppen	39
4.1.2	Oxidationsverhalten von Spiro-Acr (3).....	42
4.1.3	Vernetzungsverhalten.....	45
4.1.4	Untersuchungen zur Leitfähigkeit.....	49
4.1.5	Tests in Solarzellen.....	51
4.1.6	Fazit.....	55
4.2	Synthese und Charakterisierung von PTAA mit definierten Endgruppen und Versuche zur Synthese eines vernetzbaren PTAA-Derivats	56
4.2.1	Synthesen der Monomere und Endcapper	57

4.2.1.1	Versuche zur Synthese des vernetzbaren Monomers mit MOM-Schutzgruppe.....	57
4.2.1.2	Synthese des vernetzbaren Monomers mit TBS-Schutzgruppe.....	58
4.2.1.3	Synthese des Endcappers 20	60
4.2.2	Screening der Yamamoto-Polymerisation	60
4.2.3	Separation mittels präparativer GPC	66
4.2.3.1	Funktionsweise	66
4.2.3.2	Separation von diskreten PTAA-Oligomeren und eng verteilten Polymeren.....	68
4.2.3.3	Fazit.....	73
4.2.4	Ladungsträgerbeweglichkeiten	73
4.2.5	Copolymerisation mit dem vernetzbaren Monomer 11	76
4.2.6	Versuche zur Copolymerisation mit TBS-Monomer 12b und nachträgliche Einführung der Acrylate	81
4.2.7	Versuche mit einem modifizierten Acrylat-Monomer	85
4.2.8	Fazit.....	87
5	Zusammenfassung und Ausblick	89
6	Experimenteller Teil	93
6.1	Chemikalien und Lösungsmittel	93
6.2	Messgeräte und Hilfsmittel.....	94
6.3	Spiro-OMeTAD	96
6.3.1	Versuche zur Synthese einer statistischen Mischung ausgehend von Spiro-OMeTAD (1)	96
6.3.1.1	Partielle Demethylierung mit BBr ₃	96
6.3.1.2	Veresterung mit Acryloylchlorid	96
6.3.2	Synthese von Spiro-Acr (3) mit exakt vier Acrylatgruppen	97
6.3.2.1	Synthese des THP-geschützten Diphenylamins 6	97
6.3.2.2	Buchwald-Hartwig-Kupplung des Diphenylamins 6 an den Spiro-bifluoren-Kern	98
6.3.2.3	Saure THP-Entschützung	98
6.3.2.4	Veresterung des Tetraphenols 2 mit Acryloylchlorid.....	99
6.3.3	Synthese von Spiro-Acr(TFSI) ₂ (9).....	100
6.3.4	Tests von Spiro-Acr in Solarzellen	100
6.4	PTAA.....	101
6.4.1	Versuche zur Monomersynthese mit MOM-Schutzgruppe	101
6.4.1.1	2-Brom-5-(methoxymethoxy)-1,3-dimethylbenzol (16a).....	101

6.4.1.2	4-(Methoxymethoxy)-2,6-dimethyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (14a)	101
6.4.1.3	<i>N,N</i> -bis(4-Bromphenyl)-4-(methoxymethoxy)-2,6-dimethylanilin (13a)	102
6.4.1.4	Versuche zur MOM-Entschützung von 13a	102
6.4.2	Monomersynthese mit TBS-Schutzgruppe	104
6.4.2.1	(4-Brom-3,5-dimethylphenoxy)(<i>tert</i> -butyl)dimethylsilan (16b).....	104
6.4.2.2	4-(<i>tert</i> -Butyldimethylsiloxy)-2,6-dimethyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (14b).....	104
6.4.2.3	<i>N,N</i> -bis(4-Bromphenyl)-4-((<i>tert</i> -butyldimethylsiloxy)-2,6-dimethylanilin (13b).....	105
6.4.2.4	4-(Bis(4-bromphenyl)amino)-3,5-dimethylphenol (12)	105
6.4.2.5	Kombinierte Bromierung und Entschützung.....	106
6.4.2.6	4-(Bis(4-bromphenyl)amino)-3,5-dimethylphenylacrylat (11)	106
6.4.3	Synthese des Endcappers 20	107
6.4.3.1	2,4,6-Trimethyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (19)	107
6.4.3.2	<i>N</i> -(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl- <i>N</i> -phenylanilin (20)	108
6.4.4	Versuche zur Yamamoto-Polymerisation am Referenz-Monomer 10	108
6.4.4.1	AAV1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur klassisch geheizten Yamamoto-Polymerisation..	108
6.4.4.2	AAV2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Yamamoto-Polymerisation im Mikrowellenreaktor	110
6.4.5	Versuche zur Copolymerisation mit dem Acrylat-Monomer 11	113
6.4.6	Versuche zur Copolymerisation mit TBS-Monomer 13b und nachträgliche Einführung der Acrylate	116
6.4.6.1	Copolymerisation mit 5 % Endcapper	116
6.4.6.2	Copolymerisation mit 25 % Endcapper	116
6.4.6.3	Polymeranaloge TBS-Entschützung.....	117
6.4.6.4	Versuchte polymeranaloge Veresterung	117
6.4.6.5	Versuchte Kombination aus TBS-Entschützung und Veresterung	118
6.4.7	Versuche mit dem modifizierten Acrylat-Monomer	118
6.4.7.1	Alkylierung des Phenols 12 mit 2-Bromethanol.....	118
6.4.7.2	Veresterung des C2-verlängerten Alkohols 27	119
6.4.7.3	Copolymerisation des modifizierten Acrylat-Monomers 28	120
6.4.8	Präparative GPC zur Gewinnung einzelner Oligomere	120
6.4.9	OFET-Messungen	121
7	Literaturverzeichnis.....	122
8	Poster, Präsentation und Publikation	127

9	Anhang.....	129
10	Danksagung.....	147
11	Eidesstattliche Versicherungen und Erklärungen	149

1 Summary / Zusammenfassung

1.1 Summary

Perovskite solar cells (PSCs) are an interesting and promising alternative to conventional silicon-based solar cells. Within a few years, an efficiency over 20 % was achieved.¹ However, before the breakthrough of this technology happens, the long-term stability needs to be improved. Spiro-OMeTAD is the most commonly used hole transport material in PSCs. In order to achieve competitive efficiencies, it is often doped by the addition of LiTFSI and tBP. The use of LiTFSI is especially problematic, due to its extremely hygroscopic nature and the fact, that many Perovskites are prone to moisture-induced degradation.

Using crosslinkable materials can contribute to increase the stability of the hole transport layer and therefore increase the overall lifetime of the device.

Within this thesis, the chemical structure of Spiro-OMeTAD was modified and a crosslinkable derivative abbreviated as Spiro-Acr was developed. Starting from commercially available building blocks, Spiro-Acr was synthesized in four linear steps and good yields.

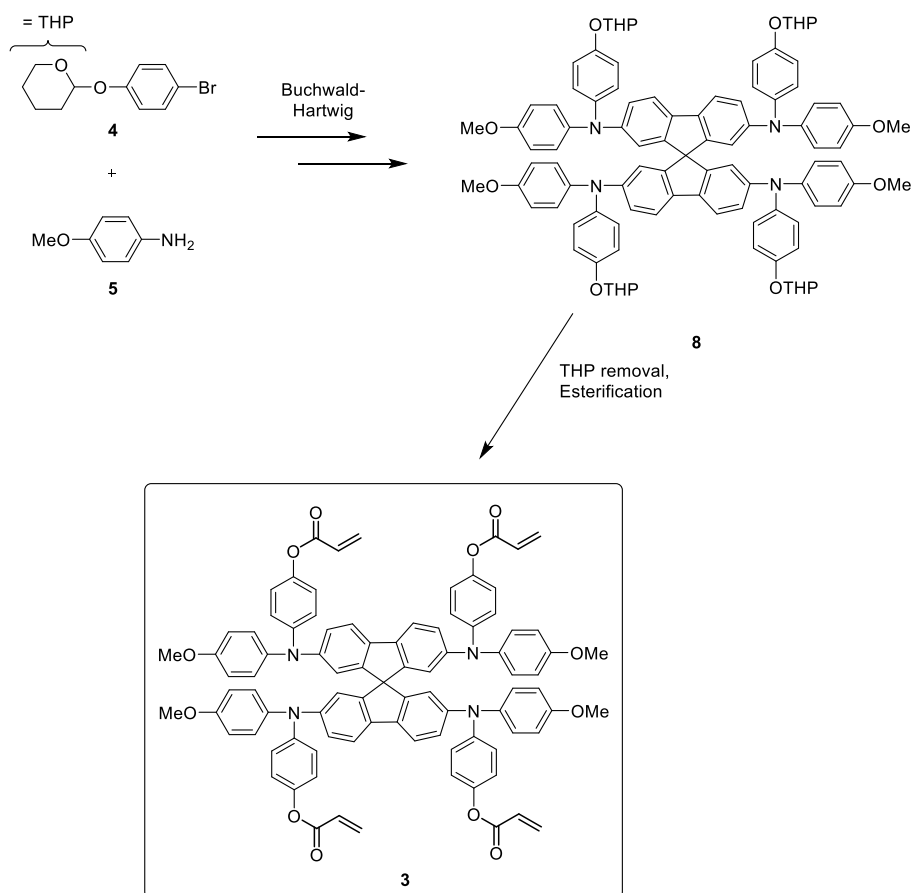


Figure 1. Synthesis of the crosslinkable Spiro-OMeTAD derivative Spiro-Acr (3).

The crosslinking behavior under UV light was studied in detail for different temperatures. At 80 °C and more, crosslinking occurred rapidly and a fully solvent-resistant film was obtained after only a few minutes. In analogy to Spiro-OMeTAD,^{2,3} Spiro-Acr can be oxidized with two equivalents of AgTFSI, yielding Spiro-Acr(TFSI)₂. This dicationic salt is able to dope Spiro-Acr or mixed Spiro-OMeTAD/SpiroAcr samples. These films show good stability under crosslinking conditions and sufficient conductivity for the application in devices.

In cooperation with the Chair of Applied Functional Polymers, Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr mixtures were tested in PSCs, reaching efficiencies of 11 %, while a PCE of 14 % was obtained for Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP reference devices. A brief experiment regarding the operational stability was conducted. Both, the Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP reference devices, as well as the un-crosslinked Spiro-Acr cells, reached their maximum current density earlier, than the crosslinked devices, but shortly after the maximum, current densities began to decrease slowly. In contrast, the crosslinked Spiro-Acr devices reached their peak current density later, but were able to hold this value for the duration of the experiment without decreases.

The polymer PTAA is another commonly used hole transport material. Originally developed for organic field transistors (OFETs), PTAA has a remarkable chemical stability and a high charge-carrier mobility.^{4,5}

PTAA is usually synthesized via Yamamoto coupling of a double brominated monomer. This reaction is considered tricky due to the high oxygen- and air sensitivity of the nickel complex. The first goal was to establish the optimum reaction conditions using the commercially available monomer **10**.

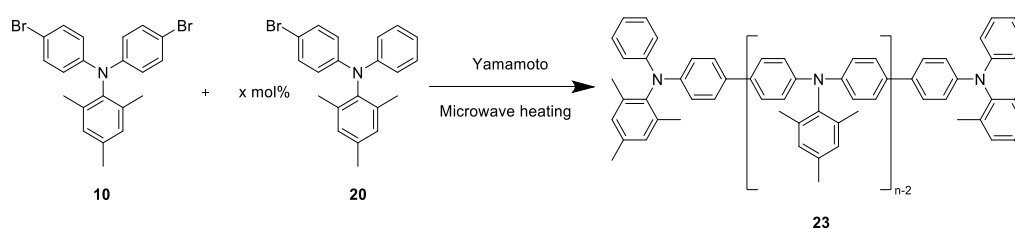


Figure 2. Microwave-assisted Yamamoto coupling of **10** to synthesize well-defined PTAA polymers **23**.

Instead of conventional heating techniques in a Schlenk tube, a synthesis protocol using microwave heating was established. This led to a better and easier handling of the reaction as well as drastically reduced reaction times of 30 minutes instead of 24 hours with the conventional heating. Using this new approach, a series of polymers with molecular weight

ranging from 7.8 kDa to 40.8 kDa was synthesized. The use of a tailored endcapper ensured control of the end groups and the resulting polymers show only one series of end groups. This structural uniformity clearly surpasses commercially available PTAA's.

By using a preparative SEC setup, it was possible to separate a crude polymer into narrowly distributed polymer fractions in a range from 5000 Da up to 13600 Da with dispersities from 1,06 to 1,17, as well as several single oligomers ranging from the dimer up to the heptamer, all in one single separation step. Some of these model compounds were tested for their charge-carrier mobility in OFETs and compared to commercially available samples. Mobilities up to $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were obtained, while commercial polymer samples of comparable chain length showed slightly lower mobilities, indicating that a high structural uniformity and low dispersities is beneficial for device performance. Overall, the obtained values are among the highest values reported in literature.^{4,6,7}

At last, the PTAA structure should be modified by introducing a crosslinkable acrylate group. A synthesis starting with phenol compound **17** was designed and the target compound **11** is accessible in five steps with good yields.

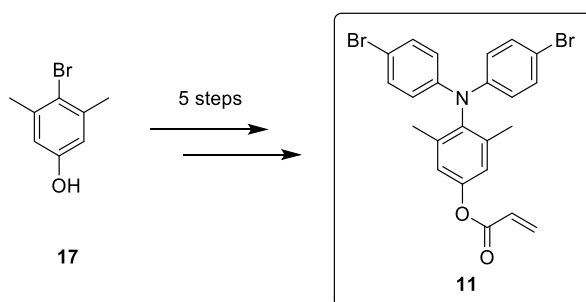


Figure 3. Chemical Structure of the modified PTAA monomer **11** and phenol compound **17**, its synthetic origin.

The microwave-assisted Yamamoto setup should be applied to Monomer **11**. Unfortunately, the copolymerization turned out to be capricious and it was not possible to reach the envisioned incorporation ratio of 50:50. The main reason might be the acrylate group, as the -I effect probably reduces the reactivity towards incorporation.

Copolymerisation of a TBS-protected species proceeded smoothly and with the desired ratio of 50:50. Unfortunately, the introduction of the acrylate via polymer-analogous Esterification failed, most likely due to solubility issues of the intermediate phenol species. Copolymerisation experiments with a modified acrylate monomer with an alkyl chain spacer also led to disappointing incorporation ratios. Further experiments to modify the monomer with regard to the electronic structure were not possible due to lack of time.

1.2 Zusammenfassung

Perowskit-Solarzellen (PSCs) sind eine höchst interessante und vielversprechende Alternative zu klassischen Silizium-basierten Solarzellen. Innerhalb weniger Jahre gelang es, den Wirkungsgrad dieser Zellen auf über 20 % zu steigern,¹ allerdings müssen zum Durchbruch dieser Technologie noch Probleme in Bezug auf die Langzeitstabilität gelöst werden.

Das am häufigsten eingesetzte Lochtransport-Material in PSCs ist Spiro-OMeTAD, welches zum Erreichen von guten Wirkungsgraden üblicherweise durch Zugabe von LiTFSI und tBP dotiert wird. Gerade LiTFSI gilt aufgrund des stark hygroskopischen Charakters als problematisch für die Lebensdauer der Zellen, da viele Perowskite zu feuchtigkeitsinduzierter Zersetzung neigen.

Der Einsatz vernetzbarer Materialien kann dazu beitragen, die Stabilität der Lochtransporterschicht und damit die Lebensdauer der gesamten Zelle zu verbessern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur von Spiro-OMeTAD modifiziert und das vernetzbare Derivat Spiro-Acr entwickelt. Ausgehend von kommerziell erhältlichen Materialien wurde Spiro-Acr in vier linearen Schritten und guten Ausbeuten synthetisiert.

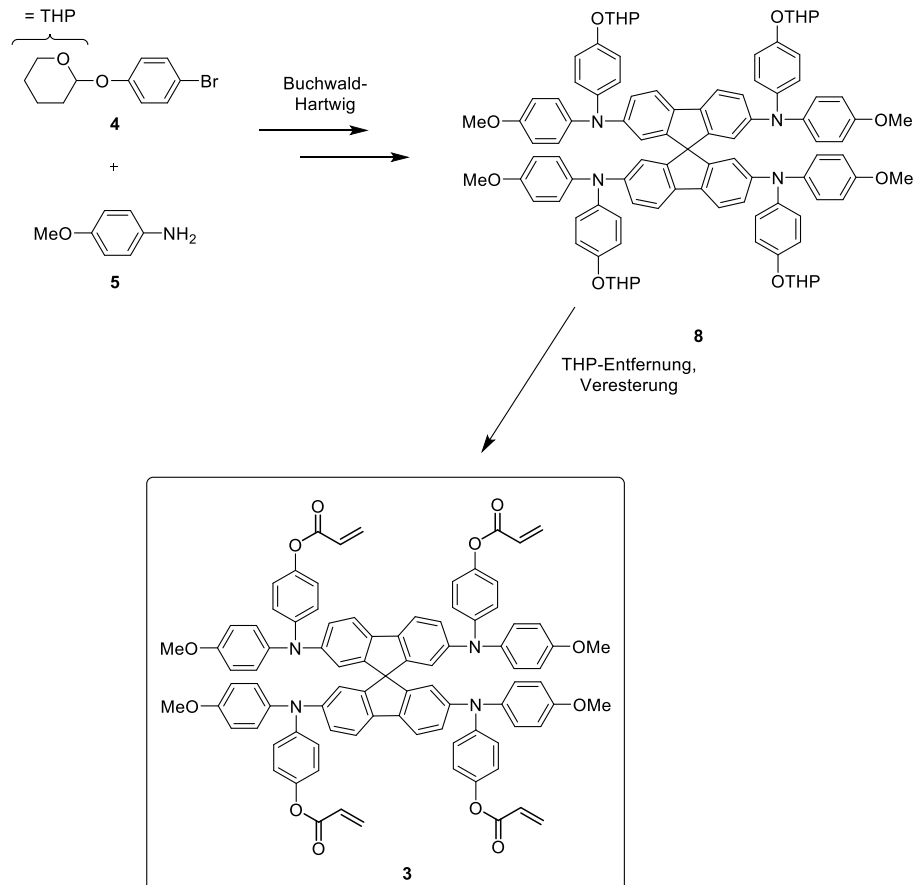


Abbildung 4. Synthese des vernetzbaren Spiro-OMeTAD-Derivats Spiro-Acr (3).

Das Vernetzungsverhalten von Spiro-Acr bei UV-Bestrahlung und verschiedenen Temperaturen wurde eingehend untersucht. Bei 80 °C und darüber ist die Vernetzung bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen und es bildet sich ein vollständig lösungsmittelbeständiger Film aus.

In Analogie zu Spiro-OMeTAD^{2,3} lässt sich Spiro-Acr mit zwei Äquivalenten AgTFSI umsetzen, wodurch das dikationische Salz Spiro-Acr(TFSI)₂ erhalten wird, mit dem Spiro-Acr gemischte Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr Proben dotiert werden können. Diese-Filme zeigen gute Stabilität unter Vernetzungsbedingungen und eine ausreichende Leitfähigkeit für die Anwendung in Devices.

In Kooperation mit dem Lehrstuhl für Angewandte Funktionspolymere wurde eine Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr Mischung in Perowskit-Solarzellen eingesetzt und erzielte einen Wirkungsgrad von knapp 11 %, während die Effizienz der Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP-Referenzzellen bei 14 % lag. In einem Experiment zur Stabilität unter Betriebsbedingungen erreichten die Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP-Referenzzellen und die unvernetzten Spiro-Acr-Zellen schneller ihre maximale Stromdichte als die vernetzten Zellen, jedoch nahm diese in beiden Fällen kurz nach Erreichen des Maximums wieder ab, während die vernetzten Spiro-Acr Zellen ihre maximale Stromdichte zwar später erreichten, aber dafür für die Dauer des Experiments halten konnten.

Ein weiterer häufig eingesetzter Lochtransporter ist das Polymer PTAA. Ursprünglich für den Einsatz in organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs) entwickelt, zeichnet sich PTAA durch eine bemerkenswerte chemische Stabilität und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aus.^{4,5}

Üblicherweise wird PTAA durch Yamamoto-Kupplung eines doppelt bromierten Monomers synthetisiert, die aufgrund des luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Nickel-Komplexes als synthetisch anspruchsvoll gilt. Daher war es das erste Ziel, die optimalen Reaktionsbedingungen am kommerziell erhältlichen PTAA-Monomer **10** auszuarbeiten.

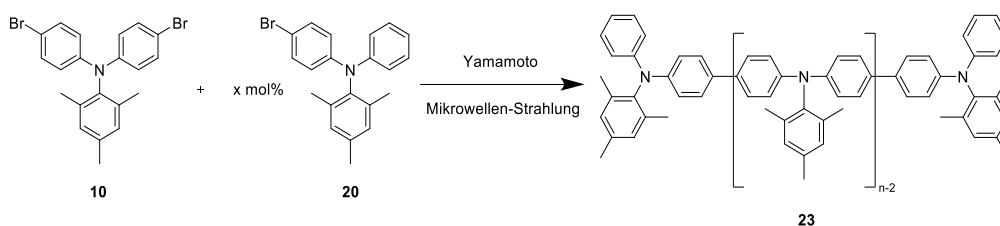


Abbildung 5. Mikrowellen-geheizte Yamamoto-Polymerisation von **10** zur Synthese von definierten PTAA-Polymeren des Typs **23**.

Anstatt die Reaktion klassisch im Ölbad und Schlenkkolben durchzuführen, wurde ein Syntheseprotokoll im Mikrowellenreaktor entwickelt. Neben einem vereinfachten Handling besticht der Mikrowellen-Ansatz vor allem durch eine beträchtliche Verkürzung der Reaktionszeit von 24 Stunden auf nur 30 Minuten. Auf diese Weise wurden Polymere in einem Molekulargewichtsbereich von 7.8 kDa bis 40.8 kDa synthetisiert. Zur Kontrolle des Molekulargewichts wurde ein auf die Polymerstruktur maßgeschneiderter Endcapper eingesetzt mit dessen Hilfe die Endgruppen kontrolliert werden konnten und die Polymere mit H/H nur eine einzige Serie Endgruppen aufweisen. Dieses hohe Maß an Struktureinheitlichkeit übertrifft kommerziell erhältliche PTAAAs deutlich.

Mithilfe der präparativen GPC wurde eine geeignete Polymerprobe weiter aufgetrennt. Neben eng verteilten Polymeren von 5000 Da bis 13600 Da mit Dispersitäten zwischen 1,06 und 1,17 wurden dabei in einem einzigen Separationsschritt auch einzelne Oligomere vom Dimer bis zum Heptamer erhalten.

Einige dieser Modellverbindungen wurden anschließend in OFETs hinsichtlich ihrer Ladungsträgerbeweglichkeit untersucht und mit kommerziell erhältlichen PTAAAs verglichen. Es wurden Mobilitäten von bis zu $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Kommerzielle PTAA-Proben mit vergleichbarer Kettenlänge zeigen etwas niedrigere Mobilitätswerte, was die Bedeutung einer hohen Struktureinheitlichkeit und niedriger Dispersitäten für die Materialperformance hervorhebt. Insgesamt gehören die erhaltenen Werte zu den höchsten, die für PTAA publiziert sind.^{4,6,7}

Schließlich sollte auch die Struktur von PTAA modifiziert und um eine vernetzbare Acrylatgruppe ergänzt werden. Dazu wurde ausgehend vom Bromphenol **17** eine Synthese etabliert, mit der sich das Monomer **11** in fünf Schritten in guten Ausbeuten herstellen lässt.

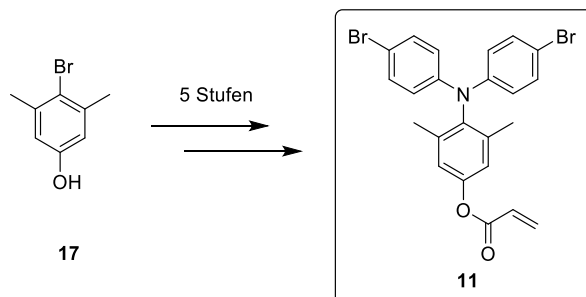


Abbildung 6. Chemische Struktur des modifizierten PTAA-Monomers **11** und des Bromphenols **17**, mit dem die Synthese begonnen wurde.

Die gewonnenen Erkenntnisse zur Yamamoto-Polymerisation sollten schließlich auf das Monomer **11** angewandt werden. Leider stellte sich die Copolymerisation trotz einiger Variationen als extrem fehleranfällig und schwer reproduzierbar heraus. Auch das angestrebte Einbauverhältnis von 50:50 wurde klar verfehlt. Vermutlich liegt der Hauptgrund hierfür im -I-Effekt der Acrylatgruppe, der das Monomer zu reaktionsträge für den Einbau machen könnte.

Copolymerisationen mit der TBS-geschützten Vorstufe verliefen vielversprechender und führten zum gewünschten Einbauverhältnis von 50:50. Leider scheiterte die nachträgliche Einführung der Acrylatgruppe über polymeranaloge Veresterung vermutlich an der Löslichkeit der Phenol-Zwischenstufe. Die Copolymerisation eines modifizierten Acrylat-Monomers mit Alkyl-Spacer führte ebenso zu enttäuschenden Einbauverhältnissen. Weitere Versuche, das Monomer hinsichtlich der elektronischen Struktur zu modifizieren, konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

2 Einleitung

Im Jahr 2020 verbrauchte die Menschheit weltweit $602 \cdot 10^{15}$ BTU (British Thermal Units, $1 \text{ BTU} \approx 1055 \text{ J}$) an Primärenergie.⁸ Es wird erwartet, dass der Primärenergieverbrauch durch die zunehmende Industrialisierung in Schwellen- und Entwicklungsländern und einem Anstieg der Weltbevölkerung bis zum Jahr 2050 auf 886 Milliarden BTU ansteigen dürfte. Der überwiegende Teil unseres Energiebedarfs wird noch immer aus fossilen Brennstoffen gedeckt, jedoch wird den erneuerbaren Energien eine immer größere Bedeutung zuteil und der Anteil an erzeugter Energie aus regenerativen Quellen steigt kontinuierlich.⁹ Besonders in den nächsten Jahrzehnten wird es zur Reduktion unserer Treibhausgasemissionen und zur Eindämmung der negativen Folgen der globalen Erwärmung unerlässlich sein, den Anteil der erneuerbaren Energien an der Gesamtenergieerzeugung nochmals drastisch zu steigern. Neben der Windenergie wird dabei besonders der Photovoltaik eine Schlüsselrolle zuteil. Die in einer Stunde auf die Erde auftreffende Sonnenenergie ist größer als der jährliche Energieverbrauch der gesamten Menschheit.⁵ Diese Zahl verdeutlicht die Wichtigkeit, die Photovoltaik als direkte Umwandlung von Sonnenlicht zu elektrischem Strom in das Zentrum einer nachhaltigen Energieerzeugung zu stellen.

Die erste Beschreibung des photovoltaischen Effekts wird dem Physiker A. E. Becquerel¹⁰ zugeschrieben, der 1839 seine Beobachtungen beschrieb, dass bei Belichtung einer AgCl- bzw. AgBr-beschichteten Platinelektrode in saurer Lösung eine Spannung auftritt. Die erste Solarzelle wurde 1883 von Fritts auf Basis von Selen hergestellt.¹¹ Die erste Silizium-basierte Solarzelle wurde 1941 durch Ohl beschrieben.¹² Chapin, Fuller und Pearson entwickelten in den Bell Laboratories eine Si-basierte Solarzelle mit einer Verbindung aus p- und n-dotiertem Material und stellten diese 1954 vor.¹³ Diese Zelle hatte einen bis dahin ungekannten Wirkungsgrad von 6 % und machte Photovoltaik erstmals kommerziell interessant. Auch heute noch folgen die meisten Solarzellen dem Prinzip, p- und n-dotierte Materialien zu kombinieren. Mittlerweile kann mit monokristallinen Silizium-Zellen eine Effizienz von 26 % erreicht werden.¹⁴ Neben Silizium fanden auch andere Halbleitermaterialien, nämlich Kupfer-Indium-Diselenid (CIS), Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) und Cadmiumtellurid Verwendung in Dünnschicht-Solarzellen.¹⁵

Zwar erzeugt der Betrieb von Photovoltaik-Anlagen keine CO₂-Emissionen, allerdings ist die Herstellung der Module selbst mit beträchtlichem Energieaufwand verbunden, der vor allem

auf die aufwändige Synthese des Siliziums aus Siliziumdioxid und die anschließende Herstellung von Si-Einkristallen zurückzuführen ist. Neben Verbesserungen bei Herstellungsverfahren oder dem Einsatz polykristalliner Solarzellen^{15,16} fiel der Fokus der Forschung auf organische Solarzellen als kostengünstige Alternative.¹⁷ Diese bestehen durch die Möglichkeit, die organischen Materialien bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen aus Lösungen zu verarbeiten. Außerdem haben die Materialien ein geringes Eigengewicht und eine hohe mechanische Flexibilität. Innerhalb weniger Jahre wurden Zelleffizienzen von 10% erreicht und liegen mittlerweile bei bis zu 18%.¹⁸

Neben rein organischen Solarzellen treten Perowskit-Solarzellen als organisch/anorganische Hybride in den Vordergrund der Forschung.¹ Die Vorarbeiten zu dieser Zellklasse lieferte die Entwicklung der Farbstoff-Solarzelle (*dye sensitized solar cell*, DSSC) durch O'Regan und Grätzel.¹⁹ Herzstück dieser Zelle stellt ein mesoporöser TiO₂-Film dar, der mit einem Farbstoff beschichtet ist. Bei Bestrahlung mit Licht werden hier Ladungsträger erzeugt. Das Elektron wandert durch die TiO₂-Schicht zur Anode. Der umgebende Elektrolyt aus dem Redoxpaar I⁻/I₃⁻ regeneriert den Farbstoff und transportiert die positive Ladung zur Kathode.

Kojima *et al.*²⁰ ersetzten den Farbstoff durch die Perowskit-Verbindungen CH₃NH₃PbBr₃ bzw. CH₃NH₃PbI₃ und erreichten damit Wirkungsgrade von 3.13 % bzw. 3.81 % in Kombination mit iodhaltigen Flüssigelektrolyten. Ein großer Nachteil solcher Zellen ist allerdings die äußerst begrenzte Stabilität, da der Perowskit sich rasch im Elektrolyten auflöst.²¹

Ein weiterer Durchbruch gelang schließlich durch den Einsatz fester Elektrolyten. Die erste Festkörper-Perowskit-Solarzelle wurde 2012 zeitgleich von Park und Grätzel²² und der Arbeitsgruppe Snaith²³ vorgestellt und brachte nicht nur die erhoffte Verbesserung der Stabilität, sondern auch eine deutlich gesteigerte Effizienz von über 9 %. Als Lochtransportmaterial wurde dabei Spiro-OMeTAD (s. Abb. 7, rechts) eingesetzt, welches auch heute noch eines der am häufigsten verwendeten Lochtransportmaterialien ist und oft als Benchmark-System verwendet wird. Neben Spiro-OMeTAD wird auch häufig das polymere Triarylamin PTAA (Abb. 7, links) eingesetzt.¹

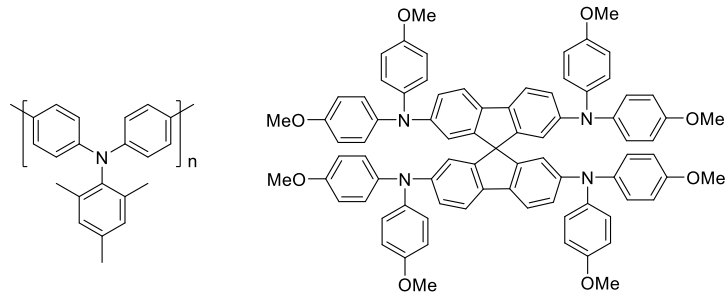


Abbildung 7. Chemische Strukturen von PTAA (links) und Spiro-OMeTAD (rechts).

Innerhalb weniger Jahre gelang es durch Optimierung von Perowskitmaterialien, Grenzflächen, Abscheidungsprozessen und Materialien für den Loch- und Elektronentransport, den Wirkungsgrad von Perowskit-Solarzellen auf über 20 % zu steigern.¹ Durch ihre Herstellbarkeit aus Lösungsprozessen gelten Perowskit-Solarzellen als vielversprechende, kostengünstige Alternative zu klassischen Silizium-basierten Zellen.

2.1 Perowskit-Solarzellen

Als Perowskite werden allgemein Materialien bezeichnet, die in der Calciumtitanat-Struktur kristallisieren und die allgemeine Formel ABX_3 aufweisen.^{24,25} Bei den Perowskiten für Solarzellen handelt es sich typischerweise um organische Bleihalogenide. A ist dabei ein monovalentes organisches Kation, oft Methylammonium ($CH_3NH_3^+$) oder Formamidinium ($(NH_2)_2CH^+$), manchmal aber auch ein Alkalimetallion wie Cs^+ oder Rb^+ , B ist meistens Pb^{2+} und X ein Halogenid (Cl^- , Br^- , I^-). Manchmal wird Pb^{2+} auch partiell oder vollständig mit Sn^{2+} substituiert.¹ Oft werden auch Mischungen auf den A- und X-Positionen eingesetzt, da das Absorptionsverhalten und damit die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband über die genaue Stöchiometrie eingestellt werden kann. Die am meisten untersuchte Verbindung ist Methylammoniumbleitriiodid ($CH_3NH_3PbI_3$), die in der Literatur oft als MAPbI₃ bezeichnet wird.¹

2.1.1 Zellarchitekturen in PSCs

Die ersten Perowskit-Zellen wurden ausgehend von DSSCs entwickelt und folgten demselben Aufbau, da die Perowskit-Schicht ursprünglich als Ersatz für den Farbstoff eingesetzt wurde. Mit der Zeit wurde erkannt, dass der Perowskit durch seine ambipolaren Eigenschaften gleichzeitig als Lichtabsorber, Elektronentransporter und Lochtransporter fungieren kann.

Eine Schicht von wenigen 100 Nanometern genügt für die Erzeugung und den Transport von Ladungsträgern.¹ Aus diesen Erkenntnissen entwickelten sich zwei Hauptarchitekturen, nämlich die planare Bauweise und die mesoskopische Bauweise. Beide Zellarchitekturen sind in der Abbildung 8 dargestellt.

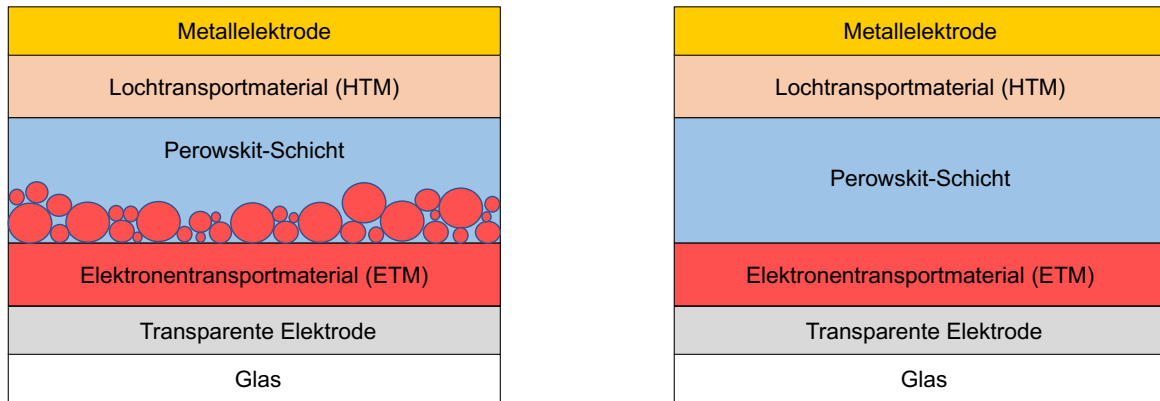


Abbildung 8. Mesoskopische (links) und planare (rechts) Architektur von PSCs.

Die mesoskopische Bauweise zeichnet sich dadurch aus, dass der Perowskit von einem mesoporösen Metalloxid, wie TiO_2 oder Al_2O_3 infiltriert ist. Ein kompakter TiO_2 -Film dient dem Elektronentransport zur transparenten Elektrode (oft FTO oder ITO), während auf der anderen Seite ein Film des Lochtransportmaterials (meist Spiro-OMeTAD) die positiven Ladungen zur Metallelektrode transportiert. Die planare Anordnung lässt sich im Gegensatz dazu am ehesten als Sandwich-Struktur beschreiben, bei der auf Metalloxide, die die Perowskitschicht infiltrieren, verzichtet wird.

Neben den abgebildeten Anordnungen, die als n-i-p bezeichnet werden, ist auch die invertierte Anordnung (p-i-n) denkbar, wo sich das Lochtransportmaterial auf der Seite der transparenten Elektrode befindet. Typischerweise werden in solchen Aufbauten PEDOT:PSS, NiO oder MoO_3 als Lochtransporter verwendet.¹

2.1.2 Charakterisierung von Solarzellen

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Solarzellen ist die Photonenstromeffizienz IPCE (*incident photon-to-current conversion efficiency*), die auch als externe Quanteneffizienz EQE (*external quantum efficiency*) bezeichnet wird.²⁶ Sie ist ein Maß für die Anzahl der generierten Elektronen im Verhältnis zu den eingestrahlenen Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge λ und berechnet sich wie folgt:

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{\text{Elektronen}}}{n_{\text{Photonen}}} = \frac{I}{P} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (1)$$

I ist dabei die Dichte des Photostroms (in A/m^2), P die Strahlungsdichte der einfallenden Photonen (in W/m^2), h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und e die Elementarladung.

Beleuchtet man die Solarzelle mit monochromatischem Licht und misst dabei den Photostrom kontinuierlich über den gesamten Spektralbereich, ergibt sich das IPCE-Spektrum. Abbildung 9 zeigt beispielhaft ein IPCE-Spektrum einer Perowskit-Solarzelle mit mesoporösem TiO_2 als ETM und PTAA als HTM.²⁷ Ausschlaggebend für eine effiziente Solarzelle sind ein möglichst hoher Maximalwert und ein möglichst breites Spektrum.

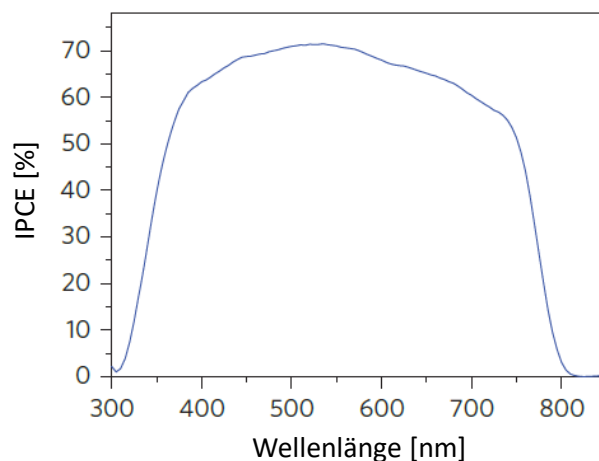


Abbildung 9. IPCE-Spektrum einer Perowskit-Solarzelle (Architektur: $FTO/TiO_2/CH_3NH_3PbI_3/PTAA/Au$).²⁷ Die Photonenstromeffizienz IPCE ist dabei in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts aufgetragen.

Während das IPCE-Spektrum Auskunft darüber gibt, wie viele Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge in Ladungsträger umgewandelt werden, ist es für technische Anwendungen gebräuchlicher, den Photostrom I in Abhängigkeit der Spannung U zu messen. Zur

Vergleichbarkeit der erhaltenen Werte wird dabei unter standardisierten Bedingungen mit einem AM 1.5 Sonnenlichtspektrum gemessen. AM 1.5 (*air mass*) bedeutet dabei, dass das Licht den 1.5-fachen Weg im Vergleich zum senkrechten Weg durch die Atmosphäre zurückgelegt hat.²⁸ Abbildung 10 zeigt eine typische I-U-Kennlinie einer Solarzelle mit den wichtigen Parametern, die daraus erhalten werden.

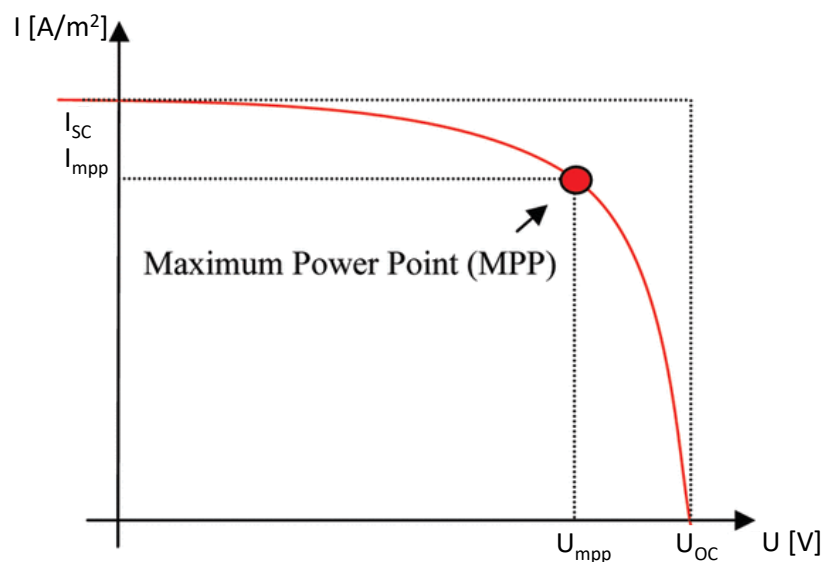


Abbildung 10. I-U-Kurve einer Solarzelle.²⁶ MPP bezeichnet den Punkt der größten Leistungsdichte mit den dazugehörigen Werten für die Stromdichte I_{mpp} und die Spannung U_{mpp} . Die Kurzschlussstromdichte ist mit I_{SC} bezeichnet und die Leerlaufspannung mit U_{OC} .

U_{OC} bezeichnet dabei die Leerlaufspannung (*open circuit voltage*) und I_{SC} die Kurzschlussstromdichte (*short circuit current density*). Der MPP (*maximum power point*), also der Punkt der höchsten Leistungsdichte, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fläche des Rechtecks aus $I_{mpp} \cdot U_{mpp}$ maximal wird. Aus diesen Werten lässt sich der Füllfaktor (FF) berechnen:

$$FF = \frac{I_{mpp} \times U_{mpp}}{I_{SC} \times U_{OC}} \quad (2)$$

Eine ideale Solarzelle hätte also eine rechteckige I-U-Kurve und einen Füllfaktor von möglichst 1.

Bei Kenntnis der eingestrahnten Lichtintensität P_{in} , die im gleichen Versuchsaufbau mit gemessen wird, lässt sich der Wirkungsgrad η , auch PCE (*power conversion efficiency*) genannt, nach der folgenden Formel berechnen:

$$PCE = \frac{FF \times I_{SC} \times U_{OC}}{P_{in}} \quad (3)$$

2.1.3 Lochtransportmaterialien in Perowskit-Solarzellen

Lochtransportmaterialien sind p-Typ Halbleiter, also sollte das HOMO möglichst geringfügig unterhalb des Valenzbandmaximums des Perowskits liegen, damit die Löcher ohne große Verluste in das HTM injiziert werden. Gleichzeitig sollte das LUMO eine große Lücke zum Leitungsbandminimum des Perowskits aufweisen, um Elektronen zu blockieren und so Ladungsträgerrekombination zu verhindern. Darüber hinaus sollte das HTM eine hohe Ladungsträgermobilität aufweisen, um die Verluste beim Lochtransport gering zu halten. Aus materialwissenschaftlicher Sicht sind außerdem eine hohe thermische und chemische Stabilität wünschenswert, um die Anfälligkeit gegenüber Faktoren, wie Temperatur, Sauerstoff und Feuchtigkeit möglichst auszuschließen.²⁹ Zudem sollte das Material eine amorphe Phase mit einem Glasübergang von über 100 °C aufweisen, um Kristallisation zu vermeiden. Für den Einsatz in mesoskopischen Zellarchitekturen sollte das Material außerdem gut in die Poren des porösen TiO₂ eindringen können.¹

Aufgrund des guten Ladungstransports im Perowskit würde sich die Solarzelle auch ohne HTM betreiben lassen, jedoch hat das HTM einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz der Zelle. Das HTM beeinflusst vor allem den Füllfaktor und die Leerlaufspannung U_{OC} maßgeblich positiv.³⁰

Die Lochtransport-Materialien lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen, nämlich anorganische HTMs, Polymere und niedermolekulare HTMs.

2.1.3.1 Anorganische HTMs

Anorganische HTMs bestehen durch ihre einfache, somit oft kostengünstige Synthese und ihre hohe Ladungsträgerbeweglichkeit. Auch ist die Stabilität der Materialien deutlich höher als bei organischen Verbindungen. Allerdings werden zur Synthese der HTM-Schichten oft

Lösungsmittel eingesetzt, die den Perowskit angreifen, was als großer Nachteil angesehen werden muss.

CuI wurde als erstes anorganisches Material als HTM erprobt und lieferte eine moderate Effizienz von 6 %.²⁹ Als Hauptproblem wurde die verhältnismäßig geringe Leerlaufspannung von rund 0.55 V (gegenüber rund 0.79 V in einer vergleichbaren Zelle mit Spiro-OMeTAD) angesehen, die auf eine hohe Ladungsträgerrekombination schließen lässt.

CuSCN ist ein typischer Vertreter anorganischer HTMs und besticht durch eine hohe Mobilität und gute Transparenz im sichtbaren und Infrarot-Bereich des Lichtspektrums. Nach Optimierung der Filmdicke und Abscheidungstechniken wurde in einer planar invertierten Struktur eine sehr gute Effizienz von 16.6 % erreicht¹, in einer mesoskopischen Architektur wurde sogar ein Wirkungsgrad von knapp über 20 % beschrieben.³¹ Darüber hinaus glänzen die Zellen verglichen zu Spiro-OMeTAD-basierten Zellen durch herausragende Langzeitstabilität bei höheren Temperaturen oder Feuchtigkeit.³¹

Nickeloxid (NiO) ist ein weiteres häufig gewähltes anorganisches HTM, mit dem hohe Effizienzen im Bereich von 17 % beschrieben sind.³²⁻³⁴

2.1.3.2 Polymere HTMs

Polymere haben verglichen mit undotierten niedermolekularen Verbindungen oftmals eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit²⁹ und haben oft, wie z.B. im Fall von PTAA, keine Neigung zur Kristallisation und bilden stabile, amorphe Filme.⁵ Nachteile von Polymeren sind die Tatsachen, dass die Synthesen oftmals teure Übergangsmetall-Katalysatoren und aufwändige Schritte zur Aufreinigung des Polymers beinhalten. Parameter wie die Reinheit, aber auch die Molekulargewichtsverteilung und Dispersität können Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle haben,³⁵⁻³⁷ sind aber nicht immer durch den Hersteller angegeben und die Variabilität zwischen verschiedenen Chargen kann unerwartete Probleme mit sich bringen.³⁷

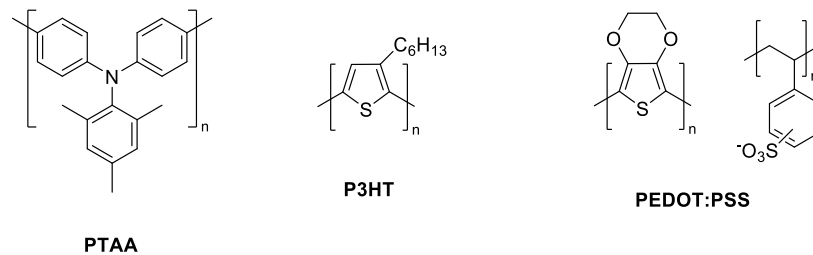


Abbildung 11. Chemische Strukturen der Polymere PTAA (Poly(bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin)), P3HT (Poly[3-hexylthiophen]) und PEDOT:PSS (Poly[3,4-ethylenedioxythiophen]:polystyrolsulfonat).¹

Das am besten erforschte Polymer mit gleichzeitig den höchsten Wirkungsgraden ist PTAA (s. Abb. 11 links). Ursprünglich wurde PTAA für den Einsatz in organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs) entwickelt⁴ und wurde 2013 zeitgleich von Heo *et al.*²⁷ und Noh *et al.*²³ in PSCs eingesetzt. Die erreichten Effizienzen von 12 % waren damals bahnbrechend und PTAA übertraf einige andere Polymere, wie P3HT, aber auch LiTFSI-dotiertes Spiro-OMeTAD.²⁷ Aufgrund seiner hohen thermischen und chemischen Stabilität und der guten Löslichkeit und filmbildenden Eigenschaften ist PTAA bis heute eines der am meisten verwendeten HTMs.⁵ Einige der Zellen mit den höchsten Wirkungsgraden benutzen PTAA als HTM.^{38,39}

PEDOT:PSS (Abb. 11 rechts) wird häufig als HTM in invertierten Architekturen eingesetzt und ist aufgrund der guten filmbildenden Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit bei unter 100 °C eine hervorragende Wahl für flexible PSCs.²⁹ Nach anfänglichen Effizienzen um 9 % gelang es durch Optimierung der Grenzflächen und der Morphologie des Perowskits, einen Wirkungsgrad von 18 % zu erzielen.^{29,40} Ein großer Nachteil von PEDOT:PSS ist die begrenzte chemische Stabilität der Zellen, da sich diese durch die stark hygroskopische Natur des Polymers rasch zersetzen. Aufgrund der hohen Acidität kann es auch zu Korrosionseffekten an den Elektroden kommen.

P3HT (Abb. 11 mittig) ist verglichen mit andere Polymeren relativ günstig zu synthetisieren und wurde daher häufig in organischen und Perowskit-Solarzellen eingesetzt.²⁹ Im Gegensatz zu Spiro-OMeTAD kann P3HT auch undotiert eingesetzt werden. Anfänglich wurden Effizienzen von unter 7 % erreicht, was auf eine höhere Ladungsträgerrekombination in Folge der flachen Molekülstruktur im Gegensatz zu Spiro-OMeTAD zurückgeführt wurde.²⁹ Durch Dotierung mit LiTFSI oder Kohlenstoffnanoröhren lässt sich die Leitfähigkeit von P3HT steigern, wodurch auch bessere Effizienzen erreicht wurden, generell blieb P3HT aber hinter anderen oft verwendeten HTMs wie PTAA oder Spiro-OMeTAD zurück.

2.1.3.3 Niedermolekulare Verbindungen als HTMs

Der bekannteste und mit Abstand am häufigsten eingesetzte Vertreter der niedermolekularen Lochleiter ist Spiro-OMeTAD.^{1,5} Ursprünglich wurde das Material 1998 für den Einsatz in DSSCs entwickelt und erreichte dort eine Effizienz von 0.74 %.⁴¹ Diese wurde durch die Additive tBP und LiTFSI auf 2.56 % gesteigert.⁴² In PSCs wird mit Spiro-OMeTAD mittlerweile eine Effizienz von über 20 % erreicht.¹

Ein anderes Beispiel für ein effizientes, niedermolekulares HTM ist das von Grimsdale *et al.* entwickelte H101, welches auf dem Strukturmotiv von Ethylendioxythiophen (EDOT) basiert.⁴³ Die Effizienz von 13.8 % war auf einem vergleichbaren Niveau, wie eine Spiro-OMeTAD-basierte Vergleichszelle (13.7 %).⁴³ Ein weiteres Thiophen-basiertes HTM, H111, bei dem alle Positionen des Thiophenrings mit Triphenylamin-Einheiten versehen wurden, erreichte eine Effizienz von 15.4 %.⁴⁴ Die chemischen Strukturen der drei Lochtransporter sind in Abbildung 12 dargestellt.

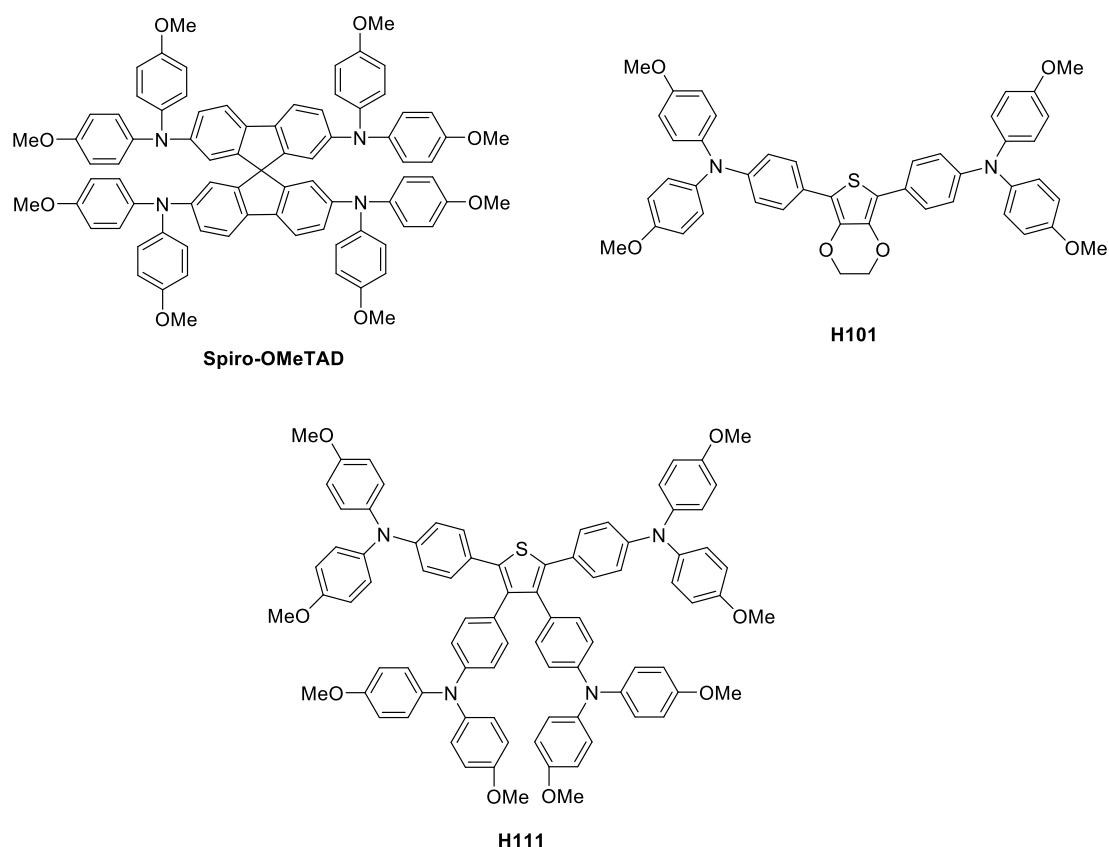


Abbildung 12. Chemische Struktur von Spiro-OMeTAD und der beiden Thiophen-basierten Lochtransporter H101 und H111.^{41,43,44}

Neben Thiophen ist auch Triphenylamin ein häufig genutzter Strukturbaustein in organischen Halbleitern. Beispielhaft seien hier die beiden von Choi *et al.*⁴⁵ entwickelten Lochtransporter OMeTPA-FA und OMeTPA-TPA (siehe Abbildung 13) genannt, die nach Dotierung mit LiTFSI und dem Cobalt-Komplex FK209 fast an die Effizienz von Spiro-OMeTAD-Zellen heranreichten (13.6 % mit OMeTPA-FA bzw. 12.3 % mit OMeTPA-TPA im Vergleich zu 14.6 % mit Spiro-OMeTAD).

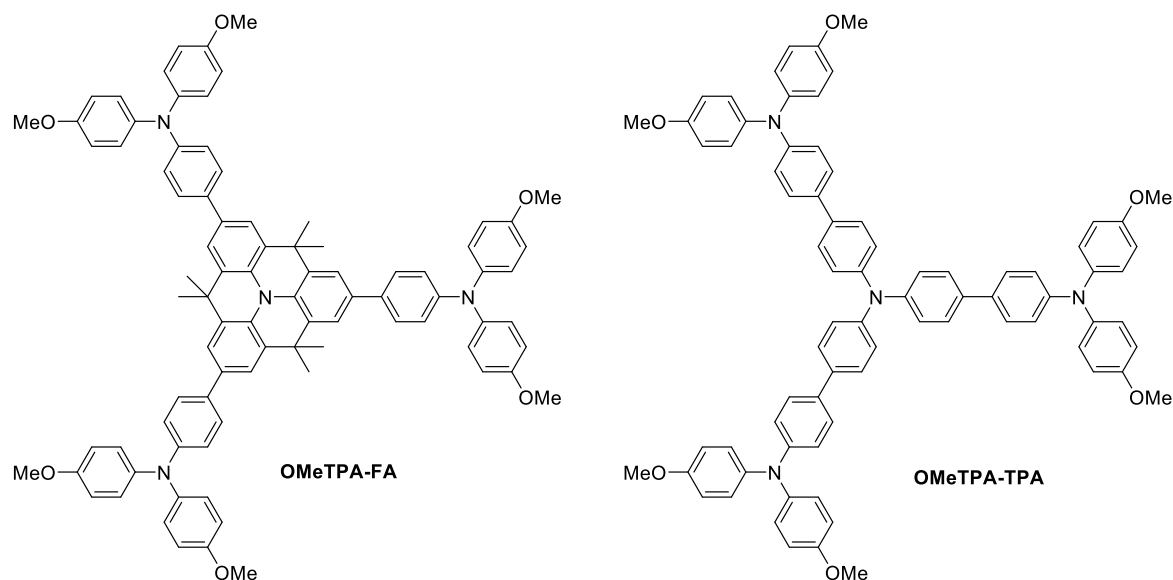


Abbildung 13. Chemische Strukturen der von Choi *et al.* entwickelten Lochtransportmaterialien OMeTPA-FA und OMeTPA-TPA.⁴⁵

Ein weiteres interessantes Strukturmotiv stellen Triazatruxene dar. Das in der Arbeitsgruppe Grätzel entwickelte KR131 (Abbildung 14, links) liefert eine durchschnittliche Effizienz von 17.7 % und ist damit sogar leicht besser als Referenz-Zellen mit Spiro-OMeTAD (17.1 %), allerdings bei sehr viel niedrigeren Kosten zur Synthese des HTMs.⁴⁶ Das von Snaithe und Mitarbeitern entwickelten TAT-*t*BuSty (Abbildung 14 rechts) ist ebenfalls deutlich günstiger in der Synthese, als Spiro-OMeTAD und erreicht dieselben Effizienzen von 20.3 % der Spiro-OMeTAD-Referenzzelle.⁴⁷

Strukturell eng damit verwandt ist TruxOMeTAD (Abbildung 14 mittig), welches sogar ohne Dotierung eine Effizienz von 18.6 % erzielt.³⁶

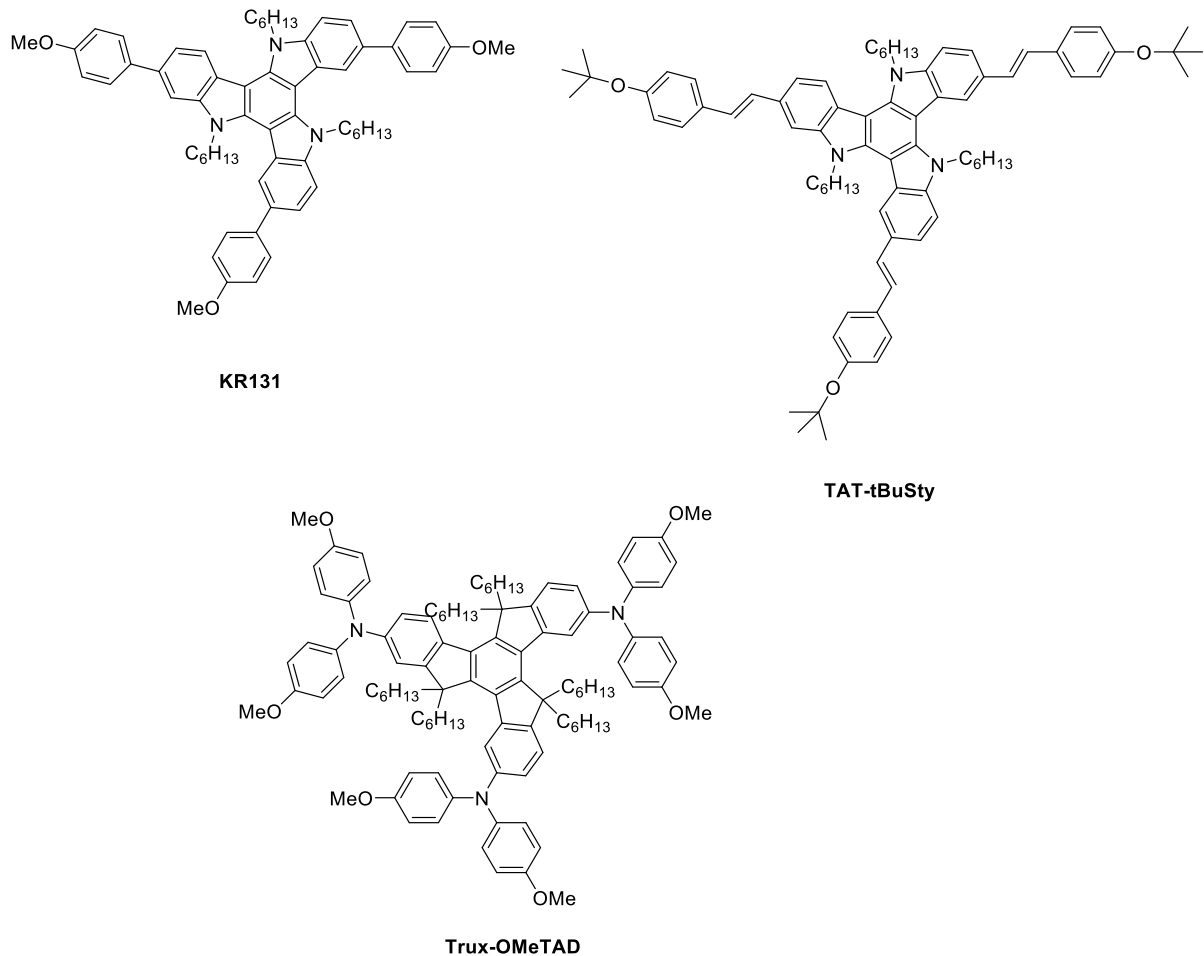


Abbildung 14. Chemische Struktur der beiden Triazatruxen-basierten Lochtransporter KR131 und TAT-tBuSty und dem strukturell verwandten Trux-OMeTAD.^{46–48}

Trotz einiger vielversprechender Alternativen in Hinblick auf niedrigere Herstellungskosten oder zum Teil bessere Wirkungsgrade bleibt Spiro-OMeTAD aber das mit Abstand am besten charakterisierte niedermolekulare Lochtransportmaterial und wird auch heute noch am häufigsten in Solarzellen eingesetzt.^{1,49}

2.1.3.4 Dotierung von Lochtransportmaterialien

Besonders niedermolekulare organische HTMs, aber auch einige Polymere, haben oft eine niedrige Leitfähigkeit, was einen hohen Serienwiderstand in der Solarzelle und damit Performance-Einbußen zur Folge hätte.^{50–52} Um die Leitfähigkeit zu steigern, werden den HTMs Additive zur Dotierung zugesetzt. Es handelt sich um eine p-Typ Dotierung, das bedeutet: Das HTM wird partiell oxidiert. Je nach Dotierstoff findet ein Elektronenübertrag

auf das Additiv statt, für manche Dotierstoffe ist auch die Bildung eines Charge-Transfer-Komplex beschrieben.⁵² Nach Dotierung weisen die Materialien eine oft um mehrere Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit und Mobilität auf, was in der Solarzelle zu einer effizienteren Ladungsträger-Extraktion aus dem Perowskit und insgesamt zu einem höheren Füllfaktor führt.⁵²

Das bei weitem gebräuchlichste Additiv ist das Lithium-Salz LiTFSI, welches von Snaith und Grätzel zur Dotierung von Spiro-OMeTAD in DSSCs eingeführt wurde.⁵³ LiTFSI wird fast immer in Kombination mit tBP eingesetzt.⁵² Während für reines Spiro-OMeTAD eine Leitfähigkeit von $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ beschrieben sind, steigt die Leitfähigkeit von LiTFSI-dotiertem Spiro-OMeTAD um zwei Zehnerpotenzen auf $2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ an.⁵³ Die Strukturformeln von LiTFSI und tBP sind in Abbildung 15 dargestellt.

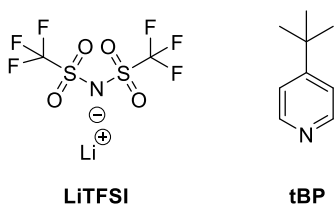


Abbildung 15. Chemische Strukturen von LiTFSI (Lithium(trifluormethylsulfonyl)imid) und tBP (4-*tert*-Butylpyridin).⁵²

Die genaue Rolle von LiTFSI und tBP im Dotierprozess war allerdings lange Zeit unklar. Es wurde beobachtet, dass für die Entstehung der oxidierten Spiro⁺-Spezies die Additive alleine nicht ausreichend waren, sondern die Zellen über einen gewissen Zeitraum Sauerstoff ausgesetzt werden mussten. Außerdem scheint die Oxidation auch durch Belichtung beeinflusst zu werden, was in der Literatur als *light soaking* bezeichnet wird.⁵⁴ Das Additiv tBP wird für die eigentliche Oxidation nicht zwingend benötigt, jedoch verbessert die Zugabe von tBP die Qualität der Filme deutlich und führt auch zu einer besseren Benetzung des Perowskits. Außerdem wurde gezeigt, dass die Phasenseparation von LiTFSI, welches als Lösung in Acetonitril zur Spiro-Precursorlösung in Chlorbenzol gegeben wird, durch tBP verhindert wird, was sich in einer deutlich besseren Mischbarkeit und damit einer homogenen Li-Verteilung im Film niederschlägt.⁵

Dieses komplexe Zusammenspiel bringt gleich mehrere unerwünschte Effekte und Nachteile mit sich. Eine Herausforderung ist sicherlich die verlässliche Reproduzierbarkeit des Dotierprozesses, da die Sauerstoff-induzierte Oxidation von äußeren Parametern wie der

Temperatur und Luftfeuchtigkeit abhängen und diese von Labor zu Labor deutlichen Schwankungen unterliegen können. Außerdem bedeutet die Sauerstoffexposition zur Oxidation einen zusätzlichen Arbeitsschritt, der im Falle einer Kommerzialisierung natürlich auch zusätzliche Kosten bedeuten würde. Das vermutlich größte Problem ist allerdings die Tatsache, dass die Exposition mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit neben der gewünschten Oxidation eine Reihe von unerwünschten Effekten mit sich bringt. LiTFSI ist stark hygroskopisch und der Perowskit ist, je nach Zusammensetzung, empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser.⁵ Dieser Umstand wiegt umso schwerer, weil oft relative hohe Mengen (bis zu 40 mol% bezogen auf Spiro-OMeTAD) LiTFSI für eine hinreichende Dotierung verwendet werden. Auch kann Li⁺ sehr leicht durch das HTM bis in die Perowskit-Schicht diffundieren und diesen zersetzen.

Daneben verursacht auch tBP zahlreiche Probleme bezüglich der Stabilität der Solarzelle. Es wurde gezeigt, dass tBP vermutlich in der Lage ist, Spiro⁺-Spezies zu reduzieren, was zu einem Einbruch der Leitfähigkeit und damit natürlich auch der Zellperformance führt. Darüber hinaus kann tBP auch den Perowskit selbst zersetzen. Ein weiteres Problem ist die Verflüchtigung von tBP, gerade bei höheren Temperaturen, die einen löchrigen HTM-Film hinterlässt. Dadurch verschlechtert sich der Kontakt zum Perowskit, was sich negativ auf den Ladungstransport und damit die Effizienz der Zelle auswirkt.⁵⁵ Aus diesen Gründen wurden viele alternative Dotierstoffe untersucht, die den oben genannten Problemen möglichst ausweichen, häufig mit dem Ziel einer noch höheren Effizienz oder einer deutlichen Steigerung der Langzeitstabilität.

Eine weitere, sehr populäre Klasse an Dotierstoffen sind Co(III)-Komplexe, von denen die prominentesten Vertreter, FK102 und FK209, in der Abbildung 16 dargestellt sind.^{56,57}

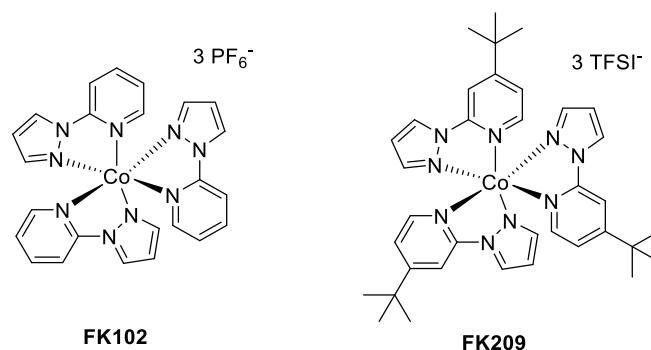


Abbildung 16. Strukturen der Cobalt-Komplexe FK102 und FK209.^{56,57}

Schon durch Zusatz von 1 mol% FK102 zu einer Mischung aus Spiro-OMeTAD mit LiTFSI und tBP wurde die Leitfähigkeit um einen Faktor zehn gesteigert und die Effizienz der Farbstoffsolarzelle erhöhte sich von 2.3 % auf 5.6 %, wenn 2.2 mol% FK102 zur Dotierung eingesetzt wurden.⁵⁶

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde bei FK209 die Löslichkeit und das Redoxpotential durch Anpassung der Ligandenstruktur optimiert.⁵⁷ FK209 wurde auch in Perowskit-Zellen als Dotierung eingesetzt und erzielte dort die besten Ergebnisse in Kombination mit LiTFSI und tBP, allerdings erfolgte die Oxidation von Spiro-OMeTAD durch den Cobalt-Komplex auch schon ohne das für LiTFSI gebräuchliche *light soaking*.⁵⁸

Erwähnenswert sind auch die in der Arbeitsgruppe Snaith entwickelten Mo-Komplexe Mo(tfd-COCF₃)₃ und Mo(tfd-CO₂Me)₃, die in der Abbildung 17 zu sehen sind.⁵⁹

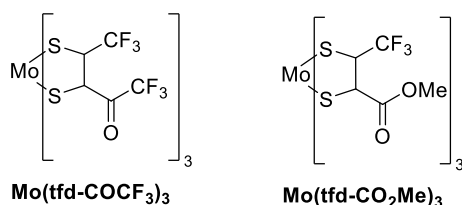


Abbildung 17. Die beiden von Pellaroque et al. entwickelten Mo-Komplexe zur Dotierung von Spiro-OMeTAD.⁵⁹

Die beiden Komplexe stellen eine vielversprechende Alternative zu LiTFSI dar, da bereits 5 % zur Dotierung genügen und die Filme im Gegensatz zur LiTFSI-Dotierung nie Sauerstoff ausgesetzt werden müssen. Frisch hergestellte Solarzellen mit Mo-dotiertem Spiro-OMeTAD als HTM haben einen PCE-Wert von 16.7 % für das COCF₃-Derivat bzw. 15.7 % für das CO₂Me-Derivat erzielt und sind damit minimal niedriger als die LiTFSI/FK209/tBP-dotierten Vergleichszellen, die anfangs eine Effizienz von 17.1 % haben.⁵⁹ Der große Vorteil der Mo-dotierten Zellen liegt aber in der erheblich gesteigerten Langzeitstabilität. Nach Alterung der Zellen bei 85 °C für 500 h haben die Mo-dotierten Zellen noch 70 % ihres ursprünglichen Wirkungsgrads, während die Effizienz der analog gealterten Li-basierten Zellen auf 30 % der ursprünglichen Leistung eingebrochen ist.⁵⁹

Cu-Salze und -Komplexe stellen eine weitere große Gruppe an Dotierstoffen dar. Wie bereits erwähnt, können CuI bzw. CuSCN auch als HTM eingesetzt werden, darüber hinaus wurde aber auch die Eignung als Dotierstoff für Spiro-OMeTAD untersucht.⁶⁰ Die Zellen mit Cu-dotiertem Spiro-OMeTAD erzielten mit rund 18.0 % (mit 33 mol% CuSCN) bzw. 16.7 % (mit 32 mol% CuI) eine höhere Effizienz als die mit LiTFSI dotierte Referenzzelle (14.8 %). Darüber hinaus

verbesserte sich die Lagerstabilität der Zellen, da die Cu-Dotierung zu stabileren Spiro-Filmen mit weniger Löchern führen und so die Zersetzung des Perowskit gebremst wird.⁶⁰

Das in der Arbeitsgruppe Thelakkat entwickelte CuTFSI₂ stellt aufgrund der niedrigen Konzentrationen, die für die Dotierung benötigt werden, eine interessante Alternative zu LiTFSI dar.⁶¹ Das Kupfersalz wird zusammen mit Spiro-OMeTAD über thermisches Verdampfen auf den Perowskit aufgebracht, was einen sehr homogenen HTM-Film ergibt. Mit nur 2 mol% CuTFSI₂-Dotierung wurde eine Zelleffizienz von 12.2 % erreicht. Eine mit 45 mol% LiTFSI dotierte Referenzzelle erreichte eine Effizienz von 13.4 %. Neben der deutlich geringeren Additiv-Konzentration sind weitere Vorteile, dass die Zellen komplett unter inerten Bedingungen hergestellt werden können und der bei Li-Dotierung notwendige Schritt der Sauerstoffexposition entfällt. Darüber hinaus besticht dieser Ansatz durch herausragende Langzeitstabilität der Zellen bei Lagerung und die Zellen behielten nach über 200 Tagen noch immer 85 % ihres ursprünglichen Wirkungsgrads.⁶¹

Neben Metallsalzen und -komplexen wurden eine ganze Reihe an organischen Elektronenakzeptoren als Dotierstoffe untersucht, wovon die Strukturformeln zweier ausgewählter Vertreter, F4-TCNQ und BCF, in der Abbildung 18 zu sehen sind.

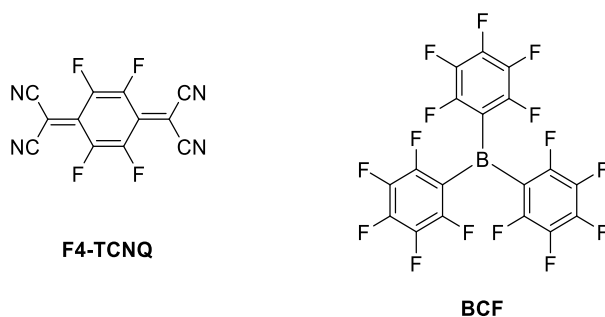


Abbildung 18. Chemische Strukturen von F4-TCNQ und BCF.^{62,63}

F4-TCNQ kann als Dotierstoff sowohl in Lösung, als auch bei thermischer Verdampfung verwendet werden, was gegenüber Li-Dotierstoffen ein Vorteil sein kann.⁵² Huang *et al.*⁶⁴ verglichen Solarzellen mit F4-TCNQ-dotiertem Spiro-OMeTAD mit den klassischen Dotierstoffen LiTFSI/tBP bzw. LiTFSI/FK209/tBP und erreichten eine Effizienz von 10.6 % (vgl. 12.7 % mit LiTFSI/tBP bzw. 12.0 % mit LiTFSI/FK209/tBP bei ansonsten identischer Zellarchitektur). Bei Lagerung der Zellen in Umgebungsluft bei ca. 40-50 % zersetzte sich die LiTFSI-dotierte Referenzzelle rasch und hatte bereits nach 72 h nur noch 20 % ihrer ursprünglichen Effizienz,

während die F4-TCNQ-dotierte Zelle noch 60% der Ursprungsleistung aufwies. Die verbesserte Stabilität wurde dabei der Hydrophobizität von F4-TCNQ im Vergleich zu den stark hygroskopischen Lithiumsalzen zugeschrieben.⁶⁴ Luo *et al.*⁶² stellten MAPbI₃-Zellen mit F4-TCNQ-dotiertem Spiro-OMeTAD her, die eine Effizienz von bis zu 12.9% erreichten (verglichen mit 14.3 % bei Verwendung von LiTFSI/tBP), die über 1000 h Lagerung im Dunklen bei 10-15 % Feuchtigkeit noch 90 % ihrer Ausgangsleistung aufwiesen, während die Li-basierten Zellen sich stark zersetzten und nur 30 % der Ursprungsleistung behielten.⁶²

BCF (Tri(pentafluorphenyl)boran) ist eine starke Lewis-Säure, die von Ye *et al.*⁶³ zur Dotierung von Spiro-OMeTAD angewendet wurde, allerdings blieben bei ausschließlicher Verwendung von BCF die erreichten Effizienzen deutlich unter 10 %. Als Co-Dotierung BCF/LiTFSI/tBP wurden PCE-Werte von durchschnittlich 13.9 % erzielt, während die Referenzzellen mit FK209/LiFSI/tBP im Schnitt 11.7 % erzielten.

Alle bisher genannten Klassen an Dotierstoffen haben gemeinsam, dass der dotierte HTM-Film nicht nur die gewünschten Radikalkationen enthält, sondern auch die *in situ* gebildeten Reaktionsprodukte aus den Dotierstoffen, die je nach eingesetzter Menge erhebliche Probleme für die Stabilität mit sich bringen. Nguyen *et al.*² entwickelten den Ansatz, ein vor-oxidiertes Spiro-Salz als Dotierstoff einzubringen, da sich so die Menge an oxidiertem Spiro-Spezies über die Mischung sehr genau einstellen lässt und das Reaktionsprodukt der Dotierung selbst ein oxidiertes HTM ist. Dazu wurde Spiro-OMeTAD mit zwei Äquivalenten AgTFSI oxidiert. Das bei der Reaktion entstandene elementare Silber wurde abgetrennt und aus der Lösung das Salz Spiro(TFSI)₂ isoliert, welches in der Lage ist, Spiro-OMeTAD im Zuge einer Synproportionierung zu oxidieren. PSCs mit Spiro(TFSI)₂-dotiertem Spiro-OMeTAD erreichten völlig ohne Sauerstoffexposition eine Effizienz von 6 %. Die Maximalleistung von 10 % wird jedoch, genau wie bei den Li-dotierten Referenzzellen, erst nach Sauerstoffexposition erreicht, allerdings blieben die Li-freien Zellen während konstanter Belichtung für 10 min stabil, während die Li-Vergleichszellen bereits an Leistung verloren.²

In der Arbeitsgruppe Bach wurde dieser Ansatz weiterentwickelt und mit 14 % Spiro(TFSI)₂ als Dotierung ein bemerkenswerter PCE-Wert von 19.3 % (im Vergleich zu 18.1 % mit LiTFSI-Dotierung) erreicht, ohne Sauerstoffexposition der Zelle.³ Während konstanter Belichtung bei 50 °C und 40 % Feuchtigkeit, erreichten die Li-freien Zellen nach 300 h noch 65 % der Anfangsleistung, während die Li-dotierten Vergleichszellen nur noch 40 % der ursprünglichen

Leistung lieferten. Die Verbesserungen sind auf die verbesserte Hydrophobizität der Li-freien Zellen zurückzuführen.³

Die Arbeitsgruppe Thelakkat weitete dieses Dotierkonzept aus und demonstrierte die generelle Eignung von Spiro-OMeTAD(TFSI)₂ bzw. Spiro-OMeTAD(PF₆)₄ zur Dotierung von konjugierten Polymeren.^{65,66} Gegenüber anderen Dotierstoffen, wie NOBF₄ ergibt sich der klare Vorteil, dass von den oxidierten Spiro-Spezies mehrere Elektronen aufgenommen werden können und somit deutlich geringere Konzentrationen zur Dotierung ausreichen.

2.1.4 Herausforderungen und Probleme

Das größte Problem, das für die flächendeckende Kommerzialisierung von PSCs gelöst werden muss, ist die Langzeitstabilität. Hersteller von Photovoltaik-Modulen garantieren üblicherweise eine Lebensdauer von 20 - 25 Jahren. Nach dieser Zeit muss das Modul noch 80 % der ursprünglichen Leistung aufweisen, was einem durchschnittlichen Leistungsverlust von weniger als 1 % pro Jahr entspricht.⁶⁷ Zu den Haupt-Stressfaktoren der Materialien gehören die durch Belichtung ausgelösten Temperaturen, Luftfeuchtigkeit und die Anwesenheit von Sauerstoff. Besonders die Perowskite erweisen sich dabei als anfällig gegen Wärme und Feuchtigkeit.⁵⁵ Viele unverkapselte Zellen zersetzen sich innerhalb weniger hundert Stunden vollständig, wenn sie Luftfeuchtigkeiten von 50 % oder höher ausgesetzt sind. Wasser diffundiert dabei in die Perowskit-Schicht ein und kann starke H-Brücken zu den organischen Kationen ausbilden, die die Wechselwirkungen zu den PbI₆-Oktaedern schwächen. Auch kann I⁻ partiell protoniert werden, was besonders bei erhöhten Temperaturen dazu führt, dass flüchtige HI entweicht und PbI₂ als Zersetzungsprodukt hinterlassen wird.⁵⁵ Gemischte Perowskit-Stöchiometrien, bei denen die A-Kationen bzw. die Halogenide teilweise substituiert sind, weisen zum Teil eine erheblich höhere Feuchtigkeitstoleranz auf.⁵⁵ Auch kann versucht werden, den Perowskit durch eine zusätzliche Passivierungsschicht zu schützen, allerdings kann diese Strategie den Nachteil mit sich bringen, dass der Ladungstransport durch die Passivierungsschicht behindert wird.

Neben der Stabilität der Perowskit-Schicht selbst, sind auch die Stabilitäten der HTM- und ETM-Schichten wichtig. Wie bereits erwähnt, wird Spiro-OMeTAD häufig durch Zugabe von LiTFSI und tBP dotiert, allerdings trägt LiTFSI wie erwähnt durch die stark hygroskopische Natur zur feuchtigkeitsinduzierten Zersetzung des Perowskit bei. Durch intensive Forschung wurden viele Alternativen zur Li-Dotierung gefunden, die einen Teil der beschriebenen

Nachteile kompensieren, allerdings bleiben besonders bei Spiro-OMeTAD einige Nachteile erhalten, allen voran die hohen Kosten der Synthese und die geringe intrinsische Leitfähigkeit und damit die Notwendigkeit der Dotierung. Weiterhin wurde gezeigt, dass schon bei 70 °C eine deutliche Diffusion von Goldatomen aus der Elektrode durch die Spiro-OMeTAD-Schicht auftritt, die sich negativ auf I_{SC} und U_{OC} auswirkt.

2.2 Vernetzung von organischen Halbleitern

Die Vernetzung von Materialien kann zur Lösung der Stabilitätsprobleme beitragen. Das schematische Prinzip der Vernetzung eines niedermolekularen Materials ist in Abbildung 19 zu sehen.

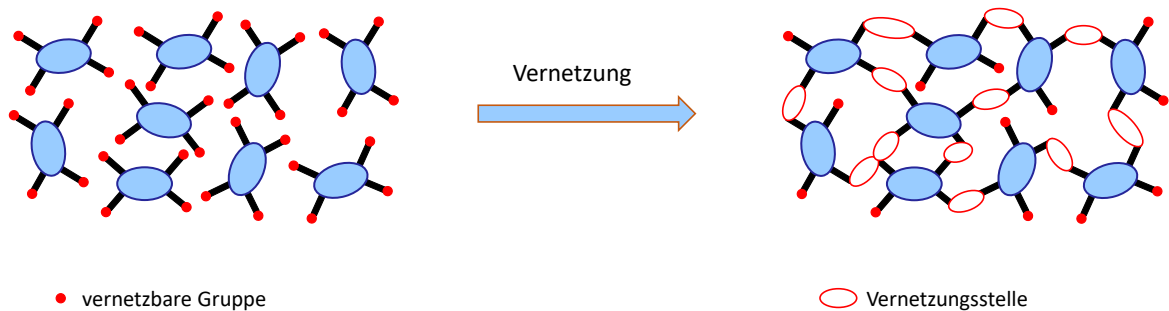


Abbildung 19. Schematischer Ablauf der Vernetzung zur Bildung eines unlöslichen Netzwerks am Beispiel einer niedermolekularen Verbindung.

Vor der Vernetzung lässt sich das Material aus Lösung zu einem Film verarbeiten. Im darauffolgenden Schritt wird die Vernetzungsreaktion durch UV-Bestrahlung, Temperatur oder chemisch initiiert. Je nach Art der funktionellen Gruppe erfolgt die Bildung der reaktiven Spezies direkt durch Licht und Temperatur oder durch die Zugabe von Additiven, wie Photoinitiatoren oder Schwefelverbindungen. Durch die Vernetzung werden zwischen den Molekülen kovalente Bindungen geknüpft, die zu einem dichten, unlöslichen Netzwerk führen. Gängige vernetzbare funktionelle Gruppen sind Bromide,^{68,69} Vinylgruppen,^{70,71} oder Acrylate,^{72,73} die radikalisch oder über Cycloaddition vernetzt werden, und Oxetane,^{74,75} die in Gegenwart von Säure durch kationische Ringöffnungspolymerisation vernetzen. Daneben können auch Azide^{76,77} eingesetzt werden, die durch UV-Bestrahlung hochreaktive Nitrene bilden, die in C-H-Bindungen in der direkten Nachbarschaft insertieren und so ein kovalentes, dreidimensionales Netzwerk bilden.

Dem Prinzip der Vernetzung wurde zur Stabilisierung der Morphologie in organischen Solarzellen beträchtliche Aufmerksamkeit zuteil.^{78,79} Für den effizienten Ladungstransport ist ein bestimmtes Maß an geordneten bzw. kristallinen Domänen erforderlich, jedoch wird trotzdem eine gewisse Durchmischung von Donor und Akzeptor benötigt, da die Ladungsträger vor allem an den amorphen Grenzflächen erzeugt werden. Die Vernetzung sorgt dafür, dass sich die anfangs eingestellte Morphologie fixieren lässt und sich auch unter Temperatureinwirkung beim Betrieb der Zelle möglichst nicht ändert. Darüber hinaus sind durch vernetzbare Materialien auch Multischichtaufbauten aus Lösung realisierbar, da die jeweilige Schicht durch die Vernetzung lösungsmittelbeständig wird und somit beim Auftragen der darüberliegenden Schicht intakt bleibt.⁷⁸

Fischer *et al.* untersuchten die Diffusion von C₆₀-Fullerenen durch Polyfluoren-Schichten.⁸⁰ Dabei wurde für eine Serie von Polymeren mit wachsendem Anteil an vernetzbaren Acrylat-Gruppen (s. Abbildung 20) die Diffusionskoeffizienten von C₆₀ bestimmt.

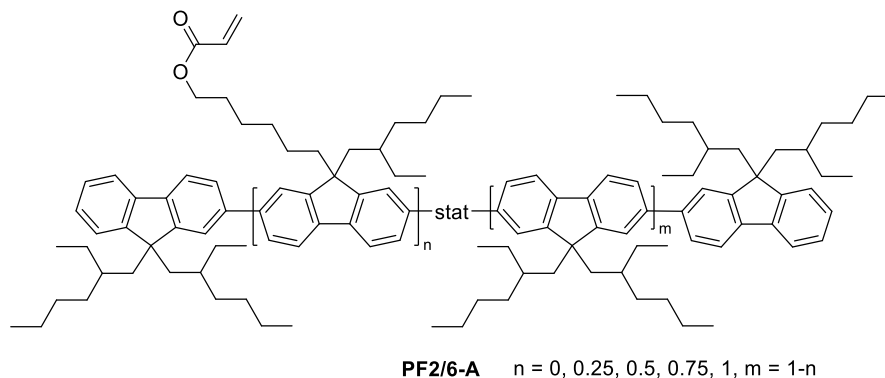


Abbildung 20. Chemische Struktur des Polyfluorens PF2/6-A mit variierendem Anteil vernetzbarer Acrylatgruppen.^{80,81}

Im Fall des Polymers ohne Acrylatgruppen lag der Diffusionskoeffizient im Bereich von 10^{-11} cm²/s. Schon bei Einführung von 50 % vernetzbarer Acrylatgruppen verringerte sich die Diffusion um einen Faktor 100 (Diffusionskoeffizient $\sim 10^{-13}$ cm²/s), bei einem Acrylatgehalt von 100 % liegt der Diffusionskoeffizient schließlich bei $\sim 10^{-14}$ cm²/s, also um einen Faktor 1000 niedriger, als das nicht vernetzbare Referenz-Polyfluoren.⁸⁰ Die gleiche Polymerreihe wurde von Kahle *et al.* in Bezug auf ihre Ladungsträgerbeweglichkeiten untersucht.⁸¹ Diese nimmt mit steigendem Acrylatgehalt um einen Faktor 10 ab, allerdings unabhängig davon, ob die Acrylatgruppen vernetzt wurden oder nicht. Die reduzierte Mobilität wird darauf zurückgeführt, dass die Acrylatgruppen eine strukturelle Unordnung induzieren, die zu einer stärkeren Verdrehung des Polymerrückgrats führt.⁸¹ Diese Ergebnisse demonstrieren

eindrucksvoll, wie effektiv die Diffusion von niedermolekularen Verbindungen durch Vernetzen gebremst werden kann.

Eine der ersten Arbeiten, ein vernetztes HTM in Perowskit-Solarzellen einzusetzen, stammt von Xu *et al.*⁷⁰ und setzt auf das in Abbildung 21 gezeigte Biphenyldiamin VNPB, das in der Peripherie mit Vinylgruppen versehen wurde.

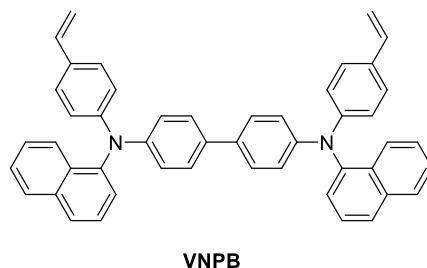


Abbildung 21. Chemische Struktur des vernetzbaren VNPB von Xu *et al.*⁷⁰

Das HTM wurde ohne Zugabe von Initiatoren direkt thermisch vernetzt und anschließend per thermischer Bedampfung mit einer MoO₃-Schicht zur Dotierung bedeckt. Die Zellen zeigten einen PCE-Wert von durchschnittlich 15.1 % (Zellarchitektur: FTO / TiO₂ und PCBM / MAPbI₃ / MoO₃ dotiertes VNPB oder LiTFSI/tBP-dotiertes Spiro-OMeTAD als Referenz / Au-Elektrode) und damit etwas mehr als die Referenzzellen mit LiTFSI/tBP-dotiertem Spiro-OMeTAD (durchschnittlich 14.0 %). Nachdem die Zellen für 1 h einer Temperatur von 100 °C ausgesetzt waren, zeigten die VNPB-MoO₃-Zellen noch mindestens 95 % ihrer Anfangsleistung, während die Effizienz der Spiro-Vergleichszellen bereits um 30 % abnahm. In Zusammenhang mit diesem Temperaturtest wurde der HTM-Film auch optisch untersucht. Während der Spiro-OMeTAD-Film nach der Temperaturbehandlung eine deutlich veränderte Morphologie und Löcher aufwies, sah der VNPB-Film noch unverändert aus, was eindrucksvoll den Effekt der Vernetzung zur Stabilisierung der Morphologie demonstriert.⁷⁰

Darüber hinaus untersuchten die Autoren noch die Fähigkeit des jeweiligen HTMs, den darunterliegenden Perowskit vor feuchtigkeitsinduzierter Zersetzung zu schützen. Dazu wurden die Zellen für 30 Tage bei 70 % Luftfeuchtigkeit gelagert und der Perowskit per Röntgendiffraktion untersucht. Im Fall der Spiro-OMeTAD-Referenzzellen war bereits nach 10 Tagen ein deutlicher Reflex im Diffraktogramm zu erkennen, der sich dem Perowskit-Zersetzungsprodukt PbI₂ zuordnen ließ. Nach 30 Tagen war das PbI₂-Signal schließlich

ausgeprägter, als das Signal des Perowskits und dominierte das Diffraktogramm. Im Fall der VNPB-Zellen war selbst nach 30 Tagen nur ein minimales PbI_2 -Signal nachzuweisen.⁷⁰

Chang et al.⁸² synthetisierten das Lochtransportmaterial DVTPD (s. Abb, 22, links), welches in Kombination mit dem Dotierstoff DPITFPB (Abbildung 22, rechts) als Ersatz für PEDOT:PSS in PSCs mit invertierter Architektur eingesetzt wurde.

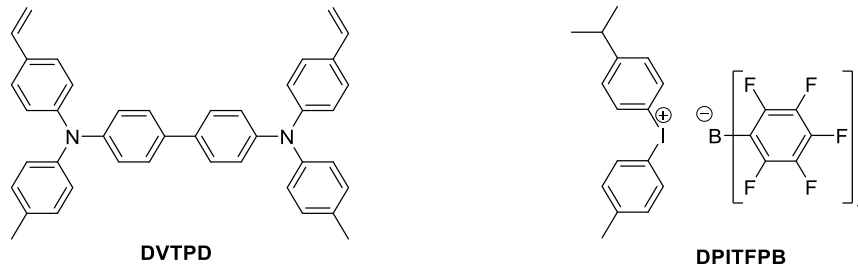


Abbildung 22. Chemische Strukturen des Lochtransportmaterials DVTPD (links) und des eingesetzten Dotiersalzes DPITFPB (rechts).⁸²

Das HTM wurde bei 180 °C thermisch vernetzt und die Solarzellen mit vernetztem DVTPD lieferten einen PCE-Wert von 15.3 % und damit deutlich mehr als die 9.5 % der PEDOT:PSS-Referenzzellen. Die Zellen wurden weiter optimiert und durch Verwendung einer Doppelschicht bestehend aus einem Vanadiumoxid (VO_x) und dem vernetzten DVTPD als HTM wurde die Effizienz auf 16 % gesteigert. Die Autoren führen die Verbesserung auf Gewinne im Füllfaktor zurück, da das Vanadiumoxid effizienter Elektronen blockiert als DVTPD und so die Ladungsträgerrekombination verringert wird.⁸² In einem kurzen Stabilitätstest unverkapselter Zellen bei 70 % Luftfeuchtigkeit behielten die DVTPD-Zellen noch 50 % ihrer Ausgangsleistung nach 96 h, während die PEDOT:PSS-Vergleichszellen nach 24 h bereits 85 % ihrer Ausgangsleistung einbüßten.⁸²

Ein weiteres Beispiel für Vinyl-funktionalisierte HTMs, die sogar völlig ohne Dotierstoffe eingesetzt wurden, sind die von Zhang *et al.*⁷¹ vorgestellten VB-MeO-FDPA und VB-Me-FDPA, deren Strukturformeln in Abbildung 23 dargestellt sind.

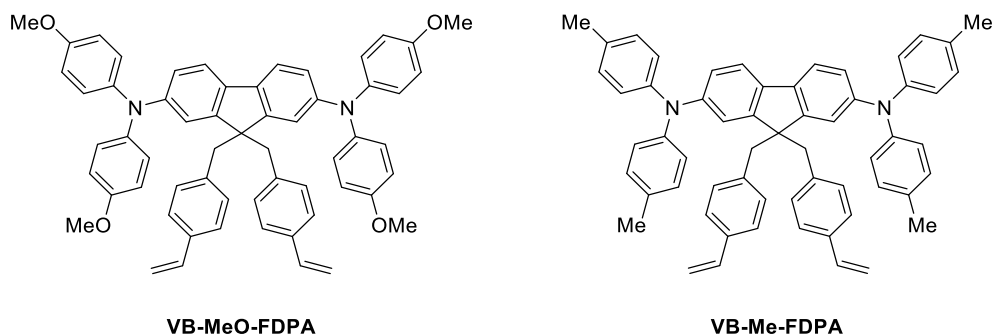


Abbildung 23. Chemische Strukturen von VB-MeO-FDPA und VB-Me-FDPA.⁷¹

Die Materialien wurden in einer invertierten Zellarchitektur mit PEDOT:PSS verglichen und erzielten eine durchschnittliche Effizienz von 18.2 % für das Methoxy-Derivat bzw. 16.5 % für das Methylderivat und damit in beiden Fällen mehr, als die 12.6 % der PEDOT:PSS-Referenzzellen. Die Autoren führten die verbesserte Effizienz auf eine günstigere Lage der HOMO-Levels relativ zum Perowskit zurück.⁷¹ Außerdem wurde beobachtet, dass die durchschnittliche Korngröße des Perowskit auf den vernetzten HTM-Schichten größer ist, als bei PEDOT:PSS, was die Ladungsträgerrekombination an den Korngrenzen reduziert und dadurch I_{sc} und U_{oc} vergrößert.⁷¹ Nach 200 h unter kontinuierlich Belichtung behielten die Zellen mit VB-MeO-FDPA als HTM noch 85 % ihrer Ausgangsleistung, während die PEDOT:PSS-Vergleichszellen nur noch 46 % der ursprünglichen Leistung lieferten.

Das in der Arbeitsgruppe Jen entwickelte TCTA-BVB^{83,84} (Abbildung 24, links) ist ein weiteres interessantes Beispiel für die Anwendung von vernetzbaren HTMs. Das Material wurde zuerst in OLEDs als Ersatz für PEDOT:PSS eingesetzt und überzeugte durch bessere Leistung und Lösungsmittelstabilität in vernetzter Form. Die thermische Vernetzung bei 160-180 °C kam aus Gründen der Perowskit-Stabilität nicht in Frage, daher verwendeten die Autoren zur Vernetzung den Tetraester PETMP (Abbildung 24, rechts), dessen Schwefelgruppen über Thiol-En-Reaktion mit den Vinylgruppen des HTMs reagieren und so ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden.

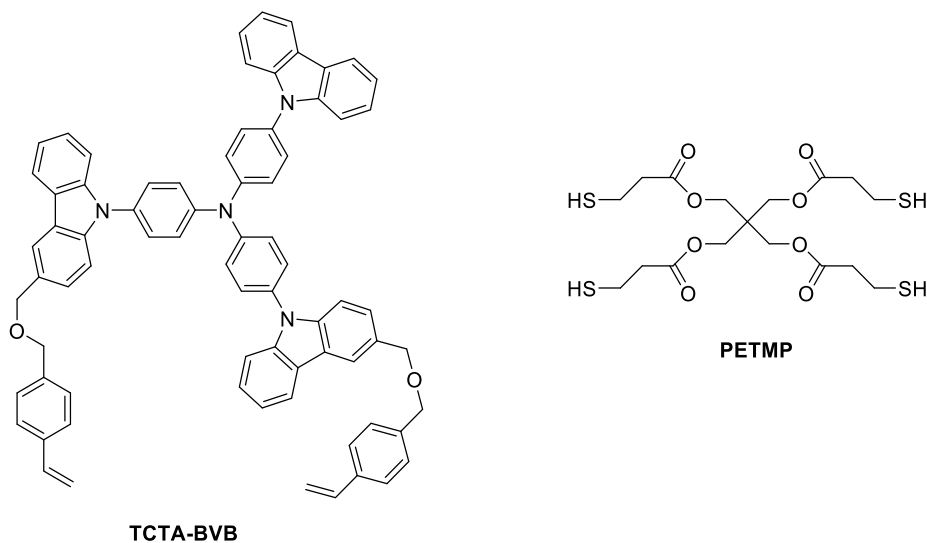


Abbildung 24. Chemische Struktur von TCTA-BVB und des Vernetzers PETMP.⁸⁴

In einer MAPbi-Zelle mit TiO₂ und C₆₀ als ETL erzielte das mit LiTFSI/tBP dotierte TCTA-BVB einen Wirkungsgrad von 18.27 % gegenüber 15.73 % PCE der Spiro-OMeTAD-Referenzzelle. Stabilitätsuntersuchungen unter kontinuierlicher Belichtung ergaben, dass die TCTA-BVB-Zellen auch nach 500 min noch 80 % der ursprünglichen Leistung aufwiesen, während die Vergleichszellen mit Spiro-OMeTAD bereits nach 100 min die Hälfte ihrer Leistung verloren.⁸⁴ Auch die Lagerstabilität der Zellen verbesserte sich deutlich und die TCTA-BCB-Zellen behielten 80 % der Ausgangsleistung, nachdem diese für 30 Tage bei 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert wurden, während die Zellen mit Spiro-OMeTAD bereits nach 10 Tagen 80 % Leistungsverlust aufwiesen.⁸⁴

Darauf aufbauend entwickelte die Arbeitsgruppe Jen das ebenfalls mit PETMP vernetzbare c-HATNA (s. Abbildung 25) als Elektronentransportmaterial.⁷²

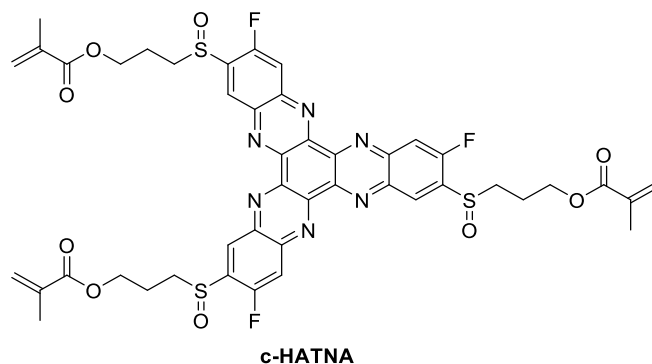


Abbildung 25. Chemische Struktur des Elektronentransportmaterials c-HATNA.⁷²

Für den Einsatz in PSCs wurde die c-HATNA-Schicht mit 3 % Triethylamin dotiert und die Zellen erzielten eine durchschnittliche Effizienz von 16.7 %. Zur Untersuchung der Stabilität wurden

die Zellen für längere Zeit bei 70 °C und 50-60 % Feuchtigkeit gelagert und behielten auch nach 1000 h noch 90 % der Ausgangsleistung. Die Vergleichszellen mit PCBM zersetzten sich in diesem Zeitraum fast vollständig. Auch unter konstanter Belichtung zeigte sich die herausragende Stabilität der c-HATNA-Schicht und die Zellen wiesen nach 100 h noch über 90 % der Ursprungsleistung auf, während die PCBM-Vergleichszelle schon nach 10 h den Großteil ihrer Leistung einbüßte.

Eine kombinierte Zelle mit c-HATNA als ETM und TCTA-BVB als HTM lieferte eine Leistung von 15.7 %. Auch die Lagerstabilität bei 70 °C dieser Zelle wurde untersucht und mit einer Referenz, die NiO als HTM und PCBM als ETM verwendete, verglichen. Die Referenzzelle zersetzte sich rasch innerhalb von 30 h, während die c-HATNA/TCTA-BVB-Zelle nach 300 h noch über 70 % der Ausgangsleistung aufwies.⁷²

3 Ziel der Arbeit

Perowskit-Solarzellen (PSCs) gehören zu den am intensivsten untersuchten Forschungsbereichen innerhalb der Materialwissenschaften.⁸⁵ Innerhalb weniger Jahre gelang es, den Wirkungsgrad solcher Zellen auf über 20 % zu steigern. Damit steht die Technologie an der Schwelle zur Kommerzialisierung und gilt als vielversprechende, kostengünstige Alternative zu klassischen Silizium-basierten Solarzellen. Wie eingangs erwähnt, müssen für den Durchbruch von PSCs allerdings noch einige Herausforderungen, allen voran die Langzeitstabilität der Zellen, gelöst werden. Die bisher verwendeten Materialien zum Ladungstransport sind häufig anfällig gegenüber Feuchtigkeit und organischen Lösungsmitteln. Weiterhin werden organischen Lochtransportmaterialien zur Verbesserung der elektronischen Eigenschaften häufig Dotierstoffe zugesetzt, die durch Diffusion die Zersetzung der Perowskit-Schicht fördern und teilweise hygroskopisch sind und dadurch zur feuchtigkeitsinduzierten Zersetzung beitragen.

Der Einsatz von vernetzten Schichten könnte einen Beitrag zur Lösung dieser Probleme liefern. Es wurde für vernetzbare Polyfluorene gezeigt, dass die Diffusion von niedermolekularen Verbindungen wie C_{60} durch die Vernetzung effektiv verringert wird.⁸⁰ Ein vernetzbares Lochtransportmaterial sollte die Diffusion der zugesetzten Dotierstoffe verringern und könnte darüber hinaus als feuchtigkeits- und lösungsmittelbeständiger Film die Perowskitschicht gegenüber Umwelteinflüssen abschirmen, was der Stabilität der gesamten Zelle zugutekommen kann.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von vernetzbaren Lochtransportmaterialien für Perowskit-Solarzellen. Dabei sollen zwei der am häufigsten verwendeten Lochtransporter strukturell modifiziert und mit Acrylatgruppen versehen werden. Diese lassen sich thermisch bzw. durch UV-Strahlung vernetzen.

Das prominenteste organische Lochtransportmaterial ist das von Grätzel et al.¹ entwickelte Spiro-OMeTAD. Durch den formalen Austausch einiger Methoxygruppen durch Acrylester unter Erhalt des Spirobifluoren-Kerns soll das vernetzbare Derivat Spiro-Acr hergestellt werden. Abbildung 26 zeigt beide Molekülstrukturen.

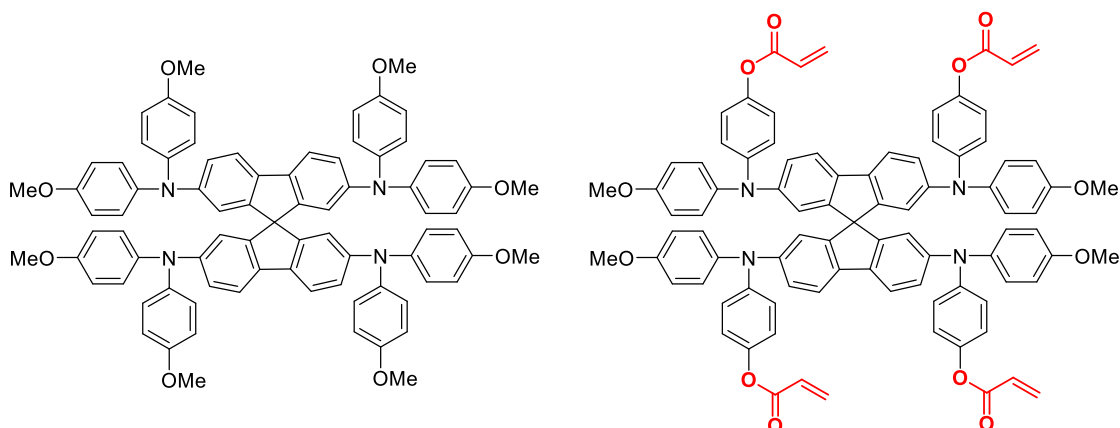


Abbildung 26. Chemische Struktur von Spiro-OMeTAD (links) und dem vernetzbaren Derivat Spiro-Acr (rechts).

Im Arbeitskreis ist die Synthese von Spiro-Acr mit einem schwankenden Gehalt an statistisch verteilten Acrylatgruppen ausgehend von Spiro-OMeTAD bereits bekannt.⁸⁶ Diese soll modifiziert werden, um eine definierte Zielverbindung mit exakt vier Acrylatgruppen zu synthetisieren. Anschließend soll diese Verbindung hinsichtlich ihres Vernetzungs- und Oxidationsverhaltens charakterisiert werden. Da für diese Tests eine größere Menge Screening-Materials begrüßenswert ist, soll die Synthese danach ausgerichtet werden, dass sich die Reaktionen und Aufreinigungsschritte auch in größerem Maßstab gut und reproduzierbar durchführen lassen. Danach soll die Verbindung in Perowskit-Solarzellen eingesetzt und mit dem Benchmark-System Spiro-OMeTAD verglichen werden.

Ein weiteres häufig verwendetes Lochtransportmaterial ist das Polymer PTAA. Auch hier soll durch Einführen einer Acrylatgruppe das vernetzbare Derivat PTAA-Acr hergestellt werden. Die Strukturformeln von PTAA und dem geplanten vernetzbaren Derivat PTAA-Acr sind in Abbildung 27 zu sehen.

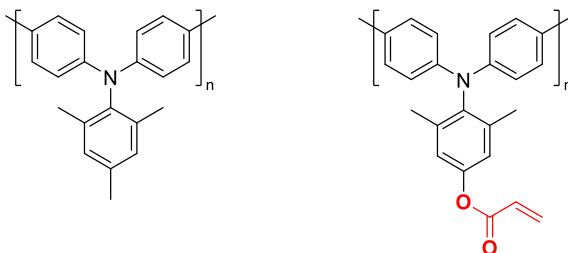


Abbildung 27. Chemische Strukturen von PTAA (links) und des vernetzbaren PTAA-Acr (rechts).

Die elektrochemischen Eigenschaften von Polymeren hängen eng mit der Molekulargewichtsverteilung zusammen, allerdings kann es Probleme bereiten, diese von Charge zu Charge exakt zu reproduzieren.^{5,37} PTAA wird klassischerweise entweder über Suzuki- oder Yamamoto-Kupplung synthetisiert.^{7,87} Die Ni(0)-vermittelte Yamamoto-Kupplung ist hier das Mittel der Wahl, da die Acrylatgruppe unter Yamamoto-Bedingungen stabil sein sollte und nicht geschützt werden muss. Zunächst soll ein Syntheseprotokoll für das nicht vernetzbare Referenz-PTAA erarbeitet werden, das hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung und Reinheit der Polymere verlässlich reproduzierbar ist, um anschließende Schwankungen zwischen verschiedenen Polymerchargen auszuschließen. Dabei soll die Reaktionsführung eine gewisse Variabilität bieten, sodass niedermolekulare Polymere, aber auch relativ hochmolekulare PTAAAs zugänglich sind. Diese Polymere sollen dann in OFETs hinsichtlich ihrer Ladungsträgermobilität untersucht und mit kommerziell erhältlichen PTAAAs verglichen werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dann auf die Synthese des vernetzbaren PTAA-Derivats angewendet werden. Zunächst muss eine geeignete Syntheseroute für das benötigte Monomer entwickelt werden. Anschließend sollen ein vernetzbares Homopolymer und möglichst auch Copolymere mit verschiedenen Acrylatgehalten synthetisiert werden.

4 Ergebnisse

4.1 Synthese und Charakterisierung eines vernetzbaren Spiro-OMeTAD-Derivats

Die Synthese eines Spiro-OMeTAD-Derivats mit vernetzbaren Acrylatgruppen ausgehend von Spiro-OMeTAD (**1**) war bereits im Arbeitskreis bekannt und ist in der nachfolgenden Abbildung 28 dargestellt.⁸⁶ Partielle Demethylierung von Spiro-OMeTAD (**1**) in Gegenwart von BBr_3 liefert eine statistische Mischung der Alkohole **2a**, die durchschnittlich 3.65 Hydroxygruppen enthält. Beispielhaft ist die Spezies mit vier freigelegten OH-Gruppen abgebildet. Nach anschließender Veresterung von **2a** mit Acrylsäurechlorid wird die Zielverbindung **3a** erhalten.

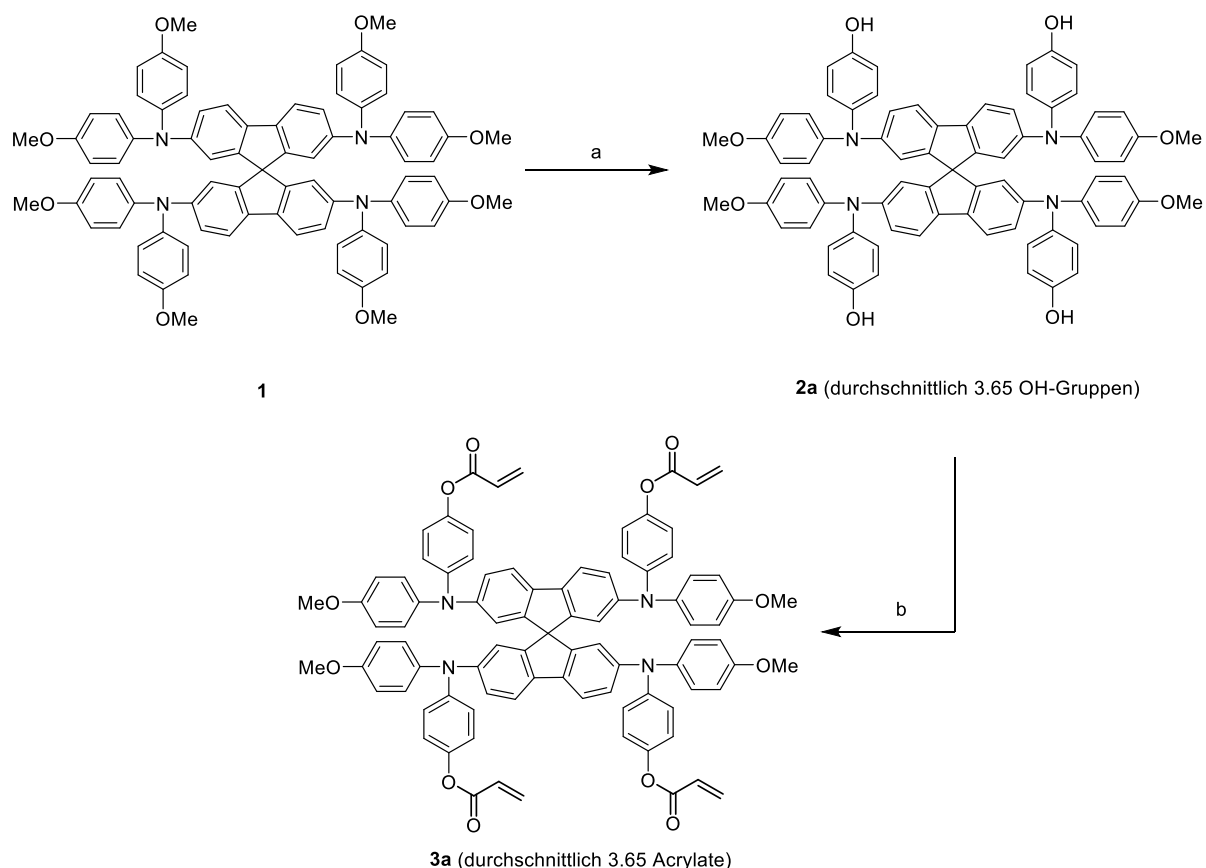


Abbildung 28. Synthese eines Spiro-Acr-Derivats mit statistisch verteilten Acrylaten ausgehend von Spiro-OMeTAD (**1**) nach Dziewior.⁸⁶ Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die Spezies mit vier OH- bzw. Acrylatgruppen stellvertretend für die statistische Mischung aller möglichen Spezies dargestellt.

Reagenzien und Bedingungen: a) BBr_3 (2.00 Äquiv.), CH_2Cl_2 , $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, über Nacht; b) *N,N*-Dimethylanilin (10.0 Äquiv.), Acrylsäurechlorid (40.0 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 50°C , 18 h.

4.1.1 Synthese des vernetzbaren Spiro-OMeTAD Derivats

4.1.1.1 Vortests auf der BBr_3 -Route

Zunächst wurde die oben genannte Synthese nachvollzogen, um ein Gefühl für das Laufverhalten auf dem DC bzw. bei der Säulenchromatographie und auch für die Reaktivität der Verbindungen zu bekommen (s. Abbildung 29). Die Demethylierung wurde insgesamt drei Mal mit variierender Menge an BBr_3 durchgeführt. Dabei fällt sofort auf, dass das Ergebnis in Bezug auf die freiwerdenden OH-Gruppen großen Schwankungen unterliegt. So wurden bei der Verwendung von 1.50 Äquivalenten BBr_3 durchschnittlich 2.4 Hydroxygruppen (**2b**) erhalten. Der Einsatz von 1.70 Äquivalenten unter ansonsten identischer Reaktionsführung führte zu 2.6 OH-Gruppen (**2c**), also nur unwesentlich mehr. Bei 2.0 Äquivalenten BBr_3 wurde hingegen mehr als die Hälfte der Methoxygruppen gespalten und die Mischung enthält durchschnittlich 4.9 Hydroxyfunktionen (**2d**). Die Veresterung wurde mit den Mischungen **2c** und **2d** durchgeführt und führte jeweils zur quantitativen Umsetzung der Hydroxygruppen (\rightarrow **3c** bzw. **3d**). Der Wechsel von Dimethylanilin hin zu Triethylamin als Base vereinfachte dabei die Aufarbeitung und die nachfolgende Säulenchromatographie.

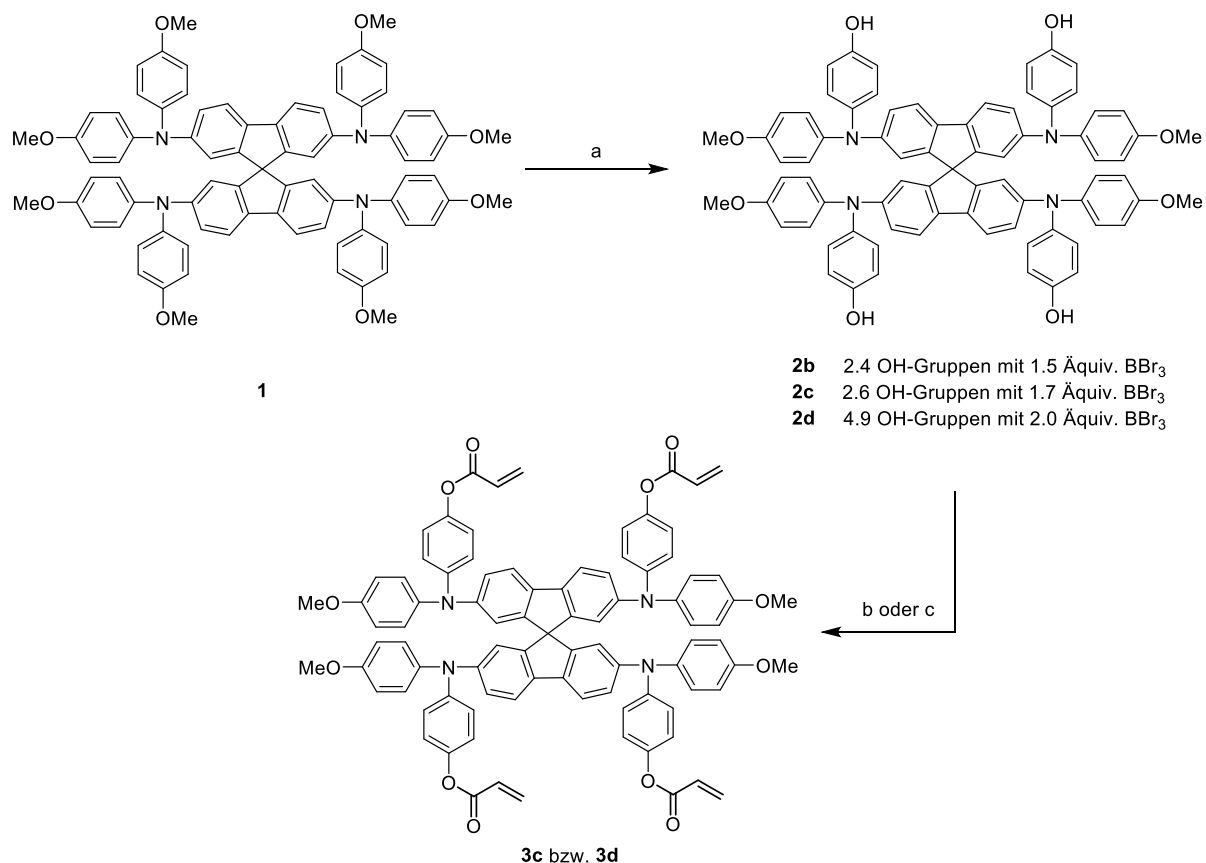


Abbildung 29. Eigene Versuche zur Synthese der bekannten⁸⁶ Spiro-Acr-Derivate des Typs **3** mit statistisch verteilten Acrylatgruppen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die Spezies mit vier OH- bzw. Acrylatgruppen stellvertretend für die statistische Mischung aller möglichen Spezies dargestellt.

Reagenzien und Bedingungen: a) BBr₃ (1.50 – 2.00 Äquiv.), CH₂Cl₂, -78 °C → RT, 18 h; b) *N,N*-Dimethylanilin (10.0 Äquiv), Acrylsäurechlorid (40.0 Äquiv.), CH₂Cl₂, 50 °C, 18 h; c) DMAP (0.10 Äquiv.), NEt₃ (10.0 Äquiv.), Acrylsäurechlorid (40.0 Äquiv.), THF, RT, 18 h.

4.1.1.2 Synthese einer definierten Verbindung mit genau vier Acrylatgruppen

Die Schwankungen im Ergebnis der Demethylierung können Schwierigkeiten bereiten, eine genaue Zusammensetzung an OH-Gruppen von Charge zu Charge zu reproduzieren. Zur genauen Reproduzierbarkeit und Charakterisierung ist eine definierte Verbindung erstrebenswert. Daher wurde im nächsten Schritt eine Syntheseroute etabliert, die einen verlässlichen Zugang zu einer definierten Spezies, mit vier Acrylatgruppen (nachfolgend Spiro-Acr (**3**) genannt) bietet. Die Synthese wurde außerdem darauf ausgelegt, größere Mengen zu synthetisieren, da für die anschließenden Screenings in Bezug auf das Vernetzungsverhalten und den Einsatz in Solarzellen größere Mengen Material notwendig sind.

Die Synthese von Spiro-Acr (**3**) mit exakt vier Acrylatgruppen ist in Abbildung 30 zu sehen. Die Hydroxyfunktion, die später zum Acrylat verestert werden sollte, wurde als Acetal geschützt über die Bromverbindung **4** eingebracht, welche mit Anisidin (**5**) in einer Buchwald-Hartwig-Kupplung zum Diphenylamin **6** in 90 % Ausbeute umgesetzt wurde. Über eine weitere Buchwald-Hartwig-Reaktion wurde das Diphenylamin **6** schließlich mit dem Spirobifluoren-Kern (**7**) gekoppelt. Nach saurer THP-Entschützung des Intermediats **8** wurde der Tetraphenol **2** erhalten, der schließlich in einer Steglich-artigen Veresterung mit Acryloylchlorid zur Zielverbindung Spiro-Acr umgesetzt wurde.

Alle Teilreaktionen lassen sich ohne Probleme auch im Maßstab von mehreren Gramm durchführen, jedoch ist die Ausbeute des zweiten Kupplungs-Schritts am besten, wenn man im Bereich von 2 mmol (1.2 g) der Spiro-Vorstufe **7** arbeitet. Bei größeren Ansätzen kam es bei der Säulenchromatographie aufgrund der schwierigen Trennung zu größeren Masseverlusten.

Ergebnisse

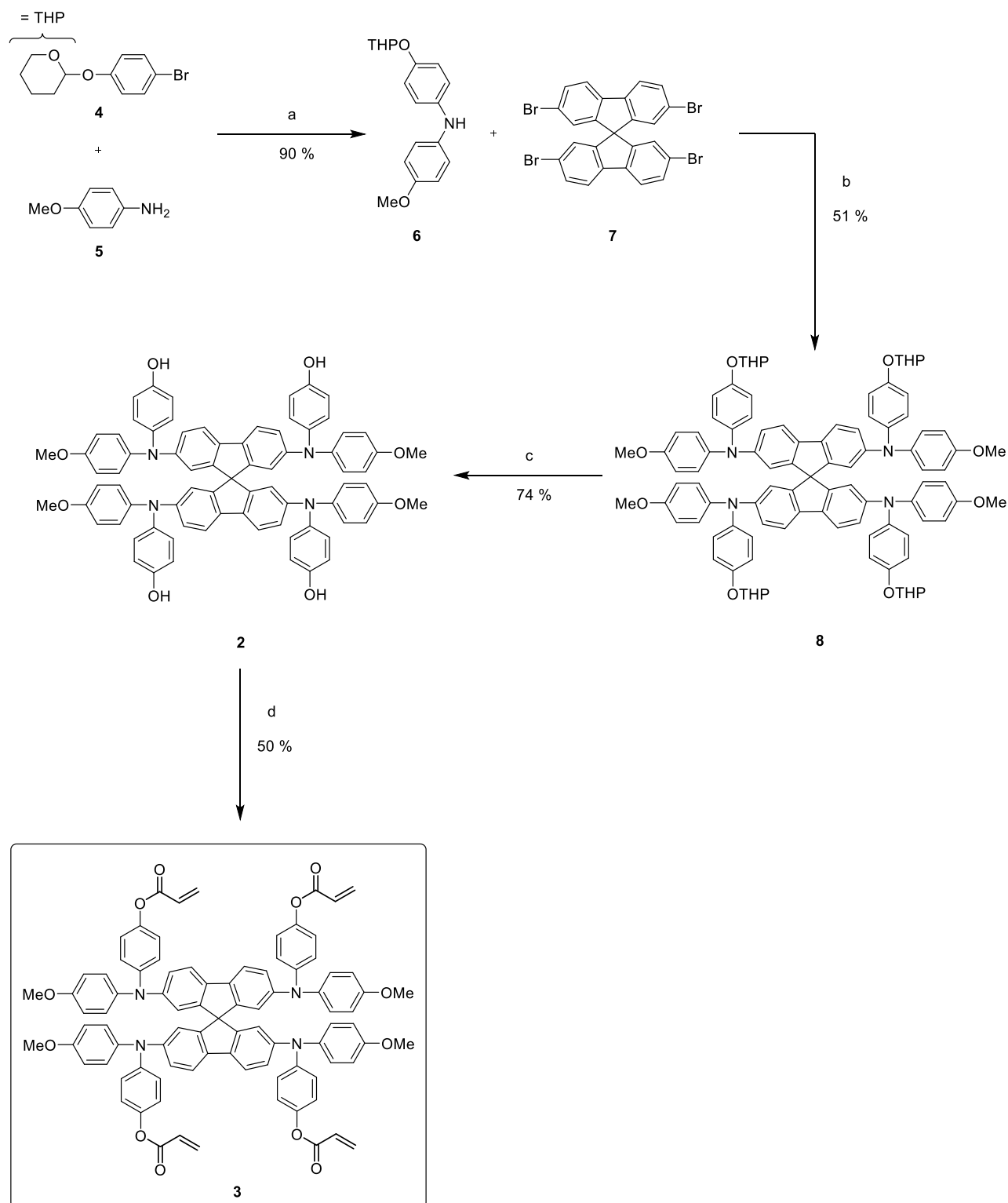


Abbildung 30. Synthese von Spiro-Acr (**3**) mit exakt vier Acrylatgruppen ausgehend von Anisidin (**5**) und dem THP-geschützten Bromphenol **4**.

Reagenzien und Bedingungen: a) Anisidin (**5**) (1.10 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (2 mol%), BINAP (4 mol%), NaOtBu (1.40 Äquiv.), Toluol, Δ, 18 h; b) Diphenylamin **6** (4.10 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (5 mol%), BINAP (10 mol%), NaOtBu (5.00 Äquiv.), Toluol, Δ, 4 h; c) 2M HCl (20.0 Äquiv.), THF/MeOH, RT, 72 h; d) DMAP (0.10 Äquiv.), NEt₃ (10.0 Äquiv.), Acryloylchlorid (40.0 Äquiv.), THF, RT, 18 h.

4.1.2 Oxidationsverhalten von Spiro-Acr (3)

In Anlehnung an Arbeiten der Gruppen McGehee² bzw. Bach³ wurde das Spiro-Derivat Spiro-Acr (3) mit zwei Äquivalenten AgTFSI oxidiert (s. Abbildung 31). Das bei der Reaktion ausfallende Silber wurde durch Filtration entfernt. Aus der Lösung wurde über wiederholtes Ausfällen in Hexan das zweifach oxidierte Spiro-Salz erhalten, welches in Literaturanalogie als Spiro-Acr(TFSI)₂ (9) bezeichnet wird. Die Filtrations- und Fällungsschritte lassen sich allesamt ohne Schutzgas durchführen und das getrocknete Spiro-Acr(TFSI)₂-Salz ist über Monate ohne Probleme lagerstabil.

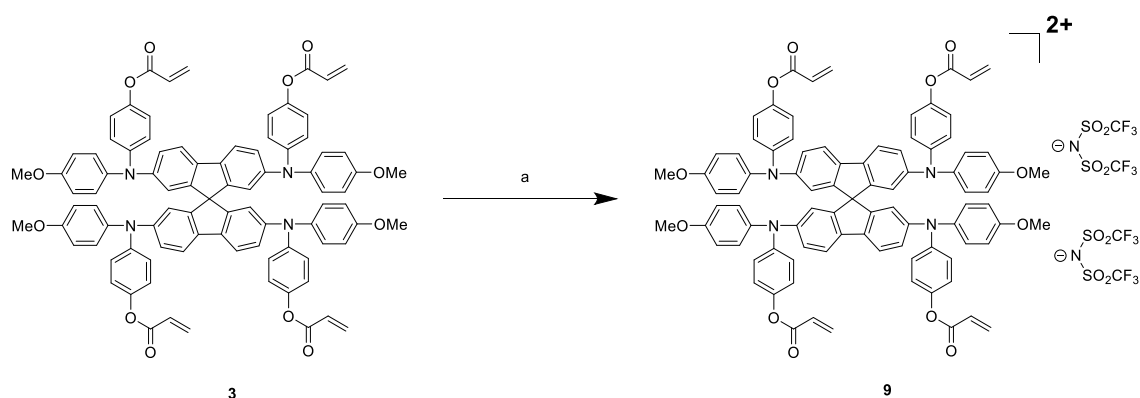


Abbildung 31. Oxidation von Spiro-Acr (3) zu Spiro-Acr(TFSI)₂ (9).

Reagenzien und Bedingungen: a) AgTFSI (1.95 Äquiv.), CH₂Cl₂, RT, 18 h.

Der Oxidationszustand der Spiro-Spezies lässt sich gut über UV-Vis-Absorption verfolgen. Während Spiro-Acr (3) nur im Bereich bis ca. 400 nm nennenswerte Absorption zeigt, weist die oxidierte Spiro-Spezies deutliche Absorptionsbanden bei ca. 520 nm und im Bereich von 700 nm auf, während die Absorption unterhalb 400 nm abnimmt. Die UV-Vis-Absorptionsspektren beider Spezies sind in Abbildung 32 dargestellt.

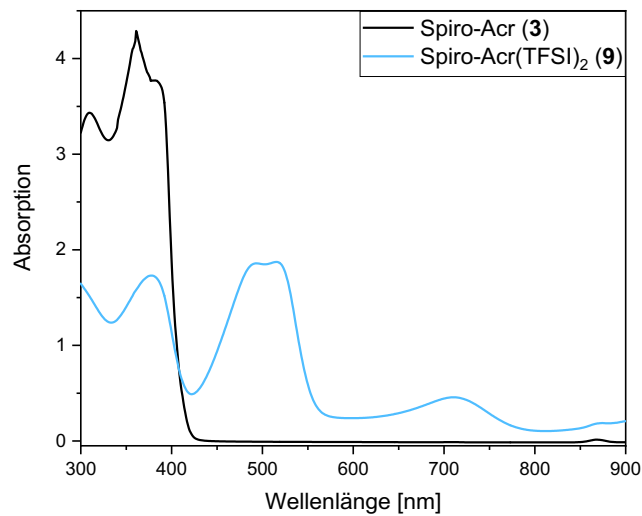


Abbildung 32. UV-Vis-Absorptionsspektren von Spiro-Acr (3) und Spiro-Acr(TFSI)₂ (9) als 0.1 mg/mL Lösung in Chlorbenzol.

Im nächsten Schritt wurde die Mischbarkeit von Spiro-Acr (3) und Spiro-Acr(TFSI)₂ (9) untersucht. Dazu wurden aus Mischungen mit steigendem Gehalt an Spiro-Acr(TFSI)₂ Filme hergestellt und spektroskopisch untersucht. Die Mischbarkeit der beiden Lösungen und die Filmpräparation selbst bereitete keine Schwierigkeiten und der Verlauf der Absorptionskurven entspricht der Erwartung (s. Abb. 33). Das Signal bei 500 nm, das von oxidierten Spiro-Spezies hervorgerufen wird, nimmt mit steigendem Anteil an Spiro-Acr(TFSI)₂ zu.

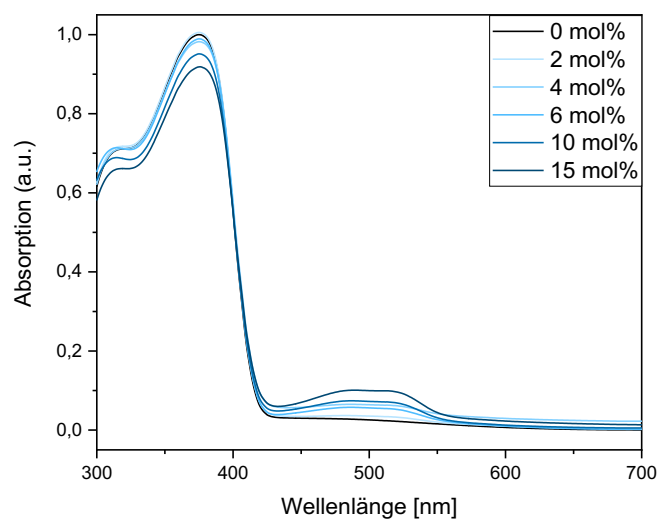


Abbildung 33. UV-Vis-Absorptionsspektren von Spiro-Acr-Filmen, die mit steigendem Anteil an Spiro-Acr(TFSI)₂ dotiert wurden. Das Signal im Bereich von 500 nm wird mit steigendem Grad der Dotierung ausgeprägter.

Schließlich sollte mittels Cyclovoltammetrie die Lage der Energieniveaus für die einzelnen Oxidationsstufen von Spiro-Acr bestimmt werden. Das Cyclovoltogramm von Spiro-Acr (**3**) ist in Abbildung 34 dargestellt.

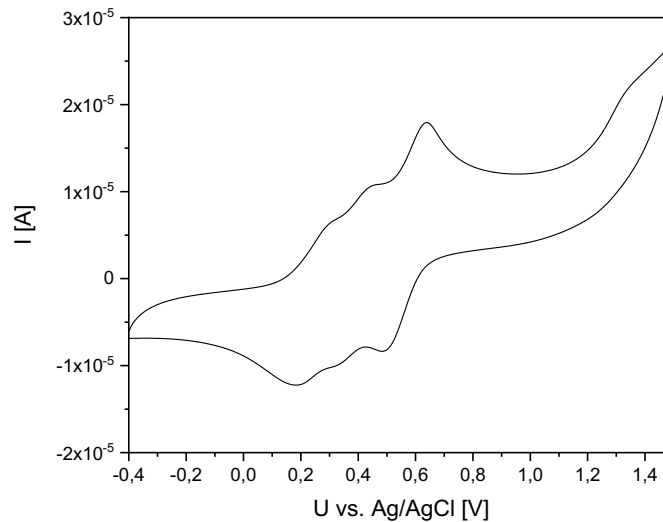


Abbildung 34. Cyclovoltammogramm von Spiro-Acr (**3**) als 0.5 mM Lösung in CH₂Cl₂ mit 0.1M [TBA]PF₆ als Puffer.

Aus dem Kurvenverlauf sind drei Oxidationsstufen zu erkennen, die für die Oxidationszustände +I, +II und +IV stehen. Die Lage der Oxidationsniveaus ist in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst. Das Potential $E^{1/2}$ kann durch die Verwendung von Ferrocen (Fc) als Referenz nach folgender Formel auf das Vakuumlevel E_{Vac} referenziert werden:

$$E_{HOMO} = - [E^{1/2} \text{ vs. Ag/AgCl}] - [E^{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+ \text{ vs. Ag/AgCl})] - E_{HOMO}(\text{Fc}/\text{Fc}^+ \text{ vs. } E_{Vac})$$

Für das Redoxpaar Fc/Fc⁺ wurde ein $E^{1/2}$ von 0.150 V bestimmt, der lösungsmittelkorrigierte Wert $E_{HOMO}(\text{Fc}/\text{Fc}^+ \text{ vs. } E_{Vac})$ beträgt in Dichlormethan -5.16 eV.^{88,89}

Tabelle 1. Lage der Energieniveaus von Spiro-Acr (**3**) aus der Cyclovoltammetrie (Durchschnitt zwischen Oxidations- und Reduktionspotential) bzw. referenziert auf E_{Vac} .

Oxidationsstufe	$E^{1/2}$ vs. Ag/AgCl [V]	E_{HOMO} [eV]
+I	0.240	- 5.55
+II	0.392	- 5.70
+IV	0.564	- 5.87

Die Energieniveaus von Spiro-OMeTAD sind in der Literatur mit -5.38 eV (+I), -5.53 eV (+II) und -5.75 eV (+IV) angegeben⁶⁶ und liegen somit 0.17 eV höher für die Oxidationsstufen +I und +II, bzw. 0.12 eV höher für die Oxidationsstufe +IV, als für Spiro-Acr.

4.1.3 Vernetzungsverhalten

Der generelle Ablauf der Vernetzungstests ist in Abbildung 35 zu sehen. Per Spincoating werden Spiro-Acr-Filme auf Glassubstraten hergestellt und anschließend ein UV-Vis-Spektrum zu Referenzzwecken aufgenommen. Nach dem eigentlichen Vernetzungsschritt, bei dem die Substrate in Schutzgasatmosphäre bei bestimmten Temperaturen (60 °C, 80 °C und 100 °C) mit UV-Licht bestrahlt werden, werden die Substrate für 1 min mit Chlorbenzol behandelt. Hierbei wird das unvernetzte Material abgewaschen. Ein erneut aufgenommenes UV-Vis-Spektrum erlaubt schließlich durch den Vergleich mit der Referenz eine Aussage, wie viel Material abgewaschen wurde.

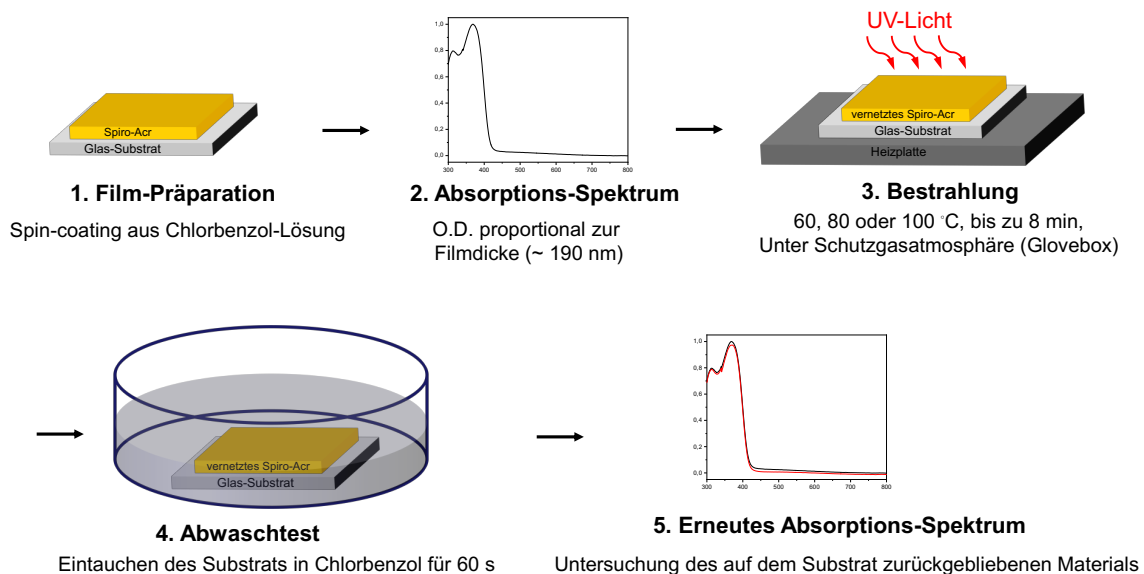


Abbildung 35. Schematischer Ablauf der Vernetzungstests zur Ermittlung der passenden Bedingungen zur vollständigen Vernetzung von Spiro-Acr-Filmen.

Im Fall einer nicht bestrahlten Probe (Abbildung 36, linkes Spektrum) wird der Film erwartungsgemäß vollständig abgewaschen. Das Spektrum in der Mitte zeigt ein Zwischenstadium, bei dem noch keine vollständige Vernetzung erfolgte, allerdings weist der Film schon eine gewisse Lösungsmittelbeständigkeit auf und wird nicht vollständig abgelöst. Im Fall der

vollständigen Vernetzung (Abbildung 36, rechtes Spektrum) sind die beiden Spektren nahezu deckungsgleich und es ist ein lösungsmittelbeständiger Film entstanden.

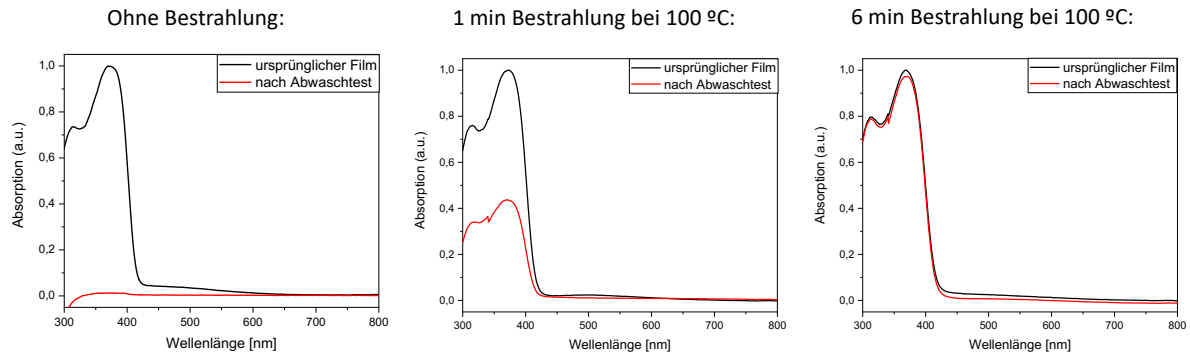


Abbildung 36. UV-Vis-Spektren während der verschiedenen Vernetzungsstadien. Eine nicht mit UV-Licht bestrahlte Probe (linkes Spektrum) wird erwartungsgemäß vollständig abgewaschen. Nach 1 min Bestrahlung bei 100 °C (mittiges Spektrum) ist zwar eine gewisse Lösungsmittelresistenz vorhanden, jedoch ist die Vernetzung noch nicht abgeschlossen und so wird ein Großteil des Materials abgewaschen. Nach 6 min (rechtes Spektrum) hingegen ist die Vernetzung abgeschlossen und es wird nahezu kein Material abgewaschen.

Die Vernetzungsbedingungen sollten möglichst mild gewählt werden, da bei der späteren Präparation der Solarzellen die Spiro-Acr-Schicht direkt auf die Perowskit-Schicht aufgebracht wird und sichergestellt werden muss, dass der Perowskit nicht durch die Temperatureinwirkung bzw. UV-Bestrahlung übermäßigen Schaden nimmt. Daher wurde zunächst die Bestrahlungsdauer und Temperatur variiert, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen ein vollständig vernetztes System erreicht wird. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 dargestellt. Dabei wurde das nach dem Abwaschtest zurückgehaltene Material gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen.

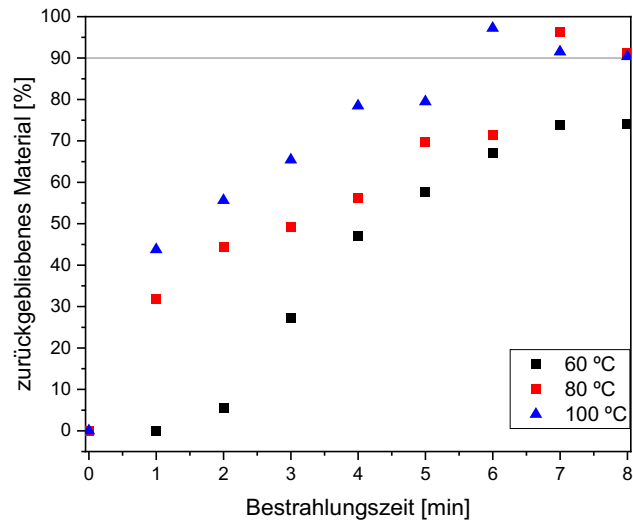


Abbildung 37. Graphische Zusammenfassung der Vernetzungstests für verschiedene Temperaturen. Dabei ist das nach den Abwaschtests auf dem Substrat zurückgebliebene Material in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit aufgetragen.

Es fällt auf, dass mit fortschreitender Zeit und mit höheren Temperaturen die Menge des zurückgehaltenen Materials zunimmt. Bei 100 °C erfolgt die Vernetzung am schnellsten und kann nach 6 min als vollständig betrachtet werden. Bei 80 °C wird die vollständige Vernetzung eine Minute später erreicht. Der Verlauf bei 60 °C weicht von den anderen beiden Kurven deutlich ab und es wird auch nach 9 min keine vollständige Vernetzung erreicht. Insgesamt unterliegen die Messungen gewissen Schwankungen, was sich vor allem durch die UV-Vis-Messungen ergibt, da nicht garantiert werden kann, dass bei beiden Spektren die exakt gleiche Stelle im Film beprobt wird. Besonders die Filme nach den ersten Minuten Bestrahlung weisen nach dem Abwaschtest Löcher und Inhomogenitäten auf. Je nachdem, welche Stelle des Films dann für die UV-Vis-Messung herangezogen wird, können sich so Unterschiede in der Absorption ergeben, die sich auf das Ergebnis auswirken. Die Messreihe wurde mehrere Male durchgeführt und in allen Fällen derselbe Trend beobachtet.

Im Folgenden wurde die Stabilität gemischter Filme aus Spiro-Acr und Spiro-OMeTAD untersucht, da auch für die Anwendung in der Solarzelle der Einsatz einer Mischung angedacht war. Dazu wurden Mischungen von Spiro-OMeTAD und Spiro-Acr als Film aufgebracht und nach vollständiger Vernetzung einem Abwaschtest unterzogen, um die Lösungsmittelstabilität der Mischungen zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 38 zusammengefasst.

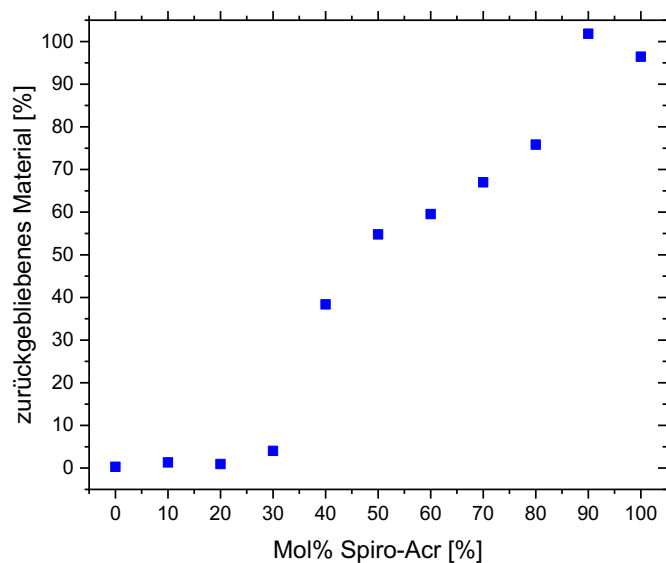


Abbildung 38. Zusammenfassung des Vernetzungstests gemischter Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr Filme. Dabei ist das nach dem Abwaschtest auf dem Film befindliche Material in Abhängigkeit des Spiro-Acr-Anteils im Film aufgetragen. Die Vernetzung erfolgte bei 80 °C.

Erwartungsgemäß wurden die Filme mit keinem bzw. geringem Anteil an Spiro-Acr vollständig abgewaschen, da zu wenig Acrylate vorhanden sind, um eine Lösungsmittelbeständigkeit hervorzurufen. Im Bereich von 40 – 80 % Spiro-Acr-Anteil stieg auch die Menge des auf dem Substrat zurückbleibenden Materials linear an, bis schließlich im Fall von 90 % bzw. 100 % Spiro-Acr eine nahezu vollständige Retention erreicht wurde.

Schließlich sollte die Stabilität von dotierten, gemischten Proben untersucht werden. Dazu wurden Mischungen aus Spiro-OMeTAD und Spiro-Acr mit steigendem Acrylat-Anteil hergestellt. Alle Proben enthielten 14 % Spiro-Acr(TFSI)₂ zur Dotierung zugesetzt. Die Dotierstoffkonzentration von 14 % wurde in Anlehnung an die Literatur gewählt, da Tan *et al.*³ mit 14 % Spiro-OMeTAD(TFSI)₂ die besten Ergebnisse erzielten. Die UV-Vis-Absorptionsspektren vor (links) und nach (rechts) dem Vernetzen sind in Abbildung 39 zu sehen.

Da das Absorptionssignal im Bereich von 500 nm auch nach der Vernetzung keine Veränderung zu vorher aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass die dotierten Spiro-Spezies unter den Vernetzungsbedingungen stabil bleiben und keine Zersetzungseffekte auftreten.

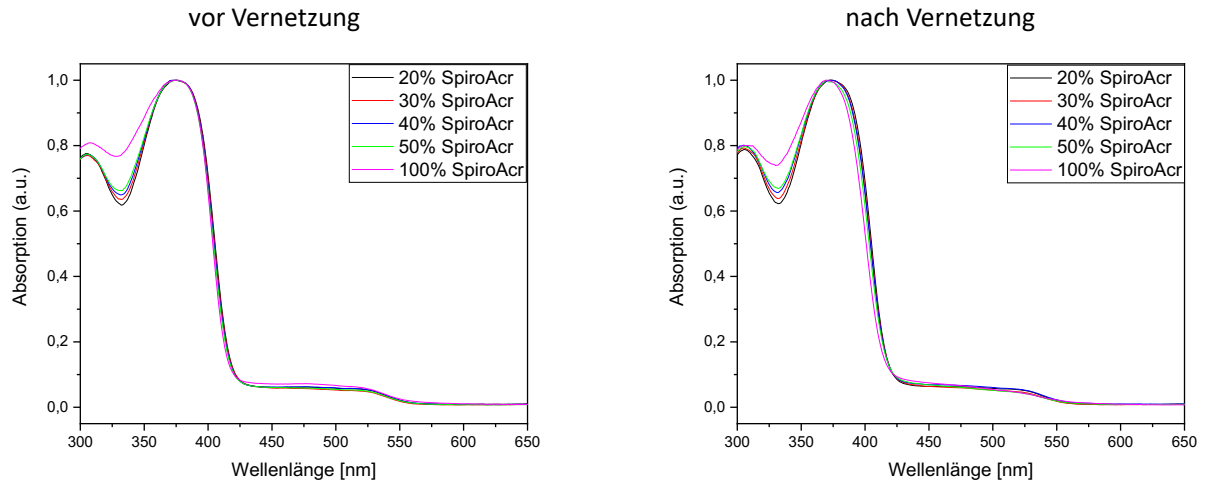


Abbildung 39. UV-Vis-Absorptionsspektren von gemischten Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr Filmen, die mit 14 % Spiro-Acr(TFSI)₂ dotiert wurden jeweils vor (linke Seite) und nach dem Vernetzen (rechte Seite). Die unveränderte Schulter im Bereich von 500 nm deutet darauf hin, dass die oxidierten Spiro-Spezies die Vernetzungsbedingungen unbeschadet überstehen. Die Vernetzung erfolgte bei 80 °C.

4.1.4 Untersuchungen zur Leitfähigkeit

Nachdem sich in Bezug auf die Stabilität der dotierten Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr-Mischungen keine Probleme durch die Vernetzung ergaben, sollte nun die Leitfähigkeit der Mischungen untersucht werden. Wieder wurden Mischungen von Spiro-OMeTAD und Spiro-Acr mit variierendem Anteil an Spiro-Acr hergestellt und mit 14 % Spiro-Acr(TFSI)₂ dotiert.

Von Filmen der Mischungen auf OFET-Substraten wurden dazu jeweils vor und nach der Vernetzung Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen. Aus diesen lässt sich bei Kenntnis der Schichtdicke die spezifische Leitfähigkeit nach der folgenden Formel berechnen:

$$\sigma = \frac{l \times \frac{\partial I}{\partial U}}{b \times d(\text{film})} \quad (4)$$

l ist hierbei die Kanallänge der Devices auf den Substraten, b die Kanalbreite und $d(\text{film})$ die Schichtdicke des Films. Die berechneten Werte für die Leitfähigkeiten sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst und in der Abbildung 40 gegen den Spiro-Acr Gehalt des jeweiligen Films aufgetragen.

Tabelle 2. Aus den I-U-Kennlinien berechnete Leitfähigkeiten der dotierten, gemischten Spiro-Proben.

Anteil an Spiro-Acr [%]	σ vor Vernetzen [S/cm]	σ nach Vernetzen [S/cm]
20	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-4}$
30	$8.09 \cdot 10^{-5}$	$7.62 \cdot 10^{-5}$
40	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$1.29 \cdot 10^{-4}$
50	$2.79 \cdot 10^{-5}$	$1.86 \cdot 10^{-5}$
100	$7.19 \cdot 10^{-6}$	$2.05 \cdot 10^{-6}$

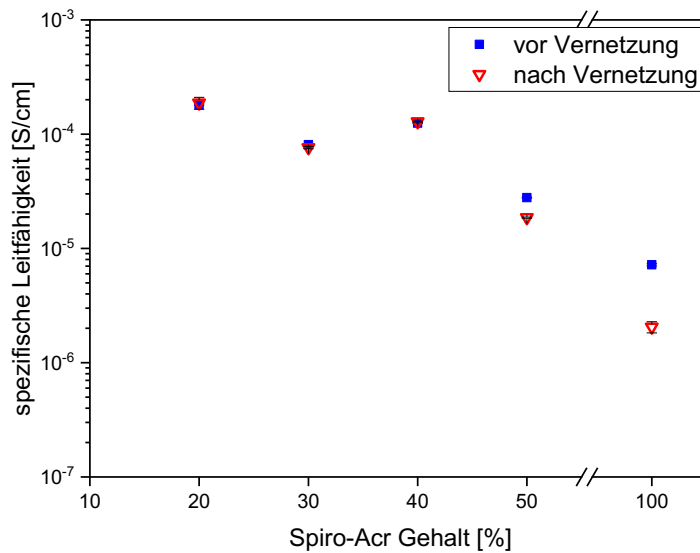


Abbildung 40. Spezifische Leitfähigkeiten vor und nach Vernetzung von gemischten Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr Proben, die mit 14 % Spiro-Acr(TFSI)₂ dotiert wurden.

Die Filme mit 20-40 % Spiro-Acr weisen eine Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-4} S/cm auf, die als ausreichend für den Einsatz in Perowskit-Solarzellen betrachtet wird. Erfreulicherweise liegt die Leitfähigkeit dieser Proben auch nach dem Vernetzen im selben Bereich. Mit zunehmendem Spiro-Acr-Gehalt nimmt die Leitfähigkeit ab und auch der Effekt der Vernetzung tritt deutlicher zu Tage, was sich im Abfall der Leitfähigkeiten der vernetzten Proben bemerkbar macht. Die Leitfähigkeit von undotiertem Spiro-OMeTAD wird in der Literatur im Bereich von $2.5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-8} angegeben,⁵ während mit LiTFSI dotierte Spiro-OMeTAD-Filme typischerweise eine Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-5} aufweisen.^{5,52} Tan *et al.*³ geben für einen Film aus Spiro-OMeTAD mit 14 % Spiro-OMeTAD(TFSI)₂ eine Leitfähigkeit von ca. 10^{-3} S/cm an.

4.1.5 Tests in Solarzellen

Als Kompromiss aus der Leitfähigkeit der Lochtransport-Schicht und der Tatsache, dass trotzdem genug Spiro-Acr-Anteil im Film vorhanden ist, um einen Effekt der Vernetzung beobachten zu können, wurde beschlossen, eine Mischung aus 60 % Spiro-OMeTAD und 40 % Spiro-Acr für den Test in der Solarzelle einzusetzen. Wie in den Voruntersuchungen auch, wurden 14 % Spiro-Acr(TFSI)₂ zur Dotierung eingesetzt. Als Referenz-HTM wurde klassisches Spiro-OMeTAD mit LiTFSI/tBP-Dotierung herangezogen. In allen Fällen wurde mit der Zellarchitektur FTO/c-TiO₂/PCBA/Cs_{0.05}((FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15})_{0.95}/HTM/Au gearbeitet. Der Aufbau folgt der in Kap. 2.1.1, Abbildung 8 dargestellten Architektur.

Die Kenngrößen der Zellen vor und nach Vernetzung und die der Referenzzellen sind in Tabelle 3 zusammengefasst und in Abbildung 41 dargestellt.

Tabelle 3. Kenngrößen der Solarzellen mit 60 % Spiro-OMeTAD und 40 % Spiro-Acr vor und nach Vernetzung im Vergleich zu Referenzzellen mit LiTFSI/tBP-dotiertem Spiro-OMeTAD. Die Werte stellen das arithmetische Mittel aus 7-8 Zellen dar.

HTM	I _{sc} [mA/cm ²]	U _{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
Spiro-Acr vor Vernetzen	16.67	0.95	63.82	10.39
Spiro-Acr nach Vernetzen	16.62	0.98	67.34	11.07
Spiro-OMeTAD (Referenz)	17.76	1.03	76.21	13.99

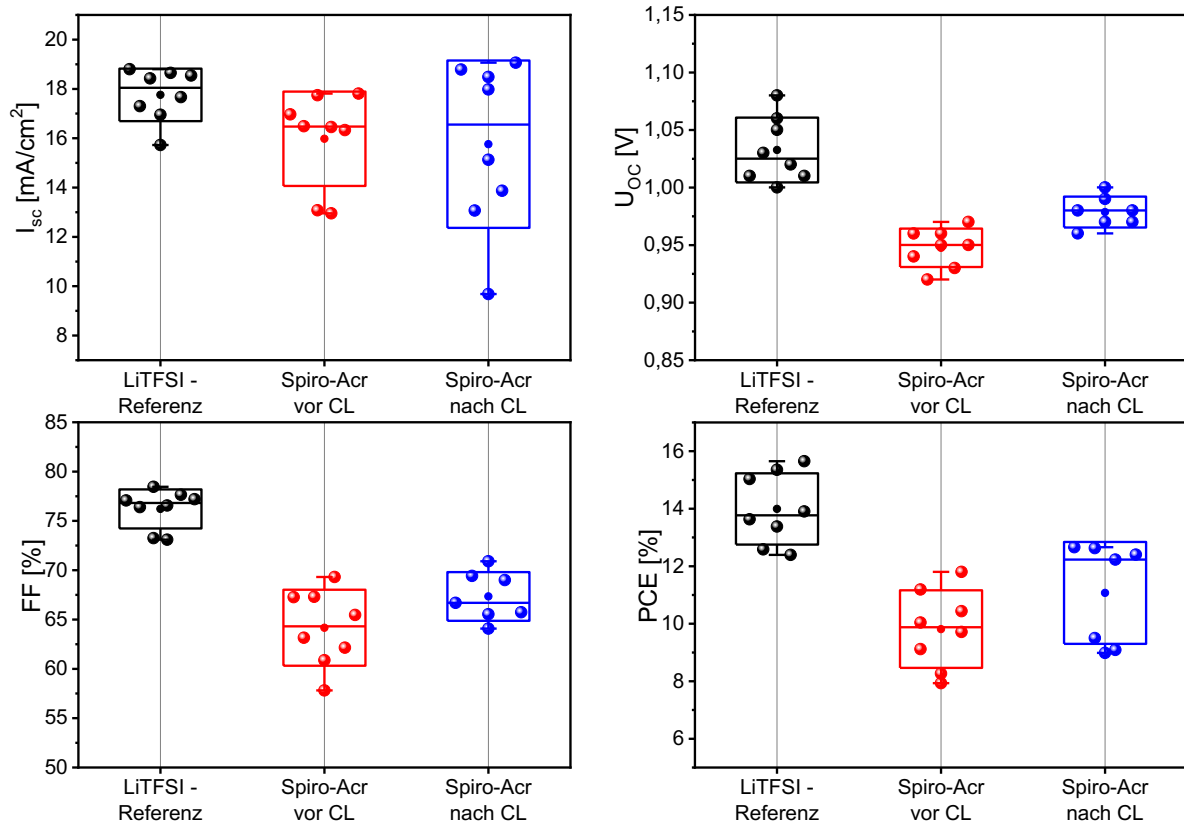


Abbildung 41. Kenngrößen der Zellen mit 60 % Spiro-OMeTAD und 40 % Spiro-Acr vor und nach dem Vernetzen und der Referenzzellen mit LiTFSI-dotiertem Spiro-OMeTAD. (von Dr. John Mohanraj, Universität Bayreuth)

Es fällt auf, dass die vernetzten Zellen eine höhere durchschnittliche Effizienz und Leerlaufspannung erreichen, als vor dem Vernetzen. Insgesamt erreichen die Referenzzellen mit LiTFSI-dotiertem Spiro-OMeTAD einen höheren Wirkungsgrad, was hauptsächlich mit der höheren Leerlaufspannung und dem höheren Füllfaktor zu erklären ist.

Anschließend wurde bei gleichbleibendem Verhältnis von 60 % Spiro-OMeTAD und 40 % Spiro-Acr die Konzentrationen des Dotierstoffs Spiro-Acr(TFSI)₂ zwischen 12 % und 16 % variiert und die Performance der vernetzten Zellen untersucht. Es wurde auch ein Satz nicht vernetzter Zellen untersucht, die eine Mischung aus 86 % Spiro-OMeTAD und 14 % Spiro-Acr(TFSI)₂ als HTM enthalten. Die Parameter der Zellen sind in Tabelle 4 zusammengefasst und in Abbildung 42 dargestellt.

Ergebnisse

Tabelle 4. Kenngrößen der vernetzten Solarzellen mit 60 % Spiro-OMeTAD und 40 % Spiro-Acr mit variierender Konzentration an Spiro-Acr(TFSI)₂. Zum Vergleich sind auch die Daten der Zellen mit Spiro-OMeTAD, das mit 14 % SpiroAcr(TFSI)₂ dotiert wurde, enthalten. Die Werte stellen das arithmetische Mittel aus 8 Zellen dar.

HTM	I_{sc} [mA/cm ²]	U_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
60/40 mit 12 % Spiro-Acr(TFSI) ₂	17.12	0.98	69.37	11.61
60/40 mit 14 % Spiro-Acr(TFSI) ₂	17.14	0.97	67.38	11.24
60/40 mit 16 % Spiro-Acr(TFSI) ₂	16.68	0.97	59.01	9.53
Spiro-OMeTAD mit 14 % Spiro-Acr(TFSI) ₂	15.68 ^a	0.92 ^a	61.14 ^a	8.88 ^a

^a in dieser Messreihe wurden nur 6 funktionierende Devices erhalten.

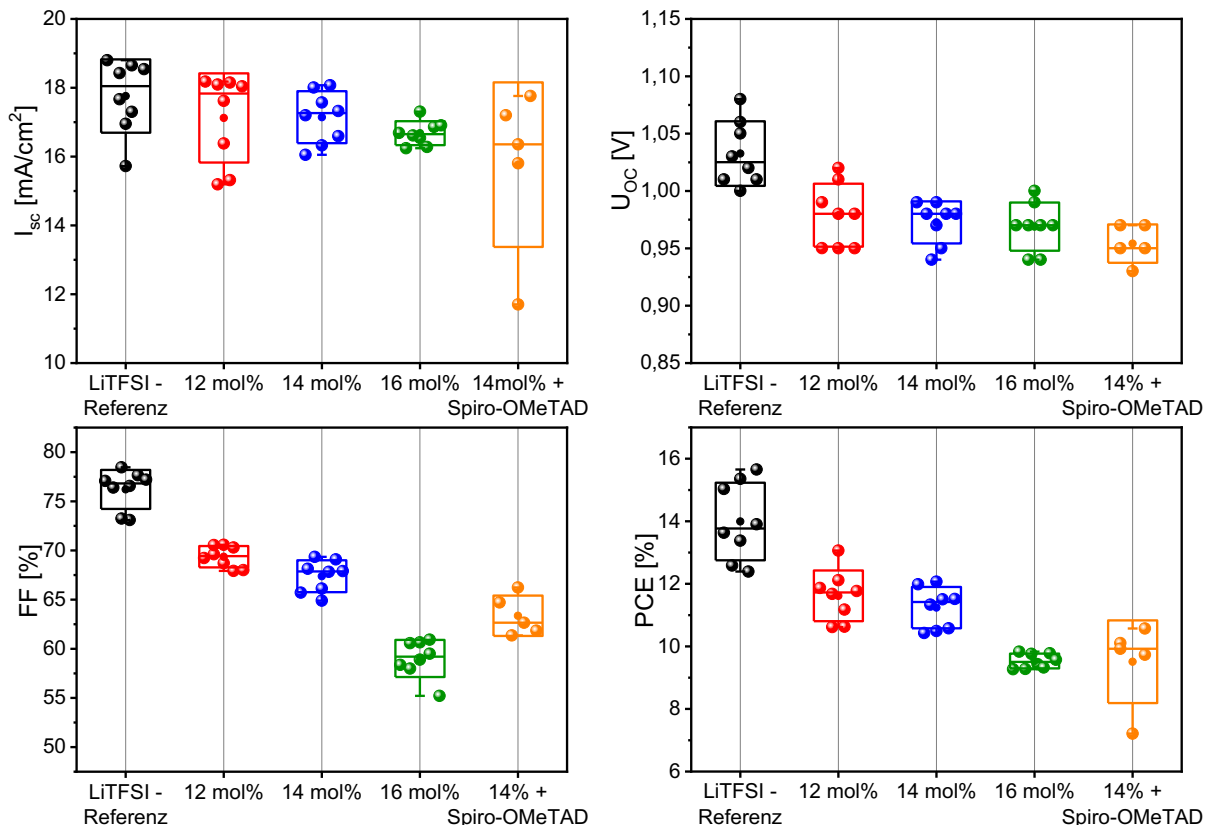


Abbildung 42. Kenngrößen der vernetzten Solarzellen mit 60 % Spiro-OMeTAD und 40 % Spiro-Acr mit variierender Konzentration an Spiro-Acr(TFSI)₂. Zum Vergleich sind auch die Daten der Zellen mit Spiro-OMeTAD, das mit 14 % SpiroAcr(TFSI)₂ dotiert wurde und die Daten der LiTFSI/Spiro-OMeTAD-Referenzzellen, enthalten. (von Dr. John Mohanraj, Universität Bayreuth)

Eine steigende Konzentration an Spiro-Acr(TFSI)₂ wirkt sich besonders negativ auf den Füllfaktor und damit die Effizienz aus. Während bei 12 mol% und 14 mol% sehr ähnliche Werte erhalten werden (69.37 % bzw. 67.38 % Füllfaktor und 11.61 % bzw. 11.24 % PCE), brechen diese Werte bei Verwendung von 16 mol% Spiro-Acr(TFSI)₂ deutlich auf 59.01 % Füllfaktor und

9.53 % Wirkungsgrad ein. Interessanterweise liefern die Zellen, bei denen Spiro-OMeTAD mit 14 mol% Spiro-Acr(TFSI)₂ dotiert wurde, deutlich schlechtere Werte im Vergleich zu den Zellen, bei denen eine Mischung aus Spiro-OMeTAD und Spiro-Acr eingesetzt wurde.

Abschließend soll mithilfe eines MPP-Tracking-Experiments die Betriebsstabilität von vernetzten und unvernetzten Zellen mit den LiTFSI-Referenzzellen verglichen werden. In der nachfolgenden Abbildung 43 ist die Stromdichte in Abhängigkeit der Messdauer aufgetragen.

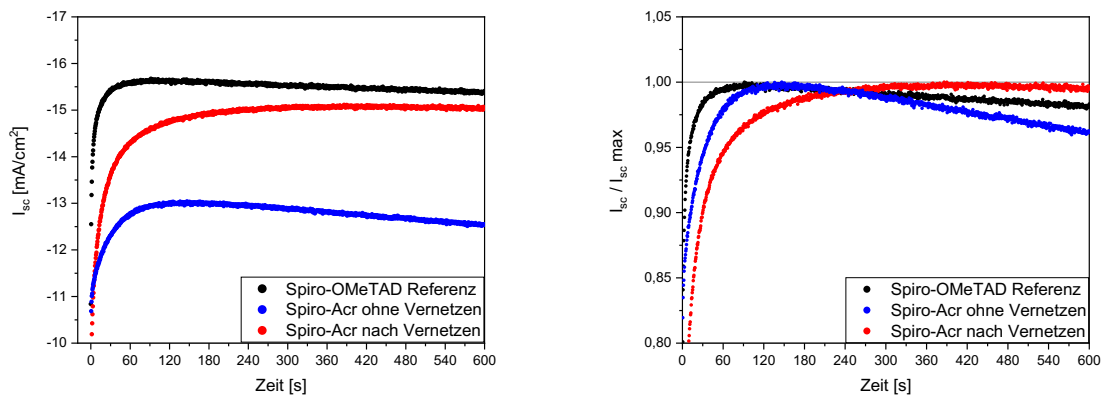


Abbildung 43. Kurzschlussstromdichte I_{sc} der LiTFSI-Referenzzellen (schwarz) und der Spiro-Acr-Zellen vor (blau) und nach Vernetzen (rot) über den Verlauf von 10 min. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurvenverläufe wurden die Werte im rechten Graph auf ihre jeweiligen Maximalwerte normiert. (von Dr. John Mohanraj, Universität Bayreuth)

Wie in den Vergleichsexperimenten zuvor reichte die Leistung der Zellen mit Spiro-Acr/Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr(TFSI)₂ nicht an die des Referenzsystems Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP heran und auch hier ist die Leistung des Systems nach dem Vernetzen größer als im unvernetzten Fall. Bei Betrachtung der relativen Kurvenverläufe fällt auf, dass sowohl die unvernetzte Spiro-Acr-Zelle (blaue Kurve), als auch die Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP-Referenz (schwarze Kurve) schneller ihren Maximalwert erreichten, als die vernetzte Spiro-Acr-Zelle (rote Kurve), allerdings direkt nach Erreichen des Maximalwerts langsam wieder abnahmen. Die vernetzte Spiro-Acr-Zelle erreichte zwar erst nach ungefähr fünf Minuten ihren Maximalwert, hielt diesen jedoch für die Dauer des Experiments. Die Vernetzung trägt also zur Stabilisierung der Zelle bei.

4.1.6 Fazit

Es wurde eine verlässliche und effiziente Syntheseroute zu Spiro-Acr entwickelt, einem Derivat von Spiro-OMeTAD, bei dem formal vier Methoxygruppen durch vernetzbare Acrylatgruppen substituiert sind. Im Gegensatz zur bisher im Arbeitskreis bekannten Synthese,⁸⁶ bei der die Acrylate statistisch und in schwer reproduzierbarer Anzahl verteilt sind, lässt sich die Zielverbindung stets mit exakt vier Acrylaten und auch in größerem Maßstab herstellen. Aus Spiro-Acr lässt sich in Anlehnung an Literaturarbeiten^{2,3} das dikationische Salz Spiro-Acr(TFSI)₂ synthetisieren, welches zur Dotierung von Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr-Mischungen eingesetzt werden kann. Die dabei erreichten Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-4} S/cm sind zufriedenstellend. Beim Einsatz in Perowskit-Solarzellen wurden Effizienzen von knapp über 11 % erreicht, die allerdings etwas hinter dem Referenz-System Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP (rund 14 %) zurückbleiben. Untersuchungen zur Betriebsstabilität der Zellen zeigen jedoch den positiven Effekt der Vernetzung, da die Stromdichte der vernetzten Spiro-Acr-Zellen über die Dauer des Experiments stabil blieb, während diese im Fall der LiTFSI-Referenzzellen, aber auch bei unvernetztem Spiro-Acr schon kurz nach Erreichen ihres Maximalwerts wieder zu sinken begann.

4.2 Synthese und Charakterisierung von PTAA mit definierten Endgruppen und Versuche zur Synthese eines vernetzbaren PTAA-Derivats

Neben Spiro-OMeTAD ist auch das polymere PTAA ein wichtiges Lochtransportmaterial für Perowskit-Solarzellen. Nach erfolgreicher Synthese von klassischen PTAA ausgehend vom Monomer **10** soll die Monomerstruktur anschließend modifiziert werden, wobei eine der drei Methylgruppen formal durch eine vernetzbare Acrylatgruppe ersetzt wird (Abbildung 44, Struktur **11**). Diese soll auf der letzten Stufe durch Veresterung des Phenols **12** eingeführt werden. Die Phenolverbindung **12** geht durch Abspaltung der Schutzgruppe und doppelte Bromierung aus dem Triphenylamin **14** hervor, welches über Buchwald-Hartwig-Kupplung aus Diphenylamin (**15**) und der geschützten Bromverbindung **16** synthetisiert werden soll. Verbindung **16** wäre schließlich aus dem kommerziell erhältlichen Bromphenol **17** durch Einbringen der jeweiligen Schutzgruppe zugänglich.

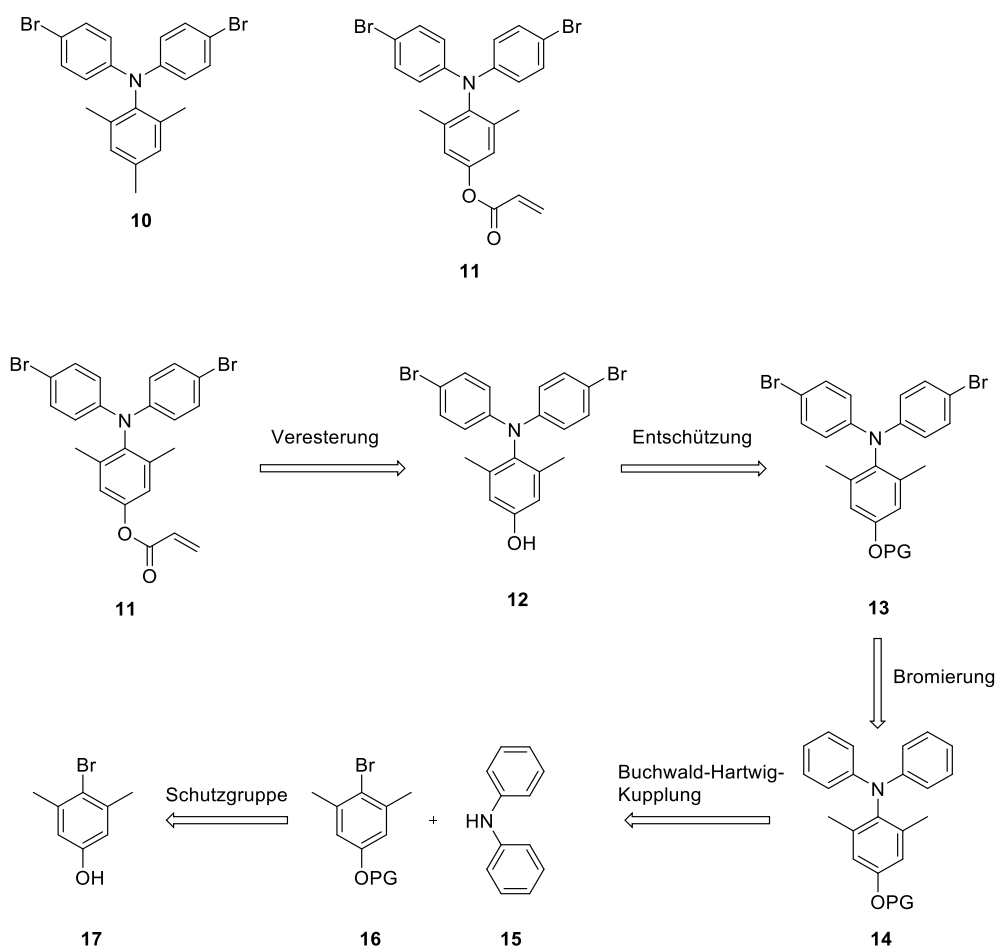


Abbildung 44. Vergleich des PTAA-Referenz-Monomers **10** mit dem geplanten Acrylat-Monomer **11** und retrosynthetische Zerlegung von **11** zum käuflichen Bromphenol **17**.

4.2.1 Synthesen der Monomere und Endcapper

4.2.1.1 Versuche zur Synthese des vernetzbaren Monomers mit MOM-Schutzgruppe

Zunächst sollte versucht werden, die phenolische OH-Gruppe als MOM-Acetal zu schützen, da sich die MOM-Gruppe unter mild sauren Bedingungen leicht entfernen lassen sollte und so die Entschützung eventuell *one pot* mit der Bromierung erfolgen könnte, um eine zusätzliche Stufe zu sparen. Die Synthese des MOM-geschützten, bromierten Triphenylamins **13a** ist in Abbildung 45 zu sehen. Die MOM-Schützung des entsprechenden Bromphenols **17** erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift⁹⁰ und ergab die geschützte Bromverbindung **16a** in 66 % Ausbeute (vgl. Lit.⁹⁰ 77 %). Die anschließende Buchwald-Hartwig Aminierung verlief ohne Probleme und Triphenylamin **14a** wurde in 71 % Ausbeute erhalten. Die nachfolgende Bromierung zu **13a** gelang in 87 % Ausbeute. Versuche einer *one pot* Bromierung und Entschützung in CHCl_3 /Essigsäure, bei der im besten Fall die MOM-Gruppe gleich mit entfernt würde und direkt der bromierte Phenol **11** erhalten werden sollte, scheiterten. Leider erwies sich die MOM-Gruppe als säureresistenter, als erwartet und es wurde ausschließlich die geschützte Spezies **13a** erhalten.

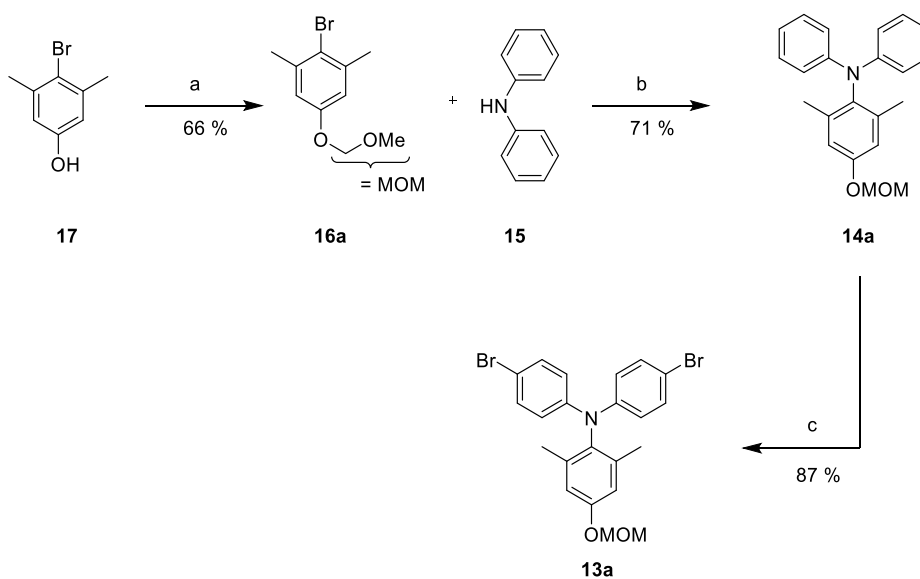
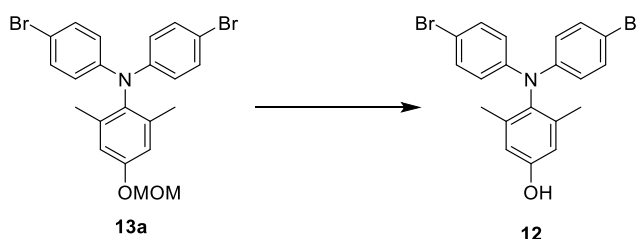


Abbildung 45. Synthese des bromierten, MOM-geschützten Triarylamins **13a** ausgehend vom Bromphenol **17**.

Reagenzien und Bedingungen: a) Dimethoxymethan (20.0 Äquiv.), P_2O_5 , CH_2Cl_2 , 1 h; b) MOM-Bromphenol **16a** (1.10 Äquiv.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 mol%), $\text{P}(\text{tBu})_3$ (6 mol%), NaOtBu (1.4 equiv.), Toluol, Δ , 20 h; c) N-Bromsuccinimid (NBS) (2.00 Äquiv.), DMF, RT, 1 h.

Also wurden im nächsten Schritt verschiedene Reagenzien zur MOM-Entschützung getestet. Bei Einsatz von 2M Salzsäure (Tabelle 5, Eintrag 1) ließ sich überhaupt kein Reaktionsfortschritt beobachten. Die wesentlich stärkere Säure TFA (Eintrag 2) ergab das entschützte Produkt **12** in immerhin 30 % Ausbeute, aber die 22 % zurückgewonnenes Edukt **13a** legen nahe, dass die Reaktion nicht vollständig ablief. Da der Einsatz weiterer Protonensäuren als wenig vielversprechend erachtet wurde, sollte im nächsten Schritt eine Entschützung mit Lewis-Säuren versucht werden.⁹¹ Die Reaktion mit 10 mol% TiCl₄ (Eintrag 3) führte zwar zum gewünschten Phenol **12**, jedoch nur in unzufriedenstellenden 31 % Ausbeute. Da auch 28 % Edukt reisoliert wurden, sollte im nächsten Schritt (Eintrag 4) versucht werden, die Reaktion durch mehr TiCl₄ zu vollständigem Umsatz zu treiben. Dies schlug allerdings fehl und neben dem gewünschten Produkt **12** wurde per DC eine beträchtliche Zersetzung beobachtet.

Tabelle 5. Screening zur MOM-Entschützung von **13a**.



Eintrag	Reagenz und Bedingungen	Ausbeute
1	2M HCl (5 Äquiv.), ü.N.	Keine Entschützung
2	TFA (10 Äquiv.), ü.N.	30 % + 22 % 13a
3	TiCl ₄ (10 mol%)	31 % + 29 % 13a
4	TiCl ₄ (50 mol%)	25 %

Weitere Versuche wurden nicht unternommen und die Route verworfen.

4.2.1.2 Synthese des vernetzbaren Monomers mit TBS-Schutzgruppe

Da die MOM-Entschützung von **13a** nicht bzw. nur mit unbefriedigenden Ausbeuten gelang, sollte die Route nun modifiziert und eine TBS-Schutzgruppe verwendet werden, da sich diese nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Fluorid (z.B. durch TBAF) unter sehr milden Bedingungen entfernen lässt.

Die TBS-Schutzung des Bromphenols **17** gelang nahezu quantitativ in 95 % Ausbeute (s. Abb. 46). Die anschließende Buchwald-Hartwig-Kupplung (\rightarrow **14b**) und Bromierung (\rightarrow **13b**) verliefen ohne Probleme und in guten Ausbeuten von 84 % bzw. 96 %. Nach TBS-Entschützung von **13b** mit TBAF wurde Phenol **12** in sehr guten 98 % Ausbeute erhalten. Prinzipiell können die Bromierung und Entschützung auch *one pot* durchgeführt werden, allerdings in deutlich schlechterer Ausbeute von 62 % (gegenüber 94 % über beide Stufen, wenn man die Stufen nacheinander durchführt).

Schlussendlich wurde die Phenolverbindung **12** in einer Steglich-artigen Veresterung mit einem Überschuss Acrylsäurechlorid umgesetzt und das gewünschte Monomer **11** wurde in 84 % Ausbeute erhalten.

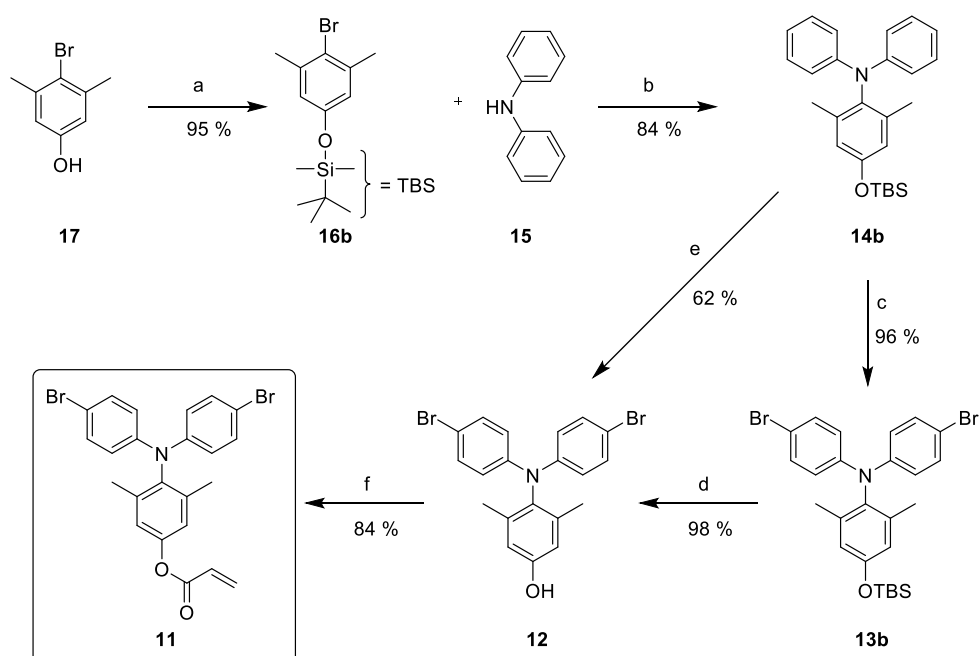


Abbildung 46. Synthese des vernetzbaren Monomers **11** ausgehend von Phenol **17** unter Verwendung einer TBS-Schutzgruppe.

Reagenzien und Bedingungen: a) TBSCl (1.10 Äquiv.), NEt_3 (1.50 Äquiv.), DMF, RT, 18 h; b) Diphenylamin (**15**) (1.10 Äquiv.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 mol%), $\text{P}(\text{tBu})_3$ (6 mol%), NaOtBu (1.40 Äquiv.), Toluol, Δ , 18 h; c) N-Bromsuccinimid (2.00 Äquiv.), CHCl_3 , RT, 2 h; d) TBAF (2.00 Äquiv.), THF, RT, 2 h; e) N-Bromsuccinimid (2.00 Äquiv.), $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$, RT, 1 h, dann TBAF (1.80 Äquiv.), RT, 18 h; f) DMAP (0.10 Äquiv.), NEt_3 (2.50 Äquiv.), Acryloylchlorid (10.0 Äquiv.), THF, RT, 18 h.

Es sei erwähnt, dass sich die ganze Reaktionssequenz ohne Schwierigkeiten im 30 mmol-Maßstab durchführen lässt und somit ein robuster Zugang erarbeitet wurde, um große Mengen des Monomers **11** für die nachfolgenden Reaktionen zu erhalten.

4.2.1.3 Synthese des Endcappers 20

Im Laufe des Screenings zur Yamamoto-Polymerisation (s. Kap. 4.2.2) stellte es sich als notwendig heraus, dass der Endcapper eine maximale Strukturähnlichkeit zur Wiederholeinheit aufweist, daher sollte das nur an einer Stelle bromierte Monomer als Endcapper dienen.

Dazu wurden Diphenylamin (**15**) und Mesitylbromid (**18**) in einer Buchwald-Hartwig-Kupplung umgesetzt und das gewünschte Triphenylamin **19** wurde in sehr guten 92 % Ausbeute erhalten (s. Abb. 47). Die anschließende Umsetzung mit genau einem Äquivalent NBS ergab schließlich das gewünschte Mono-bromierte Produkt **20** in 82 % Ausbeute.

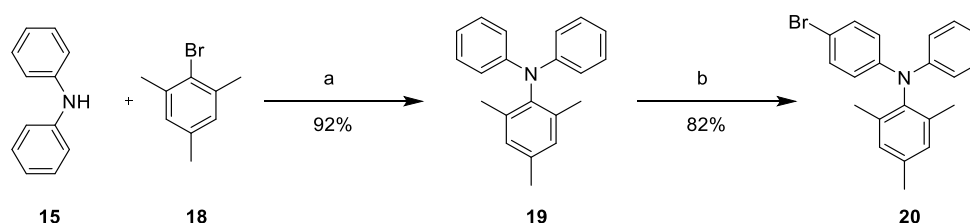


Abbildung 47. Synthese des Endcappers **20** ausgehend von Diphenylamin (**15**) und Mesitylbromid (**18**).

Reagenzien und Bedingungen: a) Diphenylamin (**15**) (1.10 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (3 mol%), P(tBu)₃ (6 mol%), NaOtBu (1.40 Äquiv.), Toluol, Δ, 18 h; b) N-Bromsuccinimid (1.00 Äquiv.), CHCl₃, RT, 3 h.

Die Monobromierung aromatischer Verbindungen mit NBS ist in der Literatur relativ häufig beschrieben.^{92,93} Die Bildung der zweifach bromierten Spezies wurde nicht beobachtet, vermutlich verläuft die zweite Bromierung deutlich langsamer, da die monobromierte Spezies eine geringfügig niedrigere Elektronendichte aufweist, als die Ausgangsverbindung **19**. Da sich die NMR-Spektren vor und nach der Bromierung sehr ähnelten, erfolgte die zweifelsfreie Identifizierung des Produkts mittels GC/MS. Die beiden M⁺-Peaks bei m/z = 367 und m/z = 365 mit der für Brom typischen Isotopenverteilung von 50:50 beweisen eindeutig, dass es sich um die Zielverbindung handelt.

4.2.2 Screening der Yamamoto-Polymerisation

Da die Yamamoto-Polymerisation aufgrund der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Nickel-Reagenzien als synthetisch anspruchsvoll gilt, sollte zunächst mit dem kommerziell erhältlichen Monomer **10** gearbeitet werden, um einerseits ein Gefühl für die Reaktion zu bekommen, andererseits um die optimalen Reaktionsbedingungen für PTAA auszuarbeiten.

Von halbleitenden Polymeren ist bekannt, dass das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und die Endgruppen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften haben kann und es Schwierigkeiten bereiten kann, exakte Reproduzierbarkeit von Charge zu Charge zu gewährleisten.^{5,37} Deshalb wurde besonderes Augenmerk auf eine hohe Reproduzierbarkeit gelegt und eine möglichst saubere und nebenreaktionsarme Reaktionsführung angestrebt. Als Standard-Reaktionsbedingungen wurden je zwei Äquivalente Ni(COD)₂, Cyclooctadien und 2,2'-Bipyridyl eingesetzt und die Reaktion für 24 h bei 80 °C in Toluol/DMF gerührt. Als Endcapper wurde 4-Bromtriphenylamin (**21**) verwendet.

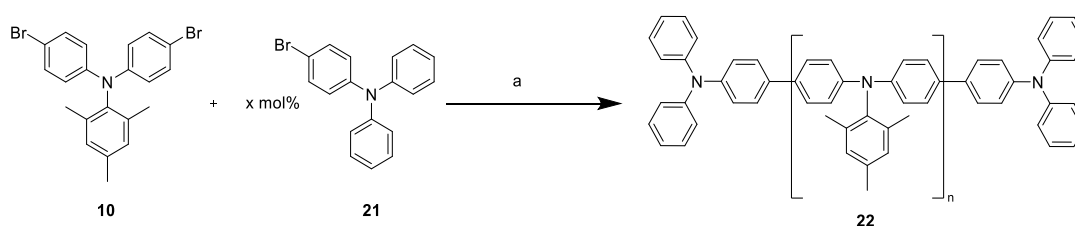


Abbildung 48. Yamamoto-Polymerisation des Referenz-Monomers **10** unter Verwendung von 4-Bromtriarylammin (**21**) als Endcapper.

Reagenzien und Bedingungen: a) Ni(COD)₂ (2.00 Äquiv.), COD (2.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.00 Äquiv.), **21** (0.025 – 0.20 Äquiv.), Toluol/DMF, 80 °C, 24 h.

Als erster Parameter wurde die Menge des eingesetzten Endcappers variiert und die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere analysiert (Tabelle 6).

Tabelle 6. Molekulargewichtsbereiche der Polymere bei Variation der Menge des Endcappers **21**.

% Endcapper	M _n [Da] ^a	M _w [Da] ^a	Đ _M
20	2800	7000	2,52
10	4600	11300	2,44
5	6000	18000	3,00
2.5	6600	28500	4,17

^a GPC mit Polystyrol-Eichung, o-Dichlorbenzol als interner Standard

Erwartungsgemäß nimmt das durchschnittlich erreichte Molekulargewicht mit erhöhtem Endcapper-Einsatz ab. Aus den GPC-Diagrammen (Abbildung 49) kann man erkennen, dass bis etwa 3000 Da die Signale einzelner Oligomere hervortreten. Außerdem fällt auf, dass besonders die Kurven mit 5 % und 2.5 % Endcapper deutlich von einem monomodalen

Kurvenverlauf abweichen, was sich auch an den zunehmend größer werdenden Dispersitäten ablesen lässt. Diese Schulter deutet auf niedermolekulare Ketten hin, die z.B. durch vorzeitigen Abbruch entstanden sein können.

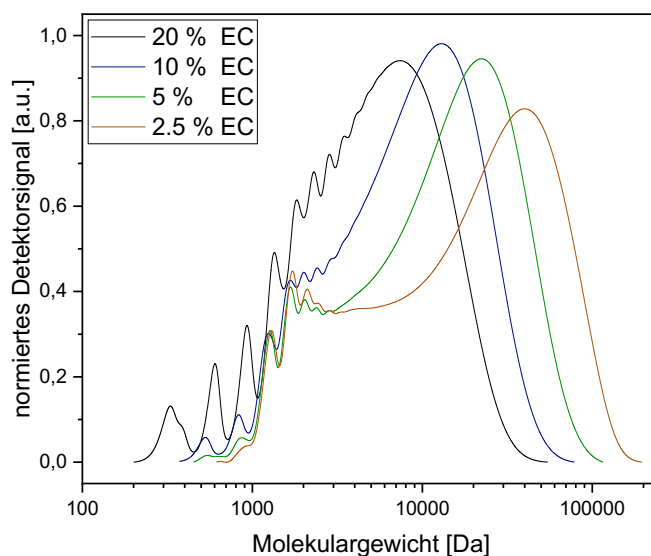


Abbildung 49. Analytische GPC-Diagramme der synthetisierten Polymere mit unterschiedlichen Mengen des Endcappers **21** (Polymer-GPC mit Polystyrol-Kalibrierung).

Daher wurde im nächsten Schritt die Menge an Endcapper bei 5 % konstant gelassen und andere Reaktionsparameter variiert, um eventuell den Kettenabbruch und die Breite der Molekulargewichtsverteilung zu beeinflussen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Molekulargewichtsbereiche der Polymere bei Variation der Reaktionsbedingungen.

Standard-Reaktionsbedingungen: Ni(COD)₂ (2.0 Äquiv.), COD (2.0 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.0 Äquiv.), 4-Brom-triarylammin (**21**) (5 mol%) als Endcapper, DMF/Toluol, 24h, 80 °C.

Eintrag	Veränderung zu Standard	M _n [Da] ^a	M _w [Da] ^a	Đ _M
1	-	6000	18000	3,00
2	72h Laufzeit	5800	17000	2,95
3	Je 3 Äquivalente Reagenzien	5300	15000	2,85
4	60 °C	6100	18800	3,10
5	Veränderte Zugabereihenfolge	4100	11900	2,91
6	Mikrowelle, 80 °C, 3h	4200	11600	2,76

Ergebnisse

7	Mikrowelle, 130 °C, 0.5h	4600	15400	3,34
8	Eintrag 7, Endcapper 20	6700	18800	2,80
9	Eintrag 8 in THF	7000	17800	2,54

^a GPC mit Polystyrol-Eichung, o-Dichlorbenzol als interner Standard

Zunächst wurde in Betracht gezogen, dass die Reaktion nach 24 h eventuell noch gar nicht abgeschlossen ist und die Kettenabbrüche durch den zu frühen Reaktionsabbruch induziert wurden, jedoch brachte auch eine Verlängerung der Laufzeit (Eintrag 2) kein anderes Ergebnis. Auch eine erhöhte Menge Nickel oder eine Absenkung der Reaktionstemperatur (Einträge 3 und 4) brachten keine Verbesserung.

Zhang *et al.*⁹⁴ beobachteten bei ihrer Synthese von Poly(carbazol)en, dass eine Veränderung der Zugabereihenfolge (also die Zugabe der Nickel-Lösung zum Monomer) zu einer deutlichen Erhöhung des durchschnittlich erreichten Molekulargewichts führte. Die Autoren vermuteten die Entstehung einer anderen Intermediär-Spezies, die weniger zersetzungs- oder hydrolyseanfällig sei. Im Gegensatz zu den Polycarbazolen konnte für die eigene Polymerisation jedoch kein positiver Effekt durch die veränderte Zugabereihenfolge (Eintrag 5) beobachtet werden. Als nächstes wurde die Reaktion im Mikrowellen-Reaktor erhitzt, da der Einsatz vom Mikrowellen typischerweise zu deutlich kürzeren Reaktionszeiten bei gleichzeitig besseren Ausbeuten und weniger Nebenreaktionen führen sollte.^{95–97} Eine Erhöhung von 80 auf 130 °C (Eintrag 6 vs. 7) führte zu noch kürzerer Reaktionszeit bei einer gleichzeitigen Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichts in einen Bereich, der den konventionell geheizten Reaktionen nahe kommt. Neben der kürzeren Reaktionszeit brachte der Einsatz der Mikrowelle eine deutliche Vereinfachung des Handlings mit sich. Bei der klassisch geführten Reaktion muss die Lösung des sehr empfindlichen Nickel-Komplexes in einem separaten Kolben angesetzt und aufwändig entgast werden, bevor sie durch Heizen bei 60 °C für 30 Minuten aktiviert wird. Anschließend wird die Polymerisation dann durch Zugabe der separat entgasten Monomer-Lösung gestartet. Bei der Mikrowellen-Reaktion werden die empfindlichen Reagenzien und Lösungsmittel in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre in das Reaktions-Vial gegeben und dieses direkt versiegelt, um sicherzustellen, dass während der Reaktion kein Sauerstoff zugegen ist. Anschließend wird die Polymerisation einfach und ohne weitere Entgasungs- oder Aktivierungsschritte durch die Mikrowellenstrahlung gestartet.

Schließlich wurde als Endcapper anstelle von 4-Bromtriphenylamin (**21**) die einfach bromierte Wiederholeinheit **20** verwendet, um die maximal mögliche Struktureinheitlichkeit zu gewährleisten (Eintrag 8), was zu einer weiteren Erhöhung des durchschnittlich erreichten Molekulargewichts führte. Ein Wechsel des Lösungsmittels auf THF führte außerdem zu einer etwas geringeren Dispersität von 2,54.

Abbildung 50 zeigt die MALDI-ToF Massenspektren der Polymere aus Eintrag 1 (linkes Spektrum) und Eintrag 9 (rechtes Spektrum). Bei Eintrag 1 (links) sind deutlich drei polymerhomologe Reihen zu erkennen. Die Hauptserie entspricht der Endgruppenkombination H/H, die beiden Nebenserien entsprechen TPA (Triphenylamin)/H und TPA/TPA. Im Spektrum des Polymers aus Eintrag 9 (rechts) hingegen ist nur eine einzige Serie an Endgruppen vorhanden, nämlich H/H.

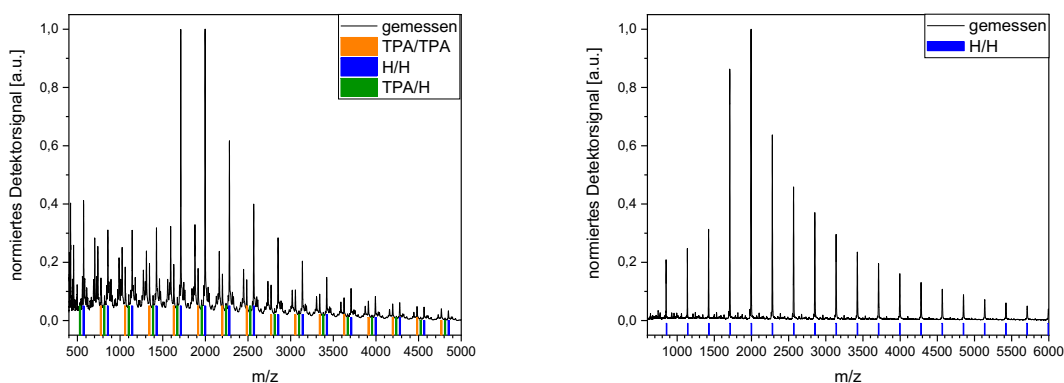


Abbildung 50. MALDI-ToF Spektren der synthetisierten PTAA's vor Optimierung der Reaktionsbedingungen (Tab.7, Eintrag 1) (linkes Spektrum) und nach Optimierung der Bedingungen (Tab. 7, Eintrag 9) (rechtes Spektrum).

Dieses hohe Maß an Struktureinheitlichkeit übertrifft kommerziell erhältliche PTAA-Proben deutlich und wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Abbildung 51 zeigt das MALDI-ToF-Spektrum der kommerziellen PTAA-Probe **A2** des Herstellers Ossila, die auch in die Mobilitätsuntersuchungen einbezogen wurde (s. Kapitel 4.2.4). Neben der Hauptserie H/H sind deutlich mehrere weitere Serien, darunter Ph/Ph zu erkennen.

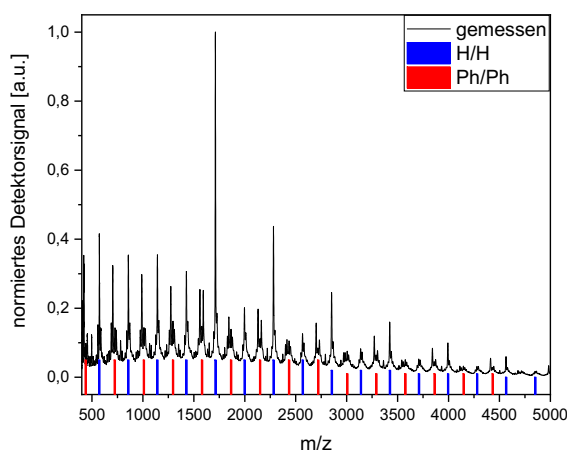
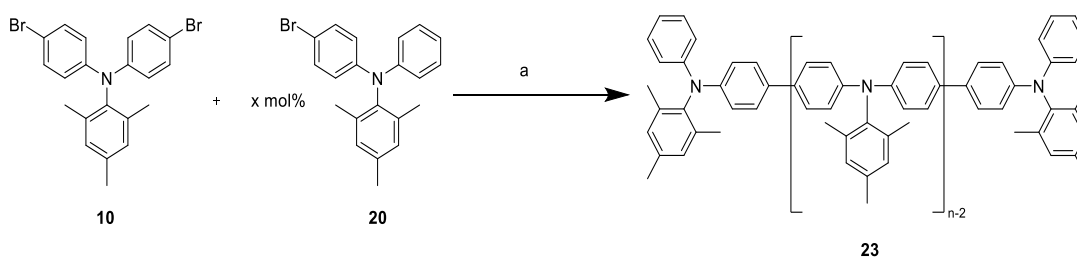


Abbildung 51. MALDI-ToF-Spektrum des kommerziell erhältlichen PTAAs **A2** ($M_n = 10640$ Da, $M_w = 35450$ Da, $\bar{D}_M = 3,30$)

Mit den nun optimierten Reagenzien und Reaktionsbedingungen wurde eine Serie von vier Polymeren synthetisiert, die einen Molekulargewichtsbereich von 7.8 bis 40.8 kDa abdecken (s. Tabelle 8). Die erzielten Ausbeuten für die Polymere liegen dabei im Bereich von 70-90 %. Die GPC-Diagramme der vier Polymere sind in Abbildung 52 dargestellt.

Tabelle 8. Molekulargewichtsbereiche der synthetisierten Polymere unter optimierten Mikrowellen-Bedingungen.

Reagenzien und Bedingungen: a) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (2.00 Äquiv.), COD (2.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.00 Äquiv.), Endcapper **20** (0.025 – 0.20 Äquiv.), THF, Mikrowelle, 130 °C, 30 min.



Probe	% Endcapper	M_n [Da] ^a	M_w [Da] ^a	\bar{D}_M
23a	20	3600	7800	2,17
23b	10	4650	13100	2,82
23c	5	7000	17800	2,54
23d	2.5	14050	40800	2,90

^a GPC mit Polystyrol-Eichung, o-Dichlorbenzol als interner Standard

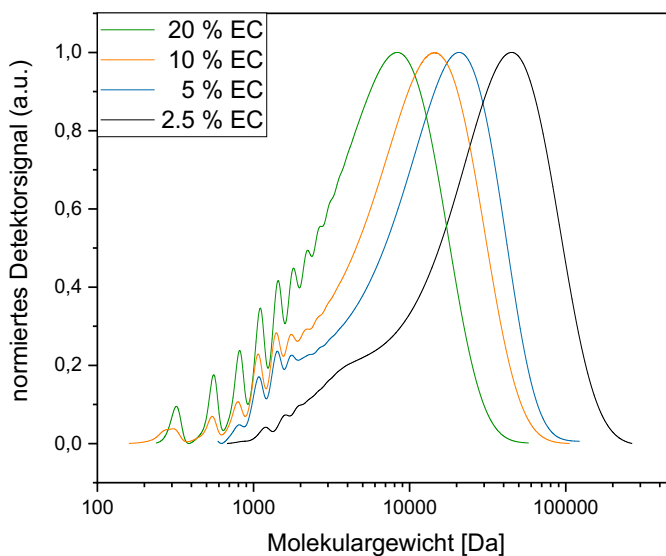


Abbildung 52. Analytische GPC-Diagramme der synthetisierten Polymere **23a-d** mit unterschiedlichen Mengen des Endcappers **20** (Polymer-GPC mit Polystyrol-Kalibrierung).

4.2.3 Separation mittels präparativer GPC

Aufgrund ihrer hohen Struktureinheitlichkeit sollten sich die synthetisierten PTAAAs hervorragend zur Separation mithilfe der präparativen GPC eignen. Auf diese Weise könnten einzelne, diskrete Oligomere als Modellverbindungen gewonnen werden. Solche Oligomere sind aus zwei Gründen interessant: Zum einen können die physikalischen Eigenschaften von Polymeren durch Extrapolierung der Oligomereigenschaften bestimmt werden,^{98,99} zum anderen kann mithilfe der Oligomere eine GPC-Kalibrierung erarbeitet werden, um die GPC-Molekulargewichte zu korrigieren, die mithilfe einer Polystyrol-Kalibrierung ermittelt wurden.¹⁰⁰

4.2.3.1 Funktionsweise

Anders als bei klassischer Säulenchromatographie mit Kieselgel, beruht die Trennung bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) nicht auf einem Unterschied in der Polarität der Substanzen, sondern auf einem Unterschied im hydrodynamischen Radius.

Das Füllmaterial der GPC-Säulen besteht aus porösen Polystyrol-Kugeln mit Poren unterschiedlicher Größen. Kurze Polymerketten (gleichbedeutend mit einem kleinen

hydrodynamischen Radius) können selbst in die kleineren Poren des Säulenmaterials diffundieren und werden aufgrund dieser hohen Affinität zur stationären Phase stark zurückgehalten. Längeren Polymerketten stehen aufgrund des größeren hydrodynamischen Radius nicht alle Poren zur Diffusion zur Verfügung, folglich werden diese weniger stark von der stationären Phase zurückgehalten und eluieren schneller.

Der Unterschied der präparativen GPC zur analytischen besteht schlicht in der maximalen Kapazität der Säulen. Während bei der analytischen GPC nur wenige Mikroliter auf die Säule gebracht werden, hat die präparative GPC eine Probenschlaufe von 5 mL Fassungsvermögen, was die Separation von bis zu 100 mg Substanz ermöglichen sollte.

Durch das Dreiwege-Ventil zwischen Detektor und Fraktionssammler besteht die Möglichkeit, das System im so genannten Recycling-Modus zu betreiben. Das bedeutet, dass je nach Einstellung die Probe nach dem ersten Passieren des Säulensystems nicht direkt aufgefangen wird, sondern die Säulen ein weiteres Mal passiert. Mithilfe dieses Recycling-Modus lässt sich die Trennleistung weiter verbessern, ohne dass zusätzliche Säulen verbaut werden müssen. Neben dem finanziellen Vorteil wird auf diese Weise vor allem vermieden, dass weitere Säulen unweigerlich zu einem Anstieg des Gesamtdrucks im System führen würden und die meisten Säulen nur bis zu einem Druck von ca. 150 bar ausgelegt sind, bevor das Füllmaterial beschädigt würde. Ein schematischer Aufbau ist in der Abbildung 53 dargestellt.

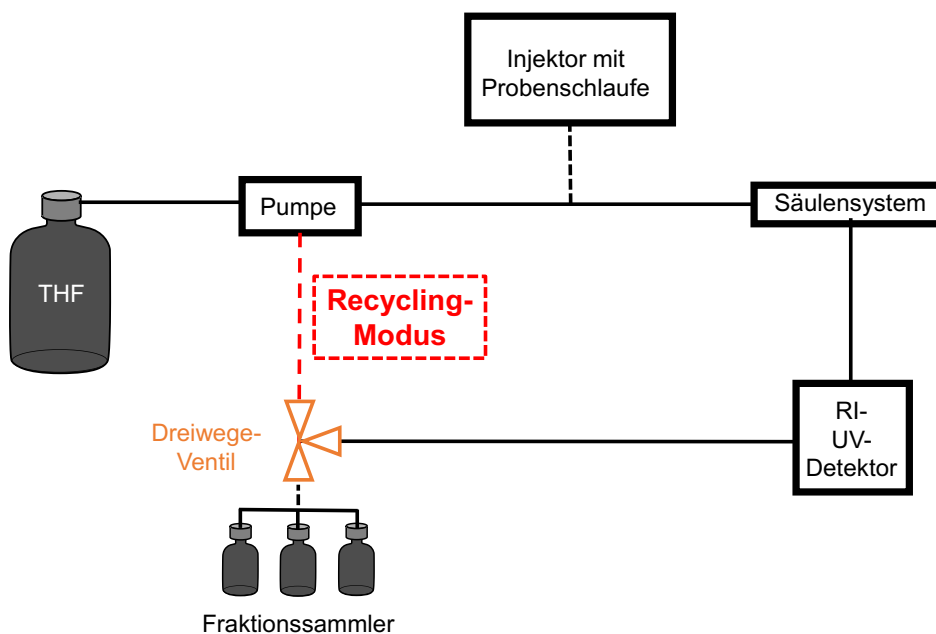


Abbildung 53. Schematischer Aufbau der präparativen GPC. Über das Dreiwege-Ventil lässt sich einstellen, ob das eluierte Material zum Fraktionssammler fließt, oder die Pumpe, und damit auch den Säulensatz ein weiteres Mal passiert (Recycling-Modus).

Mithilfe dieser Methode gelang im Arbeitskreis bereits die Gewinnung, einzelner Poly(9,9-Dioctylfluoren) Oligomere mit bis zu acht Wiederholeinheiten, sowie einiger eng verteilter Polymere mit Dispersitäten von 1.16 oder niedriger.¹⁰¹

4.2.3.2 Separation von diskreten PTAA-Oligomeren und eng verteilten Polymeren

Wie aus dem GPC-Diagramm in Abbildung 56 zu erkennen ist, zeigt das Polymer mit 20 % Endcapper (**23a**) bereits deutlich hervortretende Signale der einzelnen Oligomere. Diese Probe sollte sich also aufgrund des hohen Oligomeranteils perfekt für die Separation an der präparativen GPC eignen. Das Elutionsdiagramm ist in der nachfolgenden Abbildung 54 dargestellt.

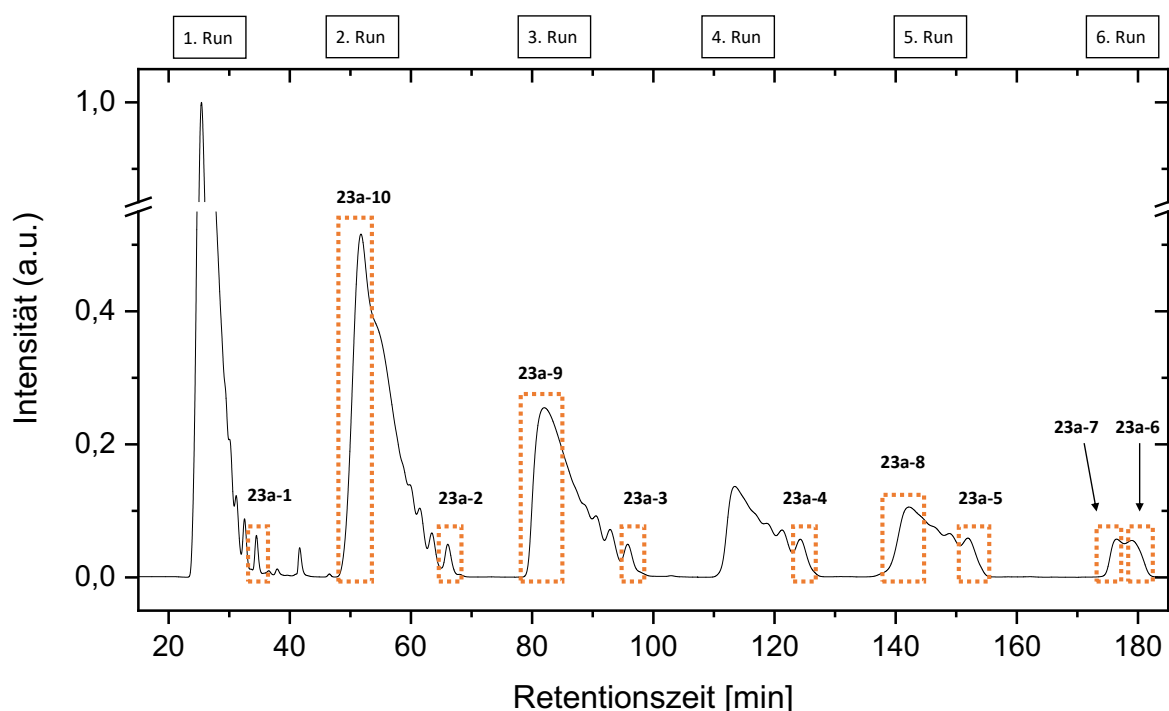


Abbildung 54. Elutionsdiagramm des Polymers **23a** an der präparativen GPC. Die orangefarbene Kästchen bedeuten, dass die jeweilige Fraktion an dieser Stelle gesammelt wurde.

Bereits nach dem ersten Run erkennt man deutlich die Details einzelner Oligomere. Mit jedem weiteren Run wird das Signal breiter, was ohne Eingreifen dazu führen würde, dass der hochmolekulare Anteil in der Probe die Oligomere des vorherigen Runs überrunden würde. Um dies zu verhindern, stellte es sich als notwendig heraus, die Polymeranteile bereits früh

aufzufangen – so wurde die Fraktion **23a-10** bereits im zweiten Umlauf gesammelt und Fraktion **23a-9** in Run 3. Weiterhin wurde nach jedem Umlauf das letzte definierte Oligomer aufgefangen. So konnte das Dimer (**23a-1**) gleich nach dem ersten Run gewonnen werden, während das Trimer (**23a-2**) und Tetramer (**23a-3**) im zweiten bzw. dritten Run gesammelt wurden.

Insgesamt wurden 80 mg des Rohpolymers in 10 Fraktionen getrennt, deren analytische GPC-Kurven in Abbildung 55 dargestellt sind. Tabelle 9 fasst die Molekulargewichtsbereiche der Proben **23a-1** bis **23a-10** zusammen. Die Strukturformeln der jeweiligen Oligomere sind in Abbildung 56 zusammengefasst.

Tabelle 9. Molekulargewichtsbereiche der durch Separation an der präparativen GPC gewonnenen PTAA-Proben **23a-1** bis **23a-10**.

Fraktion		M_n [Da] ^a	M_w [Da] ^a	\bar{D}_M
23a-1	Dimer	653	655	1,003
23a-2	Trimer	1075	1081	1,006
23a-3	Tetramer	1648	1671	1,01
23a-4	Pentamer	2153	2179	1,01
23a-5	Hexamer	2699	2741	1,01
23a-6	Oligomer-Mischung	3349	3412	1,02
23a-7	Oligomer-Mischung	4048	4125	1,02
23a-8	Oligomer-Mischung	5450	5700	1,06
23a-9	Polymer	6400	6950	1,08
23a-10	Polymer	11660	13600	1,17

^a GPC mit Polystyrol-Eichung, o-Dichlorbenzol als interner Standard

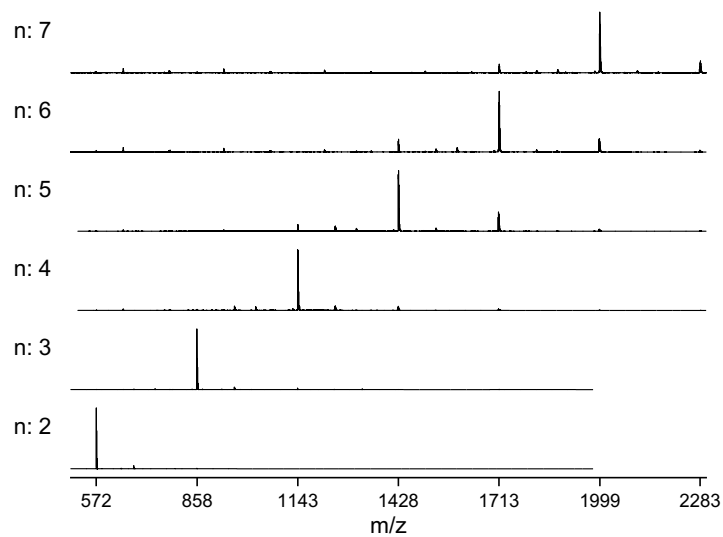
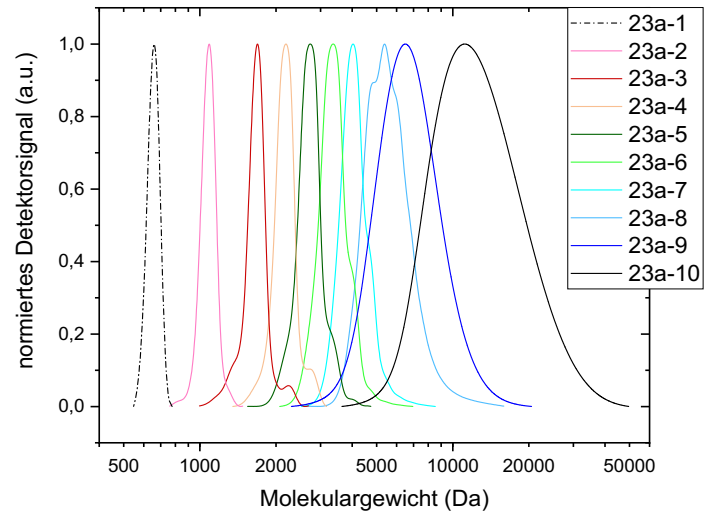


Abbildung 55. Analytische GPC-Diagramme (oben) der Fraktionen **23a-1** bis **23a-10** und MALDI-ToF-Spektren (unten) der Oligomer-Fraktionen **23a-1** bis **23a-6**. Die Fraktionen **23a-1** bis **23a-8** wurden mit dem Oligomer-GPC-Säulensatz gemessen, Fraktionen **23a-9** und **23a-10** mit dem Polymer-GPC-Säulensatz.

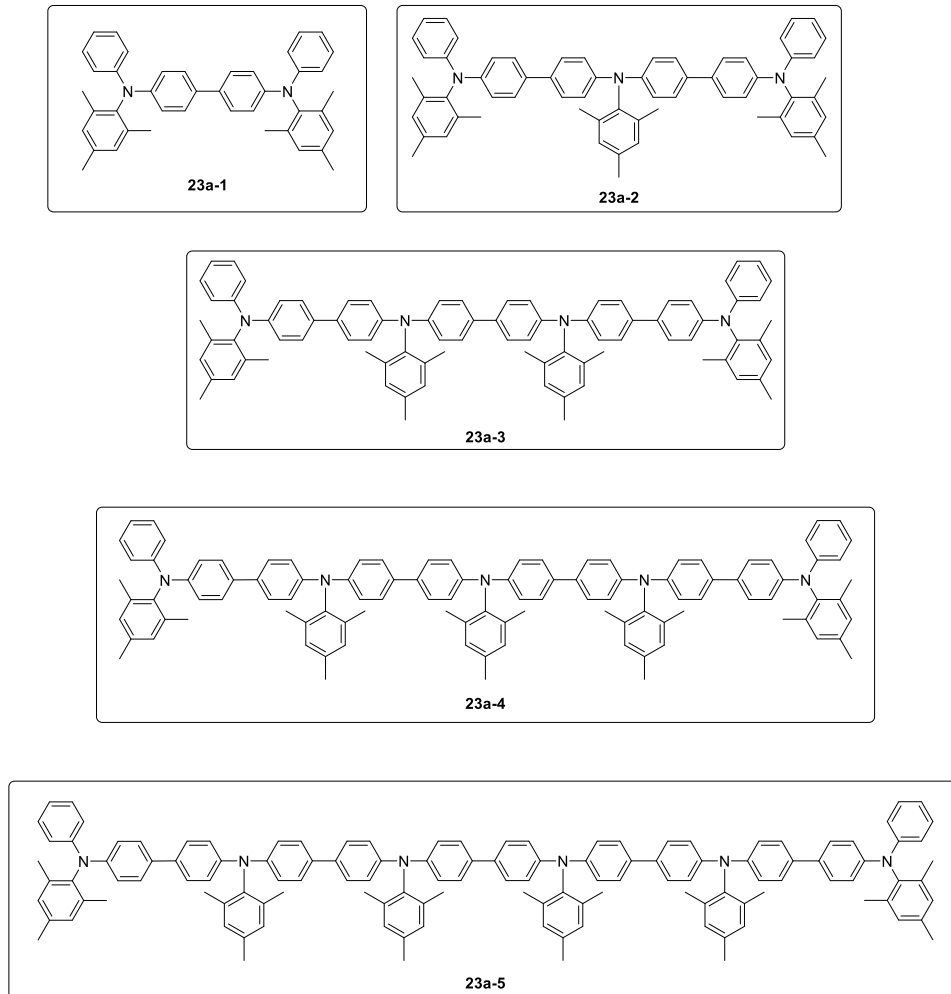


Abbildung 56. Strukturformeln der Oligomer-Fractionen **23a-1** bis **23a-5**.

Die GPC-Kurven und Dispersitäten von $< 1,01$ legen nahe, dass die Fractionen **23a-1** und **23a-2** nur ein einziges Oligomer enthalten, was sich mit Blick auf die MALDI-ToF-Spektren bestätigt. So ist im MALDI-Spektrum der Fraction **23a-1** ausschließlich das Signal des Dimers ($m/z = 572$) zu sehen, während das Spektrum der Fraction **23a-2** das Signal des Trimers bei $m/z = 858$ zeigt. Die Fractionen **23a-3** bis **23a-6** zeigen im GPC-Diagramm eine kleine Schulter, die sich dem nächsthöheren Oligomer ($n+1$) zuordnen lässt. Dies zeigt sich auch in den MALDI-Spektren der jeweiligen Fractionen. So enthält die Fraction **23a-4** hauptsächlich das Pentamer ($m/z = 1428$), aber auch der Peak des Hexamers bei $m/z = 1713$ ist deutlich zu erkennen. Bei den Fractionen **23a-5** und **23a-6** sind Nebensignale sowohl des ($n+1$)-, als auch des ($n-1$)-Oligomers zu erkennen.

Neben einzelnen Oligomeren konnten mit den Fraktionen **23a-8** bis **23a-10** auch sehr eng verteilte Polymere in einem Molekulargewichtsbereich von 5000 bis zu 13600 Da und sehr geringen Dispersitäten zwischen 1,06 und 1,16 gewonnen werden.

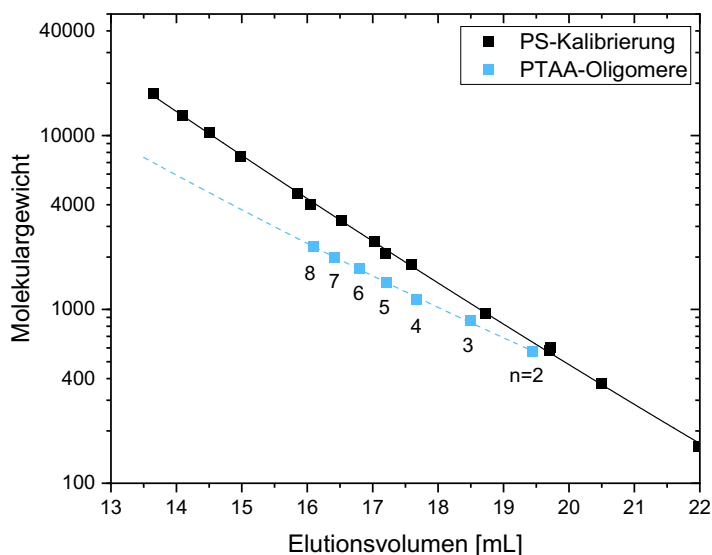


Abbildung 57. Kalibrierungskurven der PTAA-Oligomere (blau) und von Polystyrol (schwarz). Die Fitkurven der Datenpunkte entsprechen Polynomfunktionen zweiter Ordnung. Die Nummern beziehen sich auf die Zahl der PTAA-Wiederholeinheiten.

Beim Vergleich der Massen, die aus der GPC gewonnen wurden, mit den MALDI-Daten fällt auf, dass die per GPC bestimmten Massen allesamt überschätzt werden. Da von den Fraktionen **23a-1** bis **23a-7** die exakten Massen durch MALDI-ToF bekannt sind, ist es möglich, eine Kalibrierungskurve zu erstellen. Abbildung 57 zeigt sowohl die Polystyrol-Kalibrierung (schwarze Kurve), als auch die PTAA-Kalibrierung (blaue Kurve), die mit den Oligomeren von zwei (572 Da) bis acht (2283 Da) Wiederholeinheiten erstellt wurde. Es fällt auf, dass für das Dimer ($n=2$) beide Kalibrierungen noch recht gut übereinstimmen während die Abweichung mit wachsender Kettenlänge ausgeprägter wird. Für das Octamer mit einer Masse von 2283 Da würde sich aus der Polystyrol-Kalibrierung ein Molekulargewicht von ca. 4100 Da ergeben, also eine deutliche Überschätzung um einen Faktor von fast 2. Dieser Effekt kann mit der chemischen Struktur gut erklärt werden. Bei PTAA sind die Polymerketten aufgrund des aromatischen Rückgrats deutlich kettenteifer, als vergleichbar lange Polystyrol-Ketten, die ein deutlich flexibleres Polymerrückgrat haben. Dadurch hat PTAA einen größeren

hydrodynamischen Radius, der die Überschätzung des Molekulargewichts bei der Verwendung der Polystyrol-Kalibrierung hervorruft.

4.2.3.3 Fazit

In einem einzigen Separationsschritt konnten zehn PTAA-Fractionen gewonnen werden, die einen breiten Molekulargewichtsbereich von 572 g/mol im Falle des Dimers **23a-1** bis knapp 13600 g/mol (Fraktion **23a-10**) abdecken.

Prinzipiell wäre es möglich, gezielt einzelne Oligomere zu synthetisieren, allerdings steigt der synthetische Aufwand deutlich mit der Zahl der Wiederholeinheiten. Mithilfe der fraktionierten Soxhlet-Extraktion kann es gelingen, die Breite der Molekulargewichtsverteilung eines Rohpolymers zu beeinflussen, allerdings ist es äußerst fraglich, ob sich auf diese Weise so eng verteilte Proben wie beispielsweise die Fraktion **23a-8** oder **23a-9** gewinnen ließen. Die Möglichkeit, sowohl diskrete Oligomere, als auch eng verteilte Polymere mit nur einem einzigen Trennungsgang aus demselben Rohpolymer zu gewinnen, stellt die Attraktivität der präparativen GPC eindrucksvoll unter Beweis.

4.2.4 Ladungsträgerbeweglichkeiten

Ausgewählte Proben, die an der präparativen GPC gewonnen wurden, sollten nun in Hinblick auf ihre Ladungsträgerbeweglichkeiten untersucht werden und gleichzeitig mit zwei kommerziell erhältlichen PTAA-Proben verglichen werden. Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten, die Ladungsträgerbeweglichkeit zu bestimmen. Da PTAA allerdings ursprünglich für den Einsatz in Transistoren entwickelt wurde, liegt es aus praktischen Gründen nahe, die Beweglichkeiten aus den Transferkurven von organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs) zu bestimmen. Dazu wird die Quadratwurzel des Drain-Stroms I_D gegen die Gatespannung V_G aufgetragen. Aus der Geradensteigung kann die Mobilität nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_{D sat}}}{\partial V_G} \right)^2 \frac{2L}{WC_i} \quad (4)$$

L bezieht sich hierbei auf die Kanallänge, W auf die Kanalbreite und C_i die Gatekapazität, also allesamt Materialeigenschaften, die durch das verwendete Substrat vorgegeben sind.

Von PTAA-Transistoren ist bekannt, dass das Dielektrikum einen extrem großen Einfluss auf die gemessene Mobilität hat.¹⁰² Während die gemessenen Mobilitäten mit unbehandeltem SiO₂ als Dielektrikum nur im Bereich von 10⁻⁴ bis 10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹ liegen, lassen sich diese durch Silanisierung der Oberfläche mit HMDS (Hexamethyldisilazan) oder OTS (Octadecyltrichlorsilan) um bis zu zwei Größenordnungen in den Bereich von 10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ steigern.^{4,7,102}

Es wurden von den Proben **23a-4** (Pentamer), **23a-6** (Heptamer), den beiden Polymerproben **23a-9** (M_n = 6400 g/mol) und **23a-10** (M_n = 11660 g/mol) sowie von zwei gekauften PTAA's **A2** (M_n = 10640 g/mol) und **A3** (M_n = 5610 g/mol) jeweils bottom gate / bottom contact OFETs hergestellt. Dazu wurden kommerzielle Fraunhofer-Substrate verwendet, deren Oberfläche vorher mit OTS silanisiert wurde. Anschließend wurden die Polymere aus Chlorbenzol durch spincoating aufgebracht. Beispielhaft ist jeweils die Output- und Transfer-Kurve der Probe **23a-9** in Abbildung 58 zu sehen.

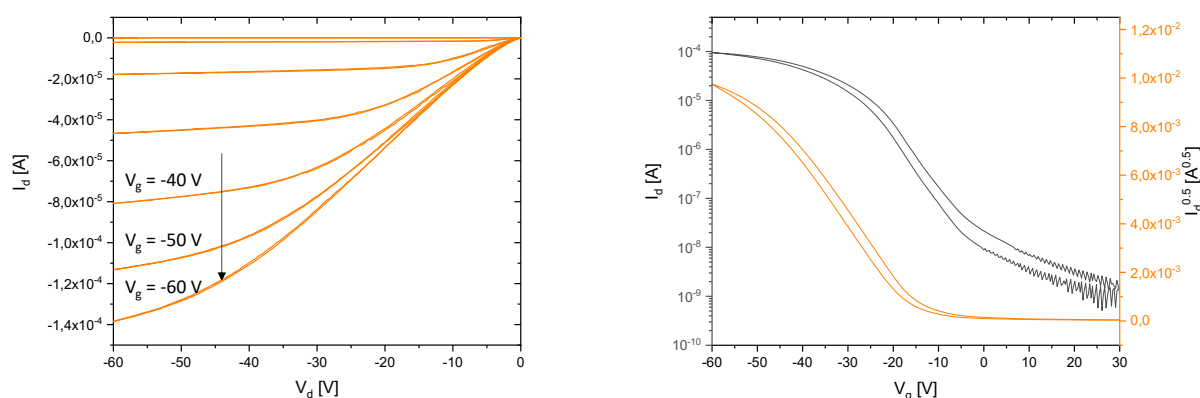


Abbildung 58. OFET Output (links) und Transfer-Kurve (rechts) der PTAA-Fraktion **23a-9** (M_n = 6400 Da, M_w = 6950 Da, $\mathcal{D}_M = 1,08$). Die Transferkurve wurde bei einer Drainspannung (V_d) von -30 V gemessen.

Die ermittelten Mobilitäten sind zusammen mit den Polymereigenschaften der jeweiligen Probe in Tabelle 10 aufgeführt. In Abbildung 63 sind die Mobilitäten in Abhängigkeit des Molekulargewichts der jeweiligen Probe aufgetragen.

Tabelle 10. Molekulargewichtsbereiche und ermittelte Ladungsträgermobilitäten der untersuchten PTAA-Proben.

Probe	M_n [Da] ^a	M_w [Da] ^a	\bar{D}_M	μ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
23a-4	2150	2180	1,01	$4.0 \cdot 10^{-5}$
23a-6	3350	3410	1,02	$3.4 \cdot 10^{-4}$
23a-9	6400	6950	1,08	$3.3 \cdot 10^{-3}$
23a-10	11660	13600	1,17	$2.7 \cdot 10^{-3}$
A2	10640	35450	3,3	$9.4 \cdot 10^{-4}$
A3	5610	9160	1,6	$1.5 \cdot 10^{-3}$

^a GPC mit Polystyrol-Eichung, o-Dichlorbenzol als interner Standard

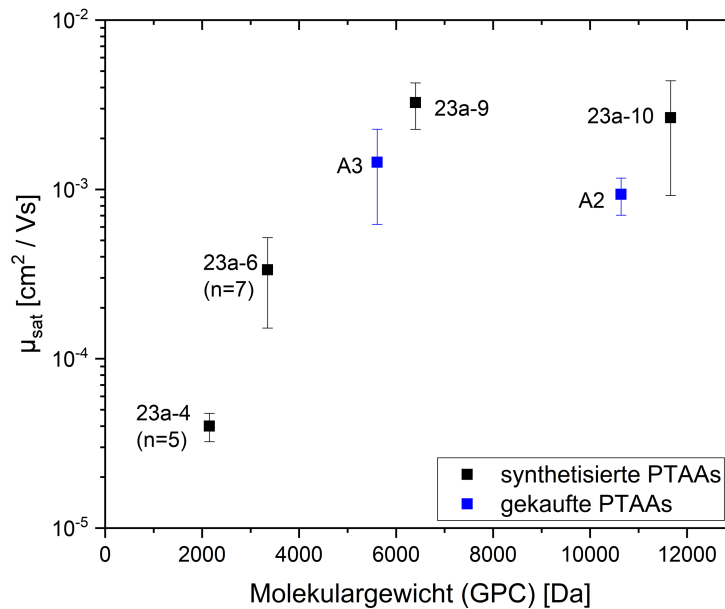


Abbildung 59. Ladungsträgermobilitäten der untersuchten Polymere in Abhängigkeit des Molekulargewichts der jeweiligen Probe.

Erwartungsgemäß zeigte das Pentamer (**23a-4**) die niedrigste Mobilität. Durch das Hinzufügen zweier weiterer Wiederholeinheiten (Heptamer **23a-6**) nimmt diese um fast eine Zehnerpotenz zu. Mit steigender Kettenlänge steigt die Mobilität auf $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Probe **23a-9** (~ 20 Wiederholeinheiten), während das längere Polymer **23a-10** (~ 40 Wiederholeinheiten) mit $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine ähnliche Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist.

Interessanterweise liegen die Werte der gekauften Polymere **A2** und **A3** etwas niedriger, als für die Proben **23a-9** bzw. **23a-10**, die zwar ein sehr ähnliches Molekulargewicht (M_n), aber eine deutlich breitere Dispersität und mehr als eine Serie an Endgruppen aufweisen. Dieser Befund zeigt, dass sich eine hohe Struktureinheitlichkeit und enge Molekulargewichtsverteilung positiv auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auswirken.

Insgesamt gehören die ermittelten Werte mit zu den höchsten für PTAA publizierten Werten. Veres *et al.*^{4,102} berichteten Mobilitäten im Bereich von $2 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Zhang *et al.*⁷ erzielten mit einem PTAA mit einem Molekulargewicht von $M_n = 46500 \text{ g/mol}$ und einer Dispersität von 2,11 eine Beweglichkeit von $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Es sei darauf hingewiesen, dass in beiden Fällen die Transistoren optimiert wurden. So wurden verschiedene Architekturen oder Dielektrika getestet.

4.2.5 Copolymerisation mit dem vernetzbaren Monomer 11

Die gewonnenen Erkenntnisse zur Yamamoto-Polymerisation (s. Kap. 4.2.2) sollten nun auf das vernetzbare Monomer mit Acrylatgruppe **11** angewendet werden.

Um auch hier zunächst ein Gefühl für die Reaktivität des Systems zu bekommen, wurde eine erste Testreaktion mit 5 % Endcapper **21** und einem Monomerenverhältnis von 50:50 durchgeführt (s. Abb. 60). Um eventuell negative Effekte durch die Mikrowellenstrahlung auszuschließen, wurde die Reaktion auch einmal konventionell im Schlenk-Kolben durchgeführt.

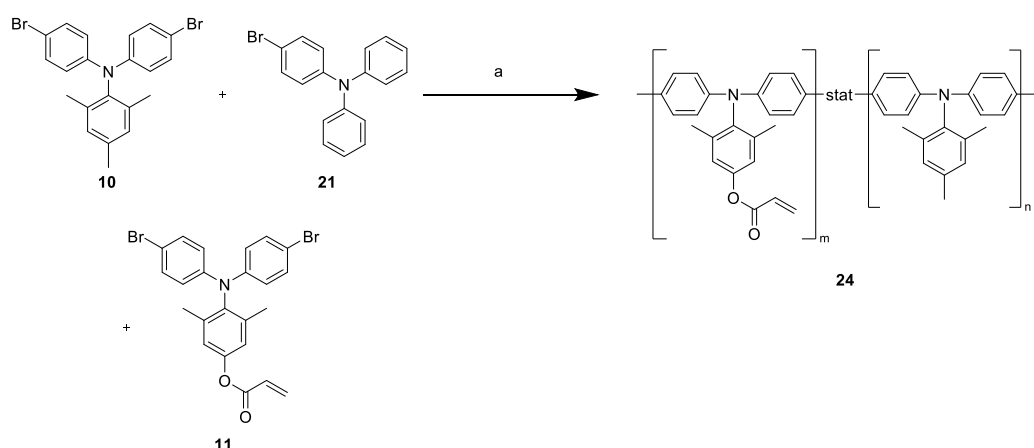


Abbildung 60. Copolymerisation des Acrylat-Monomers **11** mit dem Referenz-Monomer **10**.

Standard-Reaktionsbedingungen: a) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (2.00 Äquiv.), COD (2.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.00 Äquiv.), Endcapper **21** (0.05 Äquiv.), DMF/Toluol, 80 °C, 24 h; oder Mikrowelle bei 130 °C für 30 min.

Abbildung 61 zeigt die GPC-Diagramme der erhaltenen Polymere **24a** (klassische Reaktionsführung) bzw. **24b** (im Mikrowellenreaktor geheizt) im Vergleich zu den unter identischen Bedingungen synthetisierten Proben der Referenz-Polymere **22** bzw. **23c** ohne vernetzbare Acrylatgruppe (Bedingungen wie in Kap. 4.2.2, Tabelle 7, Eintrag 1 bzw. Tabelle 8, Eintrag 3).

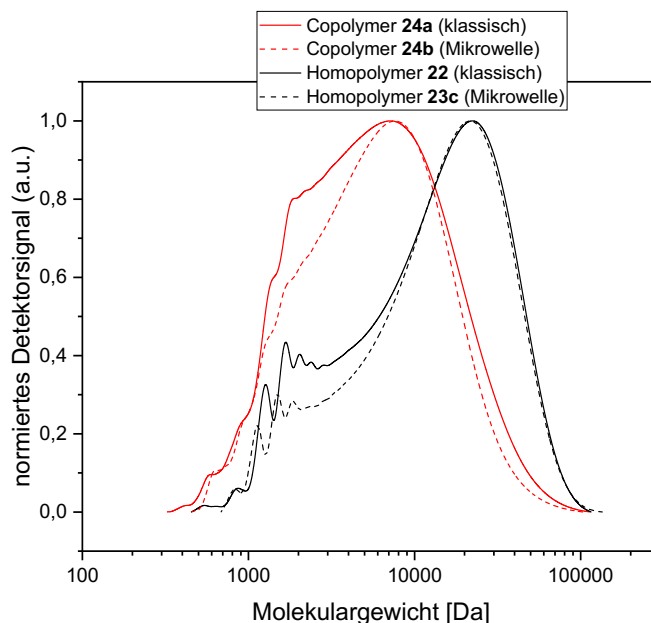


Abbildung 61. GPC-Diagramme der PTAA-Copolymere **24a** (klassische Reaktionsführung) bzw. **24b** (im Mikrowellenreaktor geheizt) im Vergleich zu den Homopolymeren **22** (klassisch geheizt) bzw. **23c** (im Mikrowellenreaktor geheizt).

Es fällt sofort auf, dass beide Copolymere **24** deutlich niedrigere Molekulargewichte aufweisen, als das Referenz-Polymer **22** bzw. **23c**. Positiv hervorzuheben ist die Ähnlichkeit der Kurven aus dem Mikrowellen-Ansatz gegenüber der konventionellen Reaktion.

Neben der Molekulargewichtsverteilung liegt das Augenmerk natürlich auf dem Einbauverhältnis der beiden Monomere. Dieses lässt sich gut per $^1\text{H-NMR}$ bestimmen. In Abbildung 62 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Referenz- und Copolymer dargestellt.

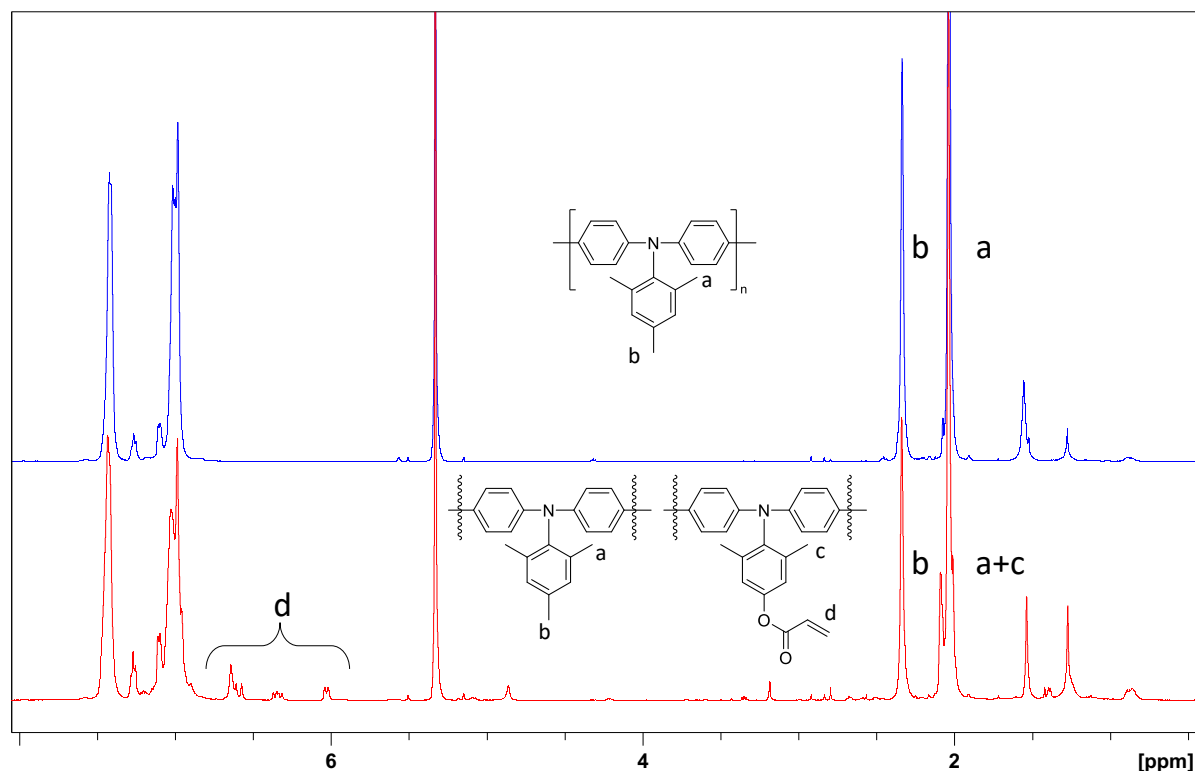


Abbildung 62. ^1H -NMR-Spektren des PTAA-Homopolymers **23c** (in blau) und des Copolymers **24** (in rot). Beide Spektren wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen.

Prinzipiell ließe sich der Anteil durch direkte Integration eines der Doppelbindungs-Signale (d) der Acrylatgruppe im Bereich von 6.67-6.00 ppm bestimmen. Diese teilen sich aber jeweils als Dublett bzw. dupliziertes Dublett auf zwei bzw. vier Peaks auf, die gerade bei niedrigen Acrylatgehalten kaum über die Basislinie reichen und somit die gesamte Integration relativ großen Schwankungen unterworfen sein kann, während die Signale der Methylgruppen allesamt große Singulett bilden. Im Fall des Homopolymers aus **10** integriert sich das Signal b, das zu der para-ständigen Methylgruppe gehört, auf 3 Protonen, das Signal a steht für die 6 Protonen der ortho-ständigen Methylgruppen. Im Falle des Acrylat-Monomers **11** entfällt die para-ständige Methylgruppe, während die beiden ortho-Methylgruppen, die nachfolgend c bezeichnet werden, in der gleichen Region im Spektrum auftreten sollten. Das entsprechende Signal im Spektrum des Copolymers (unteres Spektrum) setzt sich also aus a und c zusammen. Setzt man nun das Integral für das Signal a+c auf 6, lässt sich der Anteil der Acrylate im Copolymer nach folgender Formel berechnen:

$$1 - x = \frac{\text{Integral } b}{3} \quad (5)$$

X ist dabei der Anteil der Acrylate im Copolymer.

Sowohl bei klassischer Reaktionsführung als auch beim in der Mikrowelle geheizten Ansatz weicht das Einbauverhältnis der beiden Monomere deutlich von den vorgelegten 50:50 in der Reaktionslösung ab. So enthält das Copolymer **24a** (konventionelle Reaktionsführung) nur rund 33 % Acrylate, während das Copolymer **24b** (Mikrowellen-Reaktion) sogar nur 20 % Acrylate enthält.

Versuche, diese Ergebnisse zu reproduzieren schlugen fehl und in den meisten Fällen wurde kein Polymer erhalten. In einem nächsten Versuch wurde das Monomer unmittelbar vor der Reaktion einer erneuten Aufreinigung per Säulenchromatographie unterzogen und das zur Lagerung zugesetzte BHT weggelassen, um die Möglichkeit eines störenden Einflusses des BHT auszuschließen. In dieser Reaktion wurde zwar ein Polymer erhalten, allerdings zeigt der GPC-Kurvenverlauf (Abbildung 63) deutliche Unterschiede zu den bisherigen Polymeren. Der hohe Anteil an Ketten mit einem Molekulargewicht über 100.000 Da legt den Verdacht nahe, dass unerwünschter Weise bereits eine partielle Vernetzung durch Polymerisation der Acrylate eintrat.

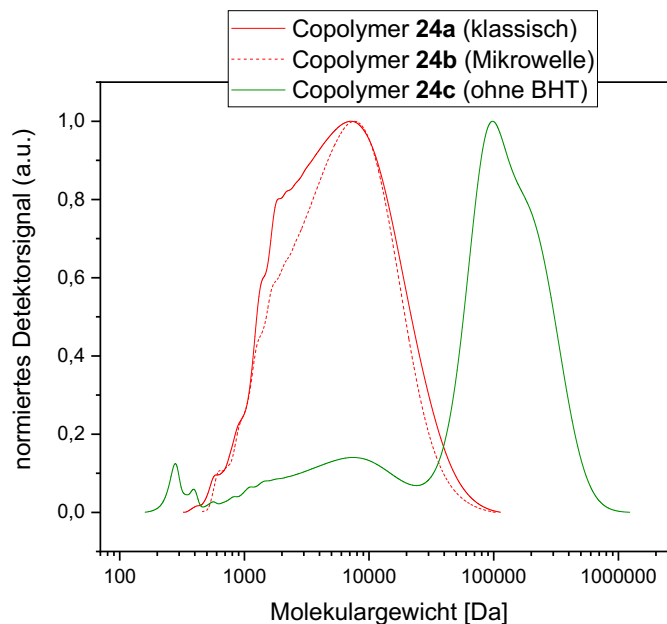


Abbildung 63. GPC-Diagramm des Copolymers **24c**, welches ohne BHT in der Reaktionsmischung hergestellt wurde, im Vergleich zu den bisher erhaltenen Copolymeren **24a** bzw. **24b**.

Die erneute Zugabe von BHT zur Reaktion brachte ebenso wenig Erfolg, wie eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf 80 °C. In beiden Fällen wurde kein Polymer erhalten.

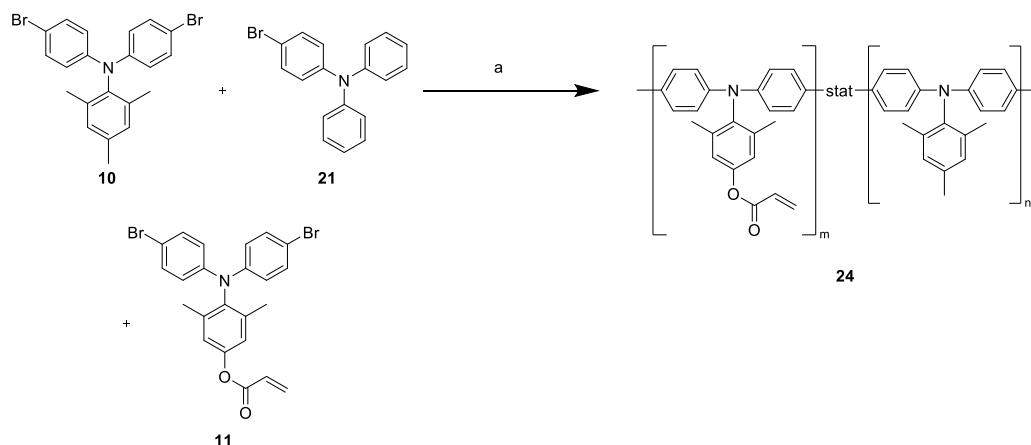
Ein weiterer Versuch bei konventioneller Reaktionsführung bei milden 60 °C Temperatur ergab ein Polymer mit einem hohen Anteil an Oligomeren (< 2000 Da) und einer hohen Dispersität von 4,45.

Ein weiterer Versuch mit 25 % Endcapper führte zu einem sehr kurzen Polymer ($M_n = 1200$ Da, $M_w = 2570$ Da, $D_M = 2,13$) mit enttäuschenden 16 % Acrylat-Anteil. Theoretisch wäre ein geringeres Molekulargewicht bis zu einem gewissen Punkt zu verschmerzen, da sich beim Vernetzen ohnehin ein dichtes, unlösliches Netzwerk ausbilden sollte, jedoch ist eine Mindest-Kettenlänge des konjugierten Systems für die Ladungsträgermobilität unabdingbar. Weitere Versuche zur Copolymerisation wurden nicht unternommen und die Route verworfen.

Versuche, aus **11** ein Homopolymer zu synthetisieren, schlugen fehl, da entweder kein Polymer erhalten wurde oder die Reaktionsmischung im Mikrowellen-Vial schwarz und fest wurde und in keinem gängigen Lösungsmittel (THF, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Benzol, Diethylether, Toluol, Ethylacetat) mehr gelöst werden konnte.

Tabelle 11 fasst die Eigenschaften der erhaltenen Polymere noch einmal zusammen.

Tabelle 11. Zusammenfassung des Screenings zur Copolymerisation des Acrylat-Monomers **11** mit dem Referenz-Monomer **10** und Molekulargewichtsbereiche der erhaltenen Polymere.



Standard-Reaktionsbedingungen: a) Ni(COD)₂ (2.00 Äquiv), COD (2.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.00 Äquiv.), Endcapper **21** (0.05 Äquiv.), DMF/Toluol, 80 °C, 24 h; oder Mikrowelle bei 130 °C für 30 min.

Polymer	Bedingungen	M _n [Da] ^a	M _w [Da] ^a	Đ _M	m ^b
24a	Standard, konventionell	3500	8900	2,54	33 %
24b	Standard, Mikrowelle	3700	8500	2,29	20 %
24c	Standard, Mikrowelle, ohne BHT	7400	132000	17,8	n.b.
24d	Konventionell, bei 60 °C	1100	4900	4,45	n.b.
24e	Mikrowelle 80 °C, 25% Endcapper	1200	2600	2,16	16 %

^a GPC mit Polystyrol-Eichung, o-Dichlorbenzol als interner Standard, ^b per ¹H-NMR bestimmt

4.2.6 Versuche zur Copolymerisation mit TBS-Monomer **12b** und nachträgliche

Einführung der Acrylate

Nachdem die Copolymerisation mit dem Acrylatmonomer **11** aufgrund der schlechten Einbauverhältnisse und mangelnden Reproduzierbarkeit als gescheitert angesehen werden muss, sollte versucht werden, die TBS-geschützte Vorstufe **13b** als Monomer einzusetzen, da dieses deutlich weniger anfällig für unerwünschte Nebenreaktionen sein sollte. Außerdem sollte es reaktionsfreudiger sein, da hier kein negativer -I-Effekt der Estergruppe zum Tragen kommen sollte. Die TBS-Gruppe könnte nach der Polymerisation entfernt werden und die phenolische OH-Gruppe in einer polymeranalogen Reaktion mit Acryloylchlorid verestert werden.

Die Polymerisation (Abbildung 64) wurde aus Gründen der direkten Vergleichbarkeit mit bisherigen Versuchen wieder mit 5 % Endcapper **20** und einem Monomerenverhältnis von 50:50 geführt.

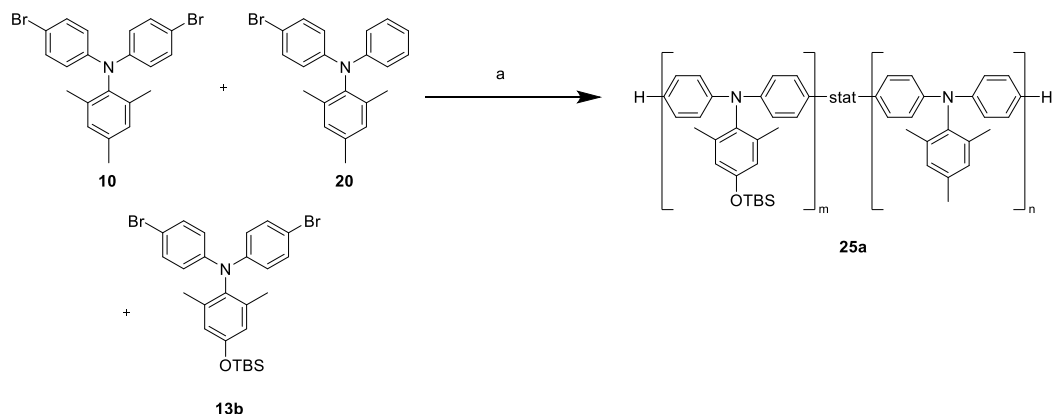


Abbildung 64. Copolymerisation des Referenzmonomers **10** mit dem TBS-geschützten Dibromid **13b**.

Reagenzien und Bedingungen: a) Ni(COD)₂ (2.00 Äquiv.), COD (2.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.00 Äquiv.), Endcapper **20** (0.05 Äquiv.), THF, Mikrowelle bei 130 °C für 30 min.

Die GPC-Kurve des erhaltenen Copolymers **25a** ist in Abbildung 65 dargestellt. Das Polymer ist deutlich länger, als das unter ansonsten identischen Bedingungen synthetisierte Acrylat-Polymer und sogar länger, als das Referenz-Polymer. Dieser Umstand und das Einbauverhältnis von 50:50 im Polymer sprechen für die höhere Reaktivität gegenüber dem Acrylatmonomer **11** aufgrund des ausbleibenden -I-Effekts.

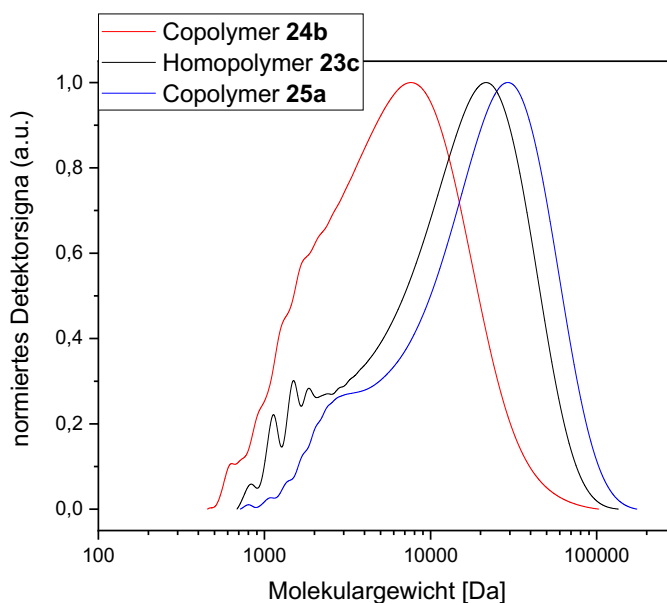


Abbildung 65. GPC-Kurve des TBS-Copolymers **25a** im Vergleich Polymeren **24b** und **23c**, welche ebenfalls mit 5 % Endcapper und bei 130 °C für 30 min im Mikrowellen-Reaktor synthetisiert wurden.

Während die nachfolgende TBS-Entschützung (Abbildung 66) des Polymers nahezu quantitativ gelang, schlug die Veresterung trotz einiger Variation der Base fehl.

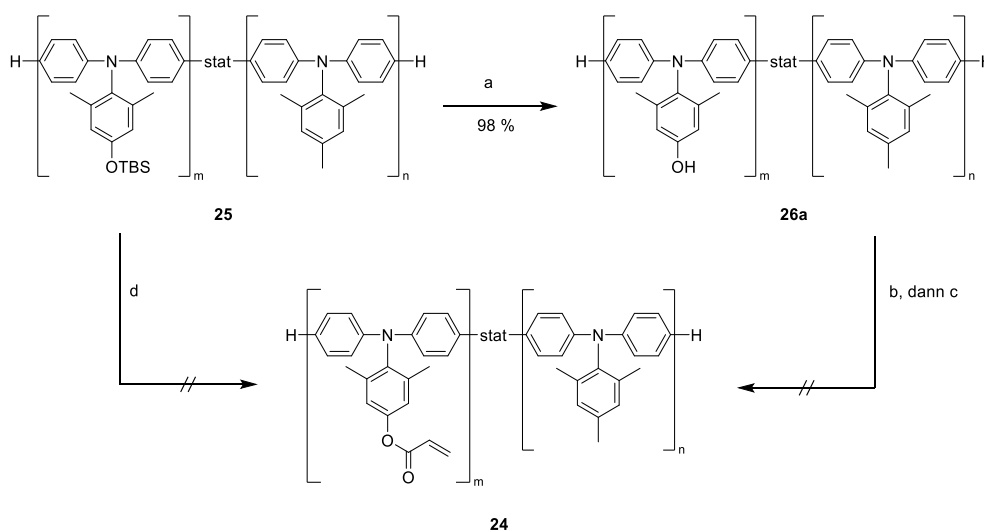


Abbildung 66. Polymeranaloge TBS-Entschützung an **25a** und Versuche zur Veresterung des Polyphenols **26a**.

Reagenzien und Bedingungen: a) TBAF (2.00 Äquiv.), THF, RT, 18 h; b) DMAP (0.10 Äquiv.), Acryloylchlorid (10.0 Äquiv.), NEt₃ (2.50 Äquiv.), THF, RT, 24 h; c) DMAP (0.10 Äquiv.), Acryloylchlorid (10.0 Äquiv.), NaH (1.00 Äquiv.), THF, RT, 18 h; d) DMAP (0.10 Äquiv.), Acryloylchlorid (10.0 Äquiv.), TBAF (2.00 Äquiv.), THF, RT, 48 h, dann DMAP (1.00 Äquiv.), Acryloylchlorid (20.0 Äquiv.), TBAF (10.0 Äquiv.), THF, RT, 18 h.

Möglicherweise ist die Deprotonierung aus Löslichkeitsgründen des sich bildenden Polyanions gehemmt, daher wurde die Sequenz aus Entschützung und Veresterung auch *one pot* versucht, da hier das bei der Entschützung intermediär gebildete Phenolat gleich durch das elektrophile Säurechlorid abgefangen werden könnte, allerdings schlug auch dieser Versuch fehl und bei Aufarbeitung wurde der Polyalkohol **26a** erhalten.

Da als Hauptgrund für das Scheitern die Löslichkeit des Polymers **25a** während der Reaktionen angesehen werden muss, wurde eine Polymerisation mit 25 % Endcapper durchgeführt, was ein verhältnismäßig kurzes und damit besser lösliches Polymer zur Folge haben sollte. Die Polymerisation und nachfolgende Versuche zur Entschützung und Veresterung an dem resultierenden Polymer **25b** sind nachfolgend in Abbildung 67 dargestellt.

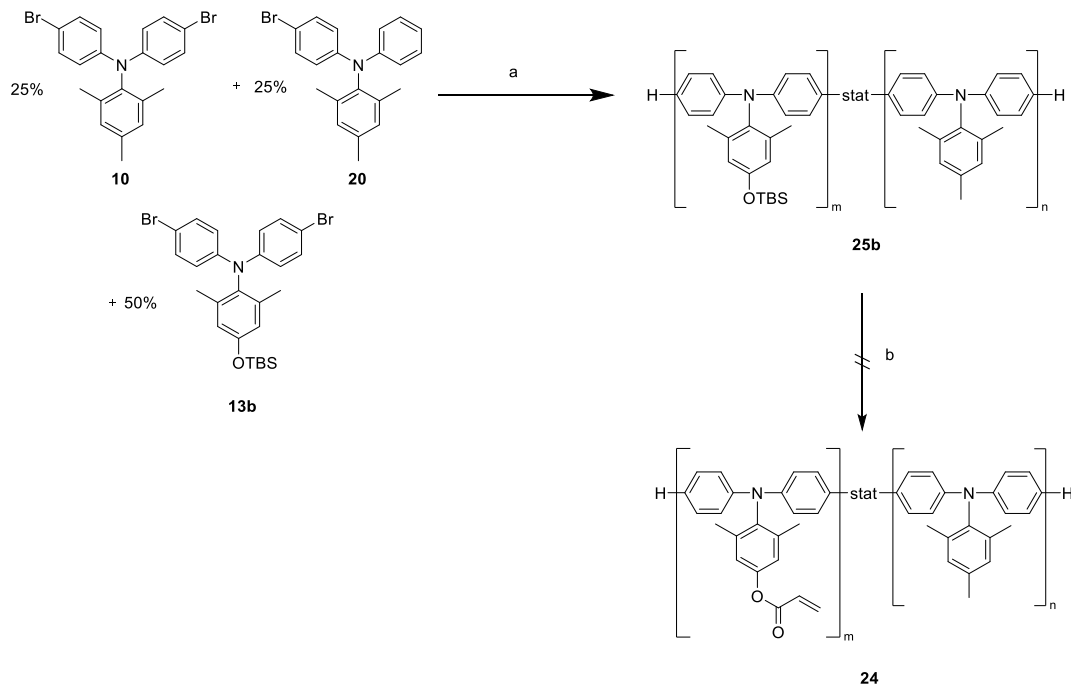


Abbildung 67. Polymerisation des TBS-Dibromids **13b** mit dem Referenz-Monomer **10** und einem hohen Anteil des Endcappers **21** und versuchte nachfolgende Einführung des Acrylats.

Reagenzien und Bedingungen: a) Ni(COD)₂ (2.00 Äquiv.), COD (2.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.00 Äquiv.), Endcapper **20** (0.25 Äquiv.), THF, Mikrowelle bei 80 °C für 3 h; b) TBAF (2.00 Äquiv.), DMAP (0.20 Äquiv.), Acryloylchlorid (10.0 Äquiv.), THF, RT, 18 h.

Die Polymerisation lieferte ein gewünscht kurzes Polymer ($M_n = 2770$ Da, $M_w = 5310$ Da, $D_M = 1,91$) mit einem TBS-Anteil von rund 42 %. Leider scheiterte auch hier die direkte Sequenz aus Entschützung und Veresterung, sodass keine weiteren Versuche unternommen und die Route verworfen wurde.

4.2.7 Versuche mit einem modifizierten Acrylat-Monomer

Nachdem das Acrylat-Monomer **11** vermutlich aufgrund des -I-Effekts der Estergruppe zu reaktionsträge für die Yamamoto-Polymerisation ist, sollte dieser Effekt durch Einbringen eines Alkyl-Spacers abgemildert werden.

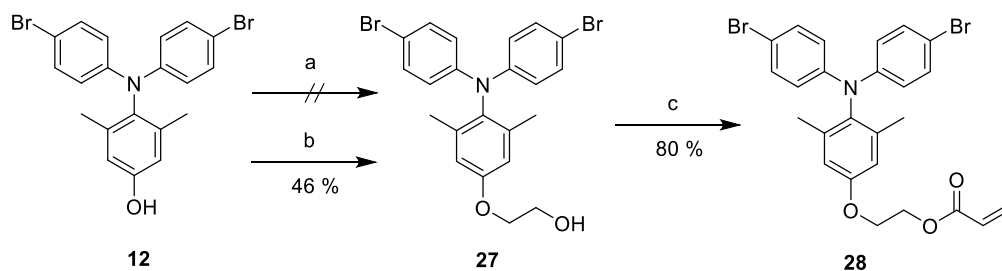


Abbildung 68. Synthese des modifizierten Acrylat-Monomers **28** ausgehend von Phenol **12** durch Alkylierung mit 2-Bromethanol und nachfolgende Veresterung.

Reagenzien und Bedingungen: a) K_2CO_3 (1.20 Äquiv.), 2-Bromethanol (1.20 Äquiv.), DMF, Δ , 18 h; b) NaH (1.20 Äquiv.), 2-Bromethanol (1.50 Äquiv.), Dimethylacetamid, Mikrowelle bei 180 °C, 2h; c) DMAP (0.05 Äquiv.), Acryloylchlorid (10.0 Äquiv.), NEt_3 (2.50 Äquiv.), THF, RT, 3 h.

Während die Alkylierung des Phenols **12** (s. Abb. 68) mit 2-Bromethanol unter typischen Literaturbedingungen¹⁰³ auch nach 24 h nur marginalen Umsatz zeigte, konnte durch eine harte Deprotonierung mit NaH und Erhitzen der Reaktion in der Mikrowelle das gewünschte Alkylierungsprodukt **27** in 46 % Ausbeute erhalten werden. Abschließend wurde der Alkohol **27** unter Steglich-ähnlichen Bedingungen zur Zielverbindung **28** verestert. Auf weitere Optimierung der Ausbeute wurde verzichtet, da zunächst die Polymerisation getestet werden sollte und für diese Tests eine ausreichende Menge des Monomers **28** synthetisiert wurde.

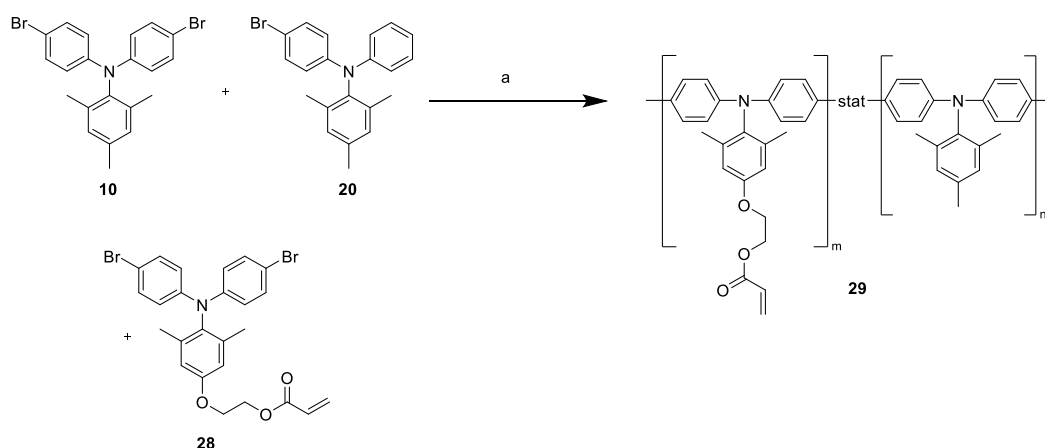


Abbildung 69. Copolymerisation des modifizierten Acrylat-Monomers **28** mit dem Referenz-Monomer **10**.

Reagenzien und Bedingungen: a) Ni(COD)₂ (2.00 Äquiv.), COD (2.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (2.00 Äquiv.), Endcapper **20** (0.05 Äquiv.), THF, Mikrowelle bei 130 °C für 30 min.

Die Copolymerisation (Abbildung 69) mit 50 % Referenz-Monomer **10** und 5 % Endcapper **20** führte zu einem breit verteilten Polymer ($M_n = 5100$ Da, $M_w = 27000$ Da, $\overline{D}_M = 5,28$) mit einem Acrylat-Anteil von nur 30 %. Damit wurde das eigentliche Ziel der Modifikation, nämlich eine bessere Reaktivität als das Ursprungsmonomer und ein Einbauverhältnis nahe 50:50, verfehlt und auch diese Route muss als gescheitert angesehen werden.

Die Experimente legen den Schluss nahe, dass die Sauerstoffsubstitution am Phenylring hauptsächlich für die schlechte Reaktivität der Monomere **11** und **28** ist. Einzig das TBS-Monomer **13b** zeigte gute Reaktivität und das gewünschte Einbauverhältnis von 50:50 in der Copolymerisation, da OTBS deutlich elektronenschiebender als Substituent wirkt, als O-Alkyl oder gar die tendenziell elektronenziehende Acrylester-Gruppe. Die Reaktivität des Monomers ließe sich vermutlich steigern, wenn auf Sauerstoffsubstitution am Phenylring verzichtet wird, und stattdessen die Acrylatgruppe über eine in *para*-Stellung angebrachte Alkylkette eingebracht wird. Ein Beispiel-Monomer, das die genannten Anforderungen erfüllt, ist in der Abbildung 70 gezeigt.

Leider war es aus Zeitgründen nicht möglich, weitere Versuche zur Strukturmodifikation durchzuführen.

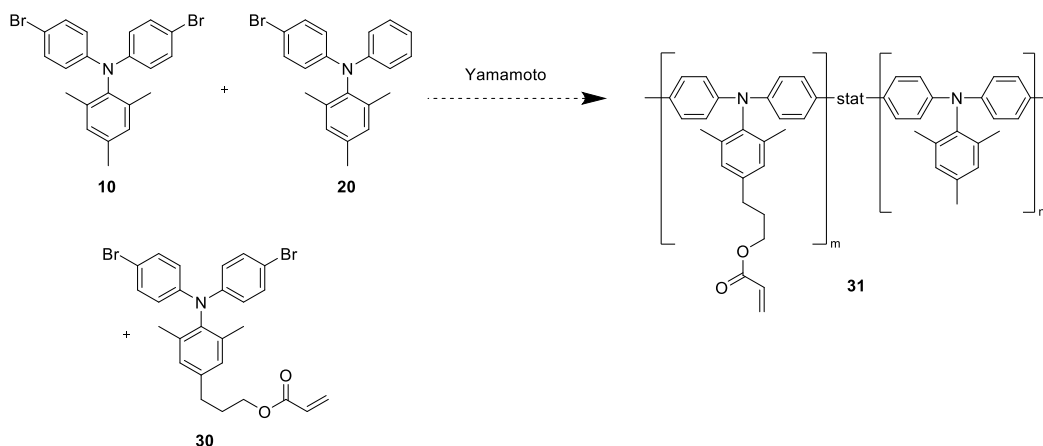


Abbildung 70. Ein mögliches PTAA-Acrylat-Monomer, bei dem die vernetzbare Seitenkette nicht über Sauerstoffsubstituenten mit dem Phenylring verbunden ist, und das statistische Copolymer **31**, das aus der Reaktion mit dem Monomer **10** resultieren würde.

4.2.8 Fazit

Mithilfe einer Mikrowellen-Yamamoto-Polymerisation gelang die Synthese von PTAA-Polymeren in guten Ausbeuten von 70-90 %, die je nach Menge des zugesetzten Endcappers, einen Molekulargewichtsbereich von 7.8 bis 40.8 kDa abdecken. Bei konventioneller Reaktionsführung sind solche Reaktionen mit erheblichem experimentellem Aufwand bei der Aktivierung des empfindlichen Nickel-Komplexes und langen Reaktionszeiten von mindestens 24 h verbunden. Die Durchführung der Reaktion im Mikrowellen-Reaktor führte zu einem erheblich einfacheren Handling der Reagenzien, da auf Arbeitsschritte zum Entgasen oder Aktivieren verzichtet werden kann und die Reaktionszeiten mit 30 Minuten erheblich kürzer ausfallen. Durch Zugabe eines mono-bromierten Triphenylamins als Endcapper gelang die reproduzierbare Kontrolle der Endgruppen und die Polymere bestechen durch ein hohes Maß an Struktureinheitlichkeit, wohingegen kommerziell erhältliche PTAA-s stets mehr als eine polymerhomologe Reihe enthalten.

Mithilfe der präparativen GPC gelang die Separation von Oligomeren vom Dimer bis zum Heptamer. Darüber hinaus wurden auch sehr eng verteilte Polymere von 5.000 bis 13.600 Da und Dispersitäten zwischen 1,06 und 1,17 gewonnen. In OFET-Messungen zeigten diese Polymere hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Schließlich sollte die PTAA-Wiederholeinheit strukturell modifiziert werden und eine vernetzbare Acrylatgruppe eingeführt werden. Es wurde eine Synthese des Monomers **11** ausgearbeitet, die sich auch im größeren Maßstab in guten Ausbeuten durchführen lässt.

Versuche zur anschließenden Copolymerisation des Acrylat-Monomers **11** mit dem PTAA-Monomer **10** verliefen enttäuschend und das anvisierte Einbauverhältnis von 50:50 wurde trotz einiger Variation der Parameter klar verfehlt. Das Monomer **11** erwies sich dabei vermutlich aufgrund des -I-Effekts der Acrylatgruppe als zu reaktionsträge beim Einbau in die Polymerkette bei gleichzeitiger Anfälligkeit für störende Nebenreaktionen der Acrylgruppe. Zwar gelang die Copolymerisation von **10** mit der TBS-Vorstufe **13b** sehr gut, jedoch scheiterte die nachträgliche Einführung der Acrylate mittels polymeranaloger Veresterung. Auch die Einführung eines Alkyl-Spacers brachte keine Verbesserung und bei Copolymerisation von **10** mit dem modifizierten Acrylat-Monomers **28** wurde das geplante Einbauverhältnis von 50:50 deutlich verfehlt. Weitere Versuche, das Monomer zu modifizieren wurden aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Vernetzbare Materialien könnten einen wesentlichen Beitrag zur Steigerung der Stabilität von Perowskit-Solarzellen darstellen. In dieser Arbeit sollten die beiden am häufigsten eingesetzten Lochtransportmaterialien, Spiro-OMeTAD und das Polymer PTAA strukturell modifiziert und vernetzbare Acrylatgruppen eingefügt werden.

Durch formale Substitution von vier Methoxygruppen durch vernetzbare Acrylatgruppen an Spiro-OMeTAD wurde das Derivat SpiroAcr entwickelt und eine effiziente und robuste Syntheseroute entwickelt. Im Gegensatz zur bisher im Arbeitskreis bekannten Synthese,⁸⁶ bei der die Acrylate statistisch und in schwer reproduzierbarer Anzahl verteilt sind, lässt sich die Zielverbindung stets mit exakt vier Acrylaten und auch in größerem Maßstab herstellen. Aus Spiro-Acr lässt sich in Anlehnung an Literaturarbeiten^{2,3} das dikationische Salz Spiro-Acr(TFSI)₂ synthetisieren, welches zur Dotierung von Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr-Mischungen eingesetzt werden kann. Die dabei erreichten Leitfähigkeiten im Bereich von 10⁻⁴ S/cm sind zufriedenstellend. Beim Einsatz in Perowskit-Solarzellen wurden Effizienzen von knapp über 11 % erreicht, die allerdings etwas hinter dem Referenz-System Spiro-OMeTAD/LiTFSI/tBP (rund 14 %) zurückbleiben. Untersuchungen zur Betriebsstabilität der Zellen zeigen jedoch den positiven Effekt der Vernetzung, da die Stromdichte der vernetzten Spiro-Acr-Zellen über die Dauer des Experiments stabil blieb, während diese im Fall der LiTFSI-Referenzzellen, aber auch bei unvernetztem Spiro-Acr schon kurz nach Erreichen ihres Maximalwerts wieder zu sinken begann.

Neben Spiro-OMeTAD gilt auch PTAA als Benchmark-Material, da es häufig in PSCs eingesetzt wird und einige der Zellen mit den höchsten beschriebenen Effizienzen PTAA als Lochtransportmaterial nutzen.^{38,39}

Zunächst wurden am nicht vernetzbaren Referenzmonomer die Polymerisationsbedingungen optimiert. Die so gewonnenen Polymere können später auch gleich als Screening- und Vergleichsmaterial für den Einsatz in Solarzellen herangezogen werden.

Mithilfe einer Mikrowellen-Yamamoto-Polymerisation gelang die Synthese von PTAA-Polymeren in guten Ausbeuten von 70-90 %, die je nach Menge des zugesetzten Endcappers, einen Molekulargewichtsbereich von 7.8 bis 40.8 kDa abdecken. Bei konventioneller Reaktionsführung sind solche Reaktionen mit erheblichem experimentellem Aufwand bei der Aktivierung des empfindlichen Nickel-Komplexes und langen Reaktionszeiten von mindestens

24 h verbunden. Die Durchführung der Reaktion im Mikrowellen-Reaktor führte zu einem erheblich einfacheren Handling der Reagenzien, da auf Arbeitsschritte zum Entgasen oder Aktivieren verzichtet werden kann und die Reaktionszeiten mit 30 Minuten erheblich kürzer ausfallen. Durch Zugabe eines mono-bromierten Triphenylamins als Endcapper gelang die reproduzierbare Kontrolle der Endgruppen und die Polymere bestechen durch ein hohes Maß an Struktureinheitlichkeit, wohingegen kommerziell erhältliche PTAA's stets mehr als eine polymerhomologe Reihe enthalten.

Mithilfe der präparativen GPC gelang die Separation von Oligomeren vom Dimer bis zum Heptamer. Darüber hinaus wurden auch sehr eng verteilte Polymere von 5.000 bis 13.600 Da und Dispersitäten zwischen 1,06 und 1,17 gewonnen. In OFET-Messungen zeigten diese Polymere hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und gehören zu den höchsten in der Literatur beschriebenen Werten für PTAA.^{4,6,7}

Daran anschließend wäre es interessant, die eng verteilten Polymere in PSCs zu testen und zu untersuchen, ob diese im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen PTAA's höhere Wirkungsgrade zeigen. Leider konnten solche Versuche aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

Schließlich sollte die PTAA-Wiederholeinheit strukturell modifiziert werden und eine vernetzbare Acrylatgruppe eingeführt werden. Es wurde eine Synthese des Monomers **11** ausgearbeitet, die sich auch im größeren Maßstab in guten Ausbeuten durchführen lässt.

Versuche zur anschließenden Copolymerisation des Acrylat-Monomers **11** mit dem PTAA-Monomer **10** verliefen enttäuschend und das anvisierte Einbauverhältnis von 50:50 wurde trotz einiger Variation der Parameter klar verfehlt. Das Monomer **11** erwies sich dabei vermutlich aufgrund des -I-Effekts der Acrylatgruppe als zu reaktionsträge beim Einbau in die Polymerkette bei gleichzeitiger Anfälligkeit für störende Nebenreaktionen der Acrylgruppe. Zwar gelang die Copolymerisation von **10** mit der TBS-Vorstufe **13b** sehr gut, jedoch scheiterte die nachträgliche Einführung der Acrylate mittels polymeranaloger Veresterung. Auch die Einführung eines Alkyl-Spacers brachte keine Verbesserung und bei Copolymerisation von **10** mit dem modifizierten Acrylat-Monomers **28** wurde das geplante Einbauverhältnis von 50:50 deutlich verfehlt.

Um den negativen Einfluss des -I-Effekts zu umgehen, sollte auf Sauerstoffsubstituenten am Phenylring verzichtet werden und die Acrylatgruppe über eine Alkylkette (s. Kapitel 4.2.7,

Abbildung 70) eingebracht werden. Sollten sich die Einbauverhältnisse mit einem solchen Monomer verlässlich kontrollieren lassen, könnte eine ganze Reihe von Polymeren mit unterschiedlichem Anteil an vernetzbaren Acrylatgruppen, aber auch unterschiedlichen Molekulargewichtsbereichen synthetisiert werden. Mit einer solchen Polymerdatenbank ließe sich der Einfluss des Acrylat-Anteils auf das Vernetzungsverhalten, aber auch Parameter wie die Leitfähigkeit oder Ladungsträgerbeweglichkeit untersuchen. Die in Hinblick auf Mobilität und Vernetzungsverhalten vielversprechendsten Polymere könnten schließlich in PSCs getestet und mit den kommerziell erhältlichen PTAAAs verglichen werden. Ähnlich zu den Experimenten mit Spiro-OMeTAD/Spiro-Acr-Zellen wären auch hier Experimente zur Betriebsstabilität der Zellen interessant.

6 Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle käuflichen Substanzen direkt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Sie wurden von abcr (BBr₃, p-Anisidin, 2-(4-Bromphenoxy)-tetrahydro-2H-pyran, 4-Brom-3,5-Dimethylphenol, Diphenylamin, 4-Bromtriphenylamin), Acros Organics (DMAP, Ni(COD)₂, 2,2'-Bipyridyl, neutrales Aluminiumoxid, TBAF, Triethylamin, TiCl₄), Ossila (kommerzielle PTAA-Proben), Sigma-Aldrich (Spiro-OMeTAD, COD, EDTA, Acryloylchlorid, P(tBu)₃, Mesitylbromid, 2-Bromethanol, NaH, BHT, Dimethoxymethan), Carbolution Chemicals (TBS-Cl), Fluka (KOH, *N*-Bromsuccinimid), TCI Chemicals (NaOtBu, Pd(OAc)₂, BINAP, 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, AgTFSI), VWR international (NaOH), Carl Roth (MgSO₄), Hedinger (NH₃), Bernd Kraft (37 bzw. 32 %-ige HCl, 65 %-ige HNO₃) und Fisher Scientific (30 %-iges H₂O₂) bezogen.

Alle trockenen Lösemittel wurden von Acros Organics bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan wurden in technischer Qualität bezogen und vor dem Gebrauch einmal destilliert. Diethylether, Dimethylformamid und Chloroform wurden von Fisher Scientific, Methanol von VWR und DMSO von Grüssinger in p.a. - Qualität bezogen.

Deuterierte NMR-Lösungsmittel wurden von Sigma Aldrich und Deutero bezogen und kühl und trocken gelagert. CDCl₃ wurde zum Ausschluss von Feuchtigkeit mit 4 Å – Molekularsieb gelagert.

Zur Säulenchromatographie wurde NP-Kieselgel 60 (63 – 200 µm) oder Alox N verwendet. Die Säulen wurden trocken gepackt. Die Laufmittelzusammensetzungen sind stets in Volumenprozent gegeben.

Sauerstoff- bzw. wasserempfindliche Reaktionen wurden unter Argon als Inertgas unter Verwendung von Schlenktechnik durchgeführt.

6.2 Messgeräte und Hilfsmittel

Dünnschichtchromatographie	Zur Reaktionskontrolle wurden DC-Fertigfolien Polygram SILG/UV254 der Firma Machery-Nagel verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm bzw. durch Anfärben in KMnO_4 oder Vanillin.
NMR-Spektroskopie	BRUKER Avance 300 (300 MHz) oder Bruker Avance III HD 500 (500 MHz). Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Umgebungstemperatur. Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ -Skala gegeben. Zur Kalibrierung wurde Restprotonensignal des Lösungsmittels (CDCl_3 : 7.26 ppm, CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, DMSO-d ₆ : 2.50 ppm, THF-d ₈ : 3.58 und 1.72 ppm) verwendet, bei ^{13}C -Spektren erfolgte die Kalibrierung auf das Kohlenstoffsignal des Lösungsmittels (CDCl_3 : 77.16 ppm, CD_2Cl_2 : 53.5 ppm, DMSO-d ₆ : 39.7 ppm). Zur Bezeichnung der Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = dupliziertes Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, br = breit.
MALDI-ToF	ultrafleXtreme (Bruker), Kalibrierung mit PEG, Laserintensität bis zu 11 %, 500 shots, 2000 Hz, DCTB als Matrix
Polymer-GPC	Waters HPLC System, HPLC-Pumpe 515 mit UV-Detektor Photodiode 2998, Vorsäule (5 cm Länge; 0.8 cm Durchmesser), zwei Agilent Trennsäulen InfinityLab ResiPore (30 cm Länge; 0.75 cm Durchmesser; 5 μm Partikelgröße; bis zu 500 000 g mol^{-1}). Als Elutionsmittel diente entstabilisiertes THF mit einer Flussrate von 0.5 mL min^{-1} . Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards; 1,2-Dichlorbenzol wurde als interner Standard verwendet.
Oligomer-GPC	Waters HPLC System, HPLC-Pumpe 515 mit UV-Detektor 2489, Vorsäule (5 cm Länge; 0.8 cm Durchmesser), zwei Agilent Trennsäulen InfinityLab MesoPore (30 cm Länge; 0.75 cm Durchmesser; 3 μm Partikelgröße; bis zu 25 000 g mol^{-1}). Als Elutionsmittel diente entstabilisiertes THF mit einer Flussrate von 0.5 mL min^{-1} . Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards; 1,2-Dichlorbenzol wurde als interner Standard verwendet.
Präparative GPC	Shimadzu LC-20AP HPLC System, UV-Detektor SPD-20A, Vorsäule (5 cm Länge; 0.8 cm Durchmesser), vier Agilent Trennsäulen (30 cm Länge; 2 cm Durchmesser; 10 μm Partikelgröße): zwei PLgel 100 Å (bis zu 5 000 g mol^{-1}), eine PLgel 500 Å (500 – 25 000 g mol^{-1}) und eine

Experimenteller Teil

PLgel MIXED-D ($200 - 400\ 000\ \text{g mol}^{-1}$). Als Elutionsmittel diente entstabilisiertes THF mit einer Flussrate von $10\ \text{mL min}^{-1}$.

Mikrowellen-Reaktor

Biotage Initiator+; Vials, Rührfische und Deckel wurden von Biotage bezogen.

UV-Vis-Spektrometer

Jasco V-670

UV-Lampe für Vernetzung

Opcoms OP401

Zentrifuge

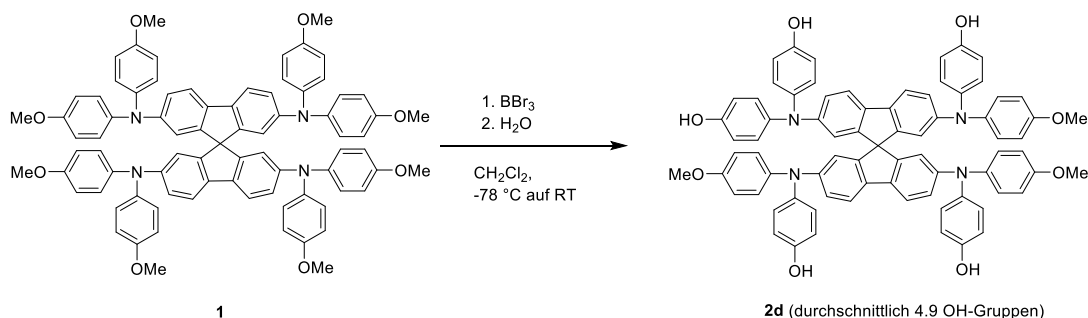
Thermo Scientific, Heraeus Biofuge Primo Centrifuge

6.3 Spiro-OMeTAD

6.3.1 Versuche zur Synthese einer statistischen Mischung ausgehend von

Spiro-OMeTAD (1)

6.3.1.1 Partielle Demethylierung mit BBr₃



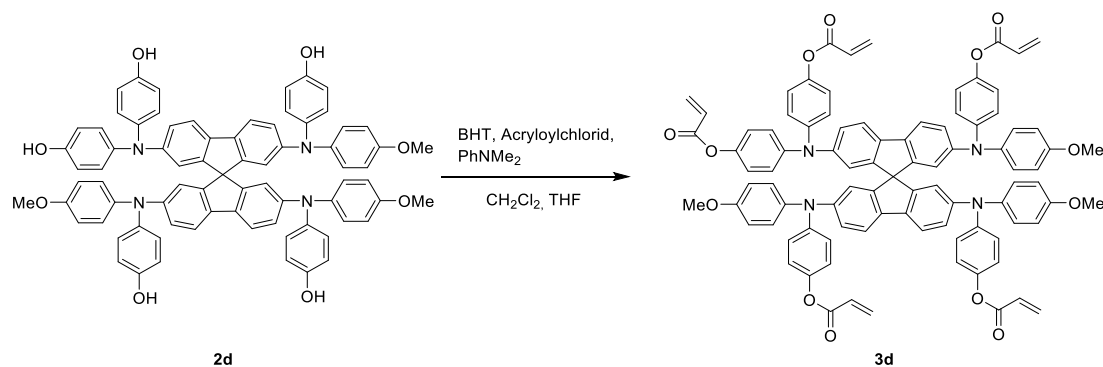
Analog zur Literatur⁸⁶ wurde Spiro-OMeTAD (**1**) (200 mg, 0.163 mmol, 1.00 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (6 mL) in einem zuvor ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre vorgelegt und mithilfe eines Kältebads aus Trockeneis/Isopropanol auf -78 °C gekühlt. Nach der tropfenweisen Zugabe von BBr₃ (1 M in CH₂Cl₂, 0.326 mL, 0.326 mmol, 2.00 Äquiv.) wurde die Reaktion für 18 h über Nacht gerührt. Die mittlerweile auf Raumtemperatur gekommene Lösung wurde in Eiswasser (200 mL) gegeben und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Demethylierungsprodukt **2d** wurde nach Trocknen als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 185 mg (0.160 mmol, 98 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.30 (m, 4.9H), 7.43 (m, 4H), 6.93-6.53 (m, 36H), 6.14 (m, 4H), 3.71 (s, 9.3H) ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁶

6.3.1.2 Veresterung mit Acryloylchlorid

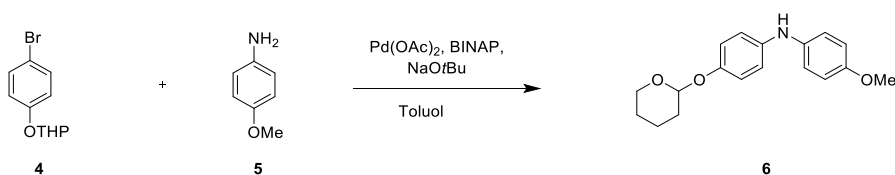


In Anlehnung an Lit.⁸⁶ wurde die Rohmischung der Phenole aus 5.3.1.1 (**2c** bzw. **2d**) (180 mg, 0.156 mmol, 1.00 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (20 mL) und THF (5 mL) vorgelegt und mit einer Spatelspitze BHT versetzt, bevor Dimethylanilin (190 mg, 1.56 mmol, 10.0 Äquiv.) zugegeben wurde. Nach dem Zutropfen von Acryloylchlorid (564 mg, 6.24 mmol, 40.0 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Mischung zum Abbruch der Reaktion in Eiswasser (100 mL) gegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 x 50 mL) nachextrahiert und die vereinten organischen Phasen erst mit 0.01 M HCl (2 x 100 mL) und anschließend mit H₂O (2 x 100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Da das Rohprodukt immer noch Dimethylanilin und Acrylsäure als Verunreinigungen enthielt, wurde das Gemisch einer Säulenchromatographie (Silica, Hexan/THF 2:1) unterzogen und das Produkt **3c** bzw. **3d** schließlich als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 178 mg (0.125 mmol, 80 %)

6.3.2 Synthese von Spiro-Acr (**3**) mit exakt vier Acrylatgruppen

6.3.2.1 Synthese des THP-geschützten Diphenylamins **6**



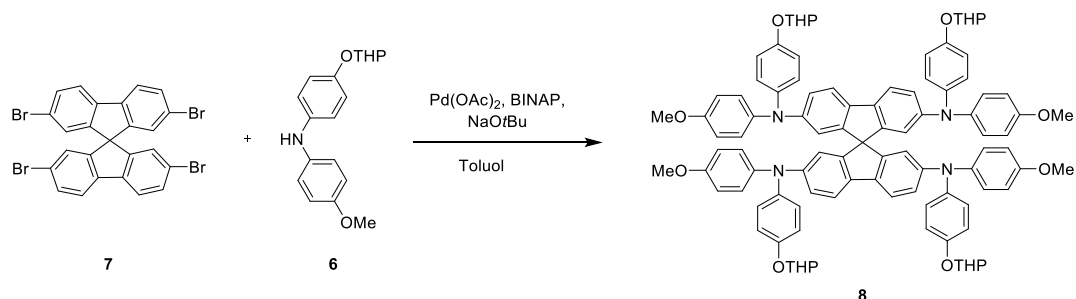
In einem zuvor ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden Pd(OAc)₂ (0.134 g, 0.60 mmol, 0.02 Äquiv.) und BINAP (0.747 g, 1.20 mmol, 0.04 Äquiv.) in trockenem Toluol (20 mL) vorgelegt und für 5 min gerührt. Danach wurden frisch umkristallisiertes p-Anisidin (**5**) (4.06 g, 33.0 mmol, 1.10 Äquiv.), 2-(4-Bromphenoxy)-tetrahydro-2H-pyran (**4**) (7.71 g, 30.0 mmol, 1.00 Äquiv.), NaOtBu (4.03 g, 42.0 mmol, 1.40 Äquiv.) und weiteres Toluol (55 mL) zugegeben und die Mischung anschließend für 18 h über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zum Abbruch H₂O (100 mL) zugefügt und die Mischung mit CH₂Cl₂ (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **6** wurde nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/EtOAc 95:5 → 4:1) als oranges Öl erhalten, das nach einiger Zeit erstarrte.

Ausbeute: 8.07 g (27.0 mmol, 90 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.03 – 6.77 (m, 8H, H_{ar}), 5.36 – 5.28 (m, 2H, NH und O-CH-O), 4.02 – 3.90 (m, 1H, O-CH), 3.78 (s, 3H, OMe), 3.66 – 3.56 (m, 1H, O-CH), 2.09 – 1.53 (m, 6H, 3x CH₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 154.4, 151.3, 139.0, 137.5, 120.0, 118.7, 117.8, 114.7, 97.3, 62.0, 55.6, 30.5, 25.3, 19.0 ppm.

6.3.2.2 Buchwald-Hartwig-Kupplung des Diphenylamins **6** an den Spiro-bifluoren-Kern



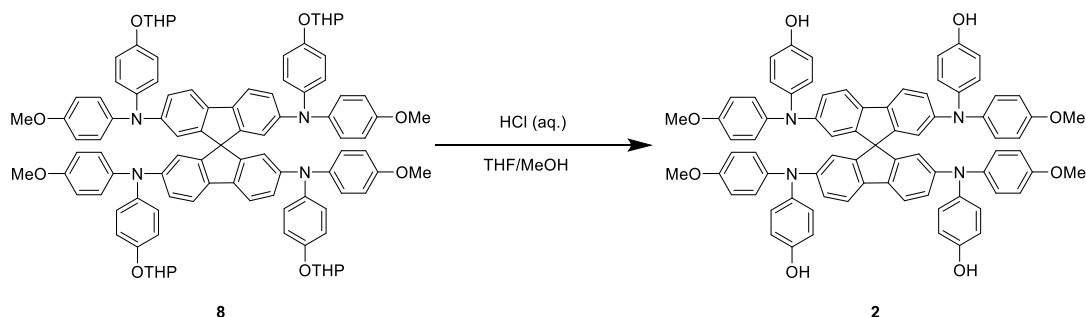
In einem zuvor ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.027 g, 0.123 mmol, 0.05 Äquiv.) und BINAP (0.153 mg, 0.246 mmol, 0.10 Äquiv.) in trockenem Toluol (10 mL) vorgelegt und für 5 min gerührt. Anschließend wurden das Tetrabromid **7** (1.55 g, 2.46 mmol, 1.00 Äquiv.), das Diphenylamin **6** (3.02 g, 10.1 mmol, 4.10 Äquiv.) und NaOtBu (1.18 g, 12.3 mmol, 5.00 Äquiv.) mit weiterem Toluol (25 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde CH_2Cl_2 (20 mL) zugesetzt und die Mischung in Methanol (250 mL) gefällt. Nach Filtration wurde die Rohmischung per Säulenchromatographie (Silica, Hexan/EtOAc 3:1 \rightarrow 1:2) aufgereinigt, wodurch das Kupplungsprodukt **8** als cremeweißer Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 1.91 g (1.27 mmol, 51 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.92 – 6.77 (m, 32H), 6.70 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.20 (br. s, 4H), 5.34 (br. s, 4H), 3.78 – 3.71 (m, 4H), 3.70 (s, 12H), 3.54 – 3.47 (m, 4H), 1.90 – 1.43 (m, 24H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ = 155.9, 152.8, 149.8, 147.6, 141.8, 140.7, 126.3, 125.3, 121.8, 120.9, 117.8, 116.5, 115.2, 96.6, 65.4, 62.0, 55.7, 30.4, 25.2, 19.1 ppm.

6.3.2.3 Saure THP-Entschützung



Spiro-Verbindung **8** (1.91 g, 1.27 mmol) wurde in THF (30 mL) vorgelegt, bevor Methanol (2 mL) und 2M HCl (12.7 mL, 25.4 mmol, 20.0 Äquiv.) zugegeben wurden. Nach 72 h wurde die Mischung mit H_2O (30 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das

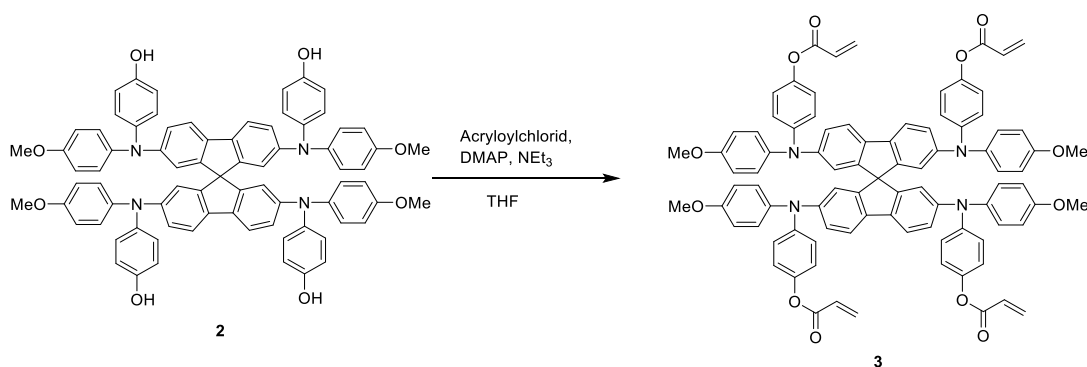
Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Tetraphenol **2** wurde nach anschließender Säulenchromatographie (Silica, Hexan/EtOAc 3:2 → 1:4) als rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.10 g (0.944 mmol, 74 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.31 (s, 4H, OH), 7.43 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 6.87 – 6.78 (m, 16H), 6.77 – 6.72 (m, 8H), 6.68 – 6.21 (m, 12H), 6.15 (d, J = 1.5 Hz, 4H), 3.71 (s, 12H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 155.6, 154.1, 149.8, 149.8, 131.0, 139.3, 134.1, 126.5, 125.9, 120.8, 116.5, 115.7, 115.1, 55.7 ppm.

6.3.2.4 Veresterung des Tetraphenols **2** mit Acryloylchlorid



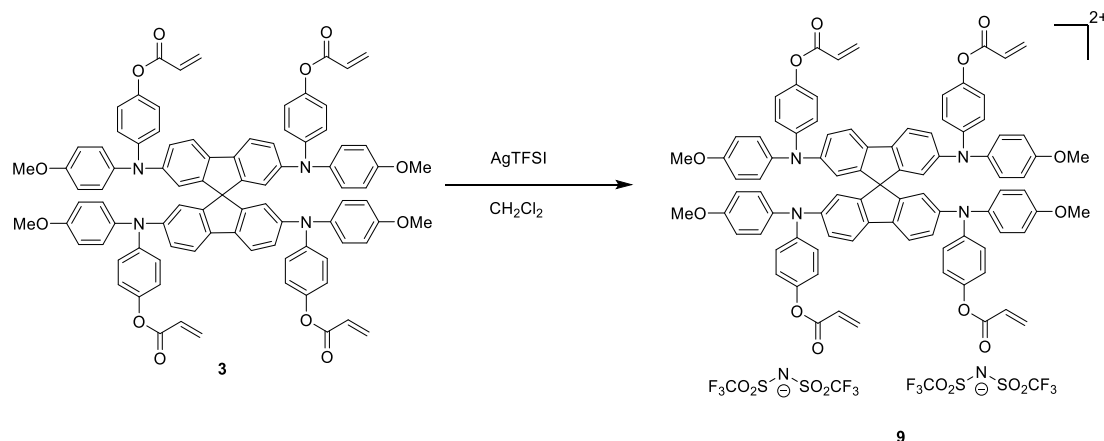
Der Alkohol **2** (1.10 g, 0.944 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zusammen mit DMAP (11.5 mg, 0.094 mmol, 0.10 Äquiv.) in trockenem THF (45 mL) gelöst und anschließend NEt_3 (0.955 g, 9.44 mmol, 10.0 Äquiv.) und Acrylsäurechlorid (3.42 g, 37.8 mmol, 40.0 Äquiv.) zugegeben. Nach 24 h wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO_3 -Lösung abgebrochen und die Mischung mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Zielverbindung Spiro-Acr (**3**) fiel nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/EtOAc 2:1 → 1:1) als gelber Feststoff an.

Ausbeute: 652 mg (0.470 mmol, 50 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.00 – 6.75 (m, 36H), 6.62 (br. s, 4H), 6.58 (dd, J = 17.3 Hz, J = 1.3 Hz, 4H), 6.30 (dd, J = 17.3 Hz, J = 10.4 Hz, 4H), 5.98 (dd, J = 10.4 Hz, J = 1.3 Hz, 4H), 3.77 (s, 12H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.9, 156.1, 150.1, 146.9, 144.6, 132.5, 128.1, 126.6, 124.4, 122.3, 121.9, 120.5, 119.3, 114.8, 55.6 ppm.

6.3.3 Synthese von Spiro-Acr(TFSI)₂ (9)



In Anlehnung an Lit.² wurde in einem zuvor ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre Spiro-Acr (**3**) (250 mg, 0.180 mmol, 1.00 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ gelöst. Nach der Zugabe von AgTFSI (136 mg, 0.351 mmol, 1.95 Äquiv.) verfärbte sich die gelbe Lösung sofort dunkelrot und wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ verdünnt und über eine Fritte filtriert, um das ausgefallene elementare Silber zu entfernen. Die Lösung wurde auf ca. 15 mL Volumen eingeeengt und in Hexan (200 mL) ausgefällt. Das Filtrat wird verworfen und der Filterkuchen wird in 15 mL CH₂Cl₂ aufgenommen und die Prozedur für zwei weitere Male wiederholt. Nach Trocknen im Vakuumtrockenschrank wird das Spiro-Salz **9** als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 287 mg (0.147 mmol, 82 %)

6.3.4 Tests von Spiro-Acr in Solarzellen

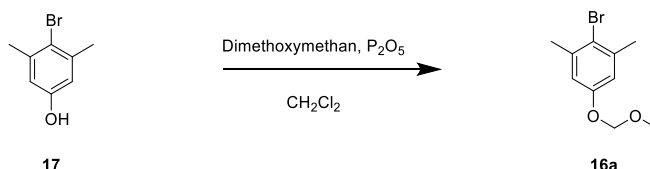
Die Präparation und Charakterisierung der Solarzellen erfolgte durch Dr. John Mohanraj wie in der Literatur beschrieben.⁶¹ Die Perowskit-Precursor-Lösung wurde nach Literaturvorschrift¹⁰⁴ hergestellt und 1.35 M eingesetzt und hat die Stöchiometrie Cs_{0.05}((FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15})_{0.95}. (FA = Formamidinium, MA = Methylammonium).

Als HTM der Referenzzellen diente Spiro-OMeTAD (dotiert mit 0.04 M LiTFSI and 297 mM tBP), welches als 0.059 M Lösung in Chlorbenzol via Spincoating aufgebracht wurde. Für die Spiro-Acr-haltigen Zellen wurde eine Mischung aus 60 % Spiro-OMeTAD und insgesamt 40 % Spiro-Acr (26 % Spiro-Acr und 14 % Spiro-Acr(TFSI)₂) als 0.059 M Lösung in Chlorbenzol verwendet.

6.4 PTAA

6.4.1 Versuche zur Monomersynthese mit MOM-Schutzgruppe

6.4.1.1 2-Brom-5-(methoxymethoxy)-1,3-dimethylbenzol (**16a**)



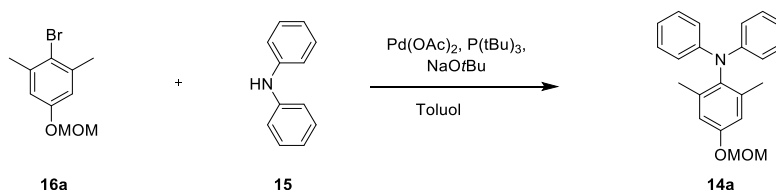
In Anlehnung an Lit.⁹⁰ wurde Bromphenol **17** (4.02 g, 20.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (50 mL) vorgelegt. Anschließend wurden Dimethoxymethan (30.4 g, 400 mmol, 20.0 Äquiv.) und Phosphorpentoxid (10.0 g, 35.2 mmol, 1.75 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 1.5 h gerührt. Nach Abbruch mit ges. NaHCO₃-Lösung (200 mL) wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 x 100 mL), über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/EtOAc 99:1 → 98:2) wurde das Produkt **16a** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 3.26 g (13.3 mmol, 66 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.79 (s, 2H), 5.13 (s, 2H), 3.46 (s, 3H), 2.38 (s, 6H) ppm.

Die spektroskopischen Daten entsprachen der Literatur.⁹⁰

6.4.1.2 4-(Methoxymethoxy)-2,6-dimethyl-*N,N*-diphenylanilin (**14a**)



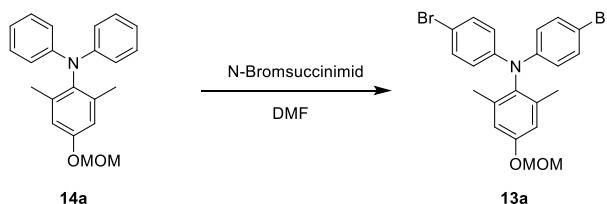
In einem zuvor ausgeheizten Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden der MOM-geschützte Phenol **16a** (2.62 g, 10.7 mmol, 1.10 Äquiv.), Diphenylamin (**15**) (1.64 g, 9.72 mmol, 1.00 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (0.065 g, 0.29 mmol, 0.03 Äquiv.) und NaOtBu (1.30 g, 13.6 mmol, 1.40 Äquiv.) in trockenem Toluol (25 mL) gelöst. Nach Zugabe von P(tBu)₃ (1M in Toluol, 580 µL, 0.58 mmol, 0.06 Äquiv.) wurde die Reaktion für 22 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit H₂O (50 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Zielverbindung **14a** wurde nach anschließender Säulenchromatographie (Silica, Hexan/CH₂Cl₂ 4:1 → 1:4) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.30 g (6.90 mmol, 71 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.24\text{-}7.14$ (m, 4H), 7.02-6.95 (m, 4H), 6.91-6.83 (m, 2H), 6.80 (br. s, 2H), 5.18 (s, 2H), 3.52 (s, 3H), 2.01 (s, 6H) ppm.

Auf weitere Charakterisierung wurde verzichtet, da die Route später verworfen wurde.

6.4.1.3 *N,N*-bis(4-Bromphenyl)-4-(methoxymethoxy)-2,6-dimethylanilin (**13a**)



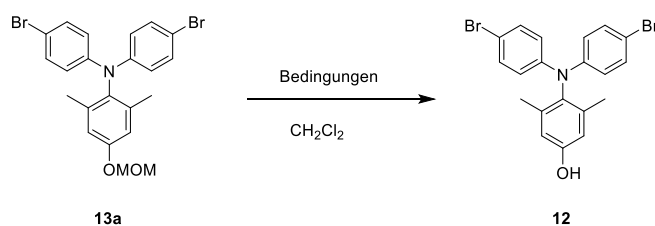
Das Triarylamin **14a** (1.15 g, 3.45 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in trockenem DMF (9 mL) vorgelegt, bevor langsam NBS (1.22 g, 6.90 mmol, 2.00 Äquiv.) zugegeben wurde. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung mit H_2O (50 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 2:1) fiel das Produkt **13a** als weißer Feststoff an.

Ausbeute: 1.48 g (3.02 mmol, 87 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.43\text{-}7.34$ (m, 4H), 6.90-6.76 (m, 6H), 6.80 (br. s, 2H), 5.19 (s, 2H), 3.40 (s, 3H), 1.93 (s, 6H) ppm.

Auf weitere Charakterisierung wurde verzichtet, da die Route später verworfen wurde.

6.4.1.4 Versuche zur MOM-Entschützung von **13a**



6.4.1.4.1 Variante mit HCl

Das Bromtriarylamin **13a** (1.48 g, 3.02 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (9 mL) und Methanol (2 mL) vorgelegt und mit HCl (2N in H_2O , 7.55 mL, 15.1 mmol, 5.00 Äquiv.) versetzt. Nachdem nach 24h weder per DC, noch per NMR ein Reaktionsfortschritt feststellbar war, wurde das Edukt durch Extraktion mit CH_2Cl_2 und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückgewonnen.

6.4.1.4.2 Variante mit TFA

Das Triarylammin **13a** (2.30 g, 6.90 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in trockenem CHCl_3 (19 mL) vorgelegt, bevor langsam NBS (2.45 g, 13.8 mmol, 2.00 Äquiv.) zugegeben wurde. Nach 5 min wurde AcOH (3.5 mL) zugegeben und für weitere 1.5 h gerührt. Nachdem per DC zu diesem Zeitpunkt vollständige Bromierung, aber keine MOM-Entschützung detektierbar war, wurde TFA (7.86 g, 69.0 mmol, 10.0 Äquiv.) zugegeben und die Mischung über Nacht rühren gelassen. Der Mischung wurde 1N NaOH (50 mL) zugesetzt, bevor mit CHCl_3 (3 x 50 mL) extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 1:1 \rightarrow 1:2) wurde das Entschütungsprodukt **12** neben dem Edukt **13a** erhalten.

Ausbeute: 943 mg (2.10 mmol, 30 %), dazu **13a** (763 mg, 1.55 mmol, 22 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.27 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.82 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.60 (s, 2 H), 4.78 (br. s, 1H), 1.97 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 154.6, 144.9, 139.4, 135.1, 132.2, 121.1, 115.9, 113.3, 18.7 ppm.

MS (EI pos.): m/z = 403 ($[\text{M}]^+$)

6.4.1.4.3 Variante mit 10 mol% TiCl_4

Das MOM-Triarylammin **13a** (763 mg, 1.55 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in trockenem CH_2Cl_2 (7.5 mL) vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde TiCl_4 (29.4 mg, 0.155 mmol, 0.10 Äquiv.) zugegeben, wodurch sich die Lösung sofort intensiv rot färbte. Nach 30 min wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO_3 -Lösung (10 mL) abgebrochen und die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 15 mL) extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels und Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 2:3) wurden sowohl Produkt **12** als auch nicht reagiertes Edukt **13a** erhalten.

Ausbeute: 215 mg (0.480 mmol, 30 %), neben zurückgewonnenem Edukt **13a** (214 mg, 0.435 mmol, 29 %)

Charakterisierung s. Kapitel 5.4.1.4.2

6.4.1.4.4 Variante mit 50 mol% TiCl_4

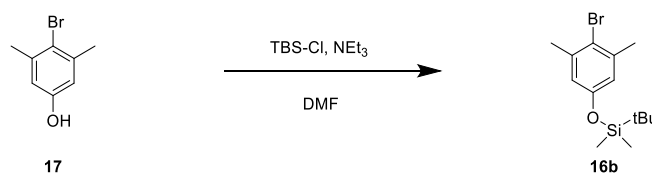
Das MOM-Triarylammin **13a** (1.36 g, 2.77 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in trockenem CH_2Cl_2 (15 mL) vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde TiCl_4 (262 mg, 1.38 mmol, 0.50 Äquiv.) zugegeben, wodurch sich die Lösung sofort intensiv rot färbte. Nach 15 min wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO_3 -Lösung (30 mL) abgebrochen und die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels und Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 2:3) wurden das Produkt **12** als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 320 mg (0.715 mmol, 25 %).

Charakterisierung s. Kapitel 5.4.1.4.2

6.4.2 Monomersynthese mit TBS-Schutzgruppe

6.4.2.1 (4-Brom-3,5-dimethylphenoxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**16b**)



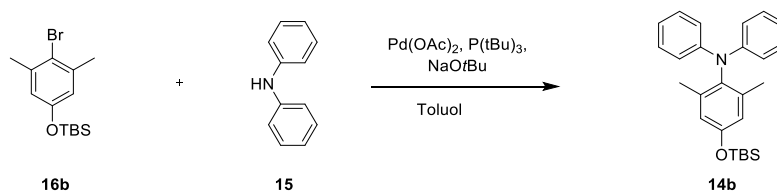
Der Bromphenol **17** (8.04 g, 40.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und TBS-Cl (6.63 g, 44.0 mmol, 1.10 Äquiv.) wurden in DMF (60 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von NEt₃ (6.07 g, 60.0 mmol, 1.50 Äquiv.) wurde die Reaktion über Nacht laufen gelassen. Anschließend wurde H₂O (200 mL) zugegeben und die Mischung mit CH₂Cl₂ (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/CH₂Cl₂ 95:5) wurde die Zielverbindung **16b** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 12.0 g (38.0 mmol, 95 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.57 (s, 2H), 2.34 (s, 6H), 0.96 (s, 9H), 0.17 (s, 6H) ppm.

Die spektroskopischen Daten entsprachen der Literatur.¹⁰⁵

6.4.2.2 4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-2,6-dimethyl-*N,N*-diphenylanilin (**14b**)



In einem zuvor ausgeheizten Schlenkkolben unter Argon wurden der TBS-Bromphenol **16b** (11.03 g, 35.0 mmol, 1.00 Äquiv.), Diphenylamin (**15**) (6.51 g, 38.5 mmol, 1.10 Äquiv.), NaOtBu (4.71 g, 49.0 mmol, 1.40 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.236 g, 1.05 mmol, 0.03 Äquiv.) in trockenem Toluol (50 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von P(tBu)₃ (1M in Toluol, 2.10 mL, 2.10 mmol, 0.06 Äquiv.) wurde die Reaktion über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde durch Zugabe von H₂O abgebrochen und die Mischung mit CH₂Cl₂ (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/CH₂Cl₂ 4:1) fiel die Zielverbindung **14b** als weißer Feststoff an.

Ausbeute: 11.9 g (29.5 mmol, 84 %)

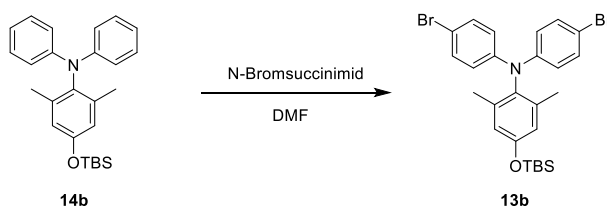
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.18 (dd, J = 8.0 Hz, J = 7.1 Hz, 4H), 6.97 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.86 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 6.60 (s, 2 H), 1.97 (s, 6H), 1.00 (s, 9H), 0.23 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 154.3, 146.3, 139.3, 136.4, 129.1, 120.7, 120.3, 119.5, 25.8, 18.8, 18.3, -4.2 ppm.

MS (EI pos.): m/z = 403 ($[\text{M}]^+$)

6.4.2.3 *N,N*-bis(4-Bromphenyl)-4-((*tert*-butyldimethylsiloxy)-2,6-dimethylanilin

(**13b**)



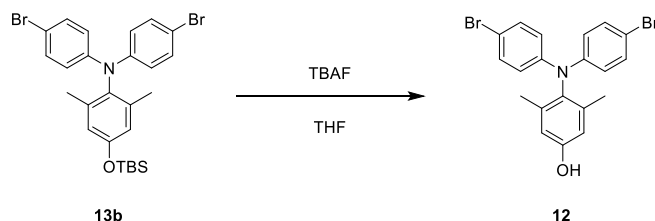
Das Triarylamin **14b** (11.9 g, 29.5 mmol) wurde in CHCl_3 (75 mL) vorgelegt und mithilfe eines Eisbads auf 0 °C gekühlt. Nach langsamer Zugabe von NBS (10.4 g, 59.0 mmol, 2.00 Äquiv.) wurde das Eisbad entfernt und die Reaktion für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit 2N NaOH (50 mL) gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 3:1) wurde die Zielverbindung **13b** als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 15.7 g (28.1 mmol, 95 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.29 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.85 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.62 (s, 2H), 1.97 (s, 6H), 1.02 (s, 9H), 0.25 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 154.8, 145.0, 138.9, 135.4, 132.2, 121.2, 120.6, 113.2, 25.8, 18.8, 18.3, -4.2 ppm.

6.4.2.4 4-(Bis(4-bromphenyl)amino)-3,5-dimethylphenol (**12**)

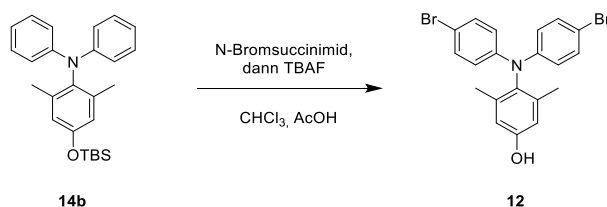


Das TBS-geschützte Triarylamin **13b** (8.00 g, 14.2 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in trockenem THF (21 mL) vorgelegt, bevor TBAF (1M in THF, 28.4 mL, 28.4 mmol, 2.00 Äquiv.) zugetropft wurde. Über den Verlauf von 1 min verfärbte sich die Reaktionslösung über gelb nach dunkelrot. Nach 2 h wurde die Mischung mit H_2O (100 mL) versetzt und anschließend mit CHCl_3 (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Entschützungsprodukt **12** wurde nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 1:2 \rightarrow 1:3) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.24 g (13.9 mmol, 98 %)

Charakterisierung s. Kapitel 5.4.1.4.2

6.4.2.5 Kombinierte Bromierung und Entschützung

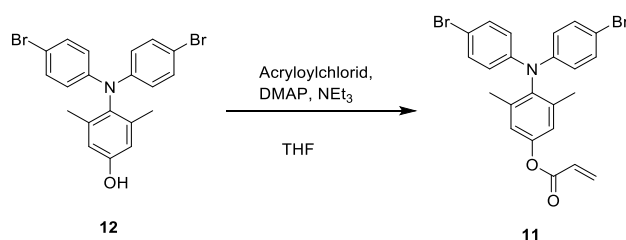


Triarylamin **14b** (1.36 g, 3.37 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CHCl_3 (8.5 mL) vorgelegt, bevor langsam und unter Rühren NBS (1.20 g, 6.74 mmol, 2.00 Äquiv.) und AcOH (1.7 mL) zugegeben wurden. Nachdem nach 1 h per DC zwar die vollständige Bromierung, aber keine TBS-Entschützung detektierbar war, wurde TBAF (1M in THF, 6.00 mL, 6.00 mmol, 1.80 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1N NaOH (10 mL) abgebrochen und mit H_2O verdünnt. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das bromierte Entschützungserzeugnis **12** wurde nach anschließender Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 1:2) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 930 mg (2.08 mmol, 62 %)

Charakterisierung s. Kapitel 5.4.1.4.2

6.4.2.6 4-(Bis(4-bromphenyl)amino)-3,5-dimethylphenylacrylat (11)



Phenol **12** (2.56 g, 5.72 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zusammen mit DMAP (0.035 g, 0.286 mmol, 0.05 Äquiv.) und NEt_3 (1.45 g, 14.3 mmol, 2.5 Äquiv.) in trockenem THF (57 mL) vorgelegt. Nach Zutropfen von Acryloylchlorid (5.17 g, 57.2 mmol, 10.0 Äquiv.) wurde die sich trübende Reaktionslösung über Nacht rühren gelassen. Anschließend wurde die Reaktionslösung in eine Mischung aus ges. NaHCO_3 -Lösung und Eis gegeben. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 x 200 mL) wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Acrylat **11** fiel nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 3:2 \rightarrow 1:1) als weißes Pulver an.

Zur Gewährleistung der Lagerstabilität wurde eine Spatelspitze BHT zugesetzt und das Monomer im Kühlschrank aufbewahrt.

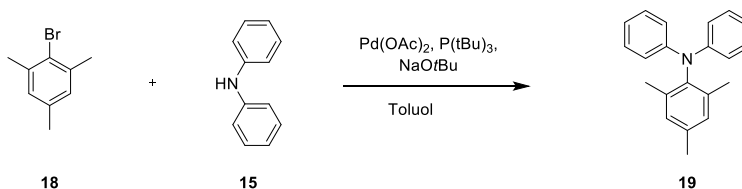
Ausbeute: 2.41 g (4.81 mmol, 84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.29 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.92 (s, 2H), 6.83 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.60 (d, J = 17.1 Hz, 1H), 6.32 (dd, J = 17.1 Hz, J = 10.3 Hz, 1H), 6.03 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 2.00 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 164.6, 149.4, 144.6, 139.5, 139.3, 132.9, 132.4, 128.0, 122.3, 121.4, 113.7, 18.9 ppm.

6.4.3 Synthese des Endcappers 20

6.4.3.1 2,4,6-Trimethyl-*N,N*-diphenylanilin (19)



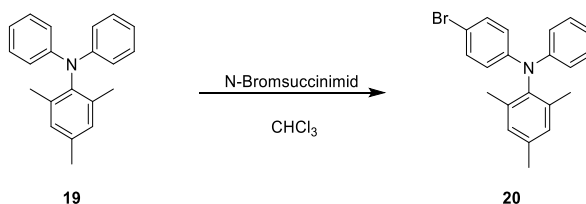
In einem zuvor ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden Diphenylamin (**15**) (1.86 g, 11.0 mmol, 1.10 Äquiv.), Mesitylbromid (**18**) (1.99 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), NaOtBu (1.34 g, 14.0 mmol, 1.40 Äquiv.) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.067 g, 0.30 mmol, 0.03 Äquiv.) in trockenem Toluol (25 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von $\text{P}(\text{tBu})_3$ (1M in Toluol, 600 μL , 0.6 mmol, 0.06 Äquiv.) wurde die Reaktion für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit H_2O (50 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Zielverbindung **19** wurde nach anschließender Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 7:1 \rightarrow 4:1) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.65 g (9.24 mmol, 92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.24-7.15 (m, 4H), 7.02-6.92 (m, 6H), 6.92-6.84 (m, 2H) 2.34 (s, 3H), 2.00 (s, 6H) ppm.

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur.¹⁰⁶

6.4.3.2 *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**)



N-Bromsuccinimid (NBS) (1.24 g, 6.94 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde langsam und unter Rühren zu einer Lösung von Triarylamin **19** (2.00 g, 6.94 mmol, 1.00 Äquiv.) in CHCl_3 (35 mL) gegeben. Nach 3 h wurde die Reaktionslösung mit CHCl_3 auf ca. 100 mL verdünnt und über Silica filtriert (ca. 3 x 5 cm). Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/ CH_2Cl_2 95:5) fiel die Zielverbindung **20** als weißer Feststoff an.

Ausbeute: 2.08 g (5.68 mmol, 82 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.35-7.16 (m, 4H), 7.06-6.81 (m, 7H), 2.36 (s, 3H), 2.02 (s, 6H) ppm.

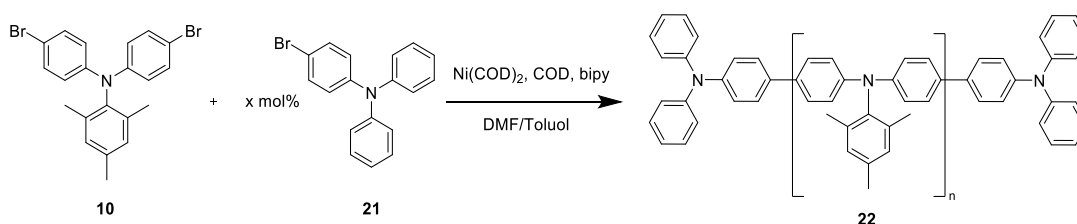
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 145.6, 145.4, 139.7, 137.6, 137.2, 132.0, 130.1, 129.3, 121.4, 120.8, 120.0, 112.4, 21.2, 18.6 ppm.

MS (EI pos.): m/z = 367, 365 (beide $[\text{M}]^+$)

6.4.4 Versuche zur Yamamoto-Polymerisation am Referenz-Monomer **10**

6.4.4.1 AAV1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur klassisch geheizten Yamamoto-

Polymerisation



$\text{Ni}(\text{COD})_2$ (247 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.), COD (90.8 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,2'-Bipyridyl (140 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) wurden in einem zuvor ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre eingewogen und in trockenem DMF (5 mL) gelöst. Die Lösung wurde durch drei pump-freeze-thaw Zyklen entgast und anschließend für 30 min bei 60 °C gerührt. Währenddessen wurden das Monomer **10** (200 mg, 0.449 mmol, 1.00 Äquiv.) und eine variierende Menge Endcapper (0.025 – 0.20 Äquiv.) in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und die Lösung durch drei pump-freeze-thaw Zyklen entgast. Nach Ablauf der 30 min wurde die Monomerlösung zur tief violetten Lösung des Nickel-Komplex getropft und die Mischung anschließend für 24 h bei 80 °C gerührt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung von Methanol

Experimenteller Teil

und konz. HCl (1:1, 100 mL) gegeben und für 1 h rühren gelassen. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) wurden die vereinten organischen Phasen erst mit basischer EDTA-Lösung (5 % in H₂O, pH-Wert 8-9 durch Zutropfen von aq. NH₃, 2 x 50 mL) und danach mit H₂O (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer nach Fällern in Methanol und anschließendes Trocknen als gelbes Pulver erhalten.

Mit 20 % Endcapper (Tabelle 6, Eintrag 1):

Das Polymer wurde gemäß AAV 1 mit 4-Bromtriarylammin (**21**) (29.2 mg, 0.09 mmol, 0.20 Äquiv.) als Endcapper synthetisiert.

Ausbeute: 145 mg (94 %)

Polymer-GPC: M_n: 2800 Da, M_w: 7000 Da, Đ_M: 2,52

MALDI-ToF (DCTB als Matrix): Triphenylamin/Triphenylamin (Hauptserie), H/H (Nebenserie), Triphenylamin/H (Nebenserie), Triphenylamin/Br (Nebenserie), H/Br (Nebenserie)

Mit 10 % Endcapper (Tabelle 6 Eintrag 2):

Das Polymer wurde gemäß AAV 1 mit 4-Bromtriarylammin (**21**) (14.6 mg, 0.045 mmol, 0.10 Äquiv.) als Endcapper synthetisiert.

Ausbeute: 140 mg (99 %)

Polymer-GPC: M_n: 4600 Da, M_w: 11300 Da, Đ_M: 2,44

Mit 5 % Endcapper (Tabelle 6, Eintrag 3):

Das Polymer wurde gemäß AAV 1 mit 4-Bromtriarylammin (**21**) (7.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.) als Endcapper synthetisiert.

Ausbeute: 131 mg (97 %)

Polymer-GPC: M_n: 6000 Da, M_w: 18000 Da, Đ_M: 3,00

Mit 2.5 % Endcapper (Tabelle 6, Eintrag 4):

Das Polymer wurde gemäß AAV 1 mit 4-Bromtriarylammin (**21**) (3.6 mg, 0.011 mmol, 0.025 Äquiv.) als Endcapper synthetisiert.

Ausbeute: 120 mg (93 %)

Polymer-GPC: M_n: 6600 Da, M_w: 28500 Da, Đ_M: 4,17

Screening zu Reaktionsbedingungen:

Tabelle 7, Eintrag 2:

Das Polymer wurde gemäß AAV 1 mit 4-Bromtriarylammin (**21**) (7.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.) als Endcapper synthetisiert, jedoch wurde anstelle von 24 h für 72 h geheizt.

Ausbeute: 120 mg (89 %)

Polymer-GPC: M_n: 5800 Da, M_w: 17000 Da, Đ_M: 2,95

MALDI: H/H (Hauptserie), Triphenylamin/H (Nebenserie), Triphenylamin/Triphenylamin (Nebenserie)

Tabelle 7, Eintrag 3:

Das Polymer wurde gemäß AAV1 synthetisiert, jedoch mit folgenden Mengen an Reagenzien: Ni(COD)₂ (371 mg, 1.35 mmol, 3.00 Äquiv.), COD (146 mg, 1.35 mmol, 3.00 Äquiv.), 2,2'-Bipyridyl (210 mg, 1.35 mmol, 3.00 Äquiv.), 4-Bromtriarylamin (**21**) (7.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.) als Endcapper.

Ausbeute: 110 mg (81 %)

Polymer-GPC: M_n: 5300 Da, M_w: 15000 Da, Đ_M: 2,85

Tabelle 7, Eintrag 4:

Das Polymer wurde gemäß AAV1 mit 4-Bromtriarylamin (**21**) (7.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.) als Endcapper synthetisiert, jedoch wurde bei 60 °C geheizt und nicht bei 80 °C.

Ausbeute: 110 mg (81 %)

Polymer-GPC: M_n: 6100 Da, M_w: 18800 Da, Đ_M: 3,10

Tabelle 7, Eintrag 5:

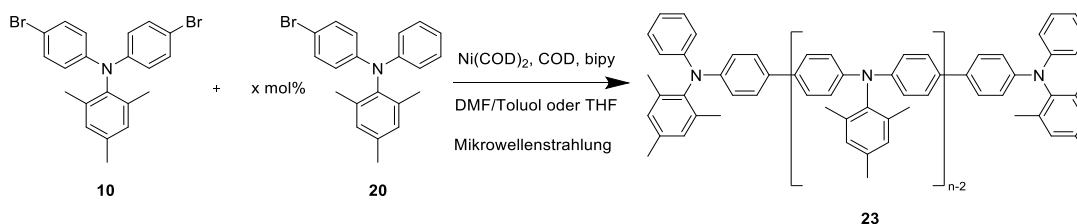
Das Polymer wurde gemäß AAV1 synthetisiert, jedoch wurde nach 30 min Heizen der Nickellösung in 10 mL DMF diese zu der entgasten Monomerlösung getropft. Als Endcapper diente 4-Bromtriarylamin (**21**) (7.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.).

Ausbeute: 111 mg (82 %)

Polymer-GPC: M_n: 4100 Da, M_w: 11900 Da, Đ_M: 2,91

6.4.4.2 AAV2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Yamamoto-Polymerisation im

Mikrowellenreaktor



In einem Mikrowellen-Vial wurde das Monomer **10** (200 mg, 0.449 mmol, 1.00 Äquiv.), eine variierende Menge Endcapper (0.025 – 0.20 Äquiv.) und 2,2'-Bipyridyl (140 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) vorgelegt und das Vial anschließend in die Glovebox transferiert. Dort wurden Ni(COD)₂ (247 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.), COD (90.8 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) und das trockene Lösungsmittel (DMF, Toluol oder THF, 5-15 mL) zugegeben und das Vial direkt in der Glovebox versiegelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Mikrowellenreaktor bestrahlt (bei 80 °C für 3h oder bei 130 °C für 30 min). Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung von Methanol und konz. HCl (1:1, 100 mL) gegeben und für 1 h rühren gelassen. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) wurden die vereinten organischen Phasen erst mit basischer

Experimenteller Teil

EDTA-Lösung (5 % in H₂O, pH-Wert 8-9 durch Zutropfen von aq. NH₃, 2 x 50 mL) und danach mit H₂O (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer nach Säulenchromatographie (Alox N, THF) als gelbes Pulver erhalten.

Tabelle 7, Eintrag 6:

Das Polymer wurde gemäß AAV2 bei 80 °C und 3 h Reaktionszeit in einer Mischung aus DMF (5 mL) und Toluol (10 mL) synthetisiert. 4-Bromtriarylamin (**21**) (7.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.) diente als Endcapper.

Ausbeute: 55 mg (43 %)

Polymer-GPC: M_n: 4200 Da, M_w: 11600 Da, Đ_M: 2,76

Die niedrige Ausbeute kam durch einen Fehler bei der Aufarbeitung (Glasbruch) zustande.

Tabelle 7, Eintrag 7:

Das Polymer wurde gemäß AAV 2 bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit in einer Mischung aus DMF (5 mL) und Toluol (10 mL) synthetisiert. 4-Bromtriarylamin (**21**) (7.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.) diente als Endcapper.

Ausbeute: 114 mg (85 %)

Polymer-GPC: M_n: 4600 Da, M_w: 15400 Da, Đ_M: 3,34

Tabelle 7, Eintrag 8:

Das Polymer wurde gemäß AAV 2 bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit in einer Mischung aus DMF (1.7 mL) und Toluol (3.3 mL) synthetisiert. *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (8.3 mg, 0.00225 mmol, 0.05 Äquiv.) wurde als Endcapper eingesetzt.

Ausbeute: 122 mg (90 %)

Polymer-GPC: M_n: 6700 Da, M_w: 18800 Da, Đ_M: 2,81

MALDI-ToF (DCTB als Matrix): H/H (einzige Serie)

Tabelle 7, Eintrag 9:

Gegenüber AAV2 wurde hier die doppelte Ansatzgröße gewählt. Die Reaktion wurde bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit in THF (10 mL) geführt. *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (16.4 mg, 0.045 mmol, 0.05 Äquiv.) diente als Endcapper.

Ausbeute: 180 mg (70 %)

Polymer-GPC: M_n: 7000 Da, M_w: 17800 Da, Đ_M: 2,54

MALDI-ToF (DCTB als Matrix): H/H (einzige Serie)

Unter den optimierten Mikrowellenbedingungen wurden vier Polymere mit variierendem Gehalt des Endcappers **20** synthetisiert (s. Tabelle 8)

Tabelle 8, Eintrag 1:

Das Polymer wurde gemäß AAV 2 bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit in THF (5 mL) synthetisiert. *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (32.9 mg, 0.0898 mmol, 0.20 Äquiv.) wurde als Endcapper eingesetzt.

Ausbeute: 140 mg (90 %)

Polymer-GPC: M_n : 3600 Da, M_w : 7800 Da, \bar{M}_n : 2,17

MALDI-ToF (DCTB als Matrix): H/H (einzige Serie)

Tabelle 8, Eintrag 2:

Das Polymer wurde gemäß AAV 2 bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit in THF (5 mL) synthetisiert. *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (16.4 mg, 0.0449 mmol, 0.10 Äquiv.) wurde als Endcapper eingesetzt.

Ausbeute: 143 mg (92 %)

Polymer-GPC: M_n : 4650 Da, M_w : 13100 Da, \bar{M}_n : 2,81

Eintrag 3 aus Tabelle 8 entspricht Eintrag 9 aus Tabelle 7.

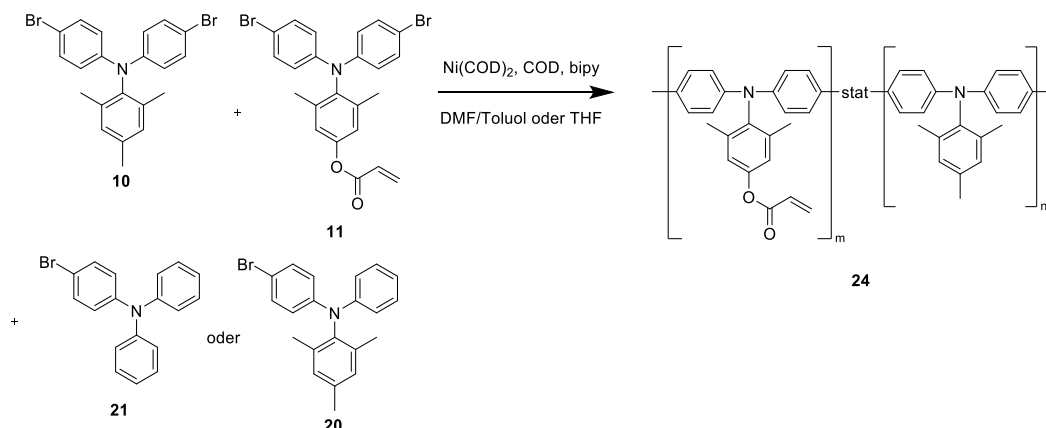
Tabelle 8, Eintrag 4:

Das Polymer wurde gemäß AAV 2 bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit in THF (5 mL) synthetisiert. *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (32.9 mg, 0.0898 mmol, 0.20 Äquiv.) wurde als Endcapper eingesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Polymer für 24 h mit Aceton (200 mL) einer Soxhlet-Extraktion unterworfen und der Rest ohne die Aceton-Fraktion weiter verwendet.

Ausbeute: 90 mg (70 %)

Polymer-GPC: M_n : 14050 Da, M_w : 40800 Da, \bar{M}_n : 2,90

6.4.5 Versuche zur Copolymerisation mit dem Acrylat-Monomer 11



AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Copolymerisation im Schlenkkolben

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ (247 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.), COD (90.8 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,2'-Bipyridyl (140 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) wurden in einem zuvor ausgeheizten Schlenkkolben unter Argonatmosphäre eingewogen und in trockenem DMF (5 mL) gelöst. Die Lösung wurde durch drei pump-freeze-thaw Zyklen entgast und anschließend für 30 min bei 60 °C gerührt. Währenddessen wurden das Referenz-Monomer **10** (100 mg, 0.225 mmol, 0.50 Äquiv.), das Acrylat-Monomer **11** (113 mg, 0.225 mmol, 0.50 Äquiv.) und Endcapper (0.05 Äquiv.) in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und die Lösung durch drei pump-freeze-thaw Zyklen entgast. Nach Ablauf der 30 min wurde die Monomerlösung zur tief violetten Lösung des Nickel-Komplex getropft und die Mischung anschließend für 24 h bei 80 °C gerührt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung von Methanol und konz. HCl (1:1, 100 mL) gegeben und für 1 h rühren gelassen. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) wurden die vereinten organischen Phasen erst mit basischer EDTA-Lösung (5 % in H_2O , pH-Wert 8-9 durch Zutropfen von aq. NH_3 , 2 x 50 mL) und danach mit H_2O (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer nach Fällen in Methanol und anschließendes Trocknen als gelbes Pulver erhalten.

AAV 4: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Copolymerisation im Mikrowellenreaktor

In einem Mikrowellen-Vial wurde das Referenz-Monomer **10** (100 mg, 0.225 mmol, 0.50 Äquiv.), das Acrylat-Monomer **11** (113 mg, 0.225 mmol, 0.50 Äquiv.), eine variierende Menge Endcapper (0.05 – 0.25 Äquiv.) und 2,2'-Bipyridyl (140 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) vorgelegt und das Vial anschließend in die Glovebox transferiert. Dort wurden $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (247 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.), COD (90.8 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) und das trockene Lösungsmittel (DMF, Toluol oder THF, 5-15 mL) zugegeben und das Vial direkt in der Glovebox versiegelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Mikrowellenreaktor bestrahlt (bei 80 °C für 3h oder bei 130 °C für 30 min). Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung von Methanol und konz. HCl (1:1, 100 mL) gegeben und für 1 h rühren gelassen. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) wurden die vereinten organischen Phasen erst mit basischer EDTA-Lösung (5 % in H_2O , pH-

Experimenteller Teil

Wert 8-9 durch Zutropfen von aq. NH₃, 2 x 50 mL) und danach mit H₂O (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer nach Säulenchromatographie (Alox N, THF) als gelbes Pulver erhalten.

Tabelle 12, Polymer 24a:

Das Copolymer **24a** wurde gemäß AAV3 mit 4-Bromtriarylammin (**21**) (7.3 mg, 0.0225 mmol, 0.05 Äquiv.) als Endcapper synthetisiert.

Ausbeute: 50 mg

Polymer-GPC: M_n: 3500 Da, M_w: 8900 Da, Đ_M: 2,54

¹H-NMR: 33 % Acrylate

Tabelle 12, Polymer 24b:

Das Copolymer **24b** wurde gemäß AAV 4 mit *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (8.3 mg, 0.0225 mmol, 0.05 Äquiv.) in einer Mischung aus DMF (1.7 mL) und Toluol (3.3 mL) bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit synthetisiert.

Ausbeute: 78 mg

Polymer-GPC: M_n: 3700 Da, M_w: 8500 Da, Đ_M: 2,29

¹H-NMR: 20 % Acrylate

Tabelle 12, Polymer 24c:

Das Copolymer **24c** wurde gemäß AAV 4 mit *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (8.3 mg, 0.0225 mmol, 0.05 Äquiv.) als Endcapper in THF (5 mL) bei 130 °C und 30 min Reaktionszeit synthetisiert. Das Acrylat-Monomer **11** wurde frisch vor der Reaktion einer Säulenchromatographie unterzogen, um das zur Lagerung zugesetzte BHT zu entfernen.

Polymer-GPC: M_n: 7400 Da, M_w: 132000 Da, Đ_M: 17,8

Aufgrund des hohen Anteils an Ketten >100 kDa, die auf die unerwünschte Polymerisation des Acrylats hindeuten wurde der Ansatz verworfen.

Tabelle 12, Polymer 24d:

Das Copolymer **24d** wurde gemäß AAV3 mit *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (8.3 mg, 0.0225 mmol, 0.05 Äquiv.) als Endcapper in THF (10 mL) bei 60 °C für 24 h synthetisiert.

Polymer-GPC: M_n: 1100 Da, M_w: 4900 Da, Đ_M: 4,45

Auf weitere Charakterisierung wurde verzichtet und das Polymer aufgrund der sehr breiten Verteilung verworfen.

Tabelle 12, Polymer **24e**:

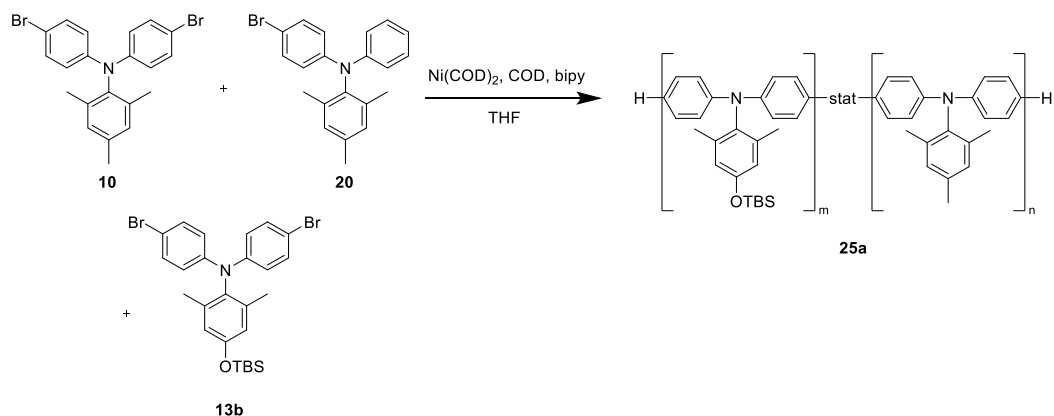
Das Copolymer **24c** wurde gemäß AAV 4 mit dem das Acrylat-Monomer **11** (113 mg, 0.225 mmol, 0.50 Äquiv.), Referenz-Monomer **10** (50 mg, 0.112 mmol, 0.25 Äquiv.), *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (41 mg, 0.112 mmol, 0.25 Äquiv.) als Endcapper in DMF (3 mL) und Toluol (7 mL) bei 80 °C und 3 h Reaktionszeit synthetisiert.

Polymer-GPC: M_n : 1200 Da, M_w : 2600 Da, \bar{M}_n : 2,16

$^1\text{H-NMR}$: 16 % Acrylate

6.4.6 Versuche zur Copolymerisation mit TBS-Monomer **13b** und nachträgliche

Einführung der Acrylate



6.4.6.1 Copolymerisation mit 5 % Endcapper

In einem Mikrowellen-Vial wurde das Referenz-Monomer **10** (400 mg, 0.900 mmol, 0.50 Äquiv.), das TBS-geschützte Dibromind **13b** (505 mg, 0.900 mmol, 0.50 Äquiv.), *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (32.9 mg, 0.090 mmol, 0.05 Äquiv.) und 2,2'-Bipyridyl (562 mg, 3.60 mmol, 2.00 Äquiv.) vorgelegt und das Vial anschließend in die Glovebox transferiert. Dort wurden Ni(COD)₂ (990 mg, 3.60 mmol, 2.00 Äquiv.), COD (389 mg, 3.60 mmol, 2.00 Äquiv.) und trockenes THF (20 mL) zugegeben und das Vial direkt in der Glovebox versiegelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Mikrowellenreaktor bei 130 °C für 30 min bestrahlt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung von Methanol und konz. HCl (1:1, 200 mL) gegeben und für 1 h rühren gelassen. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 x 200 mL) wurden die vereinten organischen Phasen erst mit basischer EDTA-Lösung (5 % in H₂O, pH-Wert 8-9 durch Zutropfen von aq. NH₃, 2 x 100 mL) und danach mit H₂O (200 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer nach Säulenchromatographie (Alox N, THF) als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 593 mg (96 %)

Polymer-GPC: M_n: 10000 Da, M_w: 26300 Da, Đ_M: 2,61

¹H-NMR: 50 % TBS

6.4.6.2 Copolymerisation mit 25 % Endcapper

In einem Mikrowellen-Vial wurde das Referenz-Monomer **10** (50 mg, 0.112 mmol, 0.25 Äquiv.), das TBS-geschützte Dibromid **13b** (126 mg, 0.225 mmol, 0.50 Äquiv.), *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (41 mg, 0.112 mmol, 0.25 Äquiv.) und 2,2'-Bipyridyl (140 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) vorgelegt und das Vial anschließend in die Glovebox transferiert. Dort wurden Ni(COD)₂ (247 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.), COD (90.8 mg, 0.898 mmol, 2.00 Äquiv.) und trockenes THF (8 mL) zugegeben und das Vial direkt in der Glovebox

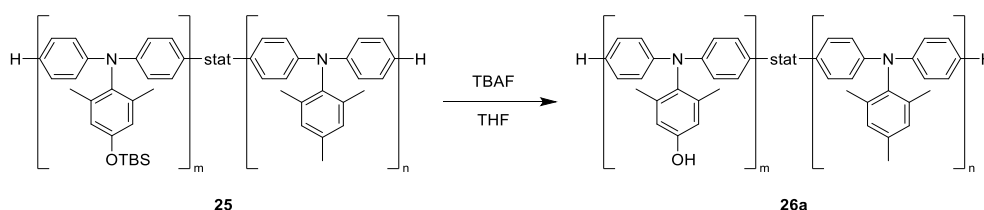
versiegelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Mikrowellenreaktor bei 80 °C für 3 h bestrahlt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung von Methanol und konz. HCl (1:1, 100 mL) gegeben und für 1 h rühren gelassen. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) wurden die vereinten organischen Phasen erst mit basischer EDTA-Lösung (5 % in H₂O, pH-Wert 8-9 durch Zutropfen von aq. NH₃, 2 x 50 mL) und danach mit H₂O (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer nach Säulenchromatographie (Alox N, THF) als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 149 mg (97 %)

Polymer-GPC: M_n: 2770 Da, M_w: 5300 Da, Đ_M: 1,91

¹H-NMR: 42 % TBS

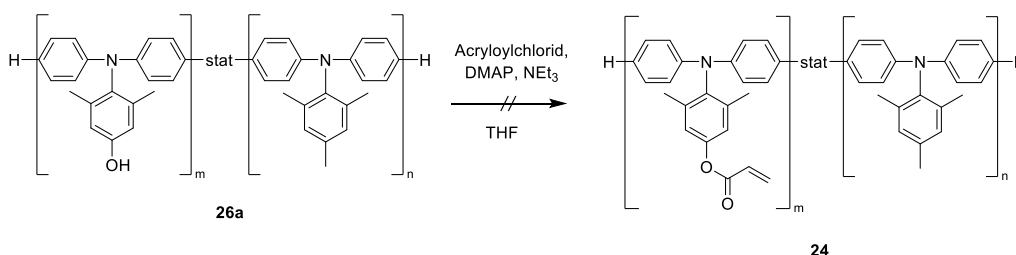
6.4.6.3 Polymeranaloge TBS-Entschützung



Das Copolymer **25** aus 5.4.6.1 (400 mg, 1.16 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in 30 mL THF vorgelegt, bevor unter Rühren TBAF (1M in THF, 2.32 mL, 2.32 mmol, 2.00 Äquiv.) zugetropft wurde. Die sich trübende Reaktionslösung wurde über Nacht rühren gelassen und anschließend mit THF (20 mL) verdünnt und über Silica filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Polymer in ca. 20 mL THF aufgenommen und in kaltem Methanol gefällt. Nach Trocknen fiel die Zielverbindung **26a** als roter Feststoff an.

Ausbeute: 327 mg (1.14 mmol, 98 %)

6.4.6.4 Versuchte polymeranaloge Veresterung

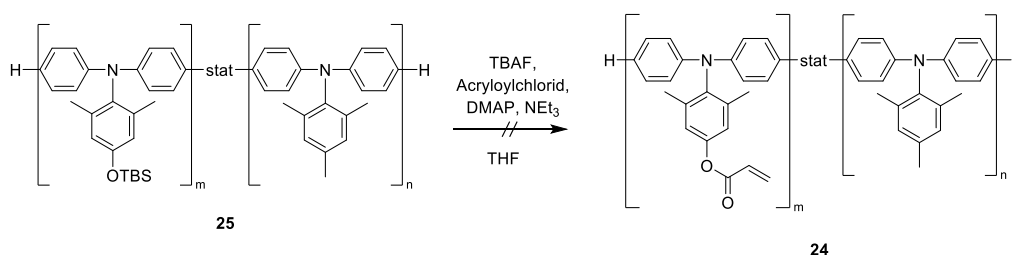


Das Copolymer aus 5.4.6.3 (250 mg, 0.870 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in trockenem THF (50 mL) vorgelegt, bevor DMAP (10 mg, 0.087 mmol, 0.10 Äquiv.), NEt₃ (220 mg, 2.18 mmol, 2.5 Äquiv.) und Acryloylchlorid (787 mg, 8.70 mmol, 10.0 Äquiv.) zugegeben wurden. Nachdem nach 24 h kein Reaktionsfortschritt feststellbar war, wurde das

Polymer durch Filtration über Silica und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückgewonnen und in THF (20 mL) gelöst. Anschließend wurden NaH (60 % in Mineralöl, 35.0 mg, 0.87 mmol, 1.00 Äquiv.), DMAP (10 mg, 0.087 mmol, 0.10 Äquiv.) und Acryloylchlorid (787 mg, 8.70 mmol, 10.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht rühren gelassen.

Nachdem sich kein Reaktionsfortschritt einstellte, wurde der Ansatz verworfen.

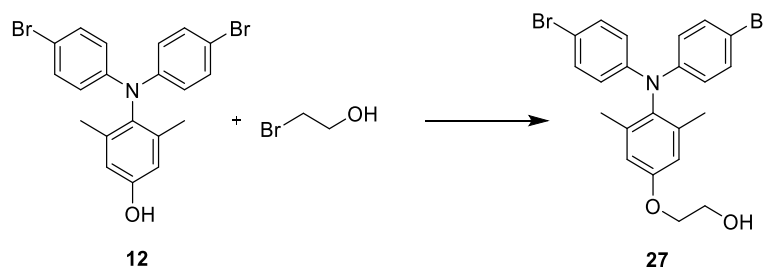
6.4.6.5 Versuchte Kombination aus TBS-Entschützung und Veresterung



Das Copolymer aus 5.4.6.3 (100 mg, 0.291 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zusammen mit DMAP (3.5 mg, 0.029 mmol, 0.10 Äquiv.) und Acryloylchlorid (263 mg, 2.91 mmol, 10.0 Äquiv.) in trockenem THF (15 mL) gelöst. Anschließend wurde TBAF (1M in THF, 0.58 mL, 0.58 mmol, 2.00 Äquiv.) zugegeben und die Reaktion für 48 h gerührt. Nachdem per $^1\text{H-NMR}$ nur Edukt detektierbar war, wurden der Reaktionsmischung mehr DMAP (35 mg, 0.290 mmol, 1.00 Äquiv.), Acryloylchlorid (526 mg, 5.82 mmol, 20.0 Äquiv.) und TBAF (1M in THF, 2.91 mL, 2.91 mmol, 10.0 Äquiv.) zugesetzt und über Nacht rühren gelassen. Per $^1\text{H-NMR}$ wurde das TBS-Entschützungprodukt detektiert, aber keine Veresterung, daher wurde der Ansatz verworfen.

6.4.7 Versuche mit dem modifizierten Acrylat-Monomer

6.4.7.1 Alkylierung des Phenols **12** mit 2-Bromethanol



6.4.7.1.1 Versuch mit K_2CO_3

In Anlehnung an Lit.¹⁰³ wurde Phenol **12** (900 mg, 2.01 mmol, 1.00 Äquiv.) zusammen mit K_2CO_3 (331 mg, 2.40 mmol, 1.20 Äquiv.) und 2-Bromethanol (300 mg, 2.40 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (3 mL) vorgelegt und die

Reaktion für 18 h auf 100 °C erhitzt. Nachdem per DC nur schwacher Umsatz detektierbar war, wurde die Reaktion verworfen.

6.4.7.1.2 Versuch mit NaH

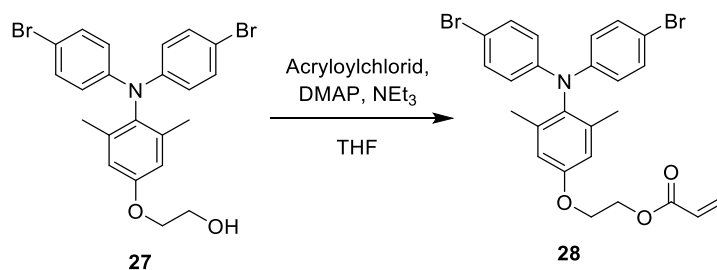
In einem Mikrowellen-Vial wurde der Phenol **12** (900 mg, 2.01 mmol, 1.00 Äquiv.) in trockenem Dimethylacetamid (3 mL) vorgelegt, bevor NaH (60 % in Mineralöl, 96 mg, 2.40 mmol, 1.20 Äquiv.) zugegeben wurden. Nach 5 min wurde 2-Bromethanol (372 mg, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) zugegeben und das Vial anschließend versiegelt. Im Mikrowellen-Reaktor wurde die Reaktion bei 180 °C für 2 h bestrahlt und anschließend mit H₂O (20 mL) versetzt. Nach Extraktion mit Et₂O wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/Et₂O 1:1 → 1:3) wurde das Alkylierungsprodukt **27** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 457 mg (0.930 mmol, 46 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 7.31-7.26 (m, 4H), 6.86-6.80 (m, 4H), 6.70 (s, 2H), 4.05 (t, J = 4.2 Hz, 2H), 3.92 (m, 2H), 1.98 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 157.7, 144.9, 139.1, 135.1, 132.0, 121.1, 114.9, 112.9, 69.4, 61.3, 18.5 ppm.

6.4.7.2 Veresterung des C2-verlängerten Alkohols **27**



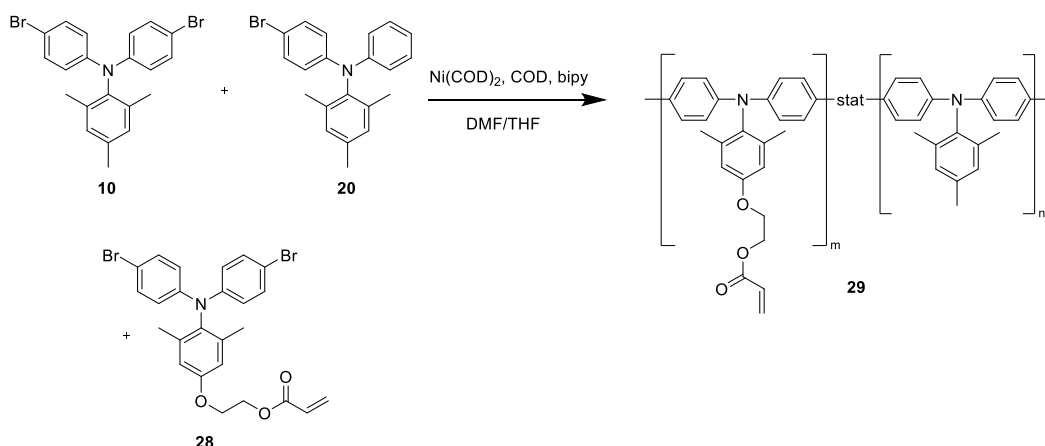
Der Alkohol **27** (150 mg, 0.305 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde mit DMAP (1.8 mg, 0.015 mmol, 0.05 Äquiv.) und NEt₃ (77 mg, 0.763 mmol, 2.50 Äquiv.) in trockenem THF (5 mL) vorgelegt, bevor Acryloylchlorid (276 mg, 3.05 mmol, 10.0 Äquiv.) zugetropft wurde. Nach 1 h wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) abgebrochen und mit CHCl₃ (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Acrylat **28** wurde nach Säulenchromatographie (Silica, Hexan/Et₂O 3:1) als farbloses Harz erhalten.

Ausbeute: 134 mg (0.245 mmol, 80 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 7.32-7.26 (m, 4H), 6.86-6.81 (m, 4H), 6.70 (br. s, 2H), 6.42 (dd, J = 17.3 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 6.17 (dd, J = 17.3 Hz, J = 10.4 Hz, 1H), 5.87 (dd, J = 10.4 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 4.49 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 1.98 (s, 6H) ppm.

Auf weitere Charakterisierung wurde verzichtet, da die Route später verworfen wurde.

6.4.7.3 Copolymerisation des modifizierten Acrylat-Monomers **28**



In einem Mikrowellen-Vial wurde das Referenz-Monomer **10** (103 mg, 0.232 mmol, 0.50 Äquiv.), das modifizierte Acrylat **28** (127 mg, 0.232 mmol, 0.50 Äquiv.), *N*-(4-Bromphenyl)-2,4,6-trimethyl-*N*-phenylanilin (**20**) (8.5 mg, 0.0232 mmol, 0.05 Äquiv.) und 2,2'-Bipyridyl (144 mg, 0.928 mmol, 2.00 Äquiv.) vorgelegt und das Vial anschließend in die Glovebox transferiert. Dort wurden $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (255 mg, 0.928 mmol, 2.00 Äquiv.), COD (100 mg, 0.928 mmol, 2.00 Äquiv.), trockenes DMF (1 mL) und trockenes THF (10 mL) zugegeben und das Vial direkt in der Glovebox versiegelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Mikrowellenreaktor bei 130 °C für 30 min bestrahlt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in eine Mischung von Methanol und konz. HCl (1:1, 100 mL) gegeben und für 1 h rühren gelassen. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) wurden die vereinten organischen Phasen erst mit basischer EDTA-Lösung (5 % in H_2O , pH-Wert 8-9 durch Zutropfen von aq. NH_3 , 2 x 50 mL) und danach mit H_2O (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer nach Säulenchromatographie (Alox N, THF) als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 95 mg (64 %)

Polymer-GPC: M_n : 5100 Da, M_w : 27000 Da, \bar{M}_n : 5,28

$^1\text{H-NMR}$: 30 % Acrylate

6.4.8 Präparative GPC zur Gewinnung einzelner Oligomere

Zur Separation auf der präparativen GPC wurde entstabilisiertes THF verwendet. Dieses wurde zeitnah vor der Separation zweimal (je 1x über KOH und über K) destilliert und anschließend in Braunglasflaschen gelagert. 80 mg des Polymers wurden in 5 mL THF gelöst, über einen Spritzenfilter (PTFE, 0.2 μm) filtriert und anschließend in die Probenschleife injiziert. Die Elution erfolgte mit 10 mL/min.

6.4.9 OFET-Messungen

Bottom-gate/bottom-contact OFET-Substrate (OFET Gen4) wurden von Fraunhofer IPMS gekauft. N-dotiertes Silizium (Oberflächendotierung $n \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) wurde als Gate-Elektrode verwendet. Das Dielektrikum besteht aus einer $230 \pm 10 \text{ nm}$ dicken SiO_2 -Schicht. Jedes Substrat besteht aus 16 Devices mit einer konstanten Kanalbreite von 10 mm und einer variierenden Kanallänge von $2.5 - 20 \text{ }\mu\text{m}$. Die Source- und Drain-Elektroden bestehen aus einer 30 nm Gold-Schicht auf einer 10 nm ITO-Zwischenschicht.

Die Substrate wurden für je 10 min in Aceton und iso-Propanol im Ultraschallbad gereinigt und danach für 15 min im Ozon-Ofen bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelt. Danach wurden sie 45 min bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Lösung von 1% Octadecyl-trichlorsilan in Toluol silanisiert, mit Toluol und iso-Propanol gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Polymerfilme wurden aus 10 mg/mL Chlorbenzol-Lösungen per Spincoating (1000 rpm) aufgebracht. Die Filme wurden anschließend für 5 min bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox mit einem Agilent B1500 Semiconductor Parameter Analyzer.

Die Ladungsträgermobilitäten wurden aus der Steigung der $(I_d)^{0.5} - V_g$ Plots (berücksichtigt wurde der Bereich zwischen -15 und -55 V) mithilfe folgender Formel berechnet:

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_{d,sat}}}{\partial V_g} \right)^2 \frac{2L}{WC_i}$$

mit $W = 10 \text{ mm}$; $C_i = 1.501 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$. Die Transferkurven wurden bei einer Drain-Spannung (V_d) von -30 V aufgenommen. Die Mobilitätswerte sind das arithmetische Mittel aus vier äquivalenten Devices mit $5 \text{ }\mu\text{m}$ Kanallänge.

7 Literaturverzeichnis

- (1) Calió, L.; Kazim, S.; Grätzel, M.; Ahmad, S. Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (47), 14522–14545.
- (2) Nguyen, W. H.; Bailie, C. D.; Unger, E. L.; McGehee, M. D. Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI)₂ in Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (31), 10996–11001.
- (3) Tan, B.; Raga, S. R.; Chesman, A. S. R.; Furer, S. O.; Zheng, F.; McMeekin, D. P.; Jiang, L.; Mao, W.; Lin, X.; Wen, X.; Lu, J.; Cheng, Y.; Bach, U. LiTFSI-Free Spiro-OMeTAD-Based Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiencies Exceeding 19%. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (32), 1901519.
- (4) Veres, J.; Ogier, S.; Leeming, S.; Brown, B.; Cupertino, D. Air Stable, Amorphous Organic Films and Their Applications to Solution Processable Flexible Electronics. *MRS Proc.* **2001**, *708*, BB8.7.
- (5) Rombach, F. M.; Haque, S. A.; Macdonald, T. J. Lessons Learned from Spiro-OMeTAD and PTAA in Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (10), 5161–5190.
- (6) Veres, J.; Ogier, S.; Leeming, S.; Cupertino, D.; Mohialdin Khaffaf, S.; Lloyd, G. Gate Insulators Influencing Electronic Transport in Organic FETs; Dimitrakopoulos, C. D., Ed.; San Diego, California, USA, 2003; p 147.
- (7) Zhang, W.; Smith, J.; Hamilton, R.; Heeney, M.; Kirkpatrick, J.; Song, K.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T.; McCulloch, I. Systematic Improvement in Charge Carrier Mobility of Air Stable Triarylamine Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 10814–10815.
- (8) International Energy Outlook 2021, zitiert nach Statista (2022), URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/28941/umfrage/prognose-zum-energieverbrauch-weltweit-betrachtet-von-1980-bis-2030/> [letzter Zugriff am 07.09.2022].
- (9) Statista: Photovoltaik in Deutschland (2022), URL: <https://de.statista.com/statistik/studie/id/6548/dokument/photovoltaik-in-deutschland/> [letzter Zugriff am 07.09.2022].
- (10) A. E. Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1839**, *9*, 561.
- (11) C. E. Fritts. On a new form of selenium photocell. *Am. J. Sci.* **1883**, *26*, 465.
- (12) R. S. Ohl, Light sensitive electric device. *US Patent 2402662*, **1946**.
- (13) D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson. A new silicon P–N junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
- (14) Yoshikawa, K.; Kawasaki, H.; Yoshida, W.; Irie, T.; Konishi, K.; Nakano, K.; Uto, T.; Adachi, D.; Kanematsu, M.; Uzu, H.; Yamamoto, K. Silicon Heterojunction Solar Cell with Interdigitated Back Contacts for a Photoconversion Efficiency over 26 %. *Nat. Energy* **2017**, *2* (5), 17032.
- (15) Shah, A.; Torres, P.; Tscharnner, R.; Wyrsh, N.; Keppner, H. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. *Science* **1999**, *285* (5428), 692–698.
- (16) Fischer, H.; Pschunder, W. Low-Cost Solar Cells Based on Large-Area Unconventional Silicon. *IEEE Trans. Electron Devices* **1977**, *24* (4), 438–442.
- (17) Cheng, P.; Zhan, X. Stability of Organic Solar Cells: Challenges and Strategies. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (9), 2544–2582.
- (18) Riede, M.; Spoltore, D.; Leo, K. Organic Solar Cells—The Path to Commercial Success. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (1), 2002653.
- (19) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 4.
- (20) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051.
- (21) Kazim, S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Ahmad, S. Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (11), 2812–2824.
- (22) Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N.-G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 %. *Sci. Rep.* **2012**, *2* (1), 591.
- (23) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643–647.
- (24) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506–514.

- (25) Green, M. A.; Ho-Baillie, A. Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (4), 822–830.
- (26) Li, C.; Liu, M.; Pschirer, N. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Polyphenylene-Based Materials for Organic Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6817–6855.
- (27) Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C.-S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I. Efficient Inorganic–Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors. *Nat. Photonics* **2013**, *7* (6), 486–491.
- (28) Gueymard, C. A.; Myers, D.; Emery, K. Proposed Reference Irradiance Spectra for Solar Energy Systems Testing. *Solar Energy* **2002**, *73*, 443–467.
- (29) Bakr, Z. H.; Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Brown, T. M.; Jose, R. Advances in Hole Transport Materials Engineering for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2017**, *34*, 271–305.
- (30) Juarez-Perez, E. J.; Wußler, M.; Fabregat-Santiago, F.; Lakus-Wollny, K.; Mankel, E.; Mayer, T.; Jaegermann, W.; Mora-Sero, I. Role of the Selective Contacts in the Performance of Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (4), 680–685.
- (31) Matebese, F.; Taziwa, R.; Mutukwa, D. Progress on the Synthesis and Application of CuSCN Inorganic Hole Transport Material in Perovskite Solar Cells. *Materials* **2018**, *11* (12), 2592.
- (32) Zhang, H.; Cheng, J.; Lin, F.; He, H.; Mao, J.; Wong, K. S.; Jen, A. K.-Y.; Choy, W. C. H. Pinhole-Free and Surface-Nanostructured NiO_x Film by Room-Temperature Solution Process for High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells with Good Stability and Reproducibility. *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 1503–1511.
- (33) Chen, W.; Wu, Y.; Tu, B.; Liu, F.; Djurišić, A. B.; He, Z. Inverted Planar Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells with NiO_x Hole-Transport Layers as Light-in Window. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *451*, 325–332.
- (34) Nkele, A. C.; Nwanya, A. C.; Shinde, N. M.; Ezugwu, S.; Maaza, M.; Shaikh, J. S.; Ezema, F. I. The Use of Nickel Oxide as a Hole Transport Material in Perovskite Solar Cell Configuration: Achieving a High Performance and Stable Device. *Int. J. Energy Res.* **2020**, *44* (13), 9839–9863.
- (35) Ballantyne, A. M.; Chen, L.; Dane, J.; Hammant, T.; Braun, F. M.; Heeney, M.; Duffy, W.; McCulloch, I.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. The Effect of Poly(3-Hexylthiophene) Molecular Weight on Charge Transport and the Performance of Polymer:Fullerene Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (16), 2373–2380.
- (36) Ko, Y.; Kim, Y.; Lee, C.; Kim, Y.; Jun, Y. Investigation of Hole-Transporting Poly(Triarylamine) on Aggregation and Charge Transport for Hysteresisless Scalable Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (14), 11633–11641.
- (37) Lee, H. K. H.; Li, Z.; Constantinou, I.; So, F.; Tsang, S. W.; So, S. K. Batch-to-Batch Variation of Polymeric Photovoltaic Materials: Its Origin and Impacts on Charge Carrier Transport and Device Performances. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (16), 1400768.
- (38) Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Lee, D. U.; Shin, S. S.; Seo, J.; Kim, E. K.; Noh, J. H.; Seok, S. I. Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells. *Science* **2017**, *356* (6345), 1376–1379.
- (39) Ryu, S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Chan Kim, Y.; Yang, W. S.; Seo, J.; Seok, S. I. Voltage Output of Efficient Perovskite Solar Cells with High Open-Circuit Voltage and Fill Factor. *Energy Env. Sci* **2014**, *7* (8), 2614–2618.
- (40) Nie, W.; Tsai, H.; Asadpour, R.; Blancon, J.-C.; Neukirch, A. J.; Gupta, G.; Crochet, J. J.; Chhowalla, M.; Tretiak, S.; Alam, M. A.; Wang, H.-L.; Mohite, A. D. High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-Scale Grains. *Science* **2015**, *347* (6221), 522–525.
- (41) Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Salbeck, J.; Spreitzer, H. Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies. *Nature* **1998**, *395*, 3.
- (42) Krüger, J.; Plass, R.; Cevey, L.; Piccirelli, M.; Grätzel, M.; Bach, U. High Efficiency Solid-State Photovoltaic Device Due to Inhibition of Interface Charge Recombination. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (13), 2085–2087.
- (43) Li, H.; Fu, K.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. A Simple 3,4-Ethylenedioxythiophene Based Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (16), 4169–4172.
- (44) Li, H.; Fu, K.; Boix, P. P.; Wong, L. H.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. Hole-Transporting Small Molecules Based on Thiophene Cores for High Efficiency Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* **2014**, *7* (12), 3420–3425.
- (45) Choi, H.; Paek, S.; Lim, N.; Lee, Y. H.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. Efficient Perovskite Solar Cells with 13.63 % Efficiency Based on Planar Triphenylamine Hole Conductors. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (35), 10894–10899.
- (46) Rakstys, K.; Abate, A.; Dar, M. I.; Gao, P.; Jankauskas, V. Triazatruxene-Based Hole Transporting Materials for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 51, 16172–16178.

- (47) Connell, A.; Wang, Z.; Lin, Y.-H.; Greenwood, P. C.; Wiles, A. A.; Jones, E. W.; Furnell, L.; Anthony, R.; Kershaw, C. P.; Cooke, G.; Snaith, H. J.; Holliman, P. J. Low Cost Triazatruxene Hole Transporting Material for >20 % Efficiency Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (18), 5235–5243.
- (48) Huang, C.; Fu, W.; Li, C.-Z.; Zhang, Z.; Qiu, W.; Shi, M.; Heremans, P.; Jen, A. K.-Y.; Chen, H. Dopant-Free Hole-Transporting Material with a C_{3h} Symmetrical Truxene Core for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (8), 2528–2531.
- (49) Murugan, P.; Hu, T.; Hu, X.; Chen, Y. Advancements in Organic Small Molecule Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Past and Future. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (10), 5044–5081.
- (50) Rombach, F. M.; Haque, S. A.; Macdonald, T. J. Lessons Learned from Spiro-OMeTAD and PTAA in Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (10), 5161–5190.
- (51) Hawash, Z.; Ono, L. K.; Qi, Y. Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (1), 1700623.
- (52) Schloemer, T. H.; Christians, J. A.; Luther, J. M.; Sellinger, A. Doping Strategies for Small Molecule Organic Hole-Transport Materials: Impacts on Perovskite Solar Cell Performance and Stability. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (7), 1904–1935.
- (53) Snaith, H. J.; Grätzel, M. Enhanced Charge Mobility in a Molecular Hole Transporter via Addition of Redox Inactive Ionic Dopant: Implication to Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (26), 262114.
- (54) Cappel, U. B.; Daeneke, T.; Bach, U. Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Its Impact on Device Performance. *Nano Lett.* **2012**, *12* (9), 4925–4931.
- (55) Boyd, C. C.; Cheacharoen, R.; Leijtens, T.; McGehee, M. D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3418–3451.
- (56) Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Tris(2-(1*H*-Pyrazol-1-yl)Pyridine)Cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (45), 18042–18045.
- (57) Burschka, J.; Kessler, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Co(III) Complexes as p-Dopants in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (15), 2986–2990.
- (58) Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Choi, Y. C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I. Nanostructured TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Heterojunction Solar Cells Employing Spiro-OMeTAD/Co-Complex as Hole-Transporting Material. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11842.
- (59) Pellaroque, A.; Noel, N. K.; Habisreutinger, S. N.; Zhang, Y.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Snaith, H. J. Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Using Molybdenum Tris(Dithiolene)s as p-Dopants for Spiro-OMeTAD. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (9), 2044–2050.
- (60) Li, M.; Wang, Z.-K.; Yang, Y.-G.; Hu, Y.; Feng, S.-L.; Wang, J.-M.; Gao, X.-Y.; Liao, L.-S. Copper Salts Doped Spiro-OMeTAD for High-Performance Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (21), 1601156.
- (61) Mohanraj, J.; Stihl, M.; Simon, E.; von Sicard, O.; Schmidt, G.; Fleischer, M.; Neuber, C.; Thelakkat, M. Li-Salt-Free, Coevaporated Cu(TFSI)₂-Doped Hole Conductors for Efficient CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (5), 3469–3478.
- (62) Luo, J.; Jia, C.; Wan, Z.; Han, F.; Zhao, B.; Wang, R. The Novel Dopant for Hole-Transporting Material Opens a New Processing Route to Efficiently Reduce Hysteresis and Improve Stability of Planar Perovskite Solar Cells. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 886–895.
- (63) Ye, T.; Wang, J.; Chen, W.; Yang, Y.; He, D. Improved Performance and Reproducibility of Perovskite Solar Cells by Well-Soluble Tris(Pentafluorophenyl)Borane as a p-Type Dopant. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (21), 17923–17931.
- (64) Huang, L.; Hu, Z.; Xu, J.; Zhang, K.; Zhang, J.; Zhang, J.; Zhu, Y. Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells with a Non-Hygroscopic Small Molecule Oxidant Doped Hole Transport Layer. *Electrochimica Acta* **2016**, *196*, 328–336.
- (65) Goel, M.; Siegert, M.; Krauss, G.; Mohanraj, J.; Hochgesang, A.; Heinrich, D. C.; Fried, M.; Pflaum, J.; Thelakkat, M. HOMO–HOMO Electron Transfer: An Elegant Strategy for P-Type Doping of Polymer Semiconductors toward Thermoelectric Applications. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (43), 2003596.
- (66) Krauss, G.; Hochgesang, A.; Mohanraj, J.; Thelakkat, M. Highly Efficient Doping of Conjugated Polymers Using Multielectron Acceptor Salts. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (22), 2100443.
- (67) Wang, D.; Wright, M.; Elumalai, N. K.; Uddin, A. Stability of Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *147*, 255–275.

- (68) Griffini, G.; Douglas, J. D.; Piliago, C.; Holcombe, T. W.; Turri, S.; Fréchet, J. M. J.; Mynar, J. L. Long-Term Thermal Stability of High-Efficiency Polymer Solar Cells Based on Photocrosslinkable Donor-Acceptor Conjugated Polymers. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (14), 1660–1664.
- (69) Yau, C. P.; Wang, S.; Treat, N. D.; Fei, Z.; Tremolet de Villers, B. J.; Chabynyc, M. L.; Heeney, M. Investigation of Radical and Cationic Cross-Linking in High-Efficiency, Low Band Gap Solar Cell Polymers. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (5), 1401228.
- (70) Xu, J.; Voznyy, O.; Comin, R.; Gong, X.; Walters, G.; Liu, M.; Kanjanaboos, P.; Lan, X.; Sargent, E. H. Crosslinked Remote-Doped Hole-Extracting Contacts Enhance Stability under Accelerated Lifetime Testing in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (14), 2807–2815.
- (71) Zhang, Y.; Kou, C.; Zhang, J.; Liu, Y.; Li, W.; Bo, Z.; Shao, M. Crosslinked and Dopant Free Hole Transport Materials for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (10), 5522–5529.
- (72) Zhu, Z.; Zhao, D.; Chueh, C.-C.; Shi, X.; Li, Z.; Jen, A. K.-Y. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Enabled by All-Crosslinked Charge-Transporting Layers. *Joule* **2018**, *2* (1), 168–183.
- (73) Scheler, E.; Strohrriegl, P. Tailoring Fluorene-Based Oligomers for Fast Photopatterning. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (20), 3207.
- (74) Knauer, P.; Hahn, T.; Köhler, A.; Strohrriegl, P. Initiator-Free Crosslinking of Oxetane Functionalized Low Bandgap Polymers: An Approach towards Stabilized Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (43), 10347–10357.
- (75) Müller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhirn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. Multi-Colour Organic Light-Emitting Displays by Solution Processing. *Nature* **2003**, *421* (6925), 829–833.
- (76) Nam, C.-Y.; Qin, Y.; Park, Y. S.; Hlaing, H.; Lu, X.; Ocko, B. M.; Black, C. T.; Grubbs, R. B. Photo-Cross-Linkable Azide-Functionalized Polythiophene for Thermally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, *45* (5), 2338–2347.
- (77) Kim, M. J.; Lee, M.; Min, H.; Kim, S.; Yang, J.; Kweon, H.; Lee, W.; Kim, D. H.; Choi, J.-H.; Ryu, D. Y.; Kang, M. S.; Kim, B.; Cho, J. H. Universal Three-Dimensional Crosslinker for All-Photopatterned Electronics. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1520.
- (78) Kahle, F.-J.; Saller, C.; Köhler, A.; Strohrriegl, P. Crosslinked Semiconductor Polymers for Photovoltaic Applications. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (16), 1700306.
- (79) Rumer, J. W.; McCulloch, I. Organic Photovoltaics: Crosslinking for Optimal Morphology and Stability. *Mater. Today* **2015**, *18* (8), 425–435.
- (80) Fischer, F.; Hahn, T.; Bäessler, H.; Bauer, I.; Strohrriegl, P.; Köhler, A. Measuring Reduced C_{60} Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (39), 6172–6177.
- (81) Kahle, F.-J.; Bauer, I.; Strohrriegl, P.; Köhler, A. Influence of Crosslinking on Charge Carrier Mobility in Crosslinkable Polyfluorene Derivatives: *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2017**, *55* (1), 112–120.
- (82) Chang, C.-C.; Tao, J.-H.; Tsai, C.-E.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. Cross-Linked Triarylamine-Based Hole-Transporting Layer for Solution-Processed PEDOT:PSS-Free Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (25), 21466–21471.
- (83) Liu, M. S.; Niu, Y.-H.; Ka, J.-W.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Luo, J.; Kim, T.-D.; Jen, A. K.-Y. Thermally Cross-Linkable Hole-Transporting Materials for Improving Hole Injection in Multilayer Blue-Emitting Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes. *Macromolecules* **2008**, *41* (24), 9570–9580.
- (84) Li, Z.; Zhu, Z.; Chueh, C.-C.; Luo, J.; Jen, A. K.-Y. Facile Thiol-Ene Thermal Crosslinking Reaction Facilitated Hole-Transporting Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (21), 1601165.
- (85) Correa-Baena, J.-P.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Jesper Jacobsson, T.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. The Rapid Evolution of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (3), 710–727.
- (86) Dziejwior, S. Synthese von Vernetzbaren Lochtransportmaterialien Für Perovskit-Solarzellen, Masterarbeit, Universität Bayreuth, **2017**.
- (87) Allen, J. V.; Brown, B. A.; Leeming, S. W.; Morgan, J. D.; Veres, J. Process for the Isolation of Polymer Fractions. Patent **WO 00/78843 A1**, December 28, 2000.
- (88) Noviadri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L. The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (32), 6713–6722.
- (89) Gräf, K.; Rahim, M. A.; Das, S.; Thelakkat, M. Complementary Co-Sensitization of an Aggregating Squaraine Dye in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes Pigments* **2013**, *99* (3), 1101–1106.

- (90) Diemer, V.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Fort, A.; Boeglin, A.; Carré, C. Syntheses of Sterically Hindered Pyridinium Phenoxides as Model Compounds in Nonlinear Optics. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (12), 2727–2738.
- (91) Ahmed, N.; Pathe, G. K.; Jheeta, S. SnCl₄ or TiCl₄: Highly Efficient Catalysts for the Detetrahydropyranylation and Demethoxymethylation of Phenolic Ethers and Sequential One-Pot Asymmetric Synthesis of 3-Aryl-2-Hydroxy-2,3-Dihydroindan-1-Ones from Chalcone Epoxides. *RSC Adv.* **2015**, *5* (77), 63095–63103.
- (92) Mitchell, R. H.; Chen, Y.; Zhang, J. *N*-Bromosuccinimide-Chloroform, a more convenient method to nuclear brominate reactive aromatic hydrocarbons. *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29* (6), 715–719.
- (93) Zysman-Colman, E.; Arias, K.; Siegel, J. S. Synthesis of Arylbromides from Arenes and *N*-Bromosuccinimide (NBS) in Acetonitrile — A Convenient Method for Aromatic Bromination. *Can. J. Chem.* **2009**, *87* (2), 440–447.
- (94) Zhang, Z.-B.; Fujiki, M.; Tang, H.-Z.; Motonaga, M.; Torimitsu, K. The First High Molecular Weight Poly(*N*-Alkyl-3,6-Carbazole)s. *Macromolecules* **2002**, *35* (6), 1988–1990.
- (95) Bogdal, D.; Pisarek, U. Polymer Chemistry Under Microwave Irradiation. In *Microwaves in Organic Synthesis*; de la Hoz, A., Loupy, A., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2013; pp 1013–1057.
- (96) Galbrecht, F.; Bünnagel, T. W.; Scherf, U.; Farrell, T. Microwave-Assisted Preparation of Semiconducting Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (4), 387–394.
- (97) Carter, K. R. Nickel(0)-Mediated Coupling Polymerizations via Microwave-Assisted Chemistry. *Macromolecules* **2002**, *35* (18), 6757–6759.
- (98) Lawrence, J.; Goto, E.; Ren, J. M.; McDearmon, B.; Kim, D. S.; Ochiai, Y.; Clark, P. G.; Laitar, D.; Higashihara, T.; Hawker, C. J. A Versatile and Efficient Strategy to Discrete Conjugated Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (39), 13735–13739.
- (99) Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH: Weinheim; New-York, 2010.
- (100) Scheler, E.; Strohriegl, P. Synthesis of Oligofluorenes by Endcapping. *Liq. Cryst.* **2007**, *34* (6), 667–672.
- (101) Wollmann, J.; Kahle, F.-J.; Bauer, I.; Köhler, A.; Strohriegl, P. Versatile Approach to Well-Defined Oligofluorenes and Polyfluorenes with Low Dispersity. *Macromolecules* **2020**, *53* (22), 10137–10146.
- (102) Veres, J.; Ogier, S.; Lloyd, G.; de Leeuw, D. Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4543–4555.
- (103) Deng, G.; Huang, H.; Peng, C.; Zhang, A.; Zhang, M.; Bo, S.; Liu, X.; Zhen, Z.; Qiu, L. Synthesis and Electro-Optic Activities of New Side-Chain Polycarbonates Containing Nonlinear Optical Chromophores and Isolation Groups. *RSC Adv* **2014**, *4* (9), 4395–4402.
- (104) Saliba, M.; Correa-Baena, J.-P.; Wolff, C. M.; Stolterfoht, M.; Phung, N.; Albrecht, S.; Neher, D.; Abate, A. How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (*n-i-p*) and Inverted (*p-i-n*) Architectures. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (13), 4193–4201.
- (105) Coppola, G. M.; Gong, Y. A reliable, high-yielding preparation of 2,6-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde. *Org. Prep. Proced. Int.* **2007**, *39* (2), 199–202.
- (106) Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. A Visible-Light-Mediated Synthesis of Carbazoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12696–12700.

8 Poster, Präsentation und Publikation

Poster

Crosslinkable Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells

7. Soltech Konferenz, Würzburg, Oktober 2018

Crosslinkable Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells

14. Internationales Symposium über funktionelle π -Elektronensysteme, Berlin, Juni 2019

Crosslinkable Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells

9. Soltech Konferenz, Bayreuth, Oktober 2020

Präsentation

Crosslinkable Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells

10. Soltech Konferenz, München, November 2021

Publikation

Microwave assisted synthesis of PTAA with well-defined end groups and narrow dispersities

Christian Beck und Peter Strohrriegl,

Wird eingereicht

9 Anhang

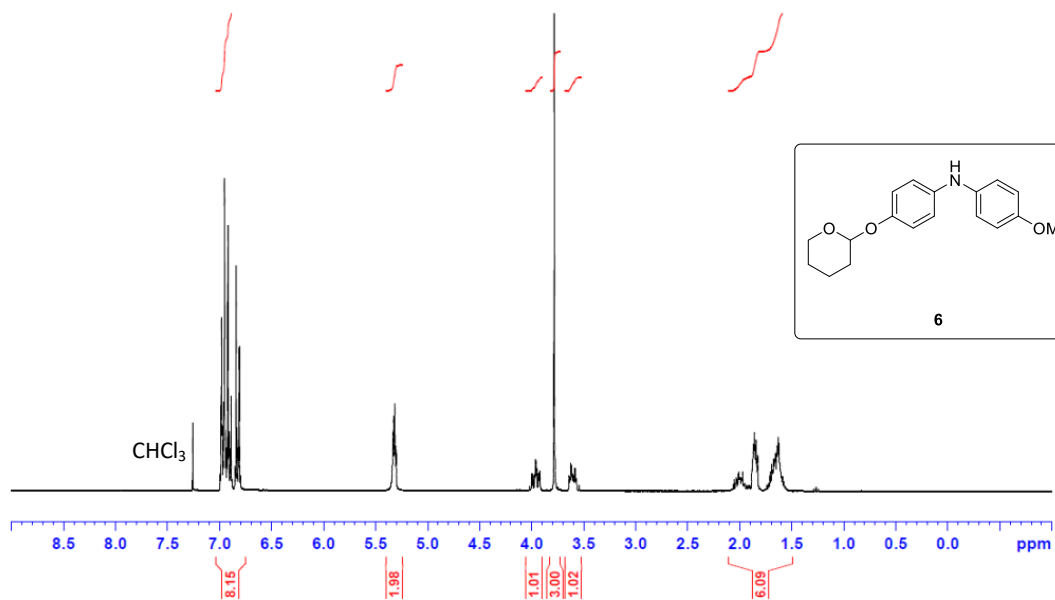


Abbildung 71. ¹H-NMR Spektrum (300 MHz, CDCl₃) des THP-geschützten Diphenylamins 6.

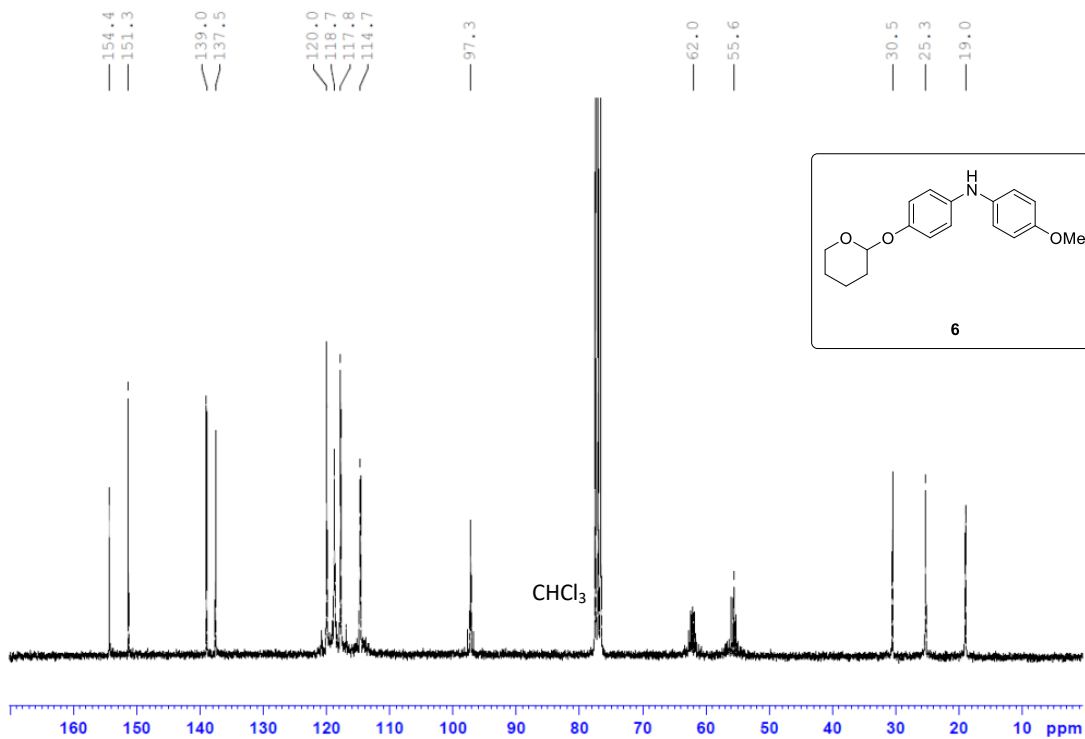


Abbildung 72. ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) des THP-geschützten Diphenylamins 6.

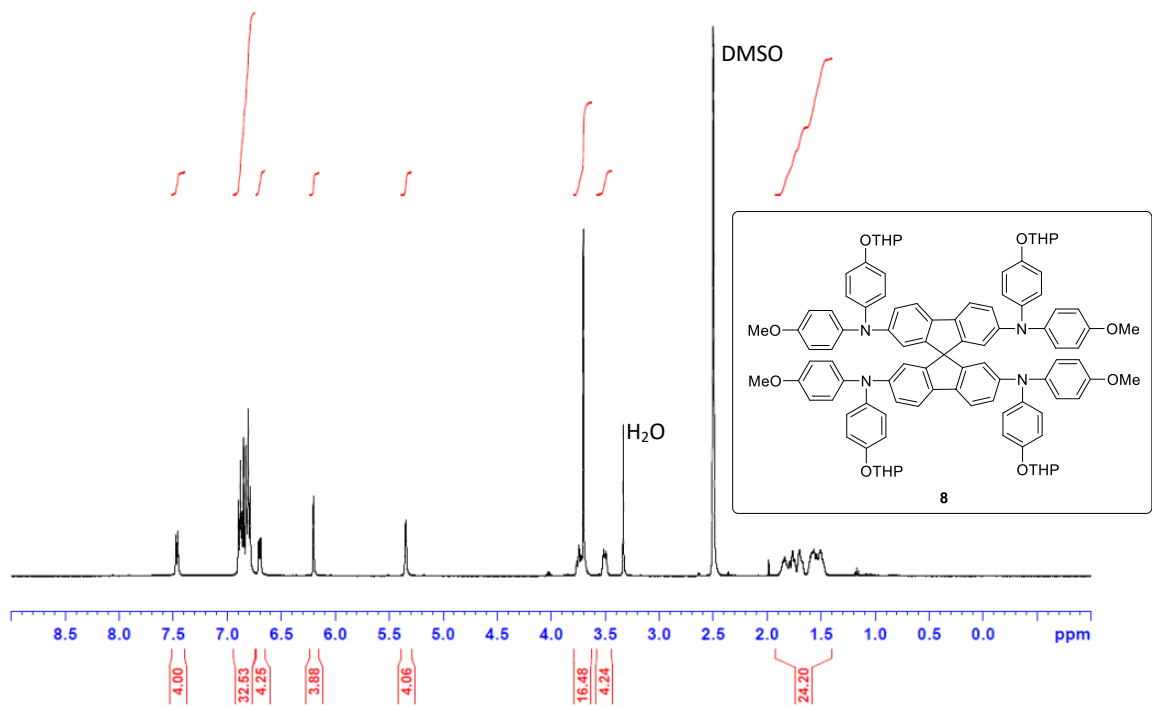


Abbildung 73. ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, DMSO-d₆) des Kupplungsprodukts 8.

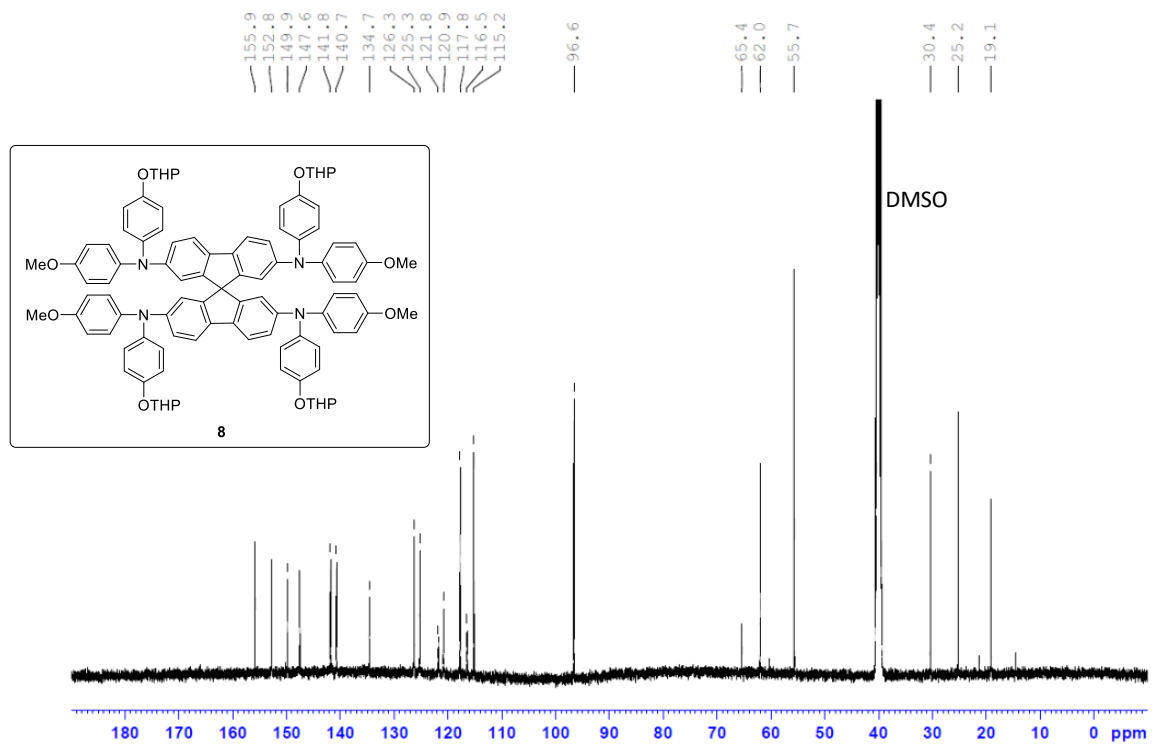


Abbildung 74. ¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆) des Kupplungsprodukts 8.

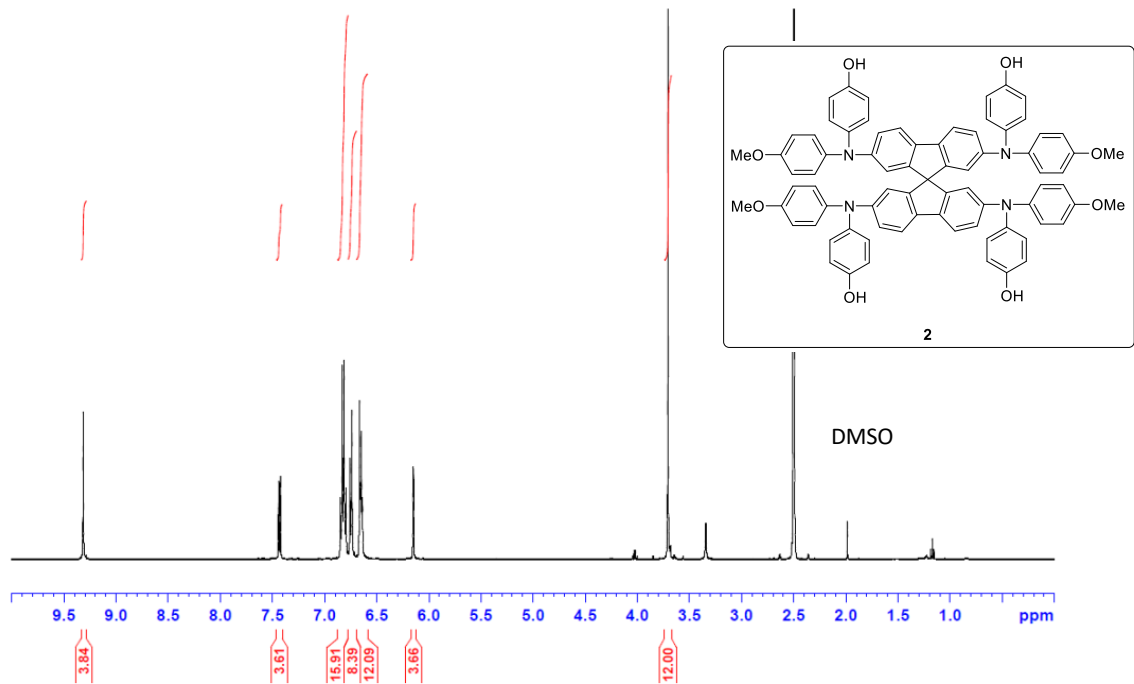


Abbildung 75. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, DMSO-d_6) des Tetraphenols **2**.

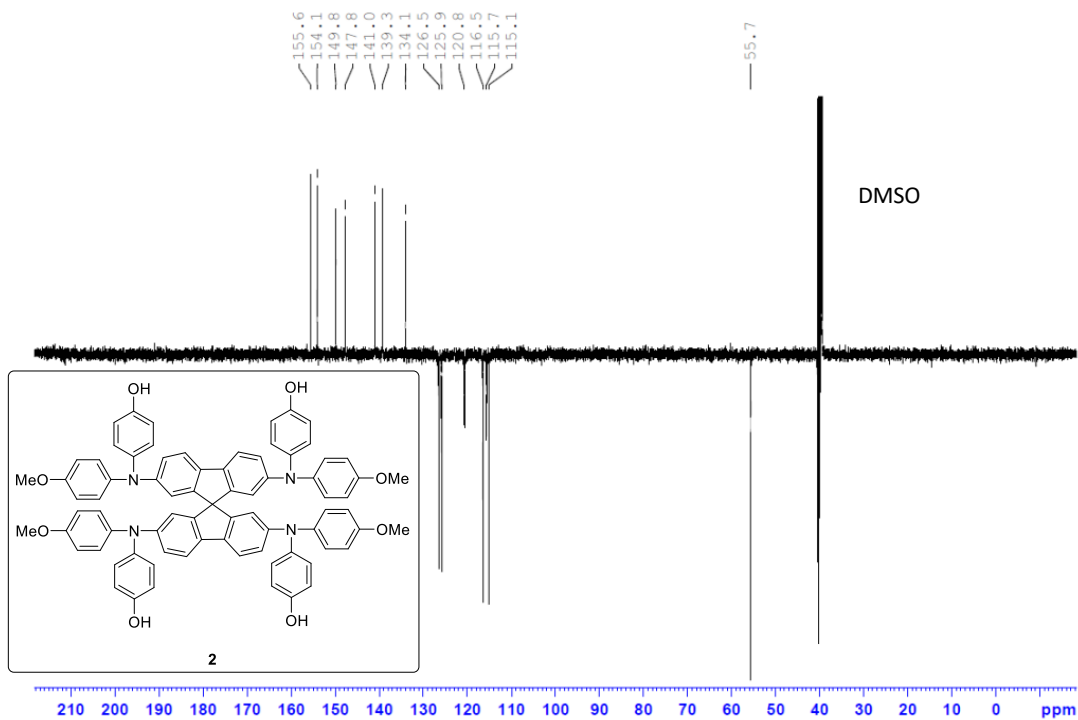


Abbildung 76. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, DMSO-d_6) des Tetraphenols **2**. (Anmerkung: Es handelt sich um ein JMOD-Spektrum, d.h. Signale von C_q und CH_2 haben ein positives Vorzeichen, CH und CH_3 tragen ein negatives Vorzeichen).

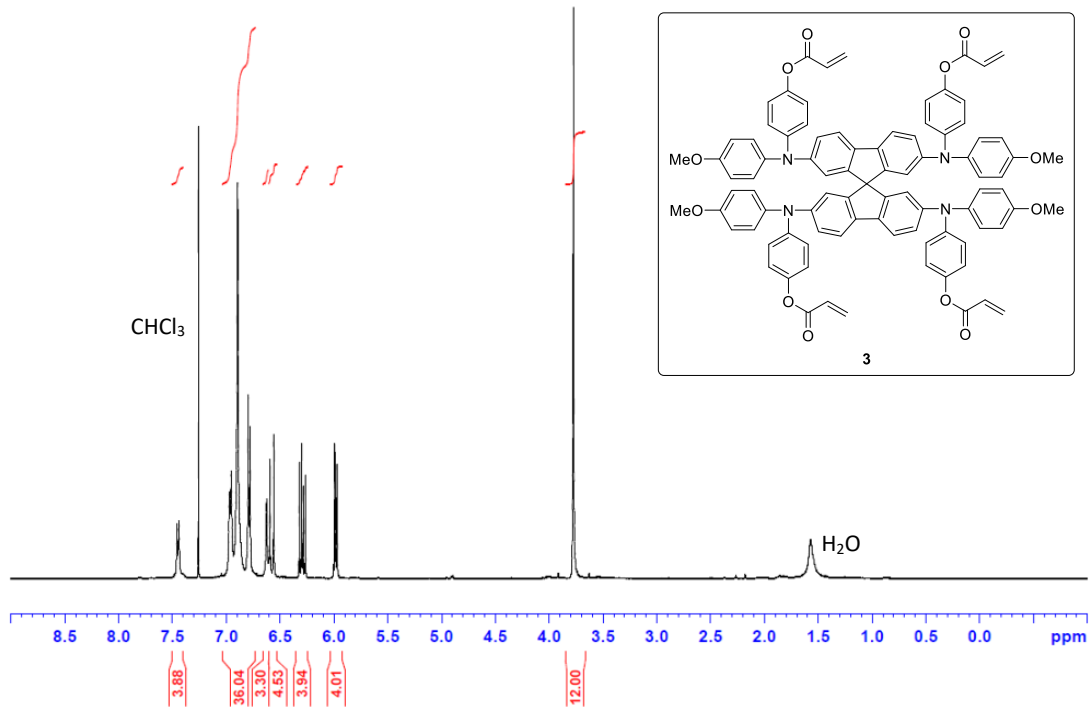


Abbildung 77. ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von Spiro-Acr (**3**).

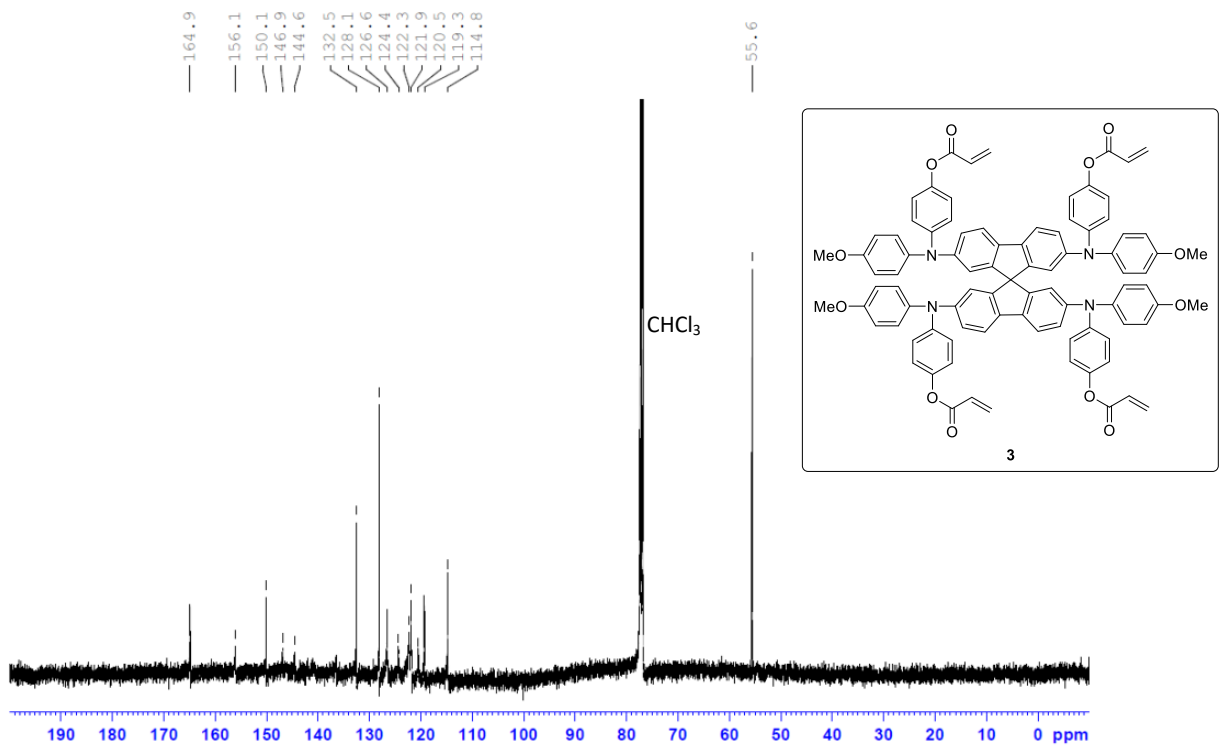


Abbildung 78. ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3) von Spiro-Acr (**3**).

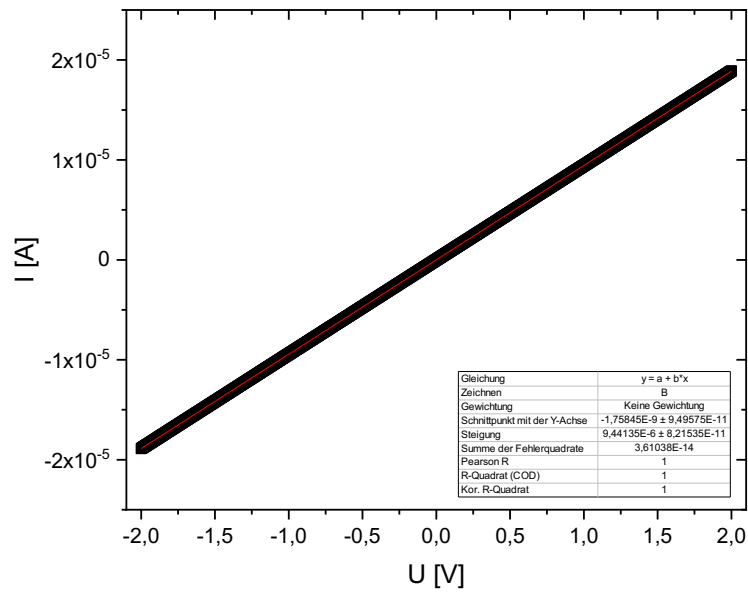


Abbildung 79. U-I-Kennlinie einer Probe bestehend aus 40% Spiro-Acr und 60% Spiro-OMeTAD, die mit 14% Spiro-Acr(TFSI)₂ dotiert wurde. Die Messung erfolgte, nachdem die Probe bei 80 °C vernetzt wurde.

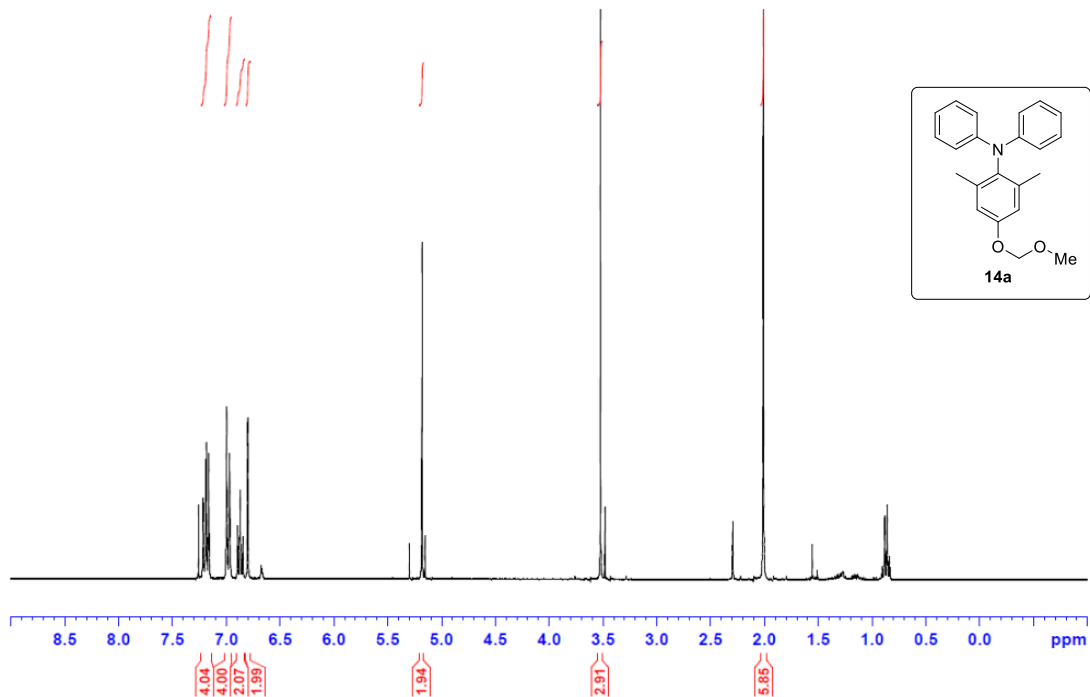


Abbildung 80. ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) des MOM-geschützten Triphenylamins **14a**.

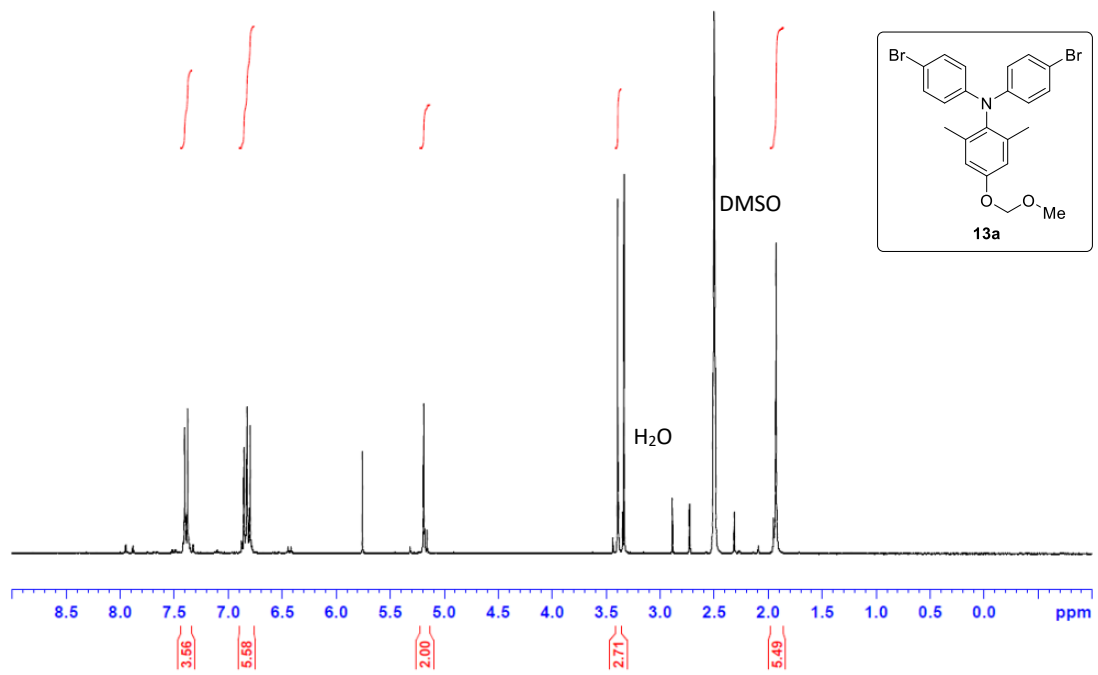


Abbildung 81. ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO- d_6) des MOM-geschützten Dibromids **13a**.

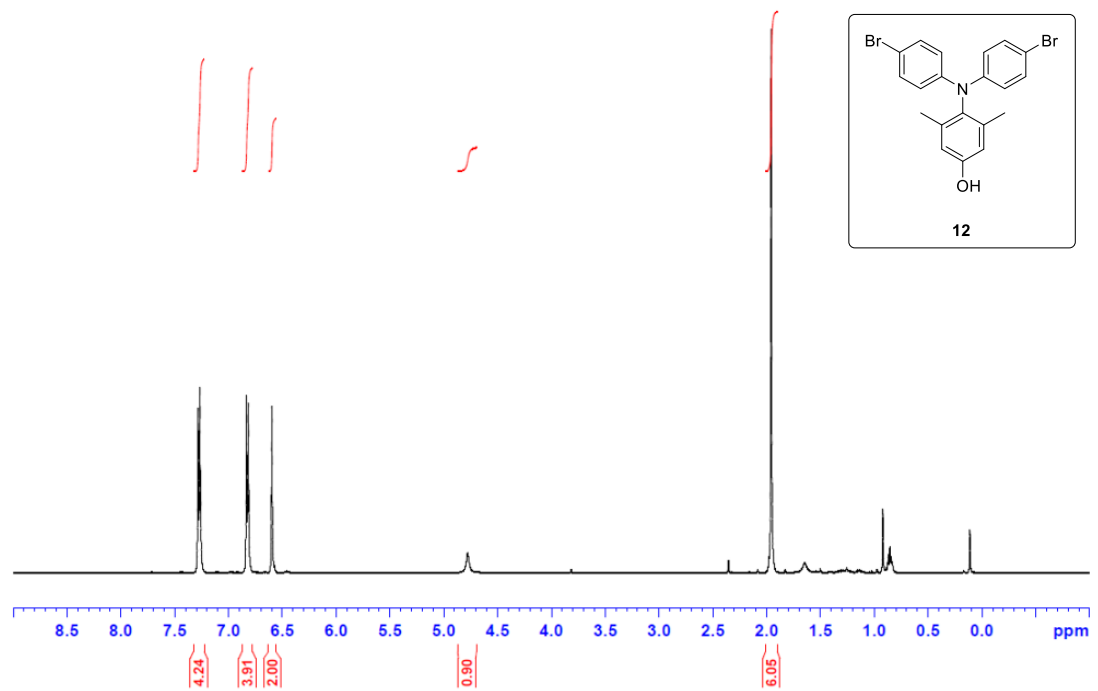


Abbildung 82. ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) des Entschützungsprodukts **12**.

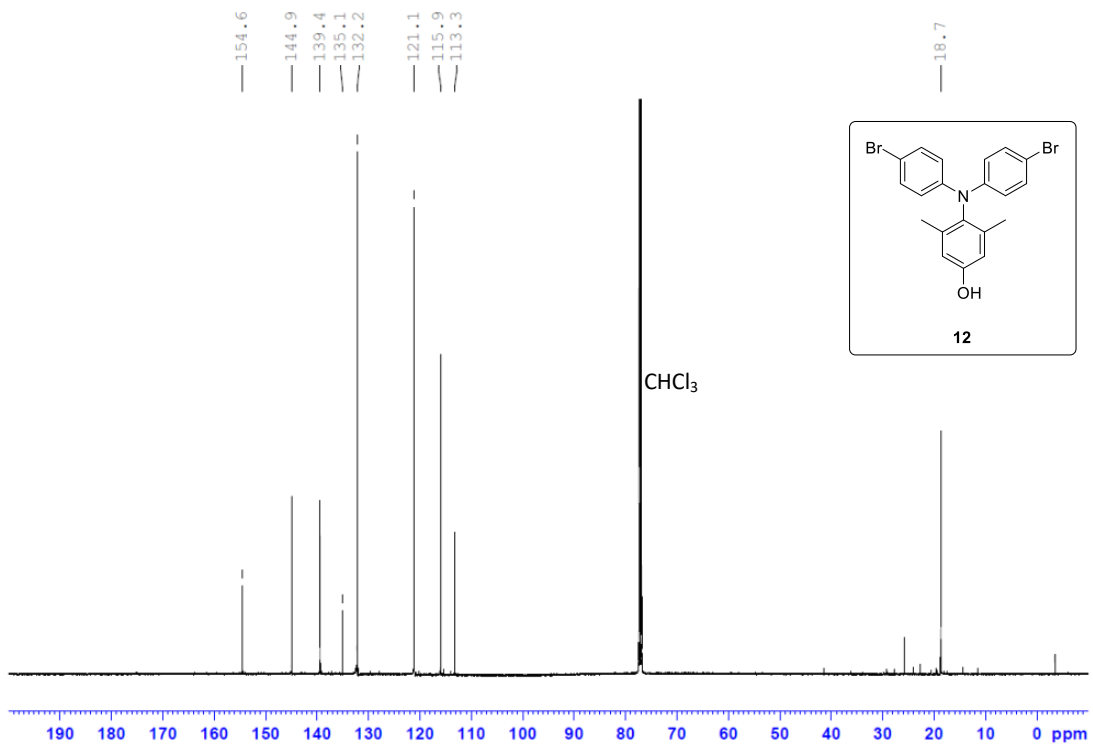


Abbildung 83. ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3) des Entschützungsprodukts **12**.

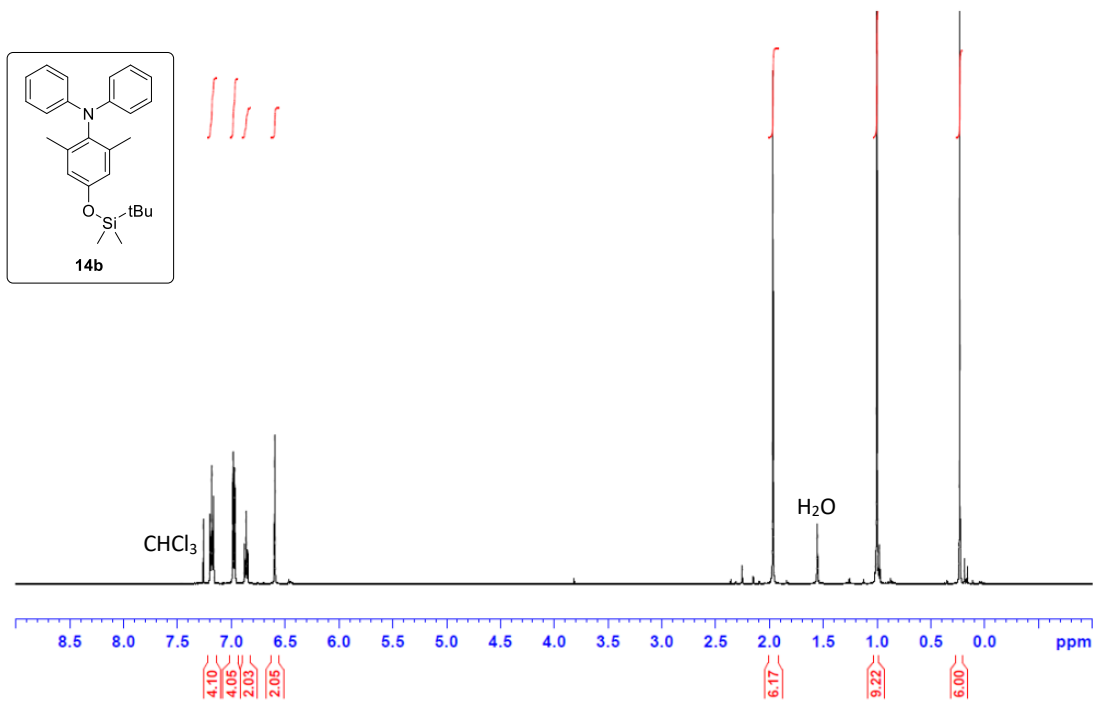


Abbildung 84. ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) des TBS-geschützten Triphenylamins **14b**.

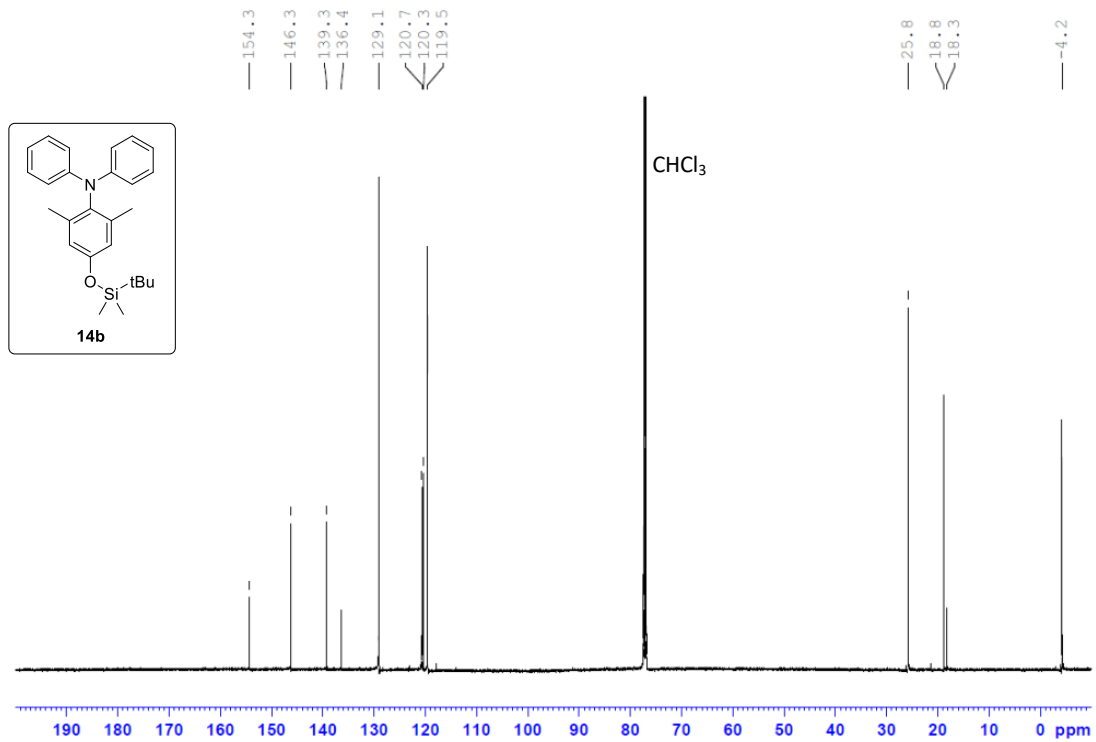


Abbildung 85. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CDCl_3) des TBS-geschützten Triphenylamins **14b**.

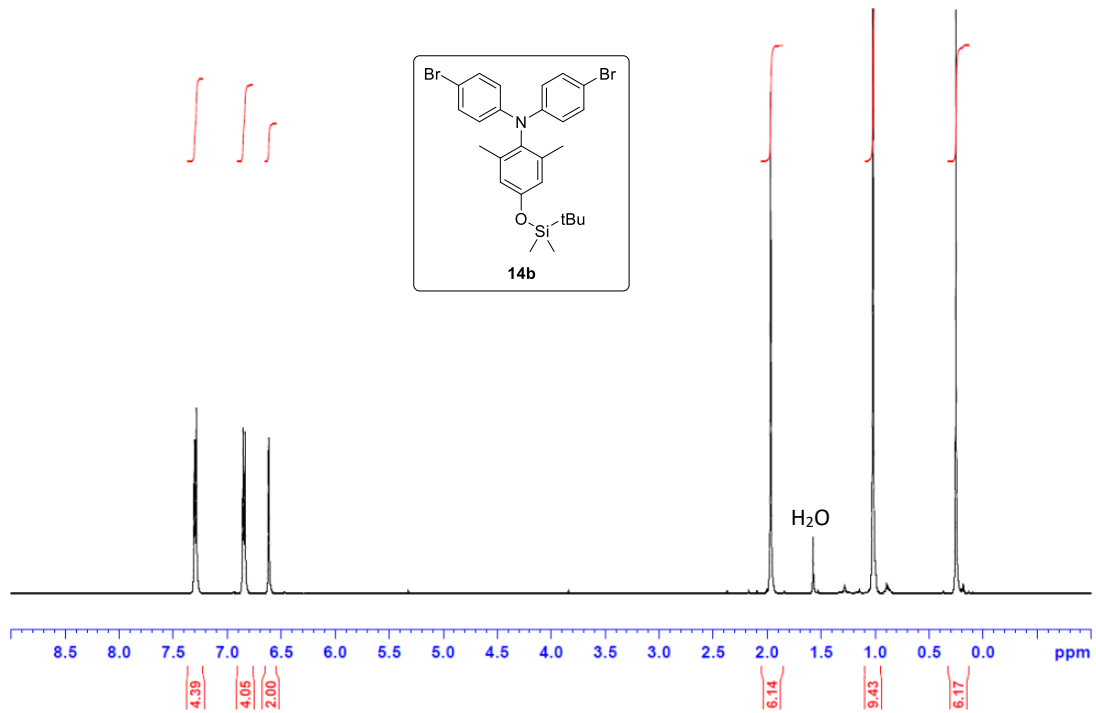


Abbildung 86. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CDCl_3) des TBS-geschützten Dibromids **13b**.

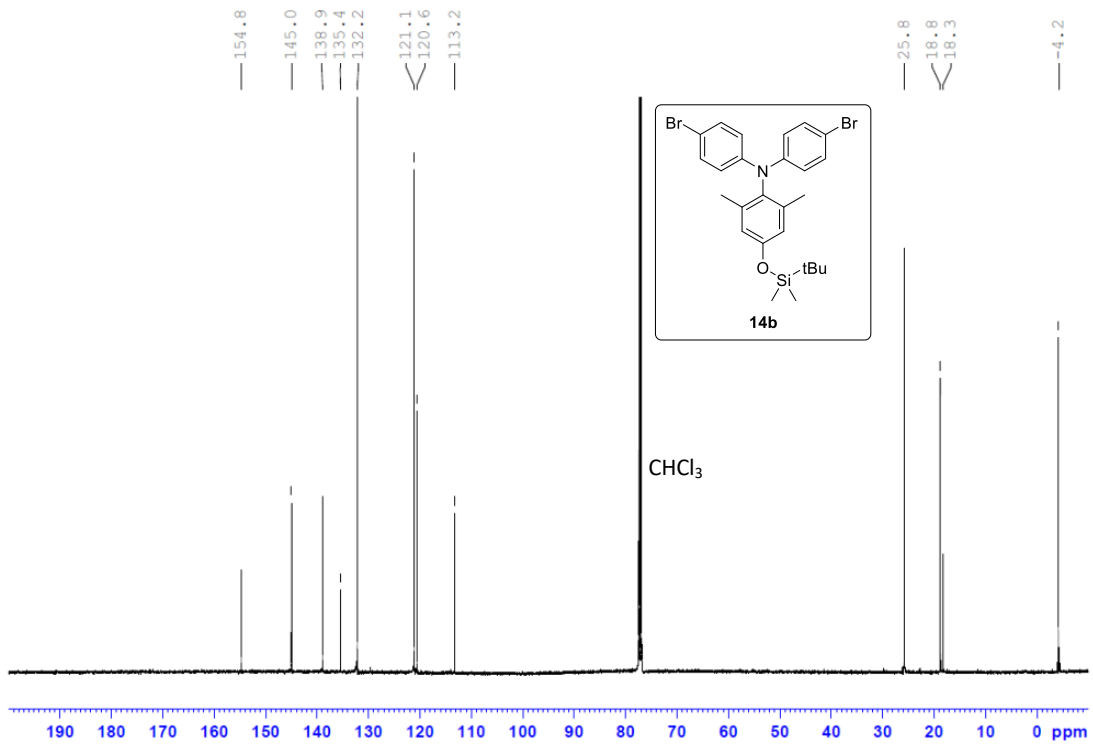


Abbildung 87. ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3) des TBS-geschützten Dibromids **13b**.

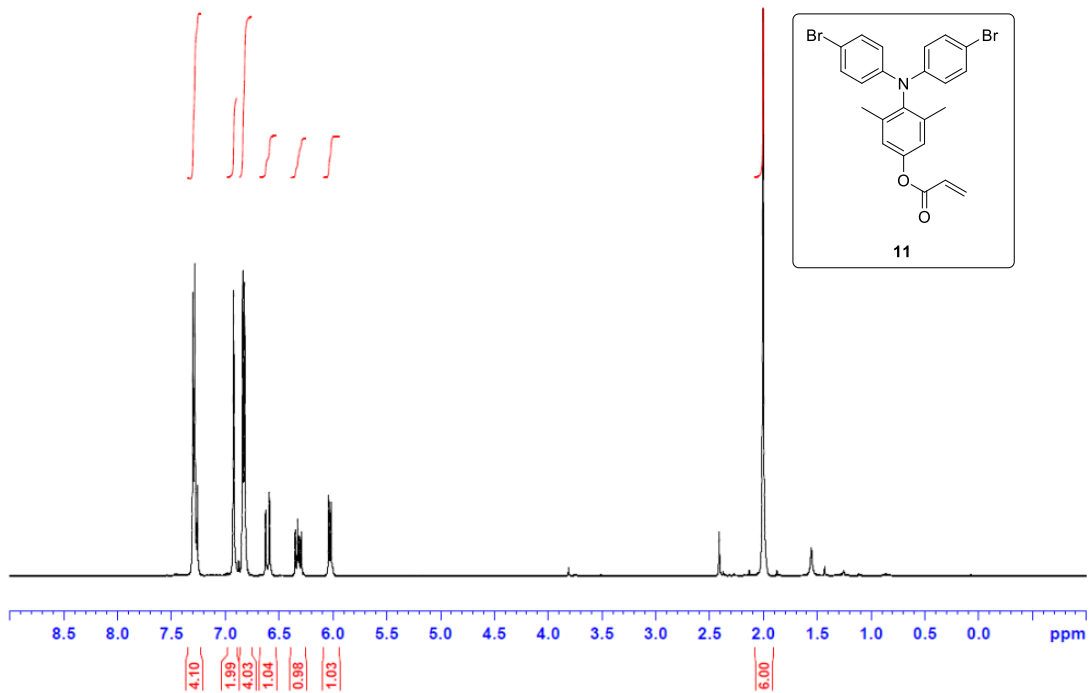


Abbildung 88. ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) des PTAA-Acr-Monomers **11**.

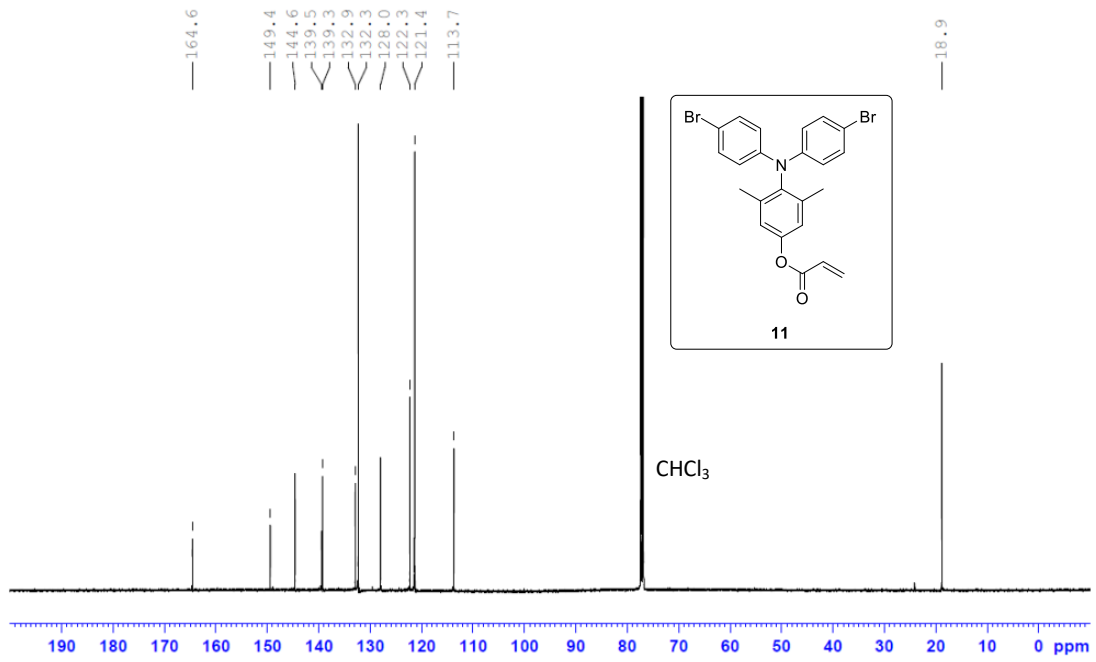


Abbildung 89. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, CDCl_3) des PTAA-Acr-Monomers **11**.

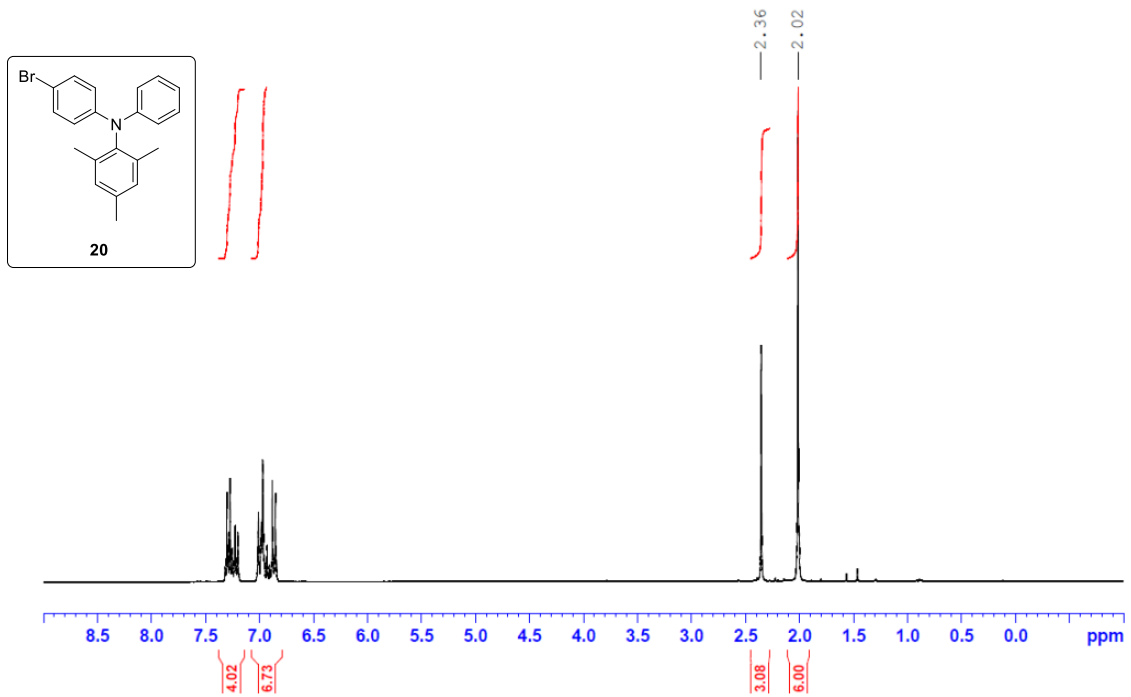


Abbildung 90. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des Endcappers **20**.

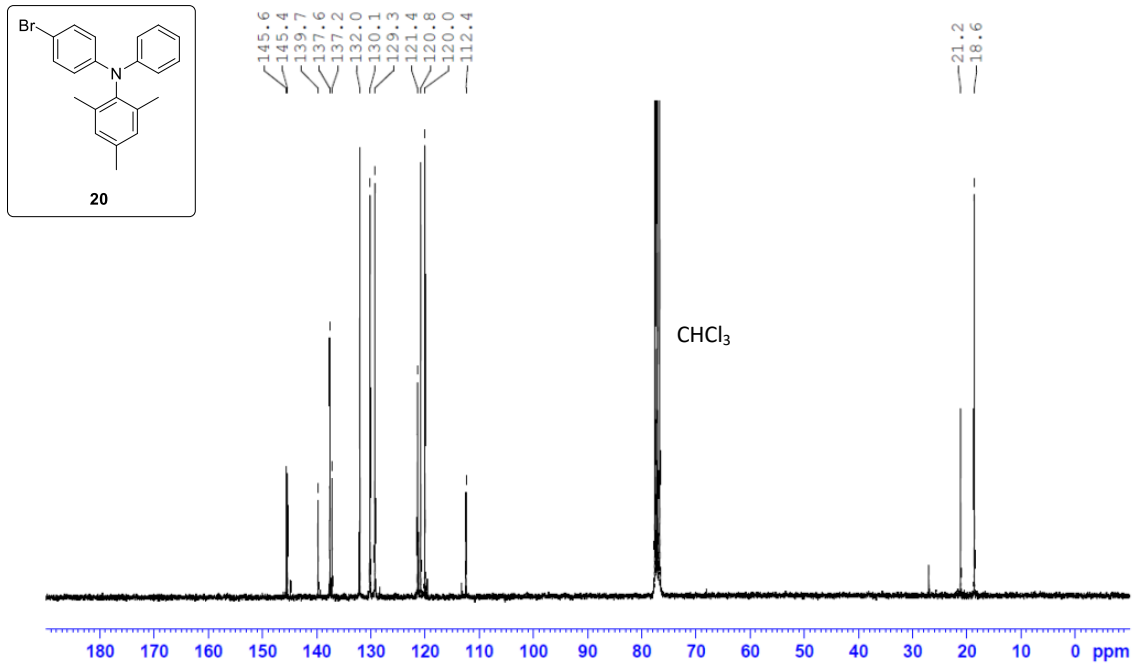


Abbildung 91. ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) des Endcappers 20.

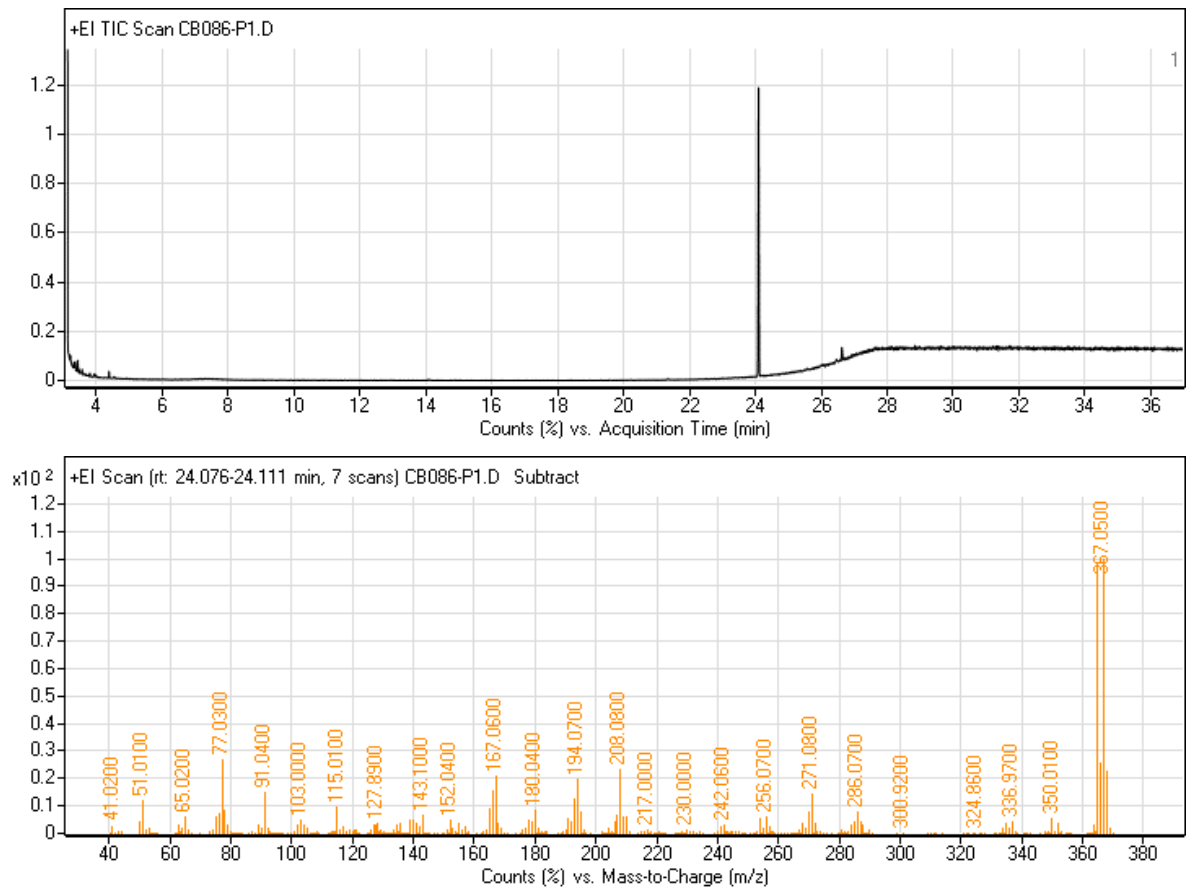


Abbildung 92. GC-Chromatogramm (oben) und EI-Massenspektrum (unten) des Endcappers 20.

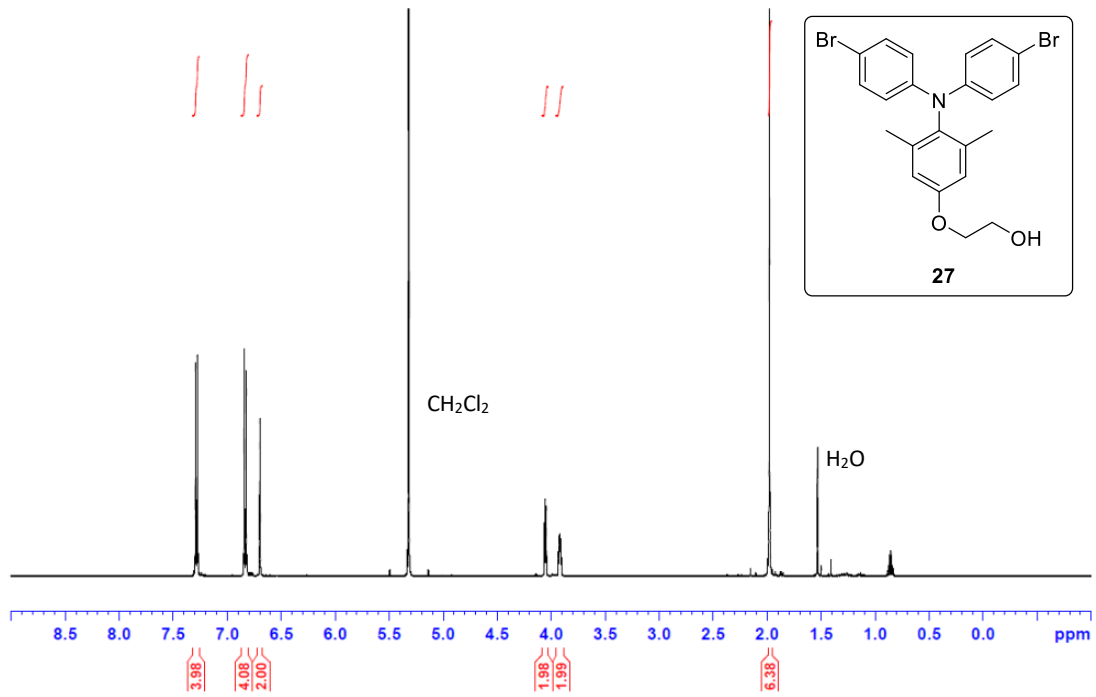


Abbildung 93. ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2) des C2-verlängerten Alkohols **27**.

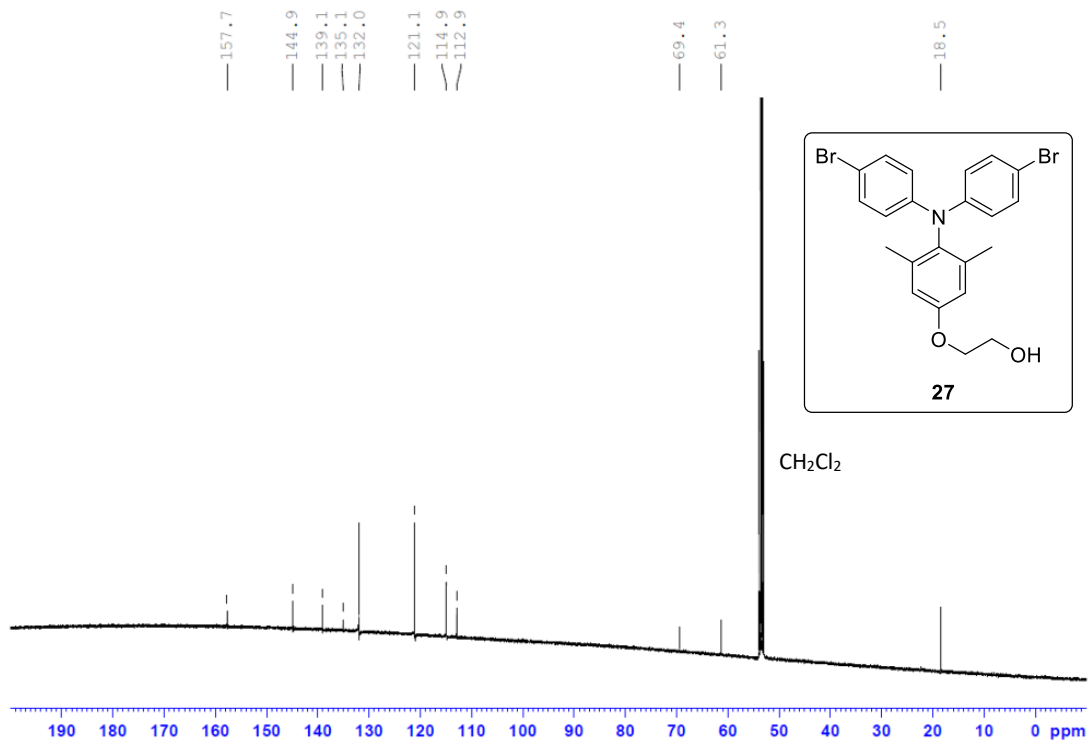


Abbildung 94. ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2) des C2-verlängerten Alkohols **27**.

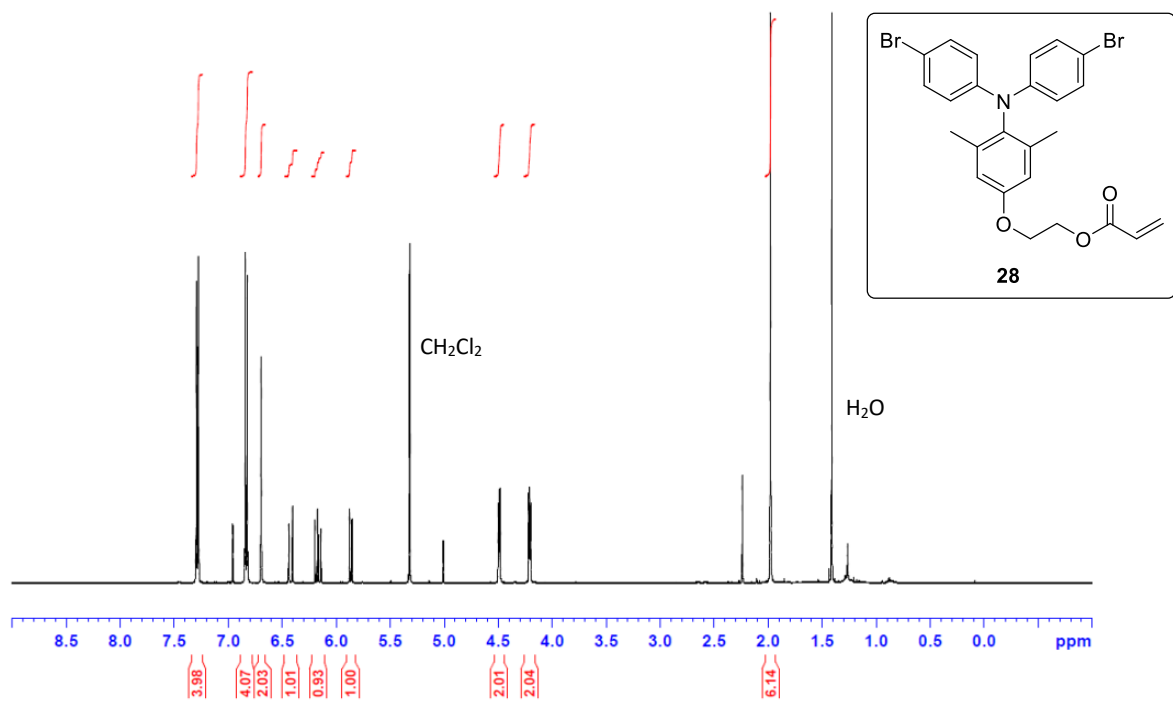


Abbildung 95. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2) des modifizierten Acrylat-Monomers **28**.

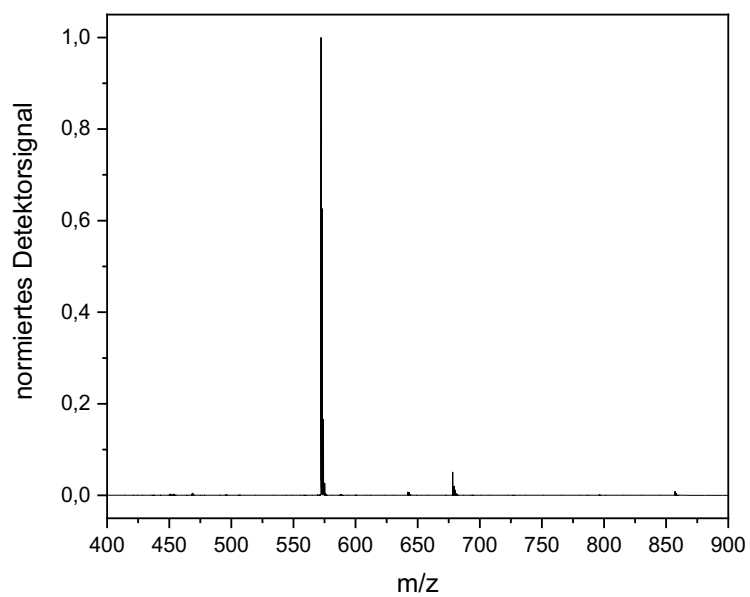


Abbildung 96. MALDI-ToF-Spektrum der PTAA-Fraktion **23a-1**, die das Dimer ($m/z = 572$) enthält.

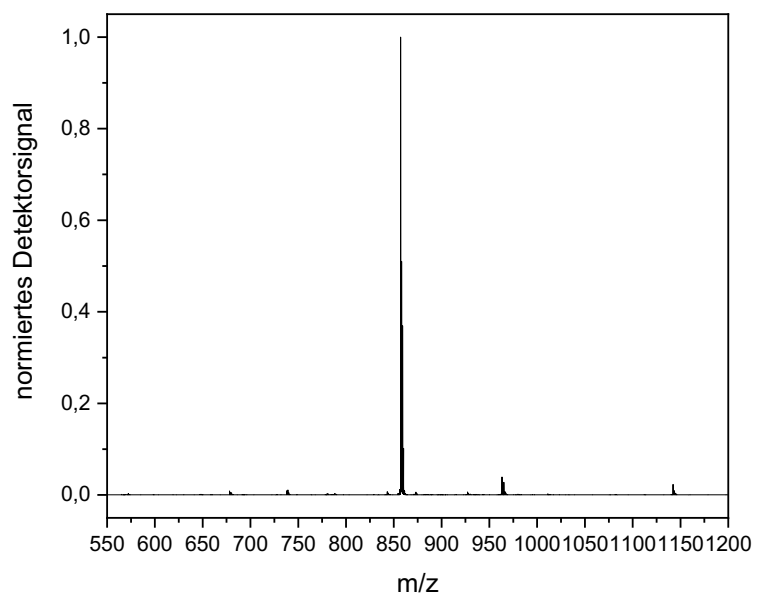


Abbildung 97. MALDI-ToF-Spektrum der PTAA-Fraktion **23a-2**, die das Trimer ($m/z = 858$) enthält.

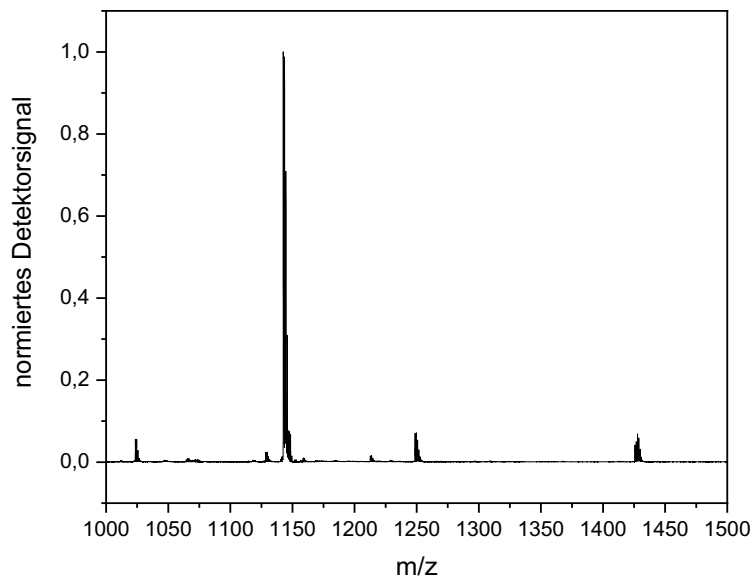


Abbildung 98. MALDI-ToF-Spektrum der PTAA-Fraktion **23a-3**, die hauptsächlich das Tetramer ($m/z = 1143$) enthält. Das Nebensignal bei $m/z = 1428$ wird durch das Pentamer hervorgerufen.

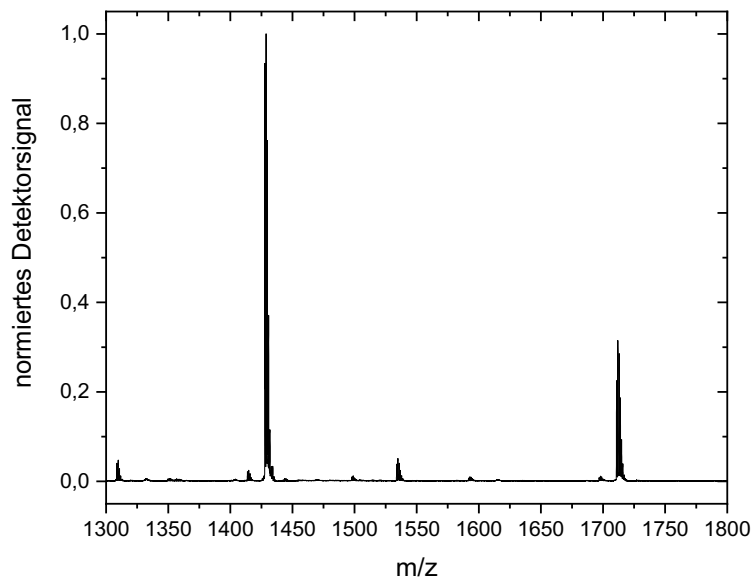


Abbildung 99. MALDI-ToF-Spektrum der PTAA-Fraktion **23a-4**, die hauptsächlich das Pentamer ($m/z = 1428$) enthält. Deutlich ist das Nebensignal des Hexamers ($m/z = 1713$) zu erkennen.

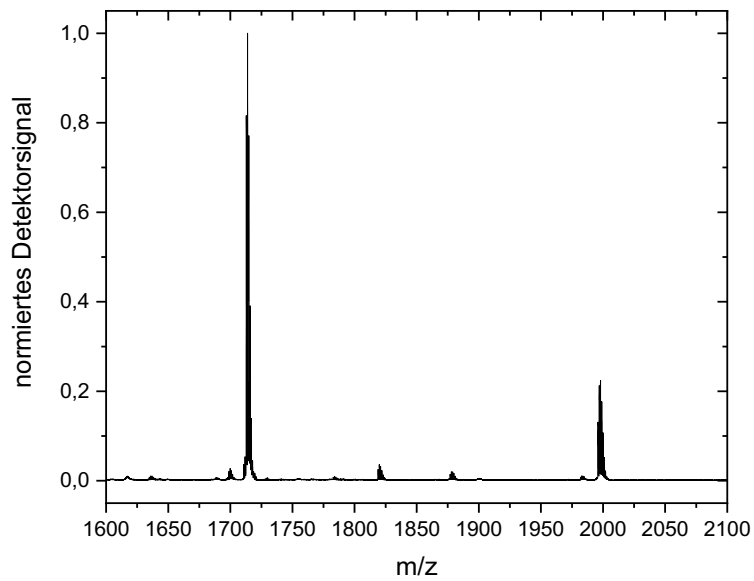


Abbildung 100. MALDI-ToF-Spektrum der PTAA-Fraktion **23a-5**, die hauptsächlich das Hexamer ($m/z = 1713$) enthält. Deutlich ist das Nebensignal des Heptamers ($m/z = 1999$) zu erkennen.

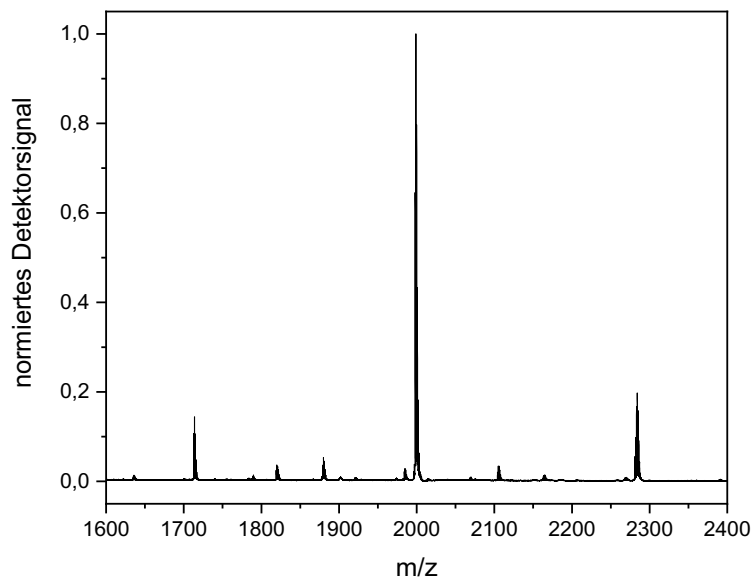


Abbildung 101. MALDI-ToF-Spektrum der PTAA-Fraktion **23a-6**, die hauptsächlich das Heptamer ($m/z = 1999$) enthält. Deutlich sind Nebensignale des Hexamers ($m/z = 1713$) und des Oktamers ($m/z = 2283$) zu erkennen.

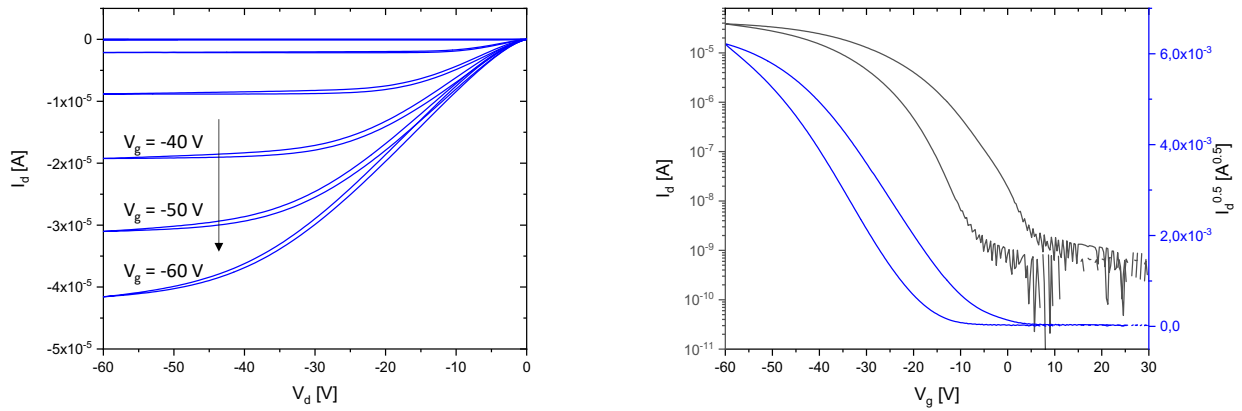


Abbildung 102. OFET Output (links) und Transferkurve (rechts) des kommerziell erhältlichen PTAA **A2** ($M_n = 10640$ Da, $M_w = 35450$ Da, PDI = 3,3). Die Transferkurve wurde bei -30 V Drain-Spannung (V_d) gemessen.

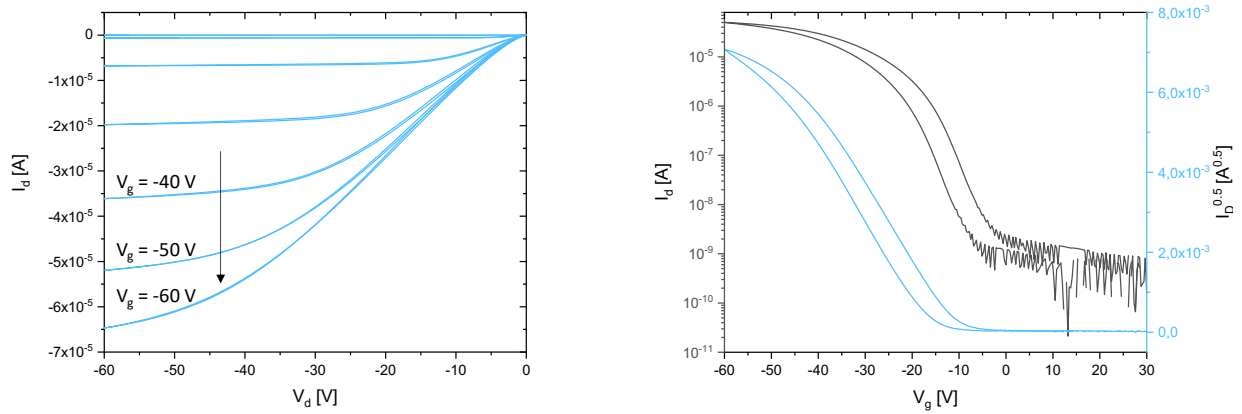


Abbildung 103. OFET Output (links) und Transferkurve (rechts) des kommerziell erhältlichen PTAA **A3** ($M_n = 5610$ Da, $M_w = 9160$ Da, PDI = 1,6). Die Transferkurve wurde bei -30 V Drain-Spannung (V_d) gemessen.

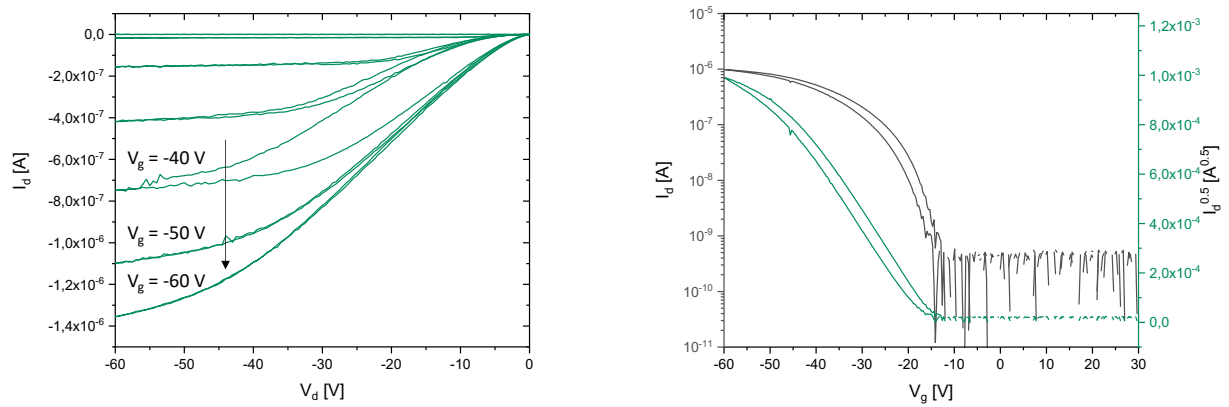


Abbildung 104. OFET Output (links) und Transferkurve (rechts) der PTAA-Fraktion **23a-4** ($M_n = 2150$ Da, $M_w = 2180$ Da, PDI = 1,01). Die Transferkurve wurde bei -30 V Drain-Spannung (V_d) gemessen.

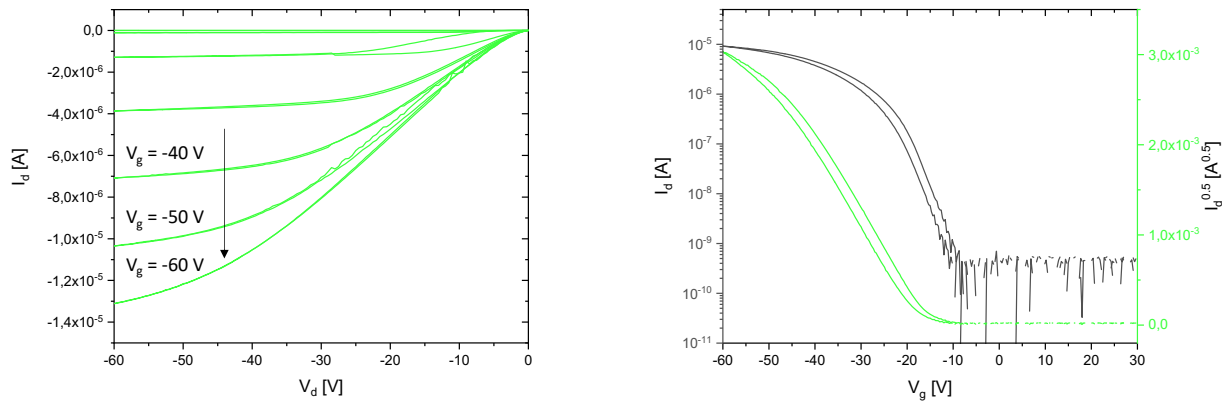


Abbildung 105. OFET Output (links) und Transferkurve (rechts) der PTAA-Fraktion **23a-6** ($M_n = 3350$ Da, $M_w = 3410$ Da, PDI = 1,02). Die Transferkurve wurde bei -30 V Drain-Spannung (V_d) gemessen.

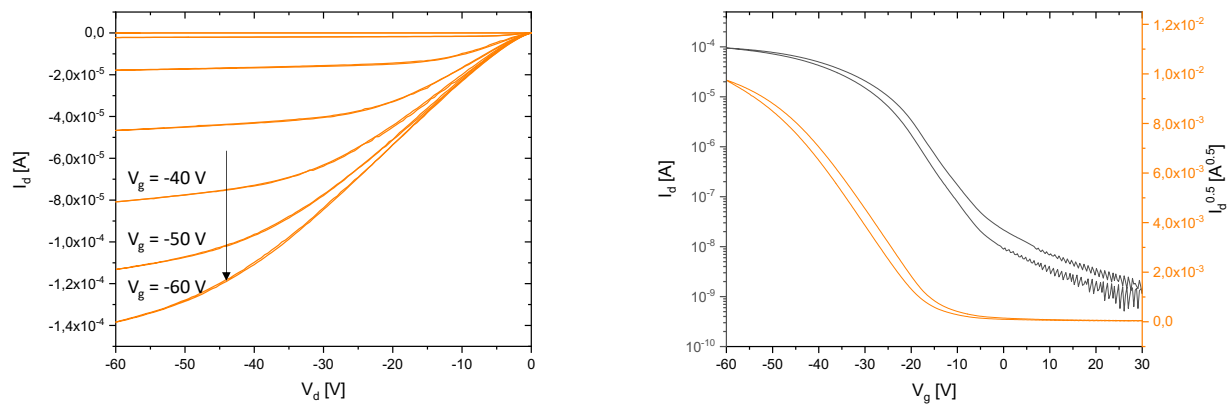


Abbildung 106. OFET Output (links) und Transferkurve (rechts) der PTAA-Fraktion **23a-9** ($M_n = 6400$ Da, $M_w = 6950$ Da, PDI = 1,08). Die Transferkurve wurde bei -30 V Drain-Spannung (V_d) gemessen.

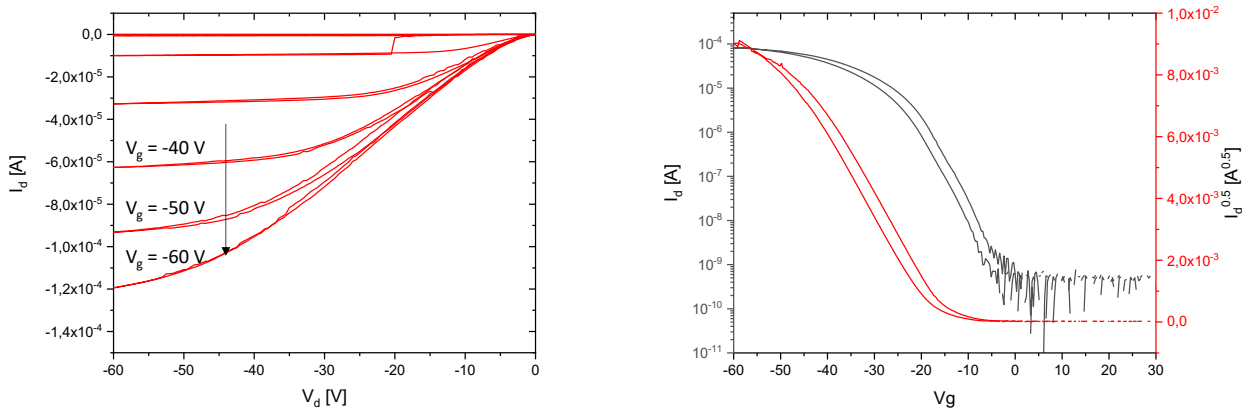


Abbildung 107. OFET Output (links) und Transferkurve (rechts) der PTAA-Fraktion **23a-10** ($M_n = 11660$ Da, $M_w = 13600$ Da, PDI = 1,17). Die Transferkurve wurde bei -30 V Drain-Spannung (V_d) gemessen.

10 Danksagung

Als erstes möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Peter Strohrriegl bedanken. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen und die Chance als „Quereinsteiger aus der OC“, für das sehr interessante Thema und die stete Unterstützung, die in hohem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein großes Dankeschön geht auch an Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt für den Laborplatz an seinem Lehrstuhl und die hervorragende Ausstattung, die wirklich keine Wünsche offen ließ.

Prof. Dr. Mukundan Thelakkat und Dr. John Mohanraj danke ich sehr für die gute Zusammenarbeit und die vielen konstruktiven Beiträge zu dem Vernetzungsprojekt und natürlich für die Durchführung der Messungen zu den Solarzellen.

Ein großer Dank geht auch an die Mitarbeiter*innen des Lehrstuhls: Adrian Hochgesang für die Hilfe bei allen elektrochemischen Messungen; Andreas Erhardt, Florian Meichsner und Nora Meides für die MALDI und GPC Messungen; Alex Kern und Jonas Mayer für alle technischen Fragen und IT-Probleme; Jutta Failner, Martina Fried und Sandra Ganzleben für die stete Hilfsbereitschaft bei Fragen zum „Laborhandwerk“ und natürlich auch für die unzähligen Male Lösungsmittel destillieren; Petra Weiß und Christina Wunderlich für die Unterstützung bei allen administrativen Dingen; meinem Labor 595 über die letzten Jahre (Daniel Wagner, Julia Wollmann, Irene Bauer, Francesco Rodella und Nora Meides) für die gute Atmosphäre. Danke auch an die gesamte Belegschaft der MC I.

Ein sehr großer Dank gilt auch meinen Eltern, ohne deren moralische und finanzielle Unterstützung das Chemiestudium überhaupt nicht möglich gewesen wäre. Auch meiner Schwester danke ich sehr für das immer offene Ohr und das Lektorieren dieser Arbeit.

Last but not least danke ich meiner Freundin Lisa für ihre Unterstützung in allen Belangen. Du warst einfach immer da, egal um was es ging – ich kann gar nicht beschreiben, wie viel mir das bedeutet.

11 Eidesstattliche Versicherungen und Erklärungen

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs.1 Satz 6 BayHSchG).

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. – Vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

.....

Ort, Datum, Unterschrift