



ulm university universität  
uulm

**Institut für Organische Chemie III - Makromolekulare Chemie und Organische  
Materialien**

**Synthese von langen Oligothiophenen mit  
variablen  $\alpha,\omega$ -Substituenten zur Steuerung der  
Selbstorganisation**

**Dissertation**

**Zur Erlangung des Doktorgrades**

**Dr. rer. nat.**

**der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Ulm**

**vorgelegt von**

**Andreas Kreyes**

**aus Ulm**

**Ulm 2010**

**Amtierender Dekan:**

**Prof. Dr. A. Groß**

**1. Gutachterin:**

**Prof. Dr. K. Landfester**

**2. Gutachter:**

**PD Dr. U. Ziener**

**Tag der Promotionsprüfung:**

**30.04.2010**

**Für meine Mutter**



---

# Inhaltsverzeichnis

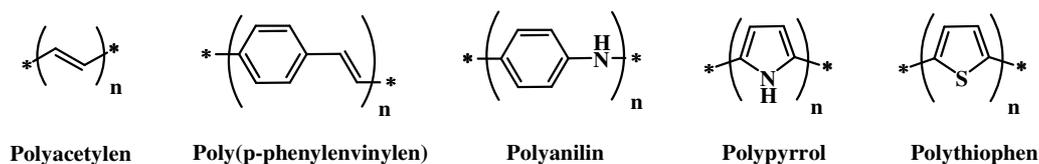
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie und Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Synthese von <math>\alpha,\omega</math>-substituierten Oligothiophenen.....</b>	<b>4</b>
2.1.1	C-C-Kupplungsreaktionen .....	4
2.1.2	Ringschlussreaktionen aus acyclischen Vorstufen.....	8
<b>2.2</b>	<b>Der organische Feldeffekttransistor (OFET) .....</b>	<b>11</b>
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise des OFET .....	11
2.2.2	Ladungstransport im OFET.....	14
<b>2.3</b>	<b>Molekulares Design .....</b>	<b>16</b>
2.3.1	Lineare Oligo- und Polythiophene .....	17
2.3.2	Mehrdimensionale Oligothiophene .....	19
<b>2.4</b>	<b>Selbstorganisation von Oligothiophenen.....</b>	<b>21</b>
2.4.1	Flüssigkristalline Phasen .....	21
2.4.2	Aggregation von Oligo- und Polythiophenen in Lösung .....	24
<b>3</b>	<b>Motivation und Zielsetzung.....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese.....</b>	<b>31</b>
4.1.1	Aufbau der verschiedenen Substituenten .....	31
4.1.2	Synthese der monosubstituierten Oligomere.....	37
4.1.3	Synthese der disubstituierten Oligomere.....	40
<b>4.2</b>	<b>Selbstorganisation in Lösung .....</b>	<b>45</b>
4.2.1	UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie.....	45
4.2.2	Bestimmung der Aggregatgröße durch dynamische Lichtstreuung.....	66

---

<b>4.3</b>	<b>Thermisches Verhalten .....</b>	<b>68</b>
4.3.1	Septithiophene [R-7T-R].....	69
4.3.2	Höhere Oligothiophene [R-nT-R] .....	84
<b>4.4</b>	<b>Transistor-Eigenschaften der Septithiophene .....</b>	<b>86</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>90</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>90</b>
<b>5.2</b>	<b>Käuflich erworbene Chemikalien .....</b>	<b>90</b>
<b>5.3</b>	<b>Darstellung literaturbekannter Verbindungen .....</b>	<b>91</b>
<b>5.4</b>	<b>Darstellung von nicht literaturbekannten Verbindungen.....</b>	<b>92</b>
5.4.1	Trialkylsilane.....	92
5.4.2	Monosubstituierte Thiophene [1T-R].....	95
5.4.3	Stannylierte Thiophene [Sn-1T-R].....	103
5.4.4	Monosubstituierte Bithiophene [2T-R] .....	107
5.4.5	Stannylierte Bithiophene [Sn-2T-R] .....	114
5.4.6	Monosubstituierte Terthiophene [3T-R] .....	118
5.4.7	Monosubstituierte Quaterthiophene [4T-R].....	124
5.4.8	Monosubstituierte Quinquethiophene [5T-R] .....	129
5.4.9	Stannylierte höhere Oligothiophene [Sn-nT-R] .....	131
5.4.10	Disubstituierte Septithiophene und deren Vorstufen .....	133
5.4.11	Disubstituierte Nonathiophene und Vorstufen .....	153
5.4.12	Disubstituierte Undecathiophene und Vorstufen .....	159
5.4.13	Disubstituiertes Tridecathiophen und Vorstufen.....	163
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>165</b>
<b>7</b>	<b>Summary .....</b>	<b>169</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>173</b>

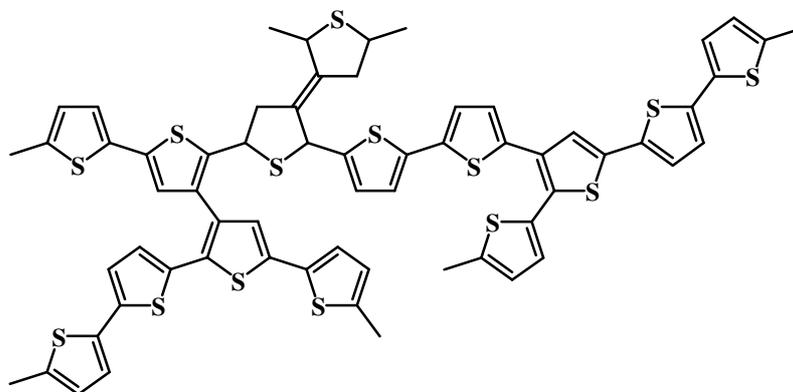
# 1 Einleitung

In den 1970er Jahren wurde mit Polyacetylen das erste organische elektrisch leitfähige Material entdeckt<sup>[1]</sup>. Wegen seiner Instabilität wurden in der Folgezeit andere polymere Materialien entwickelt, die ebenfalls konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme, die wichtigste Voraussetzung für elektrische Leitfähigkeit, beinhalten. Dazu gehören unter anderem Poly(para-phenylenvinylen), Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen<sup>[2]</sup> (siehe Abbildung 1).



**Abbildung 1: Leitfähige Polymere mit konjugierten  $\pi$ -Systemen.**

Wegen der unkontrollierten Synthesebedingungen weisen die oben genannten Polymere jedoch einige gravierende Nachteile auf, weswegen sie für die industrielle Verwendung als Halbleitermaterialien wenig geeignet sind. Aufgrund des ausgedehnten  $\pi$ -Systems sind diese Verbindungen unlöslich, unschmelzbar und nicht verdampfbar, was sie für die Prozessierung, z.B. zu dünnen Filmen, unbrauchbar macht. Hinzu kommen außerdem noch verschiedenartige strukturelle Defekte (Abbildung 2), sowie die bei Polymeren immer auftretende Kettenlängenverteilung, die sich nachteilig auf das Ordnungsverhalten der Moleküle auswirken.



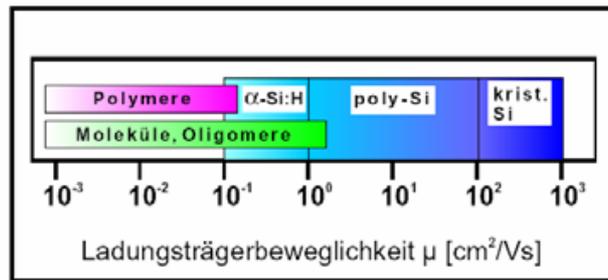
**Abbildung 2: Schematische Darstellung der realen Struktur von Polythiophen.**

Daraufhin wurden die entsprechenden niedermolekularen Oligomere als Modellverbindungen synthetisiert. Deren definierter Aufbau ermöglichte das Studium ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der konjugierten Kettenlänge, wodurch das Verhalten von idealen Polymeren extrapoliert werden sollte. Es stellte sich jedoch bald die Überlegenheit von oligomeren Materialien gegenüber Polymeren heraus, weswegen sich das Interesse der Forschung ab den späten 1980er Jahren auf diese konzentrierte.

Oligothiophene bzw. organische Verbindungen, die Oligothiophene als Struktureinheit enthalten, gehören wegen ihrer herausragenden Eigenschaften zu den am intensivsten erforschten Materialien. Hinzu kommt, dass der Ausgangsstoff Thiophen leicht zugänglich ist und Funktionalisierungen leicht möglich sind.

Anwendung finden Oligothiophene und andere leitfähige organische Materialien wegen ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften als Halbleiter in elektronischen Bauteilen. Die wichtigsten Vertreter sind Solarzellen, Leuchtdioden (LEDs) und Feld-Effekt-Transistoren (FETs)<sup>[3-6]</sup>. Die benötigten dünnen Filme müssen im Gegensatz zu herkömmlichen anorganischen Materialien wie Silizium nicht mehr durch Aufdampfen im Hochvakuum aufgebracht, sondern können aus Lösung abgeschieden werden, was die hergestellten Produkte durch den geringeren apparativen und energetischen Aufwand wesentlich kostengünstiger werden lässt<sup>[7]</sup>. Zudem lassen sich durch Beschichtungsmethoden wie z. B. Spin-coating, Stempeln oder Drucken in kurzer Zeit große Stückzahlen produzieren. Ein dritter entscheidender Vorteil ist die Möglichkeit der Verwendung flexibler Kunststofffolien (z.B. PET) als Substrate für die Bauteile. Da auch die restlichen Komponenten eine gewisse mechanische Flexibilität aufweisen, bleibt die Funktion selbst im gebogenen Zustand noch erhalten<sup>[8,9]</sup>. Dadurch wurde die Bezeichnung „Plastic Electronics“ geprägt.

Feld-Effekt-Transistoren sind elektronische Schalter und stellen einen Kernbestandteil der Mikroelektronik dar. Die für Computerchips benötigte Leistungsfähigkeit von einkristallinem Silizium (z. B. sehr kleine Schaltzeiten, hohe Ladungsträgermobilitäten) kann von organischen Materialien wohl nie erreicht werden. Jedoch wurden in den letzten Jahren OFETs hergestellt, deren Ladungsträgermobilitäten die von amorphem Silizium übertreffen<sup>[10-12]</sup> (siehe Abbildung 3).



**Abbildung 3: Ladungsträgermobilitäten von organischen Verbindungen im Vergleich zu Silizium.**

Aus der Möglichkeit einer großflächigen, schnellen und äußerst billigen Produktion von Transistoren resultieren einige Produkte aus dem Niedrigleistungsbereich, die teilweise bereits Marktreife erlangt haben. Dazu gehören unter anderem RFID-Transponder (Radio frequency identification)<sup>[13, 14]</sup>, Transistoren zur Ansteuerung von Bildpixeln in flexiblen Displays<sup>[15]</sup> (z.B. in Mobiltelefonen, PDA), mit Schaltkreisen bedruckte Folien zur kabellosen Stromübertragung<sup>[16]</sup>, OLETs (Organic light emitting transistor)<sup>[17]</sup>, elektronische Zeitungen<sup>[18]</sup> sowie Sensoren zur Detektion von Gasen und Biomolekülen<sup>[19-21]</sup>.

Der Inhalt dieser Arbeit besteht in der Synthese von langen  $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophenen und deren Charakterisierung hinsichtlich ihres Selbstorganisationsverhaltens in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der endständigen Substituenten.

## 2 Theorie und Grundlagen

### 2.1 Synthese von $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophenen

In der Literatur ist eine Vielzahl verschiedener Möglichkeiten zur Synthese von Oligothiophenen beschrieben<sup>[2]</sup>. Sie lassen sich in zwei verschiedene Kategorien unterteilen. Zum einen wurden zahlreiche Methoden zur direkten Knüpfung von  $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ -Einfachbindungen zwischen zwei Thiopheneinheiten entwickelt. Diese Kupplungsreaktionen werden meistens durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert. Daneben können Thiophene auch durch Ringschlussreaktionen aus verschiedenen acyclischen Vorstufen hergestellt werden. In dieser Arbeit wurden Oligothiophene durch Kombination von Reaktionen aus beiden Gruppen hergestellt.

#### 2.1.1 C-C-Kupplungsreaktionen

##### 2.1.1.1 Elektrochemische oxidative Kupplung

Bei der elektrochemischen oxidativen Kupplung wird das eingesetzte Edukt zunächst durch Abgabe eines Elektrons oxidiert. Durch Rekombination von zwei entstandenen Radikalkationen wird die Kupplung bewirkt. Anschließend werden zwei Protonen abgegeben, wodurch Neutralität und Aromatizität wiederhergestellt werden (siehe Abbildung 4).

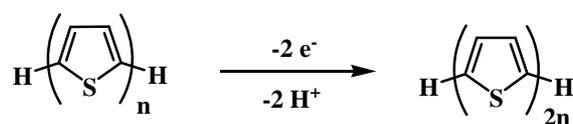


Abbildung 4: Elektrochemische oxidative Kupplung von Thiophen.

Mit dieser Methode können sowohl definierte Oligomere durch Dimerisierung von einfach substituierten Edukten als auch Polythiophene aus Thiophen hergestellt werden. Nachteil dieses Reaktionstyps ist allerdings die fehlende Regioselektivität, da das Radikalkation über den gesamten Ring delokalisiert ist und somit auch Fehlverknüpfungen über die  $\beta$ -Position möglich sind.

### 2.1.1.2 Chemische oxidative Kupplung

Bei der chemischen oxidativen Kupplung werden durch das Oxidationsmittel  $\text{FeCl}_3$  Radikalkationen erzeugt. Die Dimerisierung erfolgt dann wieder durch Rekombination. Barbarella et al.<sup>[22]</sup> konnten auf diese Weise regioreguläre Oligo(3-alkylsulfanyl)thiophene herstellen. Die Regioselektivität entsteht hier durch unterschiedliche Orbitalkoeffizienten, die durch den Substituenten in 3-Position erzeugt wird.

Eine sehr weit verbreitete Variante besteht in der Verwendung von  $\text{CuCl}_2$  als Oxidationsmittel<sup>[23]</sup>. Dabei werden zunächst in-situ Thienyllithiumverbindungen durch starke Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Butyllithium (BuLi) hergestellt und diese dann mit einer äquimolaren Menge an  $\text{CuCl}_2$  versetzt (siehe Abbildung 5).

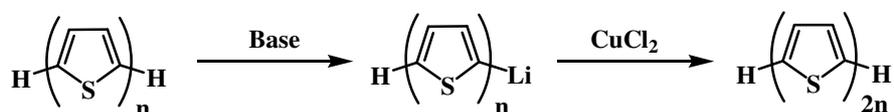


Abbildung 5: Chemische oxidative Kupplung mit  $\text{CuCl}_2$ .

Der Nachteil dieser Methode ist die Beschränkung auf symmetrische Produkte mit gerader Anzahl an Monomereinheiten.

### 2.1.1.3 Reduktive Kupplung

Die Methode der Nickel-katalysierten reduktiven Kupplung wurde von Colon et al.<sup>[24]</sup> entwickelt. Dabei findet, wie in Abbildung 6 dargestellt, eine gezielte Homokupplung von bromierten Oligothiophenen zu symmetrischen, geradzahigen Dimeren statt.

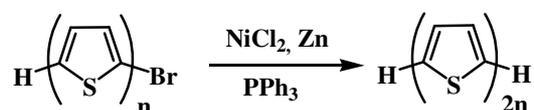


Abbildung 6: Nickel-katalysierte reduktive Kupplung von bromierten Oligothiophenen.

Die katalytisch aktive Spezies  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$  wird in-situ durch Reduktion von  $\text{NiCl}_2$  mit Zink in Anwesenheit von Triphenylphosphan erzeugt.

#### 2.1.1.4 UV-Dimerisierung

Huisman et al.<sup>[25]</sup> stellten 2004 eine weitere Methode zur Dimerisierung von Oligothiophenen vor. Die Bestrahlung von Bi- und Terthiophen führt zur Bildung von Radikalen, die dann unter Ausbildung von Quater- bzw. Sexithiophen rekombinieren. Diese Reaktion kann sowohl in Lösung als auch in dünnen Filmen durchgeführt werden.

#### 2.1.1.5 Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen

Bei Kreuzkupplungen entsteht die zu bildende C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-Einfachbindung meist durch Reaktion einer Organometall- mit einer Organohalogen- oder Organotriflatverbindung. Dadurch werden im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Methoden auch unsymmetrische Kupplungen möglich. Im Gegensatz zur klassischen Wurtz-Reaktion von Alkylhalogeniden gehen Vinyl- und Arylhalogenide diese Kupplungen aber unter Mitwirkung eines Katalysators ein. Katalysiert werden diese Reaktionen durch Phosphankomplexe der Übergangsmetalle Nickel und Palladium. Eingesetzt werden können sowohl Metall(0)- als auch Metall(II)-Verbindungen, katalytisch aktiv ist aber immer ein Metall(0)-Komplex, der gegebenenfalls in-situ erzeugt wird.

Es existieren eine ganze Reihe verschiedener Kreuzkupplungsreaktionen, die jeweils nach ihren Entdeckern benannt sind. Dazu gehören unter anderem die Heck-<sup>[26]</sup>, Sonogashira-<sup>[27]</sup>, Kumada-<sup>[28]</sup>, Suzuki-<sup>[29]</sup> und Stille-Reaktion<sup>[30]</sup>. Näher vorgestellt werden soll hier nur die Stille-Reaktion, die in dieser Arbeit angewandt wurde. In Abbildung 7 sind die allgemeine Reaktionsgleichung und der Reaktionsmechanismus dargestellt. Die Kupplung erfolgt durch die Reaktion einer „nucleophilen“ Organozinnverbindung R<sup>1</sup>-Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, wobei R<sup>1</sup> die übertragbare Gruppe ist, mit einem „Elektrophil“ R<sup>3</sup>-X.

Zunächst wird die katalytisch aktive Spezies gebildet, indem der Pd-Komplex zwei seiner Liganden abgibt (1), wodurch zwei Koordinationsstellen frei werden. Im nächsten Schritt, der „oxidativen Addition“ (2) des Elektrophils R<sup>3</sup>-X, insertiert das Metallzentrum in die C-X-Bindung und wird dabei oxidiert. Anschließend wird während der „Transmetallierung“ (3) X durch R<sup>1</sup> der Organozinnverbindung ersetzt, wodurch die beiden zu kuppelnden Komponenten an den Katalysator gebunden sind. Abschließend wird nach einer cis/trans-Isomerisierung das Produkt durch die „reduktive Eliminierung“ (4) freigesetzt und gleichzeitig die katalytisch aktive Spezies zurückgebildet.

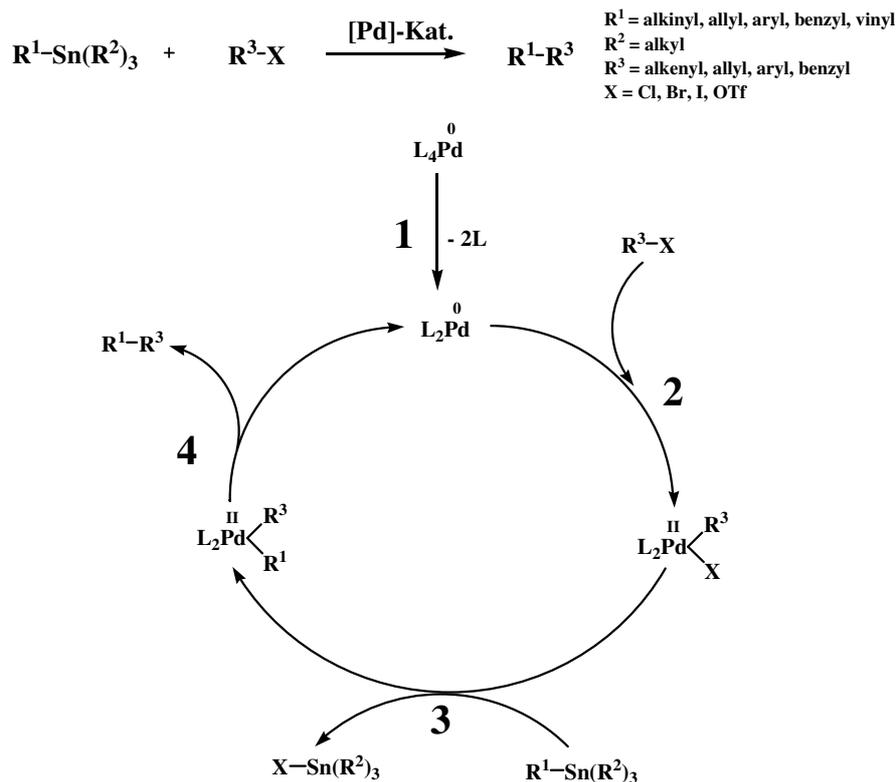


Abbildung 7: Allgemeine Reaktionsgleichung und Katalysezyklus der Stille-Kupplung.

Die Vorteile der Stille-Reaktion sind die milden Reaktionsbedingungen, die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wie z.B. CN, CHO, OH und COOR, sowie die Stabilität der Organozinnverbindungen, wenngleich diese sehr giftig sind.

Auch bei der Stille-Reaktion kann es zu zahlreichen Nebenreaktionen kommen. Dazu gehören vor allem Homokupplungsreaktionen<sup>[31-33]</sup> und unerwünschte Übertragungen der Alkylgruppen  $\text{R}^2$  anstatt  $\text{R}^1$ <sup>[34]</sup>. Allerdings sind auch einige Beispiele bekannt, bei denen solche Nebenreaktionen bei Kreuzkupplungsreaktionen gezielt ausgenutzt wurden<sup>[35]</sup>.

Eine bekannte Variante ist die Kombination von Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungen mit der Merrifield-Festphasen-Synthese. Malenfant und Fréchet<sup>[36]</sup> beschrieben 1998 die Synthese eines Quinquethiophens mit Hilfe der Stille-Kupplung. Kirschbaum et al.<sup>[37]</sup> gelang die Herstellung von Oligo(3-hexyl)thiophenen bis zum Dodecamer durch Suzuki-Reaktion.

## 2.1.2 Ringschlussreaktionen aus acyclischen Vorstufen

Verschiedene acyclische Verbindungsklassen stellen direkte Vorstufen von Thiophen dar. Dazu gehören Diacetylene, Diketosulfide und 1,4-Diketone, letztere wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

### 2.1.2.1 Synthese und Cyclisierung von Diacetylenen<sup>[2]</sup>

Thiophen-substituierte Diacetylene sind über eine mehrstufige Synthese erhältlich. Der erste Schritt besteht in der Anbindung von Acetylen an Thiophen zu 2-Ethynylthiophen, dies ist in Abbildung 8 dargestellt. Dabei wird in einer Kumada-Kupplung 2-Iodthiophen mit 1-Brom-2-(trimethylsilyl)acetylen umgesetzt und danach die Trimethylsilyl-Schutzgruppe abgespalten.

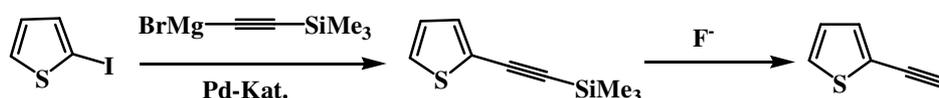


Abbildung 8: Synthese von 2-Ethynylthiophen.

Anschließend können entweder symmetrische Diacetylene durch Glaser-Kupplung oder unsymmetrische Diacetylene durch die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion erhalten werden (Abbildung 9).

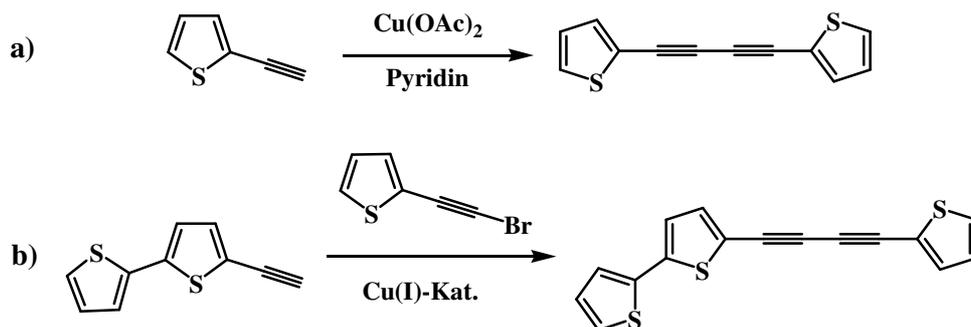


Abbildung 9: Synthese von Diacetylenen: a) symmetrisch durch Glaser-Kupplung, b) unsymmetrisch durch die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion.

Der Ringschluss zum jeweiligen Oligothiophen erfolgt dann mit Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) oder Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S) (Abbildung 10).

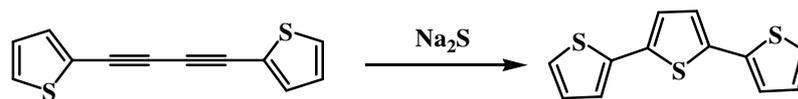


Abbildung 10: Cyclisierung von Diacetylenen am Beispiel der Synthese von Terthiophen.

### 2.1.2.2 Oligothiophene aus Diketosulfiden

Aus Chloracetylthiophen kann mit  $\text{Na}_2\text{S}$  Dithienyldiketosulfid in fast quantitativer Ausbeute hergestellt werden<sup>[38]</sup>. Mit Lawessons Reagenz (L.R.) wird anschließend der Ringschluss zum entsprechenden 1,4-Dithiin vollzogen. Die Extrusion eines der beiden Schwefelatome unter Ringverkleinerung zu Thiophen erfolgt dann durch Kochen in *o*-Dichlorbenzol (Abbildung 11). Dies geschieht allerdings nicht selektiv, sodass zwei Isomere entstehen können.

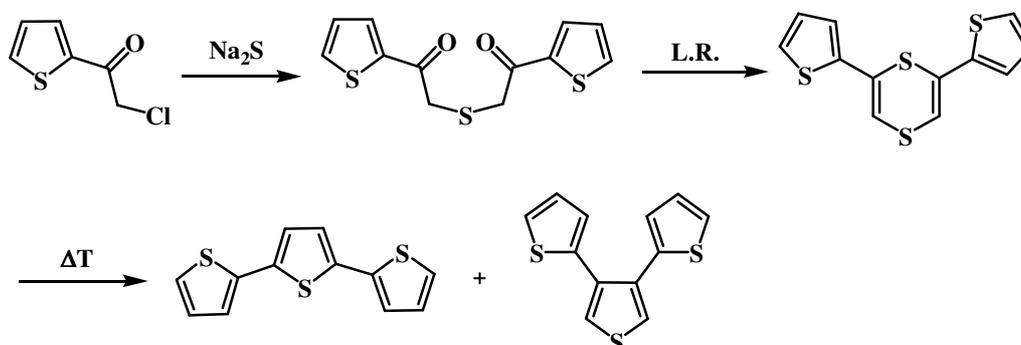


Abbildung 11: Synthese von Oligothiophenen aus 1,4-Dithiinen.

### 2.1.2.3 Cyclisierung von 1,4-Diketonen

Eine einfache Methode zur Darstellung von Oligothiophenen stellt die Cyclisierung von 1,4-Diketonen dar. Diese können auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden. Eine Möglichkeit ist eine zweistufige Synthese, deren erster Schritt in einer Mannich-Reaktion von 2-Acetylthiophen mit Formaldehyd und Dimethylamin besteht, auf die eine Stetter-Reaktion der erhaltenen Mannich-Base mit 2-Thiophencarbaldehyd<sup>[39]</sup> folgt (Abbildung 12).

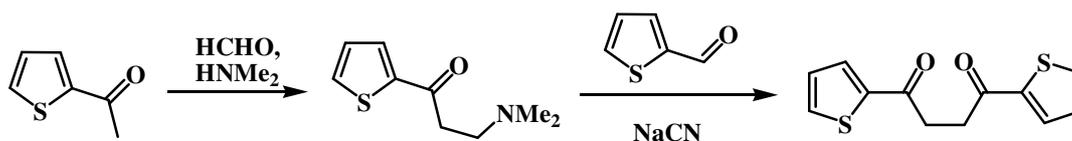


Abbildung 12: Synthese von 1,4-Diketonen durch Mannich/Stetter-Reaktion.

In dieser Arbeit erfolgte die Synthese eines dibromierten 1,4-Diketons über die zweite Möglichkeit, durch Friedel-Crafts-Acylierung von 2-Bromthiophen mit Succinylchlorid<sup>[40]</sup> (Abbildung 13).

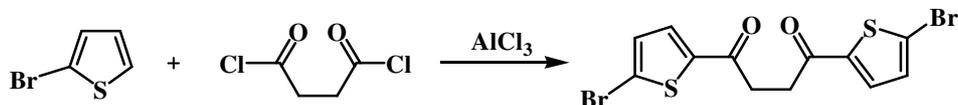


Abbildung 13: Synthese von 1,4-Diketonen durch Friedel-Crafts-Acylierung.

Der abschließende Ringschluss kann mit  $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  oder Lawessons Reagenz durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde letztere Methode angewandt. Der Mechanismus des ersten Teils der Reaktion, der Thionierung des 1,4-Diketons, ist dem der Wittig-Reaktion sehr ähnlich<sup>[41]</sup> (siehe Abbildung 14). Lawessons Reagenz steht in Lösung mit einem reaktiven Dithiophosphinylid im Gleichgewicht. Die Reaktion dieses Ylids mit einer Carbonyl-Gruppe führt zur Bildung eines Thioxaphosphetans. Aus diesem entsteht dann durch Ringöffnung ein Thioketon. Die Triebkraft dieser Reaktion ist wie bei der Wittig-Reaktion die Bildung einer sehr stabilen  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung.

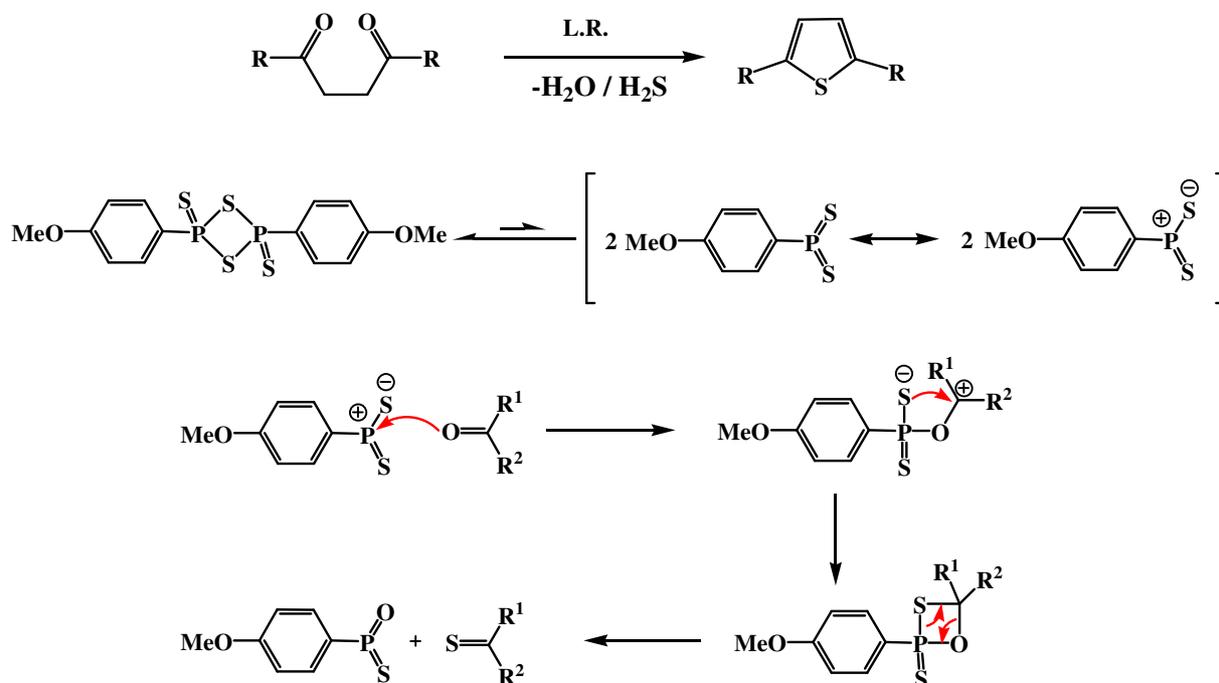


Abbildung 14: Allgemeiner Mechanismus der Thionierung von Ketonen mit Lawessons Reagenz.

Der eigentliche Ringschluss zum Endprodukt ist noch nicht vollständig aufgeklärt (siehe Abbildung 15). Er erfolgt aber wahrscheinlich über einen nucleophilen Angriff des Enols auf die benachbarte Carbonyl-Gruppe. Bei dieser kann es sich sowohl um ein Keton<sup>[42]</sup> als auch um ein Thioketon<sup>[43]</sup> handeln. Durch die abschließende Abspaltung von H<sub>2</sub>O bzw. H<sub>2</sub>S wird die Aromatizität hergestellt.

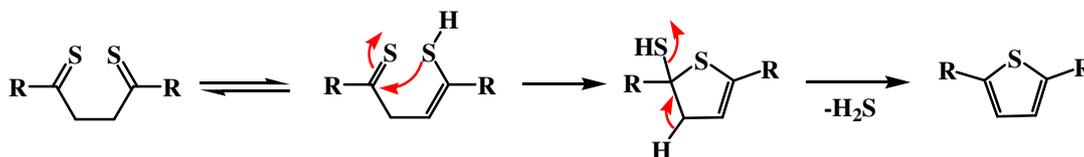


Abbildung 15: Mechanismus der Ringschlussreaktion von 1,4-Diketonen zu Thiophen.

## 2.2 Der organische Feldeffekttransistor (OFET)

Transistoren stellen das wichtigste Bauteil der Mikroelektronik dar. Sie dienen als Ein/Aus-Schalter und sind unter anderem Bestandteil von integrierten Schaltkreisen in RFID-Transpondern und werden zur Ansteuerung von Bildpixeln in Displays und als Sensoren genutzt.

Der OFET gleicht in seiner Funktionsweise dem Dünnschichttransistor, der erstmals 1962 vorgestellt wurde<sup>[44]</sup>. In OFETs wird zumindest der anorganische Halbleiter Silizium durch ein organisches Material ersetzt, das vorzugsweise durch lösungsprozessierte Verfahren wie Spin-Coating, Drucken oder Stempeln als dünner Film aufgebracht wird. Der erste OFET wurde 1986 vorgestellt und basierte auf elektrochemisch hergestelltem Polythiophen<sup>[45]</sup>.

### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise des OFET

Ein OFET besteht aus einer „Gate“-Elektrode (Tor), einer Isolatorschicht und dem dünnen organischen Halbleiterfilm, der die Elektroden „Source“ (Quelle) und „Drain“ (Abfluss) miteinander verbindet. Der Aufbau kann in unterschiedlichen Konfigurationen erfolgen. In Abbildung 16 ist die „Top-Contact“-Konfiguration dargestellt.

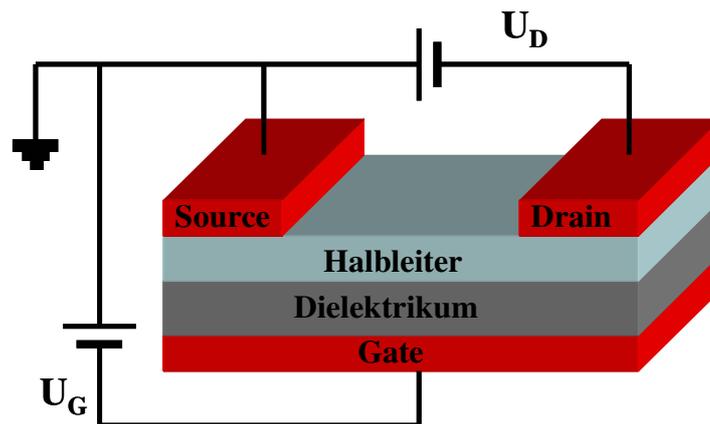


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines OFET in „Top-Contact“-Konfiguration.

In herkömmlichen OFETs besteht nur die Halbleiterschicht aus einem organischen Material, während Substrat und Gate-Elektrode aus Silizium, das Dielektrikum aus  $\text{SiO}_2$  (durch Oxidation der Siliziumoberfläche hergestellt) und Source- und Drain-Elektrode aus einem Metall, z.B. aus Gold oder Platin bestehen. Allerdings werden Anstrengungen unternommen, auch diese Komponenten durch organische Materialien zu ersetzen<sup>[8, 46-48]</sup>.

Da der organische Halbleiter nicht dotiert ist, kann bei angelegter Spannung  $U_D$  zwischen Source und Drain kein Strom fließen. Liegt dagegen zwischen Source und Gate die Spannung  $U_G$  an, entsteht im Dielektrikum wie bei einem Kondensator ein starkes elektrisches Feld. Dadurch verschieben sich HOMO (Highest occupied molecular orbital) und LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) des Halbleiters. Je nach Lage der Grenzorbitale relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  der Source-Elektrode können nun entweder Elektronen aus dem HOMO in die Elektrode oder aus der Elektrode in das LUMO fließen, wodurch an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum Ladungsträger induziert werden und ein leitfähiger Kanal zwischen Source und Drain erzeugt wird. Wird nun eine Spannung zwischen Source und Drain angelegt, kann Strom fließen. Da in den meisten organischen Materialien das HOMO näher am Fermi-Niveau der Source-Elektrode liegt als das LUMO (siehe Abbildung 17), stellen diese p-Halbleiter dar, der Ladungstransport erfolgt damit über induzierte positive „Löcher“<sup>[49]</sup>.

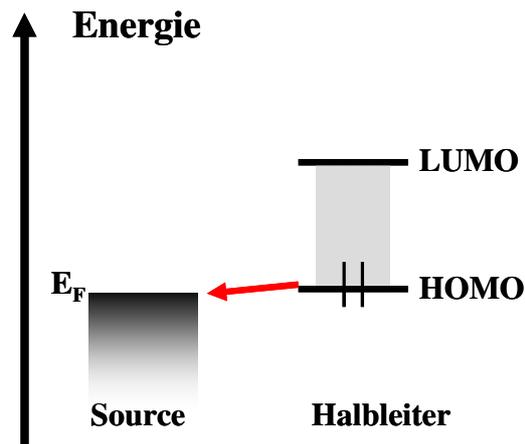


Abbildung 17: Vergleich der Lage des Fermi-Niveaus der Source-Elektrode mit den Grenzorbitale eines p-Halbleiters.

Die wichtigsten Kenngrößen eines OFET sind die Ladungsträgermobilität bzw. Feldeffektmobilität  $\mu$  sowie das Verhältnis  $I_{on}/I_{off}$  (Quotient aus  $I_D$  mit (on) und ohne (off) angelegte Gate-Spannung  $U_G$ ). In Abbildung 18 sind charakteristische Kennlinien eines OFET bei verschiedenen  $U_G$  dargestellt.

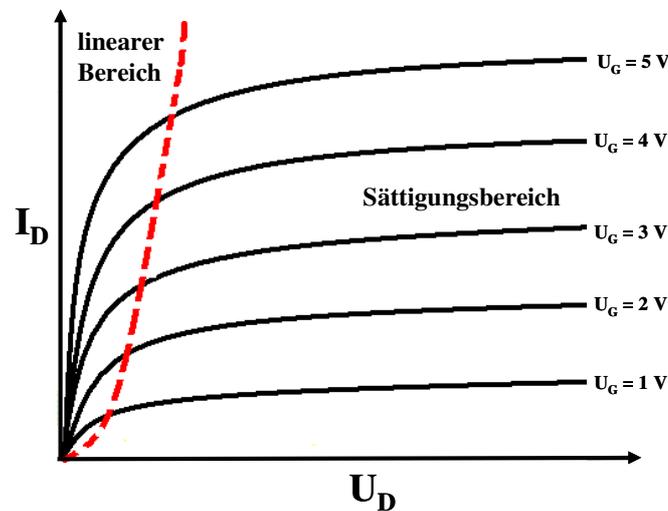


Abbildung 18:  $I_D/U_D$ -Kennlinien eines FET bei verschiedenen Gate-Spannungen. Die rote Linie beschreibt die Grenze zwischen linearem und Sättigungsbereich.

Die Ladungsträgermobilität  $\mu$  lässt sich sowohl aus dem linearen Bereich (niedrige  $U_D$ ) nach

$$I_D = C \frac{W}{L} \mu \left( U_G - U_T - \frac{U_D}{2} \right) U_D \text{ als auch aus dem Sättigungsbereich (hohe } U_D) \text{ gemäß}$$

$$I_D = C \frac{W}{2L} \mu (U_G - U_T)^2 \text{ aus der Steigung der Geraden aus den Auftragungen von } I_D \text{ bzw.}$$

$I_D^{1/2}$  gegen  $U_G$  berechnen<sup>[50]</sup>.  $C$  ist die Kapazität des Dielektrikums,  $W$  die Kanalbreite,  $L$  die Kanallänge und  $U_T$  die Schwellspannung.

Neben einem hohen Wert von  $\mu$  sind ein großes  $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnis sowie möglichst niedrige Schwellspannungen erwünscht.  $I_{off}$  kann vor allem aufgrund von ungewollter Dotierung durch eingebrachte Verunreinigungen groß sein

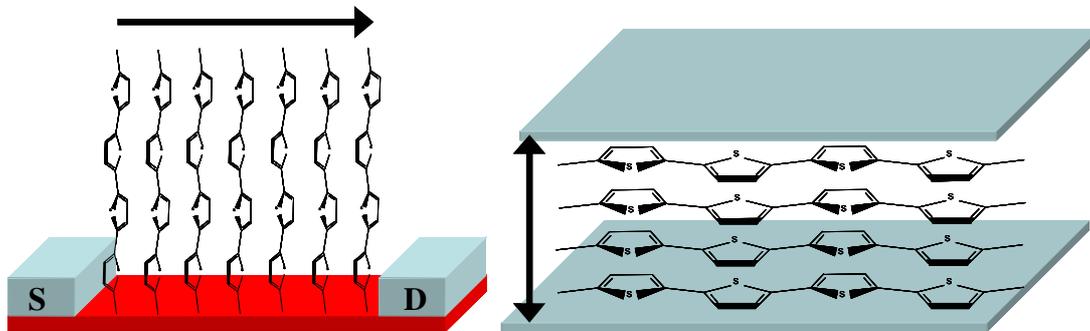
## 2.2.2 Ladungstransport im OFET

In anorganischen Halbleitern werden die einzelnen Atome durch starke kovalente oder ionische Bindungen zusammengehalten, die hoch geordnete drei-dimensionale Strukturen ausbilden. Durch stark wechselwirkende Atomorbitale findet der Ladungstransport über delokalisierte Bänder statt und wird nur durch strukturelle Defekte und Gitterschwingungen behindert. Organische Halbleiter dagegen bestehen aus einzelnen Molekülen, die nur relativ schwach durch Van-der-Waals-, Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aneinander gebunden sind.

Die am intensivsten erforschte Verbindungsklasse sind Oligo- bzw. Polythiophene, für eine möglichst hohe Ladungsträgermobilität  $\mu$  müssen diese einige Bedingungen erfüllen:

- Je größer das konjugierte  $\pi$ -System ist, je größer damit die Anzahl der Repetiereinheiten ist, desto mehr nähern sich HOMO und LUMO energetisch an und desto höher liegt  $\mu$ <sup>[51]</sup>. Bei Oligothiophenen trifft dies aber nur zu, wenn die Verknüpfung der einzelnen Ringe streng über die  $\alpha$ -Positionen erfolgt.
- Für eine optimale intramolekulare Überlappung der  $\pi$ -Orbitale müssen die Thiophenringe coplanar angeordnet sein, da die effektive Konjugationslänge ansonsten nicht der aufgrund der Anzahl der Monomereinheiten erwarteten entspricht<sup>[52]</sup>.
- Der Transport von Ladungsträgern in dünnen Filmen kann nur durch Hüpfen („Hopping“) von einem Molekül auf ein benachbartes über deren  $\pi$ -Orbitale erfolgen. Deshalb spielt neben der intramolekularen auch die intermolekulare Überlappung von  $\pi$ -Orbitalen eine entscheidende Rolle. Je stärker die intermolekularen ( $\pi$ - $\pi$ -) Wechselwirkungen ausgeprägt sind (durch einen möglichst hohen Oligomerisierungsgrad), desto enger sollten die Moleküle gepackt sein. Gleichzeitig kommt es aber auch auf die relative Orientierung dieser Stapelung an. Diese muss immer so ausgerichtet sein, dass die  $\pi$ -Orbitale in Stromrichtung weisen. Für den OFET hat dies zur Folge, dass die Moleküle senkrecht auf dem Dielektrikum

angeordnet sein müssen, damit ein Strom zwischen „Source“ und „Drain“ fließen kann. Im Gegensatz dazu müssen die Moleküle in einer Solarzelle auf dem Substrat liegen. Aus Abbildung 19 ist ersichtlich, dass Materialien, mit denen OFETs betrieben werden, nicht unbedingt auch in Solarzellen eingesetzt werden können und umgekehrt.



**Abbildung 19: Optimale Orientierung der Moleküle in OFET (links) und Solarzelle (rechts); die Pfeile geben die Richtung des Ladungstransportes an.**

Welche Orientierung die Moleküle bezüglich der jeweiligen Unterlage einnehmen, hängt im Wesentlichen von deren Wechselwirkungen miteinander ab. Gesteuert werden kann dies entweder über das organische Material oder über die chemische Natur der Oberfläche der Unterlage.

Die Qualität der Halbleiterfilme hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab, von der Reinheit der Materialien sowie von deren Prozessierung und chemischer Struktur. Verunreinigungen können eine ungewollte Dotierung darstellen, was beim OFET  $I_{\text{off}}$ , also den fließenden Strom ohne angelegte Gate-Spannung stark erhöht oder als Ladungsträgerfallen wirken, wodurch  $\mu$  absinkt. Besonders durch die Anwesenheit von Pd-Nanopartikeln, Rückständen aus Kupplungsreaktionen, kann die Leistung des Halbleiters erheblich verschlechtert werden, weshalb deren Entfernung vor der Prozessierung unbedingt erforderlich ist<sup>[53, 54]</sup>.

Des Weiteren sind in der Literatur zahlreiche Beispiele bekannt, in denen gezeigt wurde, dass die Transistorleistung bei Verwendung der gleichen Materialien oft stark von der Prozessierung abhängt<sup>[44, 50, 55]</sup>. Drei verschiedene Methoden werden hier aufgezeigt:

- Eine Möglichkeit zur Erzeugung dünner Filme ist das Aufdampfen im Vakuum. Das verdampfte Halbleitermaterial wird durch einen Inertgasstrom zum deutlich kühleren Substrat transportiert und scheidet sich dort langsam ab. Damit ist es sogar möglich, einkristalline Filme zu produzieren, was auch zu den höchsten Ladungsträgermobilitäten führt. Hauptnachteil dieser Methode ist der große apparative

und energetische Aufwand, der die Herstellungskosten deutlich erhöht. Außerdem lassen sich nicht alle Materialien unzersetzt verdampfen.

- Lösungsprozessierte Verfahren wie Spin-coating, Drucken oder Stempeln erlauben dagegen eine wesentlich schnellere und preiswertere Herstellung von elektronischen Bauteilen. In der Regel werden hier allerdings schlechtere Filme erzeugt, da die erhaltenen kristallinen Domänen deutlich kleiner als die beim Aufdampfen erhaltenen sind und somit mehr Korngrenzen überwunden werden müssen, die die größte Barriere für Ladungsträger darstellen.
- Eine dritte Variante stellt die Langmuir-Blodgett-Methode dar<sup>[56]</sup>. Mit ihr können dicht gepackte Monoschichten entlang einer hydrophil/hydrophoben Grenzfläche ausgebildet werden; sie ist allerdings auf amphiphil substituierte Verbindungen beschränkt.

Neben der Reinheit der Materialien und der Prozessierungsmethode stellt die chemische Struktur der Verbindungen den dritten entscheidenden Faktor für die Qualität der Filme dar. Durch gezielte Strukturmodifizierung der organischen Verbindungen (molekulares Design) können die Eigenschaften der Materialien speziell für die jeweils gewünschte Anwendung maßgeschneidert werden. Da in der Literatur sehr viele verschiedene Ansätze beschrieben sind, wird dieses Thema im nächsten Kapitel gesondert behandelt.

## 2.3 Molekulares Design

Die grundlegende Voraussetzung für die elektrische Leitfähigkeit eines organischen Materials ist die Präsenz eines Grundkörpers mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem. Die am weitesten verbreitete und am intensivsten erforschte Verbindungsklasse stellen die Oligo- und Polythiophene dar. Daneben spielen aber auch noch einige andere Grundkörper, z.B. Oligoacene<sup>[12, 13]</sup>, Oligo(p-phenylenvinylene)<sup>[57]</sup>, Oligofluorene<sup>[58]</sup>, Phthalocyanine<sup>[59]</sup>, Perylene<sup>[60]</sup>, Coronene<sup>[61]</sup> und Fullerene<sup>[62]</sup> eine gewisse Rolle. Durch Modifizierung der chemischen Struktur dieser Grundkörper (molekulares Design) können Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden. Dies kann z.B. durch Einführung von „elektronisch inerten“, peripheren Alkylketten (Steuerung des Ordnungsverhaltens), funktionellen Gruppen (Beeinflussung der optischen Eigenschaften)<sup>[63, 64]</sup> oder durch Kombination unterschiedlicher Grundkörper, was zu komplexeren Molekülstrukturen führt, erfolgen<sup>[57]</sup>.

## 2.3.1 Lineare Oligo- und Polythiophene

### 2.3.1.1 Polythiophene

Elektrochemisch synthetisiertes Polythiophen war der erste in OFETs eingesetzte organische Halbleiter, die Feldeffektmobilität lag aber nur bei  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[50]</sup>. Verantwortlich dafür sind Fehlverknüpfungen der einzelnen Monomereinheiten ( $\alpha,\beta$ ), eine Vernetzung zweier Ketten durch  $\beta,\beta$ -Verknüpfungen, eine Unterbrechung der Konjugation und eine statistische Kettenlängenverteilung (Abbildung 2), was erstens zu schlechter Prozessierbarkeit führt und zweitens die Ausbildung geordneter Strukturen verhindert.

Die chemische Polymerisation auf Basis Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplungen und die gleichzeitige Einführung von Alkylketten in die  $\beta$ -Positionen führte zu einer deutlichen Verbesserung der Polymere. Fehlverknüpfungen werden so vermieden, während die Alkylreste die Löslichkeit der Verbindungen gewährleisten. Siringhaus et al.<sup>[65]</sup> zeigten, dass die Regioregularität von Poly(3-hexyl)thiophen (P3HT) entscheidenden Einfluss auf die Orientierung der Moleküle hat. Eine 81%ige Kopf-Schwanz-Verknüpfung hat eine für OFETs ungünstige, zum Substrat parallele Ausrichtung zur Folge (Abbildung 19 rechts). Dagegen führt eine 95%ige Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu einer senkrechten Anordnung, wodurch  $\mu$  um mehr als das 100-fache auf  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ansteigt. Durch eine Nickel-katalysierte Kettenwachstumspolymerisation gelang es Miyakoshi et al.<sup>[66]</sup>, regioreguläres P3HT (Kopf-Schwanz > 99%) herzustellen.

### 2.3.1.2 Oligothiophene

Im Gegensatz zu Polymeren können Oligomere durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen monodispers erhalten werden. Dadurch wird eine regelmäßige Anordnung im Festkörper möglich, weswegen sie auch höhere Mobilitäten aufweisen. Ihre Löslichkeit nimmt jedoch mit zunehmender Kettenlänge dramatisch ab, was ihre Synthese, Reinigung und Verarbeitung erheblich erschwert.

Eine  $\beta$ -Substitution hat die gleichen Effekte wie bei Polymeren. Durch die drastisch erhöhte Löslichkeit können sehr hohe Oligomerisierungsgrade erzielt werden, das von Izumi et al.<sup>[67]</sup> vorgestellte 96-mer ist das bislang längste bekannte  $\beta$ -substituierte Oligothiophen. Durch sterische Abstoßung der voluminösen Substituenten geht jedoch die Koplanarität verloren.

Alternativ kann die Substitution an den beiden endständigen  $\alpha$ -Positionen erfolgen. Bei diesem Substitutionsmuster haben die Alkylgruppen keinen direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften, da sie die Planarität der Moleküle nicht stören. Stattdessen wirken sie sich indirekt über die Steuerung des Ordnungsverhaltens aus. Die höchsten bisher gemessenen Mobilitäten bei Oligothiophenen wurden mit Diethyl- bzw. Dihexylsexithiophen erhalten<sup>[68]</sup>. Sie liegen mit 1,1 bzw. 1,0  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  zehnmal höher als bei P3HT und im Bereich von amorphem Silizium. Nur sehr wenige organische Materialien übertreffen diese Werte noch<sup>[11, 12, 69]</sup>. Diese sehr guten Transistoreigenschaften sind neben Planarität der Moleküle auch auf deren verbesserte Fähigkeit zur senkrechten Anordnung in einer zweidimensionalen Schicht zurückzuführen<sup>[52, 68, 70]</sup>. Durch Verlängerung der Seitenketten wird diese Fähigkeit noch verstärkt, allerdings verursachen sie auch einen wachsenden elektrischen Widerstand, der die Ladungsträgerinduktion erschwert.

Zwar verbessern einfache lineare Alkylseitenketten das Ordnungsverhalten, jedoch erhöhen sie die Löslichkeit im Vergleich zu den unsubstituierten Grundkörpern nicht signifikant. In der Literatur ist eine breite Palette von Ansätzen bekannt, dieses Löslichkeitsproblem durch verschiedene Substituenten zu lösen.

Henze et al.<sup>[71]</sup> verwendeten chirale Oligoethylenoxid-Substituenten, die durch Veresterung an eine Oligothiophendicarbonsäure gebunden wurden. Wird mit Polyethylenoxid substituiert, so führt dies, zumindest bei kürzeren Oligomeren, zu wasserlöslichen Verbindungen<sup>[72]</sup>.

Murphy et al. stellten<sup>[73]</sup> OFETs aus einem Sexithiophen mit stark verzweigten, thermisch labilen Substituenten her. Der Precursor zeigte ein schlechtes Ordnungsverhalten und damit auch eine geringe Mobilität ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} < 100$ ). Nach der thermischen Abspaltung verbleibt vom Substituenten nur noch eine Vinylgruppe und die Kenngrößen verbesserten sich enorm ( $0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^5$ ).

Afzali et al.<sup>[74]</sup> synthetisierten ein Dibutylphosphonat-substituiertes Sexithiophen und erreichten damit Mobilitäten von bis zu  $2,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Eine weitere Strukturvariation wurde von Yasuda et al.<sup>[75]</sup> vorgestellt. OFETs, die aus Di- und Trialkoxyphenyl-Gruppen substituierten Sexithiophenen hergestellt wurden, zeigten Mobilitäten von bis zu  $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Distyryl substituiertes Quaterthiophen<sup>[76]</sup> führt zu einer Mobilität von  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Bemerkenswert hierbei ist die Langzeitstabilität des OFET. Nach Lagerung über einen Zeitraum von 17 Monaten an Luft blieb die Mobilität fast vollständig erhalten, während für Octithiophen ein Abfall um 70% gemessen wurde.

Eine Perfluorierung (sowohl im Kern<sup>[77]</sup> als auch in den Seitenketten) bewirkt eine Umwandlung von p- zu n-Halbleitern. Facchetti et al.<sup>[78]</sup> stellten OFETs mit perfluorhexyl-substituierten Oligothiophenen her und konnten Mobilitäten von bis zu  $0,22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erzielen. Eine Cooligomerisierung von Thiophen mit anderen Monomeren ist weit verbreitet. Meistens werden Phenylgruppen<sup>[69, 79-82]</sup> eingeführt, es sind in der Literatur aber auch gelegentlich Acetylen-<sup>[83]</sup> und Naphthylgruppen<sup>[84]</sup> ( $0,14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .) beschrieben. Janssen et al.<sup>[85]</sup> und Vaidyanathan et al.<sup>[86]</sup> untersuchten anhand von Thiophen-Phenylen-Cooligomeren den Einfluss verschiedenartiger Substituenten. Beide Gruppen konnten zeigen, dass voluminöse Substituenten zwar die Löslichkeit deutlich erhöhen, jedoch gleichzeitig eine drastische Verschlechterung der Mobilitäten um mehrere Größenordnungen (von  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei linearen Substituenten auf  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>[86]</sup> bewirken. Dies wird durch ein zunehmendes Abkippen der Moleküle auf der Isolatoroberfläche verursacht.

Allen bislang vorgestellten Materialien ist gemein, dass es sich immer um relativ kurze Oligomere handelt. Aus den in Kapitel 2.2.2 genannten Gründen wären möglichst lange Oligomere aber durchaus von Vorteil. In der Literatur sind bislang allerdings nur sehr wenige Beispiele bekannt, die über Heptamere hinausgehen. Hempenius et al.<sup>[87]</sup> stellten 1998 ein mit Polystyrol ( $M_w \approx 3000 \text{ g/mol}$ ) disubstituiertes Undecathiophen vor. Diese Verbindung besteht wegen der sehr großen Substituenten allerdings zum überwiegenden Teil aus nicht leitendem Material (89 Gew%). 2007 veröffentlichten Ellinger et al.<sup>[88]</sup> 2-Octyldodecyl-substituierte Oligomere bis zum Undecathiophen.

### 2.3.2 Mehrdimensionale Oligothiophene

Das molekulare Design organischer Halbleiter beschränkt sich nicht nur auf die im vorigen Kapitel beschriebenen eindimensionalen Oligothiophene. Sie sind oft auch Teil komplexerer Strukturen in zwei- und dreidimensionalen Verbindungen.

Planare zweidimensionale Moleküle sind von hohem Interesse, da sie in der Lage sind, sich zu säulenförmigen Überstrukturen zusammenzulagern. Die Verbindungen weisen meist Sternform auf. Das Zentrum wird z. B. von einer Phenyl-<sup>[89, 90]</sup>, Truxen-<sup>[91]</sup> oder Benzotrithiophen-Einheit<sup>[92]</sup> gebildet, an die mehrere Oligothiophen-Arme angebunden sind (Abbildung 20).

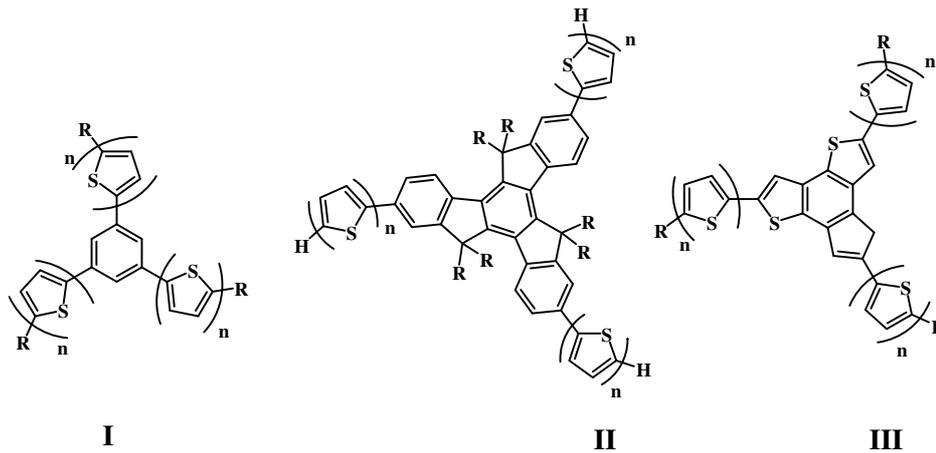


Abbildung 20: Beispiele für 2D-Moleküle: Phenyl-Zentrum (I)<sup>[90]</sup>, Truxen-Zentrum (II)<sup>[91]</sup>, Benzotrithiophen-Zentrum (III)<sup>[92]</sup>.

Diese 2D-Moleküle weisen geringere Feldeffektmobilitäten ( $10^{-2} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) auf als lineare Oligothiophene, da der Ladungstransport nur eindimensional innerhalb der gebildeten Säulen erfolgen kann.

Des Weiteren wurden auch dreidimensionale Moleküle synthetisiert. Sie enthalten einen Knotenpunkt, von dem Oligothiophen-Arme abzwiegen. Solche räumlichen Knotenpunkte können  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Atome wie Stickstoff<sup>[93, 94]</sup> und Silizium<sup>[95, 96]</sup> oder auch Thiopheneinheiten<sup>[97-100]</sup> sein, wobei hier die räumliche Orientierung der Seitenketten durch sterische Abstoßung zustande kommt (Abbildung 21).

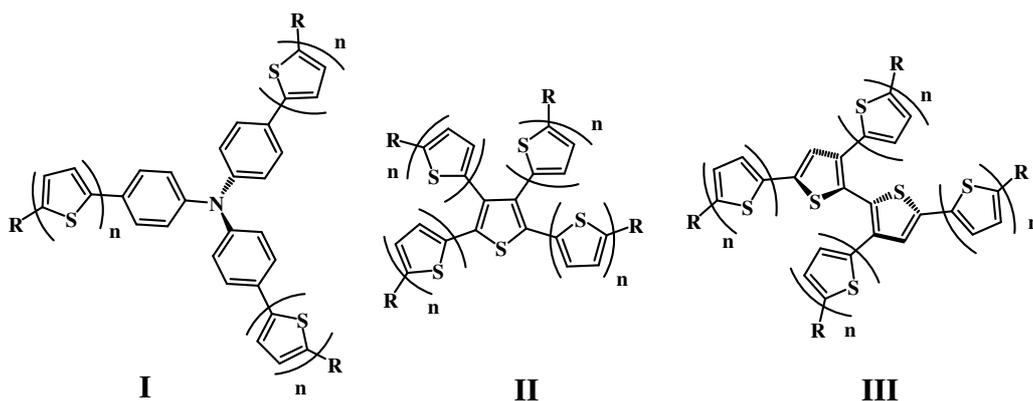


Abbildung 21: Beispiele für 3D-Moleküle: Triphenylamin-Knoten (I)<sup>[93]</sup>, Thiophen-Knoten (II)<sup>[100]</sup>, Bithiophen-Knoten (III)<sup>[98]</sup>.

## 2.4 Selbstorganisation von Oligothiophenen

### 2.4.1 Flüssigkristalline Phasen

In kristallinen Festkörpern besitzen die einzelnen Moleküle sowohl eine Positions- als auch eine Orientierungsfernordnung. In Flüssigkeiten dagegen existiert diese Fernordnung nicht, d.h. Position und Orientierung der Moleküle sind völlig zufällig.

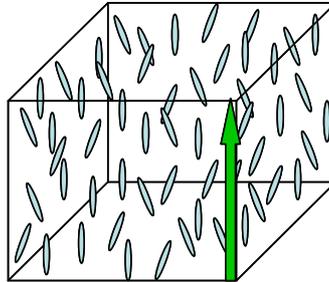
Die Eigenschaften von flüssigkristalline Phasen (Mesophasen) liegen genau zwischen denen der kristallinen und flüssigen. Sie zeigen einerseits Fließverhalten wie isotrope Flüssigkeiten, andererseits besitzen sie z.B. anisotrope optische Eigenschaften wie Kristalle. Die Moleküle weisen keine Positionsfernordnung auf, jedoch eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Orientierungsordnung.

Man kann zwischen thermo- bzw. barotropen Flüssigkristallen auf der einen Seite und lyotropen Flüssigkristallen auf der anderen Seite unterscheiden. Erstere bilden Mesophasen in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Druck in Reinsubstanz. Bei letzteren wird ein Lösungsmittel benötigt und die gebildeten Mesophasen sind konzentrationsabhängig.

Bei weitem nicht alle Substanzen besitzen flüssigkristalline Phasen, deren Ausbildung hängt von mehreren Faktoren ab. Der wichtigste Faktor ist eine stark ausgeprägte Anisometrie des Moleküls, d.h. es muss in den drei Raumrichtungen unterschiedliche Ausdehnungen aufweisen. Dies wird z.B. bei kalamitischen (stäbchenförmigen) und diskotischen (scheibenförmigen) Molekülen erfüllt. Diese bestehen aus einem steifen planaren Kern, an den flexible Endgruppen gebunden sind. Die Kerne bestehen in der Regel aus aromatischen Verbindungen (z.B. Oligothiophene, Coronene). Hier führen starke, gerichtete intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zur Ausbildung von anisometrischen Aggregaten. Die flexiblen Endgruppen werden von Alkylketten gebildet. Diese bewirken einerseits eine höhere Beweglichkeit und fungieren daher als innere Weichmacher, was zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes führt. Andererseits führen sie zur Mikrosegregation, da sie sich aufgrund unterschiedlicher intermolekularer Wechselwirkungen nicht mit den aromatischen Domänen mischen.

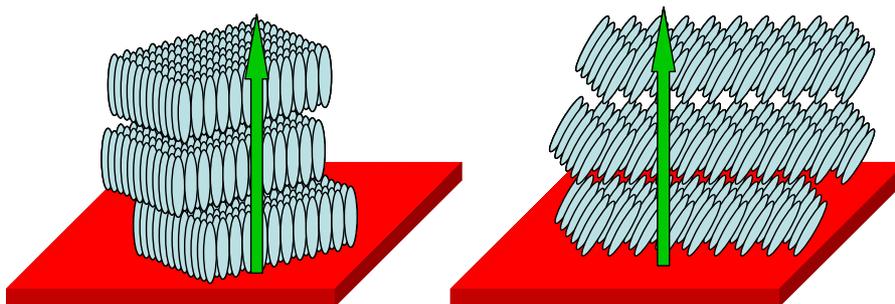
Es existieren verschiedene thermotrope flüssigkristalline Phasen. Sie lassen sich in nematische, smektische und kolumnare Phasen einteilen.

Die nematische Phase weist den geringsten Ordnungsgrad auf. Die Mesogene besitzen eine Vorzugsrichtung (Direktor), um die die Moleküle präzessieren können, die Molekülschwerpunkte sind statistisch verteilt (siehe Abbildung 22).



**Abbildung 22: Anordnung der Moleküle in nematischen Phasen, der grüne Pfeil gibt die Vorzugsrichtung an.**

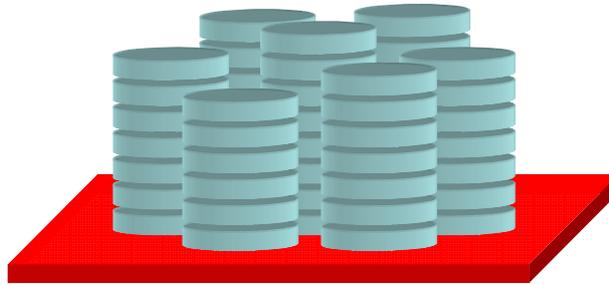
In smektischen Phasen sind die Moleküle in Schichten angeordnet. Die Einteilung der Phasen erfolgt nach der Ordnung innerhalb der Schichten. Die beiden Grundtypen sind smektisch A (SmA) und smektisch C (SmC). Innerhalb der Schichten besteht nur eine Orientierungsfernordnung. Die beiden Phasen unterscheiden sich bezüglich der Vorzugsorientierung der Moleküle. In der SmA-Phase sind sie parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet, in der SmC-Phase ist die Vorzugsrichtung relativ zur Schichtnormalen geneigt (siehe Abbildung 23).



**Abbildung 23: Schichtstruktur in smektischen Phasen: SmA (links), SmC (rechts). Die grünen Pfeile zeigen in Richtung der Schichtnormalen.**

Höher geordnete smektische Phasen, auch hexatische Phasen genannt, leiten sich von diesen beiden Grundtypen ab. Bei ihnen tritt eine hexagonale Positionsnaheordnung auf. Die SmB-Phase ist analog zu SmA aus senkrecht zur Schicht angeordneten Molekülen aufgebaut, während diese in SmI- und SmF-Phasen geneigt sind.

Neben den nematischen und smektischen Phasen existieren auch noch kolumnare flüssigkristalline Phasen. Diese werden hauptsächlich durch Stapelung von diskotischen Molekülen gebildet (Abbildung 24). Wie bei den smektischen Phasen gibt es auch hier verschiedene Untertypen, die unterschiedlich hoch geordnet sind.



**Abbildung 24: Stapelung von diskotischen Molekülen zu kolumnaren Phasen.**

Die molekulare Ordnung ist der wichtigste Parameter für die Leistung von Transistoren. In den normalerweise erhaltenen polykristallinen Filmen reduzieren strukturelle Defekte und Korngrenzen die erhaltenen Mobilitäten erheblich.

Flüssigkristalline Materialien sind für die Anwendung in OFETs von großem Interesse. Sie können großflächige, homogene Bereiche ausbilden und sind in der Lage, strukturelle Defekte selbst zu heilen. Insbesondere smektische Phasen sind dabei von großem Interesse, da hier ein anisotroper, zweidimensionaler Ladungstransport durch die Schichten möglich ist. Damit sind sie kolumnaren Phasen überlegen, bei denen nur eindimensionaler Transport durch die Säulen möglich ist<sup>[84, 101]</sup>. Je höher der Ordnungsgrad innerhalb einer Schicht ist, desto höher liegen die erhaltenen Mobilitäten<sup>[81, 102-104]</sup>.

Zahlreiche kalamitische  $\alpha,\omega$ -substituierte Oligothiophene besitzen aufgrund ihrer Gestalt smektische flüssigkristalline Phasen<sup>[55, 75, 83, 84, 88, 103, 105-109]</sup>, jedoch muss dies nicht zwangsläufig für alle Verbindungen dieses Typs der Fall sein. Leroy et al.<sup>[110]</sup> untersuchten Ter- und Quaterthiophene mit verschiedenen linearen verzweigten Alkylsubstituenten und konnten zeigen, dass die Balance zwischen dem Ordnung schaffenden aromatischen Kern und den Unordnung erzeugenden Substituenten über das Vorkommen von flüssigkristallinen Phasen entscheidet. Eine Vorhersage ist aber aufgrund der Komplexität dieses Zusammenspiels kaum möglich.

## 2.4.2 Aggregation von Oligo- und Polythiophenen in Lösung

### 2.4.2.1 Grundlagen von Absorption und Fluoreszenz

Nach dem Franck-Condon-Prinzip findet die elektronische Anregung stets aus dem elektronischen Singulett-Grundzustand  $S_0$  vertikal (ohne Änderung der Kernabstände) in den angeregten elektronischen Singulett-Zustand  $S_1$  statt. Die elektronischen Zustände sind von Schwingungsniveaus überlagert, bei Raumtemperatur ist nur der Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes besetzt. Absorption findet daher nur aus diesem statt, allerdings sind Übergänge in höhere Schwingungsniveaus von  $S_1$  möglich, wodurch eine Schwingungsfineinstruktur des Elektronenspektrums sichtbar werden kann. Die Intensität der einzelnen Übergänge hängt vom Überlappungsintegral der beiden beteiligten Schwingungswellenfunktionen ab. Da  $S_1$  in der Regel weniger bindend ist als  $S_0$ , ist dessen Potenzialkurve zu größeren Kernabständen verschoben. Dadurch ist nicht der 0-0-Übergang der intensivste, sondern ein Übergang 0-v höherer Energie<sup>[111]</sup> (Abbildung 25).

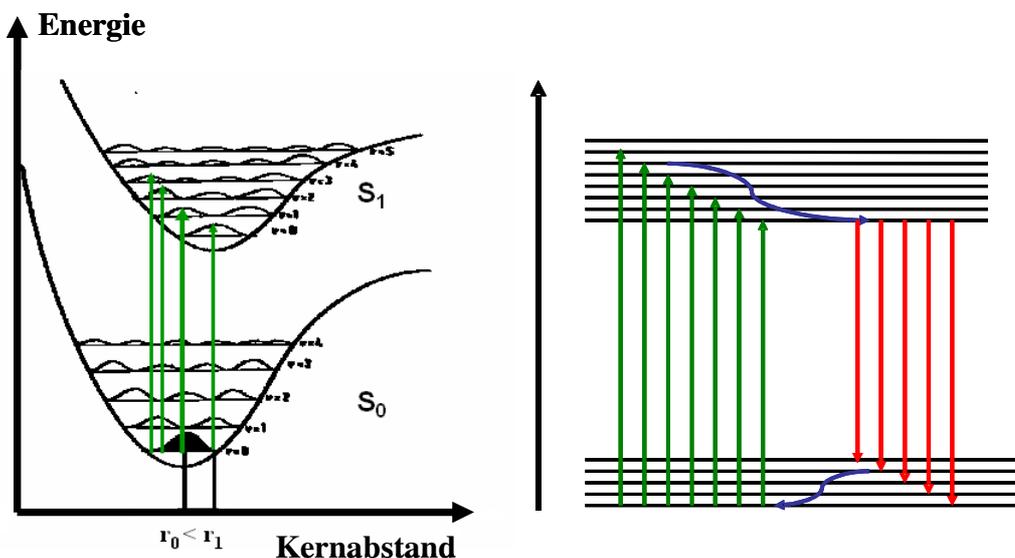


Abbildung 25: Franck-Condon-Prinzip bei der Absorption (links), Jablonski-Diagramm für Absorption und Fluoreszenz (rechts).

Durch Stöße mit der Umgebung gibt das angeregte Elektron einen Teil seiner Energie strahlungslos ab, bis der Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  erreicht ist. Anschließend kann durch Emission eines Photons (Fluoreszenz) der Übergang nach  $S_0$  erfolgen, wobei dies in die verschiedenen Schwingungsniveaus von  $S_0$  erfolgt, wodurch auch das Fluoreszenzspektrum

eine Schwingungsfeinstruktur aufweisen kann. Die restliche Energie wird dann wieder strahlungslos an die Umgebung abgegeben.

Die Feinstruktur des Absorptionsspektrums ist allerdings nur bei starren Molekülen (z.B. Oligoacene) tatsächlich zu beobachten. In flexiblen Molekülen (z.B. Oligothiophenen und Oligo-*p*-phenylenvinylenen) ist die Rotation um die Inter-Ring-Einfachbindung leicht möglich, wodurch für jeden Torsionswinkel ein neuer elektronischer Grundzustand entsteht. Zusätzlich weist die Potenzialkurve von  $S_0$  einen sehr flachen Verlauf auf. Dadurch sind angeregte Schwingungszustände der verschiedenen Torsions-Grundzustände durch thermische Aktivierung besetzt. Dies führt zur Überlagerung einer Vielzahl verschiedener Übergänge, was zu breiten, strukturlosen Absorptionsbanden führt<sup>[112-114]</sup>.

Im elektronisch angeregten Zustand besitzen die Moleküle eine chinoide Struktur, was wiederum zu einer Planarisierung führt<sup>[115]</sup>. Daher weisen Emissionsspektren im Gegensatz zu den Absorptionsspektren eine Schwingungsfeinstruktur auf.

#### 2.4.2.2 Aggregations-Modelle nach Kasha

Oligo- und Polythiophene sowie andere Verbindungen mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen sind in der Lage, in Lösung und in Filmen Aggregate auszubilden, d.h. es lagern sich zwei oder mehr Moleküle zusammen, wodurch sich deren Absorptions- und Emissionsverhalten verändert.

Die Auswirkungen der Aggregation auf Absorption und Emission wurden bereits 1965 von Kasha et al.<sup>[116]</sup> für Dimere mit einem Vektormodell, das die möglichen Anordnungen der Übergangsdipolmomente berücksichtigt, beschrieben. Es muss erwähnt werden, dass dieses Modell nur eine Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse darstellen kann. Bei realen Systemen ist davon auszugehen, dass sich auch größere Aggregate bilden können.

Eine Dimerisierung führt jeweils zu einer Aufspaltung des angeregten Zustands in zwei Energieniveaus. Bei coplanaren Dipolmomenten können zwei Grenzfälle unterschieden werden, parallele und lineare Anordnung (Abbildung 26). Die Dipolmomente zeigen hier entweder in die gleiche (in Phase) oder in die entgegengesetzte Richtung (außer Phase).

Bei paralleler Anordnung (**I**) führt die Orientierung außer Phase zu elektrostatischer Anziehung (Erniedrigung der Energie, Niveau  $E'$ ), eine Orientierung in Phase zu elektrostatischer Abstoßung (Erhöhung der Energie, Niveau  $E''$ ). Der Übergang aus dem Grundzustand  $G$  nach  $E'$  ist allerdings verboten, da das resultierende Dipolmoment Null ist<sup>[117]</sup>. Der Übergang  $G \rightarrow E''$  hingegen ist erlaubt. Die Konsequenzen daraus sind, dass das Absorptionsspektrum des Dimers im Vergleich zu den Monomeren hypsochrom verschoben ist und gleichzeitig die Fluoreszenz gelöscht wird, da diese immer aus dem niedrigsten

angeregten elektronischen Zustand, d. h. aus  $E'$ , stattfindet. Solche „H-Aggregate“ werden bevorzugt von Oligothiophenen mit linearen Substituenten gebildet<sup>[71, 88, 118, 119]</sup>.

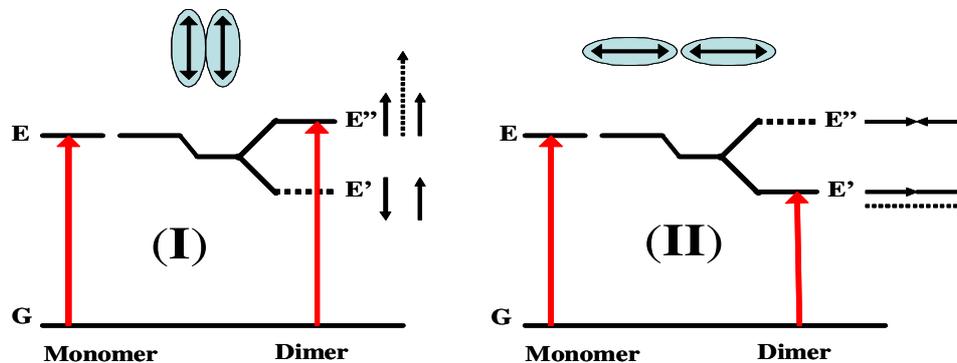


Abbildung 26: Energiediagramme für coplanare Übergangsdipolmomente: 2 Grenzfälle: parallele (I) und lineare Anordnung (II).

Bei linearer Anordnung (II) dagegen führt Orientierung außer Phase zu Abstoßung ( $E''$ ), Anziehung wird durch Orientierung in Phase erzeugt ( $E'$ ). Jetzt ist allerdings der Übergang nach  $E'$  erlaubt, während der nach  $E''$  verboten ist, da sich die Dipolmomente gegenseitig aufheben. Daraus folgt, dass hier der Fluoreszenzübergang erlaubt ist und sowohl Absorptions- als Emissionsspektrum bathochrom verschoben sind. Diese Art der Anordnung wird als J-Aggregat bezeichnet<sup>[60, 120]</sup>.

Neben den beiden Grenzfällen I und II sind allerdings noch weitere Anordnungsmöglichkeiten denkbar (Abbildung 27). Coplanare Dipolmomente, die gegeneinander um den Winkel  $\theta$  versetzt sind (III) stellen einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Grenzfällen I ( $\theta = 0^\circ$ ) und II ( $\theta = 90^\circ$ ) dar. Bei einem Winkel von  $54.7^\circ$  findet keine Dipol-Dipol-Wechselwirkung statt und die Aufspaltung  $\Delta E$  der Energieniveaus  $E''$  und

$E'$  wird gemäß der Gleichung  $\Delta E = \frac{2|M|^2}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta)$  Null.  $M$  ist das Übergangsmoment,

$r$  der Abstand der beiden Moleküle voneinander.

Des Weiteren ist eine schräge Orientierung der Dipolmomente (IV) denkbar. Egal wie die beiden Dipole zueinander stehen (definiert durch die Winkel  $\alpha$  und  $\theta$ ), das resultierende Dipolmoment des Dimers wird nie Null und beide Absorptionsübergänge nach  $E'$  und  $E''$  sowie die Fluoreszenz von  $E'$  nach  $G$  sind erlaubt. Die Aufspaltung der Energieniveaus

berechnet sich hier gemäß  $\Delta E = \frac{2|M|^2}{r^3} (\cos \alpha + 3\cos^2 \theta)$ .

Nicht-coplanare Dipolmomente führen zu Energiediagramm V. Hierbei handelt es sich um eine Variante ausgehend von I ( $\alpha = 0^\circ$ ). Beim Übergang zu orthogonalen Dipolmomenten ( $\alpha = 90^\circ$ ) reduziert sich die Aufspaltung der Energieniveaus  $E'$  und  $E''$  aufgrund immer geringer werdender Dipol-Dipol-Wechselwirkung kontinuierlich bis auf Null. Die entsprechende

Gleichung für die Aufspaltung lautet hier  $\Delta E = \frac{2|M|^2}{r^3} (\cos \alpha - 3 \cos^2 \theta)$ .

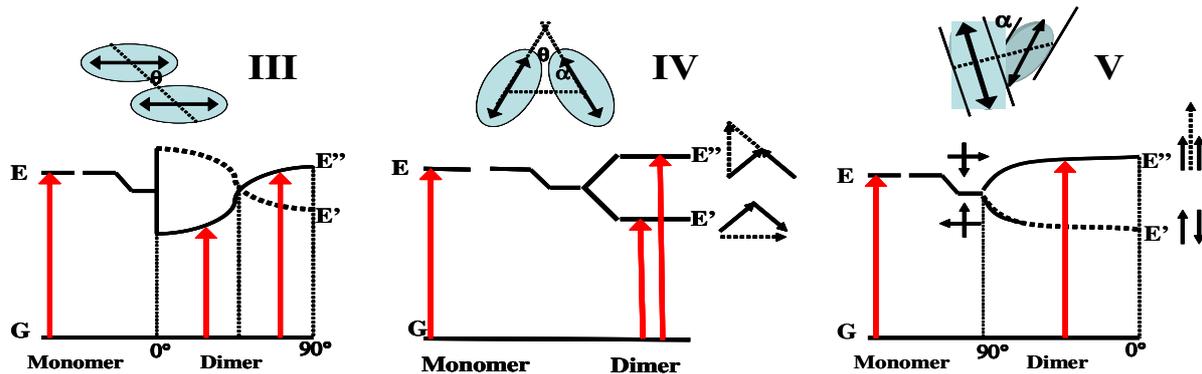


Abbildung 27: Energiediagramme für versetzte (III) und schräge Orientierung (IV) der Dipolmomente bei coplanarer Anordnung und nicht-coplanarer Anordnung (V).

In einigen Fällen tritt durch Aggregation zwar Fluoreszenzlöschung auf, jedoch findet keine Blauverschiebung der Absorption statt. Trotzdem werden solche Aggregate in der Literatur oft als H-Aggregate bezeichnet<sup>[121, 122]</sup>.

In Aggregaten werden auch flexible Moleküle in eine planare Konformation gezwungen, wodurch als Nebeneffekt eine Schwingungsfeinstruktur auftritt. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Vorgang bei langen  $\beta$ -substituierten Oligomeren und Polymeren<sup>[122-126]</sup>. Die Absorption der Aggregate ist zusätzlich noch deutlich bathochrom verschoben. Dies liegt an der Erhöhung der effektiven Konjugationslänge durch die Planarisierung und darf nicht mit der Rotverschiebung durch Ausbildung von J-Aggregaten verwechselt werden.

### 3 Motivation und Zielsetzung

Organische Materialien mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen stellen aufgrund ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften eine höchst interessante Alternative zu Silizium für den Einsatz in elektronischen Bauteilen wie Transistoren, Solarzellen und Leuchtdioden dar. Durch die Möglichkeit der Prozessierung dieser Materialien aus Lösung sind in den letzten Jahren eine Reihe neuer Anwendungen im Niedrigpreis-Bereich möglich geworden.

Wegen ihrer stark ausgeprägten Fähigkeit zur Ausbildung hoch geordneter Strukturen mit anisotropen elektrischen Eigenschaften haben sich besonders  $\alpha,\omega$ -substituierte Oligothiophene für den Einsatz in Transistoren hervorgetan. Während der aromatische Kern für den Ladungsträgertransport verantwortlich ist, bestimmt die chemische Struktur der beiden endständigen Substituenten das Ordnungsverhalten der Moleküle, welches für das Funktionieren der elektronischen Bauteile von entscheidender Bedeutung ist, sowie die Löslichkeit der Verbindungen. Da diese mit steigender Anzahl an Thiopheneinheiten im Oligomer stark abnimmt, bestimmt der Substituent auch die maximale Länge des aromatischen Kerns. Trotz intensiver Forschung sind bisher nur wenige  $\alpha,\omega$ -substituierte Oligothiophene bekannt, die über Heptamere hinausgehen<sup>[87, 88, 127]</sup>, obwohl dies für die elektrischen Eigenschaften prinzipiell von Vorteil sein sollte.

Ziel dieser Arbeit war es, möglichst lange  $\alpha,\omega$ -substituierte Oligothiophene **[R-nT-R]** mit  $n \geq 7$  für die Anwendung in Feld-Effekt-Transistoren herzustellen. Den Schlüsselfaktor dazu stellt die chemische Struktur der beiden Substituenten dar. Je voluminöser diese sind, desto höher ist die Löslichkeit und umso längere Oligomere sind herstellbar. Gleichzeitig aber muss die senkrechte Orientierung der Moleküle auf der Isolatoroberfläche erhalten bleiben.

Um die Struktur der Substituenten systematisch variieren und somit die Eigenschaften der Materialien gezielt steuern zu können, sollten anstatt der bisher üblichen kommerziell erhältlichen Alkylverbindungen neue Silan-Substituenten konstruiert und an Thiophen gebunden werden. Die allgemeine Struktur der Substituenten ist in Abbildung 28 dargestellt.

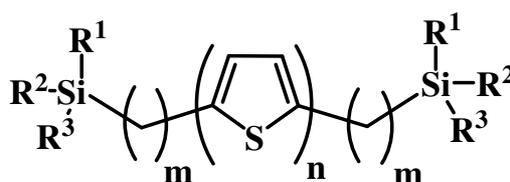


Abbildung 28: Allgemeine Struktur der synthetisierten  $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophene.

Durch diesen Substituenten-Typ können die Entfernung **m** des Verzweigungspunktes (Si-Atom) vom Oligothiophenkern sowie die drei Alkylketten **R<sup>1</sup>**, **R<sup>2</sup>** und **R<sup>3</sup>** auf einfache Weise variiert werden. Die Synthese der disubstituierten Endprodukte sollte dann über eine bewährte Kombination aus Übergangsmetall katalysierten Kupplungs- und Ringschlussreaktionen vollzogen werden<sup>[88, 128]</sup>, mit der lange, ungeradzahlige Oligothiophene hergestellt werden können (siehe Abbildung 29). Nach der Synthese von monosubstituierten Oligomeren durch Stille-Kupplung sollte dabei eine weitere Kupplung mit einem Bromthienyl-substituierten Diketal erfolgen. In der entstehenden Zwischenstufe ist das spätere Endprodukt bereits vorgebildet, sie ist aber wesentlich besser löslich, weshalb sich die Reinigung deutlich einfacher gestaltet. Danach sollte die Entfernung der Ketalgruppen erfolgen, wodurch ein es wird 1,4-Diketon erhalten wird, das eine direkte Vorstufe von Thiophen darstellt. In der letzten Stufe sollte dann der Ringschluss zum Endprodukt vollzogen werden.

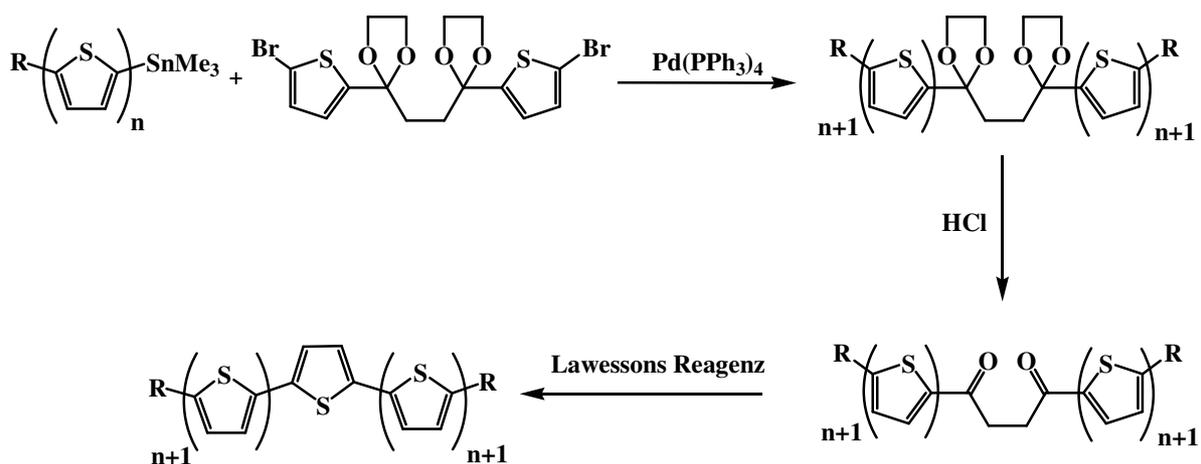


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Synthesestrategie.

Die Untersuchung der Eigenschaften der hergestellten Materialien sollte im Hinblick auf ihre Selbstorganisation in Abhängigkeit von Substituentenstruktur und konjugierter Kettenlänge erfolgen. Das Aggregationsverhalten in Lösung sollte durch temperatur- und konzentrationsabhängige UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie sowie mit dynamischer Lichtstreuung untersucht werden. Des Weiteren sind die thermischen Festkörpereigenschaften von Interesse. Diese, insbesondere die eventuelle Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen, sollten mit Hilfe von DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgenbeugung (XRD) erforscht werden. Schließlich sollten mit den hergestellten Materialien OFET hergestellt werden.

## 4 Ergebnisse

Für die Benennung der synthetisierten und charakterisierten Verbindungen werden im Folgenden anstatt der vollständigen Namen der Verbindungen schematische Abkürzungen der Form  $[\mathbf{R-nT-R}]$  verwendet. Dabei steht  $\mathbf{n}$  für die Anzahl der  $\alpha$ -verknüpften Thiopheneinheiten und  $\mathbf{R}$  für den jeweiligen endständigen Substituenten ( $\mathbf{Br}$ ,  $\mathbf{Sn} = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\mathbf{A-K} =$  verschiedene verzweigte Silane). Die Struktur der elf verschiedenen Silansubstituenten  $\mathbf{A}$  bis  $\mathbf{K}$  ist in Abbildung 30 wiedergegeben.

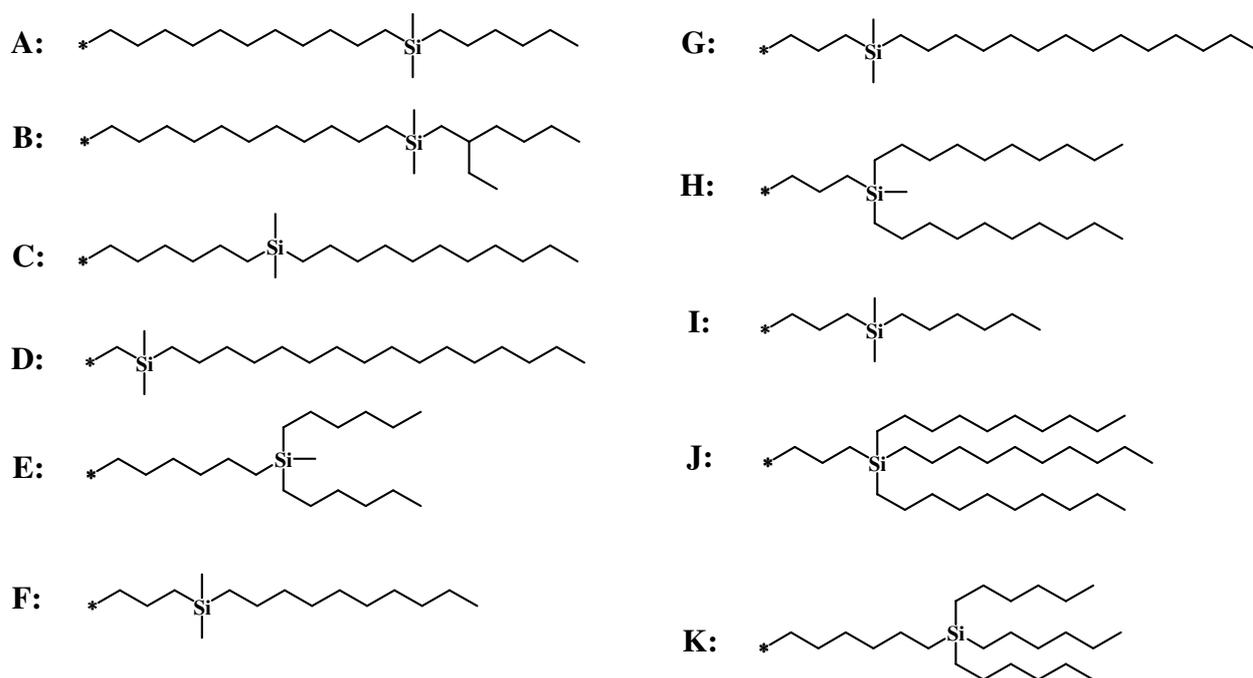


Abbildung 30: Strukturen der Substituenten  $\mathbf{A}$  bis  $\mathbf{K}$ .

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die Synthesen der  $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophene mit den verschiedenen Endgruppen vorgestellt (Kapitel 4.1) und anschließend die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen, wobei der Zusammenhang zwischen chemischer Struktur der Substituenten sowie der Konjugationslänge und den daraus resultierenden Eigenschaften der Materialien herausgearbeitet wird. Das Aggregationsverhalten in Lösung wurde durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie mit dynamischer Lichtstreuung (Kapitel 4.2) untersucht. Das thermische Verhalten der Festkörper wurde durch DSC, Polarisationsmikroskopie und XRD (Kapitel 4.3) ermittelt. Die Transistoreigenschaften einiger Verbindungen sind in Kapitel 4.4 dargestellt.

## 4.1 Synthese

Der erste Teil der Totalsynthese zu  $\alpha,\omega$ -disubstituierten Oligothiophenen besteht in der Konstruktion der Substituenten und deren Anbindung an Thiophen. Dies wird in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Der zweite Teil besteht dann aus dem Aufbau höherer monosubstituierter Oligomere (Kapitel 4.1.2), während im abschließenden dritten Teil die jeweiligen disubstituierten Endprodukte dargestellt werden (Kapitel 4.1.3).

### 4.1.1 Aufbau der verschiedenen Substituenten

#### 4.1.1.1 Substituenten A-C, F, G und I

Die Substituenten A, B, C, F, G und I weisen sehr ähnliche Strukturen auf. Die Verzweigung am Si-Atom besteht jeweils aus zwei Methylgruppen und einer dritten langen Alkylkette. Die Unterschiede liegen in der Länge der Alkylspacer (propylen (**F**, **G**, **I**), hexylen (**C**), undecylen (**A**, **B**)) und der dritten Alkylkette (hexyl (**A**, **I**), ethylhexyl (**B**), decyl (**F**), undecyl (**C**), tetradecyl (**G**)).

Die Synthese dieser sechs Substituenten startet mit einer Alkenylierung von Thiophen. Dieses wurde dazu mit *n*-BuLi zunächst lithiiert und anschließend mit 1-Bromundecen<sup>[129]</sup>, 1-Bromhexen<sup>[129]</sup> bzw. Allylbromid zu den entsprechenden 2-Alkenylthiophenen **1-3** umgesetzt (Abbildung 31). Die Kettenlänge des Alkens entspricht der Länge des späteren Alkylspacers.

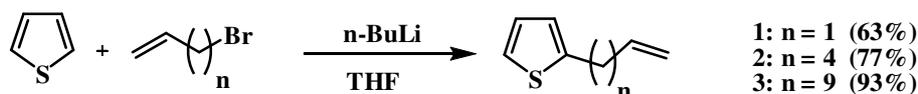


Abbildung 31: Synthese der 2-Alkenylthiophene 1-3.

Um eine zweifache Alkenylierung möglichst zu vermeiden, wurde ein vierfacher Überschuss an Thiophen im Vergleich zu *n*-BuLi eingesetzt. Die höchste Ausbeute konnte dabei für 2-Undecenylthiophen (**1**) mit 93% erzielt werden, während mit kürzeren Alkenen deutlich geringere Ausbeuten erhalten wurden.

Parallel dazu wurden die für die einzelnen Substituenten benötigten Alkyldimethylsilane auf Basis einer Literaturvorschrift für Hexyldimethylsilan<sup>[130]</sup> (**4**) synthetisiert (siehe Abbildung 32). Dazu wurden zunächst die verschiedenen Alkylgrignard-Verbindungen in-situ

hergestellt, zu denen dann jeweils 1,1 Äquivalente Chlormethylsilan unter Eiskühlung direkt zugegeben wurden.

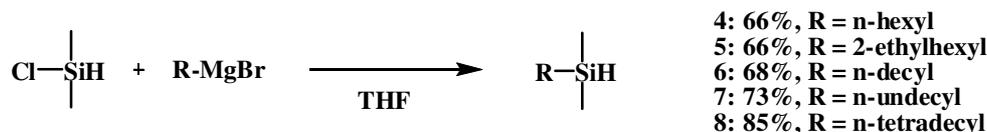


Abbildung 32: Darstellung der verschiedenen Alkyldimethylsilane 4 bis 8.

In allen Fällen fand eine spontane und heftige Reaktion zum gewünschten Silan statt. Nach wässriger Aufarbeitung wurden die als Flüssigkeiten erhaltenen Verbindungen **4-7** noch durch Vakuumdestillation gereinigt, während der Feststoff **8** direkt für die nachfolgende Reaktion eingesetzt wurde.

Abschließend wurden die Alkyldimethylsilane **4-8** an die Olefine **1-3** addiert, wodurch die Verbindungen [1T-X] (**9-14**, X = A, B, C, F, G, I) erhalten wurden (Abbildung 33). Die Edukte wurden bei dieser Platin-katalysierten Hydrosilylierungsreaktion äquimolar eingesetzt. Als Katalysator diente der sog. Karstedt-Katalysator (1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanplatin(0), Pt(dvtms)).

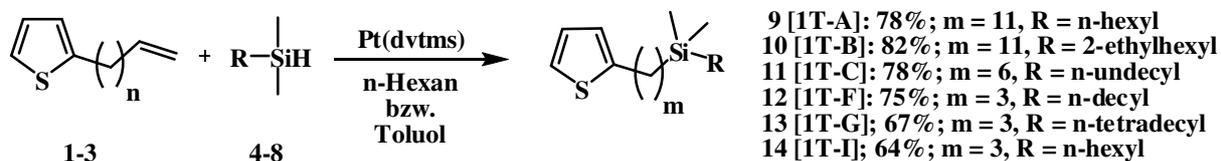


Abbildung 33: Hydrosilylierung der Olefine 1-3 durch die Silane 4-8.

Die Synthesen der Verbindungen **9-12** und **14** wurden in *n*-Hexan durchgeführt, aufgrund der schlechten Löslichkeit von Dimethyltetradecylsilan (**8**) in diesem Lösungsmittel wurde **13** in Toluol hergestellt. Unabhängig von Olefin, Silan und Lösungsmittel fand die Addition regiospezifisch statt, sodass ausschließlich das gewünschte Anti-Markovnikov-Produkt entstand (siehe Abbildung 34).

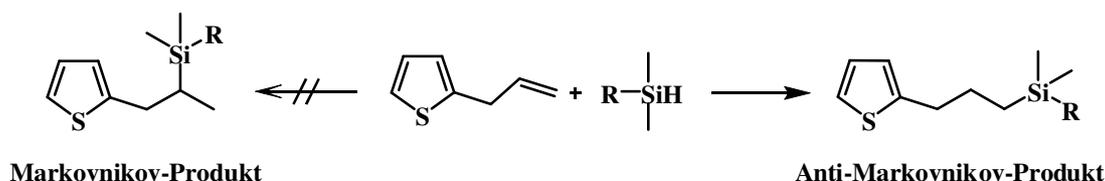


Abbildung 34: Regioselektivität der Hydrosilylierung am Beispiel von 2-Allylthiophen.

Analog zu den oben beschriebenen Synthesen wurde versucht, 2-Allylthiophen durch 2-Vinylthiophen zu ersetzen, um den Verzweigungspunkt um eine weitere Methyleneinheit näher an den Thiophenkern heranzubringen. Dieser Versuch scheiterte jedoch, da hier die Hydrosilylierung mit Dimethyltetradecylsilan (**8**) nicht regiospezifisch verlief und ca. 30% Markovnikov-Produkt gebildet wurde. Eine Trennung der beiden Isomere voneinander war weder chromatographisch noch durch Destillation möglich.

#### 4.1.1.2 Substituent D

Um den Alkylspacer auf nur noch eine Methylengruppe verkürzen zu können, musste eine alternative Synthesestrategie verfolgt werden. In der ersten Stufe wurde zunächst über eine Blanc-Reaktion 2-Chlormethylthiophen<sup>[131]</sup> (**15**) hergestellt. Anschließend wurde dieses über die entsprechende Grignardverbindung an Chlordimethylsilan gekuppelt (Abbildung 35).

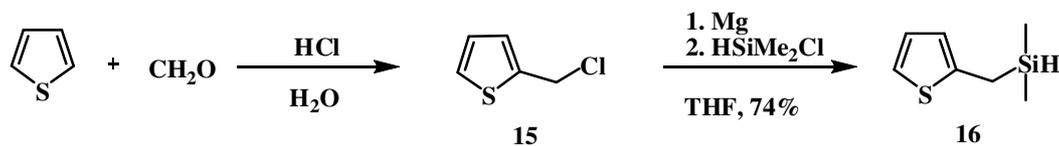


Abbildung 35: Synthese von 2-(Dimethylsilyl)methylthiophen (**16**) über 2-Chlormethylthiophen (**15**)<sup>[131]</sup>.

Das Silan musste bei dieser Reaktion allerdings zusammen mit **15** in die Reaktion gegeben werden, da ansonsten in hohem Maße Dimerisierung stattfand (siehe Abbildung 36). Erst dadurch gelang es, 2-(Dimethylsilyl)methylthiophen (**16**) in guter Ausbeute zu erhalten.

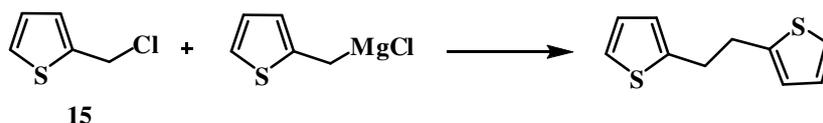


Abbildung 36: Dimerisierung als Nebenreaktion bei der Synthese von **16**.

Analog zu 4.1.1.1 wurde **16** dann durch Hydrosilylierung mit 1-Hexadecen in hoher Ausbeute von 89% zu [1T-D] (**17**) umgesetzt (siehe Abbildung 37).

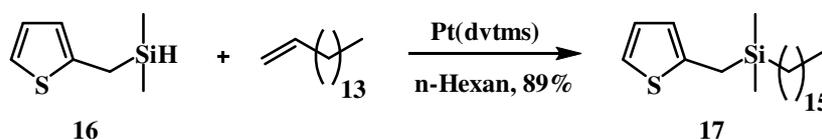


Abbildung 37: Synthese von [1T-D] (**17**) durch Hydrosilylierung.

### 4.1.1.3 Substituenten E und H

Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Synthesen enthalten die Substituenten **E** bzw. **H** nun je zwei lange Alkylketten. Die Synthese dieser Verbindungen entspricht dabei grundsätzlich der in Kapitel 4.1.1.1 beschriebenen. Zu der in-situ hergestellten Lösung der jeweiligen Alkylgrignard-Verbindung wurde unter Eiskühlung Dichlormethylsilan gegeben. Um die doppelte Alkylierung zu gewährleisten, wurden hier 2,2 Äquivalente an Grignardverbindung eingesetzt (siehe Abbildung 38).

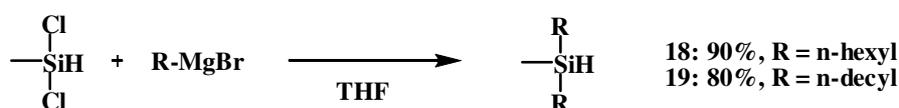


Abbildung 38: Synthese der Dialkylmethylsilane **18** und **19**.

Dadurch konnten Dihexylmethylsilan (**18**) bzw. Didecylmethylsilan (**19**) in hohen Ausbeuten von 90% bzw. 80% erhalten werden.

Die nachfolgende Hydrosilylierung von 2-Hexenylthiophen (**2**) mit **18** zu [1T-E] (**20**) und 2-Allylthiophen (**1**) und **19** zu [1T-H] (**21**) erfolgte dann ebenso völlig analog zu Kapitel 4.1.1.1 (siehe Abbildung 39).

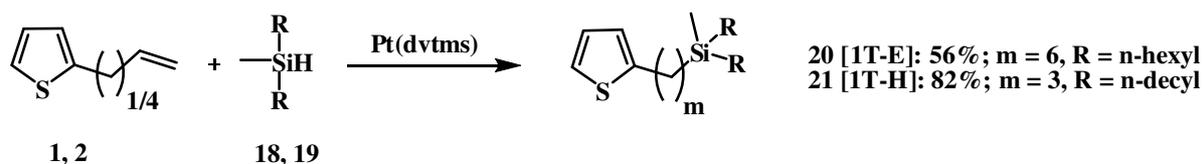


Abbildung 39: Synthese von [1T-E] (**20**) und [1T-H] (**21**) durch Hydrosilylierung.

#### 4.1.1.4 Substituenten J und K

Bei den Substituenten **J** und **K** ist im Vergleich zu **H** und **E** auch noch die letzte verbliebene Methylgruppe durch eine dritte lange Alkylkette substituiert. Um zu **[1T-K]** zu gelangen, wurde zunächst Trihexylsilan (**22**) synthetisiert und dieses dann mit 2-Hexenylthiophen (**4**) umgesetzt (siehe Abbildung 40 rechter Reaktionsweg). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte **25** allerdings nur in einer Ausbeute von 5% isoliert werden, während ein Großteil des Silans zurückgewonnen wurde. Grund für den geringen Umsatz im Vergleich zu allen anderen bisher beschriebenen Hydrosilylierungen ist wahrscheinlich der große sterische Anspruch der drei Hexylgruppen, die die oxidative Addition an den Katalysator verhindern. Unterstützt wird diese Vermutung dadurch, dass auch bei Verwendung der ebenfalls sterisch anspruchsvollen Di(2-ethylhexyl)methylsilan und Triphenylsilan die gewünschten Produkte nicht in nennenswerter Ausbeute gebildet wurden.

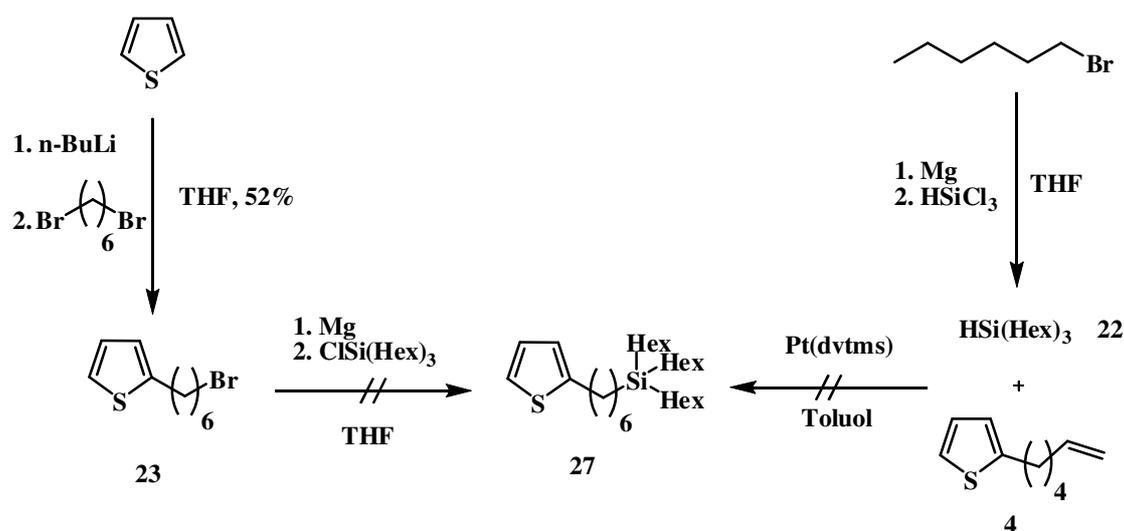


Abbildung 40: Erfolgreiche Syntheseveruche zu **[1T-K]** (**27**).

Ein alternativer Weg zu **[1T-K]** ist in Abbildung 40 (linker Reaktionsweg) dargestellt. Im ersten Schritt wurde zunächst Thiophen mit 1,6-Dibromhexan alkyliert und dann versucht, die entsprechende Grignardverbindung mit Trihexylchlorsilan zu kuppeln. Jedoch lag auch hier der Umsatz mit 8% äußerst niedrig, was wiederum mit einer sterischer Abschirmung des Reaktionszentrums durch das voluminöse Silan erklärt werden kann.

Zum Erfolg führte dann schließlich ein dritter Syntheseweg, der auch auf **[1T-J]** übertragen wurde. Hierbei wurden die Olefine **1** und **2** zuerst mit Trichlorsilan zu **24** und **25** hydrosilyliert und diese dann mit den entsprechenden Alkylgrignardverbindungen umgesetzt

(siehe Abbildung 41). Im Falle von [1T-K] (27) erwies sich dieser Weg als relativ problemlos. Die Hydrosilylierung lieferte ausschließlich das Anti-Markovnikov-Produkt **25**, einzig die Reaktionsbedingungen bei der Alkylierung mussten etwas modifiziert werden. Um einen möglichst hohen Umsatz zum dreifach alkylierten Produkt zu erzielen, musste hier im Gegensatz zu den in den Kapiteln 4.1.1.1 und 4.1.1.3 beschriebenen Alkylierungen mit vierfachem Überschuss Grignard, unter Rückfluss und mit deutlich längeren Reaktionszeiten (17 h anstatt teilweise nur 2 h) gearbeitet werden.

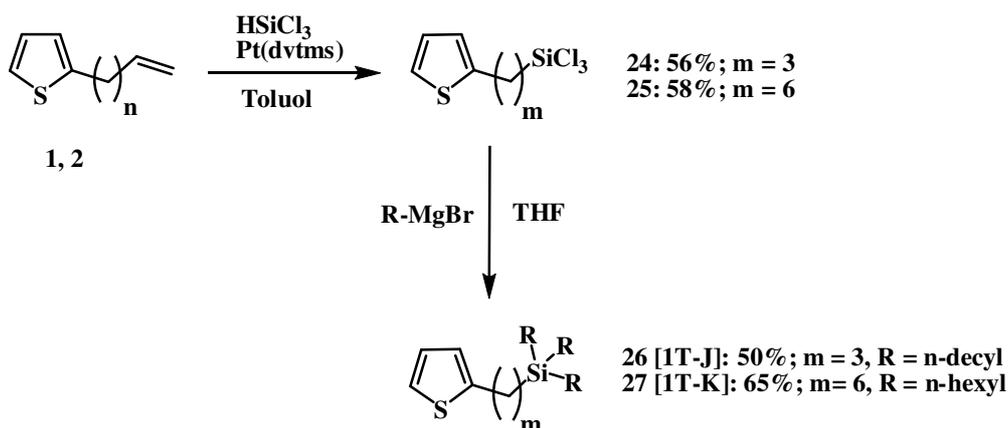


Abbildung 41: Erfolgreicher Syntheseweg zu [1T-J] (26) und [1T-K] (27).

Die Herstellung von [1T-J] stellte sich jedoch als deutlich schwieriger heraus als bei [1T-K], da hier die Hydrosilylierung von 2-Allylthiophen nur in einem von insgesamt fünf Versuchen regiospezifisch zu **24** verlief. Eine destillative Trennung der beiden Isomere war aufgrund der sehr ähnlichen Siedepunkte nicht möglich. Trotzdem konnte das Gemisch weiter verwendet werden, da die Isomere eine deutlich unterschiedliche Reaktivität hinsichtlich der anschließenden Alkylierung aufweisen. Bei einer kurzen Reaktionszeit von nur 2 h lag die Ausbeute zwar nur bei 30%, es wurde aber auch nur das Anti-Markovnikov-Produkt erschöpfend alkyliert, wodurch das unerwünschte Isomer bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung leicht abgetrennt werden konnte.

## 4.1.2 Synthese der monosubstituierten Oligomere

### 4.1.2.1 Bithiophene

Die Synthese beginnt mit einer Stannylierung von [1T-R]. Dazu wurden diese zunächst mit 1,4 Äquivalenten *n*-BuLi versetzt. Anschließend wurde Trimethylzinnchlorid (1,4 Äquivalente) zugegeben und [Sn-1T-R] (28-38) erhalten (siehe Abbildung 42). Durch die im Überschuss eingesetzten Reagenzien *n*-BuLi und SnMe<sub>3</sub>Cl konnte für alle Verbindungen ein quantitativer Umsatz erreicht werden, der durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt wurde. Eine Reinigung der Rohprodukte wurde nicht durchgeführt.

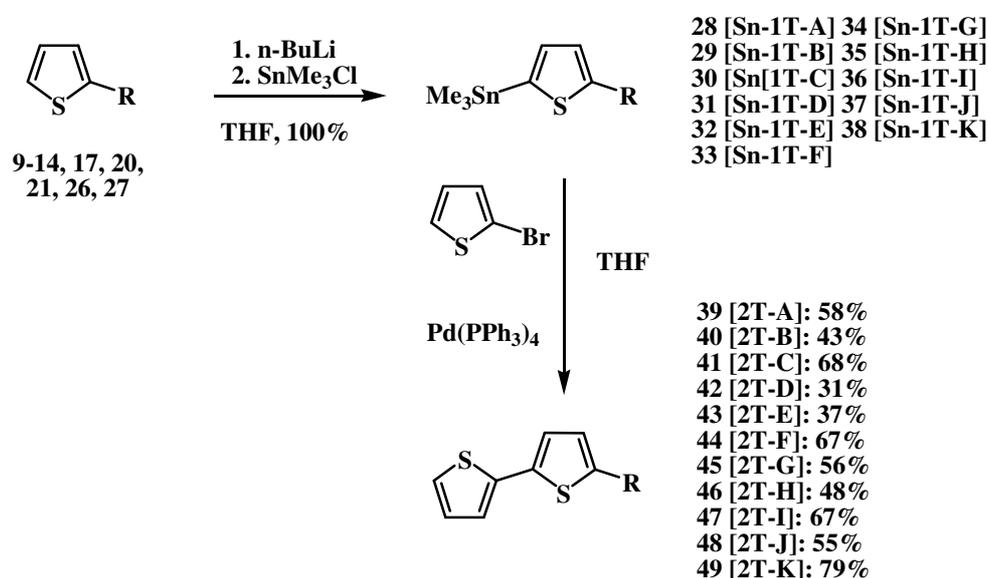


Abbildung 42: Synthese der monosubstituierten Bithiophene 39-49.

Die erhaltenen Organozinnverbindungen wurden dann in einer Stille-Kupplung mit 2-Bromthiophen (1+1-Kupplung) zu den entsprechenden Bithiophenen [2T-R] (39-49) umgesetzt. Die erhaltenen Ausbeuten bei diesen Reaktionen lagen in einer relativ großen Bandbreite zwischen 31% bei [2T-D] (42) und 79% bei [2T-K] (49), jedoch ist kein direkter Zusammenhang zwischen Substituentenstruktur und Ausbeute zu erkennen.

[2T-D] konnte erst nach mehrfacher Säulenchromatographie sauber isoliert werden. Es zeigte sich hier eine relativ hohe Instabilität, die möglicherweise durch die Nähe des Siliziumatoms zum Thiophenkern verursacht wird. Dies machte sich auch bei den Folgeprodukten bemerkbar.

Mit dem Ziel, die teilweise relativ schlechten Ausbeuten zu verbessern, wurde die Katalysatormenge von 3,5mol% auf 5mol% erhöht und die Organozinnkomponente in 10%igem Überschuss eingesetzt. Beide Maßnahmen führten jedoch nicht zu einer signifikanten Verbesserung.

#### 4.1.2.2 Terthiophene

Die im vorigen Abschnitt bereits beschriebenen stannylierten Verbindungen [**Sn-1T-R**] wurden in einer 1+2-Kupplung mit 2-Brom-2,2'-bithiophen [**2T-Br**] umgesetzt, welches zuvor nach einer Literaturvorschrift<sup>[132]</sup> hergestellt worden war (siehe Abbildung 43).

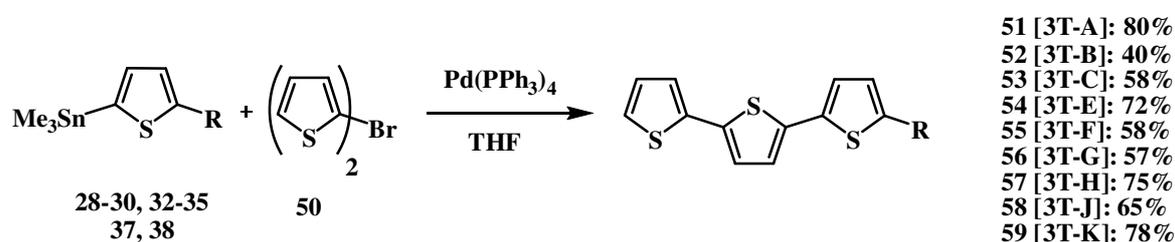


Abbildung 43: Synthese der monosubstituierten Terthiophene 51-59.

Die Reinigung der Terthiophene erfolgte wieder durch Säulenchromatographie. [**3T-J**] und [**3T-K**] weisen jedoch unter den neun hergestellten Terthiophenen ungewöhnlich hohe  $R_f$ -Werte auf, was wahrscheinlich auf dem hohen Verzweigungsgrad und der dadurch bewirkten Löslichkeitserhöhung beruht. Die  $R_f$ -Werte kommen demjenigen von [**2T-Br**] so nahe, dass eine vollständige Trennung von nicht umgesetztem bromiertem Edukt und Produkt nicht möglich war. Um einen möglichst vollständigen Verbrauch zu erreichen, wurde [**2T-Br**] nicht mehr äquimolar, sondern im Unterschuss eingesetzt. Die Ausbeuten liegen hier im Vergleich zu den entsprechenden Bithiophenen im Durchschnitt etwas höher. Jedoch ist auch hier kein direkter Zusammenhang zwischen Substituentenstruktur und Ausbeute erkennbar.

#### 4.1.2.3 Quaterthiophene

Die monosubstituierten Quaterthiophene [**4T-R**] (**61-67**) wurden in einer 1+3-Kupplung von [**Sn-1T-R**] mit 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen [**3T-Br**] (**60**) hergestellt (siehe Abbildung 44), welches nach einer Literaturvorschrift<sup>[133]</sup> synthetisiert wurde.

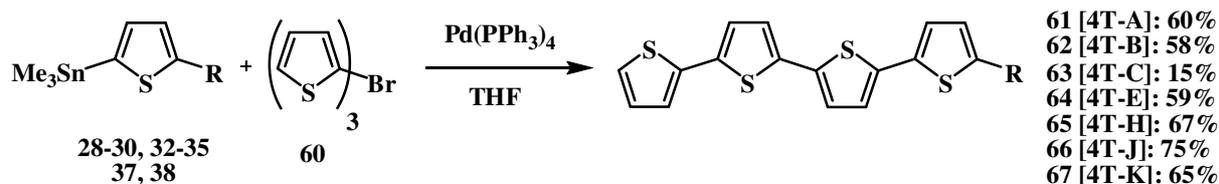


Abbildung 44: Synthese der monosubstituierten Quaterthiophene 61-67.

[3T-Br] neigt in der Stille-Kupplung im Gegensatz zu seinen niederen Homologen zur Homokupplung zu [6T], welches aber wegen seiner Schwerlöslichkeit durch Filtration leicht abgetrennt werden konnte. Abgesehen von [4T-C] wurden durchwegs gute Ausbeuten von bis zu 75% erhalten.

Bei den Quaterthiophenen zeigt sich im Verlauf der Synthese zum ersten Mal der große Einfluss des Substituenten auf die Löslichkeit der Verbindungen. Während die Löslichkeit von [4T-A] schon so gering ausfällt, dass eine weitere Umsetzung nicht mehr sinnvoll erschien, weisen die Quaterthiophene mit stark verzweigten Substituenten wie z.B. [4T-J] noch eine erheblich bessere Löslichkeit auf.

#### 4.1.2.4 Quinquethiophene

Aufgrund der stark abnehmenden Löslichkeit der Oligomere mit steigender Anzahl an Thiopheneinheiten wurden nur noch zwei Quinquethiophene [5T-R] mit den Substituenten H und J hergestellt.

Anstelle einer anlogen 1+4-Kupplung wurden die beiden [5T-R] durch 2+3-Kupplung synthetisiert (Abbildung 45). Gründe dafür sind die erheblich schlechtere synthetische Zugänglichkeit von [4T-Br] und vor allem dessen deutlich geringere Löslichkeit im Vergleich zu [3T-Br]. Daher wurden zunächst [2T-H] und [2T-J], wie in 4.1.2.1 beschrieben, stannyliert. Auch hier konnte wieder ein quantitativer Umsatz erzielt werden. Anschließend wurden diese Organozinnverbindungen mit [3T-Br] zu den entsprechenden Quinquethiophenen umgesetzt, wobei [5T-J] mit 71% in deutlich höherer Ausbeute isoliert werden konnte und gleichzeitig auch noch die bessere Löslichkeit aufwies, was die Verbindungen mit diesem Substituenten zu den besten Kandidaten für sehr lange Oligomere macht.

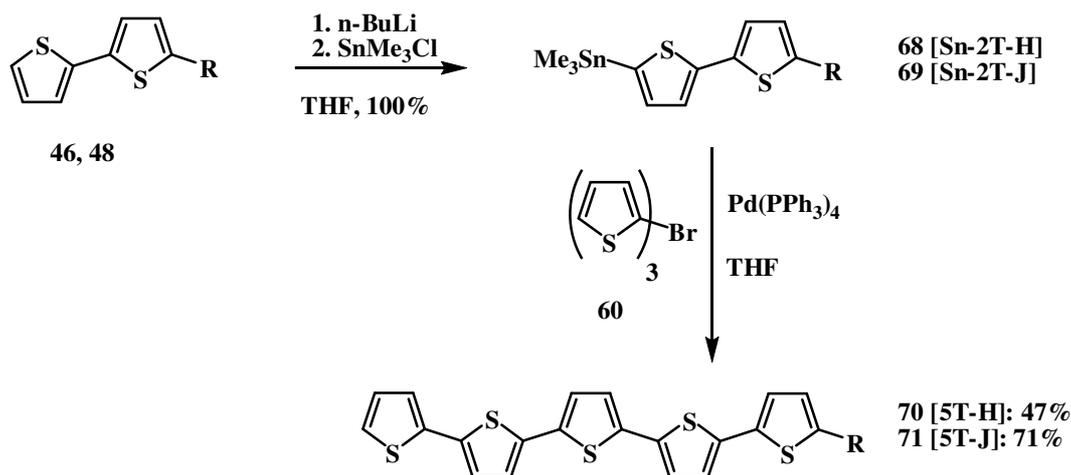


Abbildung 45: Synthese der monosubstituierten Quinquethiophene 70 und 71.

### 4.1.3 Synthese der disubstituierten Oligomere

Anstatt die disubstituierten Oligomere direkt durch Kreuzkupplungen (z.B. durch 2+3+2 oder 3+1+3 zu Septithiophenen) darzustellen, wurde ein Umweg über zwei zusätzliche acyclische Zwischenstufen gewählt. In ihnen ist das spätere Endprodukt bereits vorgebildet, aufgrund ihrer erheblich besseren Löslichkeit sind sie aber deutlich leichter aufzureinigen.

#### 4.1.3.1 Septithiophene

Der erste Syntheseschritt besteht in der Stannylierung der in Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen einfach substituierten Bithiophene **39-49**. Bei allen elf Verbindungen konnte durch 1,4-fachen Überschuss an *n*-BuLi und SnMe<sub>3</sub>Cl eine quantitative Metallierung erzielt werden (siehe Abbildung 46, I). Ohne Reinigung wurden diese Verbindungen dann in einer Stille-Kupplung mit 1,2-Bis(2-(5-bromthien-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan<sup>[128]</sup> (**81**) im Verhältnis 2:1 zu [**R-Diketal 7T-R**] (**82-92**) umgesetzt (siehe Abbildung 46, II). Die Aufarbeitung erfolgte zunächst durch Ausfällung mit Methanol und anschließende Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (siehe experimenteller Teil), die allerdings teilweise mehrfach durchgeführt werden musste, um saubere Produkte zu erhalten. Auf diese Weise konnten, abgesehen von **82** (55%) und **83** (44%), die jeweiligen Diketalvorstufen nur in sehr schlechten Ausbeuten von 14% bis maximal 38% isoliert werden.

Zur Verbesserung der Ausbeute wurden Synthese und Aufarbeitung bei [**F-Diketal 7T-F**] und [**K-Diketal 7T-K**] modifiziert. Diketal **81** wurde nun im Unterschuss (0,8:2) eingesetzt, um eventuelle Einfachkupplungen zu vermeiden. Zusätzlich wurde das erhaltene Rohprodukt

ohne vorherige Behandlung direkt per Säulenchromatographie gereinigt. Dies führte, besonders bei [K-Diketal 7T-K], zur bis dahin mit Abstand höchsten Ausbeute von 84%.

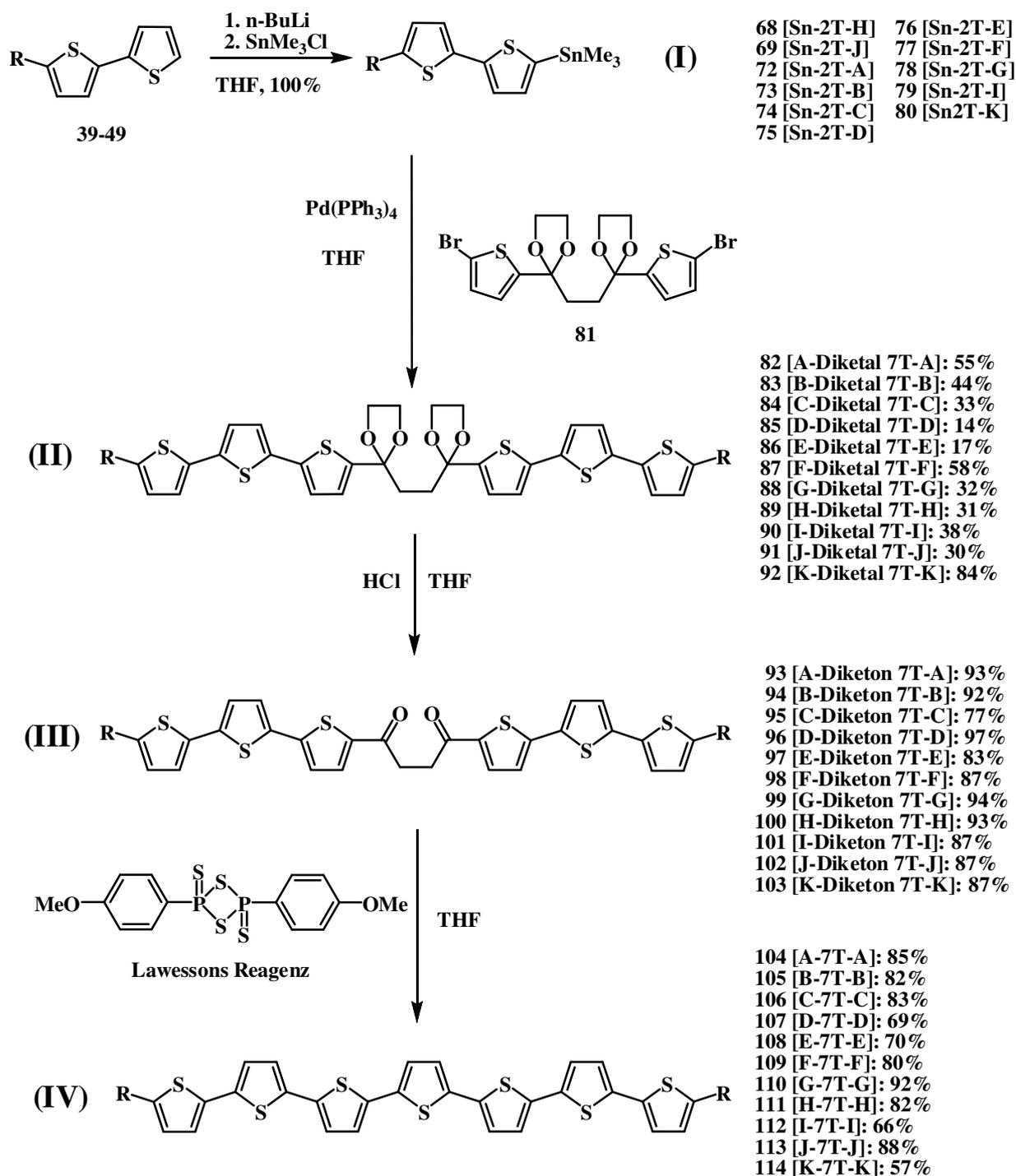


Abbildung 46: 4-Stufiger Syntheseweg zu den Septithiophenen [R-7T-R] durch Ringschluss (IV) über Stannylierung (I) sowie Diketal- (II) und Diketonvorstufen (III).

Der nächste Schritt auf dem Weg zu **[R-7T-R]** besteht in der Umwandlung der Diketale **82-92** in die 1,4-Diketone **[R-Diketon 7T-R] (93-103)**, wie es in Abbildung 46 (**III**) dargestellt ist. Dazu wurden die Edukte jeweils in THF gelöst, und es wurde eine geringe Menge konzentrierte Salzsäure zugegeben. In der Regel fiel das deutlich schwerer lösliche Diketon bereits nach wenigen Minuten aus, wurde abfiltriert und gegebenenfalls noch umkristallisiert. Die Produkte konnten durchweg in sehr hohen Ausbeuten um 90% isoliert werden. Ab dieser Stufe zeigt sich die erheblich unterschiedliche Löslichkeitsvermittlung durch die Substituenten. Während **[A-Diketon 7T-A]** direkt aus der Reaktionslösung abfiltriert wurde, musste z.B. **[J-Diketon 7T-J]** durch Zugabe einer größeren Menge des schlechten Lösungsmittels Aceton ausgefällt werden.

Der letzte Schritt des Syntheseweges besteht in der Umsetzung der Diketonvorstufen zu den Septithiophenen **104-114** (Abbildung 46, **IV**). Der Ringschluss wurde durch Lawessons Reagenz herbeigeführt, welches im Verhältnis 3:1 eingesetzt wurde, um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erzielen. Der rasche Verlauf der Reaktion war am Farbumschlag der Reaktionslösungen von gelb nach rot innerhalb weniger Minuten zu erkennen. Im weiteren Verlauf fiel dann das im Vergleich zum Diketon noch einmal schwerer lösliche Produkt aus. Bei **[K-7T-K]** geschah die Fällung allerdings erst nach Acetonzugabe, bei **[J-7T-J]** musste sogar das noch schlechtere Lösungsmittel Methanol verwendet werden. Die Reinigung erfolgte stets durch Umkristallisation, je nach Löslichkeit der Verbindungen aus THF bzw. aus THF/Aceton-Gemischen. Bei den sehr gut löslichen Septithiophenen **[J-7T-J]** und **[K-7T-K]** wurde außerdem die Reinigung durch Säulenchromatographie versucht. Dies stellte sich jedoch als wenig praktikabel heraus, da die Verbindungen stark zu Bandenverbreiterung neigen.

Wie schon bei den längeren einfach substituerten Oligomeren angedeutet, sorgt der Substituent **J** für die höchste Löslichkeit unter allen elf Septithiophenen. Dies macht sich besonders bei der Charakterisierung durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bemerkbar. **[J-7T-J]** ist als einzige Verbindung bei Raumtemperatur in der üblichen Messkonzentration von ca. 4 mg/mL in TCE- $d^2$  noch löslich. Für alle anderen Septithiophene sind höhere Temperaturen erforderlich. Obwohl die Messlösung für das Auge völlig transparent ist, erscheinen die Signale der aromatischen Protonen stark verbreitert<sup>[134]</sup> (Abbildung 47). Grund dafür ist die Aggregation der Moleküle bei dieser Konzentration. Durch Erhöhung der Temperatur dissoziieren die Aggregate und es werden wieder scharfe Signale erhalten.

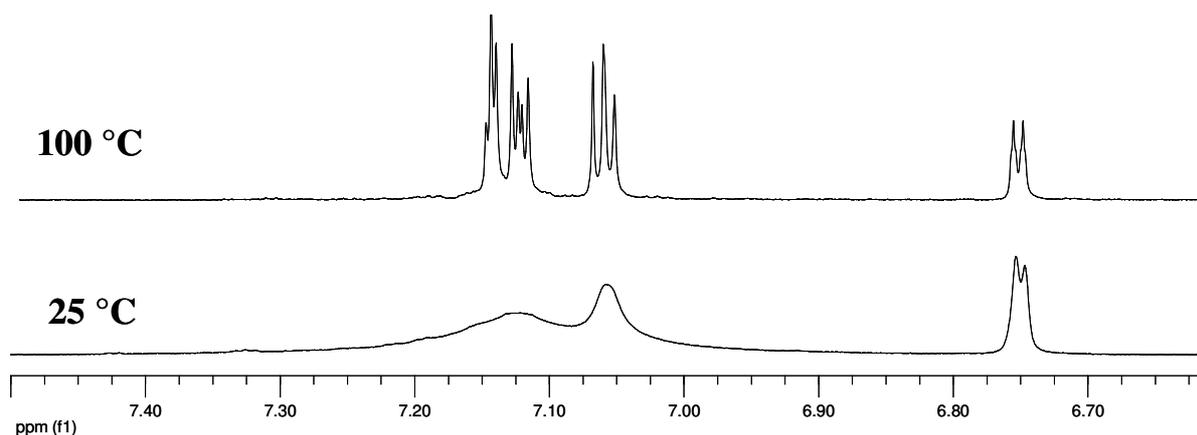


Abbildung 47: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [J-7T-J] im aggregierten (25 °C) und molekular gelösten Zustand (100 °C).

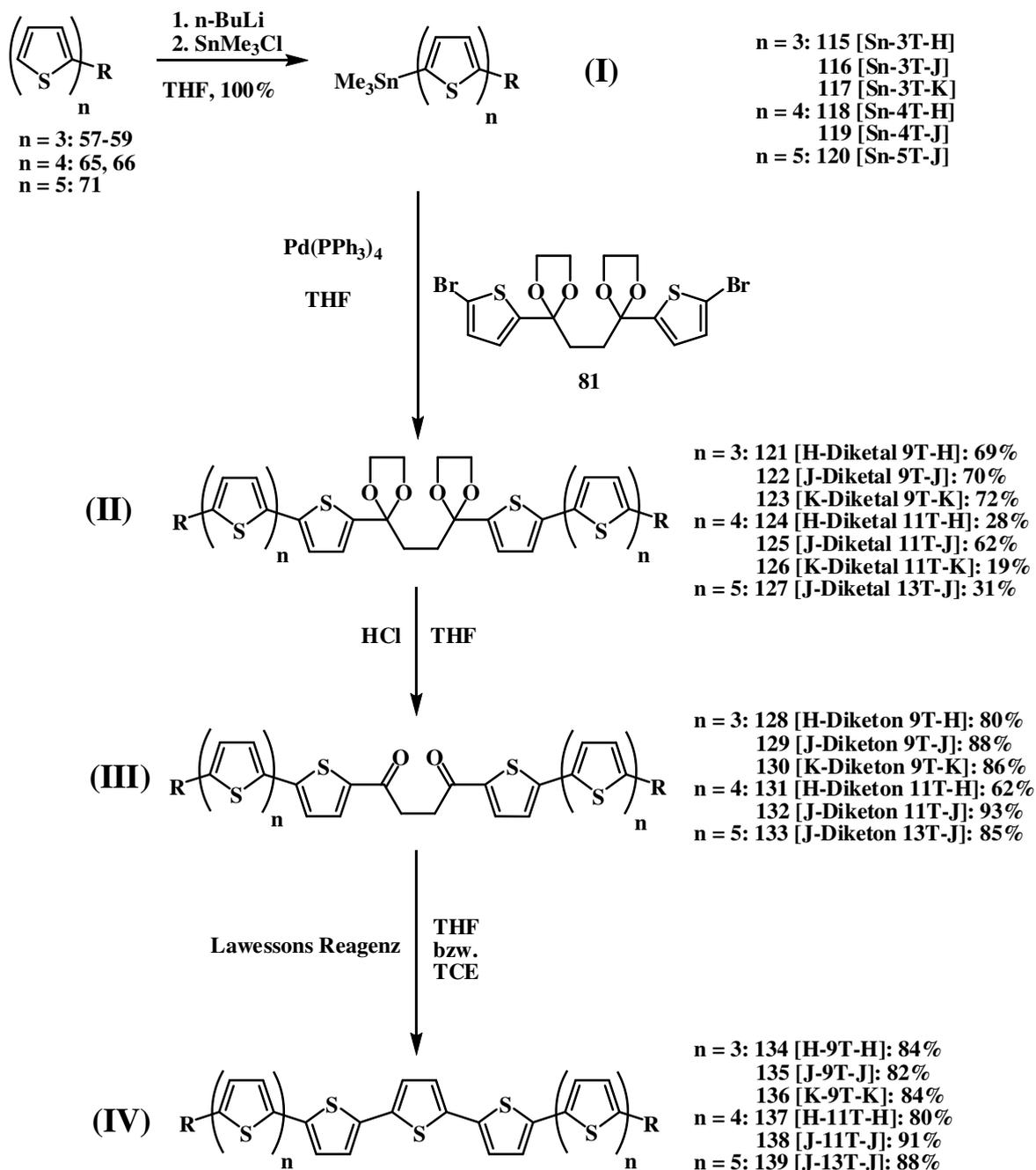
#### 4.1.3.2 Nona-, Undeca- und Tridecathiophene

Die Darstellung von Nona-, Undeca- und Tridecathiophenen verläuft auf dem gleichen Weg wie die Synthese der zuvor behandelten Septithiophene, nur dass nun anstatt einfach substituierter Bithiophene Ter-, Quater- und Quinquethiophene verwendet werden. Wegen der relativen Schwerlöslichkeit der meisten Septithiophene (siehe voriges Kapitel) wurden die höheren Homologen, deren Löslichkeit wegen des längeren aromatischen Kerns noch niedriger ausfällt, nur noch mit den Substituenten **H**, **J** und **K** synthetisiert.

Die Stannylierung aller Oligomere gelang auch hier mit der zuvor schon vorgestellten Methode quantitativ (Abbildung 48 I). Die anschließende Stille-Kupplung der stannylierten Terthiophene **115-117** mit **81** im Verhältnis 2:0,8 und säulenchromatographische Reinigung ergaben [**R-Diketal 9T-R**] (**122-124**) in guten Ausbeuten von 69-72% (Abbildung 48 II). Zuvor versuchte Umsetzungen im Verhältnis 2:1 führten dagegen nur zu äußerst schlechten Ausbeuten um 10%. Bei den Synthesen zu den drei analogen Undecamervorstufen gelang eine ähnlich hohe Ausbeute nur für [**J-Diketal 11T-J**] (62%). Die beiden anderen Diketale konnten bei gleicher Vorgehensweise dagegen nur in wesentlich niedrigeren Ausbeuten von 28% ([**H-Diketal 11T-H**]) bzw. 19% ([**K-Diketal 11T-K**]) erhalten werden, wobei die Verbindungen beide nicht sauber isoliert werden konnten. Grund für die schlechteren Ausbeuten könnte die niedrigere Löslichkeit der Edukte und Einfachkupplungsprodukte und eine daraus resultierende verminderte Reaktivität bei der Kreuzkupplung sein. Ähnliches gilt auch für die Synthese von [**J-Diketal 13T-J**]. Auch hier konnte das Produkt nicht sauber isoliert werden, und die erzielte Ausbeute lag nur bei 31%.

Die nachfolgende Entschützung aller Diketale zu den jeweiligen Diketonen (Abbildung 48, III) verlief wiederum völlig unproblematisch und in sehr hohen Ausbeuten. Einzig bei [**K-**

**Diketon 11T-K]** gelang dies nicht. Die schon im Diketal vorhandenen starken Verunreinigungen konnten nicht entfernt werden, daher wurde die Synthese von **[K-11T-K]** nicht weiter verfolgt.



**Abbildung 48:** 4-Stufige Synthese der Nona-, Undeca- und Tridecathiophene durch Ringschluss (IV) über Stannylierung (I) sowie Diketal- (II) und Diketonvorstufen (III).

Der Ringschluss wurde wieder mit Lawessons Reagenz vollzogen. Die Synthese von **[H-11T-H]** und **[J-13T-J]** musste wegen der Schwerlöslichkeit der Diketone allerdings in TCE

durchgeführt werden, was aber keinen signifikanten Einfluss auf die Umsetzung hatte. Wie schon bei den Septithiophenen wurden durchwegs hohe Ausbeuten erzielt.

Wegen der Schwerlöslichkeit von **[H-11T-H]**, **[J-11T-J]** und **[J-13T-J]** konnten diese Verbindungen nicht mehr durch Umkristallisation gereinigt werden, stattdessen wurden sie zu diesem Zweck mehrfach in THF dispergiert, einige Zeit unter Rückfluss gerührt und filtriert. Bei letzteren beiden kam erschwerend hinzu, dass sie in guten Lösungsmitteln wie THF und TCE gelieren, weswegen immer etwas Aceton zugegeben werden musste. Die Schwerlöslichkeit führte auch dazu, dass von **[H-11T-H]** und **[J-13T-J]** keine gut aufgelösten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhalten werden konnten, wodurch die Strukturaufklärung erschwert wurde, die Ergebnisse widersprechen aber nicht der erwarteten Struktur. Einen zusätzlichen Beweis für die Bildung der gewünschten Produkte lieferte die Massenspektrometrie, die Reinheit der Materialien konnte durch C-H-N-Analyse bestätigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit **[J-13T-J]** das bislang längste definierte Oligothiophen ohne β-Substituenten hergestellt werden, was neben der Synthesestrategie über acyclische Diketal- und Diketon-Vorstufen vor allem durch die außergewöhnlich hohe Löslichkeitsvermittlung der beiden endständigen Substituenten **J** ermöglicht wurde.

## 4.2 Selbstorganisation in Lösung

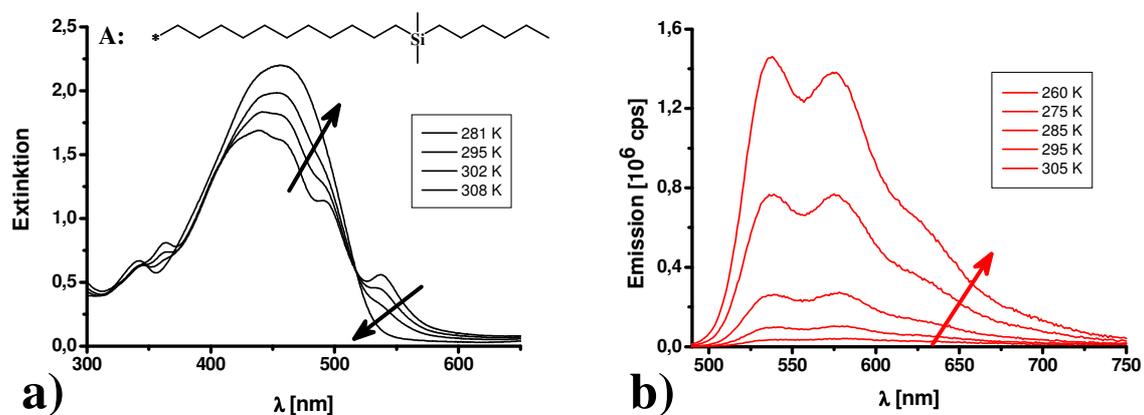
### 4.2.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Um das Aggregationsverhalten der synthetisierten Oligothiophene zu untersuchen, wurden Absorptions- und Emissionsspektren in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration aufgenommen. Die Messungen wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE) bzw. in Mischungen aus TCE und Methanol durchgeführt. Die Messlösungen wurden durch Verdünnung aus Stammlösungen (TCE) hergestellt, anschließend kurz erhitzt und vor der Messung für mindestens 12 h bei -20 °C (Fluoreszenz-Messungen) bzw. +5 °C (Absorptions-Messungen) gelagert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte jeweils 7 min nach Erreichen der entsprechenden Messtemperatur.

#### 4.2.1.1 Septithiophene **[R-7T-R]**

Abbildung 49 zeigt temperaturabhängige a) UV/Vis- und b) Fluoreszenzspektren von **[A-7T-A]**. Bei 281 K liegt das Absorptionsmaximum bei 439 nm, zusätzlich sind noch Banden bei

363 nm und 457 nm (schwach ausgeprägte Schulter) zu erkennen. Außerdem weist das Spektrum eine ausgeprägte bathochrome Schwingungsfeinstruktur (0-0: 537 nm, 0-1: 492 nm, die Energiedifferenz  $\Delta E_{0-0/0-1} = 1700 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der C=C-Streckschwingung und ist für alle Septithiophene nahezu gleich groß.) auf, was auf eine Planarisierung der Moleküle infolge Aggregation schließen lässt. Durch Erhöhung der Temperatur bis auf 308 K treten deutliche Veränderungen des Spektrums auf. Die Feinstruktur geht verloren, und es werden eine breite, intensive Bande mit einem bathochrom verschobenen Maximum bei 457 nm und eine schwache Bande bei 342 nm erhalten, was mit der Dissoziation der Aggregate in frei gelöste Moleküle erklärt werden kann. Hervorzuheben ist noch die deutlich unterschiedliche Spektrenform verglichen mit eicosyl- und dodecyl-disubstituierten Septithiophenen<sup>[88]</sup>. Bei diesen tritt eine erhebliche Blauverschiebung (ca.  $4400 \text{ cm}^{-1}$ ) der Absorption durch H-Aggregation auf. Obwohl [A-7T-A] nur eine sehr kleine Verzweigung besitzt, die außerdem noch weit vom Thiophenkern entfernt liegt, fällt die hypsochrome Verschiebung von  $\lambda_{\text{max}}$  mit  $900 \text{ cm}^{-1}$  nur relativ gering aus. Das lässt auf eine unterschiedliche molekulare Anordnung innerhalb der Aggregate schließen, die vom Substituenten verursacht sein muss.



**Abbildung 49:** Temperaturabhängige a) Absorptions- ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) und b) Emissionsspektren ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) von [A-7T-A]. Die Pfeile zeigen in Richtung steigender Temperatur.

Die Emissionsspektren von [A-7T-A] zeigen über den ganzen Temperaturbereich stets die gleichen Banden bei 537 nm (0-0), 576 nm (0-1) ( $\Delta E_{0-0/0-1} = 1260 \text{ cm}^{-1}$  fällt deutlich geringer aus als in den Absorptionsspektren, ist aber nahezu konstant für alle Septithiophene) und ca. 625 nm (als schwache Schulter), der Stokes-Shift  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  (Differenz zwischen der Absorptionsbande niedrigster Energie im molekular gelösten Zustand und dem 0-0-Übergang der Emission) beträgt  $3260 \text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungsfeinstruktur ist auch im molekular gelösten

Zustand sichtbar, da die Moleküle im angeregten Zustand aufgrund ihrer chinoiden Struktur planar sind. Die Aggregation der Moleküle macht sich in der Fluoreszenz durch deren weitestgehende Löschung bei tiefen Temperaturen bemerkbar. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Bildung von **H-(ähnlichen) Aggregaten**, in denen der Fluoreszenzübergang verboten ist. Die noch vorhandene Restintensität kann durch die wenigen noch vorhandenen Einzelmoleküle und/oder sehr schwach fluoreszierende Aggregate (der Übergang ist in **idealen H-Aggregaten** verboten) erzeugt werden.

Bei genauerer Betrachtung der Spektren (Abbildung 50) kann man erkennen, dass im aggregierten Zustand der 0-1-Übergang intensiver ist als der 0-0-Übergang, während sich dieses Verhältnis im molekular gelösten Zustand umkehrt. In der Literatur ist dieser Vorgang ebenfalls beschrieben<sup>[121, 122]</sup>. Clark et al.<sup>[122]</sup> begründen dies damit, dass nur der Aggregat-Fluoreszenzübergang in den Schwingungsgrundzustand (0-0) verboten sei, während Übergänge in angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes erlaubt seien.

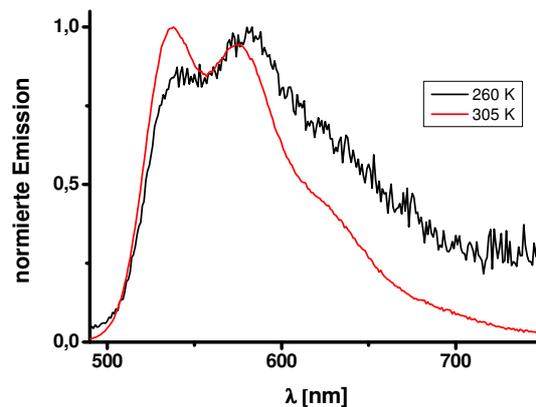


Abbildung 50: Normierte Emissionsspektren von [A-7T-A] bei 260 K (aggregierter Zustand, weitgehende Fluoreszenzlöschung) und 305 K (molekular gelöster Zustand, starke Fluoreszenz).

Wie in Abbildung 51 zu sehen ist, zeigen [B-7T-B] und [C-7T-C] fast identische Charakteristika wie [A-7T-A]. Bei beiden Verbindungen wird bei niedriger Temperatur eine Feinstruktur im Absorptionsspektrum (bei [C-7T-C] nur sehr schwach ausgeprägt) und Fluoreszenzlöschung beobachtet. Die Lage der einzelnen Banden entspricht weitestgehend denen von [A-7T-A] (siehe Tabelle 1 am Ende des Kapitels).

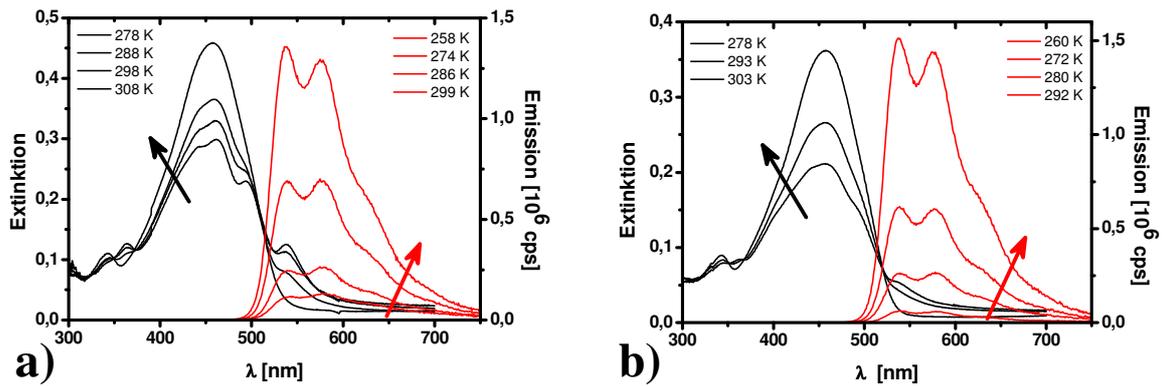


Abbildung 51: Temperaturabhängige Absorptions- (schwarz,  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L) und Emissionsspektren (rot,  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L) von a) [B-7T-B] und b) [C-7T-C]. Die Pfeile zeigen in Richtung steigender Temperatur.

Der bedeutendste Unterschied zwischen den drei Verbindungen besteht in deren Temperaturverhalten. Die typischen Merkmale von Aggregation, die Schwingungsfineinstruktur im Absorptionsspektrum und die Löschung der Fluoreszenz, verschwinden bei [B-7T-B] und [C-7T-C] schon bei niedrigeren Temperaturen als bei [A-7T-A]. Da die drei Verbindungen im frei gelösten Zustand fast identische Spektren aufweisen, muss das unterschiedliche Aggregationsverhalten durch die Substituentenstruktur verursacht werden. Die Ethylhexyl-Gruppe in Substituent **B** sowie der nähere Verzweigungspunkt in **C**, schwächen die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stärker als Substituent **A**. Bei [C-7T-C] ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt.

Die Deaggregation bei Temperaturerhöhung kann anhand des Verlaufs der Fluoreszenzintensität des 0-0-Übergangs bei 537 nm verfolgt werden. Für [A-7T-A] ist dies in Abbildung 52 bei einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L beispielhaft dargestellt. Zunächst bleibt die Intensität auf niedrigem Niveau nahezu konstant (bis ca. 280 K). Anschließend folgt ein relativ kleiner Temperaturbereich (bis 305 K), in dem sie sprunghaft ansteigt, um dann bei weiterer Erhöhung der Temperatur erneut konstant zu bleiben. An die Messwerte kann eine

sigmoidale Boltzmann-Funktion 
$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(T - T_{dis})/\Delta T}}$$
 ( $A_1$ : unterer Grenzwert, es

liegen fast ausschließlich Aggregate vor;  $A_2$ : oberer Grenzwert der Funktion, es liegen fast ausschließlich frei gelöste Moleküle vor.) gefittet werden, deren Wendepunkt als Dissoziationstemperatur  $T_{dis}$  definiert ist<sup>[123]</sup>.

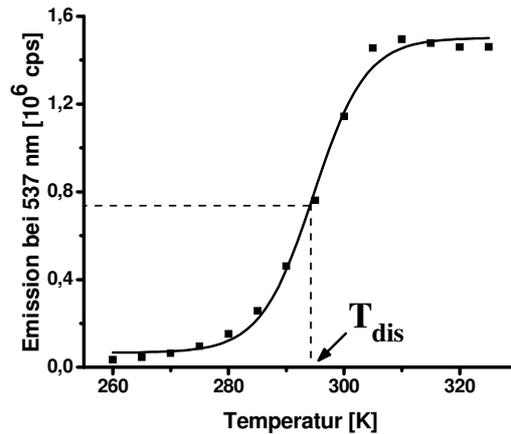


Abbildung 52: Temperaturabhängiger Verlauf der Fluoreszenzintensität von [A-7T-A] bei 537 nm und einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L. An die Messwerte ist eine Boltzmann-Funktion gefittet.

Neben der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität wird auch noch eine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet. Exemplarisch sind in Abbildung 53 (rechts) die s-förmigen Dissoziationskurven von [A-7T-A] dargestellt.

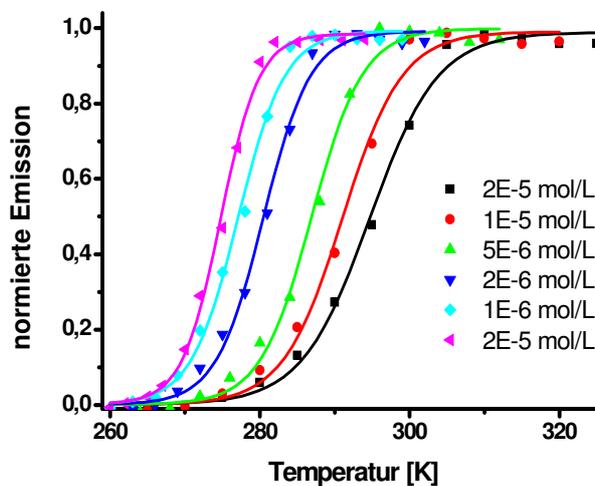


Abbildung 53: Dissoziationskurven von [A-7T-A] zwischen  $5 \cdot 10^{-7}$  mol/L und  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

Dabei findet man bei abnehmender Konzentration eine kontinuierliche Verschiebung der Dissoziationskurven zu niedrigeren Temperaturen.

[B-7T-B] und [C-7T-C] zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Der Zusammenhang zwischen  $T_{dis}$  der drei Verbindungen und der Konzentration ist in Abbildung 54 dargestellt. [A-7T-A] zeigt dabei durchwegs die höchsten Dissoziationstemperaturen.

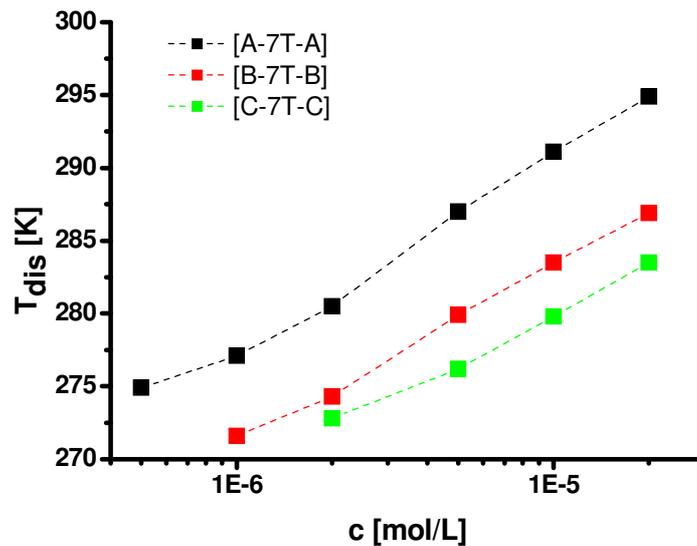


Abbildung 54: Dissoziations Temperaturen von [A-7T-A], [B-7T-B] und [C-7T-C] zwischen  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L und  $5 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

In der Literatur sind Methoden beschrieben, mit welchen aus den oben vorgestellten spektroskopischen Messungen Informationen über das Aggregations/Deaggregations-Gleichgewicht erhalten werden können. Dazu zählen Gleichgewichtskonstanten, Aggregationsenthalpien und -entropien, sowie Aggregationszahlen. Wichtige Voraussetzungen für die Berechnung dieser thermodynamischen Größen sind, dass (1) ein Gleichgewicht zwischen zwei definierten Spezies vorliegt (Dimer bzw. Oligomer  $\leftrightarrow$  Monomer), die, ohne Zwischenstufen zu durchlaufen, ineinander überführt werden, und dass (2) sowohl Aggregationszahl  $n$  als auch -enthalpien  $\Delta H$  und -entropien  $\Delta S$  nicht von der Konzentration abhängen<sup>[135]</sup>.

Apperloo et al.<sup>[123]</sup> berechnen aus den erhaltenen s-Kurven zunächst  $n$  ( $\approx 6$ ) und daraus wiederum  $\Delta H$  und  $\Delta S$ . In einer Variante werden von vornherein nur Dimere angenommen<sup>[136, 137]</sup> und die thermodynamischen Größen mit dem sog. „Equal-K-Modell“ berechnet<sup>[138]</sup>. Beide Methoden wurden auch auf die in dieser Arbeit beschriebenen Systeme angewandt, es wurden jedoch keine vertrauenswürdigen Ergebnisse erhalten (große Streuung der berechneten Werte), weshalb die Charakterisierung des Aggregations/Deaggregations-Gleichgewichts auf die Dissoziations Temperaturen  $T_{\text{dis}}$  beschränkt bleibt.

Alle weiteren Septithiophene zeigen im guten Lösungsmittel TCE keine Aggregation. Sind die Substituenten voluminöser und/oder besitzen sie näher am Thiophenkern liegende Verzweigungspunkte, so verhindern diese im Zusammenspiel mit dem Lösungsmittel die Aggregation über intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Dies bedeutet aber nicht, dass die Moleküle mit diesen Substituenten dazu grundsätzlich nicht in der Lage sind.

Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten, Aggregate zu erzeugen: hohe Konzentrationen, tiefe Temperaturen und die Verwendung eines schlechten Lösungsmittels. Letztere Methode wurde in dieser Arbeit durch Beimischen von Methanol eingesetzt. Abbildung 55 zeigt Absorptionsspektren von [G-7T-G] und [D-7T-D] bei 278 K in TCE und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von TCE und Methanol. Dargestellt sind die jeweils maximalen Methanolgehalte, bevor es zur Fällung der Oligomere kam. Die beiden Verbindungen sind Isomere von [A-7T-A] und [C-7T-C], bei denen der Verzweigungspunkt noch näher am Kern liegt. Im molekular gelösten Zustand ist das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max}$  von [D-7T-D] im Vergleich zu den anderen Septithiophenen leicht bathochrom verschoben (461 nm). Dies liegt möglicherweise am induktiven Effekt der sehr nahe am Thiophenkern positionierten Trialkylsilyl-Gruppe. Durch Zugabe von Methanol erhalten die Spektren die typische Schwingungsfineinstruktur sowie eine hypsochrome Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  (siehe Tabelle 1), die allerdings deutlich stärker ausfällt als bei [A-7T-A] ( $1590\text{ cm}^{-1}$  für [G-7T-G] bzw.  $1400\text{ cm}^{-1}$  für [D-7T-D]).

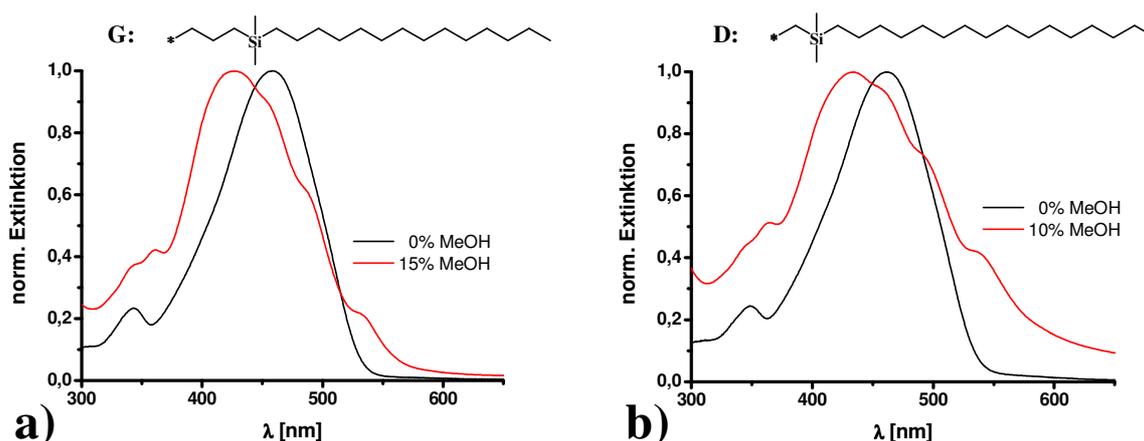


Abbildung 55: UV/Vis-Spektren von a) [G-7T-G] und b) [D-7T-D] bei  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L und 278 K in TCE (schwarz) und TCE/Methanol-Mischungen (rot).

Obwohl die Verzweigung bei **[D-7T-D]** näher am Kern liegt, findet die Fällung schon oberhalb von 10% Methanol statt, während dies bei **[G-7T-G]** erst bei einem Gehalt von mehr als 15% Methanol geschieht. Daraus kann geschlossen werden, dass neben dem Verzweigungspunkt auch die Länge der langen Alkylkette  $R^3$  eine Rolle spielt.

Ausgehend von **[G-7T-G]** (tetradecyl) wurde  $R^3$  in **[F-7T-F]** (decyl) bzw. **[I-7T-I]** (hexyl) um vier bzw. acht Methyleneinheiten verkürzt. Tatsächlich findet die Phasenseparation hier erst oberhalb von 25% bzw. 30% Methanol statt. Zumindest in TCE/Methanol-Mischungen führt ein sehr langer Alkylrest  $R^3$  offensichtlich zu einer deutlichen Verschlechterung der Löslichkeit der Verbindungen. Die Absorptionsspektren weisen ebenfalls eine Blauverschiebung von  $\lambda_{\max}$  (**[F-7T-F]** 1420  $\text{cm}^{-1}$ , **[I-7T-I]** 2020  $\text{cm}^{-1}$ ) und eine Schwingungsfeinstruktur auf (Abbildung 56), wobei die Lage der Banden leicht variiert.

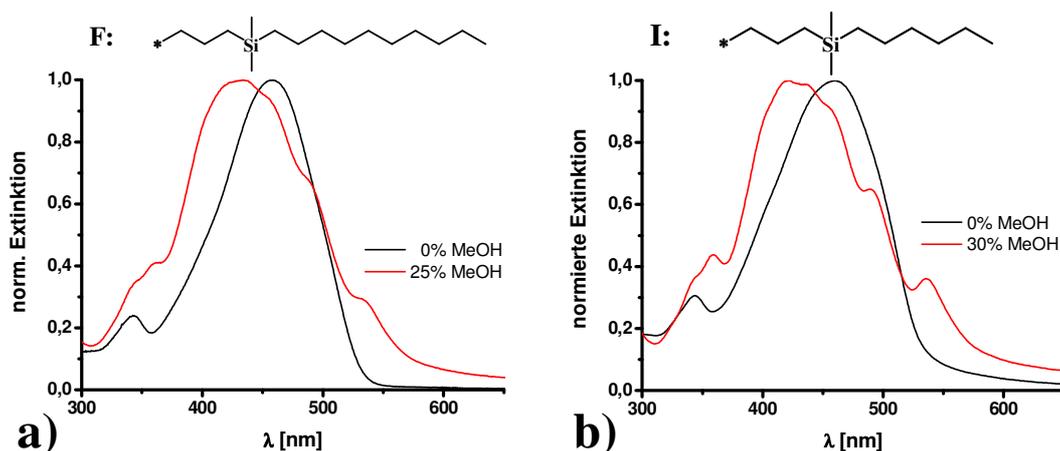


Abbildung 56: UV/Vis-Spektren von a) **[F-7T-F]** und b) **[I-7T-I]** bei  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L und 278 K in TCE (schwarz) und TCE/Methanol-Mischungen (rot).

Die restlichen Septithiophene **[E-7T-E]**, **[H-7T-H]**, **[J-7T-J]** und **[K-7T-K]** weisen in ihren Substituenten zwei bzw. drei lange Alkylketten auf. Im molekular gelösten Zustand hat dies keinen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden (Abbildung 57 und Tabelle 1). **[E-7T-E]** zeigt bei Aggregation durch Methanolzugabe zwar noch eine schwach ausgeprägte Feinstruktur, es findet jedoch keine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums mehr statt. Die drei anderen Verbindungen zeigen vor der Fällung so gut wie keine Feinstruktur mehr.

Die besondere Stellung des Substituenten **J** zeigt sich daran, dass erst oberhalb von 40% Methanol die Fällung eintritt. Gleichzeitig aber können in TCE/Methanol-Gemischen keine Aggregate stabilisiert werden, ähnliches gilt für die Substituenten **H** und **K**.

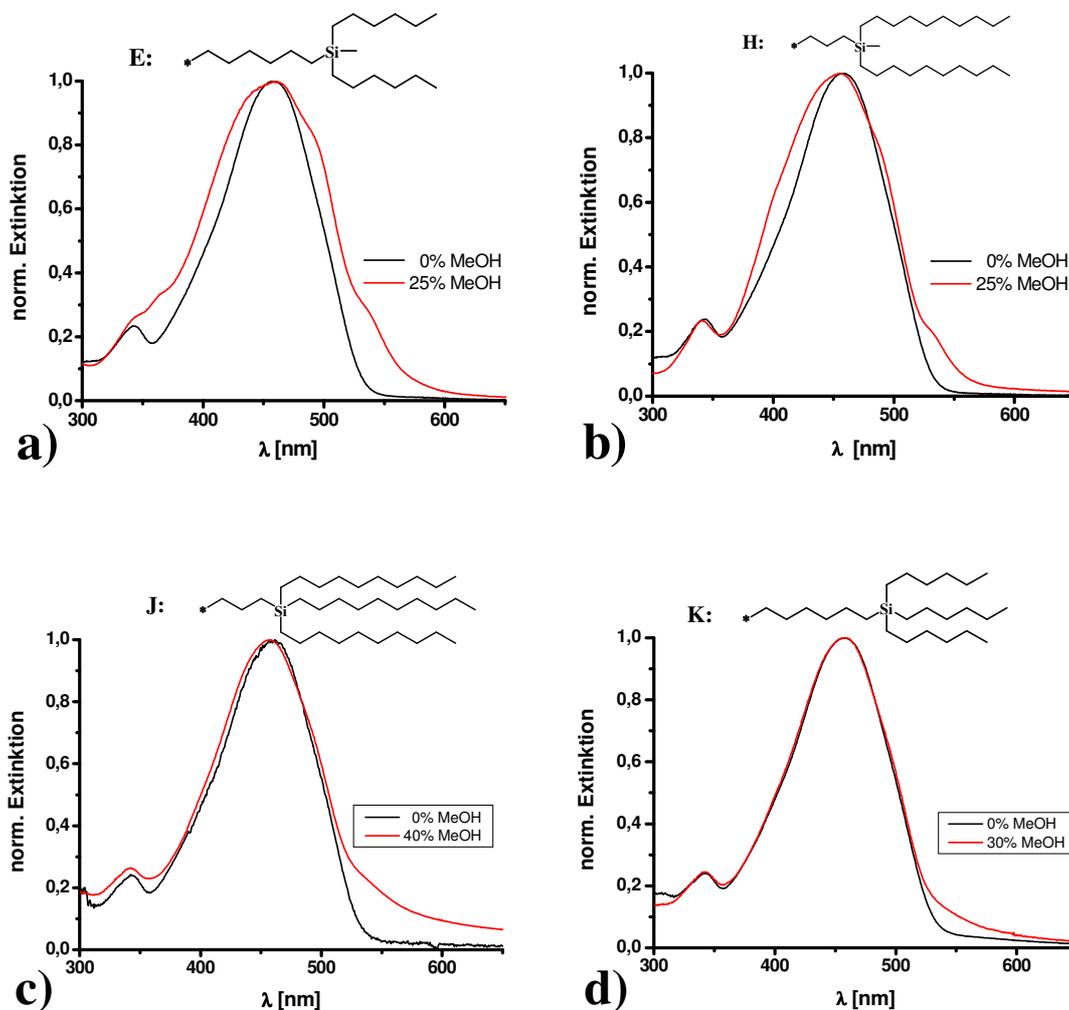


Abbildung 57: UV/Vis-Spektren von a) [E-7T-E], b) [H-7T-H], c) [J-7T-J] und d) [K-7T-K] bei  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L und 278 K in TCE (schwarz) und TCE/Methanol-Mischungen (rot).

Die Lage der Absorptionsbanden im aggregierten Zustand (vor allem  $\lambda_{\max}$ ) variiert von Verbindung zu Verbindung. Dem gegenüber unterscheiden sich die Absorptionsspektren im molekular gelösten Zustand und die Emissionsspektren nur marginal (Tabelle 1). Die bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  bei [D-7T-D] gegenüber allen anderen Septithiophenen, die nur im molekular gelösten Zustand auftritt, findet sich über den gesamten Temperaturbereich auch im Emissionsspektrum. Dies legt einerseits den Schluss nahe, dass die Fluoreszenz ausschließlich durch frei gelöste Moleküle und nicht von den Aggregaten

verursacht wird. Es muss allerdings andererseits noch erwähnt werden, dass auch hier bei Deaggregation eine Intensitätsumkehr zwischen 0-0- und 0-1-Übergang erfolgt (siehe oben).

**Tabelle 1: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten aller Septithiophene.**

	Absorption			Emission		$\Delta E_{\text{Stokes}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
	$\lambda_{\text{agg}}$ [nm]	$\lambda_{\text{mol}}$ [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
<b>[A-7T-A]</b>	363 / 439 / 457 / 492 / 537	342 / 457	1700	537 / 576 / 625	1260	3260
<b>[B-7T-B]</b>	364 / 445 / 461 / 493 / 538	343 / 458	1700	538 / 576 / 630	1230	3250
<b>[C-7T-C]</b>	363 / 458 / 492 / 537	343 / 458	1700	537 / 576 / 629	1260	3210
<b>[D-7T-D]</b>	363 / 433 / 458 / 490 / 536	349 / 461	1750	543 / 583 / 627	1260	3280
<b>[E-7T-E]</b>	364 / 457 / 490 / 536	343 / 457	1750	537 / 573 / 620	1170	3260
<b>[F-7T-F]</b>	362 / 430 / 456 / 487 / 533	343 / 459	1770	535 / 571 / 623	1180	3090
<b>[G-7T-G]</b>	361 / 426 / 457 / 486 / 533	344 / 457	1810	534 / 571	1210	3160
<b>[H-7T-H]</b>	-----	343 / 459	-----	539 / 577 / 628	1220	3230
<b>[I-7T-I]</b>	360 / 420 / 436 / 456 / 490 / 536	344 / 459	1750	535 / 571 / 624	1180	3090
<b>[J-7T-J]</b>	-----	343 / 459	-----	536 / 574 / 623	1240	3130
<b>[K-7T-K]</b>	-----	343 / 458	-----	537 / 575 / 623	1230	3210

Das temperaturabhängige Aggregationsverhalten von **[D-7T-D]**, **[E-7T-E]**, **[F-7T-F]**, **[G-7T-G]** und **[I-7T-I]** wurde wieder mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht, variiert wurde nun neben der Konzentration auch der Methanol-Gehalt der Lösungen.

Qualitativ wurden die gleichen s-Kurven wie in TCE bei [A-7T-A], [B-7T-B] und [C-7T-C] erhalten. Das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten zwischen aggregiertem und molekular gelöstem Zustand fiel allerdings viel geringer aus (teilweise nur 3:1 bis 4:1) als in reinem TCE (11:1 bis 41:1). Außerdem trat bei einigen Lösungen ([D-7T-D]: 15%, [F-7T-F] 30%, [G-7T-G]: 20%, 25%, 30% Methanol-Gehalt) nach einer Lagerungszeit von mehr als 12 h bei 260 K (Starttemperatur der Fluoreszenzmessungen) Phasenseparation auf. Trotzdem wurden auch diese Lösungen vermessen und ergaben die gleichen s-Kurven wie Lösungen ohne Phasentrennung. In Abbildung 58 sind die Dissoziations Temperaturen der fünf Septithiophene bei einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L und unterschiedlichen TCE/Methanol-Mischungen dargestellt. Diese steigen mit wachsendem Methanol-Anteil kontinuierlich an, wobei kein signifikanter Unterschied für Messlösungen mit und ohne Phasentrennung zu beobachten ist. Bei identischem Methanol-Gehalt ergibt sich für  $T_{\text{dis}}$  stets die Reihenfolge  $D > G > F > I > E$ .

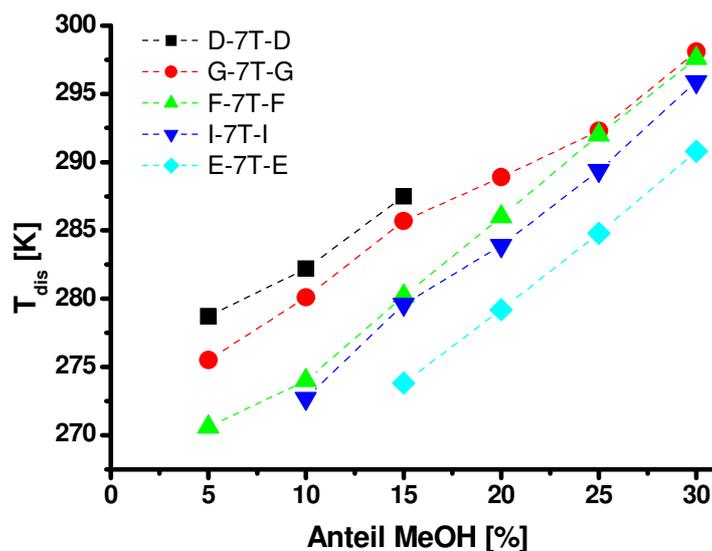


Abbildung 58: Dissoziations Temperaturen von [D-7T-D], [E-7T-E], [F-7T-F], [G-7T-G], [I-7T-I] bei  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Abhängigkeit vom Methanol-Gehalt der Messlösungen.

Abgesehen von [D-7T-D] wurden bei diesen Verbindungen auch konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt. Abbildung 59 zeigt beispielhaft den Verlauf der Dissoziations Temperaturen bei einem festen Methanolgehalt von 30%. Wie schon zuvor bei [A-7T-A], [B-7T-B] und [C-7T-C] in TCE werden mit sinkender Konzentration abnehmende Werte für  $T_{\text{dis}}$  beobachtet. Außerdem wird die gleiche Reihenfolge wie zuvor bei variablem

Methanolanteil erhalten, die höchsten  $T_{\text{dis}}$  werden für [G-7T-G] erhalten, die niedrigsten für [E-7T-E].

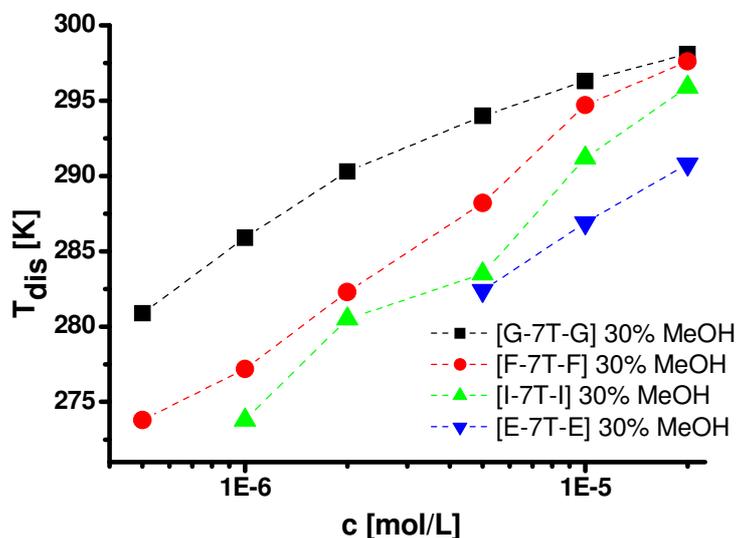


Abbildung 59: Dissoziationstemperaturen von [E-7T-E], [F-7T-F], [G-7T-G], [I-7T-I] bei einem Methanol-Gehalt von 30% in Abhängigkeit von der Konzentration.

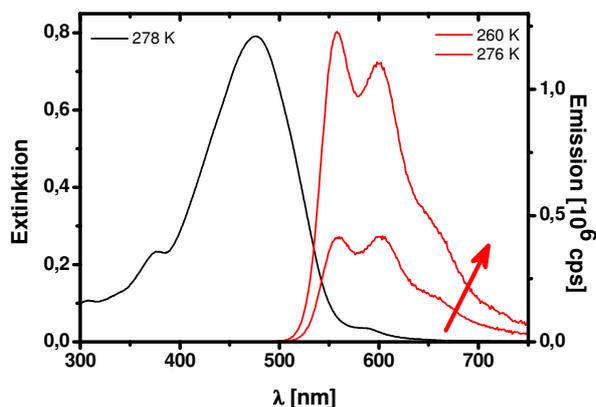
Die Zugabe eines schlechten Lösungsmittels zur Erzeugung von Aggregaten in Lösung erwies sich, zumindest bei den in dieser Arbeit verwandten Verbindungen, als nicht sehr praktikabel. Messlösungen, in denen sich mit dem bloßen Auge sichtbar Feststoff befand, ergaben identische s-Kurven. Auch die daraus erhaltenen Dissoziationstemperaturen zeigten keine erkennbaren Abweichungen. Daher kann nicht mit 100%iger Sicherheit gesagt werden, ob in TCE/Methanol-Mischungen tatsächlich die Dissoziation von gelösten Aggregaten oder das Auflösen eines Feststoffes beobachtet wurde.

#### 4.2.1.2 Nonathiophene

Die Septithiophene [H-7T-H], [J-7T-J] und [K-7T-K] zeigten in TCE im messbaren Temperatur- und Konzentrationsbereich keinerlei Aggregation. Auch die Zugabe von Methanol führte nicht zu Aggregation, sondern direkt zur Fällung, wenn auch erst bei höheren Methanol-Gehalten als bei allen anderen Heptameren. In den höheren Homologen [H-9T-H], [J-9T-J] und [K-9T-K] treten stärkere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auf, was sich sowohl auf die Löslichkeit als auch auf die Aggregatbildung auswirkt.

Abbildung 60 zeigt Absorptions- und Emissionsspektren von **[J-9T-J]**. Es ist keine Schwingungsfeinstruktur zu sehen, das Maximum der breiten Absorptionsbande liegt im Vergleich zu **[J-7T-J]** wegen der höheren Konjugationslänge erwartungsgemäß um  $730\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben bei  $475\text{ nm}$ . Außerdem ist noch eine schwache Bande bei  $381\text{ nm}$  zu sehen.

Auch das Fluoreszenzspektrum ist um  $740\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigerer Energie verschoben ( $\Delta E_{\text{Stokes}} = 3130\text{ cm}^{-1}$ ) und weist drei sichtbare Banden bei  $558\text{ nm}$ ,  $599\text{ nm}$  ( $\Delta E_{0-0/0-1} = 1230\text{ cm}^{-1}$ ) und ca.  $653\text{ nm}$  (als Schulter) auf. Durch Abkühlen von  $276\text{ K}$  auf  $260\text{ K}$  sinkt die Intensität auf nur noch etwa ein Drittel des Maximalwertes, was auf eine beginnende Aggregation schließen lässt.



**Abbildung 60:** Absorptions- (schwarz,  $5 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$ ) und Fluoreszenzspektren (rot,  $2 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$ ) von **[J-9T-J]** in TCE. Der Pfeil zeigt in Richtung steigender Temperatur.

**[H-9T-H]** und **[K-9T-K]** sind Isomere und weisen beide oberhalb ca.  $310\text{ K}$  eine breite strukturlose Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $473\text{ nm}$  auf, die im Vergleich zu den entsprechenden Septithiophenen um  $640\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $690\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben erscheint (Abbildung 61 und Tabelle 2). Im Gegensatz zu **[J-9T-J]** bildet sich durch Abkühlen bei beiden eine Schwingungsfeinstruktur, wobei diese bei **[K-9T-K]** viel stärker ausgeprägt ist, sodass der 0-1-Übergang bei  $278\text{ K}$  fast die gleiche Extinktion wie das Absorptionsmaximum bei  $486\text{ nm}$  aufweist. Dies zeigt, dass die Struktur des Substituenten einen entscheidenden Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen ausübt. Beide Schwingungsübergänge sind im Vergleich zu **[H-9T-H]** zu etwas niedrigerer Energie verschoben, was dazu führt, dass der 0-0-Übergang der Absorption ( $561\text{ nm}$ ) eine etwas

niedrigere Energie aufweist als der 0-0-Übergang der Emission (557 nm). Definierte man den Stokes-Shift über diese beiden Übergänge, dann erhielte man hier einen negativen Wert für  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  (bei allen anderen bisher vorgestellten Verbindungen ergäben sich leicht positive Werte bzw. in einigen Fällen Null), was physikalisch nicht möglich ist. Die in Kapitel 4.2.1.1 eingeführte Definition ergibt ähnliche Werte wie bei den Septithiophenen. Die bathochrome Verschiebung der Emissionsspektren beträgt im Vergleich zu den Septithiophenen  $670 \text{ cm}^{-1}$  (**H**) bzw.  $630 \text{ cm}^{-1}$  (**K**). Die Verschiebung ist damit etwa so wie die Verschiebung der Absorptionsspektren der frei gelösten Moleküle.

Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums, insbesondere bei [**K-9T-K**] darf auch hier keinesfalls mit der Bildung von J-Aggregaten begründet werden, da die Fluoreszenz bei Aggregation gelöscht wird. Des Weiteren findet hier ebenfalls eine Umkehr der Bandenintensitäten (Abbildung 62) statt. In beiden Verbindungen erscheint der 0-0-Übergang bei tiefen Temperaturen nur noch als Schulter, in [**K-9T-K**] ist sogar der 0-2-Übergang als Bande zu erkennen. Aus Abbildung 61b ist ersichtlich, dass diese Umkehr teilweise erst bei relativ hoher Fluoreszenzintensität (bei weitgehender Dissoziation der Aggregate) verschwindet, was ein Indiz dafür ist, dass es sich bei diesem Phänomen eher um einen intramolekularen Vorgang handelt, der je nach Verbindung bei verschiedenen Temperaturen erscheint, und die Aggregate **nicht** fluoreszieren.

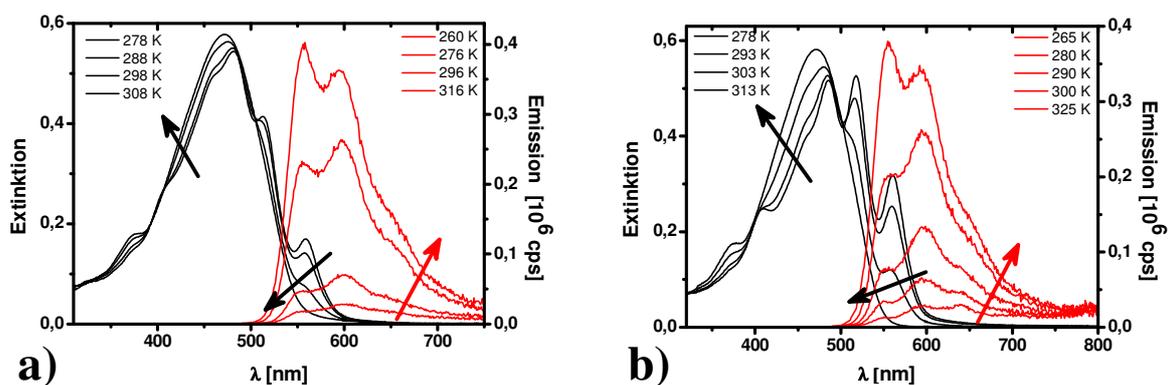


Abbildung 61: Temperaturabhängige Absorptions- und Emissionsspektren von a) [**H-9T-H**] und b) [**K-9T-K**] bei  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Die Pfeile zeigen in Richtung steigender Temperatur.

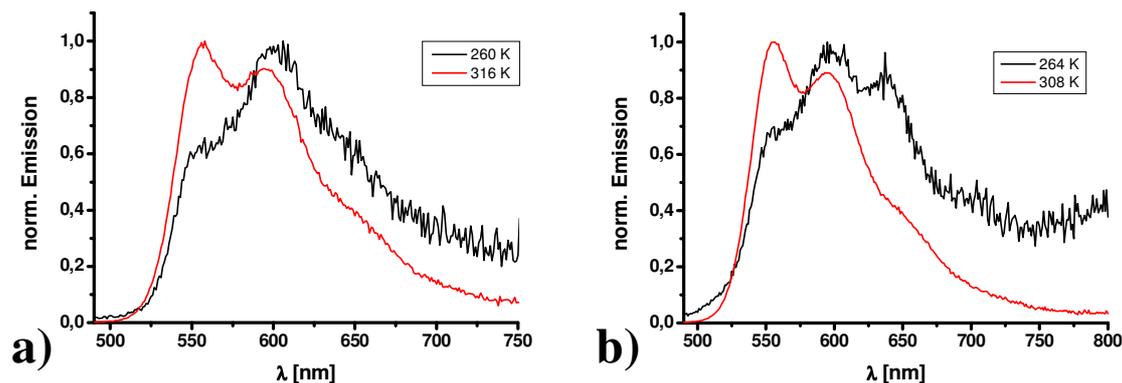


Abbildung 62: Normierte Emissionsspektren von a) [H-9T-H] und b) [K-9T-K] im aggregierten (schwarz, weitgehende Fluoreszenzlöschung) und molekular gelösten Zustand (rot, starke Fluoreszenz). Die Temperaturen wurden entsprechend gewählt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten aller Nonathiophene.

	Absorption			Emission		$\Delta E_{\text{Stokes}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
	$\lambda_{\text{agg}}$ [nm]	$\lambda_{\text{mol}}$ [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
[H-9T-H]	378 / 412 / 466 / 481 / 513 / 558	378 / 473	1570	557 / 596 / 652	1180	3190
[J-9T-J]	-----	377 / 475	-----	558 / 599 / 653	1230	3130
[K-9T-K]	378 / 410 / 463 / 486 / 518 / 561	376 / 473	1480	557 / 596 / 649	1180	3190

Die Dissoziation der Aggregate wurde auch hier wieder durch Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Abbildung 63 zeigt den Verlauf der Dissoziationstemperaturen von [H-9T-H] und [K-9T-K] in Abhängigkeit von der Konzentration. Es kann mit abnehmender Konzentration wieder eine kontinuierliche Erniedrigung von  $T_{\text{dis}}$  beobachtet werden. [K-9T-K] liegt dabei immer ca. 3-5 K oberhalb des Isomers [H-9T-H]. Verglichen mit den ebenfalls in TCE untersuchten Septithiophenen liegen beide zwischen [A-7T-A] und [B-7T-B]. Die Substituenten H und K sind damit in der Lage, im Vergleich zu A und B zwei zusätzliche Thiopheneinheiten, welche die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verstärken, zu kompensieren und die Verbindungen in Lösung zu halten. Substituent J kann dies in noch deutlich höherem Maße, [J-9T-J] zeigt im messbaren Temperaturbereich keine Aggregation.

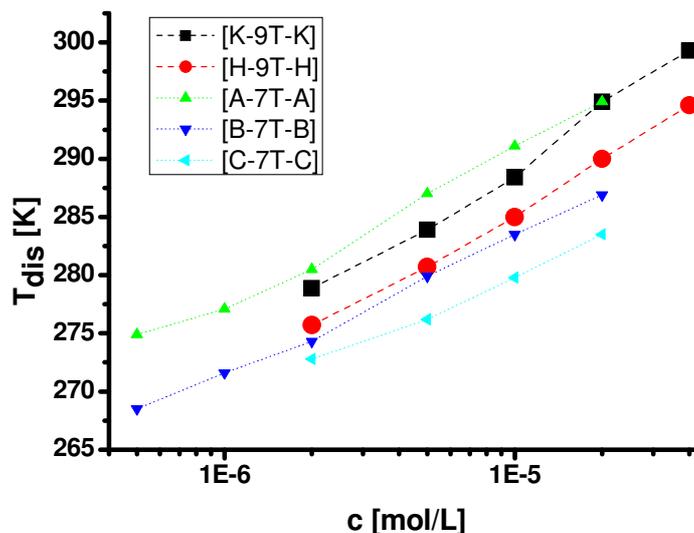


Abbildung 63: Verlauf der Dissoziationstemperaturen von [K-9T-K] und [H-9T-H] in TCE in Abhängigkeit von der Konzentration; Septithiophene sind zum Vergleich verkleinert mit abgebildet .

#### 4.2.1.3 Undeca- und Tridecathiophene

Im molekular gelösten Zustand weisen [H-11T-H] und [J-11T-J] Absorptionsmaxima bei 475 nm auf (Abbildung 64 und Tabelle 3). Damit findet im Vergleich zu den Nonathiophenen nur noch eine sehr geringe ( $89 \text{ cm}^{-1}$ , **H**) bzw. gar keine (**J**) bathochrome Verschiebung statt. Die effektive Konjugationslänge steigt somit trotz der zwei zusätzlichen Thiopheneinheiten nicht weiter an.

Durch Abkühlen aggregieren die Moleküle, und es entsteht jeweils eine Schwingungsfeinstruktur, im Gegensatz zu den Spektren der frei gelösten Moleküle findet hier aber eine deutliche bathochrome Verschiebung statt. Der 0-0-Übergang von [H-11T-H] erscheint bei 575 nm und ist damit im Vergleich zu [H-9T-H] um  $530 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigerer Energie verschoben. Im Gegensatz zu den frei gelösten Molekülen bewirken die beiden zusätzlichen Thiopheneinheiten in aggregierten Molekülen eine Vergrößerung der effektiven Konjugationslänge.

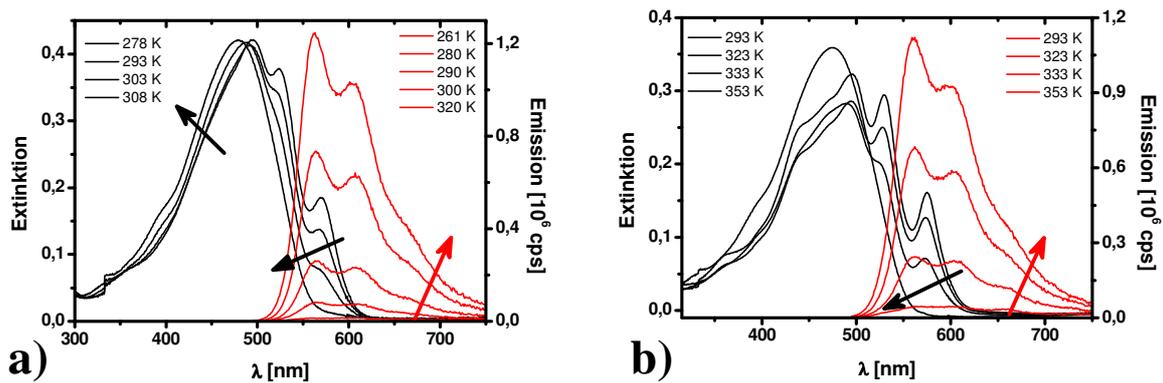


Abbildung 64: Temperaturabhängige Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektren (rot) von a) [J-11T-J] und b) [H-11T-H] bei  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L. Die Pfeile zeigen in Richtung steigender Temperatur.

Der Effekt der Vergrößerung des konjugierten Systems um zwei weitere Monomereinheiten ist aus Abbildung 65 ersichtlich. Im Absorptionsspektrum von frei gelöstem [J-13T-J] erscheint das Absorptionsmaximum bei 475 nm, es liegt damit bei der gleichen Energie wie schon [J-9T-J] und [J-11T-J]. In Aggregaten jedoch findet nach wie vor eine bathochrome Verschiebung statt. Im Vergleich zu [J-11T-J] erscheint der 0-0-Übergang noch einmal um  $450 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigerer Energie verschoben. Die Schwingungsfeinstruktur dominiert das Aggregat-Spektrum, sodass der 0-1-Übergang als Absorptionsmaximum erscheint.

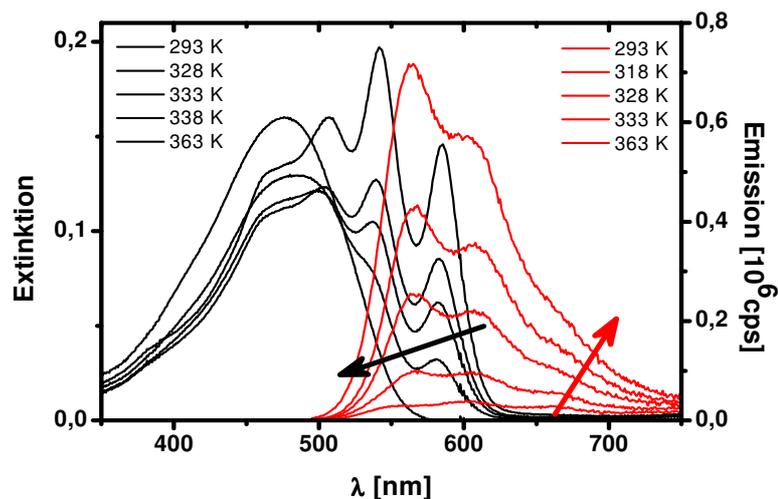
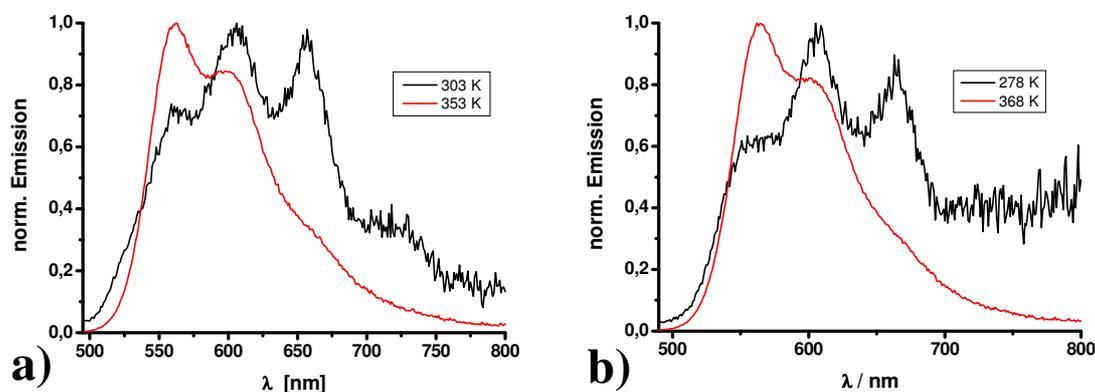


Abbildung 65: Temperaturabhängige Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektren (rot) von [J-13T-J] bei  $2 \cdot 10^{-6}$  M. Die Pfeile zeigen in Richtung steigender Temperatur.

Die Veränderungen des Absorptionsspektrums beim Übergang von Aggregaten zu frei gelösten Molekülen in **[J-13T-J]** ähneln sehr stark denjenigen von  $\beta$ -substituierten Polythiophenen<sup>[124-126]</sup>. Die Gesamtabsorption (Fläche des Spektrums) nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab, wobei die Spektrenform zunächst noch erhalten bleibt. Erst ab ca. 338 K verschwindet die Schwingungsfeinstruktur, während sich gleichzeitig die breite Bande der frei gelösten Moleküle (476 nm) herausbildet, deren Intensität bei weiter steigender Temperatur stark zunimmt. In  $\beta$ -substituierten Polymeren können die Thiophenringe durch die Auflösung der Aggregate um die Einfachbindung rotieren (Konformationsunordnung), wodurch die effektive Konjugationslänge reduziert und  $\lambda_{\max}$  hypsochrom verschoben wird. Der gleiche Prozess findet offenbar auch in sehr langen  $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophenen statt. Ab einem Oligomerisierungsgrad von 10 kompensiert die Inter-Ring-Rotation die Ausdehnung des konjugierten Systems durch zusätzliche Thiopheneinheiten praktisch vollständig und sie verhalten sich wie Polymere.

Mit der Aggregation geht auch hier wieder eine Löschung der Fluoreszenz einher. Vor allem bei **[H-11T-H]** und **[J-13T-J]** erscheint der 0-2-Übergang wie schon bei **[K-9T-K]** bei tiefen Temperaturen sehr intensiv. Zusätzlich ist bei **[H-11T-H]** sogar noch der 0-3-Übergang zu erkennen (Abbildung 66).



**Abbildung 66:** Normierte Emissionsspektren von a) **[H-11T-H]** und b) **[J-13T-J]** im aggregierten Zustand (schwarz, weitgehende Fluoreszenzlöschung) und molekular gelösten Zustand (rot, starke Fluoreszenz). Die Temperaturen wurden entsprechend gewählt.

Im Vergleich zu den Nonathiophenen sind die Emissionsspektren der Undecathiophene wesentlich weniger bathochrom verschoben als die Absorptionsspektren der aggregierten Spezies. Zwischen **[J-11T-J]** und **[J-13T-J]** besteht fast gar kein Unterschied mehr. Dies führt bei den beiden Undecathiophenen dazu, dass, wie schon bei **[K-9T-K]**, die 0-0-

Absorptionen bei höheren Wellenlängen erscheinen als die 0-0-Emissionen (bei [H-11T-H]  $430\text{ cm}^{-1}$ , bei [J-11T-J]  $220\text{ cm}^{-1}$ ). Noch viel ausgeprägter ist dies bei [J-13T-J]. Der Unterschied beträgt hier  $610\text{ cm}^{-1}$ .

Der Zusammenhang zwischen den Emissionsspektren und den Absorptionsspektren der frei gelösten Moleküle wird durch den parallelen Verlauf von  $E_{\text{gap}}$  (aus  $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs})$  bzw. 0-0-Emission berechnet) bei Auftragung gegen  $1/n$  in Abbildung 67 erkennbar. Für kleine Werte von  $n$  nimmt  $E_{\text{gap}}$  zunächst linear ab, um dann ab  $n > 9$  konstant zu bleiben. Im Gegensatz dazu nimmt  $E_{\text{gap}}$  des 0-0-Absorptionsübergangs (aggregierter Zustand) auch bis  $n = 13$  linear ab. Dies zeigt, dass die Fluoreszenz nur von frei gelösten Molekülen erzeugt wird.

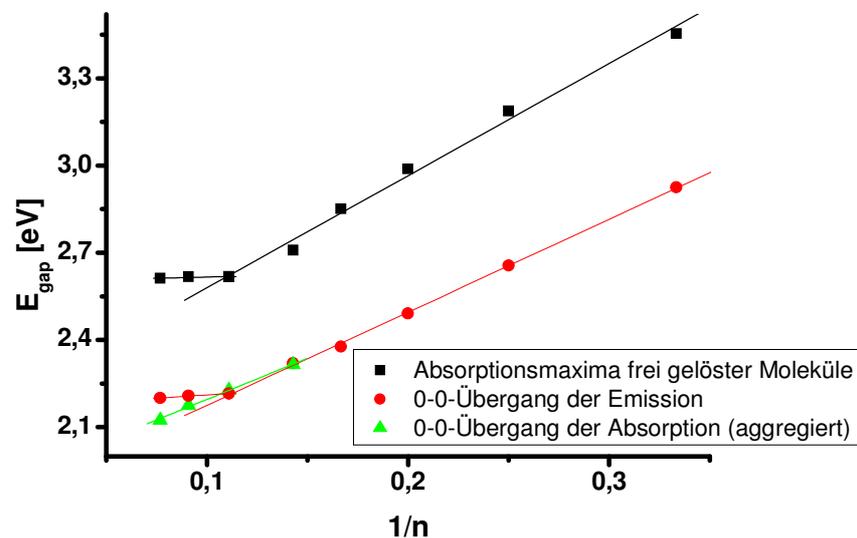


Abbildung 67: Auftragung von  $E_{\text{gap}}$  gegen die inverse konjugierte Kettenlänge  $1/n$  für die homologe Reihe von  $n = 3-13$ . Da die Lage der Banden nahezu unabhängig vom Substituenten R ist, wurden die Werte für  $n = 3-6$  aus<sup>[88]</sup> übernommen ( $R = C_{20(\text{lin})}$ ). Die Werte der 0-0-Absorptionen stammen von in dieser Arbeit hergestellten Oligomeren mit verschiedenen Substituenten R ( $n = 7$ : R = A,  $n = 9$ :  $n = 11, 13$ : R = J). Die Regressionsgeraden zeigen den linear abfallenden bzw. konstanten Verlauf von  $E_{\text{gap}}$ .

Tabelle 3: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten von [H-11T-H], [J-11T-J] und [J-13T-J].

	Absorption			Emission		$\Delta E_{\text{Stokes}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
	$\lambda_{\text{agg}}$ [nm]	$\lambda_{\text{mol}}$ [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
[H-11T-H]	445 / 495 / 529 / 575	475	1510	561 / 605 / 658 / 725	1300	3230
[J-11T-J]	494 / 524 / 570	475	1540	563 / 604 / 657	1210	3290
[J-13T-J]	476 / 508 / 542 / 585	476	1360	565 / 608 / 665	1250	3310

Abbildung 68 zeigt den Verlauf der Dissoziationstemperaturen der Aggregate von [H-11T-H], [J-11T-J] und [J-13T-J]. Durch die stärkeren intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen findet die Deaggregation der Undecathiophene im Vergleich zu den bisher vorgestellten Verbindungen erst bei höheren Temperaturen statt. Besonders stark ist dies bei [H-11T-H] ausgeprägt, die Übergangstemperaturen  $T_{\text{dis}}$  liegen durchwegs etwa 50 K über denen von [H-9T-H]. Während der Unterschied zwischen den isomeren Substituenten H und K relativ gering ausfällt (siehe Nonathiophene), zeigt sich hier ein sehr großer zwischen H und J. Die zusätzliche dritte Decyl-Kette im Substituenten J führt zu einer drastischen Schwächung des intermolekularen Zusammenhaltes. Dadurch liegen die Dissoziationstemperaturen von [J-11T-J] um rund 30 K niedriger als in [H-11T-H].

Der Übergang von [J-11T-J] zu [J-13T-J] bewirkt erwartungsgemäß ebenfalls eine Erhöhung der Dissoziationstemperaturen. [J-13T-J] weist die höchsten Werte für  $T_{\text{dis}}$  aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen auf. Der Unterschied zu [H-11T-H] ist allerdings mit 5-10 K relativ klein.

Trotz der Ähnlichkeiten zwischen den temperaturabhängigen Absorptionsspektren von [J-13T-J] und  $\beta$ -substituierten Polythiophenen findet der Auflösungsprozess der Aggregate von [J-13T-J] erst bei viel höheren Temperaturen statt als bei den Polymeren<sup>[126]</sup>. Dies zeigt, dass die intermolekularen Wechselwirkungen hier viel stärker ausgeprägt sind, da keine störenden  $\beta$ -Substituenten vorhanden sind.

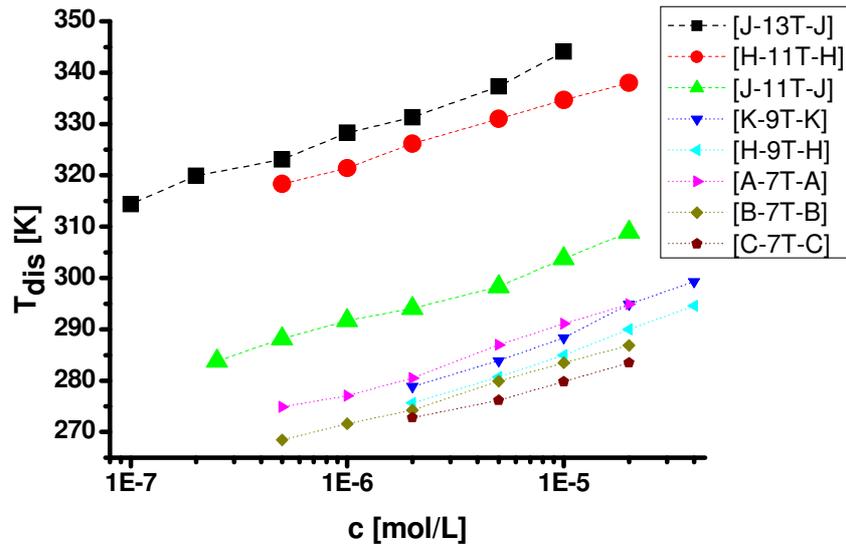


Abbildung 68: Verlauf der Dissoziationstemperaturen von [H-11T-H], [J-11T-J] und [J-13T-J] in TCE in Abhängigkeit von der Konzentration; Septi- und Nonathiophene sind zum Vergleich verkleinert mit abgebildet.

Die anhand der Absorptions- und Emissionsspektren gezeigte Thermochromie ist prinzipiell bei allen Verbindungen, besonders gut aber bei [J-13T-J], mit bloßem Auge zu erkennen. Auf dem linken Foto in Abbildung 69 sieht man ganz deutlich die unterschiedlichen Färbungen einer heißen (links, orange) und einer kalten Lösung (rechts, rot). Auf dem rechten Foto ist das unterschiedliche Fluoreszenzverhalten zu sehen. Die Anregung fand mit einer UV-Lampe (376 nm) statt. Die heiße Lösung leuchtet sehr stark (links), während die rechte Lösung bei Raumtemperatur überhaupt nicht fluoresziert.



Abbildung 69: Thermochromie von [J-13T-J] in Lösung, linke Lösungen: heiß, rechte Lösungen: kalt.

## 4.2.2 Bestimmung der Aggregatgröße durch dynamische Lichtstreuung

Mit den spektroskopischen Methoden des vorangegangenen Kapitels kann nur festgestellt werden, ob in einer Lösung Aggregate vorliegen oder nicht. Über Größe und Zahl der Aggregate kann jedoch keine Aussage getroffen werden. Zu diesem Zweck wurden von Masoud Amirkhani (Institut für Experimentelle Physik, Universität Ulm) konzentrations- und temperaturabhängige DLS-Messungen an Lösungen von **[J-11T-J]** in TCE durchgeführt.

Vor den Messungen wurden die Lösungen zunächst für 10 min auf 355 K gebracht und anschließend für 24 h bei der jeweiligen Messtemperatur (292 K – 316 K) gelagert. Die Messungen erfolgten bei Streuwinkeln  $\theta$  zwischen  $60^\circ$  und  $110^\circ$ . Daraus wurden die

Streuvektoren  $q$  mit Hilfe der Gleichung  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  ( $n$ : Brechungsindex von TCE (1.49),

$\lambda$ : Wellenlänge des Lasers (632.8 nm)) bestimmt. Während der Experimente wurden die normierten Intensität-Zeit-Autokorrelations-Funktionen zweiter Ordnung  $g^2(q,t)$  über die

Streuintensitäten  $I$  nach  $g^2(q, \tau) = \frac{\langle I(q,t) \cdot I(q,t + \tau) \rangle}{\langle I(q,t) \rangle^2}$  aufgezeichnet<sup>[139, 140]</sup>.  $g^2(q,t)$

wiederum ist mit der normierten Autokorrelationsfunktion erster Ordnung  $g^1(q,t)$  über die

Siegert-Gleichung<sup>[141]</sup>  $g^2(q, \tau) = 1 + B |g^1(q, \tau)|^2$  ( $B$ : Kohärenz-Faktor) verbunden. Die

Autokorrelationsfunktionen wurden mit der Exponentialfunktion  $g^1(q, \tau) = \exp(-\Gamma \tau)$

gefittet. Die Abklingrate  $\Gamma$  hängt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  der Aggregate und dem

Streuvektor  $q$  wie folgt zusammen:  $\Gamma = q^2 D$ . Anhand der Stokes-Einstein-Beziehung lässt

sich der hydrodynamische Radius  $R_H$  des Aggregats wie folgt berechnen:  $R_H = \frac{kT}{6\pi D \eta}$  ( $k$ :

Boltzmann-Konstante,  $T$ : Temperatur,  $\eta$ : Viskosität der Lösung).

In Abbildung 70a ist Auftragung die Autokorrelationsfunktionen  $g^1(\tau)$  gegen  $\tau q^2$  für alle gemessenen Streuwinkel  $\theta$  bei der höchsten Konzentration ( $30 \cdot 10^{-6}$  mol/L) und niedrigsten Temperatur (292 K) dargestellt. Der identische Verlauf der Kurven zeigt, dass der Diffusionsmodus vorliegt. Dies ist besonders wichtig, da nur in diesem Fall die Stokes-Einstein-Gleichung für die Berechnung der Aggregatgröße verwendet werden kann.

Abbildung 70b zeigt beispielhaft  $g^1(\tau)$  in Abhängigkeit von der Konzentration bei 292 K und

$\theta = 100^\circ$ . Je niedriger die Konzentration ist, desto schneller geht die Korrelation verloren. Dies bedeutet, dass auch der hydrodynamische Radius  $R_H$  der Aggregate von der Konzentration abhängt, je niedriger diese ist, desto kleiner wird  $R_H$  (255 nm bei  $30 \cdot 10^{-6}$  mol/L, 26 nm bei  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L).

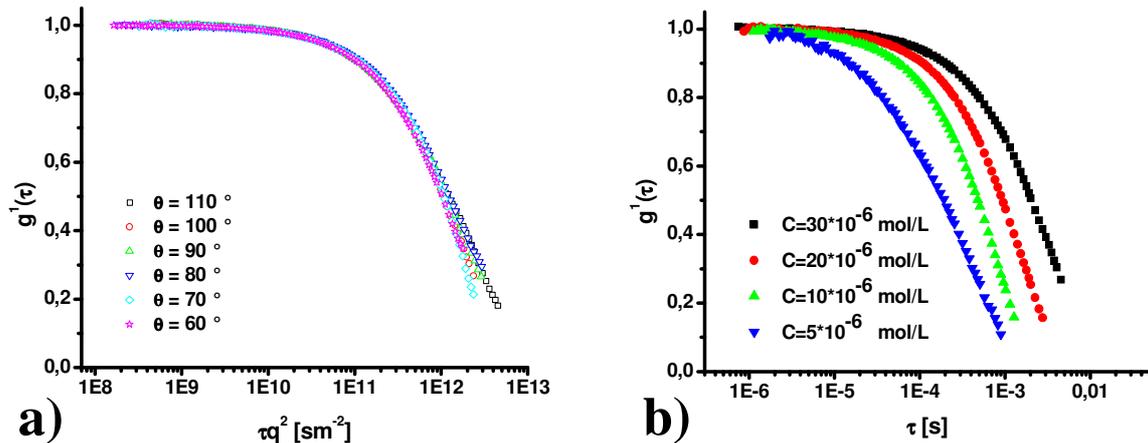


Abbildung 70: a) Autokorrelationsfunktionen bei  $30 \cdot 10^{-6}$  mol/L und 292 K bei verschiedenen Streuwinkeln  $\theta$ ; b) Autokorrelationsfunktionen bei 292 K und  $\theta = 100^\circ$ .

Zusätzlich wurde auch noch eine Temperaturabhängigkeit von  $R_H$  beobachtet. Diese ist in Abbildung 71a dargestellt. Durch Erhöhung der Temperatur nimmt  $R_H$  immer weiter ab, bei den beiden höchsten Konzentrationen ist diese Abnahme im Bereich bis 297 K besonders stark ausgeprägt (Halbierung von  $R_H$  innerhalb von 5 K). Die Fluoreszenzintensität nimmt hier allerdings kaum zu (siehe Abbildung 71b). Daraus kann geschlossen werden, dass die Aggregate in diesem Bereich weniger durch Abgabe einzelner Moleküle kleiner werden, sondern eher durch einen Zerfall in Fragmente. Bis zur höchsten Messtemperatur von 316 K nimmt  $R_H$  weiter ab. Hier werden mit 23 nm bis 26 nm fast identische Radien für alle Konzentrationen erhalten. Daher kann aus der höheren Streuintensität mit zunehmender Konzentration eine steigende Anzahl von Aggregaten abgeleitet werden (Abbildung 71c).

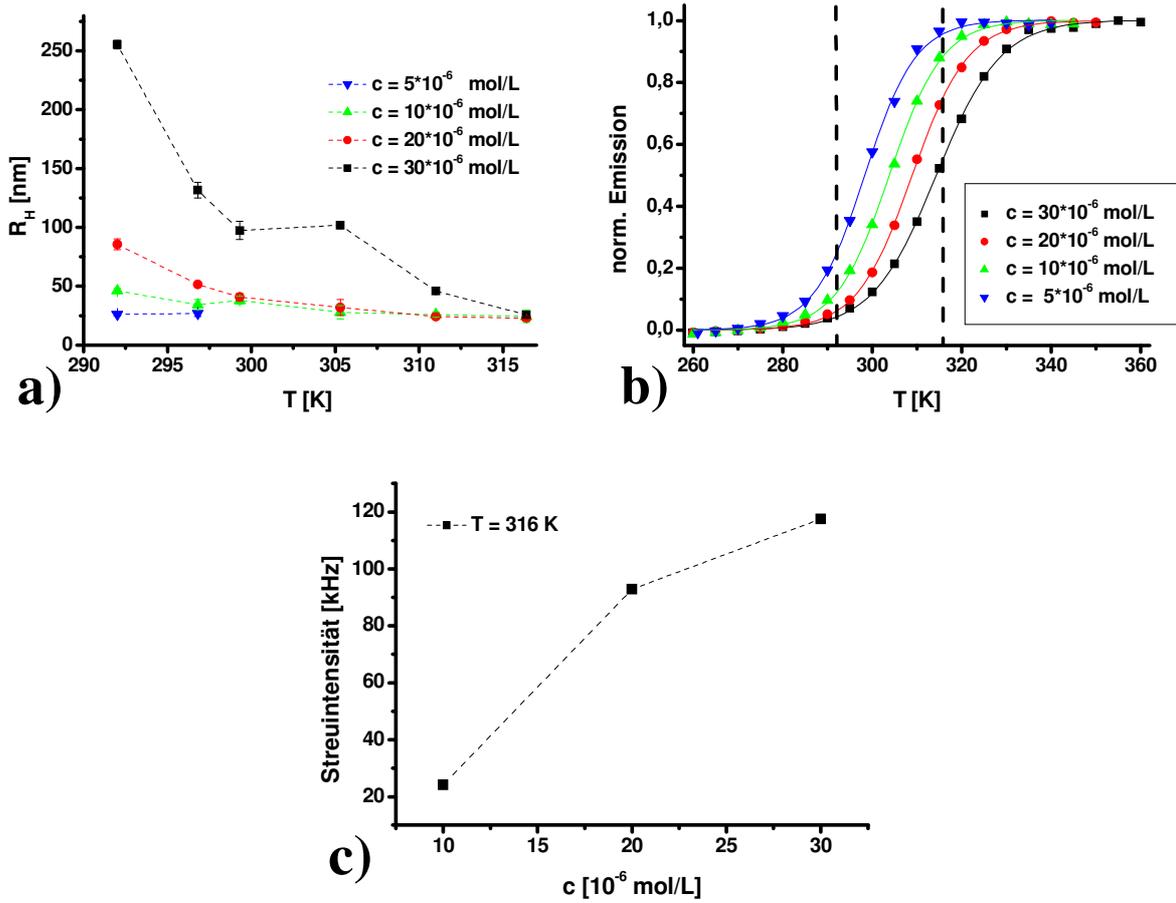


Abbildung 71: a) Berechnete hydrodynamische Radien der [J-11T-J]-Aggregate in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur; b) zugehörige s-Kurven aus der Fluoreszenzspektroskopie, die gestrichelten Linien zeigen den Temperaturbereich der DLS-Messungen; c) Abhängigkeit der Streuintensität von der Konzentration bei gleichen  $R_H$ .

### 4.3 Thermisches Verhalten

Die thermischen Eigenschaften der synthetisierten  $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophene [**R-nT-R**] im Festkörper wurden mittels DSC, Polarisationsmikroskopie und teilweise durch Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Das Hauptaugenmerk lag darauf, den Einfluss der verschiedenen Substituenten zu erforschen. Von besonderem Interesse waren dabei evtl. auftretende flüssigkristalline (LC) Phasen. Diese ermöglichen eine hohe Ordnung der Moleküle sowie die Erzeugung defektfreier Filme, was für den Ladungstransport in OFET besonders wichtig ist.

### 4.3.1 Septithiophene [R-7T-R]

#### 4.3.1.1 Einfluss der Position der Verzweigung

Bei den Septithiophenen [A-7T-A], [C-7T-C], [G-7T-G] und [D-7T-D] handelt es sich um isomere Verbindungen, die sich nur in der Struktur ihrer Substituenten unterscheiden. Die Verzweigungseinheit  $\text{SiMe}_2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}$ ) rückt auf der linearen Kette (18 Einheiten bestehend aus  $\text{C}_{17} + \text{Si}$ ) von **A** nach **D** immer näher an den aromatischen Kern heran ( $\text{C}_{11} \rightarrow \text{C}_1$ ), wobei der Alkylrest  $\text{R}^3$  immer länger wird ( $\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_{16}$ ) (Abbildung 72). Diese Substituenten stellen in erster Näherung Isomere zu  $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppen dar.

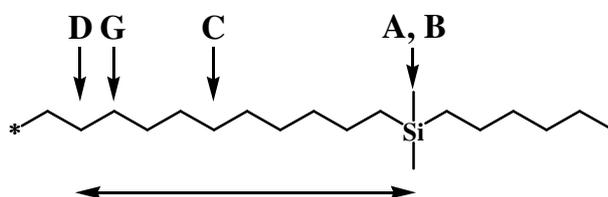


Abbildung 72: Verschiebung der Verzweigungseinheit  $\text{SiMe}_2$ .

Die Aufheizkurve der DSC von [A-7T-A] (Abbildung 73a) zeigt zwei Übergänge erster Ordnung bei 270 °C und 290 °C, wobei nach letzterem die isotrope Schmelze erreicht ist. In [B-7T-B] (DSC nicht abgebildet) ist durch eine 2-Ethylhexyl-Gruppe (anstatt der Hexyl-Gruppe in **A**) eine weitere Verzweigung eingebaut. Auch hier erscheinen zwei Übergänge, die zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben sind (258 °C und 285 °C), da der etwas voluminösere Substituent die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen leicht abschwächt. Wird nun die Verzweigungseinheit bei [C-7T-C] näher an den Kern gebracht, so ist der Übergang in die Schmelze um 30 K bzw. 25 K zu tieferen Temperaturen verschoben (Abbildung 73b). Außerdem fällt der Bereich zwischen den beiden Hochtemperaturübergängen mit nur noch 8K deutlich kleiner aus als bei [A-7T-A] und [B-7T-B], und es erscheint ein dritter sehr breiter Übergang bei 5 °C.

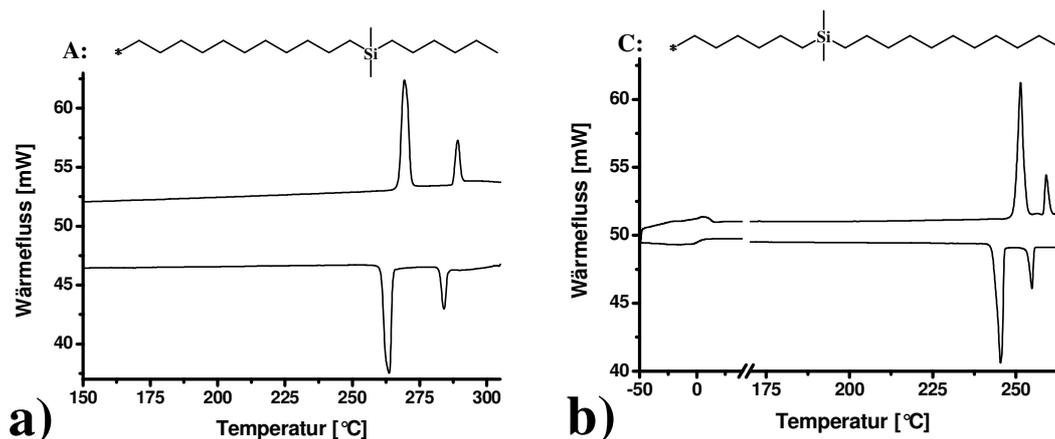


Abbildung 73: DSC-Kurven von a) [A-7T-A], b) [C-7T-C].

Weitere Informationen über die Art der thermotropen Phasen liefern die Übergangsenthalpien  $\Delta H$ , da sie Auskunft über den Ordnungsgrad geben. Für den ersten Übergang nach Abkühlen aus der isotropen Schmelze werden für alle drei Verbindungen ähnlich niedrige Werte für  $\Delta H$  von 4-8 kJ/mol erhalten. Damit liegen sie jeweils um ein Vielfaches unterhalb der Enthalpien des nächsten Übergangs (siehe Tabelle 4). Dies legt den Schluss nahe, dass es sich um Übergänge aus der ungeordneten isotropen Schmelze über wenig geordnete (LC-)Phasen in hochgeordnete kristalline Phasen handelt.

Tabelle 4: Übergangstemperaturen von [A-7T-A], [B-7T-B], [C-7T-C], [G-7T-G], [D-7T-D], [C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>] und [C<sub>20lin</sub>-7T-C<sub>20lin</sub>] (Aufheizkurve, 10 K/min); in Klammern: Übergangsenthalpien in kJ/mol; K: kristalline Phase, LC: flüssigkristalline Phase, I: isotrope Phase.

Verbindung	Übergangstemperaturen [°C]
[A-7T-A]	K 270 (25) LC 290 (8) I
[B-7T-B]	K 258 (16) LC 285 (4) I
[C-7T-C]	K 5 (15) K 252 (27) LC 260 (5) I
[G-7T-G]	K 6 (4) K 35 (6) K 241 (38) I
[D-7T-D]	K 60 (29) K 230 (38) I
[C <sub>20bra</sub> -7T-C <sub>20bra</sub> ] <sup>[128]</sup>	K 65 (9) K 166 LC 171 (39 beide Übergänge) I
[C <sub>20lin</sub> -7T-C <sub>20lin</sub> ] <sup>[88]</sup>	K 99 (59) K 295 (62) I

Die Verbindungen wurden zusätzlich unter dem Polarisationsmikroskop (POM) untersucht, womit Phasenübergänge sichtbar gemacht werden können. Durch langsames Abkühlen aus

der isotropen Phase werden bei [A-7T-A] und [B-7T-B] zwischen den beiden Übergängen Fächer- und Spherulit-Texturen, die für smektische flüssigkristalline Phasen typisch sind, gefunden (siehe Abbildung 74a1 und b1). [C-7T-C] zeigt eine weniger aussagekräftige Schlierentextur (nicht abgebildet). Durch Scherung zwischen den beiden verwendeten Objektträgern zeigt sich das mechanische Verhalten einer Flüssigkeit, und die Texturen gehen verloren. Kühlt man die Probe unter den zweiten Übergang ab, verändern sich die erhaltenen Texturen (Abbildung 74a2 und b2). Es wird eine lamellare Struktur sichtbar, die Proben erstarren und sind nicht mehr scherbar. Dies zeigt, dass nun eine kristalline Phase vorliegen muss.

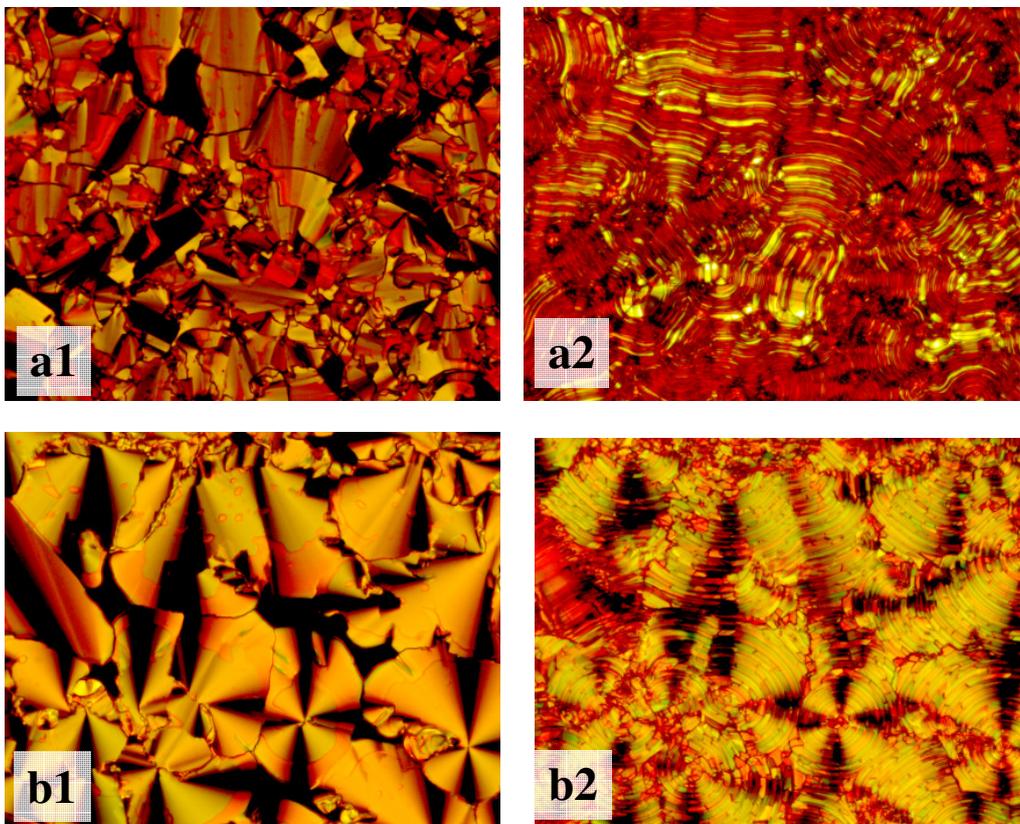


Abbildung 74: Polarisationsmikroskopische Bilder von [A-7T-A] bei a1) 282 °C, a2) 260 °C und [B-7T-B] bei b1) 273 °C, b2) 245 °C.

Eine weitere Verschiebung des Verzweigungspunktes zum aromatischen Kern führt in [G-7T-G] und [D-7T-D] zu einer erheblichen Veränderung der thermischen Eigenschaften. Beide Verbindungen besitzen nur noch **einen** Hochtemperatur-Übergang. Diese Übergänge in die isotrope Schmelze finden im Vergleich zu den anderen Isomeren bei niedrigeren Temperaturen (241 °C bzw. 230 °C) statt. Der Zusammenhang zwischen der Isotropisierungstemperatur und dem Ort der Verzweigung ist in Abbildung 76 dargestellt.

Außerdem weisen diese Übergänge mit jeweils 38 kJ/mol vergleichsweise hohe Enthalpien auf. Diese sind so hoch, dass es sich dabei nicht um Übergänge aus der isotropen Phase in LC-Phasen handeln kann. Daher kann angenommen werden, dass unterhalb der Schmelzpunkte jeweils kristalline Phasen vorliegen.

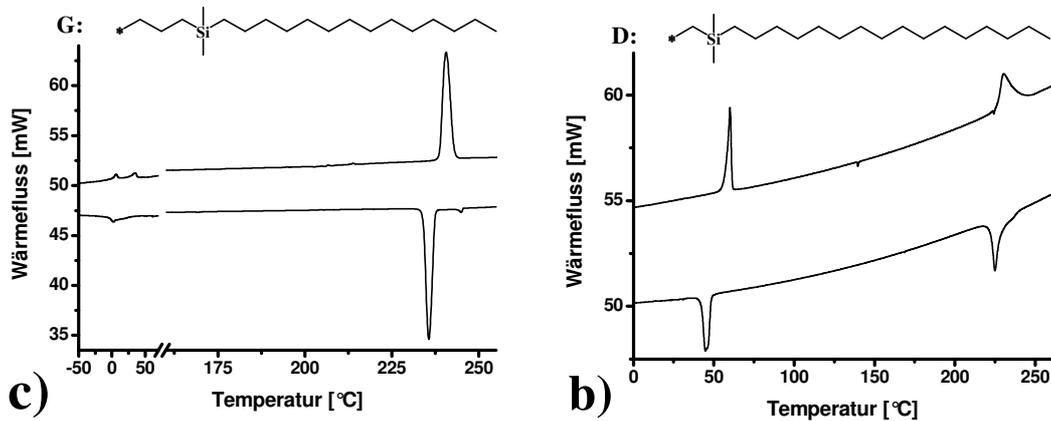


Abbildung 75: DSC-Kurven von a) [G-7T-G], b) [D-7T-D].

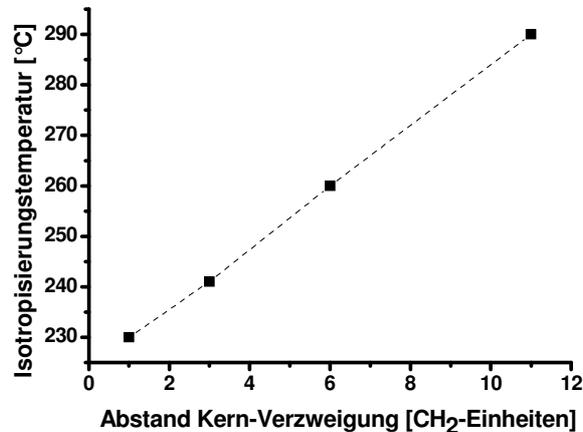


Abbildung 76: Zusammenhang zwischen Isotropisierungstemperaturen und dem Abstand Kern-Verzweigungspunkt bei den isomeren Septithiophenen mit den Substituenten A, C, G und D.

Diese Annahme wird zusätzlich durch die Polarisationsmikroskopie gestützt. Durch Abkühlen aus der Schmelze bilden sich bei beiden Verbindungen nadelförmige Kristallite. Nach vollständiger Kristallisation, wie es in Abbildung 77 zu sehen ist, sind die Materialien erstarrt und Scherung ist nicht möglich.

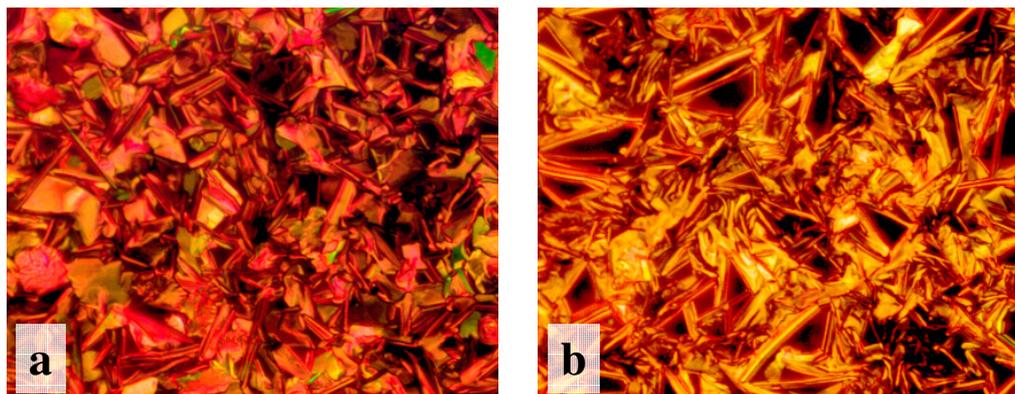


Abbildung 77: Polarisationsmikroskopische Bilder von a) [G-7T-G] bei 231 °C und b) [D-7T-D] bei 220 °C.

[D-7T-D] nimmt eine Sonderstellung unter den bislang vorgestellten Verbindungen ein. Einerseits ähnelt das thermische Verhalten sehr stark dem des Eicosyl-substituierten Septithiophens [C<sub>20lin</sub>-7T-C<sub>20lin</sub>]<sup>[88]</sup> (Tabelle 4). Die DSC-Kurve dieser Verbindung zeigt ebenfalls einen Übergang bei tiefer und einen bei hoher Temperatur mit jeweils hohen Enthalpien. Auch hier wurde keine flüssigkristalline Phase gefunden. Offensichtlich führen einzelne sehr lange Alkylketten im Substituenten dazu, dass keine Mesophase gebildet wird. Die Verzweigungseinheit SiMe<sub>2</sub> in [D-7T-D] ändert daran nichts Grundlegendes, sorgt aber für die um 65 K niedrigere Schmelztemperatur.

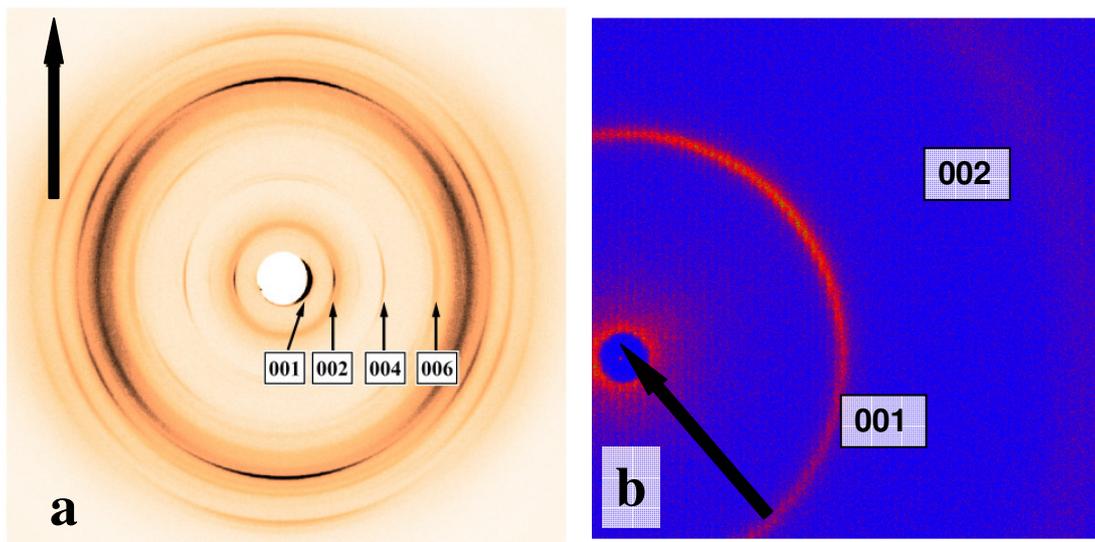
Andererseits liegt der Verzweigungspunkt in [D-7T-D] genauso weit vom Kern entfernt, wie im 2-Octyldodecyl-substituierten Septithiophen [C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>]<sup>[88]</sup>. Hier liegt der Schmelzpunkt allerdings noch einmal um 59 K niedriger, was mit dem wesentlich voluminöseren Substituenten begründet werden kann. Außerdem treten hier wie z.B. in [A-7T-A] zwei Hochtemperatur-Übergänge auf, zwischen denen eine flüssigkristalline Phase gefunden wurde. Somit ist klar, dass die thermischen Eigenschaften  $\alpha,\omega$ -substituierter Oligothiophene über zwei Hauptparameter gesteuert werden können, erstens über die Entfernung der Verzweigung vom Thiophenkern und zweitens über die Größe der Verzweigungseinheit (d.h. die Länge der einzelnen Zweige R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>).

Untersuchungen mit DSC und POM alleine reichen nicht aus, um festzustellen, ob und falls ja, welche Art flüssigkristalliner Phasen vorliegen. Deshalb wurden von Matthieu Defaux (Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse) temperaturlöste SAXS- und WAXS-Messungen an extrudierten Fasern von [A-7T-A], [B-7T-B], [C-7T-C], [G-7T-G] sowie [C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>] durchgeführt.

Bei Raumtemperatur zeigt das Beugungsmuster der Fasern aller Verbindungen kristalline Phasen, deren längster Abstand (c-Parameter, Schichtabstand) senkrecht zur Faserachse

ausgerichtet ist. Dies ist in Abbildung 78 für  $[C_{20\text{bra}}-7T-C_{20\text{bra}}]$  exemplarisch dargestellt. Im SAXS-Bereich sind zwei Ordnungen des 001-Beugungsreflexes des  $c$ -Parameters bei  $33.9 \text{ \AA}$  zu erkennen. Die höheren Ordnungen dieses Reflexes (bis 0012) sind im WAXS auf dem Äquator deutlich sichtbar. Das Beugungsmuster im WAXS-Bereich zeigt außerdem scharfe und gut orientierte Peaks auf dem Meridian ( $hk0$ ) und entlang der Schichtlinien parallel zum Äquator ( $hkl$ ).

Beim Aufheizen verringert sich der Schichtabstand kontinuierlich (Abbildung 79). Wie schon in der DSC-Kurve wird auch hier bei  $165 \text{ °C}$  ein Übergang beobachtet, mit dem ein sprunghaft vergrößerter Schichtabstand einhergeht (Tabelle 5). Oberhalb von  $171 \text{ °C}$  verschwinden die Beugungssignale und die isotrope Phase wird erreicht. Zwischen den beiden Hochtemperaturübergängen der DSC besitzt die Verbindung eine smektische Mesophase, in der die Positionsordnung der Moleküle einer Schicht weitestgehend verloren geht.



**Abbildung 78:** WAXS- (a) und SAXS-Aufnahmen (b) von  $[C_{20\text{bra}}-7T-C_{20\text{bra}}]$  bei Raumtemperatur, die schwarzen Pfeile geben die Faserrichtung an.

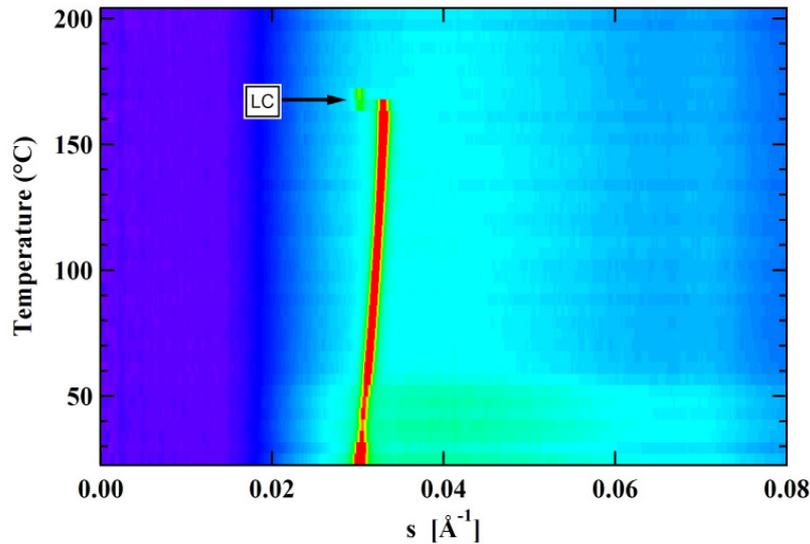


Abbildung 79: Temperatur aufgelöste SAXS-Aufnahme des 001-Peaks von [C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>], der Pfeil gibt den Übergang in die LC-Phase an.

Diese Ergebnisse sind qualitativ auch auf die Verbindungen [A-7T-A], [B-7T-B] und [C-7T-C] übertragbar, die temperatur aufgelösten SAXS-Messungen von [A-7T-A] und [C-7T-C] sind in Abbildung 80 dargestellt. Hier findet im Gegensatz zu [C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>] beim Übergang in die Mesophase eine Verkleinerung des Schichtabstandes statt.

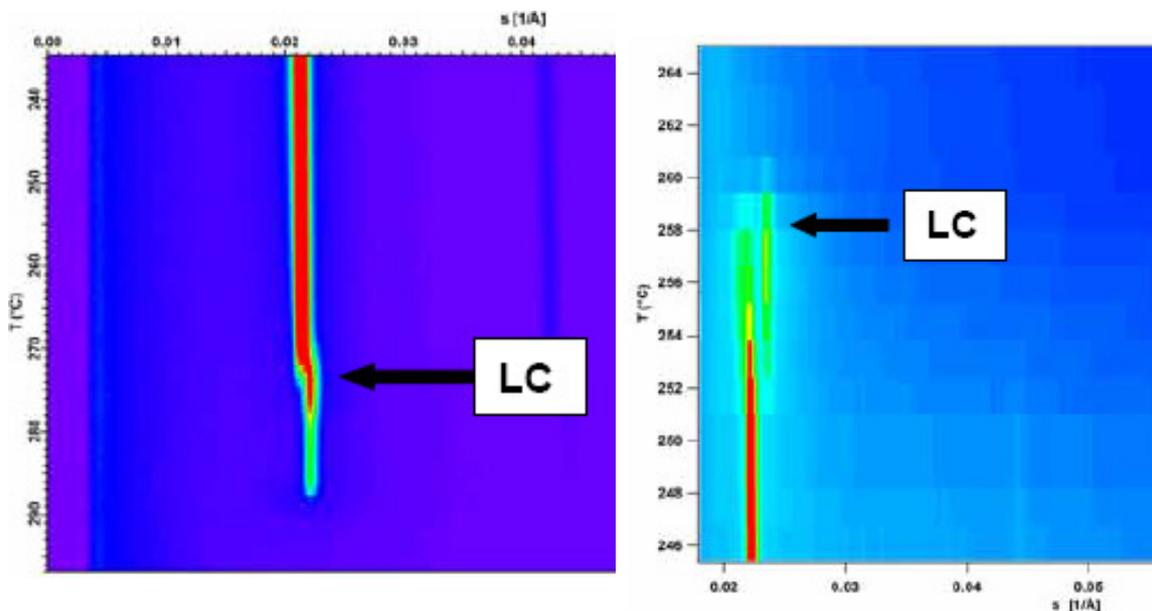
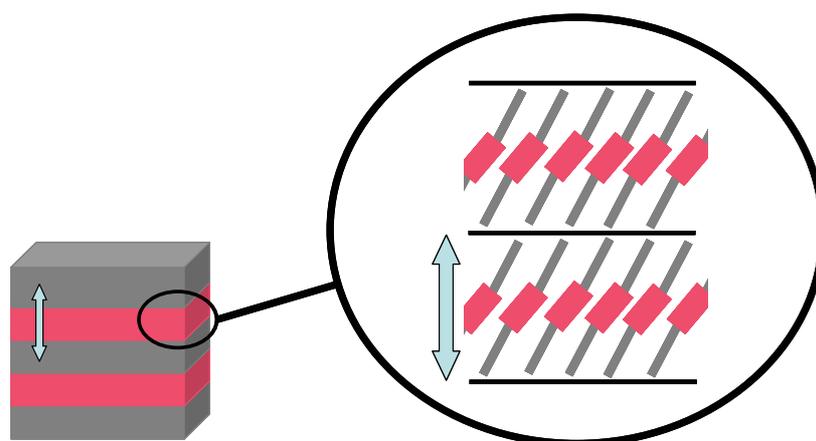


Abbildung 80: Temperatur aufgelöste SAXS-Aufnahmen der 001-Peaks von [A-7TA] und [C-7T-C], der schwarze Pfeil markiert jeweils den Übergang in die Mesophase.

**Tabelle 5:** Durch SAXS- und WAXS-Messungen bestimmte Schichtdicken der Septithiophene in kristallinen und flüssigkristallinen Phasen; in Klammern stehen die zugehörigen Temperaturen [°C]; K: kristalline Phase, LC: flüssigkristalline Phase <sup>[a]</sup>; Moleküllänge in der Gasphase durch mm+-Kraffteld mit Hyperchem 7.52, Hypercube, Inc 2002 bestimmt.

Verbindung	Schichtdicke [Å]	Moleküllänge [Å] <sup>[a]</sup>
[A-7T-A]	48.2 (RT; K) / 45.2 (272; LC)	71
[B-7T-B]	46.8 (RT; K) / 46.4 (262; LC)	70
[C-7T-C]	49.9 (RT; K) / 42.6 (252; LC)	70
[D-7T-D]	43.6 (RT; K) / 46.6 (120; K)	72
[G-7T-G]	54.2 (RT; K) / 47.0 (230; K)	70
[C <sub>20bra</sub> -7T-C <sub>20bra</sub> ]	33.9 (RT; K) / 32.9 (165; LC)	53

Die berechneten Schichtdicken aller untersuchten Verbindungen, sowohl im kristallinen als auch im flüssigkristallinen Zustand, sind bei weitem kleiner als die maximale Länge der Moleküle in ihrer gestreckten Konformation. Grundsätzlich kann dies durch Interdigitierung der Alkylketten benachbarter Schichten oder durch eine Neigung der Moleküle bezüglich der Schichtnormalen verursacht werden. Für [C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>] kann die erste Möglichkeit durch den sperrigen Substituenten ausgeschlossen werden. Somit können SmC-Phasen angenommen werden. Es kann aber keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Moleküle als Ganzes einheitlich geneigt sind oder ob die aromatischen und aliphatischen Teile unterschiedliche Neigungswinkel aufweisen (Abbildung 81).



**Abbildung 81:** Strukturmodell für die Anordnung der Moleküle, rot: aromatischer Kern, grau: aliphatische Substituenten, blaue Pfeile: Schichtdicke.

### 4.3.1.2 Einfluss der Länge von $R^3$

Im vorangegangenen Abschnitt war zu erkennen, dass neben dem Ort der Verzweigung auch die Länge von  $R^3$  eine gewichtige Rolle spielt. Ausgehend von **[G-7T-G]** ( $R^3$ :  $C_{14}H_{29}$ ) wurde, unter Beibehaltung des Abstands Kern-Verzweigung, der Rest  $R^3$  in **[F-7T-F]** und **[I-7T-I]** um jeweils vier Methyleinheiten auf  $C_{10}H_{21}$  bzw.  $C_6H_{13}$  verkürzt.

Abbildung 82 zeigt die DSC-Kurven von **[F-7T-F]** und **[I-7T-I]**. Im Gegensatz zu **[G-7T-G]** werden hier, wie schon bei **[A-7T-A]**, **[B-7T-B]** und **[C-7T-C]**, zwei Hochtemperatur-Übergänge beobachtet. Auch das Verhältnis der Enthalpien der beiden Übergänge entspricht in etwa dieser Verbindungen (siehe Tabelle 6). Dies lässt vermuten, dass auch **[F-7T-F]** und **[I-7T-I]** eine Mesophase besitzen.

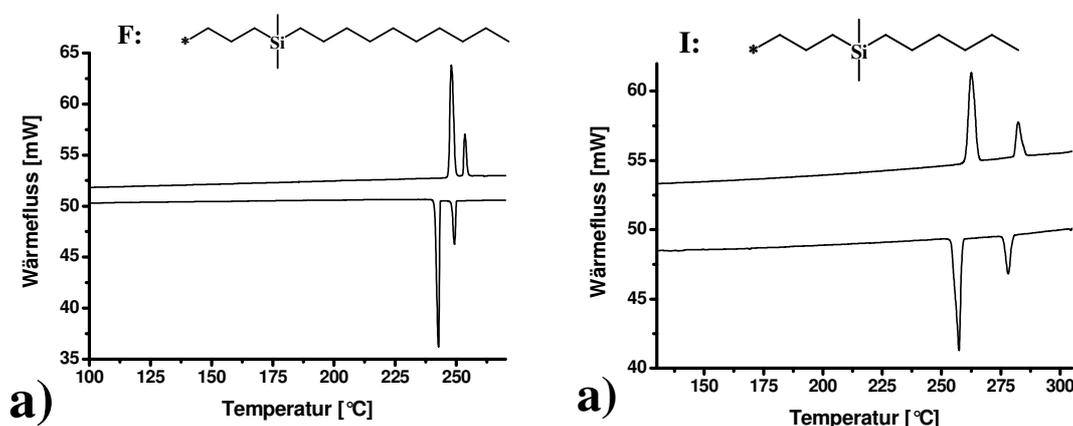


Abbildung 82: DSC-Kurven von a) **[F-7T-F]** und b) **[I-7T-I]**.

Beide Übergänge sind im Vergleich zu **[G-7T-G]** zu höheren Temperaturen verschoben (Abbildung 83). Dies steht im Einklang mit der Verkürzung der flexiblen Seitenkette  $R^3$ , die als interne Weichmacher fungieren. Dies geht soweit, dass **[F-7T-F]** bzw. **[I-7T-I]** trotz der sehr nahen Verzweigungspunkte nur geringfügig niedrigere Isotropisierungstemperaturen aufweisen als **[C-7T-C]** bzw. **[A-7T-A]**. Eine weitere Parallele zwischen diesen beiden Paaren findet sich für die Größe des flüssigkristallinen Temperaturbereichs. So weisen **[F-7T-F]** (6 K) und **[I-7T-I]** (19 K) ähnliche Werte auf wie **[C-7T-C]** (8K) und **[A-7T-A]** (20K).

Tabelle 6: Übergangstemperaturen von [G-7T-G], [F-7T-F] und [I-7T-I]; in Klammern: Übergangsenthalpien in kJ/mol; K: kristalline Phase, LC: flüssigkristalline Phase, I: isotrope Phase; <sup>[a]</sup>: aufgrund von DSC und POM vermutet.

Verbindung	R <sup>3</sup>	Übergangstemperaturen [°C]
[G-7T-G]	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	K 6 (4) K 35 (6) K 241 (38) I
[F-7T-F]	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 248 (35) LC <sup>[a]</sup> 254 (9) I
[I-7T-I]	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 263 (37) LC <sup>[a]</sup> 282 (12) I

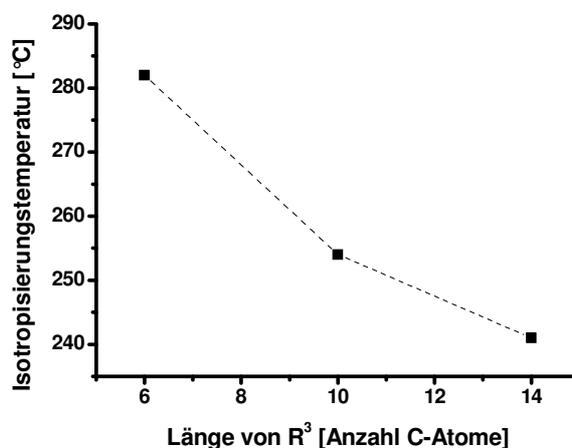


Abbildung 83: Zusammenhang zwischen Isotropisierungstemperatur und Länge von R<sup>3</sup> in [G-7T-G], [F-7T-F] und [I-7T-I].

Die Visualisierung der LC-Phasen gestaltete sich bei diesen beiden Verbindungen relativ schwierig. Durch Abkühlen aus der isotropen Phase bilden sich relativ kleine, sehr schnell wachsende Domänen (Abbildung 84). Treffen sich zwei solche Domänen während ihres Wachstums, dann fließen sie ineinander, weswegen keine charakteristischen Texturen wie z.B. bei [B-7T-B] erscheinen. Jedoch stellen die fluiden mechanischen Eigenschaften dieser kristallinen Domänen zusammen mit den oben gezeigten Thermogrammen starke Indizien für flüssigkristalline Phasen dar. Eine endgültige Klärung ist allerdings auch hier nur durch Röntgenbeugung möglich.

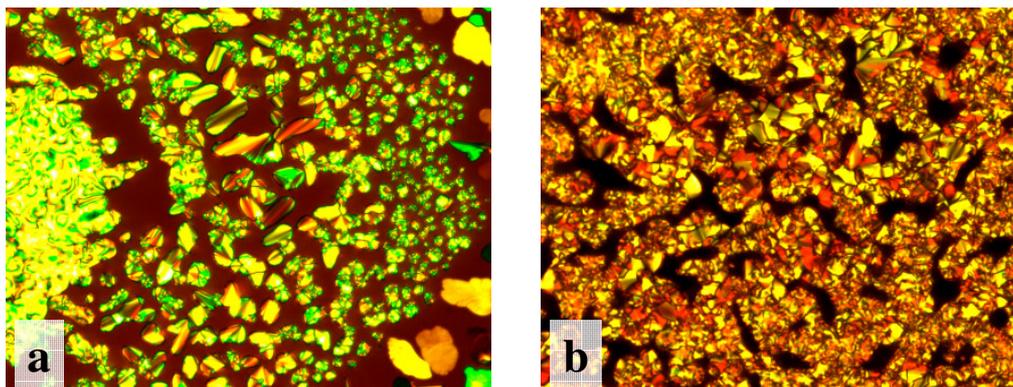


Abbildung 84: Polarisationsmikroskopische Bilder von a) [F-7T-F] bei 246 °C und b) [I-7T-I] bei 273 °C.

#### 4.3.1.3 Stärker verzweigte Substituenten

Die noch verbliebenen Substituenten **E**, **H**, **J** und **K** besitzen alle zwei bzw. drei längere Alkylketten. Es ist somit zu erwarten, dass diese voluminöseren Substituenten einen ähnlich starken Einfluss auf die thermischen Eigenschaften wie auf das Aggregationsverhalten haben. Die Übergangstemperaturen und die zugehörigen Enthalpien der entsprechenden Septithiophene sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Übergangstemperaturen von [E-7T-E], [K-7T-K], [H-7T-H], und [J-7T-J]; in Klammern: Übergangsenthalpien in kJ/mol; K: kristalline Phase, LC: flüssigkristalline Phase, I: isotrope Phase; <sup>[a]</sup>: aufgrund von DSC und POM vermutet; <sup>[b]</sup>: 1. Heizkurve.

Verbindung	Übergangstemperaturen [°C]
[E-7T-E]	K 196 (17) LC <sup>[a]</sup> 239 (6) I
[K-7T-K]	K 117 (2) LC <sup>[a]</sup> 205 (5) I
[H-7T-H]	K 90 (12) K 127 (2) K 177 (5) I
[J-7T-J]	K 38 (9) <sup>[b]</sup> K 127 (4) I

Der Substituent **E** ist ein Isomer von **C**. Der Verzweigungspunkt befindet sich im gleichen Abstand zum Kern, anstatt einer langen Undecyl-Kette und zwei Methyl-Gruppen besitzt **E** allerdings zwei Hexyl-Ketten und eine Methyl-Gruppe. Die DSC-Kurve von [E-7T-E] ist in Abbildung 85a dargestellt. Wie bei [C-7T-C] treten zwei Hochtemperatur-Übergänge auf. Trotz des sterisch anspruchsvolleren Substituenten ist der Isotropisierungspunkt nur um 21 K zu niedrigerer Temperatur verschoben. Dies zeigt erneut die Wirkung von sehr langen Alkylketten als interne Weichmacher. Auch das Verhältnis der beiden Übergangsenthalpien ist vergleichbar mit dem von [C-7T-C], weswegen auch hier eine LC-Phase vermutet werden

kann. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch in der Größe des Temperaturbereichs der vermeintlichen Mesophase. Dieser ist bei **[E-7T-E]** mit 43 K mehr als fünfmal größer und immer noch rund doppelt so groß wie beim ebenfalls isomeren **[A-7T-A]**.

Ersetzt man auch noch die letzte verbliebene Methyl-Gruppe durch eine dritte Hexyl-Gruppe (**[K-7T-K]**), dann wird die in Abbildung 85b gezeigte DSC-Kurve erhalten. Es treten zwei sehr weit voneinander entfernte Übergänge mit einem Abstand von 88 K auf. Der Übergang bei 205 °C weist mit 5 kJ/mol einen vergleichbaren Wert wie die Verbindungen auf, bei denen Mesophasen gefunden wurden. Der zweite Übergang bei 117 °C dagegen ist verglichen mit den anderen Septithiophenen mit 2 kJ/mol extrem schwach, d.h., die kristalline Phase unterhalb 117 °C unterscheidet sich von der vermuteten flüssigkristallinen Phase nicht sehr. Grund dafür ist, dass der sterisch sehr anspruchsvolle Substituent **K** den intermolekularen Zusammenhalt stark abschwächt.

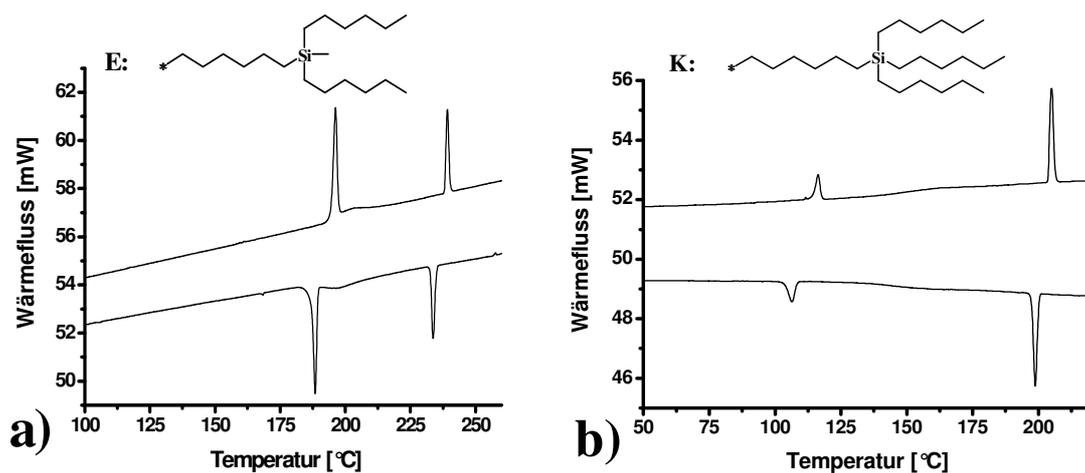
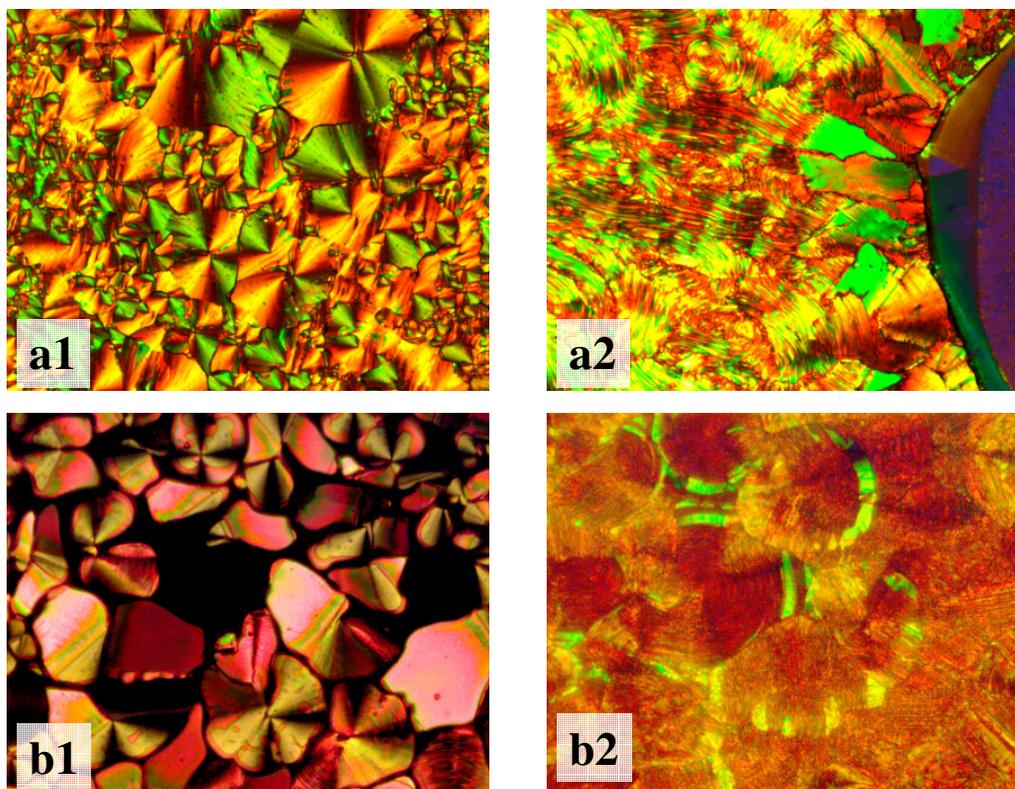


Abbildung 85: DSC-Kurven von a) **[E-7T-E]** und b) **[K-7T-K]**.

Abbildung 86 zeigt die unter dem Polarisationsmikroskop erhaltenen Texturen von **[E-7T-E]** und **[K-7T-K]**. Zwischen den beiden Übergängen (Bilder a1 und b1) ist bei beiden Verbindungen die für smektische LC-Phasen typische Spherulit-Textur deutlich erkennbar. Außerdem zeigen die Proben Fließeigenschaften. Die Texturen ändern sich erst wieder, wenn man unter den zweiten Übergang abkühlt. Wie schon bei anderen Verbindungen werden hier ebenfalls lamellare Strukturen sichtbar. Obwohl dieser zweite Übergang wie schon erwähnt eine sehr kleine Enthalpie besitzt, ändert sich die Textur auch bei **[K-7T-K]** signifikant.

Ob tatsächlich LC-Phasen vorliegen, kann auch hier nur durch Röntgenbeugung abschließend geklärt werden. Sollte dies der Fall sein, dann besäße **[K-7T-K]** mit 88 K den größten gefundenen flüssigkristallinen Bereich.



**Abbildung 86:** Polarisationsmikroskopische Bilder von **[E-7T-E]** bei a1) 232 °C, a2) 180 °C und **[K-7T-K]** bei b1) 198 °C, b2) 106 °C.

Ausgehend von Substituent **F** ist in **H** eine der beiden Methyl-Gruppen durch eine zweite Decylgruppe ersetzt. Diese Veränderung führt bei **[H-7T-H]** zu drei thermischen Übergängen (Tabelle 7). Der niedrigste bei 90 °C wird nur beim ersten Aufheizen beobachtet. Beim Abkühlen und direktem erneuten Aufheizen mit 10 K/min erscheint er nicht mehr (Abbildung 87). Erst nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur tritt er wieder auf. Offenbar ist diese Phasenumwandlung durch den sehr voluminösen Substituenten kinetisch gehemmt. Der Übergang in die isotrope Phase bei 177 °C erfolgt im Vergleich zu **[F-7T-F]** um 77 K tiefer. In **[J-7T-J]** ist auch noch die letzte verbliebene Methylgruppe durch eine Decylgruppe ersetzt. Es treten zwei Übergänge auf und der Schmelzpunkt ist noch einmal um 50 K herabgesetzt. Mit 127 °C geht **[J-7T-J]** von allen Septithiophenen mit großem Abstand bei der niedrigsten Temperatur in die isotrope Phase über (Abbildung 88). Damit liegt zwischen **[A-7T-A]** und **[J-7T-J]** ein Unterschied von 163 K. Wie schon bei **[H-7T-H]** scheint die Kristallisation

kinetisch gehemmt zu sein, da der Übergang bei 38 °C beim Abkühlen und Wiederaufheizen viel schwächer ist als während des ersten Aufheizens.

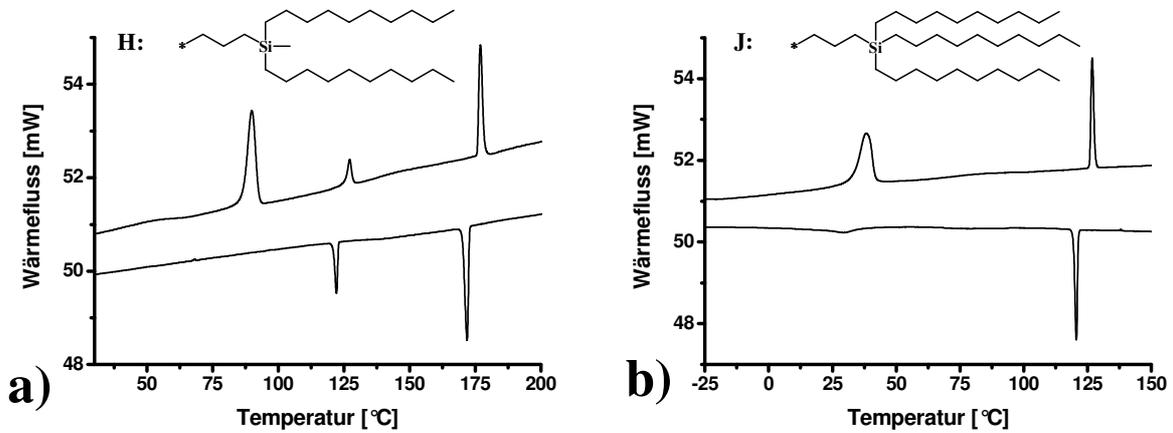


Abbildung 87: DSC-Kurven von [H-7T-H] und [J-7T-J].

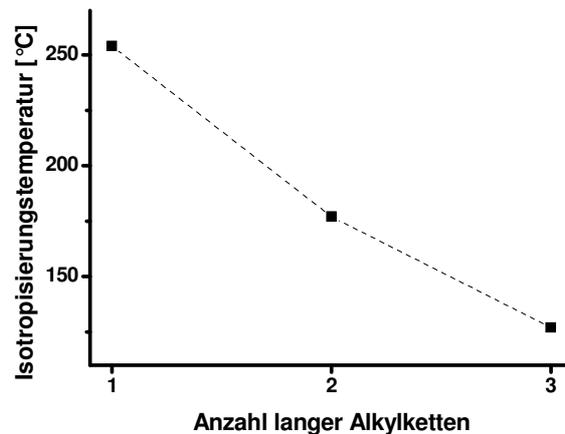


Abbildung 88: Zusammenhang zwischen Isotropisierungstemperatur und der Anzahl langer Alkylketten in den Substituenten F, H und J.

Abbildung 89 zeigt polarisationsmikroskopische Bilder von [H-7T-H] und [J-7T-J]. Beide Verbindungen weisen unterhalb ihres jeweils höchsten Übergangs Fächer-Texturen auf (Abbildung 89a1 und b1), die ein fluides mechanisches Verhalten zeigen. Die Textur von [H-7T-H] ändert sich unterhalb des zweiten Übergangs bei 127 °C (Abbildung 89a2), der in der DSC-Kurve nicht mehr auftauchende Übergang bei 90 °C wird auch unter dem Mikroskop nicht mehr beobachtet.

Die Fächer-Textur von **[J-7T-J]** beginnt sich schon unterhalb ca. 95 °C zu verändern, obwohl die DSC-Kurve keinen Übergang in diesem Bereich zeigt. Unterhalb des nächsten Übergangs tritt eine neue Textur hervor. Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen ist **[J-7T-J]** hier nicht vollständig erstarrt, sondern weist immer noch eine hochviskose Konsistenz auf.

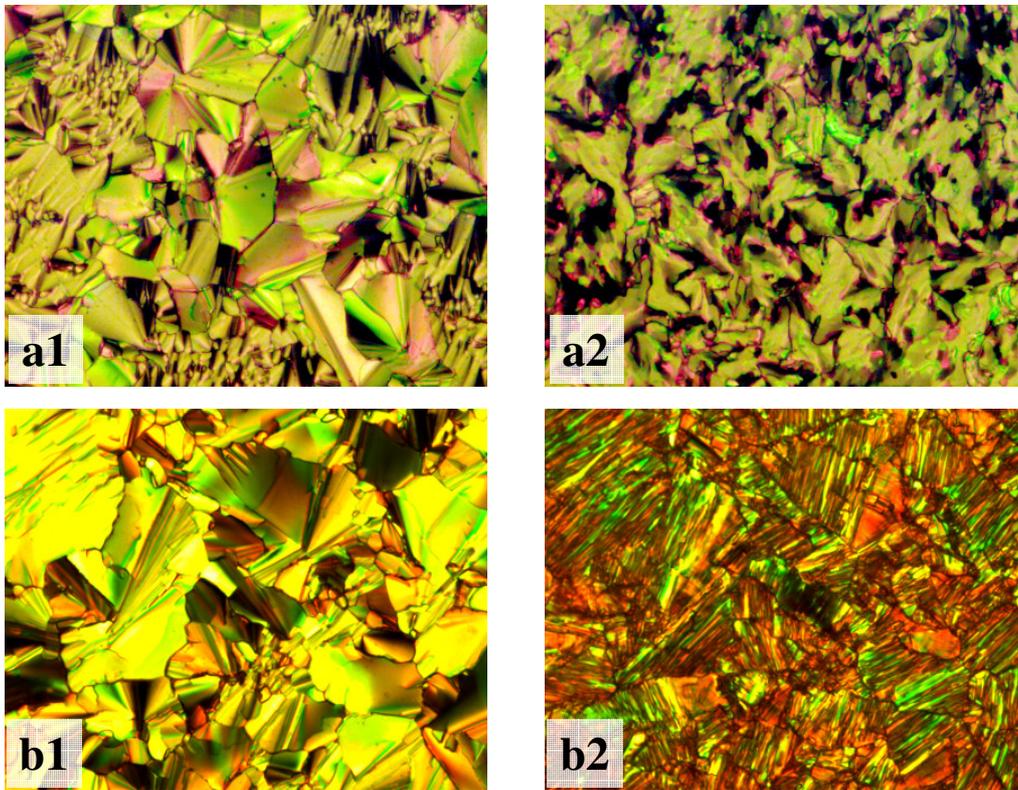


Abbildung 89: POM-Aufnahmen von **[H-7T-H]** bei a1) 171 °C, a2) 120 °C und **[J-7T-J]** bei b1) 119 °C, b2) 24 °C.

Erste Röntgenbeugungs-Untersuchungen ergaben, dass auch **[H-7T-H]** zwischen den beiden Hochtemperaturübergängen eine flüssigkristalline Phase besitzt. Wie schon bei allen anderen vermessenen Verbindungen sind die berechneten *c*-Parameter sowohl in der kristallinen (42 Å bei RT) als auch in der LC-Phase (38 Å bei 143 °C) deutlich kleiner als die Moleküllänge (58 Å). Aufgrund des sperrigen Substituenten **H** (der  $C_{20\text{bra}}$  relativ ähnlich ist) kann auch hier die Interdigitierung von Alkylketten benachbarter Schichten ausgeschlossen und stattdessen von einer Neigung der Moleküle bezüglich der Schichtnormalen ausgegangen werden. Daher handelt es sich ebenfalls um eine SmC-Phase.

### 4.3.2 Höhere Oligothiophene [R-nT-R]

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Einfluss der Substituentenstruktur auf die thermischen Eigenschaften der elf Septithiophene herausgearbeitet wurde, wird in diesem Kapitel das Verhalten der höheren Oligomere diskutiert.

Auch die höheren Oligothiophene besitzen mehrere thermische Übergänge (siehe Tabelle 8). Die DSC-Kurven von [K-9T-K], [J-11T-J], [H-11T-H] und [J-13T-J] (die ersten beiden sind exemplarisch in Abbildung 90b und c dargestellt) zeigen um 240 °C, 225 °C, 290 °C und 280 °C Übergänge, die auf den ersten Blick durch ihre Stufenform wie Glasübergänge (Übergang 2. Ordnung) erscheinen. Solche Übergänge sind denkbar, wenn eine Mikroseggregation zwischen den aromatischen und aliphatischen Teilen der Moleküle stattfindet. Die nicht kristallisierenden verzweigten Alkylketten können dann einen Glasübergang zeigen. Die gemessenen Temperaturen dieser Übergänge liegen in allen Verbindungen weit über 200 °C, was für aliphatische Ketten viel zu hoch ist. Somit ist es wahrscheinlicher, dass es sich in allen Fällen um sehr breite Peaks von Kristall-Kristall-Übergängen erster Ordnung handelt.

**Tabelle 8:** Übergangstemperaturen der Nona-, Undeca- und Tridecathiophene beim Aufheizen; in Klammern: Übergangsenthalpien in kJ/mol; K: kristalline Phase, LC: flüssigkristalline Phase, I: isotrope Phase; <sup>[a]</sup>: LC-Phase aufgrund von DSC und POM-Textur vermutet; <sup>[b]</sup> sehr breit, erscheint wie ein Glasübergang, <sup>[c]</sup> Übergang durch POM gefunden; <sup>[d]</sup> Schmelzübergang weder mit DSC noch mit POM detektiert.

Verbindung	Thermische Übergänge [°C]
[H-9T-H]	K 184 K 189 (6, beide) LC <sup>[a]</sup> 227 (4) LC <sup>[a]</sup> 270 (4) I
[H-11T-H]	K 263 (7) 290 <sup>[b]</sup> K 318 (2) K 365 <sup>[c]</sup> I
[J-9T-J]	K 122 (0.4) K 224 (3) I
[J-11T-J]	K 149 (2) K 225 <sup>[b]</sup> K 295 (2) I
[J-13T-J]	K 202 (1) K 280 <sup>[b]</sup> K 317 (2) K <sup>[d]</sup>
[K-9T-K]	K 194 (6) K 240 <sup>[b]</sup> K 269 (7) K 319 (3) I

Die Isotropisierungstemperaturen der Verbindungen steigen mit zunehmender konjugierter Kettenlänge deutlich an, wobei die Verbindungen mit Substituent **J** durchwegs die niedrigsten aufweisen und die gleiche Reihenfolge (**K** > **H** > **J**) wie bei der Dissoziation der Aggregate in Lösung beobachtet wird (Abbildung 90d). Auch hier wird die Sonderstellung des

Substituenten **J** sichtbar, er ist in der Lage, im Vergleich zu **H** und **K** etwa zwei Thiopheneinheiten zu kompensieren, zu **A** sind es sogar vier.

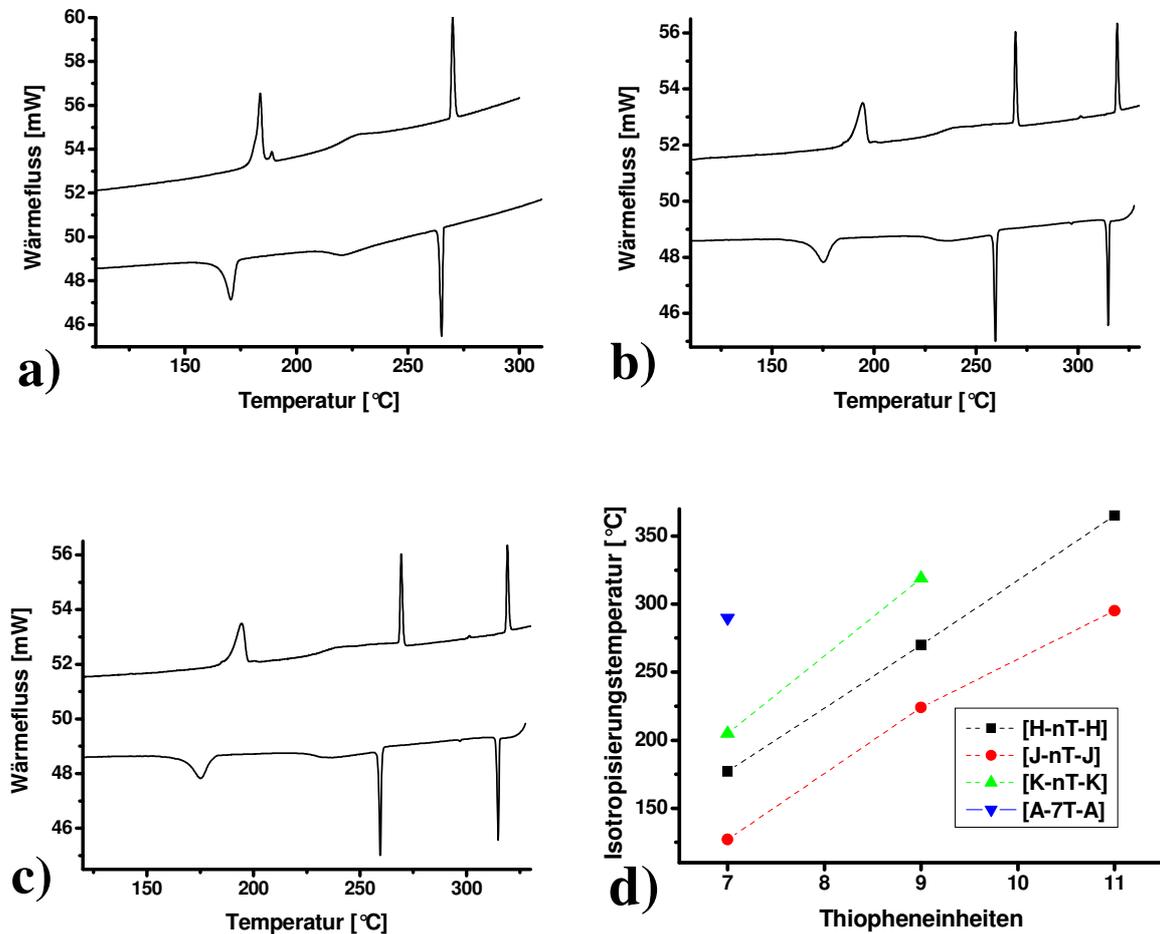


Abbildung 90: DSC-Kurven von a) [H-9T-H], b) [K-9T-K], c) [J-11T-J] und d) Zusammenhang zwischen Isotropisierungstemperatur und konjugierter Kettenlänge  $n$ .

Die Schmelztemperaturen von [H-11T-H] und [J-13T-J] konnten nicht mit Hilfe der DSC bestimmt werden, da der Messbereich des Gerätes nur bis 350 °C reicht. Der Übergang von [H-11T-H] in die isotrope Schmelze wurde durch POM bestimmt (365 °C), dieser ist aber nicht so exakt wie die DSC-Werte und kann nur als ungefährender Anhaltspunkt betrachtet werden. Der Schmelzpunkt von [J-13T-J] konnte auch mit POM nicht mehr bestimmt werden, er muss oberhalb von 380 °C liegen.

Da alle Verbindungen mehrere Übergänge zeigen, wurden die Verbindungen mittels POM auf flüssigkristalline Phasen untersucht. Als einzige zeigte [H-9T-H] Anzeichen einer Mesophase. Abbildung 91a zeigt die ausgeprägte Spherulit-Textur (263 °C). Der Übergang

bei 227 °C bringt keine Veränderung, erst durch Abkühlen unter den nächsten Übergang ändert sich die Textur wieder und die Probe erstarrt.

Alle anderen Verbindungen bilden nach Abkühlen aus der Schmelze feste Kristallite (beispielhaft in Abbildung 91b und c für [J-9T-J] und [J-11T-J] gezeigt).

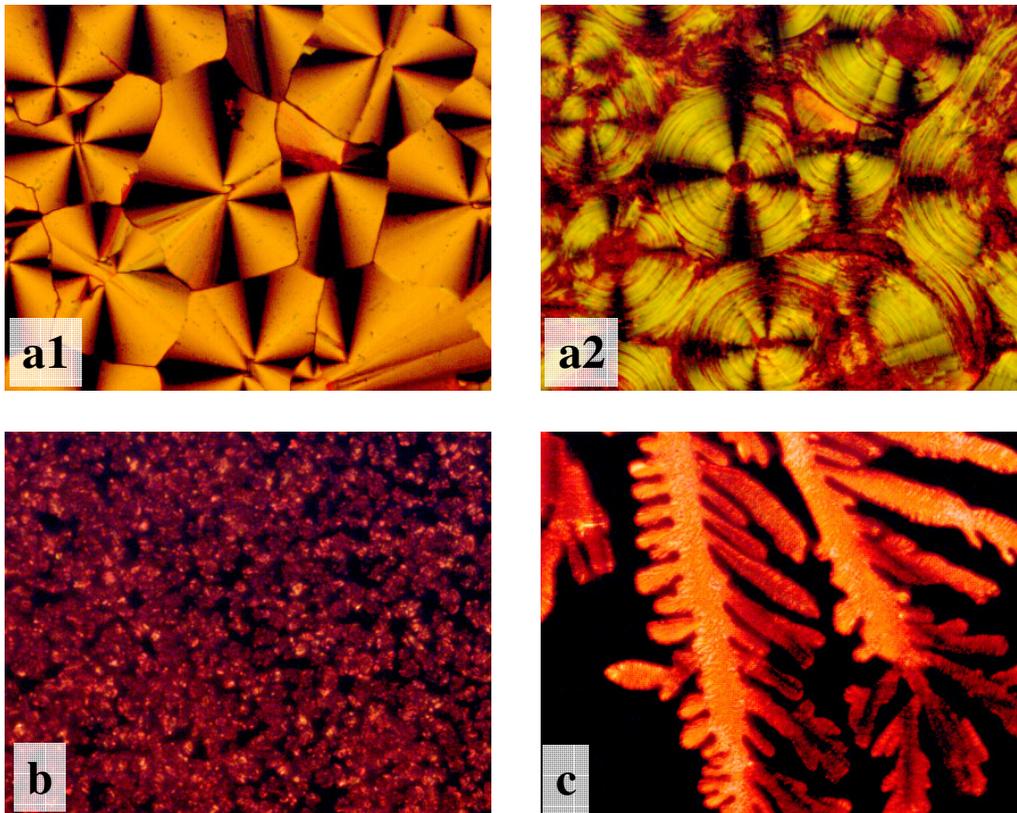


Abbildung 91: POM-Aufnahmen von [H-9T-H] bei a1) 263 °C, a2) 171 °C, sowie von [J-9T-J] bei 209 °C (b) und [J-11T-J] bei 285 °C (c).

## 4.4 Transistor-Eigenschaften der Septithiophene

Mit einigen der in dieser Arbeit synthetisierten Septithiophene wurden von der Firma H.C. Starck Clevios GmbH OFETs in der „Top-Contact“-Konfiguration hergestellt. Als Substrat und gleichzeitig auch als Gate-Elektrode wurden Silizium-Wafer mit einer thermisch gewachsenen SiO<sub>2</sub>-Schicht von 300 nm verwendet. Auf die SiO<sub>2</sub>-Schicht wurden als Dielektrika Polystyrol (PS) bzw. Octyldimethylchlorsilan (ODMS) gebracht. PS wurde aus Lösung (1 Gew% in Xylol) abgeschieden, während ODMS durch chemische Reaktion mit den OH-Gruppen an der Oberfläche an das Substrat gebunden wurde. Anschließend wurden die Oligothiophene im Vakuum ( $p = 2 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $T < 350$  °C, Substrat bei Raumtemperatur) aufgedampft. Zuletzt wurden die Source- und Drain-Elektroden aus Gold durch eine Maske

aufgedampft, sodass auf dem Substrat vier unabhängige voneinander ansteuerbare OFETs erzeugt wurden. Die Kanallänge  $L$  betrug  $100 \mu\text{m}$ , die Kanalbreite  $W$   $14.8 \text{ cm}$ .

Die  $I_D$ - $U_D$ -Kurven wurden erhalten, indem  $U_D$ , bei Gate-Spannungen  $U_G$  zwischen  $0$  und  $-60 \text{ V}$ , von  $+5$  bis  $-60 \text{ V}$  variiert wurde. Die Mobilität  $\mu$  wurde aus der Steigung von  $I_D$  gegen  $U_G$

gemäß der Gleichung  $I_D = \frac{W * C_i}{L} \mu \left( U_G - U_T - \frac{U_D}{2} \right) U_D$  (linearer Bereich mit  $U_T =$

Schwellspannung) berechnet.  $C_i$  ist die Kapazität der Isolatorschicht ( $10.8 \text{ nF/cm}^2$  für PS und  $6.84 \text{ nF/cm}^2$  PS für ODMS). Die Steigung von  $(I_D)^{0.5}$  gegen  $U_G$  ergibt die Mobilität im

Sättigungsbereich gemäß  $I_D = \frac{W * C_i}{2L} \mu (U_G - U_T)^2$ .

Unmittelbar nach der Herstellung zeigten die Transistoren nicht die typischen OFET-Kennlinien. Bei niedrigen Drain-Spannungen  $U_D$  konnte unabhängig von der Gate-Spannung  $U_G$  kein Drain-Strom  $I_D$  gemessen werden (a), erst ab  $U_D < -2.5 \text{ V}$  war dies der Fall. Die Auftragungen von  $(-I_D)^{0.5}$  bzw.  $I_D$  gegen  $U_G$  (c und e) führen nicht zu einem durchgängig linearen, sondern zu einem s-förmigen Kurvenverlauf, egal ob Messwerte aus dem linearen ( $U_D = -5 \text{ V}$ ) oder gesättigten ( $U_D = -60 \text{ V}$ ) Bereich herangezogen wurden. Ein linearer Verlauf wird erst bei sehr hohen Spannungen beobachtet. Zusätzlich trat bei einigen Transistoren eine ausgeprägte Hysterese zwischen dem Vor- und Rückwärts-Durchlauf von  $U_G$  auf. Trotz alledem konnten aus dem Hochspannungsbereich Mobilitäten zwischen  $0.03$  und  $0.18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  berechnet werden. Es ergaben sich Werte für  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  des Drain-Stroms um  $10^5$  und die Schwellspannungen  $U_T$  lagen zwischen  $-14$  und  $-40 \text{ V}$  (siehe Tabelle 9).

Wurden die Messungen nach einer Lagerungszeit von  $13$  Tagen unter Lichtausschluss erneut durchgeführt, dann zeigten die OFETs die typischen Kennlinien, wie sie in b zu sehen sind. Die Lagerung geht zwar auf Kosten der gemessenen Mobilitäten (Reduktion um einen Faktor  $2 - 3$ ), allerdings verringern sich auch gleichzeitig die Schwellspannungen  $U_T$  um einen Faktor  $2 - 4$  auf  $-4$  bis  $-20 \text{ V}$ . Diese Veränderungen können mit dem Ausheilen von strukturellen Defekten begründet werden. Unterstützt wird diese Vermutung durch den nun durchwegs linearen Verlauf der Kurven  $(-I_D)^{0.5}$  bzw.  $I_D$  gegen  $U_G$  und das fast vollständige Verschwinden der Hysterese (d und f).

Die Transistoren wurden unter Standardbedingungen hergestellt und nicht sind optimiert. Trotzdem wurden Mobilitäten erzielt, die zu den höchsten je für polykristalline Oligothiophene gefundenen Werten gehören. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass die Mobilitäten innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs kaum von der Struktur der Substituenten abhängen. Vielmehr scheint die Wahl des Dielektrikums eine wesentlich

größere Rolle zu spielen. Dies steht im Einklang mit dem durch Röntgenbeugung gefundenen sehr ähnlichen Ordnungsverhalten der Moleküle im Festkörper (Kapitel 4.3.1).

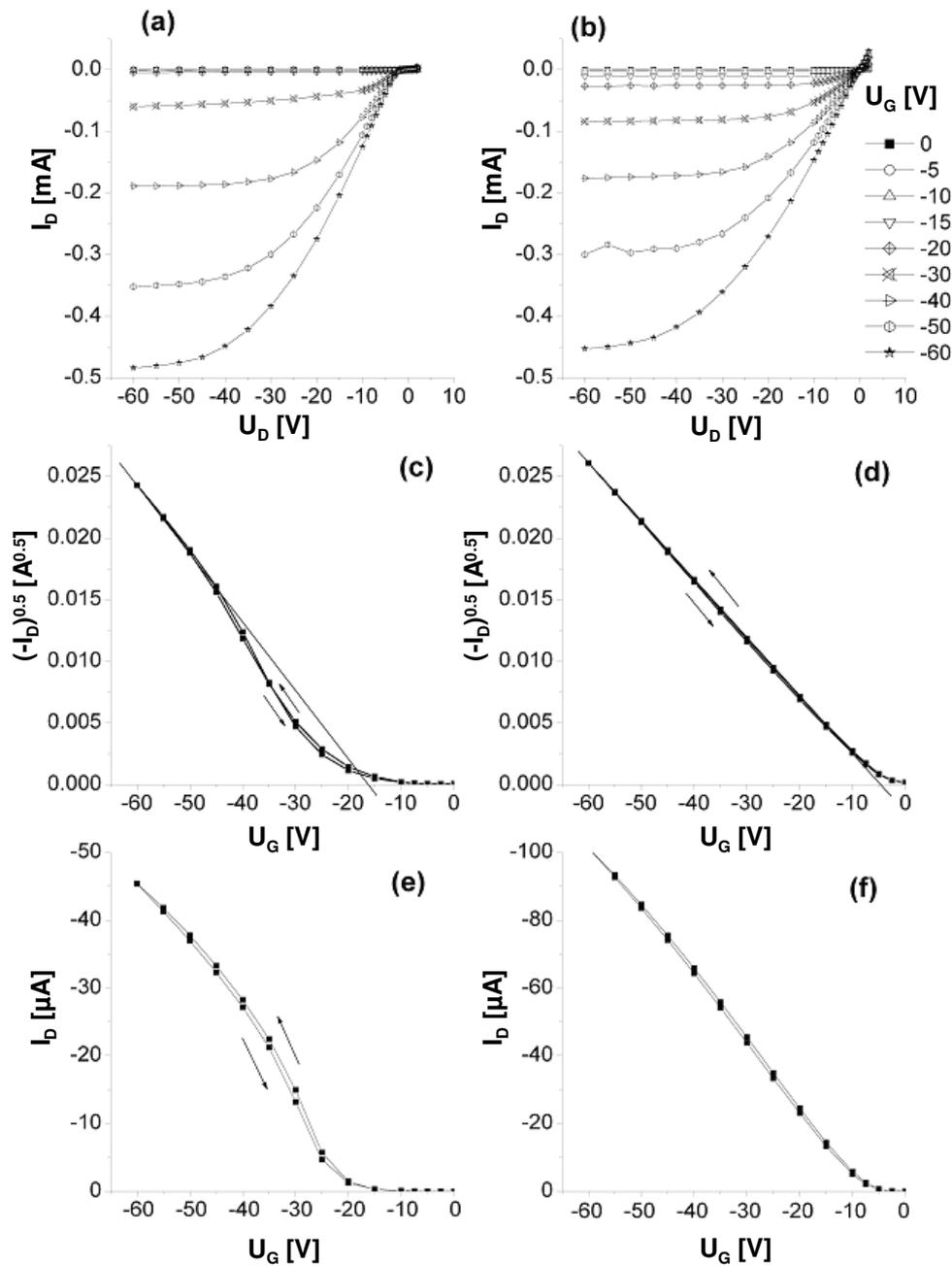


Abbildung 92: Exemplarische Darstellung der OFET-Kennlinien von [A-7T-A] auf PS: direkt nach Herstellung (a), (c) und (e), nach 13 Tagen (b), (d) und (f). Die Kurven  $(-I_D)^{0.5}$  bzw.  $I_D$  vs.  $U_G$  im Sättigungsbereich ( $U_D = -60$  V) sind in (c) und (d) abgebildet, im linearen Bereich ( $U_D = -5$  V) in (e) und (f).

Auch von **[J-7T-J]** wurden OFETs hergestellt. Die Filme wurden sowohl durch Aufdampfen als auch aus Lösung abgeschieden. Allerdings konnte hier kein Feldeffekt gemessen werden. Grund dafür könnte eine gänzlich unterschiedliche Orientierung der Moleküle auf den Dielektrika sein, die schon zuvor bei Verbindungen mit sehr sperrigen Substituenten gefunden wurde<sup>[86]</sup>.

**Tabelle 9: OFET-Charakteristika der Septithiophene unmittelbar nach der Herstellung; PS: Polystyrol, ODMS: Octyldimethylchlorsilan.**

Verbindung	Dielektrikum	$\mu_{\text{sat}}$ [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$U_{\text{T}}$ [V]
<b>[C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>]</b>	ODMS	0.064	$7.8 \cdot 10^4$	-32.2
	PS	0.058	$1.7 \cdot 10^5$	-25.1
<b>[A-7T-A]</b>	ODMS	0.094	$1.9 \cdot 10^5$	-29.7
	PS	0.040	$1.0 \cdot 10^5$	-16.8
<b>[B-7T-B]</b>	ODMS	0.182	$2.4 \cdot 10^5$	-38.2
	PS	0.068	$7.7 \cdot 10^4$	-39.8
<b>[C-7T-C]</b>	ODMS	0.161	$2.7 \cdot 10^5$	-37.9
	PS	0.026	$1.1 \cdot 10^5$	-15.5
<b>[G-7T-G]</b>	ODMS	0.018	$8.1 \cdot 10^4$	-26.1
	PS	0.074	$9.3 \cdot 10^4$	-17.7
<b>[F-7T-F]</b>	ODMS	0.083	$2.4 \cdot 10^5$	-17.0
	PS	0.028	$1.1 \cdot 10^5$	-14.1

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

Sämtliche Hydrosilylierungs-, Stannylierungs-, Kupplungs- und Ringschlussreaktionen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Vor Gebrauch wurden die Apparaturen mehrfach abwechselnd evakuiert und wieder mit Argon geflutet.

Die für diese Reaktionen verwendeten Lösungsmittel *n*-Hexan, Toluol und THF wurden jeweils über Natrium getrocknet und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb 3 Å gelagert.

Zur Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen wurden folgende Geräte verwendet:

- $^1\text{H}$ -NMR: Bruker AMX 400 (400.1 MHz)  
Bruker AMX 500 (500.14 MHz)
- $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AMX 400 (100.6 MHz)

Als Standard dienten die Lösungsmittelsignale von Chloroform-d1 [ $\delta_{\text{CDCl}_3}$ ] = 77.0 ppm,  $\delta_{\text{CHCl}_3}$ ] = 7.24 ppm] und Tetrachlorethan-d2 [ $\delta_{\text{C}_2\text{HDCl}_4}$ ] = 6.00 ppm]. Sofern nicht anders angegeben wurden die NMR-Spektren bei 300 K aufgenommen.

- Massenspektrometrie: CI: Finnigan Mat SSQ 7000  
MALDI-TOF: Bruker Reflex III

- Elementaranalyse: Elementar Vario EL

- DSC: Perkin Elmer DSC 7

Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre und mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt

- UV/Vis-Spektroskopie: Perkin Elmer UV/Vis Spectrometer Lambda 16
- Fluoreszenz-Spektroskopie: Horiba FluoroMax-3
- Polarisationsmikroskop: Zeiss Axioskop; Kamera: PixeLink; Heizgerät: Mettler FP90

### 5.2 Käuflich erworbene Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt: Thiophen (Aldrich, 99+%), 2-Bromthiophen (Acros, 98%), Trichlorsilan (Aldrich 99%), Dichlormethylsilan (Acros, 97%), Chlordimethylsilan (Fluka, 97%), Lawessons

Reagenz (Aldrich, 97%), 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanplatin(0) (Pt(dvtms), Aldrich, ~ 2% Pt), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Strem, 99%), Allylbromid (Aldrich, 99%), Trimethylzinnchlorid (Aldrich, 97%), *n*-Buthyllithium (Merck, 15% in Hexan), Formaldehyd (Merck, 37% in Wasser), 1-Bromhexan (Aldrich, 98%), 1-Bromdecan (Aldrich, 98%), 1-Bromundecan (Aldrich, 98%), 1-Bromtetradeccan (Aldrich, 97%), 1-Hexadecen (Aldrich, 97%), 2-Ethylhexylbromid (Acros, 95%), Magnesium (Merck, > 99%), N-Bromsuccinimid (NBS, Merck, > 99%), 5-Hexen-1-ol (Merck, > 90%), 10-Undec-1-ol (Fluka, 95%), Triphenylphosphan (Merck, > 99%), Succinylchlorid (Acros, 95%), Ethylenglycol (Merck, > 99%), Aluminiumchlorid (Merck, > 98%), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (Aldrich, 98,5%), Salzsäure (Prolabo, 37%).

Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, Aceton, Dichlormethan, Chloroform, Methanol, Diethylether, *n*-Hexan, Toluol (alle Prolabo, technisch), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (Aldrich, 98%), Benzol (Merck, 99,5%).

### 5.3 Darstellung literaturbekannter Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturmethoden synthetisiert: 1-Bromhexen<sup>[129]</sup>, 1-Bromundecen<sup>[129]</sup>, 2-Allylthiophen<sup>[142]</sup>, 5-Brom-2,2'-bithiophen<sup>[132]</sup>, 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen<sup>[133]</sup>, 2,2':5',2''-Terthiophen, Hexyldimethylsilan<sup>[130]</sup>, 2-Ethylhexyldimethylsilan<sup>[130]</sup>, Decyldimethylsilan, Dimethylundecylsilan, Dimethyltetradeccylsilan, Dihexylmethylsilan, Didecylmethylsilan, 2-Chlormethylthiophen<sup>[131]</sup>, 1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)butan-1,4-dion<sup>[40]</sup>, 1,2-Bis(2-(5-bromthien-2-yl)1,3-dioxolan-2-yl)ethan<sup>[128]</sup>.

## 5.4 Darstellung von nicht literaturbekannten Verbindungen

### 5.4.1 Trialkylsilane

#### 5.4.1.1 2-Ethylhexyldimethylsilan (5)

Magnesiumspäne (4.1 g, 0.17 mol) wurden in trockenem THF (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 2-Ethylhexylbromid (29.0 g, 0.15 mol) in trockenem THF (100 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion noch weitere 2 h bei RT gerührt. Dann wurde bei 0 °C Chlordimethylsilan (17.0 g, 0.18 mol) langsam zugegeben und weitere 2 h bei RT gerührt. Danach wurde gesättigte wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Destillation im Vakuum gereinigt. **5** wurde als klare farblose Flüssigkeit (17.1 g, 66%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 3.91-3.85 (m, 1 H, Si-H), 1.40-1.35 (m, 1 H, CH), 1.33-1.20 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.82 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 3 H, ethyl-CH<sub>3</sub>), 0.59-0.56 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.05 (d, <sup>3</sup>J(SiCH<sub>3</sub>,Si-H) = 3.5 Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 35.9, 35.6, 28.9, 28.6, 23.1, 19.2, 14.2, 10.8, -3.7.

#### 5.4.1.2 Decyldimethylsilan (6)

Magnesiumspäne (1.8 g, 75 mmol) wurden in trockenem THF (10 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 1-Decylbromid (15.0 g, 68 mmol) in trockenem THF (65 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion 1 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde bei 0 °C Dimethylchlorsilan (8.9 mL g, 82 mmol) langsam zugegeben und weitere 20 h bei RT gerührt. Danach wurde gesättigte wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen

des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. **6** wurde als klare farblose Flüssigkeit (9.3 g, 68%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 3.84-3.78 (m, 1 H, Si-H), 1.33-1.24 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.57-0.53 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.03 (d, <sup>3</sup>J(SiCH<sub>3</sub>,Si-H) = 3.8 Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

#### 5.4.1.3 Dimethylundecylsilan (**7**)

Magnesiumspäne (2.8 g, 0.12 mol) wurden in trockenem THF (5 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 1-Undecylbromid (22.4 mL, 0.10 mol) in trockenem THF (65 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion 1 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde bei 0 °C Chlordimethylsilan (13.4 mL g, 0.12 mol) langsam zugegeben und weitere 2 h bei RT gerührt. Danach wurde gesättigte wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. **7** wurde als klare farblose Flüssigkeit (15.6 g, 73%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 3.88-3.83 (m, 1 H, Si-H), 1.36-1.27 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.60-0.55 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.05 (d, <sup>3</sup>J(SiCH<sub>3</sub>,Si-H) = 3.8 Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

#### 5.4.1.4 Dimethyltetradecylsilan (**8**)

Magnesiumspäne (2.8 g, 0.12 mol) wurden in trockenem THF (15 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 1-Tetradecylbromid (27.7 g, 0.10 mol) in trockenem THF (85 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion 1 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde bei 0 °C Dimethylchlorsilan (13.4 mL g, 0.12 mol) langsam zugegeben und eine weitere Stunde bei RT gerührt. Danach wurde gesättigte wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **8** als weißer Feststoff (21.8 g, 85%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 3.84-3.79 (m, 1 H, Hz, Si-H), 1.33-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.57-0.53 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.04 (d, <sup>3</sup>J(SiCH<sub>3</sub>,Si-H) = 3.8 Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

#### 5.4.1.5 Dihexylmethyilsilan (18)

Magnesiumspäne (4.0 g, 0.17 mol) wurden in trockenem THF (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 1-Hexylbromid (21.3 mL, 0.15 mol) in trockenem THF (100 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion 1 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde bei 0 °C Dichlormethyilsilan (6.8 mL g, 0.07 mol) langsam zugegeben und weitere 2 h bei RT gerührt. Danach wurde gesättigte wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. **18** wurde als klare farblose Flüssigkeit (12.6 g, 90%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 3.76-3.70 (m, 1 H, Si-H), 1.35-1.22 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.61-0.51 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.01 (d, <sup>3</sup>J(SiCH<sub>3</sub>,Si-H) = 3.8 Hz, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 33.0, 31.6, 24.5, 22.6, 14.1, 12.8, -6.2.

#### 5.4.1.6 Didecylmethyilsilan (19)

Magnesiumspäne (4.1 g, 0.17 mol) wurden in trockenem THF (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 1-Decylbromid (33.2 mL, 0.15 mol) in trockenem THF (100 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion 1 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde bei 0 °C Dichlormethyilsilan (7.6 mL g, 0.07 mol) langsam zugegeben und weitere 2 h bei RT gerührt. Danach wurde gesättigte wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. **19** wurde als klare farblose Flüssigkeit (18.2 g, 80%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 3.76-3.70 (m, 1 H, Si-H), 1.33-1.24 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.62-0.49 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.01 (d, <sup>3</sup>J(SiCH<sub>3</sub>,Si-H) = 3.8 Hz, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

## 5.4.2 Monosubstituierte Thiophene [1T-R]

### 5.4.2.1 2-(Hex-5-enyl)thiophen (2)

Zu einer Lösung von Thiophen (22 mL, 275 mmol) in trockenem THF (20 mL) wurde *n*-BuLi (27 mL, 43 mmol) bei 0 °C zugetropft. Nachdem die Lösung für weitere 20 min bei RT gerührt wurde, wurde 6-Brom-1-hexen (6.5 g, 40 mmol) zugegeben und die Reaktion 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dann mit Dichlormethan extrahiert (3x 50 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> und anschließender Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>/Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.51) gereinigt. **2** wurde als klare farblose Flüssigkeit erhalten (5.1 g, 77%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.09 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 6.90 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.76 (dd, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.4 Hz, <sup>4</sup>J(3,5) = 1.2 Hz, 1 H, 3-H), 5.79 (tdd, <sup>3</sup>J(5<sup>alk</sup>,6a<sup>alk</sup>) = 16.9 Hz, <sup>3</sup>J(5<sup>alk</sup>,6b<sup>alk</sup>) = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J(5<sup>alk</sup>,4<sup>alk</sup>) = 6.7 Hz, 1 H, 5<sup>alk</sup>-H), 4.99 (tdd, <sup>2</sup>J(6a<sup>alk</sup>,6b<sup>alk</sup>) = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J(6a<sup>alk</sup>,5<sup>alk</sup>) = 16.9 Hz, <sup>4</sup>J(6a<sup>alk</sup>,4<sup>alk</sup>) = 1.1 Hz, 1 H, 6a<sup>alk</sup>-H), 4.93 (tdd, <sup>2</sup>J(6b<sup>alk</sup>,6a<sup>alk</sup>) = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J(6b<sup>alk</sup>,5<sup>alk</sup>) = 10.4 Hz, <sup>4</sup>J(6b<sup>alk</sup>,4<sup>alk</sup>) = 1.1 Hz, 1 H, 6b<sup>alk</sup>-H), 2.82 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.07 (m, 2 H, 4<sup>alk</sup>-H), 1.68 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 2 H, 3<sup>alk</sup>-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.6, 138.7, 126.7, 124.0, 122.8, 114.5, 33.5, 31.2, 29.8, 28.4.

MS (CI, 100eV), *m/z* (%): 167 (40) [M+H]<sup>+</sup>, 125 (18) [M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 97 (100) [M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>.

### 5.4.2.2 2-(Undec-10-enyl)thiophen (3)

Zu einer Lösung von Thiophen (54 mL, 672 mmol) in trockenem THF (65 mL) wurde *n*-BuLi (60 mL, 96 mmol) bei 0 °C zugetropft. Nachdem die Lösung für weitere 20 min bei RT gerührt wurde, wurde 9-Brom-1-undecen (19.7 mL, 90.0 mmol) zugegeben und die Reaktion 4 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3x 50 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> und anschließender Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>/Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.51) gereinigt. **3** wurde als klare farblose Flüssigkeit erhalten (19.7 g, 93%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.09 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 6.90 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.76 (dd, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(3,5) = 1.0 Hz, 1 H, 3-H), 5.80 (tdd, <sup>3</sup>J(10<sup>alk</sup>,11a<sup>alk</sup>) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(10<sup>alk</sup>,11b<sup>alk</sup>) = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J(10<sup>alk</sup>,9<sup>alk</sup>) = 6.7 Hz, 1 H, 10<sup>alk</sup>-H), 4.98 (tdd, <sup>2</sup>J(11a<sup>alk</sup>,11b<sup>alk</sup>) = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J(11a<sup>alk</sup>,10<sup>alk</sup>) = 17.1 Hz, <sup>4</sup>J(11a<sup>alk</sup>,9<sup>alk</sup>) = 1.6 Hz, 1 H, 11a<sup>alk</sup>-H), 4.91 (tdd, <sup>2</sup>J(11b<sup>alk</sup>,11a<sup>alk</sup>) = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J(11b<sup>alk</sup>,10<sup>alk</sup>) = 10.2 Hz, <sup>4</sup>J(11b<sup>alk</sup>,9<sup>alk</sup>) = 1.2 Hz, 1 H, 11b<sup>alk</sup>-H), 2.80 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.7 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.02 (m, 2 H, 9-H), 1.65 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.26 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.9, 139.3, 126.7, 123.9, 122.7, 114.2, 33.9, 31.9, 30.0, 29.54, 29.51, 29.4, 29.2, 28.9.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 237 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 97 (58) [M-C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>S, 236.42): ber.: C 76.20, H 10.23; erh.: C 76.10, H 10.13.

### 5.4.2.3 2-(11-(Hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)thiophen [1T-A] (9)

Zu einer Lösung von Hexyldimethylsilan (**4**) (8.1 g, 55.8 mmol) und 2-(Undec-10-enyl)thiophen (**3**) (13.1 g, 55.8 mmol) in trockenem *n*-Hexan (20 mL) wurde bei 0 °C Pt(dvtms) (362  $\mu$ L, 36.2  $\mu$ mol) gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion auf 55 °C erwärmt und für 24 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan,  $R_f$  = 0.62). [**1T-A**] wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (16.6 g, 78%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.0 Hz, 1 H, 5-H), 6.89 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.76-6.75 (m, 1 H, 3-H), 2.80 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.7 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.25 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.07 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.9, 126.6, 123.9, 122.7, 33.7, 33.4, 31.8, 31.6, 29.9, 29.7, 29.59, 29.55, 29.4, 29.1, 23.90, 23.88, 22.6, 15.3, 14.1, -3.3.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 381 (98) [M+H]<sup>+</sup>, 365 (76) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 295 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 143 (15) [M-C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>S]<sup>+</sup>, 97 (3) [M-C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>SSi, 380.75): ber.: C 72.55, H 11.65; erh.: C 72.51, H 11.63.

**5.4.2.4 2-(11-((2-Ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)thiophen [1T-B]****(10)**

Zu einer Lösung von (2-Ethylhexyl)dimethylsilan (**5**) (4.3g, 25.0 mmol) und 2-(Undec-10-enyl)thiophen (**3**) (5.9 g, 25.0 mmol) in trockenem *n*-Hexan (15 mL) wurde bei 0 °C Pt(dvtms) (150 µL, 15.0 µmol). Nach 15 min wurde die Reaktion auf 55 °C erwärmt und für 18 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.65). [**1T-B**] wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (8.0 g, 82%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.0 Hz, 1 H, 5-H), 6.90 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.77-6.76 (m, 1 H, 3-H), 2.80 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.63 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.36-1.22 (m, 25 H, CH und CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.82 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 3 H, ethyl-CH<sub>3</sub>), 0.49-0.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.04 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.9, 126.6, 123.9, 122.7, 35.9, 35.4, 33.8, 31.9, 30.0, 29.7, 29.64, 29.60, 29.40, 29.2, 28.9, 24.0, 23.1, 20.0, 16.2, 14.3, 10.8, -2.3.

**MS** (CI, 100 eV), *m/z* (%) 409 (42) [M+H]<sup>+</sup>, 393 (54) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 295 (100) [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>, 171 (50) [M-C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>S]<sup>+</sup>, 97 (5) [M-C<sub>20</sub>H<sub>43</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>SSi, 408.80): ber.: C 73.45, H 11.83; erh.: C 73.34, H 11.80.

**5.4.2.5 2-(6-(Dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)thiophen [1T-C] (11)**

Zu einer Lösung von 2-(Hex-5-enyl)thiophen (**2**) (7.2 g, 43.0 mmol) und Dimethylundecylsilan (**7**) (9.2 g, 43.0 mmol) in trockenem *n*-Hexan (30 mL) wurde bei 0 °C Pt(dvtms) (280 µL, 28.0 µmol) gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion auf 55 °C erwärmt und für 20 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.73). [**1T-C**] wurde als klare farblose Flüssigkeit erhalten (12.7 g, 78%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 6.89 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.77-6.75 (m, 1 H, 3-H), 2.80 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.7 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.35-1.25 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.07 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.9, 126.6, 123.9, 122.7, 33.7, 33.4, 31.9, 31.8, 30.0, 29.74, 29.66, 29.6, 29.40, 29.37, 28.9, 23.9, 23.8, 22.7, 15.3, 14.1, -3.3.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 381 (40),  $[M+H]^+$ , 365 (44)  $[M-CH_3]^+$ , 225 (100)  $[M-C_{11}H_{23}]^+$ , 213 (33),  $[M-C_{10}H_{15}S]^+$ , 97 (4)  $[M-C_{18}H_{39}Si]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $C_{23}H_{44}SSi$ , 380.75): ber.: C 72.55, H 11.65; erh.: C 72.65, H 11.58.

#### 5.4.2.6 2-((3-Decyldimethylsilyl)prop-1-yl)thiophen [1T-F] (12)

Eine Lösung von Decyldimethylsilan (**6**) (5.0 g, 25.0 mmol) und 2-Allylthiophen (**1**) (3.1 g, 25.0 mmol) in trockenem *n*-Hexan (15 mL) wurde 1 h entgast. Dann wurde Pt(dvtms) (362  $\mu$ L, 36.2  $\mu$ mol) zugegeben und 18 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2/n$ -Hexan,  $R_f = 0.53$ ). [**1T-F**] wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (6.1 g, 75%).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.10 (dd,  $^3J(5,4) = 5.0$  Hz,  $^4J(5,3) = 1.2$  Hz, 1 H, 5-H), 6.91 (dd,  $^3J(4,5) = 5.0$  Hz,  $^3J(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 6.78-6.76 (m, 1 H, 3-H), 2.82 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz, 2 H,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 1.32-1.26 (m, 16 H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$  Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 0.57-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ - $CH_2CH_2Si$ ), 0.50-0.46 (m, 2 H,  $SiCH_2$ ), -0.05 (s, 6 H,  $Si(CH_3)_2$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.7, 126.6, 124.0, 122.8, 33.9, 33.7, 32.0, 29.73, 29.67, 29.42, 29.40, 26.6, 23.90, 22.7, 15.2, 15.1, 14.2, -3.4.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 325 (44)  $[M+H]^+$ , 309 (44)  $[M-CH_3]^+$ , 199 (11)  $[M-C_7H_9S]^+$ , 183 (100)  $[M-C_{10}H_{21}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $C_{19}H_{36}SSi$ , 324.64): ber.: C 67.09, H 10.51; erh.: C 66.96, H 10.39.

#### 5.4.2.7 2-((3-Dimethyltetradecylsilyl)prop-1-yl)thiophen [1T-G] (13)

Eine Lösung von Dimethyltetradecylsilan (**8**) (4.6 g, 17.9 mmol) und 2-Allylthiophen (**1**) (2.2 g, 17.9 mmol) in trockenem Toluol (25 mL) wurde 1 h entgast. Dann wurde Pt(dvtms) (144  $\mu$ L, 14.4  $\mu$ mol) zugegeben und 16 h bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2/n$ -Hexan,  $R_f = 0.57$ ). [**1T-G**] wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (4.6 g, 67%).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.09 (dd,  $^3J(5,4) = 5.2$  Hz,  $^4J(5,3) = 1.1$  Hz, 1 H, 5-H), 6.91 (dd,  $^3J(4,5) = 5.0$  Hz,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.77 (tdd,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz,  $^4J(3,5) = 1.0$  Hz,  $^4J(3,a) = 1.0$  Hz, 1 H, 3-H), 2.83 (dt,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz,  $^4J(\alpha,3) = 0.8$  Hz, 2 H,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 1.71-1.63 (m, 2 H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 1.32-1.26 (m, 24 H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J(H,H) = 6.8$  Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 0.59-0.55 (m, 2 H,  $\beta$ - $CH_2CH_2Si$ ), 0.50-0.46 (m, 2 H,  $SiCH_2$ ), -0.04 (s, 6 H,  $Si(CH_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.7, 126.6, 124.0, 122.7, 33.8, 33.7, 31.9, 29.75, 29.72, 29.68, 29.6, 29.39, 29.38, 26.6, 23.9, 22.7, 15.2, 15.1, 14.1, -3.4.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 381 (28)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 365 (27)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 255 (16)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_9\text{S}]^+$ , 183 (100)  $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{SSi}$ , 380.75): ber.: C 72.55, H 11.65; erh.: C 72.57, H 11.69.

#### 5.4.2.8 2-((3-Hexyldimethylsilyl)prop-1-yl)thiophen [1T-I] (14)

Eine Lösung von Hexyldimethylsilan (**4**) (3.6 g, 24.9 mmol) und 2-Allylthiophen (**1**) (3.1 g, 24.9 mmol) in trockenem *n*-Hexan (15 mL) wurde 1 h entgast. Dann wurde Pt(dvtms) (163  $\mu\text{L}$ , 16.3  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben und 5 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n$ -Hexan,  $R_f = 0.46$ ). **[1T-I]** wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (4.3 g, 64%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.09 (dd,  $^3\text{J}(5,4) = 5.1$  Hz,  $^4\text{J}(5,3) = 1.3$  Hz, 1 H, 5-H), 6.91 (dd,  $^3\text{J}(4,5) = 5.1$  Hz,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 6.76 (tdd,  $^3\text{J}(3,4) = 3.4$  Hz,  $^4\text{J}(3,5) = 1.2$  Hz,  $^4\text{J}(3,\alpha) = 1.0$  Hz, 1 H, 3-H), 2.82 (dt,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz,  $^4\text{J}(\alpha,3) = 0.8$  Hz, 2 H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 1.30-1.24 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.57-0.53 (m, 2 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.49-0.45 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.06 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.7, 126.6, 124.0, 122.7, 33.8, 33.4, 31.6, 26.6, 23.8, 22.6, 15.2, 15.1, 14.1, -3.4.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 269 (32)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 253 (44)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 183 (100)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 143 (65)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_9\text{S}]^+$ , 97 (3)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Si}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{SSi}$ , 268.53): ber.: C 70.29, H 11.18; erh.: C 70.30, H 11.06.

#### 5.4.2.9 2-(Dimethylsilyl)methylthiophen (16)

Magnesiumspäne (4.1 g, 0.17 mol) wurden in trockenem THF (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde bei 0 °C eine Lösung von Chlordimethylsilan (19.0 mL, 0.20 mol) und 2-Chlormethylthiophen (**15**) (20.0 g, 151 mmol) in trockenem THF (180 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion noch weitere 2 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 200 mL einer gesättigten wässrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – Lösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Destillation im Vakuum gereinigt. **16** wurde als eine klare, blassgelbe Flüssigkeit (17.5 g, 74%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 6.98 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.3 Hz, 1 H, 5-H), 6.87 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(4,3) = 3.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.63 (tdd, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.4 Hz, <sup>4</sup>J(3,5) = 1.1 Hz, <sup>4</sup>J(3, $\alpha$ ) = 1.0 Hz, 1H, 3-H), 4.02-3.97 (m, 1 H, Si-H), 2.35 (dd, <sup>3</sup>J( $\alpha$ ,Si-H) = 3.2 Hz, <sup>4</sup>J( $\alpha$ ,3) = 0.9 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), -0.11 (d, <sup>3</sup>J(CH<sub>3</sub>,Si-H) = 3.5 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm]: 142.0, 127.1, 123.4, 121.7, 17.6, -4.6.

#### 5.4.2.10 2-((Hexadecyldimethylsilyl)methyl)thiophen [1T-D] (17)

Zu einer Lösung von 2-(Dimethylsilyl)methylthiophen (**16**) (5.0 g, 32.0 mmol) und 1-Hexadecen (9.2 mL, 32.0 mmol) in trockenem *n*-Hexan (50 mL) wurde Pt(dvtms) (300  $\mu$ L, 30.0  $\mu$ mol) gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion auf 45 °C erwärmt und für 17 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R*<sub>f</sub> = 0.54). [**1T-D**] wurde als klare farblose Flüssigkeit erhalten (8.0 g, 66%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 6.94 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 6.85 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.56 (tdd, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.4 Hz, <sup>4</sup>J(3,5) = 1.2 Hz, <sup>4</sup>J(3, $\alpha$ ) = 0.9 Hz, 1 H, 3-H), 2.26 (d, <sup>3</sup>J( $\alpha$ ,3) = 0.8 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.28-1.24 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.53-0.49 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.01 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 142.5, 126.9, 123.1, 121.1, 33.7, 32.0, 29.79, 29.77, 29.75, 29.67, 29.45, 29.41, 23.8, 22.8, 19.1, 14.7, 14.2, -3.5.

**MS** (CI, 100 eV), *m/z* (%) 381 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 365 (37) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 283 (44) [M-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>S]<sup>+</sup>, 155 (48) [M-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>SSi, 380.75): ber.: C 72.55, H 11.65; erh.: C 72.24, H 11.56.

#### 5.4.2.11 2-(6-(Dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)thiophen [1T-E] (20)

Zu einer Lösung von Dihexylmethylsilan (**18**) (2.9 g, 13.5 mmol) und 2-(Hex-5-enyl)thiophen (**2**) (2.2 g, 13.5 mmol) in trockenem *n*-Hexan (10 mL) wurde Pt(dvtms) (150  $\mu$ L, 15.0  $\mu$ mol) zugegeben und anschließend bei 55 °C für 18 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R*<sub>f</sub> = 0.60). [**1T-E**] wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (2.9 g, 56%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(5,4) = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5,3) = 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 6.89 (dd, <sup>3</sup>J(4,5) = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.76-6.75 (m, 1 H, 3-H), 2.80 (t,

$^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.68-1.61 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.35-1.20 (m, 22 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.47-0.43 (m, 6 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.11 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.9, 126.6, 123.9, 122.7, 33.6, 31.8, 31.7, 30.0, 28.9, 23.92, 23.87, 22.7, 14.2, 13.9, -5.1.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 381 (32)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 365 (21)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 295 (100)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 213 (22)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{S}]^+$ , 95 (2)  $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{Si}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{SSi}$ , 380.75): ber.: C 72.55, H 11.65; erh.: C 72.63, H 11.71.

#### 5.4.2.12 2-((3-Didecylmethylsilyl)prop-1-yl)thiophen [1T-H] (21)

Eine Lösung von Didecylmethylsilan (**19**) (7.9 g, 24.2 mmol) und 2-Allylthiophen (**1**) (3.0 g, 24.2 mmol) in trockenem Toluol (30 mL) wurde 1 h entgast. Dann wurde Pt(dvtms) (158  $\mu\text{L}$ , 15.8  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben und 16 h bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}$ ,  $R_f = 0.62$ ). [1T-H] wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (8.9 g, 82%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.09 (dd,  $^3\text{J}(5,4) = 5.1 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(5,3) = 1.3 \text{ Hz}$ , 1 H, 5-H), 6.90 (dd,  $^3\text{J}(4,5) = 5.1 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(4,3) = 3.3 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 6.76 (tdd,  $^3\text{J}(3,4) = 3.4 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(3,5) = 1.2 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(3,a) = 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H, 3-H), 2.83 (dt,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(\alpha,3) = 0.8 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.67-1.59 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.28-1.19 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.54-0.52 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.47-0.43 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.10 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.7, 126.6, 124.0, 122.8, 34.0, 33.9, 32.0, 29.8, 29.7, 29.42, 29.41, 26.6, 23.9, 22.8, 14.2, 13.8, 13.7, -5.1.

**MS** (CI, 100 eV),  $m/z$  (%): 451 (13)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 435 (7)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 325 (7)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_9\text{S}]^+$ , 309 (100)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^+$ , 169 (2)  $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{SSi}]^+$ , 97 (2)  $[\text{M}-\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{Si}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{SSi}$ , 450.88): ber.: C 74.59, H 12.07; erh.: C 74.54, H 12.10.

#### 5.4.2.13 2-((3-Trichlorsilyl)prop-1-yl)thiophen (24)

Zu einer Lösung von 2-Allylthiophen (**1**) (8.0 g, 64.4 mmol) und Trichlorsilan (8.1 mL, 80.0 mmol) in trockenem Toluol (30 mL) wurde bei 0 °C Pt(dvtms) (520  $\mu\text{L}$ , 52.0  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Nach 2 h wurde auf RT erwärmt und 17 h weiter gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt durch Destillation als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (9.3 g, 56%) und ohne weitere Reinigung direkt weiter umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.14 (dd,  $^3\text{J}(5,4) = 5.2 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(5,3) = 1.1 \text{ Hz}$ , 1 H, 5-H), 6.93 (dd,  $^3\text{J}(4,5) = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 6.76 (tdd,  $^3\text{J}(3,4) = 3.4 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(3,5) =$

1.1 Hz,  $^4J(3,\alpha) = 1.0$  Hz, 1 H, 3-H), 2.93 (dt,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.2$  Hz,  $^4J(\alpha,3) = 0.8$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.96-1.91 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.45-1.42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>).

#### 5.4.2.14 2-((3-Tridecylsilyl)prop-1-yl)thiophen [1T-J] (26)

In einem Zweihalskolben wurden Magnesiumspäne (8.5 g, 350 mmol) und THF (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung 1-Bromdecan (66.0 mL 320 mmol) in THF (160 mL) langsam zugetropft. Nach Ende der Zugabe wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und 2-((3-Trichlorsilyl)prop-1-yl)thiophen (**24**) (9.0 g, 35 mmol) langsam zugegeben. Nachdem noch weitere 16 h unter Rückfluss gerührt wurde, wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 50 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurden Lösungsmittel und das bei der Hydrolyse entstandene Dekan durch Destillation entfernt. Der Rückstand wurde dann säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.57). [**1T-J**] wurde als klare farblose Flüssigkeit erhalten (10.2 g, 50%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.09 (dd,  $^3J(5,4) = 5.1$  Hz,  $^4J(5,3) = 1.3$  Hz, 1 H, 5-H), 6.90 (dd,  $^3J(4,5) = 5.0$  Hz,  $^3J(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 6.76 (dd,  $^3J(3,4) = 3.5$  Hz,  $^4J(3,5) = 1.0$  Hz, 1 H, 3-H), 2.80 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.67-1.59 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.56-0.52 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.48-0.44 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.7, 126.6, 124.0, 122.7, 34.0, 33.9, 32.0, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.6, 23.9, 22.7, 14.1, 12.4.

**Elementaranalyse** (C<sub>37</sub>H<sub>72</sub>SSi, 577.12): ber.: C 77.00, H 12.57; erh.: C 76.72, H 12.50.

#### 5.4.2.15 2-((6-Trichlorsilyl)hex-1-yl)thiophen (25)

Zu einer Lösung von 2-(Hex-5-enyl)thiophen (**2**) (9.0 g, 54.1 mmol) und Trichlorsilan (6.8 mL, 67.6 mmol) in trockenem Toluol (30 mL) wurde bei 0 °C Pt(dvtms) (469  $\mu$ L, 46.9  $\mu$ mol) gegeben. Nach 1 h wurde auf RT erwärmt und 16 h weiter gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt als klare, farblose Flüssigkeit durch Destillation erhalten (9.4 g, 58%) und direkt weiter umgesetzt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.09 (dd,  $^3J(5,4) = 5.2$  Hz,  $^4J(5,3) = 1.1$  Hz, 1 H, 5-H), 6.90 (dd,  $^3J(4,5) = 5.2$  Hz,  $^3J(4,3) = 3.4$  Hz, 1 H, 4-H), 6.76 (tdd,  $^3J(3,4) = 3.4$  Hz,  $^4J(3,5) =$

1.1 Hz,  $^4J(3,\alpha) = 1.0$  Hz, 1 H, 3-H), 2.82 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.2$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.71-1.64 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.60-1.54 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>), 1.48-1.34 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>).

#### 5.4.2.16 2-(((6-Trihexylsilyl)hex-1-yl)thiophen [1T-K] (27)

In einem Zweihalskolben wurden Magnesiumspäne (8.0 g, 330 mmol) und THF (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung 1-Bromhexan (42 mL, 300 mmol) in THF (180 mL) langsam zugetropft. Nach Ende der Zugabe wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und 2-(((3-Trichlorsilyl)hex-1-yl)thiophen (25) (9.3 g, 31 mmol) langsam zugegeben. Nachdem noch weitere 16 h unter Rückfluss gerührt wurde, wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3x 50 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurden LM und entstandenes *n*-Hexan entfernt. Der Rückstand wurde dann säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.54). [1T-K] wurde als klare farblose Flüssigkeit erhalten (9.4 g, 65%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.08 (dd,  $^3J(5,4) = 5.2$  Hz,  $^4J(5,3) = 1.1$  Hz, 1 H, 5-H), 6.90 (dd,  $^3J(4,5) = 5.1$  Hz,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.76 (tdd,  $^3J(3,4) = 3.4$  Hz,  $^4J(3,5) = 1.1$  Hz,  $^4J(3,\alpha) = 1.1$  Hz, 1 H, 3-H), 2.80 (dt,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.7$  Hz,  $^4J(\alpha,3) = 0.8$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.23 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.49-0.45 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.9, 126.6, 123.9, 122.7, 33.6, 31.8, 31.6, 30.0, 28.8, 23.92, 23.87, 22.7, 14.2, 12.6.

**MS** (CI, 100 eV), *m/z* (%): 451 (19) [M+H]<sup>+</sup>, 365 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 283 (16) [M-C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>S]<sup>+</sup>, 97 (2) [M-C<sub>23</sub>H<sub>49</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>28</sub>H<sub>54</sub>SSi, 450.88): ber.: C 74.59, H 12.09; erh.: C 74.55, H 12.06.

### 5.4.3 Stannylierte Thiophene [Sn-1T-R]

#### 5.4.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift

1 Äquivalent [1T-R] wurde in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden dann 1.4 Äquivalente *n*-BuLi zugetropft und die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 1.4 Äquivalenten SnMe<sub>3</sub>Cl in trockenem THF zugegeben und eine weitere

Stunde gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt als farbloses Öl erhalten. Eine weitere Reinigung fand nicht statt, der quantitative Umsatz zu [Sn-1T-R] wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10: Ansatzmengen bei den Synthesen von [Sn-1T-R].

Produkt	[1T-R]	n-BuLi	SnMe <sub>3</sub> Cl	THF
	<i>m</i> [g] ( <i>n</i> [mmol])	<i>V</i> [mL] ( <i>n</i> [mmol])	<i>m</i> [g] ( <i>n</i> [mmol])	[mL]
[Sn-1T-A]	5.6 (14.7)	13.8 (22.1)	4.4 (22.1)	20 + 5
[Sn-1T-B]	4.1 (10.0)	8.8 (14.0)	2.8 (14.0)	25 + 5
[Sn-1T-C]	5.0 (13.1)	12.3 (19.7)	3.9 (19.7)	25 + 5
[Sn-1T-D]	3.5 (9.2)	8.0 (12.9)	2.6 (12.9)	25 + 5
[Sn-1T-E]	2.7 (7.1)	6.2 (9.9)	2.0 (9.9)	15 + 3
[Sn-1T-F]	1.8 (5.5)	4.9 (7.8)	1.6 (7.8)	15 + 3
[Sn-1T-G]	3.5 (9.2)	8.0 (12.9)	2.6 (12.9)	25 + 5
[Sn-1T-H]	4.0 (8.9)	7.8 (12.4)	2.5 (12.4)	25 + 5
[Sn-1T-I]	3.0 (11.2)	9.8 (15.6)	3.1 (15.6)	20 + 5
[Sn-1T-J]	4.4 (7.6)	6.7 (10.7)	2.1 (10.7)	25 + 5
[Sn-1T-K]	2.5 (5.5)	4.9 (7.8)	1.6 (7.8)	20 + 5

#### 5.4.3.2 2-Trimethylstannyl-5-(11-hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)thiophen

##### [Sn-1T-A] (28)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 2.83 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.35-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), 0.32 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.07 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 5.4.3.3 2-Trimethylstannyl-5-(11-((2-ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)thiophen [Sn-1T-B] (29)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 2.83 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.62 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.38-1.16 (m, 25 H, CH und  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 3 H, hexyl- $\text{CH}_3$ ), 0.80 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.5$  Hz, 3 H, ethyl- $\text{CH}_3$ ), 0.47-0.43 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{SiCH}_2$ ), 0.32 (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.06 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

### 5.4.3.4 2-Trimethylstannyl-5-(6-(dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)thiophen [Sn-1T-C](30)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.0$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (td,  $^3\text{J}(4,3) = 3.1$  Hz,  $^4\text{J}(4,\alpha) = 0.8$  Hz, 1 H, 4-H), 2.83 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.62 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.34-1.24 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.47-0.43 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{SiCH}_2$ ), 0.32 (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.08 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

### 5.4.3.5 2-Trimethylstannyl-5-((hexadecyldimethylsilyl)methyl)thiophen [Sn-1T-D](31)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 6.94 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.0$  Hz, 1 H, 3-H), 6.68 (td,  $^3\text{J}(4,3) = 3.3$  Hz,  $^4\text{J}(4,\alpha) = 0.8$  Hz, 1 H, 4-H), 2.31 (s, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.29-1.23 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.53-0.49 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.30 (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.01 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

### 5.4.3.6 2-Trimethylstannyl-5-(6-(dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)thiophen [Sn-1T-E] (32)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (td,  $^3\text{J}(4,3) = 3.3$  Hz,  $^4\text{J}(4,\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.83 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.35-1.24 (m, 22 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.47-0.43 (m, 6 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.32 (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.11 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

**5.4.3.7 2-Trimethylstannyl-5-(3-decyldimethylsilyl)prop-1-yl)thiophen****[Sn-1T-F] (33)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.00 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 2.84 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.48-0.44 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.32 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.07 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**5.4.3.8 2-Trimethylstannyl-5-(3-dimethyltetradecylsilyl)prop-1-****yl)thiophen [Sn-1T-G] (34)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3J(3,4) = 3.0$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3J(4,3) = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.85 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.31-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.48-0.45 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.32 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.06 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**5.4.3.9 2-Trimethylstannyl-5-(3-didecylmethylsilyl)prop-1-yl)thiophen****[Sn-1T-H] (35)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3J(4,3) = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.84 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.7$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.48-0.45 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.32 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.09 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

**5.4.3.10 2-Trimethylstannyl-5-(3-hexyldimethylsilyl)prop-1-yl)thiophen****[Sn-1T-I] (36)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.00 (d,  $^3J(3,4) = 3.0$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3J(4,3) = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.84 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.48-0.44 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.32 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.07 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 5.4.3.11 2-Trimethylstannyl-5-(3-tridecylsilyl)prop-1-ylthiophen [Sn-1T-J] (37)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3J(3,4) = 3.0$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 2.84 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.32 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 5.4.3.12 2-Trimethylstannyl-5-(6-trihexylsilyl)hex-1-ylthiophen [Sn-1T-K] (38)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.99 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (d,  $^3J(4,3) = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.84 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.2$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.34-1.21 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.32 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

## 5.4.4 Monosubstituierte Bithiophene [2T-R]

### 5.4.4.1 5-(11-(Hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-A] (39)

Rohprodukt [Sn-1T-A] (14.7 mmol) und 2-Bromthiophen (1.4 mL, 14.7 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.60 g, 0.51 mmol) zugegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert (2x 15 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan,  $R_f = 0.33$ ). [2T-A] wurde als grünes Öl erhalten (3.8 g, 58%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.14 (dd,  $^3J(5',4') = 5.1$  Hz,  $^4J(5',3') = 1.0$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.07 (dd,  $^3J(3',4') = 3.5$  Hz,  $^4J(3',5') = 1.0$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (dd,  $^3J(4',5') = 5.3$  Hz,  $^3J(4',3') = 3.5$  Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d,  $^3J(3,4) = 3.6$  Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (d,  $^3J(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.25 (m, 24

H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.4, 138.0, 134.8, 127.6, 124.7, 123.7, 123.4, 123.0, 33.7, 33.4, 31.63, 31.61, 30.2, 29.7, 29.61, 29.56, 29.4, 29.1, 23.92, 23.89, 22.6, 15.3, 14.2, -3.3.

MS (CI, 100eV), *m/z* (%): 463 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 447 (94) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 377 (66), [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 179 (6) [M-C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Si]<sup>+</sup>, 143 (8) [M-C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>S<sub>2</sub>Si, 462.87): ber.: C 70.06, H 10.02; erh.: C 69.78, H 9.93.

#### 5.4.4.2 2-(11-((2-Ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2'-bithiophen

##### [2T-B] (40)

Rohprodukt [Sn-1T-B] (10.0 mmol) und 2-Bromthiophen (0.97 mL, 10.0 mmol) wurden in trockenem THF (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.40 g, 0.35 mmol) zugegeben und die Reaktion für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3x 10 ml). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R*<sub>f</sub> = 0.36). [2T-B] wurde als grünes Öl erhalten (2.1 g, 43%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.14 (dd, <sup>3</sup>J(5',4') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5',3') = 1.1 Hz, 1 H, 5'-H), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3',5') = 1.1 Hz, 1 H, 3'-H), 6.96 (dd, <sup>3</sup>J(4',5') = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(4',3') = 3.7 Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J(4,α) = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.76 (dt, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.3 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.38-1.18 (m, 25 H, CH and CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 3 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.80 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5 Hz, 3 H, ethyl-CH<sub>2</sub>), 0.47-0.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.06 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.4, 138.0, 134.8, 127.6, 124.7, 123.7, 123.4, 123.0, 35.9, 35.5, 33.8, 31.6, 30.2, 29.7, 29.63, 29.58, 29.4, 29.1, 28.9, 24.0, 23.1, 20.1, 16.2, 14.2, 10.8, -2.3.

MS (CI, 100eV), *m/z* (%): 491 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 475 (65) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 377 (84), [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>, 179 (3) [M-C<sub>20</sub>H<sub>43</sub>Si]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>S<sub>2</sub>Si, 490.92): ber.: C 70.95, H 10.27; erh.: C 71.31, H 10.23.

#### 5.4.4.3 5-(6-(Dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-C] (41)

Rohprodukt [Sn-1T-C] (7.2 mmol) und 2-Bromthiophen (0.68 mL, 7.0 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.40 g, 0.35 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende braune Öl mit n-Hexan versetzt. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Das Rohprodukt wurde dann säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan, R<sub>f</sub> = 0.31). [2T-C] wurde als gelb-grünes Öl erhalten (2.2 g, 68%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.14 (dd, <sup>3</sup>J(5',4') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5',3') = 1.1 Hz, 1 H, 5'-H), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3',5') = 1.1 Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (dd, <sup>3</sup>J(4',5') = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(4',3') = 3.6 Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(4,α) = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (dt, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J(α,4) = 0.8 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.35-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.4, 138.0, 134.8, 127.6, 124.7, 123.7, 123.4, 123.0, 33.7, 33.4, 31.9, 31.5, 30.2, 29.73, 29.66, 29.63, 29.40, 29.36, 28.8, 23.9, 23.8, 22.7, 15.31, 15.30, 14.1, -3.3.

MS (CI, 100eV), m/z (%): 463 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 447 (66) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 307 (84), [M-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>]<sup>+</sup>, 213 (10) [M-C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 179 (7) [M-C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Si]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>S<sub>2</sub>Si, 462.87): ber.: C 70.06, H 10.02; erh.: C 70.04, H 9.93.

#### 5.4.4.4 5-((Hexadecyldimethylsilyl)methyl)-2,2'-bithiophen [2T-D] (42)

Rohprodukt [Sn-1T-D] (9.2 mmol) und 2-Bromthiophen (0.89 mL, 9.2 mmol) wurden in trockenem THF (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.43 g, 0.37 mmol) zugegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dann mit Dichlormethan extrahiert (3x 10 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan, R<sub>f</sub> = 0.30). [2T-D] wurde als grünes Öl erhalten (1.3 g, 31 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.11 (dd, <sup>3</sup>J(5',4') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5',3') = 1.1 Hz, 1 H, 5'-H), 7.04 (dd, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3',5') = 1.1 Hz, 1 H, 3'-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J(4',5') = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(4',3') = 3.5 Hz, 1 H, 4'-H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.46 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz,

$^4J(4,\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.23 (s, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.29-1.23 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.56-0.52 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.02 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 142.4, 138.2, 133.1, 127.6, 123.8, 123.7, 123.3, 122.5.0, 33.6, 32.0, 31.6, 29.72, 29.70, 29.62, 29.40, 29.37, 23.7, 22.7, 19.5, 14.7, 14.1, -3.3.

**MS** (CI, 100eV),  $m/z$  (%): 463 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 447 (17) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 283 (5), [M-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 237 (12) [M-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>S<sub>2</sub>Si, 462.87): ber.: C 70.06, H 10.02; erh.: C 69.85, H 10.04.

#### 5.4.4.5 5-(6-(Dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-E] (43)

Rohprodukt [Sn-1T-E] (7.1 mmol) und 2-Bromthiophen (0.70 mL, 7.1 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 30 min entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.29 g, 0.25 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert (3x 15 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan,  $R_f = 0.46$ ). [2T-E] wurde als grünes Öl erhalten (1.2 g, 37%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.14 (dd,  $^3J(5',4') = 5.2$  Hz,  $^4J(5',3') = 1.1$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.07 (dd,  $^3J(3',4') = 3.7$  Hz,  $^4J(3',5') = 1.1$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (dd,  $^3J(4',5') = 5.4$  Hz,  $^3J(4',3') = 3.6$  Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d,  $^3J(3,4) = 3.4$  Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td,  $^3J(4,3) = 3.6$  Hz,  $^4J(4,\alpha) = 1.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.76 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.35-1.21 (m, 22 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.43 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.11 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.4, 138.0, 134.8, 127.7, 124.7, 123.7, 123.4, 123.0, 33.5, 31.65, 31.61, 30.2, 28.8, 23.92, 23.87, 22.7, 14.2, 13.9, -5.1.

**MS** (CI, 100eV),  $m/z$  (%): 463 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 447 (33) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 377 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 213 (9) [M-C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 179 (5) [M-C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>S<sub>2</sub>Si, 462.87): ber.: C 70.06, H 10.02; erh.: C 70.00, H 10.06.

#### 5.4.4.6 5-(3-(Decyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-F] (44)

Rohprodukt [Sn-1T-F] (5.5 mmol) und 2-Bromthiophen (0.53 mL, 5.5 mmol) wurden in trockenem THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.22 g, 0.19 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf

RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert (2x 15 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R*<sub>f</sub> = 0.43). [2T-F] wurde als gelb-grünes Öl erhalten (1.5 g, 67%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.14 (dd, <sup>3</sup>J(5',4') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5',3') = 1.1 Hz, 1 H, 5'-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(3',5') = 1.2 Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (dd, <sup>3</sup>J(4',5') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(4',3') = 3.5 Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d, (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(4,α) = 1.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.4 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.56-0.54 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.2, 138.0, 134.9, 127.7, 124.8, 123.7, 123.4, 123.0, 34.1, 33.7, 32.0, 29.75, 29.69, 29.44, 29.41, 26.4, 23.9, 22.7, 15.2, 15.1, 14.2, -3.3.

MS (CI, 100eV), *m/z* (%): 406 (100) [M]<sup>+</sup>, 391 (35) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 265 (56), [M-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>]<sup>+</sup>, 199 (6) [M-C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 179 (5) [M-C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>Si]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>S<sub>2</sub>Si, 406.76): ber.: C 67.91, H 9.42; erh.: C 67.95, H 9.41.

#### 5.4.4.7 5-(3-(Dimethyltetradecylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-G] (45)

Rohprodukt [Sn-1T-G] (9.2 mmol) und 2-Bromthiophen (0.89 mL, 9.2 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.37 g, 0.32 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3x 15 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R*<sub>f</sub> = 0.44). [2T-G] wurde als gelb-grünes Öl erhalten (2.4 g, 56%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.14 (dd, <sup>3</sup>J(5',4') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5',3') = 1.1 Hz, 1 H, 5'-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3',5') = 1.1 Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (dd, <sup>3</sup>J(4',5') = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(4',3') = 3.6 Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J(4,α) = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.4 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.2, 138.0, 134.8, 127.7, 124.8, 123.7, 123.4, 123.0, 34.1, 33.7, 32.0, 29.77, 29.70, 29.66, 29.42, 29.41, 26.4, 23.9, 22.7, 15.2, 15.0, 14.2, -3.4.

**MS** (CI, 100eV),  $m/z$  (%): 463 (82)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 447 (36)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 265 (100),  $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}]^+$ , 255 (8)  $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{S}_2]^+$ , 179 (7)  $[\text{M}-\text{C}_{184}\text{H}_{39}\text{Si}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{S}_2\text{Si}$ , 462.87): ber.: C 70.06, H 10.02; erh.: C 70.17, H 10.05.

#### 5.4.4.8 5-(3-(Didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-H] (46)

Rohprodukt [**Sn-1T-H**] (8.9 mmol) und 2-Bromthiophen (0.87 mL, 8.9 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.36 g, 0.31 mmol) zugegeben und die Reaktion 15 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3x 15 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}$ ,  $R_f = 0.43$ ). [**2T-H**] wurde als gelbes Öl erhalten (2.3 g, 48%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.14 (dd,  $^3\text{J}(5',4') = 5.1$  Hz,  $^4\text{J}(5',3') = 1.3$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.08 (dd,  $^3\text{J}(3',4') = 3.7$  Hz,  $^4\text{J}(3',5') = 1.1$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (dd,  $^3\text{J}(4',5') = 5.1$  Hz,  $^4\text{J}(4',3') = 3.5$  Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td,  $^3\text{J}(4,3) = 3.6$  Hz,  $^4\text{J}(4,\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.30-1.24 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.59-0.54 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.49-0.45 (m, 4 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.08 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.2, 138.0, 134.9, 127.6, 124.8, 123.7, 123.4, 123.0, 34.2, 33.8, 32.0, 29.74, 29.69, 29.4, 26.4, 23.9, 22.7, 14.2, 13.8, 13.7, -5.1.

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 532.4  $[\text{M}]^+$ , 391.1  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{S}_2\text{Si}$ , 533.00): ber.: C 72.11, H 10.59; erh.: C 72.09, H 10.55.

#### 5.4.4.9 5-(3-(Hexyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-I] (47)

Rohprodukt [**Sn-1T-H**] (5.5 mmol) und 2-Bromthiophen (0.53 mL, 5.5 mmol) wurden in trockenem THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.22 g, 0.19 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert (2x 15 mL). Nach Trocknung der vereinigten

organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}$ ,  $R_f = 0.32$ ). **[2T-I]** wurde als gelb-grünes Öl erhalten (1.5 g, 67%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.14 (dd,  $^3\text{J}(5',4') = 5.2$  Hz,  $^4\text{J}(5',3') = 1.1$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.08 (dd,  $^3\text{J}(3',4') = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}(3',5') = 1.3$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.97 (dd,  $^3\text{J}(4',5') = 5.1$  Hz,  $^3\text{J}(4',3') = 3.5$  Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}(4,\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.29-1.21 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.49-0.45 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.06 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.2, 138.0, 134.8, 127.7, 124.8, 123.7, 123.4, 123.0, 34.1, 33.4, 31.6, 26.4, 23.8, 22.6, 15.2, 15.1, 14.2, -3.4.

**MS** (CI, 100eV),  $m/z$  (%): 350 (62)  $[\text{M}]^+$ , 335 (52)  $[\text{M-CH}_3]^+$ , 265 (60),  $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 143 (11)  $[\text{M-C}_{11}\text{H}_{11}\text{S}_2]^+$ , 179 (3)  $[\text{M-C}_{10}\text{H}_{23}\text{Si}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Si}$ , 350.66): ber.: C 65.08, H 8.62; erh.: C 65.03, H 8.69.

#### 5.4.4.10 5-(3-(Tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-J] (48)

Rohprodukt **[Sn-1T-J]** (6.1 mmol) und 2-Bromthiophen (0.58 mL, 6.0 mmol) wurden in trockenem THF (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.35 g, 0.31 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (20 mL) versetzt, kurz aufgekocht und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}$ ,  $R_f = 0.46$ ). **[2T-J]** wurde als gelbes Öl erhalten (2.2 g, 55%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.14 (dd,  $^3\text{J}(5',4') = 5.1$  Hz,  $^4\text{J}(5',3') = 1.0$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.07 (dd,  $^3\text{J}(3',4') = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}(3',5') = 1.0$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.96 (dd,  $^3\text{J}(4',5') = 5.3$  Hz,  $^4\text{J}(4',3') = 3.5$  Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.67-1.59 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.28-1.23 (m, 48 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.58-0.53 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.48-0.44 (m, 6 H,  $\text{SiCH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.2, 138.0, 134.8, 127.6, 124.8, 123.6, 123.4, 122.9, 34.2, 33.9, 32.0, 29.71, 29.66, 29.3, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 12.4, 12.3.

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 658.7  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{S}_2\text{Si}$ , 659.24): ber.: C 74.70, H 11.31; erh.: C 74.71, H 11.33.

#### 5.4.4.11 5-(6-(Trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2'-bithiophen [2T-K] (49)

Rohprodukt [Sn-1T-K] (12.6 mmol) und 2-Bromthiophen (1.22 mL, 12.6 mmol) wurden in trockenem THF (60 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.51 g, 0.44 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (30 mL) versetzt, kurz aufgeköcht und schließlich abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.37). [2T-K] wurde als gelbes Öl erhalten (5.3 g, 79%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.14 (dd, <sup>3</sup>J(5',4') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5',3') = 1.2 Hz, 1 H, 5'-H), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J(3',5') = 1.2 Hz, 1 H, 3'-H), 6.96 (dd, <sup>3</sup>J(4',5') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(4',3') = 3.6 Hz, 1 H, 4'-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.65 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, <sup>3</sup>J(4,α) = 1.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.34-1.22 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.3, 138.0, 134.8, 127.6, 124.7, 123.7, 123.4, 123.0, 33.6, 31.6, 30.2, 28.8, 23.9, 22.7, 14.2, 12.5.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 532.4 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>S<sub>2</sub>Si, 533.00): ber.: C 72.11, H 10.59; erh.: C 72.15, H 10.50.

### 5.4.5 Stannylierte Bithiophene [Sn-2T-R]

#### 5.4.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift

1 Äquivalent [2T-R] wurde in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden dann 1.4 Äquivalente *n*-BuLi zugetropft und die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 1.4 Äquivalenten SnMe<sub>3</sub>Cl in trockenem THF zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt wurde als brauner Feststoff erhalten. Eine weitere Reinigung fand nicht statt, der quantitative Umsatz zu [Sn-2T-R] wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11: Ansatzmengen bei den Synthesen von [Sn-2T-R]

Produkt	[2T-R]	n-BuLi	SnMe <sub>3</sub> Cl	THF
	<i>m</i> [g] ( <i>n</i> [mmol])	<i>V</i> [mL] ( <i>n</i> [mmol])	<i>m</i> [g] ( <i>n</i> [mmol])	[mL]
[Sn-2T-A]	1.50 (3.2)	3.0 (4.8)	0.97 (4.8)	20 + 3
[Sn-2T-B]	1.48 (3.0)	2.6 (4.2)	0.84 (4.2)	15 + 3
[Sn-2T-C]	1.82 (3.9)	3.7 (5.9)	1.18 (5.9)	30 + 5
[Sn-2T-D]	1.15 (2.5)	2.2 (3.5)	0.69 (3.5)	15 + 3
[Sn-2T-E]	1.07 (2.3)	2.0 (3.2)	0.64 (3.2)	12 + 3
[Sn-2T-F]	1.50 (3.7)	3.2 (5.2)	1.03 (5.2)	15 + 5
[Sn-2T-G]	1.80 (3.8)	3.3 (5.3)	1.06 (5.3)	20 + 5
[Sn-2T-H]	1.23 (2.3)	2.0 (3.2)	0.64 (3.2)	15 + 3
[Sn-2T-I]	1.60 (4.6)	4.0 (6.4)	1.28 (6.4)	20 + 3
[Sn-2T-J]	1.80 (2.7)	2.4 (3.8)	0.76 (3.8)	15 + 3
[Sn-2T-K]	2.50 (4.7)	4.1 (6.6)	1.3 (6.6)	30 + 5

#### 5.4.5.2 5-Trimethylstannyl-5'-(11-(hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-A] (72)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.18 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.5 Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (td, <sup>3</sup>J(4',3') = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J(4',α) = 0.9 Hz, 1 H, 4'-H), 2.76 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.36-1.25 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.43 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), 0.36 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.08 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 5.4.5.3 5-Trimethylstannyl-5'-(11-((2-ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-B] (73)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.18 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(3',4') = 3.3 Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (d, <sup>3</sup>J(4',3') = 3.5 Hz, 1 H, 4'-H), 2.76 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.5 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.37-1.21 (m, 25 H, CH<sub>2</sub>),

0.87 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.81 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz, 3 H, ethyl-CH<sub>3</sub>), 0.48-0.46 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.05 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 5.4.5.4 5-Trimethylstannyl-5'-(6-(dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-C] (74)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.18 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.94 (d,  $^3J(3',4') = 3.5$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (td,  $^3J(4',3') = 3.5$  Hz,  $^4J(4',\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.76 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.5$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.28 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.43 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.08 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 5.4.5.5 5-Trimethylstannyl-5'-((hexadecyldimethylsilyl)methyl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-D] (75)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.15 (d,  $^3J(3,4) = 3.2$  Hz, 1 H, 3-H), 7.03 (d,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.92 (d,  $^3J(3',4') = 3.5$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.45 (d,  $^3J(4',3') = 3.6$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.22 (s, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.29-1.23 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.55-0.51 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.01 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 5.4.5.6 5-Trimethylstannyl-5'-(6-(dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-E] (76)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.18 (d,  $^3J(3,4) = 3.5$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3J(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 6.94 (d,  $^3J(3',4') = 3.6$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (td,  $^3J(4',3') = 3.6$  Hz,  $^4J(4',\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.76 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.33-1.21 (m, 22 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.42 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.11 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

#### 5.4.5.7 5-Trimethylstannyl-5'-(3-(decyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-F] (77)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.18 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3J(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 6.95 (d,  $^3J(3',4') = 3.5$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (d,  $^3J(4',3') = 3.6$  Hz, 1 H, 4'-H),

2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.23 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.55-0.51 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.44 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.06 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 5.4.5.8 5-Trimethylstannyl-5'-(3-(dimethyltetradecylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-G] (78)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.18 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3J(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 6.95 (d,  $^3J(3',4') = 3.6$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (td,  $^3J(4',3') = 3.5$  Hz,  $^4J(4',\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.06 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 5.4.5.9 5-Trimethylstannyl-5'-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-H] (68)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.18 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.95 (d,  $^3J(3',4') = 3.5$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (d,  $^3J(4',3') = 3.5$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.09 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

#### 5.4.5.10 5-Trimethylstannyl-5'-(3-(hexyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen [Sn-2T-I] (79)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.18 (d,  $^3J(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3J(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.95 (d,  $^3J(3',4') = 3.3$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (td,  $^3J(4',3') = 3.5$  Hz,  $^4J(4',\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.23 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.35 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.06 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 5.4.5.11 5-Trimethylstannyl-5'-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2'-bithiophen

##### [Sn-2T-J] (69)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.94 (d,  $^3\text{J}(3',4') = 3.5$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (td,  $^3\text{J}(4',3') = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}(4',\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.76 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.36-1.25 (m, 30 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.48-0.42 (m, 8 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.35 (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 5.4.5.12 5-Trimethylstannyl-5'-(6-(triethylsilyl)hex-1-yl)-2,2'-bithiophen

##### [Sn-2T-K] (80)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.04 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 6.94 (d,  $^3\text{J}(3',4') = 3.5$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (td,  $^3\text{J}(4',3') = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}(4',\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4'-H), 2.76 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.36-1.25 (m, 30 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.48-0.42 (m, 8 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.35 (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

### 5.4.6 Monosubstituierte Terthiophene [3T-R]

#### 5.4.6.1 5-(11-(Hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen [3T-A] (51)

Rohprodukt [Sn-1T-A] (5.0 mmol) und [2T-Br] (1.21 g, 4.9 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.18 g, 0.15 mmol) zugegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde dann säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan:THF} = 6:1$ ,  $R_f = 0.71$ ) und [3T-A] wurde als gelber Feststoff erhalten (2.2 g, 80%).

**Schmp.:** 49 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (dd,  $^3\text{J}(5'',4'') = 5.2$  Hz,  $^4\text{J}(5'',3'') = 1.1$  Hz, 1 H, 5''-H), 7.14 (dd,  $^3\text{J}(3'',4'') = 3.6$  Hz,  $^4\text{J}(3'',5'') = 1.0$  Hz, 1 H, 3''-H), 7.04 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.99 (dd,  $^3\text{J}(4'',5'') = 5.2$  Hz,  $^3\text{J}(4'',3'') = 3.7$  Hz, 1 H, 4''-H), 6.97 (d,

$^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.96 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 3-H), 6.66 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 2.77 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.36-1.25 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.47-0.43 (m, 4 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.08 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.6, 137.3, 136.8, 135.5, 134.5, 127.9, 124.8, 124.3, 123.5, 123.4, 33.8, 33.4, 31.7, 31.6, 30.2, 29.7, 29.62, 29.58, 29.4, 29.1, 23.92, 23.89, 22.69, 22.66, 15.3, 14.20, 14.16, -3.3.

**MS** (CI, 100 eV)  $m/z$  (%): 545 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 529 (51)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 459 (34)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ , 261 (6)  $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{39}]^+$ , 143 (5)  $[\text{M}-\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{S}_3]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{S}_3\text{Si}$ , 544.99): ber.: C 68.32, H 8.88; erh.: C 68.04, H 8.66.

#### 5.4.6.2 5-(11-(2-(Ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2':5',2''-

##### terthiophen [3T-B] (52)

Rohprodukt [**Sn-1T-B**] (4.0 mmol) und [**2T-Br**] (0.98 g, 4.0 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.14 g, 0.12 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde dann säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}$ ,  $R_f = 0.22$ ) und [**3T-B**] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.93 g, 40%).

**Schmp.:** 45 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (dd,  $^3\text{J}(5'',4'') = 5.2 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(5'',3'') = 1.1 \text{ Hz}$ , 1 H, 5''-H), 7.14 (dd,  $^3\text{J}(3'',4'') = 3.7 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(3'',5'') = 1.1 \text{ Hz}$ , 1 H, 3''-H), 7.03 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.99 (dd,  $^3\text{J}(4'',5'') = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(4'',3'') = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 4''-H), 6.98 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.96 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 3-H), 6.66 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 2.77 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.70-1.63 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.35-1.16 (m, 25 H, CH und  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$ , 3 H, hexyl- $\text{CH}_3$ ), 0.81 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$ , 3 H, ethyl- $\text{CH}_3$ ), 0.48-0.46 (m, 4 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.05 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.7, 137.3, 136.8, 135.5, 134.5, 127.9, 124.8, 124.28, 124.27, 123.5, 123.4, 35.9, 35.4, 33.8, 31.6, 30.2, 29.7, 29.63, 29.58, 29.4, 29.1, 28.9, 24.0, 23.1, 20.0, 16.2, 14.3, 10.8, -2.3.

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 572.3  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{S}_3\text{Si}$ , 573.05): ber.: C 69.17, H 9.15; erh.: C 69.34, H 9.28.

### 5.4.6.3 5-(11-(Dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen [3T-C] (53)

Rohprodukt [Sn-1T-C] (10.5 mmol) und [2T-Br] (2.57 g, 10.5 mmol) wurden in trockenem THF (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.43 g, 0.37 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x 15 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan:THF = 8:1, R<sub>f</sub> = 0.54). [3T-C] wurde als gelber Feststoff erhalten (3.3 g, 58%).

**Schmp.:** 37 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.19 (dd, <sup>3</sup>J(5'',4'') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5'',3'') = 1.3 Hz, 1 H, 5''-H), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J(3'',4'') = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(3'',5'') = 1.3 Hz, 1 H, 3''-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(4'',5'') = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.5 Hz, 1 H, 4''-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.66 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(4,α) = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.3 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.36-1.25 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.07 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.6, 137.3, 136.9, 135.5, 134.5, 127.8, 124.8, 124.3, 123.5, 123.4, 33.7, 33.4, 31.9, 31.5, 30.2, 29.75, 29.67, 29.64, 29.41, 29.38, 28.8, 23.9, 23.8, 22.7, 15.3, 14.1, -3.3.

**MS** (MALDI-TOF) m/z: 544.4 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>S<sub>3</sub>Si, 544.99): ber.: C 68.32, H 8.88; erh.: C 67.95, H 8.98.

### 5.4.6.4 5-(6-(Dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen [3T-E] (54)

Rohprodukt [Sn-1T-E] (8.4 mmol) und [2T-Br] (2.06 g, 8.4 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.34 g, 0.29 mmol) zugegeben und die Reaktion 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3x 15 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt

säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}$ ,  $R_f = 0.27$ ). **[3T-E]** wurde als gelbes Öl erhalten (3.3 g, 72%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.19 (dd,  $^3\text{J}(5'',4'') = 5.2$  Hz,  $^4\text{J}(5'',3'') = 1.1$  Hz, 1 H, 5''-H), 7.14 (dd,  $^3\text{J}(3'',4'') = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}(3'',5'') = 1.0$  Hz, 1 H, 3''-H), 7.04 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.6$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 7.00 (dd,  $^3\text{J}(4'',5'') = 5.1$  Hz,  $^3\text{J}(4'',3'') = 3.5$  Hz, 1 H, 4''-H), 6.97 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.96 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.8$  Hz, 1 H, 3-H), 6.66 (td,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz,  $^4\text{J}(4,\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.62 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.35-1.22 (m, 22 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.47-0.44 (m, 6 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.10 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.6, 137.3, 136.9, 135.5, 134.5, 127.9, 124.8, 124.3, 123.5, 123.4, 33.6, 31.7, 31.6, 30.3, 28.8, 23.93, 23.87, 22.7, 14.2, 13.9, -5.1.

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 544.3  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{S}_3\text{Si}$ , 544.99): ber.: C 68.32, H 8.88; erh.: C 68.06, H 8.90.

#### 5.4.6.5 5-(3-(Decyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen **[3T-F]** (**55**)

Rohprodukt **[Sn-1T-F]** (7.7 mmol) und **[2T-Br]** (1.89 g, 7.7 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.31 g, 0.27 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x 15 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}$ ,  $R_f = 0.34$ ) und **[3T-F]** als gelbes Öl erhalten (2.2 g, 58%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (dd,  $^3\text{J}(5'',4'') = 5.2$  Hz,  $^4\text{J}(5'',3'') = 1.1$  Hz, 1 H, 5''-H), 7.14 (dd,  $^3\text{J}(3'',4'') = 3.7$  Hz,  $^4\text{J}(3'',5'') = 1.1$  Hz, 1 H, 3''-H), 7.04 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.99 (dd,  $^3\text{J}(4'',5'') = 5.2$  Hz,  $^3\text{J}(4'',3'') = 3.7$  Hz, 1 H, 4''-H), 6.98 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 4.0$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.97 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.5$  Hz, 1 H, 3-H), 6.66 (td,  $^3\text{J}(4,3) = 3.6$  Hz,  $^4\text{J}(4,\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.79 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.30-1.24 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.59-0.55 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.50-0.46 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), -0.05 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.4, 137.4, 136.9, 135.6, 134.6, 127.9, 125.0, 124.28, 124.25, 123.52, 123.50, 123.4, 34.1, 33.8, 32.0, 29.8, 29.7, 29.49, 29.46, 26.4, 24.0, 22.8, 15.3, 15.1, 14.2, -3.3.

**MS** (CI, 100 eV)  $m/z$  (%): 488 (100)  $[M]^+$ , 473 (20)  $[M-CH_3]^+$ , 347 (31)  $[M-C_{10}H_{21}]^+$ , 261 (8)  $[M-C_{14}H_{31}Si]^+$ , 199 (3)  $[M-C_{15}H_{13}S_3]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $C_{27}H_{40}S_3Si$ , 488.89): ber.: C 66.33, H 8.25; erh.: C 66.31, H 8.26.

#### 5.4.6.6 5-(3-(Dimethyltetradecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen [3T-G] (56)

Rohprodukt [**Sn-1T-G**] (4.5 mmol) und [**2T-Br**] (1.10 g, 4.5 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $Pd(PPh_3)_4$  (0.18 mg, 0.16 mmol) zugegeben und die Reaktion 19 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x 15 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2/n$ -Hexan,  $R_f = 0.33$ ) und [**3T-G**] als gelber Feststoff erhalten (1.4 g, 57%).

**Schmp.:** 37 °C

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (dd,  $^3J(5'',4'') = 5.1$  Hz,  $^4J(5'',3'') = 1.3$  Hz, 1 H, 5''-H), 7.13 (dd,  $^3J(3'',4'') = 3.5$  Hz,  $^4J(3'',5'') = 1.3$  Hz, 1 H, 3''-H), 7.04 (d,  $^3J(H,H) = 3.8$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.99 (dd,  $^3J(4'',5'') = 5.2$  Hz,  $^3J(4'',3'') = 3.7$  Hz, 1 H, 4''-H), 6.98 (d,  $^3J(H,H) = 3.8$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.97 (d,  $^3J(3,4) = 3.6$  Hz, 1 H, 3-H), 6.66 (td,  $^3J(4,3) = 3.6$  Hz,  $^4J(4,\alpha) = 0.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.2$  Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.29-1.23 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.46 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.06 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.4, 137.3, 136.9, 135.5, 134.6, 127.8, 125.0, 124.3, 123.50, 123.48, 123.4, 34.1, 33.7, 31.9, 29.8, 29.73, 29.68, 29.65, 29.41, 29.38, 26.4, 23.9, 22.7, 15.2, 15.1, 14.1, -3.4.

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 544.2  $[M]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $C_{27}H_{40}S_3Si$ , 488.89): ber.: C 68.32, H 8.88; erh.: C 68.34, H 8.90.

#### 5.4.6.7 5-(3-(Didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen [3T-H] (57)

Rohprodukt [**Sn-1T-H**] (6.2 mmol) und [**2T-Br**] (1.37 g, 5.6 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $Pd(PPh_3)_4$  (0.36 g, 0.31 mmol) zugegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das

Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan versetzt (20 mL), kurz aufgekocht und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.39) und **[3T-H]** als gelbes Öl erhalten (2.6 g, 75%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (dd, <sup>3</sup>J(5'',4'') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5'',3'') = 1.1 Hz, 1 H, 5''-H), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J(3'',4'') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3'',5'') = 1.1 Hz, 1 H, 3''-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J(4'',5'') = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.5 Hz, 1 H, 4''-H), 6.98-6.96 (m, 2 H, 3-H und 3'-H oder 4'-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.6 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.3 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.29-1.23 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.4, 137.3, 136.9, 135.5, 134.6, 127.8, 125.0, 124.2, 123.5, 123.4, 34.2, 33.8, 32.0, 29.72, 29.67, 29.4, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 13.8, 13.7, -5.1.

**MS** (MALDI-TOF) *m/z*: 614.4 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>S<sub>3</sub>Si, 615.13): ber.: C 70.29, H 9.50; erh.: C 70.20, H 9.56.

#### 5.4.6.8 5-(3-(Tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen [3T-J] (58)

Rohprodukt **[Sn-1T-J]** (5.2 mmol) und **[2T-Br]** (1.23 g, 5.0 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.29 g, 0.25 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan versetzt (20 mL), kurz aufgekocht und schließlich abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.44). **[3T-J]** wurde als gelber Feststoff erhalten (2.4 g, 65%).

**Schmp.:** 36 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (dd, <sup>3</sup>J(5'',4'') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5'',3'') = 1.1 Hz, 1 H, 5''-H), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J(3'',4'') = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J(3'',5'') = 1.1 Hz, 1 H, 3''-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J(4'',5'') = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.7 Hz, 1 H, 4''-H), 6.98-6.96 (m, 2 H, 3-H und 3'-H oder 4'-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.3 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.50-0.46 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.4, 137.3, 136.9, 135.5, 134.6, 127.8, 125.0, 124.2, 123.5, 123.3, 34.3, 33.9, 32.0, 29.75, 29.70, 29.42, 29.38, 26.5, 23.9, 22.7, 14.2, 12.4, 12.3.

$\text{MS}$  (MALDI-TOF)  $m/z$ : 740.7  $[\text{M}]^+$ , 599.5  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{S}_3\text{Si}$ , 741.37): ber.: C 72.90, H 10.33; erh.: C 72.92, H 10.08.

#### 5.4.6.9 5-(6-(Trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen [3T-K] (59)

Rohprodukt [**Sn-1T-K**] (5.5 mmol) und [**2T-Br**] (1.23 g, 5.0 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.32 g, 0.28 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan versetzt (20 mL), kurz aufgekocht und schließlich abfiltriert. Das Filtrat wurde eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n$ -Hexan,  $R_f = 0.51$ ). [**3T-K**] wurde als gelbes Öl (2.4 g, 78%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.19 (dd,  $^3\text{J}(5'',4'') = 5.0$  Hz,  $^4\text{J}(5'',3'') = 1.0$  Hz, 1 H, 5''-H), 7.15 (dd,  $^3\text{J}(3'',4'') = 3.6$  Hz,  $^4\text{J}(3'',5'') = 1.0$  Hz, 1 H, 3''-H), 7.05 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 4.0$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 7.00 (dd,  $^3\text{J}(4'',5'') = 5.0$  Hz,  $^3\text{J}(4'',3'') = 3.6$  Hz, 1 H, 4''-H), 6.99 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 4.0$  Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.98 (d,  $^3\text{J}(3,4) = 3.5$  Hz, 1 H, 3-H), 6.68 (d,  $^3\text{J}(4,3) = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 2.79 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 2 H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.29 (m, 30 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.52-0.48 (m, 8 H,  $\text{SiCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 145.4, 137.4, 136.9, 135.5, 134.5, 127.8, 124.8, 124.3, 124.2, 123.5, 123.4, 33.6, 31.61, 31.58, 30.3, 28.8, 23.95, 23.88, 22.7, 14.2, 12.6.

$\text{MS}$  (MALDI-TOF)  $m/z$ : 614.3  $[\text{M}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{S}_3\text{Si}$ , 615.13): ber.: C 70.29, H 9.50; erh.: C 69.99, H 9.34.

### 5.4.7 Monosubstituierte Quaterthiophene [4T-R]

#### 5.4.7.1 5-(11-(Hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen [4T-A] (61)

Rohprodukt [**Sn-1T-A**] (3.0 mmol) und [**3T-Br**] (0.95 g, 2.9 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.12 g, 0.11 mmol) zugegeben und die Reaktion 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT

wurde zunächst filtriert und dann dem Filtrat Methanol zugesetzt. Der resultierende Feststoff wurde anschließend abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. [4T-A] wurde als gelber Feststoff erhalten (1.1 g, 60%).

**Schmp.:** 149 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.18 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.0 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.0 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.04-7.03 (m, 2 H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.0 Hz, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.6 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha$ , $\beta$ ) = 7.5 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.65 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.37-1.26 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.8, 137.1, 137.0, 136.1, 135.2, 134.4, 127.9, 124.8, 124.5, 124.4, 124.2, 124.0, 123.7, 123.5, 33.7, 33.4, 31.63, 31.59, 30.2, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 23.91, 23.87, 22.6, 15.3, 14.1, -3.3.

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 626.2 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>S<sub>4</sub>Si, 627.12): ber.: C 67.03, H 8.04; erh.: C 66.72, H 8.11.

#### 5.4.7.2 5-(11-(2-Ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''- quaterthiophen [4T-B] (62)

Rohprodukt [1T-B] (5.0 mmol) und [3T-B] (1.63 g, 5.0 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.23 g, 0.20 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde zunächst abfiltriert und dann dem Filtrat Methanol zugesetzt. Der resultierende Feststoff wurde anschließend aus Aceton umkristallisiert. [4T-B] wurde als gelber Feststoff erhalten (1.9 g, 58%).

**Schmp.:** 147 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.20 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.3 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.1 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.7 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.67 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(4, $\alpha$ ) = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha$ , $\beta$ ) = 7.5 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.18 (m, 25 H, CH und CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) =

7.0 Hz, 3 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.80 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 3 H, ethyl-CH<sub>3</sub>), 0.48-0.43 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.06 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 148.1, 139.4, 139.3, 138.4, 137.4, 136.7, 130.2, 127.2, 126.8, 126.7, 126.5, 126.3, 126.0, 125.9, 125.7, 28.2, 37.7, 36.1, 33.9, 32.5, 32.0, 31.93, 31.89, 31.7, 31.4, 31.2, 26.3, 25.4, 22.3, 18.5, 16.5, 13.1, -0.0.

MS (MALDI-TOF) *m/z*: 654.2 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>S<sub>4</sub>Si, 655.17): ber.: C 67.83, H 8.31; erh.: C 67.70, H 8.26.

### 5.4.7.3 5-(6-(Dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''- quaterthiophen [4T-C] (63)

Rohprodukt [Sn-1T-C] (2.6 mmol) und [3T-Br] (0.85 g, 2.6 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.11 g, 0.09 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde filtriert und dann dem Filtrat Methanol zugesetzt. Der resultierende Feststoff wurde anschließend aus Aceton umkristallisiert. [4T-C] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.25 g, 15%).

Schmp.: 137 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.20 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.1 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.1 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.5 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.67 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(4,α) = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.36-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.8, 137.1, 137.0, 136.1, 135.2, 134.4, 127.9, 124.8, 124.5, 124.4, 124.2, 124.0, 123.7, 123.5, 33.7, 33.4, 31.63, 31.59, 30.2, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 23.91, 23.87, 22.6, 15.3, 14.1, -3.3.

MS (MALDI-TOF) *m/z*: 626.2 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>S<sub>4</sub>Si, 627.12): ber.: C 67.03, H 8.04; erh.: C 66.84, H 7.95.

#### 5.4.7.4 5-(6-(Dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-

##### quaterthiophen [4T-E] (64)

Rohprodukt [Sn-1T-E] (6.5 mmol) und [3T-Br] (2.13 g, 6.5 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.26 g, 0.23 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde zunächst und dann dem Filtrat Methanol zugesetzt. Der resultierende Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert und danach säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.27). [4T-E] wurde als gelber Feststoff erhalten (2.4 g, 59%).

**Schmp.:** 130 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.20 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.1 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.1 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.5 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.67 (td, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(4, $\alpha$ ) = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.6 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.24 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.8, 137.1, 137.0, 136.1, 135.2, 134.4, 127.9, 124.9, 124.5, 124.4, 124.2, 124.0, 123.7, 123.6, 123.5, 33.5, 31.6, 31.5, 30.2, 28.8, 23.9, 23.8, 22.7, 14.2, 13.9, -5.1.

**MS** (MALDI-TOF) *m/z*: 626.3 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>S<sub>4</sub>Si, 627.12): ber.: C 67.03, H 8.04; erh.: C 66.97, H 8.05.

#### 5.4.7.5 5-(3-(Didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-

##### quaterthiophen [4T-H] (65)

Rohprodukt [Sn-1T-H] (3.3 mmol) und [3T-Br] (0.98 g, 3.0 mmol) wurden in trockenem THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.19 g, 0.17 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde durch Zugabe von Methanol gefällt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.40). [4T-H] wurde als gelber Feststoff erhalten (1.4 g, 67%).

**Schmp.:** 71 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.20 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.0 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.1 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4''',3''') = 3.5 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.99-6.97 (m, 2 H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.6 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.3 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.29-1.24 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.46 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.6, 137.1, 137.0, 136.1, 135.2, 134.5, 127.9, 125.0, 124.5, 124.4, 124.2, 124.0, 123.7, 123.6, 123.4, 34.2, 33.8, 32.0, 29.72, 29.67, 29.4, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 13.8, 13.7, -5.1.

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 696.3 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>S<sub>4</sub>Si, 697.25): ber.: C 68.90, H 8.67; erh.: C 68.95, H 8.60.

#### 5.4.7.6 5-(3-(Tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen

##### [4T-J] (66)

Rohprodukt [**Sn-1T-J**] (3.5 mmol) und [**3T-Br**] (1.11 g, 3.4 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.20 g, 0.18 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben, das entstandene orange Öl vom Überstand abgetrennt und säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan,  $R_f$  = 0.22). [**4T-J**] wurde als gelber Feststoff erhalten (2.1 g, 75%).

**Schmp.:** 52 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.20 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.1 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.1 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J(4''',3''') = 3.7 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.99-6.97 (m, 2 H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.2 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.50-0.46 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.6, 137.1, 137.0, 136.13, 136.10, 135.2, 134.5, 127.9, 125.0, 124.45, 124.36, 124.2, 124.0, 123.7, 123.5, 123.4, 34.3, 33.9, 32.0, 29.74, 29.69, 29.42, 29.37, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 12.4, 12.3.

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 696.3 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>49</sub>H<sub>78</sub>S<sub>4</sub>Si, 823.49): ber.: C 71.47, H 9.55; erh.: C 71.32, H 9.36.

#### 5.4.7.7 5-(6-(Trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophen

##### [4T-K] (67)

Rohprodukt [Sn-1T-K] (3.5 mmol) und [3T-Br] (1.01 g, 3.1 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.20 mg, 0.18 mmol) zugegeben und die Reaktion 19 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Rohprodukt mit Methanol gefällt und säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, R<sub>f</sub> = 0.36). [4T-K] wurde als gelber Feststoff erhalten (1.4 g, 65%).

**Schmp.:** 96 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.20 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.0 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 4.0 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.0 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H), 7.04-7.03 (m, 2 H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4''',3''') = 4.0 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.0 Hz, 1 H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.6 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.39-1.26 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.8, 137.1, 137.0, 136.1, 135.1, 134.4, 127.9, 124.9, 124.5, 124.4, 124.2, 124.0, 123.7, 123.6, 123.4, 33.7, 31.6, 30.3, 28.8, 23.93, 23.87, 22.7, 14.2, 12.5.

**MS** (MALDI-TOF) *m/z*: 696.4 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>S<sub>4</sub>Si, 697.25): ber.: C 68.90, H 8.67; erh.: C 69.16 H 8.65.

### 5.4.8 Monosubstituierte Quinquethiophene [5T-R]

#### 5.4.8.1 5-(3-(Didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [5T-H] (70)

Rohprodukt [Sn-2T-H] (1.9 mmol) und [3T-Br] (0.62 g, 1.9 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.08 g, 0.07 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der ausgefällte Feststoff säulenchromatographisch gereinigt

(SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan:THF = 4:1, *R<sub>f</sub>* = 0.70). [**5T-H**] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.70 g, 47%).

**Schmp.:** 158 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.21 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.1 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.1 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.04 d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4''',3''') = 3.7 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 2.79 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.2 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.28-1.24 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.46 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF) *m/z*: 778.6 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>44</sub>H<sub>62</sub>S<sub>5</sub>Si, 779.37): ber.: C 67.81, H 8.02; erh.: C 67.84, H 8.00.

#### 5.4.8.2 5-(3-(Tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen [**5T-J**] (71)

#### quinquethiophen [**5T-J**] (71)

Rohprodukt [**Sn-2T-J**] (2.7 mmol) und [**3T-Br**] (0.82 g, 2.5 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.16 mg, 0.14 mmol) zugegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der ausgefällte Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan, *R<sub>f</sub>* = 0.14). [**5T-J**] wurde als oranger Feststoff erhalten (1.6 g, 71%).

**Schmp.:** 105 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.21 (dd, <sup>3</sup>J(5''',4''') = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J(5''',3''') = 1.3 Hz, 1 H, 5'''-H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(3''',5''') = 1.3 Hz, 1 H, 3'''-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.04 d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J(4''',5''') = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J(4''',3''') = 3.5 Hz, 1 H, 4'''-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.3 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.50-0.46 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF) *m/z*: 904.5 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>53</sub>H<sub>80</sub>S<sub>5</sub>Si, 905.61): ber.: C 70.29, H 8.90; erh.: C 70.28, H 8.78.

## 5.4.9 Stannylierte höhere Oligothiophene [Sn-nT-R]

### 5.4.9.1 Allgemeine Synthesevorschrift

[nT-R] wurde in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurde n-BuLi zugetropft und die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von SnMe<sub>3</sub>Cl in trockenem THF zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt wurde als brauner Feststoff erhalten. Eine weitere Reinigung fand nicht statt, der quantitative Umsatz zu [Sn-nT-R] wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12: Ansatzmengen bei den Synthesen von [Sn-nT-R]

Produkt	[nT-R]	n-BuLi	SnMe <sub>3</sub> Cl	THF
	<i>m</i> [g] ( <i>n</i> [mmol])	<i>V</i> [mL] ( <i>n</i> [mmol])	<i>m</i> [g] ( <i>n</i> [mmol])	[mL]
[Sn-3T-H]	1.60 (2.6)	2.3 (3.6)	0.73 (3.6)	15 + 3
[Sn-3T-J]	0.90 (2.0)	1.1 (1.7)	0.34 (1.7)	10 + 3
[Sn-3T-K]	1.20 (2.0)	1.7 (2.7)	0.54 (2.7)	15 + 3
[Sn-4T-H]	1.00 (1.5)	1.4 (2.2)	0.44 (2.2)	15 + 2
[Sn-4T-J]	1.00 (1.2)	1.1 (1.7)	0.34 (1.7)	15 + 3
[Sn-5T-J]	0.81 (0.9)	0.8 (1.3)	0.25 (1.3)	10 + 5

### 5.4.9.2 5-Trimethylstannyl-5''-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-

#### 2,2':5',2''-terthiophen [Sn-3T-H] (115)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.24 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(3'',4'') = 3.5 Hz, 1 H, 3''-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.8 Hz, 1 H, 4''-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha$ , $\beta$ ) = 7.3 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.29-1.23 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.53 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.48-0.44 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.37 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.09 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

**5.4.9.3 5-Trimethylstannyl-5''-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-****terthiophen [Sn-3T-J] (116)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.24 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(3'',4'') = 3.5 Hz, 1 H, 3''-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.6 Hz, 1 H, 4''-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.5 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.44 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.37 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**5.4.9.4 5-Trimethylstannyl-5''-(6-(trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-****terthiophen [Sn-3T-K] (117)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.24 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.6 Hz, 1 H, 3-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.0 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1 H, 3'-H oder 4'-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J(3'',4'') = 3.5 Hz, 1 H, 3''-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4'',3'') = 3.6 Hz, 1 H, 4''-H), 2.77 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.39-1.26 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.37 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**5.4.9.5 5-Trimethylstannyl-5'''-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-****2,2':5',2''':5'',2''''-quaterthiophen [Sn-4T-H] (118)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.26 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.0 Hz, 1 H, 3-H), 7.08-7.02 (m, 4 H), 6.98-6.96 (m, 2 H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4''',3''') = 3.6 Hz, 1 H, 4'''-H), 2.78 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.3 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.54 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.37 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.08 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

**5.4.9.6 5-Trimethylstannyl-5'''-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-****2,2':5',2''':5'',2''''-quaterthiophen [Sn-4T-J] (119)**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.26 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = 3.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.05-7.01 (m, 3 H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3''',4''') =

3.8 Hz, 1 H, 3'''-H), 6.66 (d,  $^3J(4''',3''')$  = 3.3 Hz, 1 H, 4'''-H), 2.78 (t,  $^3J(\alpha,\beta)$  = 7.3 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.8 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.37 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### 5.4.9.7 5-Trimethylstannyl-5''''-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-

2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-quinquethiophen [Sn-5T-J]

(120)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.27 (d,  $^3J(3,4)$  = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.08 (d,  $^3J(4,3)$  = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 7.05-7.03 (m, 5 H), 6.98 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 3.8 Hz, 1 H), 6.97 (d,  $^3J(3''''',4''''')$  = 3.8 Hz, 1 H, 3'''''-H), 6.67 (d,  $^3J(4''''',3''''')$  = 3.8 Hz, 1 H, 4'''''-H), 2.78 (t,  $^3J(\alpha,\beta)$  = 7.2 Hz, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.9 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.54 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 6 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.38 (s, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 5.4.10 Disubstituierte Septithiophene und deren Vorstufen

Zur besseren Vergleichbarkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Signale entspricht die Nummerierung der einzelnen aromatischen Protonen der Diketal- und Diketonvorstufen derjenigen für die fertigen Septithiophene (3-H, 4-H bis 3''''''-H, 4''''''-H), Das bedeutet, dass 3'''-H und 4'''-H fehlen, da der entsprechende Thiophenring in diesen Verbindungen noch nicht existiert.

#### 5.4.10.1 1,2-Bis(2-(5-(11-(hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2':5',2''-

terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [A-Diketal 7T-A] (82)

Rohprodukt [Sn-2T-A] (3.2 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.79 g, 1.6 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.13 g, 0.11 mmol) zugegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde dann aus Aceton umkristallisiert und [A-Diketal 7T-A] als gelbes Pulver erhalten. (1.1 g, 55%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 6.97 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 6.96 (d,  $^3J(3'',4'') = ^3J(4''',3''') = 3.5$  Hz, 2 H, 3''-H, 4'''-H), 6.94 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 6.94 (d,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''''',4''''''')$  = 3.6 Hz, 2 H, 3-H, 3''''''''-

H), 6.87 (d,  ${}^3J(4'', 3'') = {}^3J(3''', 4''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 6.65 (td,  ${}^3J(4,3) = {}^3J(4''''', 3''''')$  = 3.5 Hz,  ${}^4J(4, \alpha) = {}^4J(4''''', \alpha) = 1.0$  Hz, 2 H, 4-H, 4'''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.76 (t,  ${}^3J(\alpha, \beta) = 7.4$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.25 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  ${}^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.43 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 145.9, 145.5, 136.9, 135.4, 134.3, 125.5, 125.1, 124.4, 123.7, 123.6, 123.4, 108.5, 65.3, 34.7, 33.9, 33.5, 31.7, 30.3, 29.83, 29.76, 29.7, 29.52, 29.51, 29.3, 24.03, 23.99, 22.8, 15.4, 14.4, -3.1.

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1215.1 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 1170.1 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 671.6 [M-C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>OS<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>, 615.6 [M-C<sub>36</sub>H<sub>55</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>70</sub>H<sub>106</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1260.15): ber.: C 66.72, H 8.48; erh.: C 66.61, H 8.56.

#### 5.4.10.2 1,4-Bis(5-(11-(hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [A-Diketon 7T-A] (93)

Eine Lösung von [A-Diketal 7T-A] (0.86 g, 0.68 mmol) in THF (40 mL) wurde mit konzentrierter Salzsäure (2 mL) versetzt und 3 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [A-Diketon 7T-A] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.74 g, 93%).

**Schmp.:** 242 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.72 (d,  ${}^3J(4'', 3'') = {}^3J(3''', 4''') = 4.0$  Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.24 (d,  ${}^3J(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.20 (d,  ${}^3J(3'', 4'') = {}^3J(4''''', 3''''')$  = 4.0 Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.06-7.05 (m, 4 H, 3-H, 3''''''-H und 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 6.73 (d,  ${}^3J(4,3) = {}^3J(4''''', 3''''')$  = 3.3 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.36 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.81 (t,  ${}^3J(\alpha, \beta) = 7.6$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.73-1.65 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.39-1.28 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  ${}^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.50-0.46 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.04 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1171.6 [M+H]<sup>+</sup>, 627.3 [M-C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** (C<sub>66</sub>H<sub>98</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1172.04): ber.: C 67.63, H 8.43; erh.: C 67.51 H 8.33.

### 5.4.10.3 5,5''''''-Bis(11-(hexyldimethylsilyl)undec-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''''-septithiophen [A-7T-A] (104)

Zu einer Lösung von [A-Diketon 7T-A] (0.46 g, 0.39 mmol) in trockenem THF (50 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.47 g, 1.16 mmol) gegeben und die Reaktion 22 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abzentrifugiert, mehrmals mit THF gewaschen und schließlich aus THF umkristallisiert. [A-7T-A] wurde als wachsartiger roter Feststoff erhalten (0.39 g 85%).

**Schmp.:** 290 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15 (s, 2 H, 3''-H, 4''-H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2 H, 3''-H, 4''-H oder 4''-H, 3''-H), 7.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.9 Hz, 2 H, 3''-H, 4''-H oder 4''-H, 3''-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 3.5 Hz, 2 H, 3-H, 3''''-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 2.86 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.5 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.80-1.74 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.42-1.36 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.55 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), 0.03 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1168.6 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>66</sub>H<sub>96</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1170.09): ber.: C 67.75, H 8.27; erh.: C 67.55, H 8.18.

### 5.4.10.4 1,2-Bis(2-(5-(11-((2-ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [B-Diketal 7T-B] (83)

Rohprodukt [Sn-2T-B] (3.0 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.74 g, 1.5 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.12 g, 0.11 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde mit Methanol versetzt und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert and [B-Diketal 7T-B] wurde als gelbes Pulver erhalten (0.86 g, 44%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3'', 4'') = <sup>3</sup>J(4''', 3''') = 3.5 Hz, 2 H, 3''-H, 4''-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 3.5 Hz, 2 H, 3-H, 3''''-H)

H), 6.87 (d,  ${}^3J(4'', 3'') = {}^3J(3''', 4''') = 3.8$  Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 6.65 (d,  ${}^3J(4,3) = {}^3J(4''''', 3''''')$  = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.76 (t,  ${}^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.17 (m, 50 H, CH and CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  ${}^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.80 (t,  ${}^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz, 6 H, ethyl-CH<sub>3</sub>), 0.47-0.43 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.06 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 145.6, 145.3, 137.0, 136.8, 135.4, 134.5, 125.3, 124.8, 124.2, 123.5, 123.4, 123.2, 108.5, 35.9, 35.4, 34.7, 33.8, 31.7, 30.2, 29.7, 29.64, 29.60, 29.4, 29.1, 28.9, 24.0, 23.1, 20.1, 16.2, 14.3, 10.8, -2.3.

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1316.3 [M+H]<sup>+</sup>, 643.5 [M-C<sub>38</sub>H<sub>59</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>74</sub>H<sub>114</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1316.26): ber.: C 67.52, H 8.73; erh.: C 67.31, H 8.65.

#### 5.4.10.5 1,4-Bis(5-(11-((2-ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [**B-Diketon 7T-B**] (94)

Eine Lösung von [**B-Diketal 7T-B**] (0.73 g, 0.55 mmol) in THF (40 mL) wurde mit konzentrierter Salzsäure (2 mL) versetzt und 20 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [**B-Diketon 7T-B**] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.63 g, 92%).

**Schmp.:** 235 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>),  $\delta$ [ppm]: 7.72 (d,  ${}^3J(4'', 3'') = {}^3J(3''', 4''') = 4.0$  Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.24 (d,  ${}^3J(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.20 (d,  ${}^3J(3'', 4'') = {}^3J(4''', 3''') = 4.0$  Hz, 2 H, 3''-H, 4'''-H), 7.06-7.05 (m, 4 H, 3-H, 3''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.73 (d,  ${}^3J(4,3) = {}^3J(4''''', 3''''')$  = 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''-H), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.80 (t,  ${}^3J(\alpha,\beta) = 7.5$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.73-1.65 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.39-1.22 (m, 50 H, CH and CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  ${}^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 6 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.83 (t,  ${}^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz, 6 H, ethyl-CH<sub>3</sub>), 0.50-0.46 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.02 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1227.2, [M+H]<sup>+</sup>, 655.5 [M-C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>70</sub>H<sub>106</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1228.15): ber.: C 68.46, H 8.70; erh.: C 68.25 H 8.56.

#### 5.4.10.6 5,5''''''-Bis(11-(2-(ethylhexyl)dimethylsilyl)undec-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''':5'''''''''-septithiophen [B-7T-B] (105)

Zu einer Lösung von [B-Diketon 7T-B] (0.25 g, 0.20 mmol) in trockenem THF (30 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.24 g, 0.59 mmol) gegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und 1 h in heißem THF (40 mL) suspendiert. Nach erneuter Filtration wurde [B-7T-B] als wachsartiger roter Feststoff erhalten (0.21 g, 82%).

**Schmp.:** 285 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$ [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 3.6 Hz, 2 H, 3-H, 3''''''-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 2.86 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.6 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.79-1.74 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.42-1.30 (m, 50 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, hexyl-CH<sub>3</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 6 H, ethyl-CH<sub>3</sub>), 0.58-0.56 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), 0.05 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF), *m/z*: 1225.2 [M+H]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1126.2): ber.: C 68.57, H 8.55; erh.: C 68.18, H 8.18.

#### 5.4.10.7 1,2-Bis(2-(5-(6-(dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-

#### terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [C-Diketal 7T-C] (84)

Rohprodukt [Sn-2T-C] (3.9 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.97 g, 2.0 mmol) wurden in trockenem THF (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.16 g, 0.14 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol (60 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das orange Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und [C-Diketal 7T-C] wurde als gelbes Pulver erhalten (0.80 g, 33%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J(3'', 4'') = <sup>3</sup>J(4''', 3''') = 3.8 Hz, 2 H, 3''-H, 4'''-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 3.6 Hz, 2 H, 3-H, 3''''''-H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J(4'', 3'') = <sup>3</sup>J(3''', 4''') = 3.8 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 6.65 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H).

= 3.8 Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.76 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.35-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.6, 145.3, 137.0, 136.8, 135.4, 134.5, 125.3, 124.8, 124.1, 123.5, 123.4, 123.2, 108.5, 65.1, 34.7, 33.8, 33.4, 32.0, 31.6, 30.2, 29.8, 29.68, 29.66, 29.42, 29.40, 28.8, 23.9, 23.8, 22.7, 15.31, 15.29, 14.2, -3.3.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1259.8 [M+H]<sup>+</sup>, 715.4 [M-C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>, 615.4 [M-C<sub>36</sub>H<sub>55</sub>OS<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>62</sub>H<sub>90</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1260.15): ber.: C 66.72, H 8.48; erh.: C 66.34 H 8.48.

#### 5.4.10.8 1,4-Bis(5-(6-(dimethylundecylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [C-Diketon 7T-C] (95)

Eine Lösung von [C-Diketal 7T-C] (0.70 g, 0.56 mmol) in THF (30 mL) wurde mit konzentrierter HCl (3 mL) versetzt und für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der erhaltene Feststoff filtriert und mit Aceton gewaschen. Das orange Rohprodukt wurde dann aus Aceton/THF (2:1) umkristallisiert und [C-Diketon 7T-C] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.50 g, 77%).

Schmp.: 214 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ [ppm]: 7.72 (d, <sup>3</sup>J(4'',3'') = <sup>3</sup>J(3''',4''') = 3.8 Hz, 2 H, 4''-H, 3''''-H), 7.24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J(3'',4'') = <sup>3</sup>J(4''',3''') = 3.8 Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.06-7.05 (m, 4 H, 3-H, 3''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.74 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.8 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.36 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.81 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.4 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.73-1.65 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.38-1.27 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.51-0.47 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), -0.04 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF) *m/z*: 1171.7 [M+H]<sup>+</sup>, 627.4 [M-C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>

Elementaranalyse (C<sub>66</sub>H<sub>98</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1172.04): ber.: C 67.63, H 8.43; erh.: C 67.49, H 8.43.



= 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.23 (s, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.28-1.23 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.56-0.52 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.02 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ[ppm]: 145.2, 142.7, 137.1, 137.0, 135.0, 132.9, 125.3, 124.1, 123.9, 123.7, 123.1, 108.5, 65.2, 34.7, 33.6, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.41, 29.39, 23.7, 22.7, 19.6, 14.7, 14.2, -3.5.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1214.9 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 1170.9 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 671.5 [M-C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>OS<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

#### 5.4.10.11 1,4-Bis(5-((hexadecyldimethylsilyl)methyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [D-Diketon 7T-D] (96)

Eine Lösung von [D-Diketal-7T-D] (0.21 g, 0.17 mmol) in THF (15 mL) wurde mit konzentrierter Salzsäure (1.5 mL) versetzt und 6 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [D-Diketon 7T-D] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.19 g, 97%).

Schmp.: 179 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ[ppm]: 7.72 (d, <sup>3</sup>J(4'',3'') = <sup>3</sup>J(3''',4''') = 4.0 Hz, 2 H, 4''-H, 3''''-H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J(3'',4'') = <sup>3</sup>J(4''',3''') = 3.8 Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.04-7.02 (m, 4 H, 3-H, 3''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.53 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.28 (s, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.25 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.57-0.55 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.05 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1170.9 [M+H]<sup>+</sup>, 627.5 [M-C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>66</sub>H<sub>98</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1172.04): ber.: C 67.63, H 8.43; erh.: C 67.31 H 8.28.

#### 5.4.10.12 5,5''''''-Bis((hexadecyldimethylsilyl)methyl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''-septithiophen [D-7T-D] (108)

Zu einer Lösung von [D-Diketon 7T-D] (0.17 g, 0.15 mmol) in trockenem THF (40 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.18 g, 0.45 mmol) gegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Aceton

ausgefällt, abfiltriert und anschließend aus THF umkristallisiert. **[D-7T-D]** wurde als rotes Pulver erhalten (0.12 g, 69%).

**Schmp.:** 230 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$ [ppm]: 7.14-7.11 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.03 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 3.7$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.03 (d,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''', 4''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 3-H, 3''''''-H), 6.57 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 2.34 (s, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.39-1.35 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.69-0.65 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.14 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1168.9 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>66</sub>H<sub>96</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1170.09): ber.: C 67.75, H 8.27; erh.: C 67.53, H 8.24.

#### **5.4.10.13 1,2-Bis(2-(5-(6-(dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [E-Diketal 7T-E] (86)**

Rohprodukt (2.9 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.70 mg, 1.4 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.12 g, 0.10 mmol) zugegeben und die Reaktion 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde mit Methanol versetzt und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und **[E-Diketal 7T-E]** als gelb-brauner Feststoff erhalten (0.30 g, 17%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 6.97 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.96 (d,  $^3J(3'', 4'') = ^3J(4''', 3''') = 3.8$  Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 6.95-6.94 (m, 4 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H und 3-H, 3''''''-H), 6.87 (d,  $^3J(4'', 3'') = ^3J(3''', 4''') = 3.8$  Hz, 2 H, 4''-H, 3''''-H), 6.65 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.35-1.25 (m, 44 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.47-0.44 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.10 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1260.3 [M]<sup>+</sup>, 615.6 [M-C<sub>36</sub>H<sub>55</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

#### **5.4.10.14 1,4-Bis(5-(6-(dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [E-Diketon 7T-E] (97)**

Eine Lösung von **[E-Diketal 7T-E]** (0.26 g, 0.21 mmol) in THF (30 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT

wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert und anschließend aus Aceton/THF (3:1) umkristallisiert. [**E-Diketon 7T-E**] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.20 g, 83%).

**Schmp.:** 196 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.72 (d, <sup>3</sup>J(4'',3'') = <sup>3</sup>J(3''',4''') = 4.1 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J(3'',4'') = <sup>3</sup>J(4''',3''') = 4.0 Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.06-7.05 (m, 4 H, 3-H, 3''''''-H und 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 6.73 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.81 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.6 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.73-1.65 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.27 (m, 44 H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.50-0.46 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.07 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

**MS** (MALDI-TOF) *m/z*: 1170.7 [M]<sup>+</sup>, 627.4 [M-C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>66</sub>H<sub>98</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1172.04): ber.: C 67.63, H 8.43; erh.: C 67.41, H 8.10.

#### 5.4.10.15 5,5''''''-Bis(6-(dihexylmethylsilyl)hex-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''-septithiophen [**E-7T-E**] (108)

Zu einer Lösung von [**E-Diketon 7T-E**] (0.30 g, 0.26 mmol) in trockenem THF (30 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.31 mg, 0.77 mmol) gegeben und die Reaktion 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und THF/Aceton (3:1) umkristallisiert. [**E-7T-E**] wurde als wachsartiger roter Feststoff erhalten (0.21 g, 70%).

**Schmp.:** 239 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''''', 4''''''') = 3.6 Hz, 2 H, 3-H, 3''''''''-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''', 3''''''') = 3.4 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 2.87 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.5 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.80-1.74 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.41-1.35 (m, 44 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.60-0.57 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.01 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

**MS** (MALDI-TOF), *m/z*: 1168.6 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>66</sub>H<sub>96</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1170.09): ber.: C 67.75, H 8.27; erh.: C 67.82, H 8.28.

#### 5.4.10.16 1,2-Bis(2-(5-(3-(decyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [F-Diketal 7T-F] (87)

Rohprodukt [Sn-2T-F] (5.9 mmol) und bromiertes Diketal **81** (1.19 g, 2.4 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.24 g, 0.21 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Anschließend wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und [F-Diketal 7T-F] als oranger Feststoff erhalten (1.6 g, 58%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 6.98-6.94 (m, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J(4'', 3'') = <sup>3</sup>J(3''', 4''') = 3.8 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 6.65 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.78 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.5 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.29-1.18 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.53 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.48-0.44 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.06 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.4, 137.0, 136.9, 135.5, 134.6, 125.3, 125.0, 124.2, 123.5, 123.4, 123.2, 108.5, 65.2, 34.8, 34.1, 33.7, 32.0, 29.72, 29.66, 29.42, 29.40, 23.9, 22.7, 15.2, 15.1, 14.2, -3.4.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1102.6 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 1058.6 [M-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 615.3 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>, 571.3 [M-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>-C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>70</sub>H<sub>106</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1147.94): ber.: C 64.87, H 7.90; erh.: C 64.70 H 7.61.

#### 5.4.10.17 1,4-Bis(5-(3-(decyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [F-Diketon 7T-F] (98)

Eine Lösung von [F-Diketal 7T-F] (1.50 g, 1.31 mmol) in THF (30 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der erhaltene Feststoff filtriert und mit Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann aus Aceton/THF (1:1) umkristallisiert und [F-Diketon 7T-F] wurde als gelber Feststoff erhalten (1.20 g, 87%).

Schmp.: 199 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ [ppm]: 7.72 (d, <sup>3</sup>J(4'', 3'') = <sup>3</sup>J(3''', 4''') = 4.1 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J(3'', 4'') = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 4.0 Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.07-7.06 (m, 4 H, 3-H, 3''''''-H und 3'-H, 4''''''-H oder

4'-H, 3''''-H), 6.73 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.8$  Hz, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.82 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.72-1.64 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.31-1.26 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.61-0.57 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 0.51-0.47 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.02 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1058.7 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>58</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1058.83): ber.: C 65.73, H 7.80; erh.: C 65.78, H 7.72.

#### 5.4.10.18 5,5''''''-Bis(3-(decyldimethylsilyl)prop-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''-septithiophen [F-7T-F] (109)

Zu einer Lösung von [F-Diketon 7T-F] (0.30g, 0.28 mmol) in trockenem THF (20 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.34 g, 0.85 mmol) gegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Aceton zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Dann wurde aus THF umkristallisiert und [F-7T-F] als roter Feststoff erhalten (0.24 g, 80%).

Schmp.: 254 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3''''''-H, 4'-H oder 4''''''-H, 3'-H), 7.07 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 3.7$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 7.06 (d,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''''', 4''''''') = 3.4$  Hz, 2 H, 3-H, 3''''''''-H), 6.75 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 2.88 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.81-1.75 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.40-1.35 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.69-0.68 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.61-0.58 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.06 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1056.6 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>58</sub>H<sub>80</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1057.88): ber.: C 65.85, H 7.62; erh.: C 65.64, H 7.59.

#### 5.4.10.19 1,2-Bis(2-(5-(3-(dimethyltetradecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [G-Diketal 7T-G] (88)

Rohprodukt [Sn-2T-G] (3.6 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.89 g, 1.79 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.15 g, 0.13 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Aceton

umkristallisiert. Anschließend wurde das braune Rohprodukt in THF gelöst, eine Spatelspitze Aktivkohle zugegeben, kurz aufgekocht und dann heiß abfiltriert. Durch Fällung mit Methanol wurde [**G-Diketal 7T-G**] als gelber Feststoff erhalten (0.72 g, 32%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.98-6.94 (m, 8 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H), 6.87 (d,  $^3J(4'', 3'') = ^3J(3''', 4''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 6.65 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.78 (t,  $^3J(\alpha, \beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.28-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.4, 137.0, 136.9, 135.5, 134.6, 125.2, 125.0, 124.1, 123.5, 123.4, 123.2, 108.5, 65.1, 34.7, 34.1, 33.7, 31.9, 29.74, 29.72, 29.70, 29.67, 29.6, 29.39, 29.37, 26.4, 23.9, 22.7, 15.2, 15.1, 14.1, -3.4.

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1259.0 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>70</sub>H<sub>106</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1260.15): ber.: C 66.72, H 8.48; erh.: C 66.52, H 8.48.

#### 5.4.10.20 1,4-Bis(5-(3-(dimethyltetradecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [**G-Diketon 7T-G**] (99)

Eine Lösung von [**G-Diketal-7T-G**] (0.65 g, 0.52 mmol) in THF (20 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Aceton (10 mL) zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Dann wurde aus Aceton/THF (1:1) umkristallisiert, wodurch [**G-Diketon 7T-G**] als gelber Feststoff erhalten wurde (0.57 g, 94%).

**Schmp.:** 189 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.69 (d,  $^3J(4'', 3'') = ^3J(3''', 4''') = 3.8$  Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.19 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.0$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.14 (d,  $^3J(3'', 4'') = ^3J(4''''', 3''''') = 4.0$  Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.01 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.0$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.01 (d, 2 H,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''', 4''''') = 3.6$  Hz, 3-H, 3''''-H), 6.68 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.79 (t,  $^3J(\alpha, \beta) = 7.2$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.68-1.62 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.25-1.24 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.49-0.46 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1170.2 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** (C<sub>66</sub>H<sub>98</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1172.04): ber.: C 67.63, H 8.43; erh.: C 67.46, H 8.38.

**5.4.10.21 5,5''''''-Bis(3-(dimethyltetradecylsilyl)prop-1-yl)-****2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''':5'''''''''-septithiophen [G-7T-G] (110)**

Zu einer Lösung von [G-Diketon 7T-G] (0.40 g, 0.34 mmol) in trockenem THF (35 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.41 g, 1.02 mmol) gegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Aceton zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Dann wurde aus THF/Aceton (4:1) umkristallisiert und [G-7T-G] wurde als roter Feststoff erhalten (0.37 g, 92%).

**Schmp.:** 241 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3''''''-H, 4''''''-H oder 4''''''-H, 3''''''-H), 7.07 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 7.06 (d,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''''', 4''''''') = 3.7$  Hz, 2 H, 3-H, 3''''''''-H), 6.75 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.7$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 2.88 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.81-1.75 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.35 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.69-0.67 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.61-0.58 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.06 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1168.5 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>58</sub>H<sub>80</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1170.09): ber.: C 67.75, H 8.27; erh.: C 67.91, H 8.39.

**5.4.10.22 1,2-Bis(2-(5-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [H-Diketal 7T-H] (89)**

Rohprodukt [Sn-2T-H] (3.18 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.74 g, 1.49 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.13 g, 0.11 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und das dabei entstehende braune Öl abgetrennt. Anschließend wurde zwei Mal aus *n*-Hexan umkristallisiert und [H-Diketal 7T-H] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.65 g, 31%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.98-6.94 (m, 8 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3''''''''-H), 6.87 (d,  $^3J(4'', 3'') = ^3J(3''''', 4''''') = 3.8$  Hz, 2 H, 4''-H, 3''''''-H), 6.65 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.68-1.60 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>),

1.30-1.24 (m, 64 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.57-0.54 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.45 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.41, 145.38, 137.0, 136.9, 135.5, 134.6, 125.2, 125.0, 124.1, 123.5, 123.3, 123.2, 108.5, 65.2, 34.7, 34.2, 33.8, 32.0, 29.71, 29.66, 29.4, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 13.8, 13.7, -5.1.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1398.5 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>80</sub>H<sub>126</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1400.42): ber.: C 68.61, H 9.07; erh.: C 68.25, H 8.92.

#### 5.4.10.23 1,4-Bis(5-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [H-Diketon 7T-H] (100)

Eine Lösung von [H-Diketal 7H-H] (0.59 g, 0.42 mmol) in THF (20 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 3 h gerührt. Dann wurde Aceton (10 mL) zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. [H-Diketon 7T-H] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.51 g, 93%).

Schmp.: 133 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.69 (d, <sup>3</sup>J(4'',3'') = <sup>3</sup>J(3''',4''') = 4.0 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J(3'',4'') = <sup>3</sup>J(4''',3''') = 4.0 Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.02-7.01 (m, 4 H, 3-H, 3''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.68 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.8 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.79 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.5 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.21 (m, 64 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.54 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 0.49-0.45 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

MS (MALDI-TOF) *m/z*: 1311.6 [M+H]<sup>+</sup>, 697.8 [M-C<sub>36</sub>H<sub>57</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse: (C<sub>76</sub>H<sub>118</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1312.31): ber.: C 69.56, H 9.06; erh.: C 69.76, H 9.12.

#### 5.4.10.24 5,5''''''-Bis(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''-septithiophen [H-7T-H] (111)

Zu einer Lösung von [H-Diketon 7T-H] (0.28 g, 0.21 mmol) in trockenem THF (20 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.26 g, 0.64 mmol) gegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Aceton zugegeben und der entstandene

Feststoff abfiltriert. Dann wurde aus THF/Aceton (1:1) umkristallisiert. [**H-7T-H**] wurde als roter Feststoff erhalten (0.23 g, 82%).

**Schmp.:** 177 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3'''''-H, 4'-H oder 4''''''-H, 3'-H), 7.07 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.0$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 7.06 (d,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''''', 4''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 3-H, 3''''''''-H), 6.75 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 2.88 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.81-1.75 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.35 (m, 64 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.71-0.68 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.61-0.59 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.04 (s, 12 H, SiCH<sub>3</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1309.1 [M+H]<sup>+</sup>, 955.6 [M-C<sub>23</sub>H<sub>49</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>76</sub>H<sub>116</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1310.36): ber.: C 69.66, H 8.92; erh.: C 69.86, H 8.96.

#### 5.4.10.25 1,2-Bis(2-(5-(3-(hexyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [**I-Diketal 7T-I**] (**90**)

Rohprodukt [**Sn-2T-I**] (4.56 mmol) und bromiertes Diketal **81** (1.10 g, 2.21 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.19 g, 0.16 mmol) zugegeben und die Reaktion 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Der braune Feststoff wurde dann in THF gelöst. Anschließend wurde eine Spatelspitze Aktivkohle zugegeben, kurz aufgekocht und heiß abfiltriert. Durch Fällung mit Methanol wurde [**I-Diketal 7T-I**] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.90 g, 38%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.98-6.95 (m, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3''''''''-H), 6.87 (d,  $^3J(4'', 3'') = ^3J(3''''', 4''''') = 3.8$  Hz, 2 H, 4''-H, 3''''''-H), 6.65 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.78 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.29-1.26 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58-0.54 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.46 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.40, 145.38, 137.0, 136.9, 135.5, 134.6, 125.2, 125.0, 124.1, 123.5, 123.4, 123.2, 108.5, 65.1, 34.7, 34.1, 33.6, 31.6, 26.4, 23.8, 22.6, 15.2, 15.1, 14.2, -3.4.

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1022.3 [M-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 1006.2 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 990.3 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 946.3 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 559.2 [M-C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>OS<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>, 515.2 [M-C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1035.72): ber.: C 62.62, H 7.20; erh.: C 62.31 H 7.13.

#### 5.4.10.26 1,4-Bis(5-(3-(hexyldimethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [I-Diketon 7T-I] (101)

Eine Lösung von [I-Diketal 7T-I] (0.71 g, 0.69 mmol) in THF (30 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 15 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann aus THF/Aceton (4:3) umkristallisiert und [I-Diketon 7T-I] wurde als gelber Feststoff erhalten (1.20 g, 87%).

**Schmp.:** 217 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.69 (d,  $^3J(4'',3'') = ^3J(3''''',4''''') = 4.1$  Hz, 2 H, 4''-H, 3''''-H), 7.19 (d,  $^3J(H,H) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.14 (d,  $^3J(3'',4'') = ^3J(4''''',3''''') = 3.8$  Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.01 (d,  $^3J(H,H) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.01 (d, 4 H,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''''', 4''''''') = 3.6$  Hz, 3-H, 3''''''-H), 6.68 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.79 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.28-1.22 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 0.50-0.46 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.05 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 946.4 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** (C<sub>50</sub>H<sub>66</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (947.62): ber.: C 63.37, H 7.02; erh.: C 63.33, H 6.95.

#### 5.4.10.27 5,5''''''-Bis(3-(hexyldimethylsilyl)prop-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''-septithiophen [I-7T-I] (112)

Zu einer Lösung von [I-Diketon 7T-I] (0.35 g, 0.37 mmol) in trockenem THF (40 mL) wurde Lawesson`s Reagenz (0.45 g, 1.11 mmol) gegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde etwas Aceton zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Dann wurde aus THF umkristallisiert und [I-7T-I] wurde als roter Feststoff erhalten (0.23 g, 66%).

**Schmp.:** 281 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H und 3''''''''-H, 4''''''''-H oder 4''''''''-H, 3''''''''-H), 7.07 (d,  $^3J(H,H) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 7.06 (d,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''''', 4''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 3-H, 3''''''-H), 6.76 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 2.88 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.4$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.81-1.75

(m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.39-1.37 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.71-0.68 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.62-0.58 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.06 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 944.5 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>50</sub>H<sub>64</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 945.67): ber.: C 63.50, H 6.82; erh.: C 63.22, H 6.88.

#### 5.4.10.28 1,2-Bis(2-(5-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [J-Diketal 7T-J] (91)

Rohprodukt [Sn-2T-J] (2.9 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.70 g, 1.4 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.12 g, 0.11 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und das dabei entstehende braune Öl abgetrennt. Anschließend wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und [J-Diketal 7T-J] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.69 g, 30%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 6.98-6.95 (m, 8 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J(4'', 3'') = <sup>3</sup>J(3''', 4''') = 3.8 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha$ , $\beta$ ) = 7.3 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.25 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.50-0.48 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ [ppm]: 145.42, 145.39, 137.0, 136.9, 135.5, 134.6, 125.2, 125.0, 124.1, 123.5, 123.3, 123.2, 108.5, 65.2, 34.7, 34.3, 33.9, 32.0, 29.72, 29.67, 29.4, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 12.4.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1652.6 [M+H]<sup>+</sup>.

#### 5.4.10.29 1,4-Bis(5-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [J-Diketon 7T-J] (102)

Eine Lösung von [J-Diketal 7T-J] (0.63 g, 0.38 mmol) in THF (20 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 16 h gerührt. Dann wurde Aceton (10 mL) zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [J-Diketon 7T-J] wurde als gelber Feststoff erhalten (0.52 g, 87%).

Schmp.: 92 °C.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.69 (d,  $^3\text{J}(4'',3'') = ^3\text{J}(3''',4''') = 4.0$  Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.19 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8$  Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.14 (d,  $^3\text{J}(3'',4'') = ^3\text{J}(4''',3''') = 4.0$  Hz, 2 H, 3''-H, 4'''-H), 7.01-7.00 (m, 4 H, 3-H, 3''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.68 (d,  $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''',3''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.35 (s, 4 H,  $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ ), 2.79 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.2$  Hz, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.69-1.61 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.30-1.24 (m, 96 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.59-0.55 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.49-0.47 (m, 12 H,  $\text{SiCH}_2$ ).

**MS** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1563.7  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{76}\text{H}_{118}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_2$ , 1564.79): ber.: C 69.56, H 9.06; erh.: C 69.76, H 9.12.

#### 5.4.10.30 5,5''''''-Bis(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-

#### 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''-septithiophen [J-7T-J] (113)

Zu einer Lösung von [J-Diketon 7T-J] (0.43 g, 0.27 mmol) in trockenem THF (30 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.33 g, 0.87 mmol) gegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Dann wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2/n\text{-Hexan}:\text{THF} = 4:1$ ,  $R_f = 0.83$ ). [J-7T-J] wurde als roter Feststoff erhalten (0.38 g, 88%).

**Schmp.:** 127 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3'''''-H, 4'-H oder 3'-H, 4''''-H), 7.07-7.05 (m, 4 H, 3-H, 3''''-H und 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 6.75 (d,  $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''',3''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4'''''-H), 2.88 (t,  $^3\text{J}(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.81-1.75 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.37-1.35 (m, 96 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.71-0.68 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.62-0.59 (m, 12 H,  $\text{SiCH}_2$ ).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1561.6  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{94}\text{H}_{152}\text{S}_7\text{Si}_2$ , 1562.84): ber.: C 72.24, H 9.80; erh.: C 72.18, H 9.72.

#### 5.4.10.31 1,2-Bis(2-(5-(6-(trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [K-Diketal 7T-K] (92)

Rohprodukt [Sn-2T-K] (4.3 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.85 g, 1.7 mmol) wurden in trockenem THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.25

g, 0.22 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene braune Öl säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan: THF = 5:1, *R<sub>f</sub>* = 0.28). [**K-Diketal 7T-K**] wurde als gelb-braunes Öl erhalten (2.0 g, 84%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 6.98-6.95 (m, 8 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J(4'', 3'') = <sup>3</sup>J(3''', 4''') = 3.8 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 6.65 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.8 Hz, 2 H, 4-H, 4''''-H), 4.03-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.77 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.6 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.34-1.25 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 16 H, SiCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.6, 145.4, 137.0, 136.8, 135.5, 134.5, 125.2, 124.8, 124.1, 123.5, 123.4, 123.2, 108.5, 65.1, 34.7, 33.6, 31.6, 30.2, 28.7, 23.9, 23.8, 22.7, 14.1, 12.5.

**MS** (MALDI-TOF), *m/z*: 1398.8 [M]<sup>+</sup>, 685.4 [M-C<sub>39</sub>H<sub>61</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Si].

**Elementaranalyse** (C<sub>80</sub>H<sub>126</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1400.42): ber.: C 68.61, H 9.07; erh.: C 68.62, H 8.94.

#### 5.4.10.32 1,4-Bis(5-(3-(trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion [**K-Diketon 7T-K**] (103)

Eine Lösung von [**K-Diketal 7T-K**] in THF (25 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 17 h bei RT gerührt. Dann wurde Aceton zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [**K-Diketon 7T-K**] wurde als oranger Feststoff erhalten (1.5 g, 87%).

**Schmp.:** 163 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.69 (d, <sup>3</sup>J(4'', 3'') = <sup>3</sup>J(3''', 4''') = 4.0 Hz, 2 H, 4''-H, 3'''-H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J(3'', 4'') = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 4.0 Hz, 2 H, 3''-H, 4''''-H), 7.01 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 3.8 Hz, 2 H, 3-H, 3''''-H), 6.68 (d, 2 H, 4-H, 4'''''), 3.35 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.78 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.6 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.70-1.63 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.25 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 16 H, SiCH<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF) *m/z*: 1311.0 [M+H]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** (C<sub>76</sub>H<sub>118</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, 1312.31): ber.: C 69.56, H 9.06; erh.: C 69.68, H 8.93.

**5.4.10.33 5,5''''''-Bis(6-(trihexylsilyl)hex-1-yl)-****2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-septithiophen [K-7T-K] (114)**

Zu einer Lösung von [**K-Diketon 7T-K**] (0.70 g, 0.27 mmol) in trockenem THF (30 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.33 g, 0.87 mmol) gegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Aceton zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Dann wurde aus THF/Aceton (1:1) umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend in THF gelöst und mit einem Spatel Aktivkohle versetzt. Es wurde 1 h unter Rückfluss gerührt, heiß abfiltriert und mit Methanol wieder gefällt. [**K-7T-K**] wurde als roter Feststoff erhalten (0.40 g, 57%).

**Schmp.:** 205 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.15-7.12 (m, 8 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H und 3'''''-H, 4'-H oder 3'-H, 4''''-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''-H oder 4'-H, 3''''-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 3.7 Hz, 2 H, 3-H, 3''''''-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = 3.7 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 2.86 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.7 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.79-1.74 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.42-1.35 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.60-0.57 (m, 16 H, SiCH<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF), *m/z*: 1309.2 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>76</sub>H<sub>116</sub>S<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>, 1310.36): ber.: C 69.66, H 8.92; erh.: C 69.79, H 8.74.

**5.4.11 Disubstituierte Nonathiophene und Vorstufen****5.4.11.1 1,2-Bis(2-(5-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [H-Diketal 9T-H] (121)**

Rohprodukt [**Sn-3T-H**] (1.90 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.38 g, 0.76 mmol) wurden in trockenem THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.11 g, 0.10 mmol) zugegeben und die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene braune Öl säulenchromatographisch gereinigt

(SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan:THF = 4:1, *R<sub>f</sub>* = 0.48). [**H-Diketal 9T-H**] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.75 g, 69%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.02-6.96 (m, 12 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H, 4'''''-H, 3''''''-H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J(4''', 3''') = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 4.0 Hz, 2 H, 4'''-H, 3''''-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''', 3''''''') = 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 4.04-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.78 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.32-1.24 (m, 64 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.54 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.49-0.46 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.08 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 145.59, 145.54, 137.0, 136.9, 136.10, 136.07, 135.2, 134.5, 125.3, 125.0, 124.2, 124.0, 123.6, 123.42, 123.37, 108.5, 65.2, 34.7, 34.2, 33.8, 31.9, 29.70, 29.65, 29.4, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 13.8, 13.7, -5.1.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1563.2 [M+H]<sup>+</sup>, 1519.1 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>88</sub>H<sub>130</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>, 1564.66): ber.: C 67.55, H 8.37; erh.: C 67.71, H 8.29.

#### 5.4.11.2 1,4-Bis(5-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''- quaterthien-5'''-yl)-butan-1,4-dion [**H-Diketon 9T-H**] (128)

Eine Lösung von [**H-Diketal 9T-H**] (0.62 g, 0.40 mmol) in THF (20 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 15 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und aus einem THF/Aceton-Gemisch (2:1) umkristallisiert. [**H-Diketon 9T-H**] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.47 g, 80%).

Schmp.: 223 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ [ppm]: 7.73 (d, <sup>3</sup>J(4''', 3''') = <sup>3</sup>J(3''''', 4''''') = 4.0 Hz, 2 H, 4'''-H, 3''''-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.6 Hz, 2 H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.0 Hz, 2 H), 7.13-7.12 (m, 4 H), 7.05-7.03 (m, 4 H), 6.73 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''', 3''''''') = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 3.36 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.82 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.3 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.64 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 64 H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.62-0.58 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.53-0.48 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), -0.04 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1474.9 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>84</sub>H<sub>122</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>, 1476.56): ber.: C 68.33, H 8.33; erh.: C 68.08, H 8.18.



CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.62 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.31-1.25 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.60-0.55 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.50-0.48 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ[ppm]: 145.42, 145.39, 137.0, 136.9, 135.5, 134.6, 125.2, 125.0, 124.1, 123.5, 123.3, 123.2, 108.5, 65.2, 34.7, 34.3, 33.9, 32.0, 29.72, 29.67, 29.4, 26.4, 23.9, 22.7, 14.1, 12.4.

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1771.7 [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 1727.6 [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>106</sub>H<sub>166</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>, 1817.14): ber.: C 70.06, H 9.21; erh.: C 70.15, H 9.16.

#### 5.4.11.5 1,4-Bis(5-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''- quaterthien-5'''-yl)-butan-1,4-dion [J-Diketon 9T-J] (129)

Eine Lösung von [J-Diketal 9T-J] (0.63 g, 0.35 mmol) in THF (25 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 16 h gerührt. Dann wurde Aceton zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [J-Diketon 9T-J] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.53 g, 88%).

Schmp.: 176 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ[ppm]: 7.70 (d, <sup>3</sup>J(4''',3''') = <sup>3</sup>J(3''''',4''''') = 4.0 Hz, 2 H, 4'''-H, 3'''''-H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.0 Hz, 2 H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 2 H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.6 Hz, 2 H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''',3''''''') = 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4'''''''), 3.36 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.79 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.6 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.50-0.46 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1727.4 [M+H]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>102</sub>H<sub>158</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>, 1729.04): ber.: C 70.85, H 9.21; erh.: C 70.50, H 8.82.

#### 5.4.11.6 5,5''''''''-Bis(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-

2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''':5''''''''',2''''''''''':5''''''''''',2

''''''''-nonathiophen [J-9T-J] (135)

Zu einer Lösung von [J-Diketon 9T-J] (0.40 g, 0.23 mmol) in trockenem THF (25 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.28 g, 0.69 mmol) gegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Methanol zugegeben und der entstandene

Feststoff abfiltriert. Dann wurde aus einem THF-Aceton-Gemisch (3:1) umkristallisiert und **[J-9T-J]** als roter Feststoff erhalten (0.33 g, 82%).

**Schmp.:** 224 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.16-7.12 (m, 12 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H, 4'''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H und 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 7.07-7.05 (m, 4 H, 3-H, 3''''''-H und 3'-H, 4''''''-H oder 4'-H, 3''''''-H), 6.75 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 2.87 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.81-1.75 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.35 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t,  $^3J(H,H) = 6.9$  Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.72-0.68 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.62-0.59 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1725.2 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>102</sub>H<sub>156</sub>S<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>, 1727.09): ber.: C 70.93, H 9.10; erh.: C 70.73, H 8.98.

#### 5.4.11.7 1,2-Bis(2-(5-(6-(trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-

quaterthien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan **[K-Diketal 9T-K]**

**(123)**

Rohprodukt **[Sn-3T-K]** (1.90 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.38 g, 0.76 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.11 g, 0.10 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan:THF = 5:1, R<sub>f</sub> = 0.32). **[K-Diketal 9T-K]** wurde als gelber Feststoff erhalten (0.86 g, 72%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 7.02-6.95 (m, 12 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H, 4'''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3''''''-H), 6.88 (d,  $^3J(4''''', 3''''') = ^3J(3''''', 4''''') = 4.0$  Hz, 2 H, 4''''-H, 3''''-H), 6.66 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''', 3''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 4.04-3.94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.77 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.6$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.70-1.62 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.36-1.26 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J(H,H) = 6.8$  Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.48-0.44 (m, 16 H, SiCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  [ppm]: 145.7, 145.6, 137.0, 136.9, 136.10, 136.07, 135.2, 125.3, 124.8, 124.3, 124.2, 124.0, 123.6, 123.44, 123.38, 108.5, 65.2, 34.7, 33.6, 31.6, 31.5, 30.2, 28.7, 23.9, 22.7, 14.2, 12.5.

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1563.7 [M+H]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>88</sub>H<sub>130</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>, 1564.66): ber.: C 67.55, H 8.37; erh.: C 67.52, H 8.29.

#### 5.4.11.8 1,4-Bis(5-(6-(trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthien-5''''-yl)-butan-1,4-dion [K-Diketon 9T-K] (130)

Eine Lösung von [K-Diketal 9T-K] (0.81 g, 0.52 mmol) in THF (30 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 18 h gerührt. Dann wurde Aceton zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und aus einem THF/Aceton-Gemisch (3:2) umkristallisiert. [K-Diketon 9T-K] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.66 g, 86%).

**Schmp.:** 269 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.75 (d, <sup>3</sup>J(4''',3''') = <sup>3</sup>J(3''''',4''''') = 4.0 Hz, 2 H, 4'''-H, 3''''-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.0 Hz, 2 H), 7.24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.0 Hz, 2 H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.6 Hz, 2 H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''',3''''''') = 3.7 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''-H), 3.39 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.86 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.5 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.79-1.63 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.43-1.35 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.57 (m, 16 H, SiCH<sub>2</sub>).

**MS** (MALDI-TOF), m/z: 1474.5 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>84</sub>H<sub>122</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>, 1476.67): ber.: C 68.33, H 8.33; erh.: C 68.43, H 8.35.

#### 5.4.11.9 5,5''''''''-Bis(6-(trihexylsilyl)hex-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''':5''''''''',2''''''''''':5''''''''''-nonathiophen [K-9T-K] (136)

Zu einer Lösung von [K-Diketon 9T-K] (0.50 g, 0.34 mmol) in trockenem THF (40 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.41 g, 1.01 mmol) gegeben und die Reaktion 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und das Rohprodukt zwei Mal für jeweils 1 h in THF (20 mL) unter Rückfluss gerührt. [K-9T-K] wurde als roter Feststoff erhalten (0.42 g, 84%).

**Schmp.:** 319 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.16-7.12 (m, 12 H, 3''-H, 4''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3''''''''-H, 4''''''''-H, 3''''''''''-H, 4''''''''''-H und 3'-H, 4''''''''-H oder 4'-H, 3''''''''-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, 3'-H, 4''''''''-H oder 4'-H, 3''''''''-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(3,4) = <sup>3</sup>J(3''''''''', 4''''''''') = 3.5 Hz, 2 H, 3-H, 3''''''''-H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''''', 3''''''''') = 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 2.86 (t, <sup>3</sup>J( $\alpha,\beta$ ) = 7.6 Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.79-1.73 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.42-1.35 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.60-0.57 (m, 16 H, SiCH<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1473.3  $[M+H]^+$ .

Elementaranalyse ( $C_{84}H_{120}S_9Si_2$ , 1474.61): ber.: C 68.42, H 8.20; erh.: C 68.78, H 8.20.

## 5.4.12 Disubstituierte Undecathiophene und Vorstufen

### 5.4.12.1 1,2-Bis(2-(5-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-

2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-

yl)ethan [**H-Diketal 11T-H**] (124)

Rohprodukt [**Sn-4T-H**] (1.40 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.26 g, 0.53 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde  $Pd(PPh_3)_4$  (0.08 g, 0.07 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Methanol zugegeben und der resultierende Feststoff abfiltriert. Dieser wurde dann säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2/n$ -Hexan:THF = 4:1,  $R_f = 0.45$ ). [**H-Diketal 11T-H**] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.26 g, 28%).

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.03-6.96 (m, 16 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H, 4'''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3'''''''-H, 4'''''''-H, 3''''''''-H, 4''''''''-H), 6.89 (d,  $^3J(4''''', 3''''') = ^3J(3''''''', 4''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4''''-H, 3''''''-H), 6.66 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''''''', 3''''''''''') = 3.5$  Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''''-H), 4.04-3.95 (m, 8 H,  $CH_2$  Schutzgruppe), 2.78 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.1$  Hz, 4 H,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 2.17 (s, 4 H,  $CO_2(CH_2)_2CO_2$ ), 1.69-1.61 (m, 4 H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 1.30-1.24 (m, 64 H,  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $^3J(H,H) = 6.8$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 0.59-0.54 (m, 4 H,  $\beta$ - $CH_2CH_2Si$ ), 0.49-0.46 (m, 8 H,  $SiCH_2$ ), -0.08 (s, 6 H,  $SiCH_3$ ).

### 5.4.12.2 1,4-Bis(5-(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-

2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-butan-1,4-dion

[**H-Diketon 11T-H**] (132)

Eine Lösung von [**H-Diketal 11T-H**] (0.22 g, 0.13 mmol) in THF (20 mL) wurde mit konzentrierter HCl (2 mL) versetzt und für 20 h gerührt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in THF suspendiert, 1 h unter Rückfluss gerührt und wieder abfiltriert. [**H-Diketon 11T-H**] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.13 g, 62%).

**Schmp.:** 306 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.75 (d,  $^3J(4''''',3''''') = ^3J(3''''''',4''''''') = 3.9$  Hz, 2 H, 4'''''-H, 3'''''''-H), 7.30 (d,  $^3J(H,H) = 3.9$  Hz, 2 H), 7.25 (d,  $^3J(H,H) = 4.1$  Hz, 2 H), 7.19-7.17 (m, 4 H), 7.14 (d,  $^3J(H,H) = 3.9$  Hz, 2 H), 7.13 (d,  $^3J(H,H) = 3.9$  Hz, 2 H), 7.07 (d,  $^3J(H,H) = 3.9$  Hz, 2 H), 7.06 (d,  $^3J(3,4) = ^3J(3''''''''''',4''''''''''') = 3.7$  Hz, 2 H, 3-H, 3'''''''''''-H), 6.75 (d,  $^3J(4,3) = ^3J(4''''''''''',3''''''''''') = 3.6$  Hz, 2 H, 4-H, 4'''''''''''-H), 3.39 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.87 (t,  $^3J(\alpha,\beta) = 7.3$  Hz, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.81-1.74 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.39-1.35 (m, 64 H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t,  $^3J(H,H) = 7.0$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.71-0.67 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.61-0.58 (m, 8 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.04 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1639.6 [M+H]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>92</sub>H<sub>126</sub>O<sub>2</sub>S<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>, 1640.80): ber.: C 67.34, H 7.74; erh.: C 66.58, H 7.68.

#### 5.4.12.3 5,5''''''''''''-Bis(3-(didecylmethylsilyl)prop-1-yl)-

2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''':5''''''''',2''''''''''':5''''''''''',2''''''''''''':5''''''''''''',2''''''''''''''':5'''''''''''''''-undecathiophen [H-11T-H]

(138)

Zu einer Lösung von [**H-Diketon 11T-H**] (0.10 g, 0.06 mmol) in TCE (30 mL) wurde Lawessons Reagenz (0.07 g, 0.18 mmol) gegeben und die Reaktion 16 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Aceton zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Dann wurde das Rohprodukt vier Mal in einem THF/Aceton-Gemisch (5:1) unter Rückfluss jeweils 1 h gerührt und [**H-11T-H**] als roter Feststoff erhalten (0.08 g, 80%).

**Schmp.:** 365 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C),  $\delta$  [ppm]: 7.16-7.12 (m, 16 H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H, 4'''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3'''''''-H, 4'''''''-H, 3''''''''-H, 4''''''''-H, 3'''''''''-H, 4'''''''''-H und 3'-H, 4''''''''''-H oder 4'-H, 3'''''''''''-H), 7.07-7.05 (m, 4 H, 3-H, 3'''''''''''-H und 3'-H, 4'''''''''''-H oder 4'-H, 3'''''''''''-H), 6.76-6.75 (m, 2 H, 4-H, 4'''''''''''-H), 2.88-2.87 (m, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.79-1.74 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.35 (m, 64 H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t,  $^3J(H,H) = 6.8$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.71-0.68 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.61-0.58 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.04 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

**MS** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1636.9 [M]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (C<sub>92</sub>H<sub>124</sub>S<sub>11</sub>Si<sub>2</sub>, 1638.85): ber.: C 67.42, H 7.63; erh.: C 67.62, H 7.59.

**5.4.12.4 1,2-Bis(2-(5-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan [J-Diketal 11T-J] (125)**

Rohprodukt [Sn-4T-J] (0.98 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.19 g, 0.39 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.06 g, 0.05 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das braune Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/n-Hexan:THF = 4:1, R<sub>f</sub> = 0.43). [J-Diketal 11T-J] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.48 g, 62%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.04-6.96 (m, 16 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H, 4'''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3'''''''-H, 4'''''''-H, 3''''''''-H, 4''''''''-H), 6.89 (d, <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = <sup>3</sup>J(3''''''', 4''''''') = 3.8 Hz, 2 H, 4''''-H, 3''''-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''''', 3''''''''') = 3.8 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 4.04-3.95 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.78 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.2 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.69-1.61 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.24 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.59-0.55 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.50-0.46 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>).

MS (MALDI-TOF), *m/z*: 1979.2 [M]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse (C<sub>114</sub>H<sub>170</sub>O<sub>4</sub>S<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>, 1981.39): ber.: C 69.10, H 8.65; erh.: C 68.64, H 8.65.

**5.4.12.5 1,4-Bis(5-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-butan-1,4-dion [J-Diketon 11T-J] (132)**

Eine Lösung von [J-Diketal 11T-J] (0.74 g, 0.39 mmol) in THF (30 mL) wurde mit konzentrierter HCl (3 mL) versetzt und für 2 h gerührt. Dann wurde Aceton zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [J-Diketon 11T-J] wurde als oranger Feststoff erhalten (0.65 g, 93%).

Schmp.: 233 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C), δ [ppm]: 7.75 (d, <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = <sup>3</sup>J(3''''''', 4''''''') = 4.0 Hz, 2 H, 4''''-H, 3''''-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H), 7.19-7.17 (m, 4 H), 7.14-7.13 (m, 4 H), 7.07-7.06 (m, 4 H), 6.75 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''''', 3''''''''') = 3.5 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 3.39 (s, 4 H, CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 2.87 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.3 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>),



### 5.4.13 Disubstituiertes Tridecathiophen und Vorstufen

#### 5.4.13.1 1,2-Bis(2-(5-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-

2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5'''''''-sexithien-5'''''''-yl)-1,3-

dioxolan-2-yl)ethan [J-Diketal 13T-J] (127)

Rohprodukt [Sn-5T-J] (1.32 mmol) und bromiertes Diketal **81** (0.26 g, 0.53 mmol) wurden in trockenem THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1 h entgast. Dann wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.08 g, 0.07 mmol) zugegeben und die Reaktion 18 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde mit Methanol gefällt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>/*n*-Hexan:THF = 11:3, *R<sub>f</sub>* = 0.38). [J-Diketal 13T-J] wurde als roter Feststoff erhalten (0.35 g, 31%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C), δ [ppm]: 7.16-7.05 (m, 20 H, 3-H, 3'-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H, 3'''-H, 4'''-H, 3''''-H, 4''''-H, 3'''''-H, 4'''''-H, 3''''''-H, 4''''''-H, 3'''''''-H, 4'''''''-H, 3''''''''-H, 4''''''''-H, 3'''''''''-H, 4'''''''''-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(4''''', 3''''') = <sup>3</sup>J(3''''''', 4''''''') = 3.7 Hz, 2 H, 4''''''-H, 3''''''-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(4,3) = <sup>3</sup>J(4''''''''''', 3''''''''''') = 3.6 Hz, 2 H, 4-H, 4''''''''-H), 4.10-4.02 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> Schutzgruppe), 2.87 (t, <sup>3</sup>J(α,β) = 7.4 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 4 H, CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.81-1.74 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 1.38-1.35 (m, 96 H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.71-0.68 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.62-0.59 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>).

#### 5.4.13.2 1,4-Bis(5-(3-(tridecylsilyl)prop-1-yl)-

2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5'''''''-sexithien-5'''''''-yl)-butan-1,4-

dion [J-Diketon 13T-J] (133)

Eine Lösung von [J-Diketal 13T-J] (0.33 g, 0.15 mmol) in THF (20 mL) wurde mit konzentrierter HCl (3 mL) versetzt und für 20 h gerührt. Dann wurde Aceton zugegeben, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. [J-Diketon 13T-J] wurde als roter Feststoff erhalten (0.27 g, 85%).

Schmp.: 246 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 100 °C), δ [ppm]: 7.76 (d, <sup>3</sup>J(4''''''', 3''''''') = <sup>3</sup>J(3''''''''', 4''''''''') = 4.1 Hz, 2 H, 4''''''''-H, 3''''''''-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.9 Hz, 2 H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.9 Hz, 2 H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.1 Hz, 2 H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.2 Hz, 2 H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2 H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2 H), 7.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.9 Hz, 2 H), 7.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2 H).



## 6 Zusammenfassung

Seit über 25 Jahren steht die Entwicklung von neuen organischen Halbleiter-Materialien für den Einsatz z.B. in Transistoren, Leuchtdioden und Solarzellen im Fokus der Forschung. Im Gegensatz zu Silizium können diese Materialien aus Lösung abgeschieden werden, wodurch die sehr kostengünstige Produktion elektronischer Bauteile auf flexiblen Kunststofffolien in großen Stückzahlen möglich wird.

Unter den vielen verschiedenen Verbindungsklassen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen haben sich  $\alpha,\omega$ -substituierte Oligothiophene als organische Halbleiter aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von hoch geordneten Strukturen in abgeschiedenen Filmen besonders hervorgetan. Sowohl das Ordnungsverhalten als auch die Löslichkeit der Verbindungen werden durch die chemische Struktur der endständigen Substituenten und die konjugierte Kettenlänge bestimmt. Das Ziel dieser Arbeit war es, möglichst lange  $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophene [**R-nT-R**] ( $n \geq 7$ ) zu synthetisieren und deren Eigenschaften in Abhängigkeit von den verschiedenen verzweigten Substituenten **R** zu untersuchen.

Der erste Teil der Synthese bestand in der Konstruktion der neuartigen Tetraalkylsilan-Substituenten und deren Anbindung an Thiophen. Dies geschah durch die Kombination von Grignard-Kupplungen und Platin-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen. Auf diese Weise konnten in durchwegs guten Ausbeuten elf Verbindungen [**1T-R**] (**R**: **A-K**) hergestellt werden, deren Substituenten sich in der Länge des Alkyl-Spacers (Abstand zwischen Thiophen und Verzweigungspunkt) und den drei peripheren Alkylketten der Silane unterscheiden.

Ausgehend von [**1T-R**] erfolgte anschließend der Aufbau der höheren Homologen [**nT-R**] bis zum Pentamer durch Palladium-katalysierte Stille-Kupplungen (1+1, 1+2, 1+3, 2+3). Bei diesen Kupplungsreaktionen wurden sehr unterschiedliche Ausbeuten erhalten, jedoch konnten in einigen Fällen auch hohe Werte von bis zu 80% erzielt werden.

Im dritten Teil wurden die disubstituierten Endprodukte in drei Stufen synthetisiert. Durch zweifache Stille-Kupplung der einfach substituierten [**nT-R**] mit einem bis-Bromthienyl-substituierten Diketal wurden zunächst insgesamt elf Septithiophen-(**A-K**), drei Nonathiophen- (**H, J, K**), zwei Undecathiophen- (**H, J**) und eine Tridecathiophen-Vorstufe (**J**) [**R-Diketal nT-R**] hergestellt. Die mit Abstand besten Ausbeuten von bis zu 84% wurden bei einem Verhältnis der Edukte von 2:0,8 erzielt. Danach wurden die Ketalgruppen in sehr hohen Ausbeuten von bis zu 97% mit HCl entfernt. Aus den so erhaltenen Diketonen [**R-**

**Diketon nT-R**] wurden dann im abschließenden Schritt die Endprodukte **[R-nT-R]** durch Ringschluss mit Lawessons Reagenz in ebenfalls sehr hohen Ausbeuten von bis zu 92% isoliert.

Durch die Synthesestrategie und die äußerst hohe Löslichkeitsvermittlung des sehr voluminösen Substituenten **J** ist es gelungen, mit **[J-13T-J]** das bislang längste bekannte Oligothiophen ohne  $\beta$ -Substituenten zu synthetisieren.

Die optischen Eigenschaften der disubstituierten Oligothiophene wurden mit UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Im molekular gelösten Zustand besitzen sämtliche Oligomere **[R-nT-R]** breite und strukturlose Absorptionsbanden. Innerhalb der homologen Reihe vom Bi- zum Nonathiophen verschieben sich die Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  bis zum Nonathiophen kontinuierlich zu höheren Wellenlängen bis auf 475 nm. Bei weiterer Vergrößerung des konjugierten Systems bis zum Tridecathiophen (**[J-13T-J]**) bleibt  $\lambda_{\max}$  jedoch konstant, da die effektive Konjugationslänge aufgrund der Rotation um die Thiophen-Thiophen-Einfachbindung trotz der zusätzlichen Thiopheneinheiten nicht mehr erhöht wird. Beim Übergang vom molekular gelösten in den aggregierten Zustand verändern sich die Absorptionsspektren der Oligomere deutlich. Infolge der Aggregation wird die Inter-Ring-Rotation unterbunden und die Moleküle werden planarisiert, wodurch eine Schwingungsfeinstruktur auf der bathochromen Seite sichtbar wird. Im Gegensatz zum molekular gelösten Zustand verschiebt sich die Lage der 0-0-Übergänge auch bei  $n > 9$  weiter kontinuierlich bathochrom, da die effektive Konjugationslänge hier mit jeder weiteren Thiopheneinheit zunimmt. Dadurch besitzt **[J-13T-J]** bereits polymerähnliche Eigenschaften. Die Emissionsspektren zeigen aufgrund der chinoiden Struktur der Moleküle im angeregten Zustand stets eine Schwingungsfeinstruktur. Die Maxima (0-0-Übergang) der homologen Reihe verlaufen nahezu parallel zu den Absorptionsmaxima im molekular gelösten Zustand. Dies zeigt, dass die Fluoreszenz nur von frei gelösten Molekülen ausgeht. Mit der Aggregation der Moleküle geht die fast vollständige Löschung der Fluoreszenz ohne nennenswerte Änderung der Spektrenform einher, es kommt lediglich zu einer Variation der relativen Intensitäten der 0-0-, 0-1- und 0-2-Banden. Die Löschung der Fluoreszenz steht im Einklang mit der Bildung von H-Aggregaten.

Das Gleichgewicht zwischen Aggregaten und einzeln gelösten Molekülen wurde durch temperaturabhängige Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Bei allen Verbindungen nehmen die Dissoziationstemperaturen der Aggregate  $T_{\text{dis}}$  mit sinkender Konzentration ab. Des Weiteren wurde eine ausgeprägte Abhängigkeit des Aggregationsverhaltens von der Struktur

des Substituenten gefunden. Von den elf **[R-7T-R]** bilden im guten Lösungsmittel 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE) im messbaren Temperatur- und Konzentrationsbereich nur drei Verbindungen Aggregate.  $T_{\text{dis}}$  nimmt dabei mit zunehmender Störung der intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen durch **R** ab und, es wurde die Reihenfolge **A > B > C** gefunden. Bei den anderen Septithiophenen wurde die Aggregatbildung erst durch Beimischung des schlechten Lösungsmittels Methanol erreicht, für  $T_{\text{dis}}$  wurde die Reihenfolge **D > G > F > I > E** gefunden. Wegen der hervorragenden Löslichkeitsvermittlung von **H, J** und **K**, bilden mit diesen Substituenten erst die längeren Oligomeren (**H, K**:  $n \geq 9$ , **J**:  $n \geq 11$ ) Aggregate, wobei die Reihenfolge **K > H >> J** für  $T_{\text{dis}}$  gefunden wurde.

Mit dynamischer Lichtstreuung wurde die Größe der von **[J-11T-J]** gebildeten Aggregate in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration bestimmt. Bei 316 K weisen die Aggregate in allen Messlösungen fast identische hydrodynamische Radien  $R_{\text{H}}$  ( $\approx 24$  nm) auf. Mit abnehmender Temperatur wird  $R_{\text{H}}$  immer größer. Besonders stark fällt der Anstieg bei der höchsten Konzentration von  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/L aus. Bei 292 K ist  $R_{\text{H}}$  bis auf 255 nm angewachsen, während nur Werte von 86 nm bzw. 46 nm bei  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L bzw.  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/L gefunden wurden. Diese enorme Vergrößerung wird auf die Zusammenlagerung kleiner Aggregate zu einer größeren Überstruktur zurückgeführt.

Die thermischen Festkörpereigenschaften der hergestellten Oligothiophene wurden mit DSC, Polarisationsmikroskopie (POM) und Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Die Lage der Isotropisierungstemperatur  $T_{\text{iso}}$  wird sehr stark von der Struktur des Substituenten beeinflusst. Innerhalb der Reihe der isomeren Septithiophene mit den Substituenten **A, C, G** und **D** führen die sukzessive Verkürzung des Alkyl-Spacers von elf (**A**) auf eine (**D**) Methyleneinheit und die gleichzeitige Verlängerung der langen Alkylkette  $R^3$  zur Reduktion von  $T_{\text{iso}}$  von 290 °C auf 230 °C. Ausgehend von **[G-7T-G]** ( $R^3$ : tetradecyl), wurde  $R^3$  in **[F-7T-F]** ( $R^3$ : decyl) und **[I-7T-I]** ( $R^3$ : hexyl) verkürzt. Dies führt zu einer kontinuierlichen Erhöhung von  $T_{\text{iso}}$  von 241 °C bis auf 282 °C, da der Weichmacher-Effekt von  $R^3$  immer schwächer wird. Die sperrigeren Substituenten **E, H, J, K** führen zu niedrigeren  $T_{\text{iso}}$ . Je voluminöser der Substituent ist und je näher der Verzweigungspunkt am aromatischen Kern liegt, desto stärker ist dieser Effekt ausgeprägt. Dies führt bei **[J-7T-J]** zur niedrigsten  $T_{\text{iso}}$  aller elf Septithiophene von 127 °C, die um 163 K unter der von **[A-7T-A]** liegt.

Abgesehen von **[G-7T-G]** und **[D-7T-D]** wurden unter dem Polarisationsmikroskop bei allen Septithiophenen typische Texturen von smektischen flüssigkristallinen Phasen (Fächer, Spherulite) gefunden. Durch XRD konnte bei diesen Verbindungen die Anwesenheit von LC-

Phasen nachgewiesen werden. Die berechneten Schichtabstände sind durchwegs kleiner als die Länge der Moleküle in gestreckter Konformation. Da eine Interdigitierung der Substituenten ausgeschlossen werden konnte, müssen die Moleküle relativ zur Schichtnormalen geneigt sein, weswegen SmC-Phasen angenommen werden.

Die Vergrößerung des konjugierten Systems bis zum längsten bekannten  $\alpha,\omega$ -substituierten Oligothiophen [**J-13T-J**] führt zu einer kontinuierlichen Erhöhung von  $T_{iso}$ . Dabei bleibt die Reihenfolge **K** > **H** > **J** erhalten. Die Untersuchung durch POM ergab lediglich für [**H-9T-H**] (Spherulit-Textur) Hinweise auf eine vorhandene Mesophase, XRD-Experimente stehen allerdings noch aus.

Mit den Verbindungen [**A-7T-A**], [**B-7T-B**], [**C-7T-C**], [**G-7T-G**], [**F-7T-F**], [**C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>**] und [**J-7T-J**] wurden durch Aufdampfen OFETs in „Top-contact“-Konfiguration mit Octyldimethylsilan (ODMS) und Polystyrol (PS) als Dielektrika hergestellt. Abgesehen von [**J-7T-J**] zeigten die Verbindungen unabhängig von der Substituentenstruktur sehr ähnliche Kenngrößen. Obwohl die Transistoren nach einem Standardverfahren hergestellt und nicht optimiert wurden, gehören die erzielten Mobilitäten von bis zu  $0.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $I_{on}/I_{off} \approx 10^5$ ) zu den höchsten gefundenen Werten für polykristalline Materialien dieser Verbindungsklasse. Die Wahl des Dielektrikums hat einen viel größeren Einfluss auf die OFET-Kenngrößen. Auf ODMS wurden durchwegs höhere Mobilitäten als auf PS gemessen, wogegen auf PS in der Regel niedrigere Schwellspannungen auftraten.

Lediglich [**J-7T-J**] zeigt keinen Feldeffekt. Vermutliche Ursache dafür ist eine gänzlich unterschiedliche Orientierung der Moleküle auf dem Dielektrikum. Um diesen Sachverhalt zu klären, werden umfangreiche AFM- und XRD-Untersuchungen an dünnen Filmen durchgeführt.

## 7 Summary

For more than 25 years scientific research is focussed on the development of novel semiconducting organic materials for application in transistors, light emitting diodes, and solar cells. In contrast to silicon these materials can be deposited from solution. This allows low-cost production of electronic devices on flexible substrates in large quantities.

Among the diversity of  $\pi$ -conjugated materials  $\alpha,\omega$ -substituted oligothiophenes have proved to be excellent organic semiconductors due to their ability to form highly ordered structures in cast films. Self-assembling properties as well as solubility are determined by the chemical structure of the terminal substituents. The aim of this work was to synthesise long  $\alpha,\omega$ -substituted oligothiophenes [**R-nT-R**] ( $n \geq 7$ ) and to investigate their properties depending on the different branched substituents **R**.

The first part of the synthesis consisted in constructing the novel tetraalkylsilane substituents and linking them with thiophene. This was achieved by a combination of Grignard coupling and platinum catalyzed hydrosilylation reactions. Thus, eleven compounds [**1T-R**] (**R**: **A-K**) were synthesised in consistently high yields in which the substituents **R** differ in the length of the alkyl spacer (distance between thiophene and branching point) and the three remaining peripheral alkyl chains of the silanes.

Subsequently, starting from [**1T-R**], higher mono substituted homologues up to the pentamer were built up by Stille couplings (1+1, 1+2, 1+3, 2+3). For these reactions strongly varying yields were obtained, however, in several cases high values of up to 80% could be achieved.

In the third part the disubstituted end products were synthesised in three steps. Firstly, mono-substituted compounds [**nT-R**] were coupled with a bis-bromothieryl substituted diketal by a two-fold Stille-type reaction. This approach resulted in an overall number of eleven septithiophene (**A-K**), three nonathiophene (**H, J, K**), two undecathiophene (**H, J**), and one tridecathiophene (**J**) precursor compounds [**R-Diketetal nT-R**]. By far the best yields up to 84% were obtained from a ratio of the starting materials of 2:0.8. Hereafter, the ketal groups were removed by hydrochloric acid in very high yields up to 97%. In the final step the obtained diketone compounds [**R-Diketone nT-R**] were then converted into the end products by ring closing reactions with Lawessons reagent in very good yields up to 92%.

In the course of this work the longest known oligothiophene (**[J-13T-J]**) without any  $\beta$ -substituents could be synthesised, which is mainly due to the outstanding solubilising ability of substituent **J**.

The optical properties of the disubstituted oligothiophenes were investigated by UV/Vis- and fluorescence spectroscopy. In the molecularly dissolved state all the oligomers [**R-nT-R**] possess broad and structureless absorption spectra. Within the homologous series from bi- to nonathiophene the absorption maxima  $\lambda_{\max}$  continuously shift to higher wavelengths up to 475 nm. However, on further extension of the  $\pi$ -conjugated system up to tridecathiophene [**J-13T-J**]  $\lambda_{\max}$  remains constant. Despite additional thiophene units the effective conjugation length does not increase any more because of rotation around the thiophene-thiophene single bonds. On transition to the aggregated state the absorption spectra distinctly change. As a result of aggregation inter-ring-rotation is inhibited and the molecules become planar, whereby a vibrational fine structure on the low energy side appears. In contrast to the molecularly dissolved state the 0-0 transitions continuously shift even for  $n > 9$ , as in this case the effective conjugation length increases with each new thiophene unit. Thereby, [**J-13T-J**] already exhibits polymer-like properties.

Due to the quinoid-like structure emission spectra always exhibit a fine structure. The maxima (0-0) of the homologous series run almost parallel to the absorption maxima of the molecularly dissolved state. This shows that fluorescence only arises from free molecules. Aggregation is accompanied by an almost complete quenching of the fluorescence without noteworthy change in the spectral shape. Merely, a variation of the relative intensities of the 0-0-, 0-1-, and 0-2-bands occurs. The quenching of fluorescence is consistent with the formation of H-aggregates.

The equilibrium between aggregates and single molecules was investigated by temperature depending fluorescence spectroscopy. The dissociation temperature  $T_{\text{dis}}$  of all compounds decreases with reduced concentration. Furthermore a pronounced relation between the aggregation behaviour and the structure of the substituent was found. Within the measurable temperature and concentration range only three of the eleven [**R-7T-R**] form aggregates in the good solvent 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE).  $T_{\text{dis}}$  decreases with increasing disturbance of intermolecular  $\pi$ - $\pi$ -interactions, so that the sequence **A** > **B** > **C** was found. For the other septithiophenes formation of aggregates was achieved only by addition of the poor solvent methanol. Here, the sequence **D** > **G** > **F** > **I** > **E** was found. Due to excellent solubilising properties of **H**, **J** and **K** only the longer oligomers with these substituents form aggregates (**H**, **K**:  $n \geq 9$ , **J**:  $n \geq 11$ ). Here the sequence **K** > **H** >> **J** could be found.

The size of the aggregates formed by [**J-11T-J**] was determined by temperature and concentration dependent dynamic light scattering. At 316 K the aggregates in all solutions exhibit almost equal hydrodynamic radii  $R_{\text{H}}$  of around 24 nm. Upon decreasing the

temperature the values of  $R_H$  steadily increase. The strongest growth was observed at the highest concentration of  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/L. Here  $R_H$  rises up to 255 nm at 292 K, whereas only 86 nm and 46 nm were found at  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L and  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/L, respectively. This enormous increase in size is explained by clustering of small aggregates to a bigger superstructure.

The thermal solid state properties of the synthesized oligothiophenes were investigated by DSC, polarised optical microscopy (POM), and x-ray diffraction (XRD), respectively. The position of isotropisation temperature  $T_{iso}$  is strongly affected by the structure of the substituent. Within the series of the isomeric septithiophenes carrying substituents **A**, **C**, **G**, and **D** successive shortening of the alkyl spacer from eleven (**A**) to one (**D**) methylene unit and simultaneous extension of the long alkyl chain  $R^3$  lead to a continuous reduction of  $T_{iso}$  from 290 °C to 230 °C. Starting from [**G-7T-G**] ( $R^3$ : tetradecyl),  $R^3$  was reduced in [**F-7T-F**] ( $R^3$ : decyl) and [**I-7T-I**] ( $R^3$ : hexyl). This leads to an increase of  $T_{iso}$  from 241 °C to 282 °C as the softening effect of  $R^3$  continuously diminishes. The bulkiness of the substituents **E**, **H**, **J**, and **K** leads to further reduction of  $T_{iso}$ . The more voluminous the substituent and the shorter the alkyl spacer is, the more pronounced this effect is. For [**J-7T-J**] this leads to the by far lowest  $T_{iso}$  of 127 °C of all septithiophenes.

Apart from [**G-7T-G**] and [**D-7T-D**] all septithiophenes exhibit typical optical textures of smectic liquid crystalline phases (fans, spherulites). For these compounds the presence of smectic mesophases could be proven by XRD. The calculated layer thicknesses are all smaller than the molecules' lengths in stretched conformation. As interdigitation of substituents of adjacent layers could be ruled out, the molecules must be tilted with respect to the layer normal. Hence, SmC phases are presumed.

The extension of the  $\pi$ -conjugated system up to the longest known  $\alpha,\omega$ -substituted oligothiophene [**J-13T-J**] leads to a continuous increase of  $T_{iso}$ . Thereby, the sequence **K** > **H** > **J** for  $T_{dis}$  is conserved. Among these compounds only [**H-9T-H**] revealed an optical texture (spherulites) of a LC phase, however, XRD measurements are still to be done.

OFETs in top-contact configuration with polystyrene (PS) and octyldimethylchlorosilane (ODMS) as dielectrics were produced from [**A-7T-A**], [**B-7T-B**], [**C-7T-C**], [**G-7T-G**], [**F-7T-F**], [**C<sub>20bra</sub>-7T-C<sub>20bra</sub>**], and [**J-7T-J**]. Except for the latter one all compounds showed similar characteristics independent from the substituents' structures. Although the devices were prepared under standard conditions and were not optimized the obtained mobilities up to  $0.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $I_{on}/I_{off} \approx 10^5$ ) are among the highest values for polycrystalline materials within

this class of materials. The impact of the dielectric exceeds the influence of the substituents' structures. Consistently higher mobilities were found on ODMS, whereas lower threshold voltages were obtained on PS.

Solely **[J-7T-J]** didn't show any field effect. This is supposedly caused by a totally different orientation of the molecules on the dielectric. To clarify this issue AFM and XRD investigations have to be conducted.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. C. K., A. J. Heeger, *J. Org. Chem. - Chem. Comm.* **1977**, 578.
- [2] P. Bäuerle, (Ed.: D. Fichou), VCH-Wiley, Weinheim, **1999**.
- [3] J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2045.
- [4] G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581.
- [5] M. T. Lloyd, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Materials Today* **2007**, *10*, 34.
- [6] C. Reese, M. Roberts, M. M. Ling, Z. Bao, *Materials Today* **2004**, *7*, 20.
- [7] M. Berggren, D. Nilsson, N. D. Robinson, *Nature Materials* **2007**, *6*, 3.
- [8] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. De Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108.
- [9] B. J. Jung, J. Sun, T. Lee, A. Sarjeant, H. E. Katz, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 94.
- [10] L. Zhang, L. Tan, Z. Wang, W. Hu, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1993.
- [11] D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer, J. T. Carey, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7486.
- [12] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **2004**, *303*, 1644.
- [13] P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muyres, S. D. Theiss, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3964.
- [14] D. Voss, *Nature* **2000**, *407*, 442.
- [15] C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, B. K. Greening, J. Francl, J. West, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1088.
- [16] T. Sekitani, M. Takamiya, Y. Noguchi, S. Nakano, Y. Kato, T. Sakurai, T. Someya, *Nature Materials* **2007**, *6*, 413.
- [17] F. Cicoira, C. Santato, M. Melucci, L. Favaretto, M. Gazzano, M. Muccini, G. Barbarella, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 169.
- [18] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing, P. Drzaic, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2001**, *98*, 4835.
- [19] Z. T. Zhu, J. T. Mason, R. Dieckmann, G. G. Malliaras, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4643.

- [20] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, T. Bleve-Zacheo, *Solid-State Electronics* **2001**, *45*, 1479.
- [21] A. N. Sokolov, M. E. Roberts, Z. Bao, *Materials Today* **2009**, *12*, 12.
- [22] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. DiToro, M. Colonna, D. Iarossi, F. Goldoni, A. Bongini, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8285.
- [23] J. Kagan, S. K. Arora, *Heterocycles* **1983**, *20*, 1937.
- [24] I. Colon, D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627.
- [25] C. L. Huisman, A. Huijser, H. Donker, J. Schoonman, A. Goossens, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5557.
- [26] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [27] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1975**, *50*, 4467.
- [28] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc* **1972**, *94*, 4374.
- [29] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437.
- [30] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc* **1978**, *100*, 3636.
- [31] R. Van Asselt, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1994**, *13*, 1972.
- [32] G. Barbarella, M. Zambianchi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11249.
- [33] T. R. Bailey, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 4407.
- [34] N. Tamayo, A. M. Echavarren, M. C. Paredes, F. Farina, P. Noheda, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 5189.
- [35] G. P. McGlacken, I. J. S. Fairiamb, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4011.
- [36] P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1998**, 2657.
- [37] T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **2000**, *8*, 1211.
- [38] J. Nakayama, T. Konishi, S. Murabayashi, M. Hoshino, *Heterocycles* **1987**, *26*, 1793.
- [39] H. Wynberg, J. Metselaar, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 1.
- [40] V. Duchenet, C. G. Andrieu, J. M. Catel, G. Le Coustumer, *Phosphorous Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *118*, 117.
- [41] M. Jesberger, T. P. Davis, L. Barner, *Synthesis* **2003**, 1929.
- [42] E. Campaigne, W. O. Foye, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1405.
- [43] J. Schatz, in *Science of Synthesis (Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations)*, Vol. 9 (Ed.: G. Maas), Thieme Verlag, Stuttgart, **2000**, pp. 287.
- [44] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- [45] G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946.
- [46] K. Fehse, K. Walzer, K. Leo, W. Lövenich, A. Elschner, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 441.

- [47] A. Facchetti, M. H. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705.
- [48] Y. L. Loo, T. Someya, K. W. Baldwin, Z. Bao, P. Ho, A. Dodabalapur, H. E. Katz, J. A. Rogers, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99*, 10252.
- [49] A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.
- [50] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Massaro, *IBM Journal of Research and Development* **2001**, *45*, 11.
- [51] R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 557.
- [52] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
- [53] K. T. Nielsen, K. Bechgaard, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2005**, *38*, 658.
- [54] F. C. Krebs, R. B. Nyberg, M. Jorgensen, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1313.
- [55] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3334.
- [56] T. Bjornholm, T. Hassenkam, D. R. Greve, R. D. McCullough, M. Jayaraman, S. M. Savoy, C. E. Jones, J. T. McDevitt, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1218.
- [57] F. J. M. Hoeben, J. Zhang, C. C. Lee, M. J. Pouderoijen, M. Wolfs, F. Wüthner, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, S. De Feyter, *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 8579.
- [58] J. Liu, Y. Cheng, Z. Xie, Y. Geng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1357.
- [59] S. Sergeev, E. Pouzet, O. Debever, J. Levin, J. Gierschner, J. Cornil, R. G. Aspe, Y. H. Geerts, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1777.
- [60] S. Yagai, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, F. Würthner, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3367.
- [61] J. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 177.
- [62] M. Chikamatsu, A. Itakura, Y. Yoshida, R. Azumi, K. Yase, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7365.
- [63] P. M. Beaujuge, S. Ellinger, J. R. Reynolds, *Nature Materials* **2008**, *7*, 795.
- [64] M. M. Oliva, J. Casado, M. M. M. Raposo, A. M. C. Fonseca, H. Hartmann, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7509.

- [65] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. De Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [66] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, *127*, 17542.
- [67] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 5286.
- [68] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917.
- [69] S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, N. M. Alpatova, M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 579.
- [70] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2977.
- [71] O. Henze, W. J. Feast, F. Gardebien, P. Jonkheijm, R. Lazzaroni, P. Leclère, E. W. Meijer, A. P. H. J. Scheming, *J. Am. Chem. Soc* **2006**, *128*, 5923.
- [72] J. Gülcher, *Diplomarbeit, Universität Ulm*, **2009**.
- [73] A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, P. Chang, J. Lee, V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *126*, 1596.
- [74] A. Afzali, T. L. Breen, C. R. Kagan, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1742.
- [75] T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411.
- [76] C. Vidélot-Ackermann, J. Ackermann, H. Brisset, K. Kawamura, N. Yoshimoto, P. Raynal, A. E. Kassmi, F. Fages, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, *127*, 16346.
- [77] K. Sakamoto, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 459.
- [78] A. Facchetti, M. Mushrush, M. H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *126*, 13859.
- [79] F. Zhang, M. Funahashi, N. Tamaoki, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*.
- [80] A. Sung, M. M. Ling, M. L. Tang, Z. Bao, J. Locklin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2342.
- [81] K. Oikawa, H. Monobe, J. Takahashi, K. Tsuchiya, B. Heinrich, D. Guillon, Y. Shimizu, *Chem. Commun.* **2005**, 5337.
- [82] M. Mushrush, A. Facchetti, M. Lefenfeld, H. E. Katz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 9414.
- [83] O. Lengyel, W. M. Hardeman, H. J. Wondergein, D. M. De Leeuw, A. J. J. M. Van Breemen, R. Resel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 896.

- [84] K. Oikawa, H. Monobe, K. I. Nakayama, T. Kimoto, K. Tsuchiya, B. Heinrich, D. Guillon, Y. Shimizu, M. Yokoyama, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1864.
- [85] P. G. A. Janssen, M. Pouderoijen, A. J. J. M. Van Breemen, P. T. Herwig, G. Koeckelberghs, A. R. Popa-Merticaru, S. C. J. Meskers, J. J. P. Valetton, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4335.
- [86] S. Vaidyanathan, F. Dötz, H. E. Katz, U. Lawrentz, J. Granstrom, E. Reichmanis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4676.
- [87] M. A. Hempenius, B. M. W. Langeveld-Voss, J. A. E. H. Van Haare, R. A. J. Janssen, S. S. Sheiko, J. P. Spatz, M. Möller, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798.
- [88] S. Ellinger, A. Kreyes, U. Ziener, C. Hoffmann-Richter, K. Landfester, M. Möller, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5686.
- [89] Y. Geng, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1634.
- [90] S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, B. H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 591.
- [91] Y. Sun, K. Xiao, Y. Liu, J. Wang, J. Pei, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 818.
- [92] Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, N. Mercier, J. Roncali, *Organic Letters* **2004**, *6*, 273.
- [93] A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584.
- [94] J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 874.
- [95] S. A. Ponomarenko, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov, S. Kirchmeyer, L. Brassat, A. Mourran, M. Moeller, S. Setayesh, D. De Leeuw, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4101.
- [96] S. Roquet, R. De Bettignies, P. Leriche, A. Cravino, J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3040.
- [97] C. Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1679.
- [98] S. Karpe, A. Cravino, P. Frère, M. Allain, G. Mabon, J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1163.
- [99] A. Zen, A. Bilge, F. Galbrecht, R. Alle, K. Meerholz, J. Grenzer, D. Neher, U. Scherf, T. Farrell, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3914.
- [100] X. Sun, Y. Liu, S. Chen, W. Qiu, G. Yu, Y. Ma, T. Qi, H. Zhang, X. Xu, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 917.
- [101] J. C. Maunoury, J. R. Howse, M. L. Turner, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 805.

- [102] P. Vlachos, B. Mansoor, M. P. Aldred, M. O'Neill, S. M. Kelly, *Chem. Commun.* **2005**, 2921.
- [103] M. Funahashi, J. I. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2574.
- [104] I. Shiyanovskaya, K. D. Singer, R. J. Twieg, L. Sukhomlinova, V. Gettwert, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2002**, 65.
- [105] M. Funahashi, F. Zhang, N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 353.
- [106] H. Wada, T. Taguchi, M. Goto, T. Kambayashi, T. Mori, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 280.
- [107] A. J. J. M. Van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, H. F. M. Schoo, S. Setayesh, W. M. Hardeman, C. A. Martin, D. M. De Leeuw, J. J. P. Valetton, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, A. R. Popa-Merticaru, S. C. J. Meskers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2336.
- [108] S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 197.
- [109] Q. Meng, X.-H. Sun, Z. Lu, P.-F. Xia, Z. Shi, D. Chen, M. Wong, S. Wakim, J. Lu, J.-M. Baribeau, Y. Tao, *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 3474.
- [110] J. Leroy, N. Boucher, S. Sergeev, M. Sferrazza, Y. H. Geerts, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1256.
- [111] H.-H. Perkampus, *UV-Vis Spectroscopy and Its Applications*, Springer Laboratory, **1992**.
- [112] J. Gierschner, J. Cornil, H. J. Egelhaaf, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 173.
- [113] J. Gierschner, H. G. Mack, L. Lüer, D. Oelkrug, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 8596.
- [114] V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 1369.
- [115] R. S. Becker, J. S. Demelo, A. L. Macanita, F. Elisei, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 9.
- [116] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371.
- [117] K. Bando, T. Nakamura, S. Fujiwara, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, Y. Shimoi, S. Hotta, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2008**, 77.
- [118] A. Facchetti, M. H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13480.
- [119] A. Yassar, G. Horowitz, P. Valat, V. Wintgens, M. Hmyene, F. Deloffre, P. Srivastava, P. Lang, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9155.
- [120] E. Da Como, M. A. Loi, M. Murgia, R. Zamboni, M. Muccini, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4277.

- [121] M. T. W. Milder, J. L. Herek, J. Areephong, B. L. Feringa, W. R. Browne, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7717.
- [122] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, F. C. Spano, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*.
- [123] J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7038.
- [124] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, U. Asawapirom, U. Scherf, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 781.
- [125] K. Faid, M. Frechette, M. Ranger, L. Mazerolle, I. Levesque, M. Leclerc, T. A. Chen, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1390.
- [126] C. Roux, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 620.
- [127] R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 557.
- [128] S. Ellinger, U. Ziener, U. Thewalt, K. Landfester, M. Möller, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1070.
- [129] W.-H. Cheung, S.-L. Zheng, W.-Y. Yu, G.-C. Zhou, C.-M. Che, **2003**, *5*, 2535.
- [130] T. Suzuki, P. Y. Lo, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *391*, 19.
- [131] J. Hou, Z. Tan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc* **2006**, *128*, 4911.
- [132] D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio, G. Distefano, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5761.
- [133] P. Bäuerle, F. Würthner, G. Götz, F. Effenberger, *Synthesis* **1993**, 1099.
- [134] B. W. Messmore, J. F. Hulvat, E. D. Sone, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *126*, 14452.
- [135] L. A. Marky, K. J. Breslauer, *Biopolymers - Peptide Science Section* **1987**, *26*, 1601.
- [136] F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoeben, P. Osswald, C. C. You, P. Jonkheijm, J. V. Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. Van Der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *126*, 10611.
- [137] P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. Van Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 15941.
- [138] R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*.
- [139] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, **1976**.
- [140] W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- [141] A. J. F. Siegert, in *Radiation Laboratory Report No. 465*, Massachusetts Intitute of Technology, **1943**.

- [142] Y. Zhang, C. Wang, L. Rothberg, M.-K. Ng, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3721.

## Danksagung

Herzlich bedanken möchte ich mich bei **PD Dr. Ulrich Ziener** für die hervorragende Betreuung sowie die zahlreichen Diskussionen. Sein uneingeschränktes Interesse und seine Anregungen waren mir eine große Hilfe bei der Erstellung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich **Prof. Dr. Katharina Landfester**, dass ich diese Dissertation in ihrem Institut unter sehr guten Arbeitsbedingungen anfertigen konnte.

Ich bedanke mich bei allen weiteren Personen, die ebenfalls Anteil an der Entstehung dieser Arbeit hatten. Dazu gehören **Dr. Matthieu Defaux** (Röntgenbeugung), **Dr. Masoud Amirkhani** (Lichtstreuung), **Marlies Fritz** und **Dr. Carola Hoffmann-Richter** (DSC), **Dr. Markus Wunderlin** (Massenspektrometrie), **Ulrich Ziegler** (NMR-Spektroskopie) und **Magdalene Zimmermann** (Chemikalien).

Mein besonderer Dank gilt **meinem Vater**, der mich immer in jeder Hinsicht unterstützt hat und mir stets mit Rat und Tat zur Seite steht.

## Publikationsliste

S. Ellinger, A. Kreyes, U. Ziener, C. Hoffmann-Richter, K. Landfester, K. Möller, *Aggregation phenomena of long  $\alpha$ - and  $\alpha,\omega$ -substituted oligothiophenes – the effect of branched vs. linear end-groups*, European Journal of Organic Chemistry 2007, 5686.

A. Udelnow, A. Kreyes, K. Landfester, P. Walter, J. Klapperstueck, T. Wohlrab, D. Henne-Bruns, U. Knippschild, P. Wuerl, *Omeprazole inhibits proliferation and induces autophagy in pancreatic cancer cells*, *International Journal of Cancer* (submitted).

A. Kreyes, S. Ellinger, K. Landfester, M. Defaux, D. A. Ivanov, A. Elschner, T. Meyer-Friedrichsen, U. Ziener, *Fine tuning of solid state ordering of septithiophenes by tailoring the substituents*, Chemistry of Materials **2010**, 22 (6), 2079-2092.

## Posterbeiträge

The 9<sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics, Metz, France, September 05 – 08, 2007. [Poster presentation: *Effect of branched and linear end groups on aggregation phenomena of  $\alpha,\omega$ -substituted oligothiophenes*]

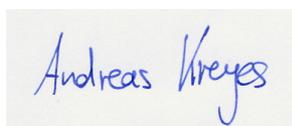
GDCh-Jahrestagung, Ulm, Germany, September 16 – 19, 2007. [Poster presentation: *Self-assembled nanostructures from functional building blocks*]

The 8<sup>th</sup> International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, Graz, Austria, July 21 – 25, 2008. [Poster presentation: *Influence of branched end groups on the self-organisation of septithiophenes in solution and solid state*]

# Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2006 bis Dezember 2009 am Institut für Organische Chemie III - Makromolekulare Chemie und Organische Materialien an 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 nach oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

A handwritten signature in blue ink that reads "Andreas Kreyes". The signature is written in a cursive style and is centered within a light gray rectangular box.

Ulm, den 07.01.2010

---

Andreas Kreyes