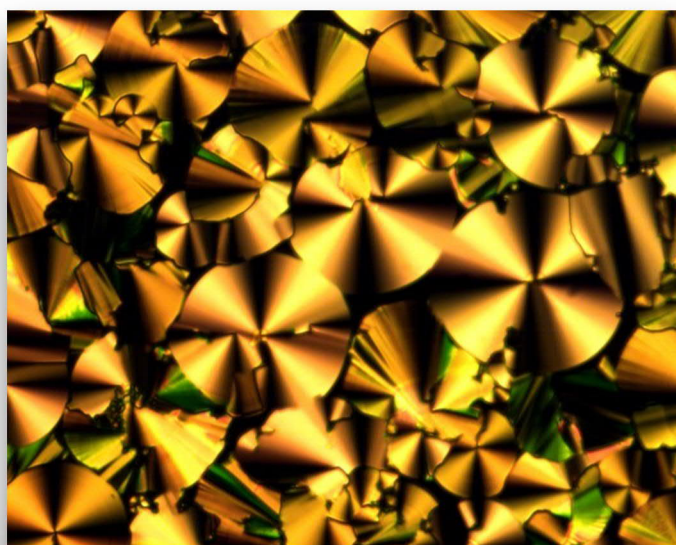


SYNTHESE VON LANGEN OLIGOTHIOPHENEN MIT DUAL- VERZWEIGTER SUBSTITUENTENSTRUKTUR



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

vorgelegt von
Jochen Alexander Gülcher
Ulm, 2013



ulm university universität
uulm

Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften

Amtierender Dekan:

Prof. Dr. Joachim Ankerhold

1. Gutachter:

Prof. Dr. Ulrich Ziener

2. Gutachter:

Prof. Dr. Tanja Weil

Tag der Promotionsprüfung:

07.10.2013

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Synthese von α -Oligothiophenen	3
2.1.1	Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen.....	3
2.1.2	Ringschlussreaktionen acyclischer Vorstufen.....	10
2.2	Organischer Feldeffekttransistor.....	12
2.3	Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren.....	16
2.4	Selbstassemblierung von Oligothiophenen.....	19
2.4.1	Unsubstituierte Oligothiophene	20
2.5	Der flüssigkristalline Zustand.....	36
3	Motivation und Aufgabenstellung.....	40
4	Ergebnisse und Diskussion	42
4.1	Synthesen	42
4.1.1	Synthese der Substituenten	43
4.1.2	Synthese monosubstituierter Oligothiophene	52
4.1.3	Synthese disubstituierter Oligothiophene	61
4.2	Charakterisierung	74
4.2.1	Optisches Verhalten.....	74
4.2.2	Aggregationsverhalten in Lösung.....	79
4.3	Morphologische Charakterisierung	105
4.3.1	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen	105
4.3.2	Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	107
4.3.3	Thermisches Verhalten	111
5	Zusammenfassung.....	136
6	Summary	140
7	Experimenteller Teil	144
7.1	Allgemeine Vorbemerkungen	144
7.1.1	Arbeitstechniken	144
7.1.2	Analysemethoden	144
7.2	Käuflich erworbene Chemikalien	146
7.3	Synthese literaturbekannter Verbindungen.....	146
7.4	Synthese monosubstituierter Oligothiophene	147
7.4.1	Monothiophenderivate.....	147
7.4.2	Bithiophenderivate	163

7.4.3	Terthiophenderivate	171
7.4.4	Quaterthiophenderivate.....	181
7.4.5	Quinquethiophenderivate	191
7.4.6	Sexithiophenderivate	194
7.5	Synthese disubstituierter Oligothiophene	197
7.5.1	Septithiophenderivate	197
7.5.2	Nonathiophene	211
7.5.3	Undecathiophenderivate	223
8	Literaturverzeichnis	234

1 Einleitung

Im Jahre 1976 entdeckten Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa und Alan McDiarmid das erste leitfähige Polymer: Polyacetylen.^{1,2} Auf Basis dieser Entdeckung wurde im Laufe der Jahre eine Vielzahl neuartiger leitfähiger Polymere entwickelt. Die Attraktivität dieser Materialien beruht dabei auf der Verknüpfung von elektronischen und optischen Eigenschaften von Metallen oder Halbleitern mit den Vorzügen von Kunststoffen bzgl. Prozessierung sowie Formgebung.³

Eine der am intensivsten erforschten Klassen von π -konjugierten Verbindungen stellen Oligo- und Polythiophene dar.⁴ Mit Thiophen als kostengünstigem Ausgangsmaterial ist eine Vielzahl unterschiedlicher Derivate mittels übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplungen auf einfache Weise zugänglich. Insbesondere die Kombination aus effizienter elektronischer Konjugation, chemischer Stabilität und struktureller Vielfalt macht sie zu idealen Kandidaten für optoelektronische Bauelemente wie organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Solarzellen (OSCs) und organische Feldeffekttransistoren (OFETs).

Der Fokus der Forschung auf diesem Gebiet ist dabei hauptsächlich auf die Selbstorganisation der dargestellten Verbindungen gerichtet. Diese bildet die Basis für die Leistungsfähigkeit der elektronischen Anwendungen. Durch gezieltes Einbringen von Substituenten unterschiedlichster Natur können die intermolekularen Wechselwirkungen gezielt beeinflusst werden, um möglichst optimale Ladungstransporteigenschaften zu generieren. Eine Substitution am Rückgrat des Oligomeren führt zu einer deutlichen Erhöhung der Löslichkeit in gängigen organischen Solventien wie Tetrahydrofuran, Chloroform und Dichlormethan. Mit der lateralen Substitution steigen jedoch gleichzeitig die sterischen Wechselwirkungen, was eine Verminderung der effektiven Konjugationslänge zur Folge hat. Eine Substitution in der endständigen α -Position führt hingegen nicht zu einer Verdrillung des Thiophenrückgrats, erhöht jedoch im Gegenzug die Löslichkeit nicht in gleichem Maß. Den idealen Kompromiss aus Löslichkeit, welche die Grundlage für kostengünstige Prozessierungsverfahren bildet und Selbstorganisationseigenschaften mit Hilfe von Molecular Design zu finden, stellt nach wie vor eine große Herausforderung dar.

Seit den Anfängen der Forschung auf diesem Gebiet wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Molekülstrukturen entwickelt und charakterisiert. Darunter fallen nicht nur α -verknüpfte Oligothiophene mit unterschiedlichen Substitutionsmustern, sondern auch cyclische oder

dendritische Strukturen.^{5,6} Je nach Anwendungsgebiet variieren dabei Substituenten und Molekülgeometrie.

Dabei geht es nicht um die Prozessierung alleine, sondern auch darum, möglichst geordnete Strukturen zu erhalten. Jeder Defekt und jede Domänengrenze innerhalb einer Festkörperstruktur führen unweigerlich zum Verlust von Energie. Gleichzeitig muss jedoch, unabhängig von der Anwendung, eine ausreichend gute Kontaktierung der Elektroden gewährleistet sein, um einen effizienten Ladungstransport zu ermöglichen. Zur Realisierung dieser Ziele stellen α,ω -substituierte Oligothiophene nach wie vor vielversprechende Kandidaten dar.

2 Grundlagen

2.1 Synthese von α -Oligothiophenen

Bereits in den 1930er Jahren synthetisierten Steinkopf und Leitsmann⁵ die ersten Oligothiophene bis hin zum Heptamer über eine bronzekatalysierte Ullmann Diarylsynthese. Die so erhaltenen Verbindungen wurden zunächst bezüglich Schmelz-, Absorptions- sowie Fluoreszenzverhalten charakterisiert und die Daten mit ihren Strukturen korreliert.⁴ Der Fortschritt der Synthesen ging in der Folge aber nur sehr langsam vonstatten. Erst die Entdeckung der Leitfähigkeit von Polyacetylen¹ und das damit zunehmende Interesse an π -konjugierten Verbindungen führten zu einem Schub in der Entwicklung neuer Synthesestrategien.

2.1.1 Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen

In der Literatur finden sich eine Vielzahl an unterschiedlichen Kreuzkupplungsmethoden zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen wieder.^{4,8} Auch im Rahmen der Synthese von Oligothiophenen fanden viele dieser Methoden, wie beispielsweise die Negishi-Kupplung (Zn) oder die Ullmann-Reaktion (Cu), Anwendung.^{4,9} Neben den genannten sind gegenwärtig vor allem drei Methoden von großer Bedeutung: Die Kumada-, Stille- und Suzuki-Reaktion. Im folgenden Abschnitt sollen diese Methoden daher näher vorgestellt werden.

Kumada-Reaktion

Zwar waren übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen schon hinlänglich bekannt, zunehmende Bedeutung zur Darstellung von Oligothiophenen erlangte diese Methode jedoch erst nach einer Veröffentlichung von Kumada et al.¹⁰ im Jahre 1982, in der die Umsetzung von (2-Thienyl)magnesiumbromid mit verschiedenen Brom- bzw. Dibromthiophenen unter Nickel-Katalyse beschrieben wird. So konnten unter anderem 2,2'-Bi- und 2,2':5,2''-Terthiophen in Ausbeuten von 90% bzw. 80% erhalten werden. Höhere Homologe, bis hin zum Sexithiophen, konnten durch geeignete Wahl der Grignard- bzw. Bromthienyle in guten Ausbeuten synthetisiert werden: 90% für Quinquethiophen sowie 56% für Sexithiophen (Abbildung 2.1).¹¹ Die selektive Darstellung der Bromthienyle gestaltet sich bisweilen allerdings schwierig. Zum einen weisen die zur Bromierung eingesetzten Reagenzien, zumeist N-Bromsuccinimid (NBS),

keine allzu hohe Selektivität auf, zum anderen nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Anzahl an Thiopheneinheiten im Rückgrat des Moleküls rapide ab. Des Weiteren erweist sich die Umsetzung zu den entsprechenden Grignard-Organyle als nicht trivial.

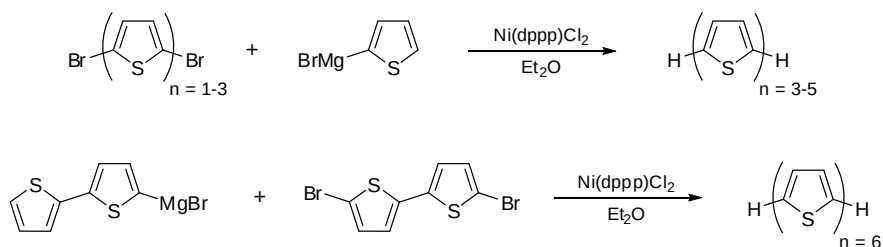


Abbildung 2.1 Synthese von α -Oligothiophenen nach van Pham et al.¹¹

Zur gezielten Darstellung von Octathiophen wurde daher auf eine von Colon und Kelsey etablierte Methode zur Synthese von symmetrischen Arylverbindungen zurückgegriffen.¹² Die eigentlich aktive Katalysatorspezies wird zunächst in situ durch die Reduktion vom NiCl_2 in Gegenwart von PPh_3 , oder alternativ $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ mit Zink in DMF gebildet und anschließend mit α -Bromquaterthiophen umgesetzt. Das auf diese Weise gewonnene Octathiophen ist praktisch unlöslich in allen Lösungsmitteln und somit sehr schwer zu charakterisieren.

Aufgrund der milden Bedingungen und der hohen Ausbeuten stellt die Kumada-Reaktion zwar bis heute eine der wichtigsten Reaktionen zum Aufbau vorwiegend unsubstituierter Oligothiophene dar, unterliegt jedoch auch einigen Limitierungen. Neben der bereits angedeuteten Problematik bezüglich Löslichkeit und der Darstellung der Grignard-Organyle kommt es auch im Katalysezyklus zu Einschränkungen. Zum einen besteht die Gefahr, dass das Grignard-Reagenz nicht effizient addiert wird und zum anderen kann ein unzureichender Halogen-Metall-Austausch in einer unerwünschten Nebenreaktion zum Homokupplungsprodukt führen.⁴ Die größte Limitierung der Kumada-Reaktion stellt allerdings die mangelnde Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen dar. Aufgrund der hohen Reaktivität und Basizität der Grignard-Organyle können unter anderem weder Hydroxyl-, Carboxyl- noch Carbonyl-funktionalisierte Verbindungen ohne weiteres umgesetzt werden. Dabei ist eine ganze Reihe von Nebenreaktionen, wie z.B. die Addition der metallierten Spezies an die Carbonylfunktion, oder die einfache Koordination an eine Hydroxy-Funktion möglich. Um auch unterschiedlich funktionalisierte Oligothiophene leicht zugänglich zu machen, wurden folglich andere Methoden herangezogen.

Stille-Reaktion

Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen von Organozinn-Verbindungen bieten ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten in Bezug auf die Organometall-Komponente sowie das Halogenid und verwandte Elektrophile. Die Stärke dieses Reaktionstypus liegt darin, dass er unter milden Bedingungen durchgeführt werden kann, eine Vielfalt an funktionellen Gruppen an beiden Reaktionspartnern toleriert und darüber hinaus stereospezifisch, regioselektiv und in hohen Ausbeuten verläuft.¹³ Aus den genannten Gründen eignet sich die Stille-Reaktion daher nicht nur zur Synthese komplexer organischer Verbindungen im Allgemeinen, sondern auch speziell zur Funktionalisierung und zum Aufbau von Oligothiophenen.

Im Gegensatz zur Kumada-Reaktion, welche mit dem Grignard-Reagenz eine hochreaktive Verbindung besitzt, greift die Stille-Reaktion auf vergleichsweise reaktionsträge Tetraorganostannane vom Typ $R'-Sn-R_3''$ zurück. Beim eigentlichen Kupplungsschritt wird nur einer der organischen Reste übertragen. Dies kann zu einer Übertragung des „falschen“ organischen Restes führen. Allerdings ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Übertragung der Substituenten stattfindet, stark von deren Natur abhängig. So werden einfache Alkylreste, wie Methyl oder Butyl, nur langsam und Alkynyl-, Alkenyl-, Aryl-, Benzyl-, oder Allylreste deutlich schneller übertragen.¹³ Die Wahl eines geeigneten Organostannans fällt damit auf Verbindungen mit drei einfachen Alkylresten und einem vierten, zu transferierenden, Rest. Die Darstellung solcher Tetraorganostannane stellt nun einen der Schlüsselschritte für die Stille-Reaktion dar.

Die Umsetzung eines nucleophilen Triorganozinnhalogenids mit einer Organometall-Verbindung $R'-M$ ($M = Li, Al, Mg$) ist zwar eine der gebräuchlichsten Methoden, birgt jedoch den gleichen, bei der Vorstellung der Kumada-Reaktion bereits angesprochenen, Nachteil der mangelnden Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.¹³ Tetraorganostannane können aber über eine Inversion der Reaktivitäten zugänglich gemacht werden. So liefert beispielsweise die in Abbildung 2.2 dargestellte Reaktion von Natriumtrimethylstannat mit unterschiedlichen Arylbromiden die entsprechenden Arylstannate in Ausbeuten von bis zu 80%.

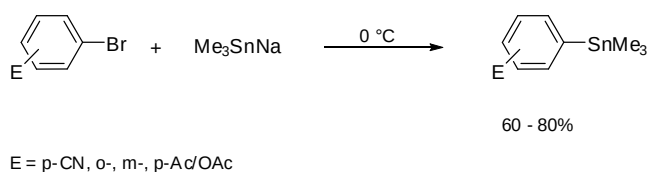


Abbildung 2.2 Darstellung funktionalisierter Arylstannane mittels Umsetzung eines Stannylanions mit Arylbromiden.

Über die stereospezifische Addition von Kupfer-Zinn-Verbindungen an eine Dreifachbindung kann eine Vielzahl an Vinylstannanen synthetisiert werden. Dabei wird die Stereochemie zum einen von den eingesetzten Kupfer-Reagenzien und zum anderen von den Reaktionsbedingungen bestimmt. Das im Verlauf der Reaktion gebildete Anion kann anschließend mit Elektrophilen abgefangen und das Produkt so auf die gewünschte Weise funktionalisiert werden (am Beispiel der Reaktion von Ph_3SnCu bzw. $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Cu}]\text{Li}$ mit Acetylen in Abbildung 2.3 dargestellt).¹⁴

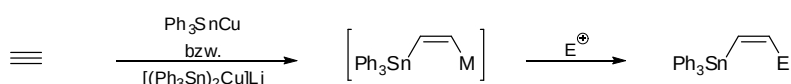


Abbildung 2.3 Darstellung funktionalisierter Vinylstannane über die stereospezifische Addition von Kupfer-Zinn-Verbindungen an Alkine.

Anhand der aufgeführten Reaktionen lässt sich das große Potenzial dieser Verbindungsklasse erkennen. Im Bereich der Funktionalisierung von Oligothiophenen kommt diese Synthesestrategie allerdings nur vereinzelt zum Einsatz.

Eine weitere wichtige Eigenschaft vieler Organozinnverbindungen, welche für die Oligothiophenchemie von deutlich größerer Bedeutung ist, besteht in der Möglichkeit der Aufreinigung. 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen bzw. ihre monostannylierten Analoga 2-Trimethylstannylthiophen und 5-Trimethylstannyl-2,2'-bithiophen lassen sich beispielsweise ohne weiteres aus n-Hexan umkristallisieren bzw. destillieren.^{15–17}

Abbildung 2.4 zeigt die „herkömmlichen“ Bedingungen zur Synthese von Stannylthiophenen. Im ersten Schritt wird die (un)substituierte Thiopheneinheit mit einer Lithiumbase bei tiefen Temperaturen deprotoniert und im zweiten Schritt mit einem Triorganostannylhalogenid versetzt.

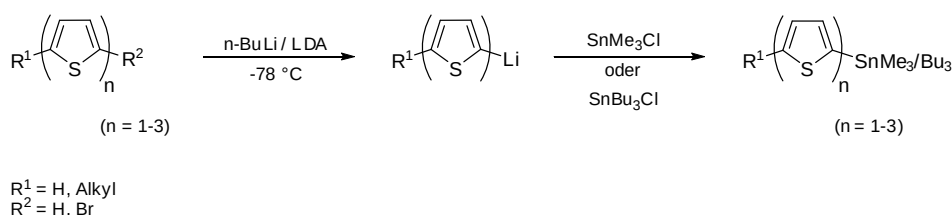


Abbildung 2.4 Standardmethode zur Darstellung von Stannylthiophenderivaten über eine Lithiierung im ersten, gefolgt von einer Ummetallierung im zweiten Schritt.

Alternativ kann auch ein Halogen-Metall-Austausch vorgenommen werden, um die lithiierte Spezies zu generieren. Der auf diese Weise erhaltene Thiophenbaustein kann anschließend mit einer entsprechend funktionalisierten Verbindung in einer Kreuzkupplung umgesetzt werden. In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Publikationen, welche diese Synthesestrategie verfolgen.^{18–22} Das hierfür wohl am häufigsten verwendete Katalysatorsystem ist Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(II) [Pd(PPh₃)₄].^{15,23–25}

Neben den aufgeführten Vorteilen bezüglich Reaktionsführung, Stereokontrolle und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen beinhaltet das Arbeiten mit Organozinnreagenzien jedoch einen wesentlichen Nachteil gegenüber den meisten anderen bekannten Kreuzkupplungsreaktionen: Eine außerordentlich hohe Toxizität. Daher ist beim Umgang mit Organozinnreagenzien im Laboralltag besondere Sorgfalt geboten und nach Möglichkeit sollte die gewählte Syntheseroute durch eine andere, adäquate Route ersetzt werden.

Suzuki-Reaktion

Neben der Stille-Reaktion stellt die Suzuki-Reaktion eine der leistungsfähigsten Kupplungsreaktionen dar. Auch sie besticht durch ihre hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, ihre Stereoselektivität und die einfache selektive Darstellung von Bororganyle. Analog zur Darstellung der Organozinn-derivate im Rahmen der Stille-Kupplung, sind auch die Bororganyle auf unterschiedlichen Wegen zugänglich. Eine der weitverbreitetsten Methoden ist dabei die Hydroborierung von Alkenen bzw. Alkinen. Je nach Wahl der beteiligten Reaktionspartner und -bedingungen können im Falle der Hydroborierung von Alkinen terminale oder interne, (E)- oder (Z)-Alkenylborate erhalten werden.²⁶ Darüber hinaus werden 2,2-Diorganoborate über die sogenannte Haloborierung von terminalen Alkinen dargestellt. Dies geschieht im ersten Schritt durch eine Bromoborierung, bevor sich im zweiten Schritt eine Pd-katalysierte Substitution des β-Halogens mit einem Organozinn-Reagenz anschließt (siehe Abbildung 2.5).²⁷

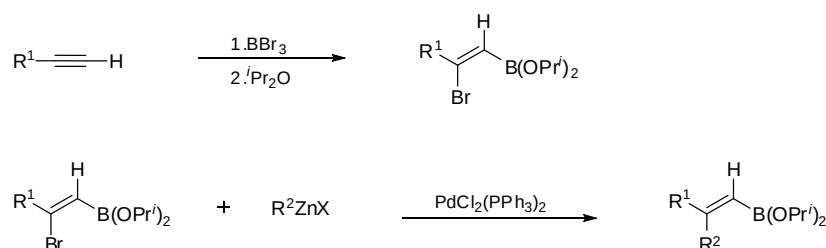


Abbildung 2.5 Haloborierung terminaler Alkine: Bromoborierung gefolgt von einer Pd-katalysierten Substitution des β-Halogens mit einem Organozinnreagenz.

Die für die Darstellung von Oligothiophenen gebräuchlichste Methode stellt auch gleichzeitig eine der einfachsten dar. Analog zur Darstellung von Organostannylen aus Abbildung 2.4 wird Thiophen bzw. dessen Derivat zunächst bei tiefen Temperaturen lithiiert und nachfolgend mit einem Bororganyl zur Reaktion gebracht. Die so erhaltenen Thienylboronsäuren bzw. Thienylboronsäureester können in vielen Fällen, in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster, ebenfalls destillativ oder chromatographisch aufgereinigt werden. Der große Vorteil in der Verwendung von Bororganylen besteht in ihrer weitaus geringeren Toxizität im Vergleich zu Organozinnverbindungen.

Nachdem Suzuki²⁸ und Miller²⁹ in den Jahren 1981 bzw. 1984 die Pd-katalysierte Kreuzkupplung von Phenylboronsäure (und Derivaten) mit Phenylbromiden publizierten, war es Gronowitz³⁰ der 1990 mit seiner Untersuchung zur Kupplung von Heterocyclen das Interesse an der Suzuki-Reaktion zum Aufbau von Oligothiophenen weckte. So synthetisierten Geerts et al.³¹ eine Reihe von unsymmetrisch alkylsubstituierten Terthiophenen via Suzuki-Kupplung, allerdings in moderaten Ausbeuten (~50%) und einem nicht zu vernachlässigenden Anteil an Homokupplungsprodukt ($\geq 10\%$). In deutlich höheren Ausbeuten (zwischen 84% und 98%) in den einzelnen Kupplungsschritten gelangen dagegen Keavin et al.³² die Darstellung von α -Fluorenyl oligothiophenen bis hin zum Pentamer. Die Suzuki-Kupplung ist dabei nicht alleine auf die „klassische“ Reaktionsführung begrenzt, sondern kann auch Mikrowellen-assistiert durchgeführt werden. Barbarella et al.^{33,34} untersuchten hierzu die Synthese von Quinque- und Sexithiophen sowohl gänzlich ohne Lösungsmittel als auch in flüssiger Phase. In beiden Fällen konnten zufriedenstellende Ausbeuten erzielt werden. Unter Einsatz von Lösemittel konnte die Ausbeute jedoch von 74% auf 85% gesteigert werden. Der Vorteil von Mikrowellen-gestützten Reaktionen liegt aber nicht allein in den zu erzielenden hohen Ausbeuten, sondern vor allem auch in der kurzen Reaktionszeit, dem geringen Anteil an gebildetem Nebenprodukt und dem damit verbundenen, verhältnismäßig geringen Aufwand, welcher für die Aufarbeitung erbracht werden muss.

Allgemeiner Katalysezyklus

Betrachtet man die elementar beteiligten Schritte, so verlaufen die im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Kreuzkupplungsmethoden alle nach dem gleichen Muster. In Abbildung 2.6 ist der allgemeine Katalysezyklus dargestellt:

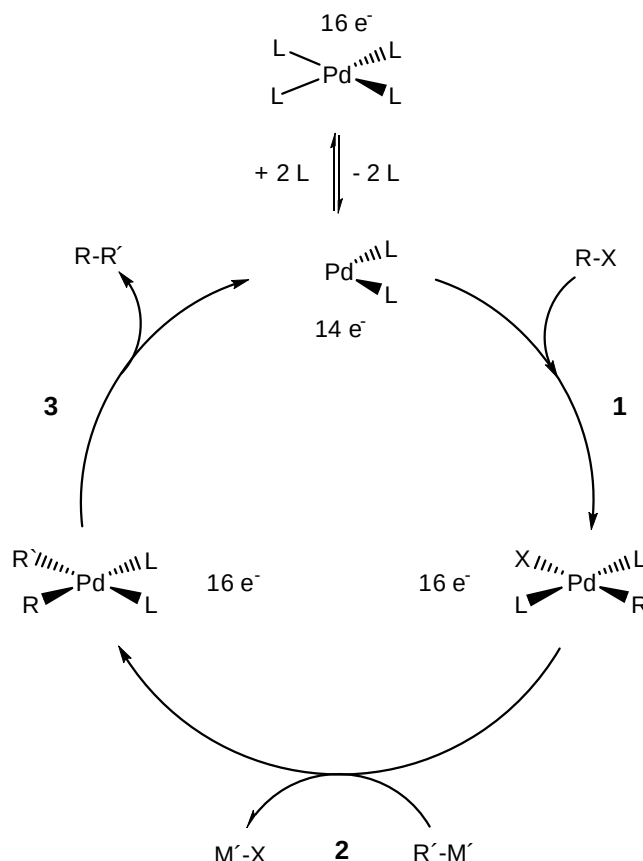


Abbildung 2.6 Allgemeiner Katalysezyklus Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplungen.

Den eigentlichen Katalyseschritten vorgelagert ist die in situ Generierung der aktiven Katalysatorspezies. Zumeist werden die Übergangsmetalle in Oxidationsstufe II in die Reaktion eingebracht und zu einer $\text{ÜM}(0)$ -Spezies reduziert. Dies geschieht im Regelfall durch Abspaltung eines oder mehrerer Liganden. Nachfolgend kommt es zur sogenannten oxidativen Addition (Schritt 1), in deren Verlauf die entstandene $\text{ÜM}(0)$ -Spezies unter Bildung eines trans- σ - $\text{ÜM}(II)$ -Komplexes in eine Kohlenstoff-Halogen- oder Kohlenstoff-Triflat-Bindung insertiert. Die Insertion ist abhängig von der potenziellen Abgangsgruppe ($\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} \gg \text{Cl}$) und meist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Schritt 2 stellt die Transmetallierung dar. Hier wird die metallierte Aryl-Komponente auf den Katalysatorkomplex übertragen, der nun beide miteinander zu verknüpfenden Bausteine enthält. An dieser Stelle unterscheiden sich die vorgestellten Kupplungsreaktionen voneinander. Während es bei der

Kumada- und der Stille-Reaktion unmittelbar zu einer trans/cis-Isomerisierung kommt, sind bei der Suzuki-Kupplung basische Bedingungen erforderlich, damit die Transmetallierung stattfinden kann. Die reduktive Eliminierung, welche letztlich sowohl das Produkt als auch die aktive Katalysatorspezies freisetzt, bildet den abschließenden Schritt des Katalysezyklus.

Die Notwendigkeit einer Base im Verlauf der Suzuki-Reaktion machten sich Feast et al.³⁵ zu Nutze, indem sie den Aufbau eines amphiphilen Sexithiophens mit einem bereits Boronsäureester-funktionalisierten Thiophenbaustein via Stille-Kupplung umsetzten (Abbildung 2.7).

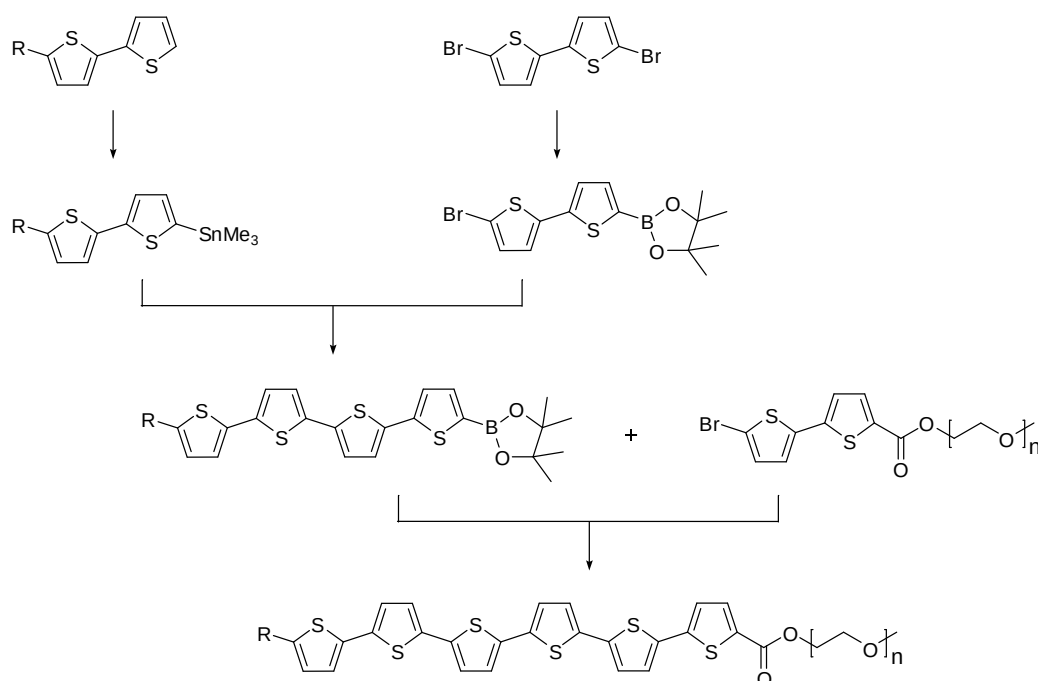


Abbildung 2.7 Synthese eines amphiphilen Sexithiophenderivats mittels Stille- und Suzuki-Kupplung. Die Stille-Kupplung findet unter Beibehalt der Boronsäureesterfunktion statt.

Unter den milden neutralen Bedingungen kommt es nicht zu einer Konkurrenzreaktion der beiden funktionellen Gruppen, sodass das entstehende Produkt im nächsten Reaktionsschritt in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt werden kann. Dies verdeutlicht noch einmal die Leistungsfähigkeit und den breiten Einsatzbereich Übergangsmetall-vermittelter Kreuzkupplungen.

2.1.2 Ringschlussreaktionen acyclischer Vorstufen

Ein auch im Rahmen dieser Arbeit verfolgter Ansatz, ist die Cyclisierung von 1,4-Diketonen. Zur Darstellung der 1,4-Diketo-Verbindungen werden im Wesentlichen zwei Reaktionswege

verfolgt. Zum einen die in Abbildung 2.8 gezeigte Stetter-Routen und zum anderen die in Abbildung 2.9 dargestellte Friedel-Crafts-Routen.

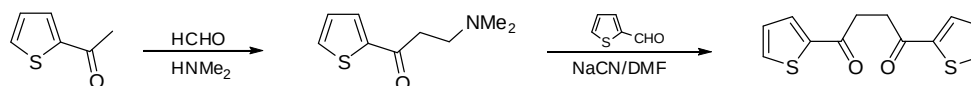


Abbildung 2.8 Stetter-Variante zur Darstellung von 1,4-Diketo-Verbindungen.

Im ersten Schritt wird 2-Acetylthiophen mit Formaldehyd und Dimethylamin in einer Mannich-Reaktion zur korrespondierenden Mannichbase 3-Dimethylamino-1-(2-thienyl)propanon umgesetzt. Die nachfolgende Stetter-Reaktion mit dem in situ gebildeten Cyanhydrin von 2-Thiophencarbaldehyd liefert schließlich das gewünschte 1,4-Butandion in ordentlichen Ausbeuten bis zu 70 %.^{36,37}

Die Friedel-Crafts Route führt über Succinylchlorid, welches unter Verwendung von Aluminiumchlorid als Lewis-Säure mit Thiophen bzw. Bithiophen zur Reaktion gebracht und auf diese Weise zum entsprechenden 1,4-Diketon umgesetzt wird.

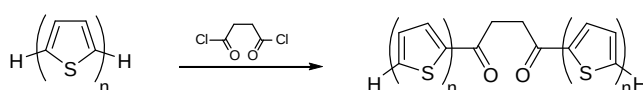


Abbildung 2.9 Friedel-Crafts-Routen zur Darstellung von 1,4-Diketo-Verbindungen.

Sowohl das potenzielle Terthiophen als auch Quinquethiophen konnten auf diese Weise in hohen Ausbeuten (87% bzw. 92%) erhalten werden.³⁸ Höhere Homologe sind mit dieser Strategie allerdings nicht zugänglich, da es vermehrt zur Ausbildung eines Lactons kommt. Die in Abbildung 2.10 dargestellte Cyclisierung der erhaltenen 1,4-Diketone wird letztlich durch den Einsatz schwefelhaltiger Reagenzien, wie Schwefelwasserstoff (H_2S)/HCl, P_2S_5 oder Lawessons Reagenz vollzogen.^{36,39–42}

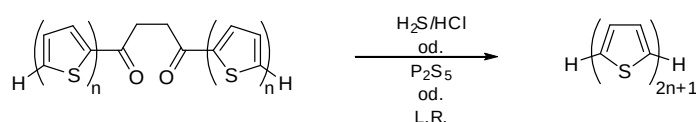


Abbildung 2.10 Ringschlussreaktion von 1,4-Diketo-Verbindungen zu α -Oligothiophenen.

Neben den beschriebenen Varianten zur Darstellung von α -Oligothiophenen existieren noch weitere, wie beispielsweise die Cyclisierung von Diacetylenen mit Natriumsulfid oder

Schwefelwasserstoff.^{43,44} Auch eine Aromatisierung von Tetrahydrothiophenderivaten wurde bereits durchgeführt.⁴³

2.2 Organischer Feldeffekttransistor

Waren organische Feldeffekttransistoren (OFETs) vor ca. 25 Jahren noch mehr oder weniger ausschließlich Gegenstand universitärer Forschung, hat sich diese Situation bis heute grundlegend geändert. Die Aussicht, durch einfache Verfahren wie Schleuderbeschichtungen, Stempel- oder Druckprozessierung und Abscheidung aus Lösung, leichte, kostengünstige elektronische Bauteile zu fertigen, die noch dazu auf flexible Substrate aufgebracht werden können, weckte zunehmend auch industrielles Interesse. In gleichem Maße wie das Interesse stieg, verbesserten sich mit der Zeit auch die Leistungsmerkmale.

Der grundlegende Aufbau eines OFETs ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Komponenten, aus denen sich dieser zusammensetzt, sind im Einzelnen:

- eine organische Halbleiterschicht
- zwei Elektroden, Source (Quelle) und Drain (Abfluss), welche mit der Halbleiterschicht in direktem Kontakt stehen
- eine Isolatorschicht
- eine durch die Isolatorschicht vom organischen Halbleiter sowie von Source und Drain getrennte Gate-Elektrode.

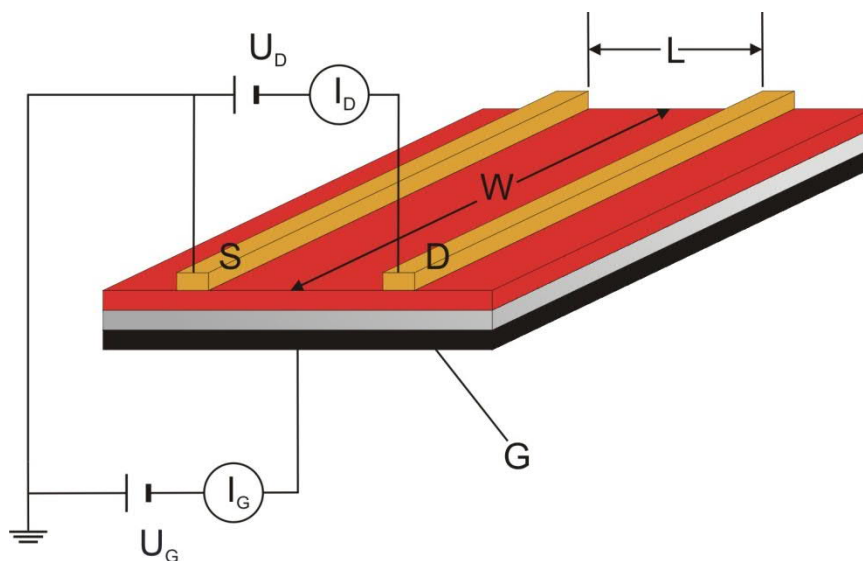


Abbildung 2.11 Schematischer Aufbau eines OFETs (schwarz: Gate-Elektrode, grau: Substrat/Dielektrikum, rot: Halbleiter, gold: Source- bzw. Drain-Elektrode).

Source- und Drain-Elektrode bestehen zumeist aus Gold. Als Dielektrikum wird häufig SiO_2 eingesetzt oder auch Isolatorpolymere mit hoher Kapazität wie Polyvinylphenol, Polyvinylalkohol, Polyimid oder Polymethylmethacrylat.⁴⁵ Als Material für die Gate-Elektrode findet zumeist hochdotiertes Silizium Verwendung.

Wird eine Spannung U_G (negativ im Fall von p-Halbleitung; positiv im Fall von n-Halbleitung) an die Gate-Elektrode angelegt, bildet sich ein elektrisches Feld vertikal zum Dielektrikum und der Halbleiterschicht aus und induziert so eine Akkumulation an Ladungsträgern (Löcher bei negativer Spannung, Elektronen bei positiver Spannung) in der Halbleiterschicht an der Grenzfläche zum Dielektrikum. Der sogenannte Kanal der Länge L , eingeschlossen durch Source- und Drain-Elektrode, ist nun ausgebildet. Das Anlegen einer Spannung U_D an der Drain-Elektrode führt dann zum Transport von Ladungsträgern zwischen Source- und Drain-Elektrode. Durch Variation der Gate-Spannung U_G kann nun die Menge der induzierten Ladungsträger und somit die Stromstärke gesteuert werden.

Die charakteristischen Kenngrößen eines OFETs sind die Schwellspannung U_T (T für threshold = Schwelle), das An/Aus-Verhältnis I_{an}/I_{aus} und die Ladungsträgermobilität μ_{FET} .⁴⁵ Durch Verunreinigungen des Halbleitermaterials sowie Korn- bzw. Domänengrenzen innerhalb der Halbleiterschicht entstehen sogenannte Ladungsträgerfallen (Trap) variabler Tiefe, die zunächst mit Ladungsträgern gefüllt werden müssen, bevor ein Strom fließen kann. Die Schwellspannung U_T beschreibt nun genau die minimal anzulegende Spannung U_G , die benötigt wird, um alle Fallenzustände zu füllen und einen Stromfluss im Kanal zu ermöglichen.

Das An/Aus-Verhältnis ist definiert als das Verhältnis des Source-Drain-Stromflusses I_{an} bei U_{Gmax} und I_{aus} bei maximaler Gate-Spannung $U_G = 0$. Um beispielsweise RFIDtags in integrierten Schaltungen unterscheiden und ansteuern zu können, ist ein An/Aus-Verhältnis zur Unterscheidung der Zustände „0“ und „1“ > 10 erforderlich.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} ist ein Maß für die durchschnittliche Geschwindigkeit, mit der sich ein Majoritätsladungsträger durch den Leitungskanal bei angelegtem elektrischem Feld entlang diesem bewegt. Für die Bestimmung von μ_{FET} werden Kennlinien herangezogen. Diese erhält man durch Auftragung von I_{SD} gegen U_{SD} bei unterschiedlichen Gate-Spannungen U_G . Wie aus Abbildung 2.12 ersichtlich, lassen sich diese in einen linearen und einen Sättigungsbereich unterteilen. Bei kleiner Spannung U_{SD} steigt die Stromstärke I_{SD} zunächst linear an, um bei höherer Spannung in den Sättigungsbereich überzugehen. Im linearen Bereich kann das Verhalten durch Gleichung (1) wiedergegeben werden,

$$I_{SDlin} = \left(\frac{W}{L}\right) \mu_{FET} C_i (U_G - U_T - U_{SD}/2) U_{SD} \quad (1)$$

wobei W (engl. width = Breite) die Kanalbreite (gegeben durch die Breite von Source- und Drain-Elektrode), L die Kanallänge und C_i die Kapazität pro Flächeneinheit der Isolatorschicht darstellen. Der Sättigungsbereich lässt sich durch Gleichung (2) beschreiben:

$$I_{SDsat} = (W/2L)\mu_{FET} C_i (U_G - U_T)^2 \quad (2)$$

Durch Auftragung des Source-Drain-Stroms I_{SD} gegen die Gate-Spannung bei konstanter Drain-Spannung U_D lässt sich für den linearen Bereich die Ladungsträgerbeweglichkeit direkt aus der Steigung der so erhaltenen Transferkennlinie bestimmen. Analog dazu lässt sich μ_{FET} aus der Auftragung von $\sqrt{I_D}$ gegen U_G bestimmen.

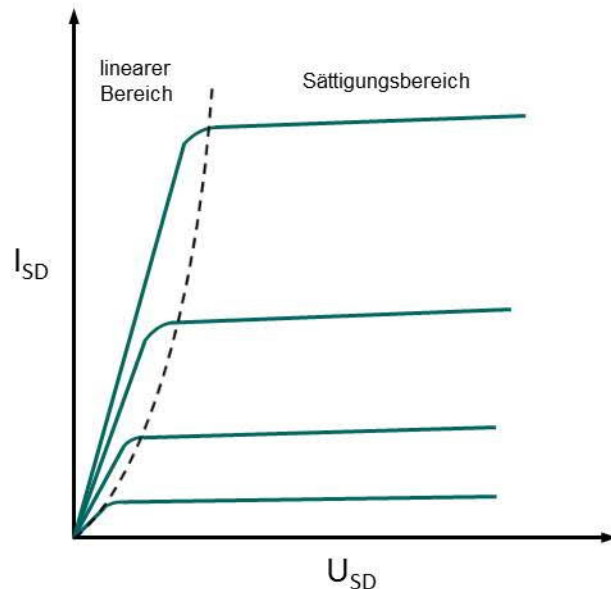


Abbildung 2.12 Schematische Darstellung eines Kennlinien-Diagramms zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität μ_{FET} . Die Strom-Spannungskurven (cyan) wurden bei unterschiedlichen Gate-Spannungen U_G aufgenommen. Sie lassen sich in einen linearen und einen Sättigungsbereich unterteilen. Die Bestimmung von μ_{FET} erfolgt für beide Bereiche getrennt voneinander.

Die Werte der Ladungsträgerbeweglichkeiten für Oligothiophene reichen mit bis zu $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an die von amorphem Silizium heran.⁴⁶ Allerdings werden die für kristallines Silizium erreichten Werte um $500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ladungsträgermobilität bei Lochleitung) mit organischen Materialien wohl nie erlangt werden können.^{47–49}

Die erläuterten Leistungsmerkmale, sind nicht alleine materialspezifische Eigenschaften, sondern hängen von diversen Faktoren ab. Die Basis bilden zunächst möglichst hoch geordnete Systeme, innerhalb derer sich die Ladungsträger möglichst störungsfrei bewegen können. Zudem spielt die Wahl der Elektroden eine wichtige Rolle, um im Zusammenwirken mit dem organischen Halbleitermaterial eine möglichst effiziente Injektion der Ladungsträger zu gewährleisten. Das Dielektrikum beeinflusst zum einen das erzeugte elektrische Feld und zum anderen, in Abhängigkeit seiner Oberflächenbeschaffenheit, die Strukturbildung des Halbleiters. Darüber hinaus können an der Grenzfläche zur Leiterschicht Ladungsträgerfallen entstehen.⁴⁹ Weitere wichtige Aspekte, neben der Wahl eines geeigneten Substrats, bilden die Prozessierung und der dafür vorgesehene Temperaturbereich. Auch ein nachträgliches Tempern der Halbleiterschicht kann vorgenommen werden, um optimale strukturelle Bedingungen zu erhalten.^{22,50}

OFETs können in unterschiedlichen Modifikationen realisiert werden. Abbildung 2.13 zeigt zwei mögliche Modifikationen.

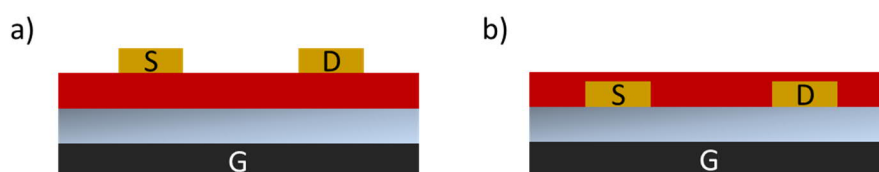


Abbildung 2.13 a) Top-Kontakt-Modifikation und b) Bottom-Kontakt-Modifikation eines OFETs (schwarz: Gate-Elektrode, grau: Dielektrikum, rot: Halbleiter, gold: Source- bzw. Drain-Elektrode)

Bei der sogenannten Top-Kontakt-Modifikation (Abbildung 2.13 a) – bei Top-Kontakt befinden sich Source- und Drain-Elektrode auf dem halbleitenden Material – kann es beim Aufdampfen der Elektroden auf die Halbleiterschicht zwar zu einer Diffusion von Metallatomen in das organische Material kommen, dieser Effekt lässt sich durch Herabsetzen der Arbeitstemperatur jedoch minimieren.⁵¹ Im Falle einer Bottom-Kontaktierung (Abbildung 2.13 b)) – bei Bottom-Kontakt befinden sich die Elektroden auf dem Substrat und der Halbleiter wird darüber abgeschieden – kann es allerdings zu Kontaktproblemen zwischen den einzelnen Komponenten kommen. Dies führt in der Folge zu einer Herabsetzung der Leistung des OFETs. Generell zeigen OFETs in Top-Kontakt-Anordnung bessere Leistungswerte als solche in Bottom-Kontakt-Anordnung.⁵²

2.3 Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren

Der detaillierte Mechanismus des Ladungstransportes innerhalb organischer Materialien ist nach wie vor Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Forschung und Diskussion. Die Theorien bewegen sich im Bereich zwischen Bänder-Modell und „Hopping-Prozess“. Einigkeit herrscht hingegen weitgehend darüber, dass sich im OFET die wesentlichen Prozesse innerhalb der ersten Schichte(n) des Halbleiters (relativ zum Dielektrikum) abspielen.^{53,54}

Klassische anorganische Halbleiter, wie Germanium oder Silizium, zeichnen sich durch kovalente oder ionischen Bindungen aus. Dies führt zu einem hohen Überlappungsgrad der Atomorbitale untereinander (widergespiegelt durch das Resonanz- oder Transferintegral) und letztlich zur Ausbildung von Energiebändern erlaubter Zustände (Valenz- bzw. Leitungsband) und verbotener Zonen (Bandlücke). Deren Breite liegt in einem Bereich von mehreren eV und ermöglicht somit einen mehr oder weniger ungehinderten Transport der Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) durch das Material.

Die Bindungsverhältnisse in organischen Molekulkristallen unterscheiden sich wesentlich von denen in anorganischen Halbleitern. Kovalente Bindungen erstrecken sich nicht über den gesamten „Kristall“, sondern beschränken sich auf das einzelne Molekül.^{55,56} In diesem Bereich ermöglicht das orthogonal dazu ausgebildete delokalisierte π -System einen ungehinderten Transport von Ladungsträgern. Eine Bandstruktur, die einen Ladungstransport über die Grenzen des einzelnen Moleküls hinweg ermöglicht, wird jedoch aufgrund der nur schwachen intermolekularen Wechselwirkungen, (Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen) im Regelfall nicht ausgebildet (Van-der-Waals-Wechselwirkungen fallen schnell mit zunehmender Entfernung ($1/r^6$) ab). Lediglich in einkristallinen organischen Materialien lassen sich schmale Energiebänder – typischerweise in der Größenordnung von 10-100 meV – beobachten.^{55,57} Die meisten organischen Halbleitermaterialien liegen allerdings in amorpher Form vor, so dass nur eine Nahordnung, jedoch keine Fernordnung beobachtet werden kann. Neben der aufwendigen Darstellung von Einkristallen stellt darüber hinaus der Verlust an Flexibilität im Vergleich zu amorphen Materialien ein großes Problem im Rahmen der Prozessierung dar.

Die Analoga zu Valenz- und Leitungsband im anorganischen Halbleiter findet man im organischen Halbleiter im höchsten besetzten (HOMO: highest occupied molecular orbital) bzw. im niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital).⁵⁸ Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen auf intermolekularer Ebene bleiben diese indes auf das individuelle Molekül lokalisiert. Vereinfacht lässt sich der daraus resultierende „Polaronen-Hüpfprozess“ dann wie folgt beschreiben.^{49,53,55} Besetzt ein

Ladungsträger in einem Molekül einen lokalisierten Zustand, führt dies zwangsläufig zu einer Polarisierung seiner Umgebung. Die daraus resultierende Deformation des Gitters bildet in Verbindung mit dem Ladungsträger ein Quasiteilchen, das sogenannte Polaron, mit einer den Ladungstransport hemmenden, hohen Lokalisierungsenergie. Der Transport des Ladungsträgers von einem lokalisierten Zustand in einen anderen, kann nun durch Überwindung der Potenzialbarriere zwischen diesen beiden Zuständen erfolgen. Die dafür notwendige Aktivierungsenergie wird durch thermische Anregung aufgebracht. Dies führt zu einer Abhängigkeit des Ladungstransports von der Temperatur, welche sich durch Gleichung (3) ausdrücken lässt.

$$\mu \propto T^{-n} e^{-\Delta E/kT} \quad (3)$$

ΔE ist die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Zielniveau, k die Boltzmannkonstante und der Exponent n liegt je nach betrachtetem Modell zwischen 0 und 4.⁵³ Die Temperaturabhängigkeit des Hopping-Transports (engl. Hopping = Hüpfen) unterscheidet sich vom Bänder-Modell anorganischer und einkristalliner, organischer Halbleiter. Steigende Temperatur führt sowohl in organischen als auch in anorganischen Materialien zunächst zu einer Zunahme der Gitterschwingungen (Phononen). Während es bei gewöhnlichen Halbleitern (mit ausgebildeter Bandstruktur) dann in der Folge zu einer Zunahme der Streuevents der Ladungsträger an den Phononen und somit zu einer verminderten Ladungsträgerbeweglichkeit kommt, unterstützen diese in organischen Halbleitern den Hopping-Transport.^{53,55}

Entscheidende Bedeutung für den erläuterten Prozess besitzt der Wert des Transferintegrals.⁵⁹ Ist dieser hoch, d.h. es liegt ein hoher intermolekularer Überlappungsgrad der π -Orbitale vor, so steigt die Wahrscheinlichkeit für das Hüpfen eines Ladungsträgers von einem Zustand zu einem anderen und die Ladungsträgermobilität nimmt zu.⁶⁰ Hieraus ergibt sich die Anisotropie des Ladungsträgertransports. Dem Ladungsträger ist es möglich, sich entlang der Molekülachse, entlang einer Molekülschicht oder gar zwischen Molekülschichten zu bewegen. Die beiden letztgenannten Möglichkeiten zeigen dabei eine starke Abhängigkeit von intermolekularen Wechselwirkungen. Die Vorzugsrichtung des Ladungstransports ergibt sich aus der Richtung des angelegten elektrischen Feldes. Für einen OFET, bei dem der leitende Kanal zwischen den beiden Elektroden Source und Drain liegt, ist daher eine orthogonale Ausrichtung der organischen Moleküle auf dem Dielektrikum und eine daraus resultierende parallele Anordnung des π -Systems erstrebenswert (Abbildung 2.14).^{49,52} Um eine entsprechende Molekülorientierung sowie eine möglichst hohe Ordnung zu gewährleisten und infolgedessen

die Vorzugsrichtung des Stromtransports gezielt zu nutzen, liegt das experimentelle Interesse vor allem in der chemischen Modifikation der Moleküle, dem sogenannten Molecular Design.

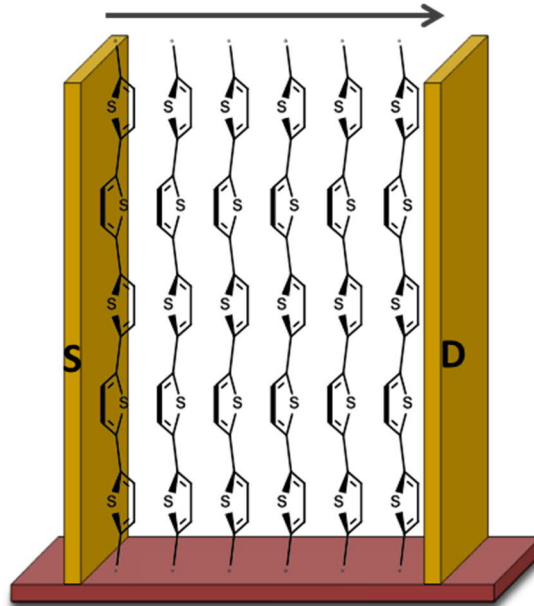


Abbildung 2.14 Richtung des Ladungsträgertransport in einem OFET bei orthogonaler Ausrichtung der Moleküllängsachse zum Substrat.

2.4 Selbstassemblierung von Oligothiophenen

Selbstassemblierung stellt einen der zentralen Begriffe der heutigen Welt der Naturwissenschaften dar: Angefangen mit der Faszination, die eine, wie es zunächst scheint, aus dem Nichts entstehende Ordnung auf den Menschen ausübt, über die Assemblierung lebender Zellen, deren Verständnis grundlegend mit dem Verständnis des Lebens verbunden ist, weiter über dynamische, selbstheilende Materialien bis hin zu neuen, praktischen Strategien zur Schaffung von Nanostrukturen.⁶¹ Der Begriff selbst wird vor allem im Deutschen häufig mit Selbstorganisation gleichgesetzt und tatsächlich sind die Grenzen innerhalb des wissenschaftlichen Alltags fließend. Eine exakte Unterscheidung wird auch in entsprechenden Fachpublikationen nur selten vorgenommen. Streng genommen, bezeichnet Selbstorganisation die Bildung von Nichtgleichgewichtsstrukturen. Das System befindet sich folglich nicht in einem thermodynamischen (energetischen) Minimum. Selbstassemblierung hingegen beschreibt Prozesse, die an bereits vorhandene, separate, ungeordnete Komponenten anknüpfen. Die Prozesse sind reversibel und können durch entsprechendes Design gesteuert werden.⁶¹ Ein auf diese Weise gebildetes System befindet sich in einem thermodynamischen (energetischen) Minimalzustand.⁶²

Selbstassemblierung lässt sich in zwei Formen unterteilen, die dynamische und die statische. Die dynamische Selbstassemblierung beschreibt Systeme, in welchen die, für die Bildung der Strukturen oder Muster zwischen den einzelnen Komponenten, verantwortlichen Wechselwirkungen nur dann auftreten, wenn das System mit seiner Umgebung Energie austauschen kann.⁶¹ Wird der Austausch unterbrochen, zerfällt das System.

Statische Selbstassemblierung schließt Systeme ein, die sich in einem globalen oder lokalen Gleichgewicht befinden und keine Energie zur Erhaltung dieses Zustands, wohl aber zur Bildung der geordneten Struktur benötigen können. Befinden sie sich einmal in diesem Zustand, so ist dieser stabil. In diesen Bereich fällt auch die Bildung hochgeordneter Festkörperstrukturen und Filme der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Oligothiophene.

Aus der Sicht der Chemie steht vor allem das Design der Verbindungen im Vordergrund. Ein wesentliches Problem, das sowohl bei Polymeren als auch bei Oligomeren auftritt, stellt das Löslichkeitsverhalten dar. Unsubstituierte Verbindungen weisen zumeist eine sehr begrenzte Löslichkeit in herkömmlichen organischen Solventien auf. Abhilfe kann der Einsatz von löslichen Vorstufen des selbst unlöslichen Halbleitermaterials oder die Einführung von löslichkeitsvermittelnden Substituenten schaffen.⁴⁵ Die Einführung eines Substituenten am Rückgrat eines Oligothiophens führt dabei aufgrund des sterischen Anspruchs unweigerlich zu einer Verdrillung der Thiopheneinheiten, die die intra- und intermolekularen

Wechselwirkungen negativ beeinflussen und auf diese Weise zu einem verminderten Ladungstransport führen. Werden Oligothiophene dagegen terminal substituiert, nimmt ihre Löslichkeit zwar nicht in gleichem Maße zu, die Störung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen wird jedoch auf ein Minimum reduziert und gleichzeitig über die Wechselwirkungen der Substituenten untereinander die Selbstassemblierung beeinflusst.

Da sich die hier vorliegende Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung von α,ω -substituierten Oligothiophenen auseinandersetzt, soll im folgenden Abschnitt ein Überblick über die Entwicklung und Forschung in diesem Bereich gegeben werden.

2.4.1 Unsubstituierte Oligothiophene

Die Basis der Forschung im Bereich der Oligothiophene bildeten zunächst α -verknüpfte, unsubstituierte Verbindungen mit drei bis acht Thiopheneinheiten. Durch die Erkenntnisse von Garnier et al.,^{63,64} nach denen eine höhere Konjugationslänge auch entsprechend bessere Ladungsträgermobilitäten fördert, lag das Hauptaugenmerk vorerst auf $\alpha 6T$. Die höheren Homologen, vor allem $\alpha 8T$, sind synthetisch rein nur unter großem Aufwand zugänglich, äußerst schlecht löslich und in der Folge auch nur schwer zu prozessieren.

Bereits 1990 gelang es der gleichen Gruppe, einen Dünnschichttransistor aus rein organischem Material zu realisieren.⁶⁵ Daraufhin galt es, das für den Ladungsträgertransport so entscheidende Ordnungsverhalten im Festkörper bzw. Film näher zu untersuchen. Dazu wurden die drei in Abbildung 2.15 dargestellten Sexithiophenderivate, α -Sexithiophen ($\alpha 6T$), β,β' -Dihexylsexithiophen (β,β' DH6T) und α,ω -Dihexylsexithiophen (α,ω DH6T) zunächst synthetisiert und im Anschluss charakterisiert.⁶⁶ Die zu diesem Zweck benötigten Kristalle wurden durch ein aufwendiges Sublimationsverfahren gewonnen.

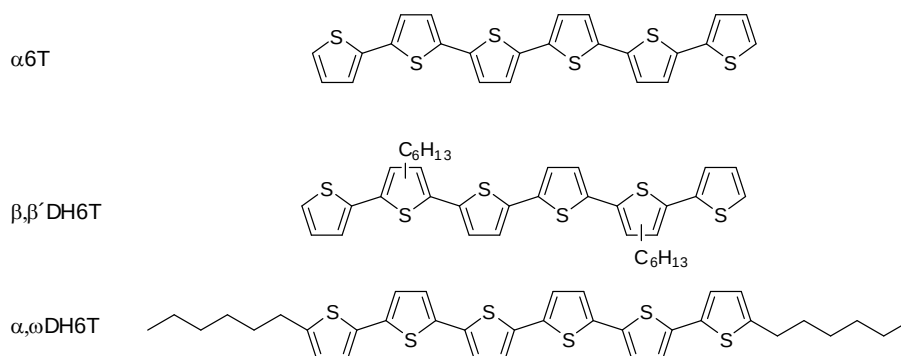


Abbildung 2.15 Drei der am intensivsten studierten Oligothiophenderivate: α -Sexithiophen ($\alpha 6T$), β,β' -Dihexylsexithiophen (β,β' DH6T) und α,ω -Dihexylsexithiophen (α,ω DH6T).

Röntgenkristallographische Messungen bestätigten die bereits im Jahr 1991 von Gavezotti und Filippin mittels Rechnungen vorhergesagte „Fischgrätenstruktur“ (engl. herringbone, HB) für α 6T und α,ω DH6T.⁶⁷ Bei diesem Packungsmotiv, welches unter anderem auch für alle weiteren unsubstituierten α -verknüpften Oligothiophene gefunden wurde, sind die Moleküle innerhalb einer Schicht parallel („face to face“) oder verdreht („edge to face“) und die Schichten zueinander gewinkelt angeordnet (Abbildung 2.16). Im Falle von α 6T beträgt der Winkel zwischen zwei benachbarten Molekülen einer Schicht 31° .^{68,69} Zwei benachbarte Schichten einer HB-Struktur schließen einen Winkel von typischerweise 40 - 60° relativ zur Molekülachse ein. Der Ursprung eines solchen Packungsmotivs ist in der Balance aus attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen der π -Orbitale benachbarter Moleküle zu suchen. Werden die Kristalle durch Abkühlen aus der Schmelze erzeugt, so bildet sich auch in diesem Fall eine HB-Struktur aus. Die beiden Kristalle weisen jedoch kleine Unterschiede in der Position und Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle auf.⁶⁸

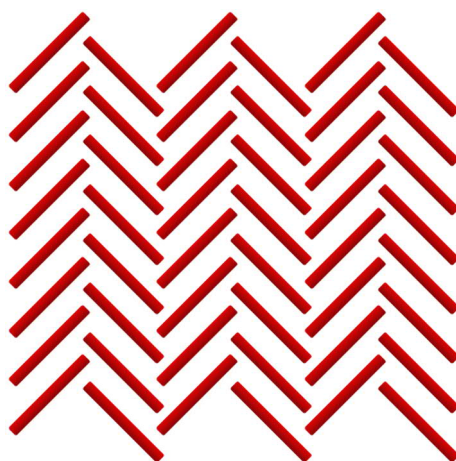


Abbildung 2.16 Schematische Darstellung der für Oligothiophene häufig gefundenen Fischgrätenstruktur.

Für β,β' DH6T konnte im Rahmen der zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Experimente keine klare Struktur im Festkörper gefunden werden. Dies deutet in Kombination mit der hohen Löslichkeit von bis zu 400 g L^{-1} in CHCl_3 und dem niedrigen Schmelzpunkt von 80°C auf den hohen Einfluss der lateralen Alkylsubstituenten auf die strukturellen und somit physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung hin.⁷⁰ Gleichzeitig zeigt dies jedoch auch den immensen Einfluss eines Substituenten am Rückgrat auf das Löslichkeitsverhalten von Oligothiophenen. Im Gegensatz zu β,β' 6T sind sowohl α 6T als auch α DH6T mit Werten um 1 g L^{-1} in CH_2Cl_2 bzw. CHCl_3 deutlich schlechter löslich. Auch die Schmelzpunkte liegen mit 280 bzw. 290°C für die beiden letztgenannten um 200°C über dem für β,β' 6T. Während der geringe Einfluss eines Substituenten in terminaler Position auf das Löslichkeits- und

Schmelzverhalten zunächst überraschte, ließ sich daraus aber gleichzeitig ableiten, dass diese Art der Funktionalisierung nicht zwangsläufig negative Auswirkungen auf die π - π -Wechselwirkungen hat, sondern sogar förderlich für das Selbstassemblierungsverhalten sein kann. Die Untersuchung des α DH6T-Films mittels Röntgenbeugung (XRD) bestätigte diese Annahme. Im Film fand sich eine hochgeordnete, weit ausgedehnte HB-Struktur wieder. Die Moleküle innerhalb einer Schicht nehmen dabei eine „edge to face“ Anordnung mit einem im Vergleich zu α 6T nur wenig größeren Winkel ein. Aus den Beugungsexperimenten konnten überdies auch Rückschlüsse auf die Ausrichtung der Moleküllängsachsen relativ zur Isolatorschicht gezogen werden. Daraus ergab sich, dass die α DH6T Moleküle nicht exakt vertikal auf der Substratoberfläche angeordnet sind, sondern einen Winkel $< 90^\circ$ mit dieser einschließen. Die Höhe einer Monolage berechnete sich zu 35.5 Å. Addiert man die Längen der beiden Hexylketten, unter Berücksichtigung des Van-der-Waals-Radius der Methylendgruppen, von je 9.3 Å und die Länge des Thiophenkerns von 20.2 Å, so erhält man für ein voll ausgedehntes, lineares System einen Wert von 38.8 Å. Die Differenz von 3.3 Å ergibt sich dann aus der gewinkelten Anordnung der Moleküle zum Substrat.

Um die exakte Konformation der α DH6T-Moleküle zu bestimmen, müssen sowohl Segregationsphänomene der molekularen Fragmente als auch daraus resultierende Einschränkungen bezüglich des Packungsverhaltens berücksichtigt werden.⁶⁹ Die Moleküle bauen sich aus zwei Untereinheiten auf, dem starren Thiophenrückgrat und den flexiblen Hexyl-Seitenketten. Tanford⁷¹ beschrieb bereits 1978 die Wechselwirkungen von starren, konjugierten Verbindungen und die Aggregation von lipophilen Gruppen als entscheidenden Faktor beim Aufbau molekularer Verbände. Dabei spielen die Thermodynamik der freien Mischungsenthalpie sowie Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle und führen zu geordneten Strukturen aus Einheiten ähnlicher chemischer Natur. Im hier betrachteten Fall führt diese unterschiedliche chemische Natur – zum einen ein konjugiertes π -System zum anderen ein lipophiler Substituent – der beiden Untereinheiten zu einer Segregation. Anhand dieser Erkenntnisse konnte ein Winkel für die Lage der Molekülachse des Thiophenkerns im hier vorliegenden biphasigen Systems von 16° , in guter Übereinstimmung mit dem Beugungsexperiment, ermittelt werden.^{69,72}

Beim Übergang von unsubstituiertem α 6T zu terminal hexylsubstituiertem α DH6T werden zwei wesentliche Unterschiede deutlich: Zum einen bildet letzteres nur eine Geometrie aus, während α 6T zwei ausbildet und zum anderen besitzen die mit α DH6T erzeugten Filme einen deutlichen höheren Ordnungsgrad, der sich darüber hinaus nicht nur auf kleine Domänen innerhalb eines Films beschränkt, sondern sich auf mesoskopische Maßstäbe ausdehnt. Diese

Effekte lassen sich letztlich nur auf den Einfluss der terminalen Alkylsubstituenten und die damit verbundenen intermolekularen Wechselwirkungen zurückführen.

Überdies sollte eine höhere Ordnung im Film auch höhere Ladungsträgermobilitäten zur Folge haben. Hierzu konstruierten Garnier et al.⁶⁶ Feldeffekttransistoren in Top-Kontakt-Modifikation und bestimmten die Mobilitäten für die drei zuvor charakterisierten Oligothiophenderivate. Das Experiment konnte die angestellten Überlegungen bestätigen. α 6T zeigte eine Mobilität von $\mu_{\text{FET}} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, α DH6T von $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, während für β, β' DH6T die Werte in diesem experimentellen Aufbau unterhalb des Detektionslimits lagen. Diese Daten unterstreichen noch einmal den Einfluss der Substituenten auf die Ordnung im Film und somit die Leistungsfähigkeit eines OFETs.

Auf Basis der gerade vorgestellten Forschungsergebnisse wurde in der Folgezeit die Entwicklung im Bereich der Selbstassemblierung durch Molekulares Design konsequent vorangetrieben. Drei Parameter können dabei grundsätzlich verändert werden:

- Länge des konjugierten Thiophenkerns
- Länge des Substituenten
- und die Natur des Substituenten

In Anknüpfung an vorangegangene Arbeiten, war es wiederum die Gruppe um Garnier, die einen OFET mit α DH8T als Halbleitermaterial publizierte und mit den Leistungsmerkmalen des unsubstituierten Analogons verglich.⁷³ Für beide Materialien wurden ähnliche Feldeffektmobilitäten im Bereich von 1×10^{-2} bzw. $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Die nur geringfügige Differenz wurde darauf zurückgeführt, dass α 8T (siehe Abbildung 2.17) durch Sublimationstechniken hoch rein erhalten und verarbeitet werden konnte, während α DH8T nicht im gleichen Maße aufgereinigt wurde und folglich zwar eine durch die Alkylsubstituenten induzierte hohe Ordnung im Film aufweist, jedoch sowohl kleinere strukturelle Defekte als auch leichte Verunreinigungen, nicht auszuschließen sind.^{74,75}

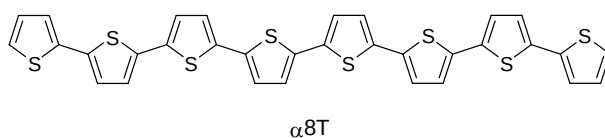


Abbildung 2.17 α -Octathiophen.

Parallel zu diesen Messungen wurden die Feldeffektmobilitäten von hoch reinem α 4T bzw. α 5T bestimmt.⁷⁶ Die Ergebnisse von $\mu_{\text{FET}} = 1.5 \times 10^{-3}$ bis $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lagen um einige Größenordnungen über den bisher für diese Verbindungen erzielten Werten. Gleichzeitig lässt

sich aus diesen hohen Werten schlussfolgern, dass die Länge des konjugierten π -Systems nicht die gewichtige Rolle einnimmt, die ihr bisher zugedacht war. Der durch die hohe Reinheit von α 4T und α 5T erzielte Grad an Ordnung im Film nimmt im Gegenzug offensichtlich an Bedeutung zu.

Der Vollständigkeit halber soll an diese Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass mit einkristallinen Verbindungen von α 6T und α 8T höhere Feldeffektmobilitäten als in den oben zitierten Publikationen zu erzeugen sind und auch bereits erzeugt wurden.⁷⁷ Die aufwendigen und somit kostspieligen Prozessierungsverfahren sowie die nur geringen Abmessungen, die mit einkristallinen organischen Materialien zu realisieren sind, machen diese allerdings aus ökonomischer Sicht im großtechnischen Maßstab gänzlich unattraktiv und so dienen sie meist zur Erforschung grundlegender Prozesse.

Im Gegensatz zur Forschungsgruppe um Garnier, die sich vorerst auf die Hexylsubstitution unter Variation der Oligomerlänge konzentrierte, untersuchten Katz et al.⁷⁸ den Einfluss unterschiedlich langer Alkylsubstituenten auf Oligothiophene identischer Länge. Die Motivation für diesen Ansatz lag nicht nur in der Verbesserung der Filmeigenschaften an sich, sondern zielte auch auf einfachere Prozessierungsverfahren, vor allem aus Lösung, ab. So besitzt α DH6T zwar eine deutlich höhere Löslichkeit als sein unsubstituiertes Pendant, jedoch immer noch nicht ausreichend, um Schleuderverfahren oder gar Druckverfahren zu verwirklichen. Die Einführung längerer Substituenten in Form von Dodecyl- bzw. Octadecylsubstituenten (Abbildung 2.18), sollte nun beides gewährleisten, eine hohe Ordnung im Film sowie ausreichende Löslichkeit, um das Material aus Lösung abzuscheiden. Überdies wurden zum Vergleich (siehe Abbildung 2.18: C4OC3 α 6T, C8OC3 α 6T) alkoxysubstituierte Oligomere synthetisiert, mit dem Ziel, die Löslichkeit weiter zu erhöhen und den elektronischen sowie sterischen Einfluss eines Heteroatoms in der Seitenkette zu untersuchen.

Alle Verbindungen wiesen im Film eine ähnliche, nahezu vertikale Ausrichtung der Moleküllängsachsen zum Substrat auf.⁷⁸ Das Heteroatom in der Seitenkette übt dabei nur einen sehr geringen Einfluss auf das Packungsverhalten aus und verhält sich im Film nahezu isostrukturell zu Methylengruppen. Im Vergleich zu α DH6T konnte hingegen die Löslichkeit in aromatischen Solventien durch die minimal größere Rotationsfreiheit der Alkoxygruppe und die schwachen polaren Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel verdoppelt werden. Die Messungen der Feldeffektmobilitäten nach Abscheidung des Halbleitermaterials aus einer 0.1%igen Lösung in Chlorbenzol ergab, dass α DD6T und C4OC3 α 6T mit Werten im Bereich von $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ durchaus mit α DH6T konkurrieren können, α DO6T mit Werten im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ allerdings abfällt. Als mögliche Ursache benennen die Autoren einen

erhöhten Kontaktwiderstand, hervorgerufen durch die langen Alkylketten. Die Einführung eines Sauerstoffatoms in den Substituenten unter gleichzeitiger Verkürzung des Oligothiophenrückgrats auf vier Einheiten, erhöht zwar die Löslichkeit, führt aber gleichzeitig zu einer Verminderung des Ordnungsverhaltens im Film und zieht dadurch Mobilitäten nach sich, die im Bereich von zwei Größenordnungen unter denen der Sexithiophenderivate liegen.

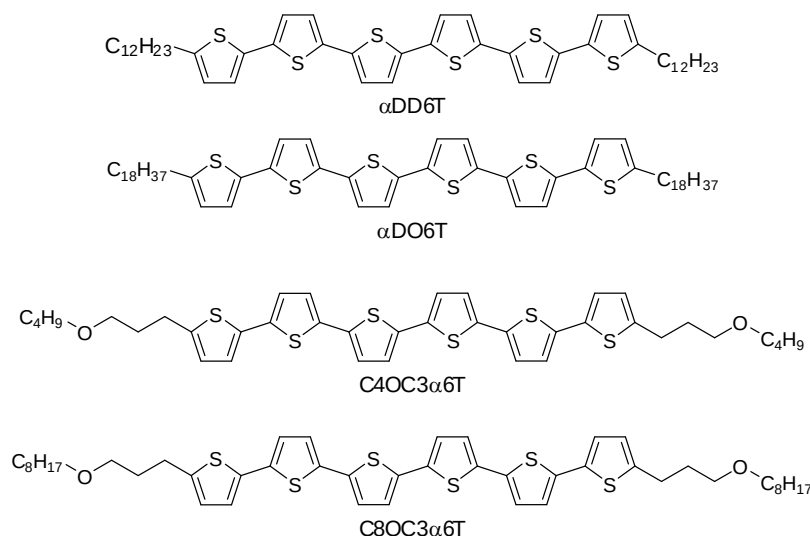


Abbildung 2.18 Von Katz et al.⁷⁸ untersuchte Sexithiophenderivate.

Sterisch anspruchsvolle Substituenten

Kim et al.⁷⁹ untersuchten den Einfluss sterisch anspruchsvoller Cyclohexyl-Substituenten (Abbildung 2.19) auf die Selbstassemblierung von Quaterthiophenen und verglichen dabei symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Verbindungen.

Die Strategie verfolgte dabei in erster Linie die Bildung sogenannter H-Aggregate, um optimale intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zu ermöglichen. Die Struktur solcher H-Aggregate besteht aus Schichten von „face-to-face“ angeordneten Molekülen, so dass die molekularen Übergangsdipolmomente, im Fall der hier betrachteten Oligothiophene, eine parallele Orientierung einnehmen (siehe Kapitel „Grundlagen der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie“). Bei einem Teil der Verbindungen wurden erste Hinweise auf die Ausbildung einer derartigen Struktur durch die hypsochrome Verschiebung der UV-Vis-Banden der aus Lösung abgeschiedenen Filme erhalten und konnte mittels Grazing Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering (GIWAXS) bestätigt werden. Dabei zeigten unsymmetrisch und symmetrisch substituierte Quaterthiophene ein grundlegend anderes Verhalten. Die monofunktionalisierten Derivate orientieren sich parallel zueinander in einer „face-to-face“

Anordnung mit vertikaler Ausrichtung zum Substrat (H-Aggregation), während die difunktionalisierten Derivate gewinkelt zum Substrat „head-to-tail“ ausgerichtet sind. Die Ursache hierfür sehen die Autoren im hohen sterischen Anspruch der Cyclohexylsubstituenten. Dieser führt in der Peripherie der Thiophenkerne zu einer Abstoßung der Moleküle untereinander und gewinnt mit steigender Zahl der Substituenten an Einfluss. Die Messung der Feldeffektmobilitäten im Anschluss lieferten die aus den strukturellen Daten bereits zu erwartenden Ergebnisse. Mit Werten von $1.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für CE4T und $1.55 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für CB4T lagen die monosubstituierten Oligothiophene um zwei bis drei Größenordnungen über denen ihrer disubstituierten Analoga. Darüber hinaus waren die Ergebnisse der H-aggregierten Spezies problemlos zu reproduzieren, was auf eine hohe Stabilität der Filme schließen lässt.

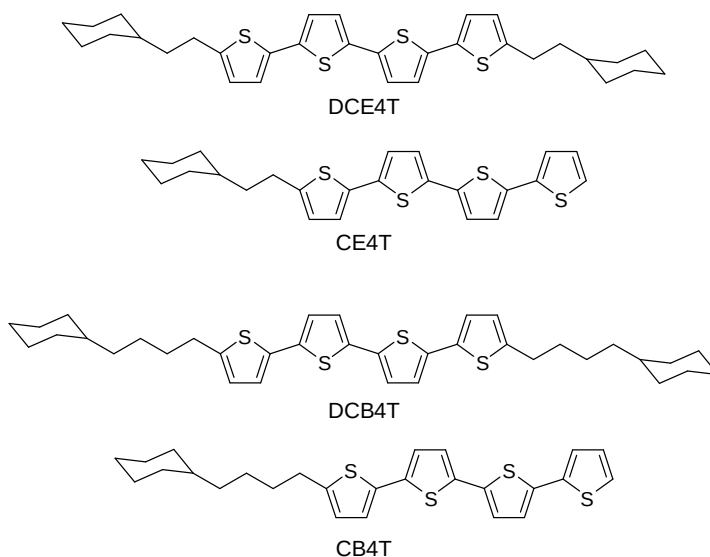


Abbildung 2.19 Cyclohexyl-substituierte Quaterthiophene zur Ermittlung des Einflusses sterisch anspruchsvoller Substituenten auf die Materialeigenschaften.

Lösliche Vorstufen

Um sterische Wechselwirkungen zu vermeiden, jedoch gleichzeitig eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, wählten Chang et al.⁸⁰ eine Strategie über lösliche Vorstufen. Die Darstellung hochgeordneter Filme gelang über die Einführung von Estergruppen (Abbildung 2.20), die nach dem Aufbringen des Materials auf das Substrat thermisch abgespalten wurden.

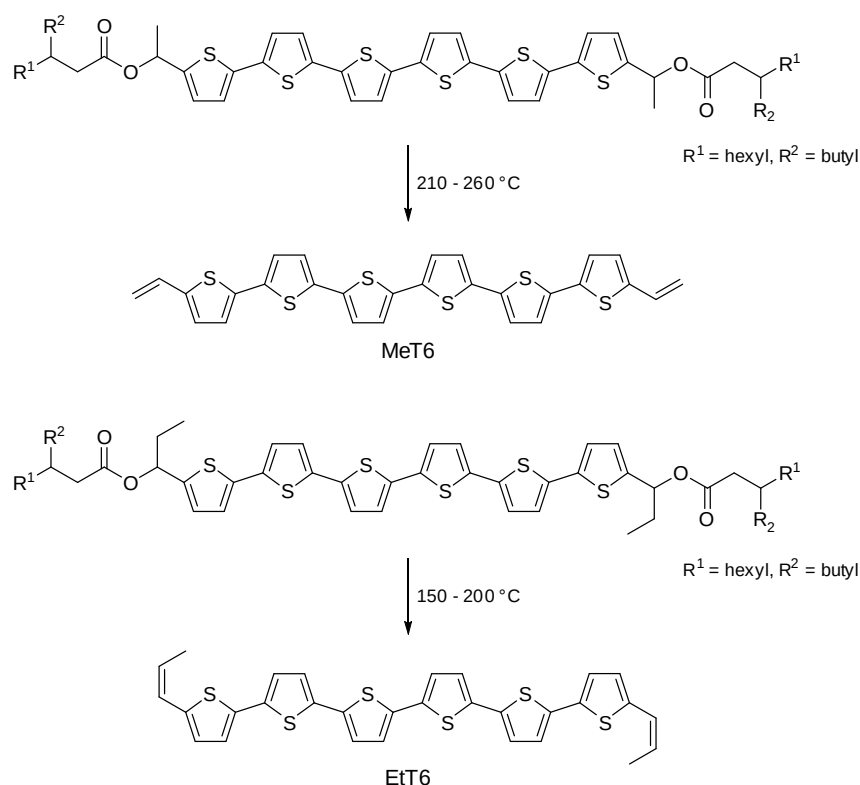


Abbildung 2.20 Thermische Abspaltung von Seitengruppen zur Darstellung hochgeordneter Filme.⁸⁰

Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und XRD konnten die höhere Ordnung innerhalb der Filme nach dem Tempern eindeutig belegen. So bildeten sich nun, im Vergleich zu den Vorstufen, größere Terrassen aus und es konnten zudem Beugungsreflexe identifiziert werden. Einen weiteren Beleg für eine höhere Ordnung innerhalb der Filme lieferten die Feldeffektmobilitäten im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Ester-substituierten Vorstufen und $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die thermisch behandelten. Dabei lassen sich EtT6 und MeT6 sowohl hinsichtlich ihrer Filmmorphologie als auch ihrer Leistungsmerkmale klar unterscheiden. EtT6 weist eine höhere Ordnung und infolgedessen auch höhere Leistungswerte als MeT6 auf. Dieses Beispiel verdeutlicht, wie signifikant sich kleinste Veränderungen im Substitutionsmuster (Erweiterung des Substituenten um eine Methyleinheit) auf das Ordnungsverhalten von Oligothiophenen auswirken können und wie groß die Herausforderung ist, die Parameter Löslichkeit und hohes Ordnungsvermögen bestmöglich zu vereinen.

Auf Basis einer analogen Strategie wurden die in Abbildung 2.21 dargestellten α,ω -distyryl-substituierten Oligothiophenderivate synthetisiert, welche über die Löslichkeit der Vorstufen hinaus außerordentliche Ergebnisse bezüglich ihrer Langzeitstabilität erzielen konnten.⁸¹

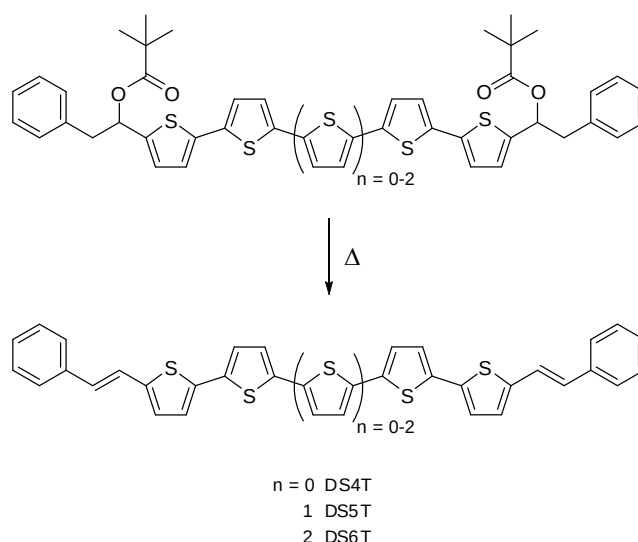


Abbildung 2.21 Darstellung langzeitstabiler, α,ω -distyryl-substituierter Oligothiophene über lösliche Vorstufen“.

Die im Anschluss an die thermische Behandlung durchgeführten Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) und Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXD) Messungen ergaben, sowohl für das Pentamer als auch das Hexamer, bevorzugt eine „edge-on“-Orientierung der Moleküllängsachse zur Substratnormalen. Die Filme bestanden zu weiten Teilen aus kristallinen Bereichen. Die Orientierung der Moleküle untereinander entsprach der aus den Vakuumabscheidungen bereits bekannten HB-Struktur. Mit dem Tetramer hingegen, konnte keine vollständige Bedeckung der Substratoberfläche erhalten und in der Folge auch keine eindeutige Orientierung der Moleküle im Film bestimmt werden. Eine eindeutige Ursache für dieses Phänomen wurde von Seiten der Autoren allerdings nicht benannt.

Die Mobilitäten von $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für DS5T und $0.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für DS6T stellen sehr gute Werte für aus Lösung prozessierbare OFETs dar. Wie eingangs angedeutet, ließen sich die Ergebnisse über einen langen Zeitraum (im Einzelfall bis zu 17 Monaten), trotz Exposition der Testaufbauten an Luft, gut reproduzieren. Das „Blocken“ der terminalen Positionen π -konjugierter Oligothiophene stabilisiert das System und verhindert das von unsubstituierten α -Oligothiophenen bekannte Auftreten von Auto-Oxidationen, welche mit fortschreitender Zeit zu einer Abnahme der Leistung führen.

Polare Substituenten

Mit der Strategie PEO-Substituenten einzuführen, verfolgten die Arbeitsgruppen um Feast und Meijer gleich mehrere Ziele:^{82–84} Zum einen gewährleiten die Substituenten eine gute Löslichkeit, nicht nur in gängigen organischen Lösemitteln, sondern ebenfalls in Wasser, zum anderen können, über die Wahl eines geeigneten Lösemittels, eine Vororganisation in Lösung eingestellt und somit gezielt Strukturen abgeschieden werden. Darüber hinaus ist es möglich, über polare Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sowie der Substratoberfläche die morphologischen Eigenschaften der Filme zu beeinflussen. Abbildung 2.22 zeigt die in diesem Zusammenhang untersuchten Verbindungen.

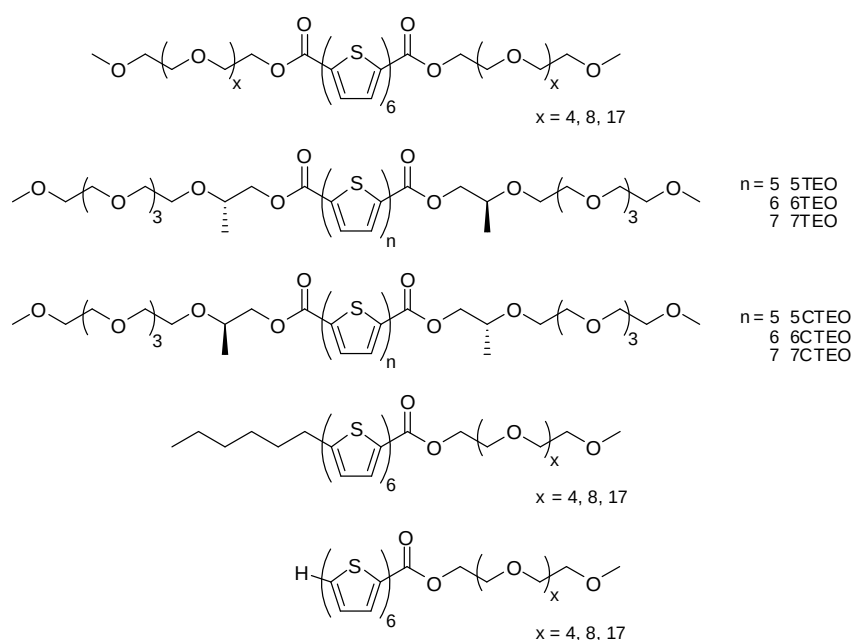


Abbildung 2.22 Wasserlösliche Oligothiophenderivate zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität.

Neben dem erwähnten Aggregationsverhalten der Oligothiophenderivate in Lösung stand vor allem die Ermittlung der Filmbildungseigenschaften und der damit verbundenen Morphologie mittels AFM im Vordergrund. Hierzu wurden, unter Verwendung geringer Konzentrationen (Ausschluss von Lösemittelleffekten), Filme aus THF bzw. Toluol auf Glimmer abgeschieden. Die Beobachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1.) Allgemein nimmt die Schichtdicke mit der Länge der Moleküle zu. 2.) Die experimentell bestimmten Schichtdicken sind jeweils geringer als die für vollständig expandierte Moleküle berechneten Längen. Daraus lässt sich eine gewinkelte Anordnung der Moleküle zum Substrat ableiten. Auffällig ist aber zugleich die Vergrößerung der Schichtdicke um 0.4–0.5 nm (dies entspricht etwa einer Thiopheneinheit von ca. 0.4 nm) in den homologen Reihen von 5TEO bis 7TEO und 5CTEO

bis 7CTEO. Dies impliziert eine nahezu vertikale Ausrichtung des konjugierten Rückgrats der Moleküle sowie eine stark abgewinkelte Ausrichtung der Substituenten relativ zum Substrat. Weiterhin kann eine fast planare Ausrichtung einer PEO-Kette, hervorgerufen durch den ionischen Charakter der Glimmer-Oberfläche, zum Substrat angenommen werden. Werden die PEO-Segmente jedoch länger, so verändert sich das Ordnungsverhalten und die Winkel relativ zur Substratnormalen nehmen zu. Auch die monosubstituierten Verbindungen zeigen ein anderes Verhalten als ihre disubstituierten Verwandten. Die experimentell ermittelte Schichtdicke entspricht hier der berechneten und impliziert folglich ein vollständig vertikal zum Substrat ausgerichtetes Molekül. Weiterführende Untersuchungen unter Verwendung von SiO_2 und Graphit als Substrat konnten die grundsätzlichen Beobachtungen zur Auswirkung der unterschiedlichen Substitutionsmuster auf die Filmmorphologie bestätigen. Demnach bilden zwar die π - π -Wechselwirkungen des konjugierten Teils des Moleküls die Basis für die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, werden aber durch die Natur, Länge und Anzahl der Substituenten beeinflusst. Ferner wird die Anordnung der Moleküle relativ zum Substrat durch die letztgenannten Parameter wesentlich bestimmt.

Verzweigte Substituenten

Ein nächster Schritt, einfache Prozessierungsverfahren unter Beibehalt der strukturellen Ordnung im Film zu realisieren, besteht darin, verzweigte Strukturen in das Substitutionsmuster einzuführen. Dies kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Eine Möglichkeit bietet die Einführung von Heteroatomen (z.B. Si), eine andere die Einführung funktionalisierter, cyclischer Systeme und schließlich die einfache Substitution eines Wasserstoffatoms durch einen aliphatischen Rest an einer bereits vorhandenen Alkylkette. Letzteren Ansatz verfolgten unter anderem Ziener et al.,^{85,86} in dem sie ein 2-octyldodecyl-disubstituiertes Septithiophen synthetisierten. Mit einer Löslichkeit bis zur Sättigung von 3 g L^{-1} in Toluol waren es nachfolgend Defaux et al.,⁸⁷ die mit diesem Material einen vollständig aus Lösung prozessierbaren Dünnschichttransistor konstruierten. Die Untersuchung der bei unterschiedlichen Konzentrationen abgeschiedenen Filme mittels XRD führte zu dem Ergebnis, dass das Thiophenrückgrat in einer Monolage einen Winkel von 40° zur Substratnormalen einnimmt (Abbildung 2.23 links) und damit keine optimalen π - π -Wechselwirkungen zulässt. Ein anderes Resultat erhält man bei Betrachtung eines auf drei Dimensionen ausgedehnten Kristalls. Hier konnte mittels XRD ein Winkel von 15° für die Ausrichtung der Moleküllängsachse relativ zur Schichtebene nachgewiesen werden (Abbildung 2.23 rechts).

Die Ursache der Differenz ist in der Verzahnung der Substituenten zu suchen, die sich in einer Monolage zwangsläufig nicht ausbilden kann. Zwar liegt in beiden betrachteten Systemen eine hohe und weit ausgedehnte Ordnung vor, der größere sterische Anspruch der verzweigten Alkylketten führt jedoch insgesamt zu einer weniger dichten Packung im Vergleich zu α DH6T.

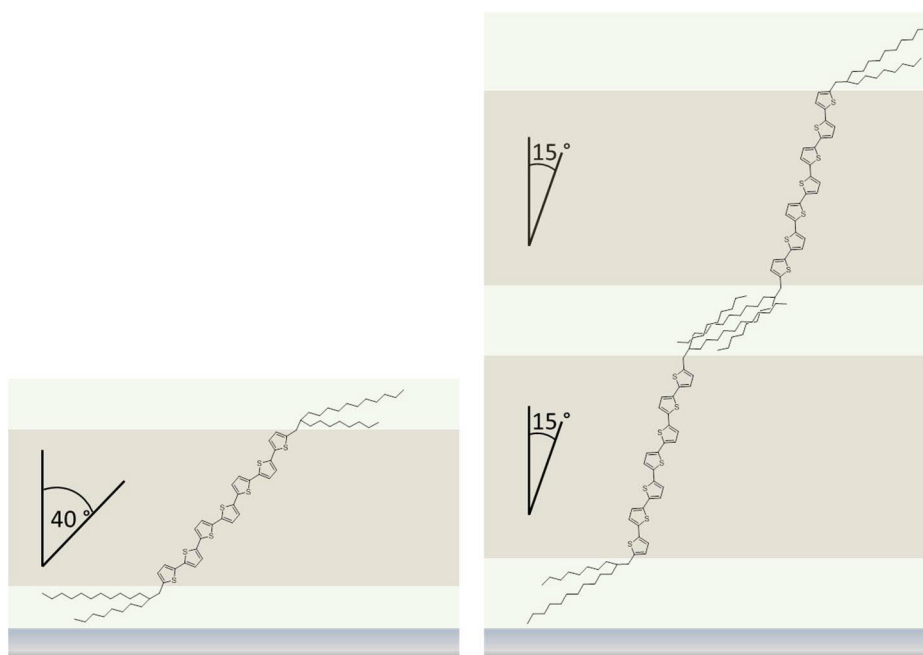


Abbildung 2.23 Ausrichtung der Moleküllängsachsen octyldodecyl-substituierter Septithiophene im Film (links) und im Kristall (rechts).

Trotz dieser Restriktionen konnten für einen vollständig aus Lösung prozessierbaren OFET beachtliche Mobilitäten von $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, vergleichbar mit denen von α 5T, erzielt werden.^{87,88} Die erreichten Werte sind vor allen Dingen deshalb so bemerkenswert, da es sich hier um einen Monolagen-OFET handelt. Ein solcher Aufbau erfordert einen besonders hohen Grad an struktureller Ordnung. Ist dies nicht der Fall, so kommt es durch die vermehrt auftretenden Domänengrenzen zur Bildung von Ladungsträgerfallen und infolgedessen zu einer Verminderung der Mobilität.

Eine analoge Strategie verfolgten Lu et al.⁸⁹ Durch die Einführung zweier terminaler 2-Hexyldodecyl-Substituenten (Abbildung 2.24) in ein Sexithiophen konnte die Löslichkeit auf 20 g L^{-1} in CHCl_3 gesteigert werden. Der durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelte Schmelzpunkt von 133°C (167°C niedriger als der von α 6T) deutet auf eine Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen hin, hervorgerufen durch den sterischen Anspruch der Substituenten. Polarisationsmikroskopische (POM) Aufnahmen wiesen jedoch gleichzeitig auf eine Mesophase smektischer Natur hin. Aus diesen Daten wiederum kann eine parallele Orientierung der Moleküllängsachsen zueinander geschlussfolgert werden.

Über einen Bottom-Kontakt-Aufbau wurden im Anschluss die Feldeffektmobilitäten bestimmt. Diese lagen zunächst bei $7.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ein nachträgliches Tempern der mittels Schleuderbeschichtung erhaltenen Filme bei 115°C (deutlich unterhalb der Phasenübergänge bei 123°C und 133°C) erhöhte die Mobilität um ein bis zwei Größenordnungen auf maximal $0.18 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

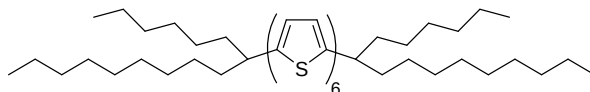


Abbildung 2.24 Die Einführung terminaler Hexyldecyl-Substituenten erhöht die Löslichkeit in CHCl_3 auf 20 g L^{-1} .

Der hier zu vermutende strukturelle Effekt konnte mittels XRD und AFM nachgewiesen werden. Konnten vor dem Tempern nur zwei Netzebenen klar aufgelöst werden, so waren es danach vier. Darüber hinaus wurden vollständig lineare Moleküle identifiziert, die mit der Substratnormalen einen Winkel $< 90^\circ$ einschließen. Das erläuterte Beispiel zeigt, dass die Einführung verzweigter Substituenten die Löslichkeit zum einen drastisch erhöht und zum anderen die intermolekularen Wechselwirkungen nur in geringem Ausmaß stört. Auf diese Weise wird es möglich, kostengünstige Prozessierungsverfahren verbunden mit hoher Leistungsfähigkeit zu kombinieren.

Der erste bemerkenswerte Ansatz, Verzweigungen nahe dem Thiophenkern durch Einsatz eines Heteroatoms einzuführen, stammt von Barbarella et al.⁹⁰ Diese synthetisierten eine Reihe von dimethyl-tert-butylsilyl-disubstituierten Oligomeren mit drei bis sechs Thiopheneinheiten (Abbildung 2.25).

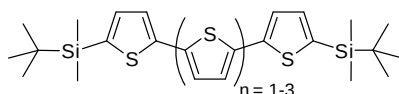


Abbildung 2.25 Erster Ansatz Heteroatome als Verzweigungspunkt einzuführen

.Anders, als vielleicht aufgrund des sterischen Anspruchs der Substituenten zu erwarten gewesen wäre, weisen alle XRD Messungen auf ein hochgeordnetes System hin. Im Gegensatz zu den bei un- oder linear substituierten ausschließlich vorgefundenen HB-Strukturen, liegen die Moleküle im Einkristall quasioptimal vor. Vor diesem Hintergrund waren die verhältnismäßig niedrigen Feldeffektmobilitäten von maximal $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der mit Hilfe von Vakuumsublimation erzeugten Filme, durchaus überraschend. Aufgrund der nahezu idealen

Packungsverhältnisse sollten unter anderen Bedingungen (hinsichtlich Prozessierung, Aufbau des OFETs, Verarbeitungstemperaturen) deutlich bessere Ergebnisse zu erzielen sein.

Das Ziel, geeignete Verbindungen für Prozessierungsverfahren aus Lösung zu erhalten, verfolgten auch Choi et al.⁹¹ Sie synthetisierten eine Reihe terminal bis-dimethyl-n-octylsilyl-substituierter Oligothiophene bis hin zum Hexamer. Strukturelle Daten mittels XRD wurden nicht ermittelt, so dass zur Filmmorphologie keine Aussagen getroffen werden können. Spektroskopische Messungen in Lösung deuten allerdings auf eine erhöhte Konjugationslänge im Vergleich zu anderen Analoga hin. Mit einer Löslichkeit von 2.2 g L^{-1} für das Hexamer war es den Autoren schließlich möglich, Transistoren sowohl aus Lösung (Schleuderverfahren) als auch durch Vakuumabscheidung zu realisieren. Für letztere konnten in Abhängigkeit der Filmdicke Werte für μ_{FET} von bis zu $4.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten werden. Die Testaufbauten für die aus Lösung dargestellten Filme ließen Mobilitäten von bis zu $1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu, allerdings mit einem deutlich kleineren An/Aus-Verhältnis und einem drastisch höheren Betrag der Schwellspannung.

Einen Schritt weiter ging wiederum die Gruppe um Ziener.⁹² Diese untersuchten anhand von eicosyl-disubstituierten Septithiophenen (Abbildung 2.26) systematisch den Einfluss der Position des Verzweigungspunktes relativ zum Thiophenkern auf die physikalischen Eigenschaften und das Ordnungsverhalten im Film.

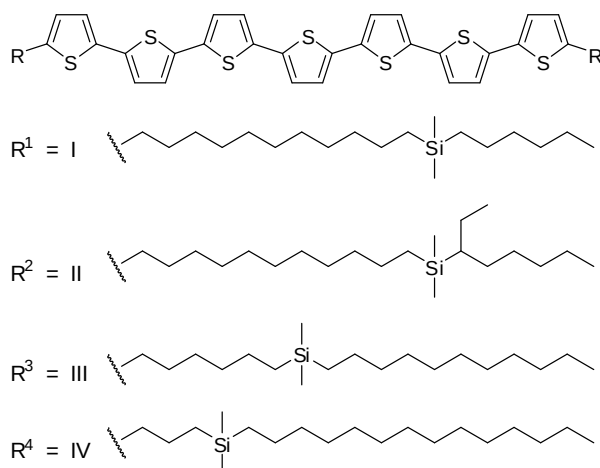


Abbildung 2.26 Alkylsubstituierte Septithiophene mit variablem Verzweigungspunkt.

Je weiter der Verzweigungspunkt an den Thiophenkern heranrückt, desto weiter sinkt die Schmelztemperatur. POM-Aufnahmen zeigten ferner, dass die Septithiophene mit den Substituenten I, II, und III aus Abbildung 2.26, allesamt flüssigkristalline Phasen ausbilden. Mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) und Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)

wurden diese als smektische Phasen bestimmt. Bei Erreichen einer Übergangstemperatur kommt es nun zu einer Umorientierung der Moleküle innerhalb des Films. Zwar bedingt dies im konkreten Fall eine minimale Verringerung der Packungsdichte, zugleich wird jedoch die Ordnung innerhalb des Films auf einen größeren Bereich ausgedehnt. Das Material ist in der Lage eine „selbstheilende“ Wirkung zu entfalten. Mittels OFET-Messungen konnte dieser Selbstheilungsprozess bestätigt werden. Der Verlauf der Kennlinien entsprach unmittelbar nach der Prozessierung nicht dem klassischen, sondern nahm vielmehr, sowohl im linearen als auch im Sättigungsbereich, die Form einer S-Kurve an.

Überdies konnte unabhängig von der Gatespannung U_G nur bei hohen Drainspannungen U_D überhaupt ein Stromfluss gemessen werden. Die Auswertung der Messergebnisse lieferte in Abhängigkeit des Substitutionsmusters für die Mobilitäten allerdings beachtliche Werte zwischen 0.03 und $0.18 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Neuerliche Messungen nach zwei Wochen ergaben nun zwar um den Faktor 2 bis 3 niedrigere Werte für die Feldeffektmobilitäten, gleichzeitig „normalisierte“ sich jedoch der Verlauf der Transistorkennlinien.

Abbildung 2.27 zeigt den Ansatz von Yasuda et al.⁹³ Diese synthetisierten polycatenare Systeme über die Einführung alkylierter Gallussäurederivate. Die Idee dieses Ansatzes beruht in erster Linie auf der einfachen und schnellen Modifikation flüssigkristalliner Phasen. Für die Ausbildung der flüssigkristallinen Phasen zeigt sich hier die Nanosegregation der flexiblen Substituenten und der starren aromatischen Thiophenkerne verantwortlich. Den Autoren war es möglich, durch einfache Variation der Länge sowie der Natur der Substituenten unterschiedliche Morphologien (smektisch kolumnar, mizellar kubisch) zu erzeugen, die sich darüber hinaus über bestimmte Temperaturbereiche steuern lassen. Die Ladungsträgermobilitäten wurden in diesem Fall mittels TOF-Messungen vorgenommen und erreichten je nach Verbindung und Temperatur Werte von 10^{-3} bis $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die in diesem Abschnitt erläuterten Beispiele α,ω -substituierter Oligothiophene erfassen nur einen kleinen Teil der Forschung, lassen jedoch deutlich das enorme Potenzial dieser Verbindungsklasse in Bezug auf die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen erkennen. In Abhängigkeit des Substitutionsmusters können Löslichkeit, physikalische Eigenschaften und das Ordnungsverhalten in Dünnschichtfilmen gezielt beeinflusst werden. Die Variation des Substitutionsmusters alleine stellt aber längst nicht den einzigen und entscheidenden Parameter in diesem Zusammenhang dar. Auf dem Weg zum fertigen OFET spielen mannigfaltige Wechselwirkungen unterschiedlichster Natur eine entscheidende Rolle. Neben den grundsätzlichen Fragen, nach dem passenden Prozessierungsverfahren, dem Aufbau des OFETs und den zu verwendenden Materialien für Elektroden und Substrat, gilt es vor allem

auch die Frage nach der „richtigen“ Temperatur während der Prozessierung zu klären. Im Zusammenwirken von Substrat und der Struktur des jeweiligen Oligothiophens werden an dieser Stelle unterschiedlichste Morphologien erhalten. Weitere Faktoren sind Zeit, Konzentration sowie Lösemittleffekte.

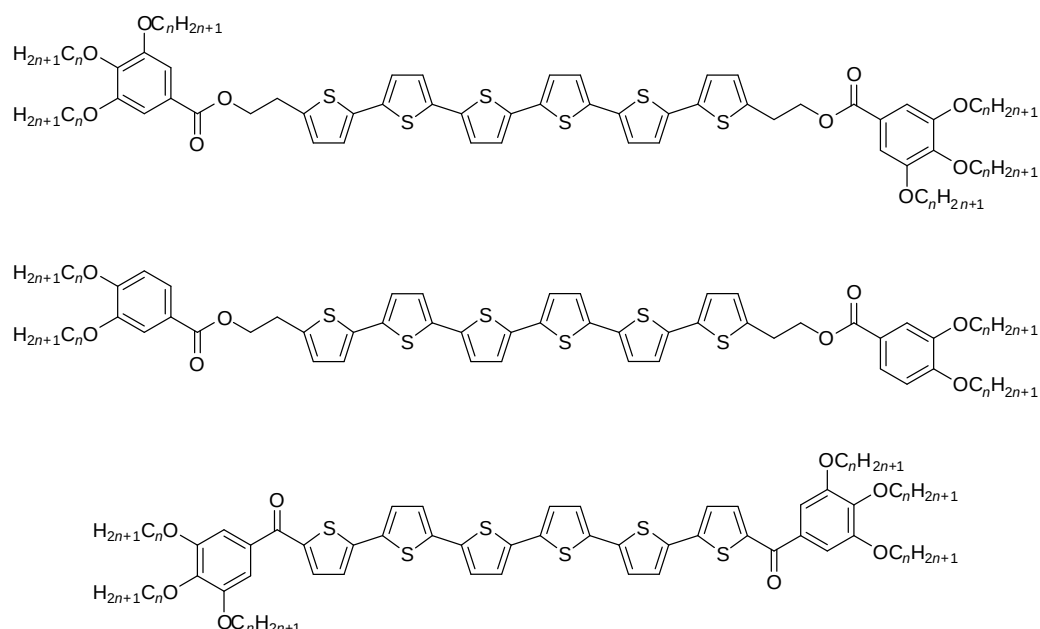


Abbildung 2.27 Gezielte Darstellung flüssigkristalliner Phasen mittels polyctenarer Strukturen.

Ein weiterer Punkt in diesem Zusammenhang ist das Filmwachstum. Das Verständnis um das Wachstum ist essentiell für die Erzeugung möglichst dünner Filme, da der Ladungsträgertransport im Wesentlichen in den untersten Schichten relativ zum Substrat stattfindet (im Idealfall nur in der untersten). Hier stehen vor allem die Wechselwirkungen Substrat-Halbleiter und Halbleiter-Halbleiter im Vordergrund.

Die Anpassung der oben genannten Parameter, angefangen beim Molecular Design über die Wahl der Materialien bis hin zu den exakten Bedingungen bei der Filmbildung, stellt eine große Herausforderung dar, bietet aber gleichzeitig einen fast unendlichen „Pool“ an Möglichkeiten.

2.5 Der flüssigkristalline Zustand

Ein Ansatz zur Realisierung hochgeordneter Strukturen, vor allem für aus Lösung prozessierbare Materialien, ist die gezielte Darstellung von Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Während großflächige Domänen durch einfaches Abscheiden herkömmlicher (keine flüssigkristallinen Eigenschaften) Halbleitermaterialien aus einem Lösemittel nur schwer zu erzeugen sind, können flüssigkristalline Materialien Defekte aufgrund ihrer Eigenschaften „ausheilen“ und entsprechend große, geordnete Domänen ausbilden.

Im kristallinen Festkörper nehmen Atome oder Moleküle feste Gitterplätze ein und weisen daher eine dreidimensional ausgedehnte Positionsordnung bzw. im Fall von Molekülen, bei einer von der Kugelform abweichenden Geometrie, eine Orientierungsfernordnung auf. Aufgrund der nur äußerst schwachen intermolekularen Wechselwirkungen liegen in Flüssigkeiten hingegen weder Positions- noch Fernordnung vor. Der flüssigkristalline Zustand beschreibt nun gerade eine zwischen diesen beiden Grenzbetrachtungen liegende Phase (Orientierungsfernordnung bei fehlender Positionsordnung). Diese Mesophase (meso = mittig, mittlerer) vereint die Eigenschaften sowohl des kristallinen als auch des flüssigen Zustands, elektrische und optische auf der einen sowie fluide Eigenschaften auf der anderen Seite.

Zwei Hauptgruppen an flüssigkristallinen Verbindungen können grundsätzlich unterschieden werden: thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle. Bei thermotropen Flüssigkristallen handelt es sich um Reinstoffe, die in Abhängigkeit der Temperatur Mesophasen ausbilden und eher zu einer Fernordnung als zu einer Nahordnung tendieren. Lyotrope Flüssigkristalle bestehen aus binären Mischungen – z.B. ein Reinstoff gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel – und sind nicht nur temperatur- sondern darüber hinaus auch konzentrationsabhängig.

Zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind anisomere Verbindungen, die einen rigiden Kern und eine flexible Peripherie besitzen. Der rigide Kern besteht zumeist aus aromatischen Verbindungen, wie verbrückten Thiophen- oder Phenyleinheiten, die flexible Peripherie aus verschiedenartigen, langkettigen Substituenten, wie z.B. Alkyl- oder Alkoxygruppen.^{93–95} Diese strukturellen Bedingungen werden von calamitischen (in diese Klasse fallen auch die meisten α,ω -substituierten Oligothiophene) und diskotischen Molekülen erfüllt. Die thermotropen, calamitischen Flüssigkristalle werden weiterhin in drei verschiedene Phasen unterteilt: nematische, smektische und cholesterische Phase. Die cholesterische Phase wird jedoch ausschließlich von chiralen Molekülen ausgebildet.

Eine flüssigkristalline Verbindung ist jedoch nicht notwendigerweise auf die Ausbildung einer einzigen Mesophase beschränkt. Mit sinkender Temperatur kann sie z.B. aus der isotropen Schmelze zunächst in eine nematische und anschließend in eine smektische Phase übergehen

und somit Zustände immer höherer Ordnung annehmen. In Abbildung 2.28 ist die schematische Darstellung einer nematischen Phase gezeigt.

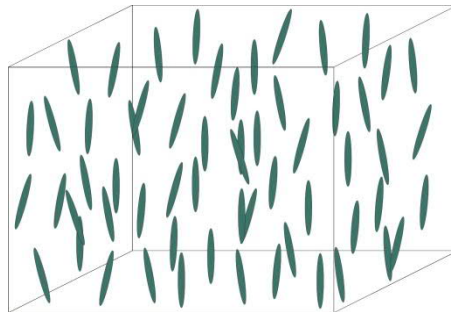


Abbildung 2.28 Schematische Darstellung einer nematischen Phase.

Sie ist die Phase mit dem geringsten Ordnungsgrad. Im Mittel weisen die Moleküllängsachsen eine parallele Orientierung auf (Orientierungsfernordnung), während die Molekülschwerpunkte statistisch verteilt sind und keine Positionsfernordnung besitzen. Der Direktor n ist dann durch die Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen definiert und spiegelt gleichzeitig die optische Achse der nematischen Phase wieder.

Beim Abkühlen der nematischen Phase treten häufig die smektischen Phasen SmA (Abbildung 2.29 links) und SmC (Abbildung 2.29 rechts) auf. Zusätzlich zur Orientierungsfernordnung der nematischen Phasen weisen diese beiden Phasen eine eindimensionale Positionsfernordnung auf, d.h. die Moleküle bilden Schichten.⁹⁶

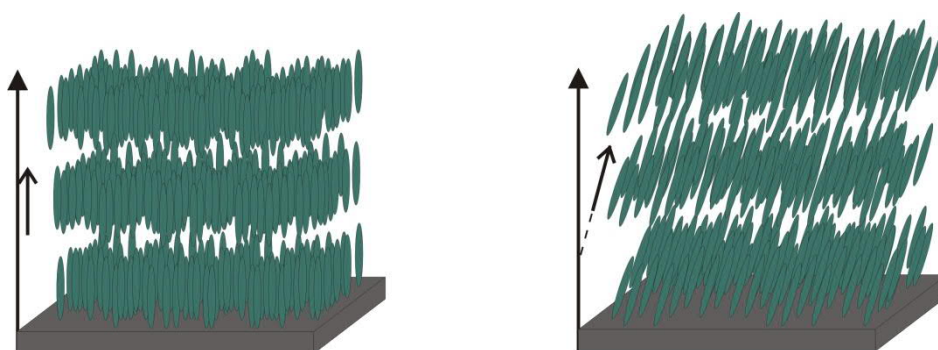


Abbildung 2.29 Links: Schematische Darstellung einer Smektisch A-Phase (SmA); rechts: Schematische Darstellung einer Smektisch C-Phase (SmC).

Die Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichten sind allerdings isotrop verteilt, so dass man smektische Phasen daher auch als eindimensionale Kristalle oder zweidimensionale Flüssigkeiten betrachten kann.⁹⁶ Der Unterschied von SmA zu SmC besteht in der Vorzugorientierung des Direktors n relativ zur Schichtnormalen. In der SmA-Phase zeigt dieser

entlang der Schichtnormalen, während in der SmC-Phase der Direktor um einen Winkel θ relativ zur Schichtnormalen geneigt ist. Außer den Phasen SmA und SmC existieren noch weitere smektische Phasen, auf die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher eingegangen werden soll.

Diskotische Moleküle, wie z.B. Hexabenzacoronen- und Perylenbisimidderivate, bilden bevorzugt kolumnare Phasen aus (Abbildung 2.30).⁹⁴ Dabei stapeln sich die starren Molekülkerne zu Säulen, während die flexiblen Seitenketten diese voneinander trennen. Diese Form der flüssigkristallinen Phase tritt bei Oligothiophenen allerdings nur äußerst selten auf. Aus diesem Grund nehmen kolumnare Phasen, zumindest bis zum heutigen Zeitpunkt, nur eine untergeordnete Rolle ein, finden jedoch zunehmend das Interesse der Forschung.^{93,95}



Abbildung 2.30 Schematische Darstellung einer kolumnaren Phase, ausgebildet von diskotischen Molekülen.

Im Vorteil des gerichteten, eindimensionalen Ladungstransports innerhalb der Säulen, liegt zugleich auch der größte Nachteil. Um einen optimalen Ladungstransport zu gewährleisten, müssen die Säulen hochgeordnet sowie eine exakt horizontale Ausrichtung (im klassischen Aufbau eines OFET) zum Substrat besitzen. Dies stellte höchste Anforderungen an das Material und die Prozessierung.

Im Ringen um die Kontrolle über die molekulare Ordnung und der damit verbundenen Leistungsfähigkeit und Effizienz elektronischer Bauteile stellen flüssigkristalline Verbindungen ein vielversprechendes Instrument dar. Es ist beispielsweise möglich, das Material nach dem Aufbringen auf das Substrat in den Bereich der Mesophase hinein zu erwärmen, anschließend langsam zu kristallisieren und so einen höheren Ordnungsgrad zu erreichen. Zusätzlich besitzen Flüssigkristalle die Fähigkeit, große, strukturell homogene und damit defektfreie Domänen auszubilden.⁹⁴

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe von Publikationen wieder, die die Ausbildung vorwiegend nematischer und smektischer Phasen von Oligothiophenen beschreiben. Darüber hinaus konnten vereinzelt auch kolumnare Phasen gefunden werden (siehe Abschnitt 2.4.1).^{85,97–}

¹⁰⁴ Das Beispiel von Yasuda et al.⁹³ zeigt jedoch, wie diffizil sich die Vorhersage und Steuerung

des Verhaltens flüssigkristalliner Verbindungen gestaltet. So sind in diesem Fall einzig minimale Variationen bezüglich Länge und Struktur der Substituenten, der im Kern nahezu identischen Moleküle, für das Auftreten unterschiedlicher Mesophasen verantwortlich.

3 Motivation und Aufgabenstellung

Das Interesse an leitfähigen organischen Materialien hat in den vergangenen 20 Jahren stetig zugenommen. Die fundamentalen Eigenschaften dieser Materialien ermöglichen es, kostengünstige und leichte elektronische Bauteile auf transparenten und/oder flexiblen Substraten zu fertigen. Dabei liegt das Potenzial vorwiegend in der Realisierung lösemittelgestützter Prozessierungsverfahren, die großflächig angewendet werden können. Organische Halbleiter werden zwar nie die Feldeffektmobilitäten von kristallinem Silizium von bis zu $500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lochleitung) erreichen und folglich diese auch nie vollständig ersetzen, sind jedoch in der Lage, Teilbereichen der optoelektronischen Welt neue Impulse zu verleihen und vorwiegend amorphes Silizium aus diesen Bereichen zu verdrängen. Neben anderen Verbindungsklassen gerieten vor allem α -verknüpfte Oligothiophene, auf Basis der Forschung von Garnier et al., zunehmend in den Fokus. Der Schlüssel zum Erreichen hoher Leistungsmerkmale ist dabei die Kontrolle über das Ordnungsverhalten der Verbindungen im Festkörper.

Über die Substitution an den terminalen Positionen der Oligomere kann nicht nur die Löslichkeit signifikant erhöht, sondern auch das Ordnungsverhalten gezielt beeinflusst werden. Wie im vorangegangenen Kapitel ausführlich erläutert, kommt es in Abhängigkeit des Substitutionsmusters zur Ausbildung unterschiedlicher Morphologien. Nicht alle gewährleisten einen optimalen Ladungstransport für Anwendungen in OFETs. Darüber hinaus können über die Modifikation der gesamten Molekülstruktur die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Lage der Schmelztemperatur, gesteuert werden. Der Schmelztemperatur wird in diesem Zusammenhang eine besondere Rolle zuteil, so erlaubt eine entsprechend niedrige die Verwendung polymerer Substratmaterialien mit niedriger Glasübergangstemperatur (T_g). Dies wiederum ermöglicht die Realisierung von leichten und hochflexiblen Bauteilen. Darüber hinaus können flüssigkristalline Phasen auftreten mit großflächigen, hochgeordneten Domänen auftreten. Je niedriger dabei die Übergangstemperaturen der Phasenübergänge liegen, desto leichter sind diese geordneten Strukturen zugänglich und desto niedriger kann die Arbeitstemperatur eines OFETs gewählt werden. Lange π -konjugierte Kerne in Kombination mit langen Seitenketten begünstigen durch die Segregation der unterschiedlichen Bestandteile die Entwicklung hin zu LC-Phasen.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es nun, über die Einführung eines verzweigten Substitutionsmusters möglichst lange, konjugierte Oligothiophene zu synthetisieren, die zum einen eine ausreichende Löslichkeit für lösemittelgestützte Prozessierungsverfahren besitzen und zum anderen einen substituentenvermittelten, hohen Ordnungsgrad im Film aufweisen. Die gezielte Kombination aus langen Thiophenkernen und dual-verzweigten Alkylsubstituenten in der Peripherie sollte zudem die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen begünstigen.

Verzweigte Strukturen lassen sich effizient unter Verwendung von Heteroatomen (siehe auch Kapitel 2) erzeugen. Kommerziell zugängliche Chlorsilane bieten an dieser Stelle eine ausgezeichnete Basis für weitergehende Funktionalisierungen. Die grundsätzliche Strategie beruht auf der Idee, ausgehend von einem durch einen Alkylspacer zum Thiophenkern getrennten ersten Verzweigungspunkt, eine weitere Verzweigung einzuführen (Abbildung 3.1). Durch einfache Modifikation der Chlorsilane sollten die Verzweigungsstellen relativ zum Thiophenkern verschoben und in Kombination mit der Variation der Thiophenkerne vom Heptamer bis hin zum Tridecamer die Auswirkungen unterschiedlicher Molekülstrukturen in Bezug auf physikalische Eigenschaften und Ordnungsverhalten untersucht werden. Durch die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen sollte eine weitere Optimierung der Materialeigenschaften für die Verwendung in OFETs erzielt werden.

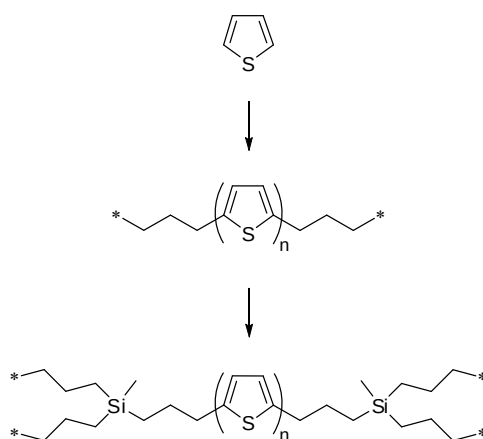


Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau der disubstituierten Oligothiophene mit Silizium als variablem Verzweigungspunkt. Die Einführung der Verzweigungspunkte erfolgt in mehreren Stufen mittels Hydrosilylierungsreaktionen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthesen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen gliedern sich im Wesentlichen in drei Teilbereiche auf:

- Teilbereich 1 beschreibt den Aufbau der Substituentenstruktur
- Teilbereich 2 beschäftigt sich mit der Darstellung der zum Aufbau der disubstituierten Oligothiophene benötigten Grundbausteine
- Teilbereich 3 schildert die Synthese der α -verknüpften Oligothiophene, ausgehend von den monosubstituierten Vorstufen bis zu den Zielverbindungen.

Um eine ausreichende Übersicht zu gewährleisten, wird im folgenden Abschnitt auf die IUPAC Nomenklatur verzichtet und auf Abkürzungen zurückgegriffen, die aus den gezeigten Abbildungen hervorgehen.

Abbildung 4.1 zeigt die synthetisierten Substituentenstrukturen:

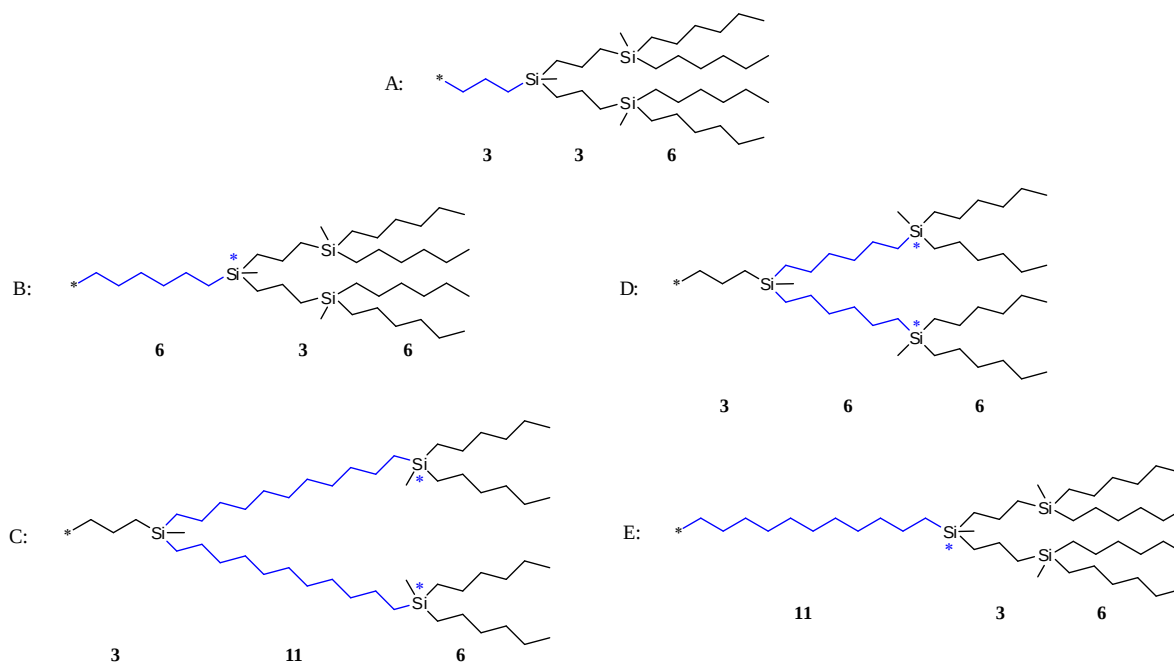


Abbildung 4.1 Die fünf im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Substituenten - blau markiert den jeweils variierten Teil des Moleküls; die Sterne kennzeichnen die Verzweigungspositionen; die Zahlen geben die Anzahl der Methyleneinheiten bis zur Verzweigungsposition an: A (3-3-6), B (6-3-6), C (3-11-6), D (3-6-6), E (11-3-6).

Die Substituenten A bis E basieren alle auf der gleichen, dualverzweigten Grundstruktur. Ausgehend vom Thiophenkern verzweigt sich das System zwei Mal. Die Anzahl der Methylenheiten zwischen Thiophenkern und erstem bzw. erstem und zweiten Verzweigungspunkt wird dabei jeweils variiert (propyl-, hexyl-, Undecyl-, in Abbildung 4.1 blau markiert). Die äußere „Generation“ wird in allen Fällen von Hexylketten gebildet. Die Zahlen unterhalb der Substituentenstruktur in Abbildung 4.1 geben die jeweilige Anzahl der Methylenheiten zwischen den Verzweigungspunkten wieder und dienen im weiteren Verlauf der Orientierung.

4.1.1 Synthese der Substituenten

Das Ausgangsmolekül zum Aufbau aller Substituenten stellte kommerziell erhältliches Thiophen dar. Dieses wurde im ersten Schritt mit einer Lithiumbase (*n*-BuLi) deprotoniert und anschließend mit einem Alkenylhalogenid umgesetzt.^{92,105,106} Bei den Alkenylhalogeniden handelte es sich um Allylbromid, 1-Bromhexen bzw. 1-Bromundecen. Die Wahl fiel auf diese Verbindungen, da sie zum einen ebenfalls kommerziell bzw. synthetisch leicht zugänglich sind und zum anderen hinreichend große strukturelle Unterschiede beim Aufbau der Modellsubstanzen ermöglichen. 1-Bromhexen wurde aufgrund der hohen Kosten für die kommerziell erhältliche Verbindung nach einer abgewandelten Literaturvorschrift aus Hex-5-en-1-ol (bis zu 5%iger Anteil an Hex-4-en-1-ol) gewonnen. Die Bromierung wurde hier nicht mit elementarem Brom, sondern mit *N*-Bromsuccinimid vorgenommen.¹⁰⁷ Des Weiteren wurde THF an Stelle von Pyridin bzw. Benzol als Lösemittel eingesetzt. Aus den auf diese Weise dargestellten Alkenylhalogeniden resultierten die entsprechenden Alkenylthiophene 1TAIl, 1THex und 1TUnd (Abbildung 4.2).

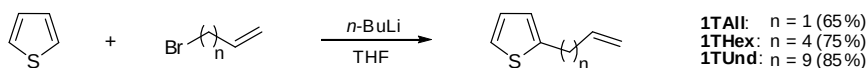


Abbildung 4.2 Zweistufige Synthese der Alkenylthiophene 1TAIl, 1THex und 1TUnd, ausgehend von Thiophen: 1. Stufe: Lithiierung, 2. Stufe: Alkenylierung.

Im ersten Schritt wurde *n*-BuLi unter Kühlung langsam zu Thiophen getropft. Um eine Dialkenylierung zu vermeiden, wurde Thiophen in dreifachem Überschuss eingesetzt. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde destillativ gereinigt und zeigte sich im Anschluss über einen Zeitraum von ca. einer Woche stabil (Ausschluss von Licht, Sauerstoff; 4 °C). Es konnten moderate bis gute Ausbeuten von durchschnittlich 65% für 1TAIl, 70% für 1THex und 85% für 1TUnd erzielt werden.

Im folgenden Schritt sollte mittels Hydrosilylierungsreaktion an der terminalen Doppelbindung, die erste Silylverzweigung eingeführt werden. Hierzu finden sich in der Literatur zwei klassische Methoden: das Speiersystem ($\text{H}_2/\text{PtCl}_6/\text{i-PrOH}$)¹⁰⁸ und der Karstedt-Komplex¹⁰⁹ (Abbildung 4.3).

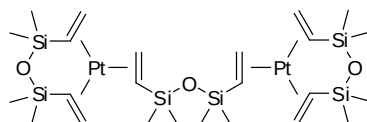


Abbildung 4.3 Der für Hydrosilylierungsreaktionen häufig eingesetzte Karstedt-Komplex.

Aufgrund höherer Reaktivität und Selektivität löste letzterer im Laufe der Zeit das Speiersystem zunehmend ab. Deshalb wurde auch zunächst im Rahmen dieser Arbeit auf den Karstedt-Komplex zurückgegriffen.

In einem ersten Ansatz sollte Allylthiophen mit kommerziell erhältlichem Dichlormethylsilan zur Reaktion gebracht werden. Hierzu wurden beide Komponenten in Toluol vorgelegt und unter Lichtausschluss bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine 2%ige Lösung (bezogen auf Pt) des Karstedt-Komplexes in Xylol langsam zugetropft. Die milden Bedingungen sollten die Bildung kolloidalen Platins aus dem labilen Komplex unterdrücken und literaturbekannte Nebenreaktionen, wie die Isomerisierung zu einem internen Olefin, oder Markovnikov-Addition des Silans (siehe Abbildung 4.4, 1T3Si) minimieren.^{110,111} Des Weiteren wurden zur Gewährleistung eines vollständigen Umsatzes 1.1 Äquivalente Dichlormethylsilan zu einem Äquivalent Allylthiophen eingesetzt.

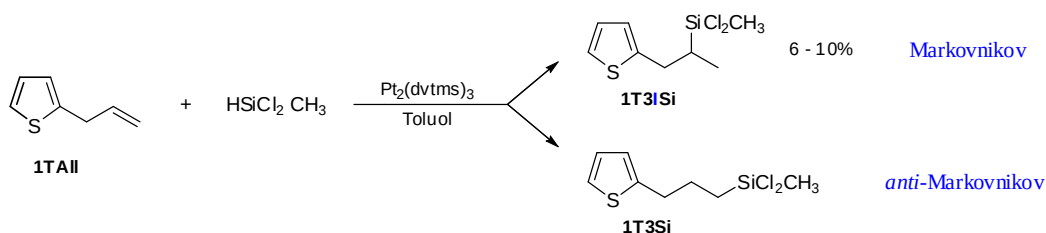


Abbildung 4.4 Hydrosilylierungsreaktion von 1TAlI mit Dichlormethylsilan unter Verwendung des Karstedt-Komplexes. Die Reaktion verlief nur zu 90-94% regioselektiv zum gewünschten anti-Markovnikov-Produkt.

Nach destillativer Aufarbeitung des hydrolyseempfindlichen Rohprodukts konnten zwar insgesamt 6.5 g (27 mmol, 64%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden, die Charakterisierung mittels NMR wies jedoch, neben anderen Verunreinigungen, in allen Fraktionen einen Mindestanteil von 6% an Markovnikov-Produkt (1T3Si) aus (Abbildung 4.4, oben). Eine Isolation der Regioisomere über Kolonnendestillation verlief aufgrund der nahezu identischen physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen nicht erfolgreich.

In der Folge wurde eine Reihe von Reaktionsbedingungen unter Variation des Lösemittels und der Temperatur getestet. Allerdings führte keiner der Ansätze regioselektiv zum anti-Markovnikov-Produkt.

Im Anschluss wurde auf Erfahrungen zurückgegriffen, welche zuvor in der Arbeitsgruppe bei der Umsetzung von Trichlorsilan mit Allylthiophen gemacht werden konnten. Es war auch hier nicht möglich, die anteilige Bildung des Markovnikov-Produkts zu verhindern. Das unerwünschte Nebenprodukt konnte jedoch im Rahmen der nachfolgenden Grignard-Reaktion chromatographisch abgefangen werden. Der größere sterische Anspruch am reaktiven Zentrum des Markovnikov-Addukts im Vergleich zum anti-Markovnikov-Addukt unterdrückt die Reaktion der dritten Chloreinheit mit dem Grignard-Reagenz bei kurzen Reaktionszeiten.¹¹² Auf Basis dieser Ergebnisse wurde parallel zur Optimierung der in Abbildung 4.4 gezeigten Hydrosilylierungsreaktion die grundsätzliche Synthesestrategie weiter verfolgt. Darüber hinaus sollten die grundsätzlichen Reaktivitäten und Reaktionsbedingungen aller zum Aufbau des Substitutionsmusters benötigten Schritte ausgearbeitet werden.

Im anschließenden Schritt erfolgte der Umsatz des Thiophenderivats mit einem Alkenyl-Grignard-Reagenz. In einem ersten Ansatz zur Darstellung von 1T3SiAll (siehe Abbildung 4.5, unten) wurde Allylmagnesiumbromid gewählt. Da zu diesem Zeitpunkt kein reines Regioisomer 1T3Si, sondern lediglich Gemische aus 1T3Si und 1T3I-Si zur Verfügung standen, wurden Fraktionen mit einem möglichst geringen Anteil an 1T3I-Si gewählt.

Die Durchführung der Reaktion erfolgte unter der in situ Bildung von Allylmagnesiumbromid nach literurbekannter Vorschrift (Abbildung 4.5).¹¹³ Hierzu wurden zunächst Magnesiumspäne in THF abs. vorgelegt und wenige Tropfen einer ca. 20 Vol%igen Lösung von Allylbromid in THF zur Suspension getropft. Eine unmittelbar einsetzende Wärmentwicklung und Eintrübung zeigte den Beginn der Reaktion an. Ein Gemisch, bestehend aus Allylbromid und Dichlorsilyl-substituiertem Thiophen 1T3Si (5% 1T3I-Si) in THF, wurde nachfolgend langsam und unter stetiger Kontrolle der Temperatur zugetropft.

Um auch hier einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, wurde Allylbromid in einem stöchiometrischen Verhältnis von 4:1 bezogen auf das Thiophenderivat eingesetzt. Alle durch Allylbromid gebildeten Folge- und Nebenprodukte konnten bei der anschließenden Aufarbeitung leicht chromatographisch entfernt werden.

Abbildung 4.5 zeigt das Resultat: Beide Regioisomere wurden vollständig zu den entsprechenden dialkenylierten Verbindungen 1T3SiAll und 1T3I-SiAll umgesetzt. Der geringe sterische Anspruch aller beteiligten Reaktionspartner sowie die hohe Reaktivität des in situ erzeugten Allylmagnesiumbromids konnten, selbst durch Reaktionszeiten deutlich unter 2 h,

nicht kompensiert werden. Dies belegen auch die erzielten Ausbeuten um 80%. Auch ein stöchiometrischer Einsatz der Edukte brachte nicht den gewünschten Erfolg.

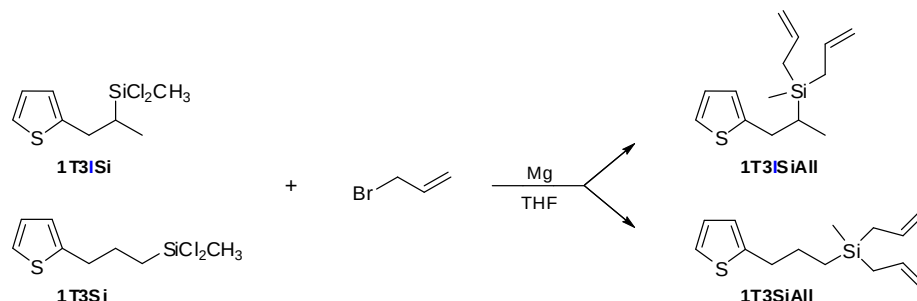


Abbildung 4.5 Ansatz zur Darstellung der dialkenylierten Verbindung 1T3SiAlI mittels „in situ“ Grignard-Reaktion. Die beiden Regioisomere 1T3Si und 1T3Si zeigten eine ähnliche hohe Reaktivität. Die Umsetzung mit Allylmagnesiumbromid verlief nahezu qualitativ zu den entsprechenden Folgeprodukten 1T3SiAlI und 1T3SiAlI.

Aus den erläuterten Gründen wurde die Syntheseroute trotz Isomerengemisches fortgeführt. Im nächsten Schritt sollte die Umsetzung zum fertigen Substitutionsmuster A (Abbildung 4.6) erfolgen. Zu diesem Zweck wurde vorab Dihexylmethylsilan synthetisiert.¹¹² Abweichend von den Bedingungen für die „in situ“ Grignard-Reaktion zur Synthese von 1T3SiAlI aus Abbildung 4.5, wurde hier das Grignard-Reagenz Hexylmagnesiumbromid separat erzeugt und Dichlormethylsilan langsam zugetropft. Die hohe Reaktivität der Grignard- sowie der Silankomponente erforderten nur kurze Reaktionszeiten von weniger als 2 h. Durch Destillation unter vermindertem Druck konnte Dihexylmethylsilan in bis zu 95%iger Ausbeute erhalten werden.

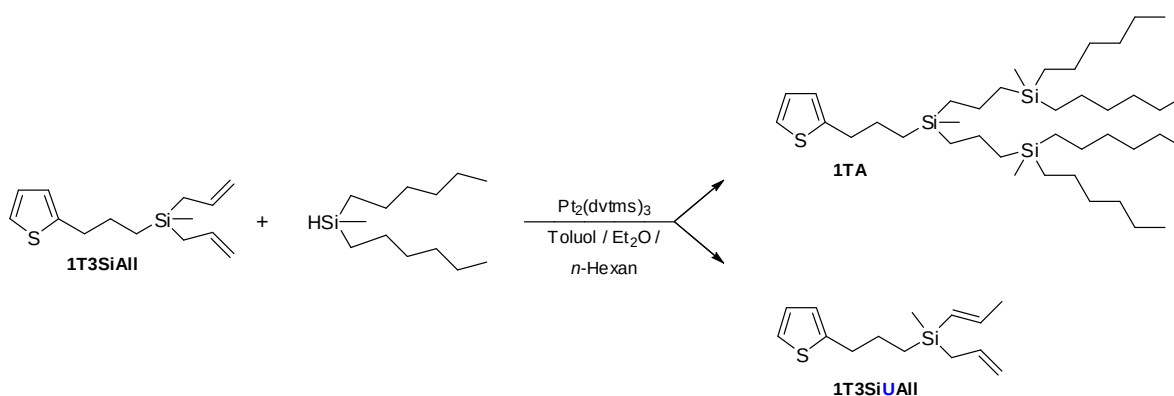


Abbildung 4.6 Hydrosilylierung von 1T3SiAlI zu 1TA mit Dichlorhexylmethylsilan unter Verwendung des Karstedt-Katalysators. Neben der Bildung von 1TA konnten Umlagerungsreaktionen beobachtet werden. Eine der Nebenreaktionen führte zu 1T3SiUAlI.

Bei der folgenden Umsetzung von 1T3SiAlI mit Dihexylmethylsilan zu 1TA in einer erneuten Hydrosilylierungsreaktion konnte eine anteilige Umlagerungsreaktion der terminalen

Doppelbindung von 1T3SiAll beobachtet werden (exemplarisch in Abbildung 4.6 unten dargestellt). Auch in diesem Fall konnte keine Verbesserung durch Variation des Lösemittels oder Erhöhung der Temperatur erzielt werden. Die Veränderung beider Parameter führte jeweils zu einem erhöhten Anteil an Umlagerungsprodukt. Aus der Literatur ist der Einfluss, des Lösemittels und vor allem der Temperatur in diesem Zusammenhang hinlänglich bekannt.^{110,111,114} Lediglich unter Verwendung von n-Hexan bei Temperaturen um 40 °C konnte die Bildung an Umlagerungsprodukt auf einen 2%igen Anteil am Gesamtprodukt reduziert werden. Zwar war es möglich, die Umlagerungsprodukte säulenchromatographisch aufwendig abzutrennen, es war jedoch nicht möglich, die aus 1T3SiAll und 1T3SiAll entstandenen Regioisomere (nicht abgebildet) voneinander zu separieren.

Ein zweiter Ansatz zur Darstellung von 1TA bestand darin, 1T3SiAll mit Dichlormethylsilan zur Reaktion zu bringen (Abbildung 4.7) und anschließend mittels Grignard-Reaktion die Hexylsubstituenten einzuführen. Durch die vermeintlich höhere Reaktivität von Dichlormethylsilan im Vergleich zu Dihexylmethylsilan sollte durch kinetische Kontrolle die Umlagerungsreaktion unterdrückt werden.

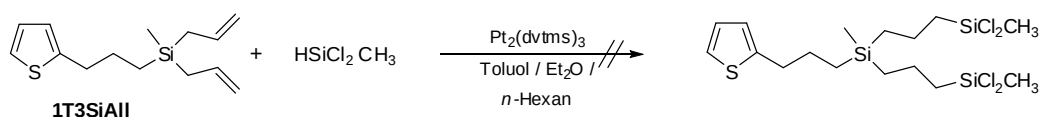
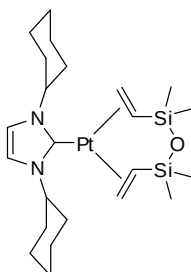


Abbildung 4.7 Fehlgeschlagener Ansatz zur Hydrosilylierung von 1T3SiAll mit Dichlormethylsilan unter Verwendung unterschiedlicher Lösemittel.

Alle durchgeführten Versuche schlugen jedoch fehl. Es konnte weder eine Reaktion im gewünschten Sinne, noch eine Umlagerungsreaktion identifiziert werden.

Abhilfe schufen letztlich die Publikationen von Markó et al.^{110,111} über den Einsatz hochreaktiver sowie selektiver Platin(0)-Carbenkomplexe. Aus einer Reihe im Rahmen dieser Veröffentlichungen vorgeschlagener NHC-Komplexe wurde letztlich [Pt(N,N'-dicyclohexylimidazol-2-yliden)(divinyltetramethylsiloxan)] ((ICy)Pt(dvtms)) (Abbildung 4.8) ausgewählt. Die Synthese des im ersten Schritt benötigten cyclohexyl-substituierten Imidazoliumsalzes erfolgte analog einer Vorschrift von Herrmann et al.¹¹⁵ zur Synthese von 1,3-Di-tert-butylimidazolium-tetrafluoroborat. Diese verlief problemlos und in moderater Ausbeute (65%). Zur Darstellung der Katalysatorspezies (ICy)Pt(dvtms) aus dem Karstedt-Katalysator wurde im Anschluss auf die allgemeine Synthesevorschrift von Markó¹¹⁰ zurückgegriffen. Die in der Literatur angegebenen Ausbeuten konnten zwar nicht erreicht werden, das System erwies

sich allerdings über einen Zeitraum von 1.5 Jahren als chemisch stabil und zeigte eine konstante Aktivität.



(ICy)Pt(dvtms)

Abbildung 4.8 Selektiver Platin(0)-Carbenkomplex (Pt(N,N'-dicyclohexylimidazol-2-yliden)(divinyltetramethylsiloxan)) zur Durchführung der Hydrosilylierungsreaktionen.

Ein zu Testzwecken durchgeführter Ansatz mit 1TAlI und Dichlormethylsilan in Toluol, führte zunächst nicht zum gewünschten Erfolg. Nach 20 h Reaktionszeit bei RT konnte keinerlei Umsatz festgestellt werden. Mit der Umstellung des Lösemittels auf Diethylether konnten in der Folge jedoch zügig Fortschritte erzielt werden. Unter Kühlung oder bei RT kam es zunächst zu keinem bzw. nur zu einem geringen Umsatz. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 34 °C führte anschließend jedoch zu einem sprunghaften Anstieg des Umsatzes und somit auch der Ausbeute. Alle in der Folge unter diesen Bedingungen durchgeführten Reaktionen verliefen unter vollständiger Regiokontrolle zum Alkylsilan 1T3Si (siehe Abbildung 4.9).

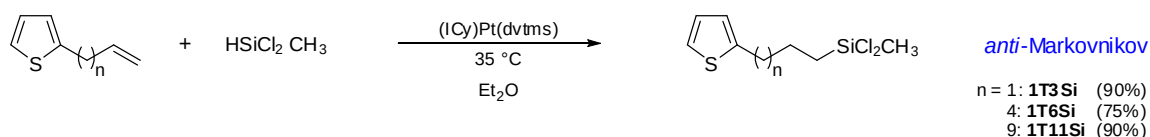


Abbildung 4.9 Erfolgreicher Ansatz zur isomerenreinen Darstellung der Thienylchlorosilane 1T3Si, 1T6Si und 1T11Si in Diethylether unter Verwendung von (ICy)Pt(dvtms) als Katalysator.

Die Verwendung von Diethylether als Lösemittel bietet zusätzlich den Vorteil, dass dieser unter vermindertem Druck einfach zu entfernen ist und so die Gefahr von Siedeverzügen oder ähnlichem bei der destillativen Aufarbeitung deutlich vermindert wird. 1T3Si konnte so in hohen Ausbeuten bis zu 90% regioselektiv gewonnen werden.

Analog wurden nun auch die Hydrosilylierungen von 1THex und 1TUnd durchgeführt. Die etwas geringeren Ausbeuten für 1T6Si sind auf die Zusammensetzung des Edukts

zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.1.1). Der eingesetzte NHC-Katalysator (ICy)Pt(dvtms) reagiert selektiv mit terminalen Doppelbindungen.

Auf die gleiche Weise konnten die entsprechenden dialkenylierten Silane 1T3SiAll, 1T6SiAll und 1T11SiAll mittels beschriebener „in situ“ Grignard-Variante problemlos synthetisiert werden (Abbildung 4.10).

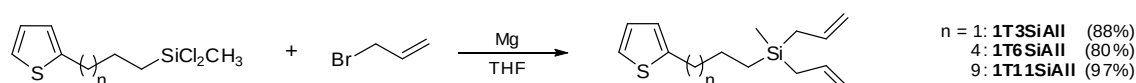


Abbildung 4.10 Darstellung der dialkenylierten Thiophenderivate 1T3SiAll, 1T6SiAll und 1T11SiAll mittels „in situ“ Grignard-Reaktion.

Im Rahmen zweier, während der Anfertigung dieser Arbeit betreuten, Bachelorarbeiten wurden darüber hinaus die beiden dialkenylierten Silane 1T3SiHex und 1T3SiUnd (Abbildung 4.11) auf analoge Weise dargestellt.^{116,117}

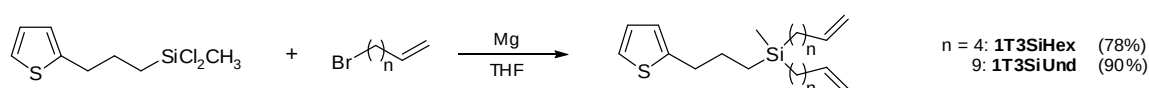


Abbildung 4.11 Im Rahmen von Bachelorarbeiten synthetisierte, dialkenylierte Silane 1T3SiHex und 1T3SiUnd über „in situ“ Grignard-Reaktion der entsprechenden Dichlormethylsilan-funktionalisierten Thiophene.

Die strukturelle Variation der letztgenannten Silane zu 1T3SiAll, 1T6SiAll und 1T11SiAll besteht in der Länge der Alkylspacer nach dem ersten Verzweigungspunkt.

Die Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz lagen für alle Verbindungen unter 5 h. Nach Terminierung des Ansatzes durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lsg. oder $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ und anschließender Extraktion mit Diethylether oder n-Hexan, genügte zur Aufreinigung aller Rohprodukte eine Filtration über Kieselgel. Im Einzelfall schloss sich ein Rühren in der Hitze unter Zusatz kleiner Mengen Aktivkohle an. Alle Verbindungen dieser Stufe konnten auf diese Weise als farblose Öle elementaranalysenrein gewonnen werden.

Die abschließende Stufe zum Aufbau der Substituenten A bis E bestand in der Hydrosilylierung der fünf dialkenylierten Silane 1T3SiAll, 1T6SiAll, 1T3SiUnd, 1T3SiHex und 1T11SiAll mit Dihexylmethylsilan (Abbildung 4.12). Während die ersten Darstellungsversuche an der mangelnden Regioselektivität des Karstedt-Katalysators scheiterten, wurde hier nun ebenfalls das Katalysatorsystem (ICy)Pt(dvtms) eingeführt. Ein erster Versuch mit 1T3SiAll in Diethylether bei 34 °C führte unmittelbar zum Erfolg. In einer Ausbeute von 77% konnte 1TA regioselektiv und ohne Bildung weiterer Nebenprodukte erhalten werden. Zur

Vorbeugung einer einfachen Funktionalisierung wurden drei Äquivalente Dihexylmethylsilan mit jeweils einem Äquivalent der Thiophenkomponente umgesetzt. Der Überschuss an Dihexylmethylsilan konnte im Anschluss leicht destillativ bzw. säulenchromatographisch abgefangen werden.

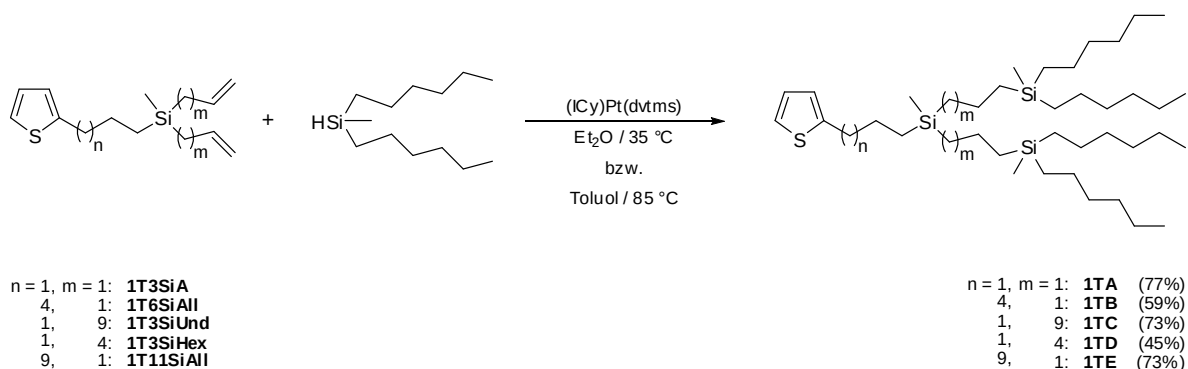


Abbildung 4.12 Letzter Reaktionsschritt zum Aufbau der Substitutionsmuster A bis E: Hydrosilylierung. Umsetzung der dialkenylierten Thiophenderivate 1T3SiAll, 1T6SiAll, 1T11SiAll, 1T3SiHex und 1T3SiUnd mit Dihexylmethylsilan.

Insgesamt verliefen mehrere Ansätze in zufriedenstellenden Ausbeuten um 70% d. Th. Auch die Synthese von 1TB, 1TC¹¹⁷ und 1TE verliefen unter analogen Bedingungen gut und in ähnlichen Ausbeuten. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils mittels Dünnschichtchromatographie sowie NMR-Spektroskopie verfolgt. Je nach Ansatzgröße wurde dabei die Reaktionszeit auf bis zu 7 d ausgedehnt.

Problematischer verliefen die Ansätze zur Darstellung von 1TD. Eine zu 1TA bis 1TC analoge Reaktionsführung war nicht erfolgreich. So war es auch nach mehreren Tagen Rühren bei 35 °C nicht möglich, die Bildung von 1TD nachzuweisen. Die genauen Ursachen hierfür konnten abschließend nicht geklärt werden. Eine mögliche Ursache könnte allerdings der 5-10%ige Anteil an Olefin mit interner Doppelbindung in 1T3SiHex sein. Falls der Katalysator an eine innen liegende Doppelbindung koordiniert, würde der Katalysezyklus an dieser Stelle unterbrochen und die Katalysatorspezies der laufenden Reaktion entzogen. Eine weitere Ursache stellt eine mögliche sterische Wechselwirkung der beteiligten Reaktionspartner dar. Um diese Problematik zu umgehen, wurde in der Folge auf den Einsatz verschiedener Lösemittel zurückgegriffen. Zum einen sollte der Einfluss des Lösemittels und zum anderen der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion untersucht werden. In einem Testansatz, unter Verwendung von Toluol, wurde die Reaktionstemperatur auf 85 °C eingestellt. Der Verlauf wurde auch hier spektroskopisch verfolgt und die gebildeten Produkte im Anschluss säulenchromatographisch getrennt. Das gewünschte Produkt 1TD konnte lediglich in 28%iger

Ausbeute isoliert werden. Maßgeblich dafür war vor allem ein quantitativ nicht exakt zu erfassender Anteil an Umlagerungsprodukt. Ein weiterer Ansatz, diesmal unter Verwendung von THF unter Rückfluss, führte zu einem noch höheren Anteil an Umlagerungsprodukt. Auch das Absenken der Reaktionstemperatur auf 55 °C führte nicht zum Erfolg. Im folgenden Ansatz wurde erneut auf Toluol zurückgegriffen und die Stöchiometrie der Reaktanden auf 4:1 (Dihexylmethylsilan: 1T3SiAlI) verändert. Auch mittels dieser Variation konnte die Umlagerung nicht vollständig unterdrückt werden. Die bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukte ließen sich allerdings im nachfolgenden, säulenchromatographischen Aufreinigungsprozess leicht entfernen. Abbildung 4.13 zeigt die ^1H -NMR-Spektren des eingesetzten Edukts 1T3SiHex (oben) und des Reaktionsgemisches nach 2.5 d Rühren in Toluol bei 80 °C (unten).

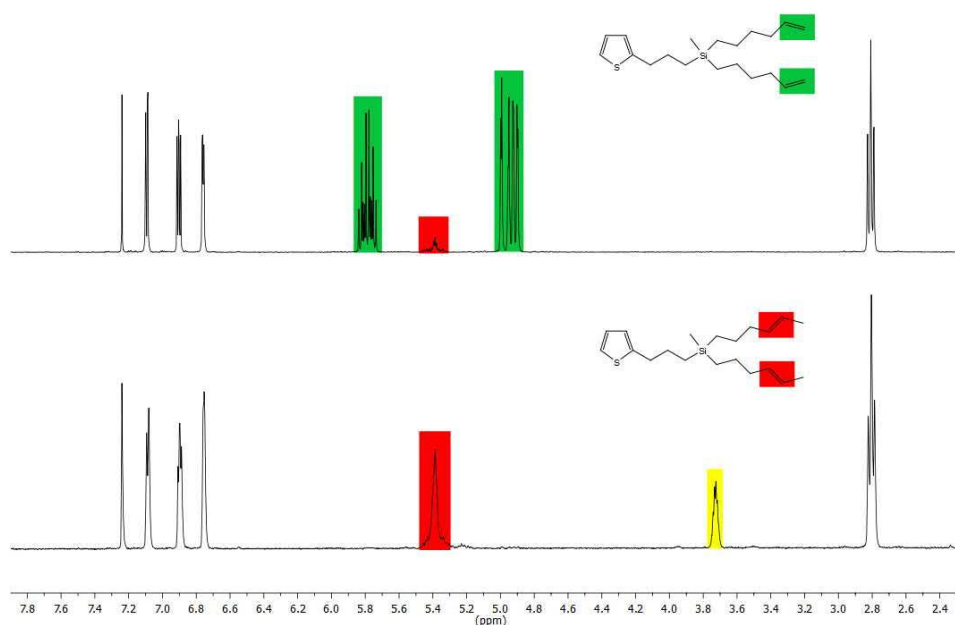


Abbildung 4.13 ^1H -NMR-Spektren der Hydrosilylierungsreaktion von 1T3SiHex mit Dihexylmethylsilan zu 1TD in Toluol. Oben: eingesetztes Eduktgemisch aus 1T3SiHex (Doppelbindungen grün unterlegt) und 1T3SiUHex (Doppelbindungen rot unterlegt). Unten: Reaktionsgemisch nach 2.5 d bei 80 °C. Das untere Spektrum zeigt das Ende der Reaktion an. Anteilig kam es zu Umlagerungsreaktionen der terminalen (grün) zu internen Doppelbindungen (rot), zu erkennen an der Entwicklung der relativen Intensität des Signals bei 5.38 ppm (rot) und der aromatischen Signale. Das gelb unterlegte Signal bei 3.55 ppm zeigt überschüssiges Dichlormethylsilan an.

Deutlich lässt sich an dieser Stelle der vollständige Ablauf der Reaktion erkennen. Die beiden terminalen Doppelbindungen von 1T3SiHex zuzuordnenden Multipletts (grün unterlegt) sind im Spektrum des Reaktionsgemisches nicht mehr zu erkennen. Das Multiplett bei 5.38 ppm (rot unterlegt), welches sich der internen Doppelbindungen zuordnen lässt, hat hingegen an Intensität zugenommen. Zum einen lässt sich daraus der Anteil an bereits in die Reaktion eingebrachtem Regioisomer ablesen und zum anderen die durch die Temperaturerhöhung

geförderte Tendenz zur Umlagerung der terminalen Doppelbindung erfassen. So hat im konkreten Fall der Anteil an Regioisomer von ca. 5% vor Beginn der Reaktion auf ca. 30% nach vollständigem Ablauf, zugenommen. Überdies kann im unteren Spektrum, anhand des Multipletts bei 3.75 ppm, das im Überschuss zugesetzte Dihexylmethylsilan (gelb unterlegt) identifiziert werden. Der durch die Umlagerungsreaktion verursachte Verlust an Ausbeute, wurde in der Folge durch die entsprechende Anpassung der Ansatzgrößen abgefangen.

4.1.2 Synthese monosubstituierter Oligothiophene

Zum Aufbau der monosubstituierten Oligothiophene wurden vorab 5-Brom-2,2'-bithiophen¹¹⁸ (2TBr), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen¹¹⁹ (3TBr), 1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)butan-1,4-dion¹²⁰ (Br-Diketo-Br) und 1,2-Bis(2-(5-bromthien-2-yl)1,3-dioxolan-2-yl)ethan⁸⁶ (Br-Dik-Br) nach Literaturvorschrift dargestellt. Die Synthesen verliefen allesamt unproblematisch und in Bestätigung der Literatúrausbeuten.

Nach erfolgreicher Darstellung aller Grundbausteine war es möglich, nach einem „Baukastensystem“ zu verfahren. Je nach vorhandenen Mengen der jeweiligen Chemikalien konnten die Syntheserouten entsprechend angepasst und gegebenenfalls auf ein anderes Substitutionsmuster zurückgegriffen werden. Gleichzeitig führte das System zu leicht abgewandelten Reaktionsbedingungen, da im Laufe der Arbeit verschiedene Methoden etabliert werden konnten. So fanden unter anderem unterschiedliche Kreuzkupplungsreaktionen Verwendung.

Synthese von Bithiophenen

Zu Beginn der Arbeit wurde zur Darstellung der monofunktionalisierten Oligothiophene auf die Stille-Kupplung zurückgegriffen. 1TR wurde zu diesem Zweck in THF abs. gelöst und mit 1.4 Äquivalenten *n*-Buli versetzt. Die anschließende Zugabe einer äquimolaren Menge Trimethylstannylchlorid (SnMeCl_3) lieferte die entsprechenden monostannylierten Verbindungen Sn1TR quantitativ (Abbildung 4.14 oben). Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Aufgrund der hohen Toxizität sowie der hohen Effizienz der Stille-Kupplung wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.

Die stannylierten Monothiophenderivate wurden im Anschluss mit 2-Bromthiophen (1TBr) zu den entsprechenden Bithiophenderivaten 2TR umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung, wahlweise mit Cyclo- oder *n*-Hexan als Laufmittel.

Für die Bithiophenderivate 2TA und 2TD wurden Ausbeuten zwischen 65 und 74% erzielt (siehe Abbildung 4.14 unten). Die angegebenen Werte sind Durchschnittswerte mehrerer durchgeführter Synthesen. Im Fall von 2TC konnten bei einer einmalig durchgeführten Reaktion nur 37% des Produktes isoliert werden. Die mit Stern versehenen Verbindungen aus Abbildung 4.14 wurden erstmalig während einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelorabschlussarbeiten synthetisiert.¹¹⁶

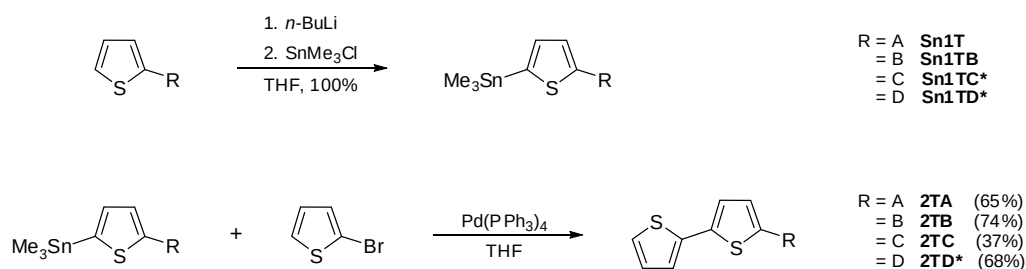


Abbildung 4.14 Metallierung der monofunktionalisierten Thiophenbausteine (oben) und anschließende Stille-Kupplung zu den entsprechenden Bithiophenderivaten (unten). * Die Verbindungen wurden im Verlauf zweier – im Rahmen dieser Arbeit betreuten – Bachelorarbeiten synthetisiert.

Zu einem späteren Zeitpunkt etablierte sich, innerhalb des Arbeitskreises zur der Darstellung monofunktionalisierter Thiophenderivate, die Suzuki-Kupplung. Auf diese Weise wurde auch erstmalig 2TE zugänglich gemacht. Der Vorteil in der Verwendung der Suzuki-Kreuzkupplung liegt unter anderem in der deutlich geringeren Toxizität der Organoborverbindungen im Vergleich zu Organostannilen.

Die Synthese der Thienylboronsäurepinacolester im ersten Schritt erfolgte analog zur Literatur.¹⁹ Einfache wässrige Aufarbeitung zeigte sich in diesem Fall als ausreichend, um die Verbindungen Bor1TA bis Bor1TE in hoher Reinheit zu isolieren. Nebenprodukte und Verunreinigungen, welche bei der Darstellung der entsprechenden stannylierten Analoga entstehen (LiCl , überschüssiges SnMe_3Cl) wurden überdies nicht in die Folgestufe miteingebracht. Dies führte zu einer erheblichen Verringerung des für die Aufreinigung benötigten Zeitaufwandes. Als weiterer Vorteil erwies sich die Lagerfähigkeit der Borolane über mehrere Monate (Ausschluss von Licht und Luft, 4 °C).

Eine weitere Besonderheit sind die milden Bedingungen unter denen der Kupplungsschritt (Abbildung 4.15, unten) vorgenommen werden kann. So wurde die Reaktion bei RT und nicht wie die Stille-Kupplung in der Hitze durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte zunächst sauer und im Anschluss säulenchromatographisch. Die elementaranalysenreinen Bithiophenderivate wurden als farblose, hochviskose Öle erhalten.

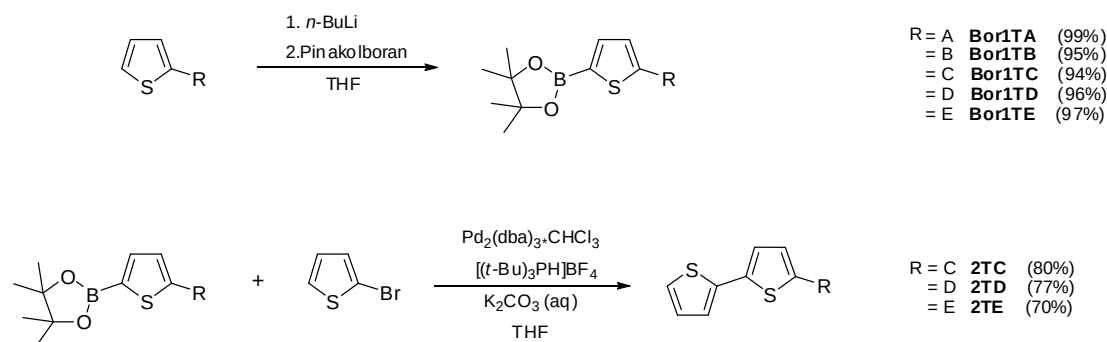


Abbildung 4.15 Darstellung der monofunktionalisierten Bithiophenderivate mittels Suzuki-Kupplung.

Vergleicht man abschließend beide Kreuzkupplungsmethoden miteinander, lässt sich feststellen, dass die Suzuki-Variante zwar einen zusätzlichen Arbeitsschritt beinhaltet (Aufarbeitung des Boronsäureesters), die Ausbeuten jedoch entsprechend oder sogar höher ausfallen als bei der Stille-Kupplung. In Kombination mit der geringeren Toxizität der Organoborverbindungen ist eindeutig der Suzuki-Route Vorzug zu gewähren.

Synthese von Terthiophenen

Die Synthese der monosubstituierten Terthiophenderivate verlief analog zu den Bithiophensynthesen. Zu Beginn der Arbeit wurden die Terthiophenderivate 3TA, 3TB, 3TC und 3TE mittels Stille-Kupplung der entsprechenden monostannylierten Verbindungen durch Umsetzung mit 5-Brom-2,2'-bithiophen erhalten (Abbildung 4.16).

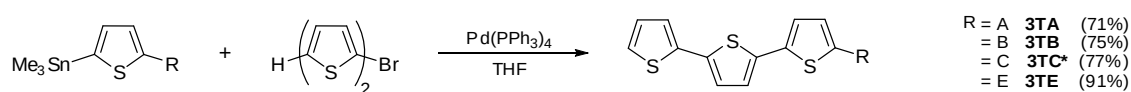


Abbildung 4.16 Synthese der Terthiophenderivate 3TA, 3TB, 3TC* und 3TE mittels Stille-Kupplung. * Die Verbindung wurde im Verlauf zweier – im Rahmen dieser Arbeit betreuten – Bachelorarbeiten synthetisiert.

Die Aufreinigung der erhaltenen Rohprodukte erforderte allerdings einen weitaus höheren Aufwand und verlief inhomogener als im Fall der Bithiophene. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde zunächst das Rohprodukt entweder durch Extraktion mit CHCl_3 (3TA und 3TC) oder durch Zusatz von $n\text{-Hexan}$ (3TB und 3TE) gewonnen. Die Verwendung einer in Abhängigkeit zur Ansatzgröße ausreichend großen Menge an $n\text{-Hexan}$ führte zur Fällung noch vorhandener Stannylverbindungen und der während der Reaktion gebildeten

Salze. Vor der eigentlichen säulenchromatographischen Trennung folgte in allen Fällen eine Filtration über Kieselgel. Die Natur der Substituenten übte einen größeren Einfluss auf das Verhalten der Terthiophene aus, als dies für die Bithiophene der Fall war. Zur säulenchromatographischen Aufreinigung letzterer, erwies sich der Einsatz rein aliphatischer Lösemittel als zielführend. Die Terthiophenderivate 3TA, 3TB und 3TE konnten nur unter Verwendung von Laufmittelgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung (siehe Experimenteller Teil) gewonnen werden. Keines der auf diese Weise isolierten, hochviskosen, gelben Öle wurde elementaranalysenrein erhalten. Die Ausbeuten lagen im Vergleich mit den Bithiophenen nur unwesentlich höher.

Analog zur Darstellung der Bithiophene wurde die Synthese der Terthiophene im Verlauf der Arbeit auf die Suzuki-Kreuzkupplung umgestellt (Abbildung 4.17).

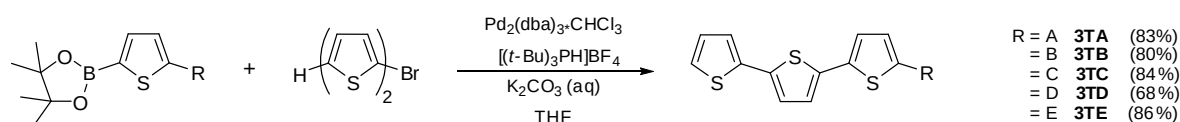


Abbildung 4.17 Synthese der Terthiophenderivate 3TA bis 3TE mittels Suzuki-Kupplung.

Über die Durchführung der Reaktion bei RT konnte die Bildung von Nebenprodukten weitgehend unterdrückt werden. Überdies zeigte die Reaktionskontrolle per Dünnschichtchromatographie eine Reaktionszeit von max. 6 h an. Die Aufarbeitung gestaltete sich insgesamt homogener als bei den über die Stille-Route erhaltenen Rohprodukten. So erwies sich eine einmalige säulenchromatographische Aufreinigung als ausreichend. Gegenüber der Stille-Kupplung war es möglich, die Ausbeuten um einige Prozentpunkte zu steigern. Die Terthiophenderivate 3TA bis 3TE konnten als gelbe, hochviskose Öle in elementaranalysenreiner Form isoliert werden.

Synthese von Quaterthiophenen

Die Synthese der monosubstituierten Quaterthiophene 4TA bis 4TE wurde nach bekanntem Muster durchgeführt. Ausgehend von Sn1TR bzw. Bor1TR wurden diese zunächst mittels Stille- und später via Suzuki-Kupplung dargestellt (siehe Abbildung 4.18).

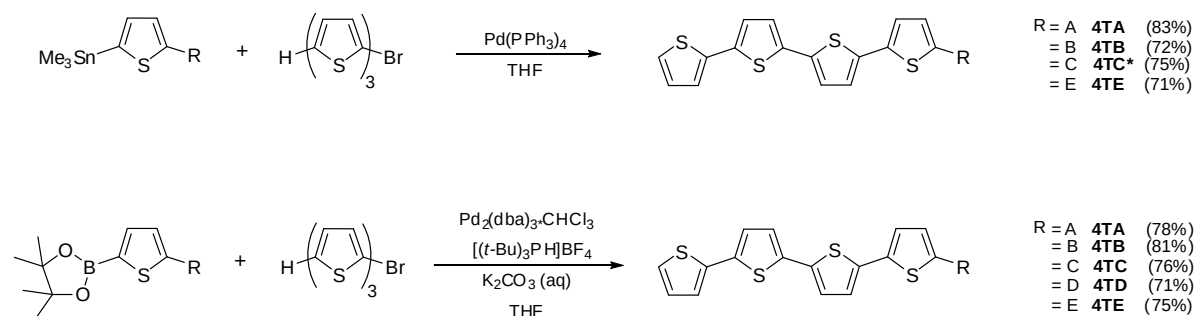


Abbildung 4.18 Synthese der monosubstituierten Quaterthiophenderivate mittels Kreuzkupplungsmethoden. Oben: Variante unter Stille-Bedingungen; unten: Variante unter Suzuki-Bedingungen. * Die Verbindung wurde im Verlauf einer – im Rahmen dieser Arbeit betreuten – Bachelorarbeit erstmals synthetisiert.

Die via Stille-Kupplung dargestellten Verbindungen konnten auch hier nicht elementaranalysenrein isoliert werden. Der sterische Einfluss der Substituentenstruktur auf den Schmelzpunkt, in Verbindung mit einer signifikant höheren Löslichkeit, verhinderte beispielsweise eine Fällung durch Zusatz von Methanol, analog zu Verbindungen mit ähnlicher Struktur.¹¹² Dies führte lediglich zur Bildung einer stabilen Suspension. Aus diesem Grund wurde auf aufwendig ausgearbeitete, säulenchromatographische Methoden zurückgegriffen. In allen Fällen war eine mehrmalige Durchführung unter Anwendung verschiedener Techniken (Filtration, Druck) sowie unterschiedlicher Lösemittel und Lösemittelgemische notwendig, um die Quaterthiophenderivate in Ausbeuten zwischen 71 und 83% zu erhalten.

Die Darstellung über die Suzuki-Route verlief weniger aufwendig. Milde Reaktionsbedingungen (0 °C bis RT) und moderate Reaktionszeiten (15 h) bis zum vollständigen Umsatz führten zu reproduzierbaren Ausbeuten zwischen 71% und 81%. Aufgearbeitet wurden die Reaktionsgemische letztlich nach einem, im Laufe der Arbeit entwickelten, Standardprozedere. Zunächst wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lsg. terminiert und anschließend mit Diethylether oder Dichlormethan extrahiert. Nach Testexperimenten mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen etablierten sich schlussendlich zwei aufeinanderfolgende Separationsschritte mit n-Hexan/DCM (9/1; v/v) und n-Hexan/EtOAc (10/1; v/v), die eine vollständige Separation der gebildeten Produkte sicherstellten (siehe Experimenteller Teil). Die Verbindungen wurden in Abhängigkeit der Substituentenstruktur

entweder als hochviskose, orangefarbene Öle (4TA, 4TC, 4TD) oder wachsartige Feststoffe (4TB, 4TE) mit Schmelztemperaturen um RT erhalten.

Synthese von Quinquethiophenen

Zur Darstellung potenzieller Tridecathiophene wurden vereinzelt Synthesen von Quinquethiophenen sowohl mittels Stille- als auch Suzuki-Kupplung durchgeführt. Um 5TA, 5TB und 5TE aus einer [2+3]-Kreuzkupplung zu erhalten, wurden im ersten Schritt die entsprechenden Bithiophene funktionalisiert (Abbildung 4.19).

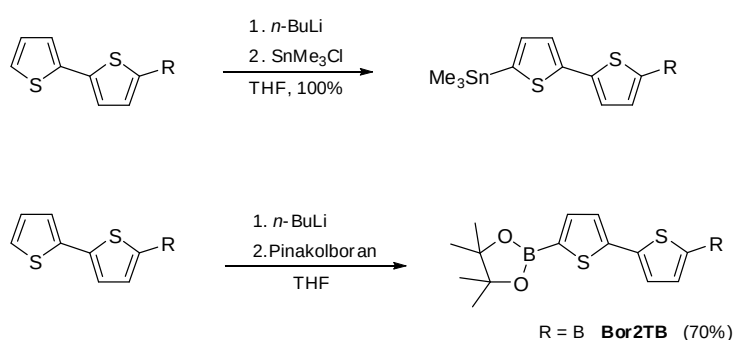


Abbildung 4.19 Erste Stufe zur Synthese der monofunktionalisierten Quinquethiophenderivate, ausgehend von den entsprechenden Bithiophenen. Oben: Stannylierung; unten: Borierung.

Die Stannylierungsreaktionen von 2TA und 2TE verliefen quantitativ (Abbildung 4.19, oben). Die Einführung eines Pinakolesters in das Bithiophen 2TB (siehe Abbildung 4.19, unten), erwies sich hingegen als problematisch. Nach saurer Aufarbeitung konnte im Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie ein Umsatz von lediglich 70% identifiziert werden. Eintrübungen und Farbübergänge der Lösung während der Aufarbeitung wiesen gleichzeitig auf eine Instabilität von Bor2TB hin, so dass auf weitere Reinigungs- und Separationsmethoden verzichtet und das Produkt unmittelbar in den Kupplungsschritt überführt wurde.

Die in Abbildung 4.20 (oben) gezeigte Stille-Kreuzkupplung zu 5TA in THF verlief unproblematisch. Aufgrund der deutlich verringerten Löslichkeit des Produktes im Vergleich zu den Edukten, konnte das Quinquethiophen durch Zusatz von Methanol ausgefällt werden. Mehrmaliges Waschen mit Methanol und anschließendes Rühren in Aceton lieferten das elementaranalysenreine Produkt in 84%iger Ausbeute als orangen, wachsartigen Feststoff. Ein Versuch, 5TE mittels Stille-Kupplung unter Verwendung von Toluol als Lösemittel zugänglich zu machen, scheiterte. Zwar konnte die Verbindung im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden, die Aufreinigungsversuche des Rohprodukts analog zu 5TA bzw. säulenchromatographische Methoden verliefen jedoch nicht erfolgreich.

Abbildung 4.20 (unten) zeigt die Kupplungsreaktion zu 5TB. In diesem Fall wurde das Reaktionsgemisch zunächst sauer aufgearbeitet, extrahiert und der resultierende Feststoff in Diethylether aufgenommen. Die Zugabe von Methanol führte nicht zur Fällung eines orangen Feststoffes, sondern zu einem schwarzbraunen Niederschlag. Eine Filtration über Kieselgel lieferte schließlich das Produkt als orangen, wachsartigen Feststoff.

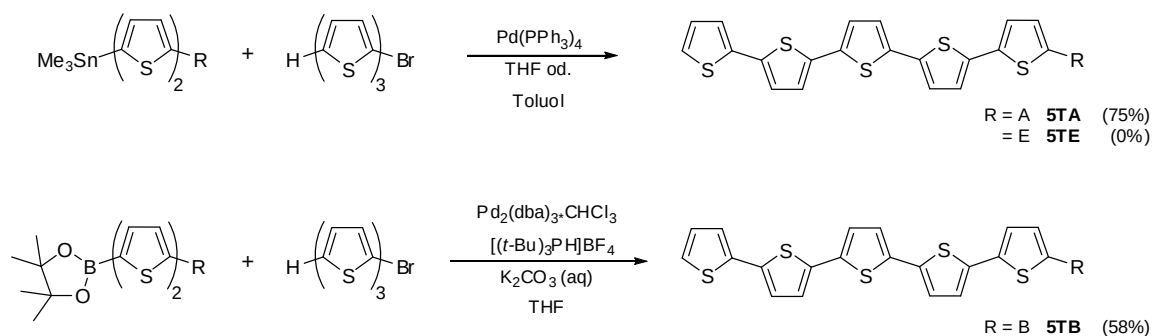


Abbildung 4.20 Zweite Stufe zur Synthese der monofunktionalisierten Quinquethiophenderivate: Stille- (oben) bzw. Suzuki-Kreuzkupplung (unten).

Berücksichtigt man den aus dem vorangegangenen Schritt in die Reaktion mit eingebrachten Anteil an 2TB (ca. 30%) sowie weitere Rückstände aus der Boronestersynthese, ist der Verlauf der Reaktion mit 58% Ausbeute als durchaus gut zu bewerten. Von weiteren Ansätzen wurde im Hinblick auf die vorrangig zu synthetisierenden Verbindungen 2TR bis 4TR abgesehen.

Synthese von Sexithiophenen

Im Rahmen einer weiteren betreuten Bachelorarbeit wurde eine Reihe von Sexithiophenderivaten synthetisiert.¹²¹ Dieser Ansatz verfolgte das Ziel, die Eigenschaften langer, monosubstituierter Oligothiophenderivate mit denjenigen disubstituierter vergleichen zu können. Darüber hinaus sollten auf diese Weise die für die Darstellung disubstituierter Pentadecathiophene in Frage kommenden Kandidaten evaluiert werden.

Analog zur Synthese der stannylierten Mono- und Bithiophene wurde zunächst die Funktionalisierung der Terthiophene vorgenommen (Abbildung 4.21). Diese wurden im Anschluss mit 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen zu den entsprechenden Sexithiophenen umgesetzt.

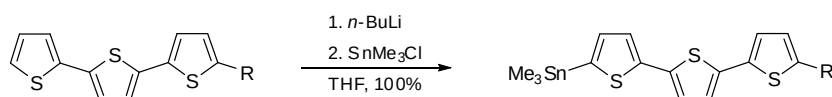


Abbildung 4.21 Stannylierung der Terthiophenderivate unter Standardbedingungen.

Die Stannylierungsreaktion verlief unter dem Zusatz von 1.4 Äquivalente n-BuLi und einer äquivalenten Menge Stannylchlorid quantitativ. Das Rohprodukt wurde anschließend ohne weitere Aufarbeitung in die Kreuzkupplung eingesetzt.

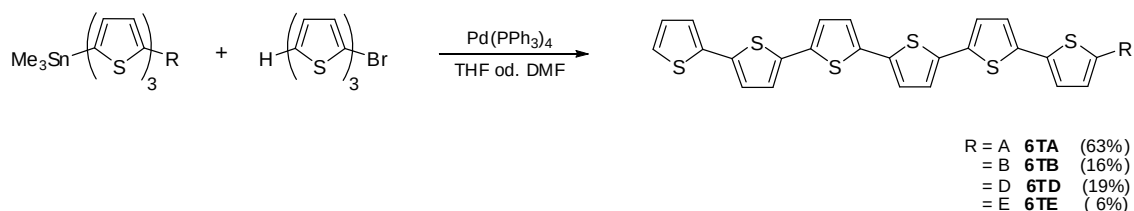


Abbildung 4.22 Stille-Kreuzkupplung zu den monosubstituierten Sexithiophenderivaten 6TA, 6TD und 6TE. Die [3+3]-Kupplung erfolgte in THF oder DMF.

Die Darstellung aller Sexithiophenderivate gestaltete sich schwierig. Zum einen traten typische Homokupplungsreaktionen zu α 6T auf, zum anderen erwiesen sich sowohl die verringerte Löslichkeit als auch die Instabilität der Sexithiophenderivate als Hürde.

In einem ersten Ansatz wurde Sn3TA mit 5-Brom-2,2':5,2''-terthiophen zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wurde das Rohprodukt durch Zusatz von Methanol aus der Reaktionslösung ausgefällt und unter Verwendung unterschiedlicher Methoden aufgereinigt (siehe Experimenteller Teil). Die geringe Löslichkeit erschwerte in diesem Zusammenhang die Separation des Sexithiophenderivats. Erst durch die Wahl eines geeigneten Laufmittelgemisches konnte 6TA zugänglich gemacht werden. Farbänderungen der Substanz auf dem Säulenmaterial lieferten an dieser Stelle erste Hinweise auf eine mögliche Instabilität der Verbindung. In der Folge bestätigte sich diese These durch NMR-spektroskopische Untersuchungen. 6TA konnte nicht elementaranalysenrein isoliert werden.

Nach weiteren, ebenfalls erfolglosen Ansätzen zur Darstellung der Sexithiophene in THF, wurde auf DMF als Lösemittel zurückgegriffen. Durch die Verwendung von DMF sollten Nebenreaktionen unterdrückt und die Fällung der Sexithiophenderivate bereits aus der Reaktionslösung provoziert werden. DMF erwies sich jedoch als ausreichend gutes Lösemittel für die Sexithiophenderivate, sodass während der Reaktion kein Niederschlag beobachtet werden konnte. In der Folge fanden Standardmethoden, wie beispielsweise säulenchromatographische Trennverfahren oder Umkristallisation, Anwendung. Es gelang jedoch nicht 6TA in reiner Form zu isolieren. Auch weitere Ansätze zur Darstellung von 6TD bzw. 6TE führten nicht zum Erfolg. Keine der synthetisierten Sexithiophenderivate konnte elementaranalysenrein zugänglich gemacht werden.

Das erwähnte Zersetzungsverhalten der Sexithiophenderivate lässt sich anhand von Abbildung 4.23 nachvollziehen. Im konkreten Fall wurde 6TD über einen Zeitraum von drei Tagen Licht

und Sauerstoff ausgesetzt. Das im Anschluss aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 8.01 und 7.68 ppm zwei Dubletts (grün unterlegt), welche nicht den aromatischen Signalen der Sexithiophenderivate (7.30 bis 6.70 ppm) zugeordnet werden können. Diese deuten auf einen Oxidationsprozess hin. Aus Zeitgründen war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, den Zersetzungsprozess qualitativ bzw. quantitativ zu erfassen. Die Synthesen der Sexithiophene wurden in der Folge auf dieser Stufe eingestellt. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich Lösemittel, Temperatur, Katalysatorsystem und Aufarbeitung, sollten die Verbindungen zukünftig zugänglich gemacht und weitere Untersuchungen bezüglich Eigenschaften sowie Zersetzungsverhalten durchgeführt werden können.

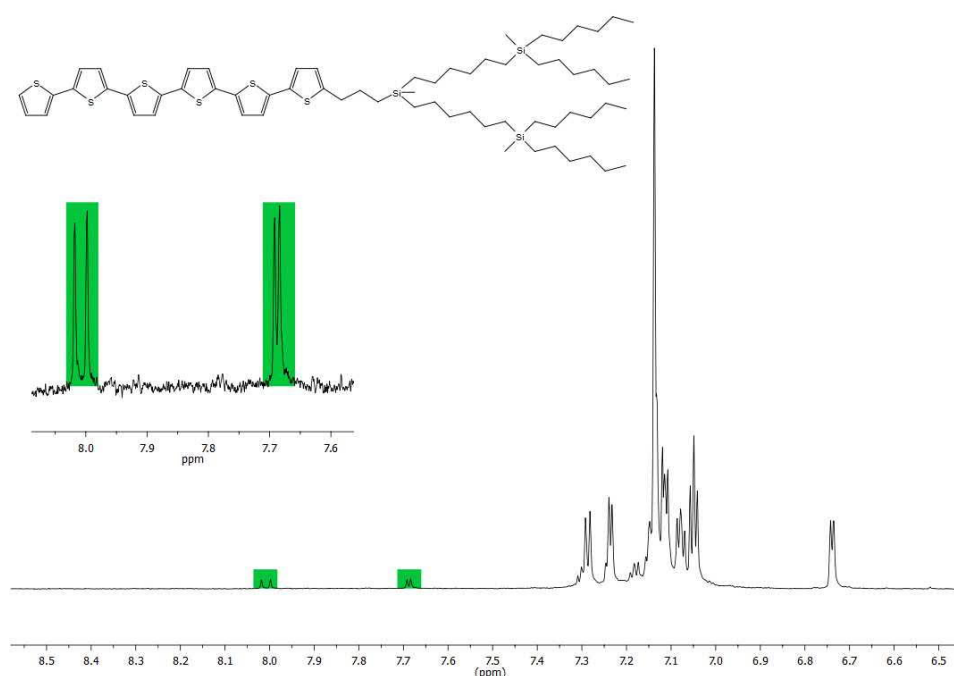


Abbildung 4.23 ^1H -NMR-Spektrum von 6TD nach drei Tagen an Licht und Sauerstoff: Signale eines vermeintlichen Zersetzungsproduktes (grün unterlegt). 7.30-6.70 ppm: Aromatische Signale der Thiopheneinheiten.

4.1.3 Synthese disubstituierter Oligothiophene

Nach erfolgreicher Synthese der monosubstituierten Thiophene 1TR bis 5TR wurde mit dem Aufbau der disubstituierten Oligothiophene begonnen. Dabei wurde wiederum nach dem bewährten Baukastensystem verfahren. Ausgehend von der Stannylierung der monosubstituierten Thiophene 2TR bis 5TR (mit Ausnahme von 4TB), setzte der anschließende Kupplungsschritt, mit dem zuvor nach Literatur synthetisierten Diketal-Mittelbaustein BrDiketBr (Abbildung 4.24, Mitte), die Oligothiophenvorstufe frei. Danach wurden die Ketal-Schutzgruppen abgespalten und abschließend die Ringschlussreaktion zum fertigen Oligothiophen mit Lawessons Reagenz vollzogen. In Abbildung 4.24 ist noch einmal das der Darstellung der Oligothiophene zu Grunde liegende Syntheschema gezeigt.

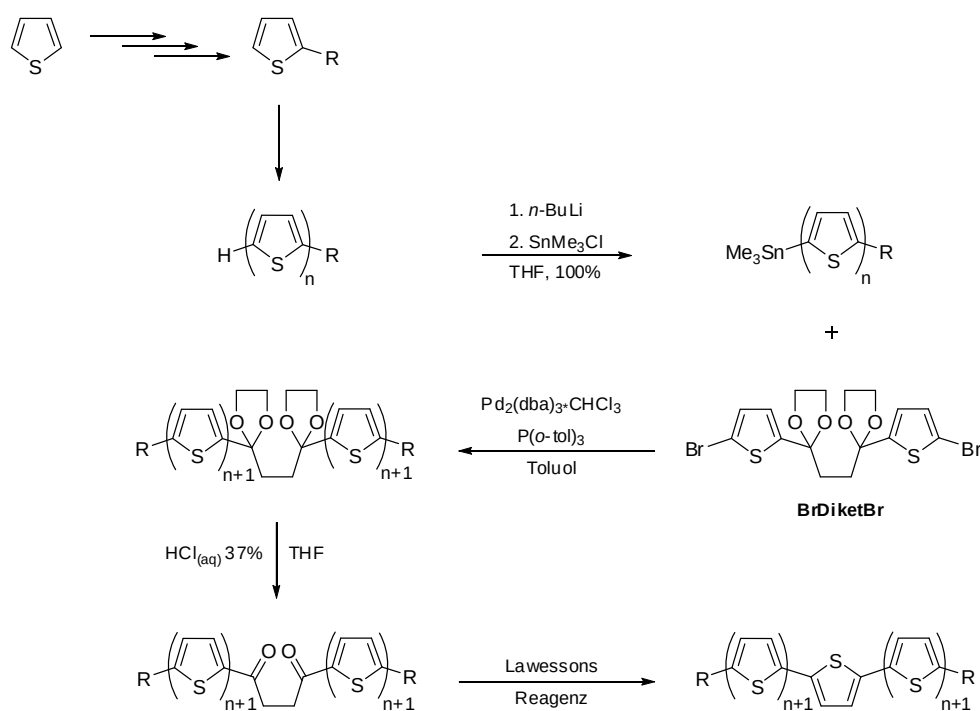


Abbildung 4.24 Syntheschema zur Darstellung der disubstituierten Oligothiophene. Als Ausgangsverbindung dient Thiophen. Im ersten Schritt erfolgt der Aufbau des Substitutionsmusters R , gefolgt von der Darstellung höherer, monosubstituierter Homologer. Nach einer erneuten Funktionalisierung werden diese mit BrDiketBr mittels Stille-Kupplung zu den entsprechenden löslichen Diketalstufen umgesetzt. Die abschließenden Schritte bestehen aus der Abspaltung der Ketalschutzgruppen, gefolgt von der Ringschlussreaktion mit Lawessons Reagenz.

Der Diketal-Baustein stellt innerhalb der Syntheseroute ein zentrales Element dar.^{85,86,92,122} Zum einen verknüpft dieser die monosubstituierten Einheiten, zum anderen führt der hohe sterische Anspruch der beiden Ketalschutzgruppen zu einer Verdrillung des Moleküls und infolgedessen zu einer Erhöhung der Löslichkeit. Ausreichende Löslichkeit bildet ihrerseits die Basis für die

Durchführung herkömmlicher und effizienter Aufreinigungsmethoden, wie beispielsweise säulenchromatographische Trennverfahren.

Synthese von Septithiophenen

In einem ersten Ansatz zur Darstellung von 7TADiket (Abbildung 4.25) wurden die innerhalb des Arbeitskreises für die Stille-Kupplung etablierten Bedingungen angewendet (0.45 Äquivalente BrDiketBr zu Sn-nTR 1:1; THF; Pd(PPh₃)₄; ~1 d unter Rückfluss).^{86,112}

Aufgrund des Löslichkeitsverhaltens war es nicht möglich, das Rohprodukt durch Zusatz von Aceton oder Methanol aus der Reaktionslösung auszufällen, wie es für Verbindungen mit ähnlicher Struktur der Fall ist.^{112,123} Nach wässriger Aufarbeitung folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung, unter Verwendung unterschiedlicher Lösemittelgemische sowie -gradienten. Eine lange Kontaktzeit (nicht näher quantifiziert) der Substanz mit dem Säulenmaterial (Normalphasenkieselgel) führte zu einer teilweisen Abspaltung der Ketal-Schutzgruppen. Daraus resultierte eine Reihe von Mischfraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung. 7TADiket konnte nicht elementaranalysenrein isoliert werden. Infolgedessen beziehen sich die berechneten Ausbeuten jeweils auf das erhaltene Rohprodukt (70% für 7TADiket).

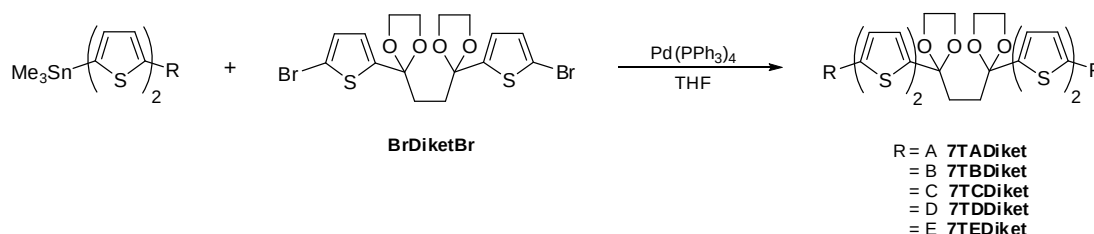


Abbildung 4.25 Erster Ansatz zur Darstellung der Septithiophenvorstufen durch Umsetzung der stannylierten Bithiophenderivate mit der Schlüsselkomponente BrDiketBr in einer Stille-Kupplung.

Eine weitere Beobachtung, welche bei der Darstellung von 7TBDiket unter den gleichen Bedingungen gemacht wurde, waren Zersetzungsreaktionen. Das Auftreten eines farblosen Öls in Kombination mit einem für Aldehyde typischen Geruch, zeigte das Einsetzen einer solchen Reaktion an. Analog zu 7TADiket wurde für 7TBDiket die Ausbeute von 66% relativ zum eingesetzten Rohprodukt berechnet. Auch im Rahmen der Synthesen von 7TCDiket bis 7TEDiket wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Aus diesem Grund war es nicht möglich, eine der Septithiophenvorstufen elementaranalysenrein zu isolieren. Alle synthetisierten Diketale wurden ausschließlich ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

R = A **7TADiketo** (79%)
 = B **7TBDiketo** (79%)

Der Zusatz von Methanol oder Aceton zum Reaktionsgemisch löste keine Fällung des Rohproduktes aus. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem Verhalten einfach verzweigter Verbindungen so lassen sich bereits deutlich die verbesserten Löslichkeitseigenschaften der verwendeten Substitutionsmuster erkennen.^{85,87,122} Nach wässriger Aufarbeitung gelang es für 7TADiketo (3-3-6) und 7TBDiketo (6-3-6), mittels säulenchromatographischer Trennverfahren, elementaranalysenreine Fraktionen eines gelben, wachsartigen Feststoffes in Ausbeuten von jeweils 79% zu erhalten. Für die Verbindungen 7TCDiketo bis 7TEDiketo war es auch nach mehrmaliger Durchführung der säulenchromatographischen Aufreinigungsschritte nicht möglich, die Verbindungen elementaranalysenrein zu isolieren. Die Diketoverbindungen wurden daraufhin in die folgende Stufe eingesetzt.

Die Ringschlussreaktion wurde in THF durchgeführt. Um einen quantitativen Umsatz zu erzielen, wurde ein vierfacher Überschuss an Lawessons Reagenz (bezogen auf die Diketoverbindung) eingesetzt. Ausschließlich 7TA und 7TB konnten nach säulenchromatographischer Aufreinigung in Ausbeuten von 40 bzw. 55% elementaranalysenrein isoliert werden. Für die Septithiophenderivate 7TC bis 7TE konnte keine vergleichbare Reinheit erzielt werden. Diese Tatsache legt den Schluss nahe, dass die Basis zur Darstellung der elementaranalysenreinen Zielverbindungen in der Aufreinigung der Diketal- bzw. Diketostufen liegt. Verunreinigungen aus diesen Reaktionsschritten lassen sich in der Folge gar nicht oder nur unter größtem Aufwand entfernen.

Die Ausbeuten bei der Darstellung der Septithiophene 7TC bis 7TE wurden nicht bestimmt, da die Verbindungen zur Ausarbeitung weiterer Synthese- sowie Aufreinigungskonzepte herangezogen und nicht über die ^1H -NMR-Spektroskopie hinaus charakterisiert wurden.

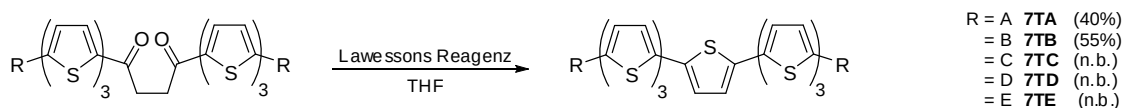


Abbildung 4.27 Letzte Stufe zur Darstellung der Septithiophenderivate 7TA bis 7TE: Ringschlussreaktion mit Lawessons Reagenz aus den entsprechenden Diketostufen.

Um die Septithiophenderivate leichter und in höheren Ausbeuten zugänglich zu machen, wurde nach alternativen Synthesebedingungen für den Kupplungsschritt gesucht. Allerdings konnte weder durch die Verlängerung der Reaktionszeiten noch mit der Variation des Lösemittels eine Optimierung erzielt werden.

Eine weitere Möglichkeit stellte die in Abbildung 4.28 gezeigte Variante dar. Das monosubstituierte Thiophen Sn2TE wurde hier nicht mit der Diketalverbindung BrDiketBr, sondern mit dem bereits entschützten Diketobaustein BrDiketoBr umgesetzt. Das Ziel dieses Ansatzes bestand darin, die Syntheseroute um einen Schritt zu verkürzen und gleichzeitig die zersetzungsanfällige Diketalstufe zu umgehen.

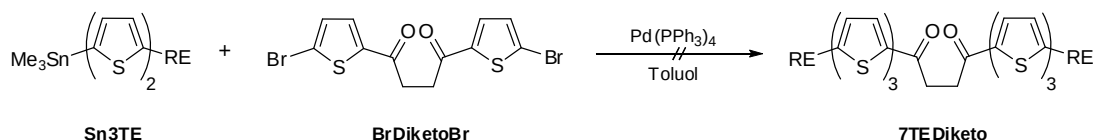


Abbildung 4.28 Versuch zur Darstellung von 7TEDiketo mittels Kreuzkupplung von Sn3TE mit der Diketoverbindung BrDiketoBr. Durch Einsatz von BrDiketoBr sollte die instabile Zwischenstufe 7TEDiket umgangen werden.

Der Reaktionsverlauf wurde ^1H -NMR-spektroskopisch begleitet. Nach 18 h bei 110 °C ließ sich keine weitere Veränderung feststellen. Die Aufarbeitung lieferte einen hohen Anteil an Monokupplungsprodukt. Die wahrscheinliche Ursache liegt in der Abnahme der Löslichkeit nach erfolgter Kupplung an einem der beiden reaktiven Zentren von BrDiketoBr. Der verringerte sterische Anspruch der Ketogruppen im Vergleich zu den Ketalschutzgruppen, führt zu einer Planarisierung des Moleküls und in der Folge zu einer schlechteren Solvation. Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurde diese Synthesevariante an diesem Punkt eingestellt.

Die Variante, die letztlich zum Erfolg führte, zeigt Abbildung 4.29.

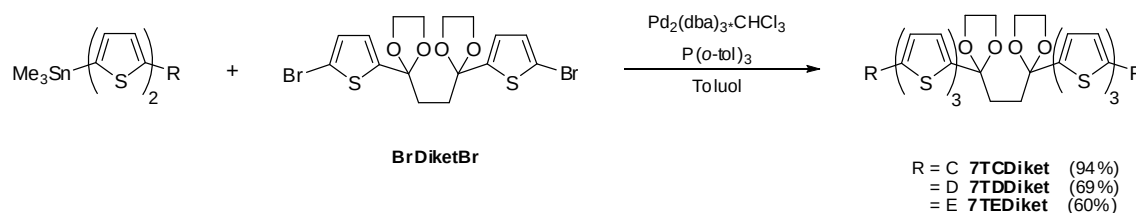


Abbildung 4.29 Erfolgreiche Variante zur Darstellung der Septithiophenvorstufen 7TCDiket bis 7TEDiket: Kreuzkupplung der monofunktionalisierten Bithiophenbausteine mit BrDiketBr unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ + $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ in Toluol.

Hier fand das in der Literatur häufig beschriebene Katalysatorsystem Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)-Chloroform-Addukt ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$) mit Tri(o-tolyl)phosphin ($\text{P}(\text{o-tolyl})_3$) Verwendung.^{124–126} Darüber hinaus wurde die Stöchiometrie der Reaktion verändert. 1.0 Äquivalente der Stannylkomponente wurden nun mit 0.475 Äquivalenten der Diketalkomponente BrDiketBr zur Reaktion gebracht. Die Reaktionskontrolle mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wies bereits nach 2 h bei 110 °C einen nahezu vollständigen Umsatz aus. Um einen vollständigen Umsatz zu garantieren, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht weitergerührt und im Anschluss wässrig aufgearbeitet. Die Produkte 7TCDiket, 7TDDiket und 7TEDiket konnten nun mittels Säulenchromatographie in guter Reinheit, jedoch stets mit einem Anteil an bereits entschützten Folgeprodukt 7TRDiketo, als orange, wachsartige Feststoffe in Ausbeuten von 94, 69 bzw. 60% isoliert werden.

Um einer Zersetzung der oxidationsempfindlichen Verbindungen zu verhindern, wurden die Septithiophenvorstufen unmittelbar in die folgende Stufe überführt. Die Moleküle wurden zu diesem Zweck in THF gelöst, mit 37%iger $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ versetzt und für 1 bis 2 h bei RT gerührt (vgl. Abbildung 4.26).

Nach der Neutralisation mit NaHCO_3 -Lsg. und anschließender Extraktion mit CHCl_3 , folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung. Im Fall von 7TCDiketo war es möglich, eine dem Zersetzungsprozess der Diketalvostufe zuzuordnende Bande, zu separieren. Über mögliche Ursachen oder Mechanismen kann jedoch keine verlässliche Aussage getroffen werden. Die Septithiophenderivate wurden als gelbe, wachsartige Feststoffe in Ausbeuten von 67, 65 bzw. 57% elementaranalysenrein erhalten.

Die Ringschlussreaktion mit Lawessons Reagenz (siehe Abbildung 4.27) zu den Septithiophenen 7TC, 7TD und 7TE wurde im Vergleich zur Darstellung von 7TA und 7TB leicht abgewandelt. Die Temperatur wurde von 50 °C auf RT abgesenkt und das Reaktionsgemisch für 3 bis 5 h gerührt. Bereits nach wenigen Minuten zeigte ein Farbumschlag von orange nach rot, die einsetzende Reaktion an. Die Aufarbeitung erfolgte wässrig, mit anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Septithiophene wurden als rote, wachsartige Feststoffe in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten (75, 63 bzw. 86%).

Synthese von Nonathiophenen

Die Darstellung der Nonathiophene verlief analog zu den Septithiophensynthesen. Da beide Syntheseweige parallel durchgeführt wurden, fanden auch hier zu Beginn Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) als Katalysator und THF als Lösemittel Verwendung.

Auch im Fall der Nonathiophene war es möglich, auf diesem Weg mit Substitutionsmuster A das fertige Oligothiophen zu synthetisieren. Nach der Durchführung der Kreuzkupplungsreaktion unter Standardbedingungen (Abbildung 4.30) schlugen Fällungsversuche von 9TADiket mit Methanol bzw. Aceton fehl. Um die Organostannylreste aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wurde im ersten Schritt eine Filtration mit n-Hexan über Kieselgel durchgeführt. Anschließend folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung unter Verwendung eines Gradienten. Hiermit sollte in erster Linie die Abtrennung des Homokupplungs- sowie anderer unpolarer Nebenprodukte sichergestellt werden. Aus einer weiteren nachfolgenden säulenchromatographischen Trennung konnten zwei weitere Fraktionen isoliert werden.

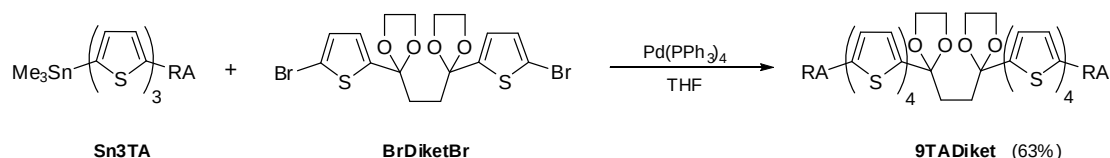


Abbildung 4.30 Erfolgreiche Darstellung von 9TADiket durch Kupplung von Sn3TA mit BrDiketBr unter Stille-Bedingungen.

Das ^1H -NMR-Spektrum wies für die erste Fraktion 9TADiketo und für die zweite Fraktion 9TADiket aus. Letztere wurde ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt. Hierzu wurde 9TADiket in THF gelöst, mit 37%iger $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ versetzt und bei RT gerührt. Eine

säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte 9TADiketo als orangefarbenen Feststoff in 71%iger Ausbeute.

Die Ringschlussreaktion erfolgte unter Rückfluss für 15 h, mit einem Überschuss an 3.5 Äquivalenten Lawessons Reagenz. 9TA wurde mit Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch behandelt. Das Nonathiophen wurde als roter Feststoff in 60%iger Ausbeute d. Th. erhalten.

Verschiedene Ansätze zur Synthese der Nonathiophene 9TB bis 9TE unter identischen Bedingungen scheiterten an der Reinheit der Vor- bzw. Endstufen. Zwar konnte die Bildung der jeweiligen Verbindungen ^1H -, ^{13}C -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch nachgewiesen werden, die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen lagen jedoch außerhalb des Toleranzbereichs. Die Verunreinigungen ließen sich mittels herkömmlicher Methoden nicht vollständig aus dem Rohprodukt entfernen. In der Folge wurde auch an dieser Stelle nach alternativen Syntheserouten gesucht.

Eine Variante stellte die Kreuzkupplung nach Suzuki dar (Abbildung 4.31, unten). Grundsätzlich scheiterte diese jedoch an der mangelnden Stabilität der Boronester-funktionalisierten Terthiophene. Lediglich die Darstellung von 9TB verlief erfolgreich.

Nach der Synthese von Bor3TB unter Standardbedingungen konnte das Produkt zunächst ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, eine Separation gelang jedoch nicht. Die Berechnung der Ausbeute erfolgte auf Basis der spektroskopischen Daten.

Zur Darstellung von 9TBDiket (Abbildung 4.31, unten) wurde folglich ein Gemisch aus 3TB und Bor3TB (1:4) herangezogen. Die Aufarbeitung wurde unter zu Hilfenahme diverser Methoden vorgenommen (siehe Experimenteller Teil). 9TBDiket konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

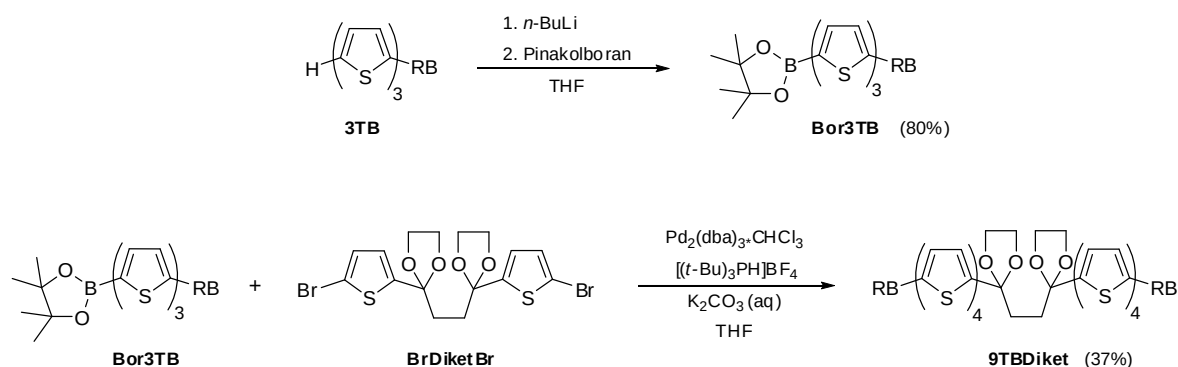


Abbildung 4.31 Erfolgreiche Darstellung von 9TBDiket mittels Suzuki-Kreuzkupplung. Erste Stufe: Einführung der Boronsäureesterfunktion in das Terthiophenderivat 3TB; zweite Stufe: Reaktion von Bor3TB mit dem Mittelbaustein BrDiketBr.

Die Diketalverbindung wurde in die folgende Stufe überführt, nach 4 h Rühren bei RT die Reaktionslösung neutralisiert und 9TBDiketo extrahiert. Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung konnte 9TBDiketo letztlich elementaranalysenrein, als oranger Feststoff in 89%iger Ausbeute gewonnen werden.

Die Durchführung der Ringschlussreaktion zu 9TB verlief analog zu 9TA. Nach der Fällung des Rohprodukts mit Aceton/Methanol führte eine säulenchromatographische Aufreinigung zu einem roten Feststoff in 60%iger Ausbeute.

Nachdem die Optimierung der Synthesebedingungen zur Darstellung der Septithiophene gelang, wurde diese auf die Synthese der Nonathiophenvorstufen übertragen. Für die Synthesen von 9TCDiket, 9TDDiket und 9TEDiket wurde $(\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3)$ als Katalysator sowie Toluol als Lösemittel eingesetzt (Abbildung 4.32).

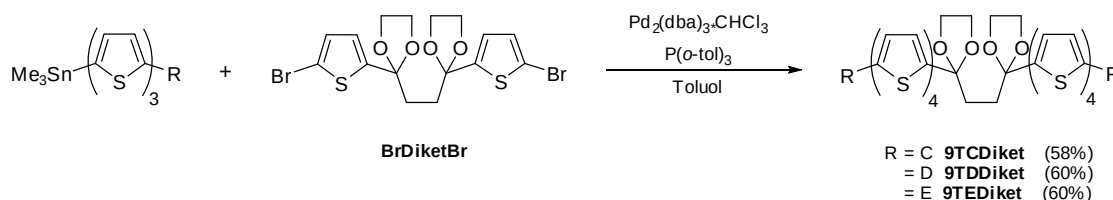


Abbildung 4.32 Synthese der Nonathiophenvorstufen 9TCDiket bis 9TEDiket analog zur Darstellung der Septithiophenvorstufen 7TCDiket bis 7TEDiket. Kupplung der stannylierten Terthiophenbausteine mit dem geschützten Mittelbaustein BrDiketBr.

Der jeweilige Reaktionsansatz wurde nach 16 h Rühren bei 110 °C durch Zugabe von Wasser terminiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung verlief unter der Verwendung verschiedener Mischungsverhältnisse (siehe Experimenteller Teil) von DCM zu n-Hexan zufriedenstellend. Allerdings war es in keinem der Fälle möglich, das jeweilige Diketal elementaranalysenrein zu isolieren. Die Fraktionen bestanden zu unterschiedlichen Anteilen aus dem Diketal 9TRDiket, der einfach entschützten Verbindung sowie 9TRDiketo. Die jeweiligen Mischfraktionen wurden vereinigt und in die Folgestufe eingesetzt (Abbildung 4.33).

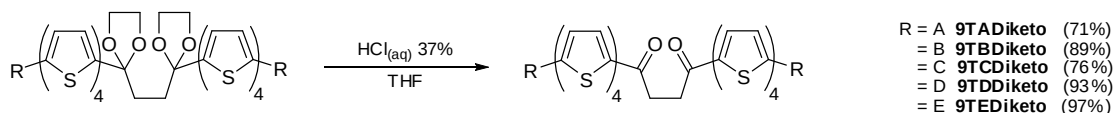


Abbildung 4.33 Saure Spaltung der Ketalschutzgruppen. Die resultierenden Diketoverbindungen 9TADiketo bis 9TEDiketo konnten in Ausbeuten von 71 bis 97% isoliert werden.

Die Aufarbeitung erfolgte säulenchromatographisch und wurde im Einzelfall wiederholt. Die Diketoverbindungen konnten in Ausbeuten zwischen 76 und 97% (bezogen auf das eingesetzte Rohprodukt) als orange, wachsartige Feststoffe elementaranalysenrein isoliert werden.

Die Ringschlussreaktionen (Abbildung 4.34) zu 9TC und 9TD wurden bei RT durchgeführt. Nach maximal 5 h unter Rühren in THF konnte für die Nonathiophenderivate ein quantitativer Umsatz ermittelt werden. Die Reaktion wurde mit NH_4Cl -Lsg. terminiert, das Rohprodukt mit n-Hexan extrahiert und 9TC bzw. 9TD nach säulenchromatographischer Aufreinigung als rote Feststoffe in Ausbeuten von 82 bzw. 61% erhalten.

Aufgrund der geringeren Löslichkeit des Substituenten E im Vergleich zu den Substituenten A, B, C und D wurde die Ringschlussreaktion unter Rückfluss über einen Zeitraum von 2 Tagen durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Fällung mit Methanol und einer anschließenden säulenchromatographischen Aufreinigung. 9TE konnte als roter Feststoff in 53%iger Ausbeute erhalten werden.

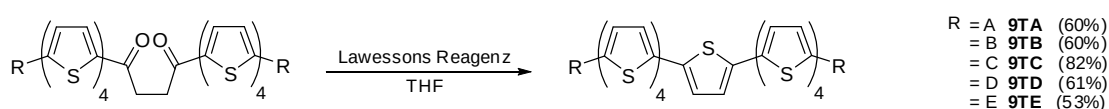


Abbildung 4.34 Ringschlussreaktionen der Diketoverbindungen 9TADiketo bis 9TEDiketo zu den Nonathiophenderivaten 9TA bis 9TE.

Synthese von Undecathiophenen

Zur Darstellung der Undecathiophenvorstufen wurde, wie schon zur Darstellung von 7TADiket, 7TBDiket und 9TADiket, zunächst die Stille-Kupplung unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator herangezogen. Allerdings konnte im Fall der Undecathiophene keine der Vorstufen auf diese Weise elementaranalysenrein zugänglich gemacht werden. Abbildung 4.35 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum eines farblosen Öls, welches im Rahmen der Aufarbeitung von 11TRBDiket isoliert wurde. Analog zu den Beobachtungen, die während der Aufarbeitung der Septi- sowie Nonathiophene gemacht wurden, muss diese Verbindung einem Zersetzungsprodukt zugeordnet werden. Das Singulett bei 9.18 ppm, in Kombination mit einem typischen Geruchsmuster, weist auf die Bildung eines Aldehydderivates hin. Eine detaillierte Charakterisierung des farblosen Öls wurde nicht vorgenommen.

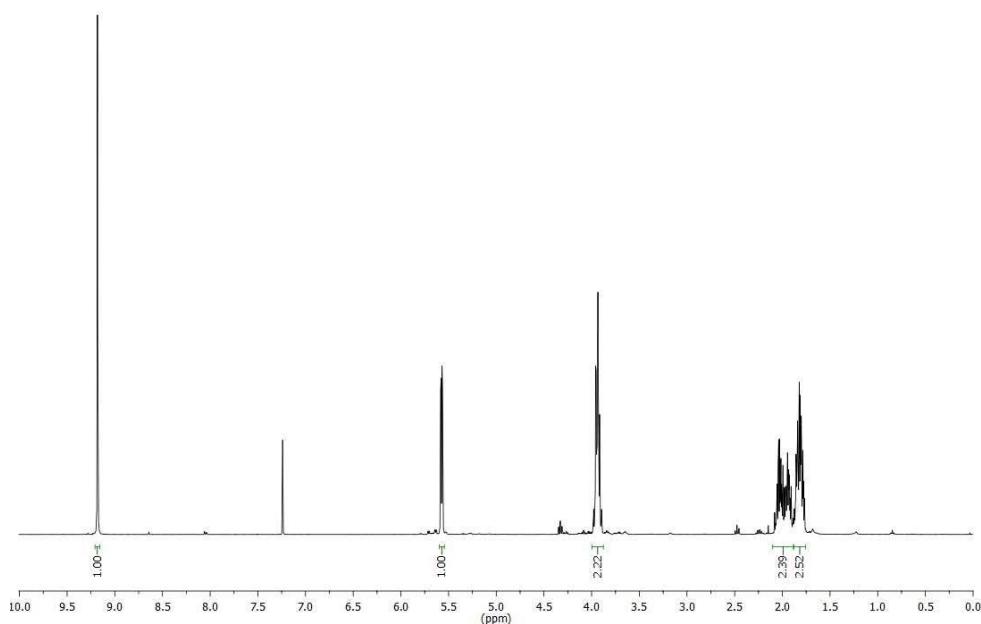


Abbildung 4.35 ^1H -NMR-Spektrum eines Zersetzungsproduktes bei der Synthese von 11TBDiket. Die chemische Verschiebung des Singulets im Bereich von 9.0 - 9.5 ppm deutet auf die Bildung einer Aldehydverbindung hin. Ein Strukturvorschlag kann jedoch alleine anhand der ^1H -spektroskopischen Untersuchungen nicht gemacht werden.

Eine Ursache für die Bildung des Zersetzungsproduktes konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Naheliegender ist jedoch eine Spaltung des Moleküls am Diketozentrum, da die Spaltung eines Thiophenrings unter diesen Bedingungen aus thermodynamischer Betrachtungsweise unwahrscheinlich ist.

Nachdem die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese der Septi- und Nonathiophenvorstufen gelang, wurden diese auch bei der Darstellung der Undecathiophenvorstufen angewendet (Abbildung 4.36).

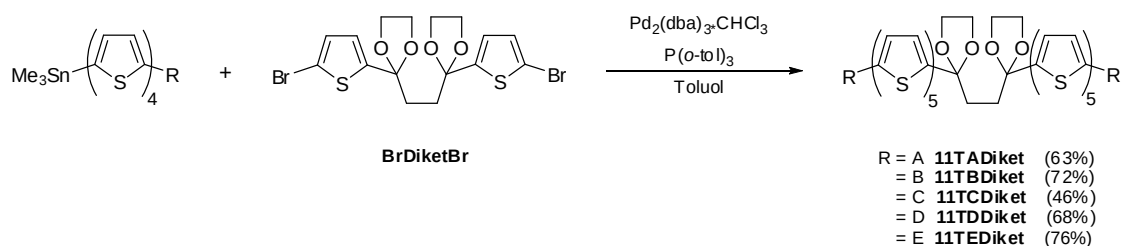


Abbildung 4.36 Synthese der Undecathiophenvorstufen 11TADiket bis 11TEDiket mittels Kreuzkupplung der entsprechenden stannylierten Ouaterthiophenderivate mit BrDiketDr.

Die erfolgreiche Variante zur Synthese führte über die Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3 + \text{P}(\text{o-tolyl})_3$. Um eine Monokupplungsreaktion zu vermeiden, wurde

1 Äquivalent der nach der Standardmethode synthetisierten Sn4TR-Bausteine mit 0.45 Äquivalenten BrDiketBr zur Reaktion gebracht. Nach dem Kupplungsschritt wurden die Reaktionen zunächst wässrig aufgearbeitet. Für den anschließenden Aufreinigungsprozess konnte keine einheitliche Vorschrift gefunden werden. Aufgrund der unterschiedlichen Natur der Substituenten und der Länge des Thiophenrückgrats konnten hinsichtlich des Lösungsverhaltens der Undecathiophenvorstufen deutliche Unterschiede festgestellt werden. Während die Diketale 11TADiket bis 11TDDiket unter Verwendung unterschiedlicher Laufmittelgemische ohne Probleme chromatographisch aufgereinigt werden konnten (63, 72, 46 bzw. 68% Ausbeute), war dies mit 11TEDiket nicht möglich. Das Rohprodukt wurde daraufhin in einem THF/n-Hexan-Gemisch gelöst und durch die Zugabe von Aceton ausgefällt. Der Rückstand wurde anschließend in einem Gemisch über Kieselgel filtriert und 11TEDiket als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 76% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Auf weitere Methoden wurde aufgrund der Instabilität der Verbindungen, verzichtet. Alle synthetisierten Diketalvorstufen wiesen noch Verunreinigungen auf. Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte durch die Auswaage der Rohprodukte.

Alle Diketalverbindungen wurden unmittelbar in die folgende Entschützungsreaktion eingesetzt, um eine Zersetzung zu vermeiden (Abbildung 4.37). Diese verliefen allesamt quantitativ. Mit Ausnahme von 11TEDiket wurden die Reaktionen bei RT durchgeführt.

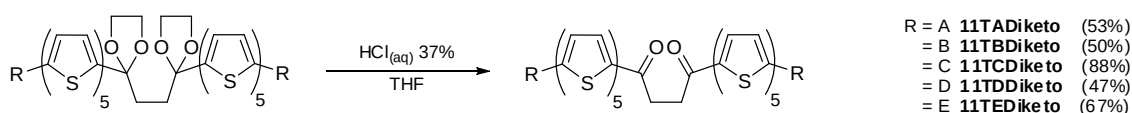


Abbildung 4.37 Abspaltung der Ketalschutzgruppen aus den Diketalverbindungen zur Darstellung der Diketoverbindungen 11TADiketo bis 11TEDiketo.

Die Aufarbeitungen der resultierenden Diketoverbindungen 11TADiketo bis 11TDDiketo verliefen grundsätzlich nach gleichem Muster. Nach der Neutralisation mit NaHCO_3 -Lsg., wurden zunächst säulenchromatographische Trennverfahren angewendet, um gebildete Homo- und Monokupplungsprodukte abzutrennen. Im Einzelfall war es notwendig Laufmittel bzw. Laufmittelgemische zu variieren und den Vorgang gegebenenfalls zu wiederholen (siehe Experimenteller Teil). Der abschließende Schritt bestand in der Umkristallisation aus THF/Ethylacetat-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung.

11TEDiketo wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Zugabe von Ethylacetat ausgefällt, abfiltriert und der resultierende Feststoff mit Ethylacetat und Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethylacetat/THF (2:1/v:v) umkristallisiert.

Die Undecathiophenvorstufen 11TADiketo bis 11TEDiketo konnten auf diese Weise in Ausbeuten zwischen 47 und 88% als orange Feststoffe elementaranalysenrein isoliert werden. Die relativ große Differenz resultiert aus den Aufreinigungsschritten und ist nicht auf die Substitutionsmuster an sich zurückzuführen.

Für die Ringschlussreaktion zu den Endstufen 11TA bis 11TD (Abbildung 4.38) wurden die jeweiligen Verbindungen in THF gelöst und mit 4 Äquivalenten Lawessons Reagenz umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethylacetat versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und der erhaltene Feststoff aus Ethylacetat/THF-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung umkristallisiert. Die Undecathiophene wurden als rote Feststoffe in Ausbeuten von 67, 82, 57 bzw. 63% elementaranalysenrein erhalten.

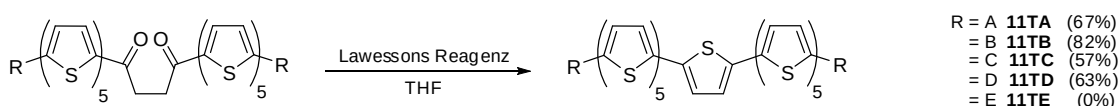


Abbildung 4.38 Ringschlussreaktion der Diketoverbindungen mit Lawessons Reagenz zu den fertigen Undecathiophenderivaten.

Zur Darstellung von 11TE wurde zunächst analog verfahren. Allerdings konnte nur ein geringer Umsatz (< 5%) erzielt werden. Auch Rühren unter Rückfluss, Austausch der beteiligten Komponenten, Wechsel des Lösemittels (Toluol, TCE) bzw. Verlängerung der Reaktionszeiten von 20 auf 48 h führten nicht zu einem höheren Umsatz. Eine mögliche Ursache besteht im Löslichkeitsverhalten der Verbindung. Eine Agglomeration der Moleküle in Lösung könnte, durch die resultierende sterische Abschirmung, den Angriff des Ringschlussreagenz hemmen.

Synthese von Tridecathiophenen

Neben der Synthese der Septi-, Nona- und Undecathiophene wurden zwei Experimente zur Darstellung von Tridecathiophenen mit den Substituenten A und B durchgeführt. Dazu wurden die jeweiligen monosubstituierten Quinquethiophene unter Standardbedingungen stannyliert. Die folgenden Kupplungsreaktionen wurden analog zur Darstellung der Septithiophene 7TA und 7TB ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, 17 h Rückfluss) gewählt. 13TADiket konnte aus dem Reaktionsgemisch durch Zusatz von Methanol ausgefällt werden. Auf

säulenchromatographische Trennverfahren wurde an dieser Stelle aufgrund der Löslichkeitseigenschaften der Verbindung verzichtet und der rote Feststoff unmittelbar in die nächste Stufe eingesetzt.

Die Abspaltung der Ketalschutzgruppen wurde durch Zusatz einiger Tropfen 37%iger $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ vorgenommen. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung verlief nicht zufriedenstellend. Die verringerte Löslichkeit führte zu einer Bandenverbreiterung, welche die Separation einzelner Komponenten verhinderte.

Die Synthese von 13TB unter analogen Bedingungen verlief ebenso wenig erfolgreich. Weder die Diketal- noch die Diketo-Verbindung konnten elementaranalysenrein isoliert werden. Auch anhand ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnten die Verbindungen nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

Die im Vergleich zu den Undecathiophenen schlechteren Löslichkeitseigenschaften in den verwendeten organischen Lösungsmitteln erschwerte die Aufreinigung der synthetisierten Verbindungen. Im Fall von 13TA konnte schon bei den Vorstufen keine effiziente säulenchromatographische Auftrennung der Produktgemische mehr vorgenommen werden. Die Länge bzw. die Anzahl der Thiopheneinheiten im Rückgrat des Moleküls führte darüber hinaus zu einer Bandenverbreiterung bei der Aufreinigung von 13TB Diketo, so dass auch hier keine effiziente Separation erzielt werden konnte.

Aus Zeitgründen war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, weitere Experimente zur Darstellung von Tridecathiophenen durchzuführen. Grundsätzlich haben die beschriebenen Synthesen allerdings gezeigt, dass die α,ω -substituierten Tridecathiophene 13TA bis 13TE synthetisch zugänglich gemacht werden können und durch entsprechende Modifikation der Reaktionsbedingungen und Aufreinigungsschritte auch in hoher Reinheit zugänglich sein sollten.

Wie aufgrund der chemischen Natur der Substitutionsmuster zu erwarten, konnten keine grundlegenden Unterschiede zwischen diesen hinsichtlich ihrer Reaktivität festgestellt werden. Unterschiede zeigten sich ausschließlich in den Löslichkeitseigenschaften. Diese implizieren, dass ein größerer Abstand zwischen Thiophenrückgrat und erstem Verzweigungspunkt zu einer Verringerung der Löslichkeit führt. Eine Quantifizierung wurde allerdings nicht vorgenommen. Darüber hinaus war es nicht möglich, anhand des Verlaufs der Ausbeuten, Rückschlüsse auf die Reaktivität zu ziehen. Die Ausbeuten der jeweiligen Reaktionsschritte waren viel mehr abhängig von den exakten Bedingungen der Aufarbeitung, wie den Kontaktzeiten mit dem Säulenmaterial, Sauerstoff, Licht sowie den angewendeten Aufreinigungsmethoden.

4.2 Charakterisierung

4.2.1 Optisches Verhalten

Grundlagen der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Trifft eine Lichtstrahl geeigneter Frequenz ν auf ein Molekül im elektronischen Grundzustand S_0 (S: Singulett), kann dieser absorbiert und das Molekül in den elektronisch angeregten Zustand S_1 angehoben werden (Abbildung 4.39).¹²⁷ Die elektronischen Zustände eines Moleküls sind von Schwingungsniveaus überlagert. Bei RT ist nur das jeweilige Schwingungsgrundniveau des elektronischen Grundzustandes S_0 besetzt.¹¹² Die Intensität eines Übergangs hängt von den Übergangswahrscheinlichkeiten ab. Qualitativ lassen sich diese durch das Franck-Condon-Prinzip beschreiben: Aufgrund der signifikant größeren Masse der Kerne im Vergleich zu den Elektronen erfolgt ein elektronischer Übergang sehr viel schneller als die Bewegung der Kerne. Diese Art von Übergang wird daher als vertikaler Übergang bezeichnet.

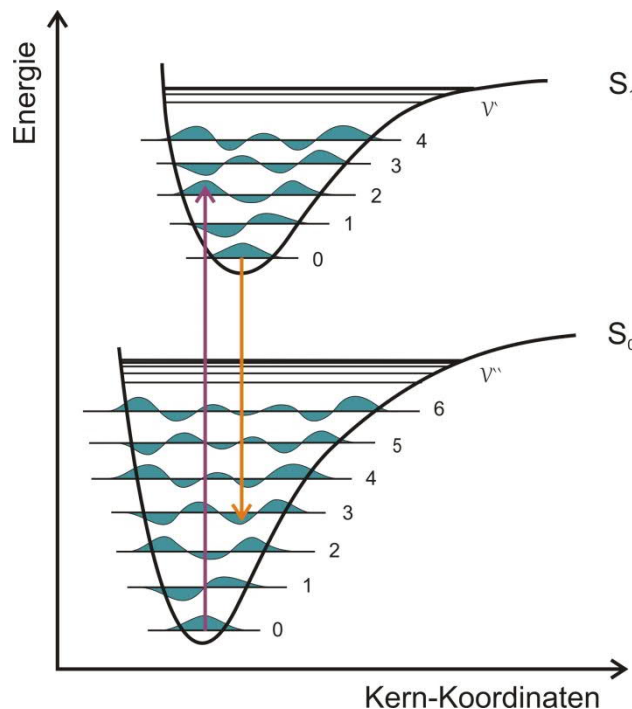


Abbildung 4.39 Graphische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Der magentafarbene Pfeil zeigt die Anregung eines Elektrons aus dem Schwingungsgrundniveau des elektronischen Grundzustandes S_0 in ein Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustandes S_1 (Absorption). Der orange Pfeil zeigt den Übergang eines Elektrons aus dem Schwingungsgrundniveau des elektronisch angeregten Zustandes S_1 in ein Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes S_0 (Fluoreszenz).

Der Übergang aus dem Schwingungsgrundniveau des elektronischen Grundzustandes S_0 in ein Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustands S_1 findet bevorzugt in eine Schwingungswellenfunktion statt, die derer des Grundzustandes ähnelt. Ein Maß hierfür ist das Überlappungsintegral.¹²⁸ Dies führt dazu, dass zumeist nicht der 0-0-Übergang, sondern ein 0- ν -Übergang höherer Energie der intensivste ist.¹²⁹

Im Gegensatz zur Absorption erfolgt ein Fluoreszenzübergang aus dem elektronisch angeregten Zustand S_1 in den elektronischen Grundzustand S_0 . Durch strahlungslose Desaktivierung gibt das angeregte Molekül im ersten Schritt, hervorgerufen durch Stöße mit seiner Umgebung (Solvensmoleküle), Energie ab, bis es im Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands angekommen ist. Aus diesem Zustand erfolgt im zweiten Schritt der vertikale Übergang in ein Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes S_0 unter Emission eines Photons. Findet der Übergang dabei in ein Schwingungsniveau höherer Energie als des Schwingungsgrundzustandes statt, wird die restliche Energie wiederum durch Stöße mit der Umgebung abgegeben. Da die Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung im elektronisch angeregten und im Grundzustand unterschiedlich sein kann, muss der 0-0-Übergang des Absorptionsspektrums nicht dem des Fluoreszenzspektrums entsprechen.¹²⁸ Darüber hinaus führt die mit der strahlungslosen Desaktivierung verbundene Abgabe von Energie im Vergleich zur Absorption, zu einer Verschiebung der optischen Übergänge hin zu niedrigeren Frequenzen.

Im Falle molekular gelöster Oligothiophene weisen die Absorptionsbanden keine Schwingungsfeinstruktur auf. Sowohl die Wechselwirkungen mit dem Lösemittel als auch die Rotation um die Inter-Ring-Einfachbindung führen zu einer breiten Verteilung der elektronischen Grundzustände und somit zu einer Überlagerung verschiedener Übergänge. Die im elektronisch angeregten Zustand vorliegende chinoide Struktur führt zu einer Planarisierung der Moleküle und somit zur Ausbildung einer Schwingungsfeinstruktur im Fluoreszenzspektrum.

Aggregationsmodell nach Kasha

Für die Abscheidung möglichst hochgeordnete Strukturen aus Lösung, ist das Verständnis des Aggregationsverhaltens von entscheidender Bedeutung. Gelingt es, das Aggregationsverhalten gezielt zu beeinflussen, ist es möglich, definierte Objekte bereits in Lösung zu erzeugen und diese im nächsten Schritt zu prozessieren. Die Wechselwirkungen, welche an einem Aggregationsprozess beteiligt sein können, sind mannigfaltig. Darunter fallen π - π - sowie elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen sowie Wechselwirkungen

mit den Lösemittelmolekülen. Das komplexe Zusammenspiel all dieser Faktoren bestimmt letztlich die Form und Größe eines Aggregats.

Die spektroskopischen Eigenschaften von Aggregaten unterscheiden sich von den Eigenschaften der molekular gelösten Spezies. Treten mehrere Moleküle im elektronisch angeregten Zustand miteinander in Wechselwirkung, so können unter Umständen starke Verschiebungen ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) oder Aufspaltungen der Absorptionsbanden beobachtet werden.¹³⁰ Dieses Verhalten lässt sich mit dem Exzitonen-Modell beschreiben. Unter Exzitonen versteht man ein durch optische Anregung gebildetes, aneinander gebundenes Elektron-Loch-Paar. In einer Publikation aus dem Jahre 1965 beschreiben Kasha et al.¹³⁰ das Exzitonen-Modell für Di- und Trimere für den Fall einer starken Exzitonen-Wechselwirkung. Für die Interpretation des optischen Verhaltens der Oligothiophenaggregate darf dieses Modell allerdings nur als vereinfachte Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse herangezogen werden, da unter anderem die Anzahl der an den Aggregaten beteiligten Moleküle Zwei übersteigt.

Die spektralen Verschiebungen und Intensitäten für zwei Moleküle, die im elektronisch angeregten Zustand miteinander in Wechselwirkung treten, hängen nach dem Exzitonen-Modell von der geometrischen Anordnung der beteiligten Übergangsdipolmomente ab. Abbildung 4.40 zeigt die Energiediagramme für die Grenzfälle sogenannter idealer H- und J-Aggregate.

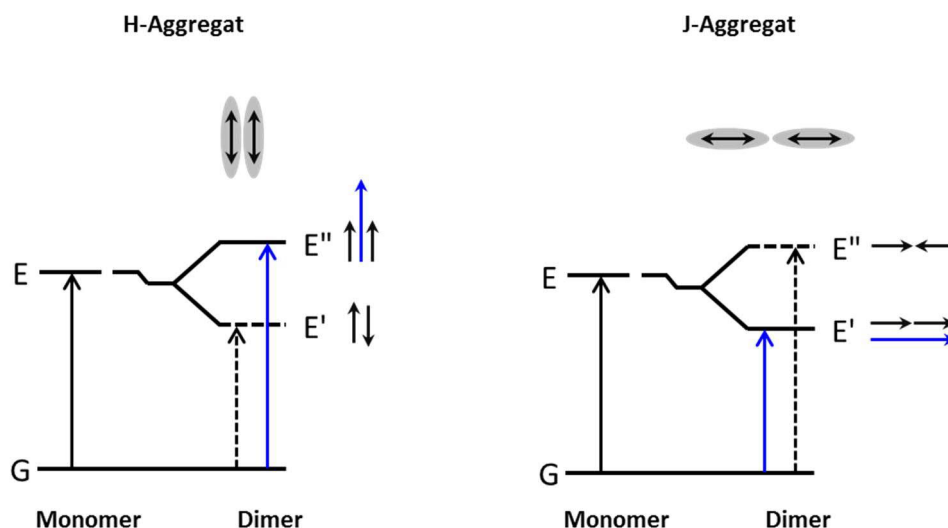


Abbildung 4.40 Energetische Aufspaltung des elektronisch angeregten Zustandes durch die Wechselwirkung von zwei Molekülen im Falle von H-Aggregation (links) bzw. J-Aggregation (rechts). Die Pfeile neben den Diagrammen zeigen die möglichen Orientierungen der Übergangsdipolmomente (schwarz) und das resultierende Übergangsdipolmoment (blau). Entsprechend geben die blauen Pfeile innerhalb der Diagramme die erlaubten Übergänge an.

Im Falle der H-Aggregation sind die Vektoren der Übergangsdipolmomente parallel zueinander ausgerichtet. Es sind nun wiederum zwei grundsätzliche Anordnungen möglich. Liegen die

Übergangsdipolmomente in Phase, führt dies zu einer elektrostatisch repulsiven Wechselwirkung und somit zu einer Anhebung der Energie (E''). Liegen die Übergangsdipolmomente jedoch außer Phase, führt dies zu einer attraktiven Wechselwirkung und letztlich zu einer Absenkung der Energie (E'). Im ersten Fall ist das resultierende Übergangsdipolmoment $\neq 0$ und der Übergang aus dem Grundzustand erlaubt, während sich die Übergangsdipolmomente im letzteren Fall (resultierendes Übergangsdipolmoment = 0) gegenseitig aufheben und der Übergang verboten ist. Ein laut den Auswahlregeln verbotener Übergang kann zwar stattfinden, tut dies jedoch mit niedrigerer Wahrscheinlichkeit und besitzt folglich nur eine geringe Intensität.

Die lineare Anordnung der Übergangsdipolmomente führt zu dem in Abbildung 4.40 rechts gezeigten Energiediagramm für ideale J-Aggregate. Auch hier sind zwei mögliche Anordnungen zu unterscheiden. Anders als bei den H-Aggregaten führt eine Orientierung der Vektoren in Phase zu einer attraktiven Wechselwirkung und infolgedessen zu einer Absenkung der Energie, bei gleichzeitiger Ausbildung eines resultierenden Übergangsdipolmoments. Die Orientierung außer Phase ist repulsiv, daraus ergeben sich eine Energieanhebung und ein resultierendes Gesamtübergangsdipolmoment von Null.

Die sich aus der geschilderten Lage der beteiligten Energieniveaus ergebenden Konsequenzen, sind für H-Aggregate eine hypsochrome Verschiebung (Blauverschiebung) der Banden im Absorptionsspektrum sowie die Löschung der Fluoreszenzintensität und für J-Aggregate eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) der Absorptions- und Fluoreszenzbanden.

Zwischen diesen beiden Grenzfällen ist eine kontinuierliche Verschiebung der Übergangsdipolmomente zueinander möglich. Das entsprechende Energieniveauschema ist in Abbildung 4.41 gezeigt.

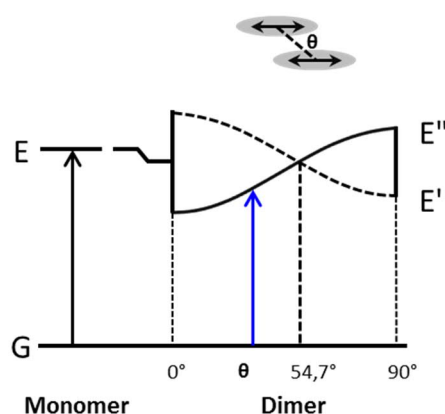


Abbildung 4.41 Energieniveauschema der Exzitonenauflösung bei einem kontinuierlichen Übergang von idealen J-Aggregaten (0°) zu idealen H-Aggregaten (90°). Beim sogenannten „magic angle“ von $54,7^\circ$ heben sich beide Effekte auf und die Lage der Aggregatbanden entspricht der Lage der Monomerbanden.

Die jeweilige Orientierung der Übergangsdipolmomente lässt sich durch den Scherwinkel θ beschreiben. Nimmt θ einen Wert von 0° an, entspricht dies einem idealen J-Aggregat, entsprechend liegt bei einem Winkel von 90° ein ideales H-Aggregat vor. Die durchgezogene Kurve zwischen beiden Zuständen spiegelt die aufgrund der sich in Phase befindlichen Übergangsdipolmomente erlaubten Übergänge wieder. Entlang der gestrichelten Kurve befinden sich die Übergangsdipolmomente außer Phase und die Übergänge sind demzufolge verboten. Der Schnittpunkt der Kurven liegt bei einem Winkel von 54.7° („magic angle“). Aggregate, die einen kleineren Winkel einschließen werden formal H-Aggregaten, welche die einen größeren Winkel einschließen J-Aggregaten zugeordnet. An den Grenzen ist die Aufspaltung des Exzitonenbandes am größten. In Abhängigkeit des Winkels θ lässt sich die energetische Aufspaltung ΔE durch folgende Formel beschreiben:

$$\Delta E = \frac{2|M|^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (4)$$

Das Übergangsdipolmoment M des Monomeren geht hierbei quadratisch in die Gleichung ein. Des Weiteren hängt die Energie reziprok von der dritten Potenz des intermolekularen Abstandes r ab. Das bedeutet, dass die Aufspaltung umso größer wird, je kleiner die Distanz zwischen zwei Molekülen ist. Für ideale J-Aggregate ($\theta = 0$) nimmt der winkelabhängige Teil in Klammern den Wert 2 an, während er für ideale H-Aggregate den Wert 1 annimmt. Daraus ergibt sich eine um den Faktor zwei größere Aufspaltung für J- als für H-Aggregate. Betrachtet man nun den „magic angle“ von 54.7° , so werden der Klammerausdruck und somit auch die Aufspaltung des Exzitonenbandes Null.

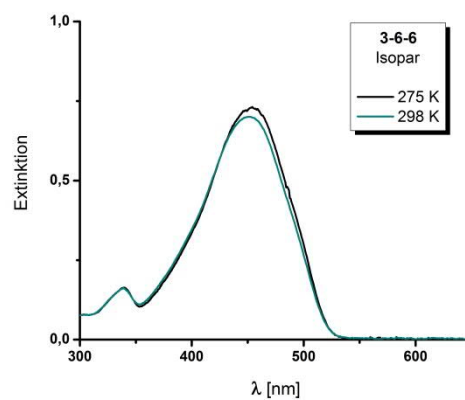
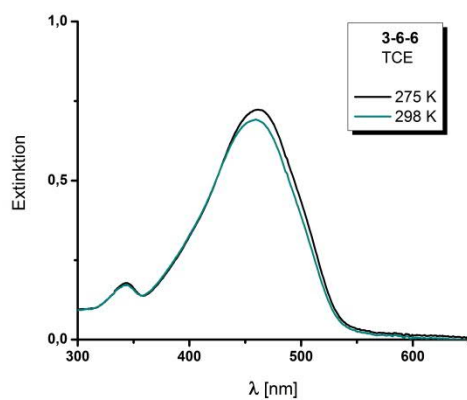
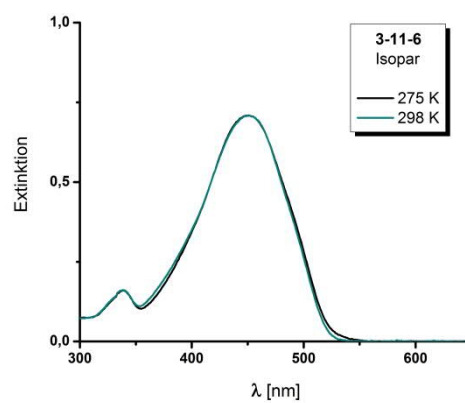
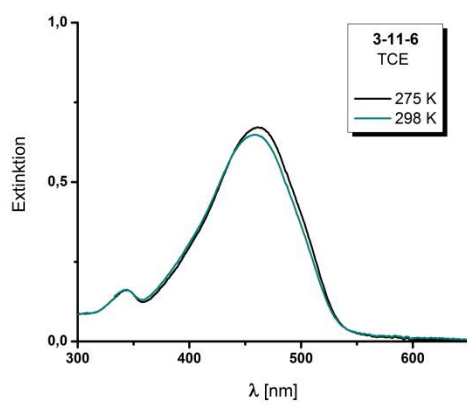
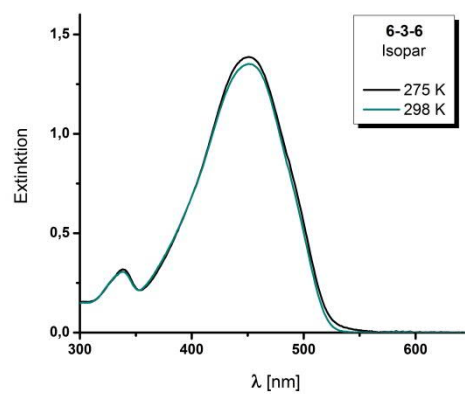
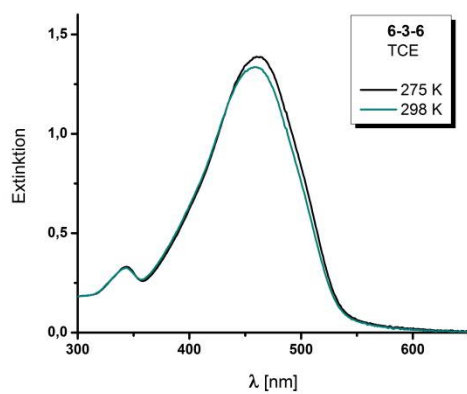
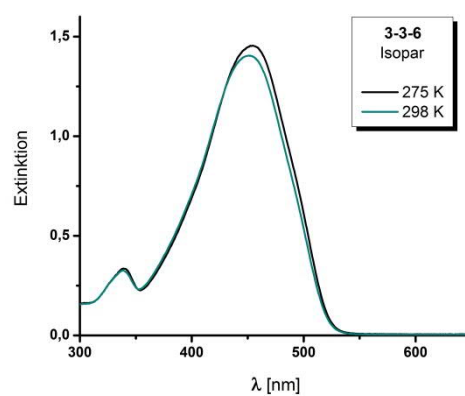
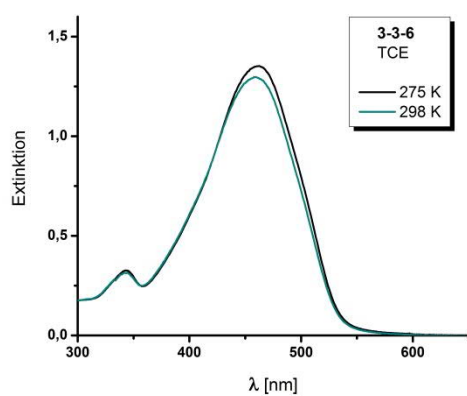
Über die beschriebenen Orientierungsmöglichkeiten der Übergangsdipolmomente hinaus sind noch weitere Orientierungen, wie z. B. schräge Anordnungen im eindimensionalen oder auch zweidimensionalen Fall denkbar. Auf diese Anordnungen soll aber im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen werden.

4.2.2 Aggregationsverhalten in Lösung

Zur Untersuchung des optischen Verhaltens der synthetisierten Oligothiophene wurden diese sowohl in molekular gelöstem als auch aggregiertem Zustand vermessen. Die Verbindungen wurden hierzu in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE) als „gutem“ bzw. Isopar als „schlechtem“ Lösemittel gelöst und durch Verdünnung Messlösungen unterschiedlicher Konzentration erhalten. Darüber hinaus wurde das Aggregationsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Zur Vorbereitung wurden die Proben mindestens 12 h bei -20 °C (Fluoreszenz) bzw. bei +4 °C (UV) aufbewahrt. Aufgrund der Erfahrungen innerhalb des Arbeitskreises bezüglich der Gleichgewichtseinstellung analoger Systeme, wurden die Messungen jeweils sieben Minuten nach Erreichen der jeweiligen Temperatur vorgenommen.¹¹²

UV/Vis- und Fluoreszenzverhalten der Septithiophene

Abbildung 4.42 zeigt die UV-Spektren 1×10^{-4} M Lösungen der synthetisierten Septithiophene 7TA bis 7TE in TCE (linke Spalte) sowie in Isopar (rechte Spalte) bei 275 bzw. 298 K. Für die in TCE aufgenommenen Spektren lassen sich sowohl bei niedrigerer als auch höherer Temperatur ausschließlich breite, strukturlose Banden beobachten. Bei 298 K weisen alle Septithiophene ein Absorptionsmaximum bei 459 nm und ein zweites, deutlich schwächer ausgeprägtes, bei 344 nm auf. Im Vergleich dazu zeigen die bei 275 K aufgenommenen Spektren eine minimale bathochrome Verschiebung um 2 bis 3 nm sowie einen geringfügig größeren Extinktionskoeffizienten. Diese Veränderung lässt sich auf ein thermotropes Verhalten zurückführen. Mit sinkender Temperatur nimmt die Interringrotation ab und eine Planarisierung der Moleküle setzt ein, was zunächst zu einer intramolekularen Ausdehnung der Wellenfunktion und somit zu einer minimal erhöhten Konjugationslänge führt. Das Fehlen einer Feinstruktur sowie die nur geringen Unterschiede in der Bandenlage und -form zwischen den beiden Temperaturen zeigt letztlich eine molekular gelöste Spezies. Darüber hinaus kam es zu keinen weiteren Veränderungen bei Temperaturen oberhalb von 298 K.



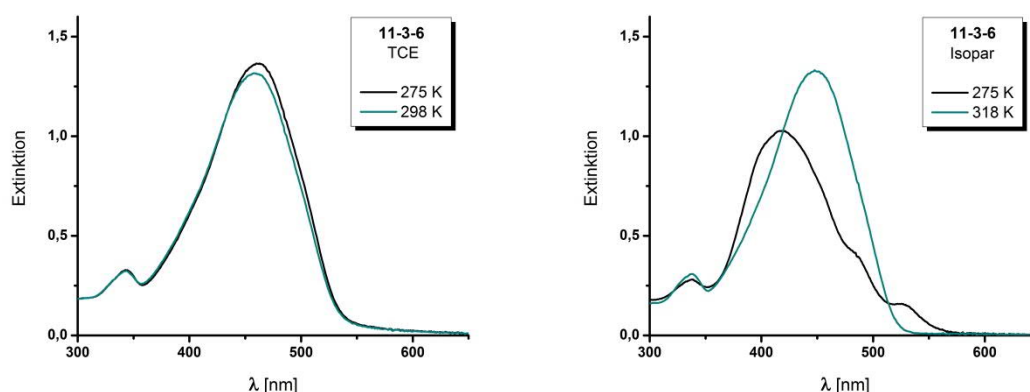


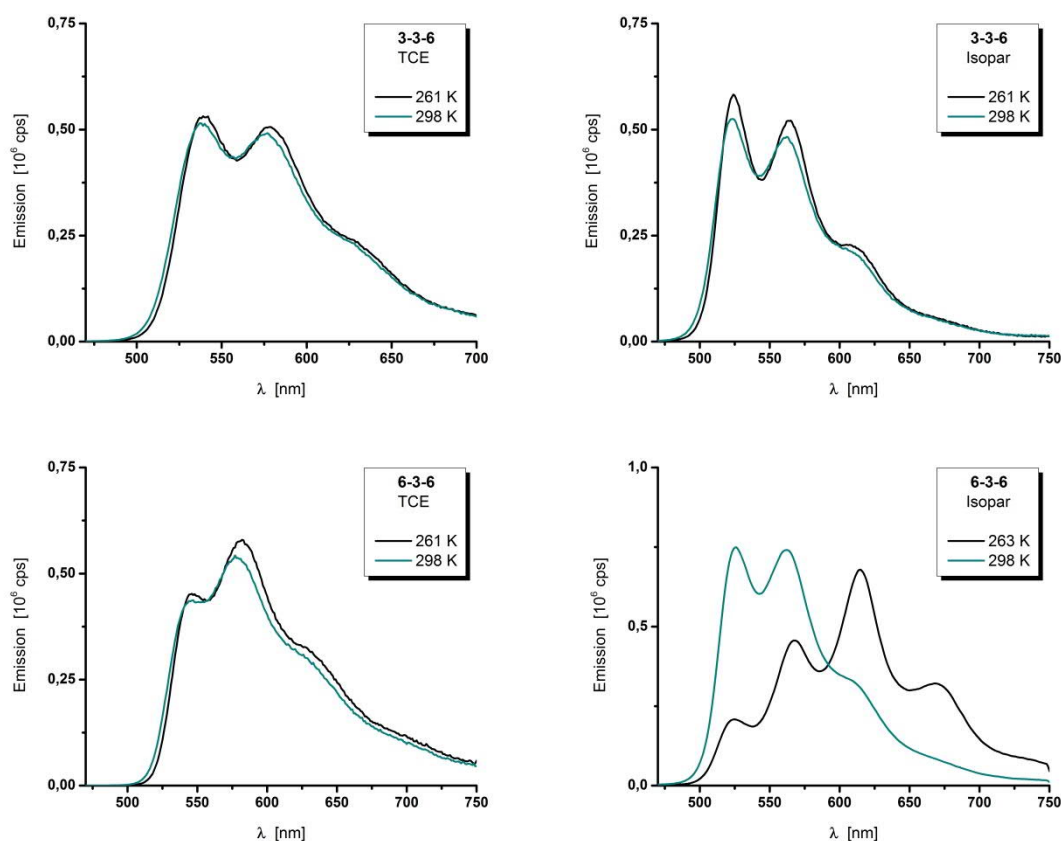
Abbildung 4.42 Temperaturabhängige Absorptionsbanden 1×10^{-4} M Lösungen der Septithiophene 7TA bis 7TE in TCE (linke Spalte) und Isopar (rechte Spalte). Die Zahlenfolge (z.B.: 3-3-6) im jeweiligen Spektrum oberhalb der Temperaturangaben, gibt die Anzahl der Methyleinheiten zwischen den Verzweigungspunkten wieder.

Für die in Isopar gemessenen Spektren ergibt sich für die Substituenten A bis D ein analoges Bild. Die Hauptmaxima der Absorptionsbanden liegen für 298 K bei 451 nm, mit einer weiteren Bande bei 339 nm. Die im Vergleich zu den in TCE aufgenommenen Spektren geringfügig (8 nm) hypsochrome Verschiebung der Hauptmaxima lässt sich auf einen solvatochromen Effekt zurückführen. Auch in den Isopar-Spektren findet sich eine geringfügig bathochrome Verschiebung um 3 nm für die niedrigere Temperatur von 275 K für die Substituenten A und D wieder. Für B und C liegen identische Maxima bei beiden gemessenen Temperaturen vor. Das Verhalten des Substituenten E (11-3-6; in Abbildung 4.42, rechts unten) weicht von dem der anderen ab. Bei 275 K ist eine ausgeprägt hypsochrome Verschiebung des Hauptmaximums um 33 nm auf 418 nm zu beobachten. Darüber hinaus weist das Spektrum eine Feinstruktur mit Schultern bei 485 bzw. 525 nm auf. Beide Effekte lassen sich durch die Ausbildung von Aggregaten erklären. Dem Exzitonen-Modell zufolge handelt es sich hierbei um H-Aggregate, bei denen durch die parallele Orientierung der Übergangsdipolmomente der Übergang nur zu höheren Energien erlaubt ist (siehe Kapitel „Grundlagen der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie“). Die Energiedifferenz der beiden Schultern bei 525 bzw. 585 nm ($\Delta E_{0-0/0-1}$) beträgt ca. 1660 cm^{-1} . Dies entspricht einer C=C-Streckschwingung, was auf eine Planarisierung der Moleküle im aggregierten Zustand schließen lässt.

Bei einer Temperatur von 318 K entspricht die Lage und Form der Banden von 7TE wiederum denen der Substituenten A bis D bei 298 K. Die Feinstruktur ist verlorengegangen und das Maximum liegt bei 451 nm. Durch Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Dissoziation der Aggregate und es liegt ausschließlich die molekular gelöste Spezies vor.

Bereits an dieser Stelle lässt sich der Einfluss der Substituenten auf die Löslichkeit der Moleküle erkennen. Während Septithiophene mit linearen Substituenten bei RT in TCE noch ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten zeigen,⁸⁵ scheint sich die Löslichkeit durch Einführung von Verzweigungspunkten deutlich zu erhöhen und es liegen selbst bei tiefen Temperaturen keine Hinweise auf Aggregation vor. Einen ersten Hinweis auf den Einfluss, den die Lage der Verzweigungspunkte einnimmt, gibt das Spektrum von 7TE in Isopar. Der Substituent mit dem am weitesten vom Thiophenkern entfernten Verzweigungspunkt zeigt unter diesen Bedingungen als einziger typische Merkmale von Aggregation.

Die Emissionsspektren der Septithiophene sind in Abbildung 4.43 gezeigt. Alle Verbindungen wurden bei einer Konzentration von 1×10^{-4} mol L⁻¹ aufgenommen. Auch hier sind in der linken Spalte die in TCE und in der rechten die in Isopar gelösten Moleküle in der Reihenfolge 7TA bis 7TE abgebildet. Gerätebedingt war es hier möglich, die Messungen bei Temperaturen von 261 bzw. 263 K an Stelle von 275 K (UV) zu beginnen.



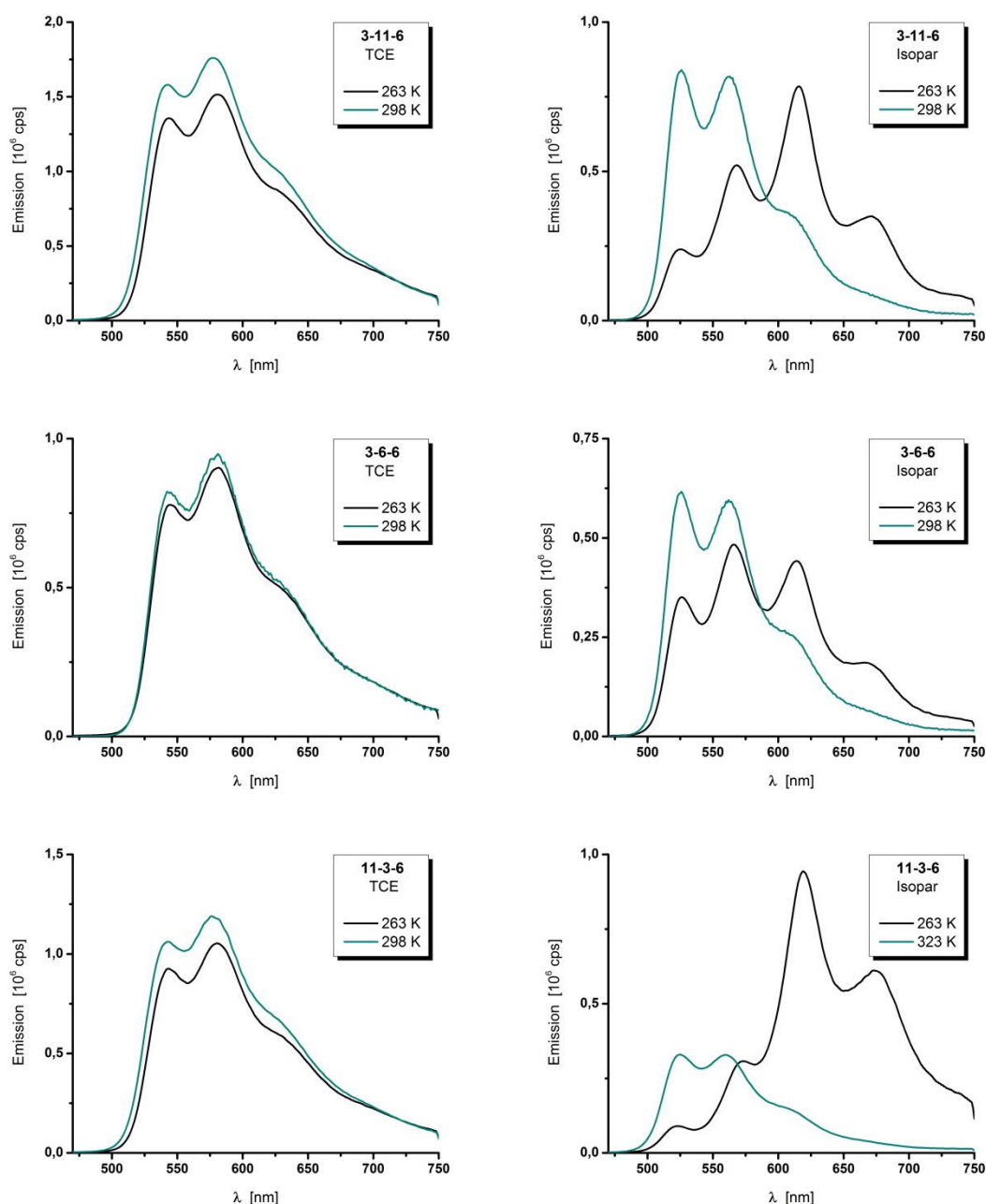


Abbildung 4.43 Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren der Septithiophene 7TA bis 7TE in TCE (linke Spalte) und Isopar (rechte Spalte) bei einer Konzentration von $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. In den TCE-Spektren sind keine Hinweise auf die Bildung von Aggregaten zu erkennen. Die Temperaturabhängigkeit der in Isopar gemessenen Spektren bezüglich Verlauf und Intensität lässt hingegen auf die Bildung von Aggregaten schließen.

Die in TCE gemessenen Spektren weisen für alle Septithiophene grundsätzlich die gleichen Banden auf: Zwei Hauptmaxima und eine zu den Hauptmaxima bathochrom verschobene Schulter. Die Lage der Maxima, in Abhängigkeit des Substitutionsmusters, unterscheidet sich nur marginal. Das erste Maximum bei hoher Energie liegt um 544 nm (0-0), das zweite bei etwas niedrigerer Energie um 580 nm (0-1). Es kann keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Emission in diesem Lösungsmittel beobachtet werden. Auffällig ist allerdings das

Intensitätsverhältnis des 0-0- zum 0-1-Übergang für die hier vorliegenden molekular gelösten Septithiophene. Mit Ausnahme von 7TA weisen alle Spektren eine höhere Intensität für den 0-1-Übergang auf. Da auch der Emission das Franck-Condon-Prinzip zu Grunde liegt, könnte eine mögliche Ursache hierfür eine durch die chinoide Struktur des elektronisch angeregten Zustandes hervorgerufene Planarisierung der Moleküle und folglich veränderte geometrische Anordnung gegenüber dem elektronischen Grundzustand sein. Der Übergang, der mit der höchsten Wahrscheinlichkeit stattfindet, ist nun nicht mehr der 0-0- sondern der 0-1-Übergang. Bei Betrachtung der in Isopar gemessenen Spektren (Abbildung 4.43, rechte Spalte) lassen sich, auch hier mit Ausnahme von 7TA (3-3-6), deutliche Unterschiede zu den in TCE gemessenen erkennen. Analog zur Verschiebung der Absorption sind grundsätzlich alle Banden um ca. 15 nm hypsochrom verschoben. Für 7TA entspricht der Bandenverlauf mit zwei Hauptmaxima (523 nm, 0-0; 563 nm, 0-1) und einer Schulter bei ca. 615 nm dem Verlauf der TCE-Spektren. Ebenso wenig liegt für 7TA eine Temperaturabhängigkeit vor. Abweichend ist dagegen der Verlauf der übrigen Septithiophene 7TB bis 7TE bei niedrigerer Temperatur. Über die bathochrome Verschiebung hinaus entsprechen weder Form noch Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Banden bei niedrigerer Temperatur denjenigen in TCE. In allen Spektren treten vier definierte Maxima auf. Innerhalb der Reihe B bis E unterscheiden sich die Substituenten durch die relativen Intensitäten der Maxima. 7TB (6-3-6) und 7TC (3-6-11) zeigen noch ein sehr ähnliches Verhalten. Die Intensitäten nehmen von 526 nm (0-0) über 568 nm (0-1) zu 616 nm (0-2) zu, bevor es beim vierten Maximum wieder zu einer Intensitätsabnahme kommt. Im Falle von 7TD (3-6-6) unterscheiden sich die drei ersten Maxima nur unwesentlich bzgl. ihrer Intensität, bevor auch hier das vierte abermals an Intensität verliert. Bei Betrachtung des Spektrums von 7TE (11-3-6) fällt die Dominanz des vermeintlichen 0-2-Übergangs ins Auge. Dieser stellt mit Abstand die Bande höchster Intensität dar. Des Weiteren sticht die hohe Intensität der vierten Bande relativ zu den beiden ersten heraus.

Berücksichtigt man nun die im Vergleich zu den UV-Messungen um 10 K niedrigere Starttemperatur der Fluoreszenzmessungen, lassen sich die beschriebenen relativen Intensitäten mit der Ausbildung von Aggregaten erklären. Den Absorptionskurven ließen sich, mit Ausnahme von 7TE, im messbaren Temperaturbereich keine Hinweise auf Bildung von Aggregaten entnehmen. Eine Absenkung der Temperatur führt in der Folge allerdings zu einer Abnahme der Löslichkeit und somit zur Ausbildung von Aggregaten.

Frei gelöste Moleküle können an dieser Stelle ausgeschlossen werden, berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der aufgenommenen Fluoreszenzspektren. Bei höherer Temperatur zeigen alle Substituenten den gleichen Bandenverlauf. Es treten zwei Maxima bei 525 nm und

um 564 nm auf, welche dem 0-0- bzw. 0-1-Übergang der molekular gelösten Spezies zugeordnet werden können. Bathochrom verschoben zu diesen Maxima tritt im Bereich von 615 nm, die bereits aus den TCE-Spektren bekannte Schulter auf. Im Gegensatz zu den in TCE gemessenen Spektren sind die relativen Intensitäten der beiden ersten Übergänge jedoch ausgeglichen. Zieht man nun noch einmal den Intensitätsverlauf bei niedriger Temperatur heran, folgt daraus zwangsläufig, dass die zwischen den beiden Temperaturen auftretenden Unterschiede nur durch die Bildung von Aggregaten verursacht sein können.

Unterstützt wird diese These durch das Exzitonen-Modell und den von Clark et al.,¹³¹ Westenhoff et al.¹³² und Kreyes et al.¹²² gemachten Beobachtungen, wonach im aggregierten Zustand zwar die Fluoreszenz des ersten Überganges gelöscht wird, Übergänge in höhere Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes aber erlaubt sind und daher mit größerer Wahrscheinlichkeit stattfinden.¹³⁰ Auffällig ist in diesem Zusammenhang allerdings die etwa um den Faktor 2.5 höhere Intensität des dritten Überganges im aggregierten Zustand im Vergleich zum 0-0-Übergang der molekular gelösten Spezies. Letztlich lässt sich das Auftreten dieses Phänomens mit den erhaltenen Daten nicht vollständig klären. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt aber bei allen aufgenommenen Spektren, die Hinweise auf die Bildung von Aggregaten beinhalten, eine Überlagerung der Emission frei gelöster Moleküle und der Aggregatmission vor, sodass schließlich der in Abbildung 4.43 (rechte Spalte) gezeigte Bandenverlauf resultiert.

In Tabelle 4.1 sind die spektroskopischen Daten der synthetisierten Septithiophenderivate noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4.1 Tabellarische Übersicht der spektroskopischen Daten der Septithiophene 7TA bis 7TE in TCE und Isopar [1×10^{-4} mol L⁻¹].

7T TCE	Absorption			Emission			
	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm ⁻¹]	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [nm]	ΔE_{Stokes} [cm ⁻¹]
7TA (3-3-6)		343/460			546/581	1100	3420
7TB (6-3-6)		343/460			545/578	1050	3390
7TC (3-11-6)		342/459			559/601	1085	3370
7TD (3-6-6)		343/460			559/601	1170	3360
7TE (11-3-6)		342/459			555/595	1120	3370

7T Isopar	Absorption			Emission			
	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm ⁻¹]	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [nm]	ΔE_{Stokes} [cm ⁻¹]
7TA (3-3-6)		339/451			523/562	1330	3050
7TB (6-3-6)		342/451		524/568 615/669	526/562	1220	3160
7TC (3-11-6)		339/451		525/568 616/671	526/562	1220	3160
7TD (3-6-6)		339/451		526/567 613/669	525/562	1350	3130
7TE (11-3-6)	339/418 485/525	340/451	1570	523/573 619/674	525/559	1160	3130

UV/Vis- und Fluoreszenzverhalten der Nonathiophene

Analog zur Untersuchung der Septithiophene wurden auch die synthetisierten Nonathiophene sowohl in TCE als auch Isopar vermessen. In Abbildung 4.44 sind die erhaltenen Absorptionsspektren bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dargestellt.

Im Unterschied zu den Spektren der Septithiophene in TCE zeigen nicht alle Nonathiophene den gleichen Verlauf. Für den Substituenten A (3-3-6) findet sich zwischen den beiden gemessenen Temperaturen kein signifikanter Unterschied wieder. Bei 275 K, ebenso wie bei RT, sind die Absorptionsbanden breit (mit einem Maximum bei 474 nm) und es ist keine Feinstruktur ausgebildet. Dies deutet auf frei gelöste Moleküle hin. Für den Substituenten B (6-3-6) hingegen treten bei niedrigerer Temperatur schwach ausgeprägte Schultern im Bereich von 510 bzw. 557 nm auf. Überdies lässt sich eine minimale bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums von 474 auf 478 nm im Vergleich zu dem bei RT aufgenommenen Spektrum identifizieren. Das Auftreten der Schultern deutet auch hier auf die Ausbildung von Aggregaten hin, welche sich bereits bei RT wieder vollständig auflösen und zu einer breiten, strukturlosen Bande führen.

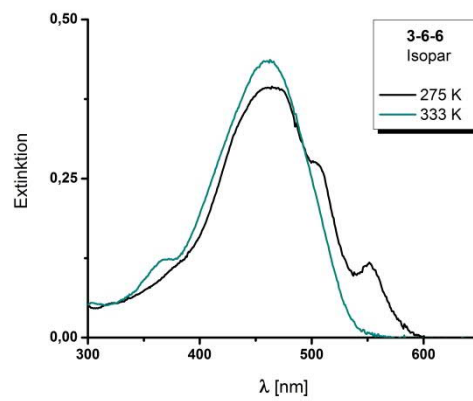
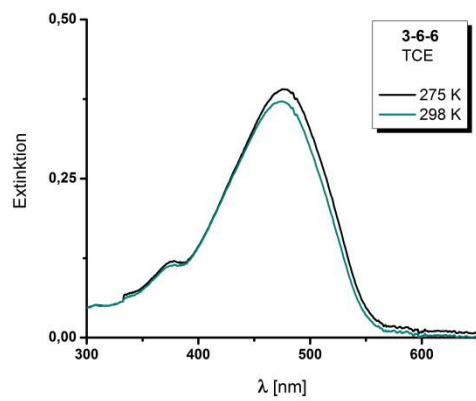
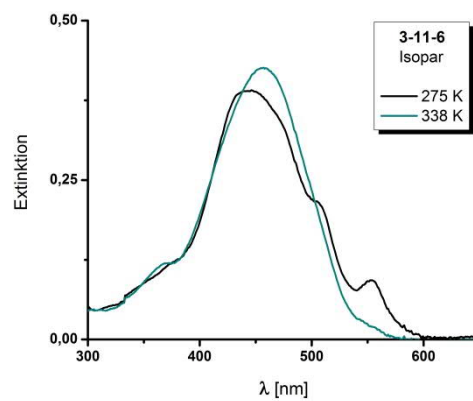
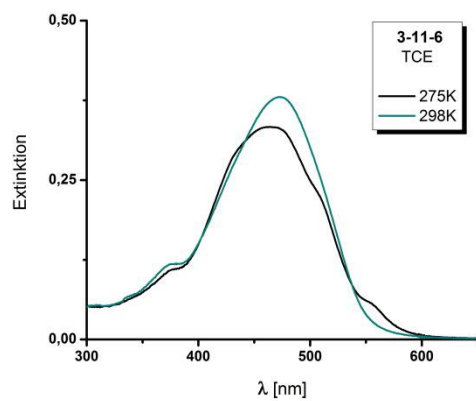
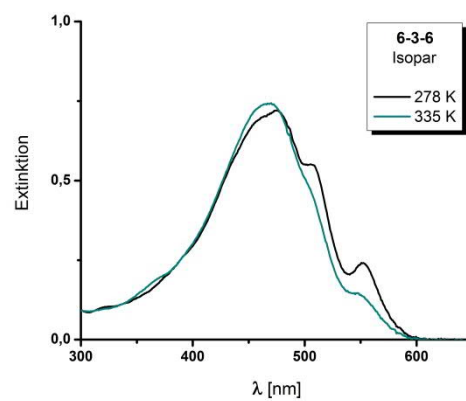
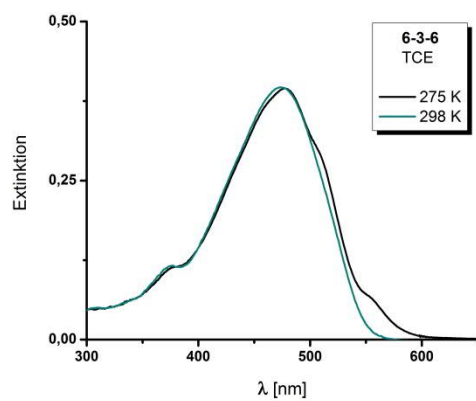
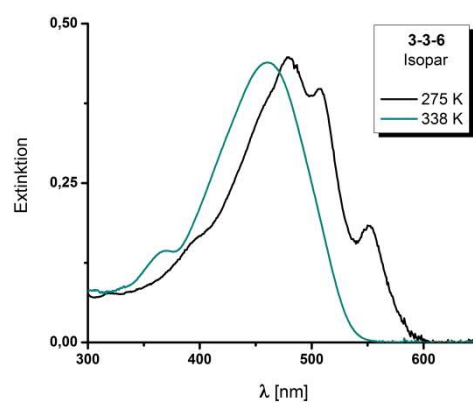
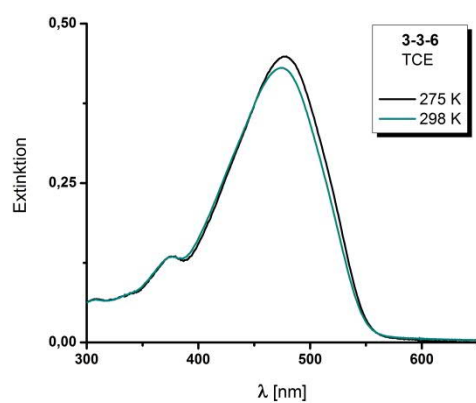
Substituent C (3-11-6) zeigt in Anhängigkeit der Temperatur ein von B abweichendes Verhalten. Die Bandenlage und -struktur ähnelt der von 7TE (11-3-6) in Isopar. Zwar sind auch hier relativ zum Hauptmaximum bathochrom verschobene Schultern angedeutet (508 und 556 nm), das gesamte Spektrum erscheint jedoch insgesamt um 10 nm hypsochrom verschoben und mit einer etwas geringeren Intensität als die breite, strukturlose Bande der molekular gelösten Spezies bei RT. Analog zum Spektrum von 7TE kann dieser Bandenverlauf durch die Ausbildung von H-Aggregaten erklärt werden.

Substituent D (3-6-6) besitzt bei 275 bzw. 298 K einen nahezu identischen Bandenverlauf mit einem Maximum der Absorption bei 474 nm. Es treten keine Schultern oder andere Hinweise auf die Ausbildung von Aggregaten auf, sodass die aufgenommenen Kurven den frei gelösten Molekülen entsprechen.

Der Bandenverlauf von 9TE (11-3-6) entspricht dem von 9TC (3-11-6). Bei 275 K besitzt das Hauptmaximum eine etwas geringere Intensität und ist um 29 nm hypsochrom gegenüber dem der molekular gelösten Spezies verschoben. Darüber hinaus kommt es zur Ausbildung einer Feinstruktur mit Schultern bei 508 und 555 nm. Dieses Verhalten lässt sich, ebenso wie bei 9TB (6-3-6), als H-Aggregation interpretieren.

Im Gegensatz zu den in TCE gemessenen Spektren der Septithiophene lassen sich bei den Nonathiophenen die Bandenverläufe, zumindest im Ansatz, mit den unterschiedlichen Substitutionsmustern korrelieren. Ein Verzweigungspunkt nahe dem Thiophenkern, wie es bei den Substituenten A (3-3-6), C (3-11-6) und D (3-6-6) der Fall ist (jeweils 3 Methyleinheiten), scheint eine geringere Tendenz zur Ausbildung von Aggregaten zu besitzen, als die Substituenten B (6-3-11) und E (11-3-6) mit 6 bzw. 11 Methyleinheiten zwischen Thiophenkern und erstem Verzweigungspunkt. Besonders auffällig ist hier auch die deutlich hohe Temperatur von 318 K im Fall von Substituent E (11-3-6), bei der es zur Auflösung der Aggregate kommt. Für A bis D konnte dieser Vorgang bei RT oder bereits darunter beobachtet werden. Der Abstand zwischen erstem und zweitem Verzweigungspunkt darf an dieser Stelle allerdings nicht vernachlässigt werden, wie am Spektrum von 9TC (3-11-6) zu erkennen ist. Trotz des geringen Abstandes vom Thiophenrückgrat zu Verzweigungspunkt 1 kommt es hier zur Ausbildung von Aggregatstrukturen, während bei 9TA (3-3-6) und 9TD (3-6-6) keine Anzeichen für die Ausbildung von Aggregaten im gemessenen Temperaturbereich vorliegen.

Welche Wechselwirkungen mit welcher Gewichtung überhaupt zur Ausbildung von Aggregaten führen, kann aus den aufgenommenen Daten nicht geschlussfolgert werden. Dabei kommen verschiedene Triebkräfte in Frage: π - π -Wechselwirkungen zwischen den Oligothiophenkernen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylsubstituenten in der Peripherie der Oligothiophenkerne sowie die Nanosegregation dieser beiden Komponenten. In Abhängigkeit der Verzweigungspunkte und des Volumens der einzelnen Substituenten sind unterschiedliche Anordnungen sowie unterschiedlich starke intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb der Aggregate denkbar und sogar wahrscheinlich. Dieses komplexe Zusammenspiel könnte die Ursache für die bathochrome Verschiebung der Maxima im Falle von 9TB und die hypsochrome Verschiebung der Banden im Fall von 9TC und 9TE sein. Eine etwas detailliertere Betrachtung der Zusammenhänge soll an anderer Stelle folgen.



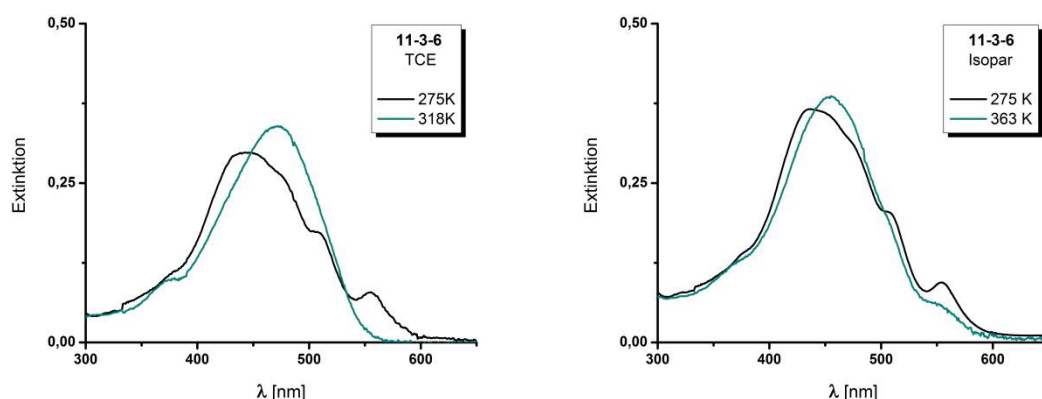


Abbildung 4.44 Verlauf der UV-Kurven der Nonathiophenderivate 9TA bis 9TE in TCE (links) bzw. Isopar (rechts) bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Schwarz: aggregierter Zustand bei niedriger Temperatur; cyan: molekular gelöster Zustand bei höherer Temperatur.

In Abbildung 4.44 (rechte Spalte) zeigen die ebenfalls bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in Isopar gemessenen Absorptionsbanden der Nonathiophenderivate. Alle Banden weisen temperaturabhängig die gleiche Form auf. Bei niedrigerer Temperatur (275 K bzw. 278 K für 9TB) kommt es zur Ausbildung einer Feinstruktur, welche allein durch die Bildung von Aggregaten verursacht sein kann. Zusätzlich zu einem Hauptmaximum (um 475 nm) treten zwei weitere Maxima auf. Bei 505 sowie 552 nm sind jeweils weitere Maxima geringerer Intensität zu beobachten, wobei mit Ausnahme von 9TA (3-3-6) das Maximum bei 505 nm lediglich als Schulter auftritt. Mit Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Auflösung der Aggregate und infolgedessen auch der Feinstruktur. Der Temperaturbereich, ab welchem noch ausschließlich frei gelöste Moleküle vorliegen, variiert mit den Substituenten. Für A (3-3-6), C (3-11-6) und D (3-6-6) liegt die Temperatur um 335 K, für B (6-3-6) bei 345 K und für E (11-3-6) befindet sich diese außerhalb des Messbereichs (oberhalb von 363 K). Hieraus können erste Rückschlüsse auf die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen gezogen werden: Je höher die Temperatur bei der es zur Auflösung der Aggregatstrukturen kommt, desto stärker die intermolekularen Wechselwirkungen.

Auffällig am Verlauf der Absorptionsbanden ist vor allem die Lage der Hauptmaxima. Deutlicher als bei den in TCE gemessenen Spektren können hier zwei Gruppen unterschieden werden. 9TA (3-3-6), 9TB (6-3-6) und 9TD (3-6-6) besitzen alle ein im Vergleich zu dem der frei gelösten Moleküle bathochrom verschobenes Maximum. 9TC (3-11-6) und 9TE (11-3-6) weisen hingegen eine hypsochrome Verschiebung auf.

Abbildung 4.45 zeigt die bei einer Konzentration von $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in TCE (linke Spalte) bzw. Isopar (rechte Spalte) aufgenommenen, temperaturabhängigen Emissionsspektren. Das Spektrum von 9TA (3-3-6) zeigt für beide gemessenen Temperaturen den gleichen Verlauf. Es

sind zwei ausgeprägte Maxima bei 559 bzw. 602 nm und ferner eine Schulter im Bereich von 660 nm zu erkennen. Die beiden Maxima entsprechen dem 0-0- und dem 0-1-Übergang der molekular gelösten Spezies. Die geringfügige Differenz bezüglich der Bandenlage zwischen den beiden Temperaturen ist auf einen thermotropen Effekt zurückzuführen und kann an dieser Stelle vernachlässigt werden. Darüber hinaus können keine Anzeichen für die Bildung von Aggregaten gefunden werden.

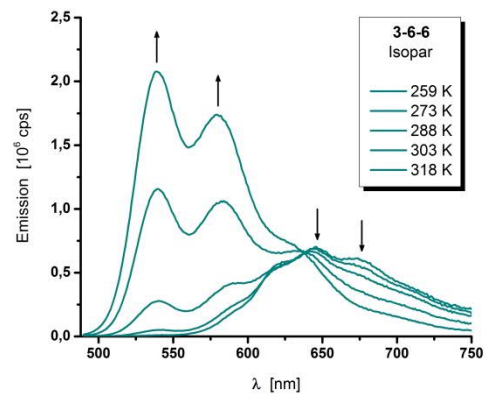
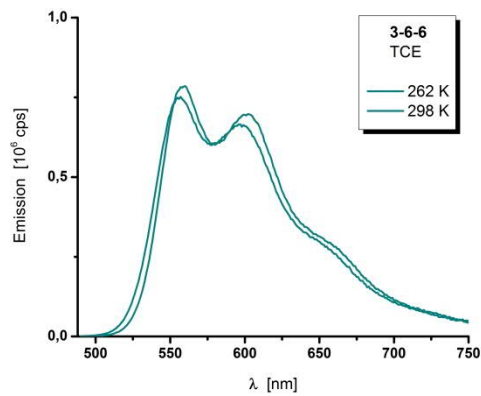
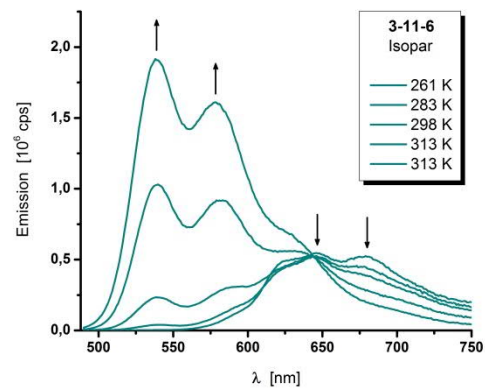
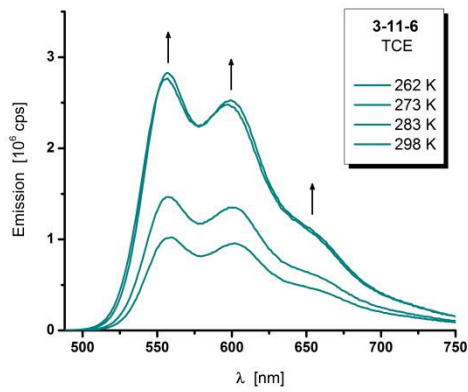
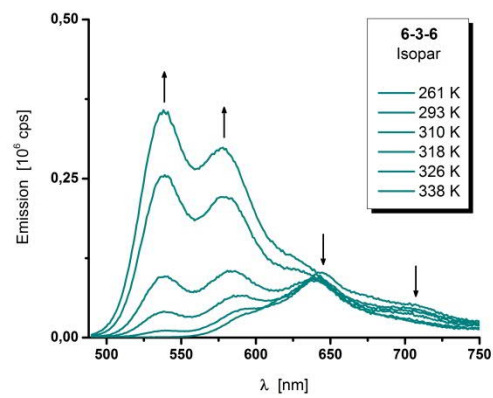
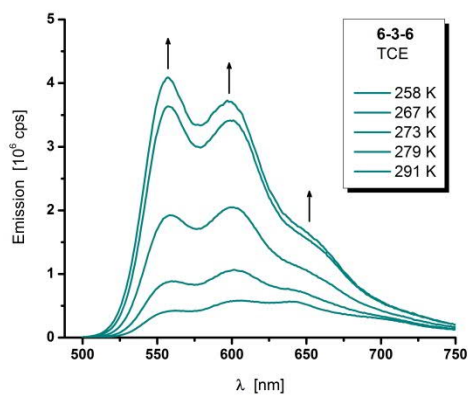
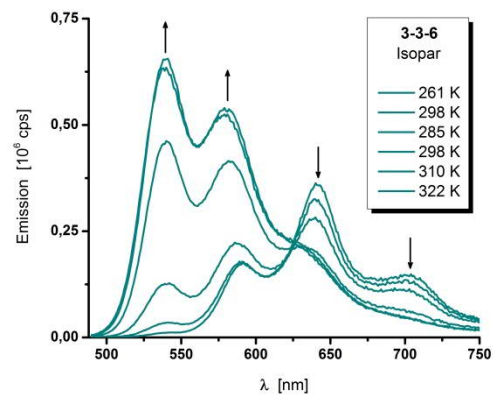
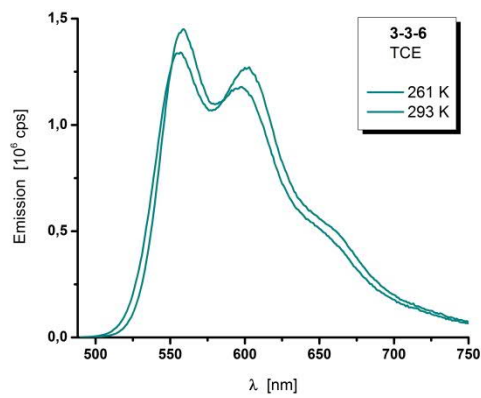
Das Spektrum von 9TB (6-3-6) unterscheidet sich wesentlich vom vorangegangenen. Bei niedriger Temperatur sind drei schwach ausgeprägte Maxima bei 560 (0-0), 604 (0-1) und 643 (0-2) nm zu erkennen. Mit steigender Temperatur ist zunächst auch eine Intensitätszunahme der drei Maxima verbunden. Bei 291 K ist schließlich die höchste Intensität erreicht. Die beiden ersten Maxima (560 bzw. 604 nm) sind stark ausgeprägt, während das dritte Maximum (643 nm) nur noch als Schulter auftritt.

Die Löschung der Fluoreszenz im niedrigen Temperaturbereich ist auf die Ausbildung von Aggregaten zurückzuführen. Mit steigender Temperatur kommt es in der Folge zur Auflösung der Aggregate und der Bandenverlauf bei 291 K zeigt letztlich die frei gelösten Moleküle.

Für 9TC (3-11-6) findet sich ein ähnlicher Verlauf wieder. Bei 262 K ist die Intensität der einzelnen Übergänge im Vergleich zu der Intensität bei höherer Temperatur (298 K) ca. um den Faktor 2.5 geringer. Allerdings ist selbst bei niedriger Temperatur der am weitesten rotverschobene Übergang (656 nm) nur als Schulter zu erkennen.

9TD (3-6-6), dessen erster Verzweigungspunkt den gleichen Abstand zum Thiophenkern besitzt wie 9TA (3-3-6), zeigt entsprechend ein zum Substituenten A analoges Verhalten. Über den gemessenen Temperaturbereich von 262 bis 298 K kommt es lediglich zu marginalen Veränderungen. Die Messdaten geben keinerlei Hinweise auf Aggregation.

Ein anderes Verhalten kann bei der Betrachtung des Spektrums von 9TE beobachtet werden. Der Kurvenverlauf ist wiederum analog zu 9TB. Bei 261 K ist die Fluoreszenz nahezu gelöscht, sodass kaum klare Maxima zu identifizieren sind. Durch Erhöhung der Temperatur steigt die Intensität und es können zwei Maxima bei 556 und 596 nm identifiziert werden. Im Bereich von 655 nm findet sich die bereits aus den Spektren der Verbindungen 9TA bis 9TD bekannte Schulter wieder. Auch an dieser Stelle zeigt das Fluoreszenzspektrum bei niedriger Temperatur die aggregierte und bei höherer Temperatur die frei gelöste Spezies.



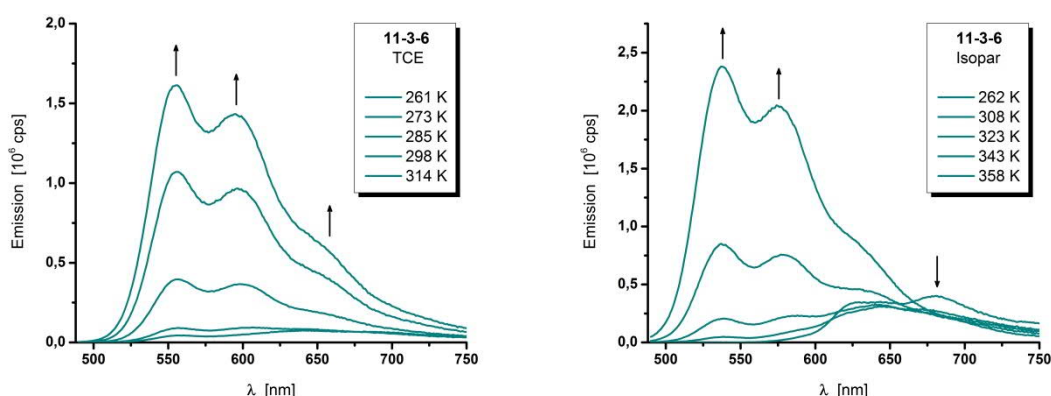


Abbildung 4.45 Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren der Nonathiophenderivate 9TA bis 9TE in TCE (linke Spalte) und Isopar (rechte Spalte) bei einer Konzentration von 1×10^{-5} mol L $^{-1}$. Die Pfeile zeigen den Intensitätsverlauf in Richtung steigender Temperatur an.

In Abbildung 4.45 (rechte Spalte) sind die bei einer Konzentration von 1×10^{-5} mol L $^{-1}$ in Isopar gemessenen Emissionsspektren gezeigt. Grundsätzlich weisen alle Spektren temperaturabhängig vier Maxima unterschiedlicher Intensität auf. Bei einer Temperatur von 261 K liegen die Maxima von 9TA (3-3-6) bei 540, 590, 641 bzw. 704 nm. Auffällig ist vor allem die relative Intensität der Maxima. Die Fluoreszenz des Übergangs bei 540 nm, welcher dem 0-0-Übergang der frei gelösten Moleküle zugeordnet wird, ist nahezu gelöscht, sodass auch hier von der aggregierten Form ausgegangen werden kann. Die Fluoreszenz des zweiten Überganges bei 590 nm, welche dem 0-1-Übergang der frei gelösten Moleküle zugeordnet wird, ist zwar intensiver als die des 0-0-Übergangs, nimmt jedoch mit steigender Temperatur ebenfalls zu. Der Übergang bei 641 nm stellt den Übergang höchster Intensität dar. Mit steigender Temperatur und somit Auflösung der Aggregate verliert dieser an Intensität und tritt bei 322 K nur noch als Schulter auf. Entsprechend ist der Intensitätsverlauf des Maximums bei 704 nm. Mit steigender Temperatur fällt die Intensität auf einen durch die Fluoreszenzintensität der frei gelösten Moleküle definierten Minimalwert ab. Das temperaturabhängige Verhalten der beiden zuletzt beschriebenen Übergänge deutet auf schwach fluoreszierende Aggregate hin.

Grundsätzlich entspricht der Verlauf der Fluoreszenzbanden der Substituenten B bis E dem von Substituent A. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden unterscheiden sich dabei leicht. Darüber hinaus tritt bei den Substituenten C (3-11-6) und D (3-6-6) im aggregierten Zustand je eine weitere Bande im Bereich von 620 nm auf. Allerdings ist diese nur schwach ausgeprägt und kann weder den Aggregaten noch den frei gelösten Molekülen eindeutig zugeordnet werden. Bei steigender Temperatur kommt es bei allen Verbindungen, analog zu 9TA (3-3-6), zu einer Umkehrung der Intensitätsverhältnisse. Der 0-0- sowie der 0-1-Übergang

der frei gelösten Moleküle dominieren nun das Spektrum, während im Bereich von 640 nm nur noch eine schwach ausgeprägte, breite Schulter zu sehen ist.

In der Literatur wird die aggregationsbedingte Löschung der Fluoreszenz durch die Ausbildung von H-Aggregaten erklärt. Betrachtet man nun jedoch Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen gemeinsam, so widersprechen sich die Messdaten bezüglich der Anordnung der Aggregate teilweise. Nach der Auswertung der UV-Daten war es möglich, die Substituenten in zwei Gruppen einzuteilen: A (3-3-6), B (6-3-6) und D (3-6-6) sowie C (3-11-6) und E (11-3-6). Die bathochrome Verschiebung des Maximums der ersten Gruppe liegt nach Literatur in der Ausbildung von J-Aggregaten und die hypsochrome Verschiebung der letztgenannten Gruppe in der Ausbildung von H-Aggregaten begründet. Gleichzeitig kann jedoch für alle Nonathiothiophenderivate eine Löschung des 0-0-Überganges der Fluoreszenz beobachtet werden. Es ist auch eine geometrische Anordnung nahe dem „magic angle“ von 54.7° denkbar. Letztlich kann keine eindeutige Aussage über die exakte Anordnung der Moleküle innerhalb der Aggregate getroffen werden. Zieht man zur Interpretation das Exzitonen-Modell nach Kasha¹³⁰ heran, so stößt dieses Modell hier an seine Grenzen. Die theoretischen Modelle bieten eine Hilfestellung zur Interpretation experimenteller Ergebnisse, können jedoch häufig komplexe Zusammenhänge in ihrer Gänze nicht erfassen.

Vergleicht man die erhaltenen Daten mit der Literatur, so lässt sich ein Bezug zu Polyalkylthiophenen herstellen.^{133–135} Auch bei diesen findet sich im aggregierten Zustand eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums wieder. In diesem Fall wird die Rotverschiebung über die höhere Konjugationslänge infolge der Planarisierung der Moleküle durch die Aggregation begründet. Aufgrund der Länge des Thiophenrückgrats besteht, für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Oligothiophene, grundsätzlich die Möglichkeit, dass diese sich im Grenzbereich von Oligo- zu Polythiophenen bewegen. Die morphologischen Untersuchungen mittels AFM bzw. TEM von Samitsu et al.,¹³⁵ Kiriya et al.¹³⁴ und He et al.¹³³ beschreiben darüber hinaus die Ausbildung vorwiegend stäbchenförmiger bzw. faserartiger Strukturen. Die mit solchen Strukturen zumeist einhergehenden Anordnungen deuten tendenziell auf die Ausbildung von H-Aggregat-artigen Agglomerationen hin.

Milder et al.¹³⁶ finden ein ähnliches spektrales Verhalten für Bis(diarylethylen)sexithiophene. Das Absorptionsspektrum zeigt eine bathochrome Verschiebung, während die Fluoreszenzintensität mit abnehmender Temperatur sinkt. Auch hier wird die Ursache in der Maskierung der Blauverschiebung des Absorptionsmaximums aufgrund einer zunehmenden Planarisierung, vermutet. Neben spektroskopischen Untersuchungen wurden im Rahmen der Charakterisierung der Sexithiophenderivate auch Röntgendiffraktogramme von Einkristallen

aufgenommen. Diese zeigen eine, innerhalb einer Schicht, parallele Orientierung der Moleküllängsachsen zueinander und schließen dabei einen Winkel mit der Horizontalen ein (sogenannte „Fischgrätenstruktur“, siehe Abschnitt 2.4.1). Zwischen den einzelnen Schichten weisen die Oligothiophenderivate einen Versatz von einem Thiophenring auf. Diese Anordnung entspricht H-Aggregaten. Alleine aus den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen spektroskopischen Daten kann jedoch keine strukturelle Anordnung abgeleitet werden.

Über die grundsätzlichen Auswirkungen struktureller Anordnungen innerhalb von Aggregaten auf das spektroskopische Verhalten finden sich in der Literatur eine Reihe von Publikationen wieder.^{25,137–143} Im Rahmen dieser quantenchemischen Betrachtungen besitzen sowohl der Abstand der Moleküle innerhalb eines Aggregats als auch die Konjugationslänge einen großen Einfluss auf die spektrale Aufspaltung. In Abhängigkeit dieser sowie weiterer Parametern kann aus einer den H-Aggregaten zuzurechnenden Anordnung eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums resultieren. Eine detaillierte, quantenchemische Diskussion der Zusammenhänge geht allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und es wird auf die angegebene Literatur verwiesen.

Unterschiede der Substitutionsmuster im spektralen Verhalten lassen sich vor allem anhand des Temperaturverlaufs erkennen. So setzt die Deaggregation der Nonathiophene in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster bei unterschiedlichen Temperaturen ein. Dieses Verhalten lässt sich unter Betrachtung des Intensitätsverlaufs des 0-0-Übergangs bei 545 nm verfolgen. Trägt man die Intensität gegen die Temperatur auf, erhält man eine Kurve die sich mittels einer sigmoidalen Boltzmann-Funktion der Form:

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(T - T_{dis})/\Delta T}} \quad (5)$$

beschreiben lässt, wobei A_1 den unteren Grenzwert (ausschließlich Aggregate) und A_2 den oberen Grenzwert (ausschließlich frei gelöste Moleküle) darstellen.¹¹² Der Wendepunkt dieser Funktion gibt dann die Dissoziationstemperatur T_{dis} wieder.¹⁴⁴ Abbildung 4.46 zeigt dies am Beispiel von 9TA (3-3-6).

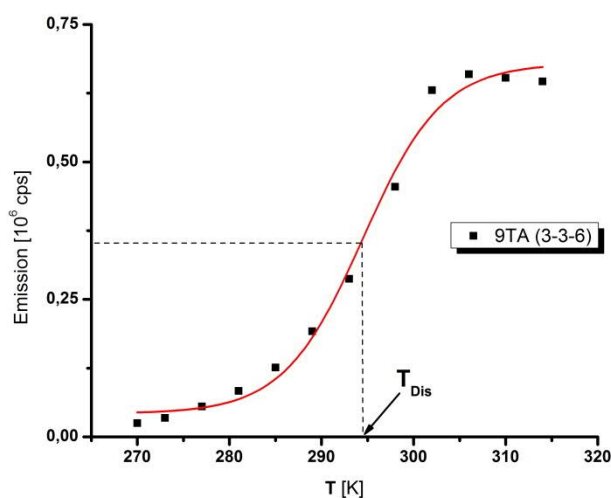


Abbildung 4.46 Bestimmung der Dissoziationstemperatur T_{Dis} über die temperaturabhängige Intensität des 0-0-Übergangs der Fluoreszenz am Beispiel von 9TA (3-3-6), bei einer Konzentration von 1×10^{-5} mol L^{-1} in Isopar.

Die berechneten S-Kurven für die Verbindungen 9TA bis 9TE, bei einer Konzentration von 1×10^{-5} mol L^{-1} in Isopar, sind in Abbildung 4.47 dargestellt. Deutlich lässt sich die Zunahme der Dissoziationstemperatur T_{Dis} von 9TA (294 K), über 9TD (301 K), 9TC (312 K), 9TB (322 K) bis hin zu 9TE (346 K) erkennen. Die Differenz von niedrigster (9TA) zu höchster (9TE) Dissoziationstemperatur T_{Dis} beträgt dabei über 52 K. Die Relation der einzelnen Substitutionsmuster zueinander gibt Aufschluss über die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Aggregate. Dies wiederum kann wichtige Hinweise, beispielsweise für die anzuwendenden Prozessierungsbedingungen, liefern.

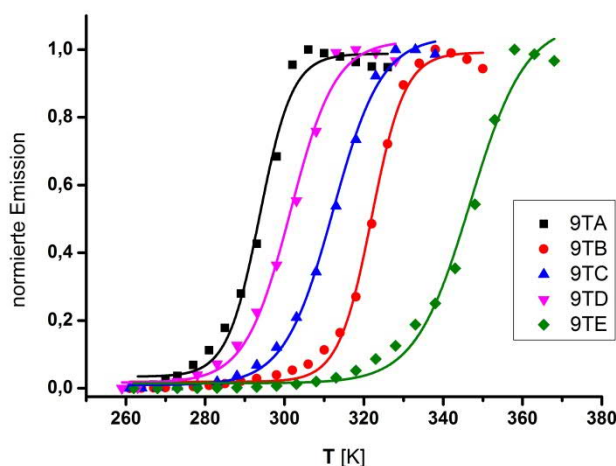


Abbildung 4.47 Die Dissoziationstemperaturen T_{Dis} nehmen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters in der Reihenfolge $A < D < C < B < E$ zu.

Um die Zusammenhänge zwischen den Dissoziationstemperaturen und der Substituentenstruktur näher zu untersuchen, wurden zusätzlich konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt. Für die Nonathiophenderivate 9TA bis 9TE wurden darauffolgend jeweils vier weitere Konzentrationen ($8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ und $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) vermessen.

Aus den erhaltenen Daten war es letztlich nicht möglich, direkte Zusammenhänge zwischen Substitutionsmuster, Konzentration und Dissoziationstemperatur herzustellen. Eine Ausnahme bilden dabei die Differenzen der Dissoziationstemperaturen innerhalb einer Konzentrationsreihe. Analog zum Verlauf der Dissoziationstemperaturen bei $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6) < E (11-3-6)) sind diese nahezu konstant und liegen in der Summe um 55 K. Auch an dieser Stelle zeigt sich der Einfluss der Entfernung des ersten Verzweigungspunktes zum Thiophenkern: Je größer die Distanz (Anzahl der Methyleneinheiten), desto ausgeprägter die Tendenz zur Aggregation und desto höher die Dissoziationstemperaturen. Die attraktiven Wechselwirkungen innerhalb der Aggregate nehmen folglich mit zunehmendem Abstand des Verzweigungspunktes vom Thiophenkern zu. Über die erläuterte Reihenfolge der Dissoziationstemperaturen hinaus, konnte bei genauerer Betrachtung einzelner Messungen ein von den einfachen S-Kurven abweichender Verlauf festgestellt werden. So kam es unter anderem bei der Messung von 9TA (3-3-6) in Isopar bei einer Konzentration von $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ zur Ausbildung einer Doppel-S-Kurve (Abbildung 4.48), welche mit Hilfe zweier sigmoidaler Boltzmann-Funktionen berechnet werden konnte.

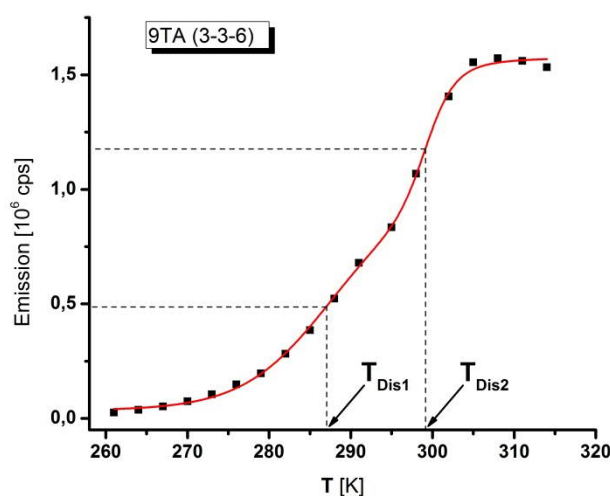


Abbildung 4.48 Ausbildung einer Doppel-S-Kurve bei der Auftragung des temperaturabhängigen Fluoreszenzintensitätsverlaufs des 0-0-Übergangs von 9TA (3-3-6) bei einer Konzentration von $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Der Sättigungsbereich vom ersten zum zweiten Übergang ist nur vage angedeutet und liegt im Bereich der Dissoziationstemperatur (~ 294 K), welche unter Zuhilfenahme eines einfachen sigmoidalen Verlaufs bestimmt wurde. Die Untersuchung dieses Phänomens wurde allerdings erst nach Beendigung aller Messreihen (inkl. Undecathiophene) im Rahmen einer Projektarbeit durchgeführt. Ziel dieser Messungen war es, die Auswirkungen unterschiedlicher Faktoren (Wärmeübertragung, Zeit) auf die Gleichgewichtseinstellung und somit den Kurvenverlauf zu erfassen.

Um eine bessere Wärmeübertragung vom Peltier-Element des Fluoreszenzmessgerätes, über die Messküvette auf die Messlösung zu gewährleisten, wurde zunächst ein Austausch der Messküvette vorgenommen. Für die oben aufgeführten Messungen fand eine Küvette mit den Wandstärken 2.5 bzw. 8.5 mm Verwendung. Für die Messungen, die im Rahmen der Projektarbeit durchgeführt wurden, fand eine Küvette mit einer durchgehenden Wandstärke von 2.5 mm Verwendung. Des Weiteren wurden die Messdaten nicht mehr nach festen Zeitintervallen aufgenommen, sondern die Gleichgewichtseinstellung des Systems experimentell erfasst. Dies bedeutet, dass für jede gemessene Temperatur die Gleichgewichtseinstellung anhand des Intensitätsverlaufs verfolgt und abgewartet wurde. Infolgedessen kam es nicht mehr zur Ausbildung von Doppel-S-Kurven. Es wurden ausschließlich einfache S-Kurven gefunden.

In einer zweiten Messreihe wurde darüber hinaus die Reproduzierbarkeit der ermittelten Daten überprüft. Aus diesem Grund wurde der Temperaturverlauf der Messungen in der Folge umgekehrt und von hoher zu tiefer Temperatur gemessen. Nach Erreichen des unteren Sättigungsbereiches wurde unmittelbar wieder eine Messung von niedriger zu hoher Temperatur durchgeführt. Abbildung 4.49 ist zu entnehmen, dass keine signifikanten Abweichungen über den Fehlerbereich hinaus existieren und der Kurvenverlauf unter den gegebenen Parametern reproduzierbar ist.

Eine mögliche Ursache für die Ausbildung von Doppel-S-Kurven im Rahmen der ersten Messreihen, stellen kinetische bzw. thermodynamische Effekte dar. So wäre es denkbar, dass das System bei Erreichen der Dissoziationstemperatur eine größere Wärmemenge benötigt, um in einer Art Phasenübergang die Aggregate aufzulösen. Wie bereits angedeutet, befand sich das System bei Zeitintervallen von sieben Minuten zwischen den einzelnen Messpunkten nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Sollte der Wendepunkt einer S-Kurve einem Phasenübergang entsprechen, könnte die benötigte Zeit (Wärmeenergie) an diesem Punkt höher sein, als an den anderen Punkten der Messkurve. Die Folge wäre die Ausbildung eines

Plateaus, wie im Falle von 9TA beobachtet. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur lösen sich die Aggregate schließlich auf.

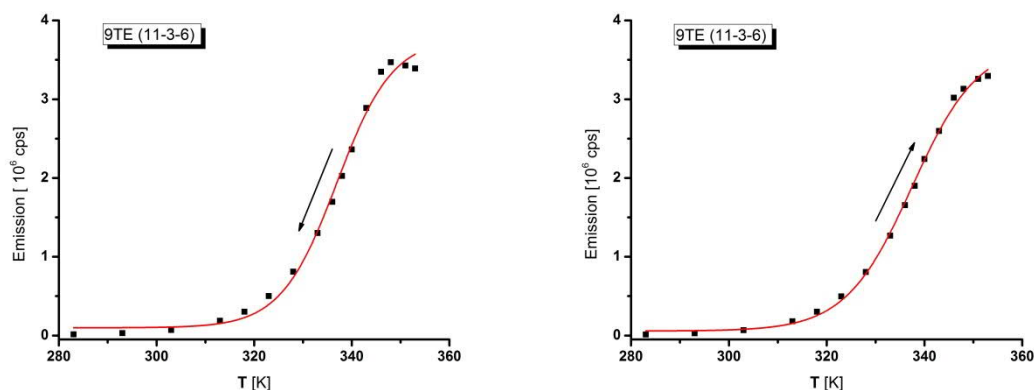


Abbildung 4.49 Temperaturabhängiger Intensitätsverlauf des 0-0-Übergangs der Fluoreszenz von 9TE ($6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); von hoher zu niedriger (links) bzw. von niedriger zu hoher Temperatur (rechts). Für beide Kurven liegen die Dissoziationstemperaturen um 336 K.

Das „Rastern“ über den gesamten Temperaturbereich führt letztlich, unabhängig von der Ausbildung eines Doppel-S-Kurvenverlaufs, zu einer Erhöhung von T_{Dis} . So lag die für 9TE (11-3-6) ermittelte Dissoziationstemperatur von 346 K um 10 K höher, als nach Einstellung des Gleichgewichts (336 K).

Eine weitere mögliche Ursache besteht in einer Umorientierung der Moleküle innerhalb der Aggregatstruktur. Zu einem späteren Zeitpunkt konnte im Rahmen von AFM-Untersuchungen siehe (Kapitel 4.3.2) das Auftreten zweier unterschiedlicher Strukturen für die Nonathiothiophenderivate beobachtet werden. So bildeten sich neben faserartigen Strukturen auch sphärische Objekte aus. Nach einer Zeit von ca. 4 Wochen bei 4 °C (in Lösung) wurde bei einer erneuten rasterkraftmikroskopischen Untersuchung ein erhöhter Anteil an Fasern gefunden. Dies deutet auf einen kinetischen Effekt bei der Bildung der Aggregate hin. Zwar kann keine direkte Korrelation von den morphologischen Untersuchungen zum spektroskopischen Verhalten der Oligothiophene gezogen werden (aufgrund unterschiedlicher Parameter), die unterschiedlichen Ergebnisse innerhalb der morphologischen Untersuchungen sind aber eindeutig durch Effekte in Lösung verursacht. Eine andere Erklärung lassen die Beobachtungen nicht zu, da die AFM-Messungen stets unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Infolgedessen besteht die Möglichkeit, dass zunächst mehrere Aggregatformen nebeneinander vorliegen, die zu den unterschiedlichen Dissoziationstemperaturen (Doppel-S-Kurve) führen. Im Verlauf der

Gleichgewichtsmessungen bildet sich dann bevorzugt die thermodynamisch stabilere Form als einzige aus und der Kurvenverlauf entspricht infolgedessen einer einfachen S-Kurve.

Eine weitere Möglichkeit besteht in einer durch die Probenpräparation verursachte Fehlorientierung einzelner Moleküle oder Molekülgruppen innerhalb einer einzelnen Aggregatstruktur. Da eine solche Fehlorientierung, hervorgerufen durch ein zu schnelles Abkühlen bei der Probenpräparation, nicht den thermodynamisch günstigsten Zustand widerspiegelt, steht dies allerdings im Widerspruch zu einer Erhöhung der Dissoziationstemperatur.

In Tabelle 4.2 sind die spektroskopischen Daten für die synthetisierten Nonathiophenderivate noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4.2 Tabellarische Übersicht über die spektroskopischen Daten der Nonathiophene 9TA bis 9TE in TCE bzw. Isopar.

9T TCE	Absorption			Emission			
	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm ⁻¹]	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [nm]	ΔE_{Stokes} [cm ⁻¹]
9TA (3-3-6)		373/475			558/601	1280	3130
9TB (6-3-6)	477/509 556	373/472	1660	557/598 644	557/598	1230	3230
9TC (3-11-6)	442/505 553	367/456	1720	559/601	559/601	1250	4040
9TD (3-6-6)		373/475			559/601	1250	3160
9TE (11-3-6)	443/509 555	370/472	1630		555/595	1210	3170

9T Isopar	Absorption			Emission			
	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm ⁻¹]	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [nm]	ΔE_{Stokes} [cm ⁻¹]
9TA (3-3-6)	480/507 551	367/460	1580	590/641 703	540/580	1280	3220
9TB (6-3-6)	476/507 552	367/460	1690	590/645 705	538/575	1200	3150
9TC (3-11-6)	442/505 553	367/456	1720	646/680	538/578	1290	3340
9TD (3-6-6)	464/505 552	368/461	1690	646/675	539/580	1310	3140
9TE (11-3-6)	437/508 555	455	1670	627/682	538/575	1200	3390

Es ist letztlich nicht möglich, eine Ursache für das Auftreten der Doppel-S-Kurven zu identifizieren. Weitere Untersuchungen, wie beispielsweise zeitaufgelöste Fluoreszenz-, Cryo-TEM- oder weiterführende AFM-Messungen, könnten in der Zukunft aufschlussreiche Erkenntnisse hinsichtlich des spektralen und strukturellen Verhaltens der Aggregate liefern.

UV/Vis- und Fluoreszenzverhalten der Undecathiophene

Die Aufnahme der konzentrations- und temperaturabhängigen Fluoreszenzmessungen wurde für alle Verbindungen ausschließlich in Isopar vorgenommen. Aus diesem Grund wurde im Fall der synthetisierten Undecathiophene 11TA bis 11TD auf die Messung von Absorptionsspektren in TCE verzichtet. In Abbildung 4.50 sind die bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ in Isopar erhaltenen, Absorptionsspektren dargestellt.

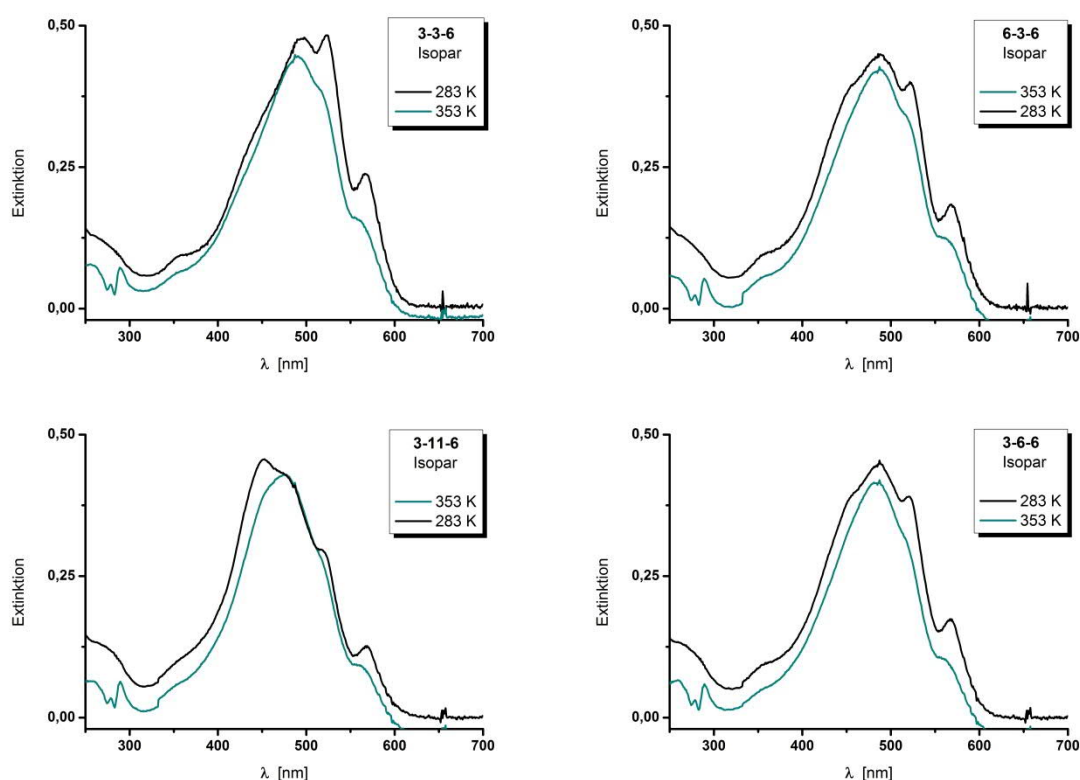


Abbildung 4.50 Absorptionsspektren der Undecathiophenderivate 11TA (3-3-6), 11TB (6-3-6), 11TC (3-11-6) und 11TD (3-6-6) in Isopar bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Schwarz: Aggregierter Zustand bei niedriger Temperatur; cyan: Mischung aus molekular gelöster Spezies und Aggregaten bei höherer Temperatur.

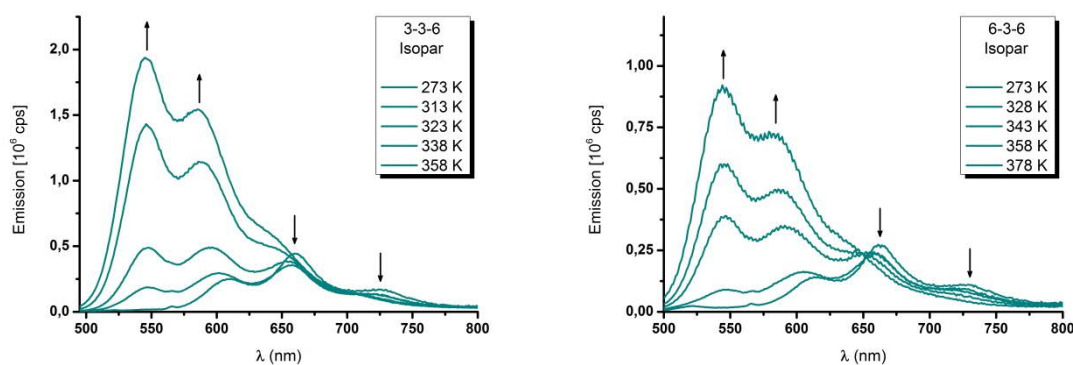
Bezüglich des temperaturabhängigen Verlaufs zeigen die Undecathiophene ein den Nonathiophenderivaten analoges Verhalten. Bei einer Temperatur von 283 K ist eine ausgeprägte Feinstruktur mit drei Maxima zu erkennen. Diese liegen für 11TA (3-3-6), 11TB (6-3-6) und 11TD (3-6-6) um 487, 520 und 568 nm. Auch hier entspricht die Differenz des

zweiten und dritten Maximums mit ca. 1660 cm^{-1} einer C=C-Streckschwingung und ist auf eine Planarisierung der Moleküle in Folge von Aggregation zurückzuführen. Durch Erhöhung der Temperatur auf 353 K nimmt die Ausprägung der Feinstruktur ab und die Maxima bei 520 bzw. 568 nm sind nur noch als Schultern zu identifizieren. Es kommt zu einer Auflösung der Aggregate. Absorptionsspektren der molekular gelösten Spezies konnten bei dieser Konzentration nicht aufgenommen werden, da die hierzu notwendigen Temperaturen außerhalb des Messbereichs des Spektrometers lagen.

Bei genauerer Betrachtung des Spektrums von 11TA (3-3-6) lässt sich die mit der Bildung der Aggregate verbundene spektrale Verschiebung erkennen. Dies lässt den Schluss zu, dass, analog zu den Nonathiophenen 9TA (3-3-6), 9TB (6-3-6) und 9TD (3-6-6), auch die homologen Undecathiophene 11TA (3-3-6), 11TB (6-3-6) und 11TD (3-6-6) eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im aggregierten Zustand aufweisen. Unterstützt wird diese These durch das Auftreten einer hypsochromen Verschiebung für 11TC (3-11-6), wie sie bereits für das Nonathiophenderivat gefunden werden konnte.

Unabhängig vom Substitutionsmuster tritt in allen Spektren eine Intensitätsdifferenz zwischen den Banden bei niedriger (schwarz) und hoher Temperatur (cyan) auf. Diese Differenz ist gerätebedingt und somit keine spektrale Eigenschaft der Oligothiophenderivate.

Abbildung 4.51 zeigt die in Isopar bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ aufgenommenen temperaturabhängigen Emissionsspektren der Undecathiophene.



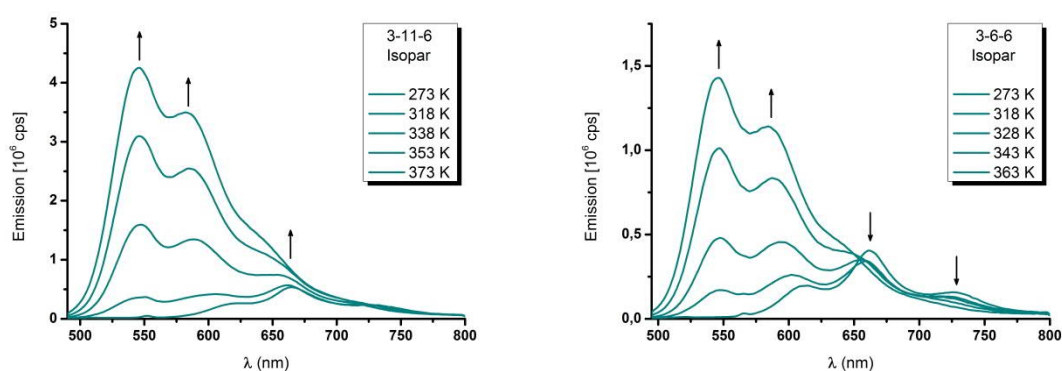


Abbildung 4.51 Temperaturabhängige Emissionsspektren der synthetisierten Undecathiophene 11TA bis 11TD in Isopar bei einer Konzentration von 1×10^{-7} mol L⁻¹. Die Pfeile geben den Intensitätsverlauf mit steigender Temperatur an.

Der grundsätzliche Verlauf der Fluoreszenzkurven entspricht dem der Nonathiophene. Bei tiefen Temperaturen (273 K) ist die Fluoreszenz des 0-0-Übergangs bei 545 nm nahezu vollständig gelöscht. Alle Spektren weisen bei dieser Temperatur zusätzlich noch zwei (11TC) bzw. drei (11TA, 11TB und 11TD) Maxima im langwelligeren Bereich um 610, 663 und 728 nm auf. Der Übergang bei 728 nm besitzt nur eine geringe Intensität und ist für Substituent C (3-11-6) nicht zu erkennen. Die Intensität der Übergänge im niedrigen Temperaturbereich nimmt von 663 über 610 bis hin zu 545 nm ab. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Intensitätszunahme des 0-0- bzw. 0-1-Übergangs bei gleichzeitiger Umkehrung der relativen Intensitäten. Für die Substituenten A (3-3-6), B (6-3-6) und D (3-6-6) kommt es für den 0-2-Übergang zunächst zu einer geringen Intensitätsabnahme, bevor dieser mit steigender Temperatur von der zunehmenden Intensität des 0-0- bzw. 0-1-Übergangs überlagert wird. Der 0-2-Übergang von Substituent C (3-11-6) besitzt bei 273 K seinen Minimalwert und wird mit zunehmender Temperatur ebenfalls von den ersten beiden Übergängen überlagert.

Analog zu den Beobachtungen bei den Messungen der Septi- bzw. Nonathiophene, ist auch im Fall der Undecathiophene das temperaturabhängige Verhalten auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen.

Mit den synthetisierten Undecathiophenen wurden in der Folge konzentrationsabhängige Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Auch an dieser Stelle wurde der temperaturabhängige Intensitätsverlauf des 0-0-Übergangs bei 545 nm für die jeweilige Konzentration graphisch dargestellt und eine Boltzmann-Funktion an die Messdaten angepasst.

Die bereits bei den Spektren der Nonathiophene aufgetretenen Doppel-S-Kurven konnten hier in stärkerer Ausprägung und für alle Undecathiophene gefunden werden. Legt man die gleichen Überlegungen zu Grunde, welche für die Nonathiophene angestellt wurden, lässt sich daraus

ableiten, dass der längere Thiophenkern stärkere intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zur Folge hat und das System somit einen längeren Zeitraum zur Gleichgewichtseinstellung benötigt als die Nonathiophenderivate. Für stärkere intermolekulare Wechselwirkungen sprechen überdies die aus den S-Kurven ermittelten, höheren Dissoziationstemperaturen. Zwar sind alle Werte mit einem bis zu diesem Zeitpunkt nicht näher quantifizierten Fehler behaftet, da sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befand, die grundsätzliche Tendenz ist jedoch zu erkennen. Vor allem die Reihenfolge innerhalb der Substituenten entspricht derjenigen der Nonathiophene: A (331 K) < D (334 K) < C (343 K) < B (354 K) - berechnete T_{Dis} für 6×10^{-8} M Lösungen in Isopar. Dies bestätigt ein weiteres Mal den Einfluss der Substituentenstruktur auf das Verhalten und die physikalischen Eigenschaften der Oligothiophenderivate.

Darüber hinaus wurden im Rahmen der bereits zitierten Projektarbeit vereinzelt Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt. Abbildung 4.52 zeigt beispielhaft den Verlauf der S-Kurven von 11TB (6-3-6) bei einem Zeitintervall von 7 Minuten pro Temperaturschritt (links) und unter Gleichgewichtsbedingungen (rechts).

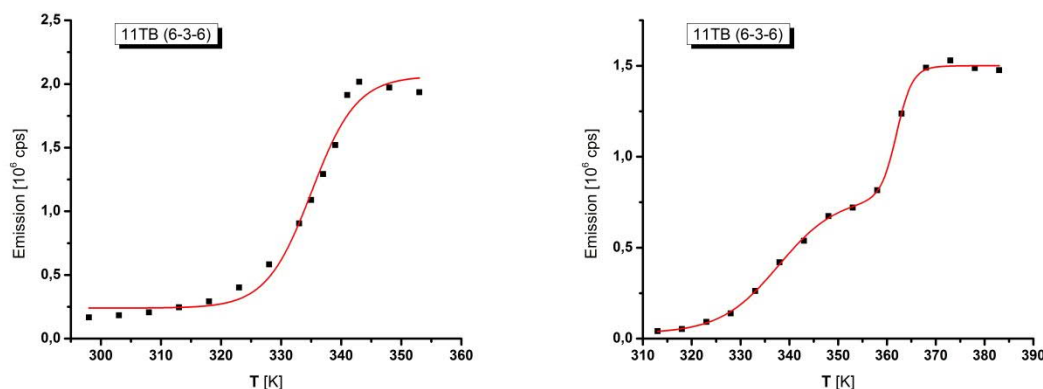


Abbildung 4.52 Auftragung der Fluoreszenzintensität des 0-0-Übergangs von 11TB (11-3-6) bei 545 nm ($C = 8 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} , Isopar) gegen die Temperatur. Bestimmung der Dissoziationstemperatur T_{Dis} mit Hilfe einer sigmoidalen Boltzmann-Funktion. Links: Einfache S-Kurve - Messung unter Gleichgewichtsbedingungen. Rechts: Doppel-S-Kurve - Messung in einem Zeitintervall von sieben Minuten.

Auch im Fall der Undecathiophene trat unter Gleichgewichtsbedingungen keine Doppel-S-Kurve mehr auf. Auffällig ist vor allem, dass die Temperatur für die vollständige Auflösung der Aggregate (Sättigungsbereich) ca. 20 K niedriger liegt als diejenige, welche für die Messung bei einem Zeitintervall von 7 Minuten bestimmt wurde. Nicht außer Acht gelassen werden darf in diesem Zusammenhang, dass der dargestellten Kurve eine Messung von hohen zu niedrigen Temperaturen zu Grunde liegt. Dadurch konnte das System bereits beim Abkühlen den

thermodynamisch günstigsten Zustand einnehmen. Die erhaltenen Messdaten waren in der Folge unabhängig vom Temperaturverlauf vollständig reproduzierbar.

In Tabelle 4.3 sind die spektroskopischen Daten für die synthetisierten Undecathiophene noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4.3 Tabellarische Übersicht über die spektroskopischen Daten der Undecathiophene 11TA bis 11TD in Isopar.

11T Isopar	Absorption			Emission			
	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [cm ⁻¹]	λ_{agg} [nm]	λ_{mol} [nm]	$\Delta E_{0-0/0-1}$ [nm]	ΔE_{Stokes} [cm ⁻¹]
11TA (3-3-6)	356/495 523/567		1480	609/660 728	545/586	1280	
11TB (6-3-6)	354/487 521/569		1620	613/663 729	544/584	1260	
11TC (3-11-6)	451/519 568		1660	618/666	546/584	1190	
11TD (3-6-6)	356/519 521/567		1560	611/662 728	545/585	1260	

4.3 Morphologische Charakterisierung

Im Anschluss an die optische Charakterisierung in Lösung wurden morphologische Untersuchungen durchgeführt, um detaillierte Informationen über das Aggregations- und Ordnungsverhalten der synthetisierten Oligothiophenen im Festkörper zu erhalten. Neben den intermolekularen Wechselwirkungen stellen bei der Aggregation in Lösung die Wechselwirkungen zwischen konjugiertem und Lösemittelmolekül und bei der Gasphasenabscheidung zwischen konjugiertem Molekül und Substrat entscheidende Faktoren dar. Bei der Prozessierung aus Lösung spielen nun alle drei Faktoren (Molekül-Molekül, Molekül-Lösemittel und Molekül-Substrat) eine Rolle.¹⁴⁵ Dies führt in Abhängigkeit weiterer Parameter, wie Zeit und Temperatur, zur Ausbildung unterschiedlicher Morphologien. Zur Untersuchung der gebildeten Strukturen stehen wiederum unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Zwei Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit angewendet, um eine entsprechende morphologische Charakterisierung vorzunehmen: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM).

4.3.1 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung wurden zunächst definierte Lösungen verschiedener Oligothiophene in n-Hexan hergestellt, auf ein kohlenstoffbedampftes Kupfernetz (TEM-Grid), gegeben und das Lösemittel unter Normalbedingungen abgedampft. Abbildung 4.53 zeigt exemplarisch die erhaltenen TEM-Aufnahmen aus jeweils 5×10^{-6} M Lösungen der Oligothiophenderivate 7TA, 9TA und 11TA (3-3-6). Die Aufnahme des Septithiophenderivats 7TA unterscheidet sich dabei deutlich von den Aufnahmen der beiden höheren Homologen. Während für 9TA und 11TA eindimensionale, fibrillare Strukturen zu erkennen sind, lässt die Aufnahme von 7TA tendenziell sphärische Objekte vermuten. Weitere Aufnahmen aus anderen Bereichen der gleichen Probe (hier nicht abgebildet) können dieses Muster jedoch nicht bestätigen. Es können darauf keine definierten Strukturen identifiziert werden. Sollte es sich allerdings um sphärische Strukturen handeln, bliebe die molekulare Anordnung innerhalb dieser offen. Mizellare oder auch vesikuläre Anordnungen sind vorstellbar.

Die fibrillaren Strukturen der Aufnahmen von 9TA sowie 11TA zeigen eine Ausdehnung über den Bildausschnitt hinaus. Dies bedeutet, dass in beiden Fällen die Länge einzelner Stränge im Bereich mehrerer Mikrometer liegt. In der vertikalen Ausdehnung unterscheiden sich beide Proben leicht voneinander. Die Fibrillen von 9TA liegen im Bereich von 100 nm, während für 11TA feinere Fasern ausgebildet wurden. Eine exakte Größenberechnung lässt sich aufgrund

der Auflösung der Aufnahmen jedoch kaum durchführen. Die Ursache für die unterschiedlichen Ausdehnungen der Proben muss allerdings nicht zwangsläufig in den strukturellen Unterschieden der beiden Oligothiophenderivate liegen, sondern ist vorzugsweise in der Probenpräparation zu suchen. Umgebungseinflüsse, kinetische Effekte sowie Konzentrationsschwankungen beim Abdampfen des Lösungsmittels sind der wahrscheinlichste Grund für die gezeigten Differenzen. Festgehalten werden kann jedoch eindeutig, dass aufgrund der Abmessungen in beide Richtungen die ausgebildeten Strukturen aus Faserbündeln bestehen müssen und keine einzelnen Fasern vorliegen. In welcher Weise die Moleküle innerhalb einer einzelnen Faser bzw. innerhalb eines Faserbündels letztlich zueinander angeordnet sind, kann mit Hilfe der gezeigten Aufnahmen nicht bestimmt werden. Auch hier kann lediglich der Vergleich mit der Literatur herangezogen werden. In den zum Teil bereits zitierten Publikationen werden die Fibrillen zumeist als „face-to-face“-Anordnungen beschrieben.^{133–135,146,147} Im Zusammenhang mit den im vorangegangenen Kapitel besprochenen spektroskopischen Eigenschaften stellt diese eine plausible Erklärung dar.

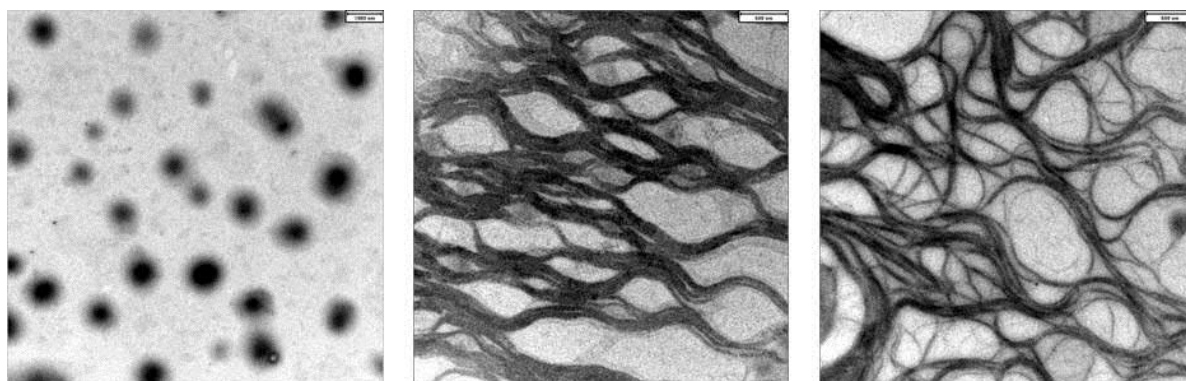


Abbildung 4.53 TEM-Aufnahmen von 7TA (links), 9TA (Mitte) und 11TA (rechts). Die Proben wurden durch Abdampfen von n-Hexan aus 5×10^{-6} M Lösungen der Oligothiophenderivate in n-Hexan erhalten. Für 7TA zeigt das Bild einen Ausschnitt von $10 \times 10 \mu\text{m}$, für 9TA sowie 11TA von $5 \times 5 \mu\text{m}$.

4.3.2 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Mittels AFM-Messungen (durchgeführt im „Tapping-Mode“) sollten zusätzliche Informationen über das Aggregationsverhalten der Oligothiophenderivate in Wechselwirkung mit einer Oberfläche und darüber hinaus auch in Lösung gewonnen werden. Um eine den Verhältnissen in Lösung möglichst entsprechende Situation abzubilden, wurden diese mittels Schleuderverfahren auf eine Silizium-Oberfläche aufgebracht. Das beschleunigte Verdampfen des Lösungsmittels durch Rotation, sollte die in Lösung gebildeten Strukturen kinetisch „einfrieren“. Zum Vergleich wurden einige Proben durch einfaches Verdampfen des Lösungsmittels unter Normalbedingungen präpariert.

Abbildung 4.54 zeigt die für 7TA (3-3-6) erhaltenen AFM-Aufnahmen. Die Probe wurde mittels Schleuderbeschichtung aus einer 5×10^{-6} M Lösung in Isopar präpariert.

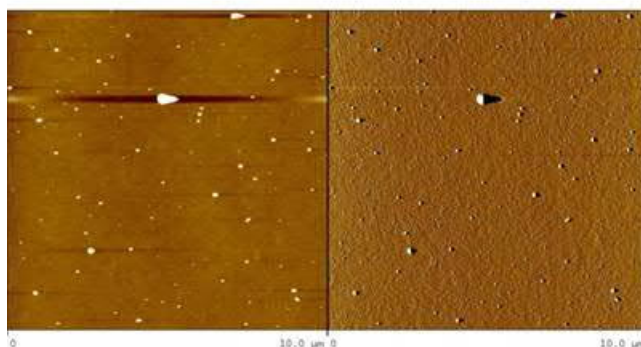


Abbildung 4.54 Rasterkraftmikroskopische Topographiaufnahme (links) und Phasendiagramm (rechts) von 7TA (3-3-6). Die Probe wurde mittels Schleuderbeschichtung (1000 Umin^{-1}) aus einer 5×10^{-6} M Lösung in Isopar präpariert ($10 \times 10 \text{ µm}$).

Analog zu den TEM-Aufnahmen von 7TA (3-3-6) sind hier sphärische Gebilde, allerdings mit breiterer Größenverteilung, zu erkennen. Die Ursache für die Ausbildung dieser Strukturen ist in der Molekülgeometrie zu suchen. Das Zusammenwirken der intermolekularen π - π -Wechselwirkungen, der Mikroseparation von aliphatischen und aromatischen Segmenten (siehe auch Diskussion Kapitel 4.3.3) sowie die Wechselwirkungen mit dem Lösemittel sind stark von der chemischen Natur und den jeweiligen Volumenanteilen der einzelnen Segmente abhängig. Wang und Han beschreiben in ihren Publikationen zu dendritisch substituierten Triblockcooligomeren die Ausbildung vesikulärer, mizellarer sowie fibrillärer Strukturen auf Basis dieser Parameter.^{148,149} Betrachtet man in diesem Zusammenhang die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Oligothiophene als eine Art „amphiphiles“ System mit polarisierbarem Kern und apolarer Peripherie, führt der hohe Volumenanteil der apolaren (aliphatischen) Seitenketten im Falle der Septithiophene in einem aliphatischen Lösungsmittel in der Folge zur

Ausbildung sphärischer Strukturen. Verstärkt wird diese molekulare Ausrichtung von der Mikrophasenseparation der Segmente.

Ob es sich bei den beobachteten Strukturen aus Abbildung 4.54 letztlich um vesikuläre, mizellare oder verwandte Anordnungen handelt, kann mit Hilfe der vorhandenen Daten nicht mit Sicherheit bestimmt werden. An dieser Stelle spielen π - π -Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Können die Kerne relativ ungestört miteinander in Wechselwirkung treten, d. h. es liegen starke π - π -Wechselwirkungen und somit geordnete Strukturen vor, neigt das System zur Ausbildung vesikulärer Strukturen. Für den Fall schwächerer π - π -Wechselwirkungen werden bevorzugt mizellare Strukturen ausgebildet, in deren Inneren sich die aromatischen Kerne relative ungeordnet befinden und die aliphatischen Seitenketten nach außen gerichtet sind.¹⁴⁸

Abbildung 4.55 zeigt die AFM-Aufnahmen von 9TA (3-3-6). Analog zu 7TA wurden die Proben aus einer 5×10^{-6} M Lösung in Isopar via Schleuderbeschichtung (a) 1000 Umin^{-1} und b) 2000 Umin^{-1} auf einem Si-Substrat präpariert.

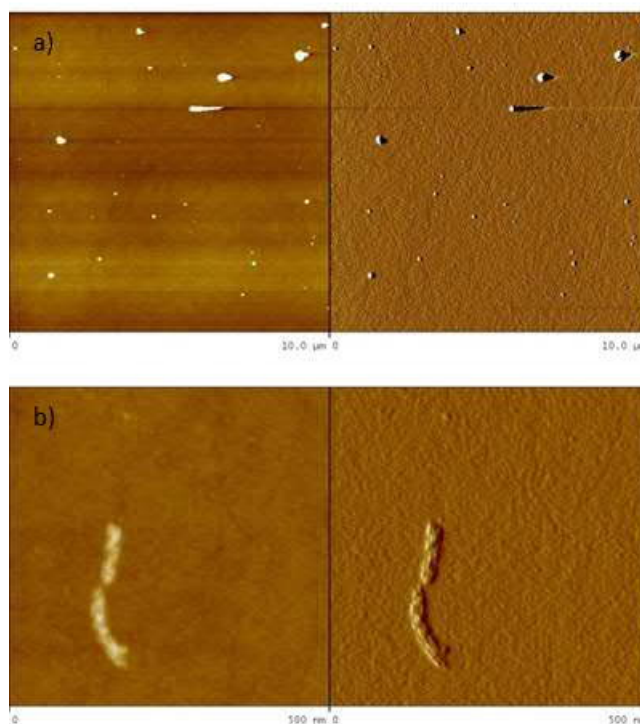


Abbildung 4.55 AFM-Topographieaufnahme (links) und Phasendiagramm (rechts) von 9TA (3-3-6) auf Si. Beide Proben wurden mittels Schleuderbeschichtung aus einer 5×10^{-6} M Lösung in Isopar präpariert (a) 1000 Umin^{-1} , $10 \times 10 \text{ µm}$; b) 2000 rpm , $0.5 \times 0.5 \text{ µm}$).

Beide Aufnahmen unterscheiden sich deutlich voneinander. Während in Abbildung 4.55 a) sphärische Objekte mit breiter Größenverteilung zu identifizieren sind, zeigt Abbildung 4.55 b)

fibrillare Strukturen. Die Fibern setzen sich aus einzelnen Strängen zusammen, mit einer Ausdehnung von 2.5 - 3 nm in der Breite und der Höhe sowie ca. 250 nm in der Länge. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es sich um molekulare Einzelstränge mit horizontaler Ausrichtung zum Substrat handelt. Über die Anordnung der einzelnen Moleküle innerhalb der Stränge kann allerdings keine Aussage getroffen werden.

Abbildung 4.56 zeigt die AFM-Aufnahme von 11TA (3-3-6) auf einem Si-Substrat. Auf den Aufnahmen sind neben sphärischen, vor allem eindimensionale, fibrillare Objekte zu erkennen. Die Ausdehnung der fibrillaren Strukturen liegt im Mikrometerbereich und somit deutlich über der Ausdehnung des Nonathiophenderivats. Überdies fällt auf, dass beide Strukturen nicht unabhängig voneinander auftreten. So sind diese jeweils miteinander verknüpft. Die Aufnahmen erwecken den Eindruck, dass die sphärischen Objekte aus den fibrillaren „herauswachsen“.

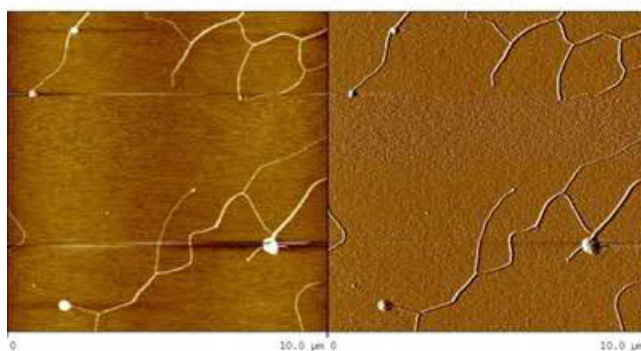


Abbildung 4.56 AFM-Topographieaufnahme (links) und Phasendiagramm(rechts) von 11TA (3-3-6) auf Si ($10 \times 10 \mu\text{m}$). Die Probe wurde mittels Schleuderbeschichtung (1000 rpm^{-1}) aus einer $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ Lösung in Isopar präpariert.

Insgesamt lässt sich anhand der gezeigten Aufnahmen ein Trend erkennen. Mit abnehmendem Volumenanteil der aliphatischen Peripherie steigt die Tendenz zur Bildung fibrillarer Strukturen. Nimmt also die Länge des aromatischen Rückgrats zu, nehmen infolgedessen auch die attraktiven π - π -Wechselwirkungen zu und folglich werden an Stelle sphärischer Objekte bevorzugt eindimensionale Strukturen ausgebildet. Während bei 7TA (3-3-6) der hohe Volumenanteil der aliphatischen Peripherie zur Ausbildung der sphärischen Objekte führt, dominieren bei 11TA (3-3-6) die π - π -Wechselwirkungen des aromatischen Kerns die Strukturbildung und führen bevorzugt zu fibrillaren Strukturen. 9TA (3-3-6) scheint in diesem Kontext einen Grenzfall darzustellen – es kommt zur Ausbildung beider Spezies. Erneute Messungen frisch präparierter Proben (gleiche Lösung, neues Substrat), nach ca. 4 Wochen, zeigen ein verändertes Bild (Abbildung 4.57). Bereiche in denen ausschließlich sphärische Objekte vorliegen, können nun nicht mehr identifiziert werden. Der Anteil an fibrillaren

Strukturen hat zugenommen. Dieses Verhalten deutet auf einen kinetischen Effekt bei der Bildung der Aggregate hin. Welche der beobachteten Strukturen die thermodynamisch stabilste Form (bei den gegebenen Parametern) darstellt, kann zu diesem Zeitpunkt nicht mit Sicherheit bestimmt werden. 9TA (3-3-6) könnte in diesem Zusammenhang einen Grenzfall in doppelter Hinsicht darstellen. Zum einen, wie erwähnt, bezüglich des Verhältnisses Thiophenkern zu aliphatischer Peripherie und zum anderen bezüglich des Abstands Thiophenkern $\leftrightarrow$ Verzweigungspunkt. Möglicherweise resultiert aus der hier vorliegenden Konstellation (Konkurrenz zwischen den π - π -Wechselwirkungen der Molekülkerne und dem sterischen Anspruch des Substituenten nahe am Kern) eine Konkurrenz zwischen den beiden beobachteten Strukturen.

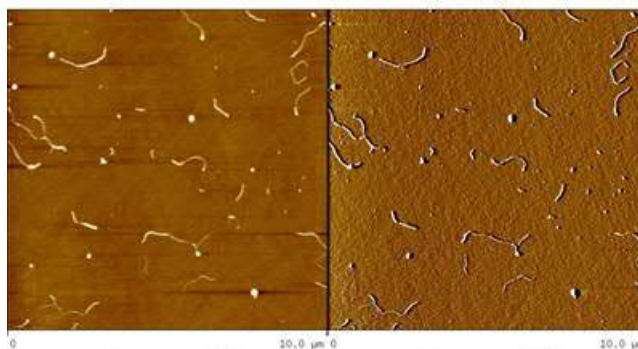


Abbildung 4.57 AFM-Topographieaufnahme (links) und Phasendiagramm(rechts) von 9TA (3-3-6) auf Si ($10 \times 10 \mu\text{m}$). Die Probe wurde mittels Schleuderbeschichtung (2000 Umin^{-1}) aus einer $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ Lösung in Isopar präpariert.

Die Einflussnahme des Substrats auf die Strukturbildung darf im Rahmen dieser Betrachtungen allerdings nicht außer Acht gelassen werden. So ist es möglich, dass sich die gezeigten Strukturen erst durch die Wechselwirkung mit dem Substrat und nicht bereits in Lösung gebildet haben. Dies könnte zukünftig durch konfokalmikroskopische sowie Cryo-fixierte TEM-Messungen und/oder dynamische Lichtstreuung näher bestimmt werden. Darüber hinaus wurden keine systematischen Untersuchungen zur Lösemittel- und Konzentrationsabhängigkeit durchgeführt. Auch über den Einfluss der Bedingungen während der Probenpräparation (hinsichtlich Temperatur, Rotationsgeschwindigkeit, Probenvolumen) liegen keine ausreichenden Informationen vor. Weitere Informationen könnten vor allem Messungen der übrigen Substitutionsmuster liefern. Hier ist in erster Linie das Verhalten in Abhängigkeit des Abstandes Thiophenkern $\leftrightarrow$ Verzweigungspunkt von großem Interesse.

4.3.3 Thermisches Verhalten

Einen wichtigen Punkt innerhalb der Charakterisierung von Oligothiophenen stellt deren thermisches Verhalten dar. Dabei ist nicht alleine die Temperaturbeständigkeit von Interesse, welche für die Alltagsverwendung dieser Materialien durchaus von großer Bedeutung ist, sondern vor allem auch die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen. Amorphe Materialien besitzen aufgrund einer Vielzahl von Domänengrenzen und Fehlstellen nur eine begrenzte Ladungsträgermobilität.⁹⁴ Um beispielsweise hochgeordnete Strukturen für Monoschichttransistoren zu realisieren, stellen flüssigkristalline Materialien ein geeignetes Instrument dar. Die Fließeigenschaften der Verbindungen ermöglichen das „Ausheilen“ von Fehlstellen. Je nach dem Temperaturbereich innerhalb dessen flüssigkristalline Eigenschaften auftreten, kann durch eine nachträgliche thermische Behandlung ein höherer Ordnungsgrad erzielt werden. Aus diesem Grund wurden die synthetisierten Oligothiophenderivate mittels DSC und POM untersucht. Die Temperaturangaben für die auftretenden Phasenübergänge bei den polarisationsmikroskopischen Messungen müssen als Temperaturbereichsangaben eingeordnet werden, da die Messungen in einem offenen System vorgenommen wurden und somit fehlerbehaftet sind. Der Fehler darf allerdings als systematisch eingestuft werden, sodass vor allem ein Vergleich der einzelnen Verbindungen untereinander zulässig ist. Analog zu den spektroskopischen Messungen wurde bei den thermischen insbesondere die Abhängigkeit der Phasenübergänge, vor allem auch der Klärtemperatur vom Substitutionsmuster studiert. Alle im folgenden Kapitel abgebildeten polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zeigen Ausschnitte von $375 \times 310 \mu\text{m}$.

Thermisches Verhalten der Septithiophene

In Abbildung 4.58 sind die DSC-Thermogramme der Septithiophene 7TA bis 7TE gezeigt. Die obere der beiden Kurven entspricht der Heizkurve, die untere der Abkühlkurve. Die Heizrate beträgt $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Alle weisen einen ähnlichen Verlauf mit jeweils zwei Übergängen auf. Bei der relativ gesehen, niedrigeren Temperatur tritt ein Signal geringer Intensität auf. Für 7TA ($73 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 7TB ($114 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und 7TD ($102 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ist dieser Übergang klar definiert. 7TC und 7TE hingegen zeigen keinen eindeutig definierten, sondern jeweils einen breiten Übergang. Bei relativ gesehen hoher Temperatur kann für alle Septithiophenderivate ein mehr oder weniger scharfer Übergang in die isotrope Schmelze gefunden werden: die Isotropisierungstemperatur. Vergleicht man die beiden Übergänge miteinander, so fällt die höhere Übergangsenthalpie ΔH der Übergänge in die isotrope Schmelze auf. Diese liegen im Schnitt um ca. 7 kJ mol^{-1} höher als

die Übergänge niedrigerer Temperatur. Die Absolutwerte bewegen sich dabei zwischen 1.0 und 3.5 kJ mol⁻¹ für die niedrigen und 7.8 bis 11.2 kJ mol⁻¹ für die Übergänge in die Schmelze.

Alle Übergänge finden sich leicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben in der Abkühlkurve wieder und sind auch nach mehreren Heiz- bzw. Kühlzyklen reproduzierbar.

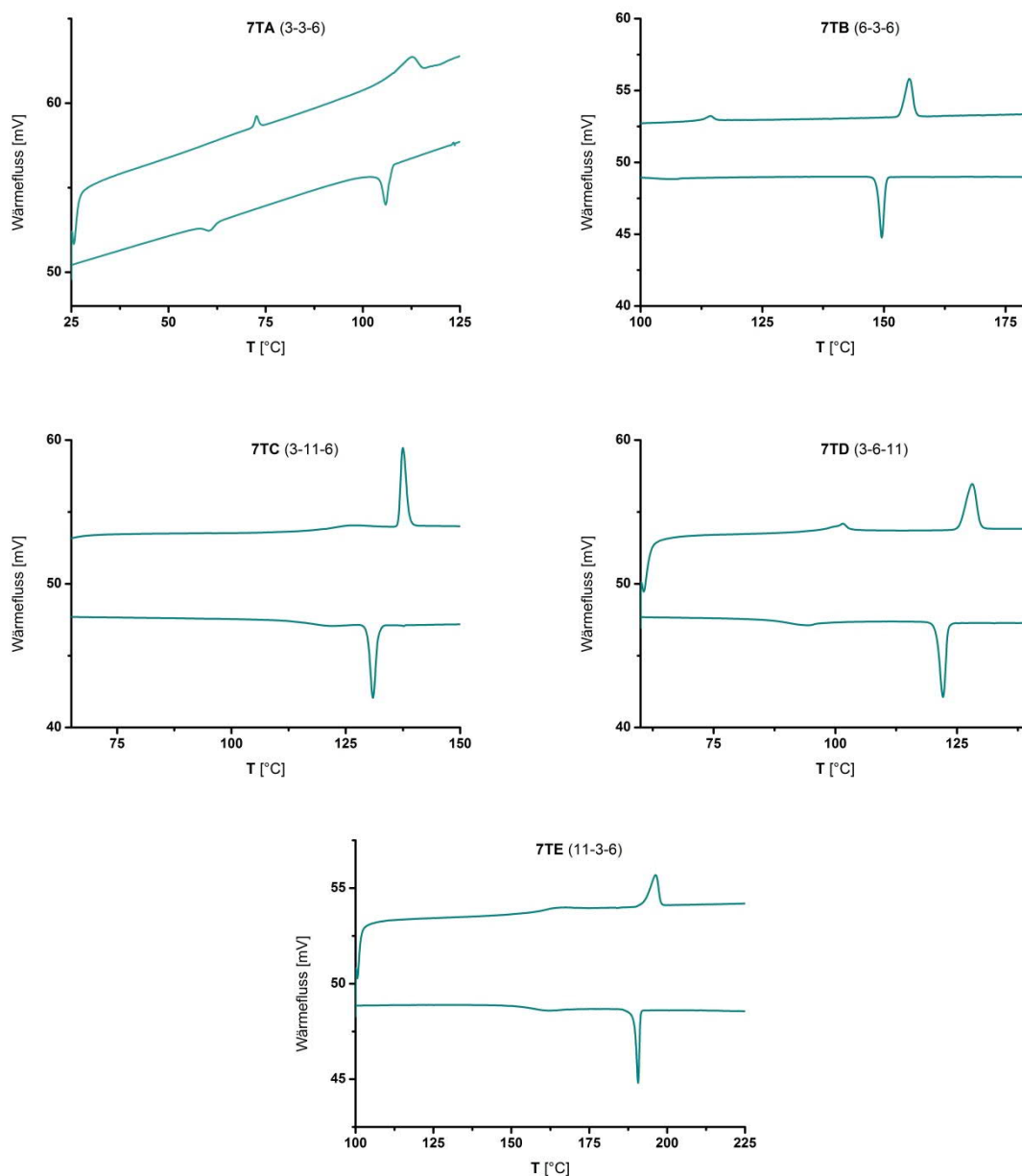


Abbildung 4.58 DSC-Thermogramme der Septithiophene 7TA bis 7TE. Die Heiz- bzw. Kühlraten betragen 10 °C min⁻¹.

Die Temperaturen der Übergänge in die isotrope Schmelze entsprechen der folgenden Reihenfolge: 7TA (113 °C) < 7TD (128 °C) < 7TC (138 °C) < 7TB (155 °C) < 7TE (196 °C). Die Differenz zwischen 7TA und 7TE beträgt 83 °C. Der im Verhältnis zu den Absoluttemperaturen große Wert, lässt sich einzig mit der unterschiedlichen Struktur der

Substituenten begründen. Je größer der Abstand, d.h. je höher die Anzahl der Methylengruppen zwischen Thiophenkern und erstem Verzweigungspunkt ist, desto höher liegt die Isotropisierungstemperatur. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem Verhalten der „Aggregat-Schmelztemperaturen“ der Nonathiophene (siehe Kapitel 4.2.2), so lässt sich die gleiche Abfolge hinsichtlich der Substituentenstruktur erkennen: A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6) < E (11-3-6). Mit zunehmendem Abstand des Thiophenrückgrats zum ersten Verzweigungspunkt nimmt die sterische Wechselwirkung innerhalb eines Aggregats ab und es kommt zu stärkeren, attraktiven π - π -Wechselwirkungen der konjugierten Molekülkerne. In Folge der starken Wechselwirkungen nehmen nun sowohl die Schmelztemperaturen der Aggregate in Lösung als auch die Isotropisierungstemperaturen in Substanz zu.

Die Temperaturdifferenz der einzelnen Übergänge innerhalb eines Thermogramms weisen für 7TA (3-3-6) und 7TB (6-3-6) mit jeweils 40 °C den höchsten Wert auf, gefolgt von 7TE (11-3-6) mit 37 °C. 7TD (3-6-6) und vor allem 7TC (3-11-6) fallen hingegen mit 26 bzw. 13 °C deutlich ab. Eine direkte Korrelation zu den Substituentenstrukturen lässt sich nicht herstellen. Die genaue Ursache für dieses Verhalten kann mit den vorhandenen Daten nicht bestimmt werden.

In der Literatur finden sich die thermischen Daten für eine Reihe von Oligothiophenderivaten wieder.^{86,112,150} Zwei unterschiedliche Tatsachen gehen aus diesen hervor: Zum einen, dass die Isotropisierungstemperaturen für die dort vorgestellten linear- und einfachverzweigten α,ω -substituierten Systeme höher als bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Derivaten liegen und zum anderen, dass die Werte der Übergangsenthalpien für die Übergänge in die isotrope Schmelze deutlich höher ausfallen als für 7TA bis 7TE. Erst bei höher verzweigten Substituenten befinden sich die Werte in einem ähnlichen Bereich.¹¹² Die für höher verzweigte Systeme gefundenen, niedrigen Werte, deuten auf die Ausbildung von Mesophasen hin, da in diesem Fall der Ordnungsgrad nicht augenblicklich stark ansteigt (wie bspw. beim Übergang in eine kristalline Phase), sondern in eine Phase geringerer Ordnung übergeht. Ein Phasenübergang solcher Größenordnung findet sich häufig beim Übergang aus einer flüssigkristallinen Phase (LC-Phase) in die isotrope Schmelze.¹¹² Die niedrigen Enthalpien der Übergänge bei niedriger Temperatur, lassen sich dann durch eine kristalline Phase mit einem relativ geringen Ordnungsgrad erklären. Der hohe sterische Anspruch der Substituenten stört in diesem Fall die Kristallisation der Oligothiophenkerne und verhindert somit einen höheren Ordnungsgrad. Anhand der Isotropisierungstemperaturen der Septithiophenderivate 7TA bis 7TE lässt sich der dominante Einfluss der Substituentenstruktur auf das thermische Verhalten ablesen. Dabei agieren hochverzweigte Substituenten als interne Weichmacher und erniedrigen

die Isotropisierungstemperaturen im Vergleich zu minderverzweigten Systemen, deren thermisches Verhalten von den Wechselwirkungen der konjugierten Thiophenkerne dominiert wird.

Um das Verhalten der Septithiophenderivate zwischen den beobachteten Übergängen näher zu charakterisieren wurden im Anschluss polarisationsmikroskopische Messungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Proben zwischen zwei Glasplatten eingebracht, über den Klärpunkt (Übergang in die isotrope Schmelze) hinaus erhitzt und anschließend mit einer Kühlrate von 1 °C min^{-1} abgekühlt. Da die Aufnahmen in einem offenen System vorgenommen wurden und die Proben zusätzlich nur von der unteren Seite beheizt wurden, weichen die mittels Polarisationsmikroskop gemessenen Temperaturen von den mittels DSC bestimmten ab. Aus diesem Grund können im Einzelfall die angegebenen Temperaturen oberhalb der mittels DSC bestimmten Isotropisierungstemperaturen liegen. Abbildung 4.59 zeigt die beim Abkühlen (aus der isotropen Schmelze) von 7TA (3-3-6) erhaltenen POM-Aufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren.

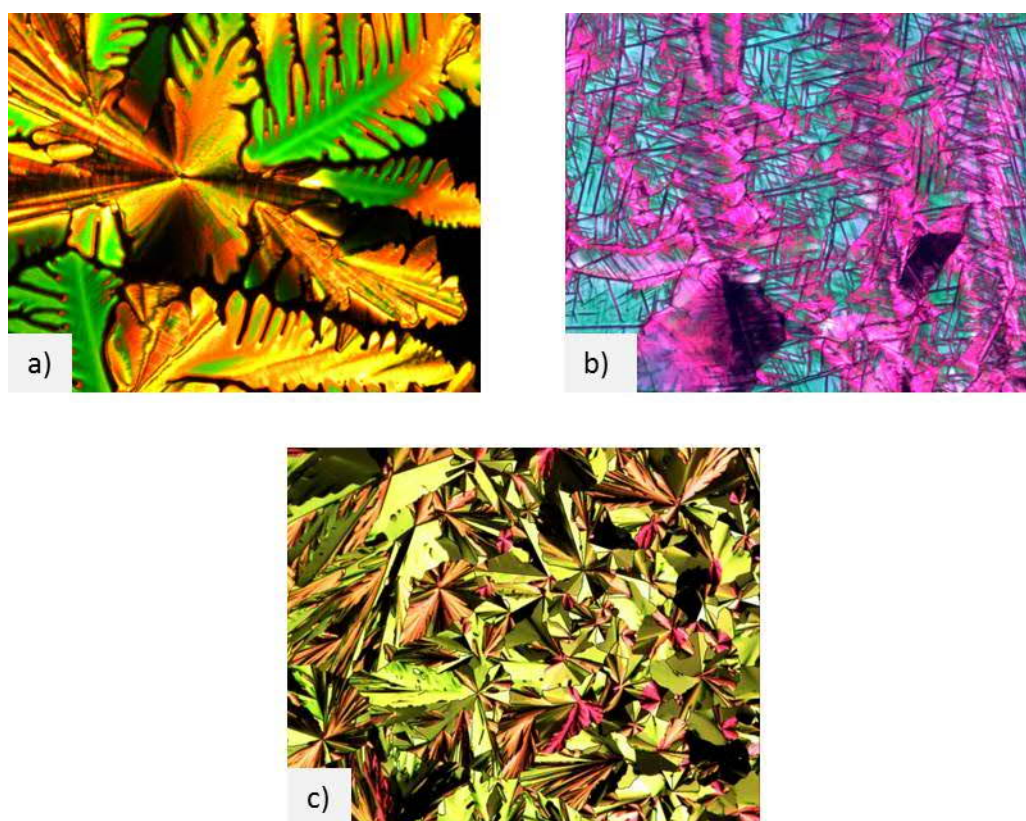


Abbildung 4.59 POM-Aufnahmen von 7TA (3-3-6) zwischen erstem und zweitem Übergang bei a) 114 °C und b) unterhalb des zweiten Überganges bei 65 °C . c) zeigt eine Aufnahme aus einer weiteren Messreihe bei 120 °C .

Bei 114 °C (Abbildung 4.59 a)), lässt sich die Ausbildung einer fächerartigen Textur beobachten. Diese Fächerstruktur geht mit abnehmender Temperatur in eine farnartige, dendritische Textur über. Eine exakte Zuordnung der gefundenen Texturen kann ohne Röntgenstrukturanalyse nicht vorgenommen werden. In der Literatur finden sich allerdings ähnliche Strukturen wieder. So werden unter anderem für 1,10-Phenanthrolin- sowie Perylenbisimidderivate farnartige Texturen beschrieben, die kolumnaren Phasen zugeordnet werden.^{151,152} Yasuda et al.⁹³ beschreiben ebenfalls kolumnare Anordnungen – mit einer kubischen Überstruktur. Die Gruppe um Lee¹²⁹ untersuchte vinylenverbrückte Biphenylderivate mit einem zu 7TA (3-3-6) analogen Substitutionsmuster. Die Substituenten wurden allerdings aus aliphatischen Polyethern und nicht aus Alkylketten aufgebaut. Auf den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen der hantelförmigen Moleküle kann ebenfalls eine farnartige Textur erkannt werden (siehe auch Yasuda et al.⁹³). Im Gegensatz zu Abbildung 4.59 a) ist im geschilderten Fall deutlich die tetragonale Ausrichtung der einzelnen Fasern zu sehen. Diese Textur wird als tetragonal raumzentrierte, mizellare Mesophase interpretiert. Das Auftreten einer mizellaren Struktur scheint, im Verbund mit den im Rahmen der TEM-Untersuchungen gemachten Beobachtungen, durchaus plausibel.

Durch Scherung der verwendeten Glasplatten (nicht abgebildet) konnten die Fließeigenschaften der Proben nachgewiesen werden. Aus diesem Verhalten kann auf die Bildung flüssigkristalliner Phasen geschlossen werden. Während dieses Vorgangs ging die zuvor entstandene Textur verloren.

Abbildung 4.59 c) zeigt 7TA (3-3-6) unmittelbar nach dem Abkühlen auf 65 °C (Temperaturbereich unterhalb des zweiten Übergangs). Vergleicht man die beiden Aufnahmen miteinander, so kann man deutliche Unterschiede feststellen. Die ursprüngliche Textur der LC-Phase ist verloren gegangen. Stattdessen findet sich eine, von nadelartigen Fehlstellen durchzogene, nicht exakt zu definierende Textur. Die am stärksten ausgeprägten Nadelstrukturen sind dabei nicht willkürlich verteilt, sondern scheinen einem bestimmten, nicht näher zu identifizierendem, Muster zu folgen. Eine Scherung der Proben in diesem Temperaturbereich war nicht mehr möglich. Dies lässt auf eine polykristalline Phase zurückschließen.

Stellvertretend für das komplexe thermische Verhalten der synthetisierten Oligothiophene steht Abbildung 4.59 c). Die Aufnahme stammt aus einem Messzyklus mit einer Kühlrate von 5 °C min⁻¹ und zeigt eine pseudo-fokal-konische Textur mit scharfen Kanten, in Verbindung mit isotropen Bereichen. Diese Form der Textur tritt häufig beim Übergang von kolumnaren zu kubischen Strukturen auf.¹⁵⁵

Zwei der für 7TB (6-3-6) gemachten Aufnahmen sind in Abbildung 4.60 dargestellt. Auch in diesem Fall findet sich keine eindeutige und für eine bestimmte Phase charakteristische Textur wieder. Die bei einer Temperatur von 135 °C gemachte Aufnahme (rechts) kann am ehesten als Mischung aus einer Mosaik- und einer Fächertextur beschrieben werden. Auffällig ist vor allem das laterale Muster, von dem die einzelnen Fächer durchzogen sind. Auch hier war es möglich, die Probe zwischen den beiden Glasplatten zu scheren.

Fällt die Temperatur unter den zweiten Übergang bei 114 °C, erstarrt die Probe und die Fließeigenschaften gehen verloren. Dieses Verhalten zeigt den Übergang in die kristalline Phase an. Abbildung 4.60 rechts zeigt die polarisationsmikroskopische Aufnahme 24 h nach Erreichen von RT. Ähnlich wie bei 7TA (3-3-6) ist die Textur im kristallinen Zustand von nadelartigen Defektstrukturen durchzogen. Im Fall von 7TB (6-3-6) sind diese Strukturen allerdings engmaschiger als bei 7TA. Einer bestimmten Struktur lässt sich diese Textur allerdings ebenso wenig eindeutig zuordnen.

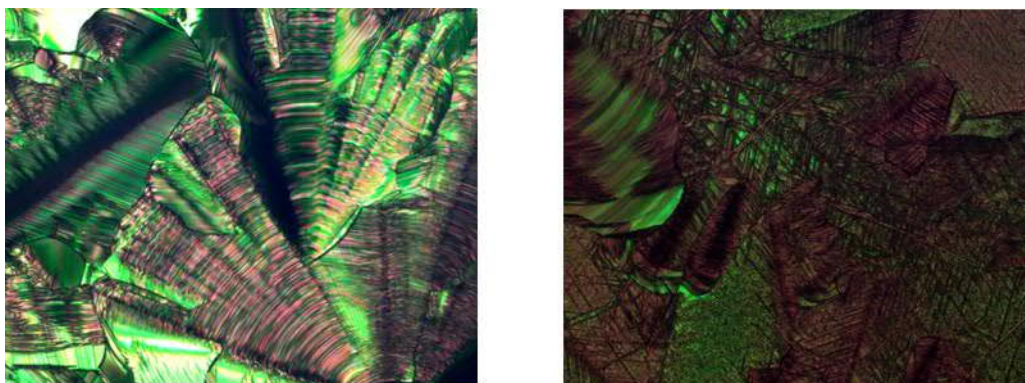


Abbildung 4.60 POM-Aufnahmen von 7TB (6-3-6) zwischen erstem und zweitem Übergang bei 135 °C (links) und nach 24 h in der kristallinen Phase bei RT (rechts). Die Kühlrate beträgt 1 °C min⁻¹.

Für 7TC (3-11-6) lassen sich im Vergleich zu den gerade besprochenen Septithiophenderivaten zwar eindeutigere, jedoch gleichermaßen komplexe Texturen finden. Abbildung 4.61 zeigt vier Aufnahmen. Die Aufnahmen stammen aus zwei verschiedenen Messreihen: a), b) und d) stammen aus einer Messreihe, c) aus einer weiteren. Bei Betrachtung der Aufnahmen a) bis c), welche alle bei 128 °C (unterhalb des Übergangs bei höherer Temperatur) gemacht wurden, fällt auf, dass keine einheitliche Textur auftritt.

Alle drei Bilder zeigen unterschiedliche Texturen. In Abbildung 4.61 a) lassen sich noch einmal zwei Anordnungen unterscheiden. In der Mitte des Bildes ist deutlich eine spherulitische Domäne zu erkennen, während um diese Anordnung herum eine nicht exakt zu definierende Textur ausgebildet ist. In Abbildung 4.61 b) lässt sich eine, der Textur von 7TA (3-3-6)

ähnliche, farnartige Textur erkennen, welche ebenso wenig eindeutig zugeordnet werden kann. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass es sich um eine kolumnare oder mizellare bzw. eine Mischphase handelt. Die im Rahmen eines weiteren Messzyklus gemachte Aufnahme (Abbildung 4.61 c)) zeigt eine Textur aus spherulitischen, in Kombination mit mosaikartigen Domänen, welche in analoger Form in einer Veröffentlichung von Fazio et al.¹⁵⁶ über das flüssigkristalline Verhalten unterschiedlicher Komplexverbindungen beschrieben wird.

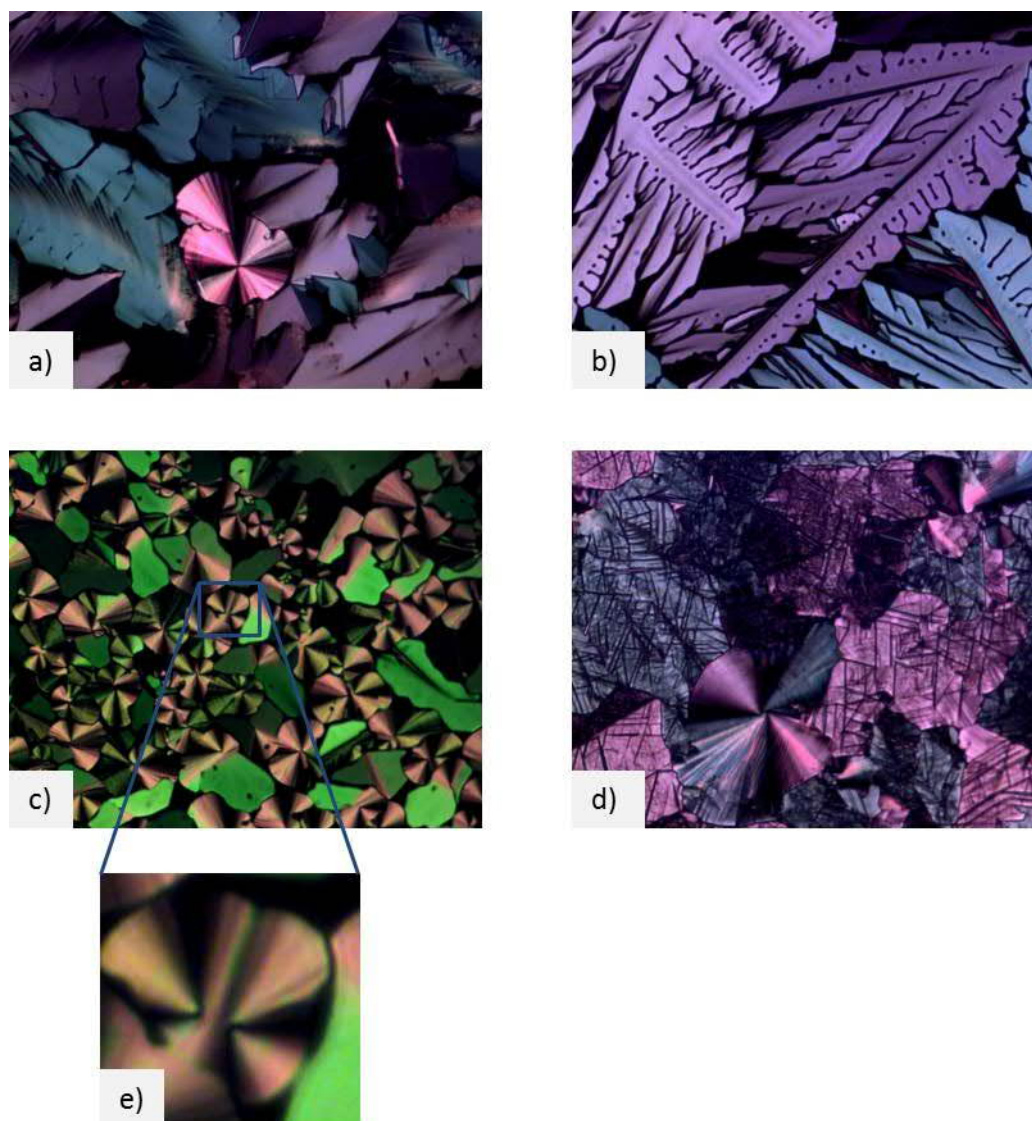


Abbildung 4.61 POM-Aufnahmen von 7TC (3-11-6). a), b) und d) stammen aus einem Messzyklus, Abbildung c) aus einem weiteren. a) und b) zeigen zwei unterschiedliche Bereiche der gleichen Probe bei 128 °C, d) zeigt dieselbe Probe unterhalb des zweiten Übergangs bei 75 °C. Abbildung c) zeigt 7TC ebenfalls bei einer Temperatur von 128 °C. e) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus c).

Die Textur, welche bei der polarisationsmikroskopischen Charakterisierung einer polycatenaren Stilbazol-Komplexverbindung entstand, wird in dieser Publikation als eine Art Übergangsphase zwischen smektischer und kolumnarer Phase interpretiert. Ein Hinweis darauf, der den POM-

Aufnahmen entnommen werden kann, ist die Form der Spherulite. Die vier Fächer laufen in diesem Fall nicht an einem zentralen Punkt zusammen, sondern zwei der Fächer erscheinen verbrückt (siehe Abbildung 4.61 e)). Aufgrund fehlender röntgenkristallographischer Daten macht eine detaillierte Betrachtung dieses Modells im weiteren Verlauf jedoch keinen Sinn. Insgesamt deuten alle drei bei 128 °C gemachten Aufnahmen tendenziell auf die Ausbildung kolumnarer Phasen hin. Vor allem das Auftreten spherulitischer Domänen unterstützt diese These.

Wird die Probe unter 125 °C (zweiter Übergang) gekühlt, verliert sie ihre flüssigkristallinen Eigenschaften und erstarrt. Abbildung 4.61 d) zeigt eine POM-Aufnahme bei einer Temperatur von 75 °C. Typisch für die Texturen der bis hierhin betrachteten Septithiophenderivate, ist auch hier die nadelförmige Defektstruktur gut zu erkennen. Darüber hinaus kann zusätzlich eine spherulitische Struktur identifiziert werden, was eine zumindest in Teilen ausgeprägte, kolumnare Anordnung vermuten lässt.

Die in Abbildung 4.62 gezeigten POM-Aufnahmen von 7TD (3-6-6) weisen eine Kombination aus farnartigen und fächerartigen Strukturen auf. Auf der linken Abbildung im flüssigkristallinen Bereich bei 121 °C lassen sich stäbchenförmige Texturen erkennen, von denen wiederum mehrere fächerartige Gebilde ausgehen. Diese fächerartigen Gebilde deuten auf eine smektische Phase hin. Dies kann jedoch letztlich nur durch röntgenstrukturanalytische Daten verifiziert werden.

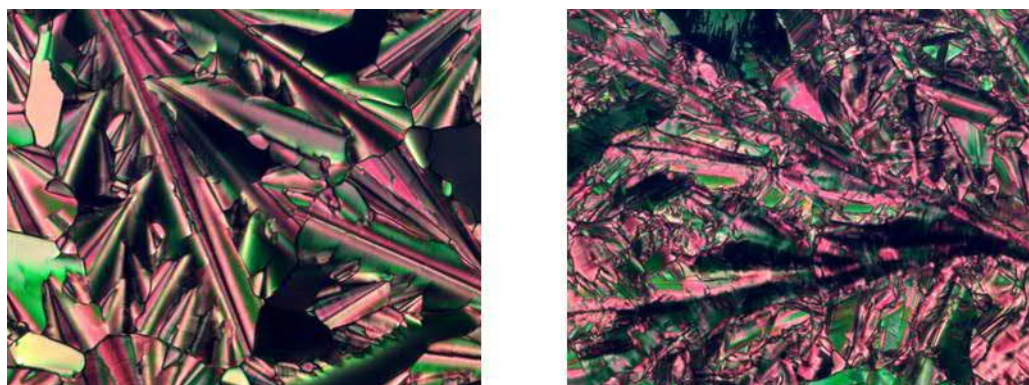


Abbildung 4.62 POM-Aufnahmen von 7TD (3-6-6) zwischen erstem und zweitem Übergang bei 121 °C (links) und in der kristallinen Phase bei 65 °C (rechts). Die Kühlrate beträgt 1 °C min⁻¹.

Nach Abkühlen unter den zweiten Übergang bei 65 °C (Abbildung 4.62, rechts), ist keine klare Textur mehr zu erkennen. Auch die bei den Proben 7TA bis 7TC aufgetretenen nadelförmigen Defektstrukturen können nicht identifiziert werden. Über die ganze Aufnahme hinweg zeigen

sich unterschiedliche Defektstrukturen. Dies deutet auf einen niedrigen Ordnungsgrad im kristallinen Zustand hin.

Die in Abbildung 4.63 dargestellten POM-Aufnahmen von 7TE (11-3-6) zeigen noch einmal das komplexe thermische Verhalten der synthetisierten Septithiophenderivate. In Aufnahme a) sind die für kolumnare Phasen typischen spherulitischen Texturen (Malteser Kreuze) bei 170 °C, unterhalb des Übergangs aus der isotropen Schmelze, zu sehen.

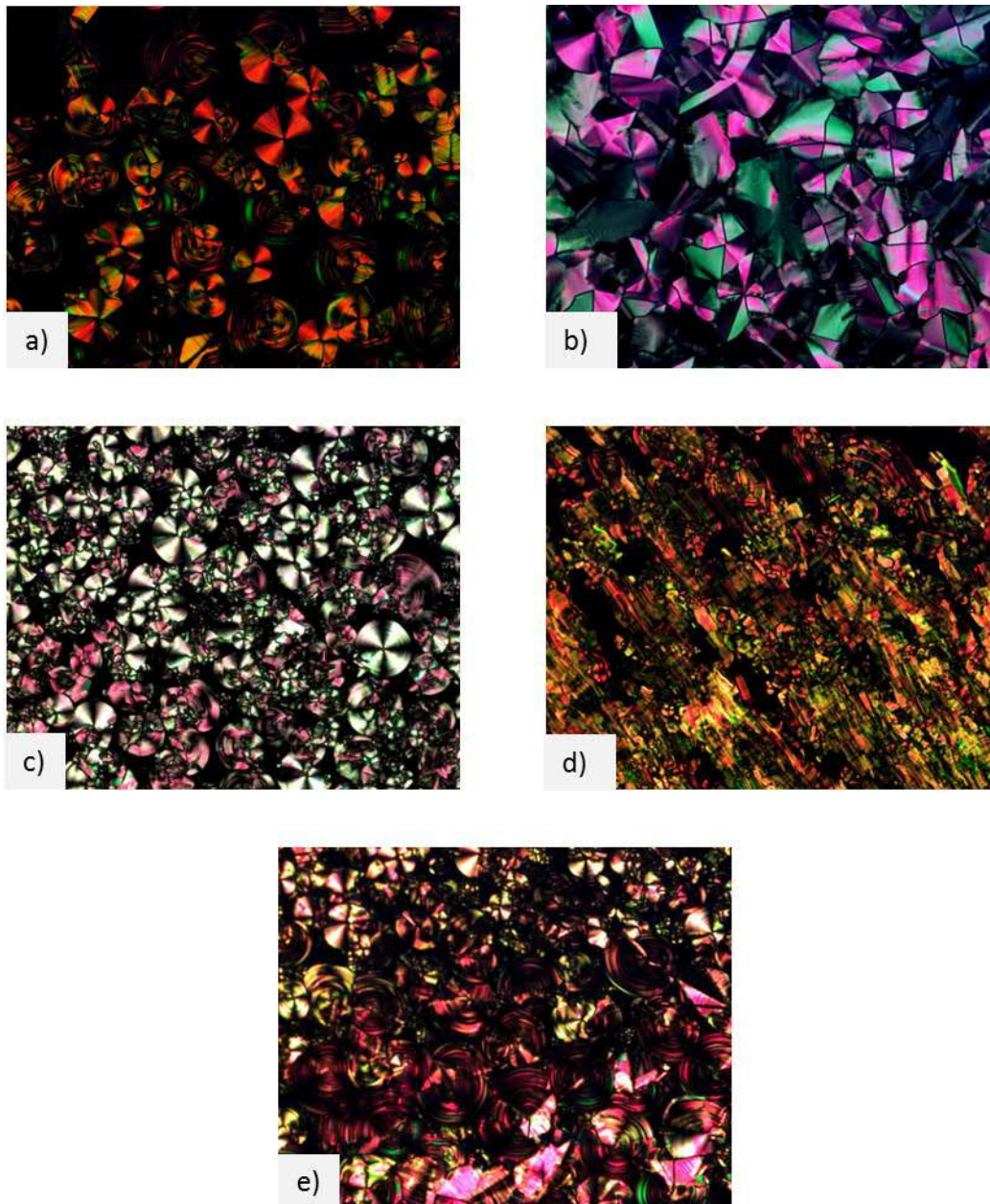


Abbildung 4.63 POM-Aufnahmen von 7TE (11-3-6). a) und b) zeigen die Texturen derselben Probe bei 170 °C aus zwei unterschiedlichen Bereichen. c) zeigt die Textur einer weiteren Messung bei 190 °C, d) die Scherung im Temperaturbereich von 170 °C und e) die kristalline Struktur 24 h nach Erreichen von RT.

Die Texturen sind allerdings nicht einheitlich. So weisen viele der Spherulite nur drei an Stelle der üblichen vier Fächer auf und zeigen gleichzeitig spirale Strukturen. Eine exakte Aussage über die Anordnung der Aggregate kann in Folge dieser Textur nicht getroffen werden. Eine Möglichkeit besteht jedoch darin, dass zwar kolumnare Phasen gebildet wurden, diese jedoch nicht einheitlich ausgerichtet sind. Des Weiteren sind Übergänge zwischen verschiedenen kolumnaren Phasen denkbar, wie sie unter anderem bereits für Metallomesogene¹⁵⁷ sowie tetracatenare Phenantrolinderivate¹⁵¹ gefunden wurden.

Abbildung 4.63 b) zeigt eine, an spherulitische Texturen angelehnte, Mosaikstruktur. Eine Interpretation dieser Textur war im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit allerdings nicht möglich.

Abbildung 4.63 c) zeigt die POM-Aufnahme von 7TE (11-3-6) bei 190 °C, unmittelbar nach dem Phasenübergang aus der isotropen Schmelze. Auch hier sind deutlich die für kolumnare Phasen typischen „Malteser Kreuze“ zu erkennen. Um das Fließverhalten der Probe in der vermeintlich flüssigkristallinen Phase zu überprüfen, wurde diese bei einer Temperatur von 170 °C zwischen den beiden Glasplatten geschert. Abbildung 4.63 d) zeigt das auf diese Weise erhaltenen Muster. Die Textur ist vollständig verlorengegangen und die Scherrichtung von ca. 45°, relativ zur Bildebene, deutlich zu erkennen. In der letzten Aufnahme aus Abbildung 4.63 (e)) ist die kristalline Phase (Erstarren der Probe, keine Scherung mehr möglich) 24 h nach Erreichen von RT dargestellt. Die Ähnlichkeit zu den Aufnahmen a) und c) impliziert auch im kristallinen Zustand eine kolumnare Anordnung. Lediglich die spiralen Muster besitzen eine insgesamt stärkere Ausprägung.

Vergleicht man das thermische Verhalten beim Übergang von flüssigkristalliner zu kristalliner Phase, so lassen sich die Septithiophenderivate in zwei Gruppen einteilen. 7TA (3-3-6), 7TB (6-3-6) und 7TD (3-6-3) sowie 7TC (3-11-6) und 7TE (11-3-6). Erstere zeigt eindeutig definierte Übergänge im Thermogramm, kombiniert mit deutlichen Veränderungen der Texturen, letztere zeigen im Thermogramm breite Übergänge mit niedrigen Enthalpiewerten in Kombination mit weniger deutlichen Veränderungen der Texturen. Die beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze gebildeten Texturen lassen sich noch in denen der kristallinen Phase wiedererkennen. Analog zum Absorptionsverhalten der Aggregate in Lösung, kann die Ursache hierfür nur auf das Volumen der Substituenten zurückgeführt werden.

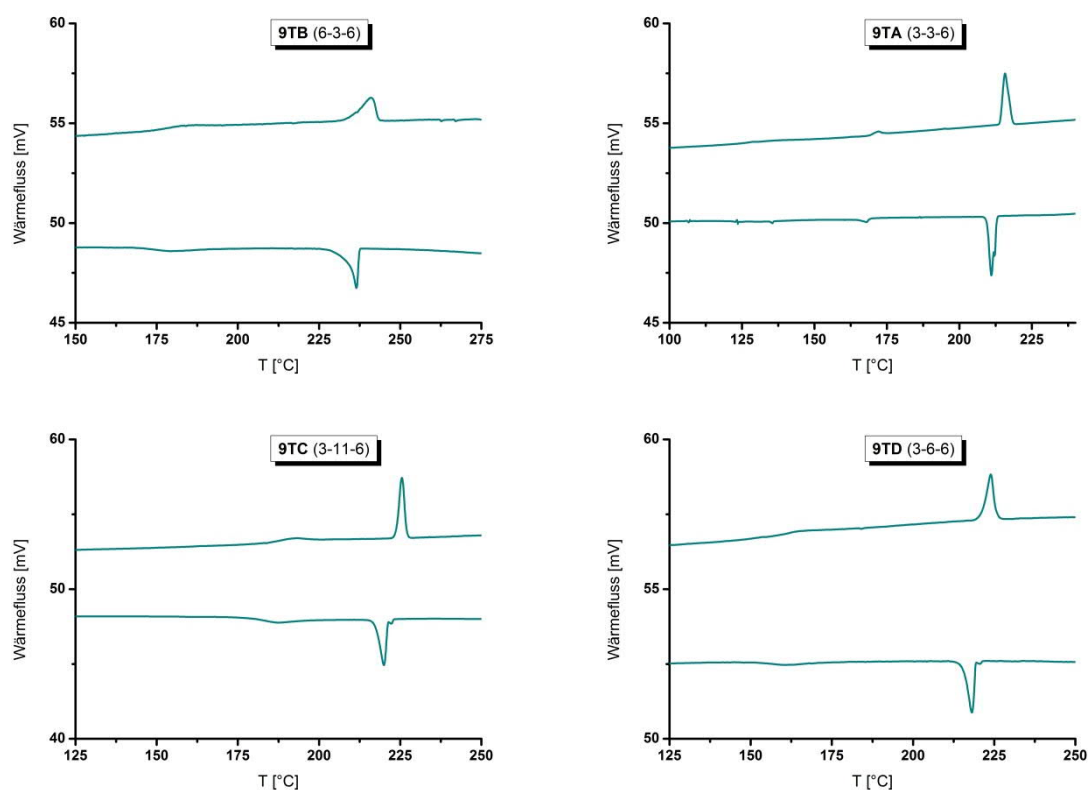
In Tabelle 4.4 sind noch einmal die thermischen Daten der Septithiophenderivate aufgeführt.

Tabelle 4.4 Phasenübergangstemperaturen T [°C] und Übergangsenthalpien ΔH [kJ mol⁻¹] (in Klammern) für die Septithiophenderivate 7TA bis 7TE. K: kristalline Phase; LC: flüssigkristalline Phase. Die angegebenen Temperaturen wurden mittels DSC bestimmt. Oberhalb der flüssigkristallinen Phase befindet sich die isotrope Schmelze. ¹ Glasartiger Phasenübergang, daher keine Bestimmung der Enthalpie möglich.

Verbindung	T [°C] (ΔH [kJ mol ⁻¹])	
7TA	K 73 (1.0)	LC 113 (7.8)
7TB	K 114 (2.0)	LC 155 (8.5)
7TC	K 125 (3.5)	LC 138 (11.2)
7TD	K 102 (3.5)	LC 128 (10.1)
7TE	K 159 (-) ¹	LC 196 (9.0)

Thermisches Verhalten der Nonathiophene

In Abbildung 4.64 sind die DSC-Thermogramme der Nonathiophenderivate 9TA bis 9TE gezeigt. Die Heiz- bzw. Kühlrate beträgt 10 °C min⁻¹.



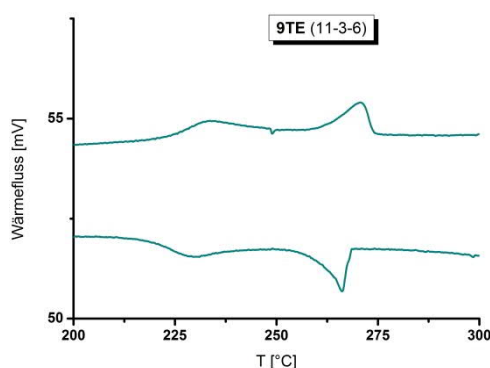


Abbildung 4.64 DSC-Thermogramme der Nonathiophene 9TA bis 9TE. Die Heiz- bzw. Kühlraten liegen bei 10 °C min⁻¹.

Alle DSC-Thermogramme weisen grundsätzlich einen ähnlichen Verlauf auf. Bei relativ gesehen hoher Temperatur, tritt beim Aufheizen jeweils ein klar definierter Übergang auf. Bei niedriger Temperatur zeigen die Nonathiophene 9TA bis 9TD breite, glasübergangsähnliche Übergänge. Überdies zeigen die Abkühlkurven von 9TA (3-3-6), 9TC (3-11-6) und 9TD (3-6-6), beim Übergang aus der isotropen Schmelze in die darunter liegende Phase, weitere Übergänge, deren Intensität allerdings gering ist, sodass sich die Übergangsenthalpien nicht eindeutig bestimmen lassen.

Das Thermogramm von 9TE (11-3-6) unterscheidet sich von den übrigen. So ist der Übergang bei hoher Temperatur zwar deutlich ausgeprägt und lässt sich von anderen Bereichen des Thermogramms abgrenzen, erstreckt sich jedoch über einen relativ breiten Temperaturbereich von ca. 15 °C (~260-275 °C). Die Isotropisierungstemperaturen steigen substituentenabhängig in der gleichen Reihenfolge wie bei den Septithiophenderivaten: 9TA (216 °C) < 9TD (224 °C) < 9TC (225 °C) < 9TB (241 °C) < 9TE (271 °C). Betrachtet man die Differenz zu den Isotropisierungstemperaturen der Septithiophene, so zeigt sich eine gegenläufige Entwicklung. Für 9TA (3-3-6) fällt diese mit 106 °C am größten und für 9TE (11-3-6) mit 75 °C am niedrigsten aus. 9TD (3-6-6), 9TC (3-11-6) und 9TB (6-3-6) liegen mit 96, 87 bzw. 86 °C dazwischen.

Aus den vorhandenen Daten lässt sich ersehen, dass die Verlängerung des Oligothiophenrückgrats um lediglich zwei Thiopheneinheiten insgesamt einen erheblichen Anstieg der Isotropisierungstemperaturen zur Folge hat. Bezogen auf die Substitutionsmuster (im Vergleich zu den Septithiophenderivaten) hat die Differenz zwischen E und A jedoch um 28 °C – von 83 auf 55 °C – abgenommen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Stärke der π - π -Wechselwirkungen mit steigender Anzahl der Thiopheneinheiten zunimmt und gleichzeitig der dominante Einfluss der Alkylsubstituenten, als interne Weichmacher, abnimmt. Überdies kann aus dem Verlauf der Temperaturdifferenzen zwischen Septi- und Nonathiophenen auf

den Abstand Thiophenkern zum ersten Verzweigungspunkt als dominantem Faktor für die Lage der Isotropisierungstemperatur geschlossen werden. Wäre das Volumen der Substituenten der ausschlaggebende Parameter, müsste die Differenz zwischen 9TC (3-11-6) und 7TC (als Substituent mit dem größten Volumen) geringer sein, als diejenige zwischen 9TE (11-3-6) und 7TE. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die ermittelte Reihenfolge der Substituenten bestätigt zudem noch einmal den zunehmenden Einfluss der π - π -Wechselwirkungen in Konkurrenz zum Substituenteneinfluss. So findet sich für Substitutionsmuster A, welches jeweils die niedrigste Isotropisierungstemperatur besitzt, mit 103 °C die größte Differenz. In der Literatur existieren nur wenige α,ω -substituierte Nonathiophenderivate, sodass ein entsprechender Vergleich hier ausbleibt.

Im Gegensatz zu den Setithiophenderivaten wurde bei den Nonathiophenen nun keine einheitliche Kühlrate für die POM-Untersuchungen gewählt. Beim Übergang aus der isotropen Schmelze in die vermeintliche LC-Phase wurde eine Kühlrate von 0.1 °C min⁻¹ angelegt, um eine thermodynamische Kontrolle zu gewährleisten. Nach Ausbildung der LC-Phase, wurde die Kühlrate auf bis zu 5 °C erhöht. Dieser Schritt musste aus mehreren Gründen vollzogen werden. Aufgrund des Versuchsaufbaus war es nicht möglich, Oxidationsprozesse des Materials durch die langfristig hohen Temperaturen auszuschließen. Des Weiteren eignet sich die verwendete Apparatur nicht zu einer Untersuchung über mehrere Tage hinweg. Die wesentlichen Informationen zur Ausbildung der LC-Phasen konnten allerdings mit der angewandten Methode gewonnen werden.

Die POM-Aufnahmen in Abbildung 4.65 zeigen die Texturen von 9TA (3-3-6). a) und b) wurden jeweils bei 209 °C in verschiedenen Bereichen der Probe aufgenommen. c) und d) zeigen dieselbe Probe nach dem Übergang in die kristalline Phase bei 45 °C bzw. 24 h nach Erreichen von RT. In Aufnahme a) ist eine ähnliche Textur wie für 7TA zu sehen. Ausgehend von einem Zentrum breiten sich fächerartig dendritische Domänen aus. Aufnahme b) zeigt Ansätze spherulitischer Strukturen, welche verzerrt und darüber hinaus leicht gewölbt erscheinen. Eine ähnliche Textur beschrieben wiederum Lee und Yoo als Hinweis auf eine lamellare Struktur, mit einer hexagonalen Ausrichtung relativ zur Bildebene.¹⁵³

Die Temperaturen der Aufnahmen c) und d) liegen mit 45 °C bzw. RT deutlich unterhalb des unteren Phasenübergangs bei 172 °C. Die beschriebenen Strukturen der LC-Phasen sind nicht mehr zu erkennen. In c) sind von Defektstrukturen durchzogene, fächerartige Gebilde zu erahnen. Besonders auffällig ist jedoch die Entwicklung nach 24 h bei RT (Abbildung 4.65d)). Die Probe ist vollständig kristallin und kann nicht mehr zwischen den beiden Glasplatten geschert werden. Eine eindeutige Struktur ist nicht mehr zu erkennen. Der Unterschied von c)

zu d) impliziert einen langsamen Übergang aus der LC-Phase zum vermeintlich thermodynamischen Produkt der kristallinen Phase.

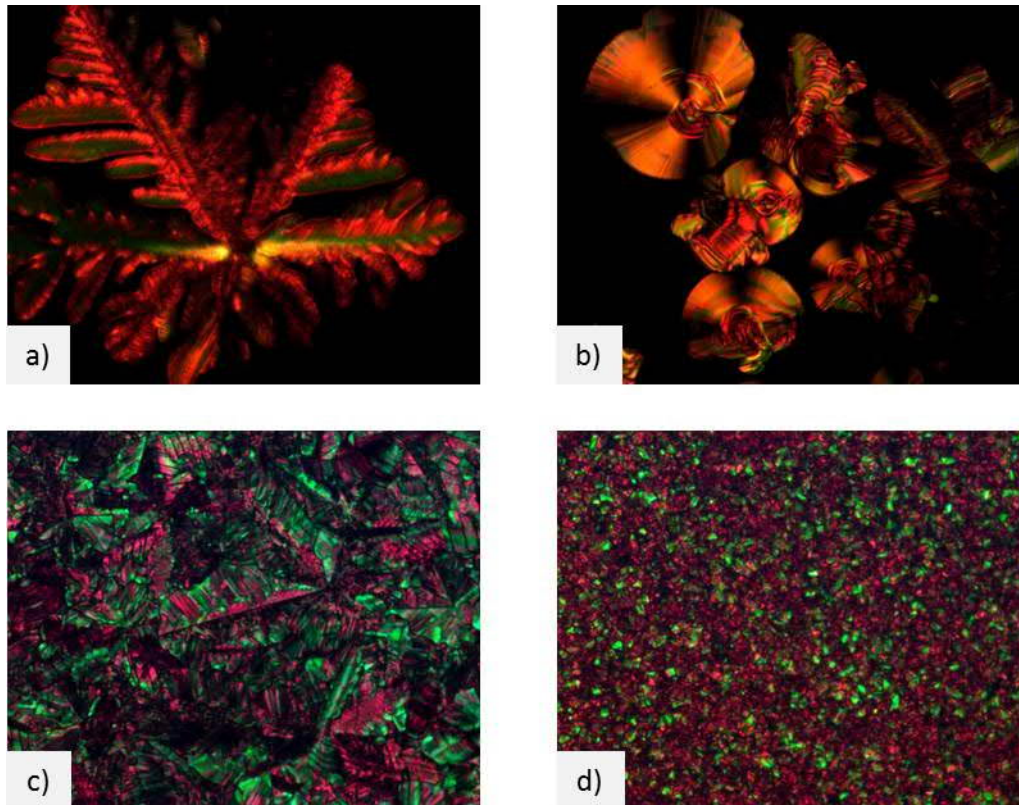


Abbildung 4.65 POM-Aufnahmen von 9TA (3-3-6). Alle Aufnahmen stammen von derselben Probe. a) und b) zeigen verschiedene Bereiche bei 209 °C, c) nach Abkühlen auf 45 °C und d) zeigt die Textur im kristallinen Zustand, 24 h nach Erreichen von RT.

Abbildung 4.66 zeigt die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen von 9TB (6-3-6). In Abbildung a), bei einer Temperatur von 225 °C, ist eine Mischung aus spherulitischen Domänen und mosaikartigen Strukturen zu sehen, was auf die Ausbildung kolumnarer Phasen hindeutet. Einen weiteren Hinweis auf die genannte Struktur, liefert Aufnahme b). Die Form der abgebildeten Textur erinnert an die dendritischen, farnartigen Strukturen von 7TA, 7TC und 9TA.

Aufnahme c) stammt nicht mehr aus dem flüssigkristallinen Bereich, sondern wurde bei einer Temperatur von 155 °C aufgenommen. Der Beginn des breiten, glasartigen Übergangs (im Thermogramm) in die flüssigkristalline Phase liegt mit 175 °C oberhalb dieser Temperatur, sodass von einer kristallinen Phase ausgegangen werden kann. Auch in diesem Fall ist keine eindeutige Struktur zu erkennen, lediglich zirkulare Muster. Analog zu den Aufnahmen von 7TB (6-3-6) in der kristallinen Phase, zeigt sich die Textur von 9TB 24 h nach Erreichen von

RT. Zu sehen ist eine mit nadelartigen Defektstrukturen durchzogene Textur mit vereinzelt, zirkularen Mustern. Eine detaillierte Aussage über die Ordnung auf molekularer Ebene kann allerdings erst nach röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen gemacht werden.

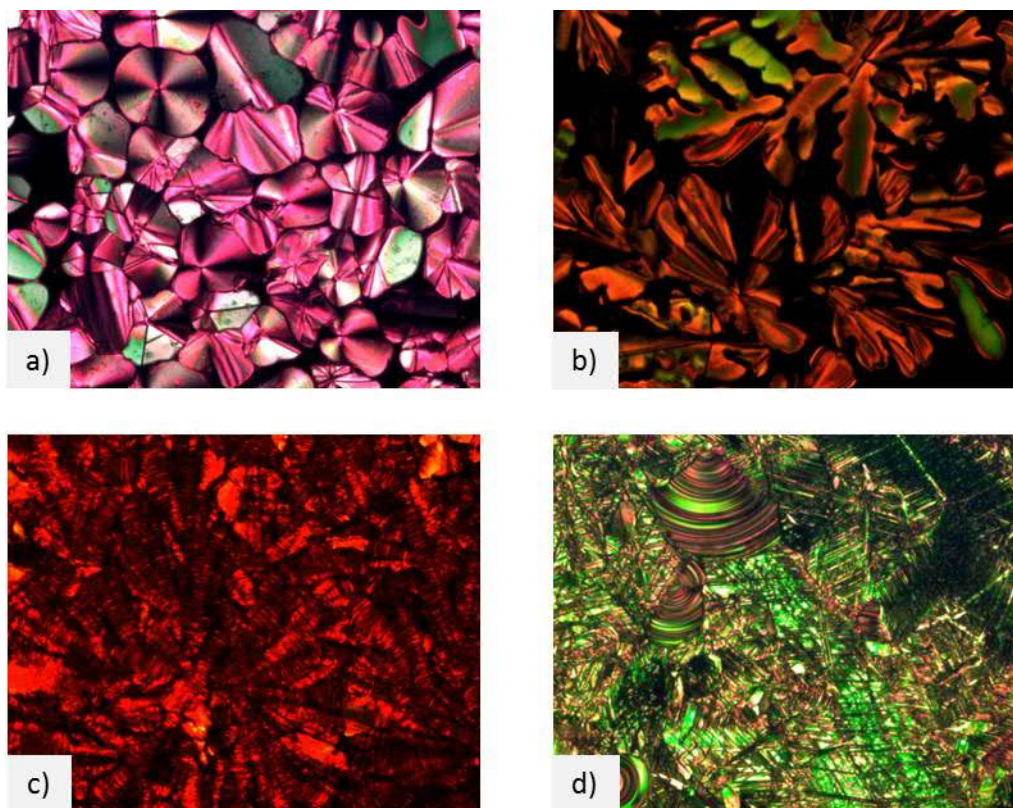


Abbildung 4.66 Optische Texturen von 9TB (6-3-6) bei a) 225 °C, b) 226 °C, c) 155 °C und d) 24 h nach Erreichen von RT. Die Aufnahme a) stammt aus einer anderen Messung als die Aufnahmen b) bis d).

Abbildung 4.67 zeigt die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen von 9TC (3-11-6) aus zwei unterschiedlichen Messreihen. Abbildung 4.67 a) wurde bei 215 °C, unmittelbar während des Übergangs aus der isotropen Schmelze in die LC-Phase, aufgenommen und Abbildung 4.67 c) während einer weiteren Messreihe bei 205 °C nach erfolgtem Übergang in die LC-Phase. Die Aufnahmen b) und d) zeigen die optischen Texturen jeweils 24 h nach Erreichen von RT.

Auf den ersten Blick scheinen sich die Texturen der flüssigkristallinen Phase deutlich voneinander zu unterscheiden. Oben sind ungleichmäßig gewachsene, fächerartige Strukturen zu erkennen, in der Aufnahme unten können eindeutig pentagonale Strukturen identifiziert werden. Bei genauerem Hinsehen sind jedoch auch in Abbildung 4.67 a) pentagonale Strukturen zu erkennen. Diese befinden sich allerdings erst im Aufbau und werden darüber hinaus durch die teilweise abgerundeten Enden der Fächer maskiert. Die grundsätzliche Tendenz von 9TC (3-11-6) zur Ausbildung von pentagonalen Strukturen scheint jedoch

vorhanden. Welche molekulare Ausrichtung sich hinter diesem Muster verbirgt ist zum Zeitpunkt des Erstellens dieser Arbeit allerdings noch unklar.

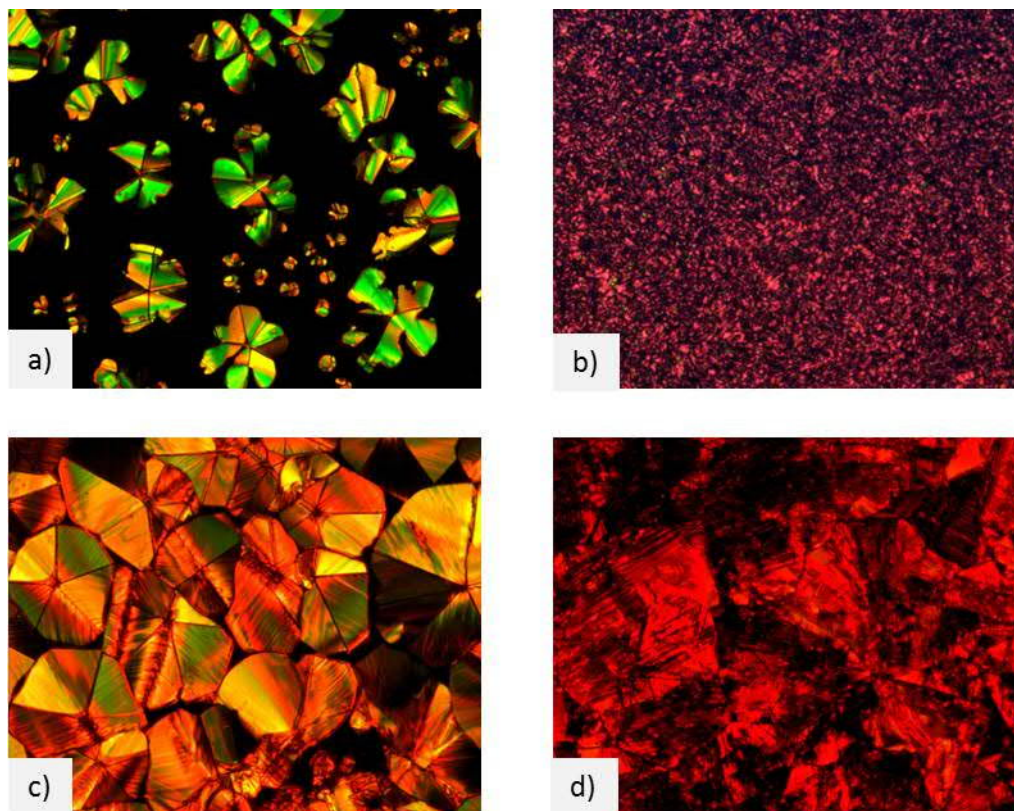


Abbildung 4.67 POM-Aufnahmen von 9TC (3-11-6) aus zwei unterschiedlichen Messreihen: a) + b) sowie c) + d). Aufnahme a) wurde bei 215 °C und c) bei 205 °C jeweils im Bereich der LC-Phase gemacht. Die Aufnahmen b) und d) zeigen die entsprechenden Proben 24 h nach Erreichen von RT.

Die Aufnahmen Abbildung 4.67 b) und d) der kristallinen Phasen, lassen 24 h nach Erreichen von RT keine definierten Strukturen mehr erkennen. Lediglich in Aufnahme Abbildung 4.67 d) ist die pentagonale Textur der flüssigkristallinen Phase noch zu erahnen. Auch hier können die Proben nicht mehr gesichert werden.

Im Vergleich zu den bis dahin behandelten Nonathiophenderivaten zeigt 9TD (3-6-6) (Abbildung 4.68) eine sehr eindeutige Textur. In Aufnahme a) (198 °C) sind ausgeprägte spherulitische Domänen als typische Texturen für hexagonal kolumnare Phasen zu sehen.

Nur vereinzelt treten auch pentagonale Strukturen auf. Abbildung 4.68 b) zeigt die polarisationsmikroskopische Aufnahme der Probe nach der Scherung bei 195 °C. In Folge der Fließeigenschaften des Materials in der LC-Phase ist die definierte Textur verlorengegangen und nur noch zu erahnen. Abkühlen unterhalb von ca. 155 °C führt zum Verlust der Fließeigenschaften und eine Scherung der Probe ist nicht weiter möglich. 24 h nach Erreichen von RT (Abbildung 4.68 c)) ist die Aufnahme geprägt von Defektstrukturen, allerdings ist in

der linken Hälfte noch das „Malteser Kreuz“ als Hinweis auf eine kolumnare Anordnung zu erkennen.

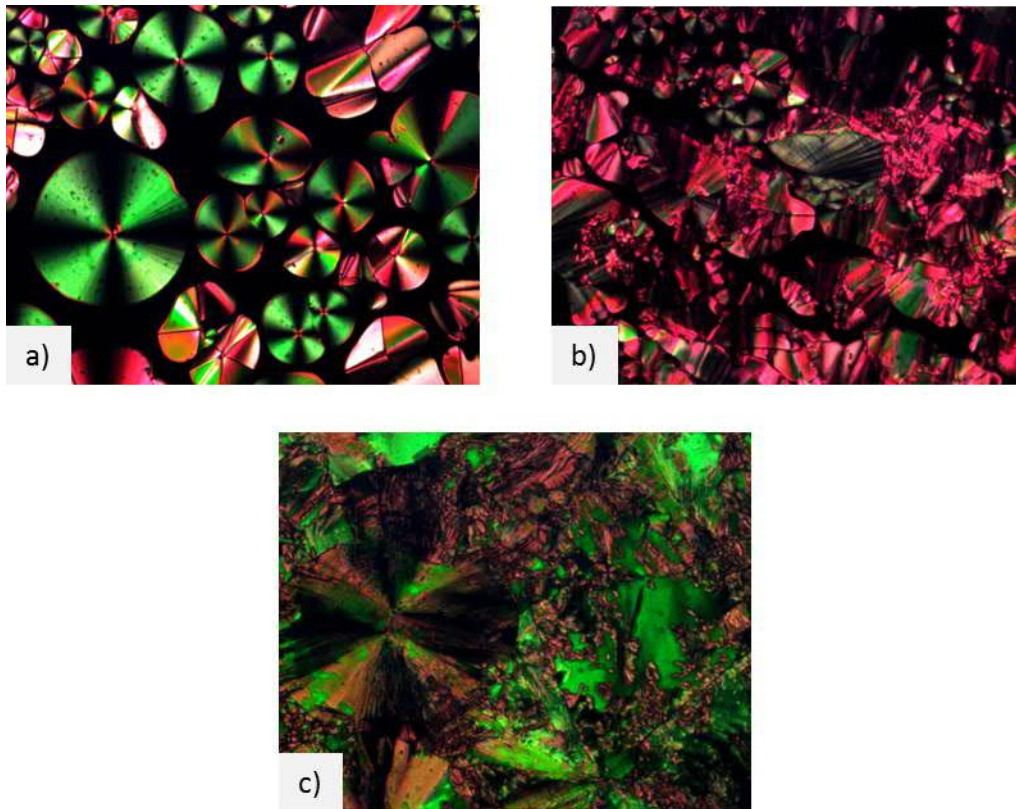


Abbildung 4.68 Optische Texturen von 9TD (3-6-6) bei a) 198 °C, b) 195 °C nach Scherung und c) 24 h nach Erreichen von RT.

Abbildung 4.69 zeigt die POM-Aufnahmen von 9TE (11-3-6) bei 235 °C (links) und 24 h nach Erreichen von RT (rechts). Auch in diesem Fall war es möglich, die Fließeigenschaften der Probe durch Scherung zu verifizieren (nicht abgebildet).

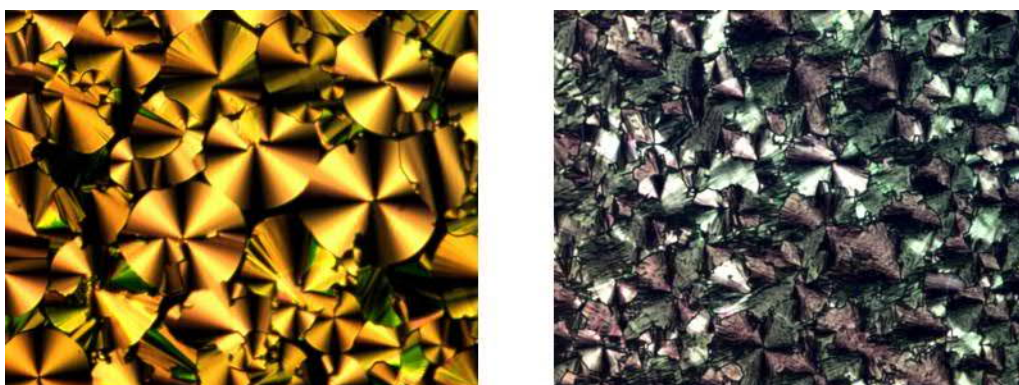


Abbildung 4.69 Optische Texturen von 9TE (11-3-6) bei 235 °C (links) und 24 h nach Erreichen von RT (rechts). Eindeutig zu identifizieren sind die spherulitischen Strukturen in der LC-Phase.

Die Aufnahme der LC-Phase zeigt ein weiteres Mal die für hexagonal kolumnare Phasen typischen Spherulite. Allerdings laufen nicht alle der Fächer auf ein Zentrum zu, sondern einige der Kreuze scheinen verzerrt. Dieses Verhalten konnte bereits für 7TC (3-11-6) gefunden werden. Auch an dieser Stelle lässt sich über die Ursache nur spekulieren. So könnte analog zur Interpretation von 7TC eine „Übergangsphase“ zwischen smektischer und kolumnarer, oder auch eine hexagonal kolumnare Phase geringerer Ordnung vorliegen. Näheren Aufschluss darüber kann wiederum nur eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung liefern.

In der Aufnahme 24 h nach Erreichen von RT lassen sich die Strukturen der LC-Phase als verschmierte Domänen noch erkennen. Dies deutet auf einen verhältnismäßig geringen strukturellen Unterschied zwischen flüssigkristalliner und kristalliner Phase hin.

Bei Betrachtung der POM-Aufnahmen der Nonathiophenderivate im Vergleich zu den Aufnahmen der Septithiophenderivate lässt sich festhalten, dass die Texturen insgesamt ein wenig einheitlicher erscheinen. Aus den Aufnahmen der LC-Phasen kann jeweils, zumindest in Teilen, auf eine kolumnare Anordnung zurückgeschlossen werden. Eine Parallele zu der Gruppeneinteilung nach Volumen kann im Fall der Nonathiophenderivate allerdings nicht ohne weiteres vorgenommen werden. Zwar ist für 9TE (11-3-6) die Struktur der LC-Phase auch in der kristallinen Phase deutlich zu erkennen, für 9TC (3-11-6) kann dies jedoch nicht festgestellt werden. Eine größere strukturelle Nähe der kristallinen Phasen zu den LC-Phasen, im Fall größerer Substituentenvolumina, kann ohne detaillierte Daten jedoch nicht ausgeschlossen werden. Genauso wenig darf alleine aufgrund der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen vom Gegenteil ausgegangen werden.

Tabelle 4.5 fasst noch einmal die thermischen Daten der Nonathiophenderivate zusammen.

Tabelle 4.5 Phasenübergangstemperaturen T [°C] und Übergangsenthalpien ΔH [kJ mol⁻¹] (in Klammern) für die Nonathiophenderivate 9TA bis 9TE. K: kristalline Phase; LC: flüssigkristalline Phase. Die Temperaturen wurden anhand der DSC-Daten bestimmt. Oberhalb der flüssigkristallinen Phase befindet sich die isotrope Schmelze.
¹ Glasartiger Phasenübergang, daher keine Bestimmung der Enthalpie möglich.

Verbindung	T [°C] (ΔH [kJ mol ⁻¹])	
9TA	K 73 (1.0)	LC 216 (10.7)
9TB	K 175 (-) ¹	LC 241 (8.8)
9TC	K 186 (-) ¹	LC 225 (13.6)
9TD	K 158 (-) ¹	LC 224 (11.5)
9TE	K 233 (-) ¹	LC 271 (6.3)

Thermisches Verhalten der Undecathiophene

In Abbildung 4.70 sind die DSC-Thermogramme der synthetisierten Undecathiophene dargestellt. Der grundsätzliche Verlauf ähnelt dem der Nonathiophenderivate.

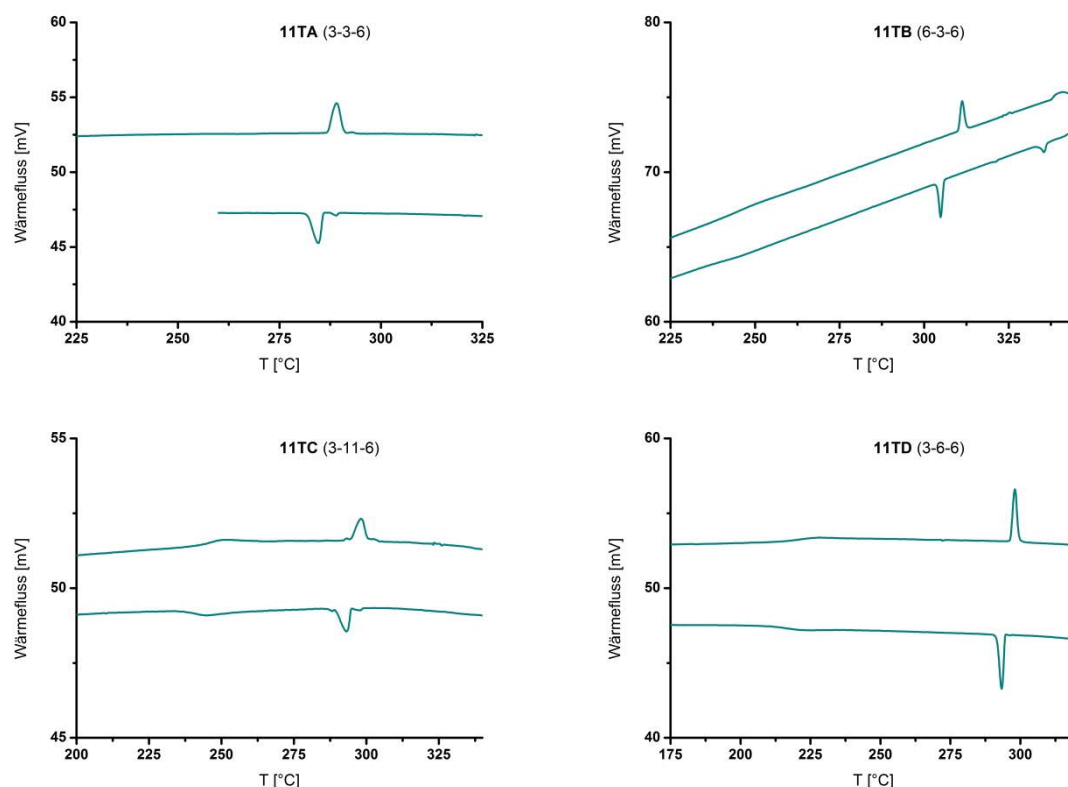


Abbildung 4.70 DSC-Thermogramme der Undecathiophene 11TA bis 11TD. Die Heiz- bzw. Kühlraten betragen 10 °C min⁻¹.

Die Thermogramme sind geprägt von zwei klaren Übergängen. Bei niedriger Temperatur findet sich ein glasartiger, breiter Übergang wieder und bei höherer Temperatur ein scharfes, definiertes Signal. Im Thermogramm von 11TA (3-3-6) ist der untere Übergang allerdings nicht zu erkennen. Diese Tatsache muss nicht zwangsläufig bedeuten, dass kein Übergang existiert. Falls der Übergang langsam und sehr flach erfolgt, ist dies dem Thermogramm nicht zu entnehmen. Eine weitere Besonderheit von 11TA ist das Auftreten eines zweiten, deutlich kleineren Signals bei 293 °C, oberhalb des scharfen Übergangs bei 289 °C. Die geringe Differenz zwischen den beiden Übergängen lässt eine Unterscheidung mittels POM jedoch nicht zu. An dieser Stelle ist noch darauf hinzuweisen, dass die bei 260 °C endende Abkühlkurve nicht aus dem ersten Messzyklus stammt. Im Rahmen der vorangegangenen Messzyklen konnten keine weiteren Übergänge beobachtet werden.

Für 11TB (6-3-6) findet sich bei 340 °C, mit einer Enthalpie von 2.4 kJ mol⁻¹, ebenfalls ein Übergang geringer Intensität. Die Enthalpie entspricht dabei eher den bei den Septithiophenen gefundenen Übergängen aus der flüssigkristallinen in die kristalline Phase. Bei 311 °C erfolgt dann ein weiterer Übergang, der mit 6.7 kJ mol⁻¹ höher ausfällt. Für 11TC (3-11-6) wird ein definierter scharfer Übergang bei 298 °C gefunden. Dieser wird wiederum von zwei Signalen geringer Intensität flankiert. Der Übergang in die kristalline Phase bei 250 °C fällt nicht ganz so breit aus, wie derjenige von 11TB. Im Gegensatz zu den Undecathiophenderivaten 11TA bis 11TC, weist das Thermogramm von 11TD (3-6-6) keine besonderen Merkmale auf. Bei 298 °C ist ein scharfes Signal ($\Delta H = 10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) zu erkennen sowie bei 219 °C eine glasübergangsartiger Übergang in den kristallinen Zustand.

Eine analoge Überlegung hinsichtlich des Einflusses des Substitutionsmusters auf das thermische Verhalten, wie sie im Fall der Nonathiophenderivate angestellt wurde, lässt sich hier nicht durchführen. Zum einen erschwert das Fehlen des Undecathiophenderivats 11TE (11-3-6) dieses Unterfangen, zum anderen scheinen die zusätzlichen zwei Thiopheneinheiten im Rückgrat einen zunehmend dominanten Einfluss auszuüben. Lediglich für die Derivate 11TA (3-3-6), 11TC (3-11-6) und 11TD (3-6-6) lässt sich eine Angleichung der Differenz der Isotropisierungstemperaturen zu den Nonathiophenderivaten ($\sim 75 \text{ °C}$) feststellen. Daraus kann zumindest geschlussfolgert werden, dass mit zunehmender Länge des Thiophenkerns der Abstand des aromatischen Rückgrats zum ersten Verzweigungspunkt auf das thermische Verhalten dominiert. Das Volumen des Substitutionsmusters spielt nur noch eine untergeordnete Rolle. Überschreitet die Anzahl der Methyleinheiten zum ersten Verzweigungspunkt einen anhand der synthetisierten Verbindungen nicht exakt zu ermittelnden Wert, scheinen die π - π -Wechselwirkungen der Kerne der mehr oder weniger allein bestimmende Faktor zu werden (siehe Thermogramm 11TB (6-3-6)) und das thermische Verhalten folgt nicht mehr einem einfachen Muster.

Abbildung 4.71 zeigt beispielhaft die mittels POM für die Undecathiophenderivate 11TA bis 11TD gefundenen Texturen nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze. Die Kühlrate beträgt 0.1 °C min⁻¹. Alle Aufnahmen weisen eine ähnliche Struktur auf. Dieses besteht aus einem zellartigen Muster mit einer Art lamellaren Struktur. Lediglich 11TD (3-6-6) zeigt, zumindest in Teilen, eine aus den Aufnahmen der Nonathiophenen bereits bekannte pentagonale Struktur. Im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche konnte allerdings keine Entsprechung für die zellartigen Domänen gefunden werden, sodass von einer strukturellen Interpretation der Texturen abgesehen wird. Ebenso wenig war es möglich, die Materialien hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften zu überprüfen. Die durch den

Versuchsaufbau bedingte sauerstoffreiche Umgebung in Kombination mit hohen Temperaturen führte zu einer erhöhten Oxidationsempfindlichkeit. Eine Scherung der Proben begünstigte den einsetzenden Oxidationsprozess, sodass darauf verzichtet werden musste. Darüber hinaus war aus diesem Grund eine Untersuchung von 11TA (3-3-6), hinsichtlich der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase unterhalb des Übergangs bei 289 °C, nicht möglich.

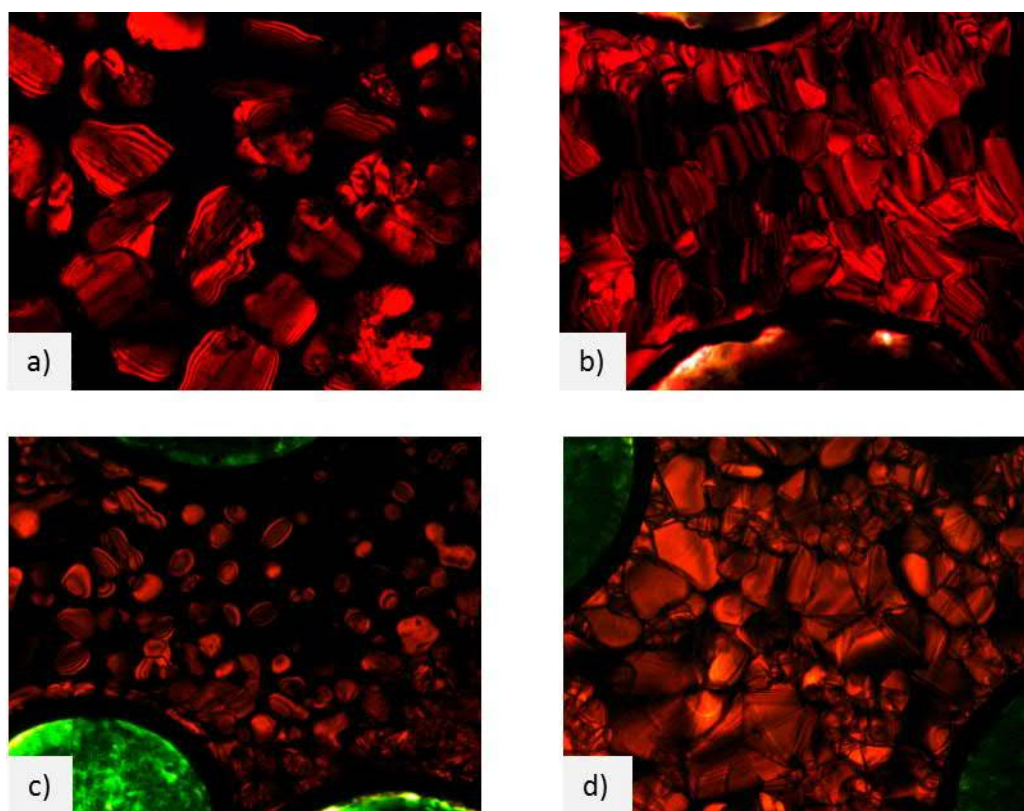


Abbildung 4.71 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Undecathiophenderivate a) 11TA (3-3-6), b) 11TD (6-3-6), c) 11TC (3-11-6) und d) 11TD (3-6-6), bei 260, 335 bzw. 290 °C. Die grünen Anteile in den Aufnahmen c) und d) sind kein Bestandteil der untersuchten Materialien.

Tabelle 4.6 fasst die thermischen Daten für die Undecathiophene 11TA bis 11TD noch einmal zusammen.

Tabelle 4.6 Phasenübergangstemperaturen T [°C] und Übergangsenthalpien ΔH [kJ mol⁻¹] (in Klammern) für die Undecathiophenderivate 11TA bis 11TD. Aufgrund der Messbedingungen war es nicht möglich die Natur der Phasen zu bestimmen. Aufgeführt sind nur die aus den DSC-Thermogrammen zu bestimmenden Übergänge. ¹ Bei niedrigerer Temperatur befindet sich möglicherweise ein glasartiger Übergang – mittels Thermogramm nicht zu bestimmen. ² Übergang mit geringer Intensität – Enthalpie nicht exakt auszuwerten. ³ glasartige Übergänge – Enthalpie nicht zu bestimmen.

Verbindung	T [°C] (ΔH [kJ mol ⁻¹])	
11TA	289 (7.9) ¹	293 (-) ²
11TB	311 (-) ³	340 (2.4)
11TC	250 (-) ³	298 (10.1)
11TD	220 (-) ³	298 (10.9)

Im folgenden Abschnitt sollen noch einmal alle im Rahmen der thermischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse kurz dargestellt und diskutiert werden.

Insgesamt waren alle Thermogramme und gebildeten Texturen grundsätzlich reproduzierbar. Je nach Verbindung und exakten Bedingungen (Kühlrate et.) kam es allerdings zu geringfügigen Abweichungen. Alle Texturen wurden ausschließlich durch Abkühlen der Verbindungen aus der isotropen Schmelze erhalten. Im beobachteten Zeitrahmen bildete sich keine der Texturen während der Heizphase. Die Bildung von kolumnaren Phasen wird weiter durch die Werte der Übergangsenthalpien gestützt. Übergänge aus der isotropen Schmelze in eine smektische Phase, oder umgekehrt, besitzen typischerweise einen um den Faktor 2 bis 3 höheren Wert.^{93,104,158,159}

Erwähnt werden muss an dieser Stelle, dass die gebildeten Texturen nur Hinweise auf das Vorliegen etwaiger Phasen liefern können. Eine exakte Bestimmung der Strukturen ist ausschließlich mit Hilfe röntgenstrukturanalytischer Methoden möglich. Des Weiteren waren kinetische POM-Messungen im gegebenen zeitlichen Rahmen nicht möglich. Welchen Einfluss die Kühlrate auf die Texturen bzw. die Strukturbildung ausübt, kann aus den vorliegenden Daten nicht geschlossen werden. Am Beispiel von 7TA (3-3-6) zeigt sich allerdings, dass die Kinetik eine Rolle spielen kann. Auch für alle weiteren synthetisierten Oligothiophenderivate kann ein solcher Einfluss nicht ausgeschlossen werden. Dies verdeutlicht einmal mehr die hohe Komplexität, der ein Selbstassemblierungs- bzw. Selbstorganisationsprozess unterliegt und zeigt gleichzeitig die hohen Anforderungen an die Prozessierung.

Die Frage, ob eine Verbindung letztendlich zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen befähigt ist oder nicht, wird im Regelfall durch den Aufbau und die Form der Moleküle bestimmt. Die Ansätze dazu sind vielfältig. Grundsätzlich können allerdings zwei unterschiedliche Typen von Mesogenen unterschieden werden. Beide Molekülarten zeichnen sich durch ihre ausgeprägt anisotrope Struktur aus. Auf der einen Seite finden sich kalamitische und diskotischen Moleküle mit flexiblen Seitenketten, auf der anderen Seite amphiphile Systeme.

Die überwiegende Mehrheit der in der Literatur beschriebenen Oligothiophenderivate besitzen eine kalamitische Form.^{33,92,160,161} In Folge dieser Molekülgeometrie sind die am häufigsten anzutreffenden Mesophasen smektischer und/oder nematischer Natur.^{83,92,94,103,104,162,163} Die parallele Ausrichtung der starren Molekülkerne (Maximierung der Wechselwirkungsenergie, Minimierung des Ausschlussvolumens) und die Segregation inkompatibler Molekülteile verstärken sich dabei gegenseitig und begünstigen eine laterale Orientierung.¹⁶⁴ Aufgrund der sterischen Gegebenheiten sind vor allem Moleküle mit langem, rigidem Kern in der Regel nicht in der Lage kubische oder kolumnare Phasen auszubilden.¹⁶⁵ Aus diesem Grund werden kolumnare Mesophasen bei Oligothiophenen nur selten angetroffen.^{93,95,166,167} Klassischerweise wird dieser Typ bevorzugt von diskotischen Molekülen ausgebildet.^{94,158,168–170} Hier spielen vor allem die zweidimensionale Ausdehnung des aromatischen Kerns und die mit der Stapelung verbundenen, starken π - π -Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. In amphiphilen Systemen zeigt sich vor allem die Inkompatibilität in Kombination mit der Größe der unterschiedlichen Segmente für die Ausbildung bestimmter Mesophasen verantwortlich.

Bei den in der Literatur beschriebenen Oligothiophenen und strukturell verwandten Verbindungen, welche kolumnare Phasen ausbilden, wird die Bildung entweder durch eine polycatenare Molekülgeometrie⁹³ oder durch die Einführung zusätzlicher, lateraler Substituenten (Bolaamphiphile) gefördert.¹⁶⁷ Die Geometrie polycatenarer Verbindungen basiert auf derjenigen von kalamitischen Mesogenen. Sie bauen sich aus einem rigidem, aromatischen Kern und mehreren terminalen Ketten unterschiedlicher Länge auf.^{164,170} Tertracatenare Systeme besitzen vier terminale Substituenten, hexacatenare entsprechend sechs. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Oligothiophenderivate entsprechen zwar nicht exakt dem Aufbau polycatenarer Systeme, die grundsätzliche Molekülgeometrie flexibles Kettensegment (Knäuel) - rigider Kern (Stäbchen) - flexibles Kettensegment ist allerdings beiden gemein. Die starke Verzweigung der Substitutionsmuster A bis E lässt in der räumlichen Ausdehnung jedoch eher eine Kegelgestalt vermuten als ein mehr oder weniger planarisiertes System, wie es bei Polycatenaren vorliegt. Die resultierende Form ähnelt dann stark hantelförmigen Molekülen, wie sie unter anderem von Lee et al.¹⁵⁴ beschrieben wurden.

Unabhängig von der exakten Molekülgeometrie mehrfach substituierter Systeme, wird das Auftreten unterschiedlicher Mesophasen in der Literatur in Abhängigkeit der relativen Volumenfraktionen von Knäuel zu Stäbchen beschrieben.^{153–156} Die grundlegende Triebkraft in diesem Zusammenhang ist die Mikrophasenseparation der flexiblen, aliphatischen Segmente und der aromatischen Kerne. Dabei müssen vor allem enthalpische sowie entropische Faktoren in Betracht gezogen werden.^{154,156,171} Mit zunehmendem Volumenanteil der flexiblen Segmente,

steigt in der Konsequenz auch deren Raumbedarf. In einer lamellaren Anordnung der stäbchenförmigen Molekülkerne würde die flache Grenzfläche an der Verbindungsstelle zwischen Kern und Substituent eine starke Streckung der flexiblen Segmente bewirken und das System in einen energetisch ungünstigen Zustand befördern.¹⁶⁵ Dies führt zunächst über ein Abwinkeln der Kerne relativ zu den flexiblen Ketten innerhalb einer lamellaren Anordnung, bis hin zur Ausbildung kolumnarer Strukturen, bei der die Streckung der flexiblen Segmente reduziert wird.^{156,165}

Wie sich die Oligothiophenderivate innerhalb der im obigen Abschnitt beschriebenen kolumnaren Phasen orientieren, kann anhand der vorliegenden Daten nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Die bereits mehrfach zitierten Publikationen von Fazio et al.,¹⁵⁶ Lee et al.^{153,165,171} sowie die spektroskopische Charakterisierung der von Yasuda et al.⁹³ synthetisierten, polycatenaren Oligothiophenderivate liefern allerdings entsprechende Hinweise.¹⁶⁶ So weicht die beschriebene Struktur deutlich von der für diskotische Moleküle beschriebenen ab. Dies resultiert aus den unterschiedlichen Triebkräften. Im Falle diskotischer Moleküle ist die Triebkraft die starke intermolekulare π - π -Wechselwirkung aufgrund der zweidimensionalen Ausdehnung des aromatischen Kerns. Im Falle entsprechend substituierter, kalamitischer Moleküle ist die Triebkraft der steigende Raumanspruch der flexiblen Segmente. Dies führt in der Folge zu einem Bruch der lamellaren Strukturen, welche sich in kleineren Aggregatstrukturen zu einer hexagonal ausgerichteten Überstruktur zusammenfügen (Abbildung 4.72). Nimmt die Volumenfraktion einen noch größeren Wert an, so kann es möglicherweise zur Ausbildung dreidimensionaler, tetragonaler Phasen mit raumzentrierter Symmetrie kommen.¹⁵³ Überträgt man diese Vorstellungen auf die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit synthetisierten Oligothiophenderivate, so sind diese in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Ergebnissen.

Folgt man der Interpretation der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen, so bilden sich im Fall der Septithiophene bevorzugt sphärische Überstrukturen (kubisch, tetragonal raumzentriert). Die bei den Nonathiophenen bevorzugt auftretende hexagonal kolumnare Phase, spiegelt vermutlich den Grenzfall zwischen sphärischer Struktur und eindimensionaler Orientierung – in Abhängigkeit des Substituentenvolumens – wieder. Für die Undecathiophenderivate konnte keine Entsprechung gefunden werden, es ist jedoch wahrscheinlich, dass keine sphärischen, sondern lateral ausgerichtete Objekte gebildet wurden.

Auch auf die aus Lösung abgeschiedenen Proben lassen sich die oben angestellten Überlegungen übertragen. Für die Septithiophene zeigen die TEM- sowie AFM-Untersuchungen sphärische Strukturen (exemplarisch 7TA (3-3-6)). Der Volumenanteil des

aliphatischen Segments fällt im Vergleich der drei Homologen (7T, 9T und 11T) für 7T am höchsten aus, so dass in der Folge die Tendenz zur Ausbildung dreidimensionaler Strukturen besteht. Die Nonathiophenderivate zeigen sowohl Bereiche mit sphärischen als auch Bereiche mit eindimensionalen Strukturen. Hier hängt die Bildung der jeweiligen Form vermutlich stark von den Umgebungsbedingungen und Prozessierungsparametern ab. Für die Undecathiophenderivate, welche den niedrigsten aliphatischen Volumenanteil besitzen, finden sich vorwiegend eindimensionale Strukturen wieder.

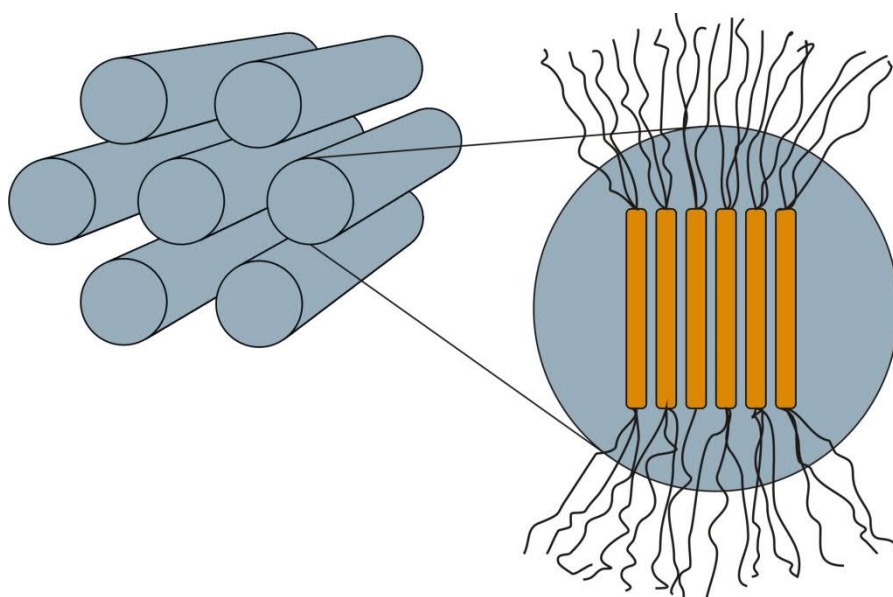


Abbildung 4.72 Schematische Darstellung des möglichen Aufbaus einer hexagonal kolumnaren Phase.

Über die Anzahl der Verzweigungen und die Länge der aliphatischen Segmente, im Zusammenspiel mit der Länge des aromatischen Kerns, kann letztlich nicht nur die Lage der Isotropisierungstemperaturen gezielt beeinflusst werden, sondern auch die Natur der gebildeten Mesophasen. Dabei kann die Lage, vorwiegend des ersten Verzweigungspunktes, relativ zum Thiophenkern von entscheidender Bedeutung sein: Je größer der Querschnitt des Substituenten an der Grenze zum rigiden Kern, desto größer die Tendenz zur Bildung nichtlamellarer Strukturen. Neben dem Querschnitt beeinflusst allerdings auch die Länge des aromatischen Rückgrats die Ausbildung entsprechender Strukturen: Je länger das aromatische System, desto stärker die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Kernen und desto höher die Tendenz zur Ausbildung lamellarer Strukturen. Unter welchen Bedingungen sich letzten Endes eine bestimmte Mesophase ausbildet, hängt vom komplexen Zusammenwirken der geschilderten Faktoren ab.

5 Zusammenfassung

Seit mehr als drei Jahrzehnten beschäftigen sich Forschergruppen weltweit mit der Entwicklung leitfähiger organischer Materialien. Bis zum heutigen Tag ist es nur vereinzelt gelungen, Materialien bis hin zur großtechnischen Anwendungsreife voranzutreiben. Die Ansätze zur Realisierung industrierelevanter Anwendungen sind vielfältig. Die Klasse der α,ω -substituierten Oligothiophene stellt in diesem Zusammenhang eine der bedeutendsten dar.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es nun, im ersten Schritt möglichst lange Oligothiophene mit einem dual-verzweigten Substitutionsmuster – unter Variation der Verzweigungsposition – zu synthetisieren und die erhaltenen Verbindungen im zweiten Schritt spektroskopisch sowie morphologisch zu charakterisieren. Zur Umsetzung der formulierten Ziele wurden etablierte Synthesemethoden herangezogen. Ausgehend von Thiophen wurden zunächst fünf unterschiedliche Substitutionsmuster aufgebaut: A (3-3-6), B (6-3-6), C (3-11-6), D (3-6-6) und E (11-3-6). Die Zahlen in Klammern geben dabei die Anzahl der Methylenheiten zwischen den jeweiligen Verzweigungspunkten wieder. Um eine einfache Variation der Verzweigungspositionen zu gewährleisten, wurde auf die Silanchemie zurückgegriffen. Die Basis zum Aufbau der Substituenten bildeten in der Folge Hydrosilylierungs- sowie Grignard-Reaktionen. Durch Wahl eines geeigneten Katalysatorsystems für die Hydrosilylierungsreaktionen konnten die Verbindungen 1TA bis 1TE regioselektiv in moderaten bis guten Ausbeuten zwischen 45 und 81% zugänglich gemacht werden.

In der folgenden Stufe wurde mit dem Aufbau der monosubstituierten Oligothiophenbausteine (2TR bis 6TR) begonnen. Zu Beginn der Arbeit wurden die Verbindungen mittels Stille-Kupplung und im weiteren Verlauf via Suzuki-Kupplung dargestellt. Den Ausschlag hierfür gab die einfache Reaktionsführung, vor allem jedoch die deutlich geringere Toxizität der Organoborane im Vergleich zu den Organostannylen. Für beide Reaktionstypen konnten zufriedenstellende Ausbeuten zwischen 60 und 90% für die Bi-, Ter- bzw. Quaterthiophenderivate erzielt werden. Die Darstellung der Quinque- bzw. Sexithiophenderivate (im Rahmen einer Bachelorarbeit) gelang ausschließlich mittels Stille-Kreuzkupplung, da sich die entsprechenden Boronester-funktionalisierten Bi- bzw. Terthiophenderivate als instabil erwiesen. Weder die Quinque- noch die Sexithiophene konnten elementaranalysenrein isoliert werden.

Die Synthese der disubstituierten Oligothiophenvorstufen gelang mit Ausnahme von 9TBDiket (6-3-6) mittels Stille-Kupplung unter Verwendung von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3 + (\text{P}(\text{o-tolyl})_3)$ als Katalysatorsystem. 9TBDiket (6-3-6) wurde durch Suzuki-Kupplung zugänglich gemacht. Den zentralen Baustein dieser Syntheseroute stellte eine bis-Bromthienyl-substituierte Diketal-Verbindung dar, welche jeweils zwei monosubstituierte Bausteine miteinander verknüpft. Auf diese Weise wurden insgesamt 15 Oligothiophenvorstufen erhalten: 5× 7TRDiket, 5× 9TRDiket, 5× 11TRDiket. Eine einsetzende Zersetzungsreaktion verhinderte jedoch eine vollständige Charakterisierung auf dieser Stufe. Verschiedene Ansätze zur Darstellung von Tridecathiophenvorstufen verliefen nicht erfolgreich. Die entsprechenden Diketoverbindungen wurden durch saure Spaltung der Ketalschutzgruppen erhalten. Den Abschluss der Synthesereihe bildete die Ringschlussreaktion mit Lawessons Reagenz. Mit Ausnahme von 11TEDiketo (11-3-6) war es möglich, alle Diketostufen zu den entsprechenden Oligothiophenen umzusetzen, sodass insgesamt 14 disubstituierte Oligothiophene erhalten wurden: 7TA bis 7TE, 9TA bis 9TE und 11TA bis 11TD. Mit Ausnahme von 9TD (3-6-6) konnten alle beschriebenen Vor- bzw. Endstufen der disubstituierten Oligothiophenderivate elementaranalysenrein isoliert werden.

Im zweiten Schritt erfolgte die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen. Zunächst wurden die optischen Eigenschaften mittels UV- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Zu diesem Zweck wurden definierte Lösungen der Oligothiophene in Isopar sowie TCE hergestellt und konzentrations- und temperaturabhängige Messungen vorgenommen.

Die Septithiophenderivate zeigten in TCE keine besonderen Merkmale. Es wurden breite, strukturlose Banden mit Maxima um 460 nm gefunden. In Isopar zeigte sich ein analoges Bild mit Maxima um 451 nm. Die Ausnahme bildete 7TE. Das Oligothiophenderivat wies bei 275 K eine, gegenüber RT, hypsochrome Verschiebung von 33 nm auf. Diese Verschiebung sowie das Auftreten zweier Schultern deuten auf die Ausbildung von Aggregaten hin. Die in TCE durchgeführten Fluoreszenzmessungen lieferten keine Hinweise auf Aggregation. Anders bei den Messungen in Isopar. Für 7TB bis 7TE konnten bei niedriger Temperatur um 270 K deutliche Hinweise auf die Ausbildung von Aggregaten gefunden werden. Die genannten Verbindungen zeigen eine Intensitätsabnahme der 0-0- und 0-1-Übergänge und gleichzeitig eine Intensitätszunahme höherer Übergänge. Über genaue Strukturen innerhalb der Aggregate lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt keine verlässliche Aussage treffen.

Im Fall der Nonathiophene konnten nun für alle Derivate eindeutige Hinweise auf die Ausbildung von Aggregaten gefunden werden. Anhand der spektralen Verschiebung der Absorptionsmaxima im aggregierten Zustand lassen sich die Substituenten in zwei Gruppen

aufteilen: A (3-3-6), B (6-3-6) und D (3-6-6) mit einer bathochromen Verschiebung sowie C (3-11-6) und E (11-3-6) mit einer hypsochromen Verschiebung. Dies lässt den Schluss zu, dass die Verschiebung und somit auch die molekulare Anordnung innerhalb der Aggregate vom Volumen der Substituenten abhängig sind. Je größer das Volumen, desto eher besteht die Tendenz zu einer hypsochromen Verschiebung. Bei niedrigen Temperaturen ist die Fluoreszenz des 0-0-Übergangs nahezu gelöscht. Im Gegenzug kommt es zu einer Intensitätszunahme im langwelligen Bereich um 640 und 680 nm. Mit den vorhandenen Daten konnte nicht abschließend geklärt werden, ob dieser Kurvenverlauf aus der Restintensität der molekular gelösten Verbindungen oder von Aggregaten erzeugt wird. Vermutlich liegt jedoch eine Überlagerung der Emission der molekular gelösten Spezies und der Aggregate vor. Insgesamt deutet das spektrale Verhalten auf die Bildung sogenannter H-Aggregate hin.

Die temperaturabhängige Bildung der Aggregate wurde mit Hilfe einer sigmoidalen Boltzmann-Funktion ausgewertet. Die ermittelten Dissoziationstemperaturen der Aggregate zeigten eindeutig eine Abhängigkeit von der Substituentenstruktur: $A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6) < E (11-3-6)$. Den größten Einfluss übt in diesem Zusammenhang die Lage des ersten Verzweigungspunktes zum Thiophenrückgrat aus. Je höher die Distanz, d.h. je mehr Methyleinheiten zwischen den jeweiligen Positionen liegen, desto höher liegt auch die Dissoziationstemperatur. Dies bedeutet, dass auch die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen in der angegebenen Reihenfolge zunimmt.

Grundsätzlich konnten im Rahmen der Messungen zu den Undecathiophenderivaten analoge Beobachtungen gemacht werden. Allerdings verhinderte das Fehlen der Verbindung 11TE die Bestätigung der für die Nonathiophenderivate gefundenen Reihenfolge. Die Dissoziationstemperaturen stiegen in der Reihenfolge: $A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6)$.

Ein Befund, der im Zusammenhang mit den Fluoreszenzmessungen nicht abschließend geklärt werden konnte, ist das Auftreten von Doppel-S-Kurven bei der Bestimmung der Dissoziationstemperaturen für verschiedene Nona- und Undecathiophenderivate. Naheliegend ist jedoch die Bildung zweier unterschiedlicher Aggregatstrukturen. So konnten im Rahmen der morphologischen Charakterisierung (TEM, AFM) für die Nona- und Undecathiophene sowohl sphärische als auch fibrillare Strukturen gefunden werden. Die gebildeten Fibrillen wiesen dabei teilweise laterale Ausdehnungen von mehreren hundert Nanometern auf. Im Einzelfall war es möglich, Stränge in der Größenordnung einer molekularen Ausdehnung aufzulösen. Dies deutet auf die Bildung zunächst eindimensionaler Strukturen hin, die sich in der Folge zu

Fibrillen zusammenlagern. Für die Septithiophenderivate traten ausschließlich sphärische Objekte auf.

Die thermische Charakterisierung wurde mittels DSC und POM vorgenommen. Bezüglich der Schmelztemperaturen konnte die gleiche Reihenfolge wie bei den Dissoziationstemperaturen der Aggregate gefunden werden: A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6) < E (11-3-6). Damit kann aus dem spektralen Verhalten der Oligothiophenderivate auf die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen und somit auf physikalische Eigenschaften der Oligothiophenderivate zurückgeschlossen werden. Einen wesentlichen Unterschied zum Verhalten vieler anderer α,ω -substituierter Oligothiophene konnte mittels POM beobachtet werden. Während die am häufigsten auftretenden flüssigkristallinen Phasen bei Oligothiophenen smektischer oder nematischer Natur sind, werden hier vermehrt kolumnare Phasen gefunden.

Insgesamt lässt sich also eine starke Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Substituentenstruktur beobachten. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass mit zunehmendem Abstand der Verzweigungsposition zum Thiophenrückgrat stärkere, intermolekulare π - π -Wechselwirkungen auftreten.

Über die molekulare Anordnung innerhalb der Aggregate, der Fibrillen oder auch der vermuteten kolumnaren Phasen, lässt sich zu diesem Zeitpunkt keine verlässliche Aussage treffen. Es sind zukünftig weitere, systematische Untersuchungen im Bereich DLS, AFM und Röntgenstrukturanalyse notwendig, um detaillierte Informationen zu erhalten und die Materialien effizient einsetzen zu können.

6 Summary

For more than three decades research groups all over the world have been engaged in the development of conductive organic materials. Up to the present day only a few researchers have been successful in developing materials to the point that they could be put into large-scale use. There are various approaches to make this vision come true. The class of α,ω -substituted oligothiophenes is one of the most significant.

The goals and objectives of the present research study were firstly to synthesize oligothiophenes as long as possible with a dual branching substitution pattern – considering the variation of the branching position – and secondly to investigate the obtained compounds spectroscopically and morphologically. In order to achieve this aim established synthetic methods were used. Based on thiophene five different substitution patterns were constructed: A (3-3-6), B (6-3-6), C (3-11-6), D (3-6-6) and E (11-3-6). The figures in brackets behind the bold letters express the number of methylene units between the respective branching points. In order to insure a simple variation of the branching positions silicon chemistry was reverted to. Subsequently Hydrosilylation- as well as Grignard-reactions provided the basis for the synthesis of substitution patterns. By choosing a suitable catalyst system for the Hydrosilylation the compounds 1TA to 1TE could regioselectively be made available in moderate to good yields between 45 and 81%.

The following step included the synthesis of monosubstituted oligothiophene building blocks (2TR to 6TR). At the beginning of the thesis the compounds were obtained via Stille and in the further process via Suzuki coupling. The reason for this decision was the simple control of the reaction process but above all the definitely lower toxicity of the organoboranes in comparison to organostannanes. For both reaction types satisfactory yields between 60 and 90% for the bi-, ter-, quaterthiophene derivatives, respectively, could be obtained. The synthesis of quinque- and sexithiophene derivatives (within a bachelor thesis) succeeded only via Stille cross-coupling, because the corresponding boronated bi- and terthiophene derivatives turned out to be instable. Neither quinque nor sexithiophene derivatives could be isolated in pure form.

Except 9TBDiket (6-3-6) all disubstituted diketal precursors could be successfully synthesized via Stille cross-coupling reaction using $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3 + (\text{P}(\text{o-tolyl}))_3$ as a catalyst system. 9TBDiket (6-3-6) was available via Suzuki coupling. The key role of this synthetic pathway played a bromothieryl-substituted diketal building block acting as central unit. In this way a

total of 15 oligothiophene derivatives were obtained. However, beginning decomposition prevented compounds from full characterization at this level. Different experiments to obtain tridecathiophene precursors failed. The next step included the cleavage of ketal protecting groups followed by ring closure reaction using Lawesson's reagent. Except for 11TEDiketo (11-3-6) conversion of all diketo compounds was successful. Thus, 14 disubstituted oligothiophenes could be obtained: 7TA to 7TE, 9TA to 9TE, 11TA to 11TD. Almost all of the synthesized compounds were isolated in pure form.

The second part of the thesis deals with the characterization of the synthesized compounds. At first optical properties had been investigated by UV- and fluorescence spectroscopy. Therefore, concentration as well as temperature dependent measurements of well-defined solutions of oligothiophene in TCE and Isopar were accomplished. Septithiophene derivatives did not show any outstanding characteristics in TCE solution. Broad absorption bands lacking fine structure, with maxima at around 460 nm were found. In Isopar similar observations were made for derivatives 7TA to 7TD with maxima slightly blue shifted to 451 nm. An exception to this is 7TE (11-3-6), which showed – in contrast to RT – a blue shift of 33 nm at 275 K. The spectral shift as well as the appearance of two additional shoulders indicate the formation of aggregates. Fluorescence measurements in TCE did not show any characteristics typical for the formation of aggregates at all. In contrast, distinct hints for the formation of aggregates were found in solutions of 7TB (3-3-6) and 7TE (11-3-6) in Isopar at around 270 K. The spectra showed a decrease of the intensity of 0-0 as well as 0-1 transitions accompanied by an increase of the intensity of higher transitions. A detailed molecular arrangement within the aggregates cannot be reliably determined.

In the case of nonathiophene derivatives 9TA to 9TE typical characteristics of aggregation phenomena were found for all compounds. On the basis of the shift of the absorption maxima in the aggregated state it is possible to classify the substituents into two groups: A (3-3-6), B (6-3-6), D (3-6,-6) exhibiting a bathochromic shift and C (3-11-6), E (11-3-6) exhibiting a hypsochromic shift. In conclusion the spectral shift and hence the molecular arrangement depends on the volume of substitution pattern: The larger the volume of the substituents, the stronger the tendency to a bathochromic shift. At low temperatures fluorescence intensity of the 0-0 transition is almost completely quenched. In return, the intensity of the long-wave area transitions – at about 640 and 680 nm – increases. With the recorded range of wavelengths it could not be clarified, if the curve progression is generated by the rest intensity of the molecularly dissolved compounds or by the aggregates. Probably, it is caused by a superimposition of molecularly dissolved species and aggregates. In total the optical behavior of

the investigated oligothiophene derivatives is indicative of the formation of what is known as H-aggregates.

The temperature dependent formation of aggregates was analyzed by applying a sigmoidal Boltzmann-function. The dissociation temperatures of aggregates are strongly dependent on the substitution pattern: A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6) < E (11-3-6). In contrast to the spectral shift the determining factor is not the volume of substituents but the distance of the thiophene backbone to the first branching position, i.e. the larger the distance (number of methylene units), the higher the dissociation temperature. Thus the strength of intermolecular interactions increases in the same order.

Generally, analogue observations could be made within the measurements of undecathiophenes 11TA to 11TD. However, the missing compound 11TE prevented of confirming the same order as found for the nonathiophenes. The dissociation temperatures increase in the following order: A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6).

Another observation in connection with fluorescence measurements which could not be explained conclusively is the appearance of double s-curves when defining dissociation temperatures for different nona- and undecathiophene derivatives. Obviously this behavior is caused by the formation of two different kinds of aggregates. Thus spherical as well as fibrillar structures were found within the morphological (TEM, AFM) characterization of nona- and undecathiophenes. These fibrillar structures show lengths in the range of several hundred nanometres. In individual cases it was possible to identify strands in a molecular range. This indicates the formation of initially one-dimensional structures which then accumulate into fibers. As for septithiophenes only spherical objects were found.

Thermal characterization was accomplished by DSC and POM. Concerning the melting temperatures the same order as for the dissociation temperatures of aggregates was found: A (3-3-6) < D (3-6-6) < C (3-11-6) < B (6-3-6) < E (11-3-6). Hence, you can derive the strength of the intermolecular interaction from the spectral behavior of the oligothiophene derivatives and thus can draw conclusions on their physical properties.

In comparison to other α,ω -substituted oligothiophenes a significant difference in the behavior could be observed. While the most frequently found liquid crystalline phases for oligothiophenes are of nematic or smectic nature, liquid crystalline phases for derivatives 7TA to 11TD tend to be of columnar nature.

All in all, there exists a strong dependence of material properties on the exact structure of the substitution pattern. It could clearly be shown, that an increasing distance of the branching position to the thiophene backbone causes increasing intermolecular interactions.

At present no reliable interpretations can be made regarding the molecular order within the aggregates, the fibrils or the assumed columnar phases. In the future further systematic investigations in the fields of DLS, AFM and X-ray structural analysis have to be carried out to get detailed information and to be able to employ materials efficiently.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Vorbemerkungen

7.1.1 Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen im Zusammenhang mit metallorganischen Verbindungen, die Durchführungen von Übergangsmetall-katalysierten sowie Ringschlussreaktionen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt.¹⁷² Als Schutzgas diente Argon der Reinheitsstufe 4.6 (entspricht 99.996%) der Fa. MTI. Sämtliche zu diesem Zweck benötigten Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und über Molsieb gelagert.¹⁷³ Zur Reaktionsverfolgung mittels Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-beschichtete Aluminiumfolien der Fa. Merck (Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung kamen Glassäulen unterschiedlicher Durchmesser zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 der Fa. Aldrich (0.035 - 0.070 mm und 0.060 - 0.200 mm) sowie der Fa. Merck (0.040 - 0.063 mm) verwendet. Alle kommerziell erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

7.1.2 Analysemethoden

¹ H-NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 400 (400.13 MHz)
	Bruker Avance 500 (500.14 MHz)
¹³ C-NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 400 (100.62 MHz)
	Bruker Avance 500 (125.77 MHz)
Elementaranalyse	Elementar Vario EL
Massenspektrometrie	CI: Finnigan MAT SSQ 7000
	MALDI-TOF: Bruker Daltonics Reflex III
	HRMS-MALDI-FTICR: Bruker Solarix
UV/Vis-Spektroskopie	Perkin Elmer UV/Vis Spectrometer Lambda 16
Fluoreszenz-Spektroskopie	Horiba FluoroMax-3

Polarisationsmikroskopie	Zeiss Axioskop; Kamera: PixeLink; Heizgerät: Mettler FP90
DSC	Perkin Elmer DSC 7
AFM	MultiMode SPM Digital Instruments, NanoScope ® IIIa Version 5.3 Spincoater: Single Wafer Spin Processor, WS-400B-6NPP/LITE Laurell Technologies Corp. Si-Wafer: Silizium (113)2° von Crystec
TEM	Zeiss EM 10

NMR-Spektroskopie Als Standard dienten die Signale der verwendeten Lösemittel: Chloroform- d_1 [δ ($CDCl_3$) = 77.00 ppm; δ ($CHCl_3$) = 7.24 ppm], Tetrachlorethan- d_2 [δ ($C_2D_2Cl_4$) = 74.20 ppm; δ (C_2HDCl_4) = 6.00 ppm]. Sofern nicht anders angegeben wurden die Messungen bei 298 K durchgeführt. Alle Angaben zur chemischen Verschiebung beziehen sich auf die δ -Skala (ppm). Die Auswertung der Spinsysteme erfolgte nach 1. Ordnung. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz [Hz], die Signalmuster wie folgt angegeben: s (Singulett), s_{br} (breites Singulett), d (Dublett), t (Driplett), m (Multiplett).

Elementaranalysen Diese wurden in der Sektion Elementanalytik durchgeführt. Sofern keine Werte für den Schwefelgehalt angegeben sind, war es zum jeweiligen Zeitpunkt gerätebedingt nicht möglich, diesen zu bestimmen.

Massenspektrometrie Sämtliche massenspektrometrischen Messungen wurden in der Sektion Massenspektrometrie durchgeführt. Als Matrix diente DHB.

UV/Vis-Spektroskopie Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens fanden Quarzglas-küvetten mit Schichtdicken von 1, 2 sowie 10 mm Verwendung.

Fluoreszenz-Spektroskopie Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens fanden Quarzglasküvetten und Küvetten aus optischem Spezialglas mit Schichtdicken von 2 bzw. 10 mm Verwendung.

DSC Sämtliche Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

AFM Zur Probenpräparation fanden Silizium-Wafer ((113) 2°) der Firma CrySTec Verwendung. Diese wurden vor der Benutzung mit Caroscher Säure gereinigt.

TEM Die Proben wurden auf 400-mesh Kupfergrids präpariert, die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV.

7.2 Käuflich erworbene Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt: Thiophen (Aldrich, 99+%), 2- Bromthiophen (Acros, 98%), Dichlormethylsilan (Aldrich, 99%), Lawessons Reagenz (Aldrich, 97%), 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (Aldrich, 98%), Pd(PPh₃)₄ (Strem, 99%), Allylbromid (Aldrich, 99%), Trimethylstannylchlorid (Aldrich, 97%), 1-Bromhexan (Aldrich, 98%), Magnesium (Merck, >90%), N-Bromsuccinimid (Merck, >99%), 5-Hexen-1-ol (Merck, >90%), Triphenylphosphan (Merck, >99%), Succinylchlorid (Acros, 95%), Ethylenglykol (Merck, >99%), Aluminiumchlorid (Merck, >98%), Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (Aldrich, 2% in Xylol), p-Toluolsulfonsäure Monohydrat (Aldrich, 98,5%), Salzsäure (VWR BDH Prolabo, 37%), Kalium-tert-butanolat (Merck, 98%), n-Butyllithium (Acros, 2.5 M in n-Hexan), Natriumhydrogencarbonat (Merck, 99.5%), Cyclohexylamin (Merck, 99%), Glyoxal (Merck, 40% in H₂O), Tetrafluorborsäure (Aldrich, 48% in H₂O), Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (Aldrich), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (Aldrich), Tri(o-tolyl)phosphan (Aldrich, 97%), Natriumchlorid (VWR BDH Prolabo, 99%), Kaliumcarbonat (Merck, 99%), Brom-1-undecen (Alfa Aesar, 95%)

Folgende Lösemittel wurden käuflich erworben: Tetrahydrofuran, Aceton, Ethylacetat, Ethanol, Methanol, Diethylether, n-Hexan, Toluol, Dichlormethan, Chloroform, Petrolether (alle VWR BDH Prolabo, GPR Rectapur), Benzol (Aldrich, 99.9%), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (Aldrich, 98%), Dimethylformamid (Sigma, 99.9%), Isopar M (Caldic).

7.3 Synthese literaturbekannter Verbindungen

1-Bromhexen¹⁰⁷, 2-Allylthiophen¹⁰⁶ (1TAII), 5-Brom-2,2'-bithiophen¹⁷⁴, 5-Brom-2,2':5,2''-terthiophen¹¹⁹, 2,2':5,2''-Terthiophen¹⁷⁴, 2-(Hex-5-enyl)thiophen⁹² (1THex), 2-(Undec-10-enyl)thiophen⁹² (1TUnd), Dihexylmethylsilan^{92,112}, 1,4-Bis(5-bromthien-2-yl)butan-1,4-dion¹²⁰, 1,2-Bis(2-(5-bromthien-2-yl)1,3-dioxolan-2-yl)ethan⁸⁶, 1,3-

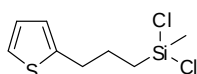
Dicyclohexylimidazoliumtetrafluoroborat¹¹⁵,
yliden)(divinyltetramethylsiloxan)¹⁷⁵.

Pt(N,N'-dicyclohexylimidazol-2-

7.4 Synthese monosubstituierter Oligothiophene

7.4.1 Monothiophenderivate

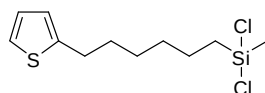
2-(3-(Dichlormethylsilyl)propyl)thiophen (1T3Si)



(ICy)Pt(dvtms) (25.0 mg, 0.04 mmol) und 2-Allylthiophen (1TAII) (10.0 g, 80.5 mmol) wurden in 10 mL Diethylether abs. gelöst und 30 min bei 32 °C gerührt. Im Anschluss erfolgte die tropfenweise Zugabe einer Lösung von Dichlormethylsilan (16.8 mL, 161.0 mmol) in 20 mL Diethylether über einen Zeitraum von 2 h. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck destilliert. 1T3Si wurde als farblose Flüssigkeit (17.4 g, 90%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (dd, ³J(5,4) = 5.1 Hz, ⁴J(5,3) = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.92 (dd, ³J(4,5) = 5.1 Hz, ³J(4,3) = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.80-6.79 (m, 1H, H3), 2.90 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.2 Hz, 2H, ArCH₂), 1.91-1.84 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.18-1.14 (m, 2H, CH₂Si), 0.76 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

2-(6-(Dichlormethylsilyl)hexyl)thiophen (1T6Si)

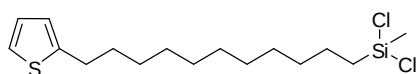


(ICy)Pt(dvtms) (53.0 mg, 0.09 mmol) und 2-(Hex-5-enyl)thiophen (1THex) (19.0 g, 114.0 mmol) wurden in 50 mL Diethylether abs. gelöst und 30 min bei 32 °C gerührt. Im Anschluss erfolgte die tropfenweise Zugabe, einer Lösung von Dichlormethylsilan (23.9 mL, 229.0 mmol) in 40 mL Diethylether über einen Zeitraum von 2 h. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht

unter Rückfluss gerührt nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck destilliert. 1T6Si wurde als farblose Flüssigkeit (24.2 g, 75%) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.77-6.75 (m, 1H, H3), 2.81 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.70-1.63 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.51-1.45 (m, 2H, CH_2), 1.43-1.35 (m, CH_2 , 4H, CH_2), 1.11-1.07 (m, 2H, CH_2Si), 0.75 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

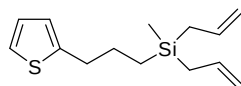
2-(11-(Dichlormethylsilyl)undecyl)thiophen (1T11Si)



(ICy)Pt(dvtms) (7.0 mg, 0.01 mmol) und 2-(Undec-10-enyl)thiophen (1TUnd) (3.5 g, 14.8 mmol) wurden in 15 mL Diethylether abs. gelöst und 30 min bei 32 °C gerührt. Im Anschluss erfolgte die tropfenweise Zugabe einer Lösung von Dichlormethylsilan (3.1 mL, 29.6 mmol) in 15 mL Diethylether über einen Zeitraum von 2 h. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck destilliert. 1T11Si wurde als farblose Flüssigkeit (4.7 g, 90%) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.08 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.89 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.76-6.75 (m, 1H, H3), 2.80 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.7 Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.52-1.44 (m, 2H, CH_2), 1.35-1.26 (m, CH_2 , 14H, CH_2), 1.12-1.07 (m, 2H, CH_2Si), 0.75 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

2-(3-(Diallylmethylsilyl)propyl)thiophen (1T3SiAlI)



Zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (3.4 g, 143.0 mmol) in 40 mL THF wurde, unter Rühren, ein Lösung aus Allylbromid (10.8 mL, 124.0 mmol) und 1T3Si (8.5 g, 35.5 mmol) in 80 mL THF über einen Zeitraum von 2 h zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde der Ansatz für 3 h bei 45 °C gerührt, auf RT abgekühlt und die Reaktion vorsichtig mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht. Das gequenchte Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mit

Diethylether extrahiert (3× 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Filtration über Kieselgel (n-Hexan) lieferte 1T3SiAll als farblose Flüssigkeit (8.0 g, 90%).

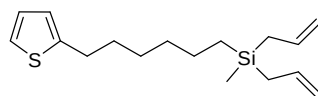
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.10 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.91 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.77-6.76 (m, 1H, H3), 5.75 (ddt, $^3J(\text{CH}_2\text{CH})$ = 8.2 Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}})$ = 10.2 Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}})$ = 16.5 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.87-4.81 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.82 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 2H, ArCH_2), 1.72-1.64 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.55-1.53 (m, 4H, SiCH_2CH), 0.64-0.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), -0.02 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.49, 134.77, 126.79, 124.26, 123.01, 113.36, 33.84, 26.36, 21.41, 12.92, -5.72 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{SSi}$): 250 ; gef.: m/z (%) = 250 $[\text{M}]^+$ (6), 210 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4]^+$ (16), 209 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ (100), 167 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ (80).

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{SSi}$): C 67.13, H 8.85; gef.: C 67.03, H 8.79.

2-(6-(Diallylmethylsilyl)hexyl)thiophen (1T6SiAll)



Zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (8.7 g, 363.0 mmol) in 150 mL THF wurde, unter Rühren, eine Lösung aus Allylbromid (26.2 mL, 302.0 mmol) und 1T6Si (24.3 g, 86.4 mmol) in 60 mL THF über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde der Ansatz über Nacht bei RT gerührt und die Reaktion vorsichtig mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht. Das gequenchte Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mit Diethylether extrahiert (3× 75 mL), die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Filtration über Kieselgel (n-Hexan) lieferte 1T6SiAll als farblose Flüssigkeit (22.1 g, 87%).

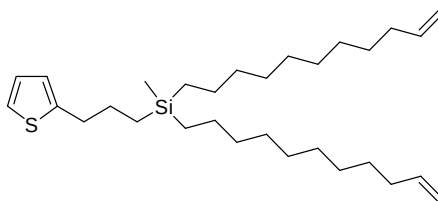
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.77-6.76 (m, 1H, H3), 5.81-5.71 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.87-4.80 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.81 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.67-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.54-1.51 (m, 4H, SiCH_2CH_2), 1.36-1.25 (m, 6H, CH_2), 0.57-0.53 (m, 2H, CH_2Si), -0.04 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.96, 135.01, 126.78, 124.04, 122.87, 113.17, 33.45, 31.86, 30.07, 28.90, 23.63, 21.51, 13.12, -5.69 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für $(\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{SSi})$: 292; gef.: m/z (%) = 252 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ (19), 251 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ (96), 209 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ (100).

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{SSi})$: C 69.79, H 9.65; gef.: C 69.73, H 9.77.

2-(3-((Diundec-10-enyl)methylsilyl)propyl)thiophen (1T3SiUnd)



Zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (3.0 g, 125.0 mmol) in 60 mL THF wurde, unter Rühren, eine Lösung aus 1-Bromundec-10-en (23.9 mL, 109.0 mmol) und 1T3Si (8.70 g, 36.4 mmol) in 70 mL THF über einen Zeitraum von 2 h zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemische über Nacht bei 75 °C gerührt, mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet anschließend mit Diethylether extrahiert (3×50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Darauffolgend wurden flüchtige Verunreinigungen, unter verminderten Druck, destillativ entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, R_f = 0.90). 1T3SiUnd als wurde als farblose Flüssigkeit elementaranalysenrein isoliert (12,8 g, 74%).

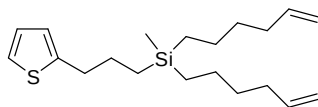
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.77-6.76 (m, 1H, H3), 5.81 (ddt, $^3J(\text{CH}_2\text{CH})$ = 6.7 Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}})$ = 10.2 Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}})$ = 16.9 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.01-4.90 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.81 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.4 Hz, 2H, ArCH_2), 2.06-2.00 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.38-1.25 (m, 28H, CH_2), 0.57-0.53 (m, 2H, CH_2Si), 0.49-0.45 (m, 4H, SiCH_2), -0.08 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.84, 139.41, 126.75, 124.14, 122.90, 114.24, 34.06, 33.99, 33.94, 29.85, 29.78, 29.71, 29.48, 29.32, 29.11, 23.72, 24.01, 13.91, 13.80, 13.8, -5.03 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für $(\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{SSi})$: 474; gef.: m/z (%) = 475 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (9), 321 $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{21}]^+$ (100).

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{SSi})$: C 75.87, H 11.46; gef.: C 75.82, H 11.52.

2-(3-((Dihex-5-enyl)methylsilyl)propyl)thiophen (1T3SiHex)



Zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (4.3 g, 181.0 mmol) in 20 mL THF wurde, unter Rühren, eine Lösung aus 1-Bromhex-5-en (20.0 g, 150.0 mmol) und 1T3Si (12.0 g, 50.2 mmol) in 80 mL THF über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde der Ansatz zunächst für 1 h bei 60 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Quenchen der Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert (3×50 mL), die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, $R_f = 0.41$) lieferte 1T3SiHex als farblose Flüssigkeit (13.0 g, 78%).

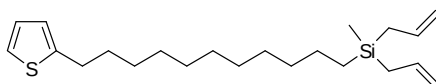
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.09$ (dd, $^3J(5,4) = 5.1$ Hz, $^4J(5,3) = 1.2$ Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5) = 5.1$ Hz, $^3J(4,3) = 3.4$ Hz, 1H, H4), 6.76-6.75 (m, 1H, H3), 5.79 (ddt, $^3J(\text{CH}_2\text{CH}) = 6.7$ Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}) = 10.2$ Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}) = 16.9$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.00-4.89 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.81 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.5$ Hz, 2H, ArCH_2), 2.05-1.99 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_{16}\text{CH}_2$), 1.67-1.59 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.41-1.34 (m, 4H, CH_2), 1.30-1.22 (m, 4H, CH_2), 0.57-0.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.49-0.45 (m, 4H, SiCH_2CH_2), -0.09 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.76, 139.23, 131.57, 126.76, 125.06, 124.17, 122.92, 114.30, 34.02, 33.62, 33.06, 26.68, 23.48, 13.71, -5.06$ ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für $(\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{SSi})$: 334; gef.: m/z (%) = 252 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ (20), 251 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ (100), 127 $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Si}]^+$ (18).

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{SSi})$: C 71.78, H 10.24, S 9.58; gef.: C 71.96, H 10.18, S 9.41.

2-(3-(Diallylmethylsilyl)propyl)thiophen (1T11SiAlI)



Zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (1.0 g, 43.5 mmol) in 15 mL THF wurde, unter Rühren, eine Lösung aus Allylbromid (3.27 mL, 37.8 mmol) und 1T11Si (3.8 g, 10.8 mmol) in 35 mL THF über einen Zeitraum von 1.5 h zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde der

Ansatz zunächst für 3 h bei 40 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Quenchen der Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert (3×50 mL), die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (n-Hexan), mit Aktivkohle in der Hitze gerührt und im Anschluss abermals filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels konnte 1T11SiAll als farblose Flüssigkeit (3.4 g, 87%) elementaranalysenrein isoliert werden.

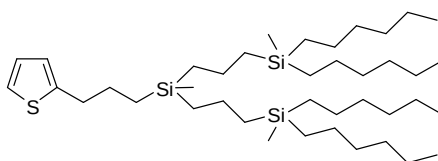
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (dd, $^3J(5,4) = 5.1$ Hz, $^4J(5,3) = 1.2$ Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5) = 5.1$ Hz, $^3J(4,3) = 3.4$ Hz, 1H, H4), 6.77-6.75 (m, 1H, H3), 5.76 (ddt, $^3J(\text{CH}_2\text{CH}) = 8.1$ Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}) = 10.1$ Hz, $^3J(\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}) = 16.5$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.87-4.80 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.80 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.7$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.54-1.51 (m, 4H, SiCH_2CH), 1.35-1.24 (m, 16H, CH_2), 0.54-0.50 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), -0.04 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.03, 135.03, 126.76, 124.02, 122.82, 113.16, 33.75, 31.95, 30.10, 29.80, 29.70, 29.52, 29.45, 29.29, 23.76, 21.63, 13.28, -5.62 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für $(\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{SSi})$: 362; gef.: m/z (%) = 362 $[\text{M}]^+$ (10), 321 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ (13), 280 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ (28), 279 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ (100).

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{SSi})$: C 72.85, H 10.56, S 8.84; gef.: C 73.07, H 10.54, S 8.57.

2-(3-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)thiophen (1TA)



8.0 g (31.9 mmol) 1T3SiAll und 29.4 mg (0.05 mmol) $(\text{Cy})\text{Pt}(\text{dvtms})$ wurden in 20 mL Diethylether vorgelegt und 30 min bei 32 °C gerührt. Im Anschluss wurde eine Lösung von 26.4 mL (95.8 mmol) Dihexylmethylsilan in 30 mL Diethylether langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde zunächst überschüssiges Dihexylmethylsilan unter vermindertem Druck destillativ abgetrennt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, $R_f = 0.85$) aufgereinigt. 1TA konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (17.6 g, 81%).

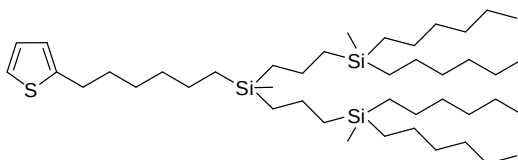
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.08 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.89 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.76-6.75 (m, 1H, H3), 2.81 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.4 Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.35-1.24 (m, 36H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12 H, CH_3), 0.57-0.50 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.43 (m, 8H, CH_2SiCH_2), -0.09 (s, 3H, SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.83, 126.74, 124.12, 122.89, 34.07, 33.65, 31.78, 26.75, 22.80, 18.65, 14.30, 14.14, 14.03, -4.87 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für $(\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{SSi}_3)$: 679; gef.: m/z (%) = 679 $[\text{M}]^+$ (22), 663 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (39), 593 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ (100), 423 $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{39}]^+$ (55).

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{SSi}_3)$: C 70.71, H 12.17; gef.: C 70.69, H 12.00.

2-(6-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)thiophen (1TB)



15.0 g (51.3 mmol) 1T6SiAlI und 47.3 mg (0.08 mmol) $(\text{Cy})\text{Pt}(\text{dvtms})$ wurden in 40 mL Diethylether vorgelegt und 30 min bei 32 °C gerührt. Im Anschluss wurde eine Lösung von 26.4 mL (95.8 mmol) Dihexylmethylsilan in 40 mL Diethylether über einen Zeitraum von 2 h zugetropft und das Reaktionsgemisch 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde zunächst überschüssiges Dihexylmethylsilan unter vermindertem Druck destillativ abgetrennt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, R_f = 0.87) aufgereinigt. 1TB konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (27.0 g, 73%).

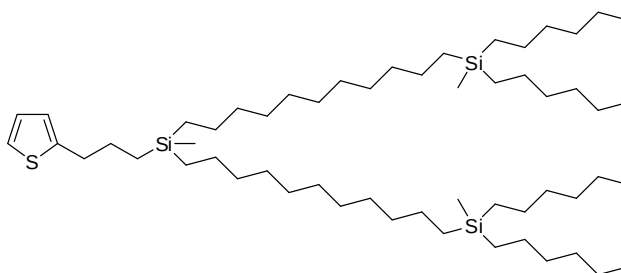
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.77-6.75 (m, 1H, H3), 2.80 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 2H, ArCH_2), 1.70-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.35-1.24 (m, 42H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12 H, CH_3), 0.55-0.51 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.48-0.44 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.02, 126.7, 124.0, 122.8, 33.7, 33.67, 31.96, 31.8, 30.12, 29.05, 24.06, 22.81, 18.95, 18.65, 14.33, 14.18, 14.10, -4.82, -4.88 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für ($C_{43}H_{88}SSi_3$): 721; gef.: m/z (%) = 721 $[M]^+$ (12), 635 $[M-C_6H_{14}]^+$ (74), 466 $[M-C_{18}H_{38}]^+$ (100), 213 $[M-C_{33}H_{69}Si_2]^+$ (41).

Elementaranalyse ber. für ($C_{43}H_{88}SSi_3$): C 71.58, H 12.29, S 4.44; gef.: C 71.71, H 12.40, S 4.38.

2-(3-(Bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)thiophen (1TC)



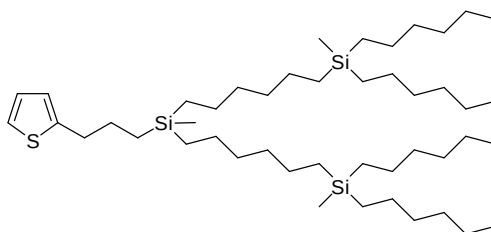
12.7 g (26.8 mmol) 1T3SiUnd und 24.7 mg (0.04 mmol) (Cy)Pt(dvtms) wurden in 20 mL Diethylether (abs.) vorgelegt und 30 min bei 32 °C gerührt. Im Anschluss wurde eine Lösung von 22.15 mL (80.5 mmol) Dihexylmethylsilan in 20 mL Diethylether (abs.) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 5 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde zunächst überschüssiges Dihexylmethylsilan unter vermindertem Druck destillativ abgetrennt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2/n -Hexan, R_f = 0.86) aufgereinigt. 1TC konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (17.6 g, 73%).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.09 (dd, $^3J(5,4)$ = 5.1 Hz, $^4J(5,3)$ = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5)$ = 5.1 Hz, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.77-6.75 (m, 1H, H3), 2.81 (t, $^3J(CH_2,CH_2)$ = 7.4 Hz, 2H, $ArCH_2$), 1.68-1.60 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 1.25-1.24 (m, 68H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(CH_2,CH_3)$ = 6.9 Hz, 12 H, CH_3), 0.57-0.54 (m, 2H, CH_2Si), 0.47-0.44 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.09 (s, 3H, $SiCH_3$), -0.10 (s, 6H, $SiCH_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 145.85, 126.75, 124.14, 122.89, 34.07, 34.01, 33.99, 33.67, 31.77, 29.95, 29.82, 29.55, 26.73, 24.08, 24.03, 22.81, 14.33, 14.03, 13.92, 13.81, -4.98, -5.03 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für ($C_{43}H_{88}SSi_3$): 902; gef.: m/z (%) = 902 $[M]^+$ (13), 817 $[M-C_6H_{14}]^+$ (28), 535 $[M-C_{26}H_{55}]^+$ (70).

Elementaranalyse ber. für ($C_{43}H_{88}SSi_3$): C 74.42, H 12.71; gef.: C 74.48, H 12.79.

2-(3-(Bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)thiophen (1TD)

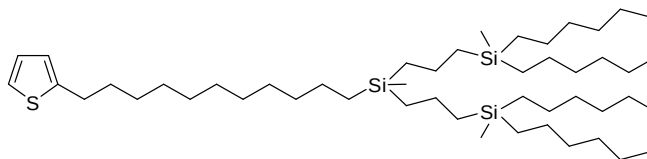
In 40 mL Toluol (abs.) wurden 5.0 g 1T3SiHex (14.9 mmol), 16.4 mL (59.8 mmol) Dihexylmethylsilan und 13.0 mg (0.02 mmol) (Cy)Pt(dvtms) gelöst und 2.5 d bei 80 °C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde überschüssiges Dihexylmethylsilan unter vermindertem Druck destillativ abgetrennt und das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂/n-Hexan, R_f = 0.85) aufgereinigt. 1TD konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (5.1 g, 45%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (dd, ³J(5,4) = 5.1 Hz, ⁴J(5,3) = 1.2 Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, ³J(4,5) = 5.1 Hz, ³J(4,3) = 3.4 Hz, 1H, H4), 6.76-6.75 (m, 1H, H3), 2.81 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.4 Hz, 2H, ArCH₂), 1.68-1.60 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.25-1.24 (m, 48H, CH₂), 0.87 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 0.57-0.53 (m, 2H, CH₂Si), 0.48-0.44 (m, 16H, CH₂SiCH₂), -0.09 (s, 3H, SiCH₃), -0.10 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.85, 126.75, 124.14, 122.90, 34.07, 33.67, 33.64, 33.62, 31.77, 26.73, 24.04, 24.00, 23.96, 22.81, 14.33, 14.03, 13.93, 13.82, -4.98, -5.04 ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für (C₄₆H₉₄SSi₃): 763; gef.: m/z (%) = 763 [M]⁺ (5), 465 [M-C₂₀H₄₅]⁺ (46), 251 [M-C₃₃H₇₅]⁺ (100).

Elementaranalyse ber. für (C₄₆H₉₄SSi₃): C 72.36, H 12.41, S 4.20; gef.: C 72.52, H 12.45, S 4.04.

2-(11-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)thiophen (1TE)

18.1 g (49.8 mmol) 1T11SiAlI und 48.9 mg (0.08 mmol) (Cy)Pt(dvtms) wurden in 40 mL Diethylether (abs.) vorgelegt und 30 min bei 32 °C gerührt. Im Anschluss wurde eine Lösung von 34.2 mL (124.0 mmol) Dihexylmethylsilan in 40 mL Diethylether (abs.) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde zunächst überschüssiges Dihexylmethylsilan unter vermindertem Druck destillativ abgetrennt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, $R_f = 0.90$) aufgereinigt. 1TE konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (28.8 g, 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.08$ (dd, $^3J(5,4) = 5.1$ Hz, $^4J(5,3) = 1.1$ Hz, 1H, H5), 6.90 (dd, $^3J(4,5) = 5.1$ Hz, $^3J(4,3) = 3.4$ Hz, 1H, H4), 6.76-6.75 (m, 1H, H3), 2.81 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.7$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.65 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.25-1.24 (m, 52H, CH_2), 0.88 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 0.57-0.53 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.48-0.44 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.04, 126.76, 124.02, 122.82, 34.01, 33.64, 32.0, 31.98, 31.80, 30.12, 29.87, 29.82, 29.76, 29.59, 29.33, 24.20, 24.10, 22.80, 19.07, 18.72, 14.31, 14.26, 14.24, -4.75, -4.83$ ppm.

MS (CI, 100 eV), ber. für ($\text{C}_{48}\text{H}_{98}\text{SSi}_3$): 791; gef.: m/z (%) = 792 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 705 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{14}]^+$, 536 $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{38}]^+$ (100).

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{48}\text{H}_{98}\text{SSi}_3$): C 72.83, H 12.48, S 4.05; gef.: C 73.04, H 12.56, S 3.79.

Metallierte Monothiophenderivate

Zur Darstellung höherer Homologer wurden die Monothiophenderivate 1TA bis 1TE entsprechend funktionalisiert. Die stannylierten bzw. boronsäureesterfunktionalisierten Verbindungen wurden als Zwischenstufen nicht über ^1H -spektroskopische Untersuchungen hinaus charakterisiert. Alle Synthesen wurden nach einer allgemeinen Synthesevorschrift durchgeführt.

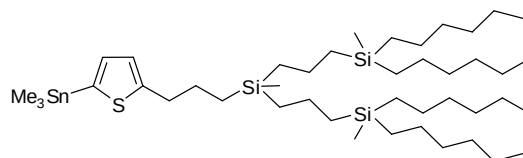
Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung stannylierter Monothiophenderivate

1 Äquivalent 1TR wurde in THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 1.4 Äquivalente n-BuLi zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 10 min bei 0 °C und nachfolgend für 1 h bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wurde erneut auf 0 °C gekühlt, mit einer Lösung aus 1.4 Äquivalenten SnMe₃Cl in THF (abs.) versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene, ölige Rohprodukt Sn1TR ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt. Für alle Reaktionen verlief der Umsatz quantitativ. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Die jeweiligen Ansatzgrößen können Tabelle 7.1 entnommen werden.

Tabelle 7.1 Ansatzgrößen zur Darstellung der Verbindungen Sn1TA bis Sn1TE.

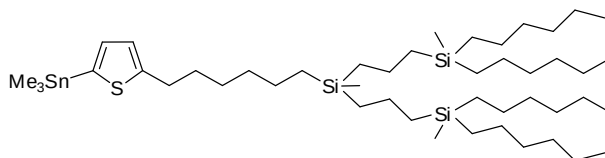
Produkt	1TR		n-BuLi		SnMe ₃ Cl		THF
	m [g]	(n [mmol])	V [mL]	(n [mmol])	m [g]	(n [mmol])	V [mL]
Sn1TA	3.19	(4.70)	2.82	(7.04)	1.43	(7.04)	20 + 5
Sn1TB	3.00	(4.16)	2.33	(5.82)	1.16	(5.82)	20 + 5
Sn1TC	2.55	(2.82)	1.58	(3.95)	0.79	(3.95)	20 + 5
Sn1TD	1.50	(1.96)	1.10	(2.75)	0.55	(2.75)	10 + 2
Sn1TE	2.50	(3.16)	1.77	(4.42)	0.88	(4.42)	15 + 3

2-Trimethylstannyl-5-(3-(bis(3-dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)thiophen (Sn1TA)



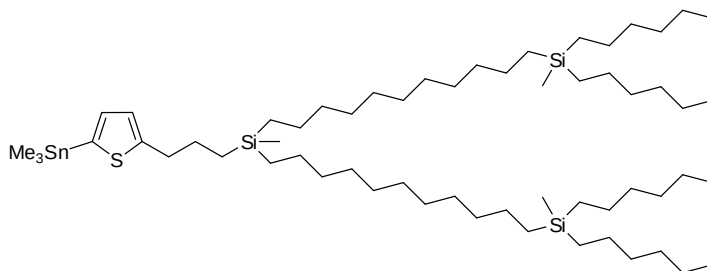
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.99 (d, ³J(3,4) = 3.2 Hz, 1H, H3), 6.87 (d, ³J(4,3) = 3.1 Hz, 1H, H4), 2.84 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.6 Hz, 2H, ArCH₂), 1.68-1.60 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.30-1.25 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.50 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.41 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.32 (s, 9H, SnCH₃), -0.09 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

2-Trimethylstannyl-5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)thiophen (Sn1TB)

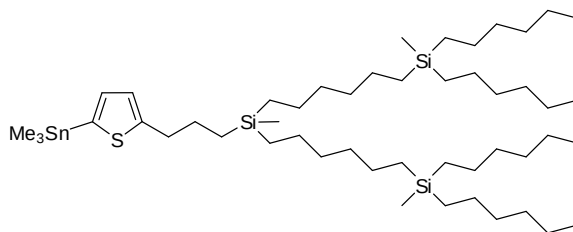


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 6.87 (d, $^3J(4,3)$ = 3.1 Hz, 1H, H4), 2.83 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.8 Hz, 2H, ArCH_2), 1.67-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.39-1.25 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.55-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.43 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.32 (s, 9H, SnCH_3), -0.11 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

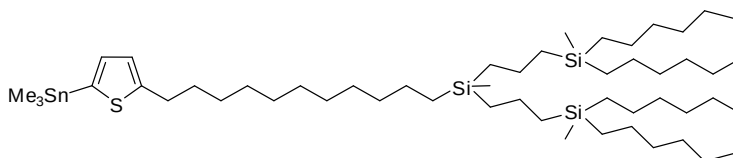
2-Trimethylstannyl-5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)thiophen (Sn1TC)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 6.87 (d, $^3J(4,3)$ = 3.1 Hz, 1H, H4), 2.84 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 2H, ArCH_2), 1.70-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.27-1.25 (m, 68H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.7 Hz, 12H, CH_3), 0.59-0.55 (m, 2H, CH_2Si), 0.48-0.45 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.32 (s, 9H, SnCH_3), -0.08 (s, 3H, SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

2-Trimethylstannyl-5-(3-(bis(6-dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)thiophen (Sn1TD)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 6.88 (d, $^3J(4,3)$ = 3.2 Hz, 1H, H4), 2.84 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.68-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.30-1.18 (m, 48H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.4 Hz, 12H, CH_3), 0.58-0.54 (m, 2H, SiCH_2), 0.45-0.40 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.32 (s, 9H, SnCH_3), -0.10 (s, 3H SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

2-Trimethylstannyl-5-(11-(bis(3-dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)thiophen (Sn1TE)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.99 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 6.88 (d, $^3J(4,3)$ = 3.1 Hz, 1H, H4), 2.83 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.7 Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.32-1.25 (m, 52H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.43 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.32 (s, 9H, SnCH_3), -0.11 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung borolanylfunktionalisierter Monothiophenderivate

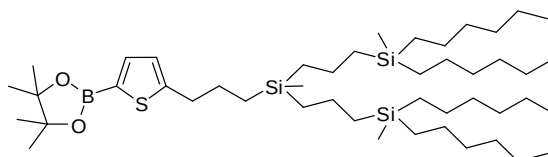
1 Äquivalent 1TR wurde in THF (abs.) gelöst, auf -78°C gekühlt und 1.2 Äquivalente n-BuLi zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 1 h bei -78°C und anschließend 1 h bei RT weitergerührt. Danach wurde erneut auf -78°C gekühlt, 1.5 Äquivalente 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zugegeben und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiteren 15 h bei RT wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, das entstandene Gemisch mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden im Anschluss mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Die auf diese Weise synthetisierten Monothiophenderivate wurden als farblose Öle erhalten und ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Die jeweiligen Ansatzgrößen können Tabelle 7.2 entnommen werden.

Tabelle 7.2 Ansatzgrößen bei der Darstellung der Verbindungen Bor1TA bis Bor1TE. ¹ 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan.

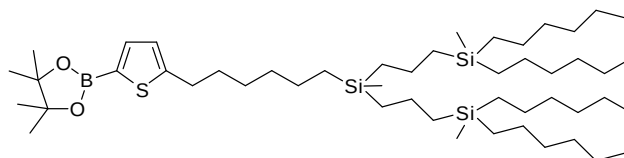
Produkt	1TR		n-BuLi		Borolan ¹		THF	Ausbeute	
	m [g]		V [mL]		V [mL]		V [mL]	[g]	
	(n [mmol])		(n [mmol])		(n [mmol])			(%)	
Bor1TA	2.50	(3.68)	1.77	(4.42)	1.13	(5.52)	20	2.80	(95)
Bor1TB	2.50	(3.47)	1.66	(4.16)	1.06	(5.20)	20	2.85	(97)
Bor1TC	5.00	(5.53)	2.66	(6.64)	1.69	(8.30)	30	5.60	(98)
Bor1TD	2.50	(3.27)	1.57	(3.93)	1.00	(4.91)	20	2.75	(94)
Bor1TE	3.00	(3.79)	1.82	(4.55)	1.16	(5.68)	20	3.42	(98)

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-5-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)thiophen (Bor1TA)



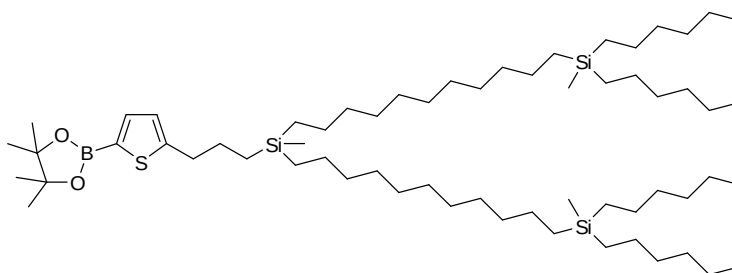
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (d, $^3J(3,4)$ = 3.4 Hz, 1H, H3), 6.83 (d, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 2.83 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 2H, ArCH_2), 1.68-1.60 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.31 (s_{br} , 12H, BOCCH_3), 1.30-1.21 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.56-0.49 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 8H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s, 3H, SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)thiophen (Bor1TB)



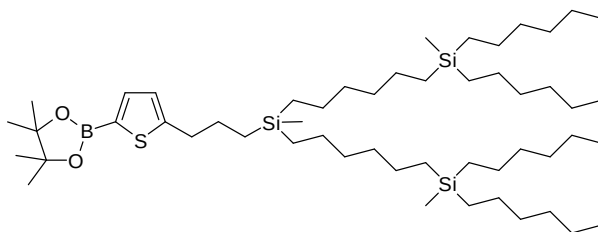
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (d, $^3J(3,4)$ = 3.4 Hz, 1H, H3), 6.84 (d, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 2.83 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.31 (s_{br} , 12H, BOCCH_3), 1.30-1.22 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.42 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.11 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)thiophen (Bor1TC)



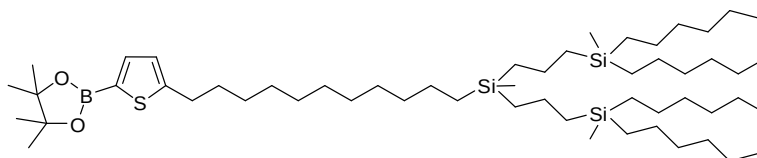
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (d, $^3J(3,4)$ = 3.4 Hz, 1H, H3), 6.84 (d, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 2.83 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 2H, ArCH_2), 1.68-1.60 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.31 (s_{br} , 12H, BOCCH_3), 1.30-1.21 (m, 68H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.56-0.52 (m, 2H, CH_2Si), 0.47-0.43 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s_{br} , 3H, SiCH_3), -0.11 (s_{br} , 6H, SiCH_3) ppm.

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)thiophen (Bor1TD)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (d, $^3J(3,4)$ = 3.4 Hz, 1H, H3), 6.84 (d, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 2.83 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 2H, ArCH_2), 1.66-1.60 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.31 (s_{br} , 12H, BOCCH_3), 1.30-1.22 (m, 48H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.56-0.52 (m, 2H, CH_2Si), 0.47-0.43 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s_{br} , 3H, SiCH_3), -0.11 (s_{br} , 6H, SiCH_3) ppm.

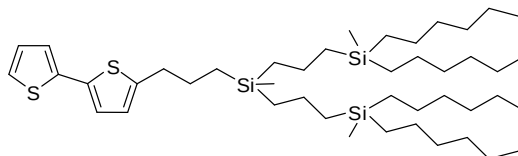
2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-5-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)thiophen (Bor1TE)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (d, $^3J(3,4)$ = 3.4 Hz, 1H, H3), 6.84 (d, $^3J(4,3)$ = 3.4 Hz, 1H, H4), 2.83 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.31 (s_{br} , 12H, BOCCH_3), 1.30-1.18 (m, 52H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.43 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.11 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

7.4.2 Bithiophenderivate

5-(3-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2'-bithiophen (2TA)



2-Bromthiophen (0.50 mL, 5.16 mmol) und Sn1TA (3.96 g, 4.70 mmol) wurden in 25 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Anschließend wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (271.0 mg, 0.24 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 50 mL Diethylether hinzugefügt und der Ansatz mit Wasser gewaschen (3 $\times$). Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{Cyclohexan}$, $R_f = 0.62$). 2TA konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (2.20 g, 62%).

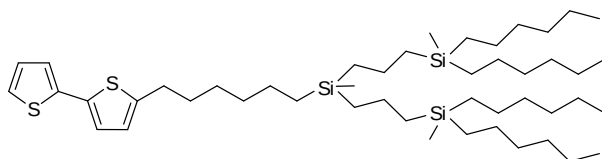
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.14 (dd, $^3J(5',4') = 5.2$ Hz, $^4J(5',3') = 1.1$ Hz, 1H, H5'), 7.07 (dd, $^3J(3',4') = 3.5$ Hz, $^4J(3',5') = 1.1$ Hz, 1H, H3'), 6.96 (dd, $^3J(4',5') = 5.2$ Hz, $^3J(4',3') = 3.6$ Hz, 1H, H4'), 6.96 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.65 (d, $^3J(4,3) = 3.5$ Hz, 1H, H4), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.33-1.22 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 0.59-0.51 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.43 (m, 8H, CH_2SiCH_2), -0.07 (s, 3H, SiCH_3), -0.10 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.29, 138.11, 134.93, 127.78, 124.90, 123.81, 123.49, 123.09, 34.29, 33.66, 31.78, 26.61, 22.80, 18.63, 14.34, 14.08, 14.00, -4.89 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{S}_2\text{Si}_3)$: 760.5; gef.: $m/z = 760.6$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{S}_2\text{Si}_3)$: C 69.40, H 11.12; gef.: C 69.40, H 10.96.

5-(6-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2'-bithiophen (2TB)



2-Bromthiophen (0.42 mL, 4.37 mmol) und Sn1TB (3.68 g, 4.16 mmol) wurden in 25 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Anschließend wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (240.0 mg, 0.21 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, $R_f = 0.72$). 2TB konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (2.65 g, 79%).

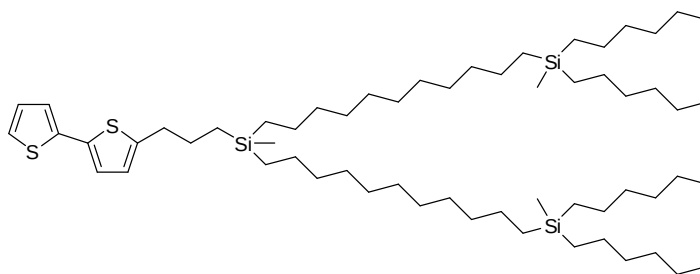
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14$ (dd, $^3J(5',4') = 5.1$ Hz, $^4J(5',3') = 1.1$ Hz, 1H, H5'), 7.07 (dd, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, $^4J(3',5') = 1.1$ Hz, 1H, H3'), 6.96 (dd, $^3J(4',5') = 5.5$ Hz, $^3J(4',3') = 3.6$ Hz, 1H, H4'), 6.96 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.65 (d, $^3J(4,3) = 3.5$ Hz, 1H, H4), 2.76 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.67-1.64 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.35-1.26 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 12 H, CH_3), 0.55-0.51 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.44 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s_{br} , 9H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.52, 138.14, 134.91, 127.79, 124.80, 123.82, 123.52, 123.11, 33.65, 31.78, 30.35, 29.01, 24.07, 22.80, 19.02, 18.98, 14.32, 14.22, 14.14, -4.80, -4.87$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{47}\text{H}_{90}\text{S}_2\text{Si}_3)$: 802.6; gef.: $m/z = 802.6$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{47}\text{H}_{90}\text{S}_2\text{Si}_3)$: C 70.25, H 11.29, S 7.98; gef.: C 70.31, H 11.14, S 7.78.

5-(3-(Bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2'-bithiophen (2TC)



Route A:

2.24 g Sn1TC (2.10 mmol) und 0.21 mL (2.2 mmol) 2-Bromthiophen wurden in 20 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Anschließend wurden 146.0 mg (0.13 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zugegeben und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Erreichen von RT wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgel (n-Hexan) filtriert und danach säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, $R_f = 0.80$). 2TC konnte als farbloses Öl isoliert werden (0.76 g, 37%).

Route B:

Bor1TC (1.2 g, 1.2 mmol), 2-Bromthiophen (0.1 mL, 1.2 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (24.9 mg, 0.024 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (14.0 mg, 0.047 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg (3.0 mL, 5.9 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde danach mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit Diethylether (3× 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$), $R_f = 0.65$). 2TC konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (0.9 g, 80%).

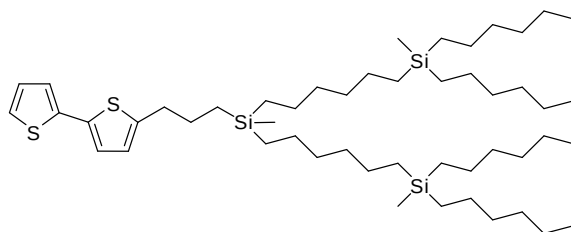
¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14$ (dd, $^3J(5',4') = 5.1$ Hz, $^4J(5',3') = 1.2$ Hz, 1H, H5'), 7.08 (dd, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, $^4J(3',5') = 1.1$ Hz, 1H, H3'), 6.97 (dd, $^3J(4',5') = 5.2$ Hz, $^3J(4',3') = 3.6$ Hz, 1H, H4'), 6.96 (d, $^3J(3,4) = 3.2$ Hz, 1H, H3), 6.65 (d, $^3J(4,3) = 3.5$ Hz, 1H, H4), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.26-1.24 (m, 68H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 0.59-0.54 (m, 2H, CH_2Si), 0.49-0.44 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 3H, SiCH_3), -0.10 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.31, 138.13, 134.96, 127.79, 124.97, 123.80, 123.48, 123.08, 34.28, 34.00, 33.99, 33.67, 31.77, 29.95, 29.83, 29.56, 26.56, 24.08, 24.04, 22.81, 14.33, 14.03, 13.92, 13.77, -4.98, -5.02$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{60}\text{H}_{116}\text{S}_2\text{Si}_3)$: 984.8; gef.: $m/z = 984.9$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{60}\text{H}_{116}\text{S}_2\text{Si}_3)$: C 73.09, H 11.86, S 6.50; gef.: C 73.26, H 11.83, S 6.33.

5-(3-(Bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2'-bithiophen (2TD)



Route A:

1.82 g Sn1TD (1.96 mmol) und 0.21 mL (2.16 mmol) 2-Bromthiophen wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Anschließend wurden 113.0 mg (0.10 mmol)

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zugegeben und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Erreichen von RT wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgel (Cyclohexan) filtriert und danach säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{Cyclohexan}$, $R_f = 0.64$). 2TD konnte als farbloses Öl isoliert werden (1.13 g, 68%).

Route B:

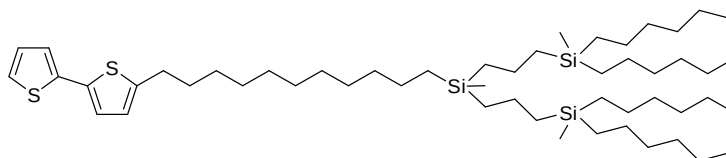
Bor1TD (0.70 g, 0.79 mmol), 2-Bromthiophen (0.08 mL, 0.83 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (16.0 mg, 0.016 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (11.0 mg, 0.039 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (1.97 mL, 3.94 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde danach mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht und mit Diethylether (3× 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (10/1; v/v)), $R_f = 0.78$). 2TD konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (0.51 g, 77%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14$ (dd, $^3J(5',4') = 5.1$ Hz, $^4J(5',3') = 1.1$ Hz, 1H, H5'), 7.08 (dd, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, $^4J(3',5') = 1.1$ Hz, 1H, H3'), 6.97 (dd, $^3J(4',5') = 5.2$ Hz, $^3J(4',3') = 3.2$ Hz, 1H, H4'), 6.96 (d, $^3J(3,4) = 3.2$ Hz, 1H, H3), 6.65 (d, $^3J(4,3) = 3.5$ Hz, 1H, H4), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.25 (s_{br}, 48H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 0.59-0.54 (m, 2H, CH_2Si), 0.49-0.43 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 3H, SiCH_3), -0.10 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.32, 138.12, 134.94, 127.79, 124.96, 123.82, 123.49, 123.09, 34.29, 33.67, 33.63, 33.62, 31.77, 26.57, 24.04, 24.00, 23.97, 22.81, 14.33, 14.03, 13.92, 13.78, -4.98, -5.04$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{50}\text{H}_{96}\text{S}_2\text{Si}_3$): 844.6; gef.: $m/z = 844.4$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{50}\text{H}_{96}\text{S}_2\text{Si}_3$): C 71.01, H 11.44, S 7.58; gef.: C 71.15, H 11.42, S 7.56.

5-(11-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2'-bithiophen (2TE)

Bor1TE (0.98 g, 1.07 mmol), 2-Bromthiophen (0.11 mL, 1.12 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (22.0 mg, 0.021 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (12.0 mg, 0.043 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (2.67 mL, 5.34 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde danach mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit Diethylether (3× 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (10/1; v/v)), $R_f = 0.70$). 2TE konnte als farbloses Öl elementaranalysenrein isoliert werden (0.68 g, 69%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14$ (dd, $^3J(5',4') = 5.1$ Hz, $^4J(5',3') = 1.1$ Hz, 1H, H5'), 7.07 (dd, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, $^4J(3',5') = 1.1$ Hz, 1H, H3'), 6.97 (dd, $^3J(4',5') = 5.6$ Hz, $^3J(4',3') = 3.6$ Hz, 1H, H4'), 6.96 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.65 (d, $^3J(4,3) = 3.5$ Hz, 1H, H4), 2.76 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.70-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.32-1.25 (s_{br} , 52H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 0.59-0.54 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.49-0.43 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.52, 138.11, 134.87, 127.80, 124.81, 123.82, 123.50, 123.09, 34.02, 33.66, 31.77, 30.31, 29.87, 29.81, 29.75, 29.58, 29.55, 29.26, 24.15, 24.06, 22.80, 18.94, 16.64, 14.33, 14.17, 14.10, -4.80, -4.89$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{52}\text{H}_{100}\text{S}_2\text{Si}_3)$: 872.7; gef.: $m/z = 872.7$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{52}\text{H}_{100}\text{S}_2\text{Si}_3)$: C 71.48, H 11.54, S 7.34; gef.: C 71.66, H 11.56, S 7.20.

Metallierte Bithiophenderivate

Zur Darstellung höherer Homologer sowie α,ω -substituierter Oligothiophene wurden die Bithiophenderivate 2TA bis 2TE entsprechend funktionalisiert. Die stannylierten bzw.

boronsäureesterfunktionalisierten Verbindungen wurden als Zwischenstufen nicht über ^1H -spektroskopische Untersuchungen hinaus charakterisiert. Alle Synthesen wurden nach einer allgemeinen Synthesevorschrift durchgeführt.

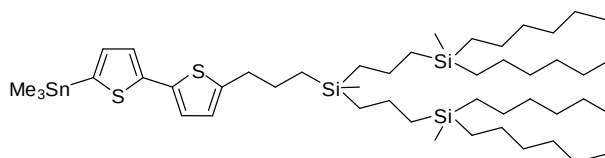
Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung stannylierter Bithiophenderivate

1 Äquivalent 2TR wurde in THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 1.4 Äquivalente n-BuLi zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 10 min bei 0 °C und nachfolgend 1 h bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wurde erneut auf 0 °C gekühlt, mit einer Lösung aus 1.4 Äquivalenten SnMe₃Cl in THF (abs.) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene, ölige Rohprodukt Sn2TR ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt. Für alle Reaktionen verlief der Umsatz quantitativ. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Die jeweiligen Ansatzgrößen können Tabelle 7.3 entnommen werden.

Tabelle 7.3 Ansatzgrößen zur Darstellung der Verbindungen Sn2TA bis Sn2TE.

Produkt	2TR		n-BuLi		SnMe ₃ Cl		THF
	m [g] (n [mmol])		V [mL] (n [mmol])		m [g] (n [mmol])		V [mL]
Sn2TA	2.10	(2.76)	1.54	(3.86)	0.77	(3.86)	15 + 3
Sn2TB	1.40	(1.74)	0.98	(2.44)	0.49	(2.44)	15 + 3
Sn2TC	0.79	(0.74)	0.41	(1.04)	0.21	(1.04)	12 + 2
Sn2TD	0.51	(0.60)	0.34	(0.84)	0.17	(0.84)	10 + 2
Sn2TE	0.51	(0.59)	0.33	(0.82)	0.16	(0.82)	8 + 2

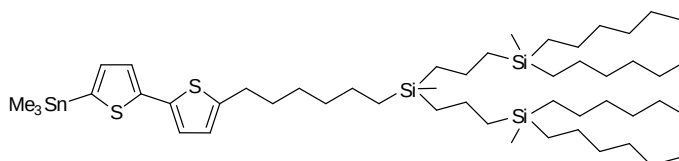
5-Trimethylstannyl-5'-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2'-bithiophen (Sn2TA)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (d, ³J(3,4) = 3.3 Hz, 1H, H3), 7.04 (d, ³J(4,3) = 3.3 Hz, 1H, H4), 6.95 (d, ³J(3',4') = 3.5 Hz, 1H, H3'), 6.64 (d, ³J(4',3') = 3.5 Hz, 1H, H4'), 2.77 (t,

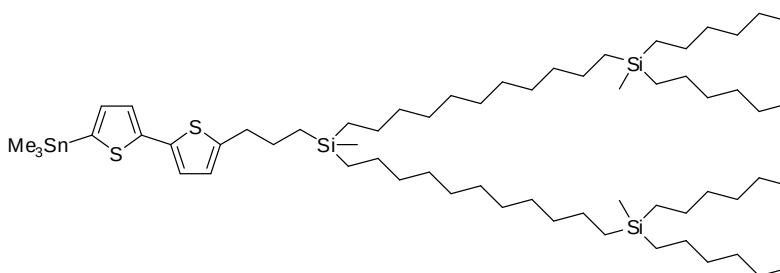
$^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, ArCH_2), 1.68-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.32-1.25 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 0.57-0.50 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.46-0.40 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.35 (s, 9H, SnCH_3), -0.08 (s, 3H, SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

5-Trimethylstannyl-5'-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2'-bithiophen (Sn2TB)



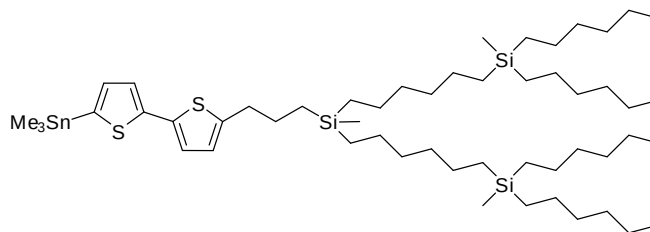
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (d, $^3J(3,4) = 3.3 \text{ Hz}$, 1H, H3), 7.04 (d, $^3J(4,3) = 3.3 \text{ Hz}$, 1H, H4), 6.94 (d, $^3J(3',4') = 3.5 \text{ Hz}$, 1H, H3'), 6.64 (d, $^3J(4',3') = 3.5 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 2.75 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, ArCH_2), 1.68-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.29-1.22 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.46-0.41 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.35 (s, 9H, SnCH_3), -0.08 (s_{br} , 3H, SiCH_3), -0.11 (s_{br} , 6H, SiCH_3) ppm.

5-Trimethylstannyl-5'-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2'-bithiophen (Sn2TC)



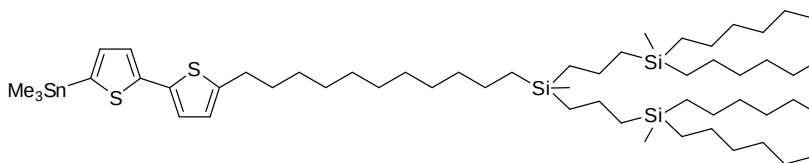
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (d, $^3J(3,4) = 3.3 \text{ Hz}$, 1H, H3), 7.04 (d, $^3J(4,3) = 3.3 \text{ Hz}$, 1H, H4), 6.95 (d, $^3J(3',4') = 3.5 \text{ Hz}$, 1H, H3'), 6.64 (d, $^3J(4',3') = 3.5 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, ArCH_2), 1.67-1.59 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.24 (s_{br} , 68H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 0.57-0.53 (m, 2H, CH_2Si), 0.46-0.42 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.35 (s, 9H, SnCH_3), -0.09 (s, 3H, SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

5-Trimethylstannyl-5'-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2'-bithiophen (Sn2TD)



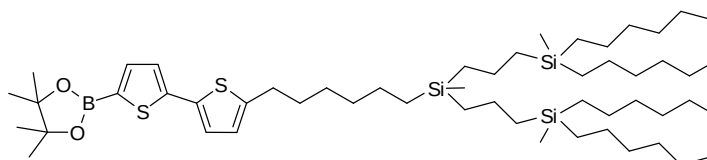
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.18 (d, $^3J(3,4)$ = 3.3 Hz, 1H, H3), 7.04 (d, $^3J(4,3)$ = 3.3 Hz, 1H, H4), 6.95 (d, $^3J(3',4')$ = 3.5 Hz, 1H, H3'), 6.64 (d, $^3J(4',3')$ = 3.5 Hz, 1H, H4'), 2.76 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.3 Hz, 2H, ArCH_2), 1.67-1.59 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.25 (s_{br} , 48H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.57-0.53 (m, 2H, CH_2Si), 0.46-0.42 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.35 (s, 9H, SnCH_3), -0.09 (s, 3H, SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

5-Trimethylstannyl-5'-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2'-bithiophen (Sn2TE)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.18 (d, $^3J(3,4)$ = 3.3 Hz, 1H, H3), 7.04 (d, $^3J(4,3)$ = 3.3 Hz, 1H, H4), 6.95 (d, $^3J(3',4')$ = 3.5 Hz, 1H, H3'), 6.64 (d, $^3J(4',3')$ = 3.6 Hz, 1H, H4'), 2.75 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 2H, ArCH_2), 1.68-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.25 (s_{br} , 52H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.35 (s, 9H, SnCH_3), -0.11 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-5'-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2'-bithiophen (Bor2TB)

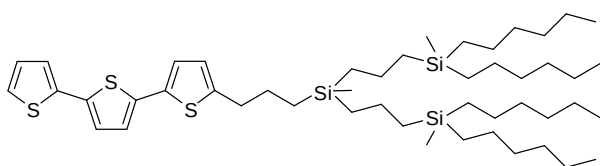


2TB (1.50 g, 1.87 mmol) wurde in 12 mL THF (abs.) gelöst, auf -78 °C gekühlt und n-BuLi (0.82 mL, 2.05 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 80 min bei -78 °C und anschließend 30 min bei RT weitergerührt. Danach wurde erneut auf -78 °C gekühlt, 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0.46 mL, 2.26 mmol) zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiteren 3 h bei RT wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht und das entstandene Gemisch mehrmals mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert. Auf weitere Aufreinigungsschritte wurde verzichtet, da eine einsetzende Blaufärbung des Reaktionsgemisches die beginnende Zersetzung des Produktes anzeigte. Der Umsatz wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt und das blaue, ölige Rohprodukt unmittelbar in die nächste Stufe eingesetzt (1.30 g, 75%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.48 (d, $^3J(3,4)$ = 3.6 Hz, 1H, H3), 7.13 (d, $^3J(4,3)$ = 3.5 Hz, 1H, H4), 7.02 (d, $^3J(3',4')$ = 3.5 Hz, 1H, H3'), 6.66 (d, $^3J(4',3')$ = 3.2 Hz, 1H, H4'), 2.76 (t, $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.68-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.33 (s_{br} , 12H, BOCCH_3), 1.28-1.22 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ = 6.7 Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.46-0.43 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.11 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

7.4.3 Terthiophenderivate

5-(3-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)methylsilyl)popyl)-2,2':5',2''-terthiophen (3TA)



Route A:

5-Brom-2,2'-bithiophen (1.08 g, 4.42 mmol) und Sn1TA (3.72 g, 4.42 mmol) wurden in 25 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Anschließend wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (255.0 mg, 0.22 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl_3 versetzt und mit H_2O gewaschen. Danach wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{Cyclohexan}$, R_f = 0.79). 3TA konnte als gelbliches Öl isoliert werden (2.63 g, 71%).

Route B:

Bor1TA (1.48 g, 1.80 mmol), 5-Brom-2,2'-bithiophen (0.44 g, 1.80 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (37.0 mg, 0.036 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (21.0 mg, 0.072 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (4.50 mL, 9.00 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht und mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, $R_f = 0.73$). 3TA konnte als gelbliches Öl elementaranalysenrein isoliert werden (1.25 g, 82%).

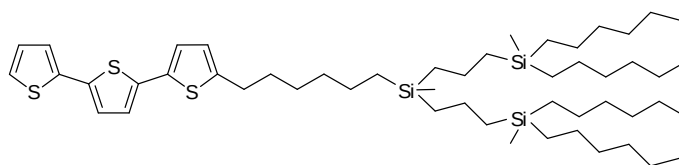
¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19$ (dd, $^3J(5'',4'') = 5.1$ Hz, $^4J(5'',3'') = 1.1$ Hz, 1H, H5''), 7.14 (dd, $^3J(3'',4'') = 3.6$ Hz, $^4J(3'',5'') = 1.1$ Hz, 1H, H3''), 7.04 (d, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, 1H, H3' od. H4'), 7.00 (dd, $^3J(4'',5'') = 5.1$ Hz, $^3J(4'',3'') = 3.6$, 1H, H4''), 6.98 (d, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.97 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.66 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.79 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.29 (s_{br}, 36H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 0.59-0.51 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.48-0.44 (m, 8H, CH_2SiCH_2), -0.07 (s, 3H SiCH_3), -0.10 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.53, 137.46, 136.97, 135.60, 134.66, 127.97, 125.04, 123.61, 123.59, 123.48, 34.32, 33.66, 31.78, 26.60, 24.06, 22.81, 18.94, 18.89, 18.63, 14.33, 14.08, 13.99, -4.87, -4.90$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{48}\text{H}_{86}\text{S}_3\text{Si}_3$): 842.5; gef.: $m/z = 842.6$ [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{48}\text{H}_{86}\text{S}_3\text{Si}_3$): C 68.34, H 10.27, S 11.40; gef.: C 68.64, H 10.35, S 11.10.

5-(6-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2''-terthiophen (3TB)



Route A:

5-Brom-2,2'-bithiophen (0.7 g, 2.9 mmol) und Sn1TB (2.0 g, 2.8 mmol) wurden in 25 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Anschließend wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (160.0 mg, 0.14 mmol)

zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan/Toluol}$ (6/1; v/v), $R_f = 0.89$). 3TB konnte als gelbliches Öl elementaranalysenrein isoliert werden (1.9 g, 75%).

Route B:

Bor1TB (2.37 g, 2.80 mmol), 5-Brom-2,2'-bithiophen (0.69 g, 2.80 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (92.0 mg, 0.089 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (51.0 mg, 0.18 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (7.00 mL, 14.00 mmol, 2.0 mol L^{-1} , 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit Diethylether (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, $R_f = 0.74$). 3TB konnte als gelbliches Öl elementaranalysenrein isoliert werden (1.99 g, 80%).

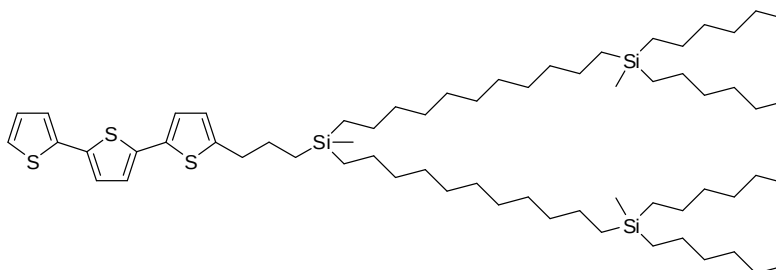
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (dd, $^3J(5'',4'') = 5.1$ Hz, $^4J(5'',3'') = 1.1$ Hz, 1H, H5''), 7.13 (dd, $^3J(3'',4'') = 3.6$ Hz, $^4J(3'',5'') = 1.1$ Hz, 1H, H3''), 7.03 (d, $^3J(3',4') = 3.7$ Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.99 (dd, $^3J(4'',5'') = 5.1$ Hz, $^3J(4'',3'') = 3.6$, 1H, H4''), 6.97 (d, $^3J(3',4') = 3.8$ Hz, 1H, H3' od. H4') 6.96 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.66 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.5$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.63 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.37-1.22 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.51 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.43 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s, 3H SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.76, 137.45, 136.97, 135.62, 134.60, 127.98, 124.94, 124.40, 124.39, 123.62, 123.49, 33.66, 31.77, 31.75, 30.38, 29.00, 24.06, 22.80, 18.94, 18.64, 14.33, 14.19, 14.10, 13.99, -4.82, -4.89$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{51}\text{H}_{92}\text{S}_3\text{Si}_3)$: 884.6; gef.: $m/z = 884.5$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{51}\text{H}_{92}\text{S}_3\text{Si}_3)$: C 69.16, H 10.47, S 10.86; gef.: C 69.37, H 10.39, S 10.67.

5-(3-(Bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5,2''-terthiophen (3TC)



Route A:

Sn1TC (2.73 g, 2.56 mmol), 5-Brom-2,2'-bithiophen (0.63 g, 2.56 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (148.0 mg, 0.13 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (n-Hexan). Im Anschluss erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 /n-Hexan, $R_f = 0.53$). 3TC konnte als oranger Feststoff isoliert werden (2.10 g, 77%).

Route B:

Bor1TC (1.20 g, 1.17 mmol), 5-Brom-2,2'-bithiophen (0.29 g, 1.17 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (24.0 mg, 0.023 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (14.0 mg, 0.047 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (2.91 mL, 5.83 mmol, 2.0 mol L^{-1} , 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/DCM (10/1; v/v)), $R_f = 0.77$). 3TC konnte als gelbliches Öl elementaranalysenrein isoliert werden (1.1 g, 84%).

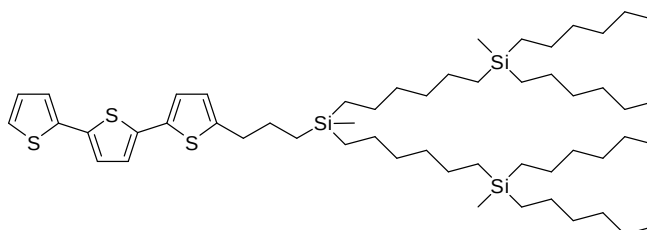
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (dd, $^3J(5'',4'') = 5.1$ Hz, $^4J(5'',3'') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}5''$), 7.14 (dd, $^3J(3'',4'') = 3.6$ Hz, $^4J(3'',5'') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}3''$), 7.04 (d, $^3J(3',4') = 3.8$ Hz, 1H, $\text{H}3'$ od. $\text{H}4'$), 6.99 (dd, $^3J(4'',5'') = 5.2$ Hz, $^3J(4'',3'') = 3.6$, 1H, $\text{H}4''$), 6.98 (d, $^3J(3',4') = 3.8$ Hz, 1H, $\text{H}3'$ od. $\text{H}4'$), 6.97 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, $\text{H}3$), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, $\text{H}4$), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.25 (s_{br} , 68H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 0.59-0.54 (m, 2H, CH_2Si), 0.49-0.43 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 3H SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.55, 137.45, 136.97, 135.61, 134.67, 127.97, 125.11, 124.37, 123.59, 123.46, 34.31, 34.01, 33.67, 31.76, 29.96, 29.83, 29.56, 26.55, 24.07, 24.03, 22.80, 14.33, 14.02, 13.91, 13.76, -4.98, -5.02 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{64}\text{H}_{118}\text{S}_3\text{Si}_3)$: 1066.8; gef.: m/z = 1066.8 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{64}\text{H}_{118}\text{S}_3\text{Si}_3)$: C 71.97, H 11.14, S 9.01; gef.: C 72.23, H 11.16, S 8.83.

5-(3-(Bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthiophen (3TD)



Bor1TD (1.20 g, 1.35 mmol), 5-Brom-2,2'-bithiophen (0.33 g, 1.35 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (28.0 mg, 0.027 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (16.0 mg, 0.054 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (3.37 mL, 6.75 mmol, 2.0 mol L^{-1} , 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht und mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (10/1; v/v)), R_f = 0.76). 3TD konnte als gelbliches Öl elementaranalysenrein isoliert werden (0.74 g, 59%).

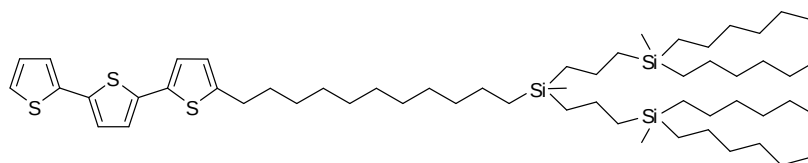
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.18 (dd, $^3J(5'',4'') = 5.1$ Hz, $^4J(5'',3'') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}5''$), 7.14 (dd, $^3J(3'',4'') = 3.6$ Hz, $^4J(3'',5'') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}3''$), 7.04 (d, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, 1H, $\text{H}3'$ od. $\text{H}4'$), 6.99 (dd, $^3J(4'',5'') = 5.2$ Hz, $^3J(4'',3'') = 3.6$, 1H, $\text{H}4''$), 6.98 (d, $^3J(3',4') = 3.6$ Hz, 1H, $\text{H}3'$ od. $\text{H}4'$), 6.97 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, $\text{H}3$), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, $\text{H}4$), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.26 (s_{br} , 48H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 0.59-0.55 (m, 2H, CH_2Si), 0.50-0.44 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.07 (s, 3H SiCH_3), -0.10 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.56, 137.45, 136.97, 135.61, 134.67, 127.97, 125.09, 124.39, 124.37, 123.61, 123.60, 123.47, 34.32, 33.67, 33.63, 33.62, 31.77, 26.56, 24.03, 24.00, 23.97, 22.80, 14.33, 14.02, 13.92, 13.79, -4.98, -5.03 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{S}_3\text{Si}_3)$: 926.6; gef.: m/z = 926.6 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{S}_3\text{Si}_3)$: C 69.90, H 10.65, S 10.37; gef.: C 71.14, H 10.61, S 10.25.

5-(11-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2''-terthiophen (3TE)



Route A:

Sn1TE (3.01 g, 3.16 mmol), 5-Brom-2,2'-bithiophen (0.77 g, 4.42 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (182.0 mg, 0.16 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (n-Hexan). Im Anschluss erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$, R_f = 0.50). 3TE konnte als oranger Feststoff isoliert werden (2.76 g, 91%).

Route B:

Bor1TE (1.20 g, 1.31 mmol), 5-Brom-2,2'-bithiophen (0.32 g, 1.31 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (28.0 mg, 0.027 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (16.0 mg, 0.054 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (3.27 mL, 6.54 mmol, 2.0 mol L^{-1} , 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit Diethylether (3× 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (10/1; v/v)), R_f = 0.76). 3TE konnte als gelbliches Öl elementaranalysenrein isoliert werden (1.08 g, 86%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.18 (dd, $^3J(5'',4'') = 5.1$ Hz, $^4J(5'',3'') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}5''$), 7.13 (dd, $^3J(3'',4'') = 3.6$ Hz, $^4J(3'',5'') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}3''$), 7.03 (d, $^3J(3',4') = 3.7$ Hz, 1H, $\text{H}3'$ od. $\text{H}4'$), 6.99 (dd, $^3J(4'',5'') = 5.1$ Hz, $^3J(4'',3'') = 3.6$, 1H, $\text{H}4''$), 6.97 (d, $^3J(3',4') = 3.8$ Hz, 1H, $\text{H}3'$ od. $\text{H}4'$)

6.96 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.66 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 2H, ArCH₂), 1.70-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.25 (s_{br}, 52H, CH₂), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 12H, CH₃), 0.54-0.50 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.43 (m, 10H, CH₂SiCH₂), -0.11 (s, 9H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.74, 137.44, 136.96, 135.60, 134.59, 127.97, 124.94, 124.38, 124.37, 123.60, 123.48, 34.03, 33.67, 31.78, 30.34, 29.88, 29.82, 29.76, 29.59, 29.56, 29.27, 24.16, 24.06, 22.81, 18.94, 18.65, 14.34, 14.17, 14.10, -4.80, -4.89 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für (C₅₆H₁₀₂S₃Si₃): 954.6; gef.: $m/z = 954.7$ [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₅₆H₁₀₂S₃Si₃): C 70.37, H 10.76, S 10.06; gef.: C 70.72, H 10.52, S 9.93.

Metallierte Terthiophenderivate

Zur Darstellung höherer Homologer sowie α,ω -substituierter Oligothiophene wurden die Terthiophenderivate 3TA bis 3TE entsprechend funktionalisiert. Die stannylierten bzw. boronsäureesterfunktionalisierten Verbindungen wurden als Zwischenstufen nicht über ¹H-spektroskopische Untersuchungen hinaus charakterisiert. Alle Synthesen wurden nach einer allgemeinen Synthesevorschrift durchgeführt.

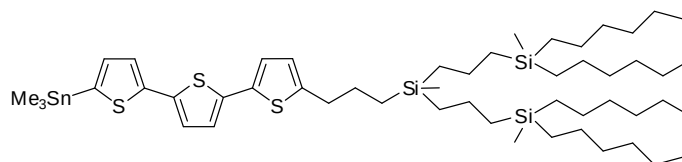
Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung stannylierter Terthiophenderivate

1 Äquivalent 3TR wurde in THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 1.4 Äquivalente n-BuLi zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 10 min bei 0 °C und nachfolgend 1 h bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wurde erneut auf 0 °C gekühlt, mit einer Lösung von 1.4 Äquivalenten SnMe₃Cl in THF (abs.) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene, ölige Rohprodukt Sn3TR ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt. Für alle Reaktionen verlief der Umsatz quantitativ. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Die jeweiligen Ansatzgrößen können Tabelle 7.4 entnommen werden.

Tabelle 7.4 Ansatzgrößen zur Darstellung der Verbindungen Sn3TA bis Sn3TE

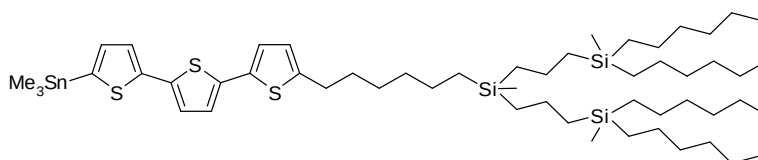
Produkt	3TR		n-BuLi		SnMe ₃ Cl		THF
	m [g] (n [mmol])		V [mL] (n [mmol])		m [g] (n [mmol])		V [mL]
Sn3TA	0.98 (1.16)		0.65 (1.63)		0.32 (1.63)		10 + 2
Sn3TB	0.70 (0.79)		0.44 (1.10)		0.22 (1.10)		10 + 2
Sn3TC	0.79 (0.74)		0.41 (1.04)		0.21 (1.04)		10 + 2
Sn3TD	0.58 (0.62)		0.35 (0.87)		0.17 (0.87)		10 + 2
Sn3TE	1.08 (1.13)		0.63 (1.58)		0.32 (1.58)		8 + 2

5-Trimethylstannyl-5''-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthiophen



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 (d, ³J(3,4) = 3.3 Hz, 1H, H3), 7.06 (d, ³J(4,3) = 3.3 Hz, 1H, H4), 7.02 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.96 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.95 (d, ³J(3'',4'') = 3.6 Hz, H3''), 6.65 (d, ³J(4'',3'') = 3.6 Hz, 1H, H4''), 2.77 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.4 Hz, 2H, ArCH₂), 1.68-1.61 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.27 (s_{br}, 36H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.50 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.46-0.44 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.08 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

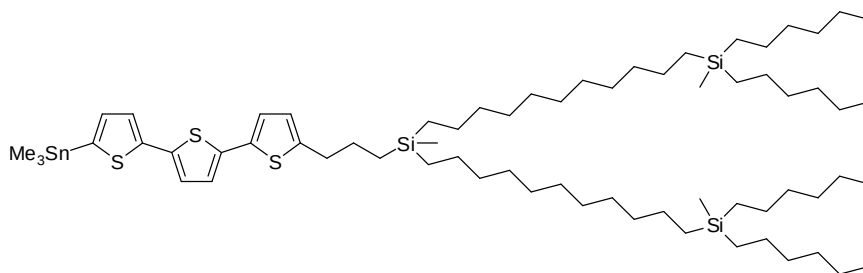
5-Trimethylstannyl-5''-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2''-terthiophen



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 (d, ³J(3,4) = 3.3 Hz, 1H, H3), 7.07 (d, ³J(4,3) = 3.3 Hz, 1H, H4), 7.02 (d, ³J(3',4') = 3.7 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.96 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.95 (d, ³J(3'',4'') = 3.6 Hz, H3''), 6.66 (d, ³J(4'',3'') = 3.6 Hz, 1H, H4''), 2.76 (t, ³J(CH₂,CH₂)

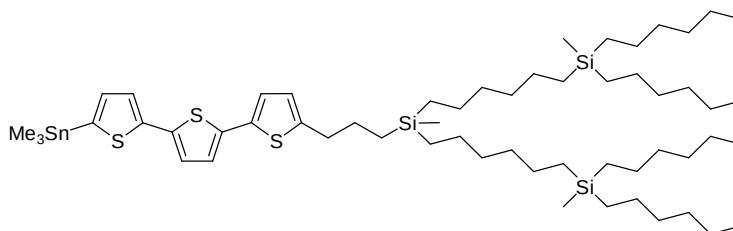
= 7.6 Hz, 2H, ArCH₂), 1.67-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.32-1.18 (m, 42H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.54-0.50 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.46-0.41 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.11 (s, 9H, SiCH₃) ppm.

5-Trimethylstannyl-5''-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthiophen



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 (d, ³J(3,4) = 3.4 Hz, 1H, H3), 7.06 (d, ³J(4,3) = 3.4 Hz, 1H, H4), 7.02 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.97 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.95 (d, ³J(3'',4'') = 3.5 Hz, H3''), 6.65 (d, ³J(4'',3'') = 3.5 Hz, 1H, H4''), 2.78 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.2 Hz, 2H, ArCH₂), 1.70-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.26-1.24 (m, 68H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.50 (m, 2H, CH₂Si), 0.48-0.44 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.07 (s, 3H, SiCH₃), -0.10 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

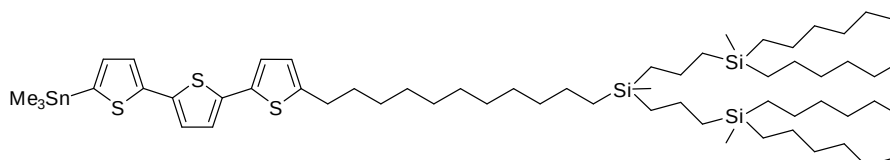
5-Trimethylstannyl-5''-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthiophen



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 (d, ³J(3,4) = 3.4 Hz, 1H, H3), 7.06 (d, ³J(4,3) = 3.4 Hz, 1H, H4), 7.02 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.97 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.95 (d, ³J(3'',4'') = 3.5 Hz, H3''), 6.65 (d, ³J(4'',3'') = 3.5 Hz, 1H, H4''), 2.77 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.4 Hz, 2H, ArCH₂), 1.68-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.25 (s_{br}, 48H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃)

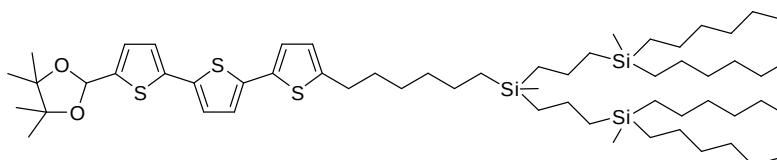
= 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.54 (m, 2H, CH₂Si), 0.49-0.44 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), - 0.08 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

5-Trimethylstannyl-5''-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthiophen



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 (d, ³J(3,4) = 3.5 Hz, 1H, H3), 7.06 (d, ³J(4,3) = 3.6 Hz, 1H, H4), 7.02 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.96 (d, ³J(3',4') = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.94 (d, ³J(3'',4'') = 3.6 Hz, H3''), 6.65 (d, ³J(4'',3'') = 3.5 Hz, 1H, H4''), 2.77 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.7 Hz, 2H, ArCH₂), 1.68-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.25 (s_{br}, 52H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.54-0.50 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.46-0.42 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.11 (s, 9H, SiCH₃) ppm.

5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-5''-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2''-terthiophen (Bor3TE)



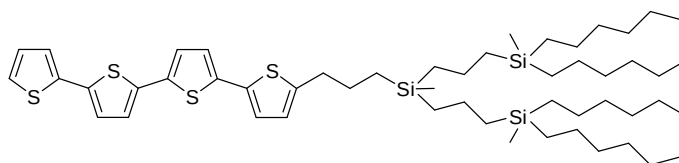
3TB (1.30 g, 1.47 mmol) wurde in 12 mL THF (abs.) gelöst, auf -78 °C gekühlt und n-BuLi (0.65 mL, 1.61 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 45 min bei -78 °C und anschließend 5 min bei RT weitergerührt. Danach wurde erneut auf -78 °C gekühlt, 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0.36 mL, 1.78 mmol) zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiteren 15 h bei RT wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten NH₄Cl-Lsg. gequencht, das entstandene Gemisch mehrmals mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen. Eine einsetzende Grünfärbung des Reaktionsgemisches zeigte die beginnende Zersetzung des Produktes an. Der Umsatz wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

bestimmt und das grüne, ölige Rohprodukt unmittelbar in die nächste Stufe eingesetzt (1.30 g, 88%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.50 (d, $^3J(3,4)$ = 3.6 Hz, 1H, H3), 7.19 (d, $^3J(4,3)$ = 3.6 Hz, 1H, H4), 7.09 (d, $^3J(3',4')$ = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.97 (d, $^3J(3'',4'')$ = 3.6 Hz, H3''), 6.96 (d, $^3J(3',4')$ = 3.6 Hz, 1H, H3' od. H4'), 6.65 (d, $^3J(4'',3'')$ = 3.6 Hz, 1H, H4''), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.68-1.62 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.33 (s_{br} , 12H, BOCCH_3), 1.25 (s_{br} , 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.7 Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.42 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.11 (s_{br} , 9H, SiCH_3) ppm.

7.4.4 Quaterthiophenderivate

5-(3-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (4TA)



Route A:

Sn1TA (2.91 g, 3.46 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (1.13 g, 3.46 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (200.0 mg, 0.17 mmol) wurden in 25 mL entgastem THF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (n-Hexan). Im Anschluss erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/\text{(n-Hexan/Toluol (10/1; v/v))}$), R_f = 0.61). 4TB konnte als oranger Feststoff isoliert werden (2.42 g, 75%).

Route B:

Bor1TA (1.45 g, 1.80 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.59 g, 1.80 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (37.0 mg, 0.036 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (21.0 mg, 0.072 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (3.6 mL, 7.21 mmol, 2.0 mol L^{-1} , 4.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 1.5 h bei 0 °C und nachfolgend 20 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit DCM (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden,

säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (9/1; v/v)), $R_f = 0.48$ und $\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{EtOAc}$ (10/1; v/v)), $R_f = 0.84$). 4TA konnte als orange, viskose Flüssigkeit elementaranalysenrein isoliert werden (1.29 g, 78%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20$ (dd, $^3J(5''',4''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''',3''') = 1.1$ Hz, 1H, H5'''), 7.16 (dd, $^3J(3''',4''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''',5''') = 1.1$ Hz, 1H, H3'''), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.01 (dd, $^3J(4''',5''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''',3''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''), 6.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.6$ Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.6$ Hz, 1H, ArH), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.79 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.71-1.63 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.35-1.25 (m, 36H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 0.60-0.52 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.49-0.45 (m, 8H, CH_2SiCH_2), -0.06 (s, 3H, SiCH_3), -0.09 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

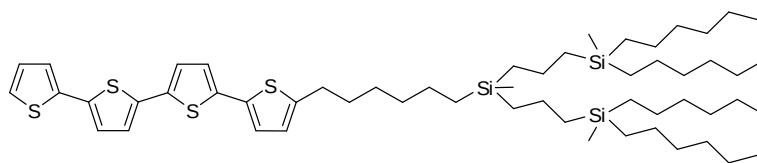
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.71, 137.36, 137.27, 136.37, 136.34, 135.40, 134.69, 128.02, 125.10, 124.64, 124.55, 124.39, 124.20, 123.87, 123.75, 123.64, 34.34, 33.63, 31.80, 26.60, 24.10, 22.80, 19.06, 19.00, 18.70, 14.27, 14.21, 14.13, -4.84$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{S}_4\text{Si}_3)$: 924.5; gef.: $m/z = 924.6$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{S}_4\text{Si}_3)$: C 67.46, H 9.58, S 13.85; gef.: C 67.63, H 9.63, S 13.94.

Schmp.: 20.0 °C

5-(6-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (4TB)



Route A:

Sn1TB (3.68 g, 4.16 mmol), 5-Brom-2,2':5',2'''-terthiophen (1.43 g, 4.37 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (240.0 mg, 0.21 mmol) wurden in 25 mL entgastem THF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (n-Hexan). Im Anschluss erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{Toluol}$ (9/1; v/v)), $R_f = 0.57$). 4TB konnte als oranger Feststoff isoliert werden (2.91 g, 72%).

Route B:

Bor1TB (1.30 g, 1.53 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.50 g, 1.53 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (48.0 mg, 0.046 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (27.0 mg, 0.092 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (3.8 mL, 7.67 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 2.5 h bei 0 °C und nachfolgend 20 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit DCM (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden, säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (9/1; v/v)), $R_f = 0.49$ und $\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{EtOAc}$ (10/1; v/v)), $R_f = 0.83$). 4TB konnte als oranger, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (1.21 g, 81%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20$ (dd, $^3J(5''',4''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''',3''') = 1.1$ Hz, 1H, H5'''), 7.15 (dd, $^3J(3''',4''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''',5''') = 1.1$ Hz, 1H, H3'''), 7.06 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.6$ Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.01 (dd, $^3J(4''',5''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''',3''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''), 6.98 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.70-1.63 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.23 (m, 42H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 0.55-0.51 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.48-0.44 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.09 (s, 3H, SiCH_3), -0.10 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

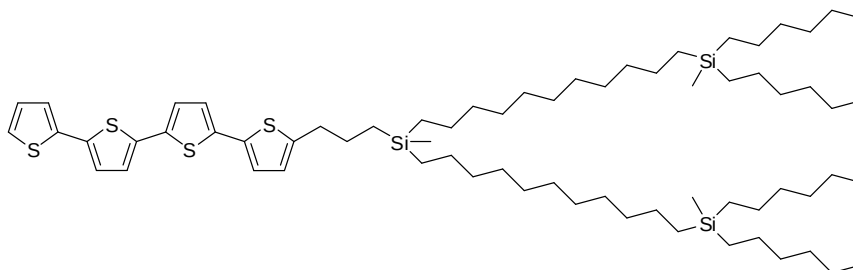
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.71, 137.11, 136.94, 136.37, 136.05, 135.11, 134.38, 128.88, 124.83, 124.46, 124.34, 124.18, 124.00, 123.65, 123.54, 123.41, 33.51, 31.62, 31.59, 30.23, 28.84, 23.90, 22.65, 18.83, 18.79, 18.49, 14.18, 14.03, 13.94, -4.97, -5.04$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{55}\text{H}_{94}\text{S}_4\text{Si}_3$): 966.6; gef.: $m/z = 966.5$ [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{55}\text{H}_{94}\text{S}_4\text{Si}_3$): C 68.25, H 9.79, S 13.25; gef.: C 68.43, H 9.94, S 13.32.

Schmp.: 34.2 °C

5-(3-(Bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (4TC)



Route A:

Sn1TC (3.01 g, 2.82 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.92 g, 2.82 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (163.0 mg, 0.14 mmol) wurden in 25 mL entgastem THF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht und mit CHCl_3 (3× 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{Cyclohexan}/\text{Aceton}$ (10/1; v/v)), $R_f = 0.74$). 4TC wurde als oranger Feststoff erhalten (2.43 g, 75%).

Route B:

Bor1TC (1.30 g, 1.26 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.41 g, 1.26 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (26.0 mg, 0.025 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (15.0 mg, 0.051 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (3.2 mL, 6.31 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 2.5 h bei 0 °C und nachfolgend 20 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht und mit DCM (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden, säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (9/1; v/v)), $R_f = 0.75$ und $\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{EtOAc}$ (10/1; v/v)), $R_f = 0.90$). 4TC konnte als oranger, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (1.10 g, 76%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20$ (dd, $^3J(5''',4''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''',3''') = 1.1$ Hz, 1H, H5'''), 7.15 (dd, $^3J(3''',4''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''',5''') = 1.1$ Hz, 1H, H3'''), 7.06 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.01 (dd, $^3J(4''',5''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''',3''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''), 6.98 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.79 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH₂),

1.69-1.61 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.25 (s_{br}, 68H, CH₂), 0.87 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.55-0.51 (m, 2H, CH₂Si), 0.48-0.44 (m, 16H, CH₂SiCH₂), -0.07 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

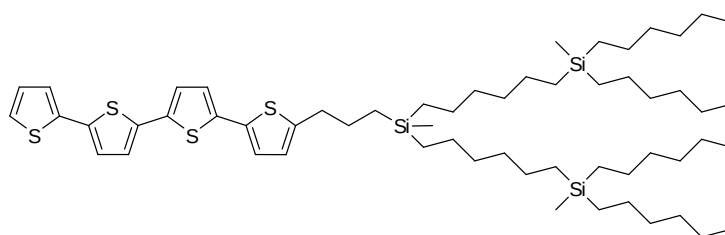
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.69, 137.27, 136.21, 135.28, 134.61, 128.03, 125.16, 124.61, 124.49, 124.33, 124.15, 123.81, 123.69, 123.55, 34.32, 34.01, 34.00, 33.67, 31.77, 29.96, 29.84, 29.57, 26.55, 24.08, 24.03, 22.81, 14.33, 14.02, 13.92, 13.77, -4.98, -5.02 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für (C₆₈H₁₂₀S₄Si₃): 1148.8; gef.: m/z = 1148.9 [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₆₈H₁₂₀S₄Si₃): C 71.01, H 10.52, S 11.15; gef.: C 71.16, H 10.54, S 11.25.

Schmp.: 41.3 °C

5-(3-(Bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (4TD)



Bor1TD (1.30 g, 1.46 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.48 g, 1.46 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (30.0 mg, 0.029 mmol) und HP(tBu)₃BF₄ (17.0 mg, 0.058 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K₂CO₃-Lsg. (3.7 mL, 7.31 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 1.5 h bei 0 °C und nachfolgend 20 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH₄Cl-Lsg. gequenchet und mit DCM (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden, säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt (SiO₂/(n-Hexan/DCM (9/1; v/v)), R_f = 0.59 und SiO₂/(n-Hexan/EtOAc (10/1; v/v)), R_f = 0.90). 4TD konnte als oranger, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (1.0 g, 69%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (dd, ³J(5''',4''') = 5.1 Hz, ⁴J(5''',3''') = 1.1 Hz, 1H, H5'''), 7.15 (dd, ³J(3''',4''') = 3.6 Hz, ⁴J(3''',5''') = 1.1 Hz, 1H, H3'''), 7.06 (d, ³J(H,H) = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, ³J(H,H) = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.01 (dd, ³J(4''',5''') =

5.1 Hz, $^3J(4''', 3''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''), 6.98 (d, $^3J(H, H) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(3, 4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.67 (d, $^3J(4, 3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.79 (t, $^3J(CH_2, CH_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH₂), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.25 (s_{br}, 48H, CH₂), 0.87 (t, $^3J(CH_2, CH_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH₃), 0.59-0.55 (m, 2H, CH₂Si), 0.50-0.43 (m, 16H, CH₂SiCH₂), -0.07 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

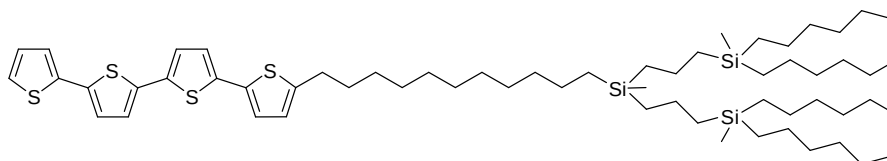
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.69, 137.26, 137.10, 136.20, 135.27, 134.60, 128.04, 125.14, 124.62, 124.50, 124.33, 124.15, 123.81, 123.70, 123.56, 34.33, 33.67, 33.64, 31.77, 26.56, 24.04, 24.00, 23.97, 22.81, 14.33, 14.02, 13.92, 13.78, -4.98, -5.03 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(C_{58}H_{100}S_4Si_3)$: 1008.6; gef.: $m/z = 1008.7 [M]^+$.

Elementaranalyse ber. für (C₅₈H₁₀₀S₄Si₃): C 68.98, H 9.98, S 12.70; gef.: C 69.24, H 9.99, S 12.74.

Schmp.: 33.9 °C

5-(11-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (4TE)



Route A:

Sn1TE (3.03 g, 3.27 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (1.07 g, 3.27 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (189.0 mg, 0.16 mmol) wurden in 25 mL entgastem THF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit n-Hexan versetzt und über Kieselgel filtriert (n-Hexan). Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂/(n-Hexan/Toluol (10/1; v/v)), R_f = 0.41). 4TE konnte als oranger Feststoff isoliert werden (2.34 g, 71%).

Route B:

Bor1TE (1.20 g, 1.31 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.43 g, 1.31 mmol), Pd₂(dba)₃*CHCl₃ (27.0 mg, 0.026 mmol) und HP(tBu)₃BF₄ (15.0 mg, 0.052 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K₂CO₃-Lsg. (3.3 mL, 6.54 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 1.5 h bei 0 °C und nachfolgend 20 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH₄Cl-Lsg. gequenchet und mit DCM (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden, säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM})$ (9/1; v/v), $R_f = 0.52$ und $\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{EtOAc})$ (10/1; v/v), $R_f = 0.81$). 4TE konnte als oranger, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.97 g, 71%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20$ (dd, $^3J(5''',4''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''',3''') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}5'''$), 7.15 (dd, $^3J(3''',4''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''',5''') = 1.1$ Hz, 1H, $\text{H}3'''$), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.01 (dd, $^3J(4''',5''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''',3''') = 3.6$ Hz, 1H, $\text{H}4'''$), 6.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(3,4,\text{H}) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.70-1.63 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.26 (m, 52H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 0.55-0.51 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.43 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.88, 137.26, 137.09, 136.20, 135.27, 134.53, 128.04, 124.99, 124.62, 124.45, 124.34, 124.16, 123.81, 123.70, 123.57, 34.03, 33.67, 31.78, 30.36, 29.88, 29.82, 29.75, 29.59, 29.56, 29.27, 24.16, 24.06, 22.81, 19.02, 18.94, 18.64, 14.34, 14.17, 14.09, -4.80, -4.89$ ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{S}_4\text{Si}_3)$: 1036.6; gef.: $m/z = 1036.5$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{S}_4\text{Si}_3)$: C 69.43, H 10.10, S 12.36; gef.: C 69.69, H 10.08, S 12.29.

Schmp.: 79.0 °C

Metallierte Quaterthiophenderivate

Zur Darstellung α,ω -substituierter Undecathiophene wurden die Quaterthiophenderivate 4TA bis 4TE entsprechend funktionalisiert. Die stannylierten Verbindungen wurden als Zwischenstufen nicht über ^1H -spektroskopische Untersuchungen hinaus charakterisiert. Alle Synthesen wurden nach einer allgemeinen Synthesevorschrift durchgeführt.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung stannylierter Quaterthiophenderivate

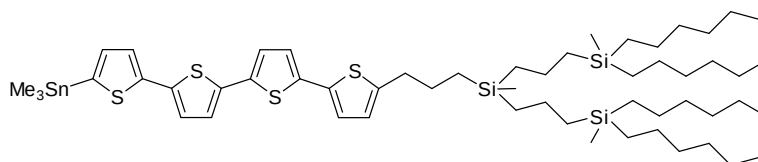
1 Äquivalent 4TR wurde in THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 1.4 Äquivalente n-BuLi zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 15 min bei 0 °C und nachfolgend 1 h bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wurde erneut auf 0 °C gekühlt, mit einer Lösung von 1.4 Äquivalenten SnMe_3Cl in THF (abs.) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Nach

dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene, wachsartige Rohprodukt Sn4TR ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt. Für alle Reaktionen verlief der Umsatz quantitativ. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Die jeweiligen Ansatzgrößen können Tabelle 7.5 entnommen werden.

Tabelle 7.5 Ansatzgrößen zur Darstellung der Verbindungen Sn4TA bis Sn4TE.

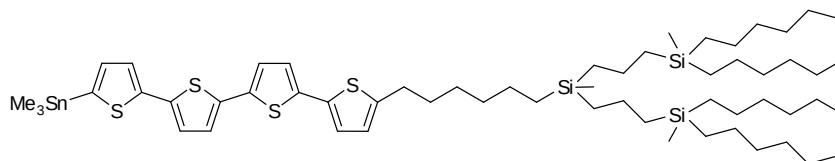
Produkt	4TR		n-BuLi		SnMe ₃ Cl		THF
	m [g] (n [mmol])		V [mL] (n [mmol])		m [g] (n [mmol])		V [mL]
Sn4TA	0.72	(0.78)	0.44	(1.09)	0.22	(1.09)	12 + 2
Sn4TB	0.81	(0.84)	0.47	(1.17)	0.23	(1.17)	12 + 2
Sn4TC	0.74	(0.64)	0.36	(0.90)	0.18	(0.90)	12 + 2
Sn4TD	0.77	(0.76)	0.43	(1.06)	0.21	(1.06)	12 + 2
Sn3TE	0.77	(0.74)	0.42	(1.04)	0.21	(1.04)	12 + 2

5-Trimethylstannyl-5'''-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (Sn4TA)



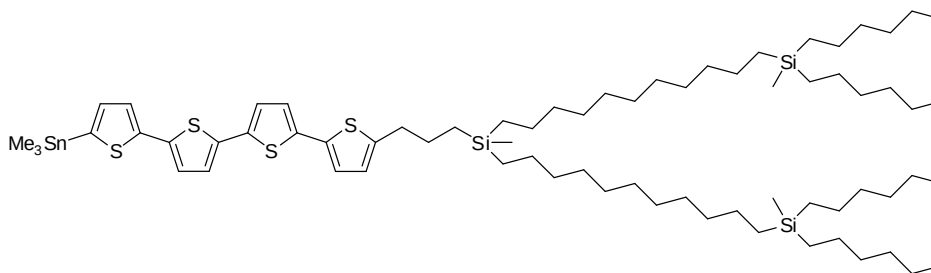
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 7.08 (d, $^3J(4,3)$ = 3.2 Hz, 1H, H4), 7.05 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.02 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, $^3J(3''',4''')$ = 3.6 Hz, 1H, H3'''), 6.66 (d, $^3J(4''',3''')$ = 3.6 Hz, 1H, H4'''), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2)$ = 7.2 Hz, 2H, ArCH₂), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.25 (s_{br}, 36H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.51 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.43 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.07 (s, 3H, SiCH₃), -0.10 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

5-Trimethylstannyl-5'''-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (Sn4TB)



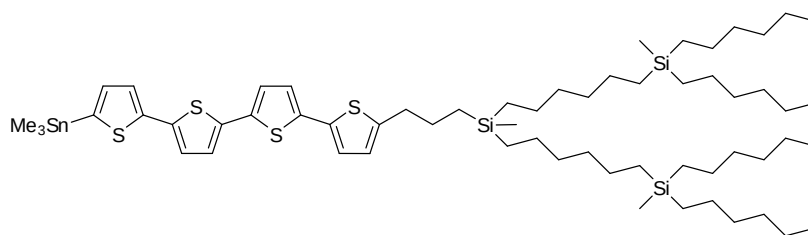
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 7.08 (d, $^3J(4,3)$ = 3.2 Hz, 1H, H4), 7.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, $^3J(3''',4''')$ = 3.6 Hz, 1H, H3'''), 6.66 (d, $^3J(4''',3''')$ = 3.6 Hz, 1H, H4'''), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH₂), 1.68-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.38-1.25 (m, 42H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.50 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.43 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.10 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

5-Trimethylstannyl-5'''-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (Sn4TC)



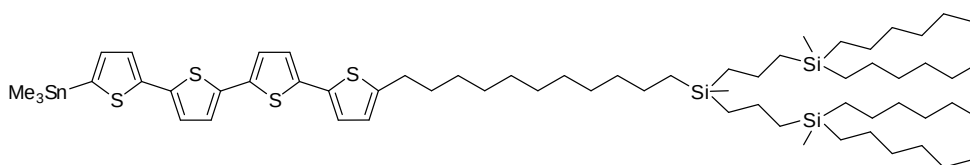
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.25 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 7.07 (d, $^3J(4,3)$ = 3.2 Hz, 1H, H4), 7.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, $^3J(3''',4''')$ = 3.8 Hz, 1H, H3'''), 6.66 (d, $^3J(4''',3''')$ = 3.6 Hz, 1H, H4'''), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.2 Hz, 2H, ArCH₂), 1.67-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.23 (s_{br}, 68H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.54 (m, 2H, CH₂Si), 0.48-0.42 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.09 (s, 3H, SiCH₃), -0.12 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

5-Trimethylstannyl-5'''-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (Sn4TD)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (d, $^3J(3,4)$ = 3.6 Hz, 1H, H3), 7.07 (d, $^3J(4,3)$ = 3.6 Hz, 1H, H4), 7.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, $^3J(3''',4''')$ = 3.6 Hz, 1H, H3'''), 6.66 (d, $^3J(4''',3''')$ = 3.6 Hz, 1H, H4'''), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.2 Hz, 2H, ArCH₂), 1.68-1.61 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.26-1.23 (m, 48H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.54 (m, 2H, CH₂Si), 0.49-0.41 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.08 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

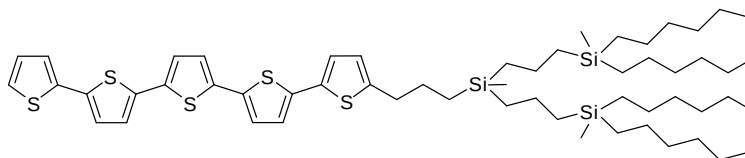
5-Trimethylstannyl-5'''-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (Sn4TE)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (d, $^3J(3,4)$ = 3.2 Hz, 1H, H3), 7.07 (d, $^3J(4,3)$ = 3.2 Hz, 1H, H4), 7.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 7.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, $^3J(3''',4''')$ = 3.6 Hz, 1H, H3'''), 6.66 (d, $^3J(4''',3''')$ = 3.6 Hz, 1H, H4'''), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.4 Hz, 2H, ArCH₂), 1.70-1.62 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.42-1.23 (m, 52H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 0.54-0.50 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.41 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.11 (s, 9H, SiCH₃) ppm.

7.4.5 Quinquethiophenderivate

5-(3-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)- 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen (5TA)



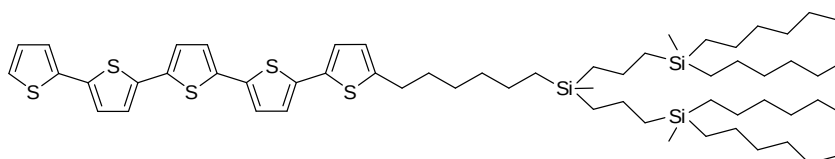
Sn2TA (1.94 g, 2.10 mmol) und 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.69 g, 2.10 mmol) wurden in 10 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Anschließend wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (83.0 mg, 0.07 mmol) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erreichen von RT erfolgte die Zugabe von MeOH (5 mL). Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mehrmals mit MeOH gewaschen und danach aus Aceton umkristallisiert. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde 5TA als oranger Feststoff erhalten (1.78 g, 84%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.21 (dd, $^3J(5''''',4''''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''''',3''''') = 1.0$ Hz, 1H, H5'''''), 7.16 (dd, $^3J(3''''',4''''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''''',5''''') = 1.0$ Hz, 1H, H3'''''), 7.07-7.03 (m, 5H, ArH), 7.01 (dd, $^3J(4''''',5''''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''''',3''''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''''), 6.98 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(3,4) = 3.5$ Hz, 1H, H3), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.5$ Hz, 1H, H4), 2.79 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH₂), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.31-1.25 (m, 36H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.51 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.43 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.07 (s, 3H, SiCH₃), -0.11 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{S}_5\text{Si}_3$): 1006.5; gef.: $m/z = 1006.7$ [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{S}_5\text{Si}_3$): C 66.73, H 9.00; gef.: C 66.63, H 9.02.

5-(6-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)- 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen (5TB)



Bor2TB (1.30 g, 1.40 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.45 g, 1.40 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (43.0 mg, 0.042 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (24.0 mg, 0.084 mmol) wurden in 15

mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (3.5 mL, 6.99 mmol, 2.0 mol L⁻¹, 5.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 1 h bei 0 °C und nachfolgend 20 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten $NaCl$ -Lsg. gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, die Lösung eingengt. Das Reaktionsgemisch wurde mit MeOH (20 mL) versetzt, der entstandene, schwarz-braune Niederschlag abgesaugt und in siedendem Aceton digeriert. Nach Absaugen des schwarzen Feststoffs erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($SiO_2/(n\text{-Hexan}/DCM$ (8/1; v/v)), R_f = 0.75). 5TB wurde als oranger Feststoff erhalten (0.85 g, 58%).

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.21 (dd, $^3J(5''',4''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''',3''') = 1.1$ Hz, 1H, H5'''), 7.16 (dd, $^3J(3''',4''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''',5''') = 1.1$ Hz, 1H, H3'''), 7.07-7.03 (m, 5H, ArH), 7.01 (dd, $^3J(4''',5''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''',3''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''), 6.98 (d, $^3J(H,H) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(3,4) = 3.8$ Hz, 1H, H3), 6.67 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.78 (t, $^3J(CH_2,CH_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH₂), 1.70-1.63 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.36-1.26 (m, 42H, CH₂), 0.87 (t, $^3J(CH_2,CH_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH₃), 0.58-0.51 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.43 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.37 (s, 9H, SnCH₃), -0.09 (s, 3H, SiCH₃), -0.10 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 145.75, 137.04, 136.28, 136.12, 135.83, 135.70, 135.03, 134.35, 127.90, 124.84, 124.54, 124.38, 124.28, 124.25, 124.21, 123.73, 123.56, 123.44, 33.50, 31.61, 30.23, 28.84, 23.70, 22.65, 18.83, 18.78, 18.49, 14.18, 14.02, 13.94, -4.97, -5.05 ppm.

Elementaranalyse ber. für (C₅₉H₉₆S₅Si₃): C 67.49, H 9.22, S 15.27; gef.: C 68.05, H 9.28, S 15.09.

Metallierte Quinquethiophenderivate

Zur Darstellung α,ω -substituierter Tridecathiophene wurden die Quinquethiophenderivate 5TA und 5TB entsprechend funktionalisiert. Die stannylierten Verbindungen wurden als Zwischenstufen nicht über ¹H-spektroskopische Untersuchungen hinaus charakterisiert. Die Synthesen wurden nach einer allgemeinen Synthesevorschrift durchgeführt.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung stannylierter Quinquethiophenderivate

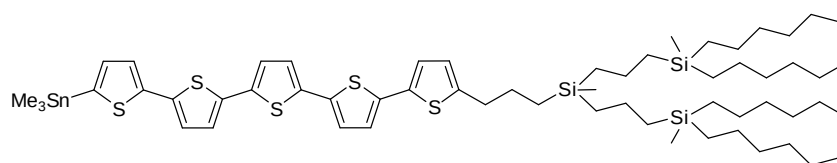
1 Äquivalent 5TR wurde in THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 1.4 Äquivalente n-BuLi zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 15 min bei 0 °C und

nachfolgend 1 h bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wurde erneut auf 0 °C gekühlt, mit einer Lösung von 1.4 Äquivalenten SnMe_3Cl in THF (abs.) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene, wachsartige Rohprodukt Sn5TR ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt. Der Umsatz verlief quantitativ. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Die jeweiligen Ansatzgrößen können Tabelle 7.6 entnommen werden.

Tabelle 7.6 Ansatzgrößen bei der Synthese der stannylierten Quinquethiophenderivate Sn5TA und Sn5TB.

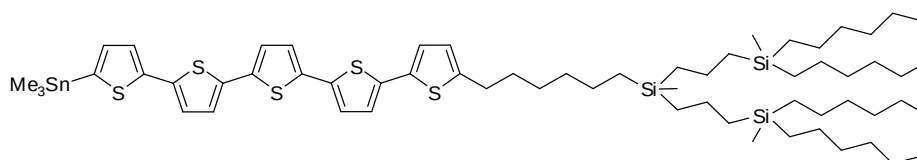
Produkt	1TR		n-BuLi		SnMe_3Cl		THF
	m [g]	(n [mmol])	V [mL]	(n [mmol])	m [g]	(n [mmol])	V [mL]
Sn5TA	0.50	(0.50)	0.26	(0.65)	0.13	(0.65)	20 + 5
Sn5TB	0.75	(0.71)	0.40	(1.00)	0.20	(1.00)	20 + 5

5-Trimethylstannyl-5'''-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen (Sn5TA)



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (d, $^3J(3,4)$ = 3.3 Hz, 1H, H3), 7.08 (d, $^3J(4,3)$ = 3.2 Hz, 1H, H4), 7.05-7.03 (m, 5H, ArH), 6.98 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 6.97 (d, $^3J(3''',4''')$ = 3.8 Hz, 1H, H3'''), 6.66 (d, $^3J(4''',3''')$ = 3.8 Hz, 1H, H4'''), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.3 Hz, 2H, ArCH_2), 1.69-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.31-1.25 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 0.59-0.51 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.41 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.37 (s, 9H, SnCH_3), -0.07 (s, 3H, SiCH_3), -0.10 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

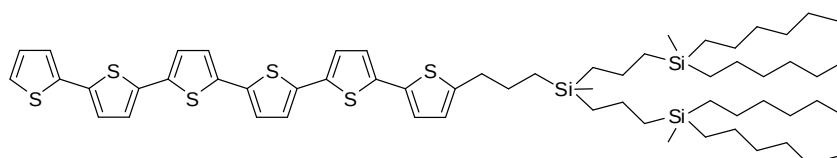
5-Trimethylstannyl-5'''-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen (Sn5TB)



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (d, $^3J(3,4)$ = 3.6 Hz, 1H, H3), 7.08 (d, $^3J(4,3)$ = 3.5 Hz, 1H, H4), 7.05-7.03 (m, 5H, ArH), 6.98 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, $^3J(3''',4''')$ = 3.8 Hz, 1H, H3'''), 6.66 (d, $^3J(4''',3''')$ = 3.8 Hz, 1H, H4'''), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2)$ = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 1.68-1.61 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.35-1.22 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3)$ = 6.6 Hz, 12H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.47-0.41 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.37 (s, 9H, SnCH_3), -0.10 (s, 3H, SiCH_3), -0.11 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

7.4.6 Sexithiophenderivate

5-(3-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''''-sexithiophen (6TA)

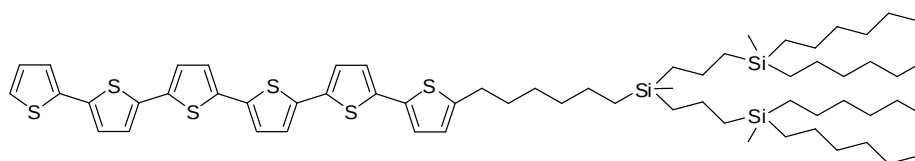


Sn3TA (0.63 g, 0.62 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.20 g, 0.62 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (36.0 mg, 0.031 mmol) wurden in 15 mL entgastem DMF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurden das Reaktionsgemisch mit MeOH versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt, 1 h in siedendem Aceton digeriert und erneut filtriert. Der auf diese Weise erhaltene rote Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und der unlösliche Anteil mittels Filtration über Kieselgel abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{CHCl}_3$ (7/1; v/v)), R_f = 0.73), unter Lichtausschluss, zu 6TA als rotem Feststoff (0.42 g, 63%).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 7.29 (dd, $^3J(5''''',4''''')$ = 5.1 Hz, $^4J(5''''',3''''')$ = 1.1 Hz, 1H, H5'''''), 7.23 (dd, $^3J(3''''',4''''')$ = 3.6 Hz, $^4J(3''''',5''''')$ = 1.1 Hz, 1H, H3'''''), 7.15-7.11 (m, 7H, ArH), 7.08 (dd, $^3J(4''''',5''''')$ = 5.1 Hz, $^3J(4''''',3''''')$ = 3.6 Hz, 1H, H4'''''), 7.05 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.8 Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(3,4)$ = 3.8 Hz, 1H, H3), 6.74 (d, $^3J(4,3)$ = 3.6 Hz, 1H, H4), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2)$ = 7.3 Hz, 2H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.42-1.33 (m, 36H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3)$ = 7.0 Hz, 12H, CH_3), 0.68-0.61 (m, 10H, CH_2SiCH_2), 0.56-0.53 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 3H, SiCH_3), -0.01 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{S}_6\text{Si}_3)$: 1088.5; gef.: m/z = 1088.8 $[\text{M}]^+$.

**5-(6-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''': 5''',2''''-sexithiophen (6TB)**

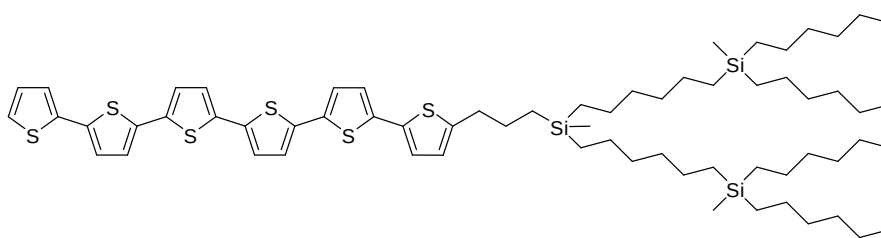


Sn3TB (0.83 g, 0.79 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.26 g, 0.79 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (59.0 mg, 0.051 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurden das Reaktionsgemisch mit MeOH versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt, 1 h in siedendem Aceton digeriert und erneut filtriert. Der auf diese Weise erhaltene rote Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und der unlösliche Anteil mittels Filtration über Kieselgel abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{CHCl}_3$ (6/1; v/v)), $R_f = 0.65$), unter Lichtausschluss, zu 6TB als rotem Feststoff (0.13 g, 15%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 7.29$ (dd, $^3J(5''''',4''''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''''',3''''') = 1.0$ Hz, 1H, H5'''''), 7.24 (dd, $^3J(3''''',4''''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''''',5''''') = 1.0$ Hz, 1H, H3'''''), 7.15-7.11 (m, 7H, ArH), 7.08 (dd, $^3J(4''''',5''''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''''',3''''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''''), 7.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3J(3,4) = 3.6$ Hz, 1H, H3), 6.74 (d, $^3J(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.85 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 2H, ArCH₂), 1.77-1.72 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 1.48-1.34 (m, 42H, CH₂), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH₃), 0.65-0.61 (m, 8H, CH₂SiCH₂), 0.58-0.54 (m, 10H, CH₂SiCH₂), 0.02 (s, 3H, SiCH₃), -0.01 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{63}\text{H}_{98}\text{S}_6\text{Si}_3)$: 1030.5; gef.: $m/z = 1030.6$ [M]⁺.

**5-(3-(Bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''': 5''',2''''-sexithiophen (6TD)**

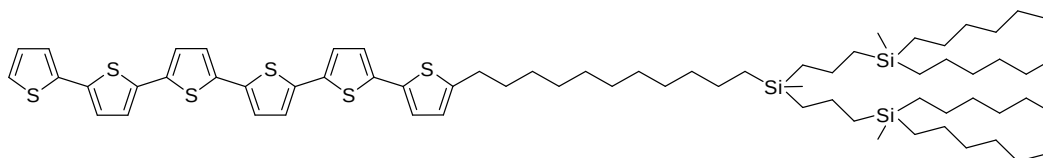


Sn3TD (0.71 g, 0.65 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.21 g, 0.65 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (37.0 mg, 0.032 mmol) wurden in 15 mL entgastem DMF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurden das Reaktionsgemisch mit MeOH versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt, 1 h in siedendem Aceton digeriert und erneut filtriert. Der auf diese Weise erhaltene rote Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und der unlösliche Anteil mittels Filtration über Kieselgel abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{CHCl}_3)$ (8/1; v/v)), $R_f = 0.76$), unter Lichtausschluss, zu 6TD als rotem Feststoff (0.14 g, 19%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 7.29$ (dd, $^3J(5''''',4''''') = 5.1$ Hz, $^4J(5''''',3''''') = 1.1$ Hz, 1H, H5'''''), 7.24 (dd, $^3J(3''''',4''''') = 3.6$ Hz, $^4J(3''''',5''''') = 1.0$ Hz, 1H, H3'''''), 7.15-7.11 (m, 7H, ArH), 7.08 (dd, $^3J(4''''',5''''') = 5.1$ Hz, $^3J(4''''',3''''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''''), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.05 (d, $^3J(3,4) = 3.5$ Hz, 1H, H3), 6.74 (d, $^3J(4,3) = 3.5$ Hz, 1H, H4), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.33 (m, 48H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 0.68-0.65 (m, 2H, CH_2Si), 0.59-0.53 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 3H, SiCH_3), -0.02 (s, 6H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{66}\text{H}_{104}\text{S}_6\text{Si}_3$): 1172.6; gef.: $m/z = 1172.7$ [M] $^+$.

5-(11-(Bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-sexithiophen (6TE)



Sn3TE (0.59 g, 0.52 mmol), 5-Brom-2,2':5',2''-terthiophen (0.17 g, 0.52 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (39.0 mg, 0.034 mmol) wurden in 20 mL entgastem THF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurden das Reaktionsgemisch mit MeOH versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt, 1 h in siedendem Aceton digeriert und erneut filtriert. Der auf diese Weise erhaltene rote Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und der unlösliche Anteil mittels Filtration über Kieselgel abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{CHCl}_3)$ (6/1; v/v)), $R_f = 0.82$), unter Lichtausschluss, zu 6TA als rotem Feststoff (0.08 g, 6%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 7.29 (dd, $^3\text{J}(5''''',4''''') = 5.1$ Hz, $^4\text{J}(5''''',3''''') = 1.1$ Hz, 1H, H5'''''), 7.24 (dd, $^3\text{J}(3''''',4''''') = 3.6$ Hz, $^4\text{J}(3''''',5''''') = 1.1$ Hz, 1H, H3'''''), 7.15-7.11 (m, 7H, ArH), 7.08 (dd, $^3\text{J}(4''''',5''''') = 5.1$ Hz, $^3\text{J}(4''''',3''''') = 3.6$ Hz, 1H, H4'''''), 7.05 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, $^3\text{J}(3,4) = 3.5$ Hz, 1H, H3), 6.74 (d, $^3\text{J}(4,3) = 3.6$ Hz, 1H, H4), 2.84 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.5$ Hz, 2H, ArCH_2), 1.77-1.72 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 1.42-1.32 (m, 52H, CH_2), 0.94 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 12H, CH_3), 0.64-0.61 (m, 8H, CH_2SiCH_2), 0.56-0.53 (m, 10H, CH_2SiCH_2), -0.01 (s, 9H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{68}\text{H}_{108}\text{S}_6\text{Si}_3)$: 1200.6; gef.: $m/z = 1200.5$ $[\text{M}]^+$.

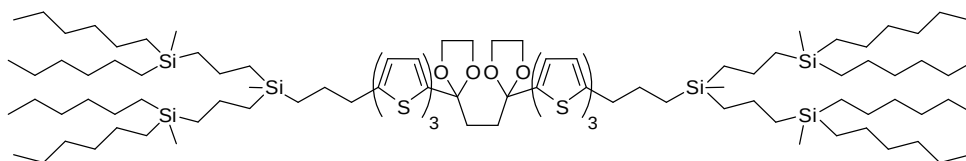
7.5 Synthese disubstituierter Oligothiophene

Die Kennzeichnung der zugeordneten H-Atome der Oligothiophenvorstufen entspricht der Kennzeichnung der Endstufen. Der „fehlende“, zentrale Thiophenring wurde bei der Nummerierung miteinbezogen. Dies dient der Vereinfachung und lässt einen Vergleich zwischen Vor- und Endstufen zu.

Für die Nonathiophenderivate sowie die Undecathiophenderivate wurde, aufgrund des hohen Materialaufwands in Kombination mit einer verminderten Löslichkeit, auf die Aufnahme von $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren verzichtet.

7.5.1 Septithiophenderivate

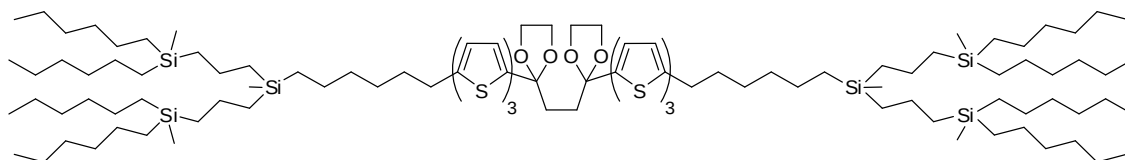
1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (7TADiket)



Sn2TA (2.55 g, 2.76 mmol) und BrDiketBr (0.62 g, 1.24 mmol) wurden in 20 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Im Anschluss wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (159.0 mg, 0.14 mmol) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 18 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 / (Cyclohexan/Aceton (9/1; v/v), $R_f = 0.76$). 7TADiket konnte als oranger Feststoff, nicht elementaranalysenrein, isoliert werden und wurde ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt (1.61 g, 96%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.98-6.94 (m, 8H, ArH), 6.87 (d, $^3\text{J}(4'',3'') = ^3\text{J}(3''',4''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 6.65 (d, $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''',3''''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''$), 4.03-3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.77 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.3$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.68-1.60 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.32-1.24 (m, 72H, CH_2), 0.86 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.56-0.50 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 16H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 6H, SiCH_3), -0.11 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

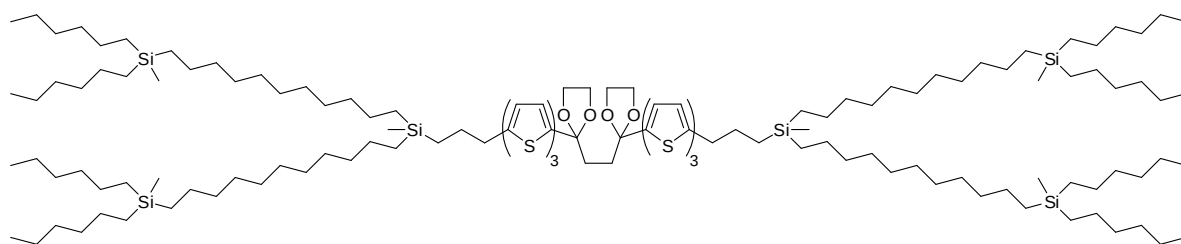
1,2-Bis(2-(5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (7TBDiket)



Sn2TB (1.68 g, 1.74 mmol) und BrDiketBr (0.39 g, 0.78 mmol) wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Im Anschluss wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (159.0 mg, 0.14 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach Erreichen von RT wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 / (n-Hexan/THF (5/1; v/v), $R_f = 0.49$). 7TBDiket konnte als oranger Feststoff, nicht elementaranalysenrein, isoliert werden und wurde ohne weitere Aufreinigung in die folgende Stufe eingesetzt (1.00 g, 66%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.98-6.94 (m, 8H, ArH), 6.87 (d, $^3\text{J}(4'',3'') = ^3\text{J}(3''',4''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 6.65 (d, $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''',3''''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''$), 4.03-3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.76 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.16 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.68-1.63 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.34-1.25 (m, 84H, CH_2), 0.86 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.54-0.50 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 20H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s, 6H, SiCH_3), -0.11 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

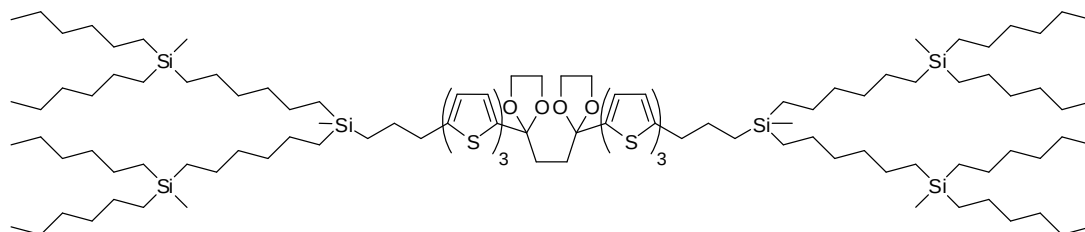
1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (7TCDiket)



Sn2TC (0.89 g, 0.78 mmol), BrDiketBr (0.18 g, 0.37 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (20.0 mg, 0.019 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (18.0 mg, 0.058 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und zunächst 3.5 h bei 110 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan}, (3/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.65$) zu 7TCDiket als orangen, wachsartigen Feststoff (0.80 g, 94%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.98-6.94 (m, 8H, ArH), 6.87 (d, $^3J(4'',3'') = ^3J(3''',4''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 6.65 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''',3''''') = 3.5$, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''$), 4.03-3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.68-1.61 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.30-1.20 (m, 136H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.58-0.53 (m, 4H, CH_2Si), 0.48-0.42 (m, 32H, CH_2SiCH_2), -0.09 (s, 6H, SiCH_3), -0.12 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

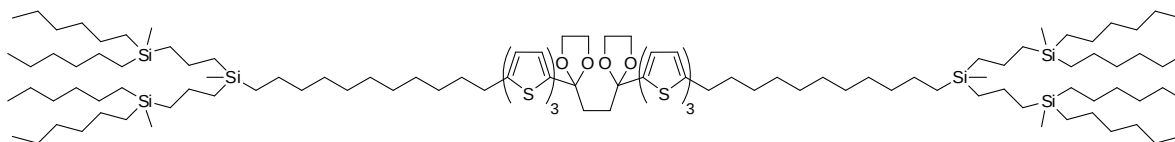
1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (7TDDiket)



Sn2TD (0.61 g, 0.60 mmol), BrDiketBr (0.14 g, 0.29 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (16.0 mg, 0.015 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (14.0 mg, 0.045 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit Diethylether (3×20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan}, (5/3; \text{v/v}))$, $R_f = 0.68$) zu 7TDDiket als orangen, wachsartigen Feststoff (0.70 g, 69%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.98\text{--}6.94$ (m, 8H, ArH), 6.87 (d, $^3J(4'', 3'') = ^3J(3''', 4''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 6.65 (d, $^3J(4, 3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.5$, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''$), 4.03–3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.68–1.60 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.30–1.20 (m, 96H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.58–0.54 (m, 4H, CH_2Si), 0.49–0.42 (m, 32H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 6H, SiCH_3), -0.11 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

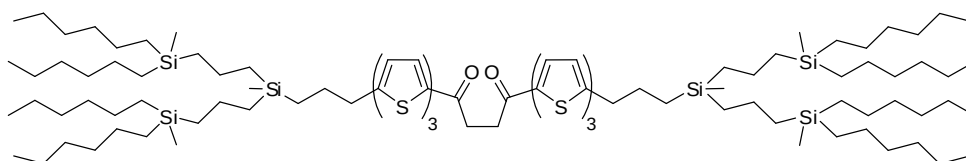
1,2-Bis(2-(5-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (7TEDiket)



Sn2TE (0.61 g, 0.59 mmol), BrDiketBr (0.14 g, 0.28 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (15.0 mg, 0.015 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (13.0 mg, 0.044 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit Toluol (3×20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan}, (3/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.80$) zu 7TEDiket als orangen, wachsartigen Feststoff (0.35 g, 60%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.98\text{--}6.94$ (m, 8H, ArH), 6.87 (d, $^3J(4'', 3'') = ^3J(3''', 4''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 6.65 (d, $^3J(4, 3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''$), 4.03–3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.76 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.9$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.16 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.68–1.61 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.25 (s_{br} , 104H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 24H, CH_3), 0.54–0.50 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.46–0.42 (m, 20H, CH_2SiCH_2), -0.11 (s, 18H, SiCH_3) ppm.

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5,2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion (7TADiketo)



Zu einer Lösung von 7TADiket (1.60 g, 0.86 mmol) in 30 mL THF wurden 3 mL HCl (konz.) gegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 3.5 h bei 50 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit NaHCO₃-Lsg. neutralisiert und mit CHCl₃ (3× 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel entfernen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂/(Toluol/Cyclohexan, (7/2; v/v)), R_f = 0.63). 7TADiketo wurde als gelber Feststoff elementaranalysenrein erhalten (1.20 g, 79%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (d, ³J(4'',3'') = ³J(3''',4''') = 4.0 Hz, 2H, H4'', H3'''), 7.19 (d, ³J(H,H) = 3.8 Hz, 2H, H3',H4'''' od. H4',H3'''), 7.14 (d, ³J(3'',4'') = ³J(4''',3''') = 4.0 Hz, 2H, H3'', H4'''), 7.01 (d, ³J(H,H) = 3.7 Hz, 4H, H3, H3''''', H3',H4'''' od. H3, H3''''', H4',H3'''''), 6.68 (d, ³J(4,3) = ³J(4''''',3''''') = 3.6 Hz, 2H, H4, H4'''''), 3.35 (s, 4H, O=C(CH₂)₂C=O), 2.79 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.3 Hz, 4H, ArCH₂), 1.69-1.61 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.32-1.25 (m, 72H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 24H, CH₃), 0.58-0.50 (m, 20H, CH₂SiCH₂), 0.46-0.43 (m, 16H, CH₂SiCH₂), -0.08 (s, 6H, SiCH₃), -0.11 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

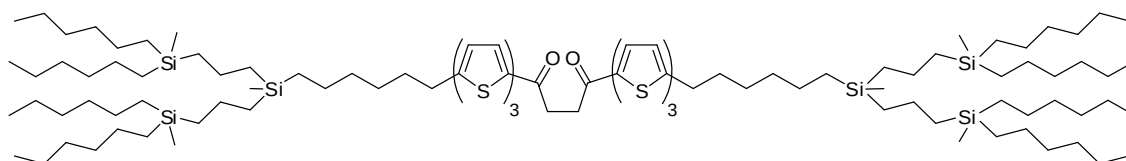
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.91, 146.22, 145.60, 141.25, 139.20, 134.12, 133.99, 133.08, 126.33, 125.08, 124.03, 123.81, 123.75, 34.13, 33.49, 32.88, 31.61, 26.43, 23.89, 22.64, 18.78, 18.72, 18.47, 14.17, 13.92, 13.85, -5.05, -5.05 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für (C₁₀₀H₁₇₄O₂S₆Si₆): 1767.1; gef.: m/z (%) = 1767.1 [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₁₀₀H₁₇₄O₂S₆Si₆): C 67.88, H 9.91, S 10.87; gef.: C 68.05, H 9.81, S 10.88.

Schmp.: 83.4 °C

1,4-Bis(2-(5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion (7TBDiketo)



Zu einer Lösung von 7TBDiket (1.00 g, 0.52 mmol) in 30 mL THF wurden 3 mL HCl (konz.) gegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 3 h bei 50 °C und anschließend 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit NaHCO₃-Lsg. neutralisiert und mit CHCl₃ (3× 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel entfernen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂/(Toluol/n-Hexan, (10/1; v/v)), R_f = 0.28). 7TBDiketo wurde als gelber Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.75 g, 79%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (d, ³J(4'',3'') = ³J(3''',4''') = 4.0 Hz, 2H, H4'', H3'''), 7.19 (d, ³J(H,H) = 3.8 Hz, 2H, H3',H4'''' od. H4',H3'''), 7.14 (d, ³J(3'',4'') = ³J(4''',3''') = 4.0 Hz, 2H, H3'', H4'''), 7.00 (d, ³J(H,H) = 3.7 Hz, 4H, H3, H3''''', H3',H4'''' od. H3, H3''''', H4',H3'''), 6.68 (d, ³J(4,3) = ³J(4''''',3''''') = 3.6 Hz, 2H, H4, H4'''''), 3.35 (s, 4H, O=C(CH₂)₂C=O), 2.78 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.6 Hz, 4H, ArCH₂), 1.70-1.62 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.36-1.19 (m, 84H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 24H, CH₃), 0.55-0.50 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.48-0.43 (m, 20H, CH₂SiCH₂), -0.10 (s, 6H, SiCH₃), -0.11 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

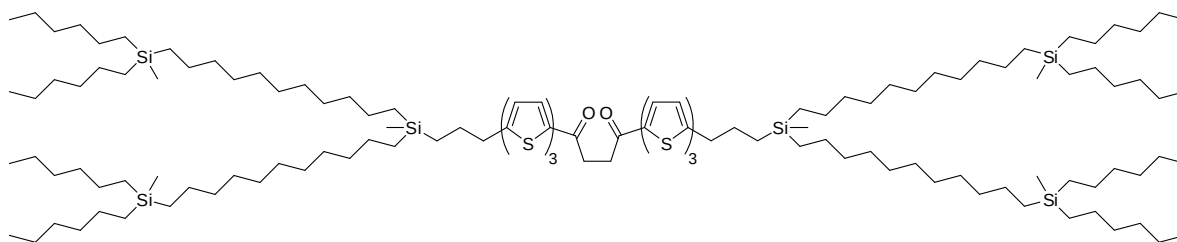
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.92, 146.23, 145.58, 141.23, 139.17, 134.12, 133.92, 133.09, 126.34, 124.97, 124.02, 123.81, 123.74, 33.50, 32.86, 31.61, 31.57, 30.25, 28.84, 23.89, 22.65, 18.82, 18.78, 18.48, 14.18, 14.02, 13.93, -4.98, -5.05 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für (C₁₀₆H₁₈₆O₂S₆Si₆): 1851.1; gef.: m/z = 1851.4 [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₁₀₆H₁₈₆O₂S₆Si₆): C 68.69, H 10.11, S 10.38; gef.: C 68.91, H 10.02, S 10.28.

Schmp.: 122.2 °C

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion (7TCDiketo)



Zu einer Lösung von 7TCDiket (0.60 g, 0.26 mmol) in 25 mL THF wurden 2 mL HCl (konz.) gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit n-Hexan (3× 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/DCM, (5/3; v/v)), R_f = 0.19). 7TCDiketo wurde als gelber Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.34 g, 59%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): δ = 7.73 (d, $^3J(4'',3'') = ^3J(3''',4''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 7.25 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, $\text{H}3'$, $\text{H}4'''$ od. $\text{H}4'$, $\text{H}3'''$), 7.21 (d, $^3J(3'',4'') = ^3J(4''',3''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3''$, $\text{H}4'''$), 7.08 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 4H, $\text{H}3$, $\text{H}3'''$, $\text{H}3'$, $\text{H}4'''$ od. $\text{H}3$, $\text{H}3'''$, $\text{H}4'$, $\text{H}3'''$), 6.75 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''',3''') = 3.5$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''$), 3.37 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.3$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.78-1.71 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.30 (m, 136H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.68-0.64 (m, 4H, CH_2Si), 0.58-0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.01 (s, 6H, SiCH_3), -0.02 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

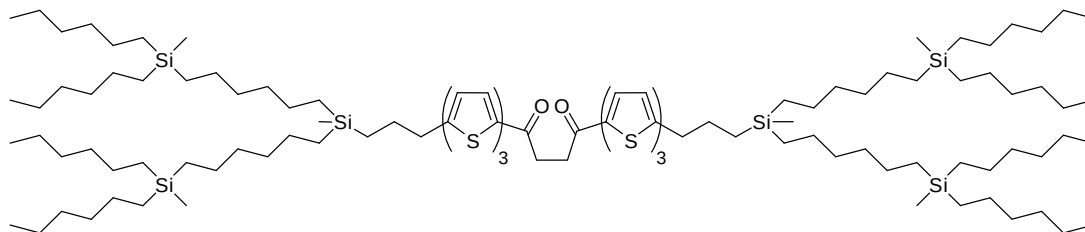
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): δ = 190.90, 146.75, 145.72, 141.68, 139.67, 134.46, 134.14, 133.21, 126.69, 125.39, 124.53, 124.26, 124.14, 34.36, 33.94, 33.57, 33.38, 31.79, 29.69, 29.85, 29.57, 26.46, 24.14, 24.11, 22.82, 14.32, 14.21, 14.18, -4.73, -4.79 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{132}\text{H}_{238}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_6)$: 2215.6; gef.: $m/z = 2216.0$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{132}\text{H}_{186}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_6)$: C 71.47, H 10.81, S 8.67; gef.: C 71.21, H 10.81, S 8.62.

Schmp.: 104.0 °C

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion (7TDDiketo)



Zu einer Lösung von 7TDDiket (0.40 g, 0.20 mmol) in 50 mL THF wurden 3 mL HCl (konz.) gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit n-Hexan (3× 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan } (2/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.75$). 7TDDiketo wurde als gelber Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.25 g, 65%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.73$ (d, $^3J(4'',3'') = ^3J(3''',4''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 7.25 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, $\text{H}3',\text{H}4'''$ od. $\text{H}4',\text{H}3''''$), 7.21 (d, $^3J(3'',4'') = ^3J(4''',3''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3''$, $\text{H}4'''$), 7.08 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.7$ Hz, 4H, $\text{H}3$, $\text{H}3''''$, $\text{H}3',\text{H}4'''$ od. $\text{H}3$, $\text{H}3''''$, $\text{H}4',\text{H}3''''$), 6.75 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''',3''') = 3.6$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4''''$), 3.37 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.29 (m, 96H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.68-0.65 (m, 4H, CH_2Si), 0.59-0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), -0.02 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

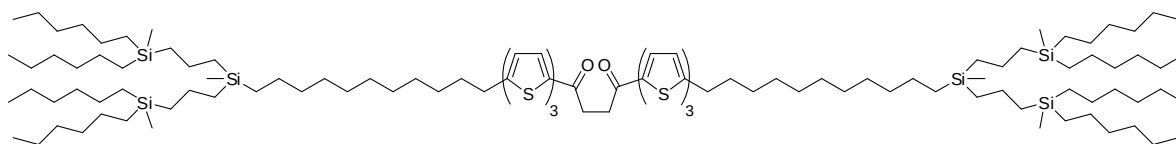
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 190.91$, 146.75, 145.72, 141.68, 139.66, 134.46, 134.14, 133.22, 126.69, 125.38, 124.54, 124.26, 124.15, 34.36, 33.58, 33.55, 33.38, 31.80, 26.50, 24.11, 24.07, 24.04, 22.82, 14.53, 14.32, 14.22, 14.19, -4.73, -4.80 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{112}\text{H}_{198}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_6)$: 1935.2; gef.: $m/z = 1935.6$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{112}\text{H}_{198}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_6)$: C 69.42, H 10.30, S 9.93; gef.: C 69.67, H 10.31, S 9.96.

Schmp.: 98.6 °C

1,4-Bis(2-(5-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2''-terthien-5''-yl)-butan-1,4-dion (7TEDiketo)



Zu einer Lösung von 7TEDiket (0.30 g, 0.14 mmol) in 20 mL THF wurden 2 mL HCl (konz.) gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit Diethylether (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan}, (3/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.80$). 7TEDiketo wurde als gelber Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.25 g, 65%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.73$ (d, $^3J(4'',3'') = ^3J(3''',4''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4''$, $\text{H}3'''$), 7.25 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, $\text{H}3'$, $\text{H}4'''$ od. $\text{H}4'$, $\text{H}3'''$), 7.21 (d, $^3J(3'',4'') = ^3J(4''',3''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3''$, $\text{H}4'''$), 7.08 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}3'$, $\text{H}4'''$ od. $\text{H}4'$, $\text{H}3'''$), 7.07 (d, $^3J(3,4) = ^3J(3''',4''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}3$, $\text{H}3'''$), 6.75 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''',3''') = 3.6$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''$), 3.37 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.84 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.5$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.77-1.71 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.45-1.34 (m, 104H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.64-0.60 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.56-0.53 (m, 20H, CH_2SiCH_2), -0.02 (s, 18H, SiCH_3) ppm.

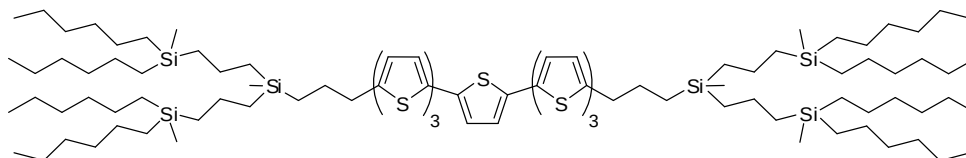
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 190.93$, 146.96, 145.72, 141.67, 139.65, 134.46, 134.08, 133.23, 126.70, 125.27, 124.55, 124.27, 124.15, 33.98, 33.58, 33.38, 31.80, 31.71, 30.45, 29.90, 29.84, 29.78, 29.60, 29.58, 29.37, 24.24, 24.14, 22.82, 19.26, 19.18, 18.77, 14.48, 14.40, 14.31, -4.57, -4.64 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{116}\text{H}_{206}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_6)$: 1991.3; gef.: $m/z = 1993.6$ $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 2014.5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{116}\text{H}_{206}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_6)$: C 69.88, H 10.41, S 6.65; gef.: C 69.54, H 10.37, S 9.49.

Schmp.: 167 °C

**5,5''''-Bis(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''''-septithiophen (7TA)**



0.80 g (0.45 mmol) 7TADiketo wurden in 20 ml THF (abs.) vorgelegt, mit 0.64 g (1.58 mmol) Lawessons Reagenz versetzt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit MeOH (15 mL) versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/Toluol (10/1; v/v), R_f = 0.38). Im Anschluss wurde der auf diese Weise erhaltene rote Feststoff in THF gelöst, in der Hitze mit Aktivkohle versetzt und nach 5 min heiß filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels konnte 7TA als roter, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.32 g, 40%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.06-7.04 (m, 8H, ArH), 6.99-6.97 (m, 4H, ArH), 6.67 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''',3''''') = 3.5$ Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.79 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.3$ Hz, 4H, ArCH₂), 1.68-1.64 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.31-1.22 (m, 72H, CH₂), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH₃), 0.58-0.51 (m, 20H, CH₂SiCH₂), 0.47-0.43 (m, 16H, CH₂SiCH₂), -0.07 (s, 6H, SiCH₃), -0.10 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

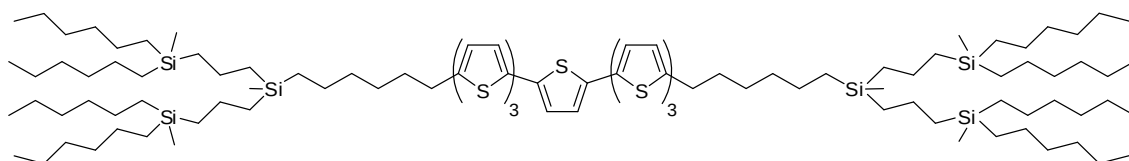
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 360 K): δ = 146.08, 137.72, 136.82, 136.46, 136.11, 135.42, 134.62, 125.15, 124.82, 124.77, 124.74, 124.54, 123.98, 123.96, 120.64, 34.31, 33.48, 31.77, 29.84, 26.49, 24.11, 22.75, 19.25, 19.20, 18.75, 14.47, 14.19 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{100}\text{H}_{172}\text{S}_7\text{Si}_6$): 1765.0; gef.: $m/z = 1767.0$ [$\text{M}+2\text{H}$]⁺.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{100}\text{H}_{172}\text{S}_7\text{Si}_6$): C 67.96, H 9.81, S 12.70; gef.: C 68.21, H 9.80, S 12.60.

Schmp.: 113 °C

**5,5''''''-Bis(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''''':5''''''-septithiophen (7TB)**



0.40 g (0.22 mmol) 7TBDiketo wurden in 15 ml THF (abs.) vorgelegt, mit 0.35 g (0.86 mmol) Lawessons Reagenz versetzt und 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit Aceton (15 mL) versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/DCM (9/1; v/v), R_f = 0.47). Im Anschluss wurde das Lösemittel entfernt und 7TB als roter, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.22 g, 55%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 360 K): δ = 7.15-7.12 (m, 8H, ArH), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 2H, H3', H4'''''' od. H4', H3'''''), 7.05 (d, $^3J(3,4)$ = $^3J(3''''',4''''')$ = 3.5 Hz, 2H, H3, H3'''''), 6.75 (d, $^3J(4,3)$ = $^3J(4''''',3''''')$ = 3.5 Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2)$ = 7.5 Hz, 4H, ArCH₂), 1.79-1.74 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.50-1.34 (m, 84H, CH₂), 0.96 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ = 7.0 Hz, 24H, CH₃), 0.67-0.63 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.60-0.56 (m, 20H, CH₂SiCH₂), 0.02 (s, 6H, SiCH₃), -0.01 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

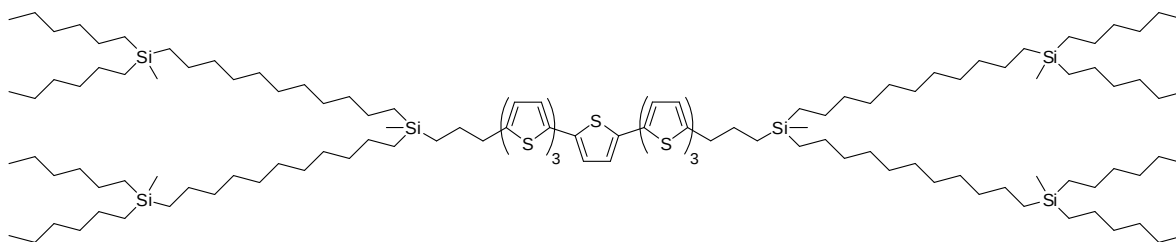
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.77, 137.08, 136.26, 135.95, 135.63, 135.01, 134.35, 124.84, 124.36, 124.31, 124.29, 124.11, 123.57, 123.46, 33.50, 31.62, 31.58, 30.24, 28.85, 23.90, 22.65, 18.84, 18.79, 18.49, 14.17, 14.03, 13.95, -4.97, -5.04 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{106}\text{H}_{184}\text{S}_7\text{Si}_6$): 1849.1; gef.: m/z = 1849.6 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{106}\text{H}_{184}\text{S}_7\text{Si}_6$): C 68.76, H 10.02, S 12.12; gef.: C 68.89, H 10.13, S 12.03.

Schmp.: 155 °C

**5,5''''-Bis(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''''-septithiophen (7TC)**



Zu einer Lösung von 7TRCDiketo (0.16 g, 0.07 mmol) in 20 mL THF (abs.) wurde Lawessons Reagenz (0.12 g, 0.29 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit H₂O gequencht und mit n-Hexan extrahiert (3× 15 mL). Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂/(n-Hexan/DCM (10/1; v/v), R_f = 0.51). 7TRC konnte als roter, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.12 g, 76 %).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 340 K): δ = 7.14-7.11 (m, 8H, ArH), 7.06 (d, ³J(H,H) = 3.5 Hz, 2H, H3', H4'''' od. H4', H3'''''), 7.05 (d, ³J(3,4) = ³J(3''''',4''''') = 3.5 Hz, 2H, H3, H3'''''), 6.75 (d, ³J(4,3) = ³J(4''''',3''''') = 3.5 Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.86 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.4 Hz, 4H, ArCH₂), 1.79-1.72 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.36-1.33 (m, 132H, CH₂), 0.94 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 24H, CH₃), 0.69-0.65 (m, 4H, CH₂Si), 0.59-0.53 (m, 32H, CH₂SiCH₂), 0.02 (s, 6H, SiCH₃), -0.02 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

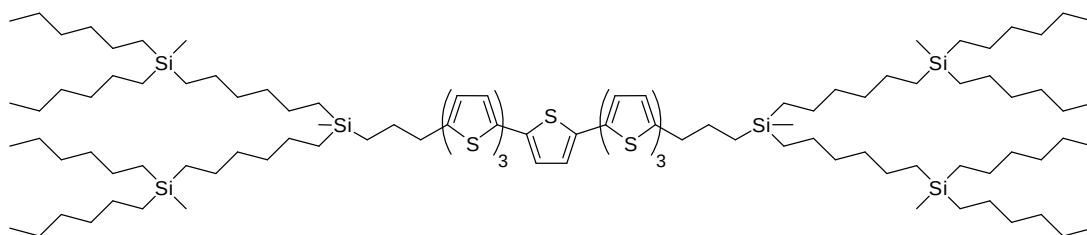
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 340 K): δ = 146.11, 137.60, 136.69, 136.36, 136.03, 135.34, 134.57, 125.28, 124.83, 124.78, 124.75, 124.56, 123.97, 34.35, 33.94, 33.58, 31.80, 29.97, 29.86, 29.58, 26.51, 24.15, 24.13, 24.11, 22.80, 14.33, 14.32, 14.23, 14.17, -4.72, -4.77 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für (C₁₃₂H₂₃₆S₇Si₆): 2213.5; gef.: m/z = 2213.8 [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₁₃₂H₂₃₆S₇Si₆): C 71.54, H 10.73, S 10.13; gef.: C 71.84, H 10.68, S 10.01.

Schmp.: 138 °C

**5,5''''-Bis(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5'''''-septithiophen (7TD)**



Zu einer Lösung von 7TRDDiketo (0.15 g, 0.08 mmol) in 15 mL THF (abs.) wurde Lawessons Reagenz (0.13 g, 0.31 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht und mit n-Hexan extrahiert (3×15 mL). Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/DCM (10/1; v/v), $R_f = 0.43$). 7TRD konnte als roter, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.10 g, 63 %).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.14$ -7.11 (m, 8H, ArH), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.0$ Hz, 2H, H3', H4'''' od. H4', H3'''''), 7.05 (d, $^3J(3,4) = ^3J(3''''',4''''') = 3.5$ Hz, 2H, H3, H3'''''), 6.75 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''',3''''') = 3.5$ Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.29 (m, 96H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.69-0.65 (m, 4H, CH_2Si), 0.59-0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), -0.02 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

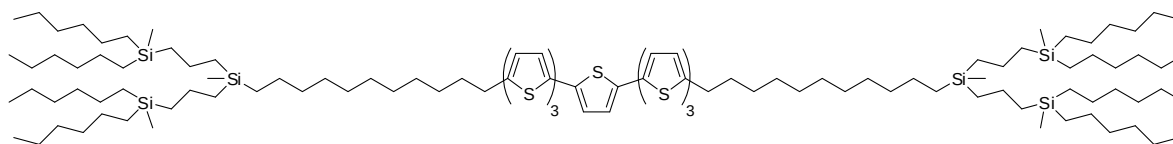
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 340 K): $\delta = 146.10$, 137.60, 136.70, 136.36, 136.03, 135.34, 134.56, 125.26, 124.83, 124.78, 124.75, 124.56, 123.97, 34.35, 33.58, 33.56, 31.78, 26.51, 24.15, 24.13, 24.11, 24.08, 22.82, 14.33, 14.32, 14.23, 14.18, -4.73, -4.79 ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{112}\text{H}_{196}\text{S}_7\text{Si}_6$): 1933.2; gef.: $m/z = 1933.4$ [M] $^+$.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{112}\text{H}_{196}\text{S}_7\text{Si}_6$): C 69.49, H 10.21, S 11.60; gef.: C 69.70, H 10.20, S 11.56.

Schmp.: 128 °C

**5,5''''-Bis(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''''-septithiophen (7TE)**



Zu einer Lösung von 7TREDiketo (0.09 g, 0.04 mmol) in 15 mL THF (abs.) wurde Lawessons Reagenz (0.07 g, 0.18 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet und mit n-Hexan extrahiert (3×15 mL). Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/DCM (10/1; v/v), $R_f = 0.48$). 7TRE konnte als roter, wachsartiger Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.08 g, 86 %).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.14$ -7.11 (m, 8H, ArH), 7.06 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, H3', H4'''' od. H4', H3'''''), 7.04 (d, $^3J(3,4) = ^3J(3''''',4''''') = 3.5$ Hz, 2H, H3, H3'''''), 6.74 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''',3''''') = 3.5$ Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.85 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.46-1.34 (m, 104H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.64-0.59 (m, 4H, CH_2Si), 0.56-0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.01 (s, 18H, SiCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 340 K): $\delta = 146.32$, 137.59, 136.69, 136.36, 136.03, 135.33, 134.51, 125.16, 124.85, 124.80, 124.77, 124.57, 123.99, 33.98, 33.58, 31.81, 31.72, 30.44, 29.90, 29.85, 29.78, 29.61, 29.58, 29.36, 24.24, 24.14, 22.82, 19.26, 19.19, 18.80, 14.48, 14.41, 14.32, -4.57, -4.64 ppm.

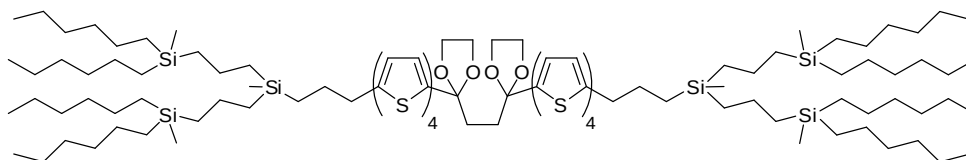
MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{116}\text{H}_{204}\text{S}_7\text{Si}_6$): 1989.3; gef.: $m/z = 1989.0$ [M] $^+$.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{112}\text{H}_{196}\text{S}_7\text{Si}_6$): C 69.95, H 10.32, S 11.27; gef.: C 70.20, H 10.42, S 11.07.

Schmp.: 196 °C

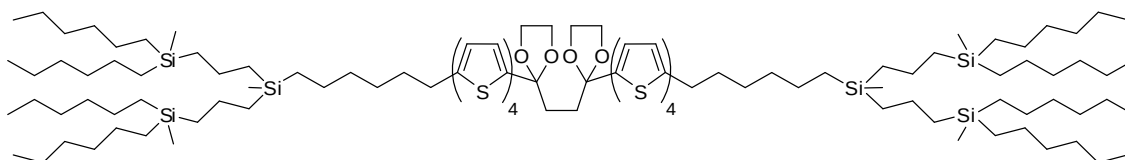
7.5.2 Nonathiophene

1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (9TADiket)



Sn2TA (1.17 g, 1.16 mmol) und BrDiketBr (0.28 g, 0.56 mmol) wurden in 20 mL THF (abs.) gelöst und die Lösung 1 h entgast. Im Anschluss wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (159 mg, 0.14 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erreichen von RT wurde das Lösemittel entfernt, der Rückstand zunächst über Kieselgel filtriert (n-Hexan) und danach in zwei aufeinanderfolgenden Schritten säulenchromatographisch aufgereinigt: ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan} \rightarrow \text{DCM}$, 100% $\rightarrow$ 50% sowie $\text{SiO}_2/(\text{Toluol}/\text{n-Hexan}$ (4/1; v/v), $R_f = 0.15$). 9TADiket wurde als Mischfraktion mit 9TADiketo (0.71 g, 63%). Eine eindeutige Zuordnung der ^1H -NMR-spektroskopischen Signale war nicht möglich.

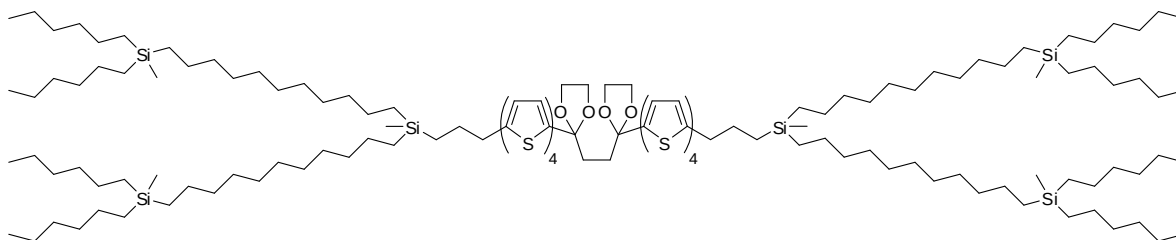
1,2-Bis(2-(5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (9TBDiket)



Rohprodukt Bor3TB (1.12 g, 1.10 mmol), BrDiketBr (0.26 g, 0.05 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (43.0 mg, 0.042 mmol) und $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$ (24.0 mg, 0.083 mmol) wurden in 15 mL entgastem THF (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine entgaste K_2CO_3 -Lsg. (1.3 mL, 7.0 mmol, 2.0 mol L^{-1} , 2.5 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 3 h bei 50 °C und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan}$ (3/2; v/v)), $R_f = 0.65$). Der resultierende schwarz-braune Feststoff wurde daraufhin in der Hitze in Aceton gelöst, mit Aktivkohle versetzt und nach 10 min Rühren heiß filtriert. Danach erfolgte erneut eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan}$ (3/2; v/v)), $R_f = 0.65$), der sich ein Umfällung aus n-Hexan durch Zugabe von MeOH anschloss. 9TBDiket konnte nicht rein

isoliert werden. Das erhaltene Rohprodukt wurde unmittelbar in die folgende Stufe eingesetzt (0.40 g, 37%).

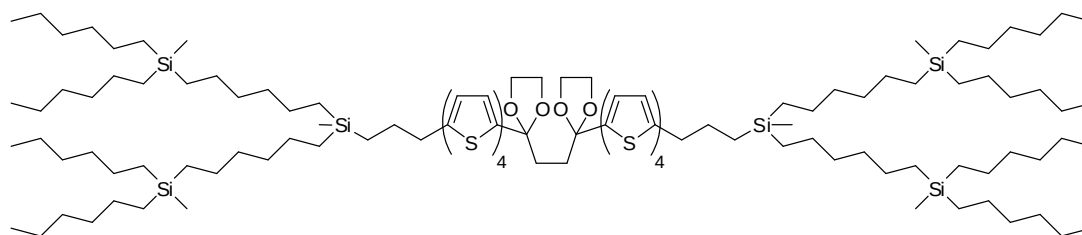
1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (9TCDiket)



Sn3TC (0.91 g, 0.74 mmol), BrDiketBr (0.17 g, 0.35 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (19.0 mg, 0.019 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (17.0 mg, 0.056 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst, zunächst 3.5 h bei 110 °C und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet, mit Diethylether (3×20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2 / (\text{DCM} / \text{n-Hexan } (3/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.63$) zu 9TCDiket als orangen, wachsartigen Feststoff (0.50 g, 58%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.02\text{--}6.96$ (m, 12H, ArH), 6.88 (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''', \text{H}3'''''$), 6.66 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''',3''''''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4, \text{H}4'''''''$), 4.04–3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.68–1.60 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.24 (s_{br} , 132H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 24H, CH_3), 0.58–0.54 (m, 4H, CH_2Si), 0.49–0.42 (m, 32H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 6H, SiCH_3), -0.12 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

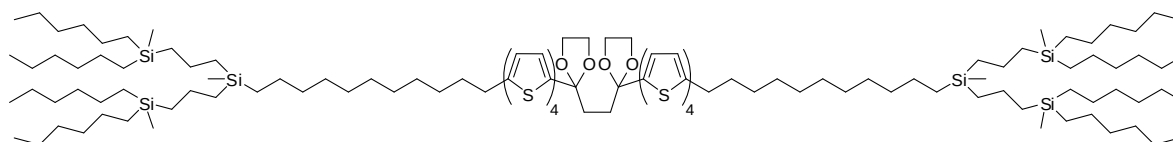
1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (9TDDiket)



Sn3TD (0.68 g, 0.62 mmol), BrDiketBr (0.13 g, 0.27 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (16.0 mg, 0.016 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (14.0 mg, 0.047 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan}$ (2/1; v/v)), $R_f = 0.56$) zu 9TDDiket als orangen, wachsartigen Feststoff (0.35 g, 60%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.02-6.96 (m, 12H, ArH), 6.88 (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''', \text{H}3'''''$), 6.66 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''',3''''''') = 3.5$, 2H, $\text{H}4, \text{H}4'''''''$), 4.04-3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.68-1.60 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.25 (s_{br} , 96H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.58-0.54 (m, 4H, CH_2Si), 0.49-0.42 (m, 32H, CH_2SiCH_2), -0.08 (s, 6H, SiCH_3), -0.11 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

1,2-Bis(2-(5-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)unecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (9TBDiket)

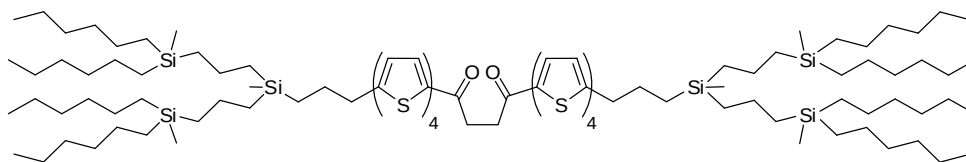


Sn3TE (1.26 g, 1.10 mmol), BrDiketBr (0.27 g, 0.54 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (29.0 mg, 0.028 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (26.0 mg, 0.085 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit Toluol (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer

gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels führte eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan } (4/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.85$) zu 9TEDiket als orangen, wachsartigen Feststoff (0.74 g, 61%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.02\text{--}6.95$ (m, 12H, ArH), 6.88 (d, $^3J(4''', 3''') = ^3J(3''', 4''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''', \text{H}3'''$), 6.66 (d, $^3J(4, 3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4, \text{H}4'''''$), 4.04–3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.77 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.69–1.62 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.35–1.25 (m, 104H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.54–0.50 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.46–0.43 (m, 20H, CH_2SiCH_2), –0.11 (s, 18H, SiCH_3) ppm.

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-butan-1,4-dion (9TADiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 9TADiket (0.71 g, 0.35 mmol) in 15 mL THF wurden 2 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch zunächst 4 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit DCM (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan}, (4/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.95$). 9TADiketo wurde als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.48 g, 71%).

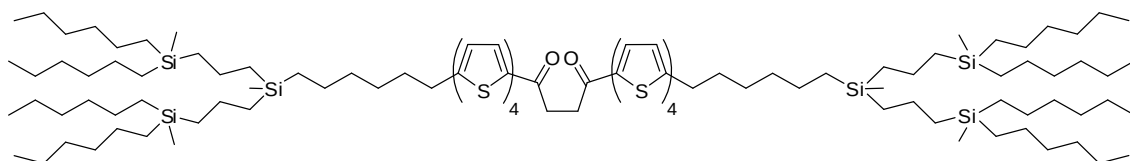
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 354 K): $\delta = 7.75$ (d, $^3J(4''', 3''') = ^3J(3''', 4''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4''', \text{H}3'''$), 7.28 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, $^3J(3''', 4''') = ^3J(4''', 3''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}3''', \text{H}4'''$), 7.16–7.15 (m, 4H, ArH), 7.07–7.06 (m, 4H, ArH), 6.75 (d, $^3J(4, 3) = ^3J(4''''', 3''''') = 3.6$ Hz, 2H, $\text{H}4, \text{H}4'''''$), 3.39 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.87 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.85–1.74 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.48–1.33 (m, 72H, CH_2), 0.95 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.70–0.63 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.58–0.55 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.04 (s, 6H, SiCH_3), 0.00 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{108}\text{H}_{178}\text{O}_2\text{S}_8\text{Si}_6)$: 1931.0; gef.: $m/z = 1933.3$ $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 1954.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($C_{108}H_{178}O_2S_8Si_6$): C 67.08, H 9.28, S 13.27; gef.: C 67.30, H 9.30, S 13.18.

Schmp.: 171.5 °C

1,4-Bis(2-(5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2''-5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-butan-1,4-dion (9TBDiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 9TBDiket (0.40 g, 0.19 mmol) in 15 mL THF wurden 2 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 4 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten $NaHCO_3$ -Lsg. neutralisiert und mit Diethylether (3× 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2/n -Hexan $\rightarrow$ DCM, 100% $\rightarrow$ 33% sowie $SiO_2/(DCM/n$ -Hexan (3/1; v/v), $R_f = 0.94$). 9TBDiketo wurde als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.34 g, 89%).

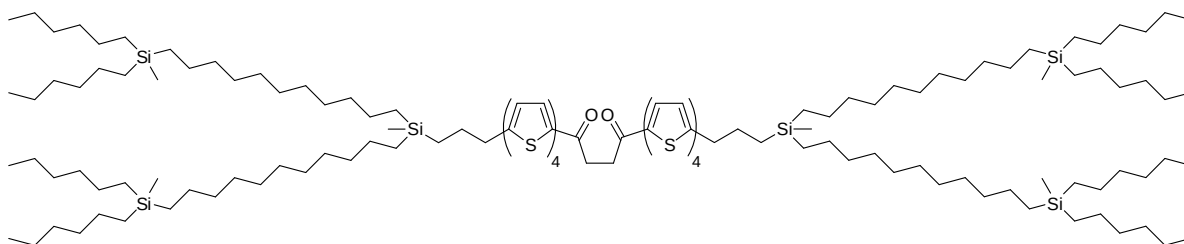
1H -NMR (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 354 K): $\delta = 7.75$ (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''',4''') = 4.0$ Hz, 2H, $H4'''$, $H3''''$), 7.28 (d, $^3J(H,H) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, $^3J(3''',4''') = ^3J(4''',3''') = 3.9$ Hz, 2H, $H3'''$, $H4''''$), 7.16 -7.15 (m, 4H, ArH), 7.07-7.06 (m, 4H, ArH), 6.75 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''',3''''') = 3.6$ Hz, 2H, $H4$, $H4''''''$), 3.39 (s, 4H, $O=C(CH_2)_2C=O$), 2.86 (t, $^3J(CH_2,CH_2) = 7.5$ Hz, 4H, $ArCH_2$), 1.85-1.74 (m, 4H, $ArCH_2CH_2$), 1.48-1.33 (m, 84H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(CH_2,CH_3) = 6.8$ Hz, 24H, CH_3), 0.66-0.63 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.59-0.55 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.01 (s, 6H, $SiCH_3$), 0.00 (s, 12H, $SiCH_3$) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($C_{114}H_{190}O_2S_8Si_6$): 2015.1; gef.: $m/z = 2015.2$ $[M]^+$, 2038.2 $[M+Na]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($C_{114}H_{190}O_2S_8Si_6$): C 67.86, H 9.49, S 12.71; gef.: C 67.70, H 9.65, S 12.68.

Schmp.: 209.3 °C

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-butan-1,4-dion (9TCDiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 9TCDiket (0.50 g, 0.20 mmol) in 15 mL THF wurden 2 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit n-Hexan (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan}, (5/3; \text{v/v}))$, $R_f = 0.51$). 9TCDiketo wurde als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.37 g, 76%).

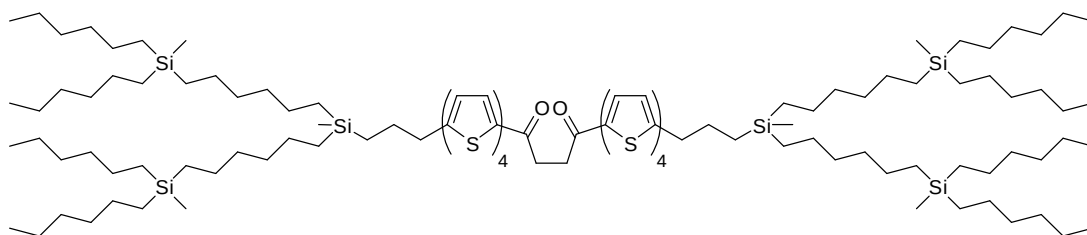
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.75$ (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4'''$, $\text{H}3'''''$), 7.28 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, $^3J(3''',4''') = ^3J(4''''',3''''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3'''$, $\text{H}4'''''$), 7.15 - 7.14 (m, 4H, ArH), 7.07 - 7.06 (m, 4H, ArH), 6.75 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''',3''''''') = 3.5$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''''$), 3.38 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.78 - 1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.34 - 1.32 (m, 132H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.68 - 0.65 (m, 4H, CH_2Si), 0.59 - 0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), - 0.02 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{140}\text{H}_{242}\text{O}_2\text{S}_8\text{Si}_6)$: 2379.5; gef.: $m/z = 2380.4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1232.1 $[\text{M}-\text{C}_{68}\text{H}_{119}\text{S}_4\text{Si}_3]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{140}\text{H}_{242}\text{O}_2\text{S}_8\text{Si}_6)$: C 70.58, H 10.24, S 10.77; gef.: C 70.85, H 10.45, S 10.65.

Schmp.: 187.4 °C

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5,2''-5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-butan-1,4-dion (9TDDiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 9TDDiket (0.35 g, 0.16 mmol) in 50 mL THF wurden 3 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 1.5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit n-Hexan (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden Schritten säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan}, (5/2; \text{v/v}))$, $R_f = 0.73$; $\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{THF}, (4/1; \text{v/v}))$, Bandenverbreiterung, daher kein R_f -Wert zu bestimmen). 9TDDiketo wurde als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.31 g, 93%).

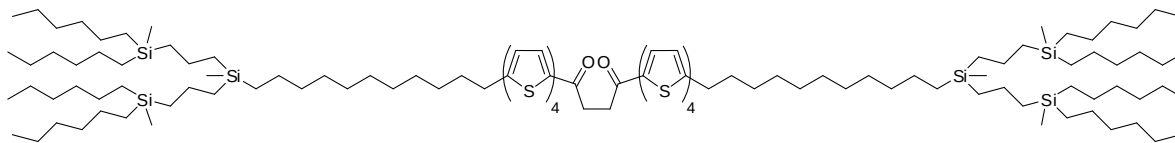
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.75$ (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4'''$, $\text{H}3'''''$), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, $^3J(3''',4''') = ^3J(4''''',3''''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3'''$, $\text{H}4'''''$), 7.15 -7.14 (m, 4H, ArH), 7.07-7.06 (m, 4H, ArH), 6.75 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''',3''''''') = 3.6$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''''$), 3.38 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.32 (m, 96H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.68-0.65 (m, 4H, CH_2Si), 0.59-0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), -0.02 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{120}\text{H}_{202}\text{O}_2\text{S}_8\text{Si}_6)$: 2099.2; gef.: $m/z = 2098.4$ $[\text{M-H}]^+$, 1091.6 $[\text{M-C}_{58}\text{H}_{99}\text{S}_4\text{Si}_3]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{120}\text{H}_{202}\text{O}_2\text{S}_8\text{Si}_6)$: C 68.57, H 9.69, S 12.20; gef.: C 68.70, H 9.79, S 12.15.

Schmp.: 181.8 °C

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-5'',2'''-quaterthien-5'''-yl)-butan-1,4-dion (9TDDiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 9TEDiket (0.74 g, 0.33 mmol) in 50 mL THF wurden 3 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit Diethylether (3×35 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden Schritten säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan}, (7/2; \text{v/v}))$, $R_f = 0.88$). 9TDDiketo wurde als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.68 g, 97%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.74$ (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''',4''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4'''$, $\text{H}3'''$), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, $^3J(3'',4'') = ^3J(4''',3''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3''$, $\text{H}4''$), 7.15 -7.14 (m, 4H, ArH), 7.07-7.05 (m, 4H, ArH), 6.74 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''',3''''') = 3.6$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''$), 3.38 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.84 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.77-1.71 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.40-1.34 (m, 104H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.64-0.60 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.56-0.53 (m, 20H, CH_2SiCH_2), -0.02 (s, 18H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{124}\text{H}_{210}\text{O}_2\text{S}_8\text{Si}_6)$: 2155.3; gef.: $m/z = 2155.3$ $[\text{M}]^+$. Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{124}\text{H}_{210}\text{O}_2\text{S}_8\text{Si}_6)$: C 69.01, H 9.81, S 11.89; gef.: C 68.96, H 9.62, S 11.63.

Schmp.: 138.4 °C

[illegible]

0.20 g (0.1 mmol) 9TBDiketo und 0.14 g (0.35 mmol) Lawessons Reagenz wurden in 10 mL THF (abs.) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Erreichen von RT wurde dem Reaktionsgemisch MeOH (15 mL) zugefügt und der entstandene Niederschlag abgetrennt. Das Rohprodukt wurde nachfolgend säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/DCM (10/1; v/v), R_f = 0.81). 9TB konnte als roter Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.15 g, 75%).

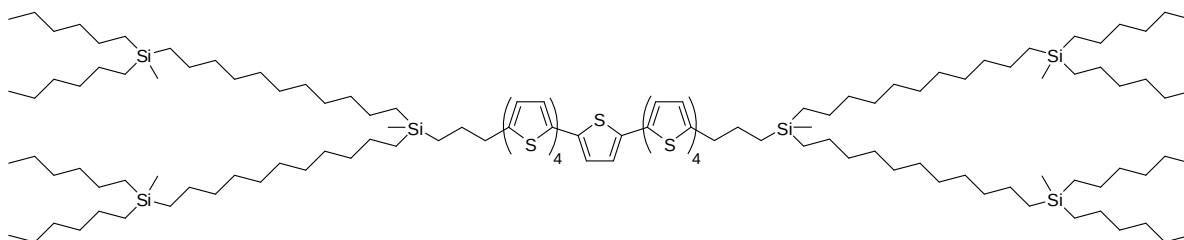
^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): δ = 7.15-7.14 (m, 8H, ArH), 7.12 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.5 Hz, 2H, ArH), 7.12 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.5 Hz, 2H, ArH), 7.06 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 3.5 Hz, 2H, ArH), 7.04 (d, $^3J(3,4) = ^3J(3''''''',4''''''') = 3.5$ Hz, 2H, H3, H3'''''''), 6.74 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''',3''''''') = 3.6$ Hz, 2H, H4, H4'''''''), 2.87 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.5$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.79-1.73 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.46-1.34 (m, 84H, CH_2), 0.96 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 7.0$ Hz, 24H, CH_3), 0.66-0.63 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.59-0.55 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), 0.01 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($\text{C}_{114}\text{H}_{188}\text{S}_9\text{Si}_6$): 2013.1; gef.: m/z = 2013.5 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{114}\text{H}_{188}\text{S}_9\text{Si}_6$): C 67.92, H 9.40, S 14.32; gef.: C 68.17, H 9.45, S 14.20.

Schmp.: 241 °C.

5,5''''''''-Bis(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''''''-nonathiophen (9TC)



0.15 g (0.06 mmol) 9TCDiketo und 0.10 g (0.25 mmol) Lawessons Reagenz wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und 4 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit n-Hexan (3× 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 /(n-Hexan/DCM (5/2; v/v), R_f = 0.82). 9TC konnte als roter Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.12 g, 82%).

Schmp.: 225 °C.

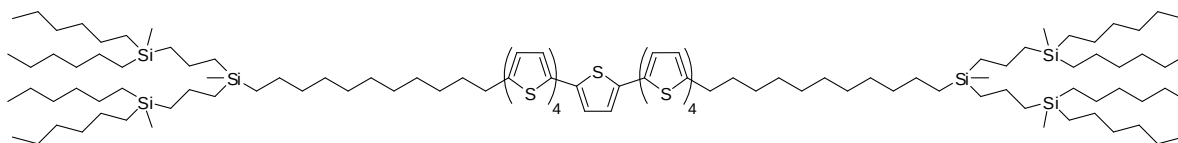
¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 340 K): δ = 7.16-7.14 (m, 8H, ArH), 7.12 -7.11 (m, 4H, ArH), 7.06 (d, (³J(H,H) = 3.8 Hz, 2H, ArH), 7.05 (d, (³J(3,4) = ³J(3''''',4''''') = 3.6 Hz, 2H, H3, H3'''''), 6.74 (d, (³J(4,3) = ³J(4''''',3''''') = 3.5 Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.86 (t, (³J(CH₂,CH₂) = 7.4 Hz, 4H, ArCH₂), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.35-1.32 (m, 96H, CH₂), 0.94 (t, (³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 24H, CH₃), 0.68-0.65 (m, 4H, CH₂Si), 0.59-0.53 (m, 32H, CH₂SiCH₂), 0.02 (s, 6H, SiCH₃), -0.02 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für (C₁₂₀H₂₀₀S₉Si₆): 2097.1; gef.: m/z = 2099.1 [M+2H]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₁₂₀H₂₀₀S₉Si₆): C 68.63, H 9.60, S 13.74; gef.: C 69.53, H 9.60, S 13.38.

Schmp.: 224 °C.

**5,5''''''-Bis(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-
2,2':5',2'':5'',2''' :5''',2'''' :5''''',2''''':5'''''' ,2''''''':5'''''''' ,2''''''''':5'''''''''' -nonathiophen
(9TE)**



0.35 g (0.16 mmol) 9TEDiketo und 0.26 g (0.65 mmol) Lawessons Reagenz wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erreichen auf RT wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit Aceton (10 mL) und anschließend mit MeOH (10 mL) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und danach säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂/(n-Hexan/CHCl₃ (4/1; v/v), R_f = 0.73). 9TE konnte als roter Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.18 g, 53%).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 340 K): δ = 7.16-7.14 (m, 8H, ArH), 7.12 -7.11 (m, 4H, ArH), 7.06 (d, (³J(H,H) = 3.8 Hz, 2H, ArH), 7.04 (d, (³J(3,4) = ³J(3''''',4''''') = 3.5 Hz, 2H, H3, H3'''''), 6.74 (d, (³J(4,3) = ³J(4''''',3''''') = 3.5 Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.84 (t, (³J(CH₂,CH₂) = 7.6 Hz, 4H, ArCH₂), 1.77-1.72 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.45-1.34 (m, 104H, CH₂), 0.94 (t, (³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 24H, CH₃), 0.64-0.61 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.56-0.53 (m, 20H, CH₂SiCH₂), -0.02 (s, 18H, SiCH₃) ppm.

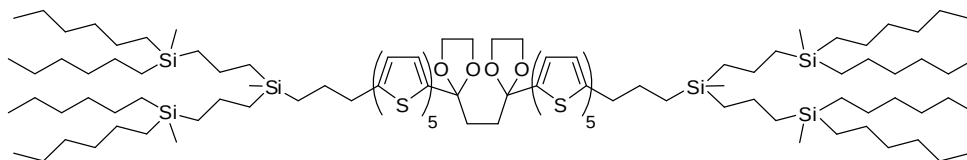
MS (MALDI-TOF), ber. für (C₁₂₄H₂₀₈S₉Si₆): 2153.2; gef.: m/z = 2153.6 [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₁₂₄H₂₀₈S₉Si₆): C 69.08, H 9.72, S 13.38; gef.: C 69.34, H 9.83, S 13.50.

Schmp.: 271 °C.

7.5.3 Undecathiophenderivate

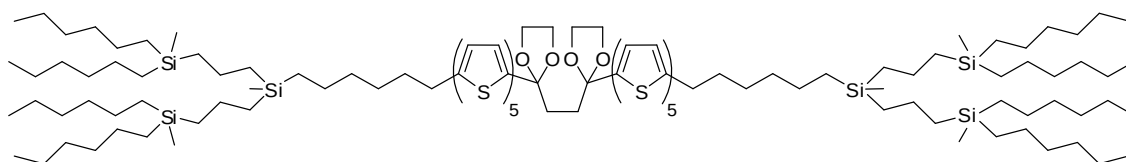
**1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan
(11TADiket)**



Sn4TA (0.85 g, 0.78 mmol), BrDiketBr (0.18 g, 0.37 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (24.0 mg, 0.023 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (21.0 mg, 0.070 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequenchet, mit n-Hexan (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{EtOAc}$ (5/1; v/v)), $R_f = 0.56$) führte zu einem orangen Feststoff. 11TADiket wurde in 63%iger (0.51 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.03\text{--}6.96$ (m, 16H, ArH), 6.89 (d, $^3J(4''''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''''', \text{H}3''''')$, 6.66 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''''',3''''''''') = 3.5$, 2H, $\text{H}4, \text{H}4''''''''')$, 4.04–3.95 (m, 8H, KetalCH_2), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.69–1.61 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.25 (s_{br} , 72H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 24H, CH_3), 0.57–0.51 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.47–0.43 (m, 16H, CH_2SiCH_2), –0.08 (s, 6H, SiCH_3), –0.11 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

**1,2-Bis(2-(5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan
(11TBDiket)**

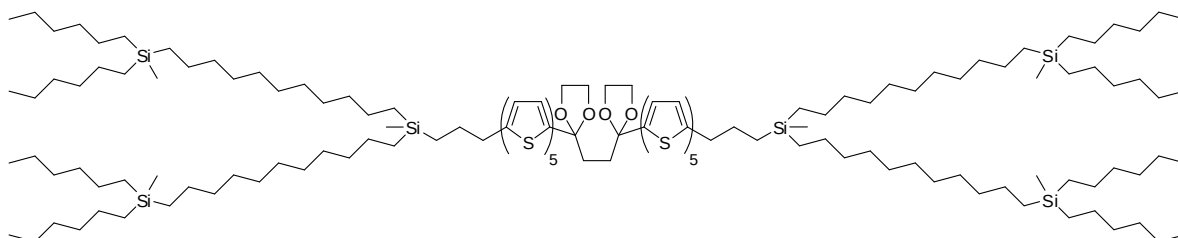


Sn4TB (0.94 g, 0.84 mmol), BrDiketBr (0.20 g, 0.40 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (26.0 mg, 0.025 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (23.0 mg, 0.075 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst

und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit n-Hexan (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{EtOAc}$ (5/1; v/v)), $R_f = 0.37$) führte zu einem orangen Feststoff. 11TBDiket wurde in 72%iger (0.65 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.03\text{--}6.95$ (m, 16H, ArH), 6.89 (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''', \text{H}3'''''$), 6.66 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''',3''''''') = 3.5$, 2H, $\text{H}4, \text{H}4'''''''$), 4.04–3.95 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.69–1.62 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.36–1.20 (m, 84H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.55–0.51 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.47–0.43 (m, 20H, CH_2SiCH_2), -0.10 (s, 6H, SiCH_3), -0.11 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (11TCDiket)

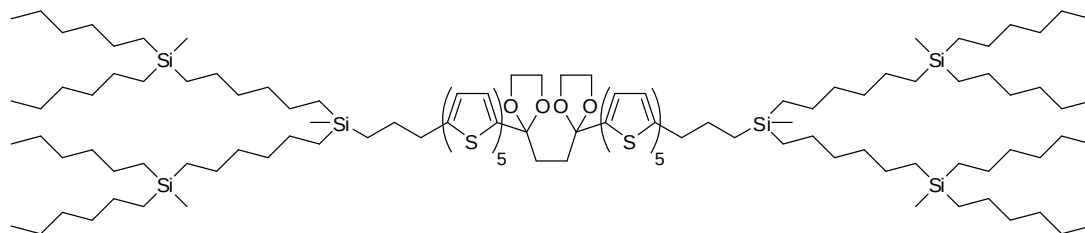


Sn4TC (0.84 g, 0.64 mmol), BrDiketBr (0.14 g, 0.29 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (17.0 mg, 0.016 mmol) und P(o-tol)_3 (15.0 mg, 0.048 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit n-Hexan (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{DCM}$ (2/1; v/v)), $R_f = 0.61$) führte zu einem orangen Feststoff. 11TCDiket wurde in 46%iger (0.35 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.02\text{--}6.96$ (m, 16H, ArH), 6.88 (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 3.7$, 2H, $\text{H}4''', \text{H}3'''''$), 6.66 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''',3''''''') = 3.5$, 2H, $\text{H}4, \text{H}4'''''''$), 4.04–3.95 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.78 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.3$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.69–1.62 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.23 (s_{br} , 136H, CH_2), 0.85 (t, $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3),

0.58-0.54 (m, 4H, CH₂Si), 0.48-0.42 (m, 32H, CH₂SiCH₂), -0.09 (s, 6H, SiCH₃), -0.12 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

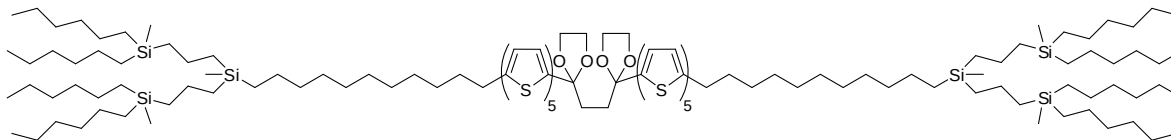
1,2-Bis(2-(5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (11TDDiket)



Sn4TD (0.89 g, 0.76 mmol), BrDiketBr (0.18 g, 0.36 mmol), Pd₂(dba)₃*CHCl₃ (20.0 mg, 0.019 mmol) und P(o-tol)₃ (17.0 mg, 0.057 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH₄Cl-Lsg. gequencht, mit n-Hexan (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Eine säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂/(n-Hexan/EtOAc (5/1; v/v)), R_f = 0.49) führte zu einem orangen Feststoff. 11TDDiket wurde in 68%iger (0.35 g) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.04-6.96 (m, 16H, ArH), 6.89 (d, ³J(4''',3''') = ³J(3''',4''') = 3.7, 2H, H4''', H3'''), 6.66 (d, ³J(4,3) = ³J(4''''''',3''''''') = 3.6, 2H, H4, H4'''''''), 4.04-3.95 (m, 8H, KetalCH₂), 2.78 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.3 Hz, 4H, ArCH₂), 2.17 (s, 4H, O₂C(CH₂)₂CO₂), 1.69-1.61 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.26-1.25 (m, 96H, CH₂), 0.86 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.9 Hz, 24H, CH₃), 0.59-0.54 (m, 4H, CH₂Si), 0.49-0.43 (m, 32H, CH₂SiCH₂), -0.08 (s, 6H, SiCH₃), -0.11 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

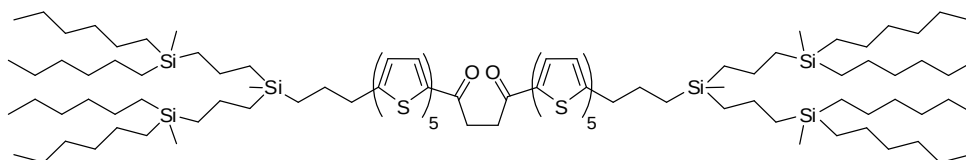
1,2-Bis(2-(5-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethien-5''''-yl)-1,3-dioxolan-2-yl)ethan (11TEDiket)



Sn4TD (0.89 g, 0.74 mmol), BrDiketBr (0.17 g, 0.35 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (23.0 mg, 0.022 mmol) und $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (20.0 mg, 0.067 mmol) wurden in 20 mL entgastem Toluol (abs.) gelöst und über Nacht bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit n-Hexan (3× 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde in THF gelöst und die Lösung mit MeOH versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und säulenchromatographische aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan}/\text{EtOAc}$ (5/1; v/v)), $R_f = 0.41$) 11TEDiket konnte als oranger Feststoff in 76%iger (0.65 g) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.03\text{--}6.95$ (m, 16H, ArH), 6.88 (d, $^3\text{J}(4''''',3''''') = ^3\text{J}(3''''',4''''') = 3.6$, 2H, $\text{H}4''''', \text{H}3''''')$, 6.66 (d, $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''''''',3''''''''') = 3.3$, 2H, $\text{H}4, \text{H}4''''''''')$, 4.04–3.94 (m, 8H, Ketal CH_2), 2.77 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.5$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.17 (s, 4H, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$), 1.70–1.62 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.34–1.25 (m, 104H, CH_2), 0.86 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.54–0.50 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.47–0.43 (m, 20H, CH_2SiCH_2), –0.11 (s, 18H, SiCH_3) ppm.

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthien-5''''-yl)-butan-1,4-dion (11TADiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 11TADiket (0.51 g, 0.23 mmol) in 100 mL THF wurden 5 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 2.5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit n-Hexan (3× 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt

und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden, säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan } (2/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.46$ sowie $\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan } (1/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.20$). Nach Umkristallisation aus $\text{EtOAc}/\text{THF } (4/1; \text{v/v})$, wurde 11TADiketo als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.26 g, 53%).

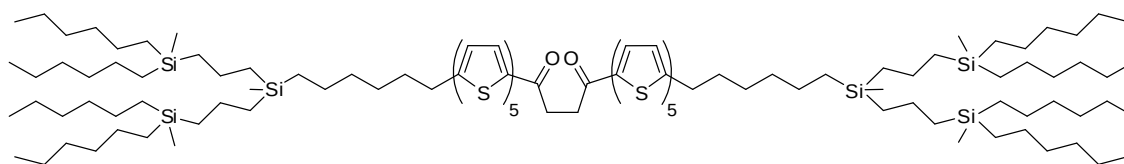
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.75$ (d, $^3J(4''',3''') = ^3J(3''''',4''''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4'''$, $\text{H}3'''''$), 7.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.25 (d, $^3J(3''',4''') = ^3J(4''''',3''''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3'''$, $\text{H}4'''''$), 7.18-7.16 (m, 4H, ArH), 7.13 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 4H, ArH), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.2$ Hz, 2H, ArH), 7.05 (d, $^3J(3,4) = ^3J(3''''',4''''') = 3.7$ Hz, 2H, $\text{H}3$, $\text{H}3'''''$), 6.74 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''',3''''') = 3.5$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''$), 3.39 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.86 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.3$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.44-1.34 (m, 72H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 24H, CH_3), 0.68-0.61 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.56-0.53 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), -0.01 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-FTICR), ber. für ($\text{C}_{116}\text{H}_{182}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{Si}_6$): 2095.0; gef.: $m/z = 2097.0$ $[\text{M}+2\text{H}]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{116}\text{H}_{182}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{Si}_6$): C 66.41, H 8.74, S 15.28; gef.: C 66.67, H 8.64, S 15.01.

Schmp.: 234.8 °C

1,4-Bis(2-(5-(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-2,2':5',2''-5'',2''':5''',2''''-quaterthien-5''''-yl)-butan-1,4-dion (11TBDiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 11TBDiket (0.65 g, 0.29 mmol) in 100 mL THF wurden 5 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit $n\text{-Hexan}$ (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden, säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan } (2/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.40$ sowie $\text{SiO}_2/(\text{DCM}/n\text{-Hexan } (1/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.21$). Nach Umkristallisation aus $\text{EtOAc}/\text{THF } (4/1; \text{v/v})$, wurde 11TBDiketo als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.31 g, 50%).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): δ = 7.75 (d, $^3\text{J}(4''''',3''''') = ^3\text{J}(3''''',4''''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4''''$, $\text{H}3''''$), 7.29 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.25 (d, $^3\text{J}(3''''',4''''') = ^3\text{J}(4''''',3''''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3''''$, $\text{H}4''''$), 7.18-7.16 (m, 4H, ArH), 7.13-7.12 (m, 4H, ArH), 7.06 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.05 (d, $^3\text{J}(3,4) = ^3\text{J}(3''''''''',4''''''''') = 3.5$ Hz, 2H, $\text{H}3$, $\text{H}3''''''''$), 6.74 (d, $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''''''',3''''''''') = 3.6$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4''''''''$), 3.39 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.85 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2,\text{CH}_2) = 7.6$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.79-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.46-1.34 (m, 84H, CH_2), 0.94 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2,\text{CH}_3) = 6.9$ Hz, 24H, CH_3), 0.65-0.61 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.58-0.54 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), -0.01 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-FTICR), ber. für ($\text{C}_{122}\text{H}_{194}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{Si}_6$): 2179.1; gef.: $m/z = 2179.4$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($\text{C}_{122}\text{H}_{194}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{Si}_6$): C 67.15, H 8.96, S 14.70; gef.: C 67.32, H 9.00, S 14.79.

Schmp.: 244.6 °C.

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-5'',2'''-5''',2''''-quaterthien-5''''-yl)-butan-1,4-dion (11TCDiketo)

Zu einer Lösung von Rohprodukt 11TCDiket (0.35 g, 0.13 mmol) in 100 mL THF wurden 5 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit n-Hexan (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan (2/1; v/v)})$, $R_f = 0.69$). Nach Umkristallisation aus EtOAc/THF (3/1; v/v), wurde 11TCDiketo als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.30 g, 88%).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): δ = 7.75 (d, $^3\text{J}(4''''',3''''') = ^3\text{J}(3''''',4''''') = 4.0$ Hz, 2H, $\text{H}4''''$, $\text{H}3''''$), 7.29 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.25 (d, $^3\text{J}(3''''',4''''') = ^3\text{J}(4''''',3''''') = 3.9$ Hz, 2H, $\text{H}3''''$, $\text{H}4''''$), 7.18-7.16 (m, 4H, ArH), 7.13-7.12 (m, 4H, ArH), 7.07-7.05 (m, 4H, ArH), 6.75 (d, $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''''''',3''''''''') = 3.5$ Hz, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4''''''''$), 3.39 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.86 (t,

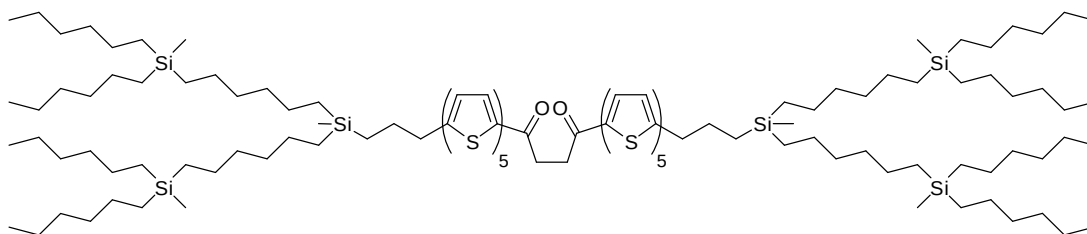
$^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.34-1.32 (m, 136H, CH_2), 0.94 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 7.0 \text{ Hz}$, 24H, CH_3), 0.68-0.65 (m, 4H, CH_2Si), 0.59-0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), -0.02 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{148}\text{H}_{246}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{Si}_6)$: 2543.5; gef.: $m/z = 2543.7 [\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{148}\text{H}_{246}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{Si}_6)$: C 69.80, H 9.74, S 12.59; gef.: C 69.61, H 9.62, S 12.58.

Schmp.: 255.3 °C.

1,4-Bis(2-(5-(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-2,2':5',2''-5'',2''':5''',2''''-quaterthien-5''''-yl)-butan-1,4-dion (11TDDiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 11TDDiket (0.55 g, 0.23 mmol) in 100 mL THF wurden 5 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 1.5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und mit n-Hexan (3× 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in zwei aufeinanderfolgenden säulenchromatographischen Schritten aufgereinigt ($\text{SiO}_2/(\text{DCM}/\text{n-Hexan } (2/1; \text{v/v}))$, $R_f = 0.51$ sowie $\text{SiO}_2/(\text{n-Hexan} \rightarrow \text{DCM}, 90\% \rightarrow 10\%)$). Nach Umkristallisation aus $\text{EtOAc}/\text{THF} (2/1; \text{v/v})$, wurde 11TDDiketo als oranger Feststoff elementaranalysenrein erhalten (0.25 g, 47%).

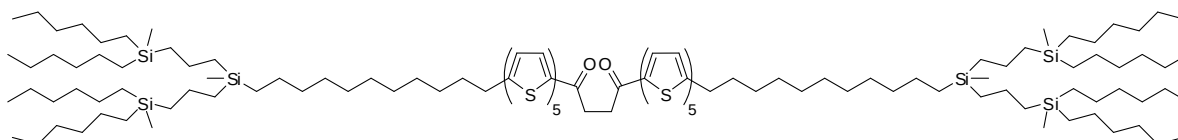
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): $\delta = 7.75$ (d, $^3\text{J}(4''''', 3''''') = ^3\text{J}(3''''', 4''''') = 4.0 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}4'''''$, $\text{H}3'''''$), 7.29 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3.8 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 7.25 (d, $^3\text{J}(3''''', 4''''') = ^3\text{J}(4''''', 3''''') = 3.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}3'''''$, $\text{H}4'''''$), 7.18-7.16 (m, 4H, ArH), 7.13-7.12 (m, 4H, ArH), 7.06-7.05 (m, 4H, ArH), 6.75 (d, $^3\text{J}(4, 3) = ^3\text{J}(4''''''''''', 3''''''''''') = 3.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}4$, $\text{H}4'''''''''''$), 3.39 (s, 4H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$), 2.86 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, ArCH_2), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.36-1.33 (m, 96H, CH_2), 0.93 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 7.1 \text{ Hz}$, 24H, CH_3), 0.68-0.65 (m, 4H, CH_2Si), 0.59-0.53 (m, 32H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s, 6H, SiCH_3), -0.02 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{128}\text{H}_{206}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{Si}_6)$: 2263.2; gef.: $m/z = 2263.2 [\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($C_{128}H_{206}O_2S_{10}Si_6$): C 67.84, H 9.16, S 14.15; gef.: C 68.10, H 9.17, S 14.15.

Schmp.: 247.6 °C.

1,4-Bis(2-(5-(11-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)undecyl)-2,2':5',2''-5'',2'''-5''',2''''-quaterthien-5''''-yl)-butan-1,4-dion (11TEDiketo)



Zu einer Lösung von Rohprodukt 11TEDiket (0.65 g, 0.27 mmol) in 100 mL THF wurden 5 mL HCl (konz.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 6 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde dem Ansatz EtOAc hinzugefügt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Im Anschluss wurde 11TEDiketo, als oranger Feststoff, mittels Umkristallisation aus EtOAc/THF (2/1; v/v) erhalten (0.42 g, 67%).

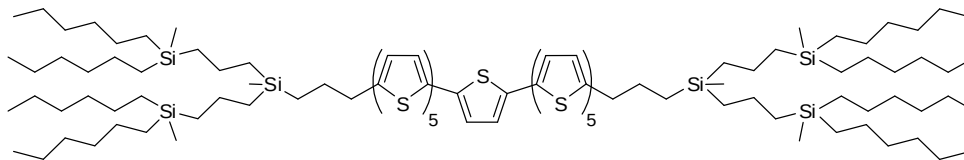
1H -NMR (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 340 K): δ = 7.75 (d, $^3J(4''''',3''''') = ^3J(3''''',4''''') = 3.9$ Hz, 2H, $H4'''''$, $H3'''''$), 7.29 (d, $^3J(H,H) = 3.7$ Hz, 2H, ArH), 7.25 (d, $^3J(3''''',4''''') = ^3J(4''''',3''''') = 3.9$ Hz, 2H, $H3'''''$, $H4'''''$), 7.18-7.16 (m, 4H, ArH), 7.13 (d, $^3J(H,H) = 4.0$ Hz, 4H, ArH), 7.06 (d, $^3J(H,H) = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.05 (d, $^3J(3,4) = ^3J(3''''''''',4''''''''') = 3.4$ Hz, 2H, $H3$, $H3'''''''''$), 6.74 (d, $^3J(4,3) = ^3J(4''''''''',3''''''''') = 3.3$ Hz, 2H, $H4$, $H4'''''''''$), 3.39 (s, 4H, $O=C(CH_2)_2C=O$), 2.84 (t, $^3J(CH_2,CH_2) = 7.5$ Hz, 4H, $ArCH_2$), 1.77-1.71 (m, 4H, $ArCH_2CH_2$), 1.45-1.28 (m, 104H, CH_2), 0.94 (t, $^3J(CH_2,CH_3) = 6.8$ Hz, 24H, CH_3), 0.64-0.60 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.53-0.53 (m, 20H, CH_2SiCH_2), -0.02 (s, 18H, $SiCH_3$) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für ($C_{132}H_{214}O_2S_{10}Si_6$): 2319.3; gef.: $m/z = 2319.6 [M]^+$.

Elementaranalyse ber. für ($C_{132}H_{214}O_2S_{10}Si_6$): C 68.27, H 9.29, S 13.81; gef.: C 68.04, H 9.06, S 13.65.

Schmp.: 333.5 °C.

**5,5''''''''-Bis(3-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',
'',2''''''''-undecathiophen (11TA)**



11TADiketo (0.11 g, 0.05 mmol) und Lawessons Reagenz (0.08 g, 0.20 mmol) wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit EtOAc versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und mit EtOAc gewaschen. Mittels Umkristallisation aus EtOAc/THF (4/1; v/v) konnte 11TA als roter Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.07 g, 67%).

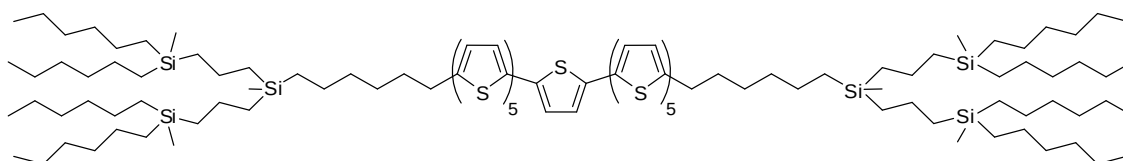
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 340 K): δ = 7.16-7.14 (m, 12 H, ArH), 7.13-7.11 (m, 4H, ArH), 7.06-7.04 (m, 4H, ArH), 6.74 (d, $^3\text{J}(4,3) = ^3\text{J}(4''''''',3''''''') = 3.7$ Hz, 2H, H4, H4'''''''), 2.86 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_2) = 7.1$ Hz, 4H, ArCH_2), 1.79-1.72 (m, 4H, ArCH_2CH_2), 1.41-1.34 (m, 72H, CH_2), 0.94 (t, $^3\text{J}(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 6.8$ Hz, 24H, CH_3), 0.68-0.61 (m, 20H, CH_2SiCH_2), 0.56-0.53 (m, 16H, CH_2SiCH_2), 0.02 (s 6H, SiCH_3), -0.01 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(\text{C}_{116}\text{H}_{180}\text{S}_{11}\text{Si}_6)$: 2093.0; gef.: $m/z = 2093.0$ $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse ber. für $(\text{C}_{116}\text{H}_{180}\text{S}_{11}\text{Si}_6)$: C 66.47, H 8.66, S 16.83; gef.: C 66.33, H 8.45, S 16.74.

Schmp.: 293 °C.

**5,5''''''''-Bis(6-(bis(3-(dihexylmethylsilyl)propyl)methylsilyl)hexyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',
'',2''''''''-undecathiophen (11TB)**



11TBDiketo (0.10 g, 0.05 mmol) und Lawessonss Reagenz (0.07 g, 0.18 mmol) wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das

Reaktionsgemisch mit EtOAc versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und mit EtOAc gewaschen. Mittels Umkristallisation aus EtOAc/THF (4/1; v/v) konnte 11TB als roter Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.08 g, 82%).

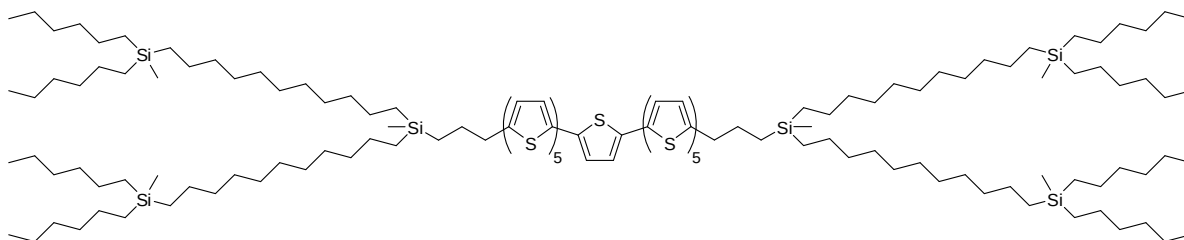
¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 340 K): δ = 7.16-7.14 (m, 12 H, ArH), 7.13-7.12 (m, 4H, ArH), 7.06 (d, ³J(H,H) = 4.0 Hz, 2H, ArH), 7.05 (d, ³J(3,4) = ³J(3''''',4''''') = 3.5 Hz, 2H, H3, H3'''''), 6.74 (d, ³J(4,3) = ³J(4''''',3''''') = 3.5 Hz, 2H, H4, H4'''''), 2.85 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 6.9 Hz, 4H, ArCH₂), 1.77-1.71 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.43-1.32 (m, 84H, CH₂), 0.94 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 7.0 Hz, 24H, CH₃), 0.64-0.61 (m, 16H, CH₂SiCH₂), 0.58-0.53 (m, 20H, CH₂SiCH₂), 0.00 (s 6H, SiCH₃), -0.01 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für $(C_{122}H_{192}S_{11}Si_6)$: 2177.0; gef.: $m/z = 2177.1 [M]^+$.

Elementaranalyse ber. für (C₁₂₂H₁₉₂S₁₁Si₆): C 67.21, H 8.88, S 16.18; gef.: C 67.01, H 8.76, S 16.08.

Schmp.: 340 °C.

**5,5''''''''-Bis(3-(bis(11-(dihexylmethylsilyl)undecyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''' :5''',2'''' :5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5'''''
'',2''''''''''-undecathiophen (11TC)**

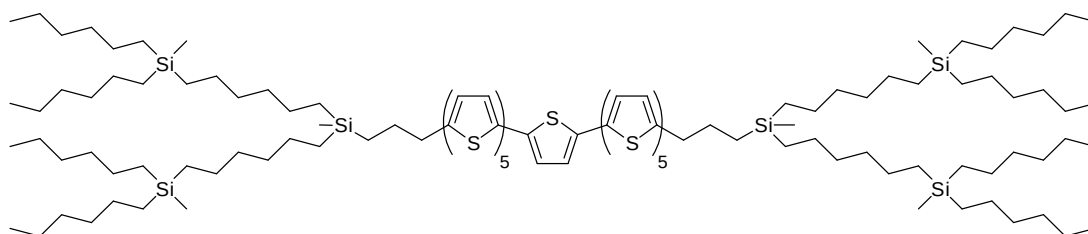


11TRDiketo (0.15 g, 0.06 mmol) und Lawessons Reagenz (0.10 g, 0.24 mmol) wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Aceton versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und mit Aceton und EtOAc gewaschen. Mittels Umkristallisation aus EtOAc/THF (5/2; v/v) konnte 11TC als roter Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.09 g, 57%).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 340 K): δ = 7.16-7.14 (m, 12 H, ArH), 7.12-7.11 (m, 4H, ArH), 7.06-7.05 (m, 4H, ArH), 6.74 (d, ³J(4,3) = ³J(4''''''''',3''''''''') = 3.4 Hz, 2H, H4, H4'''''''''), 2.86 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.4 Hz, 4H, ArCH₂), 1.78-1.72 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.35-1.33 (m, 132H, CH₂),

Schmp.: 298 °C.

5,5'-Bis(3-(bis(6-(dihexylmethylsilyl)hexyl)methylsilyl)propyl)-
2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',2''':5''',
2,2'-undecathiophen (11TD)



11TDDiketo (0.10 g, 0.04 mmol) und Lawessons Reagenz (0.07 g, 0.18 mmol) wurden in 15 mL THF (abs.) gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit EtOAc versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und mit EtOAc gewaschen. Mittels Umkristallisation aus EtOAc/THF (3/1; v/v) konnte 11TD als roter Feststoff elementaranalysenrein isoliert werden (0.06 g, 63%).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 340 K): δ = 7.16-7.14 (m, 12 H, ArH), 7.12-7.11 (m, 4H, ArH), 7.06-7.05 (m, 4H, ArH), 6.74 (d, ³J(4,3) = ³J(4''''''',3''''''') = 3.3 Hz, 2H, H4, H4'''''''), 2.86 (t, ³J(CH₂,CH₂) = 7.2 Hz, 4H, ArCH₂), 1.78-1.71 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 1.36-1.33 (m, 132H, CH₂), 0.94 (t, ³J(CH₂,CH₃) = 6.6 Hz, 24H, CH₃), 0.68-0.65 (m, 4H, CH₂Si), 0.59-0.54 (m, 32H, CH₂SiCH₂), 0.02 (s 6H, SiCH₃), -0.02 (s, 12H, SiCH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF), ber. für (C₁₂₈H₂₀₄S₁₁Si₆): 2261.2; gef.: m/z = 2541.3 [M]⁺.

Elementaranalyse ber. für (C₁₂₈H₂₀₄S₁₁Si₆): C 67.90, H 9.08, S 15.58; gef.: C 67.74, H 9.10, S 15.59.

Schmp.: 298 °C.

8 Literaturverzeichnis

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 578.
- (2) Chiang, C.; Fincher, C.; Park, Y.; Heeger, A.; Shirakawa, H.; Louis, E.; Gau, S.; MacDiarmid, A. *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098–1101.
- (3) Heeger, A. J. *Angew. Chemie* 2001, 113, 2660–2682.
- (4) Bäuerle, P. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; D.Fichou, Ed.; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 1999.
- (5) Xia, C.; Fan, X.; Locklin, J.; Advincula, R. C.; Gies, A.; Nonidez, W. J. *Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8735–43.
- (6) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000, 39, 3481–3486.
- (7) Steinkopf, W.; Leitsmann, R.; Hofmann, K.-H. *Lieb. Ann. Chem.* 1941, 180, 546.
- (8) De Meijere, A.; Diederich, F. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; de Meijere, A.; Diederich, F., Eds.; 2nd ed.; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 2004.
- (9) Negishi, N.; Ie, Y.; Taniguchi, M.; Kawai, T.; Tada, H.; Kaneda, T.; Aso, Y. *Org. Lett.* 2007, 9, 829–32.
- (10) Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* 1982, 38, 3347–3354.
- (11) Van Pham, C.; Burkhardt, A.; Shabana, R.; Cunningham, D. D.; Mark, H. B.; Zimmer, H. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 1989, 46, 153–168.
- (12) Nakayama, J.; Konishi, T.; Murabayshi, S.; Hoshino, M. *Heterocycles* 1987, 26, pp. 1793–1796.
- (13) Stille, J. K. *Angew. Chemie* 1986, 98, 504–519.
- (14) Westmijze, H.; Ruitenbergh, K.; Meijer, J.; Vermeer, P. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 2797–2798.
- (15) Kamal, M. R.; Al-taweel, S. A.; El-abadelah, M. M.; Abu Ajaj, K. M. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 1997, 126, 65–74.
- (16) Pratt, J. R.; Pinkerton, F. H.; Thames, S. F. *J. Organomet. Chem.* 1972, 38, 29–36.

- (17) Seitz, D. E.; Lee, S.-H.; Hanson, R. N.; Bottaro, J. C. *Synth. Commun.* 1983, 13, 121–128.
- (18) Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J.; Malenfant, P. R. L.; Groenendaal, L.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7042–7051.
- (19) Li, Y.; Li, Z.; Wang, C.; Li, H.; Lu, H.; Xu, B.; Tian, W. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2010, 48, 2765–2776.
- (20) Jiang, L.; Hughes, R. C.; Sasaki, D. Y. *Chem. Commun. (Camb.)* 2004, 1028–9.
- (21) Henze, O.; Feast, W. J.; Gardebien, F.; Jonkheijm, P.; Lazzaroni, R.; Leclère, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5923–9.
- (22) Murphy, A. R.; Chang, P. C.; VanDyke, P.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Subramanian, V.; DeLongchamp, D. M.; Sambasivan, S.; Fischer, D. A.; Lin, E. K. *Chem. Mater.* 2005, 17, 6033–6041.
- (23) Manas, E. S.; Spano, F. C. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 8087.
- (24) Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. *Chem. Rev.* 111, 1493–1528.
- (25) Manas, E. S.; Spano, F. C. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 8087.
- (26) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* 1995, 95, 2457–2483.
- (27) Satoh, Y.; Serizawa, H.; Miyaura, N.; Hara, S.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 1811–1814.
- (28) Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* 1981, 11, 513–519.
- (29) Miller, R. B.; Dugar, S. *Organometallics* 1984, 3, 1261–1263.
- (30) Gronowitz, S.; Peters, D. *Heterocycles* 1990, 30, 645–658.
- (31) Leroy, J.; Boucher, N.; Sergeyev, S.; Sferrazza, M.; Geerts, Y. H. *European J. Org. Chem.* 2007, 2007, 1256–1261.
- (32) Promarak, V.; Punkvuang, A.; Meunmat, D.; Sudyoadsuk, T.; Saengsuwan, S.; Keawin, T. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 919–923.
- (33) Melucci, M.; Barbarella, G.; Sotgiu, G. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 8877–8884.
- (34) Melucci, M.; Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Di Pietro, P.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 4821–8.
- (35) Henze, O.; Parker, D.; Feast, W. J. *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 1269.
- (36) Wynberg, H.; Metselaar, J. *Synth. Commun.* 1984, 14, 1–9.
- (37) Stetter, H.; Rajh, B. *Chem. Ber.* 1976, 109, 534–540.

- (38) Merz, A.; Ellinger, F. *Synthesis* (Stuttg). 1991, 1991, 462–464.
- (39) Kooreman, H. J.; Wynberg, H. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* 2010, 86, 37–55.
- (40) Shridhar, D. R.; Jogibhukta, M.; Rao, P. S.; Handa, V. K. *Synthesis* (Stuttg). 1982, 1982, 1061–1062.
- (41) Moriarty, R. M.; Prakash, O.; Duncan, M. P. *Synth. Commun.* 1985, 15, 789–795.
- (42) Asano, T.; Ito, S.; Saito, N.; Hatakeda, K. *Heterocycles* 1977, 6, 317–320.
- (43) Kagan, J.; Arora, S. K.; Prakash, I.; Üstünol, A. *Heterocycles* 1983, 20, 1341–1345.
- (44) Kagan, J.; Arora, S. K. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 4317–4320.
- (45) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chemie* 2008, 120, 4138–4167.
- (46) Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S.; Weber, W. *Adv. Mater.* 2003, 15, 917–922.
- (47) Wagner, S.; Gleskova, H.; Cheng, I.-C.; Wu, M. *Thin Solid Films* 2003, 430, 15–19.
- (48) Cui, Y.; Zhong, Z.; Wang, D.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* 2003, 3, 149–152.
- (49) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Rev.* 2011, 111, 4833–56.
- (50) Xia, P. F.; Feng, X. J.; Lu, J.; Tsang, S.-W.; Movileanu, R.; Tao, Y.; Wong, M. S. *Adv. Mater.* 2008, 20, 4810–4815.
- (51) Scharnberg, M.; Adelung, R.; Faupel, F. *Phys. status solidi* 2008, 205, 578–590.
- (52) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* 2012, 112, 2208–2267.
- (53) Horowitz, G. *Adv. Mater.* 1998, 10, 365–377.
- (54) Katz, H. E.; Bao, Z. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 671–678.
- (55) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* 2007, 107, 926–52.
- (56) Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* 2005, 17, 2411–2425.
- (57) Li, Y.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 3325–3329.
- (58) Katz, H. E. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 369–376.
- (59) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* 2007, 107, 1296–323.
- (60) Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2002, 99, 5804–9.

- (61) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* 2002, 295, 2418–21.
- (62) Halley, J. D.; Winkler, D. A. *Complexity* 2008, 14, 10–17.
- (63) Horowitz, G.; Peng, X.; Fichou, D.; Garnier, F. J. *Appl. Phys.* 1990, 67, 528.
- (64) Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F. *Solid State Commun.* 1989, 72, 381–384.
- (65) Garnier, F.; Horowitz, G.; Peng, X.; Fichou, D. *Adv. Mater.* 1990, 2, 592–594.
- (66) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F. *Electrochim. Acta* 1994, 39, 1339–1344.
- (67) Gavezzotti, A.; Filippini, G. *Synth. Met.* 1991, 40, 257–266.
- (68) Fichou, D. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 571–588.
- (69) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8716–8721.
- (70) Kiri, N.; Kiri, A.; Bocharova, V.; Stamm, M.; Richter, S.; Plötner, M.; Fischer, W.-J.; Krebs, F. C.; Senkovska, I.; Adler, H.-J. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4757–4764.
- (71) Tanford, C. *Science* (80-). 1978, 200, 1012–1018.
- (72) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; 3rd ed.; Cornell University Press: New York, 1962.
- (73) Hajlaoui, R.; Fichou, D.; Horowitz, G.; Nessakh, B.; Constant, M.; Garnier, F. *Adv. Mater.* 1997, 9, 557–561.
- (74) Fichou, D.; te Ulade-Fichou, M.-P.; Horowitz, G.; Demanze, F. *Adv. Mater.* 1997, 9, 75–80.
- (75) Fichou, D.; Bachet, B.; Demanze, F.; Billy, I.; Horowitz, G.; Garnier, F. *Adv. Mater.* 1996, 8, 500–504.
- (76) Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Garnier, F.; Arce-Bouchet, A.; Laigre, L.; Kassmi, A. El; Demanze, F.; Kouki, F. *Adv. Mater.* 1997, 9, 389–391.
- (77) Schön, J.; Kloc, C.; Laudise, R.; Batlogg, B. *Phys. Rev. B* 1998, 58, 12952–12957.
- (78) Katz, H. E.; Laquindanum, J. G.; Lovinger, A. J. *Chem. Mater.* 1998, 10, 633–638.
- (79) Kim, S.; An, T. K.; Chen, J.; Kang, I.; Kang, S. H.; Chung, D. S.; Park, C. E.; Kim, Y.-H.; Kwon, S.-K. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 1616–1623.
- (80) Chang, P. C.; Lee, J.; Huang, D.; Subramanian, V.; Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4783–4789.

- (81) Mauldin, C. E.; Puntambekar, K.; Murphy, A. R.; Liao, F.; Subramanian, V.; Frechet, J. M. J.; DeLongchamp, D. M.; Fischer, D. A.; Toney, M. F. *Chem. Mater.* 2009, 21, 1927–1938.
- (82) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* 2005, 105, 1491–1546.
- (83) Schenning, A. P. H. J.; Kilbinger, A. F. M.; Biscarini, F.; Cavallini, M.; Cooper, H. J.; Derrick, P. J.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R.; Leclère, P.; McDonell, L. A.; Meijer, E. W.; Meskers, S. C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 1269–1275.
- (84) Sandberg, H.; Henze, O.; Kilbinger, A. F. M.; Sirringhaus, H.; James Feast, W.; Friend, R. H. *Synth. Met.* 2003, 137, 885–886.
- (85) Ellinger, S.; Kreyes, A.; Ziener, U.; Hoffmann-Richter, C.; Landfester, K.; Möller, M. *European J. Org. Chem.* 2007, 2007, 5686–5702.
- (86) Ellinger, S.; Ziener, U.; Thewalt, U.; Landfester, K.; Möller, M. *Chem. Mater.* 2007, 19, 1070–1075.
- (87) Defaux, M.; Gholamrezaie, F.; Wang, J.; Kreyes, A.; Ziener, U.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A.; Moser, A.; Neuhold, A.; Salzmann, I.; Resel, R.; de Leeuw, D. M.; Meskers, S. C. J.; Moeller, M.; Mourran, A. *Adv. Mater.* 2012, 24, 973–8.
- (88) Smits, E. C. P.; Mathijssen, S. G. J.; van Hal, P. A.; Setayesh, S.; Geuns, T. C. T.; Mutsaers, K. A. H. A.; Cantatore, E.; Wondergem, H. J.; Werzer, O.; Resel, R.; Kemerink, M.; Kirchmeyer, S.; Muzafarov, A. M.; Ponomarenko, S. A.; de Boer, B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M. *Nature* 2008, 455, 956–959.
- (89) Lu, M.; Nagamatsu, S.; Yoshida, Y.; Chikamatsu, M.; Azumi, R.; Yase, K. *Chem. Lett.* 2010, 39, 60–61.
- (90) Barbarella, G.; Ostojia, P.; Maccagnani, P.; Pudova, O.; Antolini, L.; Casarini, D.; Bongini, A. *Chem. Mater.* 1998, 10, 3683–3689.
- (91) Choi, J. H.; Cho, D. W.; Park, H. J.; Jin, S.-H.; Jung, S.; Yi, M.; Song, C. K.; Yoon, U. C. *Synth. Met.* 2009, 159, 1589–1596.
- (92) Kreyes, A.; Ellinger, S.; Landfester, K.; Defaux, M.; Ivanov, D. A.; Elschner, A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Ziener, U. *Chem. Mater.* 2010, 22, 2079–2092.
- (93) Yasuda, T.; Ooi, H.; Morita, J.; Akama, Y.; Minoura, K.; Funahashi, M.; Shimomura, T.; Kato, T. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 411–419.
- (94) O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Adv. Mater.* 2011, 23, 566–84.
- (95) Yasuda, T.; Kishimoto, K.; Kato, T. *Chem. Commun. (Camb.)* 2006, 3399–401.
- (96) Dierking, I. *Phys. J.* 2009, 4, 27–32.

- (97) Garnier, F.; Hajlaoui, R.; El Kassmi, A.; Horowitz, G.; Laigre, L.; Porzio, W.; Armanini, M.; Provasoli, F. *Chem. Mater.* 1998, 10, 3334–3339.
- (98) Lengyel, O.; Hardeman, W. M.; Wondergem, H. J.; de Leeuw, D. M.; van Breemen, A. J. J. M.; Resel, R. *Adv. Mater.* 2006, 18, 896–899.
- (99) Oikawa, K.; Monobe, H.; Nakayama, K.; Kimoto, T.; Tsuchiya, K.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Shimizu, Y.; Yokoyama, M. *Adv. Mater.* 2007, 19, 1864–1868.
- (100) Funahashi, M.; Zhang, F.; Tamaoki, N. *Adv. Mater.* 2007, 19, 353–358.
- (101) Wada, H.; Taguchi, T.; Goto, M.; Kambayashi, T.; Mori, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *Chem. Lett.* 2006, 35, 280.
- (102) Van Breemen, A. J. J. M.; Herwig, P. T.; Chlon, C. H. T.; Sweelssen, J.; Schoo, H. F. M.; Setayesh, S.; Hardeman, W. M.; Martin, C. A.; de Leeuw, D. M.; Valetton, J. J. P.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Popa-Merticaru, A. R.; Meskers, S. C. J. J. *Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2336–45.
- (103) Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S. *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 197–202.
- (104) Meng, Q.; Sun, X.-H.; Lu, Z.; Xia, P.-F.; Shi, Z.; Chen, D.; Wong, M. S.; Wakim, S.; Lu, J.; Baribeau, J.-M.; Tao, Y. *Chemistry* 2009, 15, 3474–87.
- (105) Matsui, A.; Funahashi, M.; Tsuji, T.; Kato, T. *Chemistry* 2010, 16, 13465–72.
- (106) Zhang, Y.; Wang, C.; Rothberg, L.; Ng, M.-K. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 3721.
- (107) Antczak, K.; Kingston, J. F.; Alward, S. J.; Fallis, A. G. *Can. J. Chem.* 1984, 62, 829–837.
- (108) Speier, J. L. *Advances in Organometallic Chemistry*; Stone, F. G. A.; West, R., Eds.; Academic Press: New York, San Francisco, London, 1979; Vol. 17, pp. 407–447.
- (109) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Warhurst, N. J. W. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 1991, 30, 438–440.
- (110) Markó, I.; Stérin, S.; Buisine, O.; Berthon, G.; Michaud, G.; Tinant, B.; Declercq, J.-P. *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 1429–1434.
- (111) Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J.-P. *Science* 2002, 298, 204–6.
- (112) Kreyes, A. Synthese von langen Oligothiophenen mit variablen α,ω -Substituenten zur Steuerung der Selbstorganisation; Ulm, 2010; pp. 24–27.; <http://vts.uni-ulm.de/doc.asp?id=7272>
- (113) Tatarinova, E. A.; Voronina, N. V.; Bystrova, A. V.; Buzin, M. I.; Muzafarov, A. M. *Macromol. Symp.* 2009, 278, 14–23.
- (114) Berthon-Gelloz, G.; Buisine, O.; Brière, J.-F.; Michaud, G.; Stérin, S.; Mignani, G.; Tinant, B.; Declercq, J.-P.; Chapon, D.; Markó, I. E. *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 6156–6168.

- (115) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. .; Gstötmayr, C. W. .; Grosche, M.; Reisinger, C.-P.; Weskamp, T. J. *Organomet. Chem.* 2001, 617-618, 616–628.
- (116) Vill, R. *Synthese von langen α,ω -carbosilylierten Oligothiophenen*; Ulm, 2010.
- (117) Braumüller, M. *Synthese von α,ω -carbosilylierten Septithiophenen*; Ulm, 2010.
- (118) Jones, D.; Guerra, M.; Favaretto, L.; Modelli, A.; Fabrizio, M.; Distefano, G. J. *Phys. Chem.* 1990, 94, 5761–5766.
- (119) Bäuerle, P.; Würthner, F.; Götz, G.; Effenberger, F. *Synthesis (Stuttg.)*. 1993, 1993, 1099–1103.
- (120) Duchenet, V.; Andrieu, C. G.; Catel, J. M.; Le Coustumer, G. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 1996, 118, 117–128.
- (121) Pfeifer, M. *Synthese von α -carbosilylierten Sexithiophenen*, Ulm, 2011.
- (122) Kreyes, A.; Amirkhani, M.; Lieberwirth, I.; Mauer, R.; Laquai, F.; Landfester, K.; Ziener, U. *Chem. Mater.* 2010, 22, 6453–6458.
- (123) Ellinger, S. *Neue Synthesestrategie zu α - und α,ω -substituierten Oligo- und Polythiophenen und deren Selbstorganisation*; Ulm, 2006.; <http://vts.uni-ulm.de/doc.asp?id=5792>
- (124) Lu, Y.; Xiao, Z.; Yuan, Y.; Wu, H.; An, Z.; Hou, Y.; Gao, C.; Huang, J. J. *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 630.
- (125) Biniek, L.; Chochos, C. L.; Leclerc, N.; Hadziioannou, G.; Kallitsis, J. K.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T. J. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 4946.
- (126) Wang, E.; Ma, Z.; Zhang, Z.; Henriksson, P.; Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Chem. Commun. (Camb.)*. 2011, 47, 4908–10.
- (127) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 4th ed.; Thieme: Stuttgart; New York, 1991; pp. 1–27.
- (128) Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; Höpfner, A., Ed.; 2nd ed.; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 1996; pp. 558–560.
- (129) Perkampus, H.-H. *U-Vis-Spectroscopy and Its Applications*; Springer Laboratory, 1992.
- (130) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Appl. Chem.* 1965, 11, 371–392.
- (131) Clark, J.; Silva, C.; Friend, R.; Spano, F. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98.
- (132) Westenhoff, S.; Abrusci, A.; Feast, W. J.; Henze, O.; Kilbinger, A. F. M.; Schenning, A. P. H. J.; Silva, C. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1281–1285.
- (133) He, M.; Zhao, L.; Wang, J.; Han, W.; Yang, Y.; Qiu, F.; Lin, Z. *ACS Nano* 2010, 4, 3241–7.

- (134) Kiriya, N.; Jähne, E.; Adler, H.-J.; Schneider, M.; Kiriya, A.; Gorodyska, G.; Minko, S.; Jehnichen, D.; Simon, P.; Fokin, A. A.; Stamm, M. *Nano Lett.* 2003, 3, 707–712.
- (135) Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. *Macromolecules* 2008, 41, 8000–8010.
- (136) Milder, M. T. W.; Herek, J. L.; Areephong, J.; Feringa, B. L.; Browne, W. R. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 7717–24.
- (137) Antonov, L.; Gergov, G.; Petrov, V.; Kubista, M.; Nygren, J. *Talanta* 1999, 49, 99–106.
- (138) Muccini, M.; Schneider, M.; Taliani, C. *Synth. Met.* 2001, 116, 301–304.
- (139) Muccini, M.; Lunedei, E.; Taliani, C.; Beljonne, D.; Cornil, J.; Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 10513.
- (140) Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Crispin, X.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1289–1299.
- (141) McRae, E. G.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* 1958, 28, 721.
- (142) McIntire, M. J.; Manas, E. S.; Spano, F. C. *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 8152.
- (143) Gierschner, J.; Mack, H.-G.; Luer, L.; Oelkrug, D. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 8596.
- (144) Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J.; Malenfant, P. R. L.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* 2000, 33, 7038–7043.
- (145) Leclère, P.; Surin, M.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Kilbinger, A. F. M.; Henze, O.; Feast, W. J.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4452–4466.
- (146) Stone, D. A.; Tayi, A. S.; Goldberger, J. E.; Palmer, L. C.; Stupp, S. I. *Chem. Commun. (Camb.)* 2011, 47, 5702–4.
- (147) Ajayaghosh, A.; Vijayakumar, C.; Varghese, R.; George, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006, 45, 456–60.
- (148) Wang, H.; Han, Y. *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 521–7.
- (149) Xiong, W.; Wang, H.; Han, Y. *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1886–91.
- (150) Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13480–501.
- (151) Cardinaels, T.; Ramaekers, J.; Nockemann, P.; Driesen, K.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Wang, G.; De Feyter, S.; Iglesias, E. F.; Guillon, D.; Donnio, B.; Binnemans, K.; Bruce, D. W. *Soft Matter* 2008, 4, 2172.
- (152) Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F. *Chemistry* 2007, 13, 436–49.

- (153) Lee, M.; Yoo, Y.-S. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 2161–2168.
- (154) Lee, M.; Jeong, Y.-S.; Cho, B.-K.; Oh, N.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 876–883
- (155) Lee, M.; Cho, B.-K.; Kim, H.; Zin, W.-C. *Angew. Chemie Int. Ed.* 1998, 37, 638–640.
- (156) Fazio, D.; Mongin, C.; Donnio, B.; Galerne, Y.; Guillon, D.; Bruce, D. W. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2852–2863.
- (157) Zheng, H.; Lai, C. K.; Swager, T. M. *Chem. Mater.* 1995, 7, 2067–2077.
- (158) Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chemistry* 2001, 7, 2245–53.
- (159) Janssen, P. G. A.; Pouderoijen, M.; van Breemen, A. J. J. M.; Herwig, P. T.; Koeckelberghs, G.; Popa-Merticaru, A. R.; Meskers, S. C. J.; Valetton, J. J. P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 4335.
- (160) Funahashi, M.; Hanna, J.-I. *Adv. Mater.* 2005, 17, 594–598.
- (161) Funahashi, M. *Polym. J.* 2009, 41, 459–469.
- (162) McCulloch, I.; Zhang, W.; Heeney, M.; Bailey, C.; Giles, M.; Graham, D.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S. *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 2436.
- (163) Melucci, M.; Favaretto, L.; Bettini, C.; Gazzano, M.; Camaioni, N.; Maccagnani, P.; Ostojia, P.; Monari, M.; Barbarella, G. *Chemistry* 2007, 13, 10046–54.
- (164) Tschierske, C. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1930–70.
- (165) Lee, M.; Cho, B.-K.; Kim, H.; Zin, W.-C. *Angew. Chemie* 1998, 110, 661–663.
- (166) Minoura, K.; Akama, Y.; Morita, J.; Yasuda, T.; Kato, T.; Shimomura, T. *J. Appl. Phys.* 2009, 105, 113513.
- (167) Prehm, M.; Götz, G.; Bäuerle, P.; Liu, F.; Zeng, X.; Ungar, G.; Tschierske, C. *Angew. Chemie* 2007, 119, 8002–8005.
- (168) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Häussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbachi, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* 1994, 371, 141–143.
- (169) Simpson, C. D.; Wu, J.; Watson, M. D.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 494.
- (170) Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1902–29.
- (171) Lee, M.; Kim, J.-W.; Hwang, I.-W.; Kim, Y.-R.; Oh, N.-K.; Zin, W.-C. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1363–1368.
- (172) Hüning, S.; Kreitmeier, P.; Märkl, G.; Sauer, J. *Arbeitstechniken in der organischen Chemie*; 1st ed.; Verlag Lehmanns: Berlin, 2006.
- (173) Autorenkollektiv Organikum; 21st ed.; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 2001.

- (174) Carpita, A.; Rossi, R.; Veracini, C. A. *Tetrahedron* 1985, 41, 1919–1929.
- (175) Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Berthon, G.; Michaud, G.; Tinant, B.; Declercq, J.-P. *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 1429–1434.

Danksagung

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Prof. Ulrich Ziener für die interessante Themenstellung, vor allem aber auch für die große Unterstützung, seine stets konstruktiven Anregungen und die hohe Kommunikations- sowie Diskussionsbereitschaft.

Ich danke Frau Prof Tanja Weil für die Möglichkeit diese Arbeit in ihrem Institut anzufertigen, ihre Unterstützung und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mich während meiner kompletten Studienzzeit bedingungslos unterstützt haben und ohne die es nicht zur Anfertigung dieser Dissertation gekommen wäre.

Ich danke Anna, für ihre Unterstützung, vor allem jedoch für ihre Geduld und ihr Verständnis. Bei Anika möchte ich mich nicht nur für das Korrekturlesen bedanken, sondern in erster Linie für die wirklich entspannte Atmosphäre in unserem Büro und die vielen, vielen heiteren Momente und Diskussionen.

Ich danke Andreas Kreyes für seine Unterstützung, Ratschläge, schlichtweg die gute Zusammenarbeit.

Für die Anfertigung einer solchen Arbeit ist stets ein „Heer“ an Unterstützern notwendig. Dazu zählen: Magdalene Zimmermann (Chemikalien und Organisatorisches); Mike Wendel (Technische Fragen); Carola Hofmann-Richter (DSC und AFM); Dr. Markus Wunderlin (Massenspektrometrie); Birgit Horn, Ulrich Ziegler und Dr. Udo Werz (NMR-Spektroskopie); Margit Lang (Elementaranalyse) und mit Sicherheit noch einige mehr...

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Praktikanten und Bachelorstudenten für ihren Einsatz: Maxim Pfeiffer, Markus Braumüller, Roman Vill, Charlotte Laupheimer, Johannes Ruf, Constanze Walter, Nadine Geier, Anne Kroll, Emanuel Heider und natürlich gilt mein ganz besonderer Dank Philipp Kratzer.

Die nette Atmosphäre innerhalb der Abteilung hat mir das Arbeiten deutlich erleichtert. Dafür danke ich allen Mitgliedern der OC III, insbesondere den „Mädels“.

Die Anfertigung einer Dissertation macht nicht zu jeder Zeit Spaß! Für Unterstützung und Ablenkung sorgten in diesen Phasen neben vielen anderen vor allem: Mo, Martin, Karo und Felix.

Wissenschaftliche Präsentationen

„Lange Oligothiophene mit verzweigten Endgruppen“; J.Gülcher, 16.Tag der Organischen Chemie an der Universität Stuttgart (TOCUS), Stuttgart, 2012, Vortrag

Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2009 bis Mai 2013 am Institut für Organische Chemie III - Makromolekulare Chemie der Universität Ulm erstellt.

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

Ulm, 26.05.2013

Jochen Gülcher

CURRICULUM VITAE

Jochen Alexander Gülcher

geboren am 06.02.1980
in Worms

- | | |
|---------------------|---|
| 02/2009 – 05/2013 | Universität Ulm, Institut für Organische Chemie III,
Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. Ulrich Ziener

Thema: „Synthese und Charakterisierung von Oligothiophenen mit
verzweigten Substituentenstrukturen“ |
| 02/2008 – 11/2008 | Universität Ulm, Institut für Organische Chemie III,
Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Katharina Landfester

Thema: „Synthese und Charakterisierung von
α,ω -Polyethylenglykolmonomethylether-substituierten
Oligothiophenen“ |
| 07/2010 und 06/2011 | Moskau, Enikopolov Institute of Synthetic Polymeric Materials,
Russian Academy of Sciences, Forschungsaufenthalt

Schwerpunkt: Entwicklung neuartiger Synthesestrategien zur
Darstellung von Oligothiophenen |
| 10/2000 – 01/2008 | Universität Ulm, Studium der Chemie mit Schwerpunkten Organische
und Makromolekulare Chemie,
Abschluss mit Diplom |
| 07/1999 – 05/2000 | Grundwehrdienst |
| 08/1990 – 06/1999 | Elisabeth-Langgässer-Gymnasium Alzey
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Schwerpunktfächer: Chemie, Deutsch und Geschichte |