

Neue Synthesestrategie zu α - und α,ω - substituierten Oligo- und Polythiophenen und deren Selbstorganisation



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Stefan Martin Ellinger

aus Schwäbisch Hall

Ulm, 2006

Amtierender Dekan: Prof. Dr. K.-D. Spindler

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Landfester

2. Gutachter: PD Dr. J. Schatz

Tag der Promotionsprüfung: 7 Dezember 2006

Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften, 2006

Wer nur Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.
(Georg Christoph Lichtenberg)

Für meine Eltern

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Theorie und Grundlagen..... | 3 |
| 2.1 | Synthese von Polythiophenen..... | 3 |
| 2.2 | Synthese von Oligothiophenen..... | 4 |
| 2.2.1 | C-C-Kupplungsreaktionen..... | 4 |
| 2.2.1.1 | Oxidative elektrochemische Kupplung..... | 5 |
| 2.2.1.2 | Oxidative chemische Kupplung..... | 5 |
| 2.2.1.3 | Reduktive chemische Kupplung..... | 5 |
| 2.2.1.4 | Metallkatalysierte Kreuzkupplungen..... | 6 |
| 2.2.1.5 | UV-Dimerisierung..... | 7 |
| 2.2.2 | Ringschlussreaktion von acyclischen Vorstufen..... | 8 |
| 2.2.2.1 | Synthese von 1,4-Diketonen und deren Cyclisierung..... | 8 |
| 2.2.2.2 | Ringschlussreaktionen von Diacetylenen..... | 8 |
| 2.3 | Eigenschaften von Oligo- und Polythiophenen..... | 10 |
| 2.3.1 | Aggregation von Oligo- und Polythiophenen in Lösung und im Festkörper ... | 10 |
| 2.3.2 | Flüssigkristalline Phasen (LC-Phasen)..... | 12 |
| 2.4 | Anwendungen der Oligo- und Polythiophene..... | 14 |
| 2.4.1 | Organische Leuchtdioden (OLED)..... | 14 |
| 2.4.2 | Organischer Feldeffekttransistor (OFET)..... | 15 |
| 3 | Motivation und Aufgabenstellung..... | 20 |
| 4 | Eigene Ergebnisse..... | 22 |
| 4.1 | Synthese der löslichen Precursor-Vorstufen..... | 22 |
| 4.2 | Synthese der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene [R _{20V} -nT]..... | 26 |
| 4.3 | Optische und thermische Eigenschaften der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene..... | 30 |
| 4.3.1 | UV/Vis-Spektroskopie..... | 30 |
| 4.3.2 | Fluoreszenzspektroskopie..... | 33 |
| 4.3.3 | Thermische Eigenschaften..... | 36 |
| 4.4 | Synthese der mono-substituierten linearen Oligothiophene [R _{20L} -nT]..... | 40 |
| 4.5 | Optische und thermische Eigenschaften der mono-substituierten linearen Oligothiophene..... | 42 |
| 4.5.1 | UV/Vis-Spektroskopie..... | 42 |
| 4.5.2 | Aggregationsverhalten der mono-substituierten linearen Oligothiophene..... | 45 |
| 4.5.3 | Fluoreszenzspektroskopie..... | 48 |

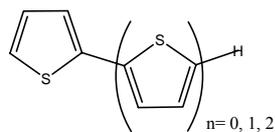
| | | |
|--------|--|-----|
| 4.5.4 | Thermische Eigenschaften..... | 50 |
| 4.6 | Synthese der disubstituierten linearen Oligothiophene [R _{20L} -nT-R _{20L}]..... | 53 |
| 4.7 | Optische und thermische Eigenschaften der disubstituierten linearen Oligothiophene | 58 |
| 4.7.1 | UV/Vis-Spektroskopie..... | 58 |
| 4.7.2 | Aggregationsverhalten der disubstituierten linearen Oligothiophene | 61 |
| 4.7.3 | Fluoreszenzspektroskopie..... | 64 |
| 4.7.4 | Thermische Eigenschaften..... | 68 |
| 4.8 | Synthese der disubstituierten verzweigten Oligothiophene [R _{20V} -nT-R _{20V}] | 73 |
| 4.9 | Optische und thermische Eigenschaften der disubstituierten verzweigten Oligothiophene | 82 |
| 4.9.1 | UV/Vis-Spektroskopie..... | 82 |
| 4.9.2 | Aggregationsverhalten der disubstituierten verzweigten Oligothiophene..... | 86 |
| 4.9.3 | Fluoreszenzspektroskopie..... | 92 |
| 4.9.4 | Thermische Eigenschaften..... | 95 |
| 4.10 | Synthese der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene [R _{20L} -nT-R _{20V}]... | 99 |
| 4.11 | Optische und thermische Eigenschaften der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene | 101 |
| 4.11.1 | UV/Vis-Spektroskopie..... | 101 |
| 4.11.2 | Aggregationsverhalten der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene.... | 103 |
| 4.11.3 | Fluoreszenzspektroskopie..... | 106 |
| 4.11.4 | Thermisch Eigenschaften..... | 108 |
| 4.12 | Versuche zur Synthese des unsubstituierten Polythiophens [PT]..... | 110 |
| 5 | Experimenteller Teil | 113 |
| 5.1 | Allgemeine Bemerkungen | 113 |
| 5.1.1 | Synthese literaturbekannter Edukte | 114 |
| 5.2 | Synthese des Precursors..... | 115 |
| 5.2.1 | 1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)butan-1,4-dion [dik-Br]..... | 115 |
| 5.2.2 | 1,4-Bis(5-iodthien-2-yl)butan-1,4-dion [dik-I]..... | 115 |
| 5.2.3 | 2-(5-Bromthien-2-yl)-2-(2-(2-(5-bromthien-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl)-1,3- dioxolan [gesch.dik-Br] | 116 |
| 5.2.4 | 2-(5-Iodthien-2-yl)-2-(2-(2-(5-iodthien-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl)-1,3- dioxolan [gesch.dik-I]..... | 117 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.2.5 | 2-(5-(Trimethylstannyl)thien-2-yl)-2-(2-(2-(5-trimethylstannylthien-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl)-1,3-dioxolan [gesch.dik-Sn]..... | 117 |
| 5.3 | Synthese der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene | 118 |
| 5.3.1 | 1-Brom-2-octyl-dodecan [R _{20V} -Br] | 118 |
| 5.3.2 | 2-(2-Octyldodecyl)-thiophen [R _{20V} -1T] | 118 |
| 5.3.3 | 2-Trimethylstannyl-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [R _{20V} -1T-Sn]..... | 119 |
| 5.3.4 | 2-Brom-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [R _{20V} -1T-Br]..... | 119 |
| 5.3.5 | 5-(2-Octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R _{20V} -2T]..... | 120 |
| 5.3.6 | 5-Trimethylstannyl-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R _{20V} -2T-Sn] | 121 |
| 5.3.7 | 5-Brom-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R _{20V} -2T-Br]..... | 121 |
| 5.3.8 | 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [R _{20V} -3T] | 122 |
| 5.3.9 | 5-Trimethylstannyl-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'''-terthiophen | |
| | [R _{20V} -3T-Sn]..... | 122 |
| 5.3.10 | 5-Brom-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'''-terthiophen [R _{20V} -3T-Br]..... | 123 |
| 5.3.11 | 5-Iod-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'''-terthiophen [R _{20V} -3T-J]..... | 123 |
| 5.3.12 | 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2''''-quaterthiophen [R _{20V} -4T]..... | 124 |
| 5.3.13 | 5-Trimethylstannyl-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2''''-quaterthiophen | |
| | [R _{20V} -4T-Sn] | 125 |
| 5.3.14 | 5-Brom-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2''''-quaterthiophen..... | |
| | [R _{20V} -4T-Br]..... | 125 |
| 5.3.15 | 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2''''':5''''',2''''''-quinquethiophen | |
| | [R _{20V} -5T] | 126 |
| 5.3.16 | 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-sexithiophen | |
| | [R _{20V} -6T]..... | 126 |
| 5.4 | Synthese der mono-substituierten linearen Oligothiophene..... | 127 |
| 5.4.1 | 2-Eicosylthiophen [R _{20L} -1T]..... | 127 |
| 5.4.2 | 2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen [R _{20L} -1T-Sn] | 128 |
| 5.4.3 | 2-Brom-5-eicosylthiophen [R _{20L} -1T-Br] | 128 |
| 5.4.4 | 5-Eicosyl-2,2'-bithiophen [R _{20L} -2T] | 129 |
| 5.4.5 | 5-Trimethylstannyl-5'-eicosyl-2,2'-bithiophen [R _{20L} -2T-Sn] | 129 |
| 5.4.6 | 5-Brom-5'-eicosyl-2,2'-bithiophen [R _{20L} -2T-Br]..... | 130 |
| 5.4.7 | 5-Eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [R _{20L} -3T] | 130 |
| 5.4.8 | 5-Trimethylstannyl-5''-eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [R _{20L} -3T-Sn] | 131 |
| 5.4.9 | 5-Brom-5''-eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [R _{20L} -3T-Br] | 132 |

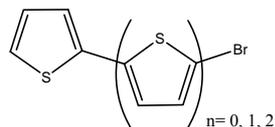
| | | |
|--------|--|-----|
| 5.4.10 | 5-Eicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [R _{20L} -4T]..... | 132 |
| 5.4.11 | 5-Eicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-quinguethiophen [R _{20L} -5T] | 133 |
| 5.4.12 | 5-Eicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-sexithiophen [R _{20L} -6T]... 134 | |
| 5.5 | Synthese der disubstituierten linearen Oligothiophene | 135 |
| 5.5.1 | 2,5-Dieicosylthiophen [R _{20L} -1T-R _{20L}]..... | 135 |
| 5.5.2 | 5,5'-Dieicosyl-2,2'-bithiophen [R _{20L} -2T-R _{20L}] | 135 |
| 5.5.3 | 5,5''-Dieicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [R _{20L} -3T-R _{20L}]..... | 136 |
| 5.5.4 | 5,5'''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [R _{20L} -4T-R _{20L}]..... | 136 |
| 5.5.5 | 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-quinguethiophen | |
| | [R _{20L} -5T-R _{20L}] | 137 |
| 5.5.6 | 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-sexithiophen | |
| | [R _{20L} -6T-R _{20L}] | 139 |
| 5.5.7 | 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''- septithiophen [R _{20L} -7T-R _{20L}]..... | 140 |
| 5.6 | Synthese der disubstituierten verzweigten Oligothiophene..... | 142 |
| 5.6.1 | 2,5-Di-(2-octyldodecyl)-thiophen [R _{20V} -1T-R _{20V}] | 142 |
| 5.6.2 | 5,5'-Di-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R _{20V} -2T-R _{20V}] | 142 |
| 5.6.3 | 5,5''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [R _{20V} -3T-R _{20V}]..... | 143 |
| 5.6.4 | 5,5'''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen | |
| | [R _{20V} -4T-R _{20V}]..... | 143 |
| 5.6.5 | 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-quinguethiophen [R _{20V} -5T-R _{20V}]..... | 144 |
| 5.6.6 | 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-5''''-2''''- sexithiophen [R _{20V} -6T-R _{20V}]..... | 147 |
| 5.6.7 | 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-5''''-2''''- :5''''-2''''-septithiophen [R _{20V} -7T-R _{20V}] | 147 |
| 5.6.8 | 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''- ,2''''-5''''-2''''-octithiophen [R _{20V} -8T-R _{20V}] | 149 |
| 5.6.9 | 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-5''''-2''''- 5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-nonathiophen [R _{20V} -9T-R _{20V}] 150 | |
| 5.6.10 | 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''- 2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''- undecathiophen [R _{20V} -11T-R _{20V}]..... | 153 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.6.11 | 5,5''''''''''''''''-Di-(2-octyldodecyl)- 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''', :5''''''''',2''''''''':5''''''''',2''''''''':5''''''''',2''''''''':5''''''''', 2''''''''''':5''''''''''',2''''''''''''''-tridecathiophen [R _{20V} -13T-R _{20V}] | 154 |
| 5.7 | Synthese der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene..... | 156 |
| 5.7.1 | 5-Eicosyl-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R _{20L} -2T-R _{20V}] | 156 |
| 5.7.2 | 5-Eicosyl-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [R _{20L} -3T-R _{20V}]..... | 157 |
| 5.7.3 | 5-Eicosyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [R _{20L} -4T- R _{20V}]..... | 158 |
| 5.7.4 | 5-Eicosyl-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [R _{20L} -5T-R _v]..... | 158 |
| 5.7.5 | 5-Eicosyl-5''''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''- sexithiophen [R _{20L} -6T-R _{20V}]..... | 159 |
| 5.8 | Synthese der unsubstituierten Polymere..... | 160 |
| 6 | Zusammenfassung | 162 |
| 7 | Summary..... | 165 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 168 |
| | Danksagung..... | 172 |
| | Publikationsliste | 174 |
| | Curriculum Vitae..... | 175 |

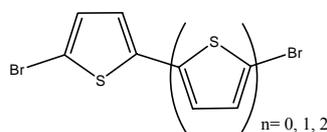
Abkürzungsverzeichnis



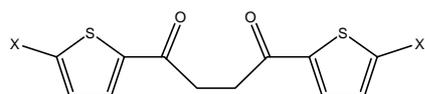
$n=0$ [**1T**], $n=1$ [**2T**], $n=2$ [**3T**]



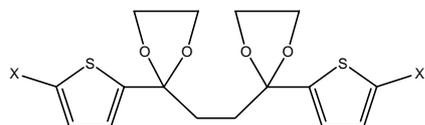
$n=0$ [**1T-Br**], $n=1$ [**2T-Br**], $n=2$ [**3T-Br**]



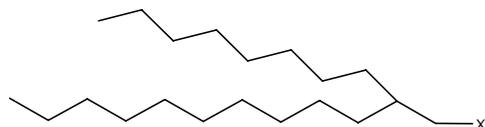
$n=1$ [**Br-1T-Br**], $n=2$ [**Br-3T-Br**], $n=3$ [**Br-3T-Br**]



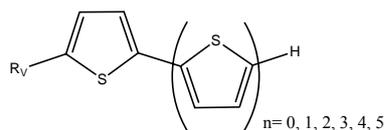
$X=H$ [**dik**], $X=Br$ [**dik-Br**], $X=I$ [**dik-I**]



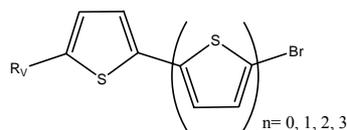
$X=H$ [**gesch.dik**], $X=Br$ [**gesch.dik-Br**], $X=I$ [**gesch.dik-I**], $X=SnMe_3$ [**gesch.dik-Sn**]



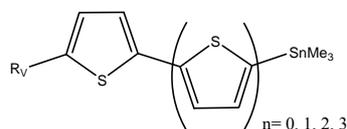
$X=OH$ [**R_{20v}-OH**], $X=Br$ [**R_{20v}-Br**]



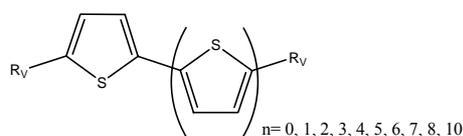
$n=0$ [**R_{20v}-1T**], $n=1$ [**R_{20v}-2T**], $n=2$ [**R_{20v}-3T**], $n=3$ [**R_{20v}-4T**], $n=4$ [**R_{20v}-5T**],
 $n=5$ [**R_{20v}-6T**],



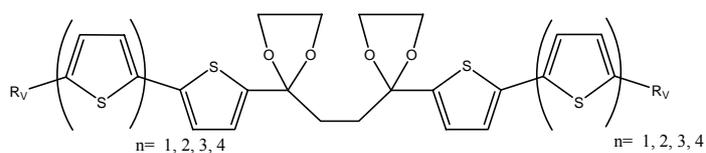
$n=0$ [**R_{20v}-1T-Br**], $n=1$ [**R_{20v}-2T-Br**], $n=2$ [**R_{20v}-3T-Br**], $n=3$ [**R_{20v}-4T-Br**]



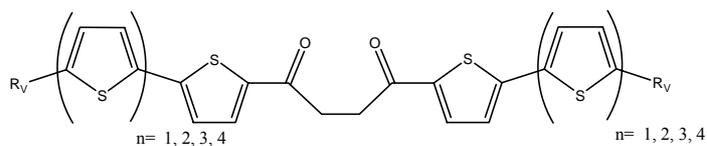
$n=0$ [**R_{20v}-1T-Sn**], $n=1$ [**R_{20v}-2T-Sn**], $n=2$ [**R_{20v}-3T-Sn**], $n=3$ [**R_{20v}-4T-Sn**]



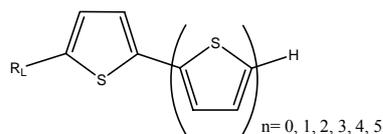
$n=0$ [**R_{20v}-1T-R_{20v}**], $n=1$ [**R_{20v}-2T-R_{20v}**], $n=2$ [**R_{20v}-3T-R_{20v}**], $n=3$ [**R_{20v}-4T-R_{20v}**],
 $n=4$ [**R_{20v}-5T-R_{20v}**], $n=5$ [**R_{20v}-6T-R_{20v}**], $n=6$ [**R_{20v}-7T-R_{20v}**], $n=7$ [**R_{20v}-8T-R_{20v}**],
 $n=8$ [**R_{20v}-9T-R_{20v}**], $n=10$ [**R_{20v}-11T-R_{20v}**],



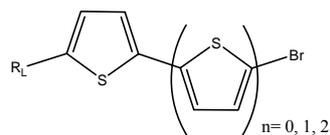
$n=1$ [**R_{20v}-gesch.dik. 5T-R_{20v}**], $n=2$ [**R_{20v}-gesch.dik. 7T-R_{20v}**],
 $n=3$ [**R_{20v}-gesch.dik. 9T-R_{20v}**], $n=4$ [**R_{20v}-gesch.dik. 11T-R_{20v}**],



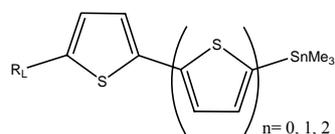
$n=1$ [**R_{20v}-dik. 5T-R_{20v}**], $n=2$ [**R_{20v}-dik. 7T-R_{20v}**], $n=3$ [**R_{20v}-dik. 9T-R_{20v}**],
 $n=4$ [**R_{20v}-dik. 11T-R_{20v}**],



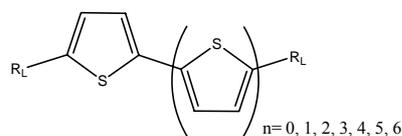
$n=0$ [**R_{20L}-1T**], $n=1$ [**R_{20L}-2T**], $n=2$ [**R_{20L}-3T**], $n=3$ [**R_{20L}-4T**], $n=4$ [**R_{20L}-5T**],
 $n=5$ [**R_{20L}-6T**],



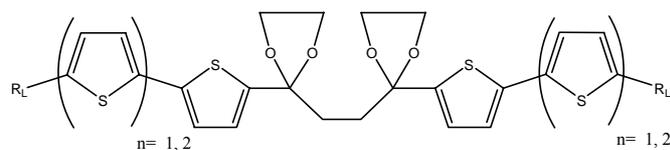
$n=0$ [**R_{20L}-1T-Br**], $n=1$ [**R_{20L}-2T-Br**], $n=2$ [**R_{20L}-3T-Br**]



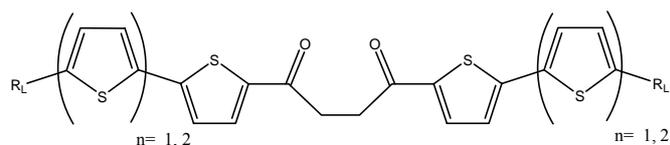
$n=0$ [**R_{20L}-1T-Sn**], $n=1$ [**R_{20L}-2T-Sn**], $n=2$ [**R_{20L}-3T-Sn**]



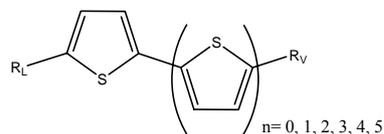
$n=0$ [**R_{20L}-1T-R_{20L}**], $n=1$ [**R_{20L}-2T-R_{20L}**], $n=2$ [**R_{20L}-3T-R_{20L}**], $n=3$ [**R_{20L}-4T-R_{20L}**],
 $n=4$ [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], $n=5$ [**R_{20L}-6T-R_{20L}**], $n=6$ [**R_{20L}-7T-R_{20L}**]



$n=1$ [**R_{20L}-gesch.dik. 5T-R_{20L}**], $n=2$ [**R_{20L}-gesch.dik. 7T-R_{20L}**],



$n=1$ [**R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}**], $n=2$ [**R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}**]



$n=0$ [**R_{20L}-1T-R_{20V}**], $n=1$ [**R_{20L}-2T-R_{20V}**], $n=2$ [**R_{20L}-3T-R_{20V}**], $n=3$ [**R_{20L}-4T-R_{20V}**],
 $n=4$ [**R_{20L}-5T-R_{20V}**], $n=5$ [**R_{20L}-6T-R_{20V}**]

Erklärung R_{20L/V}: **R** entspricht einem Alkylrest, **20** gibt die die Anzahl der C-Atome des Alkylrests an, **L** steht für einen linearen Alkylrest und **V** für einen verzweigten Alkylrest.

| | |
|---------------------------------|---|
| n-BuLi | n-Buthyllithium |
| CHCl ₃ | Chloroform |
| CH ₂ Cl ₂ | Dichlormethan |
| CI | Chemische Ionisation |
| dba | Dibenzylidenaceton |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DMF | Dimethylfomamid |
| dppf | Bis[(2-diphenylphosphin)ferrocen] |
| dppp | Bis[(2-diphenylphosphino)propan] |
| GPC | Gel Permeationschromatographie |
| HH | Head to head |
| H ₂ O | Wasser |
| HOMO | Highest occupied molecular orbital |
| HT | Head to tail |
| ITO | Indium tin oxide (Indium-Zinnoxid) |
| LUMO | Lowest unoccupied molecular orbital |
| MALDI | Matrix assisted laser desorption/ionization |
| Mp | Melting point (Schmelzunkt) |
| MS | Massenspektrometer |
| MO | Molekülorbital |
| NBS | N-Bromsuccinimid |
| NMR | Nuclear magnetic resonance (Kernspinsresonanz) |
| OLED | Organic light emitting diode (organische Leuchtdiode) |
| OFET | Organic feld effect transistor |
| STM | Scanning tunneling microscopy |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TOF | Time- of- flight |
| TT | Tail to tail |
| UV | Ultra- violet |
| Vis | Visible |
| PEDOT | Poly(3,4-ethylendioxythiophen) |
| PPh ₃ | Triphenylphosphin |

1 Einleitung

Seit 1976, der Entdeckung des leitfähigen Polyacetylens,^[1] wofür Heeger, Mc Diarmid und Shirakawa im Jahre 2000 den Nobelpreis erhielten, ist es möglich, aus organischen Materialien Leiter und Halbleiter herzustellen. In den letzten Jahren erfahren mobile Informations- und Kommunikationstechnologien wie Internet, Notebooks, elektronische Terminplaner oder Mobiltelefone eine rasante Entwicklung. Bei diesen Technologien besteht ein Trend zu immer leichteren und leistungsfähigeren Geräten, wodurch die Forschung nach neuen organischen leitenden und halbleitenden Materialien weiter vorangetrieben wird.^[2, 3] In Abbildung 1 sind typische Beispiele für leitfähige Polymere dargestellt.

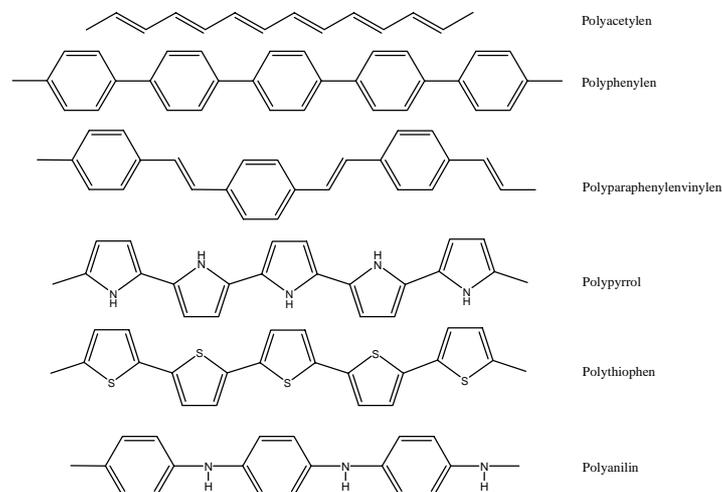


Abbildung 1: Beispiele für leitfähige Polymere.

Dabei gehört das Polythiophen aufgrund seiner Stabilität und der guten Leitfähigkeit, welche durch Substituenten kaum beeinflusst wird, zu dem am häufigsten erforschten Polymer. Deshalb wurden definierte Oligothiophene als Modellverbindungen synthetisiert, um Erfahrungen über strukturelle und leitfähige Eigenschaften des späteren Polythiophens zu sammeln^[4]. Hierbei stellte sich heraus, dass die Oligothiophene aufgrund des nicht vorhandenen Strukturdefekts in ihren elektronischen Eigenschaften dem Polythiophen überlegen sind.

Aufgrund der leicht zu funktionalisierenden Thiophenausgangsverbindung finden Oligo- und Polythiophene immer größere Anwendung in den verschiedensten Teilbereichen der Elektronik, wie z.B. Solarzellen, Biosensoren, organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET) und organische Leuchtdioden (OLED).

Die im Bereich der organischen Feld-Effekt-Transistoren eingesetzten Materialien können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen in die kleinen Moleküle (small molecules) und Oligomere, die für organische Halbleiter hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen.

Die andere Gruppe stellen die Polymere wie z.B. Polythiophene, Polyfluorene und Polyphenylene dar, deren Ladungsträger meist niedrigere Beweglichkeiten aufweisen. Beim Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeiten der organischen Materialien mit den klassischen Halbleitern zeigt sich, dass diese die herkömmlichen Halbleitermaterialien im High-End Bereich nicht ersetzen können (Abbildung 2).

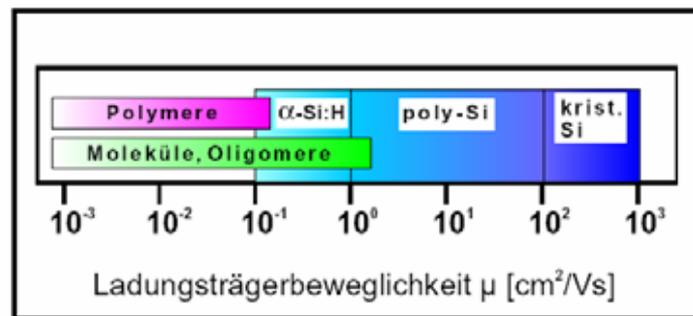


Abbildung 2: Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Doch der große Vorteil dieser organischen Elektronik liegt nicht in ihrer elektronischen Eigenschaft, sondern in der einfacheren Herstellung und Prozessierbarkeit der Materialien, welche in der Massenfertigung weitaus preisgünstiger sind. So lassen sich die organischen Materialien aufgrund ihrer guten Löslichkeit und Verarbeitungseigenschaften durch Druckprozesse^[5] oder Spin Coating^[6, 7] schnell auf große Flächen aufbringen, was mit herkömmlichem einkristallinem Silizium nicht möglich ist. Durch das Aufdrucken der organischen Halbleiter auf flexible Displays ist es möglich, elektronische Anzeigeelemente wie Preisschilder, Geldkarten oder elektronische Zeitungen herzustellen^[8].

Die Möglichkeit, durch gezieltes Moleküldesign die Eigenschaften der organischen Materialien genau auf den Einsatzbereich abzustimmen, bietet ebenfalls einen sehr großen Vorteil gegenüber den anorganischen Materialien. So kann im Bereich der Oligothiophene durch Substitution von Alkyl^[9, 10]- oder Silylgruppen,^[11-13] Aromaten^[2, 13-15] oder Ringen,^[16] eine Optimierung erreicht werden.

2 Theorie und Grundlagen

2.1 Synthese von Polythiophenen

Die ersten Polythiophensynthesen wurden 1980 zur gleichen Zeit von T. Yamamoto^[17] und von J. W.-P. Lin und L. D. Dudek^[18] veröffentlicht. Hierbei handelte es sich um eine erweiterte Kumada-Kupplung, bei der die Grignardverbindung mit Halogenverbindungen unter Nickel(II)-Katalyse gekuppelt werden. Als Katalysator verwendete Yamamoto Nickel(bipyridin)chlorid, und Lin und Dudek setzten Palladium-, Nickel-, Cobalt- und Eisenacetylacetonate ein, um die Monogrignardverbindung von 2,5-Dibromthiophen zum Polymer umzusetzen (Abbildung 3).

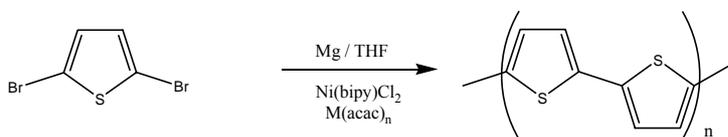


Abbildung 3: Erste Synthese von Polythiophen.

Neben den Dibromverbindungen wurden dann auch die Diiodthiophene^[19] mit Ni(dppp)Cl_2 und Ni(cod)_2 in einer Dehalogenierungsreaktion zu Polythiophen umgesetzt.^[20-22] Jedoch konnten bei all diesen Versuchen nur sehr schwerlösliche und verunreinigte Polymere erhalten werden, was die Anwendung dieser Materialien in der Mikroelektronik nicht möglich macht. Auf der Suche nach neuen prozessierbaren leitfähigen Polythiophenen berichtete 1985 Elschenbaumer^[23] zum ersten Mal von der Synthese eines Poly(3-alkylthiophens), welches sehr gut löslich ist und zudem noch leitfähige Eigenschaften besitzt. Mit dieser Entdeckung wurde die Synthese dieser Verbindungen immer weiter ausgearbeitet, wobei immer neuere Polymerisationstechniken entwickelt wurden. So haben Yoshino und Sugimoto 1986^[24, 25] die einfache oxidative Kupplung von Alkylthiophenen mit Eisen(III)chlorid eingeführt (Abbildung 4). Hierbei bildet sich durch Oxidation ein Radikalkation, welches durch Dimerisierung und Abgabe eines Elektrons zur Kupplung führt.

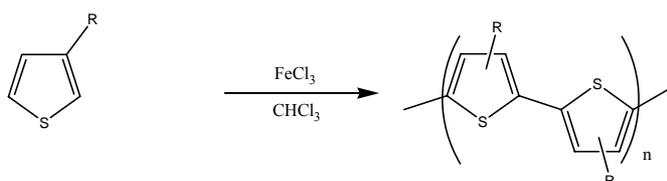


Abbildung 4: Oxidative chemische Kupplung von Polyalkylthiophenen.

Eine weitere oxidative Kupplungsmethode bietet die Elektrochemie, wobei wiederum durch Abgabe eines Elektrons oxidiert wird und durch die Rekombination der Radikalkationen die Aromatizität wiederhergestellt wird. Bei all diesen Synthesen entstehen uneinheitliche Polymere, die entweder Kopf-Schwanz (head-tail), Schwanz-Schwanz (tail-tail), oder Kopf-Kopf (head-head) verknüpft sind und aufgrund ihrer ungeordneten Struktur kaum Anwendung finden. Denn nur eine geordnete Struktur im Film führt zu einer guten Leitfähigkeit.

Deshalb werden die neuen Alkylthiophene auch in Kumada-Kreuzkupplung umgesetzt, um regioreguläre Poly(3-alkylthiophene)^[26-29] mit unterschiedlichsten Alkylresten herzustellen (Abbildung 5).

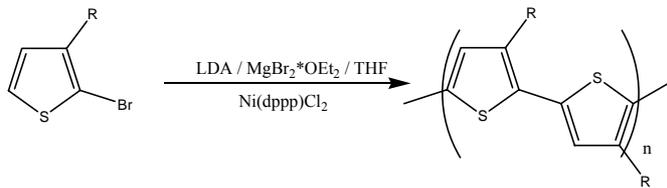


Abbildung 5: Synthese von regioregulären Poly(3-alkylthiophenen).

Hierbei gelang es Miyakoshi, ein Poly(3-hexylthiophen) mit einer 99% (head-tail) Regioregularität herzustellen.^[28] Das so erhaltene Ordnungsverhalten führt dann im Film zu Leitfähigkeiten von bis zu $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was im Vergleich zum einkristallinen Silizium jedoch sehr gering ist.

2.2 Synthese von Oligothiophenen

Da die Herstellung der Poly(3-alkylthiophene) sehr einfach ist, jedoch deren Leitfähigkeit im Vergleich zu den α,ω -substituierten Oligothiophenen geringer ist, wurden auch hier viele neue Synthesewege beschrieben. Diese können in zwei Gruppen unterteilt werden. Zum einen wird der Aufbau einer C-C Einfachbindung zwischen den Thiophenringen und zum anderen eine Ringschlussreaktion von acyclischen Vorstufen durchgeführt.

2.2.1 C-C-Kupplungsreaktionen

Bei C-C-Kupplungsreaktionen können nicht nur Poly(3-alkylthiophene), sondern auch unsubstituierte Oligomere durch elektrochemische und durch chemische oxidative Kupplungsreaktionen erzeugt werden.

2.2.1.1 Oxidative elektrochemische Kupplung

Das Thiophen wird bei der oxidativen elektrochemischen Kupplung durch Abgabe eines Elektrons oxidiert, wobei sich Radikalkationen bilden und es durch Rekombination der entstandenen Radikale zur Kupplung zwischen den Thiophenen kommt (Abbildung 6).^[30]

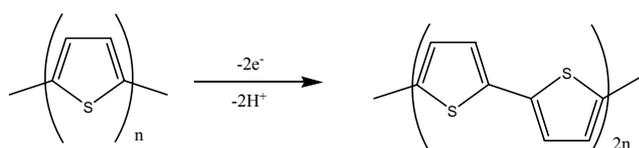


Abbildung 6: Oxidative elektrochemische Kupplung.

Die mit dieser Methode hergestellten Oligomere und Polymere weisen jedoch häufig Fehlstellen in β -Position auf, was zu einer schlechten Konjugation und somit zu einer schlechteren Leitfähigkeit führt.

2.2.1.2 Oxidative chemische Kupplung

Bei der oxidativen chemischen Kupplung kann die Herstellung entweder wie bei den Poly(3-alkylthiophenen) über Oxidationsmittel wie FeCl_3 und Rutheniumchlorid oder über CuCl_2 ^[31] erfolgen (Abbildung 7).

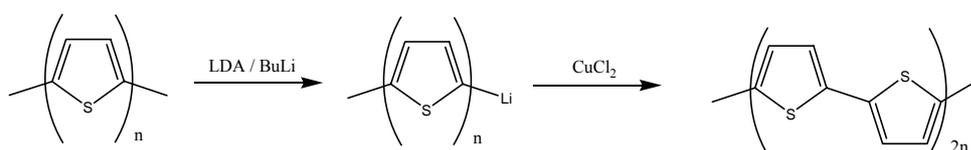


Abbildung 7: Oxidative chemische Kupplung mit CuCl_2 .

Bei all diesen oxidativen Kupplungen können nur symmetrische Oligothiophene aufgebaut werden, was einen großen Nachteil darstellt.

2.2.1.3 Reduktive chemische Kupplung

Bei der reduktiven chemischen Kupplung bildet sich die aktive Spezies durch in-situ Reduktion, was zu einer gezielten Homokupplung führt (Abbildung 8).^[32]

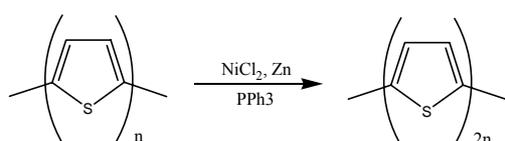


Abbildung 8: Reduktive chemische Kupplung.

2.2.1.4 Metallkatalysierte Kreuzkupplungen

Durch die Entdeckung der übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen gab es einen großen Fortschritt bei den C-C-Verknüpfungsreaktionen. Dabei kommt es zur Ausbildung einer sp^2 - sp^2 -Einfachbindung durch die Reaktion einer Organometallverbindung und einer organischen Halogen- oder Triflatverbindung.^[33] Diese Entdeckung machte es nun auch möglich, unsymmetrische Produkte zu synthetisieren, was mit den bisherigen Methoden nur in schlechten Ausbeuten oder gar nicht möglich war.

Die bei den Kupplungen verwendeten Katalysatoren sind meistens Phosphankomplexe^[34, 35] von Nickel^[33] und Palladium, welche sowohl in der Oxidationsstufe(0) wie auch in Oxidationsstufe(II) in den Reaktionen eingesetzt werden können. Beim Verwenden eines M(II)-Katalysators erfolgt jedoch in-situ die Erzeugung der aktiven nullwertigen Spezies.

Hier soll exemplarisch die Stille-Kupplung^[36] erklärt werden, da diese sich bei der Synthese von Oligo- und Polythiophenen bewährt hat und auch in dieser Arbeit genutzt wurde. Bei der Stille-Kupplung reagiert eine Organozinnverbindung mit einer organischen Halogenverbindung. In Abbildung 9 ist der Katalysezyklus der Stille-Reaktion^[37, 38] dargestellt.

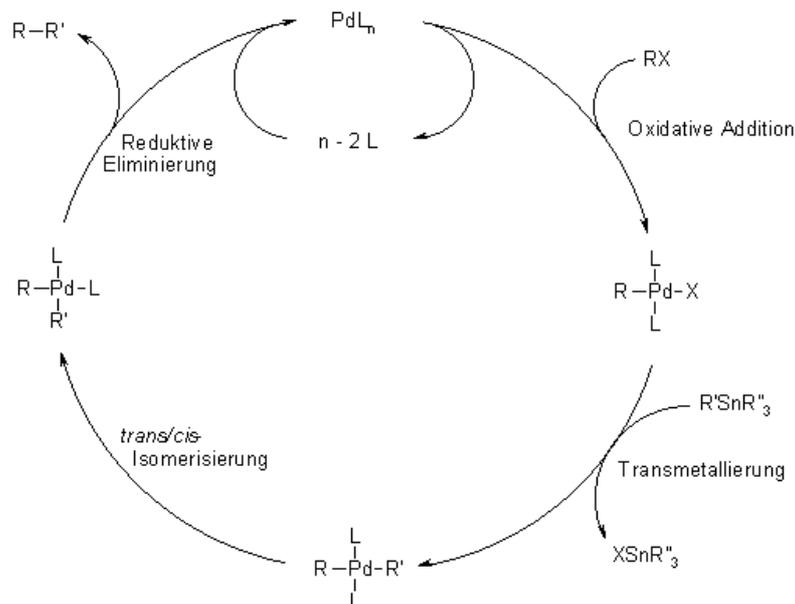


Abbildung 9: Katalysezyklus der Stille-Kupplung.

Zuerst werden zwei Liganden vom Palladiumkatalysator abgespalten, wobei die aktive Spezies des Katalysators entsteht. Bei der oxidativen Addition inseriert das Metall in die Kohlenstoff-Halogen(RX)-Bindung. In der anschließenden Transmetallierung wird die zu kuppelnde Gruppe (R') aus der Zinnverbindung auf den Katalysator übertragen, welcher nun die beiden zu kuppelnden Gruppen (R) und (R') enthält.

Im nächsten Schritt kommt es zu einer trans/cis-Isomerisierung, welche die richtige Konformation für die anschließende reduktive Eliminierung einnimmt. In der reduktiven Eliminierung wird das Produkt (R-R') freigesetzt, und es kommt zur Rückbildung des Katalysators. Als Organozinnverbindungen werden meistens das Tributylzinnchlorid oder das Trimethylzinnchlorid eingesetzt, die beide bei der Transmetallierung nicht übertragen werden, aber aufgrund ihrer Giftigkeit einen großen Nachteil dieser Kupplungsreaktion darstellen.

Die Vorteile der Stille-Reaktion^[36] sind die milden Reaktionsbedingungen, die hohe Regioselektivität, die Stabilität der Organozinnverbindungen gegenüber Sauerstoff und Wasser, sowie die Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen wie z.B. Carbonyl-, Hydroxyl-, Nitro- oder Cyanogruppen.

Es gibt jedoch eine ganze Reihe von ähnlichen Kupplungsreaktionen, die sich meist nur in der verwendeten Organometallverbindung unterscheiden. Dabei stellt die Stille-Reaktion mit der verwendeten Organozinnverbindung eine weit verbreitete Methode bei der Synthese von Oligothiophenen mit Seitengruppen dar. Doch auch die Kumada-Reaktion^[39] (mit Magnesium), die Negishi-Reaktion^[40] (mit Zink), die Suzuki-Kupplung^[38] (mit Boronsäure oder Ester) und die Hiyama-Reaktion (mit Silizium) finden Anwendung beim Aufbau von Oligothiophenen. Der große Nachteil all dieser Kupplungsreaktionen ist die Bildung von Nebenprodukten durch Homokupplung eines der beiden Edukte, welche dann mit großem Aufwand vom gewünschten Produkt abgetrennt werden müssen.

Eine neue Variante der Stille- wie auch der Suzuki-Kupplung zur Herstellung von Oligothiophenen ist die Festphasenreaktion. Dabei beschreibt Malenfant^[41] die Synthese eines Pentamers über die Merrifield-Festphasen-Synthese mit der Stille-Reaktion, Melucci^[42] die lösungsmittelfreie mikrowellenunterstützte Darstellung von Sexithiophen durch die Suzuki-Reaktion und Kirschbaum^[43] den Aufbau bis zum Dodecamer ebenfalls mit der Merrifield-Festphasen-Synthese durch abwechselnde Iodierung und Suzuki-Kupplung.

2.2.1.5 UV-Dimerisierung

Die von Huisman^[44] 2004 beschriebene Möglichkeit der UV-Dimerisierung zeigt, dass durch Bestrahlung von Bi- und Terthiophen mit UV-Licht Radikale gebildet werden, welche durch Rekombination die entsprechenden Dimere bilden. Diese Reaktion ist sowohl in Lösung als auch in dünnen Filmen erfolgreich.

2.2.2 Ringschlussreaktion von acyclischen Vorstufen

2.2.2.1 Synthese von 1,4-Diketonen und deren Cyclisierung

Die Herstellung solcher 1,4-Diketone erfolgt entweder durch eine Friedel-Crafts-Acylierung^[45] (a) von Thiophen mit Bernsteinsäuredichlorid oder über eine zweistufige Synthese, deren erster Schritt eine Mannich-Reaktion ist, der sich dann eine Stetter-Reaktion^[46, 47] anschließt (Abbildung 10). Im ersten Schritt dieser Reaktion reagiert das 2-Acetylthiophen mit Paraformaldehyd und Diethylamin zur Mannichbase, welche dann anschließend mit dem Cyanhydrin von 2-Thiophencarbaldehyd zum entsprechenden 1,4-Diketon umgesetzt wird.

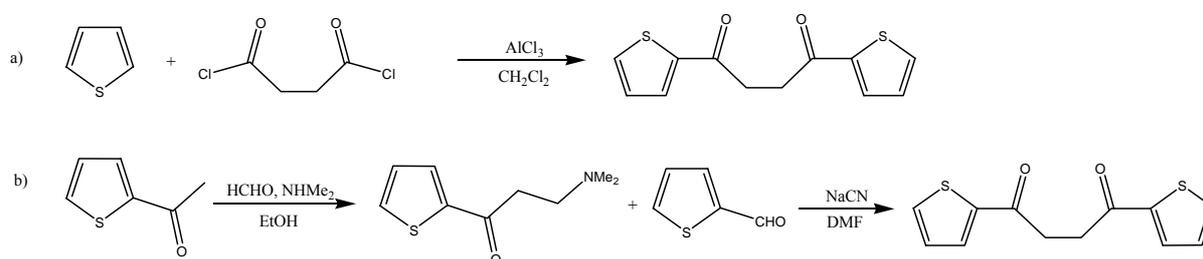


Abbildung 10: Synthesewege zur Herstellung von 1,4-Diketonen.

Der Ringschluss solcher 1,4-Diketone erfolgt dabei durch HCl/H₂S, P₂S₅ oder durch das Lawesson's Reagenz (Abbildung 11).

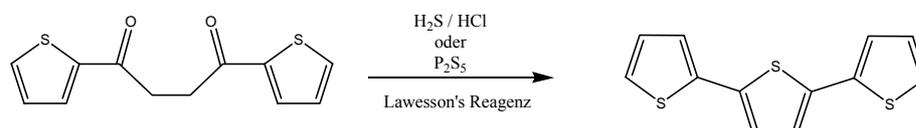


Abbildung 11: Ringschlussreaktion von 1,4-Diketonen.

Hierbei bieten das Lawesson's Reagenz und das P₂S₅ die besten Reagenzien zur Ringschlussreaktion, da es hier nicht wie beim HCl/ H₂S zur Bildung von Furan anstelle des gewünschten Thiophens kommen kann.^[45]

2.2.2.2 Ringschlussreaktionen von Diacetylenen

Neben der Ringschlussreaktion der 1,4-Diketone bietet die Cyclisierung von thiophen-substituierten Diacetylenen mit Schwefelwasserstoff oder mit Natriumsulfid eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Oligothiophenen (Abbildung 14).

Solche Diacetylenvorstufen^[48] werden über mehrstufige Synthesen hergestellt. Dabei wird mit einer Kumada- (a) oder Sonogashira-Kupplung (b) ein Trimethylsilylacetylen an ein Thiophen gekoppelt. Diese Trimethylsilyl-Schutzgruppe wird anschließend mit KOH oder Fluorid abgespalten. Die beiden Synthesestrategien sind in Abbildung 12 dargestellt.

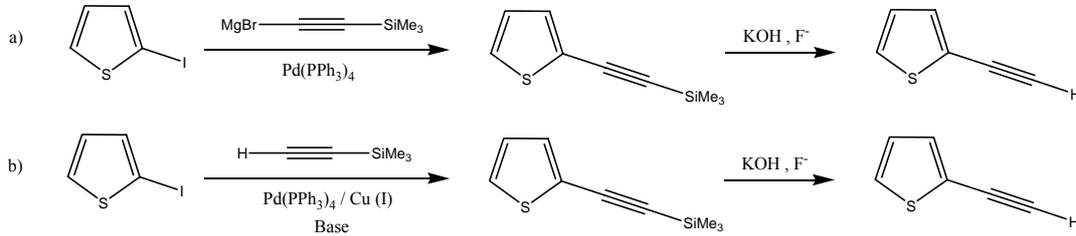


Abbildung 12: Synthese von thiophensubstituierten Acetylenen.

Die Methoden, um solche thiophensubstituierten Diacetylene zu synthetisieren, sind durch ein Glaser-Kupplung (a) oder, um unsymmetrische Verbindungen darzustellen, die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion (b) (Abbildung 13).

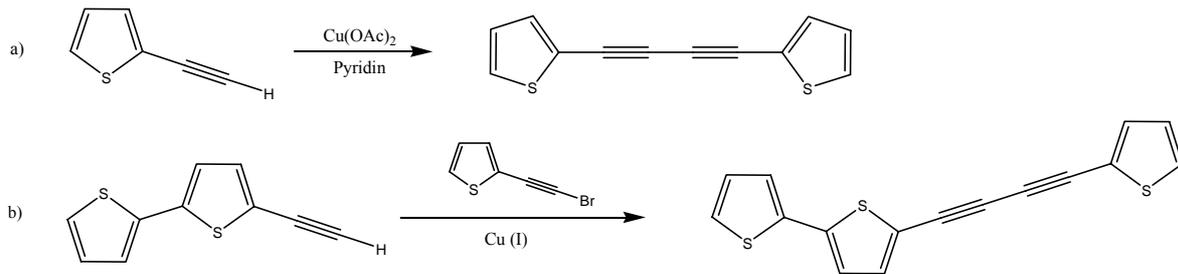


Abbildung 13: Synthese von thiophensubstituierten Diacetylenen.

Um nun die Ringschlussreaktion dieser thiophensubstituierten Diacetylene durchzuführen, werden sie entweder mit Natriumsulfid in Methanol oder mit Schwefelwasserstoff umgesetzt. Diese Reaktion ist in Abbildung 14 dargestellt.

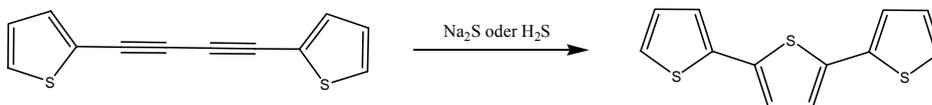


Abbildung 14: Ringschlussreaktionen von Diacetylenen.

2.3 Eigenschaften von Oligo- und Polythiophenen

2.3.1 Aggregation von Oligo- und Polythiophenen in Lösung und im Festkörper

Aggregation kommt von dem lateinischen Wort „aggregare“, was soviel bedeutet wie zusammenlagern. Dabei spricht man bei den Oligo- und Polythiophenen von einer Zusammenlagerung von zwei oder mehreren Molekülen, welche anschließend andere Eigenschaften (Absorption, Emission, Größe) zeigen als die freien Moleküle. Diese Zusammenlagerung erfolgt bei den Thiophenen aufgrund der starken π - π -Wechselwirkungen sowohl im Feststoff als auch in Lösung. Trotzdem gibt es für Aggregationsphänomene bei Oligothiophenen in Lösung und im Feststoff nur wenige Beispiele in der Literatur. Jedoch finden sich viel mehr Literaturbeispiele zur Aggregation von Poly(3-alkyl-)thiophenen, wobei Kiriy^[49, 50] und Zen^[51] eine Aggregation bei Zugabe eines schlechten Lösungsmittels zum gelösten Polymer beschreiben. Dabei zeigt sich im UV/Vis-Spektrum die Ausbildung von bathochrom verschobenen Peaks, welche auch im Festkörperspektrum der einzelnen Polythiophene zu finden sind und somit als eine Vororganisation in Lösung angesehen werden können. Leclerc^[52, 53] et al. erhalten auch bei verschiedensten Poly(3-alkyl-)thiophenen und Poly(3-alkoxy)thiophenen dieselben Aggregationsphänomene durch temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie. Hierbei kommt es nicht nur zur Ausbildung von bathochromen Aggregationspeaks in Lösung, sondern auch im Feststoff. Dieser im Feststoff und in Lösung erhaltene Rotshift kann über eine Konformationsunordnung zwischen den Ketten (inter-chain-disorganization) erklärt werden, wobei die β -Substituenten die einzelnen Polymerketten auseinander halten.^[41, 54, 55] Frechet^[56] beschreibt bei Polybenzylether-Dendrimer substituierten Oligo-(3-alkyl-)thiophene das Auftreten der Aggregate durch π - π -Wechselwirkungen hervorgerufenen inter- und intramolekulares π - π -Stapelung (Stacking). Dabei kommt es durch das intra- π - π -Stapelung (Stacking) zu einer Faltung der Polymerkette, welche für die thermochromen Veränderungen verantwortlich ist. Des Weiteren beschreibt Frechet,^[56] dass durch Löslichkeitsunterschiede (Bewegungsfreiheitsgrade im Feststoff) der unterschiedlich substituierten Poly(3-alkyl)thiophene die Aggregate eher durch π - π -Wechselwirkungen gebildet werden als durch Konformationsunordnung alleine. Bei all diesen Oligo- und Polythiophenen traten jeweils bathochrome Verschiebungen im UV/Vis-Spektrum auf. Hemphenius et al.^[55] beschreiben zum ersten Mal bei einem Alkylspacer-Polystyrol substituierten Undecathiophen das Auftreten einer Blauverschiebung^[57] des Peakmaximums in Lösung durch Zugabe eines schlechten Lösungsmittels.

Dieses Phänomen konnte bei Thiophenen bisher nur in aufgedampften Filmen und an Langmuir-Blodgett-Grenzflächen gefunden werden.^[58] Auch Schenning et al.^[59-61] und Hughes^[62] beschreiben das gleiche Phänomen bei Ethylenoxid-substituierten Oligothiophenen. Dabei kommt es zu einer deutlichen hypsochromen Verschiebung im UV/Vis-Spektrum. Dies ist in Abbildung 15 dargestellt.

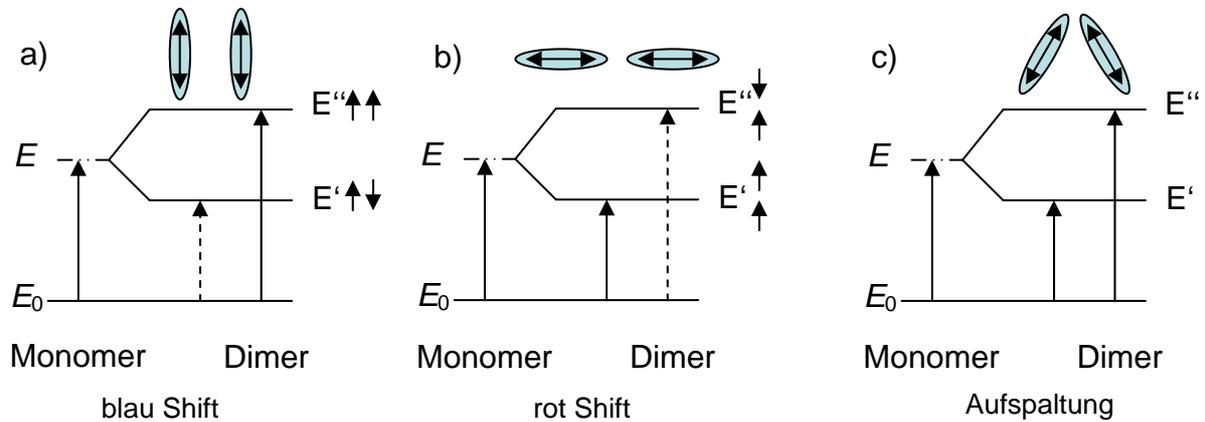


Abbildung 15: Mögliche Aufspaltung der Anregungsenergie bei Dimeren.

Aus Abbildung 15 lässt sich erkennen, dass es zu einer Aufspaltung des Energieniveaus bei Dimeren kommt, wobei nur bestimmte Übergänge erlaubt sind. Dabei zeigt sich, dass bei einer parallelen Anordnung (H-Aggregation) der Moleküle nur eine höherenergetische Anregung erlaubt ist, was zu einer blauverschobenen Absorption führt (Abbildung 15a). Liegen dagegen die Moleküle planar (head to tail), so ist nur ein Übergang zu niedrigeren Energien erlaubt, wobei es zu einer rot verschobenen Absorption kommt (Abbildung 15b). Treten jedoch die Moleküle völlig ungeordnet auf, so sind beide Übergänge erlaubt und es kommt zu einer Aufspaltung des Absorptionsmaximums (Abbildung 15c).^[63] Como et al.^[64] beschreiben durch π -Stacking eine parallel angeordnete Fischgrätenstruktur in dünnen Filmen, wobei es zu einer besseren Überlappung der π -Orbitale kommt. Da die Dipolmomente der einzelnen Moleküle entlang der Molekülachsen orientiert sind, ergibt sich daraus die beschriebene Fischgrätenstruktur, welche einer parallelen Anordnung (H-Aggregation) entspricht.

Hempenius et al.^[55] beschreiben eine Abschwächung der Fluoreszenz in Lösung zum ersten Mal bei dem Alkylspacer-Polystyrol substituierten Undecathiophen bei Zugabe eines schlechten Lösungsmittels. Auch Henze et al.^[61] stellen bei Ethylenoxid substituierten Oligothiophenen bei Temperaturniedrigung eine Abschwächung der Fluoreszenzintensität fest.

Eine weitere Eigenschaft der H-Aggregation ist, dass bei gebildeten Aggregaten die Fluoreszenzübergänge aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands in den Grundzustand durch die Auswahlregeln verboten sind; deshalb muss eine strahlungsfreie Energieabgabe erfolgen.

Bisher wurde diese abgeschwächte Fluoreszenzintensität nur bei Filmen oder Langmuir-Blodgett-Grenzflächen beobachtet.^[58, 65]

2.3.2 Flüssigkristalline Phasen (LC-Phasen)

Flüssigkristalline Phasen, auch Mesophasen genannt, bilden zusammen mit den konformationsungeordneten Kristallen und den plastischen Kristallen einen eigenen Aggregatzustand, den man mesophoren Zustand nennt. Sie liegen in ihren Eigenschaften zwischen denen von kristallinen und flüssigen Phasen. Damit finden Flüssigkristalle, vor allem die thermotrope nematische Phase, Anwendung in LC-Bildschirmen.

Es kann zwischen lyotropen, thermotropen und barotropen Flüssigkristallen unterschieden werden. Während sich bei den thermotropen bzw. barotropen Flüssigkristallen die Ausbildung ihrer Mesophase in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in der reinen Substanz beobachten lässt, ist bei der lyotropen Mesophase in Anwesenheit eines Lösungsmittels eine Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten. Voraussetzung für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase ist die Anisometrie der aufbauenden Moleküle. Es gibt verschiedene thermotrope flüssigkristalline Phasen, welche sich durch ihre mikroskopische Struktur und ihr makroskopisches Erscheinen deutlich voneinander unterscheiden. Da nur die Ausbildung der thermotropen Flüssigkristalle untersucht wurde, sollen diese im Einzelnen kurz erläutert werden.^[66]

- *Nematische Phasen:* Dies ist der einfachste Typ einer flüssigkristallinen Phase, in der die Moleküle eine Orientierungsordnung bezüglich eines Direktors, einem Einheitsvektor der Richtung, aufweisen (Abbildung 16). Dabei ist der Molekülschwerpunkt analog zu den Flüssigkeiten statistisch verteilt, wodurch keine Positionsfernordnung auftritt. Somit sind die typischsten Texturen nematischer Phasen Faden- oder Schlierentexturen.

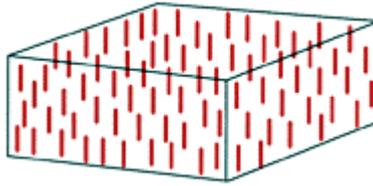


Abbildung 16: Nematische Phase-Stäbchen mit einer Vorzugsorientierung.

- *Smektische Phasen:* Hierbei gibt es Schichten, die so angeordnet sind, dass sie eine ein- oder zweidimensionale periodische Struktur ausbilden. Dabei wird nach dem Grad der Ordnung innerhalb der Schichten unterschieden in SmA und SmC, welche ungeordnete Schichten aufweisen, und in SmB, SmF und SmI, welche hexatische Schichten ausbilden. Hierbei können Fächer oder Polygontexturen sowie Schlierentexturen entstehen (Abbildung 17).

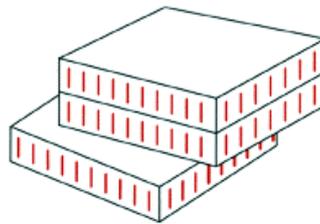


Abbildung 17: Smektische Phasen- Anordnung in Schichten.

- *Kolumnare Phasen:* Charakteristisch ist hierbei die Ausbildung säulengestapelter scheibenförmiger, keilförmiger Mesogene. Dabei tritt entlang der Säulen keine Positionsfernordnung auf. Die hierbei erhaltenen Strukturen sind Mosaiktexturen oder zirkuläre Domänen.

Bei manchen α,ω -alkylsubstituierten Oligothiophenen ist die Anisotropie, Aggregation und die Segregation erfüllt, was dann schließlich zu einer Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase führen kann. Dabei wird die Anisotropie durch den starren Kern der Moleküle hervorgerufen, die Aggregation erfolgt aufgrund der starken π - π -Wechselwirkungen, und die Segregation entsteht durch die Nichtmischbarkeit der lipophilen Alkylketten mit den aromatischen Kernen. Die Seitenketten wirken zudem noch als Weichmacher, indem sie den Schmelzpunkt senken, aber auch gleichzeitig die Beweglichkeit erhöhen. Somit konnten bisher in der Literatur eine Reihe von α,ω -alkylsubstituierten Oligothiophenverbindungen gefunden werden, die ein flüssigkristallines Verhalten zeigen.^[39, 60, 67-70]

2.4 Anwendungen der Oligo- und Polythiophene

Leitfähige Polymere und Oligomere finden Anwendung in Solarzellen, Feldeffekttransistoren und in Leuchtdioden. Da bisher im Bereich der Flachbildschirme die so genannten LCDs (liquid crystal display) vorherrschend sind, diese aber große Nachteile gegenüber organischen Leuchtdioden haben, sollen diese im Folgenden beschrieben werden.

2.4.1 Organische Leuchtdioden (OLED)

Organische Leuchtdioden (organic light emitting diodes, OLED) sind eine Alternative zu den LCDs. Sie zeichnen sich durch hohe Leuchtkraft über den gesamten sichtbaren Spektralbereich, einen uneingeschränkten Blickwinkel und Ansprechzeiten im Videofrequenzbereich aus^[71-73]. Dabei wurde 1953 erstmals über Elektrolumineszenz (EL) in organischen Molekülen, was die Grundlage für OLEDs ist, berichtet^[74]. Unter Elektrolumineszenz versteht man die Emission von Licht aus Halbleitern, nachdem diese durch Anlegen eines elektrischen Felds angeregt wurden. Dieses Phänomen wird in organischen Leuchtdioden genutzt, um elektrische Energie in Licht umzuwandeln. Hierbei spielen folgende physikalisch-chemische Vorgänge eine wesentliche Rolle:

- Ladungsträgerinjektion und Transport: Dabei wandern Elektronen aus dem Kathodenmaterial in die organische Schicht, wobei gleichzeitig Elektronen aus der organischen Schicht in die Anode übertragen werden und Löcher zurückbleiben.
- Rekombination unter Excitonenbildung: Treffen nun Elektronen und Löcher aufeinander, kommt es zur bimolekularen Reaktion der beiden Ladungsträger.^[75, 76] Dabei entsteht durch die Rekombination eines Radikalkations mit einem Radikalanion ein formal ungeladenes biradikalisches Exciton (Gleichung 1):



Das dabei gebildete Exciton kann dann unter Lichtemission zerfallen (Gleichung 2):



Das angeregte Molekül sendet dabei ein Lichtquant aus, dessen Energie vom HOMO-LUMO-Abstand abhängig ist. Diese Energiedifferenz bestimmt die Farbe bzw. die Wellenlänge des zu emittierenden Lichts.

Da die Rekombination eine bimolekulare Reaktion ist, ist die Geschwindigkeit von der Konzentration der beteiligten Ladungsträger abhängig. Somit könnten bei geringer Konzentration die Ladungsträger des Materials zur Gegenelektrode durchwandern, ohne einem Rekombinationspartner zu begegnen und dort dann entladen werden. Um dies zu verhindern, werden innerhalb der Leuchtdiode Energiebarrieren erzeugt, welche die Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöhen. Dabei verhindert diese Barriere das Durchwandern einer Ladungsträgerart, welche sich dann vor der Energiebarriere ansammeln.^[76, 77] Diese innere Energiebarriere kann durch einen zweischichtigen OLED-Aufbau, welcher aus einer Lochtransportierenden Schicht (hole transporting layer, HTL) und einer elektronen-transportierenden Schicht (electron transporting layer, ETL) besteht, erzeugt werden (Abbildung 18).

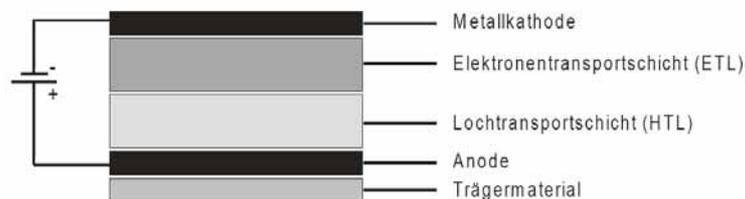


Abbildung 18: Aufbau einer Zweischicht-OLED.

An der Grenzschicht zwischen den beiden Schichten existieren zwei innere Energiebarrieren: eine Energiebarriere für die Löcher und eine für die Elektronen. Die Höhe der Energiebarrieren ergibt sich für die Elektronen aus der Differenz der LUMO-Energie und für die Löcher aus der Differenz der HOMO-Energie an den Grenzschichten. Dadurch sammeln sich insbesondere die Majoritätsladungsträger, d. h. die Ladungslöcher an der Grenzschicht an, womit die Wahrscheinlichkeit einer bimolekularen Rekombination mit den Elektronen erhöht wird und so die Diodeneffizienz zunimmt.

2.4.2 Organischer Feldeffekttransistor (OFET)

Da mit dem Begriff Feldeffekttransistor die Anwendung in den so genannten „Plastic Electronics“ verbunden ist, soll im Folgenden der Aufbau und die Anwendung solcher OFETs beschrieben werden.

Analog zu der klassischen Halbleitertechnik ist auch in der organischen Elektronik der OFET das wichtigste Grundbauteil. Prinzipiell setzt er sich aus den Elektroden „Drain“ und „Source“ zusammen, welche aus Gold, Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT) oder Polyanilin (PANI) bestehen können und über eine Halbleiterschicht miteinander verbunden sind, und einer Isolatorschicht, die aus Siliziumdioxid, Polystyrol oder Polymethylmethacrylat (PMMA) besteht, welche diese Elemente von der „Gate-Elektrode“ (ITO) trennt.

Dabei wird das organische Halbleitermaterial durch Aufdampfen, Spincoaten, Stempeln oder Aufdrucken in einem dünnen Film aufgebracht. So konnte 1989 der erste OFET basierend auf einem α -Sexithiophen hergestellt werden.^[10, 11, 13, 67, 78-82] Jedoch sind für alle Arten von OFETs verschiedene Anordnungen der Schichten möglich. Unterschieden nach der Lage der Gate-Elektrode, verwendet man entweder den Bottom-gate- oder den Top-gate-Aufbau. Dabei wird beim Top-gate Aufbau der Halbleiter zwischen die „Drain“- und „Source“-Elektroden aufgebracht und danach mit einer Isolatorschicht und der „Gate“-Elektrode bedeckt. Im Gegensatz dazu findet sich beim Bottom-gate-Aufbau die umgekehrte Schichtfolge wieder, wobei die Halbleiterschicht unbedeckt auf der Isolatorschicht und den Elektroden liegt. Als Substrat wird meistens Silizium oder Polyethylenterephthalat (PET) verwendet. In Abbildung 19 sind die beiden Aufbaumöglichkeiten eines OFET dargestellt.

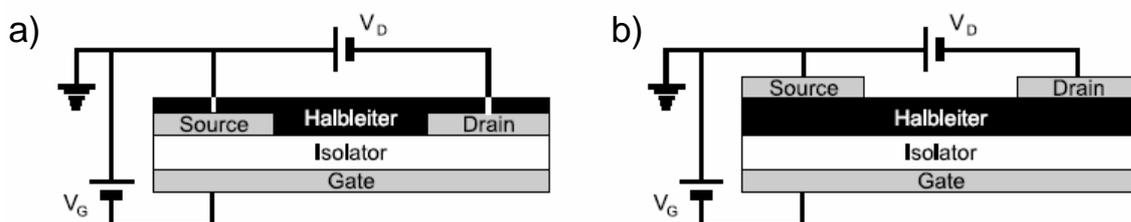


Abbildung 19: Aufbau eines OFETs a) Bottom-Kontakt, b) Top-Kontakt.

Die Funktionsweise eines Feldeffekttransistors ist der eines Kondensators sehr ähnlich. Wird zwischen der „Source“- und der „Gate“-Elektrode eine Spannung angelegt, werden Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator induziert und bilden dort einen leitenden Kanal aus. Hierbei sind die Ladungsträgerdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit des entstandenen Kanals direkt proportional zur angelegten „Gate“-Spannung. Liegt nun zusätzlich eine elektrische Spannung U_{DS} an, so kann ein „Drain“-Strom I_D zwischen „Drain“ und „Source“ fließen, wobei der Ladungstransport vor allem in den unteren Schichten des Halbleitermaterials stattfindet. Da das HOMO bei vielen organischen Materialien dem Fermienergielevel der „Source“-Elektrode energetisch viel näher liegt als das LUMO, sind diese p-Halbleiter; deshalb wird die „Gate“-Elektrode negativ

aufgeladen, wodurch die gegenüberliegende Seite positiv geladen wird und so Löcher in den Halbleiter induziert werden. Dies muss jedoch bei der Auswahl des Elektroden- und Halbleitermaterials berücksichtigt werden, da sich sonst im Transistor an der Schnittstelle Elektrode und Halbleiter eine elektrische Barriere aufbauen kann und es so zu einer Kontaktbarriere kommt. Durch einen „Hoppingprozess“ dieser positiven Ladungen (Löcher) von einem Molekül auf das benachbarte kommt es zu einer elektrischen Leitung im Material.^[83, 84]

Dabei ist die wesentliche Kenngröße eines Transistors die Feldeffekt- bzw. Ladungsträgermobilität, welche von der strukturellen Ordnung des Halbleitermaterials bestimmt wird.

Um dies zu erfüllen, müssen folgende Anforderungen des organischen Halbleitermaterialfilms erfüllt werden.

- Je ausgedehnter das konjugierte π -Elektronensystem in einem Molekül ist, desto energetisch näher liegen das HOMO und das LUMO des Moleküls, wodurch es zu einer Ladungsträgermobilitätszunahme kommt. Bei Oligo- und Polythiophenen trifft dies aber nur zu, wenn sie stets über die α -Position verknüpft sind.^[10, 11, 13, 67, 80-85]
- Um eine optimale Überlappung der π -Orbitale innerhalb eines Moleküls zu erhalten, sollten alle Thiopheneinheiten in einer Ebene liegen, da diese sonst nicht der effektiven Konjugationslänge des Moleküls entsprechen.
- Da die Feldeffektbeweglichkeit vom Grad der Reinheit des verwendeten Oligomers abhängt, ist es wichtig, bereits Spuren von Katalysatorrückständen, welche meist aus den Kupplungsreaktionen stammen, zu entfernen,^[85, 86] da diese die Leistung des Halbleiters drastisch verschlechtern.
- Der Ladungstransport erfolgt durch die Überlappung der π -Orbitale von benachbarten Molekülen. Damit es zu einer sehr guten Überlappung kommt, müssen die Moleküle einer Schicht zwischen „Source“- und „Drain“-Elektrode so angeordnet sein, dass deren Ringebenen senkrecht zur Isolatorschicht bzw. Stromrichtung zeigen. Dieses π -Stapelung (Stacking) wird durch die intermolekularen π - π -Wechselwirkungen der Moleküle hervorgerufen und bewirkt eine starke Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit.^[87] Je stärker dieses π -Stapelung (Stacking) ist, desto höher ist der Ladungstransport. Dies ist in Abbildung 20 dargestellt.

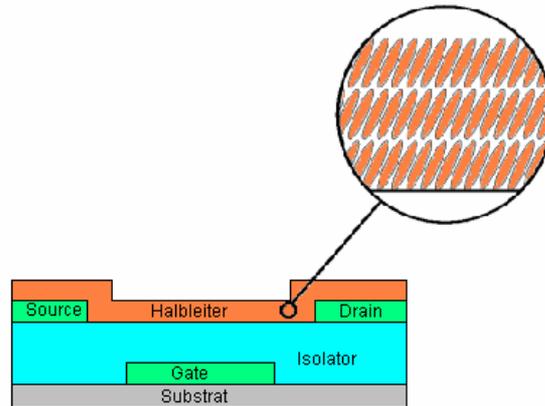


Abbildung 20: π -Stapelung (Stacking) im Halbleiterfilm.

Da die strukturelle Anordnung im Film die wesentliche Rolle bei der Leistungsfähigkeit eines OFETs spielt, ist die Prozessierung der Filme von enormer Wichtigkeit. Hierbei gibt es unterschiedlichste Möglichkeiten, die im Folgenden aufgezeigt werden.^[78, 87]

- Die kostengünstigste und schnellste Herstellung solcher Filme sind lösungsprozessierte Verfahren. Hierbei wird durch Spincoaten, Stempeln oder Aufdrucken des gelösten Halbleitermaterials ein Film auf das Substrat aufgebracht.
- Eine weitaus kostenintensivere Methode stellt das Aufdampfen im Vakuum dar. Dabei wird das Halbleitermaterial verdampft und über einen Inertgasstrom zum Substrat transportiert, wo es sich dann Schicht für Schicht abscheidet.
- Des Weiteren besteht die Möglichkeit des Aufbaus von Langmuir-Blodgett-Filmen, wo dicht gepackte Monoschichten entlang einer Grenzfläche hydrophil/hydrophob erzeugt werden.^[88]

Diese π -Stapelung (Stacking) wird nicht nur von der Methode des Aufbringens beeinflusst, sondern kann auch über die Struktur des verwendeten Materials gesteuert werden.^[89, 90] Dabei stellt bei den Oligothiophenen die Substitution von linearen Alkylresten in α, ω -Position eine Möglichkeit dar. Es zeigt sich hierbei, dass die höchste Ladungsträgermobilität bei Diethyl- und Dihexylsexithiophenen erreicht werden.^[83, 84] Diese liegen um eine Größenordnung über der des regioregulären Poly(3-hexyl)thiophens und sind etwa so hoch wie beim amorphen Silizium. Zurückzuführen ist dies auf die vorhandenen Alkylreste, welche sich regelmäßig anordnen und dabei die Planarität des Moleküls nicht stören. Dies ist in Abbildung 21 erkennbar.

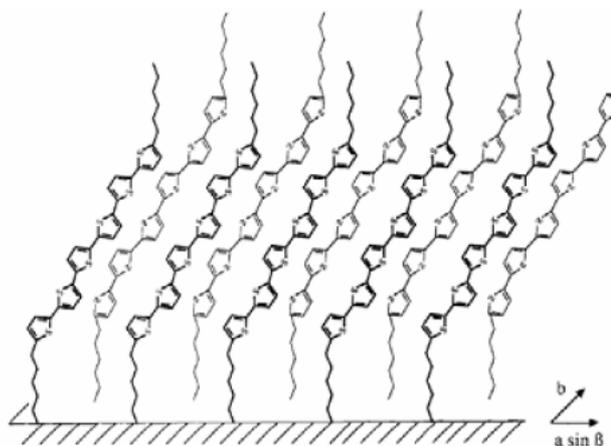


Abbildung 21: Anordnung von Dihexylthiophen auf einem Substrat.

Mit der Länge dieser linearen Alkylreste in α,ω -Position steigt auch die Ordnung im Molekül, jedoch wächst somit auch der nichtleitende Teil des Moleküls, wodurch ein größerer Widerstand erzeugt wird, was zu einer erschwerten Ladungsträgerinduktion führt.

Durch die Verwendung dieser Alkylreste in α,ω -Position wird die Löslichkeit und somit auch die Prozessierbarkeit im Vergleich zu unsubstituierten Oligothiophenen erhöht, trotzdem kann ein Oligomerisierungsgrad wie bei β -alkylsubstituierten Thiophenen aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erreicht werden. Um dennoch einen hohen Oligomerisierungsgrad zu erhalten, sind in der Literatur die unterschiedlichsten Methoden beschrieben. So wurden Ether,^[90] Ethylenoxid,^[59, 62] Polystyrol^[55, 91] und Ester^[92-95] als Substituenten verwendet. Hierbei stellt das Undecathiophen mit Polystyrolseitenketten das bislang längste synthetisierte α,ω -substituierte Oligothiophen dar.^[55]

3 Motivation und Aufgabenstellung

Da Oligothiophene eine viel versprechende Klasse von organischen Halbleitermaterialien darstellen, welche durch einfache und preiswerte lösungsmittelprozessierte Verfahren Anwendung finden, ist die Synthese immer neuer und leistungsfähiger Materialien ein seit Jahren verfolgtes Ziel. Vor allem für die Verwendung in organischen Feldeffekttransistoren, dem wichtigsten Bauteil der organischen Elektronik, haben sich α,ω -substituierte Oligothiophene besonders hervorgetan, da sie aufgrund ihrer hochgeordneten Struktur den in β -Position alkylierten Oligo- und Polythiophenen weit überlegen sind. Jedoch nehmen die Löslichkeit und somit auch die Prozessierbarkeit der Oligothiophene mit längerer Konjugation ab. Aufgrund dieser Tatsache wurden verschiedene Synthesestrategien eingeschlagen, um immer länger konjugierte Oligothiophene zu erhalten. Murphy et al.^[93, 94] beschreibt die Synthese von Oligothiophenen, welche löslichkeitsvermittelnde thermolabile Estergruppen besitzen, wodurch nach Abspalten der labilen Substituenten ein vinyl-substituiertes Septithiophen entsteht. Hempenius et al.^[55] versuchten über Polystyrolreste eine bessere Löslichkeit zu erhalten. Hiermit konnte das Undecathiophen, bis dato das längste Oligothiophen, hergestellt werden, doch aufgrund der langen Polystyrolreste, welche als Isolatoren wirken und keine geordnete Struktur annehmen, ist die Verwendung in elektrischen Bauteilen nicht sinnvoll. Auf der Grundlage der Idee, möglichst lange konjugierte lösliche Oligothiophene herzustellen, basiert diese Arbeit. Dabei sollte eine neue Synthesestrategie, welche eine Kombination aus Übergangsmetallkatalysierter Kupplung und einer darauf folgenden Ringschlussreaktion ist, ausprobiert werden.

Hierbei wird ein Bromdiketal [**gesch.dik-Br**] als Precursor verwendet, welches aufgrund der Ethylenglykolschutzgruppen eine deutlich bessere löslichkeitsvermittelnde Eigenschaft hat als das ursprüngliche Diketon.

Dieser Precursor wird in einer Stille-Kupplung mit 2-Octyldodecyl oder Eicosyl substituierten Trimethylstannyloligothiophenen ($n = 1-3$) umgesetzt. Die dabei erhaltenen Zwischenstufen sind in den gängigen Lösungsmitteln noch gut löslich, was einen großen Vorteil bietet, da die Grundstruktur des späteren Endprodukts bereits festgelegt ist und durch die gute Löslichkeit die Aufreinigung deutlich erleichtert wird. Durch Abspalten der säurelabilen Schutzgruppen erfolgt die Umwandlung in das 1,4-Diketon, welches mit Lawsson's Reagenz in das spätere Oligothiophen überführt wird. Da mit dieser Methode nur ungeradzahlige Oligothiophene hergestellt werden konnten, werden über literaturbekannte Verfahren die kompletten homologen Reihen der einzelnen substituierten Verbindungsklassen synthetisiert.

Ziel dieser Arbeit war es, durch eine Kombination aus Übergangsmetallkatalysierter Kupplung mit einem löslichen Precursor und einer darauf folgenden Ringschlussreaktion, möglichst lange, definierte Oligothiophene zu synthetisieren. Durch die gewählten Reaktionsbedingungen sollten diese in besseren Ausbeuten und höherer Reinheit als die bisherigen literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Diese neuen Materialien, welche durch den neuen Syntheseweg dargestellt werden können, sollen nun UV- und Fluoreszenzspektroskopisch untersucht werden. Des Weiteren soll das thermische und das Aggregationsverhalten in Lösung und im Feststoff untersucht werden, und es soll gezeigt werden, dass die Oligothiophene als neue organische Halbleitermaterialien in OFETs eingesetzt werden können.

Im Folgenden werden erst die mono-substituierten verzweigten, dann die mono-substituierten linearen und anschließend die disubstituierten linearen und schließlich die disubstituierten verzweigten definierten Oligothiophene diskutiert. Es hat sich im Laufe der Arbeit gezeigt, dass die Oligomere zum Teil ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten aufweisen, das im Wesentlichen von der Art des Alkylsubstituenten bestimmt wird. Die mono-substituierten verzweigten Verbindungen zeigen kein Aggregationsverhalten, daher werden sie als erstes behandelt. Da die Synthesen der verzweigten und linearen α -mono-substituierten Oligomere sehr ähnlich sind, werden diese als nächstes beschrieben. Hierbei zeigt sich ein Aggregationsverhalten in Lösung und im Festkörper, welches auch bei den disubstituierten linearen Oligomeren auftritt; somit werden diese als nächstes diskutiert. Da die Synthesen der dialkylierten linearen und verzweigten Verbindungen sehr ähnlich sind, werden die verzweigten disubstituierten Verbindungen danach aufgeführt. Hierbei konnte ein Aggregationsverhalten festgestellt werden, welches sich jedoch von dem der linear mono- und disubstituierten Oligomeren deutlich unterscheidet. Diese Gliederung wurde gewählt, um die synthetischen Gemeinsamkeiten und das Aggregationsverhalten der verschiedenen substituierten Oligomere besser untereinander vergleichen zu können.

4 Eigene Ergebnisse

4.1 Synthese der löslichen Precursor-Vorstufen

Zunächst soll auf die Synthese des Precursors eingegangen werden. Die Synthese des löslichen Precursors begann mit dem literaturbekannten Aufbau des 1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)butan-1,4-dion **[dik-Br]**, welches über eine Friedel-Krafts-Acylierung aus Bernsteinsäuredichlorid und 2-Bromthiophen hergestellt wurde (Abbildung 22)^[45, 96]. Das erhaltene Rohprodukt war mit dem einfach substituierten Nebenprodukt verunreinigt und musste deshalb säulenchromatographisch aufgereinigt werden, wobei 66% des Diketons entstanden. Durch Umsetzung des Diketons in Benzol mit Ethylenglycol und para-Toluolsulfonsäure als Katalysator erfolgte am Wasserabscheider die Umwandlung in das zweifach geschützte Bromketal **[gesch.dik-Br]**, welches aufgrund der Ethylenglykolgruppen eine deutlich bessere Löslichkeit hat als das Diketon. Hierbei zeigte sich ein enormer Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Ausbeute, da bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel eine viel schlechtere Ausbeute (43%) erzielt wurde. Doch auch bei einer Umsetzung in Benzol entstand das einfach geschützte Ketal, welches nicht vom zweifach geschützten Bromketal **[gesch.dik-Br]** über eine säulenchromatographische Aufarbeitung abgetrennt werden konnte, da aufgrund der Acidität auf der Säule alle Ethylenglykol-Schutzgruppen abgespalten wurden. Deshalb erfolgte die Aufreinigung durch fraktionierte Umkristallisierung aus Hexan und anschließendem Aufreinigen mit Aktivkohle, wobei sich das Bromdiketal **[gesch.dik-Br]** in 62% Ausbeute isolieren ließ (Abbildung 22).

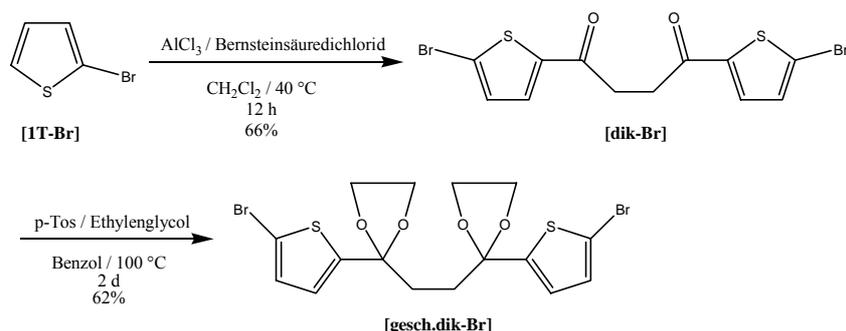


Abbildung 22: Synthese des bromierten Diketons **[dik-Br]** und des Bromdiketals **[gesch.dik-Br]**.

Durch Umkristallisieren aus Hexan bildeten sich feine Nadeln des Bromdiketals [**gesch.dik-Br**], welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. Dabei zeigte sich, dass im Kristall die Ethylenglykol-Schutzgruppen aufgrund der sterischen Hinderung in einer Antikonformation zueinander stehen (Abbildung 23).

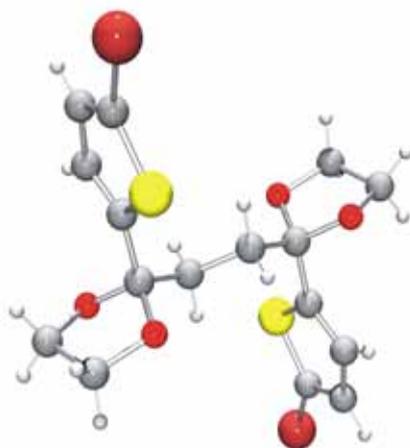


Abbildung 23: Röntgenstrukturanalyse des [**gesch.dik-Br**].

Beim Betrachten der kompletten Einheitszelle fällt auf, dass sich die Thiophenringe benachbarter Moleküle bis auf einen Abstand von 3.1 Å annähern. Dies führt zu einer Stabilisierung der Struktur durch π - π -Wechselwirkungen.^[87]

Neben dem bromierten Diketon [**dik-Br**] sollte auch das iodierte Diketon [**dik-I**] durch Umsatz des 2-Iodthiophens mit dem Bernsteinsäuredichlorid synthetisiert werden, um dann das [**gesch.dik-I**] herzustellen, was bei den später erfolgenden metallorganischen Kupplungsreaktionen aufgrund der höheren Selektivität des Iodsubstituenten zu besseren Ausbeuten führen sollte. Jedoch war die Synthese des [**dik-I**] deutlich schwieriger als die des [**dik-Br**], da sich schon während der Aufarbeitung immer wieder Iod aus dem Molekül abspaltete. Somit konnte nur in einer Ausbeute von 29% das Ioddiketon erhalten werden. Auch die spätere Umwandlung zum Ioddiketal [**gesch.dik-I**] verlief mit 55% Ausbeute nicht so gut wie bei dem bromsubstituierten Derivat [**dik-Br**]. Aufgrund der synthetischen Schwierigkeiten und der schlechten Ausbeute bei der Herstellung des [**dik-I**] wurde ausschließlich das Bromdiketal [**gesch.dik-Br**] in den folgenden Kupplungsreaktionen verwendet.

Den Versuch, ein unsubstituiertes Diketal **[gesch.dik]** über dieselbe Synthesestrategie wie bei den bromierten und iodierten Verbindungen herzustellen, scheiterte. Hierbei bildete sich nicht das gewünschte unsubstituierte Diketal, sondern das 2,5-di(thiophen-2-yl)furan **[TOT]** (Abbildung 24). Das **[TOT]** wurde in der Literatur bisher nur über Kupplungsreaktionen zwischen Thiophen und Furan hergestellt, wobei diese Verbindungsklasse eine deutlich bessere Löslichkeit im Vergleich zu reinen Thiophenoligomeren aufgrund des Furans aufweist.^[97, 98] Hierbei waren Spuren der para-Toluolsulfonsäure ausreichend, um den Ringschluss zum **[TOT]** aus dem Diketon zu erhalten.

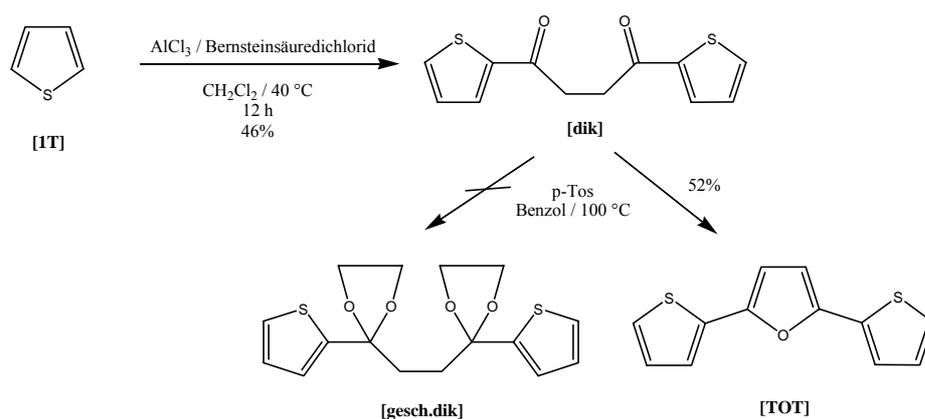


Abbildung 24: Synthese des unsubstituierten Diketals.

Jedoch konnte das unsubstituierte Diketal **[gesch.dik]** über einen Metall-Halogen-Austausch doch hergestellt werden. Dabei wurde das Bromdiketal **[gesch.dik-Br]** mit einem Überschuss an n-BuLi und anschließend mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert, wobei 45% eines nicht elementaranalysereinen **[gesch.dik]** entstanden (Abbildung 25).

Das stannylierte Diketon **[gesch.dik-Sn]** wurde ebenfalls über diese Austauschreaktion, durch Lithiierung mit einem Überschuss an n-BuLi und Umsetzung mit Trimethylzinnchlorid, synthetisiert. Nach Umkristallisieren aus THF bildeten sich 88% des distannylierten Diketons **[gesch.dik-Sn]**, welches in den folgenden Stille-Kupplungen zu höheren Oligothiophenen oder in Polymerisationen eingesetzt wurde (Abbildung 25).

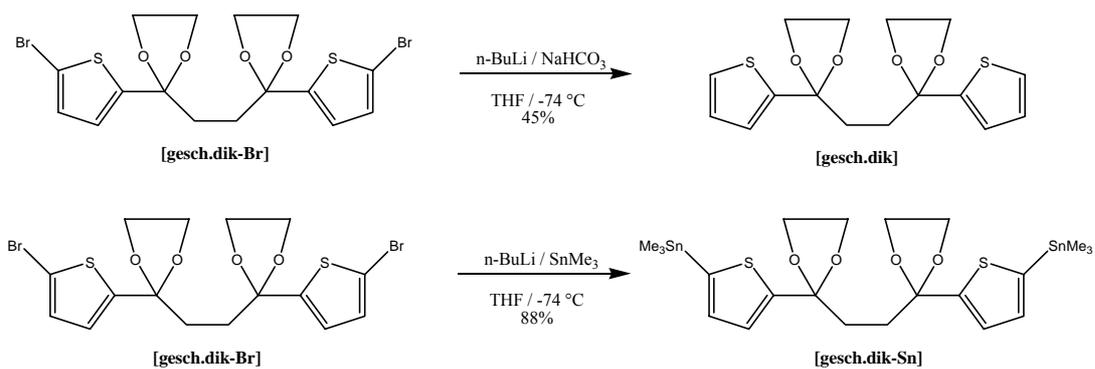


Abbildung 25: Synthese des geschützten Diketons **[gesch.dik]** und des distannylierten Derivates **[gesch.dik-Sn]**.

4.2 Synthese der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene [R_{20v-nT}]

Bei der Synthese der mono-alkylierten Oligothiophene [R_{20v-3T}] - [R_{20v-6T}] werden die einfach alkylierten [R_{20v-1T}], [R_{20v-2T}] und [R_{20v-3T}] sowie die einfach bromierten Oligomere [R_{20v-1T-Br}], [R_{20v-2T-Br}] und [R_{20v-3T-Br}] als Grundbausteine verwendet. Diese wurden durch direkte Alkylierung bzw. Bromierung von Thiophen, Bithiophen und Terthiophen hergestellt.

Das verwendete 1-Brom-2-octyldodecan [R_{20v-Br}] wurde über eine Substitutionsreaktion mit Br₂/PPh₃ in 93%iger Ausbeute aus 2-Octyl-1-dodecanol [R_{20v-OH}] synthetisiert (Abbildung 26). Das so erhaltene Bromalkan wurde dann unter Abspaltung von LiBr zum 2-(2-Octyldodecyl)-thiophen, 5-(2-Octyldodecyl)-bithiophen- oder 5-(2-Octyldodecyl)-terthiophen umgesetzt (Abbildung 27).

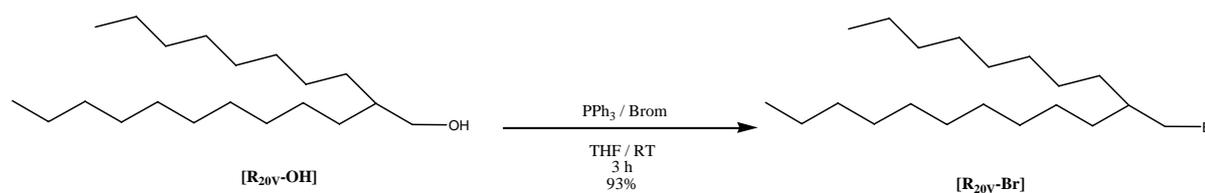


Abbildung 26: Synthese des Alkylbromids [R_{20v-Br}].

Zur Herstellung des [R_{20v-1T}] wurde ein Überschuss an Thiophen eingesetzt und n-BuLi so langsam zugegeben, dass die Dialkylierung unterdrückt werden konnte. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhielt man 67% des 2-(2-Octyldodecyl)-thiophens. Bei der Alkylierung des Bithiophens musste das Gemisch vorher auf 0 °C abgekühlt werden, da sonst bei der Lithiierung fast ausschließlich das dialkylierte Produkt [R_{20v-2T-R_{20v}] entstand. Nach langsamer Zugabe des n-BuLis und des 1-Brom-2-octyl-dodecans [R_{20v-Br}] wurde die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Nach chromatographischer Aufreinigung erhielt man 47% des 5-(2-Octyldodecyl)-2,2'-bithiophens [R_{20v-2T}]. Die direkte Lithiierung des Terthiophens erfolgte auch bei 0 °C, wobei hier bei der Aufarbeitung ein großer Anteil des bisalkylierten Produktes [R_{20v-3T-R_{20v}] erhalten wurde. Durch säulenchromatographische Aufreinigung mit Hexan als Lösungsmittel konnten aber das mono- und disubstituierte Produkt gut voneinander getrennt werden und man erhielt 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [R_{20v-3T}] in 33%iger Ausbeute (Abbildung 27).}}

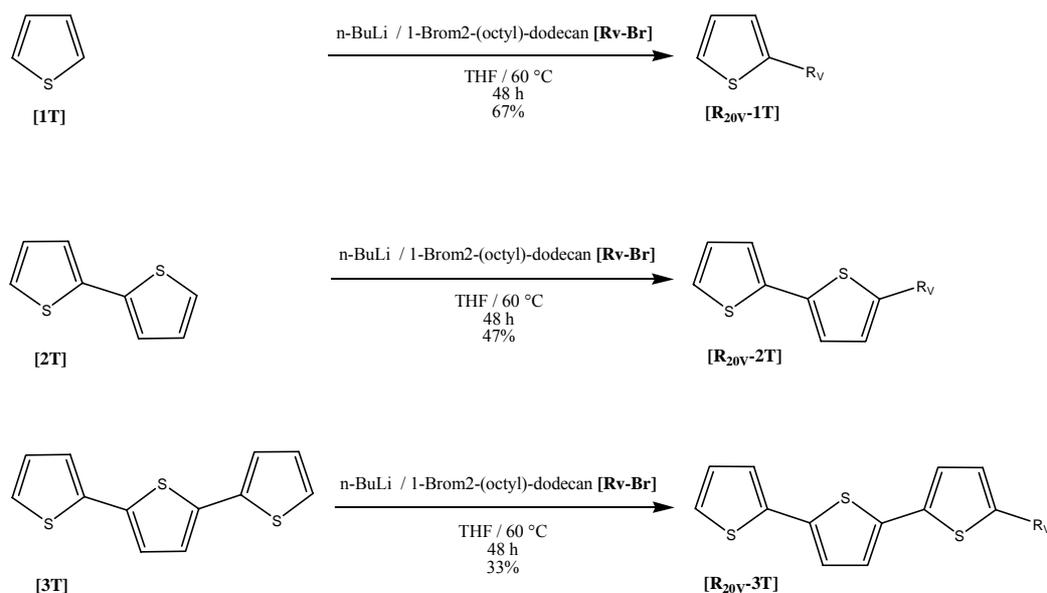


Abbildung 27: Synthese der mono-alkylierten verzweigten Grundbausteine **[R_{20v}-1T]**, **[R_{20v}-2T]**, **[R_{20v}-3T]**.

Die Umsetzung der alkylierten Grundbausteine **[R_{20v}-1T]**, **[R_{20v}-2T]** und **[R_{20v}-3T]** mit *n*-Buthyllithium und anschließender Reaktion mit Trimethylzinnchlorid ergab die stannylierten Verbindungen **[R_{20v}-1T-Sn]**, **[R_{20v}-2T-Sn]** und **[R_{20v}-3T-Sn]**, die als Edukte in der Stille-Kupplung zur Herstellung der längeren mono-alkylierten Thiopheneinheiten eingesetzt wurden (Abbildung 28). Hierbei wurde immer ein zweifacher molarer Überschuss des *n*-BuLi bezogen auf das alkylierte Thiophen eingesetzt, da sonst kein quantitativer Umsatz erfolgte. Die stannylierten Verbindungen wurden ohne weitere Aufarbeitung in den Folgereaktionen eingesetzt.

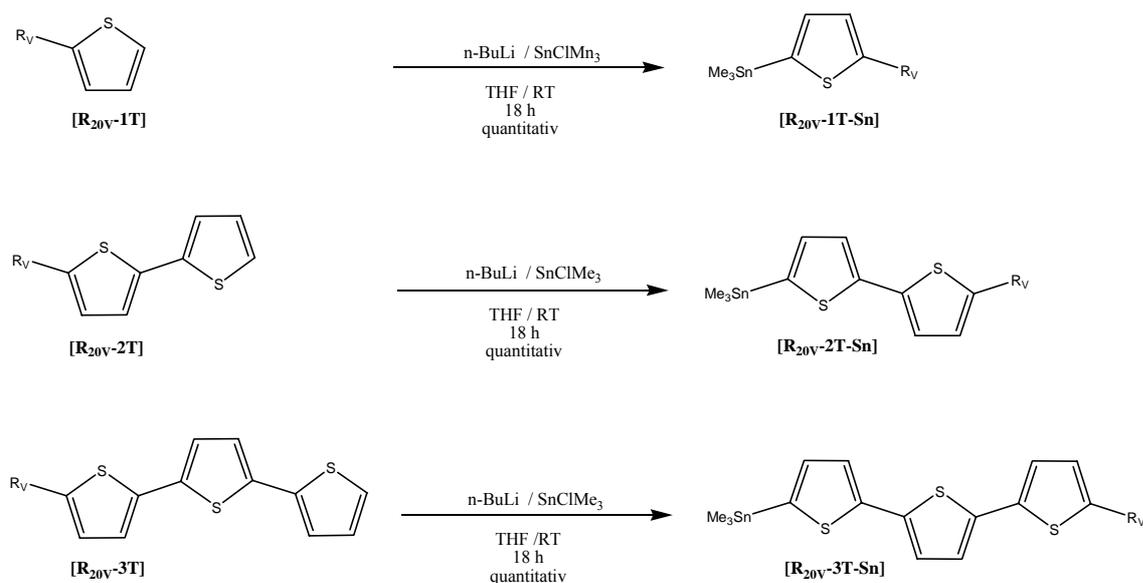


Abbildung 28: Synthese der stannylierten Verbindungen **[R_{20v}-1T-Sn]**, **[R_{20v}-2T-Sn]**, **[R_{20v}-3T-Sn]**.

Die bromierten Verbindungen **[R_{20v}-1T-Br]**, **[R_{20v}-2T-Br]** und **[R_{20v}-3T-Br]** wurden mit NBS als Bromierungsreagenz und DMF als selektives Lösungsmittel für die direkte einfache Bromierung synthetisiert. Die Verwendung von Eisessig und Chloroform als Lösungsmittel für die Bromierung ist nur beim Monothiophenderivat **[R_{20v}-1T-Br]** mit 98%-iger Ausbeute möglich, da bei **[R_{20v}-2T-Br]** und **[R_{20v}-3T-Br]** mit diesem Lösungsmittelgemisch eine mehrfach Bromierung (in β -Position) auftritt, was bei der späteren metallorganischen Kupplung zu unerwünschten Verzweigungen führen würde. Deshalb wurden die Verbindungen **[R_{20v}-2T]** und **[R_{20v}-3T]** in DMF mit NBS umgesetzt, wobei 62% Ausbeute des **[R_{20v}-2T-Br]** und 87% Ausbeute des **[R_{20v}-3T-Br]** erhalten wurden. Die bromierten Verbindungen wurden dann als Edukte in der Stille-Kupplung für die dialkylierten und unsymmetrischen Oligomere verwendet (Abbildung 29).

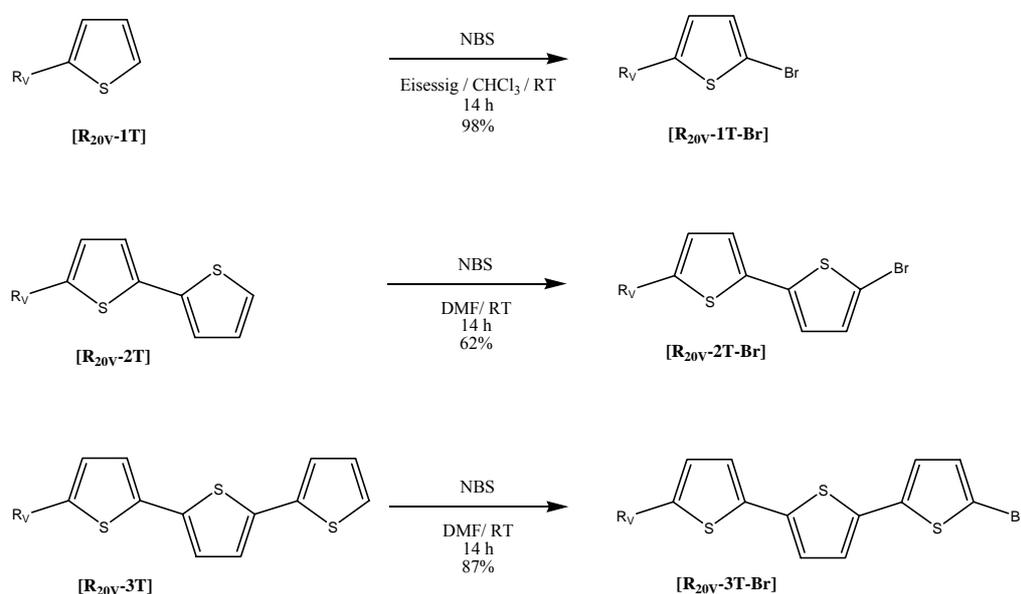


Abbildung 29: Synthese der bromierten Verbindungen **[R_{20v}-1T-Br]**, **[R_{20v}-2T-Br]**, **[R_{20v}-3T-Br]**.

Um das 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen herzustellen, wurden zwei unterschiedliche Synthesewege verwendet. Zum einem wurde die stanniierte Verbindung **[R_{20v}-1T-Sn]** in einer Stille-Kupplung mit Monobromterthiophen **[3T-Br]** zum gewünschten Produkt umgesetzt. In der anderen Synthesestrategie wurde das stanniierte Terthiophen **[R_{20v}-3T-Sn]** mit 2-Bromthiophen **[1T-Br]** umgesetzt. Beide Reaktionen ergaben das gewünschte Produkt, jedoch war die Ausbeute nach säulenchromatographischem Aufarbeiten mit 53% bei der Kupplung des Monobromterthiophens **[3T-Br]** mit der stanniierten Verbindung **[R_{20v}-1T-Sn]** deutlich höher. Bei der Reaktion des alkylierten und stanniierten Terthiophens **[R_{20v}-3T-Sn]** mit 2-Bromthiophen **[1T-Br]** wurden nur 42% Ausbeute erzielt.

Aufgrund der synthetisch einfacheren Darstellung der stanniierten Verbindung [**R_{20v}-1T-Sn**] und des Monobromterthiophens [**3T-Br**] und der höheren Ausbeute wurde 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen nur noch auf diesem Syntheseweg hergestellt (Abbildung 30).

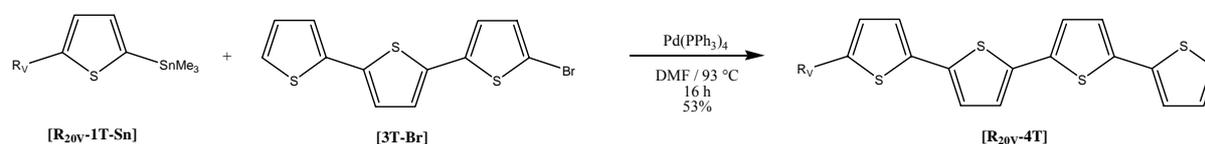


Abbildung 30: Synthese des 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophens [**R_{20v}-4T**].

Bei der Synthese des 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''':2''''-quinquethiophens [**R_{20v}-5T**] wurde das oben beschriebene alkylierte Quaterthiophen [**R_{20v}-4T**] (Abbildung 30) lithiiert und mit Trimethylzinnchlorid versetzt. Das dabei entstandene 5-Trimethylstannyl-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [**R_{20v}-4T-Sn**] wurde dann in einer Stille-Kupplung mit 2-Bromthiophen [**1T-Br**] unter Palladium-Katalyse zu [**R_{20v}-5T**] mit 34%-iger Ausbeute umgesetzt (Abbildung 31).

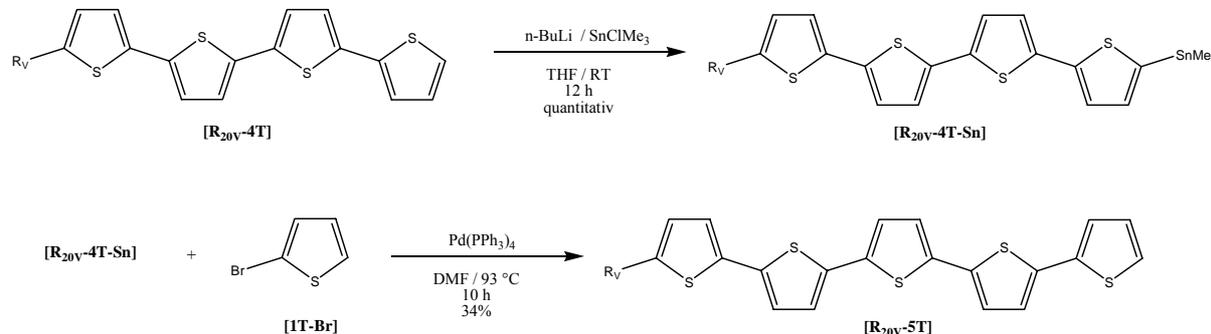


Abbildung 31: Synthese des 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''':2''''-quinquethiophens [**R_{20v}-5T**].

Da bei der Kupplung DMF als Lösungsmittel verwendet wurde, fiel das [**R_{20v}-5T**] aus und muss nicht durch Zugabe von z.B. Methanol oder Aceton ausgefällt werden. Bei der Zugabe dieser etwas weniger polaren Lösungsmittel würden auch die Edukte ausfallen, was die Aufreinigung des [**R_{20v}-5T**] deutlich erschwert. Eine zweifache säulenchromatographische Reinigung war allerdings nötig, um Spuren des Katalysators und seiner Folgeprodukte, welche bei der Reaktion ebenfalls manchmal ausfallen, zu entfernen.

Um das monoalkylierte Sexithiophen [**R_{20V-6T}**] zu synthetisieren, wurde [**R_{20V-3T-Sn}**] mit [**3T-Br**] umgesetzt (Abbildung 32). Auch bei dieser Reaktion spielte das gewählte Lösungsmittel eine entscheidende Rolle; wiederum musste darauf geachtet werden, dass die Edukte und der eingesetzte Katalysator nicht zusammen mit dem Produkt [**R_{20V-6T}**] ausfallen, da dies sonst bei der Aufreinigung zu enormem Produktverlust führt.

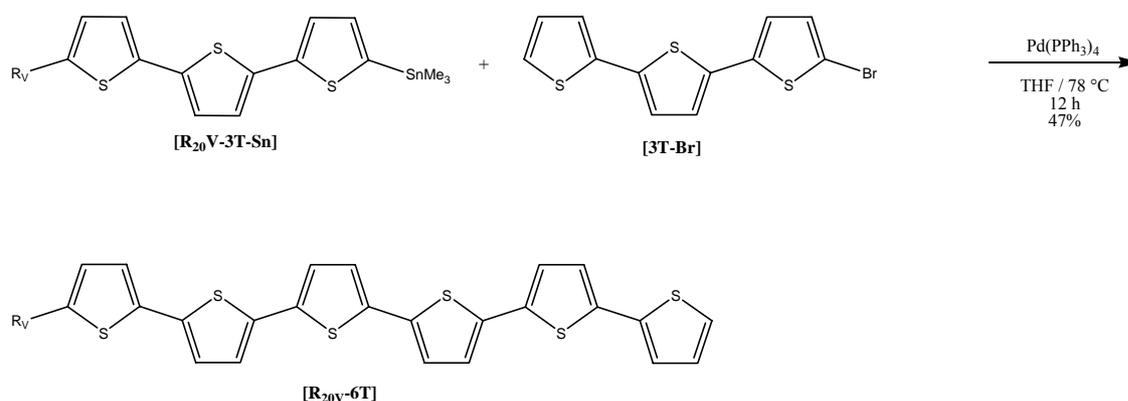


Abbildung 32: Synthese des 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5'',2'':5''',2''':5''''-sexithiophen [**R_{20V-6T}**].

Um eine elementaranalysenreine Probe zu erhalten, musste [**R_{20V-6T}**] mit Aktivkohle gereinigt werden. Dieser Säuberungsschritt entfernt im Produkt noch Überreste der mitausgefallenen Edukte und des Pd(PPh₃)₄-Katalysators. Nach diesem Aufreinigungsschritt wurden 47% des 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5'',2'':5''',2''':5''''-sexithiophens [**R_{20V-6T}**] erhalten.

4.3 Optische und thermische Eigenschaften der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene

4.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

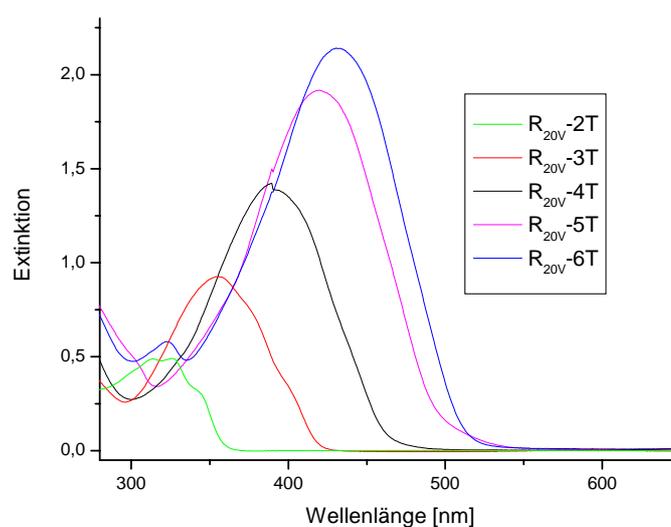
Die UV/Vis-Absorptionsspektren der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene [**R_{20V-2T}**], [**R_{20V-3T}**], [**R_{20V-4T}**], [**R_{20V-5T}**] und [**R_{20V-6T}**] wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) gemessen. Dieses Lösungsmittel erwies sich als dasjenige mit den besten Löslichkeitseigenschaften, insbesondere für die höheren Oligomere. Jedoch kann durch eine Überlagerung des Absorptionssignals des Lösungsmittels das mono-substituierte Thiophen [**R_{20V-1T}**] nicht vermessen werden. In Tabelle 1 sind die Absorptionsmaxima und die Extinktions-Koeffizienten der einzelnen Oligothiophene und zum Vergleich die Werte der unsubstituierten Spezies angegeben.

Tabelle 1: Optische Eigenschaften der mono-substituierten verzweigten und der unsubstituierten Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [nm] ^[a] | ϵ [mol \cdot l $^{-1}\cdot$ cm $^{-1}$] ^[a] | Energie [eV] | Verbindung | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [nm] | ϵ [mol \cdot l $^{-1}\cdot$ cm $^{-1}$] | Energie [eV] |
|-----------------------------|--|---|-----------------|------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------|
| R_{20V}-2T-H | 316 (327) ^[b] | 9710 | 3.89 | H-2T-H | 324 | 9998 | 3.83 |
| R_{20V}-3T-H | 357 | 18484 | 3.47 | H-3T-H | 367 | 26246 | 3,38 |
| R_{20V}-4T-H | 391 | 28438 | 3.17 | H-4T-H | 400 | 32908 | 3.10 |
| R_{20V}-5T-H | 422 | 38278 | 2.95 | H-5T-H ^[c] | 416 ^[c] | 54954 ^[c] | 2.98 ^[c] |
| R_{20V}-6T-H | 433 | 45372 | 2.87 | H-6T-H ^[c] | 432 ^[c] | 60255 ^[c] | 2.87 ^[c] |

^[a] $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l - ^[b] Schulter - ^[c] Lösungsmittel CHCl₃^[4].

Hierbei zeigen die mono-substituierten verzweigten Verbindungen [**R_{20V}-2T**], [**R_{20V}-3T**] und [**R_{20V}-4T**] im Vergleich zu den unsubstituierten Oligomeren Absorptionsmaxima um ca. 10 nm blauverschobene sind. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass die unsubstituierten Oligomere in diesem Lösungsmittel eine bessere Konjugation aufweisen als die Substituierten. Werden die unsubstituierten Verbindungen in Chloroform gemessen, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, wobei ab dem [**3T**] dieselben Werte erhalten wurden wie für die mono-substituierten verzweigten Oligomere.^[4] Bei den längeren Oligomeren [**R_{20V}-5T**] und [**R_{20V}-6T**] ist der Einfluss des Lösungsmittels auf das Absorptionsmaximum nur sehr gering. Die Absorptionsspektren der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene [**R_{20V}-2T**], [**R_{20V}-3T**], [**R_{20V}-4T**], [**R_{20V}-5T**] und [**R_{20V}-6T**] sind in Abbildung 33 dargestellt.

**Abbildung 33:** UV/Vis-Spektren der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in TCE bei RT.

Vergleicht man die erhaltenen Absorptionsmaxima der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene mit den mono-n-dodecyl-substituierten Oligomeren, so fällt auf, dass der Absorptionswert des **[R_{20V-2T}]** 13 nm im Gegensatz zum dodecyl-substituierten Bithiophen rot verschoben ist.^[99] Somit kann auch hier eine bessere Konjugation festgestellt werden. Beim **[R_{20V-3T}]** können nur 5 nm Differenz festgestellt werden. Keine Abweichungen der Absorptionsmaxima zeigen das **[R_{20V-4T}]**, **[R_{20V-5T}]** und das **[R_{20V-6T}]** beim Vergleich mit den n-dodecyl-substituierten Oligomeren.

Werden nun die erhaltenen Energien (Tabelle 1) gegen die inverse Kettenlänge der Thiophenoligomeren aufgetragen, erhält man bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Absorptionsmaximum für ein α -mono-substituiertes verzweigtes Polythiophen (Abbildung 34). Hierbei konnte das Absorptionsmaximum von 2-(2-Octyldodecyl)-thiophen **[R_{20V-1T}]** wegen der Überlagerung mit der Absorption des Lösungsmittels nicht in die Auftragung einbezogen werden. Des Weiteren wurde auch das **[R_{20V-2T}]** nicht in die Auftragung einbezogen, da hier der Lösungsmiteinfluss des Tetrachlorethans im Vergleich zum Chloroform über 20 nm beträgt. Die daraus resultierende Auftragung der homologen Thiophenreihe von **[R_{20V-3T}]** bis **[R_{20V-6T}]** ergibt aus der Regressionsgeraden und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 561 nm (2.21 eV) ($R = 0.996$) ein Maximum für das Polythiophen. Bei Vergleich des Absorptionsmaximums für das Polythiophen mit denen des mono-substituierten n-Dodecyl-Oligomeren (524 nm, 2.37 eV) fällt auf, dass es um 0.16 eV abweicht.^[99] Vergleicht man das Absorptionsmaximum des α -mono-substituierten verzweigten Polythiophens mit dem des cyclohexyl-substituierten α,ω -Polythiophens (538 nm, 2.30 eV) ist ebenfalls ein Unterschied von 0.09 eV zu erkennen.^[4] Hierbei zeigt sich, dass aufgrund der unterschiedlichen Reste verschiedene Absorptionsmaxima für das zu erwartende Polythiophen erhalten werden.^[67, 100] Dies könnte zum einen durch sterische Effekte der Substituenten bewirkt worden sein oder zum anderen an den unterschiedlichen Lösungsmitteln liegen, in denen die Absorptionswerte der einzelnen Thiophenoligomere detektiert worden sind.

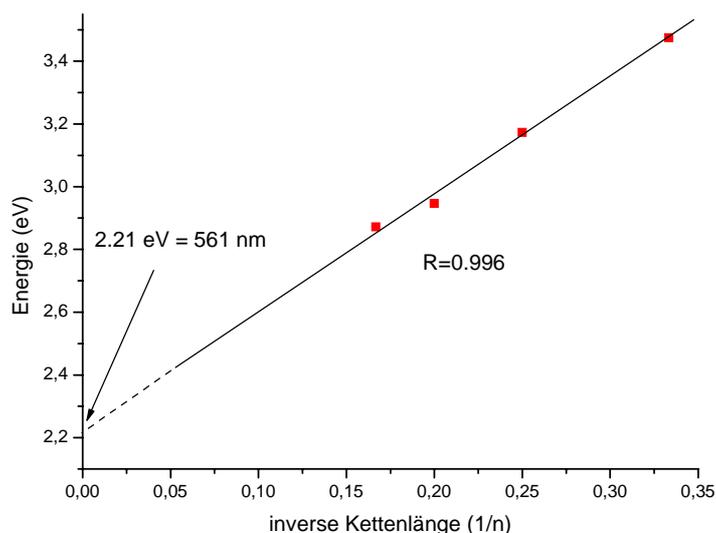


Abbildung 34: Auftragung des Absorptionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der mono-substituierten verzweigten Thiophenoligomere in TCE bei RT.

4.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die korrigierten Emissionsspektren der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene [**R_{20v-2T}**], [**R_{20v-3T}**], [**R_{20v-4T}**], [**R_{20v-5T}**] und [**R_{20v-6T}**] wurden in Tetrachlorethan gemessen (Abbildung 35). Dabei betrug die Konzentration der gemessenen Lösungen $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Aufgrund der geringen Anregungswellenlängen von 248 nm für das 2-(2-Octyldodecyl)-thiophen [**R_{20v-1T}**] und von 325 nm für das des 5-(2-Octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [**R_{20v-2T}**] gab es eine Überlagerung der Signale mit dem des Lösungsmittels. Deshalb können diese Spektren gar nicht oder nur zum Teil abgebildet werden. Die absoluten Emissionsmaxima und die Stokes-Shifts der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene sind in Tabelle 2 angegeben.

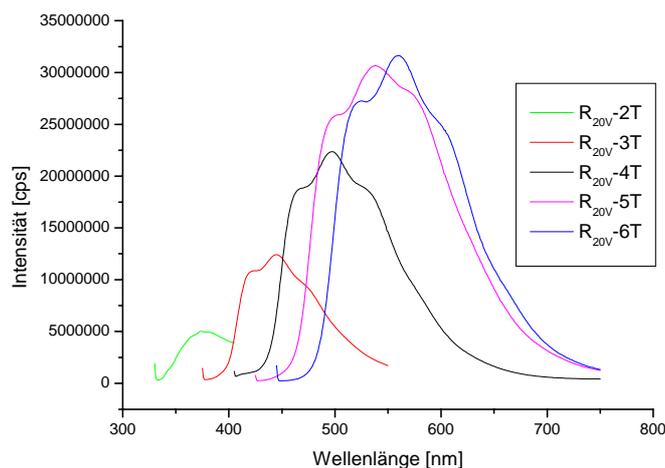


Abbildung 35: Emissionsspektren der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene gemessen in TCE bei RT mit den Anregungswellenlängen für $[R_{20V-2T}]$ ($\lambda = 325$ nm), $[R_{20V-3T}]$ ($\lambda = 370$ nm), $[R_{20V-4T}]$ ($\lambda = 400$ nm), $[R_{20V-5T}]$ ($\lambda = 420$ nm), $[R_{20V-6T}]$ ($\lambda = 440$ nm).

Dabei ist festzustellen, dass ab $[R_{20V-3T}]$ die Emissionspeaks zwei Schultern aufweisen: eine hypsochrom verschobene Schulter vor und eine bathochrom verschobene hinter dem Peakmaximum. Es zeigt sich, dass die beiden Schultern jeweils gleichweit vom Peakmaximum entfernt liegen. Des Weiteren ist eine Zunahme um ca. 5 nm für die bathochromen Schultern für jede Thiopheneinheit auszumachen, die aus der homologen Reihe hinzukommt. Bei der hypsochromen Schulter steigen die Werte bis zum $[R_{20V-5T}]$ um 5-8 nm an, fallen dann aber wieder für das $[R_{20V-6T}]$ ab. Ein Vergleich mit den unsubstituierten Thiophenen ist hier nur beim Terthiophen $[3T]$ und beim Quaterthiophen $[4T]$ möglich, da in der Literatur^[4] zu unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden. Dabei zeigt sich, dass die Emissionsmaxima der unsubstituierten Verbindungen um 4-7 nm im Vergleich zu den mono-alkylierten verzweigten hypsochrom verschoben sind, was wiederum auf den Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Wie in den Absorptionsspektren wird auch hier mit steigender Anzahl an Thiophenen die Fluoreszenzintensität immer größer, wobei der Unterschied des Emissionsmaximums und der Emissionsintensität zwischen dem $[R_{20V-5T}]$ und dem $[R_{20V-6T}]$ deutlich geringer ist als zwischen den anderen mono-substituierten verzweigten Thiophenen der homologen Reihe. Der Stokes-Shift wird aus der Differenz zwischen den Absorptionsmaxima und den Emissionsmaxima berechnet. Die erhaltenen Werte für die mono-substituierten verzweigten Oligothiophene liegen im Bereich von 4600 bis 5800 cm^{-1} . Beim Vergleich mit den unsubstituierten Oligomeren $[3T]$ und $[4T]$ fällt auf, dass der Stokes-Shift hier abnimmt, wobei bei den mono-substituierten verzweigten erst eine Zunahme und dann eine Abnahme beobachtbar ist.

Tabelle 2: Emissionseigenschaften der mono-substituierten verzweigten und der unsubstituierten Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm] ^[a] | Energie [eV] | Stokes-Shift [cm ⁻¹] |
|-----------------------------|---|-----------------|-------------------------------------|
| R_{20v}-2T-H | 376 | 3.30 | 4654 |
| R_{20v}-3T-H | (419) ^[b] 446 (476) ^[b] | 2.78 | 5827 |
| R_{20v}-4T-H | (464) ^[b] 498 (532) ^[b] | 2.49 | 5495 |
| R_{20v}-5T-H | (498) ^[b] 539 (579) ^[b] | 2.30 | 5257 |
| R_{20v}-6T-H | (524) ^[b] 561 (606) ^[b] | 2.21 | 5323 |
| H-3T-H | (422) ^[b] 443 | 2.80 | 4674 |
| H-4T-H | (459) 492 (523) | 2.52 | 4423 |

^[a] Anregungswellenlänge ist Maximum des Anregungsspektrums - ^[b] Schulter.

Werden nun die erhaltenen Energien (Tabelle 2) gegen die inverse Kettenlänge der Thiophenoligomeren aufgetragen, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf $1/n = 0$ das zu erwartende Emissionsmaximum für ein α -mono-substituiertes verzweigtes Polythiophen (Abbildung 36). Die daraus resultierende Auftragung der homologen Thiophenreihe von **[R_{20v}-2T]** bis **[R_{20v}-6T]** ergibt bei 737 nm (1.68 eV) ein Emissionsmaximum für das Polythiophen. Geht man davon aus, dass das Polythiophen auch Schultern vor und hinter dem Peakmaximum aufweist, so können diese ebenfalls in Energien umgerechnet werden und gegen die inverse Kettenlänge aufgetragen werden. Dabei erhält man für die Schulter vor dem Maximum einen Wert von 698 nm und für die Schulter nach dem Maximum einen Wert von 834 nm für das α -mono-substituierte verzweigte Polythiophen. Bei einem Vergleich mit den α -mono-n-dodecyl-substituierten Oligothiophenen zeigt sich, dass der erhaltene Emissionswert für das Polythiophen mit dem verzweigten Substituenten mit 1.68 eV eine deutlich niedrigere Energien aufweist als das von Kreyes mit 1.81 eV.^[99] Auch für das cyclohexyl- α,ω -substituierte Polythiophen^[4] wird ein deutlich höherer Energiewert von 1.76 eV für die Emission im Vergleich mit dem α -mono-substituierten verzweigten Polythiophen erhalten. Wie bei der Absorption kann es hier auch zu Unterschieden kommen, da verschiedene Lösungsmittel verwendet wurden.

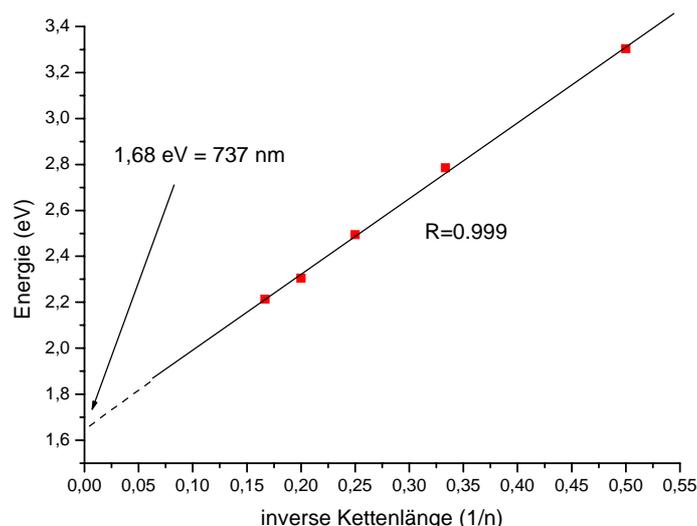


Abbildung 36: Auftragung des Emissionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der mono-substituierten verzweigten Thiophenoligomere in TCE bei RT.

Hierbei kann festgestellt werden, dass die Werte der einzelnen Verbindungen bei der Emission viel besser auf der Extrapolationsgeraden ($R = 0.999$) liegen als die Werte der Absorption ($R = 0.996$). Ein möglicher Grund hierfür besteht darin, dass der Einfluss des Lösungsmittels bei der Emission deutlich geringer ist und somit weniger Einfluss auf die resultierenden Emissionswerte hat als bei der Absorption.

4.3.3 Thermische Eigenschaften

Die einzelnen Verbindungen wurden auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Dabei wurden die Daten aus der DSC (N_2 -Atmosphäre, Heizrate (10 °C/min), Temperaturbereich (-50 °C-300 °C), Tieftemperaturbereich (-140 °C - 40 °C), 2. Heizlauf, 1. Kühllauf) verwendet, um mögliche Glaspunkte oder flüssigkristalline Phasen zu erkennen. Flüssigkristalline Phasen wurden dann mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Phasenübergänge sowie deren Enthalpien wurden aus den DSC-Diagrammen bestimmt und sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Thermische Eigenschaften der mono-substituierten verzweigten und unsubstituierten Oligothiophene.

| Verbindung | Phasenübergänge und Enthalpien | | | Kristallisationspunkt [°C] (ΔH [kJ/mol]) |
|-----------------------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|--|
| | T [°C] und (ΔH [kJ/mol]) | | | |
| R_{20v}-Br | K ^[a] | | → 5 °C (46.9) → I ^[c] | -43 (-35.1) |
| R_{20v}-1T-H | K ^[a] | | → 2 °C (43.4) → I ^[c] | -61 (-24.8) |
| R_{20v}-2T-H | K ^[a] | → K ^[a] +A ^[b] (-84)* | → 8 °C (0.4) → I ^[c] | - |
| R_{20v}-3T-H | K ^[a] | → K ^[a] +A ^[b] (-64)* | → 31 °C (19.5) → I ^[c] | - |
| R_{20v}-4T-H | K ^[a] | | → 75°C (20.2) → I ^[c] | 71 (-20.2) |
| R_{20v}-5T-H | K ^[a] | → 151 °C (24.3) LC ^[d] | → 165 °C → I ^[c] | 151 (-24.3) |
| R_{20v}-6T-H | K ^[a] | | → 232 °C (31.0) → I ^[c] | 227 (-32.6) |
| H-2T-H^[e] | K ^[a] | | → 36 °C (16.9) → I ^[c] | 28(-16.5) |
| H-3T-H^[e] | K ^[a] | | → 97 °C (19.5) → I ^[c] | 85(-19.1) |
| H-4T-H^[e] | K ^[a] | | → 221 °C (45.6) → I ^[c] | 210(-42.6) |
| H-5T-H^[e] | K ^[a] | | → 262 °C (45.1) → I ^[c] | 250(-44.0) |
| H-6T-H^[e] | K ^[a] | | → 316 °C (77.2) → I ^[c] | 307(-62.7) |

^[a] K = Kristalline Phase - ^[b] A = amorphe Phase - ^[c] I = isotrope Schmelze - ^[d] LC = flüssigkristalline Phase - ^[e] Lit.^[67] - * Glaspunkt (T_g).

Aus Tabelle 3 kann der Aggregatzustand der einzelnen Verbindungen bei Raumtemperatur entnommen werden. Es zeigt sich, dass [**R_{20v}-1T**] und [**R_{20v}-2T**] bei Raumtemperatur Flüssigkeiten sind. Da aufgrund der verzweigten Alkylketten die Kristallisation der kurzen Oligomere stark gehemmt wird, erhält man beim [**R_{20v}-1T**] erst bei -61 °C einen Kristallisationspunkt. Beim [**R_{20v}-2T**] liegt ein Glaspunkt bei -84 °C. Bei diesem Übergang findet eine Umwandlung des amorphen Festkörpers in den flüssigen Zustand statt. Dabei zeigt sich, dass dieses Material fast ausschließlich amorph vorliegt und erst bei 8 °C die kristallinen Anteile in die Schmelze überführt werden. Ab dem [**R_{20v}-3T**], welches bei -64 °C auch einen Glasübergang zeigt, sind die folgenden Thiophenoligomere Feststoffe, wobei im DSC-Diagramm des [**R_{20v}-3T**] der Schmelzpunkt von 31 °C nur beim ersten Heizlauf detektiert wurde, da das [**R_{20v}-3T**] nur sehr langsam kristallisiert, und bei der verwendeten Kühlrate nicht mehr kristallisiert. Hierbei überwiegt das durch die zunehmend stärker werdenden π - π -Wechselwirkungen hervorgerufenen Kristallisationsverhalten der Thiopheneinheiten gegenüber der Kristallisationsinhibierung der verzweigten Alkylreste. Somit kann ab dem [**R_{20v}-4T**], welches bei 75 °C schmilzt, zum ersten Mal ein Kristallisationspeak mit derselben Enthalpie wie beim Schmelzvorgang festgestellt werden. Dies zeigt sich ebenfalls für das [**R_{20v}-5T**] und das [**R_{20v}-6T**]. Des Weiteren ist beim [**R_{20v}-5T**] eine flüssigkristalline Phase im Polarisationsmikroskop zu erkennen, welche von 153 °C bis 161 °C reicht (Abbildung 37). Ab 170 °C findet die Phasenumwandlung in die isotrope Schmelze statt. Aufgrund der geordneten Struktur der flüssigkristallinen Phase kann vermutet werden, dass es sich hierbei

um eine smektische flüssigkristalline Phase handelt.^[68] Azumi et al. beschreiben flüssigkristalline Phasen bei linearen mono- und disubstituierten Quaterthiophenen.^[68] Dabei sind im DSC-Diagramm immer zwei Phasenübergänge zu erkennen, wohingegen beim [**R_{20v-5T}**] nur ein breiter Phasenübergang mit einer Schulter detektiert wurde (Abbildung 37). Die Art der flüssigkristallinen Phase ist von der Art des verwendeten Substituenten bestimmt, da im Vergleich ein unsubstituiertes Quater- oder Quinquethiophen direkt aus dem kristallinen Zustand in die flüssige isotrope Schmelze übergeht.^[4, 67] Um eine genauere Aussage über die Mesophase treffen zu können, ist die polarisationsmikroskopische Aufnahme nicht ausreichend, deshalb sollte die flüssigkristalline Phase röntgenographisch untersucht werden.

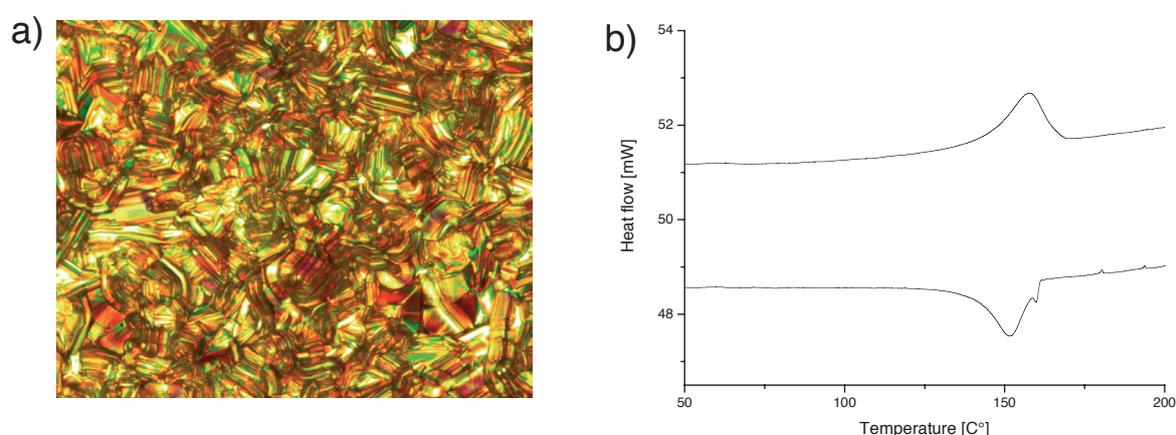


Abbildung 37: a) Polarisationmikroskopische Aufnahme der flüssigkristallinen Phase des [**R_{20v-5T}**] (157 °C); b) DSC Kurve des [**R_{20v-5T}**].

Der Schmelzpunkt des [**R_{20v-6T}**] liegt bei 232 °C. Es kann jedoch hier keine flüssigkristalline Phase im Polarisationsmikroskop erkannt werden. Vergleicht man nun die erhaltenen Schmelzpunkte der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene mit den nicht-substituierten Thiophenen, so fällt auf, dass die erhaltenen Schmelzpunkte deutlich niedriger sind (Tabelle 3). Dabei liegt der Schmelzpunkt des α -Terthiophens^[67] um 83 °C höher als der des mono-substituierten verzweigten Terthiophens. Beim Quaterthiophen sind es 140 °C, beim Quinquethiophen 100 °C und beim Sexithiophen 75 °C. Das zeigt, dass dieser Alkylrest aufgrund seiner Verzweigung beim Monothiophen, Bithiophen und beim Terthiophen einen großen Einfluss hat, was zu einem erschwerten Kristallisieren der mono-substituierten verzweigten Thiophene führt. Es stellt sich heraus, dass beim Quaterthiophen der Einfluss auf den Schmelzpunkt am größten ist, jedoch mit zunehmenden Thiopheneinheiten abnimmt. Dies lässt sich deutlich daran erkennen, dass die Differenz der Schmelzpunkte zwischen den unsubstituierten Oligothiophenen und den mono-substituierten

verzweigten immer geringer wird. Bei den höheren Oligothiophenen dominieren die starken π - π -Wechselwirkungen der Thiopheneinheiten das Phasenverhalten, wohingegen die kürzeren Oligomere durch die Kristallisationshemmung aufgrund der verzweigten Alkylreste bestimmt sind.

4.4 Synthese der mono-substituierten linearen Oligothiophene [R_{20L} -nT]

Bei der Synthese des 2-Eicosyl-thiophens [R_{20L} -1T] wurde mit einem Überschuss an Thiophen [1T] und langsamer n-BuLi-Zugabe gearbeitet. Durch Versetzen der lithiierten Spezies mit 1-Bromeicosan [R_{20L} -Br] und Reaktion bei erhöhter Temperatur entstand das Produkt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhielt man 68% des 2-Eicosyl-thiophens, wobei beim linearen Alkylrest die Bildung des dialkylierten Monothiophens [R_{20L} -1T- R_{v20L}] deutlich geringer ausgeprägt war als beim verzweigten Alkylrest. Bei der Alkylierung des Bithiophens [2T] wurde das in THF gelöste Bithiophengemisch vorher auf 0 °C abgekühlt, da sonst bei der Lithiierung fast ausschließlich das dialkylierte Produkt [R_{20L} -2T- R_{v20L}] entstand. Nach langsamer Zugabe des n-BuLis und Erhitzen entstehen nach chromatographischer Aufreinigung 45% des 5-Eicosyl-2,2'-bithiophens [R_{20L} -2T]. Die direkte Lithiierung des Terthiophens [3T] erfolgte bei 0 °C. Nach Zugabe des 1-Bromeicosans [R_{20L} -Br] und Rühren bei erhöhter Temperatur wurde direkt über eine Flash-Säule aufgereinigt, da keine Dialkylierung des Terthiophens [R_{20L} -3T- R_{20L}] im 1 H-NMR sichtbar war. Da sich bei dieser schnellen Aufreinigung immer noch Terthiophen [3T] im Produkt befand, wurde aus Aceton umkristallisiert, um das Terthiophen zu entfernen (Abbildung 38). Dabei erhielt man 50% des [R_{20L} -3T]. Bei den Produkten [R_{20L} -1T] und [R_{20L} -2T] war diese schnelle Aufreinigung nicht möglich, da die Produkte in Aceton noch löslich sind.

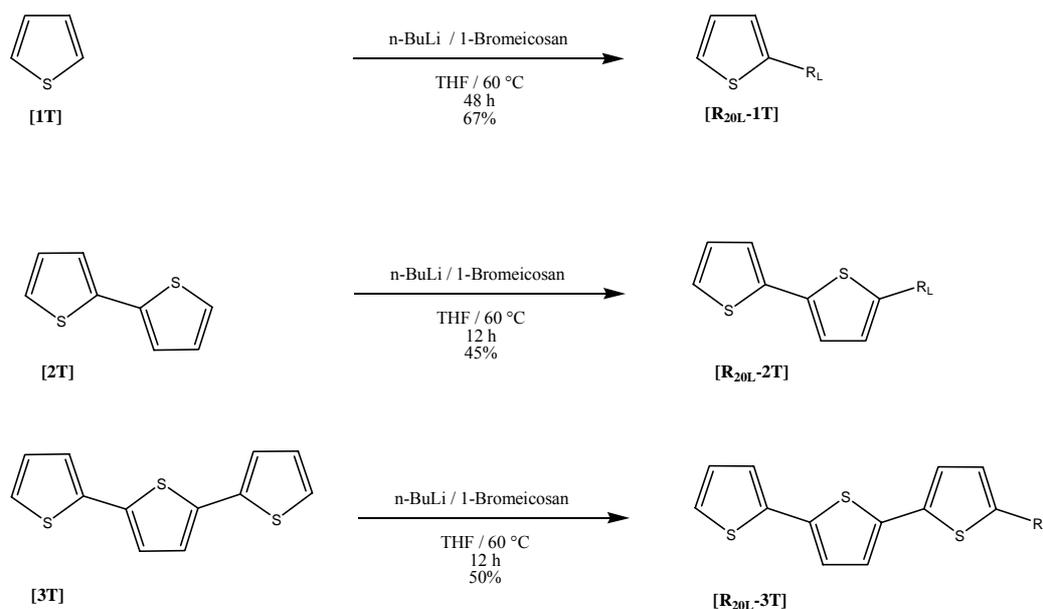


Abbildung 38: Synthese der mono-alkylierten linearen Grundbausteine [R_{20L} -1T], [R_{20L} -2T], [R_{20L} -3T].

Tabelle 4: Optische Eigenschaften der mono-substituierten linearen Oligomere und der unsubstituierten Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$ [nm] ^[a] | ε [mol·l ⁻¹ ·cm ⁻¹] ^[a] | Energie [eV] | Verbindung | $\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$ [nm] | ε [mol·l ⁻¹ ·cm ⁻¹] | Energie [eV] |
|-----------------------------|--|--|-----------------|------------------------------|---|---|---------------------|
| R_{20L}-2T-H | 317 (325) ^[b] | 6466 | 3.89 | H-2T-H | 324 | 9998 | 3.83 |
| R_{20L}-3T-H | 354 | 15324 | 3.50 | H-3T-H | 367 | 26246 | 3.38 |
| R_{20L}-4T-H | 392 | 22266 | 3.16 | H-4T-H | 400 | 32908 | 3.10 |
| R_{20L}-5T-H | 408 | 25312 | 3,04 | H-5T-H ^[c] | 416 ^[c] | 54954 ^[c] | 2.98 ^[c] |
| R_{20L}-6T-H | 426 | 30478 | 2.91 | H-6T-H ^[c] | 432 ^[c] | 60255 ^[c] | 2.87 ^[c] |

^[a] $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l - ^[b] Schulter- ^[c] Lösungsmittel CHCl₃^[4].

Wie bei dem mono-substituierten verzweigten Bithiophen [**R_{20v}-2T-H**] sind auch beim Bithiophen mit linearen Resten [**R_{20L}-2T-H**] zwei Schultern bei 325 nm und bei 343 nm im Absorptionssignal zu erkennen. Bei den Verbindungen [**R_{20L}-2T**], [**R_{20L}-3T**] und [**R_{20L}-4T**] ist ein um ca. 10 nm blauverschobenes Absorptionsmaximum im Vergleich zu den unsubstituierten Oligomeren zu erkennen (Kapitel 4.3.1). Auch bei den mono-substituierten linearen Thiophenen zeigt sich eine bessere Übereinstimmung der Absorptionswerte mit den in Chloroform gemessenen unsubstituierten Thiophenen (Kapitel 4.3.1).^[4] Die Absorptionsmaxima der Verbindungen [**R_{20L}-3T-H**] (354 nm) und [**R_{20L}-4T-H**] (392 nm) sind dieselben wie bei den mono-substituierten verzweigten Oligothiophenen. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Art der Substitution bei den mono-substituierten niedrigen Oligothiophenen ([**R-2T-H**]-[**R-4T-H**]) nicht auf das Absorptionsverhalten auswirkt. Völlig verschieden verhält es sich aber bei den höheren mono-substituierten Oligothiophenen. Dabei kommt es beim mono-alkylierten-linearen Quinquethiophen [**R_{20L}-5T**] und beim 5-Eicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':5'''''-sexithiophen [**R_{20L}-6T**] zu einer Blauverschiebung. Beim [**R_{20L}-5T**] wird das Absorptionsmaximum um 12 nm im Vergleich zum mono-substituierten verzweigten [**R_{20v}-5T**] und um 8 nm im Vergleich zum unsubstituierten [**5T**] hypsochrom verschoben. Dasselbe ist auch beim [**R_{20L}-6T**] zu erkennen, jedoch beträgt hier die Blauverschiebung zum mono-substituierten verzweigten [**R_{20v}-6T**] nur 7 nm und zum unsubstituierten [**6T**] nur 6 nm. Mögliche Gründe für diese hypsochrome Verschiebung der höheren mono-substituierten linearen Oligomeren [**R_{20L}-5T**] und [**R_{20L}-6T**] könnte die bereits beginnende Aggregation der Verbindungen sein (Kapitel 4.5.2).

Die Absorptionsspektren der mono-substituierten linearen Oligothiophene [**R_{20L}-2T**], [**R_{20L}-3T**], [**R_{20L}-4T**], [**R_{20L}-5T**] und [**R_{20L}-6T**] sind in Abbildung 42 dargestellt.

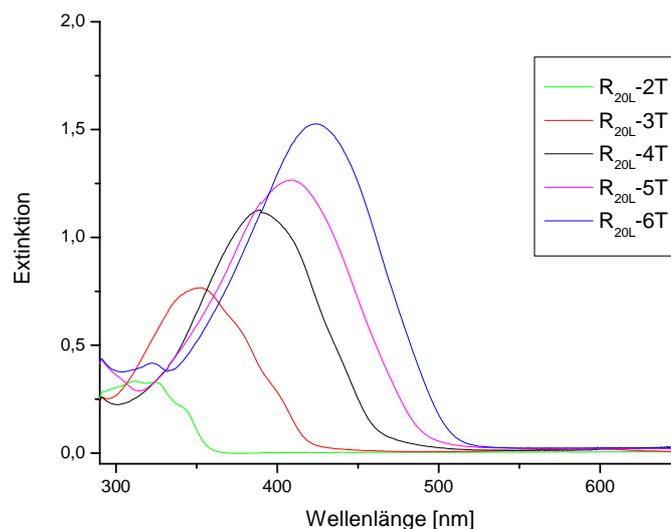


Abbildung 42: UV/Vis Spektren der mono-substituierten linearen Oligothiophene ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in TCE bei RT.

Werden nun die erhaltenen Energien (Tabelle 4) gegen die inverse Kettenlänge der Thiophenoligomere aufgetragen, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Absorptionsmaximum für ein mono-substituiertes lineares Polythiophen. Die Absorptionsmaxima von 2-Eicosylthiophen [**R_{20L}-1T**] und von [**R_{20L}-2T**] werden aus den in Kapitel 4.3.1 genannten Gründen nicht mit einbezogen. Die daraus resultierende Auftragung der homologen Thiophenreihe von [**R_{20L}-3T**] bis [**R_{20L}-6T**] ergibt aus der Regressionsgeraden und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 530 nm (2.34 eV) das Maximum für das zu erwartende mono-substituiertes lineare Polythiophen mit $R = 0.995$ für die Regressionsgerade (Abbildung 43). Es ist festzustellen, dass im Vergleich mit dem einfach alkylierten verzweigten Polythiophen die Energie des linear mono-alkylierten Polythiophens (2.34 eV) um 0.13 eV erhöht ist. Daraus folgt, dass das zu erwartende verzweigte Polythiophen eine bessere Konjugation aufweist, was die Differenz von 31 nm im Vergleich zum linearen mono-substituierten Polythiophen zeigt. Bei einem Vergleich des Absorptionsmaximums des linearen α -mono-substituierten Polythiophens mit denen der mono-n-dodecyl-substituierten Oligomeren (524 nm, 2.37 eV) fällt auf, dass es nur um 0.03 eV abweicht^[99], was auf den Einfluss des linearen Substituenten schließen lässt, da auch die höheren mono-n-dodecyl-substituierten Oligomeren eine Vororganisation in Lösung zeigen.^[99]

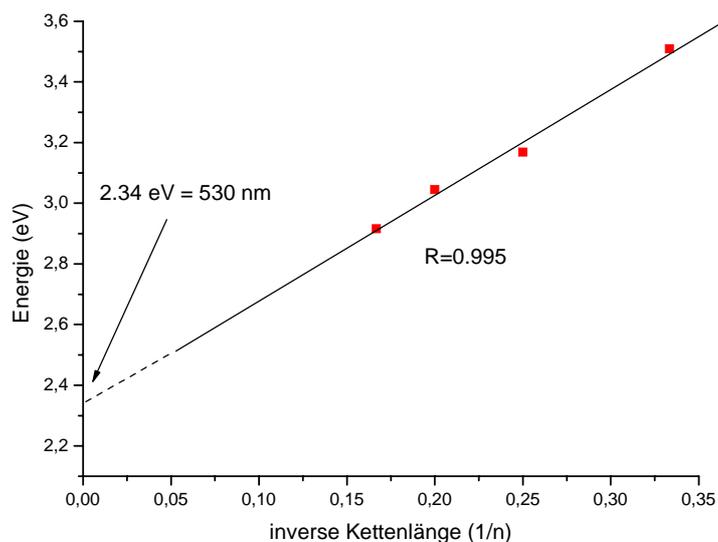


Abbildung 43: Auftragung des Absorptionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der mono-substituierten linearen Thiophenoligomere in TCE bei RT.

4.5.2 Aggregationsverhalten der mono-substituierten linearen Oligothiophene

Ein möglicher Grund für die oben beschriebene Abweichung der Absorptionsmaxima bei den längeren Oligomeren könnte auch die bei dieser Verbindungsart herrschende Aggregation in Lösung sein^[101]. Dabei ist festzustellen, dass bei der Verbindung [**R_{20L-6T}**] durch längeres Stehenlassen (3-4 Wochen) der Lösung im UV/Vis-Spektrum ein blauverschobener Peak auftaucht. Bei [**R_{20L-6T}**] beträgt das Absorptionsmaximum dieses Peaks 348 nm, was eine Blauverschiebung von der am Anfang in Lösung vorkommenden molekular gelösten Spezies von 78 nm entspricht. Diese Verschiebung konnte aber nicht nur durch Stehenlassen der Lösungen (Zeitfaktor), sondern auch über Temperatur (Temperaturfaktor) erhalten werden. Hierbei ist festzustellen, dass sich bei niedrigen Temperaturen (7-9 °C) der blauverschobene Peak im UV/Vis-Spektrum deutlich schneller ausbildete als bei Raumtemperatur. Wird die Lösung auf 55 °C erhitzt, liegt nur die molekular gelöste Spezies vor. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes beim Aufheizen der Probe verstärkt die Annahme, dass es sich hierbei um zwei unterschiedliche Spezies in Lösung handelt, die durch Zeit und Temperatur ineinander überführt werden können (Abbildung 44).^[52, 53, 59-61, 102]

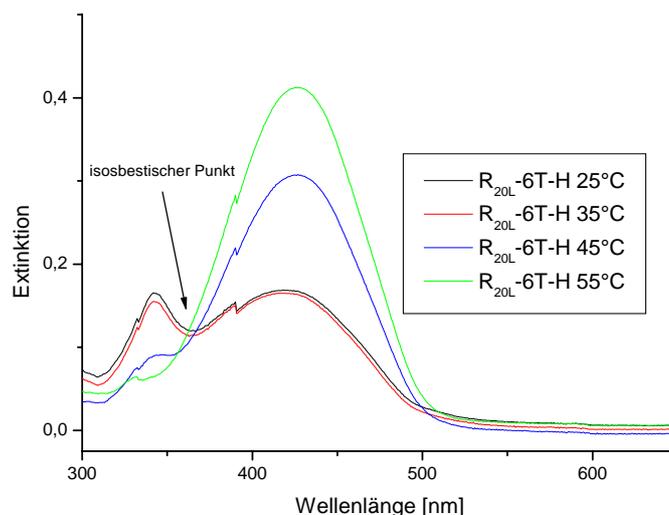


Abbildung 44: Temperaturabhängiges UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L-6T}]$ in TCE.

Bei den mono-alkylierten linearen Verbindungen konnte nur beim $[R_{20L-6T}]$ durch Stehen lassen eine Ausbildung des Aggregationspeaks beobachtet werden.^[99] Es zeigt sich jedoch, dass es auch bei den Verbindungen $[R_{20L-4T}]$, $[R_{20L-5T}]$ und $[R_{20L-6T}]$ durch Zugabe eines schlechten Lösungsmittels (Methanol) zur Ausbildung des blauverschobenen Aggregationspeaks kommt. Bei Methanolzugabe zu der Verbindung $[R_{20L-4T}]$ kann ein Aggregationspeak bei 336 nm beobachtet werden. Dasselbe entsteht, wenn Methanol zu der Lösung des $[R_{20L-5T}]$ hinzugegeben wird. Dabei bildet sich ein blauverschobener Peak bei 340 nm aus. Beim $[R_{20L-6T}]$ bildet sich durch Zugabe von Methanol ein Aggregationspeak bei 355 nm, welcher um 7 nm gegenüber dem durch Stehenlassen erhaltenen Peak differiert (Abbildung 45). Dieser Unterschied kann durch einen solvatochromen Effekt erklärt werden, der durch die Zugabe des Methanols zu der Messlösung entstand.

Hierbei kommt es zu einer anderen Wechselwirkung des Moleküls mit dem Lösungsmittel, was ein unterschiedliches Absorptionsmaximum des Moleküls zu Folge hat^[103]. Es zeigt sich, dass die Differenz zwischen der gelösten molekularen Spezies und dem neu ausgebildeten blauverschobenen Peak mit der Anzahl der Thiopheneinheiten größer wird. Man erhält für das $[R_{20L-4T}]$ eine Differenz von 56 nm, für das $[R_{20L-5T}]$ eine Differenz von 68 nm und für das $[R_{20L-6T}]$ eine Differenz von 73 nm zwischen der molekular gelösten Spezies und der Aggregate (Abbildung 45).

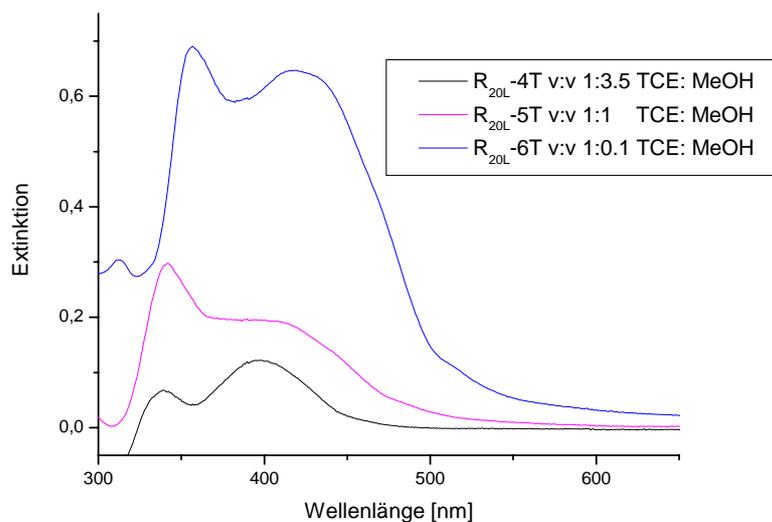


Abbildung 45: UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L-4T}]$, $[R_{20L-5T}]$, und $[R_{20L-6T}]$ in TCE nach MeOH-Zugabe.

Diese Temperatur-, Zeit- und Lösungsmittelabhängigkeit der Aggregation spricht für die Ausbildung von H-Aggregaten.^[55, 59-61, 104] Dieses Verhalten in Lösung ist bei den nicht substituierten und bei den mono-substituierten verzweigten Oligothiophenen nicht feststellbar. Damit zeigt sich sehr deutlich der Einfluss des substituierten Alkylrests auf das Aggregationsverhalten der Oligothiophene in Lösung. Eine Erklärung, warum es bei den mono-substituierten verzweigten und den unsubstituierten Oligothiophenen nicht zur Ausbildung solcher H-Aggregate kommt, könnte die fehlende Orientierung der Moleküle in Lösung sein. Dies ist bei den mono-substituierten linearen Thiophenen durch die langen Alkylreste gegeben, welche eine bestimmte Ausrichtung der Moleküle vorgibt und es so zu einer besseren π - π -Wechselwirkung kommen kann.^[58, 64, 78, 105] Ein weiterer Grund könnte die sehr gute Löslichkeit sein, welche durch den verzweigten Alkylrest erhalten wurde, so dass eine Aggregation verhindert wird. Auch hier zeigt sich, dass der lineare Rest aufgrund seiner hohen Ordnung besser kristallisiert, und damit eine Triebkraft zur Aggregationsausbildung hat.

4.5.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die korrigierten Emissionsspektren der mono-substituierten linearen Oligothiophene [**R_{20L-2T}**], [**R_{20L-3T}**], [**R_{20L-4T}**], [**R_{20L-5T}**] und [**R_{20L-6T}**] wurden in Tetrachlorethan gemessen (Abbildung 46). Dabei betrug die Konzentration der gemessenen Lösungen $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Aufgrund der geringen Anregungswellenlängen von 248 nm für das 2-(2-Octyldodecyl)-thiophen [**R_{20L-1T}**] und von 325 nm für das des 5-(2-Octyldodecyl)-2, 2'-bithiophen [**R_{20L-2T}**] gab es eine Überlagerung der Signale mit dem des Lösungsmittels. Deshalb können diese Spektren gar nicht oder nur zum Teil abgebildet werden. Die absoluten Emissionsmaxima und die Stokes-Shifts der mono-substituierten linearen Oligothiophene sind in Tabelle 5 angegeben.

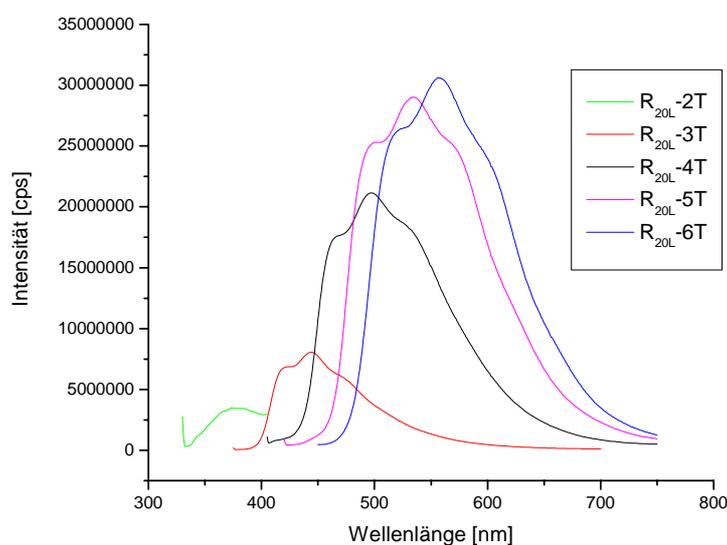


Abbildung 46: Emissionsspektren der mono-substituierten linearen Oligothiophene gemessen in TCE bei RT mit den Anregungswellenlängen für [**R_{20V-2T}**] ($\lambda = 325$ nm), [**R_{20V-3T}**] ($\lambda = 370$ nm), [**R_{20V-4T}**] ($\lambda = 400$ nm), [**R_{20V-5T}**] ($\lambda = 420$ nm), [**R_{20V-6T}**] ($\lambda = 440$ nm).

Auch bei den mono-substituierten linearen Oligothiophenen kann wie bei den verzweigten Verbindungen erst ab dem [**R_{20L-3T}**] das Auftreten der zwei Schultern in den Emissionspeaks erkannt werden. Dabei sind die Emissionswerte für die einzelnen linear-substituierten Oligothiophene fast dieselben wie die der verzweigt-substituierten. Es sind nur Unterschiede von 1 bis 3 nm zu erkennen, welche im Rahmen der Messtoleranz liegen. Wie auch bei den Absorptionsspektren nimmt die Fluoreszenzintensität mit steigender Anzahl an Thiopheneinheiten zu, wobei der Fluoreszenzunterschied zwischen dem [**R_{20L-5T}**] und dem [**R_{20L-6T}**] deutlich geringer ist als zwischen den anderen mono-substituierten linearen

Thiophenen der homologen Reihe. Die erhaltenen Werte des Stokes-Shift für die mono-substituierten linearen Oligothiophene liegen im Bereich von 4500 bis 5900 cm^{-1} und stimmen sehr gut mit den erhaltenen Werten der mono-substituierten verzweigten Oligomere überein (Kapitel 4.3.2.).

Tabelle 5: Emissionseigenschaften der mono-substituierten linearen Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm] ^[a] | Energie [eV] | Stokes-Shift [cm^{-1}] |
|-----------------------------|---|-----------------|--------------------------------------|
| R_{20L}-2T-H | 377 | 3.32 | 4512 |
| R_{20L}-3T-H | (416) ^[b] 444 (477) ^[b] | 2.79 | 5937 |
| R_{20L}-4T-H | (465) ^[b] 498 (532) ^[b] | 2.48 | 5575 |
| R_{20L}-5T-H | (498) ^[b] 536 (576) ^[b] | 2.31 | 5768 |
| R_{20L}-6T-H | (522) ^[b] 560 (603) ^[b] | 2.22 | 5498 |

^[a] Anregungswellenlänge ist Maximum des Anregungsspektrums - ^[b] Schulter.

Werden nun die erhaltenen Emissionsenergien (Tabelle 5) gegen die inverse Kettenlänge der Thiophenoligomere aufgetragen, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Emissionsmaximum für ein mono-substituiertes lineares Polythiophen (Abbildung 36). Die daraus resultierende Auftragung der homologen Thiophenreihe von **[R_{20L}-1T]** bis **[R_{20L}-6T]**, ergibt bei 739 nm (1.67 eV) ein Emissionsmaximum für das Polythiophen.

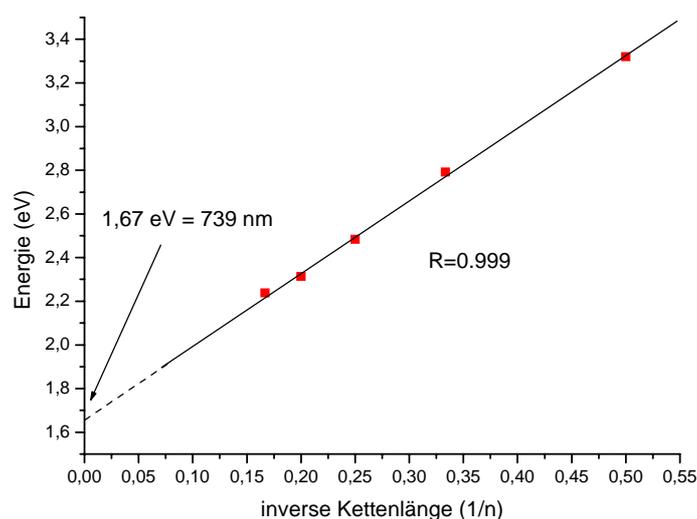


Abbildung 47: Auftragung des Emissionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der mono-substituierten linearen Thiophenoligomere in TCE bei RT.

Wie auch bei den mono-substituierten verzweigten Oligothiophenen ist deutlich zu erkennen, dass auch bei den linearen Oligothiophenen bei der Auftragung der Emissionsenergie gegen die inverse Kettenlänge und anschließender Extrapolation auf Null die Messpunkte deutlich besser auf der Regressionsgeraden ($R = 0.999$) liegen als bei der Regressionsgeraden ($R = 0.995$) der Absorptionsenergie aufgetragen gegen die inverse Kettenlänge. Mögliche Gründe hierfür könnten sein, dass der Einfluss des Lösungsmittels und der beginnenden Aggregation bei der Emission deutlich geringer ist.

4.5.4 Thermische Eigenschaften

Die einzelnen Verbindungen wurden auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Dabei wurden die Daten aus der DSC (N_2 -Atmosphäre, Heizrate (10 °C/min), Temperaturbereich (-50 °C - 300 °C), Tieftemperaturbereich (-140 °C - 40 °C), 2. Heizlauf, 1. Kühllauf) verwendet, um mögliche Glaspunkte oder flüssigkristalline Phasen zu erkennen. Flüssigkristalline Phasen wurden dann mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Phasenübergänge sowie deren Enthalpien wurden aus den DSC-Diagrammen bestimmt und sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Thermische Eigenschaften der mono-substituierten linearen und der unsubstituierten Oligothiophene.

| Verbindung | Phasenübergänge und Enthalpien $T\text{ [°C]}$ und ($\Delta H\text{ [kJ/mol]}$) | | | Kristallisationspunkt $[\text{°C}]$ ($\Delta H\text{ [kJ/mol]}$) |
|-----------------------------|--|---|--------------------|---|
| R_{20L}-Br | K ^[a] | → 38 °C (64.7) | → I ^[c] | 27 (-58.2) |
| R_{20L}-1T-H | K ^[a] | → 37 °C (47.4) | → I ^[c] | 30 (-40.5) |
| R_{20L}-2T-H | K ^[a] → | → 66 °C (75.9) | → I ^[c] | 47 (-72.4) |
| R_{20L}-3T-H | K ^[a] → | → 90 °C (79.2) | → I ^[c] | 78 (-80.3) |
| R_{20L}-4T-H | K ^[a] → | 131 °C (57.4) LC ^[d] → 148 °C (26.9) | → I ^[c] | 111 (-58.0), 144 (-26.3) |
| R_{20L}-5T-H | K ^[a] → | 98 °C (39.5) UP ^[e] → 227 °C (27.7) | → I ^[c] | 85 (-37.4), 220 (-49.6) |
| R_{20L}-6T-H | K ^[a] → | 100 °C (42.6) UP ^[e] → 286 °C (45.0) | → I ^[c] | 81 (-39.5), 281 (-49.6) |
| H-2T-H^[e] | K ^[a] | → 36 °C (16.9) | → I ^[c] | 28(-16.5) |
| H-3T-H^[e] | K ^[a] | → 97 °C (19.5) | → I ^[c] | 85(-19.1) |
| H-4T-H^[e] | K ^[a] | → 221 °C (45.6) | → I ^[c] | 210(-42.6) |
| H-5T-H^[e] | K ^[a] | → 262 °C (45.1) | → I ^[c] | 250(-44.0) |
| H-6T-H^[e] | K ^[a] | → 316 °C (77.2) | → I ^[c] | 307(-62.7) |

^[a] K = Kristalline Phase - ^[b] A = amorphe Phase - ^[c] I = isotrope Schmelze - ^[d] LC = flüssigkristalline Phase - ^[e] UP = undefinierte kristalline Phase.

Aus Tabelle 6 kann der Aggregatzustand der einzelnen mono-substituierten linearen Verbindungen entnommen werden. Es zeigt sich, dass im Vergleich mit den mono-substituierten verzweigten Oligothiophenen alle Verbindungen bei Raumtemperatur Feststoffe sind.^[92] Aufgrund der langen linearen Alkylketten, welche selbst kristallisieren, ist schon das **[R_{20L}-Br]** ein Feststoff. Beim **[R_{20L}-1T]** mit einem Schmelzpunkt von 37 °C kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss des Alkylrests überwiegt und dieser somit für den relativ hohen Schmelzpunkt des mono-substituierten linearen Thiophens verantwortlich ist.

Beim **[R_{20L}-2T]** erhält man bei 66 °C und beim **[R_{20L}-3T]** bei 90 °C den Schmelzpunkt und nur wenige °C darunter wieder den Kristallisationspunkt. Hierbei tritt bei keiner Verbindung ein Glaspunkt wie bei den verzweigten mono-substituierten Verbindungen auf. Ab dem **[R_{20L}-4T]** treten zum ersten Mal zwei Phasenübergänge auf. Dabei ist der erste bei 131 °C und der zweite bei 148 °C. Zwischen diesen beiden Phasenübergängen befindet sich eine flüssigkristalline Phase, welche durch das Polarisationsmikroskop nachgewiesen werden konnte (Abbildung 48). Bei weiterem Aufheizen findet ein Übergang in die isotrope Schmelze ab 150 °C statt. Aufgrund der während des Phasenübergangs ausgebildeten Flächenstrukturen, welche in Abbildung 48 ersichtlich ist, könnte es sich hierbei um eine smektische flüssigkristalline Phase handeln. Um dies jedoch genau beweisen zu können, müsste eine röntgenographische Untersuchung erfolgen. Für die Verbindungen **[R_{20L}-5T]** und **[R_{20L}-6T]** können keine flüssigkristalline Phasen im Polarisationsmikroskop nachgewiesen werden.

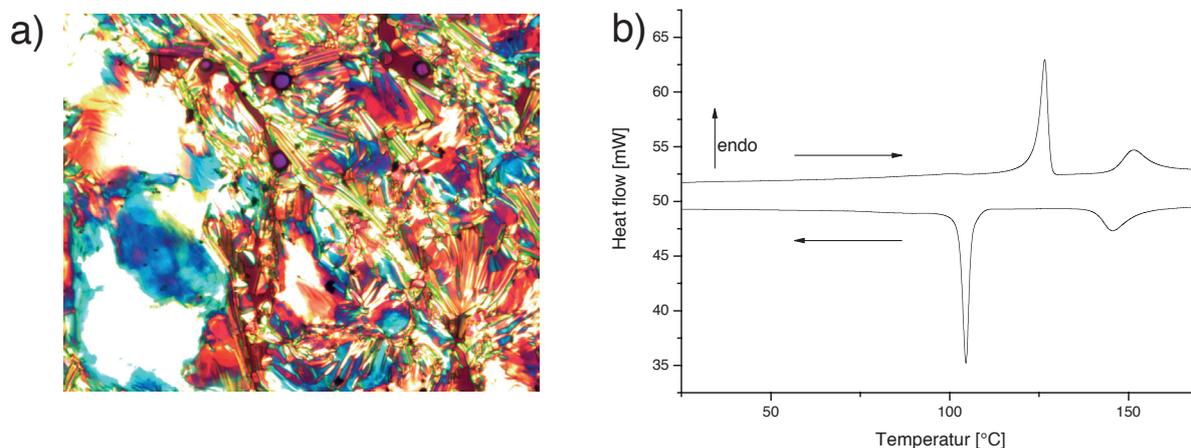


Abbildung 48: a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der flüssigkristallinen Phase des **[R_{20L}-4T]** (141 °C);
b) DSC-Kurve **[R_{20L}-4T]**.

Vergleicht man nun die aus der DSC erhaltenen Schmelzpunkte der mono-substituierten linearen Oligothiophene mit den nicht-substituierten Thiophenen, so fällt auf, dass die erhaltenen Schmelzpunkte auch sehr unterschiedlich sind. Der Schmelzpunkt des mono-substituierten linearen Thiophens **[R_{20L}-1T]** liegt mit 37 °C aufgrund der linearen, gut kristallisierenden Alkylkette höher als der des reinen Thiophens. Dieser Einfluss der linearen

Alkylketten wirkt sich auch beim Schmelzpunkt des mono-substituierten Bithiophens [**R_{20L}-2T**] aus, welches im Gegensatz zum unsubstituierten nicht bei 33 °C, sondern erst bei 66 °C schmilzt. Ab dem mono-substituierten linearen Terthiophen [**R_{20L}-3T**] mit einem Schmelzpunkt von 90 °C überwiegen die Wechselwirkungen der Thiopheneinheiten, was einen sehr ähnlichen Schmelzpunkt mit dem nicht-substituierten Terthiophen [**3T**] mit einem Schmelzpunkt von 95 °C zur Folge hat (Tabelle 6). Doch schon ab dem Quaterthiophen entsteht wiederum eine große Differenz von 67 °C zwischen dem linear mono-substituierten [**R_{20L}-4T**] (148 °C) und dem nicht-substituierten [**4T**] (215 °C). Wie auch bei den verzweigten mono-substituierten Oligothiophenen wird die Differenz der Schmelzpunkte zu den höheren Oligothiophenen geringer. Dies zeigt sich beim linear-substituierten Quinquethiophen [**R_{20L}-5T**], welches einen Schmelzpunkt von 227 °C hat, der im Vergleich zum Quinquethiophen [**5T**] (258 °C) um 31 °C niedriger ist. Auch das linear-substituierte Sexithiophen [**R_{20L}-6T**] mit einem Schmelzpunkt von 297 °C liegt noch um 10 °C unter dem Schmelzpunkt des Sexithiophen [**6T**] mit 307 °C.

Dies zeigt, dass der lineare Alkylrest beim Monothiophen und Bithiophen großen Einfluss hat, was durch den großen Kristallisationsdrang der langen Alkylkette erklärt werden kann. Dabei lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Thiophenzahl der Einfluss des linearen Alkylestes stark abnimmt und dann die starken intermolekularen π - π -Wechselwirkung der Thiopheneinheiten überwiegen. Dies konnte auch schon bei den mono-substituierten verzweigten Oligothiophenen festgestellt werden.

4.6 Synthese der disubstituierten linearen Oligothiophene [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}n\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$]

Die Synthese des 5,5'-Dieicosyl-2,2'-bithiophens [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$] erfolgte mit den Verbindungen 2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}1\mathbf{T}\text{-}\mathbf{Sn}$] (Abbildung 28) und 2-Brom-5-eicosylthiophen [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}1\mathbf{T}\text{-}\mathbf{Br}$]. Dabei wurde zuerst das [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}1\mathbf{T}\text{-}\mathbf{Br}$] durch Umsetzen des [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}1\mathbf{T}$] mit NBS in DMF als Lösungsmittel synthetisiert. Anschließend wurden [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}1\mathbf{T}\text{-}\mathbf{Sn}$] und [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}1\mathbf{T}\text{-}\mathbf{Br}$] in DMF in einer palladiumkatalysierten Stille-Kupplung zum 5,5'-Dieicosyl-2,2'-bithiophen [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$] umgesetzt. Das während der Kupplung ausfallende Rohprodukt wurde mit Aktivkohle aufgereinigt, um 88% des [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$] zu erhalten (Abbildung 49).

Eine direkte Bisalkylierung wie bei der Synthese des [$\mathbf{R}_{20V}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20V}$] und des [$\mathbf{R}_{20V}\text{-}3\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20V}$] (Kapitel 4.8) war hier nicht möglich, da es zu großen Produktverlusten bei der Abtrennung der entstandenen Nebenprodukte [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{H}$] bzw. [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}3\mathbf{T}\text{-}\mathbf{H}$] kam.

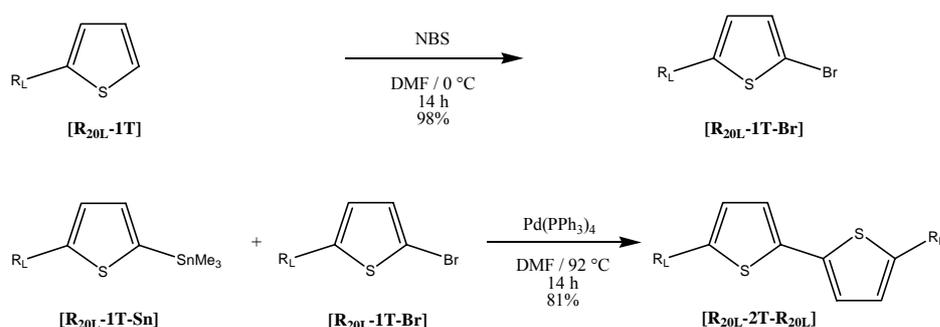


Abbildung 49: Synthese des 5,5'-Dieicosyl-2,2'-bithiophens [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$].

Die Herstellung des 5,5''-Dieicosyl-2,2':5',2''-terthiophens [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}3\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$] erfolgte ebenfalls über eine metallorganische Kreuzkupplung, wobei [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}1\mathbf{T}\text{-}\mathbf{Sn}$] und [$\mathbf{Br}\text{-}1\mathbf{T}\text{-}\mathbf{Br}$] in DMF zum gewünschten Produkt umgesetzt wurden. Nach Umkristallisieren und säulenchromatographischer Aufreinigung wurden 42% des [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}3\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$] erhalten (Abbildung 50).

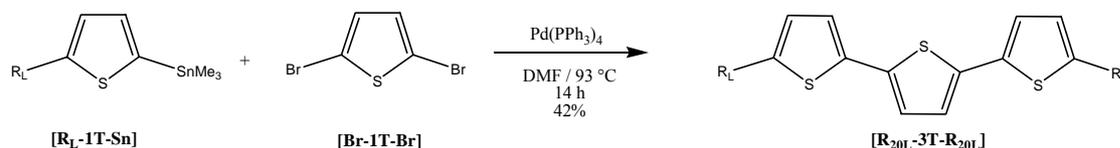


Abbildung 50: Synthese des 5,5''-Dieicosyl-2,2':5',2''-terthiophens [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}3\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$].

Da in dieser Synthese bei der Stille-Kupplung ein großer Anteil an homgekuppeltem Produkt [$\mathbf{R}_{20L}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20L}$] entstand und dieses nicht durch Umkristallisieren entfernt werden konnte, musste säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Doch aufgrund der geringen

Löslichkeit in den verwendeten Laufmitteln kam es oft vor, dass das **[R_{20L}-3T-R_{20L}]** am Säulenende auskristallisierte. Aufgrund dieser Tatsache kam es zu vielen Überlappungsfraktionen, was die relativ geringe Ausbeute erklärt.

Die Darstellung des 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophens **[R_{20L}-4T-R_{20L}]** erfolgte in DMF durch eine Kupplung der Verbindungen 2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen **[R_{20L}-1T-Sn]** und 5,5'-Dibromo-2,2'-bithiophen **[Br-2T-Br]** (Abbildung 51).

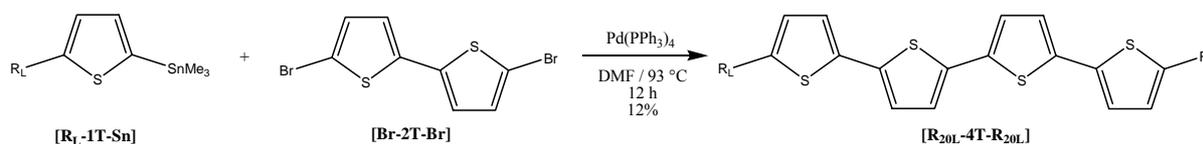


Abbildung 51: Synthese des 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophen **[R_{20L}-4T-R_{20L}]**.

Auch bei dieser Stille-Kupplung gab es einen 25%igen Anteil des Homokuppelungsprodukts **[R_{20L}-2T-R_{20L}]**, welches ebenfalls nicht durch Umkristallisieren entfernt werden konnte. Deshalb wurde versucht, das Produkt säulenchromatographisch aufzureinigen, doch die Elutionskraft von Dichlormethan löste nur die Verunreinigungen, so dass das **[R_{20L}-4T-R_{20L}]** nicht von der Säule eluiert wurde. Um das 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophen doch von der Säule zu desorbieren, wurde ein Gemisch aus Tetrachlorethan und 1,2-Dichlorbenzol verwendet. Anschließend wurde mit Methanol gefällt, wobei 12% des **[R_{20L}-4T-R_{20L}]** erhalten wurden. Wie auch bei der Synthese des **[R_{20L}-3T-R_{20L}]** kann hier die geringe Ausbeute mit der säulenchromatographischen Aufarbeitung erklärt werden.

Die Herstellung des 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophens **[R_{20L}-5T-R_{20L}]** erfolgte auf zwei Synthesewegen: nach Variante 1 über eine Kupplung zwischen **[R_{20L}-1T-Br]** und 5,5''Bis(trimethylzinn)-2,2':5',2''-terthiophen **[Sn-3T-Sn]**. Dabei wurden die beiden Edukte in DMF bei 93 °C zum **[R_{20L}-5T-R_{20L}]** umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und Ethylacetat erhielt man 20% des Quinquethiophens **[R_{20L}-5T-R_{20L}]** (Abbildung 52).

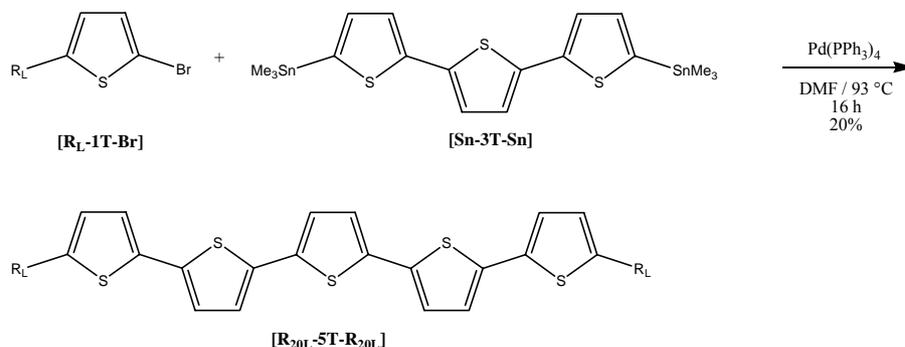


Abbildung 52: Synthese des 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophen **[R_{20L}-5T-R_{20L}]** (Variante 1).

Bei der zweiten Variante erfolgte die Synthese über das 2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen [**R_{20L}-1T-Sn**] und das Bromdiketal [**gesch.dik-Br**], welches mit 77% Ausbeute zu der Zwischenstufe [**R_{20L}-gesch.dik. 5T-R_{20L}**] umgesetzt wurde. Diese wurde dann ohne weitere Aufarbeitung unter Säurekatalyse entschützt. Nach Umkristallisieren aus einem Aceton/Ethylacetat-Gemisch erhielt man dann 82% des [**R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}**]. Dieses wurde mit Lawesson's Reagenz zum [**R_{20L}-5T-R_{20L}**] umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisieren in einem Gemisch aus Dichlormethan und Ethylacetat, wobei 65% des [**R_{20L}-5T-R_{20L}**] erhalten wurden (Abbildung 53).

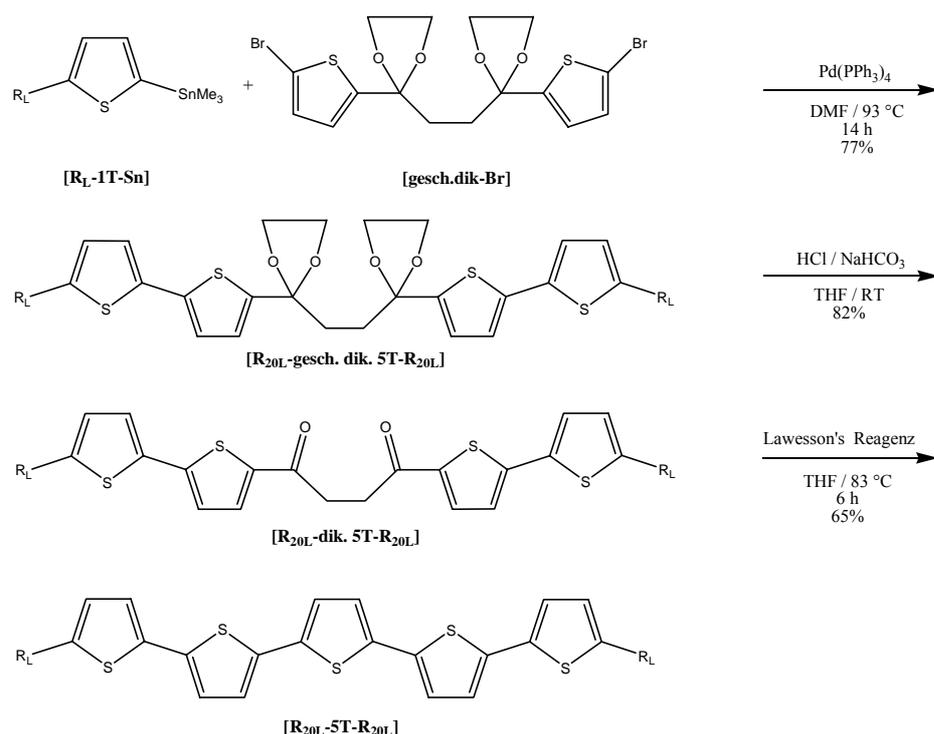


Abbildung 53: Synthese des 5,5''''-Dieicosyl-2,2': 5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [**R_{20L}-5T-R_{20L}**] (Variante 2).

Beim Vergleich der beiden Synthesestrategien fällt auf, dass Variante 2, welche über die löslichen Zwischenstufen zu [**R_{20L}-5T-R_{20L}**] führte, mit 41% Ausbeute um 21%-Punkte höher war als Variante 1. Ein möglicher Grund hierfür war, dass sich während der Stille-Kupplung zum [**R_{20L}-gesch.dik. 5T-R_{20L}**] keine Nebenprodukte bildeten, die dann aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit zusammen mit dem Produkt ausfallen konnten. Bei der direkten Synthese mit den Edukten [**R_{20L}-1T-Br**] und [**Sn-3T-Sn**] konnte die Bildung von Nebenprodukten ([**R_{20L}-4T**]) im MS nachgewiesen werden. Aus diesem Grund erfolgte eine intensivere Aufreinigung durch mehrfaches Umkristallisieren, was zu schlechteren Ausbeuten führte.

Für die Darstellung des 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-sexithiophens [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] musste zuerst das [**R_{20L}-3T-Br**] synthetisiert werden. Dazu wurde [**R_{20L}-3T**] mit NBS umgesetzt. Dabei wurden nach Aufarbeitung 63% des 5-Brom-5''-eicosyl 2, 2': 5', 2''-terthiophens [**R_{20L}-3T-Br**] erhalten. Dieses [**R_{20L}-3T-Br**] wurde dann zusammen mit [**R_{20L}-3T-Sn**] unter Palladium-Katalyse zum [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] umgesetzt. Hierbei konnten nach mehrmaligem Waschen mit THF und Aceton 32% des [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] erhalten werden (Abbildung 54).

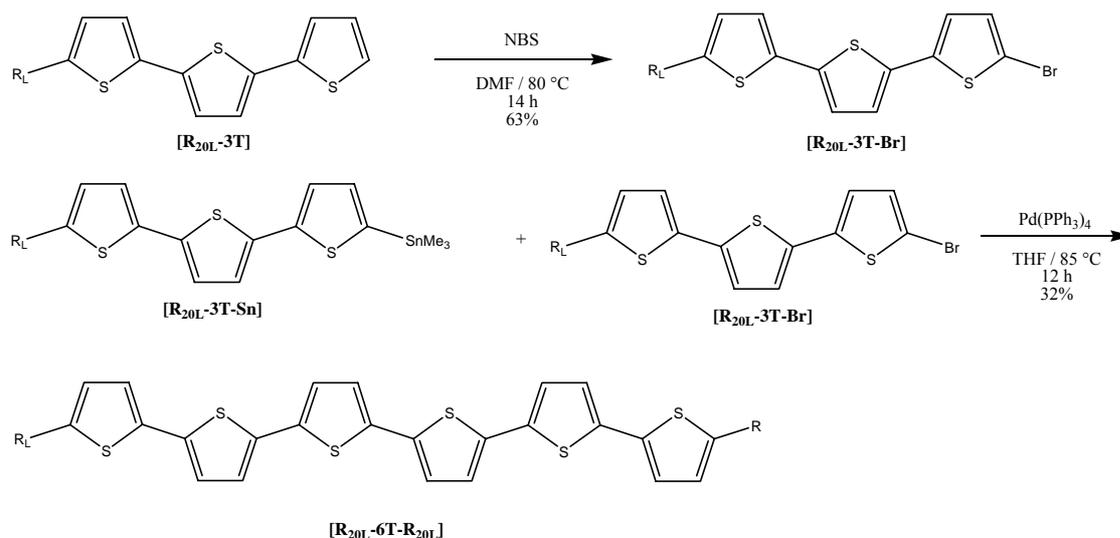


Abbildung 54: Synthese des 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-sexithiophens [**R_{20L}-6T-R_{20L}**].

Eine weitere Möglichkeit, [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] herzustellen, war die Kupplung des [**R_{20L}-2T-Sn**] mit dem 5,5'-Dibromo-2,2'-bithiophen [**Br-2T-Br**]. Dabei kam es als unerwünschte Nebenreaktion zur Homokupplung des [**R_{20L}-2T-Sn**], wobei sich [**R_{20L}-4T-R_{20L}**] bildete. Des Weiteren kam es aufgrund der Schwerlöslichkeit des Zwischenprodukts auch zu einer Einfach-Kupplung, bei der das Produkt [**R_{20L}-4T**] ausfiel. Das Abtrennen des einfachgekuppelten [**R_{20L}-4T**] erfolgte über Umkristallisieren aus Ethylacetat, doch die Abtrennung des [**R_{20L}-4T-R_{20L}**] war nicht möglich. Somit ist die gewählte Synthesevariante zur Herstellung des dialkylierten linearen Sexithiophens [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] sehr gut, da auch bei auftretenden Nebenreaktionen das [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] entstand und isoliert werden konnte.

Die Synthese des 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-septithiophens [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] erfolgte über das 5-Trimethylstannyl-5''-eicosyl-2,2'-bithiophen [**R_{20L}-2T-Sn**] und das Bromdiketal [**gesch.dik-Br**], welche mit 49% Ausbeute zu der [**R_{20L}-gesch.dik. 7T-R_{20L}**] Zwischenstufe reagierten. Das erhaltene [**R_{20L}-gesch.dik. 7T-R_{20L}**] wurde dann ohne weitere Aufarbeitung sauer entschützt. Nach Umkristallisieren aus THF und Ethylacetat erhielt man 7% des [**R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}**]. Dieses wurde mit Lawesson's

Reagenz zum **[R_{20L}-7T-R_{20L}]** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus einem Dichlormethan/THF-Gemisch, wobei 59% des **[R_{20L}-7T-R_{20L}]** erhalten wurden (Abbildung 55).

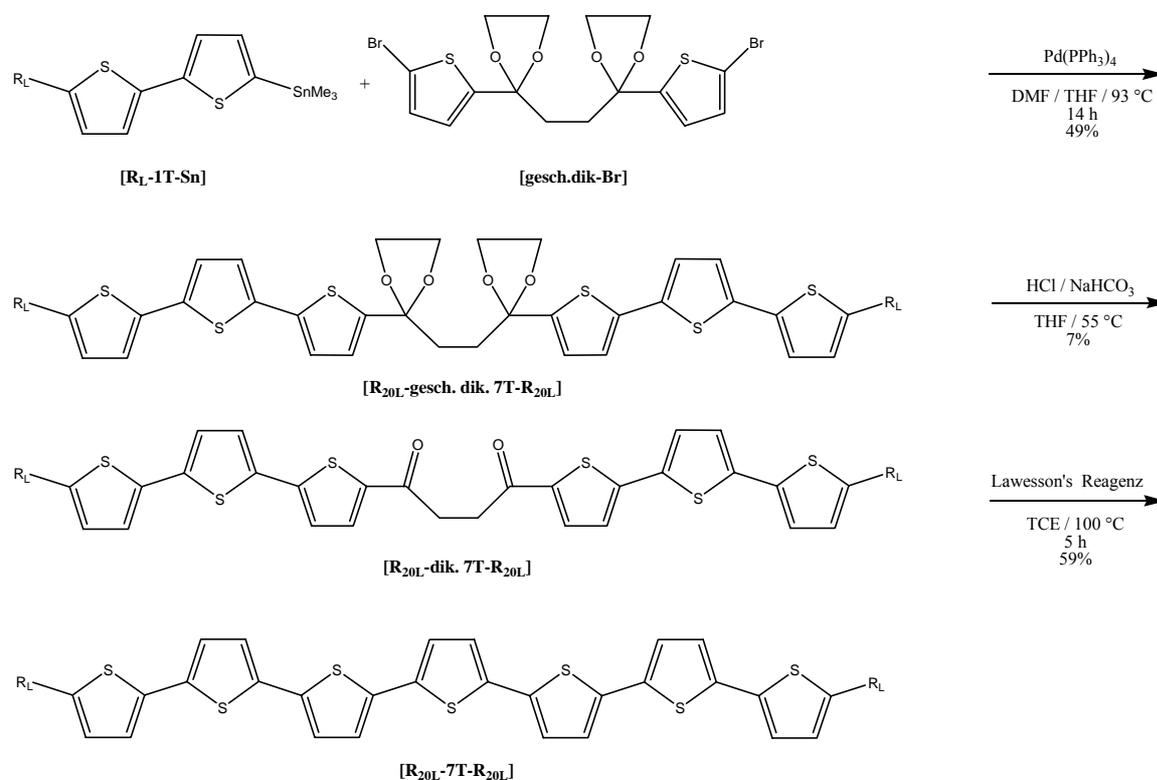


Abbildung 55: Synthese des 5,5''''''-Dicicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''':5''''''''-septithiophens **[R_{20L}-7T-R_{20L}]**.

Hier zeigte sich deutlich, dass mit zunehmender Anzahl an Thiophenringen die Ausbeuten trotz der durch die Ethylenglykolschutzgruppen erhöhten Löslichkeit der Zwischenstufen bei dieser Synthese rapide abnahmen. Dies liegt vor allem an den starken π - π -Wechselwirkungen mit zunehmender Anzahl an Thiopheneinheiten, was zu einer zunehmend schlechten Löslichkeit der Produkte und der damit verbunden Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung zur Darstellung der sauberen Produkte führt. Besonders das Neutralwaschen und das Aufreinigen des **[R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}]** – wobei es zu einem erheblichen Ausbeuteverlust kam – zeigte diese Problematik (Abbildung 55). Auch das Entfernen des Homokupplungsprodukts **[R_{20L}-4T-R_{20L}]**, welches zu 12% bei der Kupplung entstand, durch Umkristallisieren aus THF und Ethylacetat führte zu erheblichem Produktverlust. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des **[R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}]** erfolgte der Umsatz zum **[R_{20L}-7T-R_{20L}]** in Tetrachlorethan. Vor allem der höhere Chlorierungsgrad und der höhere Siedepunkt dieses Lösungsmittels trugen dazu bei, dass das Produkt ausreichend gelöst werden konnte, um die Ringschlussreaktion zu begünstigen.

4.7 Optische und thermische Eigenschaften der disubstituierten linearen Oligothiophene

4.7.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der disubstituierten linearen Oligothiophene [**R_{20L}-2T-R_{20L}**], [**R_{20L}-3T-R_{20L}**], [**R_{20L}-4T-R_{20L}**], [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] wurden in 1, 1, 2, 2-Tetrachlorethan ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) gemessen. Dieses Lösungsmittel erwies sich als dasjenige mit den besten Löslichkeitseigenschaften, insbesondere für die höheren Oligomere. Jedoch kann durch eine Überlagerung des Absorptionssignals des Lösungsmittels das mono-substituierte Thiophen [**R_{20V}-1T-R_{20V}**] nicht vermessen werden. In Tabelle 7 sind die Absorptionsmaxima und die Extinktions-Koeffizienten der disubstituierten Oligothiophene wie auch der unsubstituierten Spezies angegeben.

Tabelle 7: Optische Eigenschaften der disubstituierten linearen und der entsprechend unsubstituierten Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$ [nm] ^[a] | ϵ [mol \cdot l $^{-1}\cdot$ cm $^{-1}$] ^[a] | Energie [eV] | Verbindung | $\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$ [nm] ^[b] | ϵ [mol \cdot l $^{-1}\cdot$ cm $^{-1}$] ^[b] | Energie [eV] |
|---|--|---|-----------------|------------------------------|--|---|---------------------|
| R_{20L}-2T-R_{20L} | 317 (325) ^[b] | 10572 | 3,89 | H-2T-H | 324 | 9998 | 3.83 |
| R_{20L}-3T-R_{20L} | 352 | 16754 | 3,51 | H-3T-H | 367 | 26246 | 3.38 |
| R_{20L}-4T-R_{20L} | 390 | 26026 | 3,18 | H-4T-H | 400 | 32908 | 3.10 |
| R_{20L}-5T-R_{20L} | 412 | 29478 ^[d] | 3,01 | H-5T-H ^[c] | 416 ^[c] | 54954 ^[c] | 2.98 ^[c] |
| R_{20L}-6T-R_{20L} | 436 | 32800 ^[d] | 2,84 | H-6T-H ^[c] | 432 ^[c] | 60255 ^[c] | 2.87 ^[c] |
| R_{20L}-7T-R_{20L} | 450 | 38020 ^[e] | 2,76 | H-7T-H ^[c] | 440 ^[c] | - | 2,82 ^[c] |

^[a] $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l - ^[b] Schulter - ^[c] Lösungsmittel CHCl₃^[4] - ^[d] bei 80 °C bestimmt - ^[e] 95 °C plus Heatgun.

Wie bei den mono-substituierten Bithiophenen [**R_{20V}-2T-H**] und [**R_{20L}-2T-H**] ist auch bei dem [**R_{20L}-2T-R_{20L}**] eine Schulter bei 325 nm im Absorptionssignal zu erkennen, die zweite Schulter bei 343 nm kann nicht detektiert werden. Bei den Verbindungen [**R_{20L}-3T-R_{20L}**] (352 nm) und [**R_{20L}-4T-R_{20L}**] (390 nm) sind die Absorptionsverschiebungen dieselben wie bei den bei den mono-substituierten Oligothiophenen. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Art der Substitution bei den niedrigen Oligothiophenen (**[3T]**-**[4T]**) nicht auf das Absorptionsverhalten auswirkt. Unterschiede zwischen den verschiedenen substituierten Verbindungen lassen sich erst ab dem Quinquethiophen feststellen.

Hierbei kommt es beim dialkylierten Quinquethiophen [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], beim dialkylierten Sexithiophen [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und dialkylierten Septithiophen [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] zu einer Abweichung der Absorptionssignale. Es zeigt sich, dass die Verbindungen [**R_{20V}-5T**] mit 420 nm und [**5T**] mit 416 nm am weitesten rotverschoben sind. Mit 412 nm für das [**R_{20L}-5T-R_{20L}**] und 408 nm für das [**R_{20L}-5T**] ist festzustellen, dass kein großer Einfluss entsteht, ob nun das Thiophen di- oder mono-substituiert ist. Diese gute Übereinstimmung der mono- und disubstituiert linearen Verbindungen gilt aber schon nicht mehr für die Sexithiophene. Dabei hat das [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] mit 436 nm einen um 10 nm höher liegendes Absorptionsmaximum als das einfach substituierte lineare Sexithiophen [**R_{20L}-6T**] (426 nm). Das unsubstituierte [**H-6T-H**] mit 433 nm und das einfach substituierte verzweigte [**R_{20V}-6T**] mit 432 nm liegen beide zwischen den Absorptionssignalen des [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und des [**R_{20L}-6T**]. Dieser Unterschied könnte daher rühren, dass das UV-Spektrum des [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] nur bei 80 °C ohne Aggregationspeak aufgezeichnet werden konnte, da sich hier nicht wie beim [**R_{20L}-6T**] die Schultern erst nach einigen Wochen ausbildeten, sondern schon nach wenigen Minuten. Aufgrund dieser Tatsache könnte der Absorptionsunterschied erklärt werden. Doch bei den bisher in der Literatur^[52, 53] bekannten Thiophenverbindungen entsteht bei höherer Temperatur eine freie Drehbarkeit zwischen den einzelnen Thiopheneinheiten, wobei eine schlechtere Konjugation entsteht, was zu einer geringeren Absorptionswellenlänge führt. Aus diesem Grund sollte das [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] eine geringere Absorptionswellenlänge haben als das [**R_{20L}-6T**]. Hierbei haben jedoch die verwendeten linearen α,ω -Alkylsubstituenten einen großen Einfluss, so dass die Konjugation beim dialkylierten Sexithiophen [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] deutlich besser ist als die des mono-substituierten [**R_{20L}-6T**], womit die geringere Absorptionswellenlänge des [**R_{20L}-6T**] erklärt werden könnte. Das UV-Spektrum des [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] (450 nm) kann nur bei 95 °C und vorherigem Aufheizen mit der Heatgun ohne diese Aggregationsschulter erhalten werden. Auch hier ist die Absorptionswellenlänge um 10 nm weiter rotverschoben als bei der in der Literatur^[4] angegebenen Verbindung [**H-7T-H**] (440 nm). Ein Vergleich mit den höheren monoalkylierten Verbindungen ist hier nicht möglich, da diese nicht rein synthetisiert werden konnten. Auch beim [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] ist der Einfluss des Substituenten auf die Konjugation festzustellen, aufgrund dessen das disubstituierte lineare Septithiophen [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] trotz erhöhter Temperatur beim Messen ein längerwelliges Absorptionsmaximum hat als das [**7T**]. Die Absorptionsspektren der disubstituierten linearen Oligothiophene [**R_{20L}-2T-R_{20L}**], [**R_{20L}-3T-R_{20L}**], [**R_{20L}-4T-R_{20L}**], [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] sind in Abbildung 56 dargestellt.

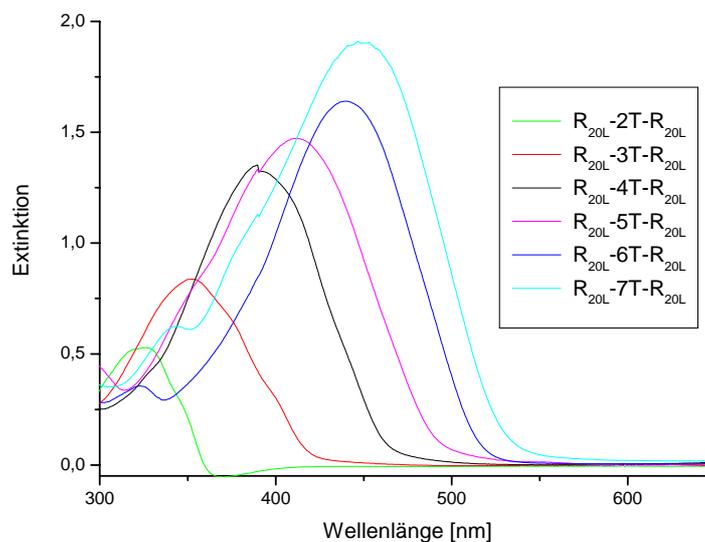


Abbildung 56: UV/Vis -Spektren der disubstituierten linearen Oligothiophene ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in TCE bei RT und bei 80 °C.

Werden nun die erhaltenen Energien aus Tabelle 7 gegen die inverse Kettenlänge der Thiopheneinheiten aufgetragen, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Absorptionsmaximum für das disubstituierte lineare Polythiophen. Die Absorptionsmaxima von $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-1T-R}_{20\text{L}}]$ und $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-2T-R}_{20\text{L}}]$ wurden aus den bekannten Gründen (Kapitel 4.3.1) bei dieser Auftragung nicht miteinbezogen. Die daraus resultierende Auftragung der Energien gegen die inverse Kettenlänge der homologen Thiophenreihe von $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-3T-R}_{20\text{L}}]$ bis $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-7T-R}_{20\text{L}}]$ ergibt aus der Regressionsgeraden ($R = 0.999$) und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 564 nm (2.20 eV) ein Maximum für das Polythiophen (Abbildung 57). Im Vergleich mit dem mono-substituierten verzweigten Polythiophenen mit 561 nm (2.21 eV) zeigt sich, dass diese sehr ähnlich sind. Ein Unterschied von 34 nm (0.15 eV) kann bei dem Vergleich mit der α -mono-substituierten linearen Spezies festgestellt werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte das höheren Absorptionsmaximum der Verbindungen $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-6T-R}_{20\text{L}}]$ sein, welches um 10 nm von denen des mono-substituierten Sexithiophens $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-6T}]$ abweicht. Bei Vergleich des Absorptionsmaximums des Polythiophens mit dem des mono-n-dodecyl-substituierten Polythiophens (524 nm, 2.37 eV) fällt auf, dass es um 0.17 eV abweicht.^[99] Vergleicht man das Absorptionsmaximum des α,ω -disubstituierten linearen Polythiophens mit dem des cyclohexyl-substituierten α,ω -Polythiophens (538 nm, 2.30 eV) ist ebenfalls ein Unterschied von 0.1 eV zu erkennen.^[4]

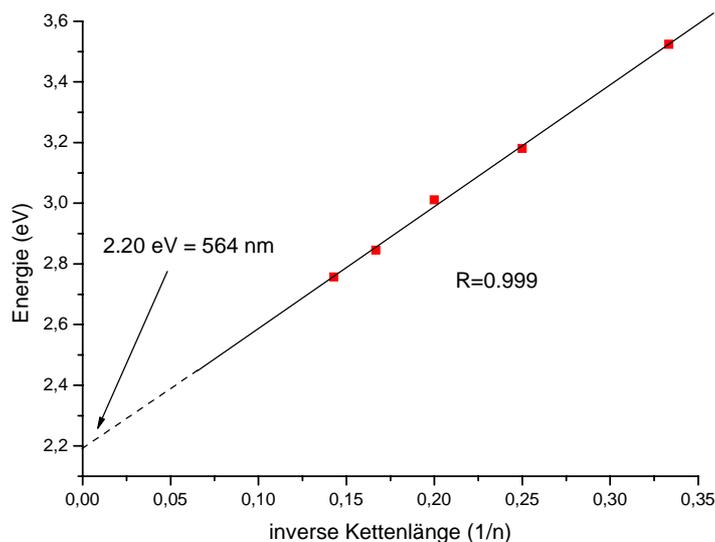


Abbildung 57: Auftragung des Absorptionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der disubstituierten linearen Thiophenoligomere in TCE bei RT und bei 80 °C.

4.7.2 Aggregationsverhalten der disubstituierten linearen Oligothiophene

Auch bei den disubstituierten linearen Oligothiophenen $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-5T-R}_{20\text{L}}]$, $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-6T-R}_{20\text{L}}]$ und $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-7T-R}_{20\text{L}}]$ lässt sich in Lösung ein Aggregationsverhalten beobachten, wobei die Art der Aggregation dieselbe ist wie die des mono-substituierten Sexithiophens. Dabei bilden sich bei Raumtemperatur allerdings schon nach wenigen Stunden im UV/Vis-Spektrum hypsochrom verschobene Peaks aus. Hierbei zeigt sich, dass die Festkörperspektren der Verbindungen $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-6T-R}_{20\text{L}}]$ und $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-7T-R}_{20\text{L}}]$ auch eine hypsochrome Verschiebung aufweisen, welche jedoch nicht so stark ausgeprägt ist, wie in Lösung (Abbildung 60).^[56, 58, 102] Des weiteren können im Festkörperspektrum der linear dialkylierten Sexi- und Septithiophene Schultern detektiert werden, welche denen der Verbindungen $[\mathbf{R}_{20\text{V}}\text{-6T-R}_{20\text{V}}]$ und $[\mathbf{R}_{20\text{V}}\text{-7T-R}_{20\text{V}}]$ im Festkörperspektrum ähnlich sind.^[95] Erklärt wird dies über das Zusammenlagern einzelner Moleküle zu H-Aggregaten, welche aufgrund von intermolekularen π - π -Wechselwirkungen entstehen.^[9, 64, 106-108] Diese Aggregate bewirken durch Schwingungsfeinstrukturen im UV/Vis-Spektrum zusätzlich zur Absorption der molekulare gelösten Spezies Schultern und ein weiteres Maximum. Diese Aggregationsbanden können durch den Zeitfaktor und den Temperaturfaktor beeinflusst werden. Beim $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-5T-R}_{20\text{L}}]$ liegt das Absorptionsmaximum dieses Aggregationspeaks bei 348 nm, was einer Blauverschiebung zu der am Anfang in Lösung vorkommenden molekular gelösten Spezies von 68 nm entspricht.

Wird die Lösung auf 60 °C erhitzt, liegt nur die molekular gelöste Spezies vor. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes bei 369 nm bei langsamem Aufheizen des $[R_{20L}-5T-R_{20L}]$ verstärkt die Annahme, dass es sich hierbei um zwei unterschiedliche Spezies in Lösung handelt, die durch Zeit und Temperatur ineinander überführt werden können (Abbildung 58).^[52, 53, 56]

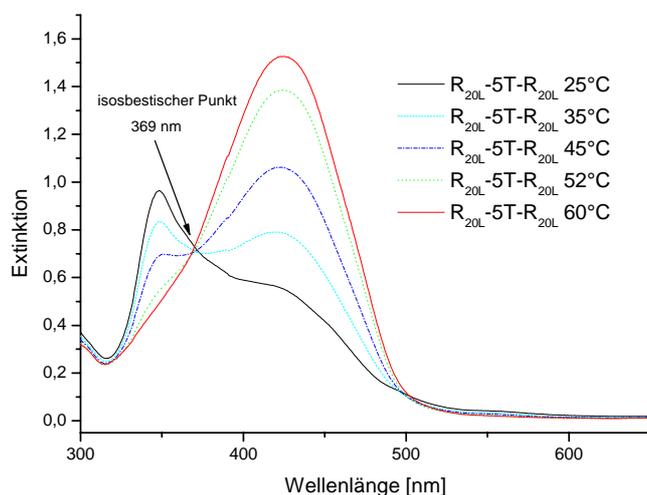


Abbildung 58: Temperaturabhängiges UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L}-5T-R_{20L}]$ in Tetrachlorethan.

Ebenso verhält sich auch das $[R_{20L}-6T-R_{20L}]$. Hier liegt das Absorptionsmaximum dieses Aggregationspeaks bei 368 nm, was einer hypsochromen Verschiebung von 68 nm zur Absorption der molekular gelösten Spezies entspricht. Es tritt wiederum beim langsamen Aufheizen der Probe ein isosbestischer Punkt bei 384 nm auf (Abbildung 59). Im geglätteten Festkörperspektrum kann ebenfalls ein Shift von 58 nm im Vergleich zu der molekular gelösten Spezies detektiert werden.

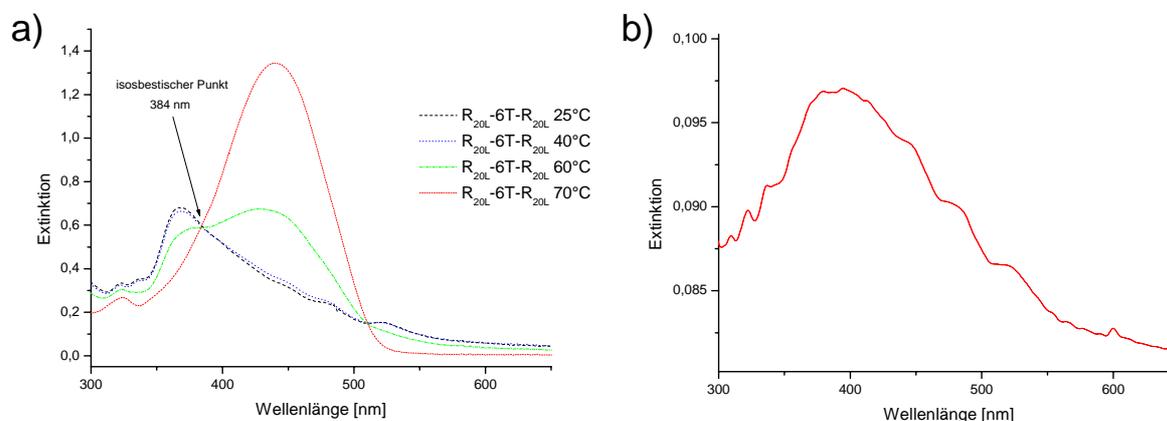


Abbildung 59: a) Temperaturabhängiges UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L}-6T-R_{20L}]$ in Tetrachlorethan; b) geglättetes Festkörperspektrum von $[R_{20L}-6T-R_{20L}]$.

Beim $[R_{20L}-7T-R_{20L}]$ kommt es zur Ausbildung eines Aggregationspeaks bei 376 nm, was einer Blauverschiebung von 74 nm zu der molekular gelösten Spezies entspricht. Es tritt wiederum beim langsamen Aufheizen der Probe ein isobestischer Punkt bei 388 nm auf (Abbildung 60). Dabei kann die molekular gelöste Spezies nur mit externem Heizen (Heatgun) erhalten werden. Auch beim $[R_{20L}-7T-R_{20L}]$ wird im geglätteten Festkörperspektrum ein hypsochromer Shift von 52 nm im Vergleich zu der molekular gelösten Spezies erhalten.

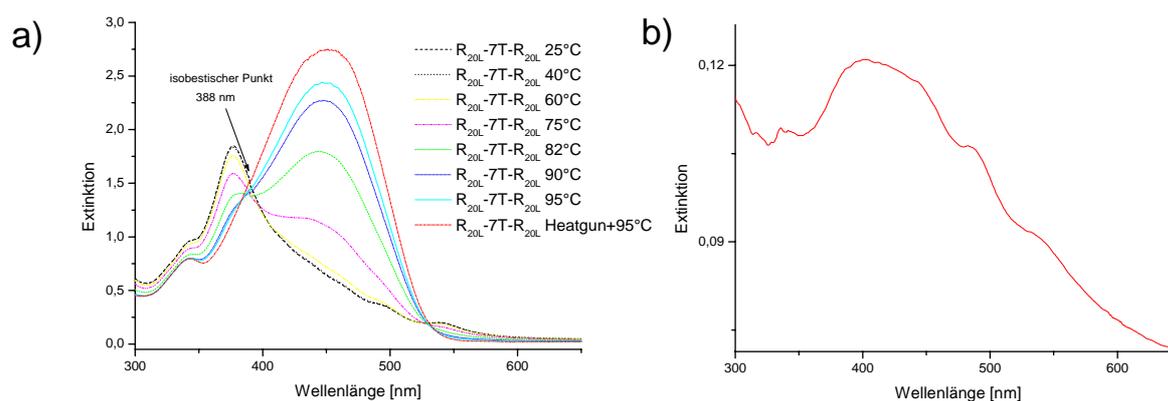


Abbildung 60: a) Temperaturabhängiges UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L}-7T-R_{20L}]$ in Tetrachlorethan; b) geglättetes Festkörperspektrum von $[R_{20L}-7T-R_{20L}]$.

Wie auch bei den mono-substituierten linearen Thiophenen kann durch Zugabe eines schlechten Lösungsmittels (z.B. Methanol) die Bildung der H-Aggregate beschleunigt werden, aber auch bei Verbindungen erzeugt werden, die über den zeitlichen Verlauf keine Aggregation und somit keine Ausbildung eines hypsochromen Peaks bei Raumtemperatur zeigten. Bei Methanolzugabe zu der Verbindung $[R_{20L}-3T-R_{20L}]$ kann die Ausbildung eines Aggregationspeaks bei 346 nm beobachtet werden. Dasselbe wurde erhalten, wenn Methanol zu der Lösung des $[R_{20L}-4T-R_{20L}]$ hinzugegeben wird. Dabei bildete sich ein hypsochrom verschobener Peak bei 350 nm aus. Die Differenz zwischen dem Peak der molekular gelösten Spezies und der aggregierten Spezies ist beim $[R_{20L}-3T-R_{20L}]$ 31 nm und beim $[R_{20L}-4T-R_{20L}]$ 41 nm (Abbildung 61). Es zeigt sich, dass die Differenz zwischen dem neu gebildeten Aggregationspeak und der molekular gelösten Spezies mit Erhöhung der Zahl der Thiopheneinheiten zunimmt, wobei ein Ansteigen vom $[R_{20L}-3T-R_{20L}]$ mit 31 nm bis zum $[R_{20L}-7T-R_{20L}]$ mit 74 nm zu beobachten ist.

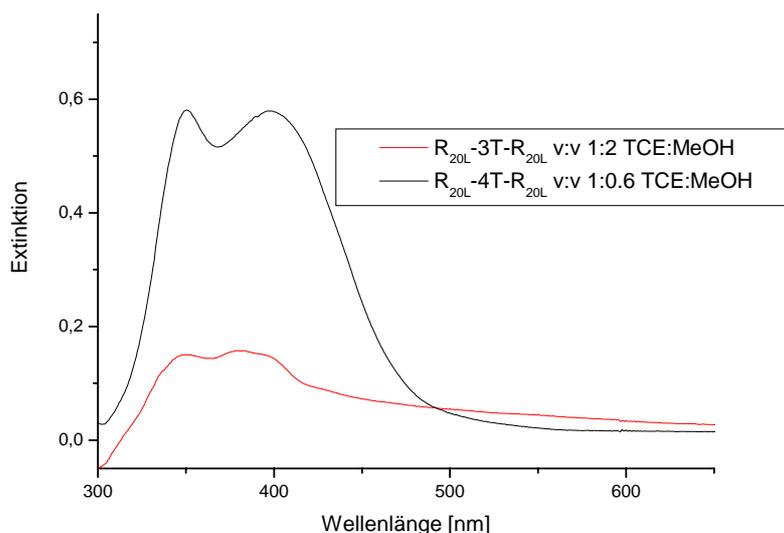


Abbildung 61: UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L}$ -3T- $R_{20L}]$ und $[R_{20L}$ -4T- $R_{20L}]$ in TCE nach MeOH-Zugabe.

Im Vergleich zu den mono-substituierten linearen Thiophenen kann hier auch beim $[R_{20L}$ -3T- $R_{20L}]$ durch Zugabe von Methanol die Ausbildung des Aggregationspeaks beobachtet werden. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Anzahl der Seitenketten einen sehr starken Einfluss auf die Aggregation hat. Dabei ist festzustellen, dass bei den disubstituierten linearen Oligothiophenen die Aggregationsbildung deutlich ausgeprägter ist als bei den mono-substituierten. Hiermit kann behauptet werden, dass es aufgrund der zweiten Alkylkette zu einem besseren π - π -Stacking kommt, was für eine höhere Ordnung der Oligothiophene in aggregierter Form spricht.

4.7.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die korrigierten Emissionsspektren der disubstituierten linearen Oligothiophene $[R_{20L}$ -2T- $R_{20L}]$, $[R_{20L}$ -3T- $R_{20L}]$, $[R_{20L}$ -4T- $R_{20L}]$, $[R_{20L}$ -5T- $R_{20L}]$, $[R_{20L}$ -6T- $R_{20L}]$ und $[R_{20L}$ -7T- $R_{20L}]$ wurden in Tetrachlorethan gemessen (Abbildung 62). Dabei betrug die Konzentration der gemessenen Lösungen $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Aufgrund der geringen Anregungswellenlängen von 248 nm für das $[R_{20L}$ -1T- $R_{20L}]$ und von 325 nm für das des $[R_{20L}$ -2T- $R_{20L}]$ gab es eine Überlagerung der Signale mit dem des Lösungsmittels. Deshalb können diese Spektren gar nicht oder nur zum Teil vermessen werden. Alle Emissionsspektren sind bei dieser Verbindungsklasse bei 80 °C aufgenommen. Die absoluten Emissionsmaxima und die Stokes-Shifts der disubstituierten linearen Oligothiophene sind in Tabelle 8 angegeben.

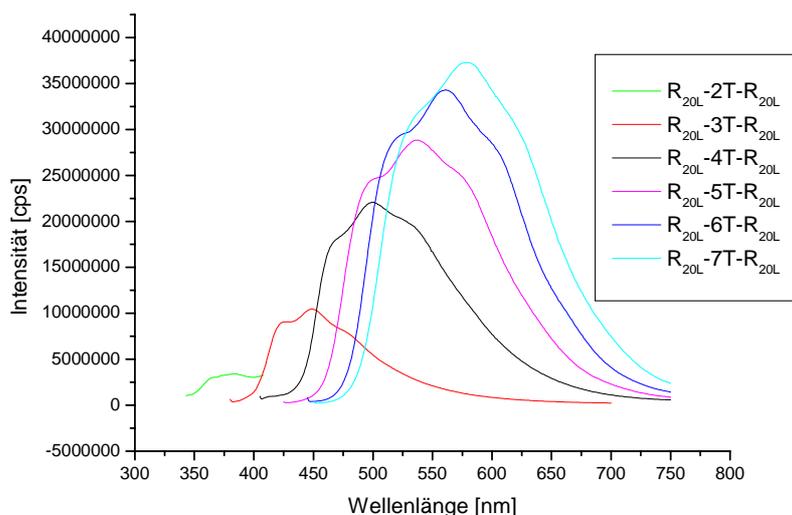


Abbildung 62: Emissionsspektren der disubstituierten linearen Oligothiophene gemessen in TCE bei 80 °C mit den Anregungswellenlängen für $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-2T-R}_{20\text{L}}]$ ($\lambda = 325$ nm), $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-3T-R}_{20\text{L}}]$ ($\lambda = 370$ nm), $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-4T-R}_{20\text{L}}]$ ($\lambda = 400$ nm), $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-5T-R}_{20\text{L}}]$ ($\lambda = 420$ nm), $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-6T-R}_{20\text{L}}]$ ($\lambda = 440$ nm), $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-7T-R}_{20\text{L}}]$ ($\lambda = 450$ nm).

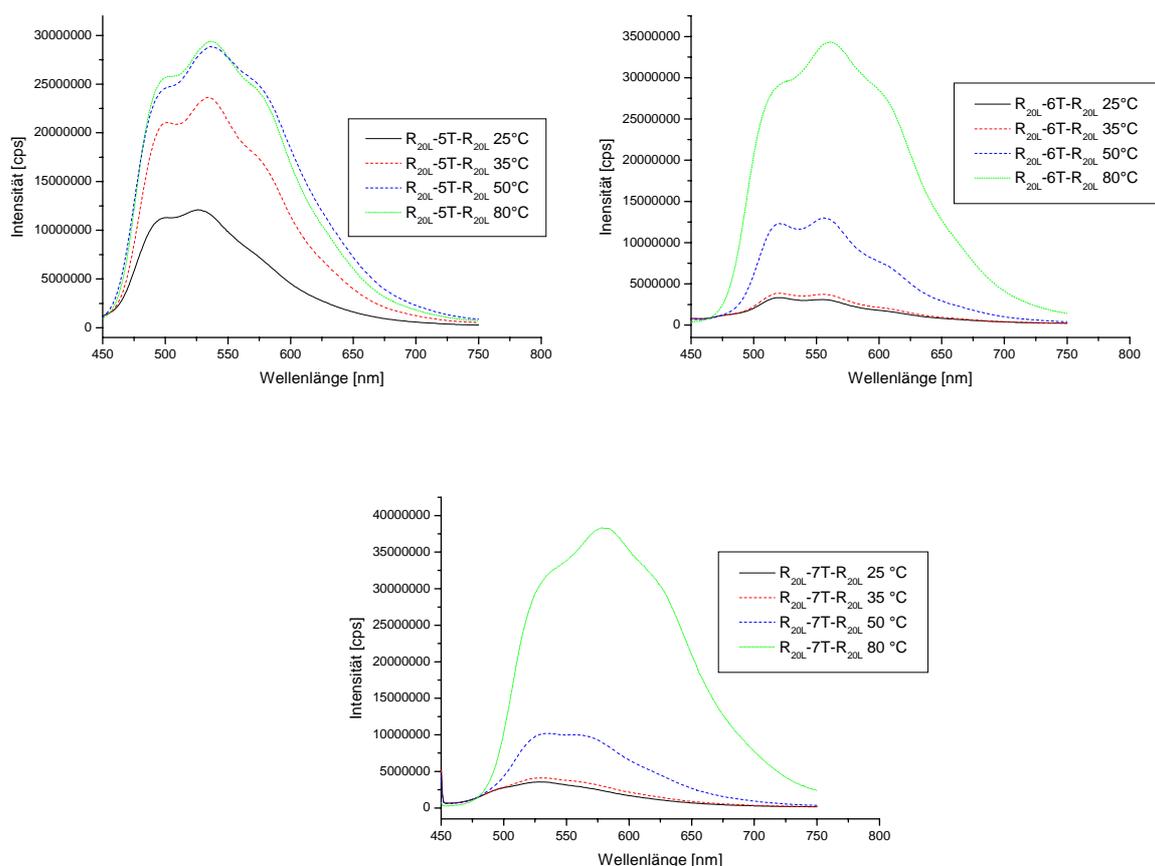
Wie auch bei den mono-substituierten Oligothiophenen kann hier erst ab dem $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-3T-R}_{20\text{L}}]$ das Auftreten der zwei Schultern in den Emissionspeaks erkannt werden. Dabei sind die Emissionswerte der disubstituierten Oligothiophene denen der mono-substituierten Oligothiophene sehr ähnlich. Die höhere Fluoreszenzintensität der dialkylierten linearen Verbindungen könnte durch die Messung bei erhöhter Temperatur (80 °C) erklärt werden, da die Fluoreszenzintensität mit höherer Temperatur ansteigt.^[61] Die erhaltenen Werte der Stokes-Shifts für die disubstituierten linearen Oligothiophene liegen im Bereich von 4100 bis 5600 cm^{-1} . Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den α -mono-alkylierten verzweigten und linearen wie auch mit den unsubstituierten Verbindungen, wobei bei den dialkylierten linearen Verbindungen auffallend ist, dass der Stokes-Shift für das $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-2T-R}_{20\text{L}}]$ im Vergleich zu den α -mono-alkylierten sehr niedrig ist. Ab dem $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-3T-R}_{20\text{L}}]$ bis zum $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-7T-R}_{20\text{L}}]$ nimmt der Stokes-Shifts ab.

Tabelle 8: Emissionseigenschaften der disubstituierten linearen Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm] ^[a] | Energie [eV] | Stokes Shift [cm ⁻¹] |
|---|---|-----------------|-------------------------------------|
| R_{20L}-2T-R_{20L} | 382 | 3.28 | 4172 |
| R_{20L}-3T-R_{20L} | (423) ^[b] 450 (481) ^[b] | 2.76 | 5653 |
| R_{20L}-4T-R_{20L} | (467) ^[b] 501 (539) ^[b] | 2.48 | 5575 |
| R_{20L}-5T-R_{20L} | (496) ^[b] 538 (579) ^[b] | 2.31 | 5554 |
| R_{20L}-6T-R_{20L} | (523) ^[b] 561 (608) ^[b] | 2.21 | 5246 |
| R_{20L}-7T-R_{20L} | (534) ^[b] 581 (625) ^[b] | 2.14 | 5010 |

^[a] Anregungswellenlänge ist Maximum des Anregungsspektrums, T = 80 °C - ^[b] Schulter.

Bei den Emissionsmessungen der disubstituierten linearen Oligothiophene war es nötig, bei 80 °C zu messen, da es bei den Verbindungen [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] aufgrund der H-Aggregation, welche zuvor in der UV/Vis-Spektroskopie (Kapitel 4.7.1) ausführlich beschrieben wurde, zu einer sehr starken Abschwächung der Fluoreszenz kommt (Abbildung 63).^[59, 60]

**Abbildung 63:** Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren der disubstituierten linearen Oligothiophene [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und [**R_{20L}-7T-R_{20L}**].

In den Fluoreszenzspektren in Abbildung 63 lässt sich deutlich erkennen, dass die gebildete aggregierte Spezies weniger fluoreszenzaktiv ist als die molekulare, da bei H-Aggregaten die Fluoreszenzübergänge aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands in den Grundzustand durch die Auswahlregeln verboten sind. Deshalb muss die Energieabgabe bei Aggregaten strahlungslos erfolgen. Die trotzdem erhaltene geringe Fluoreszenzintensität stammt noch von einzelnen gelösten Molekülen. Erst bei höheren Temperaturen und somit bei zunehmender Konzentration der molekular gelösten Spezies ist eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzintensität bemerkbar. Dies ist nach Henze et al.^[61] ein Hinweis auf das Vorkommen von H-Aggregaten. Jedoch wird auch beschrieben, dass bei Erhöhung der Temperatur das Fluoreszenzmaximum hypschrom verschoben wird. Diese Verschiebung kann aber bei den in Abbildung 63 gezeigten Fluoreszenzspektren nicht beobachtet werden. Es wird nur eine Intensitätszunahme mit Erhöhung der Temperatur erhalten.^[59-61, 64]

Werden nun die erhaltenen Emissionsenergien (Tabelle 8) gegen die inverse Kettenlänge der Thiophenoligomere aufgetragen, erhält man bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Emissionsmaximum für ein disubstituiertes lineares Polythiophen (Abbildung 64). Die daraus resultierende Auftragung der homologen Thiophenreihe von $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-}2\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20\text{L}}]$ bis $[\mathbf{R}_{20\text{L}}\text{-}7\mathbf{T}\text{-}\mathbf{R}_{20\text{L}}]$ ergibt aus der Regressionsgeraden und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 738 nm (1.68 eV) ($R = 0.999$) ein Emissionsmaximum für das Polythiophen.^[109] Beim Vergleich mit den α -mono-substituierten Oligomeren zeigt sich, dass dieselben Emissionswerte 738 nm (1.68 eV) für das Polythiophen erhalten werden.

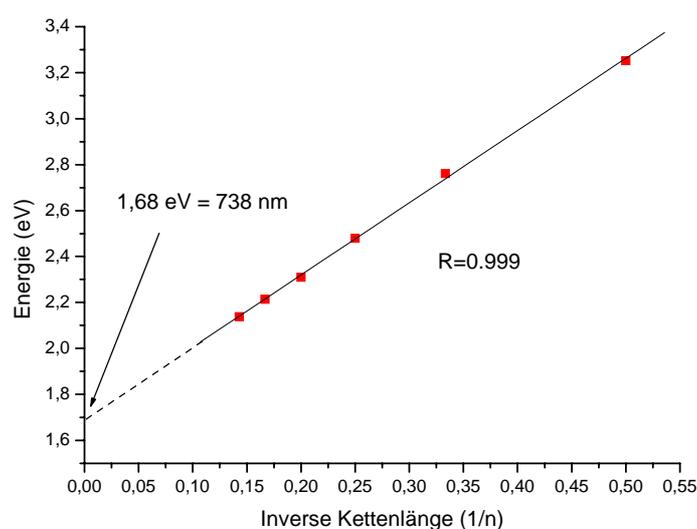


Abbildung 64: Auftragung des Emissionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der disubstituierten linearen Thiophenoligomere in TCE bei 80 °C.

4.7.4 Thermische Eigenschaften

Die einzelnen Verbindungen wurden auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Dabei wurden die Daten aus der DSC (N₂-Atmosphäre, Heizrate (10 °C/min), Temperaturbereich (-50 °C-300 °C), Tieftemperaturbereich (-140 °C - 40 °C), 2. Heizlauf, 1. Kühllauf) verwendet, um mögliche Glaspunkte oder flüssigkristalline Phasen zu erkennen. Flüssigkristalline Phasen wurden dann mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Phasenübergänge sowie deren Enthalpien wurden aus den DSC-Diagrammen bestimmt und sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Thermische Eigenschaften der disubstituierten linearen Oligothiophene.

| Verbindung | Phasenübergänge und Enthalpien T [°C] und (ΔH [kJ/mol]) | Kristallisationspunkt [°C] (ΔH [kJ/mol]) |
|--|---|--|
| R_{20L}-2T-R_{20L} | K ^[a] → 88 °C (46.9) → I ^[c] | 77 (-109.1) |
| R_{20L}-3T-R_{20L} | K ^[a] → 98 °C (113.2) LC ^[b] → 103 °C (113.2) → I ^[c] | -92, 97 (-110.8) |
| R_{20L}-4T-R_{20L} | K ^[a] → 112 °C (131.9) LS ^[d] → 144 °C → I ^[c] | 101 (-84.7), 139 (-38.3) |
| R_{20L}-5T-R_{20L} | K ^[a] → 109 °C (63.2) UP ^[e] → 202 °C (35.1) → I ^[c] | 96 (-55.5), 189 (34.1) |
| R_{20L}-dik. 5T-R_{20L} | K ^[a] → 123 °C (31.2) LP ^[b] ↓ 158 °C (26.3)UP → 166 °C (24.4) → I ^[c] | 115 (-29.3), 134 (26.3), 166 (24.4) |
| R_{20L}-6T-R_{20L} | K ^[a] 130 °C (60.2) UP ^[e] → 250 °C (43.3) → I ^[c] | 108 (-66.5), 245 (-44.3) |
| R_{20L}-7T-R_{20L} | K ^[a] → 109 °C (61.4) UP ^[e] → 295 °C (59.1) → I ^[c] | 94 (-37.5), 287 (-45.5) |
| R_{20L}-dik. 7T-R_{20L} | K ^[a] → 129 °C (4.6) LC ^[b] ↓ 193 °C (19.4)UP → 245 °C (13.7) → I ^[c] | 124 (-5.6), 184 (-22.8), 242 (-17.1) |

^[a] K = Kristalline Phase - ^[b] LC = flüssigkristalline Phase - ^[c] I = isotrope Schmelze - ^[d] LS = flüssigkristalline Phase mit Schultern - ^[e] UP = undefinierte kristalline Phase.

Aus Tabelle 9 kann der Aggregatzustand der disubstituierten linearen Verbindungen entnommen werden. Dabei zeigt sich, dass alle Verbindungen bei Raumtemperatur Feststoffe sind. Beim 5,5'-Dieicosyl-2,2'-bithiophen [**R_{20L}-2T-R_{20L}**] und beim 5,5''-Dieicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [**R_{20L}-3T-R_{20L}**] sind die Schmelzpunkte mit 88 °C und 103 °C sehr hoch im Vergleich zu den unsubstituierten oder mono-substituierten. Dies liegt an den langen kristallinen C₂₀-Alkylketten, die hier das Schmelzverhalten bestimmen und durch ihre hohe Ordnung zu den hohen Schmelzpunkten führen. Die Schmelzpunkte literaturbekannter linear substituierter Verbindungen sind in Tabelle 10 dargestellt. Beim [**R_{20L}-3T-R_{20L}**] sind zwei Phasenübergänge in der DSC zu finden. Nach polarisationsmikroskopischer Untersuchung konnte zwischen den Phasenübergängen (95 °C bis 104 °C) eine flüssigkristalline Phase

festgestellt werden (Abbildung 65). Aufgrund der geordneten Struktur der flüssigkristallinen Phase in Abbildung 65 kann vermutet werden, dass es sich hierbei um eine smektische flüssigkristalline Phase handelt.^[68] Genau gleich verhält es sich beim [**R_{20L}-4T-R_{20L}**], jedoch sind hier nicht nur zwei Übergänge, sondern sieben zu erkennen, wobei fünf dieser Übergänge nur als Schultern zwischen den beiden Phasenübergängen im Bereich von 112 °C bis 144 °C auftauchen. Jedoch konnte unter dem Polarisationsmikroskop aber nur eine Mesophase im Temperaturbereich von 126 °C bis 144 °C bestimmt werden (Abbildung 65). Hierbei findet ab 145 °C ein Übergang in die isotrope Schmelze statt. Auch bei dem [**R_{20L}-4T-R_{20L}**] kann wie beim [**R_{20L}-3T-R_{20L}**] aufgrund der geordneten Struktur auf eine smektische Mesophase geschlossen werden. Für die Verbindungen [**R_{20L}-5T-R_{20L}**] konnte keine flüssigkristalline Phase unter dem Polarisationsmikroskop nachgewiesen werden. Trotzdem findet eine Umwandlung der kristallinen Phase statt, was an dem ersten Phasenübergang bei 109 °C ersichtlich ist. Erst ab 202 °C findet ein Übergang in die isotrope Schmelze statt. Jedoch konnten bei der Diketon-Vorstufe [**R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}**] drei Phasenübergänge in der DSC detektiert werden. Dabei befindet sich zwischen den ersten beiden Übergängen im Temperaturbereich von 128 °C bis 153 °C eine Mesophase, welche aufgrund der „Schlierenstruktur“ eine nematische flüssigkristalline Phase sein könnte, wobei bei weiterem Aufheizen der Übergang in die isotrope Schmelze ab 166 °C erfolgt (Abbildung 65). Bei den Verbindungen [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] treten in der DSC bei 129 °C und bei 250 °C bzw. bei 98 °C und 295 °C zwei Phasenübergänge auf, jedoch kann bei keiner dieser Verbindungen im Polarisationsmikroskop eine flüssigkristalline Phase nachgewiesen werden. Wie auch bei [**R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}**] kann auch bei der Verbindung [**R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}**] ein Übergang in eine Mesophase beobachtet werden. Hierbei treten auch wieder drei Phasenübergänge in der DSC auf, wobei der Übergang zur flüssigkristallinen Phase wiederum zwischen den ersten beiden Phasenübergängen erfolgt. Bei weiterem Aufheizen verschwindet die Mesophase und ein Übergang in die isotrope Schmelze findet ab 241 °C statt (Abbildung 65). Wie auch beim [**R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}**] kann auch hier aufgrund der noch deutlicher vorhandenen „Schlierenstruktur“ der Mesophase auf eine nematische flüssigkristalline Phase geschlossen werden. Endgültigen Aufschluss welche Mesophase tatsächlich bei den oben genannten Verbindungen vorliegen kann nur eine röntgenographische Untersuchung ergeben.

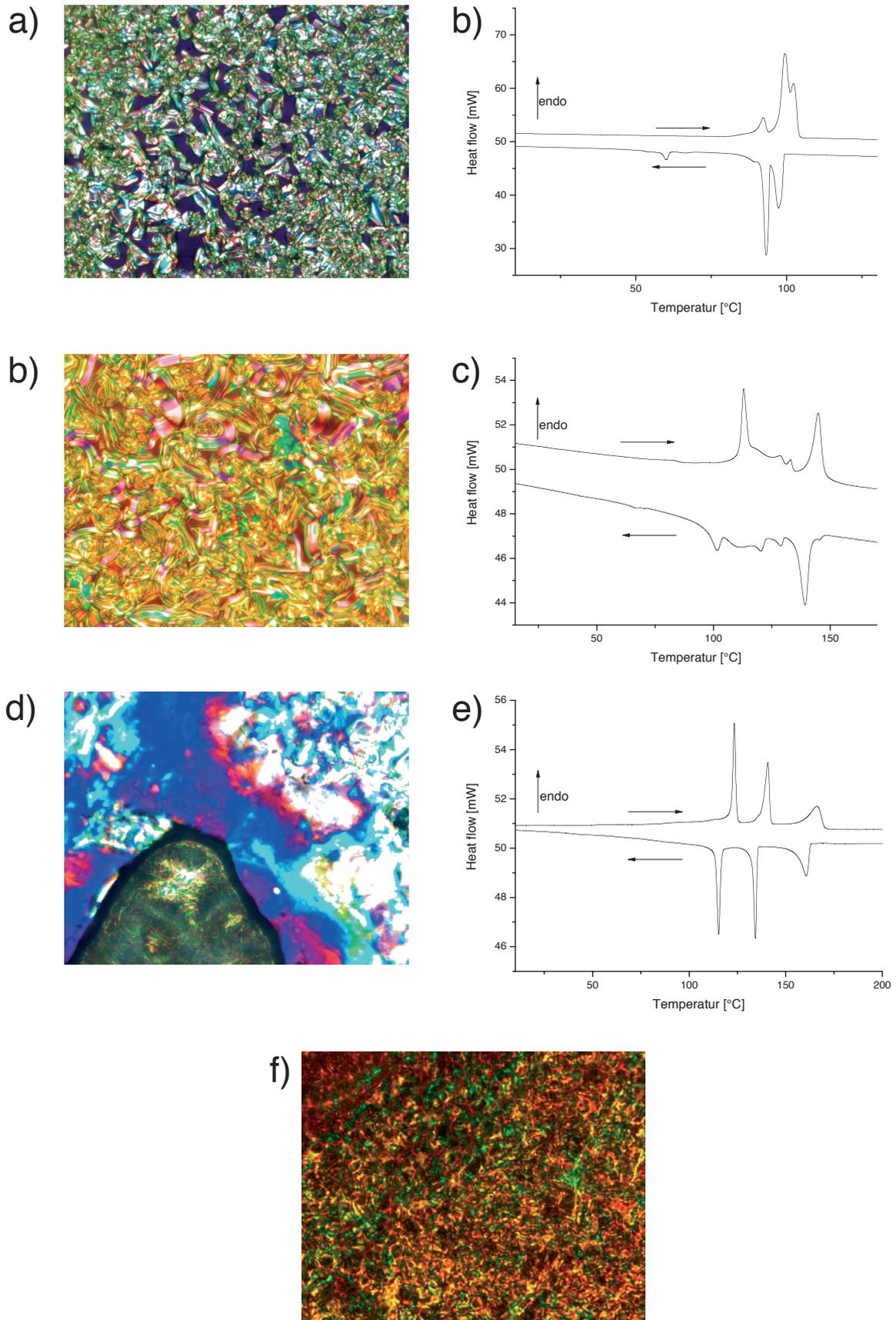


Abbildung 65: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen: a) [R_{20L}-3T-R_{20L}] (99 °C), b) [R_{20L}-4T-R_{20L}] (126 °C), d) [R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}] (129 °C), f) [R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}] (200 °C)
DSC-Kurven der Verbindungen: b) [R_{20L}-3T-R_{20L}], c) [R_{20L}-4T-R_{20L}], e) [R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}].

Auch bei den disubstituierten linearen Oligothiophenen kann wieder ein deutlicher Einfluss der Substituenten auf den Schmelzpunkt erkannt werden. Vor allem beim Bithiophen zeigt sich der Einfluss des zweiten Alkylrestes. Hierbei steigt der Schmelzpunkt von 66 °C für das mono-substituierte lineare (Tabelle 6) auf 88 °C für das disubstituierte. Damit liegen beide Schmelzpunkte sehr weit vom dem des unsubstituierten Bithiophens (36 °C) entfernt.^[67] Doch schon beim **[R_{20L}-3T-R_{20L}]**, welches bei 104 °C in die isotope Schmelze übergeht, ist der Einfluss der Seitenketten viel geringer und es überwiegen die starken intermolekularen π - π -Wechselwirkungen der Thiopheneinheiten. Erkennbar ist dies auch daran, dass das **[R_{20L}-3T]** bei 90 °C und das **[3T]** bei 97 °C schmelzen.^[67] Ab dem **[R_{20L}-4T-R_{20L}]** überwiegt nicht mehr der Einfluss der Seitenketten, sondern die intermolekularen π - π -Wechselwirkungen der Thiopheneinheiten, welche durch den Einfluss der Alkylketten geschwächt werden. Somit kann festgestellt werden, dass ab dem Quaterthiophen die Anzahl der C-Atome eines Alkylrestes einen großen Einfluss auf die Schmelzpunkte der Verbindung haben.

Dies zeigt sich auch beim Vergleich der mono- und disubstituierten Verbindungen, wobei auch die Anzahl der Alkylketten ebenfalls Einfluss auf die intermolekularen π - π -Wechselwirkungen der Thiopheneinheiten hat (Tabelle 10). Dabei stellt sich heraus, dass das unsubstituierte Quaterthiophen **[4T]**^[67] bei 216 °C, das mono-substituierte **[R_{20L}-4T-H]** bei 148 °C und dann erst das disubstituierte **[R_{20L}-4T-R_{20L}]** bei 144 °C schmelzen. Dies gilt auch für die Verbindungen **[R_{20L}-5T-R_{20L}]** und **[R_{20L}-6T-R_{20L}]**. Hiermit zeigt sich, dass ab dem Quaterthiophen die Schmelzpunkte nur noch über die Abschwächung - welche sich aus der Anzahl der C-Atome des linearen Restes ergibt - der intramolekularen π - π -Wechselwirkungen bestimmt werden. Somit lässt sich eine Rangfolge festlegen, nach der die einzelnen Verbindungsarten schmelzen. Dabei ist ab dem Quaterthiophen den unsubstituierten Oligomeren der höchste, den mono-substituierten der zweithöchste und den disubstituierten der dritthöchste Schmelzpunkt zuzuordnen (Tabelle 10). Ein Vergleich mit den mono-substituierten verzweigten Oligothiophenen ist nicht möglich, da der Einfluss des verzweigten Alkylrestes auf den Schmelzpunkt so groß ist, dass diese erst ab dem Sexithiophen in die Reihenfolge eingeordnet werden könnten. Da aber diese Verbindungen nur bis zu Sexithiophen hergestellt wurden, ist ein Vergleich wenig sinnvoll.

Vergleicht man nun die C₂₀-mono- und disubstituierten linearen Oligothiophene mit anderen linear substituierten Oligothiophenen, so fällt auf, dass die Schmelzpunkte ab dem Quaterthiophen mit zunehmender Anzahl an C-Atomen der Alkylkette immer geringer werden (Tabelle 10).

Tabelle 10: Thermische Eigenschaften linear substituierter Oligothiophene.

| Thiopheneinheiten | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|----|-------------|----------|----------|---------------|--------------------|
| [nT] ^[67] | 36 | 97 | 216 | 257 | 309 | 328 ^[4] |
| [R _{6L} -nT-R _{6L}] ^[67] | 34 | 48,87 | 88,186 | 258 | 300, 308, 314 | - |
| [R _{12L} -nT-H] ^[99] | 35 | 74 | 130, 160 | 83, 240 | 300, 304 | 340 |
| [R _{12L} -nT-R _{12L}] ^[99] | 64 | 59, 82, 100 | 107, 166 | 95, 227 | 118, 274, 284 | 101, 318, 340 |
| [R _{20L} -nT-H] | 66 | 90 | 131, 148 | 98, 227 | 94, 297 | - |
| [R _{20L} -nT-R _{20L}] | 88 | 99, 104 | 112, 144 | 109, 202 | 130, 250 | 109, 297 |

Aus Tabelle 10 kann entnommen werden, dass bei den niedrigen Oligothiophenen mit zwei und drei Thiopheneinheiten der substituierte Alkylrest einen großen Einfluss auf den Schmelzpunkt der Verbindung hat. Hierbei überwiegt der Einfluss des Substituenten, da der Schmelzpunkt mit zunehmender Länge des Alkylrests zunimmt. Doch ab dem Quaterthiophen ändert sich die Auswirkung der Alkylreste, so dass mit zunehmender Kettenlänge und der Art der Substitution (mono oder di) die Schmelzpunkte abnehmen.

4.8 Synthese der disubstituierten verzweigten Oligothiophene [R_{20V}-nT-R_{20V}]

Die Verbindungen 5,5'-Di-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R_{20V}-2T-R_{20V}] und 5,5''-Di-(2-octyldodecyl) 2,2':5',2''-terthiophen [R_{20V}-3T-R_{20V}] wurden als Nebenprodukte bei der Synthese der jeweiligen mono-substituierten verzweigten Verbindungen erhalten und durch säulenchromatographische Aufarbeitung abgetrennt (Kapitel 4.2). Dabei wurden für das [R_{20V}-2T-R_{20V}] 30% und für das [R_{20V}-3T-R_{20V}] 21% des entstanden Produkts bezogen auf das eingesetzte Bromalkan isoliert. Die Darstellung des 5,5''''-Di-(2-octyl-dodecyl)-2,2':5',2''':5''',2''''-quaterthiophens [R_{20V}-4T-R_{20V}] erfolgte über eine Stille-Kupplung der Verbindungen 2-Trimethylstannyl-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [R_{20V}-1T-Sn] und 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen [Br-2T-Br] (Abbildung 66).

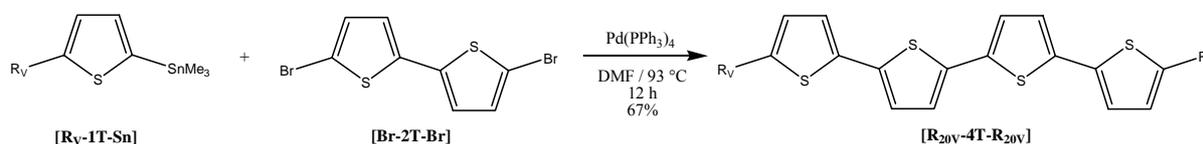


Abbildung 66: Synthese des 5,5''''-Di-(2-octyl-dodecyl)-2,2':5',2''':5''',2''''-quaterthiophens [R_{20V}-4T-R_{20V}].

Da aufgrund der löslichkeitsvermittelnden verzweigten C₂₀-Alkylreste nach der Kupplung das Rohprodukt noch gelöst war, musste es im Schütteltrichter mit Chloroform extrahiert werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhielt man 67% des [R_{20V}-4T-R_{20V}]. Schon bei dieser Synthese wurde deutlich, welchen Einfluss der verzweigte C₂₀-Rest gegenüber dem linearen C₂₀-Rest hat. Dabei konnte das dialkylierte verzweigte Quaterthiophen [R_{20V}-4T-R_{20V}] aufgrund der guten Löslichkeit des Produkts chromatographisch aufgereinigt werden, ohne dabei große Produktverluste zu erhalten.

Die Synthese des 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''':5''',2''''-quinterthiophens [R_{20V}-5T-R_{20V}] erfolgte über drei Synthesestrategien. Zum einen erfolgte die Synthese über eine Kupplung zwischen [R_{20L}-1T-Br] und 5,5''-Bis(trimethylzinn)-2,2':5',2''-terthiophen [Sn-3T-Sn] analog zum Schema in Abbildung 52 für den linearen C₂₀-Rest, wobei 33% des [R_{20V}-5T-R_{20V}] erhalten wurden. Auch hier zeigte sich, dass es durch die bessere Löslichkeit des [R_{20V}-5T-R_{20V}] zu höheren Ausbeuten (33%) im Vergleich zum schlechter löslichen [R_{20L}-5T-R_{20L}] (20%) kam. In der zweiten Variante erfolgte die Synthese über das 2-Trimethylstannyl-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [R_{20V}-1T-Sn] und das 5,5''-Dibromo-2,2',5',2''-terthiophen [Br-3T-Br], welche unter Palladium-Katalyse und anschließender Aufreinigung in 42% des [R_{20V}-5T-R_{20V}] überführt wurden (Abbildung 67).

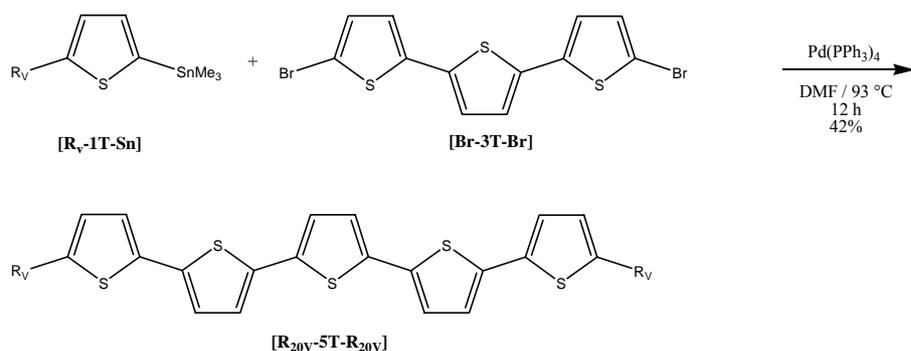


Abbildung 67: Synthese des 5,5''-Di-(2-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophens **[R_{20v}-5T-R_{20v}]** (Variante 2).

In Variante 3 erfolgte die Synthese über das 2-Trimethylstannyl-5-(2-octyldodecyl)-thiophen **[R_{20v}-1T-Sn]** und das Bromdiketal **[gesch.dik-Br]**, welches in 85%iger Ausbeute zu der **[R_{20v}-gesch.dik. 5T-R_{20v}]** Zwischenstufe umgesetzt wurde. Diese Zwischenstufe wurde sauer entschützt, wobei nach kurzer Zeit das **[R_{20v}-dik. 5T-R_{20v}]** ausfiel. Nach Umkristallisieren aus Aceton erhielt man 92% des **[R_{20v}-dik. 5T-R_{20v}]**. Dieses wurde dann mit Lawesson's Reagenz zum **[R_{20v}-5T-R_{20v}]** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurden 83% des 5,5''-Di-(2-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophens **[R_{20v}-5T-R_{20v}]** erhalten (Abbildung 68).

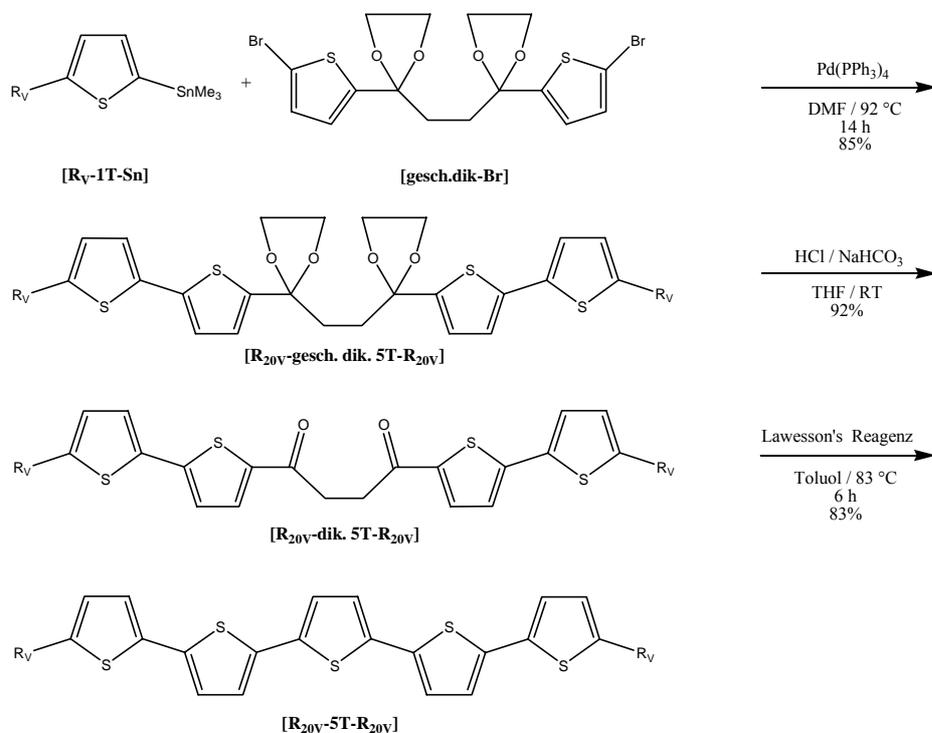


Abbildung 68: Synthese des 5,5''-Di-(2-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen **[R_{20v}-5T-R_{20v}]** (Variante 3).

Lösungsmitteln ist die Aufreinigung über eine Säule die beste Methode, um Überreste des Katalysators und Spuren der Edukte bzw. des Homokupplungsprodukts zu entfernen. Nach dem säulenchromatographischen Aufreinigen erhielt man 41% des **[R_{20V}-6T-R_{20V}]**.

Die Synthese des disubstituierten verzweigten Septithiophens **[R_{20V}-7T-R_{20V}]** erfolgte über das 5-Trimethylstannyl-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen **[R_{20V}-2T-Sn]** und das Bromdiketal **[gesch.dik-Br]**, welche mit 82%iger Ausbeute zu der Zwischenstufe **[R_{20V}-gesch.dik. 7T-R_{20V}]** umgesetzt wurden. Das erhaltene **[R_{20V}-gesch.dik. 7T-R_{20V}]** wurde durch Zugabe von einigen ml konzentrierter HCl entschützt. Um noch Rückstände aus der Kupplung und die Edukte zu entfernen, wurde das **[R_{20V}-dik. 7T-R_{20V}]** über eine Flash-Säule vorgereinigt und anschließend aus einem Gemisch aus Aceton und Ethylacetat umkristallisiert. Dabei wurden 81% des **[R_{20V}-dik. 7T-R_{20V}]** erhalten. Dieses wurde dann mit Lawesson's Reagenz zum **[R_{20V}-7T-R_{20V}]** umgesetzt. Das saubere dialkylierte verzweigte Septithiophen wurde durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus THF und Ethylacetat in 69%iger Ausbeute erhalten (Abbildung 70).

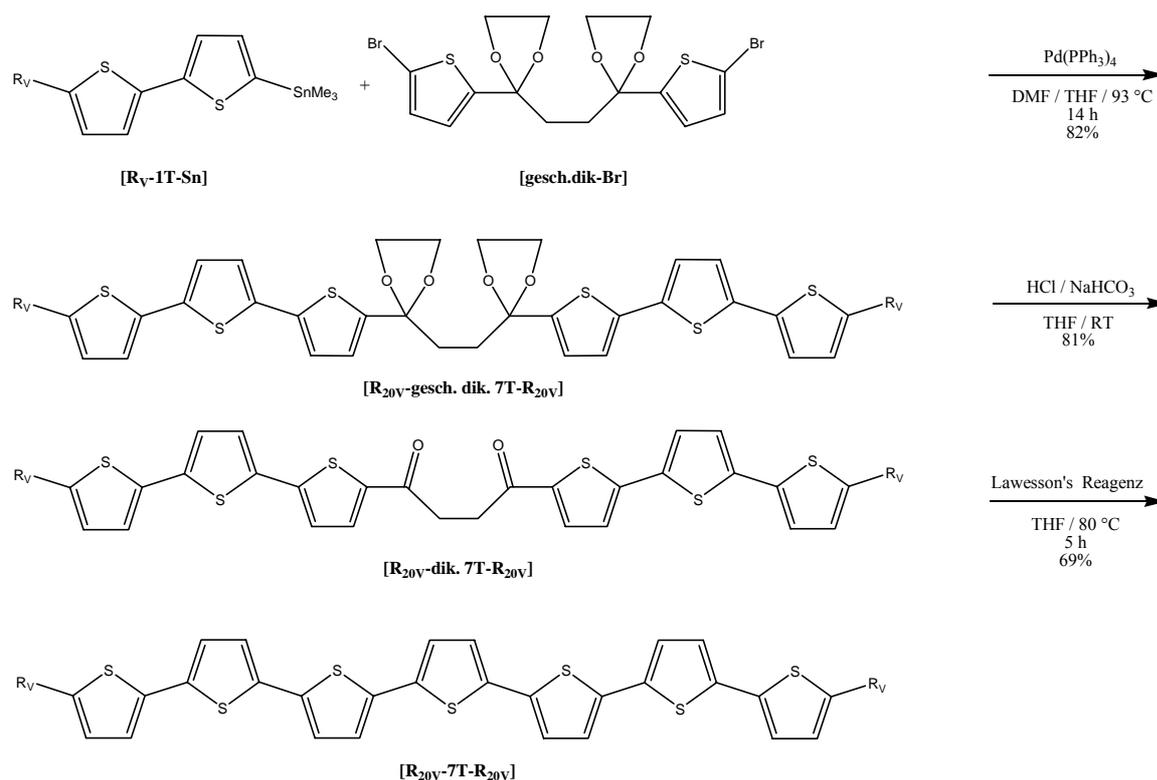


Abbildung 70: Synthese des 5,5''''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':2'':5':5'':2''':5''':2''''':5''''':2''''':5''''':2''''':5''''':2''''':5''''':2''''''-septithiophens **[R_{20V}-7T-R_{20V}]**.

Vergleicht man die Ausbeuten des disubstituierten linearen (Abbildung 55) mit dem disubstituierten verzweigten Septithiophen (Abbildung 70), so erhält man für das **[R_{20V}-dik. 7T-R_{20V}]** 81% und für die lineare homologe Verbindung **[R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}]** nur 7%. Dies

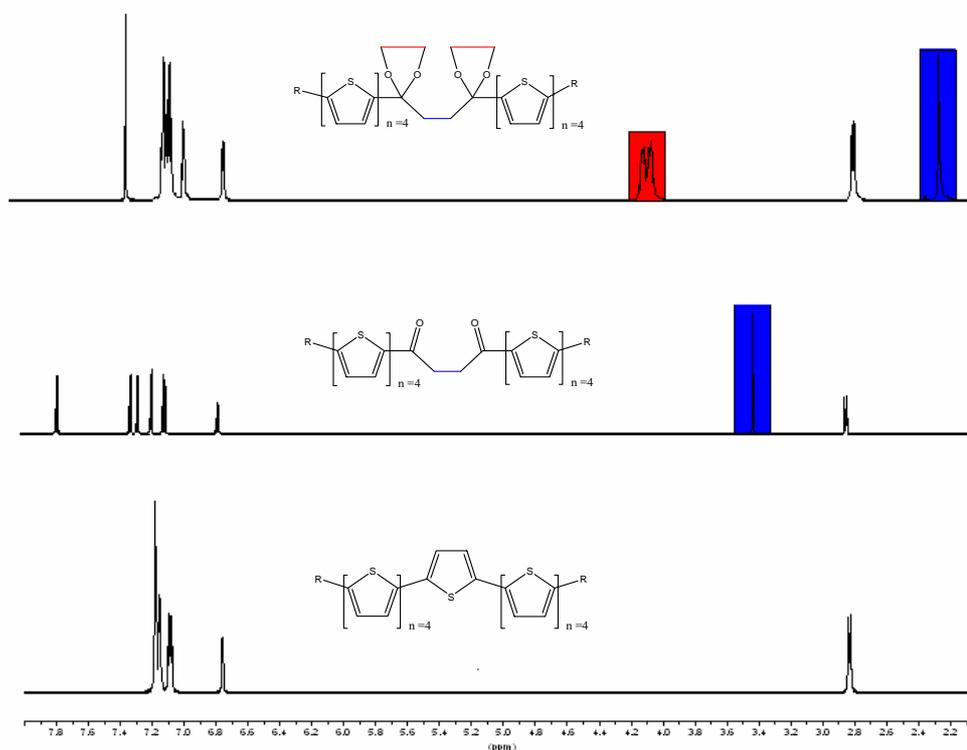


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektren bei der Synthese zum Nonathiophen $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-9T-R}_{20\text{v}}]$.

Vergleicht man die Ausbeuten der verzweigten geschützten Diketone aus den Abbildung 68, 70 und 72, so fällt auf, dass diese vom $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-gesch.dik. 5T-R}_{20\text{v}}]$ bis zum $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-gesch.dik. 9T-R}_{20\text{v}}]$ immer geringer werden. Es lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Thiophenanzahl der stannylierten Verbindungen $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-1T-Sn}]$ bis $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-3T-Sn}]$ die Ausbeuten der geschützten Diketone sinken, was mit einer zunehmend schlechteren Löslichkeit der nach der Stille-Kupplung erhaltenen Produkte zu erklären ist. Auch die spätere Aufarbeitung der Diketonverbindungen ist mit der zunehmenden Unlöslichkeit der Zwischenprodukte schwieriger. Somit kann ganz allgemein behauptet werden, dass die Länge der eingesetzten Oligothiophene als limitierender Faktor dient, denn je unlöslicher das Zwischenprodukt ist, desto schwieriger ist es aufzuarbeiten und desto geringer sind die Ausbeuten. Es wurde ebenfalls versucht, das disubstituierte verzweigte Nonathiophen über eine direkte Synthese herzustellen. Dabei wurde $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-3T-Sn}]$ zusammen mit dem 5,5'-Dibromo-2,2',5',2''-terthiophen $[\mathbf{Br-3T-Br}]$ unter Palladium-Katalyse umgesetzt. Doch auch hier ist festzustellen, dass sich aufgrund der Löslichkeitsprobleme nur ein sehr geringer Teil zum gewünschten $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-9T-R}_{20\text{v}}]$ umsetzte und als Hauptprodukte die einfach-gekuppelten Produkte $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-6T-Br}]$, $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-6T}]$ bzw. das Homokupplungsprodukt $[\mathbf{R}_{20\text{v}}\text{-6T-R}_{20\text{v}}]$

entstanden. Eine Abtrennung des **[R_{20v}-9T-R_{20v}]** aus diesem Produktgemisch ist aufgrund der schlechten Löslichkeit der entstandenen Produkte nicht möglich. Vor allem das Entfernen der einfach gekuppelten Produkte **[R_{20v}-6T-Br]** und **[R_{20v}-6T]** bereitete dabei große Schwierigkeiten, da die Löslichkeit dieser Verbindungen sehr gering war.

Als weitere Synthesevariante wurde versucht, das disubstituierte verzweigte Nonathiophen **[R_{20v}-9T-R_{20v}]** direkt über eine Kupplung des **[R_{20v}-3T-Sn]** und des **[dik-Br]** herzustellen. Doch auch hierbei kam es zu viel größeren synthetischen Schwierigkeiten als bei der Verwendung des Bromdiketals **[gesch.dik-Br]**. Bei der metallkatalysierten Stille-Kupplung kam es zur Bildung des einfach-gekuppelten Produkts, welches aufgrund der schlechten Löslichkeit nur mit enormem Produktverlust des **[R_{20v}-9T-R_{20v}]** abgetrennt werden konnte. Hierbei wurden nur 7% eines nicht elementaranalysenreinen **[R_{20v}-9T-R_{20v}]** erhalten. Vergleicht man nun die einzelnen Synthesevarianten, so fällt auf, dass die Synthese über das Bromdiketal **[gesch.dik-Br]** mit Abstand die besten Ausbeuten (30%) und den synthetisch einfachsten Weg zu den gewünschten höheren Oligothiophenen lieferte.

Auch bei der Synthese des Undecathiophens **[R_{20v}-11T-R_{20v}]** konnte nur noch die Synthesevariante über das Bromdiketal **[gesch.dik-Br]** erfolgen, da hier noch größere synthetische Schwierigkeiten aufgrund der schlechten Löslichkeit der Zwischenprodukte zu erwarten waren. Deshalb wurde in einer Stille-Reaktion das 5-Trimethylstannyl-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen **[R_{20v}-4T-Sn]** mit dem Bromdiketal **[gesch.dik-Br]** zum **[R_{20v}-gesch.dik. 11T-R_{20v}]** Zwischenprodukt umgesetzt. Doch schon hier zeigte sich, dass aufgrund der geringen Löslichkeit auch die Ausbeuten der Stille-Kupplung mit 17% deutlich schlechter waren als bei den kürzeren Oligomeren. Der Hauptgrund hierfür ist, dass mit steigender Unlöslichkeit der Produkte die Homokupplung der stannylierten Verbindung während der Stille-Reaktion zunimmt. Dies kann im Massenspektrum des **[R_{20v}-gesch.dik. 11T-R_{20v}]** durch die Bildung des **[R_{20v}-8T-R_{20v}]** festgestellt werden. Eine Aufreinigung dieser Zwischenstufe war hierbei nicht möglich, somit wurde diese direkt mit konzentrierter HCl versetzt, um die Schutzgruppen abzuspalten. Dabei erhielt man 73% des **[R_{20v}-dik. 11T-R_{20v}]**, welches auch ohne weitere Aufarbeitung in der Ringschlussreaktion eingesetzt wurde. Dazu wurde das Produkt mit Lawesson's Reagenz versetzt und in THF/Tetrachlorethan mehrere Stunden erhitzt. Anschließend wurde das erhaltene Rohprodukt mehrmals mit Aceton, Dichlormethan und THF gewaschen.

Um das noch vorhandene Homokupplungsprodukt **[R_{20v}-8T-R_{20v}]** der stannylierten Verbindung **[R_{20v}-4T-Sn]** herauszulösen, wurde das Rohprodukt mehrmals mit heißem

Löslichkeitseigenschaften, insbesondere für die höheren Oligomere. Jedoch konnte durch eine Überlagerung des Absorptionssignals des Lösungsmittels das mono-substituierte Thiophen [**R_{20v}-1T-R_{20v}**] nicht vermessen werden. In Tabelle 11 sind die Absorptionsmaxima und die Extinktions-Koeffizienten der Oligothiophene angegeben.

Tabelle 11: Optische Eigenschaften der disubstituierten verzweigten Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [nm] ^[a] | ϵ [mol·l ⁻¹ ·cm ⁻¹] ^[a] | Energie [eV] | Verbindung | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [nm] | ϵ [mol·l ⁻¹ ·cm ⁻¹] | Energie [eV] |
|--|--|---|-----------------|-------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------|
| R_{20v}-2T-R_{20v} | 317 (325) ^[b] | 10572 | 3,89 | H-2T-H | 324 | 9998 | 3.83 |
| R_{20v}-3T-R_{20v} | 360 | 19074 | 3,45 | H-3T-H | 367 | 26246 | 3.38 |
| R_{20v}-4T-R_{20v} | 390 | 26026 | 3,18 | H-4T-H | 400 | 32908 | 3.10 |
| R_{20v}-5T-R_{20v} | 416 | 34566 | 2,98 | H-5T-H ^[c] | 416 ^[c] | 54954 ^[c] | 2.98 ^[c] |
| R_{20v}-6T-R_{20v} | 436 | 46226 | 2,84 | H-6T-H ^[c] | 432 ^[c] | 60255 ^[c] | 2.87 ^[c] |
| R_{20v}-7T-R_{20v} | 453 | 49976 | 2,74 | H-7T-H ^[c] | 440 ^[c] | - | 2,82 ^[c] |
| R_{20v}-8T-R_{20v} | 466 | 53004 | 2,66 | H-8T-H ^[e] | 446 ^[e] | - | 2.78 ^[e] |
| R_{20v}-9T-R_{20v} | 472 | 55524 | 2,63 | H-9T-H ^[e] | 454 ^[e] | - | 2.73 ^[e] |
| R_{20v}-11T-R_{20v} | 481 ^[d] | - | - | H-11T-H ^[e] | 464 ^[e] | - | 2.67 ^[e] |

^[a] $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l - ^[b] Schulter - ^[c] Lösungsmittel CHCl₃ ^[4] - ^[d] Schultern bei 526 nm und bei 573 nm

^[e] bestimmt aus Auftragung E_{op} gegen $1/n^{[109]}$.

Wie bei den mono-substituierten Bithiophenen [**R_{20v}-2T-H**] und [**R_{20L}-2T-H**] ist auch bei dem [**R_{20v}-2T-R_{20v}**] eine Schulter bei 325 nm im Absorptionssignal zu erkennen. Die Verbindungen [**R_{20v}-3T-R_{20v}**] haben mit 360 nm ein um 8 nm bathochrom verschobenes Absorptionssignal gegenüber dem [**R_{20L}-3T-R_{20L}**] und um 6 nm verschoben gegenüber den mono-substituierten Terthiophenverbindungen [**R_{20L}-3T**] (354 nm) und [**R_{20v}-3T**] (354 nm). Die Absorptionsbande des [**R_{20v}-4T-R_{20v}**] (390 nm) ist dieselbe wie der di- bzw. mono-substituierten Oligothiophenen. Unterschiede zwischen den verschiedenen substituierten Verbindungen lassen sich erst ab dem Quinquethiophen feststellen. Hierbei kommt es beim Quinquethiophen [**R_{20v}-5T-R_{20v}**] zu einer sehr guten Übereinstimmung mit dem disubstituierten linearen [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], welches die gleiche Absorptionswellenlänge hat. Bei dem Vergleich mit den mono-substituierten Verbindungen zeigt sich, dass das [**R_{20L}-5T**] mit 408 nm um 8 nm hypsochrom und das [**R_{20v}-5T**] mit 420 nm um 4 nm bathochrom abweichen. Auch bei dem Oligothiophen [**R_{20v}-6T-R_{20v}**] kann dieselbe Absorptionsabhängigkeit in Bezug auf die anders substituierten Verbindungen festgestellt werden. Hierbei ist der Unterschied zum mono-substituierten linearen Sexithiophen [**R_{20L}-6T**] (426 nm) mit 10 nm am größten. Alle anderen Verbindungen der Sexithiophenreihe weichen nur um wenige Nanometer voneinander ab. Da ab dem Septithiophen keine mono-substituierten Verbindungen synthetisiert wurden, können nur noch die disubstituierten und die

unsubstituierten untereinander verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass das unsubstituierte Septithiophen [**H-7T-H**] mit einer Absorptionswellenlänge von 440 nm eine Differenz von 13 nm und 10 nm zu den beiden disubstituierten Septithiophenen [**R_{20v}-7T-R_{20v}**] (453 nm) und [**R_{20v}-7T-R_{20v}**] (450 nm) aufweist. Bei den Oligothiophenen [**R_{20v}-8T-R_{20v}**] [**R_{20v}-9T-R_{20v}**] und [**R_{20v}-11T-R_{20v}**] kann kein Vergleich mit Literaturverbindungen angestellt werden. Beim Vergleich mit Extrapolationswerten^[109] für das [**H-8T-H**] (446 nm), [**H-9T-H**] (454 nm) und [**H-11T-H**] (464 nm) fällt auf, dass die Verbindungen [**R_{20v}-8T-R_{20v}**] (466 nm), [**R_{20v}-9T-R_{20v}**] (472 nm) und [**R_{20v}-11T-R_{20v}**] (481 nm) deutlich höhere Absorptionsmaxima zeigen als die berechneten Werte. Nur ein Vergleich mit dem von Hempenius^[55] hergestellten Polystyrol-Oligothiophen-Polystyrol-Triblock-Copolymer [**PS₃₀-11T-PS₃₀**] konnte angestellt werden. Dabei fällt auf, dass das [**PS₃₀-11T-PS₃₀**] in Tetrachlorethan mit 455 nm ein geringeres Absorptionsmaximum hat als das [**R_{20v}-9T-R_{20v}**] mit 472 nm. Dies kann nur damit erklärt werden, dass der voluminöse Polystyrolrest eine Auswirkung auf die Konjugation der Verbindung in Lösung hat und es somit zu einer konformellen Verzerrung kommt, die zu einer schlechteren Konjugation im Vergleich zu den Oligothiophenen mit den viel kleineren 2-Octyldodecyl-Resten führt.^[93] Da das [**R_{20v}-11T-R_{20v}**] auch bei geringeren Konzentrationen und hoher Temperatur immer noch Aggregationsschultern im UV-Spektrum aufweist, kann es nicht in den Vergleich mit den anderen disubstituierten verzweigten Oligothiophenen einbezogen werden (Abbildung 80). Aus diesem Grund kann auch kein Extinktions-Koeffizienten dieser Verbindung bestimmt werden, da aufgrund dieser Schultern der Wert im Vergleich zu den anderen Oligothiophenen zu niedrig liegen würde. Die Absorptionsspektren der disubstituierten verzweigten Oligothiophene [**R_{20v}-3T-R_{20v}**], [**R_{20v}-4T-R_{20v}**], [**R_{20v}-5T-R_{20v}**], [**R_{20v}-6T-R_{20v}**], [**R_{20v}-7T-R_{20v}**], [**R_{20v}-8T-R_{20v}**] und [**R_{20v}-9T-R_{20v}**] sind in Abbildung 76 dargestellt.

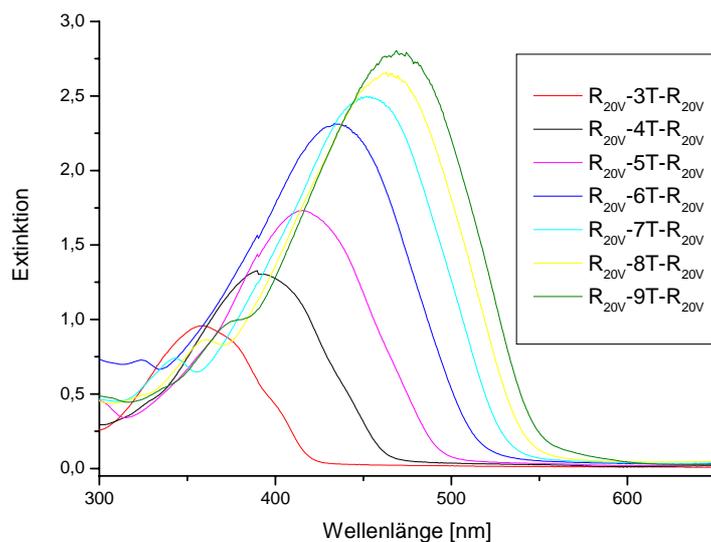


Abbildung 76: UV/Vis-Spektren der disubstituierten verzweigten Oligothiophene ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in TCE bei RT.

Trägt man nun die erhaltenen Energien aus Tabelle 11 gegen die inverse Kettenlänge der Thiophenoligomere auf, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Absorptionsmaximum für das disubstituierte verzweigte Polythiophen. Das Absorptionsmaximum von $[R_{20L-1T-R_{20L}}$ wird aufgrund von Überlagerungen mit dem Lösungsmittel Tetrachlorethan bei dieser Auftragung nicht berücksichtigt. Ebenfalls wird das $[R_{20V-11T-R_{20V}}$ nicht miteinbezogen, da sich im UV-Spektrum die Aggregationsschultern nicht auflösen lassen. Die daraus resultierende Auftragung der Energien gegen die inverse Kettenlänge der homologen Thiophenreihe von $[R_{20V-3T-R_{20V}}$ bis $[R_{20V-9T-R_{20V}}$ ergibt aus der Regressionsgeraden und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 563 nm (2.20 eV) ($R = 0.998$) ein Maximum für das Polythiophen (Abbildung 77). Im Vergleich mit dem α -mono-substituierten verzweigten Polythiophen (561 nm, 2.21 eV) und dem linearen disubstituierten Polythiophen (564 nm, 2.19 eV) zeigt sich eine gute Übereinstimmung des maximalen Absorptionswerts. Jedoch ist erkennbar, dass dieses um (30 nm, 0.13 eV) vom linearen α -mono-substituierten (530 nm, 2.34 eV) abweicht.

Bei Vergleich des Absorptionsmaximums für das Polythiophen mit denen des mono-*n*-dodecyl-substituierten Oligomeren (524 nm, 2.37 eV) fällt auf, dass es nur um 0.16 eV abweicht^[99]. Vergleicht man das Absorptionsmaximum des α,ω -disubstituierten verzweigten Polythiophens mit dem des cyclohexyl-substituierten α,ω -Polythiophens (538 nm, 2.30 eV) ist ebenfalls ein Unterschied zu erkennen, welcher 22 nm (0.09 eV) beträgt.^[4]

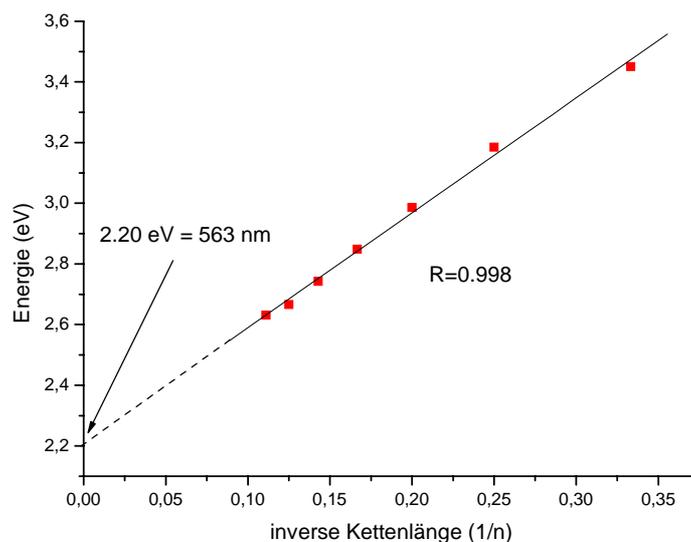


Abbildung 77: Auftragung des Absorptionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der disubstituierten verzweigten Thiophenoligomere in TCE bei RT.

4.9.2 Aggregationsverhalten der disubstituierten verzweigten Oligothiophene

Wie bei den disubstituierten linearen Oligothiophenen lässt sich auch bei den verzweigten disubstituierten Oligothiophenen in Lösung ein Aggregationsverhalten beobachten. Doch hierbei ist keine Blauverschiebung (H-Aggregation) in Lösung zu detektieren. Aufgrund der Veröffentlichung von Balakrishan et al. könnte es sich dabei um die Ausbildung von kristallinen Nanopartikeln handeln^[106] (Abbildung 81). Diese können auch wieder über den Zeitfaktor und den Temperaturfaktor eingestellt werden. Dabei wird im UV/Vis-Spektrum beobachtet, wie sich nach dem Lösen bathochrom verschobene Schultern im Absorptionssignal zeigen, welche den Signalen im Festkörperspektrum der Verbindungen sehr ähnlich sind. Hier kann jedoch das Auftreten solcher Aggregate ohne Zusatz eines schlechten Lösungsmittels nur beim **[R_{20V}-9T-R_{20V}]** und beim **[R_{20V}-11T-R_{20V}]** beobachtet werden. Doch nur beim **[R_{20V}-9T-R_{20V}]** können durch Temperaturerhöhung die Aggregationsschultern komplett aufgelöst werden, so dass ein Peak der molekular gelösten Spezies erkennbar ist. Beim **[R_{20V}-11T-R_{20V}]** ist dies nicht mehr möglich, da nach Aufheizen der Probe sofort wieder die Aggregation eintritt. Eine weitere Temperaturerhöhung der Probe (über 90 °C) ist aus messtechnischen Gründen nicht möglich. Es kann bei keinem disubstituierten verzweigten Oligothiophen das Auftreten eines isosbestischen Punktes beobachtet werden. Um sicherzustellen, dass es sich bei den Lösungen nicht um Micrometer große partikuläre Dispersionen des disubstituierten verzweigten Nonathiophens handelt,

wurden die UV/Vis-Lösungen vorher durch einen Spritzenfilter mit einem Porendurchmesser von 450 nm gepresst, wobei ein Teil des $[R_{20V-9T-R_{20V}}]$ am Filter adsorbierte. Beim anschließenden temperaturabhängigen Messen ist ein Shift des Absorptionsmaximums zur höheren Wellenlängen beim Auftreten der Aggregationsschultern zu beobachten. Dieser bathochrome Shift beträgt für das $[R_{20V-9T-R_{20V}}]$, das in molekular gelöster Form bei 472 nm absorbiert, 11 nm (Abbildung 78).

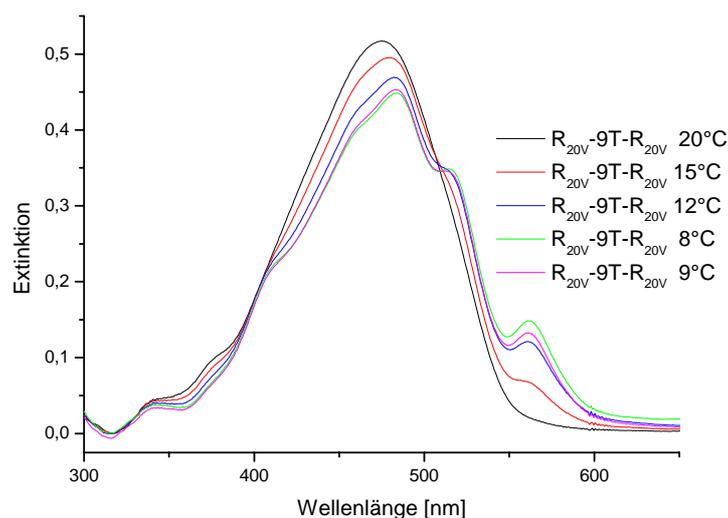


Abbildung 78: Temperaturabhängiges UV/Vis-Spektrum von $[R_{20V-9T-R_{20V}}]$ in TCE.

In Abbildung 78 ist bei geringerer Temperatur eine stärkere Ausbildung der Aggregation festzustellen. Jedoch können bei höheren Temperaturen die Aggregate komplett aufgelöst werden, so dass nur der Absorptionspeak ohne Aggregationsschultern zu erkennen ist. Um zu zeigen, welchen Einfluss die Temperatur auf die Bildung dieser Aggregate hat, wurden Langzeitmessungen bei einer konstanten Wellenlänge von 563 nm bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (Abbildung 79). Dabei zeigt sich anhand der Anfangssteigungen der einzelnen Kurven, dass bei höherer Temperatur die Ausbildung der Aggregate mehr Zeit benötigt. Somit erfolgt hier über eine Temperaturerniedrigung eine schnellere Einstellung des Aggregationsgleichgewichts. Beim Betrachten der Sättigungsintensität der Kurven fällt auf, dass diese bei 25 °C viel niedriger liegt als bei 15 °C bzw. 9 °C.

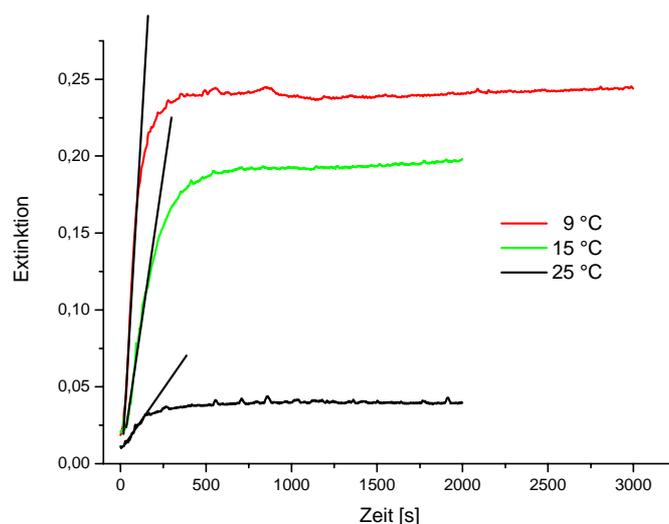


Abbildung 79: Temperaturabhängige Absorptionslangzeitmessung des $[R_{20V-9T-R_{20V}}$ bei 563 nm in TCE.

Die Ergebnisse zeigen, dass beim $[R_{20V-9T-R_{20V}}$ die Ausbildung der Aggregationsschultern und deren Intensität sehr stark von der Temperatur abhängig sind. Genau so verhält es sich beim $[R_{20V-11T-R_{20V}}$, jedoch kann hier über eine Temperaturerhöhung im UV/Vis-Spektrum kein Absorptionspeak ohne Aggregationsschultern erhalten werden. Beim $[R_{20V-11T-R_{20V}}$ beträgt der bathochrome Shift zwischen einer Messung bei 85 °C (Absorptionsmaximum bei 481 nm) und einer Messung bei 25 °C (Absorptionsmaximum bei 492 nm) wiederum 11 nm (Abbildung 80).

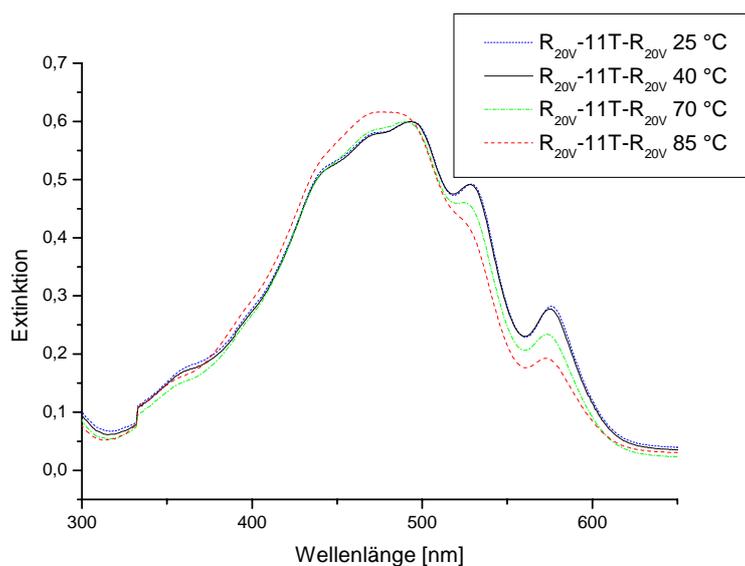


Abbildung 80: Temperaturabhängiges UV/Vis-Spektrum von $[R_{20V-11T-R_{20V}}$ in TCE.

Aufgrund dieser Tatsache kann angenommen werden, dass sich mit zunehmender Anzahl an Thiopheneinheiten die π - π -Wechselwirkungen verstärken und somit auch die Fähigkeit zur Aggregation immer ausgeprägter wird.^[94, 95] Beim Vergleich des Festkörperspektrums des **[R_{20V}-9T-R_{20V}]** und des UV/Vis-Spektrum der Aggregate in Lösung zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Peaks, was auf eine Vororientierung der Moleküle in Lösung hindeutet (Abbildung 81).

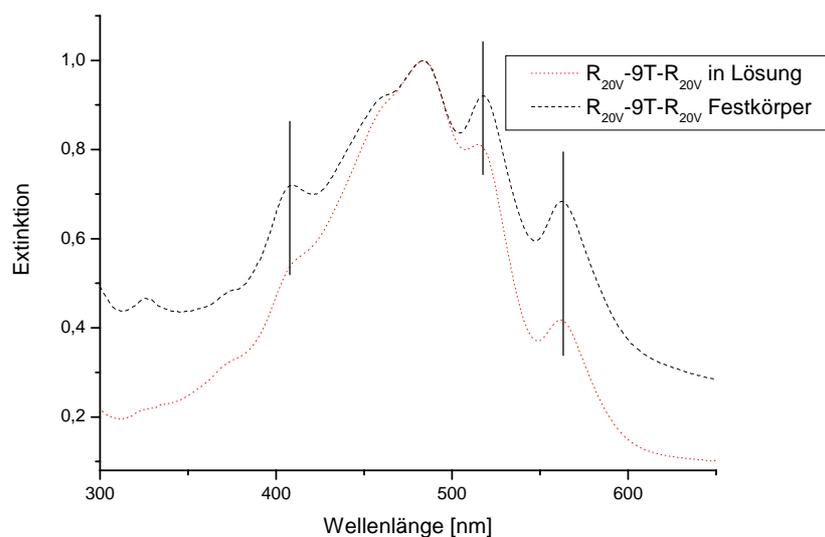


Abbildung 81: Vergleich des Festkörperspektrums mit dem Aggregationspektrum von **[R_{20V}-9T-R_{20V}]** - normiert auf 1.

In Abbildung 81 ist festzustellen, dass die Peakmaxima der einzelnen Schultern bei 563 nm und bei 517 nm denen im Festkörperspektrum sehr ähnlich sind. Es zeigt sich, dass der Peak bei 408 nm im Festkörper stark ausgebildet ist, jedoch in Lösung sehr schwach. Dabei kann vermutet werden, dass es sich bei den abgebildeten Schultern im UV-Spektrum bereits um eine Vororganisation handelt, welche dann im Festkörper komplett ausgeprägt ist. Bisher sind solche Vororganisationen in Lösung nur bei Polythiophenen mit β -substituierten Resten bekannt.^[51-53] Aufgrund dieser Tatsache und dem Nicht-Auftreten dieses Aggregationsphänomens bei den niedrigeren disubstituierten verzweigten Oligothiophenen ist auf einen Zusammenhang mit der Anzahl der Thiophene zu schließen. Dies bedeutet, dass eine gewisse Anzahl an Thiopheneinheiten nötig ist, um diese Aggregate auszubilden. Eine Erklärung hierfür ist, dass eine minimale Thiophenkettlänge zur Ausbildung intermolekularer π - π -Wechselwirkungen vorhanden sein muss, diese aber sehr stark vom substituierten Rest abhängig ist.^[9, 93, 95, 107, 108]

Auch bei den verzweigten disubstituierten Oligothiophenen kann, wie bei den linear substituierten Oligomeren, durch Zugabe eines schlechten Lösungsmittels wie Methanol, die Bildung der Aggregate beschleunigt werden, aber sie können auch bei Verbindungen erzeugt werden, die über den zeitlichen Verlauf keine Aggregation und somit keine Ausbildung der bathochromen Peaks zeigen.^[49, 50, 111] Bei Methanolzugabe zu der Verbindung [**R_{20V}-7T-R_{20V}**] kann die Ausbildung der Aggregationspeaks beobachtet werden (Abbildung 82).

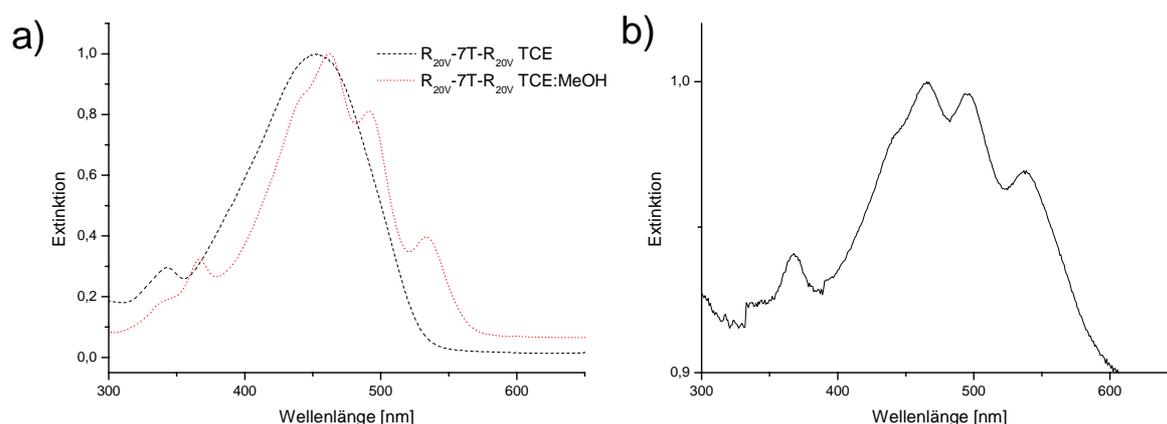


Abbildung 82: a) Normiertes UV/Vis-Spektrum von [**R_{20V}-7T-R_{20V}**] in TCE nach MeOH-Zugabe;
 b) Normiertes Festkörperspektrum von [**R_{20V}-7T-R_{20V}**].

Bei [**R_{20V}-7T-R_{20V}**] kann nur durch die Zugabe von Methanol die Ausbildung der bathochrom verschobenen Peaks, welche charakteristisch für die Aggregation sind, erreicht werden. Vergleicht man das Festkörperspektrum des disubstituierten verzweigten Septithiophens [**R_{20V}-7T-R_{20V}**] mit dem Aggregationsspektrum aus Abbildung 82, so kann, wie auch schon beim Nonathiophen [**R_{20V}-9T-R_{20V}**], eine große Ähnlichkeit festgestellt werden. Dabei ist auffallend, dass die Peakmaxima bei 462 nm, 492 nm und 535 nm im UV-Spektrum mit den bathochrom verschobenen Schultern wie auch im Festkörperspektrum zu finden sind. Hierbei findet man einen bathochromen Shift von 11 nm zwischen dem Absorptionsspektrum mit und ohne Aggregationsschultern. Auch bei der Zugabe von Methanol zu der Verbindung [**R_{20V}-8T-R_{20V}**] kann die Ausbildung dieser Vororganisation beobachtet werden. Wiederum ist ein gutes Übereinstimmen der Peakmaxima bei 468 nm, 504 nm und 548 nm im UV-Spektrum mit den bathochrom verschobenen Schultern sowie im Festkörperspektrum zu beobachten. Hierbei kommt es zu einem Shift von 8 nm zwischen dem der molekular gelösten Spezies Absorptionsspektrum und dem UV-Spektrum mit den bathochrom verschobenen Schultern (Abbildung 83).

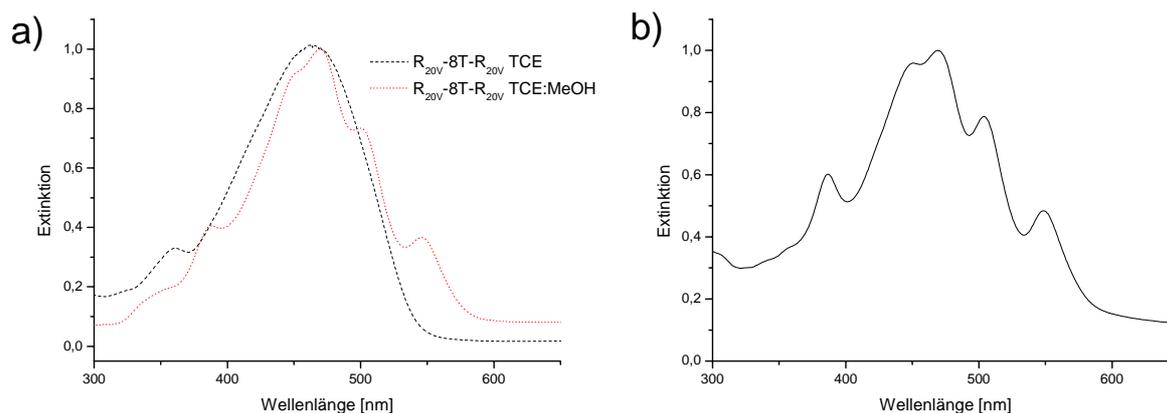


Abbildung 83: a) Normiertes UV/Vis-Spektrum von $[R_{20v}\text{-8T-R}_{20v}]$ in TCE nach MeOH-Zugabe;
b) Normiertes Festkörperspektrum von $[R_{20v}\text{-8T-R}_{20v}]$.

Aus der Tatsache, dass es sich bei $[R_{20v}\text{-7T-R}_{20v}]$ und $[R_{20v}\text{-8T-R}_{20v}]$ nach Methanolzugabe um das gleiche Aggregationsphänomen wie beim Nonathiophen $[R_{20v}\text{-9T-R}_{20v}]$ handelt, kann geschlossen werden, dass wiederum in Lösung eine Vororganisation der Orientierung der Moleküle zum Festkörper stattfindet.^[106] Vergleicht man die beiden Aggregationsphänomene des linearen und des verzweigten Rests, fällt auf, dass beim linearen immer ein hypsochromer und beim verzweigten ein bathochromer Shift erhalten wird. Eine mögliche Erklärung ist, dass aufgrund des linearen Rests ein besseres π -Stacking der einzelnen Moleküle erfolgen kann, was zu einer parallelen Anordnung führt. Wie in Abbildung 15 beschrieben, ist bei dieser Anordnung der Übergang zu niedrigen Energien durch die Auswahlregeln verboten, was zu einer Blauverschiebung (höhere Energie) führt. Dies zeigt jedoch, dass schon in Lösung eine parallele Vororganisation vorliegt, welche für spätere OFET-Anwendungen sehr gut ist. Liegen jedoch voluminöse Reste wie Dendrimere^[56] oder der 2-Octyldodecyl-Substituent vor, kann es nicht zu einer parallelen Anordnung der Thiophenmoleküle kommen.^[92] Dabei ist durch die Auswahlregeln der Übergang zu hohen Energien verboten (keine parallele Anordnung), was zu einem Rotshift (niedrigere Energie) führt. Somit kann über die Art des Substituenten bei Oligothiophenen die Verschiebung - hypsochrom oder bathochrom - im UV-Spektrum bestimmt werden. Dabei kommt es bei allen linearen Substituenten zu einer H-Aggregation was einen hypsochromen Shift des Absorptionsmaximums zur Folge hat, wobei es bei allen voluminösen Resten zu einer Ausbildung eines bathochromen Shifts in Lösung kommt.^[94, 95] Jedoch kann die Art der Aggregation - H oder J oder H/J - bei den voluminösen Resten nicht bestimmt werden.

4.9.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die korrigierten Emissionsspektren der disubstituierten verzweigten Oligothiophene [$\mathbf{R}_{20V-2T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20V-3T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20V-4T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20V-5T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20V-6T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20V-7T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20V-8T-R_{20V}}$] und [$\mathbf{R}_{20V-9T-R_{20V}}$] wurden in Tetrachlorethan gemessen (Abbildung 84). Dabei beträgt die Konzentration der gemessenen Lösungen $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Aufgrund der geringen Anregungswellenlängen von 248 nm für das [$\mathbf{R}_{20V-1T-R_{20V}}$] und von 325 nm für das des [$\mathbf{R}_{20V-2T-R_{20V}}$] gab es eine Überlagerung der Signale mit dem des Lösungsmittels. Deshalb können diese Spektren gar nicht oder nur zum Teil abgebildet werden. Die absoluten Emissionsmaxima und die Stokes-Shifts der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene sind in Tabelle 12 angegeben.

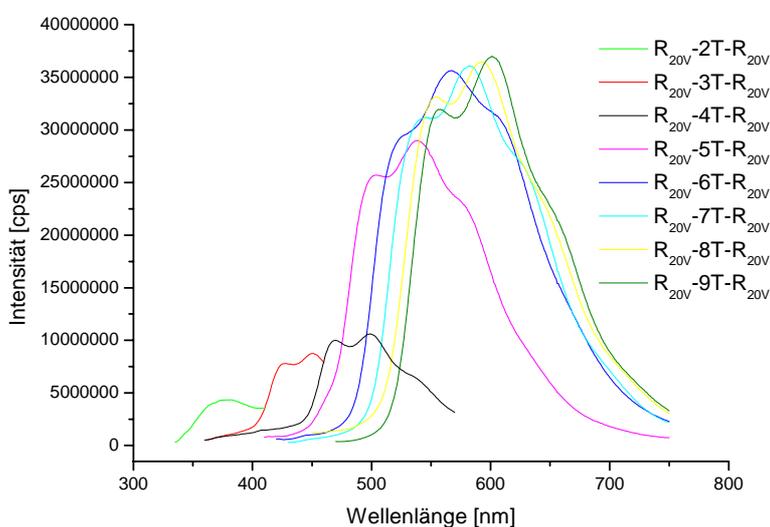


Abbildung 84: Emissionsspektren der disubstituierten verzweigten Oligothiophene gemessen in TCE bei RT mit den Anregungswellenlängen für [\mathbf{R}_{20V-2T}] ($\lambda = 325$ nm), [\mathbf{R}_{20V-3T}] ($\lambda = 370$ nm), [\mathbf{R}_{20V-4T}] ($\lambda = 400$ nm), [\mathbf{R}_{20V-5T}] ($\lambda = 420$ nm), [\mathbf{R}_{20V-6T}] ($\lambda = 440$ nm).

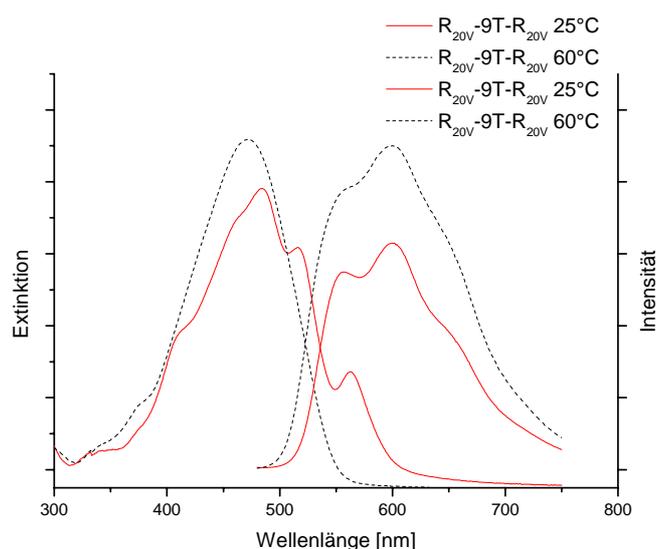
Wie auch bei den anderen mono- und disubstituierten Homologen lässt sich erst ab dem [$\mathbf{R}_{20V-3T-R_{20V}}$] das Auftreten der zwei Schultern in den Emissionspeaks erkennen. Dabei sind die Emissionswerte der disubstituierten Oligothiophene denen der mono-substituierten Oligothiophene sehr ähnlich. Die erhaltenen Werte des Stokes-Shifts für die disubstituierten verzweigten Oligothiophene liegen im Bereich von 4100 bis 5600 cm^{-1} .

Tabelle 12: Emissionseigenschaften der disubstituierten verzweigten Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}$ [nm] ^[a] | Energie [eV] | Stokes-Shift [cm ⁻¹] |
|---|---|-----------------|-------------------------------------|
| R_{20V}-2T-R_{20V} | 380 | 3.28 | 4172 |
| R_{20V}-3T-R_{20V} | (425) ^[b] 452 (482) ^[b] | 2.75 | 5654 |
| R_{20V}-4T-R_{20V} | (468) ^[b] 500 (538) ^[b] | 2.48 | 5575 |
| R_{20V}-5T-R_{20V} | (499) ^[b] 541 (580) ^[b] | 2.29 | 5554 |
| R_{20V}-6T-R_{20V} | (523) ^[b] 570 (608) ^[b] | 2.18 | 5247 |
| R_{20V}-7T-R_{20V} | (539) ^[b] 586 (629) ^[b] | 2.12 | 5010 |
| R_{20V}-8T-R_{20V} | (549) ^[b] 598 (642) ^[b] | 2.08 | 4857 |
| R_{20V}-9T-R_{20V} | (555) ^[b] 606 (654) ^[b] | 2.06 | 4575 |

^[a] Anregungswellenlänge ist Maximum des Anregungsspektrums - ^[b] Schulter.

Wie auch in der UV/Vis-Spektroskopie hat das Auftreten der Aggregate einen Einfluss auf die Emission. Dies soll anhand der Verbindung [**R_{20V}-9T-R_{20V}**] gezeigt werden (Abbildung 85).

**Abbildung 85:** Normiertes temperaturabhängiges UV/Vis-Spektrum und Fluoreszenzspektrum von [**R_{20V}-9T-R_{20V}**] in TCE.

In Abbildung 85 zeigt sich, dass die gebildeten Aggregate weniger fluoreszenzaktiv sind. Durch Erhöhen der Temperatur lösen sich die Aggregate auf, wobei es zu einem Anstieg der Fluoreszenzintensität kommt. Dies kann damit erklärt werden, dass bei den Aggregaten die Fluoreszenzübergänge aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands in den Grundzustand durch die Auswahlregeln verboten sind.

Deshalb muss die Energieabgabe bei Aggregaten strahlungslos erfolgen. Die trotzdem erhaltene geringe Fluoreszenzintensität stammt noch von einzelnen gelösten Molekülen. Wie bei den Fluoreszenzspektren der linearen disubstituierten Oligothiophene [**R_{20L}-5T-R_{20L}**], [**R_{20L}-6T-R_{20L}**] und [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] ist auch hier kein Fluoreszenz-Shift zwischen den beiden verschiedenen Spezies zu erkennen. Nur ein Anstieg der Fluoreszenzintensität ist bei Erhöhung der Temperatur zu beobachten.

Trägt man nun die erhaltenen Emissionsenergien (Tabelle 12) gegen die inverse Kettenlänge der Thiopheneinheiten auf, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Emissionsmaximum für ein disubstituiertes verzweigtes Polythiophen. Die daraus resultierende Auftragung der homologen Thiophenreihe von [**R_{20V}-3T-R_{20V}**] bis [**R_{20V}-9T-R_{20V}**] ergibt aus der Regressionsgeraden und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 743 nm (1.66 eV) ($R = 0.997$) das zu erwartende Emissionsmaximum für das disubstituierte verzweigte Polythiophen (Abbildung 86).

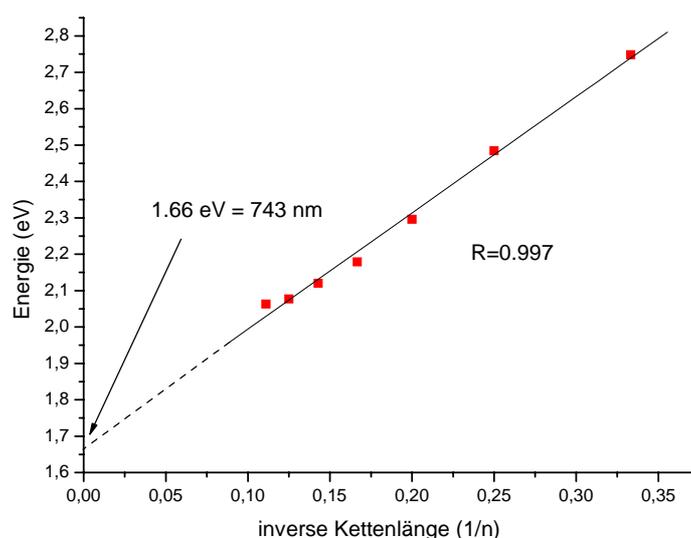


Abbildung 86: Auftragung des Emissionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der disubstituierten verzweigten Thiophenoligomere in TCE bei RT.

Vergleicht man die Auftragung der Emissionsenergiewerte gegen die inverse Kettenlänge der mono-substituierten mit denen der disubstituierten Oligothiophenen, so fällt auf, dass diese sich nicht unterscheiden, da alle Emissionswerte für das jeweilige zu erwartende Polythiophen im Bereich von 1.66 eV bis 1.68 eV liegen.

Dies kann beim Betrachten der Absorptionsenergie, die gegen die inverse Kettenlänge aufgetragen wurde, nicht beobachtet werden, da hier die linearen und verzweigten α,ω -disubstituierten Oligothiophene und das α -mono-substituierte verzweigte ähnliche Werte im Bereich von 2.19 eV bis 2.21 eV haben. Das α -mono-substituierte lineare Oligothiophen weicht um 0.14 eV von diesen Verbindungen ab. Somit zeigt sich, dass bei der Emission eine viel bessere Übereinstimmung der unterschiedlich substituierten Oligothiophene herrscht als bei der Absorption. Mögliche Gründe sind hierbei der Einfluss des Lösungsmittels, welcher bei der Fluoreszenzspektroskopie geringer ist als bei der Absorption. Des Weiteren zeigt sich, dass die Aggregation in Lösung keinen Einfluss bei der Fluoreszenzspektroskopie hat, da die Peakmaxima, unabhängig davon, ob die molekular gelösten Spezies oder die aggregierte Spezies vorliegt, immer dieselben Werte aufweisen. Völlig verschieden verhält sich dies in der Absorptionsspektroskopie, hier kommt es bei Aggregation zu einem hypsochromen bzw. bathochromen Shift der Absorptionsbande.

4.9.4 Thermische Eigenschaften

Die einzelnen Verbindungen wurden auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Dabei wurden die Daten aus der DSC (N_2 -Atmosphäre, Heizrate 10 °C/min, normaler Temperaturbereich 0-300 °C, Tieftemperaturbereich -140 °C - 40 °C, 2. Heizlauf, 1. Kühllauf) verwendet, um mögliche Glaspunkte oder flüssigkristalline Phasen zu erkennen. Flüssigkristalline Phasen wurden dann mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Phasenübergänge sowie deren Enthalpien wurden aus den DSC-Diagrammen bestimmt und sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Thermische Eigenschaften der disubstituierten verzweigten Oligothiophene.

| Verbindung | Phasenübergänge und Enthalpien T [°C] und (ΔH [kJ/mol]) | | | Kristallisationspunkt [°C] (ΔH [kJ/mol]) |
|--|---|--|------------------------------------|--|
| R_{20V}-2T-R_{20V} | K ^[a] | K ^[a] +A ^[b] (-86)* | → I ^[c] | - |
| R_{20V}-3T-R_{20V} | K ^[a] | K ^[a] +A ^[b] (-70)* | → 6 °C (34.8) → I ^[c] | - |
| R_{20V}-4T-R_{20V} | K ^[a] | | → 35 °C (56.1) → I ^[c] | -9 (47.2) |
| R_{20V}-5T-R_{20V} | K ^[a] | | → 51 °C (21.4) → I ^[c] | 40 (-36.4) |
| R_{20V}-dik. 5T-R_{20V} | K ^[a] | | → 77 °C (36.0) → I ^[c] | 49 (-36.1) |
| R_{20V}-6T-R_{20V} | K ^[a] → | 110 °C (7.4) LC ^[d] | → 118 °C (45.4) → I ^[c] | 104 (-9.5), 112 (-42.2) |
| R_{20V}-7T-R_{20V} | K ^[a] → | 166 °C (38,7) LC ^[d] | → 171 °C → I ^[c] | 160 (-40.9) |
| R_{20V}-dik. 7T-R_{20V} | K ^[a] | | → 155 °C (66.1) → I ^[c] | 141 (-66.1) |
| R_{20V}-8T-R_{20V} | K ^[a] | 210 °C (29.3) LC ^[d] | → 228 °C (3.6) → I ^[c] | 203 (-29.3), 223 (-4.8) |
| R_{20V}-9T-R_{20V} | K ^[a] | 243 °C (33.3) LC ^[d] | → 263 °C (6.7) → I ^[c] | 229 (37.2), 249(8.2) |
| R_{20V}-dik. 9T-R_{20V} | K ^[a] | 122 °C (9.1) UP ^[e] ↓ 188 °C (35.2) LC ^[d] | → 217 °C (5,2) → I ^[c] | 104 (-7.8), 180 (-35.2), 214 (-6.5) |
| R_{20V}-11T-R_{20V} | K ^[a] | | → 300 °C (63.3) → I ^[c] | 298 (-63.3) |

^[a] K = Kristalline Phase - ^[b] A = amorphe Phase - ^[c] I = isotrope Schmelze - ^[d] LC = flüssigkristalline Phase - ^[e] UP = undefinierte kristalline Phase.- * Glaspunkt T_g .

Aus Tabelle 13 kann der Aggregatzustand der disubstituierten verzweigten Verbindungen bei Raumtemperatur entnommen werden. Wie auch bei den mono-substituierten verzweigten Oligothiophenen zeigen hier die kürzeren Thiophene [**R_{20V}-2T-R_{20V}**] (-86 °C) und [**R_{20V}-3T-R_{20V}**] (-70 °C) einen Glasübergang. Ab dem 5, 5''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [**R_{20V}-4T-R_{20V}**] überwiegen dann die Kristallisationskräfte der Thiophenringe und es entsteht zum ersten Mal ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt bei 35 °C. Bei der Diketonvorstufe [**R_{20V}-dik. 5T-R_{20V}**] zeigt sich, dass die Zwischenstufe einen höheren Schmelzpunkt hat als das ringgeschlossene [**R_{20V}-5T-R_{20V}**]. Dies konnte bisher noch bei keiner anderen Verbindungsklasse erkannt werden. Im Vergleich zu den linearen disubstituierten Verbindungen jedoch lassen sich hierbei keine flüssigkristallinen Phasen beim Terthiophen [**R_{20V}-3T-R_{20V}**], Quaterthiophen [**R_{20V}-4T-R_{20V}**] und bei der Diketonvorstufe [**R_{20V}-dik. 5T-R_{20V}**] nachweisen. Ab dem [**R_{20V}-6T-R_{20V}**] bis zum [**R_{20V}-9T-R_{20V}**] treten bei allen ringgeschlossenen Thiophenen zwei Phasenübergänge in der DSC auf, was auf ein Vorhandensein von Mesophasen hindeutet. Deshalb konnte beim disubstituierten verzweigten Sexithiophen [**R_{20V}-6T-R_{20V}**] unter dem Polarisationsmikroskop eine flüssigkristalline Phase von 106 °C bis 114 °C erkannt werden, wobei ab 116 °C ein Übergang in die isotrope Flüssigkeit stattfindet (Abbildung 87).

Im Gegensatz zu der linearen disubstituierten Diketonvorstufe lässt sich beim [**R_{20V}-dik. 7T-R_{20V}**] keine flüssigkristalline Phase erkennen. Erst beim [**R_{20V}-7T-R_{20V}**] wird auch eine Mesophase von 165 °C bis 168 °C beobachtet. Hierbei findet die Umwandlung in die isotrope Schmelze ab 170 °C statt. Das [**R_{20V}-8T-R_{20V}**] weist auch eine Mesophase von 210 °C bis ca. 221 °C auf, wobei ab 225 °C die isotrope Schmelze auftritt. Aufgrund der in Abbildung 87 gezeigten „Schlierenstrukturen“ der Mesophasen, deutet vieles bei den Verbindungen [**R_{20V}-6T-R_{20V}**]-[**R_{20V}-8T-R_{20V}**] auf nematische flüssigkristalline Phasen hin. Zum ersten Mal bei den disubstituierten verzweigten Oligomeren wird bei dem [**R_{20V}-dik. 9T-R_{20V}**] auch eine flüssigkristalline Phase bei einer Diketonzwischenstufe erhalten. Dabei entstehen erstmals drei Phasenübergänge, welche im DSC-Diagramm erkennbar sind. Die Mesophase beginnt ab 202 °C und geht ab 216 °C in die isotrope Schmelze über. Im ringgeschlossenen [**R_{20V}-9T-R_{20V}**] tritt ein flüssigkristalliner Übergang von 229 °C bis 248 °C auf, wobei ab 250 °C eine Umwandlung in die Schmelze erfolgt (Abbildung 87). Da sich bei [**R_{20V}-dik. 9T-R_{20V}**] und beim [**R_{20V}-9T-R_{20V}**] in den Mesophasen klar geordnete Schichtstrukturen zeigen, kann auf smektische flüssigkristalline Phasen geschlossen werden, welche aber erst durch eine röntgenographische Untersuchung bewiesen werden können. Beim [**R_{20V}-11T-R_{20V}**] können in der DSC wiederum zwei Phasenübergänge festgestellt werden, wobei der zweite nur als Schulter auftritt. Jedoch kann hier aufgrund der zu hohen Temperatur dieser Übergänge keine Untersuchung am Polarisationsmikroskop erfolgen. Vergleicht man nun die erhaltenen Schmelzpunkte der disubstituierten verzweigten Oligothiophene mit denen der monosubstituierten verzweigten, so zeigt sich, welchen Einfluss der zweite verzweigte Alkyrest auf das Schmelzverhalten hat. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass ab dem Quaterthiophen ein großer Unterschied zwischen den einfach und dem dialkylierten Oligothiophenen auftritt. Dabei sind die Schmelzpunkte der einfach alkylierten Thiophene immer höher als die der dialkylierten, jedoch treten viel größere Temperaturunterschiede als bei den vergleichbaren linearen Verbindungen auf (Tabelle 14). Dies zeigt, dass der Einfluss eines zweiten verzweigten Alkylrests stärker ist als der des zweiten linearen Rests.^[93] Aufgrund dieser geringeren Schmelzpunkte auch bei höheren Oligothiophenen kann vermutet werden, dass deshalb auch die π - π -Wechselwirkungen geringer sind und sich somit die Darstellung und die Aufreinigung der längeren Oligothiophene wesentlich einfacher erreichen lässt, da die Löslichkeit erheblich größer ist als beim linearen Rest. Diese starke Einwirkung der verzweigten Reste machte es somit möglich, das Nona- und Undecathiophen zu synthetisieren, was beim linearen Rest nicht mehr möglich war.^[55]

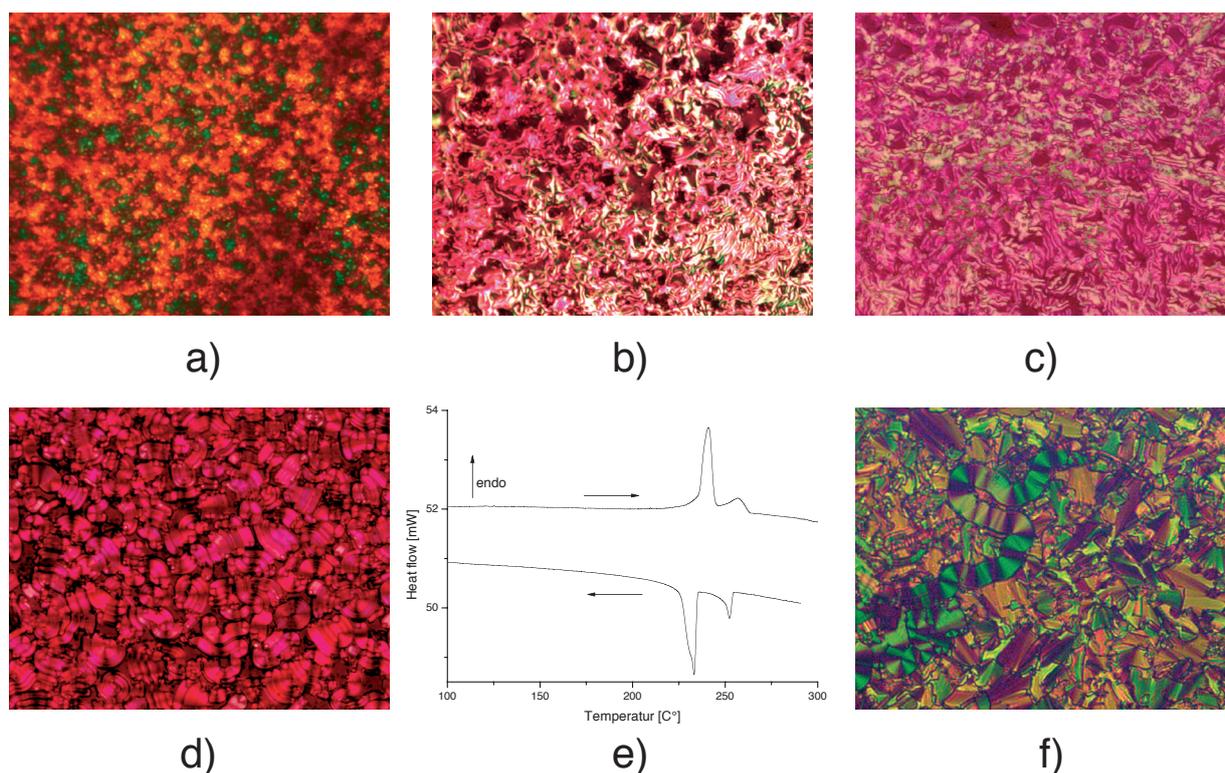


Abbildung 87: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen, a) $[R_{20v-6T-R_{20v}}$ bei 107 °C, b) $[R_{20v-7T-R_{20v}}$ bei 166 °C, c) $[R_{20v-8T-R_{20v}}$ bei 212 °C, d) $[R_{20v-9T-R_{20v}}$ bei 241 °C, e) exemplarische DSC-Kurve für diese Oligomere, hier die des $[R_{20v-9T-R_{20v}}$, f) $[R_{20v-dik. 9T-R_{20v}}$ bei 212 °C.

Tabelle 14: Vergleich der thermischen Eigenschaften von verzweigten und linearen Oligothiophenen

| Verbindung | R=C _{20v} | R=C _{20L} | Verbindung | R=C _{20v} | R=C _{20L} |
|---------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| | Smp. [°C] | Smp. [°C] | | Smp. [°C] | Smp. [°C] |
| R-4T-R | 35 | 144 | R-2T | 8 | 66 |
| R-5T-R | 51 | 202 | R-3T | 31 | 90 |
| R-6T-R | 118 | 250 | R-4T | 75 | 148 |
| R-7T-R | 171 | 295 | R-5T | 157 | 227 |
| R-8T-R | 228 | - | R-6T | 232 | 286 |
| R-9T-R | 270 | - | | - | - |

In Tabelle 14 lässt sich erkennen, dass die Schmelzpunkte der linearen C₂₀-alkylsubstituierten Verbindungen deutlich höher sind als die der verzweigten C₂₀-alkylsubstituierten Oligomeren.

4.10 Synthese der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene [R_{20L}-nT-R_{20V}]

Um den Einfluss der Alkylsubstituenten auf die Oligothiophene besser zu verstehen und vergleichen zu können, wurden die unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene [R_{20L}-nT-R_{20V}] synthetisiert. Die Synthese des 5-Eicosyl-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophens [R_{20L}-2T-R_{20V}] erfolgt über eine Stille-Kupplung der Verbindungen 2-Trimethylstannyl-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [R_{20V}-1T-Sn] und 2-Brom-5-eicosyl-thiophen [R_{20L}-1T-Br], welche in DMF umgesetzt wurden. Dabei bildeten sich nach Abfiltrieren und Aufreinigen mit Aktivkohle 63% des [R_{20L}-2T-R_{20V}] (Abbildung 88).

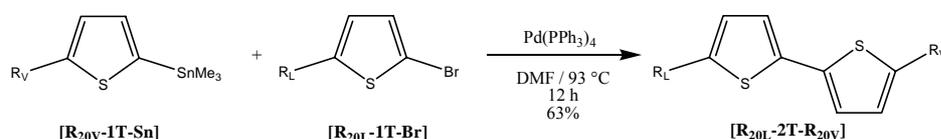


Abbildung 88: Synthese des 5-Eicosyl-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophens [R_{20L}-2T-R_{20V}].

Die Darstellung des 5-Eicosyl-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophens [R_{20L}-3T-R_{20V}] erfolgte nicht über eine Kupplungsreaktion, sondern über einen LiBr-Austausch. Dabei wurde 5-Eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [R_{20L}-3T] lithiiert, und mit 1-Brom-2-octyldodecan [R_V-Br] umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Hexan wurden 29% des [R_{20L}-3T-R_{20V}] erhalten (Abbildung 89).

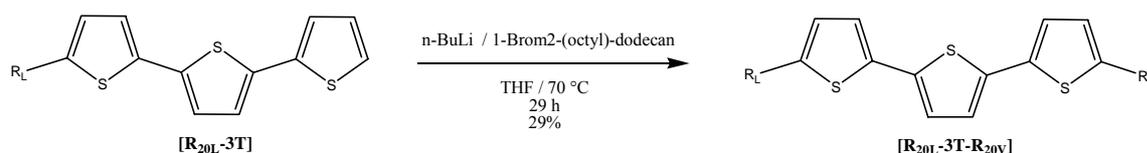


Abbildung 89: Synthese des 5-Eicosyl-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophens [R_{20L}-3T-R_{20V}].

Das 5-Eicosyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2'''-quaterthiophen [R_{20L}-4T-R_{20V}] wurde über eine metallorganische Kupplungsreaktion zwischen [R_{20L}-3T-Sn] und [R_{20V}-1T-Br] hergestellt. Säulenchromatographisches Aufarbeiten lieferte nur 8% des [R_{20L}-4T-R_{20V}], da viele Nebenprodukte während der Stille-Kupplung entstanden sind (Abbildung 90).

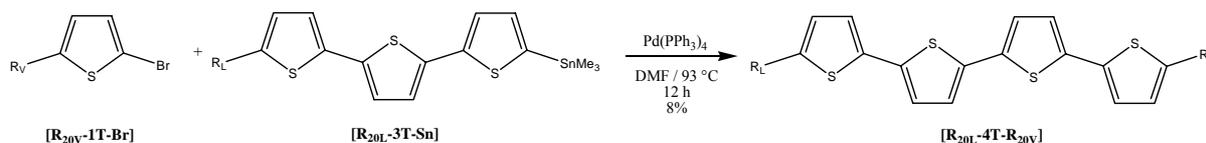


Abbildung 90: Synthese des 5-Eicosyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2'''-quaterthiophens [R_{20L}-4T-R_{20V}].

Bei der Herstellung des 5-Eicosyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5'',2'':5''',2''':5''''',2''''''-quinquethiophens [**R_{20L}-5T-R_v**] wurde [**R_{20V}-3T-Sn**] in einem THF/DMF-Gemisch unter Palladium-Katalyse mit [**R_{20L}-2T-Br**] umgesetzt. Hierbei bildeten sich das Rohprodukt, welches nach Reinigung mit Aktivkohle 34% des [**R_{20L}-5T-R_v**] lieferte (Abbildung 91).

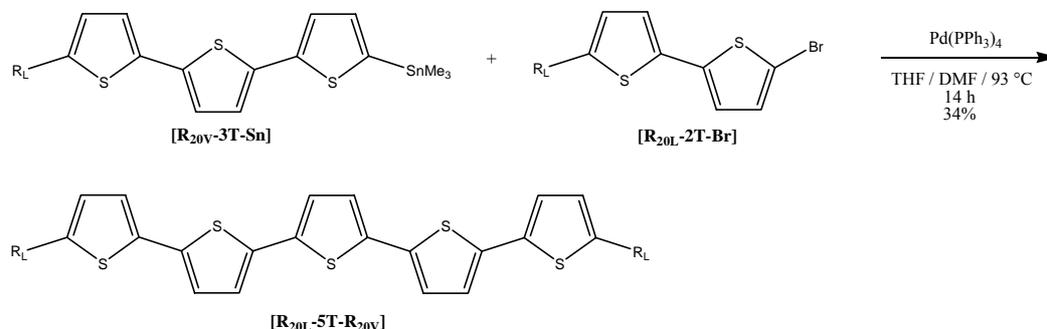


Abbildung 91: Synthese des 5-Eicosyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5'',2'':5''',2''':5''''',2''''''-quinquethiophens [**R_{20L}-5T-R_v**].

Das 5-Eicosyl-5'''-(2-octyl-dodecyl)-2,2':5'',2'':5''',2''':5''''',2''''''-sexithiophen [**R_{20L}-6T-R_{20V}**] wurde ebenfalls über eine Kupplungsreaktion hergestellt. Dabei wurde 5-Trimethylstannyl-5'-eicosyl-2,2'-bithiophen [**R_{20L}-2T-Sn**] mit 5-Brom-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5'',2'':5''',2'''-quaterthiophen [**R_{20V}-4T-Br**] und in einer palladium-katalysierten Stille-Kupplung umgesetzt. Nach mehrmaligem Waschen mit Aceton und Ethylacetat erhielt man nach Umkristallisieren aus THF 48% des [**R_{20L}-6T-R_{20V}**]. Jedoch konnte von diesem Produkt keine Elementaranalyse erhalten werden (Abbildung 92).

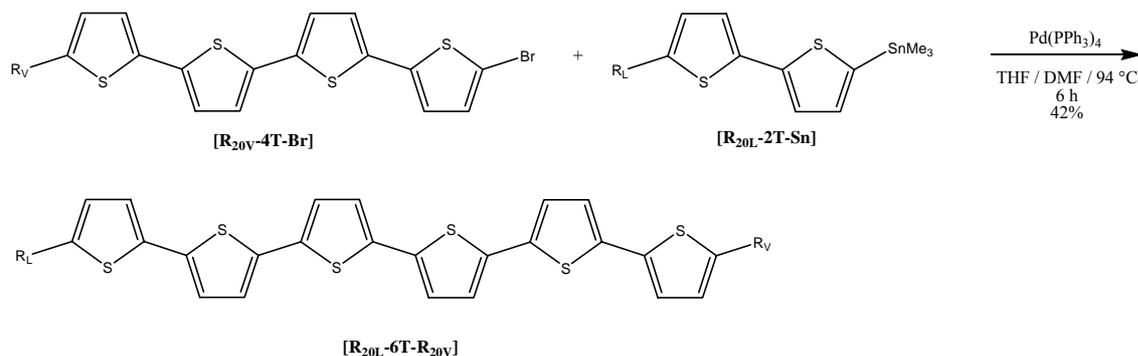


Abbildung 92: Synthese des 5-Eicosyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5'',2'':5''',2''':5''''',2''''''-sexithiophens [**R_{20L}-6T-R_{20V}**].

4.11 Optische und thermische Eigenschaften der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene

4.11.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene [**R_{20L}-2T-R_{20V}**], [**R_{20L}-3T-R_{20V}**], [**R_{20L}-4T-R_{20V}**], [**R_{20L}-5T-R_{20V}**] und [**R_{20L}-6T-R_{20V}**] wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) gemessen, Dieses Lösungsmittel erwies sich als dasjenige mit den besten Löslichkeitseigenschaften, insbesondere für die höheren Oligomere. In Tabelle 15 sind die Absorptionsmaxima und die Extinktions-Koeffizienten der unsymmetrischen und zum Vergleich der unsubstituierten Oligothiophene angegeben.

Tabelle 15: Optische Eigenschaften der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene in Tetrachlorethan

| Verbindung | $\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$ [nm] ^[a] | ϵ [mol \cdot l $^{-1}$ \cdot cm $^{-1}$] ^[a] | Energie [eV] | Verbindung | $\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$ [nm] ^[b] | ϵ [mol \cdot l $^{-1}$ \cdot cm $^{-1}$] ^[b] | Energie [eV] |
|--|--|--|-----------------|------------------------------|--|--|---------------------|
| R_{20L}-2T- R_{20V} | 317 (324) ^[c] | 15394 | 3,83 | H-2T-H | 324 | 9998 | 3.83 |
| R_{20L}-3T- R_{20V} | 373 | 24690 | 3,33 | H-3T-H | 367 | 26246 | 3.38 |
| R_{20L}-4T- R_{20V} | 409 | 32146 | 3,04 | H-4T-H | 400 | 32908 | 3.10 |
| R_{20L}-5T- R_{20V} | 428 | 34490 | 2.90 | H-5T-H ^[c] | 416 ^[c] | 54954 ^[c] | 2.98 ^[c] |
| R_{20L}-6T- R_{20V} | 448 | 38450 | 2,77 | H-6T-H ^[c] | 432 ^[c] | 60255 ^[c] | 2.87 ^[c] |

^[a] $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l - ^[b] Schulter - ^[c] Lösungsmittel CHCl₃^[4].

Vergleicht man hier die Absorptionsmaxima, so fällt auf, dass alle deutlich höher liegen als die der mono- und disubstituierten verzweigten und linearen Oligothiophene. Nur das unsymmetrisch-substituierte Bithiophen [**R_{20L}-2T-R_{20V}**] hat dasselbe Maximum bei 317 nm bzw. eine Schulter bei 324 nm wie die mono- und symmetrisch-disubstituierten Oligomere. Doch schon beim [**R_{20L}-3T-R_{20V}**] verschiebt sich das Maximum um fast 20 nm bathochrom. Somit ist nicht mehr dasselbe Schema wie bei den anderen Verbindungen zu erkennen. Auch beim 5-Eicosyl-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''''-quaterthiophen [**R_{20L}-4T-R_{20V}**] ist mit 409 nm eine große Verschiebung der Absorptionsbande gegenüber den anders substituierten Verbindungen mit ca. 390 nm zu erkennen. Genau gleich verhält es sich beim [**R_{20L}-5T-R_{20V}**] und beim [**R_{20L}-6T-R_{20V}**]; auch hier sind sehr große Absorptionsunterschiede beobachtbar. So absorbiert das Quinquethiophen [**R_{20L}-5T-R_{20V}**] bei 428 nm, was einem Shift gegenüber den anderen um ca. 10 bis 15 nm entspricht. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt sich auch beim [**R_{20L}-6T-R_{20V}**]; hierbei verschiebt sich das Absorptionsmaximum 15 bis 20 nm gegenüber den mono- bzw. disubstituierten verzweigten und linearen Oligothiophenen.

Die Absorptionsspektren der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene [$\mathbf{R}_{20L}\text{-2T-R}_{20V}$], [$\mathbf{R}_{20L}\text{-3T-R}_{20V}$], [$\mathbf{R}_{20L}\text{-4T-R}_{20V}$], [$\mathbf{R}_{20L}\text{-5T-R}_{20V}$] und [$\mathbf{R}_{20L}\text{-6T-R}_{20V}$] sind in Abbildung 93 dargestellt.

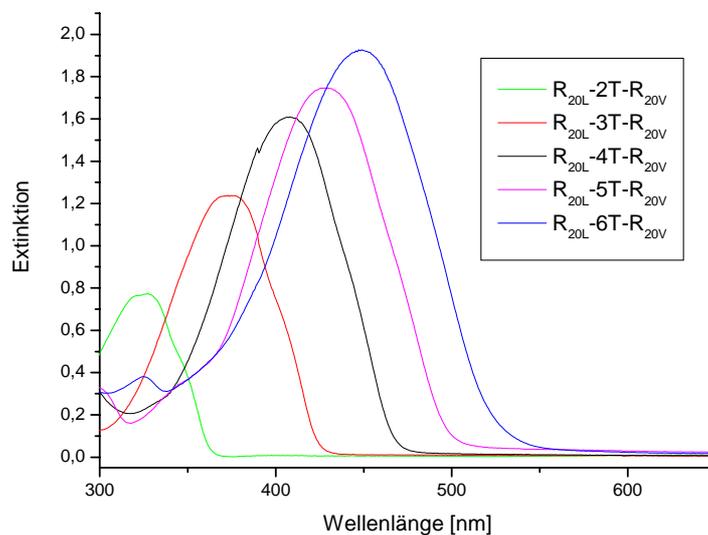


Abbildung 93: UV/Vis-Spektren der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in TCE bei RT.

Trägt man nun die erhaltenen Energien aus Tabelle 15 gegen die inverse Kettenlänge der Thiophenoligomere auf, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Absorptionsmaximum für das unsymmetrisch-substituierte Polythiophen. Die daraus resultierende Auftragung der Energien gegen die inverse Kettenlänge der homologen Thiophenreihe von [$\mathbf{R}_{20L}\text{-2T-R}_{20V}$] bis [$\mathbf{R}_{20L}\text{-6T-R}_{20V}$] ergibt aus der Regressionsgeraden und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 557 nm (2.23 eV) ($R = 0.999$) ein Maximum für das Polythiophen (Abbildung 94). Im Vergleich mit dem α -mono-substituierten verzweigten Polythiophen 561 nm (2.21 eV) zeigt sich eine gute Übereinstimmung des maximalen Absorptionswerts. Bei einem Vergleich des Absorptionsmaximums für das Polythiophen mit denen des mono-n-dodecyl-substituierten Oligomeren (524 nm, 2.37 eV) fällt auf, dass es nur um 0.16 eV abweicht.^[99] Vergleicht man das Absorptionsmaximum des α,ω -disubstituierten verzweigten Polythiophens mit dem des cyclohexyl-substituierten α,ω -Polythiophens (538 nm, 2.30 eV) ist ebenfalls ein Unterschied zu erkennen, welcher 19 nm (0.09 eV) beträgt.^[4] Im Vergleich mit den anderen disubstituierten Polythiophenen liegt es mit 2.23 eV sehr ähnlich dem des linear disubstituierten mit 2.19 eV und dem des verzweigt disubstituierten mit 2.20 eV.

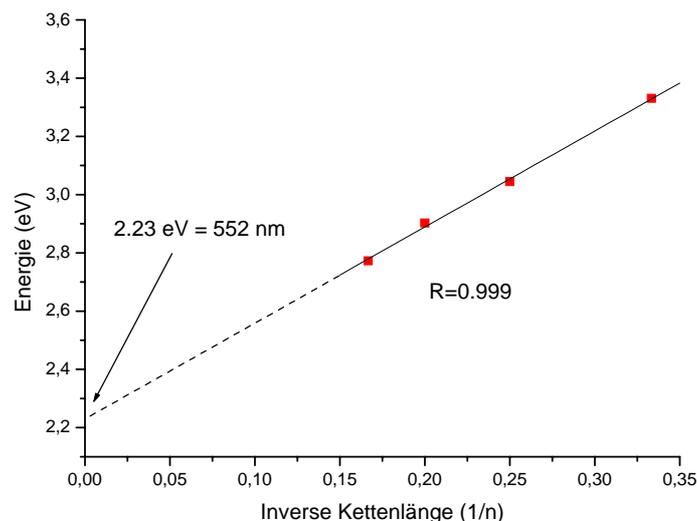


Abbildung 94: Auftragung des Absorptionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der unsymmetrisch-substituierten verzweigten Thiophenoligomere in TCE bei RT.

4.11.2 Aggregationsverhalten der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene

Wie bei den disubstituierten verzweigten und linearen Oligothiophenen lässt sich auch bei den unsymmetrisch-substituierten Oligothiophenen in Lösung Aggregationsverhalten beobachten. Doch hierbei handelt es sich nicht um dieselbe Aggregation, da diese nicht über einen Zeitfaktor und den Temperaturfaktor verändert werden können. Bei den unsymmetrisch-substituierten Verbindungen wird im UV/Vis-Spektrum eine Mischung der zuvor beschriebenen Aggregationsphänomene der linearen und der verzweigten disubstituierten Verbindungen beobachtet. Hierbei bilden sich nur bei Zugabe eines schlechten Lösungsmittels wie Methanol bathochrom verschobene Schultern im Absorptionssignal aus, welche den Signalen im Festkörperspektrum der Verbindungen sehr ähnlich sind, und es kommt gleichzeitig zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Bei Methanolzugabe zu der Verbindung $[R_{20L-5T-R_{20V}]$ kann die Ausbildung der unterschiedlichen Aggregationspeaks beobachtet werden (Abbildung 95).

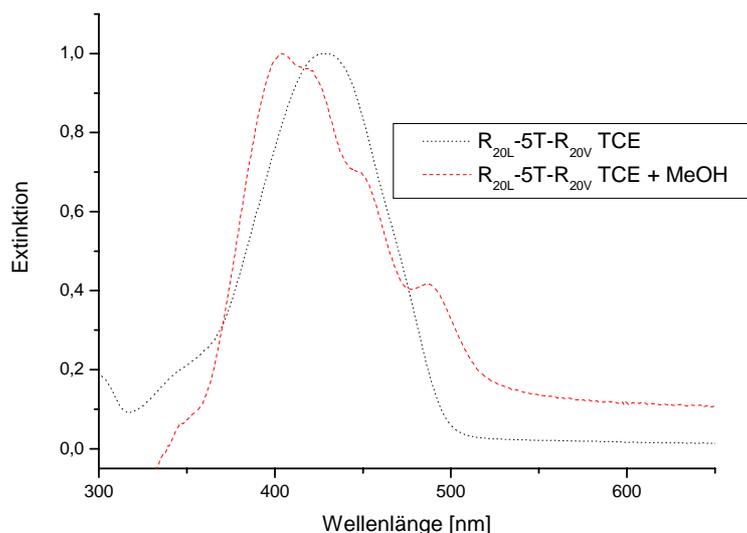


Abbildung 95: Normiertes UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L-5T-R_{20V}}]$ in TCE bei RT nach MeOH-Zugabe.

In Abbildung 95 kann deutlich das Ausbilden der bathochrom verschobenen Schultern bei 449 nm und bei 487 nm erkannt werden, jedoch verschiebt sich gleichzeitig das Absorptionsmaximum von 428 nm auf 402 nm. Das Auftreten von beiden beschriebenen Aggregationsphänomenen zeigt, dass der Einfluss der Reste auf die Aggregation enorm ist, da sich beim $[R_{20V-5T-R_{20V}}]$ durch Zugabe von Methanol überhaupt keine Aggregation einstellt, und es beim $[R_{20L-5T-H}]$ nur zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums zu 340 nm kommt. Bei der Verbindung $[R_{20L-5T-R_{20L}}]$ wurde durch Zusetzen eines schlechten Lösungsmittels eine Blauverschiebung von 416 nm zu 348 nm beobachtet. Doch im Absorptionsspektrum des $[R_{20L-5T-R_{20V}}]$ bilden sich gleichzeitig auch bathochrom verschobene Peaks aus, welche in den Absorptionsspektren des $[R_{20L-5T-H}]$ und $[R_{20L-5T-R_{20L}}]$ nicht vorkamen. Dabei zeigten sich solche bathochrom verschobenen Schultern, welche auch im Festkörperspektrum der jeweiligen Verbindung vorkommen, bislang nur bei den disubstituierten verzweigten Oligothiophenen $[R_{20V-7T-R_{20V}}]$, $[R_{20V-8T-R_{20V}}]$ und $[R_{20V-9T-R_{20V}}]$ nach Zugabe von Methanol. Auch bei der Verbindung $[R_{20L-6T-R_{20V}}]$ zeigt sich nach Zugabe eines schlechten Lösungsmittels dasselbe Aggregationsmuster wie bei $[R_{20L-5T-R_{20V}}]$ (Abbildung 96).

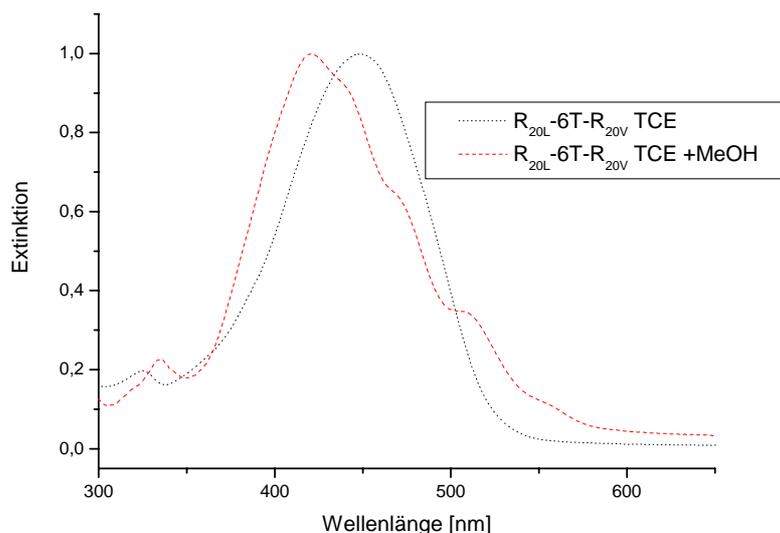


Abbildung 96: Normiertes UV/Vis-Spektrum von $[R_{20L-6T-R_{20V}}]$ in TCE bei RT nach MeOH-Zugabe.

Es kommt beim $[R_{20L-6T-R_{20V}}]$ ebenfalls zur Ausbildung der bathochrom verschobenen Absorptionsschultern und zur hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Dabei ist eine Blauverschiebung des Peaks um 29 nm von 448 nm zu 419 nm zu beobachten. Dieses Aggregationsphänomen ist auch bei dem einfachen und dem disubstituierten linearen Sexithiophenen zu beobachten, wobei der hypsochrome Shift bei den unsymmetrisch-substituierten Verbindungen deutlich weniger ausgeprägt ist. Die bathochrom verschobenen Peaks bei 476 nm und bei 513 nm können dabei Schultern im Festkörperspektrum des $[R_{20V-6T-R_{20V}}]$ und des $[R_{20L-6T-R_{20L}}]$ zugeordnet werden. Aufgrund des Vorkommens eines hypsochromen Shifts des Absorptionsmaximums und der Ausbildung der bathochrom verschobenen Schultern kann daraus geschlossen werden, dass es sich hierbei um eine Mischung der beiden unterschiedlichen Aggregationsphänomene der linearen und der verzweigten Oligothiophene handelt. Warum hier über die Temperatur und den zeitlichen Verlauf keine Aggregation erhalten wird, kann nur damit erklärt werden, dass bei diesen Verbindungen der verzweigte Rest gegenüber dem linearen dominiert, da auch beim $[R_{20V-6T-R_{20V}}]$ und beim $[R_{20V-6T}]$ keine Aggregation beobachtbar ist.

4.11.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die korrigierten Emissionsspektren der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene [$\mathbf{R}_{20L-2T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20L-3T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20L-4T-R_{20V}}$], [$\mathbf{R}_{20L-5T-R_{20V}}$] und [$\mathbf{R}_{20L-6T-R_{20V}}$] wurden in Tetrachlorethan gemessen (Abbildung 97). Dabei betrug die Konzentration der gemessenen Lösungen $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Aufgrund der geringen Anregungswellenlängen von 325 nm für das [$\mathbf{R}_{20L-2T-R_{20V}}$] gab es eine Überlagerung des Signals mit dem des Lösungsmittels. Deshalb konnte dieses Spektrum nicht abgebildet werden. Die absoluten Emissionsmaxima und die Stokes-Shifts der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene sind in Tabelle 16 angegeben.

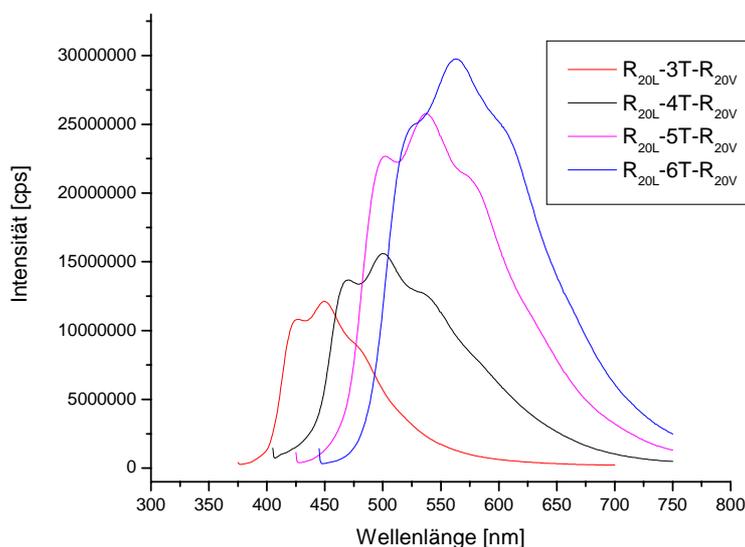


Abbildung 97: Emissionsspektren der unsymmetrisch-substituierten verzweigten Oligothiophene gemessen in TCE bei RT mit den Anregungswellenlängen für [$\mathbf{R}_{20L-3T-R_{20V}}$] ($\lambda = 370$ nm), [$\mathbf{R}_{20L-4T-R_{20V}}$] ($\lambda = 400$ nm), [$\mathbf{R}_{20L-5T-R_{20V}}$] ($\lambda = 420$ nm), [$\mathbf{R}_{20L-6T-R_{20V}}$] ($\lambda = 440$ nm).

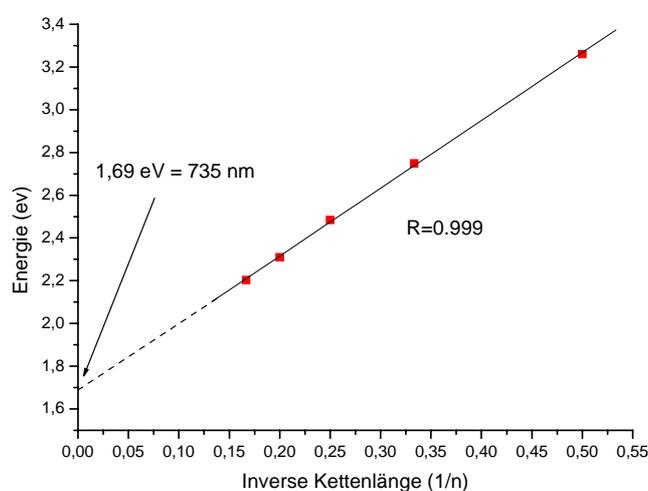
Auch die Emissionswerte der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene sind sehr ähnlich den der anderen substituierten. Die erhaltenen Werte des Stokes-Shift für die unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene liegen im Bereich von 4500 bis 4800 cm^{-1} was wiederum sehr gut mit den linearen und verzweigten α -mono- und α,ω -disubstituierten Verbindungen übereinstimmt.

Tabelle 16: Emissionseigenschaften der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene in Tetrachlorethan.

| Verbindung | $\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}$ [nm] ^[a] | Energie [eV] | Stokes-Shift [cm ⁻¹] |
|---|---|-----------------|-------------------------------------|
| R_{20V}-2T-R_{20V} | 381 | 3.27 | 4617 |
| R_{20V}-3T-R_{20V} | (425) ^[b] 452 (482) ^[b] | 2.75 | 4685 |
| R_{20V}-4T-R_{20V} | (469) ^[b] 500 (538) ^[b] | 2.48 | 4509 |
| R_{20V}-5T-R_{20V} | (499) ^[b] 538 (578) ^[b] | 2.29 | 4777 |
| R_{20V}-6T-R_{20V} | (523) ^[b] 564 (607) ^[b] | 2.20 | 4590 |

^[a] Anregungswellenlänge ist Maximum des Anregungsspektrums - ^[b] Schulter.

Trägt nun die erhaltenen Emissionsenergien (Tabelle 16) gegen die inverse Kettenlänge der Thiopheneinheiten auf, erhält man aus der Regressionsgeraden bei Extrapolation auf Null das zu erwartende Emissionsmaximum für ein disubstituiertes verzweigtes Polythiophen. Die daraus resultierende Auftragung der homologen Thiophenreihe von [**R_{20L}-3T-R_{20V}**] bis [**R_{20L}-6T-R_{20V}**] ergibt aus der Regressionsgeraden und Extrapolation auf $1/n = 0$ bei 743 nm (1.66 eV) ($R = 0.997$) das zu erwartende Emissionsmaximum für das unsymmetrisch-substituierte Polythiophen (Abbildung 98).

**Abbildung 98:** Auftragung des Emissionsmaximums gegen die inverse Kettenlänge der unsymmetrisch-substituierten Thiophenoligomere in TCE bei RT.

Wie bei den zuvor behandelten linearen und verzweigten mono- und disubstituierten Oligothiophenen ist deutlich zu erkennen, dass auch hier bei der Auftragung der Emissionsenergie gegen die inverse Kettenlänge die Messpunkte besser auf der Regressionsgeraden ($R = 0.999$) liegen als bei der Auftragung der Absorptionsenergie gegen die inverse Kettenlänge. Ebenfalls zeigt sich, dass das berechnete Emissionsmaximum des

Polythiophens der jeweilig unterschiedlich substituierten Verbindungen mit 1.67 eV bis 1.69 eV im Rahmen der Messgenauigkeit immer denselben Energiewert hat.

4.11.4 Thermisch Eigenschaften

Die einzelnen Verbindungen wurden auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Dabei wurden die Daten aus der DSC (N₂-Atmosphäre, Heizrate 10 °C/min, normaler Temperaturbereich 0-300 °C, Tieftemperaturbereich -140 °C - 40 °C, 2. Heizlauf, 1. Kühllauf) verwendet, um mögliche Glaspunkte oder flüssigkristalline Phasen zu erkennen. Flüssigkristalline Phasen wurden dann mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Phasenübergänge sowie deren Enthalpien wurden aus den DSC-Diagrammen bestimmt und sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Thermische Eigenschaften der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene.

| Verbindung | Phasenübergänge und Enthalpien T [°C] und (ΔH [kJ/mol]) | Kristallisationspunkt [°C] (ΔH [kJ/mol]) |
|--|--|--|
| R_{20L}-2T-R_{20V} K ^[a] | → 39 °C (63.3) → I ^[b] | 17 (-69.1) |
| R_{20L}-3T-R_{20V} K ^[a] | → 60 °C (84.1) → I ^[b] | 41 (-85.8) |
| R_{20L}-4T-R_{20V} K ^[a] | → 86 °C (84.7) → I ^[b] | 73 (-85.7) |
| R_{20L}-5T-R_{20V} K ^[a] → | 106 °C LC ^[c] ↓ 113 °C LC ^[c] → 120 °C (68.1) → I ^[b] | 116, 108, 94 (68.1) |
| R_{20L}-6T-R_{20V} K ^[a] | → 181 °C (33.7) → I ^[b] | 173 (-30.6) |

^[a] K = Kristalline Phase - ^[b] I = isotrope Schmelze - ^[c] LC = flüssigkristalline Phase.

Aus Tabelle 17 kann der Aggregatzustand der unsymmetrisch-substituierten Verbindungen bei Raumtemperatur entnommen werden. Vergleicht man die Schmelzpunkte der mono- und disubstituierten Bithiophene mit dem des [**R_{20L}-2T-R_{20V}**], so fällt auf, dass letzterer niedriger ist als der der linear substituierten Bithiophene und höher als der der verzweigt substituierten. Genau gleich verhält es sich beim unsymmetrischen Terthiophen [**R_{20L}-3T-R_{20V}**]. Hier ist zu erkennen, dass der lineare Alkylrest bei den niedrigeren Thiophenen [**R_{20L}-2T-R_{20V}**] und [**R_{20L}-3T-R_{20V}**] eindeutig den Schmelzpunkt der Verbindung bestimmt, doch alle Schmelzpunkte aufgrund des verzweigten Rests deutlich tiefer liegen als bei den linear substituierten Verbindungen. Auch beim 5-Eicosyl-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [**R_{20L}-4T-R_{20V}**] mit einem Schmelzpunkt von 86 °C ist festzustellen, dass diese unsymmetrischen Verbindungen genau zwischen dem disubstituierten linearen [**R_{20L}-4T-R_{20L}**] (144°C) und dem verzweigten [**R_{20V}-4T-R_{20V}**] (35 °C) liegt.

Durch das Auftreten von drei Phasenübergängen in der DSC konnte bei der Verbindung **[R_{20L}-5T-R_{20V}]** eine flüssigkristalline Mesophase in einem Temperaturbereich von 91 °C bis 114 °C unter dem Polarisationsmikroskop detektiert werden (Abbildung 99). Bei dieser Mesophase könnte es sich aufgrund der Schlierenstruktur, welche aus der polarisationsmikroskopischen Aufnahme ersichtlich ist, um eine nematische flüssigkristalline Phase handeln. Um jedoch eine genauere Aussage treffen zu können, sollte die Verbindung röntgenographisch untersucht werden. Beim **[R_{20L}-6T-R_{20V}]** kann keine Mesophase erkannt werden. Hierbei wird nur ein Phasenübergang bei 181 °C angezeigt, welcher wiederum zwischen denen der linear oder verzweigt substituierten Oligothiophene liegt.

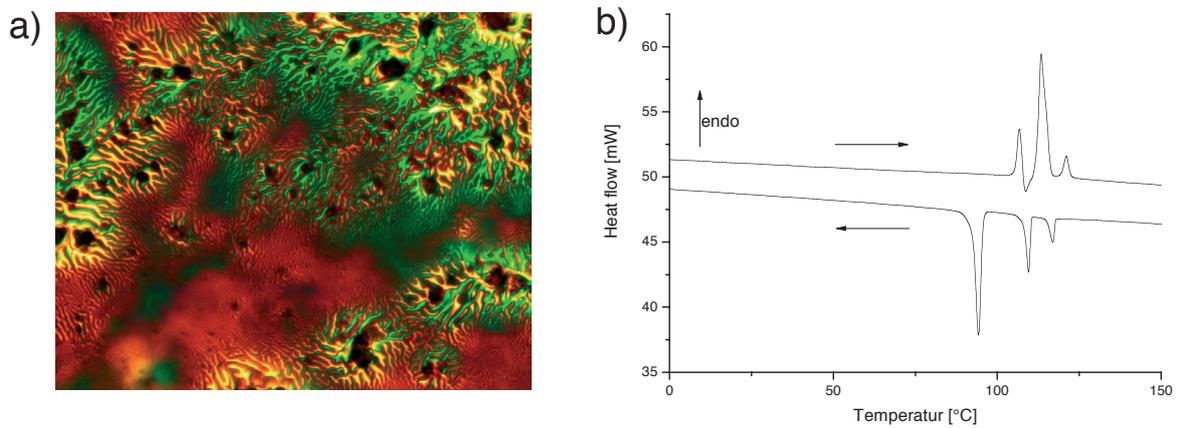


Abbildung 99: a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme von **[R_{20L}-5T-R_{20V}]** bei 114 °C;
b) DSC Kurve des **[R_{20L}-5T-R_{20V}]**.

4.12 Versuche zur Synthese des unsubstituierten Polythiophens [PT]

Es sollte versucht werden, neben den definierten Oligomeren auch ein Polymer mit Hilfe des bromierten Diketals herzustellen. Die Synthese der unsubstituierten Polythiophene basierte auf einer Stille-Kupplung des Bromdiketals [**gesch.dik-Br**] mit 5,5''-Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen [**Sn-2T-Sn**] (Abbildung 100). Da sich bei anderen Synthesen zum unsubstituierten Polythiophen (Kapitel 2.1) ein unlösliches Produkt bildet, das nicht mittels GPC untersucht werden kann, und damit auch keine Aussagen über die Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymer getroffen werden kann, wird versucht, eine lösliche Vorstufe des Polymers zu synthetisieren. Mit dieser Synthesestrategie entstand nach der Kupplung des Bromdiketals [**gesch.dik-Br**] mit 5,5''-Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen [**Sn-2T-Sn**] zuerst die lösliche Zwischenstufe, welche noch in Chloroform sehr gut löslich war.

Diese gute Löslichkeit der Vorstufe soll nun genutzt werden, um damit das Molekulargewicht des nach Umsetzung mit HCl und Lawesson's Reagenz entstandenen Polymers zu bestimmen.

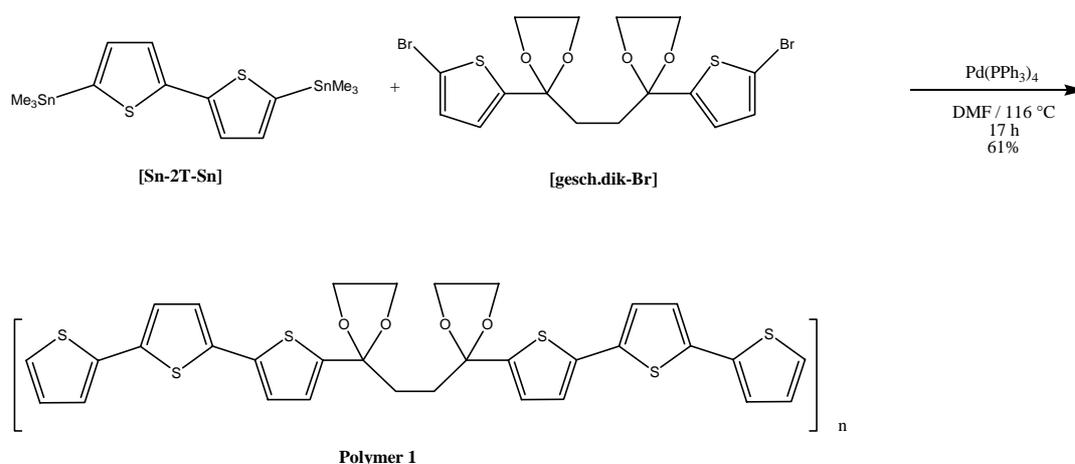


Abbildung 100: Synthese der unsubstituierten Polythiophene **Polymer 1**.

Hierbei wurde versucht, durch geschickte Wahl der Lösungsmittel und des Katalysators eine möglichst hohe Ausbeute und hohe Molmasse des **Polymers 1** zu erhalten. Die Optimierung dieser Reaktion ist in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18: Optimierung der Stille Kupplung beim Polythiophen.

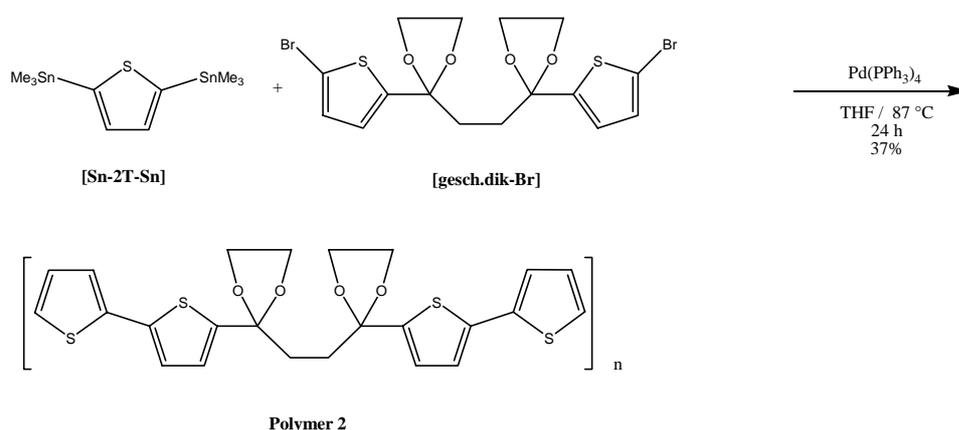
| Versuch | Katalysator | Bedingungen | Molekulargewicht ^[a] [g/mol] | Ausbeute |
|---------|---|-------------------------|---|----------|
| 1 | Pd(PPh ₃) ₄ | NMP/ 116 °C/ 17 h | 1500 ^[b] , 2300 ^[b] , 3500 ^[b] | 61% |
| 2 | Pd(PPh ₃) ₄ | Benzol/ 80 °C/ 17h | 3000 | 87% |
| 3 | Pd ₂ (dba) ₃ /[tBu-PH]BF ₄ | Benzol/ CsF/ 80 °C/ 17h | 1300 ^[b] , 1800 ^[a] | 87% |
| 4 | Pd(PPh ₃) ₄ | DMF/ Toluol/ 98 °C/ 24h | 1500 ^[b] , 2100 ^[b] , 3000 ^[b] | 81% |
| 5 | Pd(PPh ₃) ₄ | Toluol/ 98 °C/ 24h | 1500 ^[b] , 2300 ^[b] , 2800 ^[b] | 78% |

^[a] GPC (PS-Standard) ^[b] keine monomodale Verteilung aufgrund von Schultern.

Aus Tabelle 18 zeigt sich, dass durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel ein sehr großer Einfluss auf das entstehende Polymer genommen wurde. Dabei spielt vor allem die Löslichkeit des entstehenden Produkts im Lösungsmittel eine entscheidende Rolle, denn sobald das Produkt in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich wurde, fiel es aus, und es kam zum Abbruch der Reaktion. Jedoch auch die Verwendung des eingesetzten Katalysators und die Reaktionszeit hatten einen Einfluss auf das entstehende Polymer.

Hierbei führte der Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysator mit einer Reaktionszeit von 17 bis 24 Stunden zu den besten Umsätzen und den höchsten Molmassen.

Ein weiterer Versuch, ein Polythiophen dazustellen, erfolgte über die Kupplung des Bromdiketals **[gesch.dik-Br]** mit 2,5-Bis(trimethylzinn)-thiophen **[Sn-1T-Sn]** (Abbildung 101).

**Abbildung 101:** Synthese der unsubstituierten Polythiophene **Polymer 2**.

Dabei zeigte sich, dass THF ein sehr gutes Lösungsmittel für die Stille-Kupplung des Polymers ist, wobei nach GPC-Bestimmung eine monomodale Verteilung mit einem Molekulargewicht von 2900 g/mol (gegen PS-Standard) erhalten wurde. Anschließend wurde das **Polymer 2** in THF gelöst und mit konzentrierter HCl versetzt, wobei nach kurzer Zeit ein

braunes Rohprodukt aus dem Gemisch ausfiel. Beim Betrachten der IR-Spektren des ausgefallenen Rohprodukts ist eine Carbonylbande bei 1651 cm^{-1} zu erkennen. Diese kann beim **Polymer 1** nicht erkannt werden, was dafür spricht, dass die saure Entschützung zum Polydiketon erfolgreich war. Ob jedoch alle Ethylenglykol-Schutzgruppen abgespalten wurden, kann aus den IR-Daten nicht bestimmt werden. Nach der Überführung in das Polydiketon erfolgte der Ringschluss mit Lawesson's Reagenz zum Polythiophen. Da im IR-Spektrum eine Bande bei 1649 cm^{-1} erkannt wird, kann daraus geschlossen werden, dass die Ringschlussreaktion nicht vollständig abgelaufen ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Sämtliche Reaktionen wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Apparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert und mit Argon geflutet. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[112] absolutiert und unter Argonatmosphäre gelagert. Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden ohne weitere Aufarbeitung in den Reaktionen eingesetzt: Thiophen (Acros), n-Buthyllithium (1.6 M Lsg. in Hexan, Merck oder Aldrich), N-Bromsuccinimid (Merck), Trimethylzinnchlorid (Aldrich, Strem), 1-Bromicosan (Aldrich), Lawesson's Reagenz (Acros), 2-Octyl-1-dodecanol (Aldrich), Ethylenglycol (Merck), Kupfer(II)chlorid (Acros), para-Toluolsulfonsäure (Aldrich), Aluminiumchlorid (Merck), Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0) (Strem), Pd(dppf)₂ (Strem), Pd₂(dba)₃ (Strem), Cäsiumfluorid (Acros), Kupfer(I)iodid (Aldrich), Tri-tert-butylphosphintetrafluoroborat (Acros), Iod (Merck), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (Aldrich);

Zur spektroskopischen Untersuchung wurden folgende Geräte verwendet:

- ¹H-NMR: Bruker AMX 500 (500.14 MHz)
AMX 400 (400.10 MHz)
- ¹³C-NMR: Bruker AMX 500 (125.77 MHz)
AMX 400 (100.06 MHz)

Als Standard dienten die Lösungsmittelsignale [δ (CDCl₃) = 77.0; δ (CHCl₃) = 7.24] bzw. [δ (C₂D₂Cl₄) = 74.0; δ (CHCl₃) = 6.00]. Die chemischen Verschiebungen sind immer in ppm angegeben. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden breitband-entkoppelt aufgenommen. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz [Hz] angegeben. Die Signalmuster werden wie folgt angegeben: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), t (Triplet), q (Quintett), m (Multiplet);

- IR Spektroskopie: Bruker IFS 113v:

Die Intensität der IR Banden wird durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: s = stark, m = mittelstark, w = schwach, br = breit;

- Massenspektrometrie: EI: Varian Mat 711, CI: Finnigan Mat SSQ 7000; MALDI TOF: Bruker Daltonic Reflex III
- Elementaranalyse: Elementar Vario EL; Perkin Elmer, Analyzer 2400 CHN

- Gelpermeationschromatographie (GPC): Pumpe: Dionex P 85, Autosampler: HP 1050, RI-Detektor: Waters 410, Säule: 2 x PSS linear M, UV-Detektor: Waters 486, Säulenofen: Waters 30 °C
- Differentielle Wärmeflußkalorimetrie (DSC): Perkin Elmer DSC 7
Aus den DSC-Kurven wurden die Schmelzpunkte bestimmt.
- Thermogravimetrie Analysis (TGA): Mettler-Toledo, TGA/SDTA 851°
- UV/Vis: Perkin Elmer UV/Vis Spektrometer Lambda16
Gemessen wurde mit 1 cm Küvetten.
- Fluoreszenzspektrometer: Horiba, Fluoro Max 3
Gemessen wurde mit 1 cm Küvetten.
- Dünnschichtchromatographie: Es wird auf SiO₂ F₂₅₄ Aluminiumplatten (Merck) durchgeführt und unter der UV-Lampe bei 254 bis 366 nm ausgewertet.
- Präparative Säulenchromatographie: Es wird mit Glassäulen gefüllt mit Kieselgel (SiO₂, 0.060 – 0.200 mm) und mit Kieselgel (fSiO₂, 0.035 – 0.070 mm) gearbeitet.
- Polarisationsmikroskop: Zeiss Axioskop; Heizstation: Mettler FP90 Heizstation

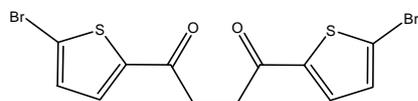
5.1.1 Synthese literaturbekannter Edukte

Bei der Kumada-Kupplung zum Bithiophen^[113] [**2T**] und α -Terthiophen^[114] [**3T**] wurde nicht, wie in der Literatur vorgegeben, als Katalysator Ni(dppe)₂ verwendet, sondern Pd(dppf)₂, um die Ausbeuten zu erhöhen. Dabei wurden beim Bithiophen 92% (Lit. 90%) und beim α -Terthiophen 85% (Lit. 80%) Ausbeute erzielt. Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturmethoden hergestellt: 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen [**Br-2T-Br**], 5,5''-Dibrom-2,2':5',2'-terthiophen [**Br-3T-Br**], 5,5''-Dibrom-2,2':5',2'':5'',2'''-Quaterthiophen [**Br-4T-Br**]. Die Synthesen von 5-Brom-2,2'-bithiophen [**Br-2T**] erfolgte nach Literatur,^[115, 116] jedoch wurde das Rohprodukt nochmals in Acetonitril umkristallisiert, um eine höhere Reinheit zu erhalten. Bei der Verbindung 5-Brom-2,2':5',2'-Terthiophen [**Br-3T**] wird anstelle des Verhältnisses [**3T**]:NBS von 1:1.1 ein Verhältnis von 1:0.9 gewählt, um die Ausbeute des monobromierten Terthiophens [**Br-3T**] zu erhöhen und den Anteil des dibromierten Terthiophens noch geringer zu halten. Anschließend wurde das Produkt, wie in der Literatur beschrieben, aufgearbeitet, doch anstelle aus Hexan aus Aceton umkristallisiert. Dabei fiel nur das 5-Brom-2,2':5',2'-terthiophen [**Br-3T**] aus, und das überschüssige Terthiophen [**3T**] blieb in Lösung. Die trimethylstannylierten Verbindungen [**Sn-1T-Sn**]^[57] und [**Sn-2T-Sn**]^[117] wurden nach bekannter Vorschrift hergestellt. Um 1,4-Bis(thien-2-

yl)butan-1,4-dion herzustellen, wurden beide literaturbekannten Synthesemöglichkeiten, ^[45, 96] einmal über die Stetter-Reaktion mit NaCN und andererseits die direkte Acylierung mit Bernsteinsäuredichlorid/ AlCl_3 , angewandt. Das Diketon wurde dann mit Lawesson's Reagenz in α -Terthiopen in guten Ausbeuten überführt.

5.2 Synthese des Precursors

5.2.1 1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)butan-1,4-dion [dik-Br]



In einem Zweihalskolben wird AlCl_3 (42 g, 314 mmol) in 60 ml CH_2Cl_2 suspendiert, und über einen Tropftrichter wird ein Gemisch aus 2-Bromthiophen (9.6 ml, 100 mmol) und Bernsteinsäuredichlorid (5.0 ml, 46 mmol), welches in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst ist, über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Anschließend wird das Gemisch für 12 h bei 40 °C gerührt, und die Lösung wird auf 400 g Eis gegossen. Im Schütteltrichter wird die organische Phase abgetrennt, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) aufgereinigt. Dabei bildet sich ein brauner Feststoff (12.6 g, 66%).

M.p.: 181 °C;

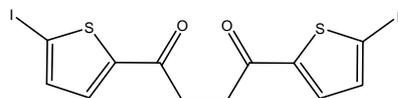
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.51$ (2 H, d, $J = 4.0$ Hz, $H3'$, $H3''$), 7.09 (2 H, d, $J = 4.0$ Hz, $H4'$, $H4''$), 3.26 (4 H, s, $H2$, $H3$);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 190.1, 145.0, 132.2, 131.2, 122.8, 32.4$;

MS(CI): $m/z [M^+] = 409$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 35.31, H 1.98; gef. C 35.57, H 2.05.

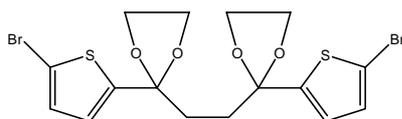
5.2.2 1,4-Bis(5-iodthien-2-yl)butan-1,4-dion [dik-I]



Aluminium(III)chlorid (25 g, 189 mmol) wird in 15 ml Dichlormethan suspendiert. Über einen Tropftrichter wird ein Gemisch aus 2-Iodthiophen (5.25 ml, 47.6 mmol) und Bernsteinsäuredichlorid (2.75 ml, 25.6 mmol), das in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst ist, über einen Zeitraum von 1 h bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemisch wird bei 40 °C für 19 h gerührt, bevor es auf 250 g Eis gegossen wird. Die organische Phase wird abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch (SiO₂/CH₂Cl₂) aufgereinigt, wobei ein braun-schwarzer Feststoff (3.8 g, 29%) entsteht.

¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 7.40$ (2 H, d, $J = 4.0$ Hz, $H3'$, $H3''$), 7.29 (2 H, d, $J = 4.0$ Hz, $H4'$, $H4''$), 3.26 (4 H, s, $H2$, $H3$);

5.2.3 2-(5-Bromthien-2-yl)-2-(2-(2-(5-bromthien-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl)-1,3-dioxolan [gesch.dik-Br]



1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)butan-1,4-dion [**dik-Br**] (1.0 g, 2.5 mmol) wird in 50 ml Benzol gelöst. Nach dem kompletten Lösen des [**dik-Br**] werden para-Toluolsulfonsäure (200 mg, 1.1 mmol) und Ethylenglycol (10 ml, 144 mmol) zugegeben. Anschließend wird das Gemisch für 2 Tage bei 115 °C am Wasserabscheider gerührt. Es wird dreimal mit einer gesättigten NaHCO₃ Lösung ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Hexan erhält man braune Nadeln. Diese werden in Hexan gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß abfiltriert. Dabei entstehen weiße Nadeln (0.75 g, 62%).

M.p.: 122-123 °C;

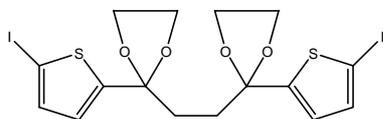
¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 6.87$ (2 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H3'$, $H3''$), 6.72 (2 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H4'$, $H4''$), 3.96 (8 H, m, OCH_2CH_2O), 2.06 (4 H, s, $H2$, $H3$);

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 148.9$, 130.7 , 125.6 , 112.7 , 109.1 , 66.0 , 35.4 ;

MS(CI): m/z [M]⁺ = 496;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₁₆H₁₆Br₂O₄S₂: C 38.7; H 3.25; gef. C 38.59, H 3.19.

5.2.4 2-(5-Iodthien-2-yl)-2-(2-(2-(5-iodthien-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl)-1,3-dioxolan [gesch.dik-I]

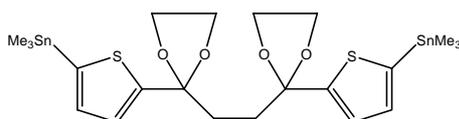


1,4-Bis(5-Iodthien-2-yl)butan-1,4-dion **[dik-I]** (3.24 g, 6.4 mmol) wird in 100 ml Toluol gelöst. Nach dem kompletten Lösen werden para-Toluolsulfonsäure (200 mg, 1.1 mmol) und Ethylenglycol (10 ml, 144 mmol) zugegeben.

Anschließend wird das Gemisch für zwei Tage bei 120 °C am Wasserabscheider gerührt. Es wird dreimal mit NaHCO₃ Lösung ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet und abrotiert. Durch fraktioniertes Umkristallisieren in Hexan erhält man einen braun-weißen Feststoff. (2.12 g, 55%).

¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 7.11$ (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3'$, $H3''$), 6.69 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H4'$, $H4''$), 3.96 (8 H, m, OCH_2CH_2O), 2.06 (4 H, s, $H2$, $H3$).

5.2.5 2-(5-(Trimethylstannyl)thien-2-yl)-2-(2-(2-(5-trimethylstannylthien-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl)-1,3-dioxolan [gesch.dik-Sn]

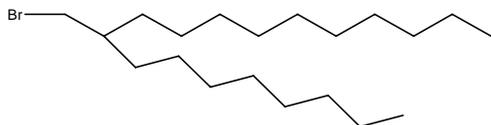


In einem Zweihalskolben mit Septum wird **[gesch.dik]** (150 mg, 0.30 mmol) in 10 ml THF gelöst und bei -74 °C mit n-Buthyllithium (0.63 ml, 1 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung für weitere 1.5 Stunden gerührt, bevor Trimethylzinnchlorid (199 mg, 1 mmol), das in 2 ml THF gelöst ist, hinzugegeben wird. Das Gemisch wird über Nacht weitergerührt, nach dem Abziehen des Lösungsmittels bildet sich ein brauner Feststoff. Dieser wird in THF gelöst über einen Spritzenfilter gereinigt und am Vakuum getrocknet. Der so erhaltene weiß-graue Feststoff (176 mg, 88%) wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 7.06$ (2 H, d, $J = 3.0$ Hz, $H3'$, $H3''$), 6.98 (2 H, d, $J = 3.2$ Hz, $H4'$, $H4''$), 3.96 (8 H, m, OCH_2CH_2O), 2.06 (4 H, s, $H2$, $H3$), 0.38 (18 H, s, 0.33 (9 H, s, $Sn-(CH_3)_3$).

5.3 Synthese der mono-substituierten verzweigten Oligothiophene

5.3.1 1-Brom-2-octyl-dodecan [**R_{20V}-Br**]



In 300 ml THF werden 2-Octyl-1-dodecanol [**R_{20V}-Br**] (6.0 g, 20 mmol) und Triphenylphosphin (7.6 g, 80 mmol) gelöst. Es wird langsam unter Eiskühlung Brom (12.0 g, 80 mmol) zugegeben und das Gemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 7 ml Methanol zugegeben, und das Lösungsmittel wird abrotiert. Der orange-braune Rückstand wird in Hexan aufgenommen und der lösliche Teil abgetrennt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das erhaltene gelbe Öl säulenchromatographisch (SiO₂/Hexan) ($R_f = 0.41$) aufgereinigt. Es entsteht ein farbloses Öl (6.6 g, 93%).

M.p.: -5 °C;

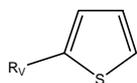
¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 3.42$ (2 H, d, $J = 4.8$ Hz, CH_2 -Br), 1.57 (1 H, bs, CH - CH_2 -Br), 1.26 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 39.5, 39.3, 32.6, 31.94, 31.91, 29.8, 29.65, 29.62, 29.5, 29.37, 29.33, 26.5, 22.7, 22.6, 14.0$;

MS(CI): m/z $[M]^+ = 360, [M-Br]^+ = 281$

Elementaranalyse: ber. (%) für C₂₀H₄₁: C 66.46, H 11.43; gef. C 66.52, H 11.42.

5.3.2 2-(2-Octyldodecyl)-thiophen [**R_{20V}-1T**]



In einem Zweihalskolben mit Septum wird Thiophen [**1T**] (20 ml, 18.87g, 226 mmol) in 50 ml THF bei 0 °C mit n-BuLi (22 ml, 35 mmol) über einen Zeitraum von ca. 1.5 h versetzt und dann für eine halbe Stunde bei RT gerührt. Jetzt wird über eine Spritzenpumpe das in 5 ml THF gelöste 1-Brom-2-octyldodecan [**R_{20V}-Br**] (10 g, 27 mmol) zugeführt. Nach der kompletten Zugabe des Bromids wird das Reaktionsgemisch für 48 Stunden auf 60 °C erhitzt. Die Lösung wird mit H₂O versetzt, dreimal mit 30 ml Hexan ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufreinigen über eine Flash-Säule ($f\text{SiO}_2/\text{Hexan}$) ($R_f = 0.41$) erhält man ein farbloses Öl (6.6 g, 67 %).

M.p.: 2 °C;

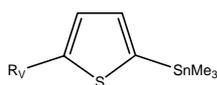
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.11$ (1 H, d, $J = 5.0$ Hz, $H5$), 6.93 (1 H, dd, $J = 3.2$ und 5.0 Hz, $H4$), 6.75 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$), 2.78 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.64 (1 H, bs, $\text{CH-CH}_2\text{-T}$), 1.28 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 144.3, 126.5, 124.9, 122.8, 40.0, 34.2, 33.2, 31.98, 31.97, 30.0, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.6, 22.7, 14.1$

MS(CI): m/z $[\text{M}]^+ = 364$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{S}_1$: C 79.05, H 12.16; gef. C 79.21, H 12.21.

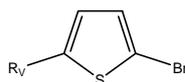
5.3.3 2-Trimethylstannyl-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [$\text{R}_{20\text{V-1T-Sn}}$]



Zu 8 ml einer Lösung von [$\text{R}_{20\text{V-1T}}$] (1 g, 2.70 mmol) in THF wird bei RT n-BuLi (2 ml, 3.21 mmol) zugetropft. Die Lösung wird für 30 min gerührt und mit in 2 ml THF gelöstem Trimethylzinnchlorid (637 mg, 3.21 mmol) versetzt. Danach wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, wobei sich ein braunes Öl (980 mg, 92%) bildet. Dieses wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 6.98$ (1 H, d, $J = 3.2$ Hz, $H3$), 6.84 (1 H, d, $J = 3.0$ Hz, $H4$), 2.77 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.61 (1 H, bs, $\text{CH-CH}_2\text{-T}$), 1.26 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, $J = 6.6$ Hz, CH); 0.33 (9 H, s, $\text{Sn}-(\text{CH}_3)_3$);

5.3.4 2-Brom-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [$\text{R}_{20\text{V-1T-Br}}$]



In 25 ml CHCl_3 werden [$\text{R}_{20\text{V-1T}}$] (350 mg, 0.82 mmol) gelöst und 10 ml Essigsäure sowie N-Bromsuccinimid (172 mg, 0.94 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf eine gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen.

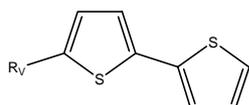
Die wässrige Lösung wird mit 30 ml Chloroform ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}$) aufgereinigt, wobei ein braunes Öl (345 mg, 98%) entsteht.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 6.88$ (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$), 6.55 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$), 2.71 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.56 (1 H, bs, $\text{CH-CH}_2\text{-T}$), 1.28 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.90 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 146.3, 129.5, 125.6, 108.6, 39.8, 34.7, 33.2, 32.07, 32.05, 30.0, 29.81, 29.80, 29.78, 29.74, 29.5, 29.4, 26.6, 22.8, 14.3$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{Br}_1\text{S}_1$: C 64.99, H 9.77; gef. C 64.70, H 9.63.

5.3.5 5-(2-Octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [$\text{R}_{20\text{v}}\text{-2T}$]



Zu Bithiophen [2T] (3.0 g, 18 mmol) in 30 ml THF wird bei 0°C n-Butyllithium (11.2 ml, 18 mmol) zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Nun wird zu dieser Lösung in 11 ml gelöstes 1-Brom-2-octyldodecan [$\text{R}_{20\text{v}}\text{-Br}$] (6.5 g, 18 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 Tage bei 60°C gerührt. Die Lösung wird mit H_2O versetzt, dreimal mit 30 ml Diethylether extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das erhaltene braune Öl wird über eine Flash-Säule ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}$) vorgereinigt. Um das gewünschte Produkt zu erhalten, muss nochmals säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}$) ($R_f = 0.29$) aufgereinigt werden. Dabei bildet sich ein grünes Öl (3.84 g, 47%).

M.p.: 7°C ;

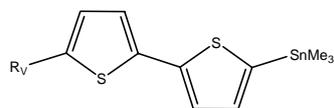
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.14$ (1 H, dd, $J = 1.0$ und 5.0 Hz, $H5'$), 7.08 (1 H, dd, $J = 1.0$ und 3.5 Hz, $H3'$), 6.96 (1 H, dd, $J = 3.5$ und 5.0 Hz, $H4'$), 6.95 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$), 6.63 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$), 2.71 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.56 (1 H, bs, $\text{CH-CH}_2\text{-T}$), 1.26 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 143.9, 138.0, 134.9, 127.6, 125.7, 123.6, 123.2, 122.9, 39.9, 34.5, 33.2, 31.94, 31.91, 29.9, 29.67, 29.65, 29.61, 29.36, 29.33, 26.6, 22.6, 14.1$;

MS(CI): m/z $[\text{M}]^+ = 446$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{S}_2$: C 75.27; H 10.38; gefunden C 75.33, H 10.34.

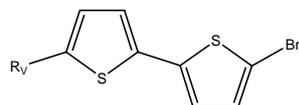
5.3.6 5-Trimethylstannyl-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [**R_{20V-2T-Sn}**]



[R_{20V-2T}] (900 mg, 2.01 mmol), das in 8 ml THF gelöst wurde, wird bei RT mit *n*-Butyllithium (1.6 ml, 2.62 mmol) versetzt. Die Lösung wird für 30 min gerührt und anschließend mit in 2 ml THF gelöstem Trimethylzinnchlorid (518 mg, 2.62 mmol) versetzt. Danach wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein braunschwarzes Öl (1.16 g, 95%) entsteht. Dieses wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.18 (1 H, d, J = 3.2 Hz, H_3), 7.04 (1 H, d, J = 3.2 Hz, H_4), 6.95 (1 H, d, J = 3.5 Hz, H_3'), 6.61 (1 H, d, J = 3.5 Hz, H_4'), 2.70 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.61 (1 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.26 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.88 (6 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3), 0.35 (9 H, s, $Sn-(CH_3)_3$);

5.3.7 5-Brom-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [**R_{20V-2T-Br}**]



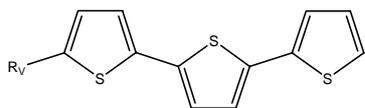
[R_{20V-2T}] (200 mg, 0.45 mmol) wird bei Raumtemperatur in 20 ml DMF gelöst und unter Lichtausschluss mit NBS (79 mg, 0.45 mmol) versetzt. Die Lösung wird für 14 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Wasser versetzt und zwei Mal mit 40 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es bilden sich ein gelbes Öl (142 mg, 62%).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.91 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_3), 6.89 (1 H, d, J = 3.5 Hz, H_3'), 6.80 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4), 6.62 (1 H, d, J = 3.5 Hz, H_4'), 2.69 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.60 (1 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.26 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, J = 7.1 Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.4, 139.5, 134.0, 130.4, 125.8, 123.5, 122.9, 110.1, 39.9, 34.5, 33.2, 31.97, 31.96, 29.9, 29.71, 29.70, 29.65, 29.4, 29.3, 26.6, 22.7, 14.1;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₂₈H₄₅BrS₂: C 63.97; H 8.63; gef. C 63.72, H 8.68.

5.3.8 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [**R_{20V}-3T**]



α -Terthiophen [**3T**] (3.0 g 12.0 mmol) wird in 40 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur wird innerhalb von 2 h n-Butyllithium (7.18 ml 11.4 mmol) zugetropft. Nach einer weiteren halben Stunde Rühren wird eine Lösung von 1-Brom-2-octyldodecan [**R_{20V}-Br**] (3.25 g 8.9 mmol) in 10 ml trockenem THF langsam zugegeben und das Gemisch bei 40 °C über Nacht gerührt. Anschließend wird Wasser zugegeben und mit dreimal mit 50 ml Hexan ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt. Das schwarz-braune Öl wird über eine Flash-Säule (SiO₂/ Hexan) vorgereinigt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (fSiO₂/Hexan) (*R_f* = 0.28) entsteht ein gelb-grüner feinkristalliner Feststoff (1.3 g, 33%).

M.p.: 31 °C;

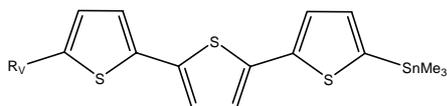
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.19 (1 H, dd, *J* = 1.0 und 5.1 Hz, H5''), 7.14 (1 H, dd, *J* = 1.1 und 3.5 Hz, H3''), 7.04 (1 H, d, *J* = 3.8 Hz, H3 oder H3' oder H4'), 6.99 (1 H, dd, *J* = 3.8 und 5.1 Hz, H4''), 6.98 (1 H, d, *J* = 3.8 Hz, H3 oder H3' oder H4'), 6.96 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, H3 oder H3' oder H4'), 6.64 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, H4), 2.71 (2 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH₂-T), 1.68 (1 H, bs, CH-CH₂-T), 1.27 (32 H, m, CH₂ alkyl), 0.87 (6 H, t, *J* = 6.6 Hz, CH₃);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.20, 137.3, 136.9, 135.4, 134.6, 127.8, 125.8, 124.25, 124.2, 123.4, 123.4, 123.3, 39.9, 34.5, 33.2, 31.94, 31.92, 29.9, 29.7, 29.65, 29.6, 29.3, 26.6, 22.6, 14.1;

MS(CI): *m/z* [M]⁺ = 529;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₃₂H₄₈S₃: C 72.67; H 9.15; gef. C 72.39, H 9.04.

5.3.9 5-Trimethylstannyl-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [**R_{20V}-3T-Sn**]

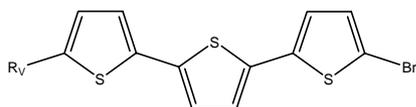


[**R_{20V}-3T**] (308 mg, 0.58 mmol) wird in 8 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit n-BuLi (0.6 ml, 0.96 mmol) versetzt. Nach Schwarzfärbung der Lösung wird Trimethylzinnchlorid (191 mg, 0.96 mmol), das in 1 ml THF gelöst wurde, zugegeben.

Danach wird das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein braunes Öl (385 mg, 96%) entsteht. Das Produkt wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 7.28$ (1 H, d, $J = 3.2$ Hz, $H3$), 7.11 (1 H, d, $J = 3.2$ Hz, $H4$), 7.06 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3'$ oder $H4'$), 7.01 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3'$ oder $H4'$), 6.99 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3''$), 6.68 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4''$), 2.74 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.68 (1 H, bs, $\text{CH-CH}_2\text{-T}$), 1.27 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.88 (6 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH_3), 0.41 (9 H, s, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$);

5.3.10 5-Brom-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [$\text{R}_{20\text{V}}\text{-3T-Br}$]



[$\text{R}_{20\text{V}}\text{-3T}$] (100 mg 0.19 mmol) wird in 20 ml DMF gelöst und unter Lichtausschluss mit N-Bromsuccinimid (36 mg 0.19 mmol) versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung wird mit Ethylacetat versetzt und mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel am Vakuum abgetrennt. Dabei bildet sich ein gelber Feststoff (100 mg, 87%).

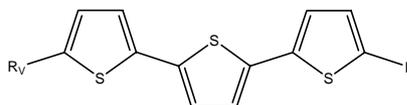
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 6.97\text{-}6.95$ (3 H, m), 6.94 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz), 6.86 (1 H, d, $J = 3.8$ Hz), 6.64 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4''$), 2.71 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.60 (1 H, bs, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.27 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.88 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 144.5, 138.8, 137.4, 134.4, 134.3, 130.6, 125.9, 124.5, 123.5, 123.5, 123.4, 110.7, 39.9, 34.5, 33.1, 31.93, 31.91, 29.9, 29.66, 29.65, 29.60, 29.3, 29.6, 26.6, 22.6, 14.1$;

MS(MALDI-TOF): m/z $[\text{M}]^+ = 608$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{Br}_1\text{S}_3$: C 63.23; H 7.79; gef. C 63.16; H 7.71

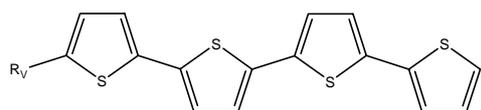
5.3.11 5-Iod-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [$\text{R}_{20\text{V}}\text{-3T-I}$]



[R_{20v}-3T] (300 mg, 0.51 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (0.5 ml, 0.84 mmol) versetzt. Danach wird die Lösung für 1 h bei RT gerührt, bevor 3 ml einer Jod-THF Lösung (203 mg, 0.84 mmol) zugegeben werden. Das Gemisch wird über Nacht gerührt, bevor mit 50 ml einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung und 80 ml Petrolether ausgeschüttelt wird. Die organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, wobei sich nach dem Trocknen ein feinpulvriger schwarzer Feststoff (312 mg, 86%) bildet.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.12 (1 H, d, J = 3.7 Hz, $H_{3''}$), 6.97-6.95 (3 H, m, H_3 , $H_{3'}$, $H_{4'}$), 6.79 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4), 6.63 (1H, d, J = 3.5 Hz, $H_{4''}$), 2.70 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.60 (1 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.26 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.85 (6 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

5.3.12 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [R_{20v}-4T]



[R_{20v}-1T-Sn] (1.02 g, 1.93 mmol) wird mit **[3T-Br]** (631 mg, 1.93 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (50 mg, 0.04 mmol) versetzt und in 25 ml DMF für 16 h bei 93 °C gerührt. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur beginnt das gelbe Rohprodukt auszufallen. Dieses wird abzentrifugiert und aus Aceton umkristallisiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (μ SiO₂/Hexan:Ethylacetat [v:v/4:1]) (R_f = 0.84) entsteht ein gelber, grobkörniger Feststoff (608 mg, 53%).

M.p.: 75 °C;

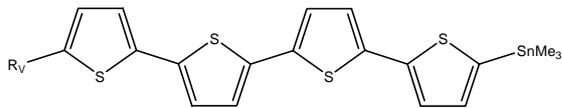
¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.20 (1 H, dd, J = 1.0 und 5.0 Hz, $H_{5''''}$), 7.15 (1 H, dd, J = 1.0 und 3.6 Hz, $H_{3''''}$), 7.06 – 6.96 (6 H, m, H_3 , $H_{3'}$, $H_{4'}$, $H_{3''}$, $H_{4''}$ und $H_{4''''}$), 6.64 (1 H, d, J = 3.5 Hz, H_4), 2.71 (2 H, d, J = 6.8 Hz, CH_2-T), 1.60 (1 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.27 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, J = 6.6 Hz, CH_3);

¹³C-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 144.6, 137.1, 137.0, 136.1, 136.0, 135.0, 134.4, 128.1, 126.1, 124.8, 124.6, 124.5, 124.2, 123.9, 123.7, 123.6, 39.9, 34.6, 33.2, 32.05, 32.03, 30.0, 29.8, 29.79, 29.74, 29.49, 29.46, 26.6, 22.8, 14.3;

MS(MALDI-TOF): m/z [M]⁺ = 610;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₃₆H₅₀S₄: C 70.76; H 8.25; gef. C 71.04, H 8.19.

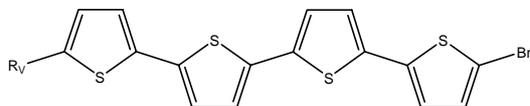
5.3.13 5-Trimethylstannyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [R_{20V}-4T-Sn]



[R_{20V}-4T] (325 mg, 0.53 mmol) wird in 12 ml THF gelöst und bei RT mit BuLi (0.8 ml, 1.28 mmol) versetzt. Nach Schwarzfärbung der Lösung wird das in 1.5 ml THF gelöste Trimethylzinnchlorid (259 mg, 1.28 mmol) zugegeben. Danach wird über Nacht bei RT gerührt und das Lösungsmittel abgezogen. Dabei entsteht ein schwarzes Öl (381 mg, 92%). Das Produkt wird ohne weitere Reinigung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.26 (1 H, d, J = 3.2 Hz, H_3), 7.07 (1 H, d, J = 3.2 Hz, H_4), 7.06 – 7.01 (3 H, m), 6.97 (1 H, d, J = 3.5 Hz), 6.96 (1 H, d, J = 3.5 Hz), 6.63 (1 H, d, J = 3.5 Hz, H_4'''), 2.70 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2 -T), 1.60 (1 H, bs, CH - CH_2 -T), 1.27 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, J = 6.8 Hz, CH_3), 0.40 (9 H, s, Sn -(CH_3)₃).

5.3.14 5-Brom-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [R_{20V}-4T-Br]



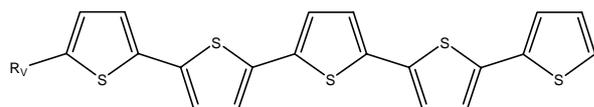
[R_{20V}-4T] (200 mg 0.32 mmol) wird in 40 ml DMF bei 80 °C gelöst und unter Lichtausschluss mit N-Bromsuccinimid (57 mg 0.32 mmol) versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei 80 °C gerührt, die Lösung mit 70 ml Chloroform versehen und mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Dabei bildet sich ein gelb-brauner Feststoff (191 mg, 86%).

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.11 (1 H, d, J = 3.7 Hz), 7.10 (1 H, d, J = 3.7 Hz), 7.07-7.05 (3 H, m), 7.04 (1 H, d, J = 3.7 Hz), 6.97 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4), 6.73 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4'''), 2.81 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2 -T), 1.72 (1 H, bs, CH - CH_2 -T), 1.35 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (6 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.8, 138.8, 137.7, 136.9, 135.2, 135.0, 134.5, 130.9, 125.9, 124.9, 124.7, 124.2, 124.0, 123.8, 123.7, 111.3, 40.1, 34.9, 33.6, 31.93, 31.91, 29.9, 29.66, 29.65, 29.60, 29.3, 29.2, 26.6, 22.6, 14.1;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₃₆H₄₉BrS₄: C 62.67; H 7.16; gef. C 62.53; H 7.02

5.3.15 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [**R**_{20V}-5T]



Einer Mischung aus [**R**_{20V}-4T-Sn] (420 mg, 0.54 mmol) und [**1T-Br**] (90 mg, 0.54 mmol) wird Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (20 mg, 0.017 mmol) zugesetzt und in DMF bei 93 °C für 10 h gerührt. Das während der Reaktion ausfallende Rohprodukt wird abzentrifugiert und zweimal mit THF gewaschen. Nach erneutem Abzentrifugieren und zweimaliger chromatographischer Aufarbeitung (*t*_rSiO₂/ Hexan:Dichlormethan v:v [5:3]) (*R*_f = 063) entsteht ein roter Feststoff (126 mg 34%).

M.p.: 157 °C;

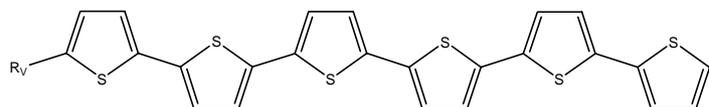
¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.27 (1 H, dd, *J* = 1.1 und 5.1 Hz, H5'''), 7.21 (1 H, dd, *J* = 1.1 und 3.5 Hz, H3'''), 7.14-7.04 (8 H, m, H3, H3', H4', H3'', H4'', H3''', H4''', H4'''), 6.69 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, H4), 2.75 (2 H, d, *J* = 6.5 Hz, CH₂-T), 1.61 (1 H, bs, CH-CH₂-T), 1.27 (32 H, m, CH₂ alkyl), 0.89 (6 H, t, *J* = 6.7 Hz, CH₃);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.7, 137.5, 137.1, 136.7, 136.5, 136.1, 136.0, 135.2, 134.6, 127.9, 125.9, 124.8, 124.65, 124.60, 124.5, 124.5, 124.3, 124.0, 123.77, 123.75, 40.1, 34.9, 33.6, 31.91, 31.90, 29.9, 29.64, 29.62, 29.60, 29.5, 29.29, 29.25, 26.7, 22.6, 13.9

MS(MALDI-TOF): *m/z* [M]⁺ = 692;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₀H₅₂S₅: C 69.31; H 7.56; gef. C 69.09, H 7.29.

5.3.16 5-(2-Octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-sexithiophen [**R**_{20V}-6T]



Zu [**R**_{20V}-3T-Sn] (385 mg, 0.55 mmol) werden [**3T-Br**] (163 mg, 0.54 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (18 mg, 0.016 mmol) zugegeben und alles in 18 ml THF gelöst. Die Lösung wird für 12 h bei 78 °C gerührt, wobei nach ca. 2 h ein rot-braunes Rohprodukt ausfällt. Dieses wird abzentrifugiert, und mehrmals mit heißem THF gewaschen. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in Tetrachlorethan gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß abfiltriert. Das Produkt

wird mit Methanol gefällt und am Vakuum getrocknet. Es bildet sich ein braun-roter Feststoff (198 mg, 47%).

M.p.: 233 °C;

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.29 (1 H, dd, $J = 1.1$ und 5.0 Hz, $H5''''''$), 7.24 (1 H, dd, $J = 1.1$ und 3.6 Hz, $H3''''''$), 7.12-7.01 (10 H, m, $H3$, $H3'$, $H4'$, $H3''$, $H4''$, $H3'''$, $H4'''$, $H3''''$, $H4''''$, $H4''''''$), 6.72 (1 H, d, $J = 3.6$ Hz, $H4$), 2.80 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, CH_2-T), 1.71 (1 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.30 (32 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (6 H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_3);

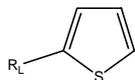
¹³C-NMR(CDCl₃): aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht mehr bestimmbar

MS(CI): m/z $[M]^+ = 774$;

Elementar Analyse: ber. (%) für C₄₄H₅₄S₆: C 68.16; H 7.02; gef. C 68.07, H 7.19.

5.4 Synthese der mono-substituierten linearen Oligothiophene

5.4.1 2-Eicosylthiophen [R_{20L}-1T]



Eine Lösung von Thiophen (20 ml, 226 mmol) in 25 ml THF wird bei 0 °C mit n-BuLi (25 ml, 40 mmol) versetzt und für eine halbe Stunde bei RT gerührt. Über eine Spritzenpumpe wird innerhalb von 2 h das in 10 ml THF gelöste Eicosylbromids [R_{20L}-Br] (9.75 g, 27 mmol) zugeführt. Nach der kompletten Zugabe des Bromids wird das Gemisch auf 60 °C für 48 h erhitzt. Die Lösung wird mit 100 ml Wasser versetzt, dreimal mit 80 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufreinigen über eine Flash-Säule (SiO₂/Hexan) ($R_f = 0.47$) erhält man einen weißen Feststoff (6.72 g, 68 %).

M.p.: 36 °C;

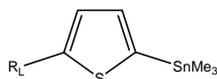
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.08 (1 H, dd, $J = 1.2$ und 5.0 Hz, $H5$), 6.90 (1 H, dd, $J = 3.2$ und 5.0 Hz, $H4$), 6.75 (1 H, dd, $J = 1.2$ und 3.6 Hz, $H3$), 2.79 (2 H, t, $J = 7.7$ Hz, CH_2-T), 1.68 (2 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.32 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (3 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 145.8, 126.6, 123.8, 122.6, 31.9, 31.8, 29.9, 29.7, 29.67, 29.66, 29.64, 29.5, 29.3, 29.1, 22.6, 14.1;

MS(CI): m/z $[M^+] = 363$;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₂₄H₄₄S₁: C 79.05, H 12.16; gef. C 78.86, H 12.07.

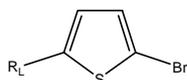
5.4.2 2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen [**R**_{20L}-1T-Sn]



Zu [**R**_{20L}-1T] (743 mg, 2.03 mmol), das in 12 ml THF gelöst ist wird bei RT n-BuLi (1.8 ml, 2.9 mmol) zugetropft. Die Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor in 2 ml THF gelöstes Trimethylzinnchlorid (577 mg, 2.9 mmol) zugegeben wird. Danach wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein braun-weißer Feststoff (980 mg, 92%) entsteht. Dieser wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.99 (1 H, d, *J* = 3.0 Hz, *H*₃), 6.88 (1 H, d, *J* = 3.0 Hz, *H*₄), 2.85 (2 H, t, *J* = 7.5 Hz, *CH*₂-*T*), 1.67 (2 H, m, *CH*₂-*CH*₂-*T*), 1.32 (34 H, m, *CH*₂ alkyl), 0.88 (3 H, t, *J* = 6.9 Hz, *CH*₃), 0.42 (9 H, s, *Sn*-(*CH*₃)₃).

5.4.3 2-Brom-5-eicosylthiophen [**R**_{20L}-1T-Br]



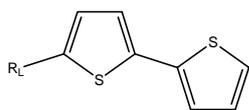
[**R**_{20L}-1T] (1 g, 2.74 mmol) wird in 30 ml DMF gelöst, und bei 0 °C wird unter Lichtausschluss N-Bromsuccinimid (480 mg, 2.74 mmol) zugegeben. Es wird 5 Stunden gerührt und anschließend die Reaktionsmischung auf 100 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen. Die Lösung wird mit 250 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Vakuum abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt wird über eine Flash-Säule (SiO₂/Hexan) aufgereinigt, wobei ein beiger Feststoff (345 mg, 98%) entsteht.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.81 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H*₃), 6.50 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H*₄), 2.71 (2 H, t, *J* = 7.6 Hz, *CH*₂-*T*), 1.53 (2 H, m, *CH*₂-*CH*₂-*T*), 1.23 (34 H, m, *CH*₂ alkyl), 0.86 (3 H, t, *J* = 6.9 Hz, *CH*₃);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 147.6, 129.3, 124.3, 108.5, 31.9, 31.4, 30.3, 29.67, 29.65, 29.63, 29.60, 29.5, 29.3, 29.0, 22.6, 14.0;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₂₄H₄₃Br₁S₁: C 64.99, H 9.77; gef. C 65.32, H 9.87.

5.4.4 5-Eicosyl-2,2'-bithiophen [**R**_{20L}-**2T**]



Zu Bithiophen [**2T**] (4.5 g, 27 mmol), das in 40 mL THF gelöst ist wird bei 0 °C n-Butyllithium (8.4 mL, 13.5 mmol) zugetropft und für eine Stunde bei RT gerührt. Nun wird zu dieser Lösung 1-Bromeicosan [**R**_{20L}-**Br**] (4.3 g, 12 mmol), welches in 15 ml THF gelöst ist, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 63 °C gerührt. Die Lösung wird mit 100 ml Wasser versetzt, mit drei mal mit 250 ml Chloroform extrahiert und die organische Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das erhaltene braune Öl wird mit Aceton gewaschen, um nicht umgesetztes Bithiophen zu entfernen. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wird über eine Flash-Säule (SiO₂/Hexan:CH₂Cl₂ v:v [5:3]) (*R_f* = 0.71) aufgearbeitet, wobei ein weiß-grünlicher Feststoff (2.4 g, 45 %) entsteht.

M.p.: 65 °C;

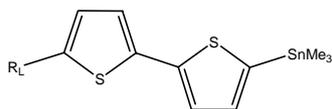
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.14 (1 H, dd, *J* = 1.0 und 5.0 Hz, *H5'*), 7.07 (1 H, dd, *J* = 1.2 und 3.5 Hz, *H3'*), 6.97 (1 H, dd, *J* = 3.5 und 5.0 Hz, *H4'*), 6.96 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H3*), 6.64 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H4*), 2.79 (2 H, t, *J* = 7.7 Hz, *CH₂-T*), 1.67 (2 H, m, *CH₂-CH₂-T*), 1.32 (34 H, m, *CH₂* alkyl), 0.87 (3 H, t, *J* = 6.9 Hz, *CH₃*);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 145.3, 138.0, 134.7, 127.6, 124.6, 123.6, 123.3, 122.9, 31.9, 31.6, 30.1, 29.67, 29.65, 29.5, 29.3, 29.0, 22.7, 14.1;

MS(CI): m/z [*M*]⁺ = 446;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₂₈H₄₆S₂: C 75.27; H 10.38; gef. C 75.12, H 10.40.

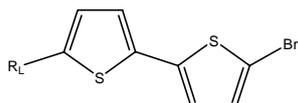
5.4.5 5-Trimethylstannyl-5'-eicosyl-2,2'-bithiophen [**R**_{20L}-**2T**-Sn]



Zu [**R**_{20L}-**2T**] (500 mg, 1.22 mmol), das in 15 ml THF gelöst ist, wird bei Raumtemperatur n-BuLi (1.1 ml, 1.82 mmol) zugetropft. Die Lösung wird für 30 min gerührt und anschließend mit Trimethylzinnchlorid (358 mg, 1.82 mmol) versetzt. Danach wird die Reaktion über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, wobei sich ein brauner Feststoff (380 mg, 93%) bildet. Dieser wird ohne weitere Reinigung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 7.21$ (1 H, d, $J = 3.2$ Hz, $H4$), 7.07 (1 H, d, $J = 3.2$ Hz, $H3$), 6.98 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3'$), 6.66 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4'$), 2.85 (2 H, t, $J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.67 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.32 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.88 (3 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3), 0.40 (9 H, s, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$).

5.4.6 5-Brom-5'-eicosyl-2,2'-bithiophen [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-2T-Br}$]



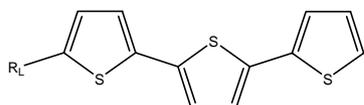
$[\text{R}_{20\text{L}}\text{-2T}]$ (300 mg, 0.67 mmol) wird bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ in 30 ml DMF gelöst und unter Lichtausschluss mit NBS (119 mg, 0.67 mmol) versetzt. Die Lösung wird für 14 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, anschließend mit 60 ml Wasser versetzt und zweimal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird entfernt. Es entsteht ein weiß-gelber Feststoff (311 mg, 88%).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 6.97$ (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3'$), 6.94 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$), 6.86 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H4'$), 6.64 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$), 2.79 (2 H, t, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.67 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.32 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (3 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 144.4, 139.5, 134.0, 130.4, 125.8, 123.5, 122.9, 110.1, 39.9, 34.5, 33.2, 31.97, 31.96, 29.9, 29.71, 29.70, 29.6, 29.4, 29.3, 26.6, 22.7, 14.1$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{Br}_1\text{S}_2$: C 63.97; H 8.63; gef. C 63.66, H 8.70.

5.4.7 5-Eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-3T}$]



Zu einer Lösung von α -Terthiophen (3.2 g 12.9 mmol) in 40 ml THF wird bei Raumtemperatur innerhalb von 1 h $n\text{-BuLi}$ (7.6 mL 12.2 mmol) zugetropft. Nach einer halben Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 1-Bromeicosan [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-Br}$] (2.2 g 6.1 mmol) in 20 ml trockenem THF langsam zugegeben und das Gemisch bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gerührt. Anschließend wird 90 ml Wasser zugegeben und dreimal mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und aus Aceton umkristallisiert. Das Rohprodukt wird

abfiltriert und über eine Flash-Säule (SiO₂/Hexan) ($R_f = 0.24$) aufgereinigt. So erhält man einen gelb-feinkristallinen Feststoff (1.6 g, 50%).

M.p.: 90 °C;

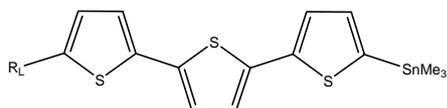
¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 7.18$ (1 H, dd, $J = 1.1$ und 5.1 Hz, $H5''$), 7.13 (1 H, dd, $J = 1.1$ und 3.6 Hz, $H3''$), 7.03 (1 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H3$ oder $H3'$ oder $4'$), 6.99 (1 H, dd, $J = 3.8$ Hz und 5.1 Hz, $H4''$), 6.98 (1 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H3$ oder $H3'$ oder $H4'$), 6.96 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$ oder $H3'$ oder $H4'$), 6.65 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$), 2.77 (2 H, t, $J = 7.4$ Hz, CH_2-T), 1.68 (2 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.32 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (3 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 145.9, 137.2, 136.8, 135.4, 134.3, 128.1, 125.0, 124.6, 124.5, 123.7, 123.68, 123.6, 32.0, 31.6, 30.2, 29.84, 29.80, 29.7, 29.6, 29.4, 29.2, 22.8, 14.3$;

MS(CI): $m/z [M]^+ = 529$;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₃₂H₄₈S₃: C 72.67; H 9.15; gefunden C 72.36, H 9.06.

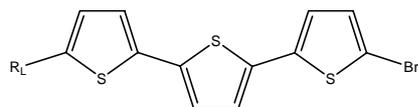
5.4.8 5-Trimethylstannyl-5''-eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [**R**_{20L}-**3T**-Sn]



[R_{20L}-3T] (310 mg, 0.62 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und bei RT mit n-BuLi (0.75 ml, 1.24 mmol) tropfenweise versetzt. Nach Schwarzfärbung der Lösung wird Trimethylzinnchlorid (239 mg, 1.24 mmol), welches in 2 ml THF gelöst ist, zugegeben. Danach wird über Nacht bei RT gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, wobei man einen braunen Feststoff (380 mg, 93%) erhält. Das Produkt wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): $\delta = 7.28$ (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$), 7.11 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H2$), 7.06 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3'$ oder $H4'$), 7.01 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3'$ oder $H4'$), 6.99 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3''$), 6.68 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4''$), 2.74 (2 H, t, $J = 7.5$ Hz, CH_2-T), 1.68 (2 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.33 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.88 (3 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3), 0.40 (9 H, s, $Sn-(CH_3)_3$).

5.4.9 5-Brom-5''-eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [**R**_{20L}-**3T-Br**]



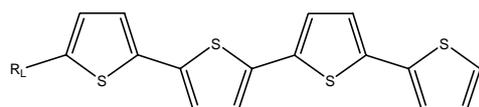
[R_{20L}-**3T**] (200 mg, 0.37 mmol) wird bei 80 °C in 30 ml DMF gelöst und unter Lichtausschluss mit NBS (68 mg, 0.38 mmol) versetzt. Die Lösung wird für 14 h bei 80 °C gerührt, anschließend mit 30 ml Wasser versetzt und zweimal mit 80 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es bildet sich ein gelber Feststoff (146 mg, 63%).

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.04 – 7.02 (4 H, m, H₄, H_{3'}, H_{4'}, H_{3''}), 6.95 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H₃), 6.74 (1 H, d, J = 3.5 Hz, H₄), 2.85 (2 H, t, J = 7.4 Hz, CH₂-T), 1.67 (2 H, m, CH₂-CH₂-T), 1.32 (34 H, m, CH₂ alkyl), 0.87 (3 H, t, J = 6.9 Hz, CH₃);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.5, 138.8, 137.4, 134.4, 134.3, 130.6, 125.9, 124.5, 123.5, 123.4, 123.4, 110.7, 39.9, 34.5, 33.1, 31.93, 31.91, 29.9, 29.66, 29.65, 29.60, 29.3, 29.2, 26.6, 22.6, 14.1;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₃₂H₄₇S₃: C 63.23; H 7.79; gef. C 63.36, H 7.52.

5.4.10 5-Eicosyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [**R**_{20L}-**4T**]



[R_{20L}-**1T-Sn**] (980 mg, 1.86 mmol) wird mit **[3T-Br]** (608 mg, 1.86 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (54 mg, 0.04 mmol) versetzt und in 20 ml DMF für 16 h bei 93 °C gerührt. Nach ca. 2 h beginnt das rot-braune Rohprodukt auszufallen. Dieses wird abzentrifugiert, mit THF gewaschen und aus einem Gemisch aus Ethylacetat/CHCl₃ [v:v/2:1] umkristallisiert. Nach säulenchromatographischem Aufreinigen (SiO₂/Hexan:CHCl₃ [5:3]) (R_f = 0.62) entsteht ein brauner Feststoff. Dieser Feststoff wird in heißem THF/CHCl₃ Gemisch [1:1] gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß abfiltriert. Anschließend wird mit MeOH gefällt und abzentrifugiert. Dabei erhält man einen gelben Feststoff (635 mg, 56%).

M.p.: 151 °C;

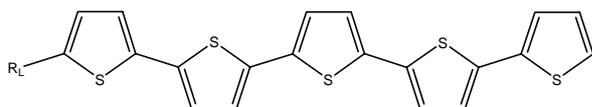
¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.28 (1 H, dd, J = 1.0 und 5.1 Hz, $H5'''$), 7.23 (1 H, dd, J = 1.2 und 3.6 Hz, $H3'''$), 7.04 – 7.15 (6 H, m, $H3$, $H3'$, $H4'$, $H3''$, $H4''$ und $H4'''$), 6.67 (1 H, d, J = 3.4 Hz, $H4$), 2.85 (2 H, t, J = 7.4 Hz, CH_2-T), 1.68 (2 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.32 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (3 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

¹³C-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 146.1, 137.4, 137.2, 136.4, 136.3, 135.3, 134.4, 127.9, 124.9, 124.7, 124.6, 124.4, 124.3, 124.0, 123.8, 123.7, 31.9, 31.4, 30.2, 29.7, 29.6, 29.5, 29.33, 29.30, 29.1, 22.6, 14.0;

MS(MALDI-TOF): m/z $[M]^+$ = 610;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₃₆H₅₀S₄: C 70.76; H 8.25; gef. C 70.42, H 8.31.

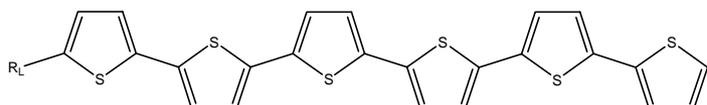
5.4.11 5-Eicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinguethiophen [**R_{20L}-5T**]



Einem Gemisch aus [**R_{20L}-3T-Sn**] (380 mg, 0.55 mmol) und [**2T-Br**] (132 mg, 0.55 mmol) wird Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 0.008 mmol) zugesetzt. Es wird in 25 ml THF bei 74 °C für 14 h gerührt. Das während der Reaktion ausfallende Rohprodukt wird abzentrifugiert und zweimal in einem Gemisch aus THF/ CH₂Cl₂ [v:v/1:3] 2 h bei 52 °C gehalten. Nach erneutem Abzentrifugieren wird der erhaltene Feststoff in 70 ml Tetrachlorethan gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß abfiltriert. Nach dem Ausfällen mit Methanol wird der Feststoff am Vakuum getrocknet, wobei ein orange-roter Feststoff (150 mg, 40%) erhalten wird.

- M.p.:** 225 °C;
- ¹H-NMR(CDCl₃):** δ = 7.28 (1 H, dd, $J = 1.1$ und 5.1 Hz, $H5''''$), 7.23 (1 H, dd, $J = 1.1$ und 3.4 Hz, $H3''''$), 7.14-7.04 (8 H, m, $H3$, $H3'$, $H4'$, $H3''$, $H4''$, $H3'''$, $H4'''$, $H4''''$), 6.75 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$), 2.85 (2 H, t, $J = 7.3$ Hz, CH_2-T), 1.74 (2 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.34 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (3 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);
- ¹³C-NMR(CDCl₃):** aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht mehr bestimmbar;
- MS(MALDI-TOF):** $m/z [M]^+ = 692$;
- Elementaranalyse:** ber. (%) für C₄₀H₅₂S₅: C 69.31; H 7.56; gef. C 69.56, H 7.26.

5.4.12 5-Eicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-sexithiophen [**R_{20L-6T}**]

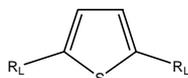


[**R_{20L-3T-Sn}**] (200 mg, 0.29 mmol), [**3T-Br**] (94 mg, 0.29 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (8 mg, 0.006 mmol) werden in 20 ml THF gelöst. Die Lösung wird für 12 h bei 78 °C gerührt, wobei nach ca. 2 Stunden ein dunkelrot-braunes Rohprodukt ausfällt. Dieses wird abzentrifugiert, in THF suspendiert und mehrmals mit heißem THF/ CHCl₃ v:v [2:4] gewaschen. Der Feststoff wird in heißem 80 ml Tetrachlorethan gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß abfiltriert. Anschließend mit 15 ml MeOH gefällt und abzentrifugiert. Dabei erhält man einen orange-braunen Feststoff (128 mg, 56%).

- M.p.:** 297 °C;
- ¹H-NMR(CDCl₃):** δ = 7.29 (1 H, dd, $J = 1.1$ und 5.1 Hz, $H5''''$), 7.24 (1 H, dd, $J = 1.1$ und 3.4 Hz, $H3''''$), 7.15-7.04 (10 H, m, $H3$, $H3'$, $H4'$, $H3''$, $H4''$, $H3'''$, $H4'''$, $H3''''$, $H4''''$, $H4''''''$), 6.75 (1 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$), 2.86 (2 H, t, $J = 7.3$ Hz, CH_2-T), 1.74 (2 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.36 (34 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (3 H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_3);
- ¹³C-NMR(CDCl₃):** aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht mehr bestimmbar;
- MS(MALDI-TOF):** $m/z [M]^+ = 774$;
- Elementaranalyse:** ber. (%) für C₄₄H₅₄S₆: C 68.16; H 7.02; gef. C 68.57, H 7.31.

5.5 Synthese der disubstituierten linearen Oligothiophene

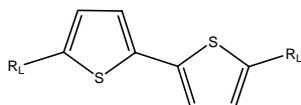
5.5.1 2,5-Dieicosylthiophen [$\mathbf{R}_{20L-1T-R_{20L}}$]



Beim säulenchromatographischen Aufreinigen des 2-Eicosylthiophens [\mathbf{R}_{20R-1T}] bildet sich das 2, 5-Di-eicosyl-thiophen [$\mathbf{R}_{20V-1T-R_{20V}}$] als Nebenprodukt in der zweiten Fraktion. Es bildet sich ein weiß- beiger Feststoff (126 mg, 0.19 mmol).

$^1\mathbf{H-NMR(CDCl_3)}$: $\delta = 6.51$ (2 H, s, $H3, H4$), 2.73 (4 H, d, $J = 7.5$ Hz, CH_2-T), 1.66 (4 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.28 (68 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3).

5.5.2 5,5'-Dieicosyl-2,2'-bithiophen [$\mathbf{R}_{20L-2T-R_{20L}}$]



2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen [$\mathbf{R}_{20L-1T-Sn}$] (120 mg, 0.23 mmol) wird mit 2-Brom-5-eicosyl-thiophen [$\mathbf{R}_{20L-1T-Br}$] (100 mg, 0.23 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0) (15 mg, 0.012 mmol) in 15 ml DMF gelöst und 14 h bei 92 °C gerührt. Schon nach wenigen Minuten beginnt das Rohprodukt der Stille-Kupplung auszufallen. Dieses wird abzentrifugiert, dabei zweimal mit 10 ml Aceton und Methanol gewaschen und anschließend aus 15 ml THF gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß abfiltriert. Nach dem Abfiltrieren bildet sich ein weiß-gelber Feststoff (134 mg, 81%).

M.p.: 98 °C;

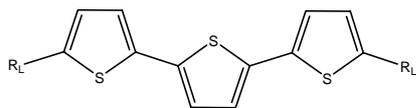
$^1\mathbf{H-NMR(CDCl_3)}$: $\delta = 6.87$ (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3, H3'$), 6.62 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4, H4'$), 2.76 (4 H, t, $J = 7.3$ Hz, CH_2-T), 1.56 (4 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.23 (68 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\mathbf{C-NMR(CDCl_3)}$: $\delta = 144.6, 135.3, 124.5, 122.5, 31.9, 31.5, 30.1, 29.69, 29.65, 29.62, 29.5, 29.3, 29.0, 22.6, 14.0$;

MS(CI): $m/z [M]^+ = 727$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{48}H_{86}S_2$: C 79.26, H 11.92; gef. C 79.42, H 11.85.

5.5.3 5,5''-Dieicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [**R**_{20L}-3T-**R**_{20L}]



2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen [**R**_{20L}-1T-**Sn**] (420 mg, 079 mmol) wird zusammen mit 2,5-Dibromthiophen [**Br**-1T-**Br**] (96 mg, 0.39 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (18 mg, 0.015 mmol) in 40 ml DMF gelöst und über Nacht auf 93 °C erhitzt. Noch während der Reaktion beginnt ein grau-gelbes Produkt langsam auszufallen. Dieses wird abzentrifugiert und mehrmals mit Aceton gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt in einem THF/CH₂Cl₂ Gemisch [v:v/1:1] umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wird nun säulenchromatographisch über eine Flash-Säule (SiO₂/CH₂Cl₂) (*R_f* = 0.82) aufgereinigt. Nach Abziehen des Lösungsmittels entsteht ein gelber Feststoff (136 mg, 42%).

M.p.: 100 °C;

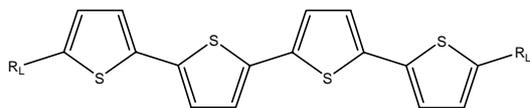
¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.01 (2 H, s, *H*3', *H*4'), 7.00 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H*3, *H*3''), 6.72 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H*4, *H*4''), 2.83 (4 H, t, *J* = 7.5 Hz, *CH*₂-T), 1.75 (4 H, m, *CH*₂-*CH*₂-T), 1.36 (68 H, m, *CH*₂ alkyl), 0.95 (6 H, t, *J* = 6.9 Hz, *CH*₃);

¹³C-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 143.9, 136.1, 134.8, 125.8, 123.3, 123.0, 39.95, 34.5, 33.1, 31.93, 31.91, 29.9, 29.66, 29.65, 29.61, 29.35, 29.32, 26.6, 22.6, 14.1;

MS(MALDI-TOF): *m/z* [M]⁺ = 808;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₅₂H₈₈S₃: C 77.16, H 10.96; gef. C 76.97, H 11.06.

5.5.4 5,5'''-Dieicosyl-2,2':5',2''':5'',2'''-quaterthiophen [**R**_{20L}-4T-**R**_{20L}]



2-Trimethylstannyl-5-eicosylthiophen [**R**_{20L}-1T-**Sn**] (420 mg, 0.79 mmol) wird zusammen mit 5,5'-Dibromo-2,2'-bithiophen [**Br**-2T-**Br**] (126 mg, 0.39 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (35 mg, 0.04 mmol) in 40 ml DMF gelöst und über Nacht auf 93 °C erhitzt. Der ausfallende Feststoff wird abzentrifugiert und mit 20 ml Aceton gewaschen. Anschließend wird der Feststoff auf Kieselgel aufgezogen, und über eine Flash-Säule (SiO₂/CH₂Cl₂) werden Verunreinigungen entfernt. Anschließend wird das Produkt mit einem Gemisch aus [v:v/1:2] aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und 1,2-Dichlorbenzol von der Säule eluiert. Zu dem Lösungsmittelgemisch

wird Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Nach Abzentrifugieren und Trocknen entsteht ein gelb-brauner Feststoff (42 mg, 12%).

M.p.: 146 °C;

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.08 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H4'$, $H3''$), 7.04 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H3'$, $H4''$), 7.03 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H3$, $H3''$), 6.74 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H4$, $H4''$), 2.85 (4 H, t, J = 7.5 Hz, CH_2 -T), 1.74 (4 H, m, CH_2 - CH_2 -T), 1.27 (68 H, m, CH_2 alkyl), 0.96 (6 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

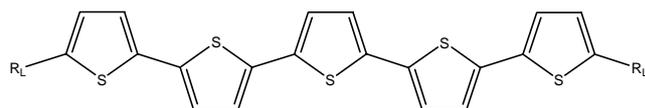
¹³C-NMR(C₂D₂Cl₄): Aufgrund schlechter Löslichkeit nicht mehr bestimmbar

MS(MALDI-TOF): m/z $[M+H]^+$ = 891;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₅₆H₉₀S₄: C 75.44; H 10.17; gef. C 75.51, H 10.26.

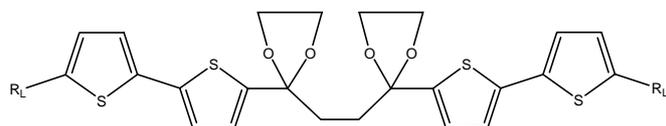
5.5.5 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [**R_{20L}-5T-R_{20L}**]

Synthese A:



2-Brom-5-eicosylthiophen [**R_{20L}-1T-Br**] (170 mg, 0.39 mmol) und 5,5''Bis(trimethylzinn) 2,2':5',2''-terthiophen [**Sn-3T-Sn**] (110 mg, 0.19 mmol) werden mit Pd(PPh₃)₄ (19 mg, 0.02 mmol) vermischt, und in 20 ml DMF gelöst. Die Lösung wird 16 h bei 93 °C gerührt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Rohprodukt aus. Dieses wird nach dem Abzentrifugieren aus einem Gemisch aus CH₂Cl₂/Ethylacetat [v:v/8:2] umkristallisiert. Es wird ein rot-brauner Feststoff (76 mg, 20%) erhalten.

Synthese B: Stufe 1: [**R_{20L}-gesch.dik. 5T-R_{20L}**]:

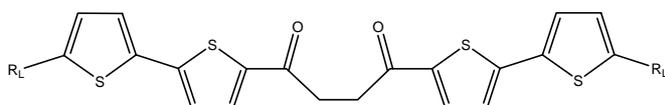


[**R_{20L}-1T-Sn**] (263 mg, 0.5 mmol) wird zusammen mit [**gesch.dik-Br**] (124 mg, 0.25 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (23 mg, 0.019 mmol) in 25 ml DMF/THF [v:v/1:1] gelöst und für 14 h bei 92 °C gerührt. Der nach Abkühlen der Lösung ausfallende Feststoff wird abzentrifugiert und dreimal mit 20 ml Aceton gewaschen. Es bildet sich ein grau-weißer feinkristalliner Feststoff (202 mg, 77%). Dieses Zwischenprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 7.00$ (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3''$, $H3'''$), 6.99 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H4'$, $H4''$), 6.93 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3'$, $H3''$), 6.73 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4''$, $H4'''$), 4.07 - 4.00 (8 H, m, Schutzgr.), 2.91 (4 H, t, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 2.24 (4 H, s, $H2$, $H3$), 1.89 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.36 (6 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3),

$\text{IR}(\text{KBr}/\text{cm}^{-1})$: 1725 (C-O Ketal).

Synthese B: Stufe 2: [**R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}**]



[**R_{20L}-gesch.dik. 5T-R_{20L}**] (120 mg, 0.11 mmol) wird in 60 ml heißem THF gelöst und mit 2 ml konz. HCl versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wird in 30 ml heißem Chloroform gelöst und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird in Aceton/Ethylacetat [v:v/3:6] umkristallisiert, wobei ein weiß-gelber Feststoff (92 mg, 82%) entsteht.

M.p.: 166 °C;

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 7.71$ (2 H, d, $J = 4.0$ Hz, $H3'$, $H3''$), 7.19 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3''$, $H3'''$), 7.16 (2 H, d, $J = 4.0$ Hz, $H4'$, $H4''$), 6.78 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H4''$, $H4'''$), 3.37 (4 H, s, $H2$, $H3$), 2.87 (4 H, t, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.70 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.34 (6 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$\text{IR}(\text{KBr}/\text{cm}^{-1})$: 1653 (C=O Keton);

MS(MALDI-TOF): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 975$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{O}_2\text{S}_4$: C 73.86; H 9.71; gef. C 73.51, H 9.61.

Synthese B: Stufe 3: [**R_{20L}-5T-R_{20L}**]

[**R_{20L}-dik. 5T-R_{20L}**] (80 mg, 0.08 mmol) und Lawesson's Reagenz (60 mg, 0.15 mmol) werden in 70 ml THF gelöst und bei 83 °C für 6 h gerührt. Das entstandene Produkt wird abzentrifugiert und zweimal mit Aceton gewaschen. Man erhält durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus CH_2Cl_2 /Ethylacetat [v:v /7:2] einen rot-braunen Feststoff (51 mg, 65%).

M.p.: 198 °C;

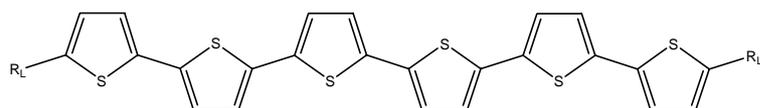
$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 7.13$ (2 H, s, $H3''$, $H4''$), 7.11 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4'$, $H3'''$), 7.06 (2H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3'$, $H4'''$), 7.05 (2H, d, $J = 2.7$ Hz, $H3$, $H3''''$), 6.72 (2H, d, $J = 2.7$ Hz, $H4$, $H4''''$), 2.89 (4 H, t, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.60 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.27 (68 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: Aufgrund schlechter Löslichkeit nicht mehr bestimmbar

MS(MALDI-TOF): m/z $[\text{M}]^+ = 973$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{S}_5$: C 74.01; H 9.52; gefunden C 73.88, H 9.57.

5.5.6 5,5''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-sexithiophen [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-6T-R}_{20\text{L}}$]



5-Trimethylstannyl-5''-eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-3T-Sn}$] (218 mg, 0.31 mmol), 5-Brom-5''-eicosyl-2,2':5',2''-terthiophen [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-3T-Br}$] (191 mg, 0.31 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (17 mg, 0.014 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und 12 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen des Gemisches fällt ein orange-roter Feststoff aus. Dieser wird abzentrifugiert, dreimal mit 15 ml Aceton, THF und Methanol gewaschen. Dabei bildet sich ein orange-roter Feststoff (106 mg, 32%).

M.p.: 250 °C;

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 7.15$ (2 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H4''$, $H3'''$), 7.14 (2 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H3''$, $H4'''$), 7.13 (2 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H4'$, $H3''''$), 7.07 (2 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H3'$, $H4''''$), 7.05 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$, $H3''''''$), 6.75 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$, $H4''''''$), 2.85 (4 H, t, $J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-T}$), 1.78 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.39 (68 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (6 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

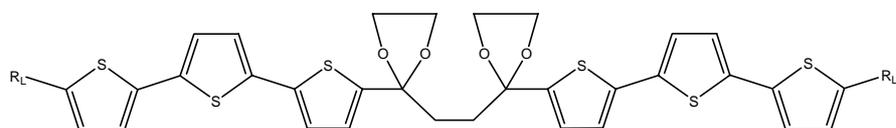
$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: Aufgrund schlechter Löslichkeit nicht mehr bestimmbar;

MS(MALDI-TOF): m/z $[\text{M}]^+ = 1054$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{64}\text{H}_{94}\text{S}_6$: C 72.80; H 8.97; gef. C 73.06, H 9.08.

5.5.7 5,5''''''-Dieicosyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''''-septithiophen [R_{20L}-7T-R_{20L}]

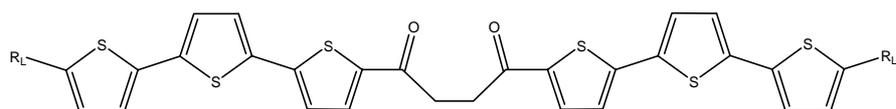
Stufe 1: [R_{20L}-gesch.dik. 7T-R_{20L}]:



[R_{20L}-2T-Sn] (192 mg, 0.32 mmol) wird mit [gesch.dik-Br] (79 mg, 0.16 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (15 mg, 0.013 mmol) versetzt und in 25 ml DMF/THF [v:v/1:1] gelöst. Das Gemisch wird für 14 h bei 93 °C gerührt. Nach ca. 2 h beginnt das gelbe Rohprodukt auszufallen. Dieses wird nach dem Abkühlen abzentrifugiert und zweimal mit 15 ml Aceton und Ethylacetat gewaschen. Der so erhaltene Feststoff (178 mg, 49%) wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 6.97-6,94 (8 H, m, H4', H3'', H4'', H3''', H4''', H3''''', H4''''', H3'''''''), 6.85 (2 H, d, H3', H3'''''), 6.64 (2 H, d, H4''', H4'''''''), 4.01-3.95 (8 H, m, Schutzgr.), 2.70 (4 H, t, J = 6.5 Hz, CH₂-T), 2.16 (4 H, s, H2, H3), 1.60 (4 H, m, CH₂-CH₂-T), 1.25 (68 H, m, CH₂ alkyl), 0.86 (6 H, t, J = 6.9 Hz, CH₃).

Stufe 2: [R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}]:



[R_{20L}-gesch.dik. 7T-R_{20L}] (178 mg, 0.14 mmol) wird in 70 ml heißem THF gelöst und mit 3 ml konz. HCl versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wird in 30 ml heißem Chloroform aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Anschließend wird das Produkt aus einem Gemisch aus THF und Ethylacetat [v:v/5:2] umkristallisiert. Es wird ein hell-gelber feinkristalliner Feststoff (12 mg, 7%) erhalten.

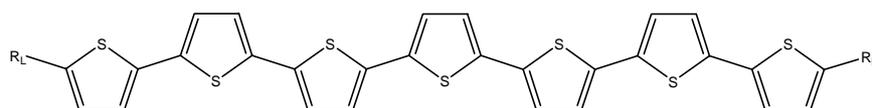
M.p.: 207 °C;

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.73 (2 H, d, J = 3.9 Hz, $H3'$, $H3''''$), 7.25 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H3''$, $H3''''''$), 7.21 (2 H, d, J = 3.9 Hz, $H4'$, $H4''''$), 7.08 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H4''$, $H4''''''$ oder $H3''''$, $H3''''''''$), 7.07 (2 H, d, J = 3.2 Hz, $H4''$, $H4''''''$ oder $H3''''$, $H3''''''''$), 6.75 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H4''''$, $H4''''''''$), 3.38 (4 H, s, $H2$, $H3$), 2.87 (4 H, t, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.75 (4 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.37 (68 H, m, CH_2 alkyl), 0.93 (6 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

MS(MALDI-TOF): m/z $[M]^+$ = 1138;

IR ν (KBr/cm⁻¹): 1646 (C=O Keton).

Stufe 3:[**R_{20L}-7T-R_{20L}**]:



[R_{20L}-dik. 7T-R_{20L}] (100 mg, 0.09 mmol) und Lawesson's Reagenz (64 mg, 0.16 mmol) werden in 40 ml Tetrachlorethan gelöst und bei 100 °C für 5 h gerührt. Das Gemisch wird mit 20 ml Methanol versetzt, hierbei fällt ein roter Feststoff aus. Das entstandene Produkt wird abzentrifugiert und dreimal mit 25 ml Aceton und Ethylacetat gewaschen. Ein rot-brauner Feststoff (60 mg, 59%) bildet sich durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus THF:Dichlormethan [v:v/2:1].

M.p.: 299 °C;

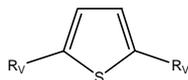
¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.14-7.12 (8 H, m), 7.06 (2 H, d, J = 3.7 Hz), 7.05 (2 H, d, J = 3.5 Hz), 6.75 (2 H, d, J = 3.5 Hz, $H4$, $H4''''''$), 2.87 (4 H, t, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.61 (4 H, m, CH_2-CH_2-T), 1.26 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (6 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

MS(MALDI-TOF): m/z $[M+H]^+$ = 1137;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₆₈H₉₆S₇: C 71.77; H 8.50; gef. C 71.42, H 8.43.

5.6 Synthese der disubstituierten verzweigten Oligothiophene

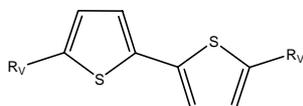
5.6.1 2,5-Di-(2-octyldodecyl)-thiophen [R_{20v}-1T-R_{20v}]



Beim säulenchromatographischen Aufreinigen des 2-(2-Octyldodecyl)-thiophen [R_{20v}-1T] entsteht das 2,5-Di-(2-octyl-dodecyl)-thiophen [R_{20v}-1T-R_{20v}] in der zweiten Fraktion als farbloses Öl (0.6 g, 0.92 mmol).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.51 (2 H, s, H3, H4), 2.67 (4 H, d, J = 6.5 Hz, CH₂-T), 1.66 (2 H, bs, CH-CH₂-T), 1.28 (64 H, m, CH₂ alkyl), 0.87 (12 H, t, J = 6.9 Hz, CH₃)

5.6.2 5,5'-Di-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R_{20v}-2T-R_{20v}]



Dieses Produkt erhält man als zweite Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (rSiO₂/Hexan) (R_f = 0.52) der [R_{20v}-2T] Synthese erhalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels entsteht ein zähflüssiges grünes Öl (1.2 g, 1.6 mmol).

Glaspunkt(T_g): -86 °C

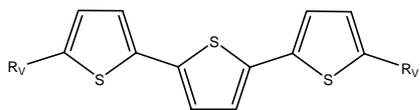
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.84 (2 H, d, J = 3.5 Hz, H3, H3'), 6.55 (2 H, d, J = 3.5 Hz, H4, H4'), 2.75 (4 H, d, J = 6.5 Hz, CH₂-T), 1.66 (2 H, bs, CH-CH₂-T), 1.28 (64 H, m, CH₂ alkyl), 0.87 (12 H, t, J = 6.9 Hz, CH₃);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 143.1, 135.6, 125.6, 122.4, 39.9, 34.5, 33.2, 31.94, 31.92, 29.67, 29.65, 29.62, 29.36, 29.33, 26.6, 26.5, 22.6, 14.0;

MS(CI): m/z [M]⁺ = 727;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₈H₈₆S₂: C 79.26, H 11.92; gef. C 79.42, H 11.85.

5.6.3 5,5''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [**R_{20V}-3T-R_{20V}**]



Dieses Produkt entsteht in der zweiten Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung ($\text{fSiO}_2/\text{Hexan}$) ($R_f = 0.41$) der [**R_{20V}-3T**] Synthese. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein zähflüssiges grün-braunes Öl (0.3 g, 0.37 mmol) zurück.

M.p.: 6 °C;

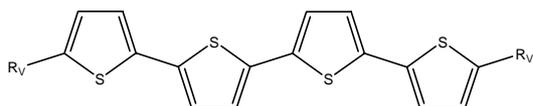
¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 6.95$ (2 H, s, $H3'$, $H4'$), 6.94 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H3$, $H3''$), 6.63 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$, $H4''$), 2.71 (4 H, d, $J = 6.5$ Hz, $CH_2\text{-T}$), 1.56 (2 H, bs, $CH_2\text{-CH}_2\text{-T}$), 1.26 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (12 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 143.9$, 136.1, 134.8, 125.8, 123.3, 123.0, 39.9, 34.5, 33.1, 31.93, 31.91, 29.9, 29.66, 29.65, 29.61, 29.35, 29.32, 26.6, 22.6, 14.1;

MS(MALDI-TOF): m/z [M]⁺ = 808;

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{52}H_{88}S_3$: C 77.16, H 10.96; gef. C 77.52, H 10.73.

5.6.4 5,5'''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''':5'',2''''-quaterthiophen [**R_{20V}-4T-R_{20V}**]

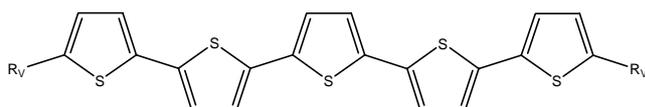


2-Trimethylstannyl-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [**R_{20V}-1T-Sn**] (850 mg, 1.6 mmol) wird vorgelegt, und 5,5'-Dibromo-2,2'-bithiophen [**Br-2T-Br**] (290 mg, 0.89 mmol) sowie $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (35 mg, 0.04 mmol) werden zugesetzt. Die Mischung wird in 20 ml DMF gelöst und über Nacht auf 93 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 20 ml Wasser versetzt, mit 100 ml Chloroform extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ v:v [8:2]) ($R_f = 0,67$) gereinigt. Es bildet sich ein hell-gelber Feststoff (573 mg, 67%).

- M.p.:** 35 °C;
- ¹H-NMR(CDCl₃):** δ = 7.01 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H4'$, $H3''$), 6.97 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H3'$, $H4''$), 6.95 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H3$, $H3''$), 6.63 (2 H, d, J = 3.5 Hz, $H4$, $H4''$), 2.70 (4 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.60 (2 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.27 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (12 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);
- ¹³C-NMR(CDCl₃):** δ = 144.2, 136.8, 135.3, 134.6, 125.9, 123.9, 123.5, 123.2, 39.9, 34.5, 33.1, 31.92, 31.91, 29.9, 29.7, 29.65, 29.6, 29.4, 29.3, 26.6, 22.6, 14.1;
- MS(MALDI-TOF):** m/z $[M]^+$ = 890;
- Elementaranalyse:** ber. (%) für C₅₆H₉₀S₄: C 75.44; H 10.17; gef. C 75.72, H 10.17.

5.6.5 5,5''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [R_{20v}-5T-R_{20v}]

Synthese A:

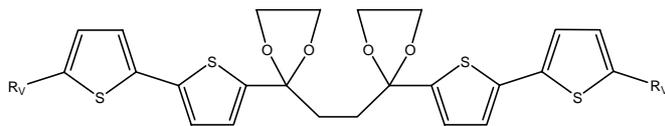


5,5''Bis(trimethylzinn)-2,2':5',2''-terthiophen [**Sn-3T-Sn**] (200 mg, 0.34 mmol) wird mit 2-Brom-5-(2-octyldodecyl)-thiophen [**R_{20v}-1T-Br**] (305 mg, 0.69 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (20 mg, 0.017 mmol) vermischt und in 25 ml DMF gelöst. Die Lösung wird für 16 h bei 93 °C gehalten. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Rohprodukt aus. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂/Hexan:CH₂Cl₂ [v:v/8:2]) (R_f = 0.65) bildet sich ein rot-brauner Feststoff (222 mg, 33%).

Synthese B:

2-Trimethylstannyl 5-(2-octyl-dodecyl)-thiophen [**R_{20v}-1T-Sn**] (1.14 g, 2.11 mmol) wird vorgelegt und 5,5''-Dibromo-2,2',5',2''-terthiophen [**Br-3T-Br**] (470 mg, 1.06 mmol), und Pd(PPh₃)₄ (35 mg, 0.03 mmol) werden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend über Nacht auf 92 °C erhitzt, dann mit 50 ml Chloroform und 30 ml Wasser extrahiert, die organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt. Der Feststoff wird über eine Säule (SiO₂/Hexan:CH₂Cl₂ [v:v/8:2]) (R_f = 0.65) aufgereinigt. Dabei entsteht ein rot-brauner Feststoff (433 mg, 42%).

Synthese C: Stufe 1: [**R_{20v}-gesch.dik. 5T-R_{20v}**]:



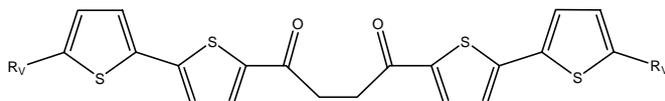
Es wird [**R_{20v}-1T-Sn**] (315 mg, 0.6 mmol) zusammen mit [**gesch.dik-Br**] (148 mg, 0.3 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (26 mg, 0.017 mmol) in 25 ml DMF gelöst und für 14 h bei 92 °C gerührt. Der nach Abkühlen der Lösung ausfallende Feststoff wird abzentrifugiert und zweimal mit 20 ml Aceton gewaschen. Es entsteht ein weiß-brauner feinkristalliner Feststoff (248 mg, 85%). Dieses Zwischenprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.91 (2 H, d, J = 3.5 Hz, $H3''$, $H3''''$), 6.90 (2 H, d, J = 3.5 Hz, $H4'$, $H4'''$), 6.84 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H3'$, $H3'''$), 6.60 (2 H, d, J = 3.3 Hz, $H4''$, $H4''''$), 3.99-3.94 (8 H, m, Schutzgr.), 2.70 (4 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 2.10 (4 H, s, $H2$, $H3$), 1.60 (2 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.26 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (12 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.6, 143.9, 137.7, 134.9, 125.7, 125.0, 123.1, 122.5, 108.5, 65.0, 39.9, 34.5, 33.1, 31.92, 31.91, 29.9, 29.64, 29.60, 29.35, 29.32, 26.6, 22.6, 14.1;

MS(MALDI-TOF): m/z [$M+H$]⁺ = 1064, [$M-C_{31}H_{49}O_2S_2$]⁺ = 517.

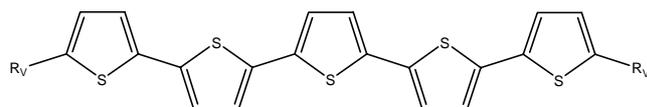
Synthese C: Stufe 2: [**R_{20v}-dik. 5T-R_{20v}**]



[**R_{20v}-dik. 5T-R_{20v}**] (500 mg, 0.47 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und mit 2 ml konz. HCl versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wird in 40 ml Dichlormethan gelöst und mit gasättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird aus 18 ml Aceton umkristallisiert, so dass weiß-braune feinkristalline Nadeln (460 mg, 92%) entstehen.

- M.p.:** 77 °C;
- ¹H-NMR(CDCl₃):** δ = 7.66 (2 H, d, J = 4.0 Hz, $H3'$, $H3''''$), 7.12 (2 H, d, J = 3.7 Hz, $H3''$, $H3''''''$), 7.08 (2 H, d, J = 4.0 Hz, $H4'$, $H4''''$), 6.67 (2 H, d, J = 3.5 Hz, $H4''$, $H4''''''$), 3.33 (4 H, s, $H2$, $H3$), 2.71 (4 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.59 (2 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.27 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (12 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);
- ¹³C-NMR(CDCl₃):** δ = 190.9, 146.6, 146.4, 140.8, 133.9, 133.0, 126.3, 125.4, 123.3, 39.9, 34.6, 33.1, 32.9, 31.92, 31.91, 31.90, 29.9, 29.65, 29.63, 29.5, 29.34, 29.30, 26.5, 22.6, 14.1;
- IR v(KBr/cm⁻¹):** 1646 (C=O Ketal);
- MS(MALDI-TOF):** m/z $[M+H]^+$ = 975, $[M-C_{32}H_{49}O_2S_2]^+$ = 529.
- Elementaranalyse:** ber. (%) für C₆₀H₉₄O₂S₄: C 73.86; H 9.71; gef. C 73.73, H 9.70.

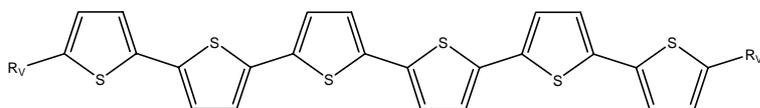
Synthese C: Stufe 3: [**R_{20v}-5T-R_{20v}**]



[**R_{20v}-dik. 5T-R_{20v}**] (420 mg, 0.43 mmol) und Lawesson's Reagenz (197 mg, 48 mmol) werden in 40 ml Toluol gelöst und bei 120 °C für 6 h gerührt. Das entstandene Produkt wird abzentrifugiert und mehrmals mit Aceton gewaschen. Um reines Produkt zu erhalten, wird chromatographisch (SiO₂/ Hexan:CH₂Cl₂ [8:2]) (R_f = 0.65) aufgereinigt, dabei bildet sich ein rot-brauner Feststoff (349 mg, 83%).

- M.p.:** 51 °C;
- ¹H-NMR(CDCl₃):** δ = 7.03 (2 H, s, $H3''$, $H4''$), 7.02 (2 H, d, J = 3.5 Hz, $H4'$, $H3''''$), 6.98 (2H, d, J = 3.5 Hz, $H3'$, $H4''''$), 6.96 (2H, d, J = 3.7 Hz, $H3$, $H3''''''$), 6.64 (2H, d, J = 3.7 Hz, $H4$, $H4''''''$), 2.71 (4 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2-T), 1.60 (2 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.27 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (12 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);
- ¹³C-NMR(CDCl₃):** δ = 144.3, 137.0, 135.9, 135.1, 134.6, 125.9, 124.2, 124.0, 123.5, 123.3, 39.9, 34.6, 33.2, 31.93, 31.91, 29.9, 29.67, 29.65, 29.61, 29.36, 29.33, 26.6, 22.6, 14.1;
- MS(MALDI-TOF):** m/z $[M^+]$ = 973;
- Elementaranalyse:** ber. (%) für C₆₀H₉₂S₅: C 74.01; H 9.52; gef. C 73.88, H 9.57.

5.6.6 5,5''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2'''''''-sexithiophen [R_{20v}-6T-R_{20v}]



Es werden [R_{20v}-2T-Sn] (100 mg, 0.16 mmol), 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen [Br-2T-Br] (22 mg, 0.08 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (8 mg, 0.006 mmol) in DMF gelöst und bei 93 °C für 14 h gerührt. Um noch vorhandenes DMF zu entfernen, wird der beim Abkühlen ausfallende Feststoff abzentrifugiert und zweimal mit 10 ml Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂/Hexan:Ethylacetat v:v [4:1]) (*R_f* = 0.72) aufgereinigt. Es entsteht ein braun-roter Feststoff (35 mg, 41%).

M.p.: 117 °C;

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.13 (2 H, d, *J* = 3.8 Hz, H4'', H3'''), 7.12 (2 H, d, *J* = 3.8 Hz, H3'', H4''), 7.11 (2 H, d, *J* = 3.8 Hz, H4', H3'''), 7.07 (2 H, d, *J* = 3.8 Hz, H3', H4'''), 7.05 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, H3, H3'''''), 6.73 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, H4, H4'''''), 2.80 (4 H, d, *J* = 6.5 Hz, CH₂-T), 1.70 (2 H, bs, CH-CH₂-T), 1.35 (64 H, m, CH₂ alkyl), 0.95 (12 H, t, *J* = 6.9 Hz, CH₃);

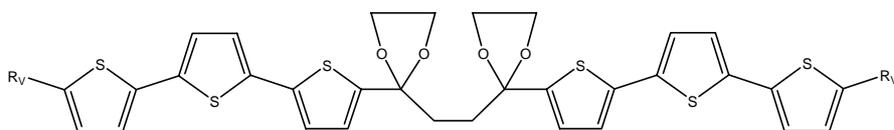
¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.7, 137.5, 136.6, 136.0, 135.2, 134.6, 125.9, 124.5, 124.5, 124.3, 123.78, 123.76, 40.1, 34.9, 33.6, 31.92, 31.91, 29.9, 29.65, 29.62, 29.61, 29.5, 29.3, 29.2, 26.8, 22.6, 13.9;

MS(MALDI-TOF): *m/z* [M⁺] = 1054;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₆₄H₉₄S₆: C 72.80; H 8.97; gef. C 72.63, H 8.84.

5.6.7 5,5''''''-Di-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2'''''''-septithiophen [R_{20v}-7T-R_{20v}]

Stufe 1: [R_{20v}-gesch.dik. 7T-R_{20v}]:

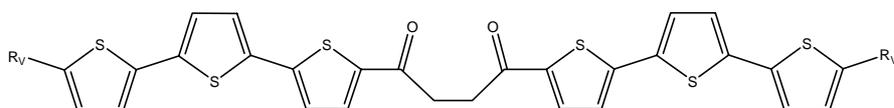


[R_{20v}-2T-Sn] (475 mg, 0.78 mmol) wird zusammen mit **[gesch.dik-Br]** (200 mg, 0.39 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (24 mg, 0.02 mmol) versetzt und in 25 ml DMF gelöst. Das Gemisch wird für 14 Stunden bei 93 °C gerührt. Nach ca. 2 h beginnt das gelbbraune Rohprodukt auszufallen. Dieses wird nach dem Abkühlen abzentrifugiert und zweimal mit 15 ml Aceton und Ethylacetat gewaschen. Der so erhaltene Feststoff (392 mg, 82%) wird ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.97-6,94 (8 H, m, *H4'*, *H3''*, *H4''*, *H3'''*, *H4''''*, *H3''''*, *H4'''''*, *H3'''''*, *H4''''''*, *H3''''''*), 6.87 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H3'*, *H3''''*), 6.60 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H4''''*, *H4''''''*), 4.01-3.95 (8 H, m, Schutzgr.), 2.70 (4 H, d, *J* = 6.5 Hz, *CH₂-T*), 2.16 (4 H, s, *H2*, *H3*), 1.60 (2 H, bs, *CH-CH₂-T*), 1.25 (64 H, m, *CH₂* alkyl), 0.86 (12 H, t, *J* = 6.9 Hz, *CH₃*);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 145.3, 144.1, 137.0, 136.8, 135.4, 134.9, 125.8, 125.2, 124.3, 123.4, 123.2, 123.1, 108.5, 65.1, 39.9, 34.7, 34.5, 33.1, 31.92, 31.91, 29.9, 29.64, 29.60, 29.35, 29.32, 26.6, 22.6, 14.1.

Stufe 2: **[R_{20v}-dik. 7T-R_{20v}]:**



[R_{20v}-gesch.dik. 7T-R_{20v}] (380 mg, 0.31 mmol) wird in 15 ml THF gelöst und mit 3 ml konz. HCl versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wird in 100 ml Chloroform aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird der so erhaltene Feststoff über eine Flash-Säule (SiO₂/Hexan:CH₂Cl₂ [v:v/1:5]) vorgereinigt. Anschließend wird das Produkt aus einem Gemisch aus 25 ml Aceton und Ethylacetat [v:v/1:4] umkristallisiert. Es bildet sich ein hell gelber feinkristalliner Feststoff (283 mg, 81%).

M.p.: 155 °C;

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.68 (2 H, d, *J* = 3.7 Hz, *H3'*, *H3''''*), 7.18 (2 H, d, *J* = 3.7 Hz, *H3''*, *H3''''''*), 7.14 (2 H, d, *J* = 3.9 Hz, *H4'*, *H4''''*), 7.01 (2 H, d, *J* = 3.7 Hz, *H4''*, *H4''''''* oder *H3'''*, *H3''''''*), 7.00 (2 H, d, *J* = 3.2 Hz, *H4''*, *H4''''''* oder *H3'''*, *H3''''''*), 6.65 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H4''''*, *H4''''''*), 3.35 (4 H, s, *H2*, *H3*), 2.71 (4 H, d, *J* = 6.5 Hz, *CH₂-T*), 1.59 (2 H, bs, *CH-CH₂-T*), 1.27 (64 H, m, *CH₂* alkyl), 0.86 (12 H, t, *J* = 6.9 Hz, *CH₃*);

am Vakuum getrocknet. Der so erhaltene orange-gelbe Feststoff (750 mg, 64%) wird ohne weitere Aufarbeitung in den folgenden Reaktionen eingesetzt.

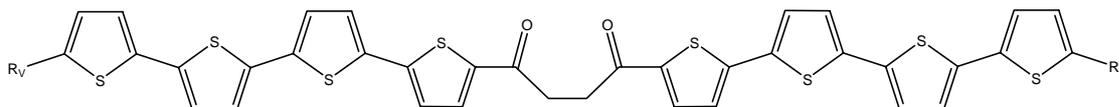
¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 7.01-6.95$ (12 H, m), 6.88 (2H, d, $J = 3.5$ Hz $H3'$, $H3''''''$), 6.64 (2H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4$, $H4''''''''$), 4.00-3.94 (8 H, m, Schutzgr.), 2.70 (4 H, d, $J = 6.5$ Hz, CH_2-T), 2.17 (4 H, s, $H2$, $H3$), 1.61 (2 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.26 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (12 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 145.5, 144.3, 137.0, 136.8, 136.1, 136.0, 135.1, 134.6, 125.9, 125.3, 124.25, 124.20, 124.0, 123.5, 123.4, 123.35, 108.5, 65.1, 39.9, 34.7, 34.6, 33.1, 31.93, 31.91, 29.9, 29.64, 29.60, 29.35, 29.32, 26.6, 22.6, 14.1$;

IR ν (KBr/cm⁻¹): 1725 (C-O Ketal).

MS(MALDI-TOF): m/z $[M+H]^+ = 1392$, $[M-C_{39}H_{53}O_2S_4]^+ = 681$.

Stufe 2: [**R_{20v}-dik. 9T-R_{20v}**]:



[**R_{20v}-gesch.dik. 9T-R_{20v}**] (750 mg, 0.53 mmol) wird in 25 ml THF gelöst und mit 6 ml konz. HCl versetzt. Der nach ca. 30 min ausfallende Feststoff wird in Tetrachlorethan aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Anschließend wird die TCE Lösung mit Methanol versetzt, um das Rohprodukt wieder auszufällen. Der Feststoff wird abzentrifugiert und aus einem Gemisch aus 25 ml Ethylacetat und THF [v:v/2:3] umkristallisiert. Der Feststoff wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und säulenchromatographisch (SiO₂/Hexan:CH₂Cl₂ [v:v/1:5]) ($R_f = 0.72$) aufgereinigt. Nach Trocknen am Vakuum wird ein orange farbiger kristalliner Feststoff (570 mg, 82%) erhalten.

M.p.: 188 °C;

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): $\delta = 7.74$ (2 H, d, $J = 3.8$ Hz, $H3'$, $H3''''''$), 7.28 (2 H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.24 (2 H, d, $J = 3.2$ Hz), 7.15 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz), 7.14 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz), 7.07 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz), 7.06 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz), 6.73 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4''''''$, $H4''''''''$), 3.38 (4 H, s, $H2$, $H3$), 2.81 (4 H, d, $J = 6.5$ Hz, CH_2-T), 1.71 (2 H, bs, CH_2-CH_2-T), 1.39 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (12 H, t, $J = 7.0$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 190.6, 145.2, 145.0, 141.8, 138.7, 138.2, 135.0, 134.7, 134.4, 132.9, 126.5, 126.0, 125.1, 124.5, 124.3, 123.9, 123.8; 40.1, 34.9, 33.6, 33.3, 31.92, 31.90, 29.9, 29.64, 29.62, 29.60, 29.5, 29.3, 29.2, 26.7, 22.6, 14.0$;

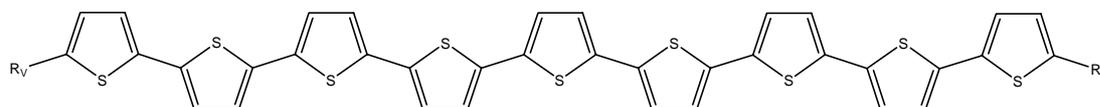
IR: $\nu(\text{KBr}/\text{cm}^{-1})$: 1661 (C=O Keton).

MS(DCI): $m/z [M]^+$ ber. 1302.5645; gef. 1302.5647;

MS(MALDI-TOF): $m/z [M+H]^+ = 1302$; $[M-C_{40}H_{53}O_2S_4]^+ = 693$;

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{76}H_{102}O_2S_8$: C 69.99; H 7.88; gef. C 69.61, H 7.85.

Stufe 3: [**R**_{20v}-**9T**-**R**_{20v}]:



[**R**_{20v}-dik. **9T**-**R**_{20v}] (560 mg, 0.42 mmol) und Lawesson's Reagenz (1.3 g, 3.2 mmol) werden in 50 ml THF/Chloroform v:v [2:1] gelöst und bei 85 °C für 8 h gerührt. Schon während der ersten 2 h beginnt ein roter Feststoff auszufallen. Dieser wird nach Abkühlen der Lösung abzentrifugiert und dreimal mit 10 ml Aceton und THF gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in 25 ml THF suspendiert, auf 85 °C erhitzt und abzentrifugiert. Um noch vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, wird dieser Vorgang dreimal wiederholt. Nach Trocknen am Vakuum erhält man einen dunkelroten Feststoff (320 mg, 57%);

M.p.: 262 °C;

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 7.15-7.14$ (8 H, m), 7.13 (4H, m), 7.06 (2 H, d, $J = 3.7$ Hz), 7.05 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz), 6.74 (2 H, d, $J = 3.5$ Hz, $H4, H4''''''''''''$), 2.80 (4 H, d, $J = 6.6$ Hz, CH_2-T), 1.72 (2 H, bs, $CH-CH_2-T$), 1.36 (64 H, m, CH_2 alkyl), 0.95 (12 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht mehr bestimmbar;

MS(DCI): $m/z [M]^+$ ber.1300.5311; gef. 1300.5333;

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{76}H_{100}S_9$: C 70.10; H 7.74; gef. C 69.88, H 7.72

Es werden [**R_{20v}-2T-Sn**] (1.16 g, 1.9 mmol) und [**dik-Br**] (1.21 g, 3 mmol) zusammen mit Pd(PPh₃)₄ (70 mg, 0.06 mmol) in 45 ml DMF gelöst und bei 93 °C für 14 h gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert und dreimal mit Aceton gewaschen. Der orange-gelbe Feststoff wird zweimal Säulenchromatographisch (SiO₂/Hexan:CH₂Cl₂ [v:v/2:6]) (*R_f* = 0.58) aufgereinigt. Danach wird ein hell gelber Feststoff (124 mg 8%) erhalten.

M.p.: 149 °C;

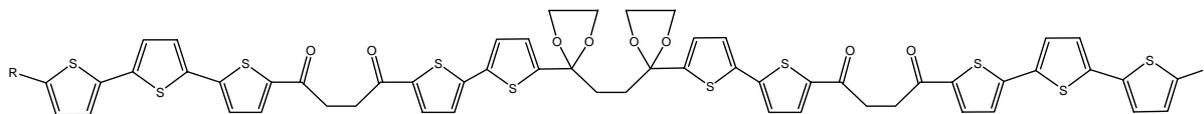
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.70 (1 H, d, *J* = 4.2 Hz, *H*3''), 7.56 (1 H, d, *J* = 4.0 Hz, *H*3'), 7.23 (1 H, d, *J* = 3.7 Hz, *H*4''), 7.18 (1 H, d, *J* = 4.0 Hz, *H*3'' oder *H*4''), 7.16 (1 H, d, *J* = 4.0 Hz, *H*3'' oder *H*4''), 7.06 (2 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H*4' und *H*3'''), 6.70 (1 H, d, *J* = 3.5 Hz, *H*4'''), 3.33 (4 H, m), 2.75 (2 H, d, *J* = 6.5 Hz, *CH*₂-*T*), 1.61 (1 H, bs, *CH*-*CH*₂-*T*), 1.27 (32 H, m, *CH*₂ alkyl), 0.86 (6 H, t, *J* = 6.9 Hz, *CH*₃);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 190.8, 190.6, 145.6, 145.3, 145.1, 141.0, 139.4, 133.9, 133.4, 132.5, 131.6, 126.6, 126.3, 124.2, 124.1, 123.9, 122.9, 120.4, 39.9, 34.6, 33.2, 32.7, 32.6, 32.05, 32.03, 30.0, 29.8, 29.79, 29.77, 29.73, 29.4, 26.6, 22.8, 14.3;

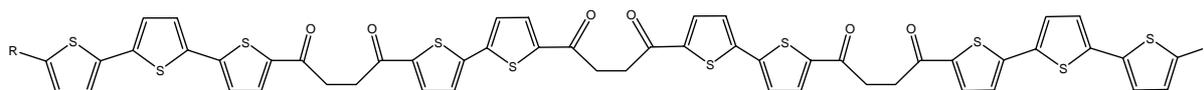
MS(MALDI-TOF): *m/z* [*M*]⁺ = 772;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₆₈H₉₆S₇: C 62.07; H 6.90; gef. C 63.09, H 7.18

Stufe 2:

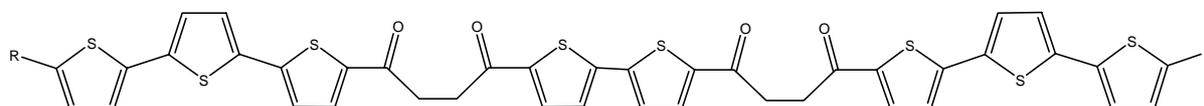


Es wird in einem Zweihalskolben [**R_{20v}-2T-dik-Br**] (52 mg, 0.061 mmol), [**gesch.dik-Sn**] (20 mg, 0.03 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) (12 mg, 0.01 mmol) in 25 ml THF gelöst und 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, zweimal mit 10 ml Aceton gewaschen und am Vakuum getrocknet. Der so erhaltene Feststoff (12 mg, 23%) wird ohne weitere Aufarbeitung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

Stufe 3:

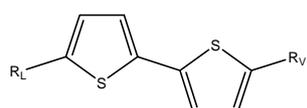
R = 2-Octyldodecyl

Stufe 2 (12 mg, 0.006 mmol) wird in 35 ml THF gelöst und mit 3 ml konz. HCL versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wird abzentrifugiert, mit 15 ml Aceton und Ethylacetat gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum erhält man einen braun-gelben Feststoff (3 mg, 0.0018 mmol). Aus dem erhaltenen NMR zeigt sich, dass es sich hierbei aber nicht um das gewünschte Produkt, sondern um das Homokupplungsprodukt des **[R_{20V}-2T-dik-Br]** handelt.

Homokupplungsprodukt des [R_{20V}-2T-dik-Br]

R = 2-Octyldodecyl

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.76 (2 H, d, J = 3.8 Hz), 7.73 (2 H, d, J = 3.8 Hz), 7.37 (2 H, d, J = 3.8 Hz), 7.26 (2 H, d, J = 3.6 Hz), 7.22 (2 H, d, J = 3.7 Hz), 7.09 (4 H, m), 6.74 (2 H, d, J = 3.2 Hz), 3.39 (8 H, s, H₂, H₃), 2.81 (4 H, d, J = 6.5 Hz, CH₂-T), 1.71 (2 H, bs, CH-CH₂-T), 1.39 (64 H, m, CH₂ alkyl), 0.95 (12 H, t, J = 6.9)

5.7 Synthese der unsymmetrisch-substituierten Oligothiophene**5.7.1 5-Eicosyl-5'-(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen [R_{20L}-2T-R_{20V}]**

In einem Zweihalskolben werden 2-Trimethylstannyl-5-(2-octyl-dodecyl)-thiophen **[R_{20V}-1T-Sn]** (315 mg, 0.60 mmol), 2-Brom-5-eicosylthiophen **[R_{20L}-1T-Br]** (264 mg, 0.60 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (15 mg, 0.012 mmol) in 25 ml DMF gelöst und 12 h bei 93 °C gerührt. Das nach Abkühlen erhaltene Produkt wird abfiltriert und dabei mehrmals mit Aceton gewaschen. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in 80 ml THF gelöst, mit Aktivkohle versetzt und

heiß abfiltriert. Nach dem Trocknen am Vakuum bildet sich ein gelb-grüner Feststoff (273 mg, 63%).

M.p.: 43 °C;

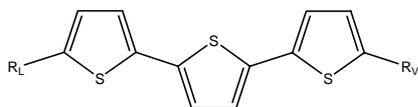
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.87 (2 H, d, J = 3.5 Hz, $H3$, $H3'$), 6.61 (1 H, d, J = 3.5 Hz, $H4$), 6.59 (1 H, d, J = 3.5 Hz, $H4'$), 2.74 (2 H, t, J = 7.3 Hz, CH_2 -TR_L), 2.75 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2 -TR_V) 1.66 (3 H, m, CH_2 -CH₂-TR_L und CH -CH₂-TR_V), 1.28 (66 H, m, CH_2 alkyl), 0.87 (9 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 144.6, 143.2, 135.5, 135.3, 125.6, 124.5, 122.5, 122.4, 39.9, 34.5, 33.1, 31.9, 31.3, 30.2, 29.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.35, 29.3, 29.0, 26.6, 22.6, 14.0;

MS(CI): m/z $[M]^+$ = 727;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₈H₈₆S₂: C 79.26, H 11.92; gef. C 79.35, H 11.89.

5.7.2 5-Eicosyl-5''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2''-terthiophen [**R**_{20L}-**3T**-**R**_{20V}]



5-Eicosyl 2,2':5',2''-terthiophen [**R**_{20L}-**3T**] (1.10 g, 2.08 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit n-Buthyllithium (1.68 ml, 2.72 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren wird dem Gemisch innerhalb von 2 h 1-Brom-2-octyldodecan [**R**_V-**Br**] (975 mg, 2.7 mmol) zugesetzt. Die Lösung wird nun für 29 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 40 ml Wasser versetzt, mit 200 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wird säulenchromatographisch (SiO₂/Hexan) (R_f = 0.34) gereinigt. Es bildet sich ein gelber feinkristalliner Feststoff (484 mg, 29%)

M.p.: 60 °C;

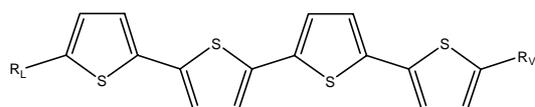
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.94 (2 H, s, $H3'$, $H4'$), 6.94 (1 H, d, J = 3.5 Hz, $H3$ oder $H3''$), 6.93 (1 H, d, J = 3.5 Hz, $H3$ oder $H3''$), 6.65 (1 H, d, J = 3.5 Hz, $H4$), 6.62 (1H, d, J = 3.5 Hz, $H4''$), 2.78 (2 H, t, J = 7.4 Hz, CH_2 -TR_L), 2.71 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2 -TR_V), 1.69-1.65 (3 H, m, CH_2 -CH₂-TR_L und CH -CH₂-TR_V), 1.28 (66 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (9H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 143.9, 134.8, 134.6, 125.8, 124.7, 123.4, 123.3, 123.1, 123.0, 39.95, 36.2, 34.5, 33.1, 31.93, 31.91, 31.5, 30.1, 29.9, 29.66, 29.65, 29.60, 29.35, 29.32, 29.0, 26.61, 22.6, 14.1,$

MS(MALDI-TOF): $m/z [M]^+ = 808;$

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{S}_3$: C 77.16, H 10.96; gef. C 76.90, H 11.07.

5.7.3 5-Eicosyl-5'''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophen [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-4T-R}_{20\text{V}}$]



[$\text{R}_{20\text{L}}\text{-3T-Sn}$] (196 mg, 0.28 mmol) und **[$\text{R}_{20\text{V}}\text{-1T-Br}$]** (125 mg, 0.28 mmol) werden vorgelegt und mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (16 mg, 0.02 mmol) versetzt. Die Mischung wird in 10 ml DMF gelöst und über Nacht auf 93 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 25 ml Wasser versetzt, mit 60 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird chromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ v.v [5:3]) ($R_f = 0.85$) gereinigt. Es bildet sich ein hellgelber Feststoff (22 mg, 9%).

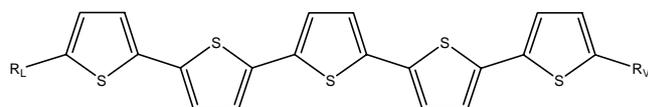
M.p.: 86 °C;

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.01$ (2 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H3, H3'''$), 6.97-6.94 (4 H, m, $H3', H4', H3'', H4''$), 6.66 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H4$), 6.63 (1 H, d, $J = 3.7$ Hz, $H4'''$), 2.76 (2 H, t, $J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-TR}_L$), 2.69 (2 H, d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-TR}_V$), 1.64 (3 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-TR}_L$ und $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-TR}_V$), 1.27 (66 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (9 H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3);

MS(MALDI-TOF): $m/z [M]^+ = 890;$

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{S}_4$: C 75.44; H 10.17; gef. C 75.72, H 10.29.

5.7.4 5-Eicosyl-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [$\text{R}_{20\text{L}}\text{-5T-R}_V$]



[$\text{R}_{20\text{V}}\text{-3T-Sn}$] (175 mg, 0.25 mmol) und **[$\text{R}_{20\text{L}}\text{-2T-Br}$]** (132 mg, 0.25 mmol) werden mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (12 mg, 0.01 mmol) versetzt und in einem [v:v/1:1] THF/DMF Gemisch gelöst.

Jetzt wird die Lösung bei 80 °C für 14 h gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wird abzentrifugiert, in Aceton gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bildet sich ein braun-gelber Feststoff (84 mg, 34%).

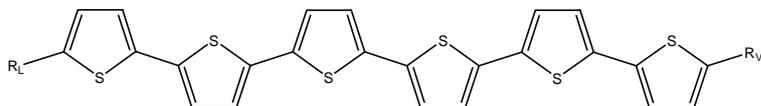
M.p.: 121 °C;

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.11-7.10 (4 H, m), 7.08-7.04 (4 H, m), 6.75 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4), 6.73 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4''''), 2.76 (2 H, t, J = 7.7 Hz, CH_2 -TR_L), 2.69 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2 -TR_V), 1.64 (3 H, m, CH_2 - CH_2 -TR_L und CH_2 - CH_2 -TR_V), 1.27 (66 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (9 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

MS(MALDI-TOF): m/z [M^+] = 973;

Elementaranalyse: ber. (%) für C₆₀H₉₂S₅: C 74.01; H 9.52; gef. C 73.95, H 9.36.

5.7.5 5-Eicosyl-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-sexithiophen [**R_{20L}-6T-R_{20V}**]



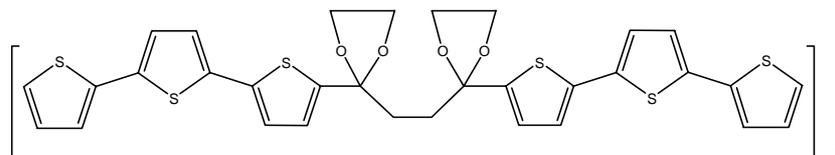
In einem 50 ml Zweihalskolben werden Trimethylstannyl-5' eicosyl-2,2'-bithiophen [**R_{20L}-2T-Sn**] (67 mg, 0.11 mmol), 5-Brom-5''''-(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [**R_{20V}-4T-Br**] (76mg, 0.11 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (6 mg, 0.005 mmol) in 10 ml eines v:v [1:2] Gemisches aus Tetrahydrofuran und N,N-Dimethylformamid gelöst. Dann wird das Reaktionsgemisch bei 94 °C für 6 h gerührt, der nach Abkühlen erhaltene Feststoff abzentrifugiert und mit Aceton und Ethylacetat gewaschen. Durch Umkristallisieren in THF erhält man einen braun-roten Feststoff (48 mg, 42%).

M.p.: 181 °C;

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.15 – 7.11 (6 H, m), 7.07-7.04 (4 H, m), 6.75 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4), 6.73 (1 H, d, J = 3.7 Hz, H_4''''''), 2.86 (2 H, t, J = 7.7 Hz, CH_2 -TR_L), 2.81 (2 H, d, J = 6.5 Hz, CH_2 -TR_V), 1.64 (3 H, m, CH_2 - CH_2 -TR_L und CH_2 - CH_2 -TR_V), 1.27 (66 H, m, CH_2 alkyl), 0.86 (9 H, t, J = 6.9 Hz, CH_3);

MS(MALDI-TOF): m/z [M^+] = 1054;

5.8 Synthese der unsubstituierten Polymere



Synthese 1:

Es werden 5,5''Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen [**Sn-2T-Sn**] (49 mg, 0.11 mmol), [**gesch.dik-Br**] (50 mg, 0.11 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 0,01 mmol) in 10 ml NMP gelöst und bei 116 °C für 17 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird abzentrifugiert, mit 10 ml Aceton und Etyhlacetat gewaschen, wobei sich ein roter Feststoff (30mg, 61%) bildet.

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.06 (6 H, m), 6.92(2 H, m), 4.01 (8H, m), 2.80 (4 H, s, H₂, H₃);

GPC: 1500 g/mol (1.Peak), 2300 g/mol (2.Peak), 3500 g/mol (3.Peak)

Synthese 2:

Es werden 5,5''Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen [**Sn-2T-Sn**] (49 mg, 0.11 mmol), [**gesch.dik-Br**] (50 mg, 0.11 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 0,01 mmol) in 8 ml Benzol gelöst und bei 80 °C für 17 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird abzentrifugiert, mit 10 ml Aceton und Etyhlacetat gewaschen, wobei sich ein roter Feststoff (30mg, 87%) bildet.

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.06 (6 H, m), 6.92(2 H, m), 4.01 (8H, m), 2.20 (4 H, s, H₂, H₃);

GPC: 3000 g/mol (1.Peak)

Synthese 3:

Es werden 5,5''Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen [**Sn-2T-Sn**] (49 mg, 0.11 mmol), [**gesch.dik-Br**] (50 mg, 0.11 mmol), Pd₂(dba)₃ (14 mg, 0,01 mmol), [tBu-PH]BF₄ (17 mg, 0.06 mmol) und CsF (334mg, 2.2 mmol) in 8 ml Benzol suspendiert und bei 80 °C für 17 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird abzentrifugiert, mit 10 ml Aceton und Etyhlacetat gewaschen, wobei sich ein roter Feststoff (30mg, 87%) bildet.

¹H-NMR(C₂D₂Cl₄): δ = 7.06 (6 H, m), 6.92(2 H, m), 4.01 (8H, m), 2.20 (4 H, s, H₂, H₃);

GPC: 1300 g/mol (1.Peak), 1800 g/mol (2.Peak)

Synthese 4:

[**gesch.dik-Br**] (50 mg, 0.1 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (49.5 mg, 0.1 mmol) und 5,5''Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen [**Sn-2T-Sn**] (49 mg, 0.1 mmol) werden in 10 ml DMF abs./Toluol abs. [v:v/1:1] unter Argon gelöst und 24 h bei 98 °C gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit 30 ml DMF und Aceton gewaschen. Dabei bildet sich ein braun-orangener Feststoff (40 mg, 81%).

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 6.99\text{-}6.95$ (6H,m), 6.87(2H, m), (8H, m), 2.20 (4 H, s, *H2*, *H3*);

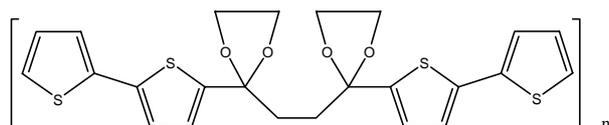
GPC: 1500 g/mol (1.Peak), 2100 g/mol (2.Peak), 3000 g/mol (3.Peak)

Synthese 5:

[**gesch.dik-Br**] (50 mg, 0.1 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (49.5 mg, 0.1 mmol) und 5,5''Bis(trimethylzinn)-2,2'-bithiophen [**Sn-2T-Sn**] (49 mg, 0.1 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und 24 h bei 98 °C gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit 15 ml Aceton gewaschen. Dabei bildet sich einen braun-orangener Feststoff (39 mg, 78%).

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 6.99\text{-}6.95$ (6H,m), 6.87(2H, m), (8H, m), 2.20 (4 H, s, *H2*, *H3*);

GPC: 1500 g/mol (1.Peak), 2300 g/mol (2.Peak), 2800 g/mol (3.Peak)

**Synthese 6:**

[**gesch.dik-Br**] (170 mg, 0.34 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (60.5 mg, 0.15 mmol) und 2,5Bis(trimethylzinn)-thiophen [**Sn-1T-Sn**] werden in 10 ml THF gelöst 24 h bei 87 °C gerührt. Der entstandene hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit 15 ml Aceton gewaschen. Dabei bildet sich ein braun-orangener Feststoff (63 mg, 37%).

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$: $\delta = 6.99\text{-}6.95$ (6H,m), 6.87(2H, m), (8H, m), 2.20 (4 H, s, *H2*, *H3*);

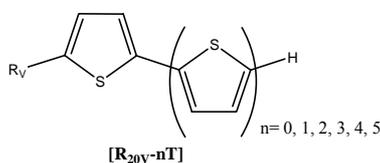
GPC: 2800 g/mol

6 Zusammenfassung

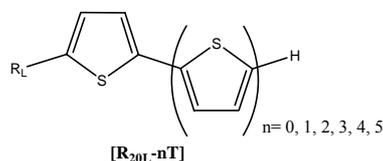
Im Verlauf der letzten Jahre ist das Gebiet der organischen Elektronik immer stärker in den Mittelpunkt der aktuellen Forschung gerückt mit dem Ziel, flexible, effiziente und kostengünstigere Alternativen zur etablierten Siliziumtechnologie zu entwickeln. Ein vielversprechender Ansatz für organische Feldeffekt-Transistoren (OFET) bietet dabei ein Konzept, das auf Oligothiophenen basiert, welche aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten Einsatz als Halbleitermaterialien finden. Doch auch wegen ihrer starken Absorption können sie Anwendung als Solarzellen finden oder aufgrund ihrer Fähigkeit, durch elektrische Anregung Licht im sichtbaren Bereich zu emittieren, als organische Leuchtdioden (OLED) dienen.

Aus diesem Grund war es ein primäres Ziel der vorliegenden Arbeit, längere ($n > 6$), definierte Oligo- und Polythiophene ohne β -Substitution über eine lösliche Precursorstufe zu synthetisieren und charakterisieren. Dabei sollten α,ω - (mono- oder di)substituierte Oligothiopheneinheiten durch ihre hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und der trotzdem noch guten Prozessierbarkeit aus Lösung bestehen. In Bezug auf kosteneffiziente OFET ist es darüber hinaus wünschenswert, das teure monokristalline Silizium zu ersetzen, was die Verwendung dieser neuartigen Oligothiophene besonders interessant erscheinen lässt.

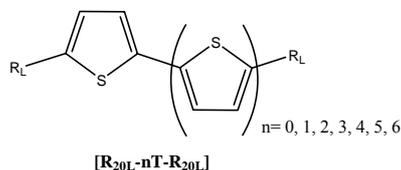
Die Synthese der neuartigen mono-alkylierten verzweigten Oligothiophene [**R_{20V-nT}**] basiert auf einem sukzessiven Aufbau der Oligothiophenkette. Dabei werden die Verbindungen [**R_{20V-1T}**]-[**R_{20V-3T}**] durch eine direkte Lithium-Abspaltung aus [1T-Li], [2T-Li] bzw. [3T-Li] mit 1-Brom-2-octyl-dodecan [**R_{20V-Br}**] hergestellt. Die längeren mono-substituierten (verzweigten) Oligomere werden über eine Stille-Kupplungen synthetisiert, wobei [**R_{20V-1T}**]-[**R_{20V-3T}**] in die jeweilige Stannylverbindung überführt und dann mit einem Monobromthiophen, -bithiophen oder -terthiophen unter Palladiumkatalyse gekuppelt werden. Dadurch wurde es möglich, verschieden lange mono-substituierte verzweigte Oligothiophene bis hin zum Hexamer in hervorragenden Ausbeuten darzustellen. Auf der Grundlage dieser Serie konnten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, welche sich aus optischen und thermischen Messungen der jeweiligen Vertreter ergaben, abgeleitet werden, welche für eine spätere Anwendung unabdingbar sind.



Basierend auf der ersten Reihe wurden die mono-alkylierten linearen Oligothiophene [**R_{20L}-nT**] synthetisiert. Auch hierbei wurde dieselbe Synthesestrategie verwendet wie bei den mono-alkylierten verzweigten Oligothiophenen. Damit ließen sich [**R_{20L}-1T**]-[**R_{20L}-6T**] in guten Ausbeuten herstellen. Bei der optischen Charakterisierung des Oligomers [**R_{20L}-6T**] wurde eine zeitabhängige Vororganisation in Lösung gefunden. Diese Art der Aggregation wird als H-Aggregation bezeichnet, welche sich durch einen hypsochromen Shift im UV-Spektrum auszeichnet. Durch Zugabe eines schlechten Lösungsmittels kann auch bei den Verbindungen [**R_{20L}-5T**] und [**R_{20L}-4T**] dieser Shift beobachtet werden. Diese Verschiebung wird durch eine parallele Anordnung der einzelnen Moleküle verursacht, was für einen Ladungstransport in elektrischen Bauteilen sehr von Vorteil ist, da die Ladungsträger besser übertragen werden können.

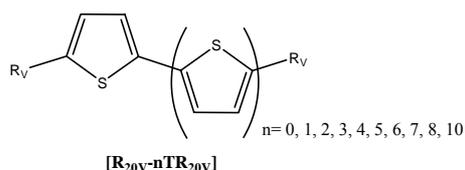


Um die vorhandenen Möglichkeiten und Grenzen dieser neuen Verbindungsklasse genau zu untersuchen, wurde im Verlauf der Arbeit die Auswirkung verschiedener Substituenten auf die optischen und thermischen Eigenschaften der Oligomere untersucht. Dazu wurden die disubstituierten linearen Oligothiophene [**R_{20L}-1T-R_{20L}**]-[**R_{20L}-7T-R_{20L}**] synthetisiert und charakterisiert. Dabei erfolgte die Synthese der Verbindungen [**R_{20L}-5T-R_{20L}**] und [**R_{20L}-7T-R_{20L}**] über den löslichen Precursor [**gesch.dik-Br**], welcher die Produkte durch eine Kombination aus Kupplungsreaktion und Ringschlussreaktion erst darstellt, was sonst nicht möglich ist, und zudem noch hohe Ausbeuten liefert. Auch bei dieser Verbindungsklasse kann im UV/Vis und bei der Fluoreszenz eine H-Aggregation beobachtet werden.

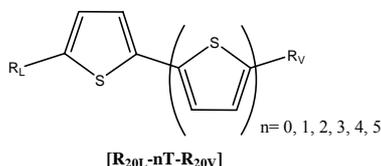


Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese von langen nicht β -substituierten Oligothiophenen [**R_{20V}-1T-R_{20V}**]-[**R_{20V}-11T-R_{20V}**], welche als OFET-Materialien dienen sollen. Durch das Verwenden des verzweigten Rests und des löslichen Precursor [**gesch.dik-Br**] war es möglich, das bis dahin längste Oligothiophen [**R_{20V}-11T-R_{20V}**] ohne Polymerreste oder β -Substituenten herzustellen.

Dabei zeigte sich bei der Charakterisierung, dass bei den längeren Oligothiophenen [**R_{20V}-7T-R_{20V}**]-[**R_{20V}-11T-R_{20V}**] zeitabhängig wie auch durch Methanolzugabe eine Aggregation eintrat, welche eine bathochrome Verschiebung und Schultern im UV-Spektrum und eine Abschwächung der Fluoreszenz hervorrief. Darüber hinaus sind sie viel versprechende Verbindungen für die Darstellung von selbstorganisierenden Monoschichten, wie mittels STM-Untersuchungen entsprechender Monolagen auf hoch geordnetem Graphit (HOPG) gezeigt werden konnte.



Im Weiteren wurden nun unsymmetrisch-substituierte Oligothiophene [**R_{20L}-2T-R_{20V}**]-[**R_{20L}-6T-R_{20V}**] synthetisiert, um den Einfluss auf das Absorptionsverhalten und die Fluoreszenz der unterschiedlichen Rest untereinander vergleichen zu können. Dabei stellte sich heraus, dass die unsymmetrisch substituierten Oligothiophene [**R_{20L}-5T-R_{20V}**] und [**R_{20L}-6T-R_{20V}**] bei Zugabe von Methanol eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und das Auftreten von bathochromen Schultern zeigten.



Bei vielen der verschieden substituierten Oligothiophene [**R_{20V}-5T**], [**R_{20L}-4T**], [**R_{20L}-3T-R_{20L}**], [**R_{20L}-4T-R_{20L}**], [**R_{20L}-dik.5T-R_{20L}**], [**R_{20L}-dik.7T-R_{20L}**], [**R_{20V}-6T-R_{20V}**], [**R_{20V}-7T-R_{20V}**], [**R_{20V}-8T-R_{20V}**], [**R_{20V}-dik.9T-R_{20V}**], [**R_{20V}-9T-R_{20V}**] konnten thermotrope flüssigkristalline Phasen durch die differentielle Wärmekalorimetrie (DSC) und im Polarisationsmikroskop detektiert werden.

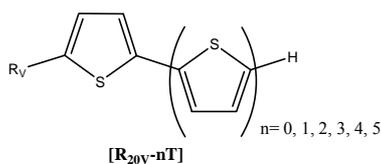
Diese Arbeit sollte dazu beitragen, ein Verständnis dafür zu bekommen, welchen Einfluss lineare und verzweigte Substituenten bei Oligothiophenen auf die Vororganisation in Lösung und im Festkörper und auf die thermischen Eigenschaften haben. Mit den gewonnenen Erkenntnissen können wichtige Rückschlüsse für die spätere Anwendung dieser Materialien als elektronische Bauteile gezogen werden.

7 Summary

In the past years, academic and industrial research was focused on the field of organic electronics promoted by the development of a flexible, efficient and low-cost alternative to the established silicon technology. One of the promising candidates in the field of organic field effect transistors (OFET) is based on oligothiophenes, which found application as semiconducting material because of their high charge carrier mobilities. They are also employed as solar cells because of their high absorption in the low energy part of the terrestrial sun spectrum, and in the field of organic light emitting diodes (OLED) because of their potentiality to emit light induced by energy.

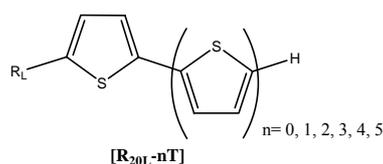
A main objective of this thesis has been the synthesis and the characterisation of long ($n > 6$) defined oligo- and polythiophenes without β -substitution, synthesised via a soluble precursor, which combine the outstanding high charge carrier mobilities and the solution processibility of the α - and α,ω -oligothiophenes. Furthermore, in order to manufacture cost effective OFETs it is desirable to substitute the expensive mono-crystalline silicon which in turn makes these novel oligothiophenes even more promising candidates.

The synthesis of the mono-alkylated branched oligothiophenes [**R_{20V-nT}**] is based on the successive built-up of the oligothiophene chain. Thereby the compounds [**R_{20V-1T}**]-[**R_{20V-3T}**] are prepared directly by a splitting of LiBr from [1T-Li], [2T-Li] and [3T-Li], respectively, and 1-bromo-2-octyl-dodecane. The longer mono substituted (branched) oligothiophenes are synthesized by Stille-type cross coupling reactions. Therefore [**R_{20V-1T}**]-[**R_{20V-3T}**] were converted to the stannylated compounds which were coupled with the mono brominated thiophene, bithiophene and terthiophene, respectively, to obtain the long α -substituted oligothiophenes. Hence, it was possible to obtain oligothiophenes of different lengths in excellent yields, exhibiting a thiophene chain length up to a hexamer. Valuable structure-property relationships have been established by optical and thermal measurements for this series which provides important information for the fabrication of OFETs.

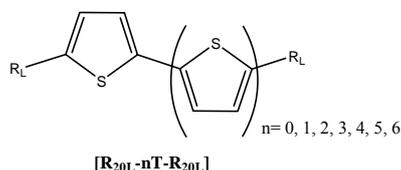


Based on the first series the mono-alkylated linear oligothiophenes [**R_{20L-nT}**] have also been synthesised. The same synthetic strategy is used for the mono-alkylated branched once to obtain [**R_{20L-1T}**]-[**R_{20L-6T}**] in good yields.

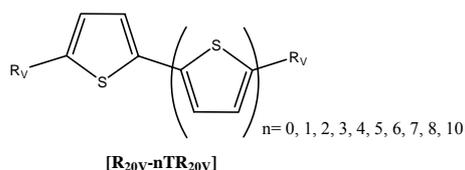
In optical measurements of compound **[R_{20L}-6T]**, a time dependent pre-organization in solution is found. Literature describes this as H-aggregation which is indicated by a hypsochromic shift in the UV/Vis spectra. By adding a bad solvent to the solutions of **[R_{20L}-5T]** and **[R_{20L}-4T]** the same hypsochromic shift is obtained. A parallel orientation of the molecules in solution is responsible for the shift, which is advantageous for the mobility of the charge carriers in electrical devices.



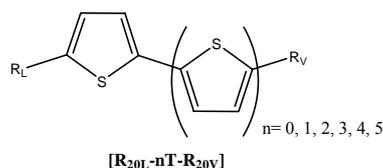
In order to evaluate the scope and the limitation of this novel class of compounds, the effect of different alkyl-residues on optical and thermal properties was investigated. In this respect, linear α,ω -oligothiophenes **[R_{20L}-1T-R_{20L}]**-**[R_{20L}-7T-R_{20L}]** were synthesized and studied. Thereby the synthesis of **[R_{20L}-5T-R_{20L}]** and **[R_{20L}-7T-R_{20L}]** is based on a soluble precursor **[gesch.dik-Br]** which forms the products by a combination of coupling and ring closing reactions in good yields. Without using this soluble precursor also a conversion was found but with poor yields. Also here H-aggregation of the oligomers is detected by UV/Vis and fluorescence spectroscopy.



Another goal of this thesis has been the synthesis of long oligothiophenes **[R_{20V}-1T-R_{20V}]**-**[R_{20V}-11T-R_{20V}]** without β -substituents, which find application as OFET materials. By using the branched alkyl chain and the soluble precursor **[gesch.dik-Br]**, it was possible to obtain hitherto the longest defined oligothiophene **[R_{20V}-11T-R_{20V}]** without polymeric or β -substituents. Also a time and solvent dependent aggregation is observed for the longer oligothiophenes **[R_{20V}-7T-R_{20V}]**-**[R_{20V}-11T-R_{20V}]**. The aggregation was indicated by a bathochromic shift and shoulders in the UV/Vis-spectra and by a decrease of the fluorescence intensity. Beyond they are a promising class of compounds for self assembly monolayers, which was demonstrated by STM-analysis on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG).



Furthermore, unsymmetrical substituted oligothiophenes $[R_{20L-2T-R_{20V}}]$ - $[R_{20L-6T-R_{20V}}]$ have been synthesized to compare the effect of the different substituents on absorption and fluorescence. By adding methanol to the unsymmetrically substituted oligothiophenes $[R_{20L-5T-R_{20V}}]$ and $[R_{20L-6T-R_{20V}}]$, a hypsochromic shift of the absorption maximum and the appearance of bathochromic shoulders was achieved.



By using differential scanning calorimetry (DSC) and polarization microscopy some thermotropic liquid crystalline phases could be detected by the different substituted oligothiophenes $[R_{20V-5T}]$, $[R_{20L-4T}]$, $[R_{20L-3T-R_{20L}}]$, $[R_{20L-4T-R_{20L}}]$, $[R_{20L-dik.5T-R_{20L}}]$, $[R_{20L-dik.7T-R_{20L}}]$, $[R_{20V-6T-R_{20V}}]$, $[R_{20V-7T-R_{20V}}]$, $[R_{20V-8T-R_{20V}}]$, $[R_{20V-dik.9T-R_{20V}}]$ and $[R_{20V-9T-R_{20V}}]$ respectively.

This thesis contributes to the comprehension, which effect do linear and branched alkyl residues have on the pre-organisation in solution, in solid and for thermal properties. With the gained insights important conclusions can be drawn for the later application of these materials in electronic devices.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 578.
- [2] G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgui, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581.
- [3] G. Malliaras, R. Friend, *Physics Today* **2005**, 53-58.
- [4] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley VCH, Weinheim, **1999**.
- [5] J. A. Rogers, Z. Bao, M. Meier, A. Dodabalapur, O. J. Schueller, G. M. Whitesides, *Synth. Met.* **2000**, *115*, 5.
- [6] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741.
- [7] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, *265*, 1684.
- [8] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Massaro, *IBM J. RES. & DEV.* **2001**, *45*, 11.
- [9] S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, N. M. Alpatova, M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 579.
- [10] M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792.
- [11] A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4721.
- [12] X. Zhang, A. P. Cote, A. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502.
- [13] H. Usta, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034.
- [14] Y. Nicolas, P. Blanchard, J. Roncali, M. Allain, N. Mercier, A.-L. Deman, J. Tardy, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3513.
- [15] H. Rath, J. Sankar, V. PrabhuRaja, T. K. Chandrashekar, B. S. Joshi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5445.
- [16] P. Bäuerle, *Habilitationsschrift*, Stuttgart, **1994**.
- [17] T. Yamamoto, S. K., A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9.
- [18] J. W.-P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 2869.
- [19] M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Chung, F. Moraes, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.* **1984**, *9*, 77.
- [20] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.-h. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [21] K. R. Carter, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6757.
- [22] E. C. Hagberg, D. A. Olson, V. V. Sheares, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4748.
- [23] R. L. Elschenbaumer, K.-Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169.
- [24] K. Yoshino, S. Nakajima, S. Fuji, R. Sugimoto, *Polym. Commun.* **1987**, *28*, 309.
- [25] J. R. Reynolds, J. P. Ruiz, A. D. Child, K. Nayak, D. S. Maynick, *Macromolecules* **1991**, *117*.
- [26] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. DiToro, M. Colonna, D. Iarossi, F. Goldoni, A. Bogini, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8285.
- [27] M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
- [28] R. Miyakoshi, Akihiro, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542.
- [29] J. Krömer, P. Bäuerle, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3785.
- [30] D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, *Chem. Abstr.* **1990**, *114*.
- [31] R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1997**, *7*, 557.
- [32] I. Colon, D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627.

- [33] S. Trabattoni, S. Laera, R. Mena, A. Papagni, A. Sassella, *J. Mater. Chem.* **2003**, *14*, 171.
- [34] W. Su, S. Urgaonkar, P. A. McLaughlin, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16433.
- [35] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295.
- [36] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.
- [37] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4808.
- [38] B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 352.
- [39] S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 197.
- [40] A. Lützen, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2292.
- [41] P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1998**, 2657.
- [42] M. Melucci, G. Barbarella, M. Zambianchi, P. D. Pietro, A. Bongini, *J. Org. Chem.* **2003**, *69*, 4821.
- [43] T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1211.
- [44] C. L. Huisman, A. Huijser, H. Donker, J. Schoonmann, A. Goosens, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5557.
- [45] A. Merz, F. Ellinger, *Synthesis* **1991**, 462.
- [46] H. Stetter, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 693.
- [47] T.-m. H. Luo, E. LeGolf, *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, *39*, 325.
- [48] P. J. Stang, F. Diederich, *Moderne Acetylen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, **1995**.
- [49] N. Kiriy, E. Jähne, A. Kiriy, H.-J. Adler, *Macromol. Symp.* **2004**, *210*, 359.
- [50] N. Kiriy, E. Jähne, H.-J. Adler, M. Schneider, A. Kiriy, G. Gorodyska, S. Minko, D. Jehnichen, P. Simon, A. A. Fokin, M. Stamm, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 707.
- [51] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Nehr, U. Asawapirom, U. Scherf, *Chem. Mater* **2005**, *17*, 781.
- [52] K. Faid, M. Fréchette, M. Ranger, L. Mazerolle, I. Lévesque, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1390.
- [53] C. Roux, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 620.
- [54] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, A. Gies, W. Nonidenz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8735.
- [55] M. Hempenius, B. Langeveld-Voss, J. v. Haare, R. Janssen, S. Sheiko, J. Spatz, M. Möller, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798.
- [56] J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malefant, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7038.
- [57] A. F. M. Kilbinger, W. J. Feast, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1777.
- [58] H.-J. Engelhaaf, P. Bäuerle, K. Rauer, V. Hoffmann, D. Oelkrug, *Synthetic Metals* **1993**, *61*, 143.
- [59] A. F. M. Kilbinger, A. P. H. J. Schenning, F. Goldoni, W. J. Feast, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1820.
- [60] A. P. H. J. Schenning, A. F. M. Kilbinger, F. Biscarini, M. Cavallini, H. J. Cooper, P. J. Derrick, W. J. Feast, R. Lazzaroni, P. Leclère, L. A. McDonell, E. W. Meijer, S. C. J. Meskers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1269.
- [61] O. Henze, W. J. Feast, F. Gardebien, P. Jonkheijm, R. Lazzaroni, P. Leclère, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5923.
- [62] L. Jiang, R. C. Hughes, D. Y. Sasaki, *Chem. Commun.* **2004**, 1028.
- [63] M. Pope, C. E. Svenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon, Oxford, **1982**.
- [64] E. D. Commo, M. A. Loi, M. Murgia, R. Zamboin, M. Muccini, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4277.

- [65] F. Garnier, A. Yassar, R. Hjlouai, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
- [66] P.-G. d. Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals, Vol. 2*, Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- [67] A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13480.
- [68] R. Azumi, G. Götz, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 544.
- [69] T. Yasuda, K. Kishimoto, T. Kato, *Chem. Commun.* **2006**, 3399.
- [70] Y. Geng, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1634.
- [71] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C.-. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Löglund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121.
- [72] R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Physics World* **1999**, *12*, 35.
- [73] <http://www.chipcenter.com/eexert/dbraun/main.html>, **2000**.
- [74] A. Bernanose, M. Comte, P. Vounaux, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1953**, *50*, 64.
- [75] U. Albrecht, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1995**, *199*, 207.
- [76] Y.-H. Tak, H. Vestweber, H. Bässler, A. Bleyer, R. Stockmann, H.-H. Hörhold, *Chem. Phys.* **1996**, *212*, 471.
- [77] D. V. Khramtchenkov, V. I. Arkhipov, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 6954.
- [78] D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571.
- [79] G. Horowitz, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2021.
- [80] M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
- [81] J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13476.
- [82] M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
- [83] G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946.
- [84] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- [85] H. E. Katz, L. Torsi, A. Dodabalapur, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2235.
- [86] K. T. Nielsen, K. Bechgaard, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2005**, *38*, 658.
- [87] D. A. Scherlis, N. Marzari, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3207.
- [88] T. Bjornholm, T. Hassenkam, D. R. Greve, R. D. McCullough, M. Jayaraman, M. Savoy, C. E. Jones, J. T. McDevitt, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1218.
- [89] K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zahn, G. Yu, J. Qin, W. Hu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13281.
- [90] H. E. Katz, J. G. Laquindanum, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 633.
- [91] W. Li, T. Maddux, L. Yu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7329.
- [92] D. M. DeLongchamp, Y. Jung, D. A. Fischer, E. K. Lin, P. Chang, V. Subramanian, A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10645.
- [93] A. R. Murphy, P. C. Chang, P. VanDyke, J. Liu, J. M. J. Fréchet, V. Subramanian, D. M. DeLongchamp, S. Sambasivan, D. A. Fischer, E. K. Lin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6033.
- [94] A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, P. Chang, J. Lee, V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1596.
- [95] P. C. Chang, J. Lee, D. Huang, V. Subramanian, A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4783.
- [96] V. Duchenet, C. G. Andreu, J. M. Catel, G. Coustumer, *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1996**, *118*, 117.
- [97] Y. Miyata, T. Nishinaga, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1147.
- [98] A. Hucke, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7413.

-
- [99] A. Kreyes, *Diplomarbeit*, Ulm, **2006**.
- [100] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5286.
- [101] H.-J. Egelhaaf, P. Bäuerle, K. Rauer, V. Hoffmann, D. Oelkrug, *Synth. Met.* **1993**, *61*, 143.
- [102] M. Surin, R. Lazzaroni, W. J. Feast, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, P. Leclère, *Synth. Met.* **2004**, *147*, 67.
- [103] R. Traiphol, P. Sanguansat, T. Shikhirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1165.
- [104] S. Westenhoff, A. Abrusci, W. J. Feast, O. Henze, A. F. M. Kilbinger, A. P. H. J. Schenning, C. Silva, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1281.
- [105] R. Azumi, G. Götz, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 569.
- [106] K. Balakrishan, A. Datar, T. Naddo, J. Huang, R. Oitker, M. Yen, J. Zhao, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390.
- [107] M. Nicolas, F. Guittard, S. Géribaldi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1.
- [108] P. Leclere, M. Surin, P. Viville, R. Lazzaroni, A. F. M. Kilbinger, O. Henze, W. J. Feast, M. Cavallini, F. Biscarini, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4452.
- [109] R. S. Becker, J. S. d. Melo, A. L. Macantia, F. Elisei, *Pure & Appl. Chem* **1995**, *67*.
- [110] M. Takahashi, K. Masui, H. Sekiguchi, K. Nobuhiko, A. Mori, M. Funahashi, N. Tamaoki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10930.
- [111] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757764.
- [112] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, **1988**.
- [113] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Susuki, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347.
- [114] H. Wynberg, J. Metselaar, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 1.
- [115] C. Strässler, N. E. Davis, E. T. Kool, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 2160.
- [116] P. Bäuerle, F. Würthner, G. Götz, F. Effenberg, *Synthesis* **1993**, 1099.
- [117] S. Kotani, K. Shiina, K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 403.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit, die zwischen Dezember 2003 und Dezember 2006 in der Abteilung Organische Chemie III/Makromolekulare Chemie an der Universität Ulm entstanden ist, wäre ohne die Mithilfe einer Vielzahl an Personen nicht möglich gewesen und deshalb gebührt ihnen mein besonderer Dank:

Universität

Prof. Dr. Katharina Landfester für alles, insbesondere für die interessante und aktuelle Themenstellung sowie für ihr stetes Interesse, die zahlreichen Diskussionen und die sehr guten Arbeitsbedingungen.

Dr. Ulrich Ziener für sein stetes Interesse, seine ständige Hilfsbereitschaft und für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen.

PD Dr. Jürgen Schatz für das erstellen des Zweitgutachtens und seine doch immer aufmunternde Worte.

Den Sekretärinnen Frau Renzer und Christine Urban für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei organisatorischen Angelegenheiten.

Christoph Meier, Omayma Ghazy und Andreas Kreyes für die nette Atmosphäre in unserem „kleinen“ Labor.

Andreas Schatzinger für seine Hilfe mit dem „Computer“ und den Programmen.

Magdalene Zimmermann und Günther Weber für ihre Hilfsbereitschaft.

Marlies Fritz und Elvira Kaltenecker für die Aufnahme von DSC-Kurven und IR-Spektren.

Mike Wendel und Carola Hoffmann für die GPC- und AFM-Messungen.

Allen Abteilungsmitgliedern der Organischen Chemie III der Universität Ulm für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Klima auch außerhalb der Uni, insbesondere Marcel Ruppert, Dr. Clemens Weiss, Dr. Anna Musyanovych, Jean-Baptiste Doucet, Anitha Ethirajan, Nicole Jagielski, Maria-Verana Kohnle, Eyk Schreiber, Nico Steiert, Sonja Theisinger, Marissa Volz, Yaren Özlem, Axel Schaz, Luis Madrigal und Daniel Crespy.

Dr. Udo Werz und Ulrich Ziegler für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Dr. Markus Wunderlin für das Anfertigen der Massenspektren.

Vielen Kochknechten, die mit ihrem großen Einsatz an dieser Arbeit mitgewirkt haben, insbesondere Jochen Gülcher, Nico Boschardt, Eugen Aschenbrenner und Christoph Hauser.

Privat

Meinen Eltern, die mich während der ganzen Zeit in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Meinen Schwestern, die viel mit mir durchmachen mussten.

Meiner Freundin Sandra für ihre umfassende Unterstützung und vieles mehr.

Meiner Oma für ihr großes Interesse an dieser Arbeit.

Andi, Vera, Tilmann (Ranzo), Oli, Lutz, Timo, Rüdiger, Sonja für die wunderschöne Zeit und manches Fest mit euch in Ulm.

Spitz, der sich als DC-Spezialist verdient gemacht hat.

Frau Jahn, die mich motivierte, überhaupt Chemie zu studieren.

Katrin, Anika, Zlatan, Gunnar, Jörg und allen anderen aus Gaildorf, die mich während dieser Zeit begleitet haben.

Publikationsliste

Ellinger, S.; Hackenberg, R.; Ballschmiter, K.

Determination of log Kow values for polybromo diphenyl ether (PBDEs) by Capillary Gas Chromatography and by Total Surface Area (TSA) Correlation

Organohalogen Compounds **2003**, 63, 341-344

Ballschmiter, K.; Ellinger, S.; Hackenberg, R.

High-Resolution Gas Chromatography Retention Data as a Basis for the Estimation of Kow Values Using PCB [Polychlorinated Biphenyl] Congeners as Secondary Standards.

Environmental Science and Technology **2004**, 38(7), 2288

Ballschmiter, K.; Klingler, D.; Ellinger, S.; Hackenberg, R.

High-resolution gas chromatography retention data as a basis for estimation of the octanol-water distribution coefficients (Kow) of PCB: the effect of experimental conditions.

Analytical and Bioanalytical Chemistry **2005**, 382(8), 1859-1870.

Grigalevicius, S.; Forster, M.; Ellinger, S.; Landfester, K.; Scherf, U.

Excitation Energy Transfer from Semi-conducting Polymer Nano-particles to Surface-bound Fluorescent Dyes.

Macromolecular Rapid Communication **2006**, 27, 200-202

Ellinger, S.; Ziener, U.; Thewalt, U.; Landfester, K.; Möller, M.

Synthesis of a α,ω -substituted nonathiophene via a protected soluble diketoprecursor
(in preparation)

Ellinger S.; Ziener U.; Landfester K.; Möller M.

Comparison of linear and branched α,ω -substituted oligothiophenes
(in preparation)

Vorträge und Posterbeiträge

Ellinger, S.

The 23rd International Symposium (Dioxin) On Halogenated Environmental Pollutants and Persistent Organic Pollutants, Boston, Massachusetts, USA, August 24-29, **2003**

[Oral Contribution: *Determination of log Kow values for polybromo diphenyl ether (PBDEs) by Capillary Gas Chromatography and by Total Surface Area (TSA) Correlation*]

Ellinger, S.

European Postgraduate Industry Study Tour, Cologne, Manchester, England, June 5-9, 2005

[Poster presentation: *Combination of a Ring Closing and a Coupling Strategy to obtain long α,ω -substituted Oligothiophenes*]

Ellinger, S.

1 st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, August 27-31, **2006**

[Poster presentation: *Long oligothiophenes obtained by a soluble precursor*]

Curriculum Vitae

Name: Stefan Ellinger
Date of Birth: 1/24/1978
Place of Birth: Schwäbisch Hall, Germany
Nationality: German



Education *University of Ulm, Germany* **December 2003
to December 2006**

Dissertation in Chemistry (corresponds to Ph.D degree);
Thesis: *Synthesis and characterization of α -, α,ω -substituted Oligo-
and Polythiophenes*
Supervisor: Prof. Dr. K. Landfester

University of Ulm, Germany **September 2003**

Diplom in Chemistry (corresponds to M.Sc. degree)
Thesis: *Calculation of $\log K_{ow}$ distribution constant and the occurrence
in fishes of brominated flame retardants of Bromcal DE type.*
Supervisor: Prof. Dr. K. Ballschmiter

University of Ulm, Germany **February 2003**

Vordiplom in Chemistry (corresponds to bachelor degree)

Scholastic *Technisches Gymnasium Schwäbisch Hall, Germany* **June 1998**
Education Abitur (corresponds to A-levels)

Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 2003 bis Dezember 2006 in der Abteilung Organische Chemie III/ Makromolekulare Chemie der Universität Ulm erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ulm den 24.10.2006

Stefan Ellinger