

Christof J. Kudla

**Neuartige konjugierte Polymere:
cyclopentadithiazol-, und thiazolbasierte
Polymere und Copolymere sowie taktische
Polyfluorene**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Doctor rerum naturalium)

in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht

im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

geb. am 11. Oktober 1981

in Ratibor

Köln, 19. Juni 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1. Juli 2006 bis 19. Juni 2015 an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Scherf angefertigt. Dabei wurde der experimentelle Teil der Arbeit in der Zeit vom 1. Juli 2006 bis zum 31. Oktober 2010 durchgeführt. Tag der mündlichen Prüfung war der 28. Oktober 2015.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Scherf für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für seine persönliche Unterstützung.

Dekan: Prof. Dr. W. Wagner

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Scherf (Bergische Universität Wuppertal)

2. Gutachter: Dr. F. Pammer (Universität Ulm)

„Ich habe nicht versagt. Ich habe mit Erfolg zehntausend Wege entdeckt, die zu keinem Ergebnis führen.“

Thomas Alva Edison (1847 – 1931)

US-amerikanischer Erfinder, Entdecker des glühelektrischen
Effekts

Für Doris

Zusammenfassung

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wird die Synthese eines 7,7-Dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3- d']dithiazol-2,5-diyl-Monomers (**CPDTz**) als neuer Baustein zur Synthese konjugierter Polymere beschrieben. Es wird gezeigt, dass die insgesamt neunstufige Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von beachtlichen 30% durchgeführt werden kann. Aus dem CPDTz-Monomer wurden verschiedene CPDTz-basierte konjugierte Polymere hergestellt. Ein CPDTz- Homopolymer zeigt dabei, im Vergleich zum bekannten Poly(cyclopentadithiophen) (**PCPDT**), ein erniedrigtes HOMO-Energieniveau bei verringerter Bandlücke.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die Syntheseveruche für regioreguläre und regioirreguläre Poly(hexylthiazol)e beschrieben. Dabei wird im ersten Teil des Kapitels auf Monomersynthesen eingegangen. Ein hier neu vorgestellter Syntheseweg ermöglicht die Herstellung von bisher nicht zugänglichen Thiazol-Monomeren und bildet daher die Grundlage für die Herstellung von regioregulären und regioirregulären Poly(alkylthiazol)en.

Im zweiten Teil des zweiten Kapitels wird in den Versuchen zur Polymersynthese von regioregulären und regioirregulären Poly(alkylthiazol)en gezeigt, dass 1.) regioirreguläres Poly(hexylthiazol) durch Polymerisation unter Yamamoto-Bedingungen und 2.) HH-TT- regioreguläres Poly(hexylthiazol) durch Polymerisation unter Stille-Kelly-Bedingungen hergestellt werden kann, jedoch mit geringem Molekulargewicht von bis zu $M_n = 4.000 \text{ g/mol}$.

Im dritten Kapitel dieser Arbeit wird die Synthese von isotaktischem Poly(9-alkyl₁-9-alkyl₂fluoren) beschrieben. Als Alkylketten dienen dabei Methyl- und Dodecylketten, zwei in ihrer Länge stark verschiedene Alkylketten. Die entwickelte Syntheseroute bietet die Möglichkeit, weitere isotaktische Poly(9-alkyl₁-9-alkyl₂fluoren)e mit unterschiedlichen Alkylketten herzustellen. Schlüsselschritte der vorgestellten Methode sind die Herstellung von AB-Typ-Monomeren und deren enantioselektive Auftrennung mittels chiraler, präparativer HPLC. Mittels ¹³C-NMR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die auf diese Weise hergestellten isotaktischen Polymere eine hohe Isotaktizität aufweisen.

Abstract

Within the first chapter of this thesis the synthesis of a 7,7-dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3- d']dithiazole-2,5-diyl monomer (CPDTz) is described as a new building block for the synthesis of conjugated polymers. The nine-step synthesis route was accomplished with a total yield of ca. 30%. A series of CPDTz-based conjugated copolymers was prepared starting from the new CPDTz monomer. The synthesized CPDTz homopolymers show a decreased HOMO energy level and a lowered HOMO/LUMO gap if compared to the known poly(cyclopentadithiophene) (PCPDT).

The second chapter of this thesis describes experiments towards regioregular and regioirregular poly(hexylthiazol)s. In the first part of the chapter the synthesis of the monomers is outlined including the generation of previously inaccessible thiazole monomers. The new monomer synthesis route allows for the generation of regioregular and regioirregular poly(alkylthiazol)s. The second part of chapter 2 reports the synthesis of regioregular and regioirregular poly(alkylthiazol)s: 1) regioirregular poly(hexylthiazol) was obtained by polymerization under Yamamoto conditions; and 2) HH-TT-regioregular poly(hexylthiazol) was made by a polymerization under Stille-Kelly-conditions, but with only moderate molecular weights of up to $M_n = 4.000 \text{ g/mol}$.

Within the third chapter of this thesis the synthesis of isotactic poly(9-alkyl1-9-alkyl2fluoren) is described. Methyl and dodecyl groups have been selected as alkyl chains of rather different length. The synthesis route offers the possibility to generate isotactic poly(9-alkyl₁-9-

alkyl₂fluoren)s. Key steps of the procedure are the generation of racemic AB-type monomers followed by an enantiomeric separation by chiral preparative HPLC. Using ¹³C-NMR spectroscopy the formation of isotactic polymers with high isotacticity was confirmed.

Inhaltsverzeichnis

1. [Cyclopentadithiazol-basierende Monomere, Homo- und alternierende Copolymere](#)
 - 1.1. [Erklärung](#)
 - 1.2. [Einleitung](#)
 - 1.3. [Zielsetzung](#)
 - 1.4. [Monomersynthese](#)
 - 1.5. [Polymersynthese](#)
 - 1.5.1. [Cyclopentadithiazol-Homopolymere](#)
 - 1.5.2. [Optische Eigenschaften der Cyclopentadithiazol-Homopolymere](#)
 - 1.5.3. [Cyclopentadithiazol-Copolymere](#)
 - 1.5.4. [Optische Eigenschaften der Cyclopentadithiazol-Copolymere](#)
 - 1.6. [Zusammenfassung und Ausblick](#)
 - 1.7. [Experimenteller Teil](#)
 - 1.7.1. [Generelle Methoden](#)
 - 1.7.2. [Synthese](#)
2. [Synthese von Thiazolmonomeren und Polythiazolen](#)
 - 2.1. [Einleitung und Motivation](#)
 - 2.2. [Zielsetzung](#)
 - 2.3. [Monomersynthese](#)
 - 2.4. [Polymersynthese](#)
 - 2.4.1. [Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly\(4-hexylthiazol\) mittels Kumada-Kupplung \(McCullough\)](#)
 - 2.4.2. [Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly\(4-hexylthiazol\) mittels Grignard-Metathese \(GRIM\) nach McCullough](#)
 - 2.4.3. [Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly\(4-hexylthiazol\) nach der Methode von Rieke](#)
 - 2.4.4. [Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly\(4-hexylthiazol\) aus](#)

- Monobromthiazol-Derivaten durch Kupplung von Zink-organyl Verbindungen
 - 2.4.5. Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Stille-Kupplung
 - 2.4.6. Synthese von HH-TT-regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Stille-Kelly-Reaktion
 - 2.4.7. Synthese von regioirregulärem Poly(hexylthiazol) mittels Yamamoto-Reaktion
 - 2.5. Charakterisierung von Poly(4-hexylthiazol)
 - 2.5.1. NMR-Untersuchungen der Regioregularität
 - 2.5.2. Optische Eigenschaften
 - 2.6. Zusammenfassung und Ausblick
 - 2.7. Experimenteller Teil
- 3. Isotaktisches Poly(9-alkyl₁-9-alkyl₂fluoren).
 - 3.1. Erklärung
 - 3.2. Einleitung und Motivation
 - 3.3. Synthese von isotaktischem und ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren)
 - 3.4. Charakterisierung und Vergleich der Eigenschaften von isotaktischem und ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren)
 - 3.4.1. NMR-Untersuchungen
 - 3.4.2. Optische Eigenschaften
 - 3.4.3. Untersuchungen des thermischen Verhaltens
 - 3.4.4. Röntgenstreuung
 - 3.5. Zusammenfassung und Ausblick
 - 3.6. Experimenteller Teil
 - 3.6.1. Monomersynthese
 - 3.6.2. Polymersynthese

1. Cyclopentadithiazol-basierende Monomere, Homo- und alternierende Copolymere

1.1. Erklärung

In dieser Erklärung möchte ich meinen Anteil an der wissenschaftlichen Arbeit zum Kapitel „Cyclopentadithiazol-basierende Monomere, Homo- und alternierende Copolymere“ näher erläutern.

Die chemischen Reaktionen, die Reinigung der Produkte, die Analysen zur Bestimmung der Zusammensetzung und Reinheit sowie die Auswertung der Ergebnisse und das Verfassen des nachfolgenden Kapitels wurden von mir durchgeführt. Einige der eingesetzten Co-Monomere wurden mir von meinen Kollegen zur Verfügung gestellt:

2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid und 2,6-Bis(2-bromthien-5-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid	Daniel Dolfen
4,8-Bis(octyloxy)-2,6-bis(trimethylstannyl)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen	Jan-Moritz Koenen
4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol und 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol	Eduard Preis

Die Resultate der gemeinsamen Arbeit wurden teilweise bereits veröffentlicht:

C. J. Kudla, D. Dolfen, K. J. Schottler, J. M. Koenen, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, *Macromolecules* **2010**, 43, 7864–7867^[1].

1.2. Einleitung

Energie ist eines der wichtigsten Güter des 21. Jahrhunderts. Der Wohlstand der Gesellschaft ist stark von der Verfügbarkeit von Energie abhängig. Altbewährte Methoden der Energiegewinnung sind jedoch mit Problemen behaftet. Die Unglücke von Tschernobyl und Fukushima zeigen, dass die Gewinnung von Energie aus Atomkraft trotz vieler Sicherheitsvorkehrungen ein nicht zu unterschätzendes Restrisiko birgt. Um den Energiebedarf der Gesellschaft zu decken ist die Gewinnung von Energie aus fossilen Brennstoffen, zumindest kurzfristig, die einzige Alternative zur Atomkraft. Das Verbrennen fossiler Brennstoffe zur Energie- bzw. Stromerzeugung führt jedoch zu einem enormen Ausstoß von Kohlendioxid und leistet somit einen ungewollten Beitrag zur Klimaerwärmung. Langfristig wird es nur durch einen Wechsel zu erneuerbaren Energiequellen möglich sein, den Energiebedarf der Gesellschaft nachhaltig zu decken.