

# Strukturierte halbleitende Thiophene

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

**Dirk Allard**

geboren in Koblenz

Mainz 2003







Für Sybille



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>10</b>
1.1	Anwendungen $\pi$ -konjugierter Polymere . . . . .	10
1.2	Leitfähigkeit in $\pi$ -konjugierten Polymeren . . . . .	12
1.3	Dotierung und elektrische Leitfähigkeit . . . . .	16
1.4	Polymerisationsmethoden . . . . .	18
1.4.1	Einführung . . . . .	18
1.4.2	Elektrochemische Polymerisation . . . . .	18
1.4.3	Durch Oxidationsmittel induzierte Polymerisation . . . . .	19
1.4.4	Übergangsmetallkatalysierte Kupplungspolymerisation . . . . .	19
1.5	Polythiophen . . . . .	23
1.5.1	Einführung . . . . .	23
1.5.2	Oxidative Polymerisation von Thiophenen . . . . .	23
1.5.3	Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation von Thiophenen . . . . .	24
1.6	Strukturierungsmethoden . . . . .	26
1.6.1	Polyelektrolyt-Multischichten . . . . .	26
1.6.2	Niedermolekulare Gele . . . . .	31
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>34</b>
3.1	Synthesekonzept . . . . .	34
3.2	Synthese der funktionalisierten Oligomere . . . . .	36
3.2.1	Quinquethiophene mit drei ionischen Gruppen . . . . .	36
3.2.2	Amphiphile Terthiophene . . . . .	40
3.2.3	Bolaamphiphil-Terthiophene . . . . .	42
3.2.4	Gelbildende Terthiophene . . . . .	44
3.3	Synthese der funktionalisierten Polymere . . . . .	45
3.3.1	Verwendete Monomere . . . . .	47
3.3.2	Polythiophene mit Alkylseitenketten . . . . .	49
3.3.3	Polythiophene aus Oligomeren . . . . .	51
3.3.4	Polythiophene mit Methacrylat-Seitengruppen . . . . .	54
3.3.5	Benzol-Thiophen-Copolymere . . . . .	55
3.3.6	Charakterisierung der Polymere . . . . .	56
3.4	Optische und elektrochemische Charakterisierung . . . . .	59
3.4.1	Optische Charakterisierung der Oligomere . . . . .	59
3.4.2	Optische Charakterisierung der Polymere . . . . .	65

3.4.3	Vergleich der Oligo- und Polymere . . . . .	70
3.4.4	Elektrochemische Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie . . . . .	72
3.5	Strukturaufbau . . . . .	80
3.5.1	Polyelektrolyt-Multischichten . . . . .	80
3.5.2	Multischichten auf ionisch vorstrukturierten Substraten . . . . .	92
3.5.3	Multischichten auf Kugel-Templaten . . . . .	94
3.5.4	Selbstorganisation durch Vergelung . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>99</b>
4.1	Verwendete Chemikalien und Geräte . . . . .	99
4.2	Oligomere . . . . .	101
4.2.1	2-(5-Bromthiophen-2-yl)-essigsäureethylester . . . . .	101
4.2.2	2-(2,2')-Bithiophenyl-5-yl-essigsäureethylester . . . . .	101
4.2.3	2-(5'-Tributylstannyl-(2,2')bithiophenyl-5-yl)-ethanol . . . . .	102
4.2.4	2-(Thiophen-3-yl)-ethanol . . . . .	103
4.2.5	Essigsäure-2-(2,5-dibrom-thiophen-3-yl)-ethylester . . . . .	103
4.2.6	2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl-)ethanol . . . . .	104
4.2.7	Quinquethiophen 7 . . . . .	105
4.2.8	Quinquethiophen 8 . . . . .	105
4.2.9	Quinquethiophen 9 . . . . .	106
4.2.10	Quinquethiophen 10 . . . . .	107
4.2.11	2-(2-Octyloxy-ethyl)-thiophen . . . . .	108
4.2.12	Tributyl-(5-octyl-thiophen-2-yl)-stannan . . . . .	109
4.2.13	Tributyl-(5-(2-octyloxy-ethyl)-thiophen-2-yl)-stannan . . . . .	109
4.2.14	Terthiophen 14 . . . . .	110
4.2.15	Terthiophen 15 . . . . .	111
4.2.16	Terthiophen 16 . . . . .	112
4.2.17	Terthiophen 17 . . . . .	113
4.2.18	2,5-Dibromthiophen . . . . .	113
4.2.19	2-(5-Tributylstannanyl-thiophen-2-yl)-ethanol . . . . .	114
4.2.20	Terthiophen 20 . . . . .	115
4.2.21	Terthiophen 21 . . . . .	115
4.2.22	Terthiophen 22 . . . . .	116
4.2.23	Terthiophen 23 . . . . .	117
4.2.24	Terthiophen 24 . . . . .	118
4.2.25	N-Dodecyl-O-Methyl-semicarbazid . . . . .	118
4.2.26	Terthiophen 26 . . . . .	119
4.3	Polymere . . . . .	120
4.3.1	3-Propylthiophen . . . . .	120
4.3.2	3-Butylthiophen . . . . .	121
4.3.3	3-Pentylthiophen . . . . .	121
4.3.4	2,5-Dibrom-3-Propylthiophen . . . . .	122
4.3.5	2,5-Dibrom-3-Butylthiophen . . . . .	123
4.3.6	2,5-Dibrom-3-Pentylthiophen . . . . .	124
4.3.7	3-Propyl-2,5-bis-tributylstannanyl-thiophen . . . . .	124



---

4.3.8	3-Butyl-2,5-bis-tributylstannanyl-thiophen . . . . .	125
4.3.9	3-Pentyl-2,5-bis-tributylstannanyl-thiophen . . . . .	126
4.3.10	2,5-bis-Tributylstannanyl-thiophen . . . . .	127
4.3.11	2,2'-Bithiophen . . . . .	127
4.3.12	Bithiophen 38 . . . . .	128
4.3.13	2,5-Bis(tributylstannanyl)-3-(2-hydroxyethyl)-thiophen . . . . .	129
4.3.14	Terthiophen 40 . . . . .	130
4.3.15	Terthiophen 41 . . . . .	130
4.3.16	Toluolsulfonsäure-2-(2,5-dibrom-thiophen-3-yl)ethylester . . . . .	131
4.3.17	Polythiophene mit Alkylseitenketten . . . . .	132
4.3.18	Polythiophene aus Oligomeren . . . . .	133
4.3.19	Polythiophene mit Methacrylat-Seitengruppen . . . . .	135
4.3.20	Benzol-Thiophen-Copolymere . . . . .	136
4.4	Strukturen . . . . .	137
4.4.1	Allgemeiner Multischichtaufbau . . . . .	137
4.4.2	Dreidimensional strukturierte Multischichten . . . . .	138

**5 Zusammenfassung****139**

# 1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten gab es - ausgehend von starkem Interesse an organischen LEDs - unzählige Artikel über „leitfähige“ oder halbleitende Polymere, was den Stellenwert dieser vielfältigen Verbindungsklasse in der aktuellen Forschung verdeutlicht [1–18]. Es wurden maßgeschneiderte Methoden zur Synthese dieser früher eher schwierig zugänglichen Substanzklasse entwickelt, die hohes Molekulargewicht, kontrollierten Aufbau, hohe Reinheit und einfache Verarbeitbarkeit der Polymere zum Ziel hatten. Die Motivation hierbei sind die neuen Eigenschaften und die vielen möglichen Anwendungen der neuen Materialien.

Neutrale Polymere besitzen halbleitende und optoelektronische Eigenschaften, analog zu ihren anorganischen Gegenstücken (wie z. B. Silizium oder Galliumarsenid). Diese Eigenschaften lassen sich einfach durch die Modifikation der Polymerkette kontrollieren. Durch Redox-Chemie, analog zur anorganischen Halbleitertechnik als oxidatives bzw. reduktives Dotieren bezeichnet, können die neutralen Polymere in ihre geladenen oder dotierten Formen überführt werden. Durch diese Modifikation können viele Eigenschaften wie Leitfähigkeit, elektromagnetische Absorption, Lumineszenz, Paramagnetismus, Ionengehalt und Volumen verändert werden.

## 1.1 Anwendungen $\pi$ -konjugierter Polymere

Für konjugierte Polymere wurden viele Anwendungen vorgeschlagen und gezeigt. Einige dieser Systeme sind im Folgenden aufgeführt [19, 20].

- Batterien, Kondensatoren, Brennstoffzellen
- Sensoren
  - Biosensoren

- chemische Sensoren
  
- ionenselektive Membranen
  
- Ionenaustauscher
  
- Depots für Medikamente und Biomoleküle
  
- elektrochrome Displays
  
- elektromagnetische Shutter
  
- Korrosionsschutz
  
- transparente Leiter
  
- künstliche Muskeln
  
- Membranen für Gastrennung
  
- leitfähige Thermoplasten
  
- EMI-Abschirmung
  
- Anwendungen für die Luftfahrt
  - Blitzschutz
  
  - Mikrowellenabsorber und -leiter
  
- leitfähige Textilien
  
- antistatische Filme und Fasern
  
- Neutronen-Detektoren
  
- Schalten mit Photoleitfähigkeit
  
- leitfähige Durchkontaktierungen von Platinen

- nichtlineare Optik
- Elektrolumineszenz
- elektronische Schaltkreise

Diese Liste kann bezüglich Funktion und Redox-Zustand in drei Hauptklassen unterteilt werden. Zunächst die Anwendungen, die konjugierte Polymere in ihrem neutralen Zustand, meist basierend auf ihren halbleitenden Eigenschaften, verwenden. Beispiele wären hier Feldeffekttransistoren oder elektrolumineszierende Displays. Die leitfähige Form der Polymere kann für Elektronentransport, Ableitung von Ladungen oder EMI-Abschirmung verwendet werden. Diese ersten beiden Typen können als „statische“ Anwendungen betrachtet werden (die Polymere ändern ihren Redox-Zustand während der Benutzung nicht). Die letzte Gruppe von Anwendungen basiert auf der Eigenschaft der Polymere, ihren Redox-Zustand zwischen geladenen Zuständen hin- und herschalten zu können. Hierzu gehört ihre Anwendung als Batterieelektroden, elektrochrome Materialien und ihr Einsatz in Sensoren.

## 1.2 Leitfähigkeit in $\pi$ -konjugierten Polymeren

Ende der siebziger Jahre entdeckten Heeger und MacDiarmid, daß Polyacetylen einen Zuwachs der Leitfähigkeit um bis zu zwölf Zehnerpotenzen zeigt, wenn man es Oxidationsmitteln aussetzt. Seitdem wurde eine große Zahl von anderen konjugierten Polymeren synthetisiert, die gebräuchlichsten sind in Abbildung 1.1 aufgeführt.

Abgesehen von Polyanilin zeigen all diese Systeme ein gemeinsames Strukturmerkmal, nämlich eine steife Kette, die durch ein  $sp^2$ -hybridisiertes Rückgrat aus Kohlenstoff-Atomen gebildet wird. Um sich das Prinzip der konjugierten Kette zunutze machen zu können, benötigt man ein Polymer mit ausgedehntem  $\pi$ -System. Das ist die einzige Eigenschaft, die konjugierte Polymere von ihren polymeren Gegenstücken unterscheidet. Abbildung 1.2 repräsentiert das  $\pi$ -System von Polyacetylen. Hieraus erkennt man, daß dieses Netzwerk aus einer Reihe von  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Leveln besteht. Im Gegensatz zu den diskreten Molekülorbitalen, die man bei konjugierten organischen Molekülen erwartet, sind die Energiedifferenzen der Polymer-MO's so klein, daß sie ununterscheidbar werden. Im Fall langer konjugierter Ketten werden die Energiedifferenzen so klein, daß sich Bänder bilden (siehe Abbildung 1.3).

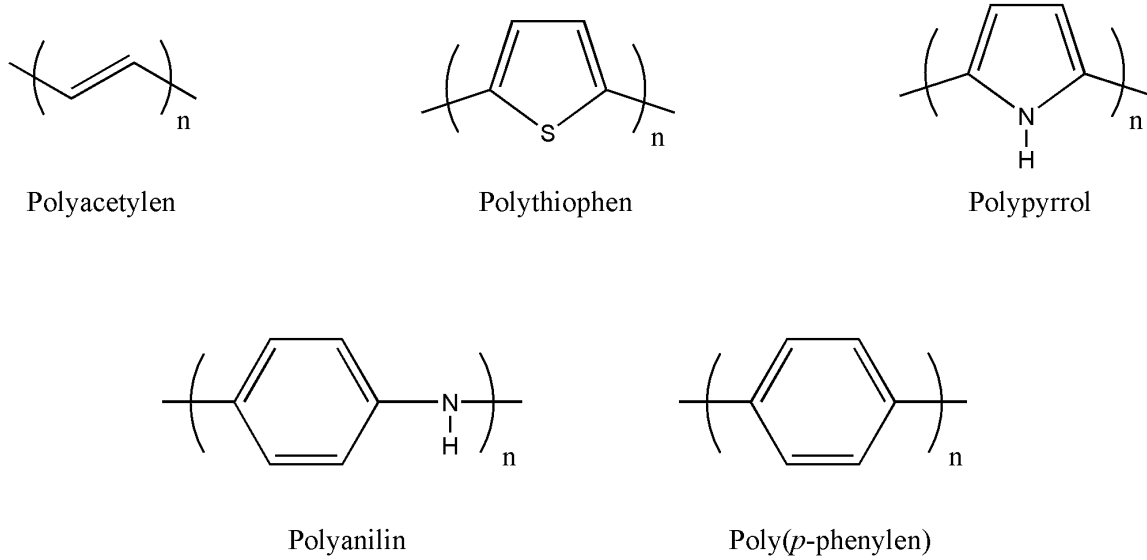


Abbildung 1.1:  $\pi$ -konjugierte Polymere

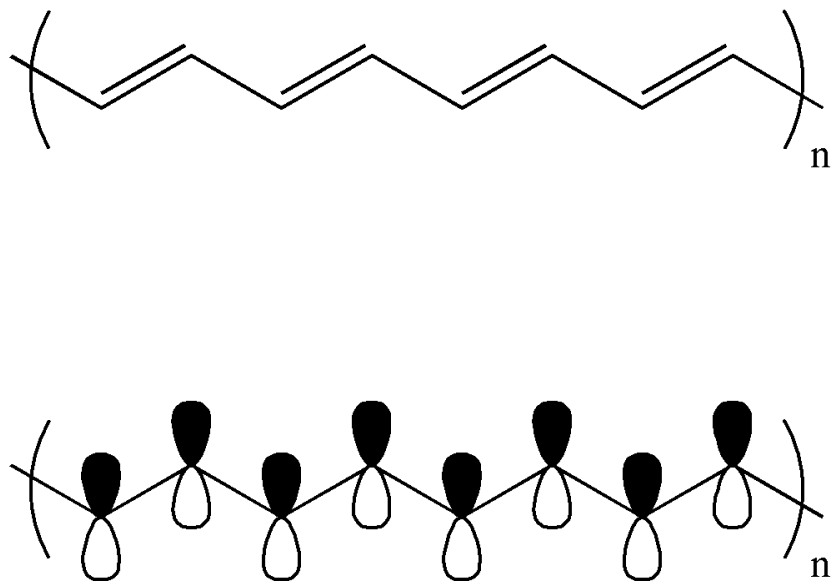


Abbildung 1.2: Modell eines  $\pi$ -Systems

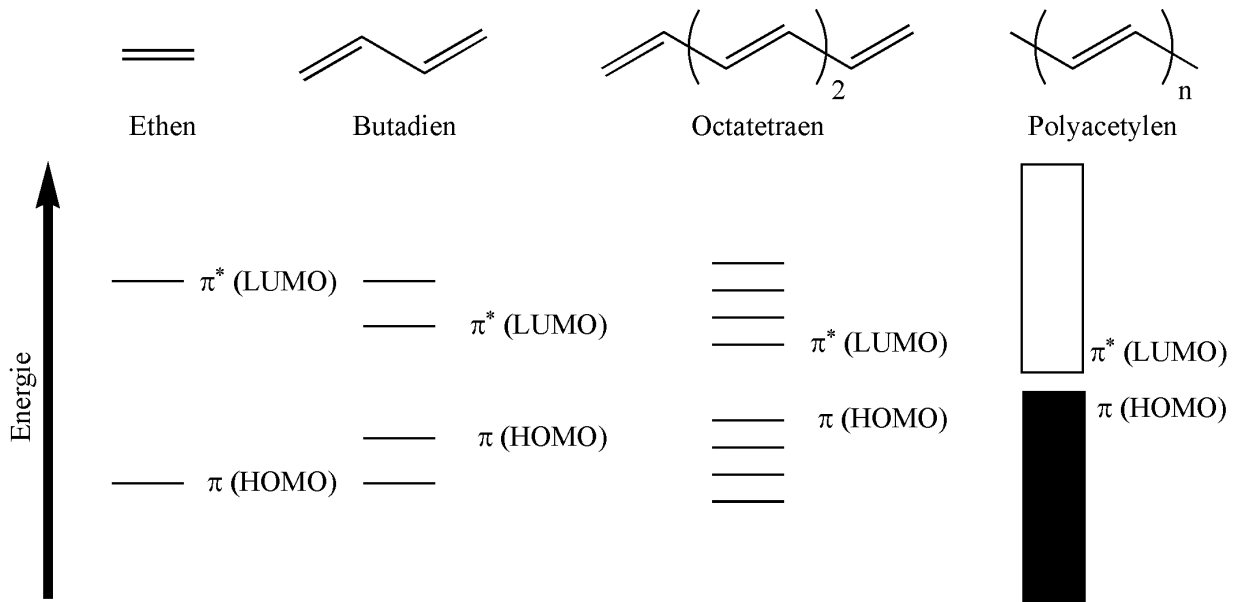


Abbildung 1.3: MO-Schema für den Übergang von Oligomeren zu Polymeren

Die elektrischen Eigenschaften eines jeden Materials resultieren aus seiner elektronischen Struktur. Wenn man voraussetzt, daß konjugierte Polymere durch stark überlappende Molekülorbitale Bänder bilden, kann man annehmen, daß ihre elektronischen Eigenschaften durch das Bändermodell erklärt werden können. Dadurch werden die Bänder und ihre elektronische Besetzung zu den Hauptfaktoren, die über die Leitfähigkeit des Materials entscheiden.

Nach diesem Modell werden die Materialien dann in Leiter, Halbleiter und Isolatoren eingeteilt (siehe Abbildung 1.4). Leiter besitzen teilweise gefüllte Bänder wodurch ihre gute Leitfähigkeit erklärt wird. Halbleiter dagegen haben gefüllte (Valenzband) und ungefüllte (Leitfähigkeitsband) Bänder, die durch eine Bandlücke verbotener Zustände getrennt sind. Das Leitfähigkeitsband kann auf Kosten des Valenzbandes durch Anregung von Elektronen bevölkert werden, wodurch wieder eine gewisse Leitfähigkeit hergestellt wird. Bei Isolatoren ist die Bandlücke so groß, daß eine Anregung von Elektronen in das Leitfähigkeitsband unter den herrschenden Bedingungen nicht möglich ist.

Man könnte erwarten, daß die  $\pi$ -Elektronen des Polyacetylens ein halbgefülltes Band erzeugen würden und dieses Polymer folglich eine metallische Leitfähigkeit zeigen müßte. Die eindimensionale Struktur der Polymerkette erzeugt jedoch eine Instabilität, die das Polyacetylen zwingt, seine strikte Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen einzuhalten. Diese Instabilität ist analog zur „Peierlsverzerrung“ und ist unter molekularen Feststoffen sehr häufig anzutreffen.

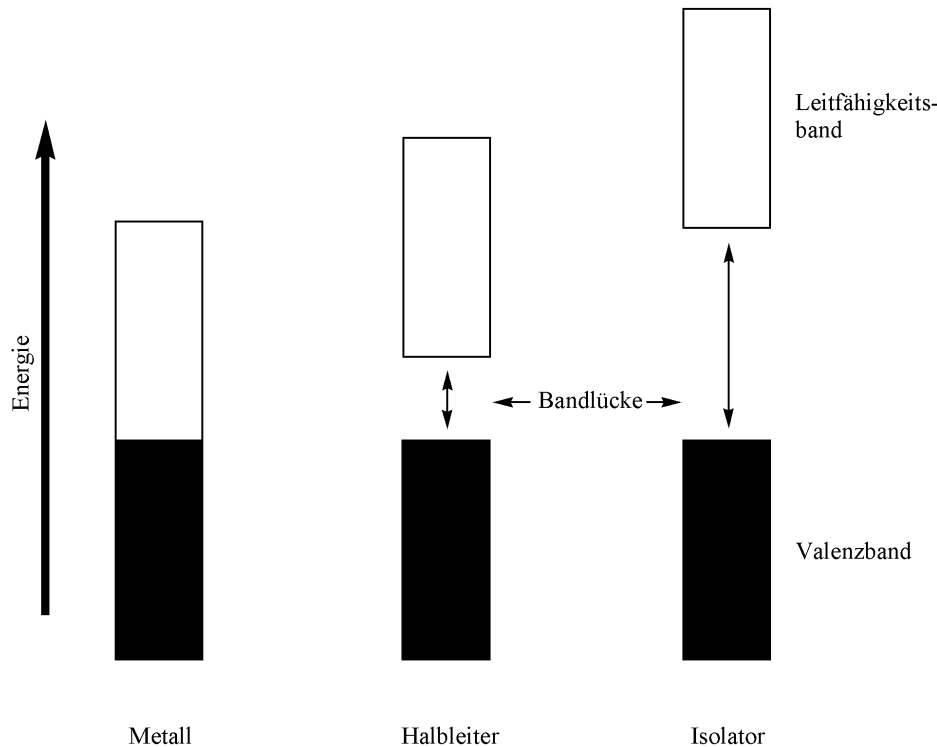


Abbildung 1.4: Bändermodell der Leitfähigkeit

Sie ist das Resultat der Kopplung von Elektronen mit Phononen (Gitterschwingungen) [21]. Strukturuntersuchungen an Polyacetylen haben die Lokalisierung der alternierenden kurzen und langen Bindungen entlang des Polymerrückgrats nachgewiesen [22], im Kontrast zu aromatischen Molekülen wie Benzol, in denen die Bindungen komplett delokalisiert sind.

Man nimmt an, daß die Peierlsverzerrung dafür verantwortlich ist, daß die meisten konjugierten Polymere in ihrem neutralen Zustand eine Bandlücke aufweisen und damit Isolatoren oder bestenfalls mäßige Halbleiter sind. Um die Leitfähigkeit dieser Verbindungen zu erklären zieht man Konzepte des Bändermodells und der Festkörperphysik heran: damit Leitfähigkeit einsetzen kann, muß ein Elektron einen freien Platz (ein „Loch“) haben, wohin es sich bewegen kann. Wenn die Bänder komplett gefüllt sind, existiert kein solches „Loch“ und das Material kann keine Leitfähigkeit zeigen. Halbleiter haben relativ kleine energetische Abstände zwischen Leitfähigkeits- und Valenzband, so daß thermische Anregung von Elektronen ins Leitfähigkeitsband für eine gewisse Leitfähigkeit ausreicht. Zur Erzielung von Leitfähigkeit müssen dem Material dann entweder Elektronen entzogen (teilbesetztes Valenzband) oder zusätzliche Elektronen übertragen (teilbesetztes Leitfähigkeitsband) werden.

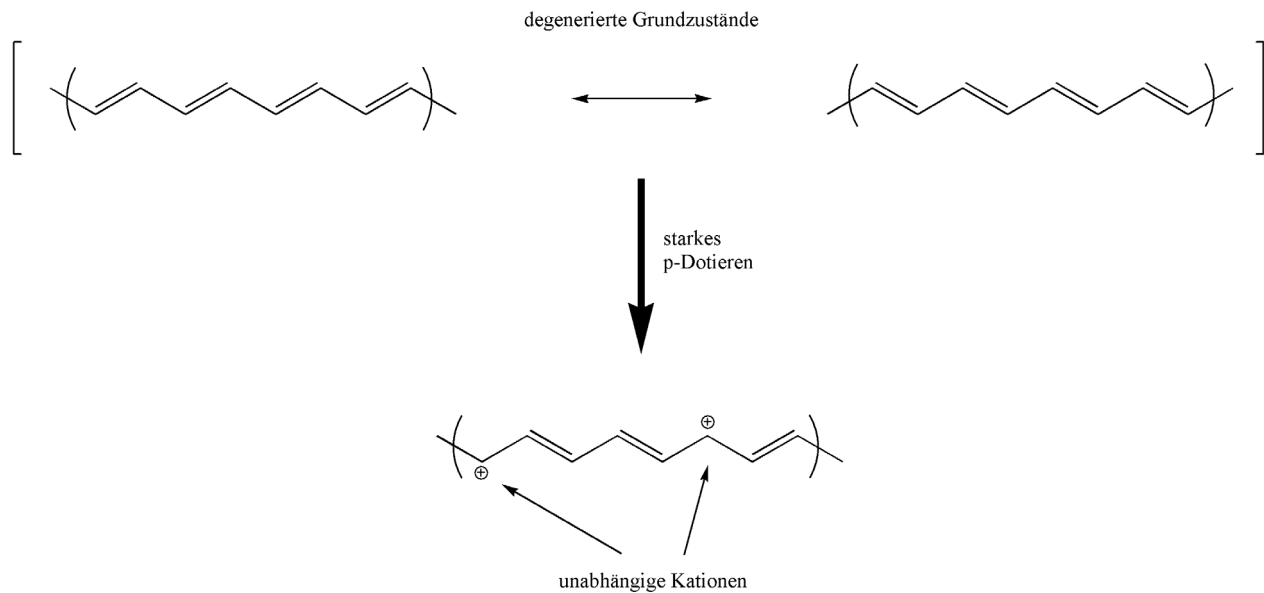


Abbildung 1.5: Undotierte und dotierte Form von Polyacetylen

### 1.3 Dotierung und elektrische Leitfähigkeit

Wie ist nun die drastische Erhöhung der Leitfähigkeit von 12 Größenordnungen bei Polyacetylen möglich? Die Natur eines ausgedehnten  $\pi$ -Systems erlaubt es, relativ leicht Elektronen aus dem Polymer abzuziehen oder zu injizieren. Aus der Physik der anorganischen Halbleiter hat man den Begriff „Dotierung“ entliehen. „p-Dotierung“ steht hier für Oxidation, „n-Dotierung“ für Reduktion des Polymers. Damit endet aber auch schon die Ähnlichkeit, denn während man bei anorganischen Halbleitern das Dotierungsmittel mit weniger als einem Prozent zusetzt, werden bei konjugierten Polymeren aufgrund der niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeit normalerweise 20 bis 40 Prozent verwendet.

EPR-Untersuchungen haben gezeigt, daß undotierte und stark dotierte konjugierte Polymere keinen Nettospin zeigen, was man so interpretiert, daß sie keine ungepaarten Elektronen besitzen. Mäßig dotierte Polymere weisen allerdings paramagnetisches Verhalten auf, was auf ungepaarte Elektronen hindeutet.

Polyacetylen ist ein Spezialfall, wenn man seine neutralen und dotierten Formen betrachtet (Abbildung 1.5). Es besitzt in seinem neutralen Zustand zwei strukturidentische Formen, die demnach energetisch degenierte Grundzustände besitzen. Nach zwei aufeinanderfolgenden Oxidationen entstehen auf der Kette zwei Radikalkationen, die nach Radikalkopplung zu un-



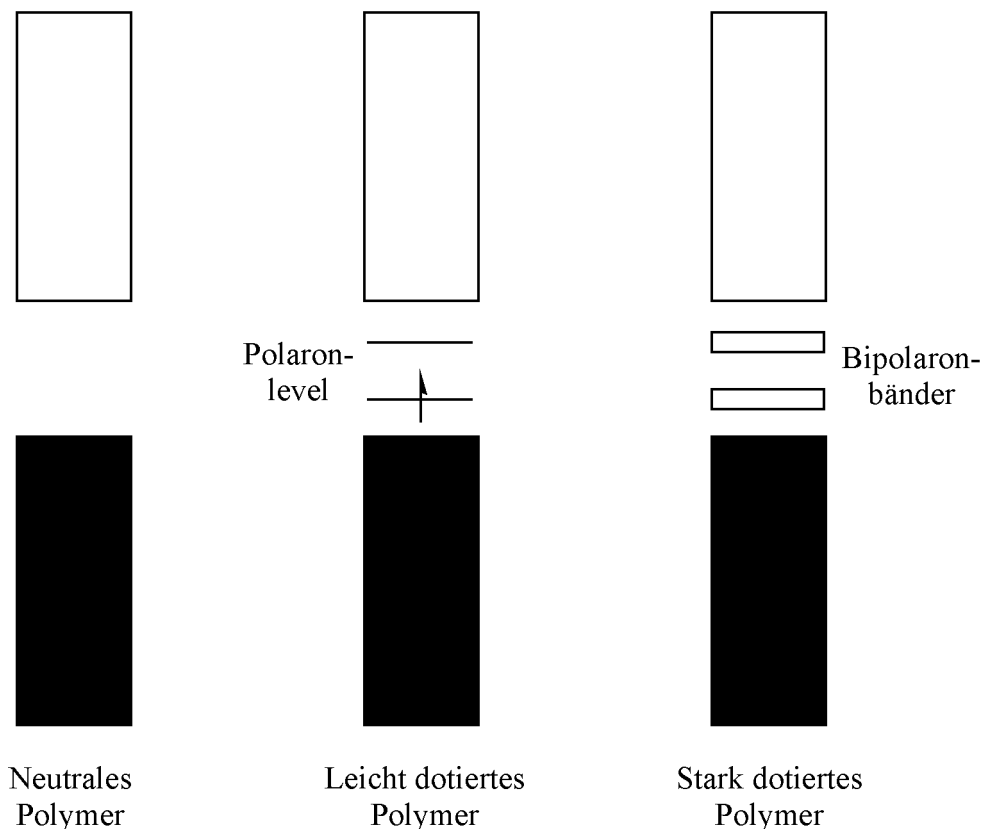


Abbildung 1.6: Bandstruktur von konjugierten Polymeren mit zunehmender Dotierung

abhängigen Kationen werden. Diese werden auch positive „Solitonen“ genannt. Im Gegensatz zu Polyacetylen besitzen die anderen konjugierten Polymere in Abbildung 1.1 keine degenerierten Grundzustände und zeigen dementsprechend auch keine Solitonbildung. In diesem Fall führt die Oxidation der Polymere zu einer Destabilisierung des Orbitals, aus dem das Elektron entfernt wurde. Die Energie des Orbitals wird angehoben und findet sich im Energiebereich der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband wieder (siehe Abbildung 1.6). Bei Entfernung eines Elektrons aus dem Valenzband wird ein Radikalkation gebildet, das man „Polaron“ nennt (Abbildung 1.6, mittlerer Zustand). Durch weitere Oxidation wird dieses ungepaarte Elektron entfernt und es entsteht ein Dikation oder auch „Bipolaron“, in Abbildung 1.6 der rechte Zustand. Hohe Konzentrationen an Bipolaronen führen zu Bändern, die sich im Energiebereich der Bandlücke befinden.

Im Gegensatz zu den unabhängigen Ladungen im Polyacetylen bleiben hier die Bipolaron-Einheiten intakt und können sich entlang der Kette bewegen (Abbildung 1.7). Im Fall des unsubstituierten Polythiophens geht man davon aus, daß sich ein Bipolaron über sechs bis acht Ringe ausbreitet. Diese „Bipolaron-Länge“ ist aber kein absoluter Wert, sondern hängt

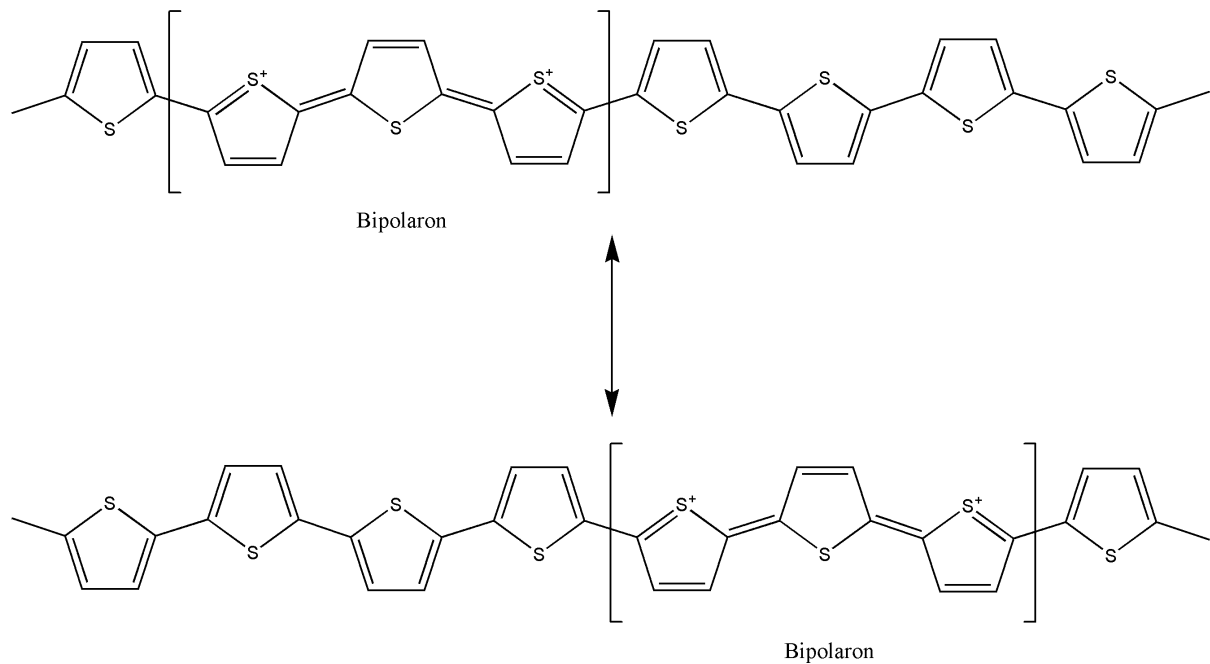


Abbildung 1.7: Bipolaron-Fortpflanzung in Polythiophen

stark von der Struktur des Polymerrückgrats und der Substitution ab.

## 1.4 Polymerisationsmethoden

### 1.4.1 Einführung

Es gibt drei hauptsächliche Synthesemethoden, die sich im Laufe der Zeit als die Wertvollsten für die Darstellung konjugierte Polymere herausgestellt haben. Dies sind elektrochemische Synthese, durch Oxidationsmittel induzierte Polymerisation und Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen.

### 1.4.2 Elektrochemische Polymerisation

Bei der elektrochemischen Polymerisation macht man sich die Eigenschaften eines Monomers, nach einer irreversiblen Oxidation (anodische Polymerisation) oder Reduktion (kationische Polymerisation) mit sich selbst zu koppeln, zunutze. Diese Methode besitzt den Nachteil,

nicht immer Polymere mit wohldefinierten Strukturen zu erzeugen. Allerdings erspart man sich die Notwendigkeit, das Polymer zu isolieren und zu reinigen. Von den beiden Methoden ist die anodische Polymerisation die gebräuchlichste. Häufig genutzte Monomere wie Pyrrol oder Thiophen sind relativ elektronenreich und lassen sich leicht oxidieren.

Die anodische Polymerisation beginnt mit der Oxidation eines Monomers zum Radikalkation. Das Kettenwachstum kann dann durch Rekombination von zwei Radikalkationen oder durch elektrophile Addition eines Radikalkations an ein weiteres Monomer erfolgen. (siehe Abbildung 1.8).

### 1.4.3 Durch Oxidationsmittel induzierte Polymerisation

Wie bei der anodischen Elektropolymerisation werden die Monomere hier oxidiert, diesmal aber durch ein chemisches Oxidationsmittel. Hier hat  $\text{FeCl}_3$  eine besondere Bedeutung erlangt. Abbildung 1.9 zeigt eine typische Polymerisation. Dabei wird das Polymer in seiner leitfähigen Form dotiert mit  $\text{FeCl}_4^-$  erhalten.

Bei dieser Polymerisationsmethode können Ketten mit Kopplungsdefekten (2-4-Kupplung statt 2-5-Kupplung) auftreten, die durch eine zu geringe Selektivität des Oxidationsmittels hervorgerufen werden. Im Gegensatz zur elektrochemischen Polymerisation muß das entstandene Polymer isoliert und reduziert werden, um es in reiner Form zu erhalten. Für die Reduktion benutzt man typischerweise Ammoniak oder Hydrazin. Der große Vorteil dieser Polymerisationsart liegt in der Möglichkeit, große Mengen Polymer ohne große Schwierigkeiten produzieren zu können.

### 1.4.4 Übergangsmetallkatalysierte Kupplungspolymerisation

Bei dieser Methode wird ein organometallischer Katalysator eingesetzt. Von diesen Kupplungsreaktionen ist die Kreuzkupplung die am besten untersuchte und am häufigsten angewendete. Im Katalysekreislauf werden zwei Monomerfunktionalitäten eingesetzt, die jeweils eine Schlüsselrolle spielen. Das sind meist Halogene (oder deren Äquivalente wie Tosylate oder Triflate) und elektropositive metallhaltige Gruppen wie Borsäureester, Grignard-Gruppen oder Zinkorganyle.

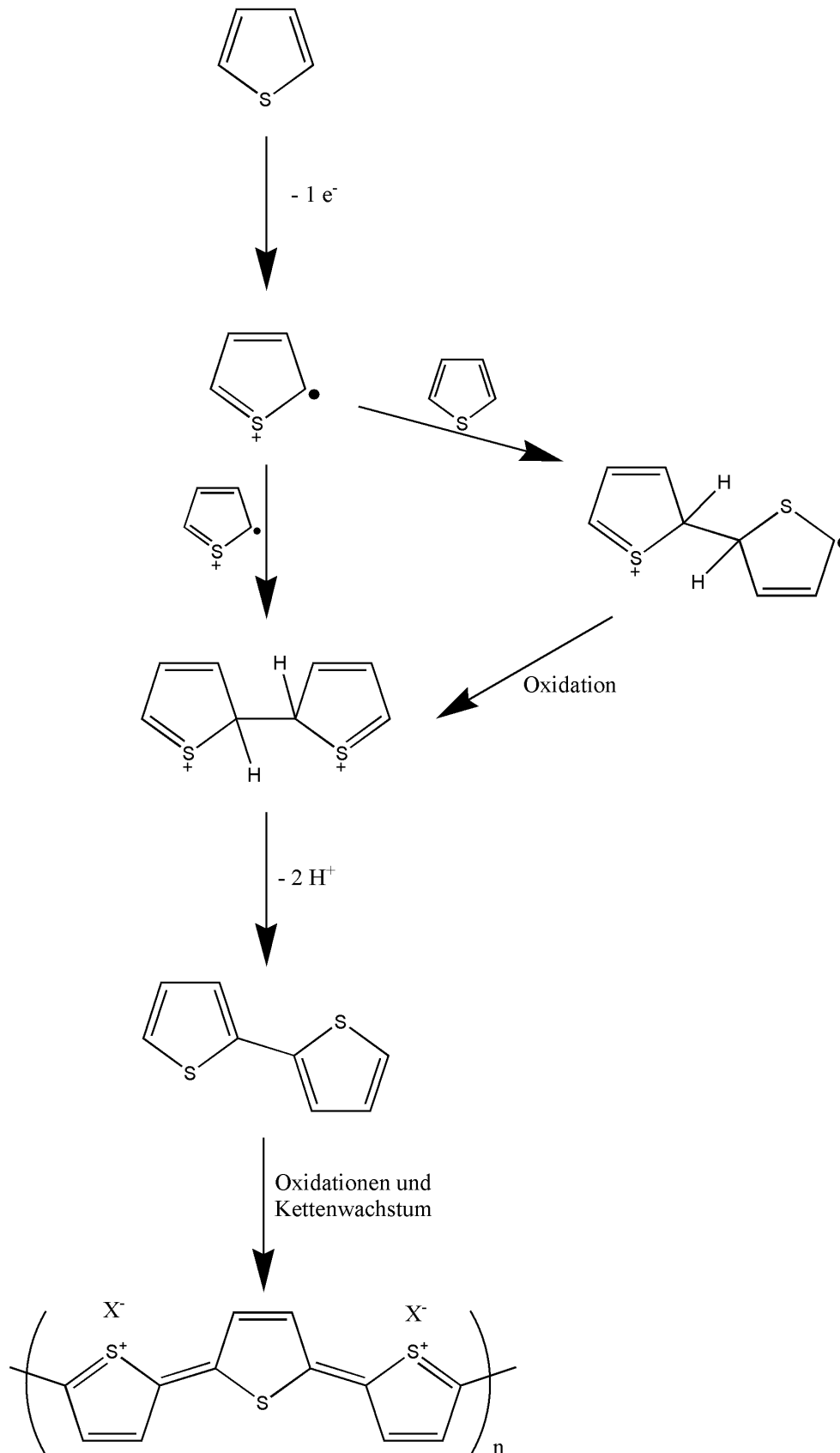


Abbildung 1.8: Elektropolymerisation von Thiophen

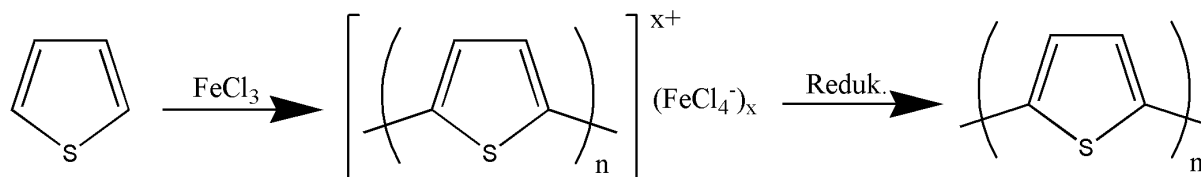


Abbildung 1.9: Polymerisation von Thiophen mit Eisen(III)chlorid

Die vielen möglichen Polymerisationsarten lassen sich mit grundlegenden Begriffen zusammenfassen. Die Reaktion beginnt mit der Aktivierung des Katalysators, gefolgt von einem Kreislauf bestehend aus oxidativer Addition, Transmetallierung und reduktiver Eliminierung. In Abbildung 1.10 ist der Mechanismus der Stille-Kupplung [23] dargestellt. Viele Kupplungsreaktionen beginnen nicht mit der aktiven Form des Katalysators, so daß eine Aktivierung nötig wird. In einer Stille-Reaktion kann man einen inaktiven Palladium(II)-Katalysator einsetzen, der im ersten Schritt mit zwei Trialkylstannyl-funktionalisierten Monomeren zur aktiven Palladium(0)-Verbindung reagiert (Schritt A). Dieser Schritt muß bei der Ansatz-Berechnung unbedingt mit einbezogen werden, da ansonsten bei dieser Kondensations-Polymerisation die Polymerisationsgrade stark absinken können.

In der nachfolgenden oxidativen Addition schiebt sich der Pd(0)-Katalysator in die Halogen-Aryl-Bindung eines Monomers ein. Das Palladium erhält dabei die Oxidationsstufe +2 (Schritt B). Die elektropositive Natur des Aryl-Stannyl-Monomers ermöglicht die folgende Transmetallierung (Schritt C) und es entsteht eine Diaryl-Metall-Spezies unter Abspaltung eines kleinen Moleküls (hier Tributylstannylhalogenid). Im letzten Schritt D erfolgt spontan die reduktive Eliminierung, bei der unter C-C-Bindungsknüpfung der Katalysator in der Oxidationsstufe 0 zurückgebildet wird.

Welche der vielen möglichen Methoden eingesetzt wird, hängt stark vom Monomer ab. So kann die Yamamoto-Variante [24] nicht eingesetzt werden, wenn im Monomer mit Grignard-Reagenzien unverträgliche Funktionalitäten vorkommen. Die Suzuki-Kupplung kann hervorragend in wässrigen Systemen verwendet werden, während die meisten anderen Methoden hier versagen [25].

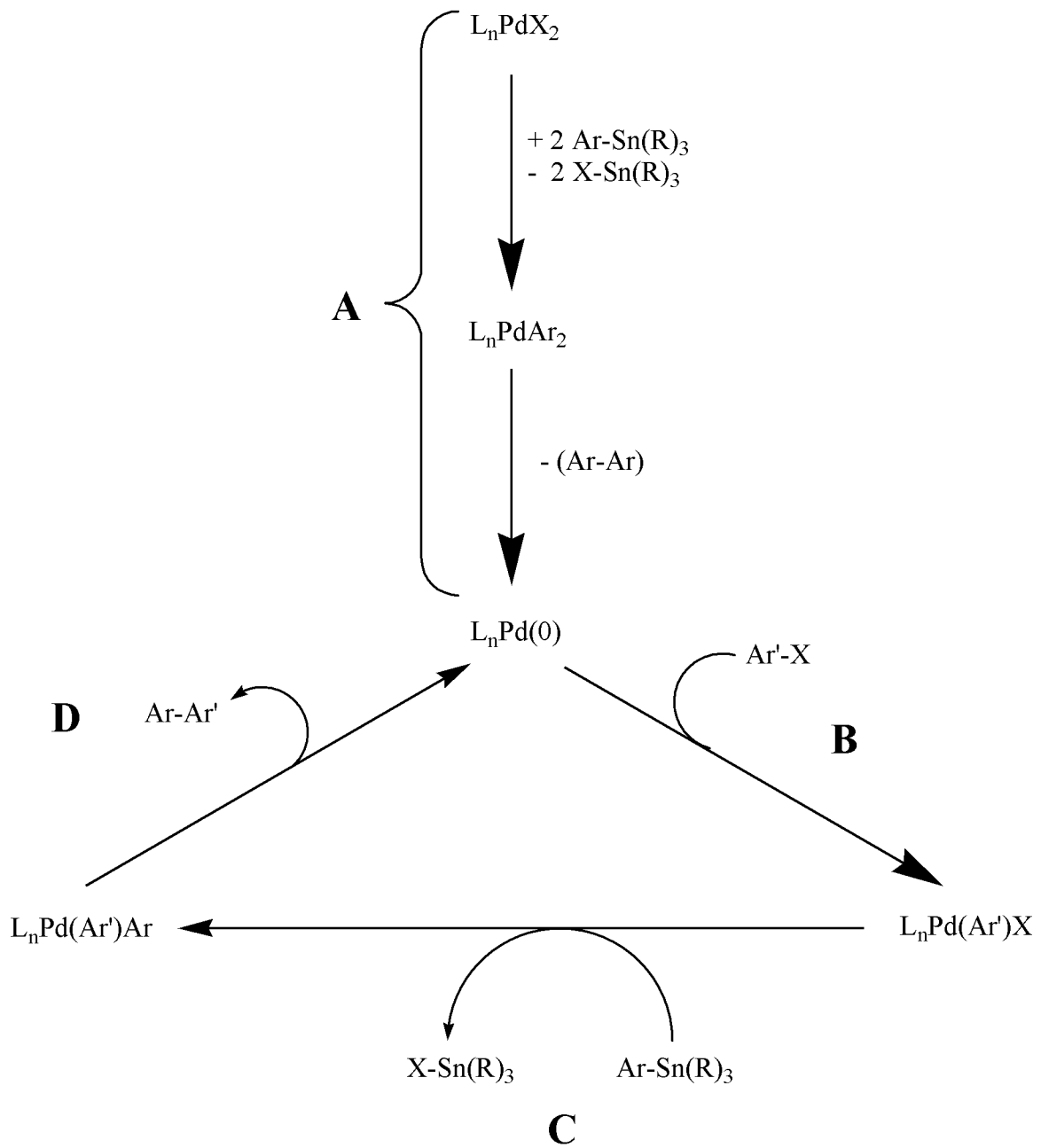


Abbildung 1.10: Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation

## 1.5 Polythiophen

### 1.5.1 Einführung

Polythiophene gehören zu den bestuntersuchten konjugierten Polymeren. Zu ihren Vorteilen zählen unter anderem ihre guten elektrischen Eigenschaften, ihre Stabilität sowohl im dotierten als auch im undotierten Zustand, ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften und ihre Fähigkeit, reversibel zwischen ihren Redox-Zuständen hin- und herzuschalten [2–16]. Polythiophene sind synthetisch leicht zugänglich und ermöglichen es, eine Vielzahl von Polymerisationsmethoden einzusetzen und unterschiedlichste Funktionalitäten in die Polymerkette einzubauen [26].

Zum ersten Mal wurde die Synthese von Polythiophen (Abb. 1.11) in den frühen Achtzigern [27–30] durchgeführt. Auch in seiner unsubstituierten, vollkommen unlöslichen Form zeigte dieses Material vielversprechende Eigenschaften. Die Unlöslichkeit, die eine weitergehende Untersuchung der faszinierenden Eigenschaften verhinderte, war der Antrieb, sich um die Synthese von löslichen Polythiophenen zu bemühen. Wie schon weiter oben ausgeführt, haben sich drei Methoden als besonders nützlich für die Synthese von Polythiophenen erwiesen: die elektrochemische Polymerisation [31,32], die oxidative chemische Polymerisation mit Lewis-Säuren wie Eisen(III)chlorid [33,34] und die schrittweise Polykondensation durch Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen [16].

### 1.5.2 Oxidative Polymerisation von Thiophenen

Bei der oxidativen chemischen Polymerisation von Thiophen wurden zunächst Lewis-Säuren wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{RuCl}_3$  verwendet [33,34]. Diese Lewis-Säuren sind leicht zugänglich und zudem billig. Die Polymerisation mit dieser Methode ist leicht durchführbar: man rührt einfach das Monomer mit einem Überschuß des Oxidationsmittels. Viele auf diese Weise hergestellte

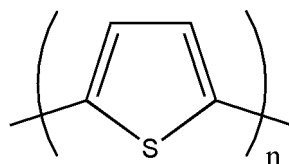


Abbildung 1.11: Polythiophen

Polythiophene weisen ein hohes Molekulargewicht auf, oft höher als das derselben Polymere, die durch Kreuzkupplungsreaktionen hergestellt wurden. Diese Vorteile führen dazu, daß die oxidative Polymerisation mit Lewis-Säuren die zur Zeit gebräuchlichste Polymerisationsmethode für Polythiophene darstellt.

Zu den gravierendsten Nachteilen dieser Methode gehört allerdings, daß es zu „Kupplungsdefekten“ entlang des Polymerrückgrats kommen kann [35, 36]. Das Polythiophen mit der höchsten Leitfähigkeit ist ausschließlich  $\alpha$ -verknüpft und besitzt dabei eine hochplanare Anordnung der Thiophen-Ringe. Wenn jetzt unsubstituierte  $\beta$ -Stellungen am Monomer vorhanden sind, kann es zu einer signifikanten Zahl von Kupplungsdefekten an diesen Stellen kommen, die die Konjugationslänge des Polymers stark herabsetzen. Unter bestimmten Bedingungen enthalten die resultierenden Polymere zudem Verunreinigungen durch den Katalysator (teilweise bis zu 45 Gewichtsprozent [37]).

### 1.5.3 Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation von Thiophenen

Hier werden Polymerisationsmethoden eingesetzt, wie sie auch bei der Bindungsknüpfung zwischen anderen Aromaten, beispielsweise Benzolderivaten, Verwendung finden. Dies sind insbesondere die Suzuki-Kupplung [25] und die Stille-Kupplung [23, 38].

#### Suzuki-Kupplung

Bei der Suzuki-Kupplung werden zur C-C-Bindungsknüpfung bororganische Verbindungen eingesetzt. Da die Kohlenstoff-Bor-Bindung selbst nur schwach nukleophil ist, erhöht man die Nukleophilie durch die Koordination von geeigneten Basen. Das erleichtert den Transfer der organischen Gruppe vom Bor zum benachbarten positiven Zentrum [39]. Kreuzkupplungsreaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung beinhalten meist eine Transmetallierung zu Palladium(II)halogeniden. Dieser Schritt findet ebenfalls unter Katalyse geeigneter Basen statt [40].

Organoborverbindungen werden z. B. durch Addition von Dialkylboranen an Doppelbindungen [25], durch Haloborierung von endständigen Alkinen [41] oder aus Magnesium- bzw. Lithiumverbindungen [39] hergestellt.

Bei der Kreuzkupplung findet man den üblichen Katalysekreislauf: oxidative Addition, Trans-



metallierung, reduktive Eliminierung. Übliche Kupplungspartner sind Iod- oder Triflat-Verbindungen, die auch die höchste Reaktivität in der Kupplungsreaktion aufweisen. Als Katalysator wird üblicherweise Palladium(0) mit Triphenylphosphinliganden - entweder direkt oder in situ gebildet - eingesetzt.

### Stille-Kupplung

Die Stille-Kupplung erfordert zur Kupplung der Reaktionspartner zinnorganische Verbindungen (z. B. tributylzinnorganische Reagenzien) und Halogenide, Triflate oder Säurechloride. Dieser Kupplungstyp findet breite Anwendung, da einerseits eine Vielzahl von Resten übertragen werden können (Alkyl-, Aryl-, Vinyl- und Alkynyl-Verbindungen), andererseits auch nahezu jede funktionelle Gruppe in der Reaktion toleriert wird.

Der Katalysekreislauf ist identisch zur Suzuki-Kupplung: oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung des Produkts. Als Katalysator wird ebenfalls meist Palladium(0) eingesetzt, manchmal erst in situ gebildet. Ein üblicher Ligand ist Triphenylphosphin, weichere Liganden wie Triphenylarsin ergeben aber meist eine beschleunigte Reaktion. Der genaue Einfluß des Katalysators ist jedoch noch nicht erforscht, jede Reaktion muß getrennt optimiert werden.

Polystille-Kupplungen unter Verwendung von AA/BB-Monomeren oder AB-Monomeren sind schon einige Zeit bekannt und führen zu neuartigen konjugierten Polymeren mit interessanten Eigenschaften [42].

### Weitere Methoden

Zwei weitere metallkatalysierte Methoden wurden zur Synthese von Polythiophenen eingesetzt. Die erste ist die Ullmann-Kupplung [43–45]. Bei dieser Polymerisationsmethode werden, wie in Abbildung 1.12 gezeigt, metallisches Kupferpulver und ein dihalogeniertes Monomer eingesetzt. Diese Kupplungsmethode ist besonders für Heterozyklen mit stark elektronenziehenden Substituenten attraktiv, da diese die Reaktion beschleunigen.

Eine weitere Methode macht sich Nickel-Komplexe zunutze, in denen Nickel in der Oxidationsstufe 0 vorliegt und ebenfalls dihalogenierte Monomere zunutze [46–50]. Ein typisches Beispiel

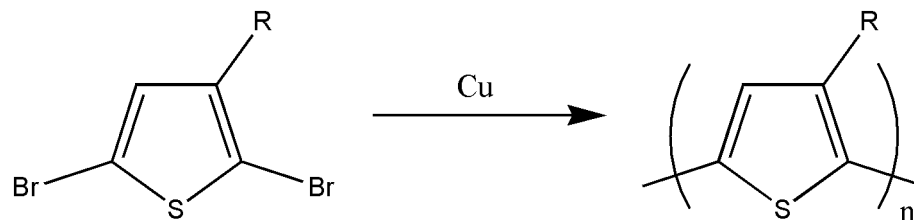


Abbildung 1.12: Ullmann-Kupplung

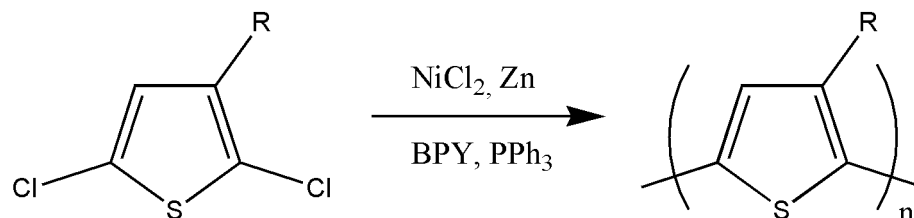


Abbildung 1.13: Nickel(0)-katalysierte Kupplungsreaktion

ist in Abbildung 1.13 aufgeführt. Ähnlich wie bei der Ullmann-Kupplung scheinen auch hier elektronenziehende Substituenten positiv zu wirken.

## Vorteile

Im Gegensatz zu elektrochemischen oder chemischen oxidativen Polymerisationsmethoden ergeben diese Methoden bei der Verwendung wohldefinierter Monomere und selektiver Übergangsmetallkatalysatoren Polymere, die praktisch frei von  $\beta$ -Kupplungsdefekten sind. Zudem ist bei der Verwendung geeigneter Monomere ein leichter Zugang zu streng alternierenden Copolymeren gegeben.

## 1.6 Strukturierungsmethoden

### 1.6.1 Polyelektrolyt-Multischichten

Die Verwendung von Polystille-Reaktionen zum Aufbau funktioneller konjugierter Polymere erlaubt die problemlose Synthese von unterschiedlichsten Systemen, die sich in der Self-

Assembly-Technik nutzen lassen. Bei diese Technik wird die molekulare Selbstorganisation zur Herstellung ultradünner Filme durch Adsorption benutzt.

Ein großer Vorteil des Self-Assembly liegt darin, daß sich die Schichten durch Adsorption von Molekülen auf ein festes Substrat ausbilden [51]. Hierbei können nahezu beliebige Oberflächen - auch solche, die mit anderen Verfahren nicht zu bearbeiten sind - beschichtet werden. Die verwendeten Verfahren unterteilen sich in Chemi- und Physisorption.

### **Chemisorption**

Bei der Chemisorption sind die bindenden Kräfte zwischen Substrat und Schicht bzw. zwischen den unterschiedlichen Schichten chemischer Natur. Es existieren viele unterschiedliche Methoden, unter anderem die Adsorption von Thiol-funktionalisierten Systemen auf Gold [52, 53]. Da bei nicht hundertprozentigem Umsatz die Zahl der Haftstellen mit zunehmender Zahl der Schichten immer mehr abnimmt, nimmt die Schichtqualität mit der Schichtzahl ab.

### **Physisorption**

Das Problem der abnehmenden Schichtqualität wird bei der Physisorption umgangen. Zur Bindungsknüpfung benutzt man hier z. B. die elektrostatische Anziehungskraft zwischen entgegengesetzten Ladungen oder die H-Brückenbildung. Die Adsorption von organischen Ionen [54] oder von Polyelektrolyten an geladenen Grenzflächen [55–57] sind schon seit längerem bekannt. G. Decher zeigte, daß es möglich ist, Multischichten durch wechselweise Adsorption von anionischen und kationischen Polyelektrolyten aufzubauen [58–60]. Die Methode besticht durch problemlose Durchführbarkeit und sehr geringen experimentellen Aufwand.

### **Adsorption an Fest-Flüssig-Grenzflächen**

Neutrale Polymere adsorbieren über zahlreiche Ankerstellen an Oberflächen, wobei sie ihre Konformation ändern [61]. Wie in Abbildung 1.15 beschrieben haften einzelne Segmente der Polymerkette („trains“) an der Oberfläche. Die Anhaftungspunkte sind durch Schlaufen („loops“) verbunden, die ebenso wie die freien Kettenenden („tails“) in die Lösung ragen.

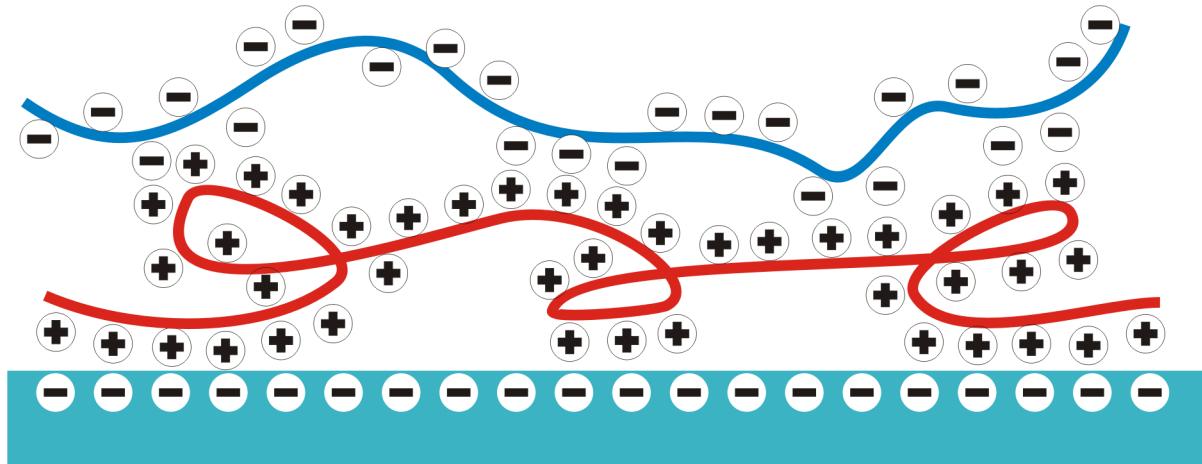


Abbildung 1.14: Modell eines Schichtaufbaus aus unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten

Die Menge an adsorbiertem Polymer hängt vom Molekulargewicht, der Affinität der Polymerkette zum Substrat und vom Lösungsmittel ab. In für das Polymer schlechten Lösungsmitteln liegt es in einem kompakten Knäul vor, da die Segment-Segment-Wechselwirkungen die Seg-

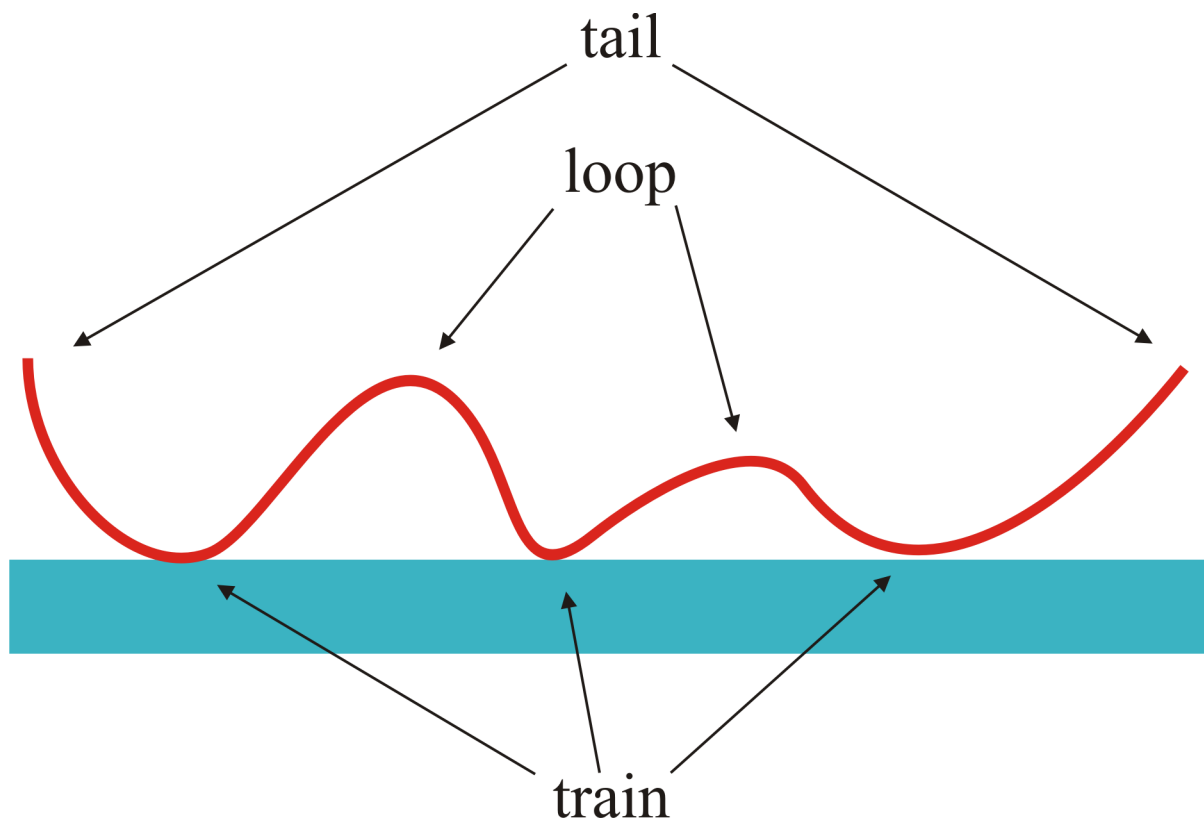


Abbildung 1.15: Polymeradsorption

ment-Lösungsmittel-Wechselwirkungen überwiegen. Auf dem Substrat wird mehr Polymer adsorbiert, da durch die erhöhte Knäuldichte mehr und größere Schlaufen gebildet werden. In guten Lösungsmitteln verhält es sich genau andersherum: durch kleinere Schleifen adsorbiert das Polymer flacher und in geringerer Menge.

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten kommen als weitere Faktoren die Oberflächenladung des Substrats und die Ionenstärke der Lösung hinzu. Außerdem verhalten sich starke und schwache Polyelektrolyte unterschiedlich [62,63]. Bei niedriger Ionenstärke sind die Ladungen entlang der Polymerkette starker Polyelektrolyte nur schwach abgeschirmt. Durch die elektrostatische Abstoßung kommt es zu einer starken Aufweitung des Knäuls. Bei hoher Ionenstärke werden die Ladungen entlang der Kette gut abgeschirmt, das Knäul ist erheblich kompakter.

Bei schwachen Polyelektrolyten hat der pH-Wert entscheidenden Einfluß: undissoziiert verhält sich der Polyelektrolyt wie ein Neutalmolekül, vollständig dissoziiert wie ein starker Polyelektrolyt.

### **Aufbau von Multischichten**

Man stellt Multischichten durch wechselweises Aufbringen von Polyanionen und -kationen her, wobei der Schichtaufbau auf der elektrostatischen Anziehung der Schichten untereinander beruht [60]. Voraussetzung ist dabei eine Inversion der Grenzflächenladung nach jedem Schritt. Dabei sind unterschiedliche Arten der Ladungskompensation möglich (siehe Abbildung 1.16).

Als Grundlage der Multischichten verwendet man Substrate, die eine geladene Oberfläche besitzen (z. B. funktionalisiertes Glas, Silizium oder Indiumzinnoxid). Polyelektrolyte sind z. B. quaternisiertes Polyethylenimin oder Polythiophene mit Sulfonium- oder Phosphoniumsalzgruppen.

Ein gravierender Vorteil dieser Methode des Multischichtaufbaus liegt darin, daß nicht jeder Ladungsträger in der Kette einen Partner in der benachbarten Schicht haben muß. Durch die Größe des Polymerknäuls können Fehlstellen überbrückt werden. Voraussetzung für die Ausbildung von Multischichten ist nur eine ausreichende Zahl von Bindungen mit der vorausgehenden Schicht und die Ladungsinversion an der Grenzfläche, um der nächsten Schicht ebenfalls Ankerstellen zur Verfügung zu stellen.

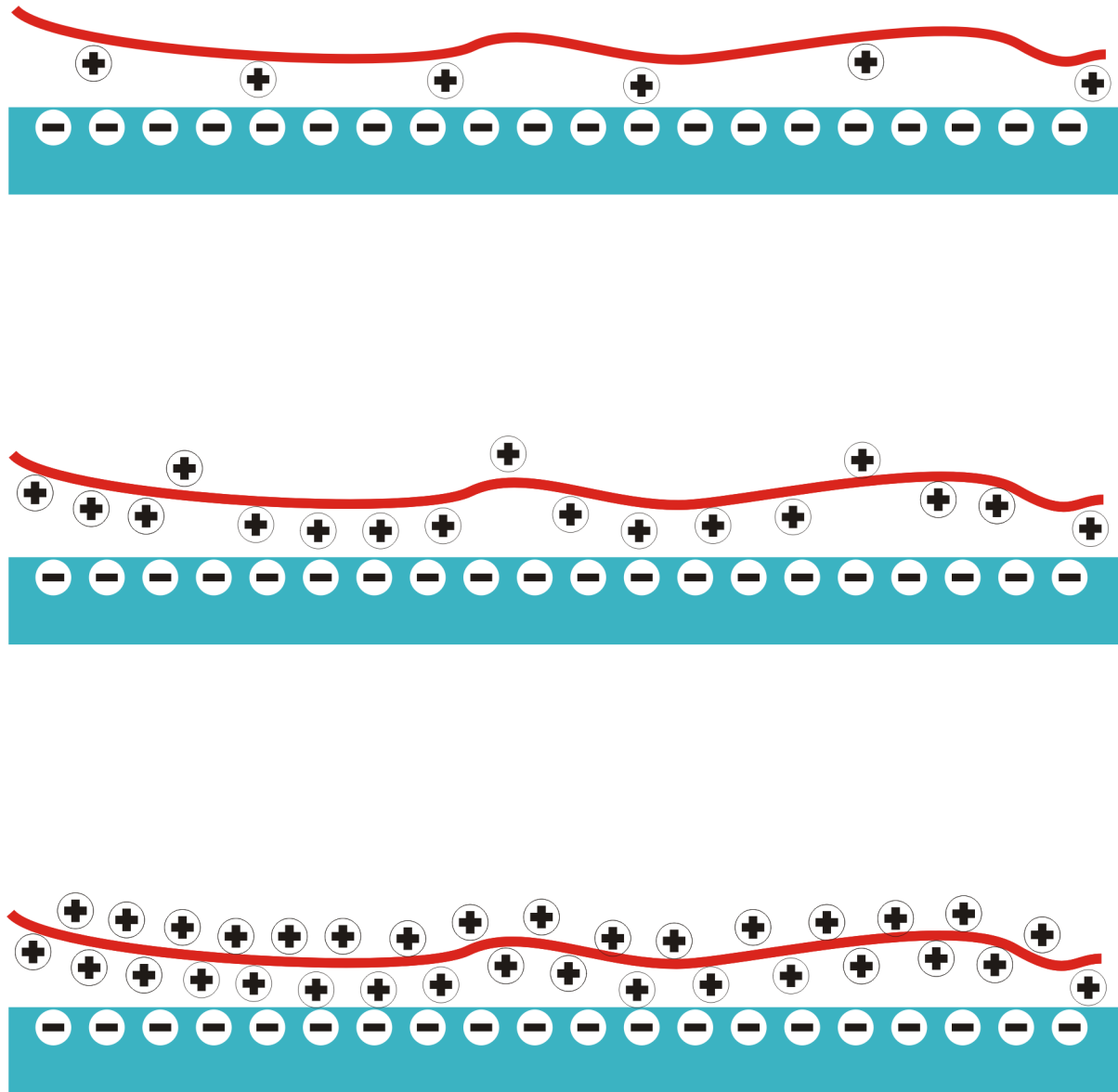


Abbildung 1.16: Adsorption mit unvollständiger Kompensation der Substratladung (oben); mit gerade vollständiger Kompensation (Mitte); mit Überkompensation (unten)

Die erhaltenen Multischichten bilden definierte Schichtstrukturen, deren Schichtdicke sich durch Salzzusatz einstellen läßt [64]. Dies beruht auf der oben beschriebenen Ausbildung von Schleifen.

## 1.6.2 Niedermolekulare Gele

Der Begriff Gel bezeichnet ein formbeständiges, leicht deformierbares und an Flüssigkeiten und Gasen reiches disperses System. Es besteht aus mindestens zwei Komponenten: einem festen, kolloidal zerteilten Stoff, der meist aus langgestreckten, nadelförmigen Teilchen besteht und einer Flüssigkeit oder einem Gas als Dispersionsmittel. Die Festsubstanz bildet hierbei ein räumliches Netzwerk aus.

Es gibt unterschiedliche Klassen von Gelen, die sich in der Art des ausgebildeten Netzwerks unterscheiden. Dazu gehören lamellare Strukturen, ungeordnete kovalente Polymernetzwerke, ungeordnete Partikelstrukturen oder auch Netzwerke, die durch physikalische Wechselwirkungen gebildet werden. Bei Letzteren wird das räumliche Netzwerk des Feststoffes also erst durch gerichtete Assoziation aus kleinen Molekülen aufgebaut.

Bei der letzten Klasse von Gelen spricht man auch von thermoreversiblen Gelen. Die durch physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ -Stapelung gebildeten Aggregate besitzen eine Vorzugsrichtung, die die Kristallisation in eine Richtung und damit die Ausbildung von langen Nadeln oder Fasern begünstigt. Die Nadeln sind dabei über Haftpunkte miteinander verbunden und bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus. Durch thermische Einflüsse läßt sich die erzeugte Struktur wieder aufbrechen und das Gel damit auflösen.

Erst in den letzten Jahren wurden Gele aus niedermolekularen Verbindungen verstärkt untersucht. Ihre Vorteile sind unter anderem die Fähigkeit zur Selbstorganisation, die Reversibilität der Netzwerkbildung (siehe physikalische Netzwerke) und die hohe Effektivität (es sind wenige Moleküle zur Vergelung großer Flüssigkeitsmengen nötig). Ein niedermolekularer Gelbildner muß folgende Eigenschaften haben:

- Fähigkeit zur Ausbildung starker, selbstkomplementärer, unidirektionaler intermolekularer Wechselwirkungen
- gehinderte Kristallisation (steuerbar über die Bildungsenergie für die Grenzfläche zwischen Faser und Lösungsmittel)

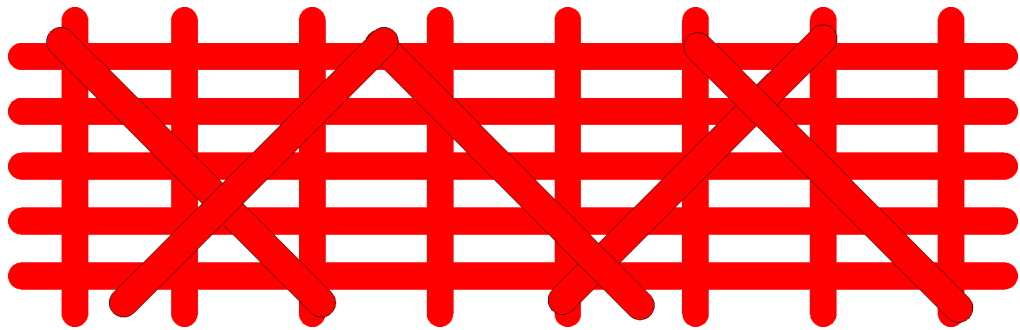


Abbildung 1.17: Modell eines Gelnetzwerks mit Verwachsungen



## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese funktionalisierter organischer halbleitender Materialien. Diese Materialien sollten durch geeignete Methoden im Mikro- und Nanometerbereich strukturiert werden.

Als organische Halbleiter wurden Thiophenverbindungen ausgewählt, die sich sowohl durch ihre hohe Leitfähigkeit als auch durch ihre Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen auszeichnen. Als hauptsächliche Strukturierungsmethode wurde der Multischichtaufbau nach der Methode von Gero Decher ausgewählt, da hier die Möglichkeit zur Kontrolle der Schichtdicke im Nanometerbereich und zusätzlich zur Variation der Schichtzusammensetzung besteht. Darüber hinaus sollten weitere Möglichkeiten zur lateralen Strukturierung dieser Schichten untersucht werden. Daraus ergaben sich folgende Aufgaben:

- Synthese von definierten Oligomeren mit ionischer Funktionalisierung als Modellsubstanzen für weitere Synthesen und für den Multischichtaufbau
- Synthese von unterschiedlichen Polymeren mit ionischer Funktionalisierung
- optische, elektrochemische und polymeranalytische Untersuchung der Verbindungen
- Untersuchung des Multischichtaufbaus auf planaren anorganischen Substraten (z. B. Glas)
- optische und elektrochemische Charakterisierung der Multischichten
- Untersuchung des Multischichtaufbaus auf alternativen, auch nicht planaren Substraten und laterale Strukturierung der Multischichten

## 3 Allgemeiner Teil

### 3.1 Synthesekonzept

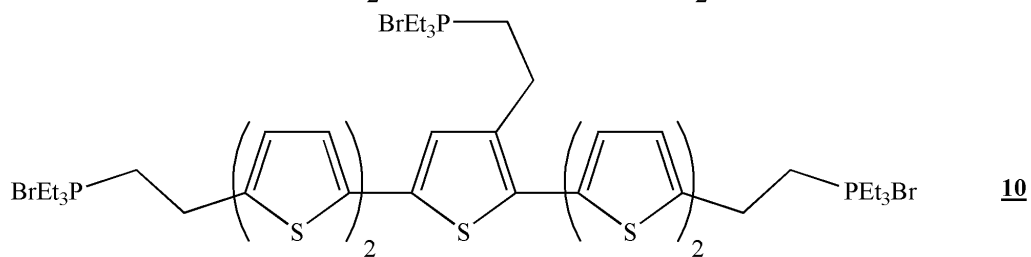
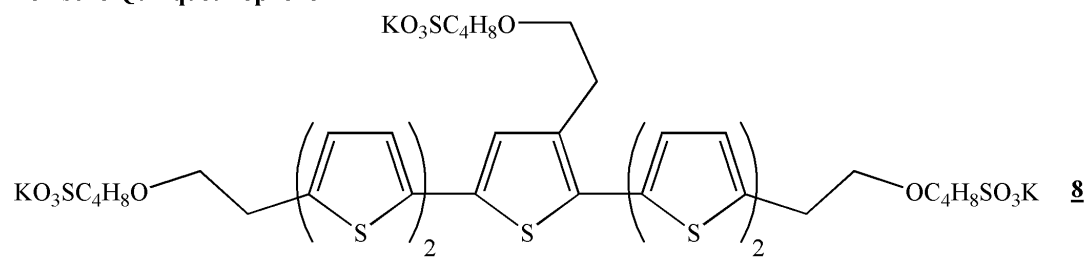
In dieser Arbeit wurden Oligo- und Polythiophene mit kationischen und anionischen Funktionalitäten synthetisiert, um eine gezielte zwei- und dreidimensionale Strukturierung von halbleitenden organischen Materialien zu ermöglichen. Die ionischen Gruppen sollen die Struktur- bildung durch Selbstorganisation [58–60] ermöglichen. Weiterhin wurden Oligothiophene mit gelbildenden Gruppen synthetisiert, auch hier soll die Struktur- bildung selbstorganisierend erfolgen. Eine Übersicht der synthetisierten Oligomere findet sich in Abbildung 3.1, die Polymere sind in Abbildung 3.9 aufgelistet.

Die Aryl-Aryl-Verknüpfungen wurden mittels Stille-Kupplung durchgeführt [23]. Diese Methode wurde aufgrund der einfachen Synthese und der guten Stabilität der zinnorganischen Verbindungen sowie der hohen Toleranz der Reaktion gegenüber funktionellen Gruppen ausgewählt. Bei Verwendung von Tributylzinnverbindungen läßt sich auch die gesundheitliche Gefährdung durch die extrem giftigen Zinnverbindungen in Grenzen halten.

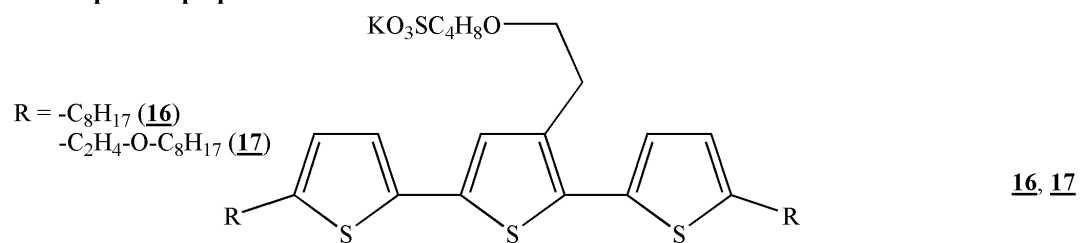
Oligomere wurden durch die gezielte Umsetzung von mono- mit bifunktionalisierten Edukten hergestellt, während die Polymere in einer Polyreaktion von AA- mit BB-Monomeren entstanden. Auf diese Weise wurden streng alternierende Copolymere synthetisiert.

Als anionische Gruppen wurden Sulfonsäuresalze durch die Reaktion von 1,4-Butansulton mit nukleophilen Gruppen eingeführt. Als kationische Gruppen verwendete ich Triethylphosphoniumsalze, erhältlich durch die Reaktion von Tosylaten oder Bromiden mit Triethylphosphin. Als gelbildende Gruppen wurden schließlich Semicarbazide eingesetzt.

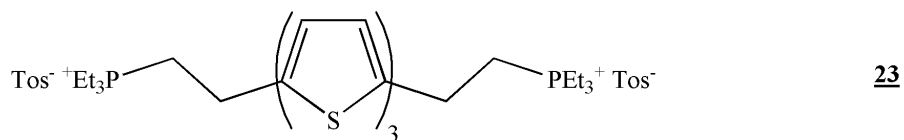
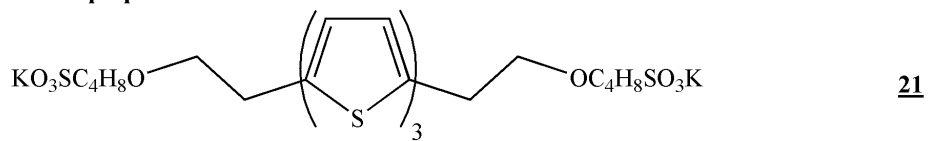
## Ionische Quinquethiophene



## Terthiophenamphiphile



## Terthiophen-Bolaamphiphile



## Terthiophen-Gelbildner

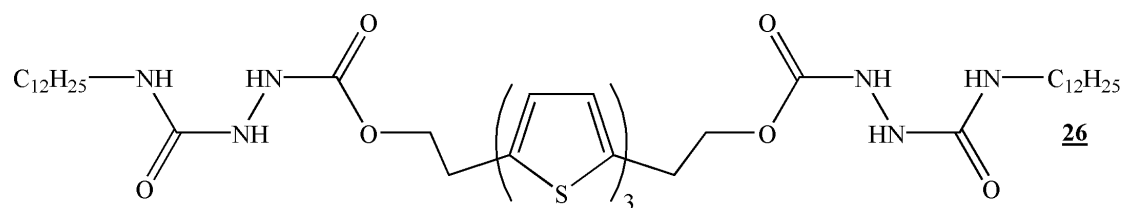
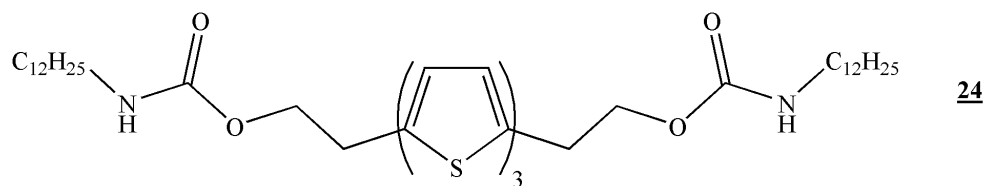


Abbildung 3.1: Funktionalisierte Oligothiophene

## 3.2 Synthese der funktionalisierten Oligomere

### 3.2.1 Quinquethiophene mit drei ionischen Gruppen

Stammverbindung der ionisch funktionalisierten Quinquethiophene ist das an 3'', 5 und 5''' hydroxyethyl-substituierte Quinquethiophen **7** (Abb. 3.4). Es wird durch Stille-Kupplung aus einem tributylzinn-substituierten Bithiophen (**3**) und einem Dibromthiophen (**6**) dargestellt.

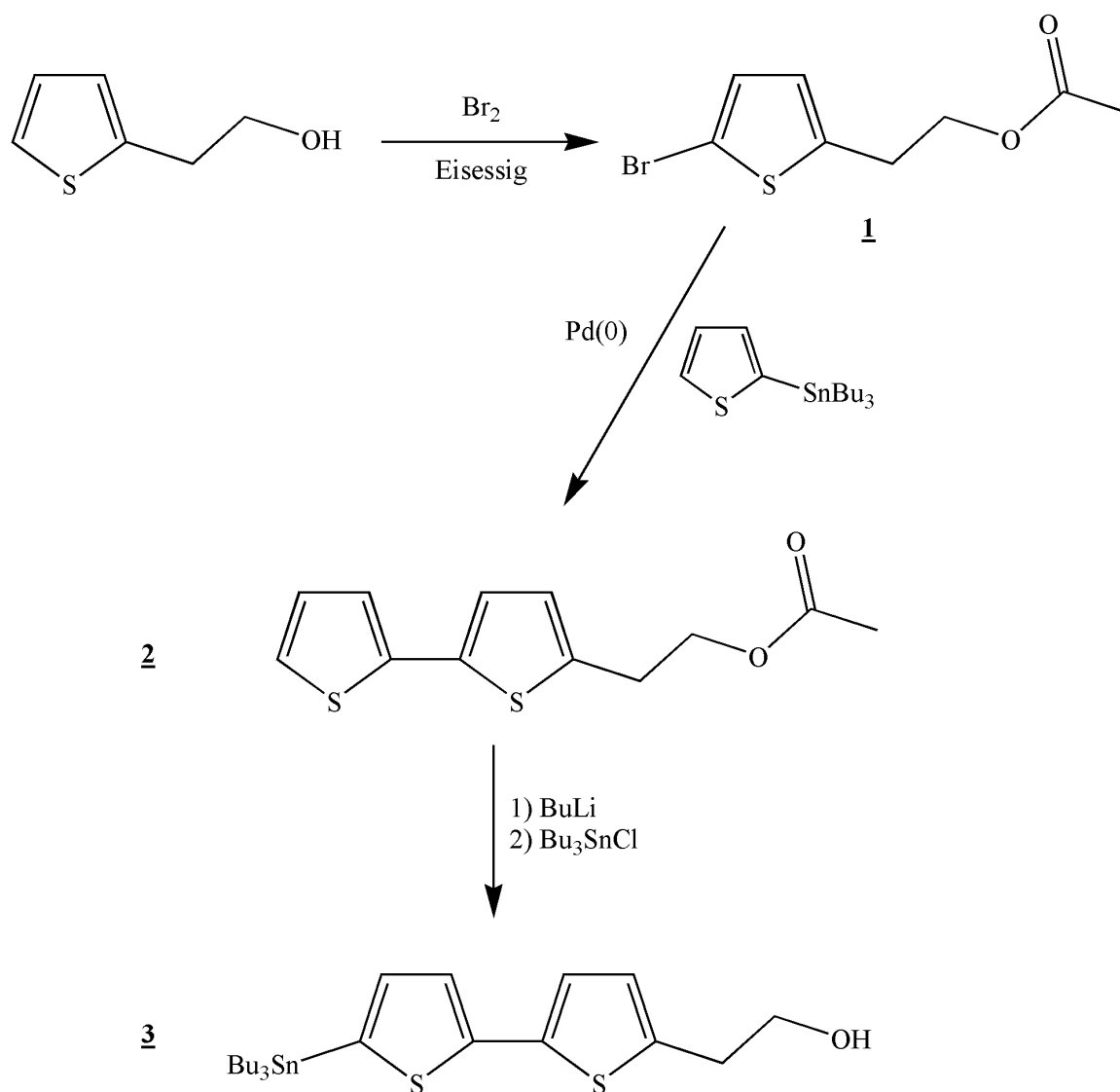


Abbildung 3.2: Synthese von 2-(5'-Tributylstannyl-[2,2']bithiophen-5-yl)-ethanol

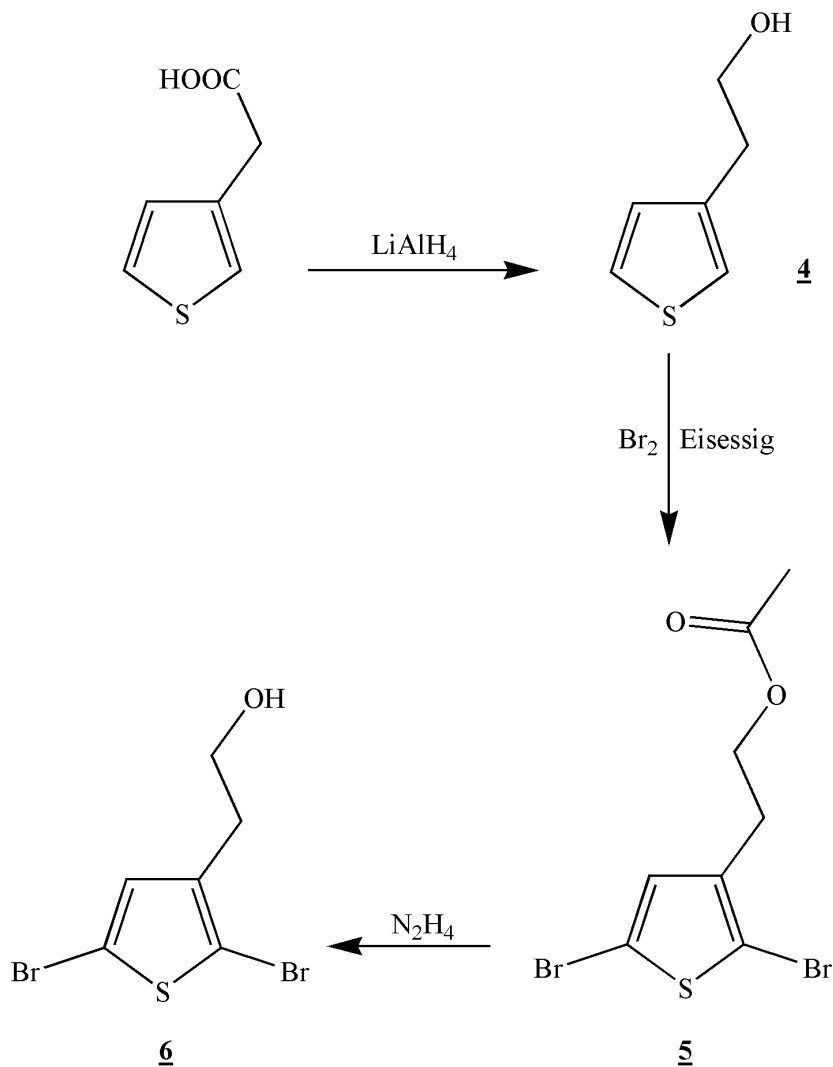


Abbildung 3.3: Synthese von 2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl)-ethanol

Zur Synthese von Zinnorganyl **3** (Abbildung 3.2) wird 2-Thienylethanol mit Brom in Eisessig bromiert. Der entstehende Essigester **1** wird unter Katalyse von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) mit 2-Tributylzinnthiophen zum substituierten Bithiophen **2** umgesetzt. Lithiierung mit n-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Tributylzinnchlorid ergibt das gewünschte Produkt unter gleichzeitiger Spaltung des Essigesters zum Alkohol.

Den Kern des Quinquethiophens bildet das Dibromid **6** (Abb. 3.3). Dessen Synthese geht aus von 3-Thienylethanol, die im ersten Schritt mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2-(Thiophen-3-yl)-ethanol (**4**) reduziert wird. Anschließend wird mit Brom in Eisessig umgesetzt, was zum dibromierten Essigester **5** führt. Eine Hydrazinolyse ergibt die Zielverbindung **6**.

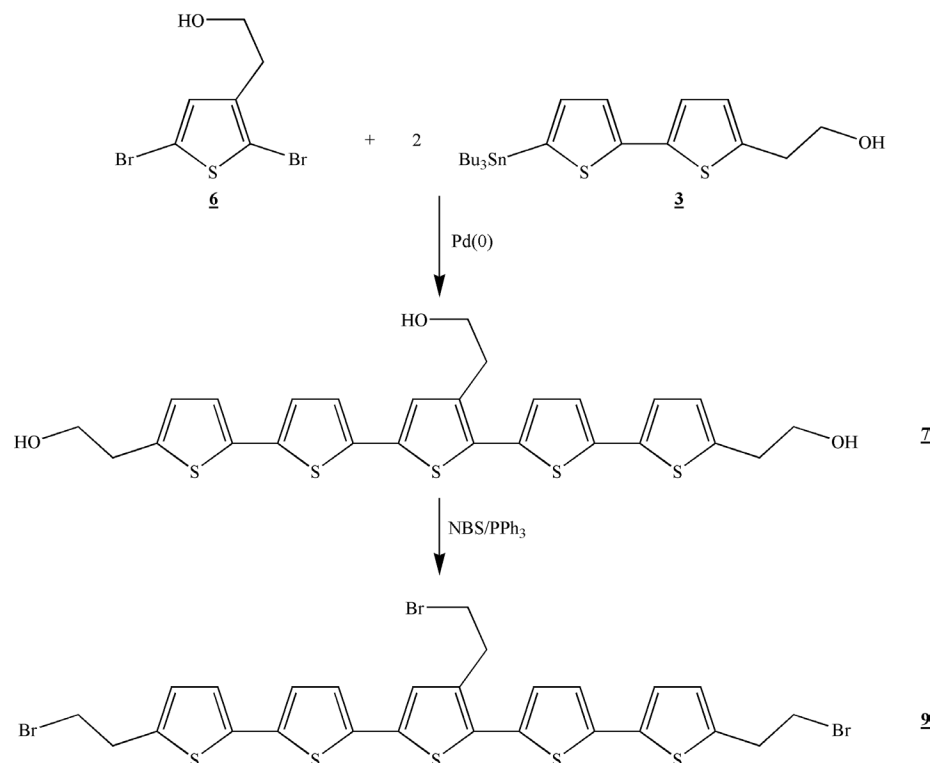


Abbildung 3.4: Synthese der nichtionischen Quinquethiophene

Die Stille-Kupplung zum nichtionischen Quinquethiophen **7** ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Zwei Äquivalente des Zinnorganyls **3** werden mit einem Äquivalent des Dibromids **6** unter Katalyse von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zur dreifach hydroxyethyl-substituierten Zielverbindung umgesetzt. Während diese Verbindung zur Synthese des Sulfoniumsalzes direkt geeignet ist, muß die Hydroxy-Funktionalität für das Phosphoniumsalz erst noch durch Brom substituiert werden. Dies gelingt durch die Umsetzung von **7** mit NBS und Triphenylphosphin zum dreifach bromierten Quinquethiophen **9**.

Das hydroxyethylsubstituierte Quinquethiophen **7** wird mittels Kaliumtertbutylat deprotoniert und in deprotonierter Form als starkes Nukleophil von 1,4-Butansulton unter Alkylsulfonierung angegriffen. Dabei entsteht direkt das Kaliumsalz **8**. Die Bromgruppen im Quinquethiophen **9** werden durch Reaktion mit Triethylphosphin in die entsprechenden Phosphoniumsalz-Gruppen mit Bromid als Gegenion umgesetzt (**10**, Abbildung 3.5).

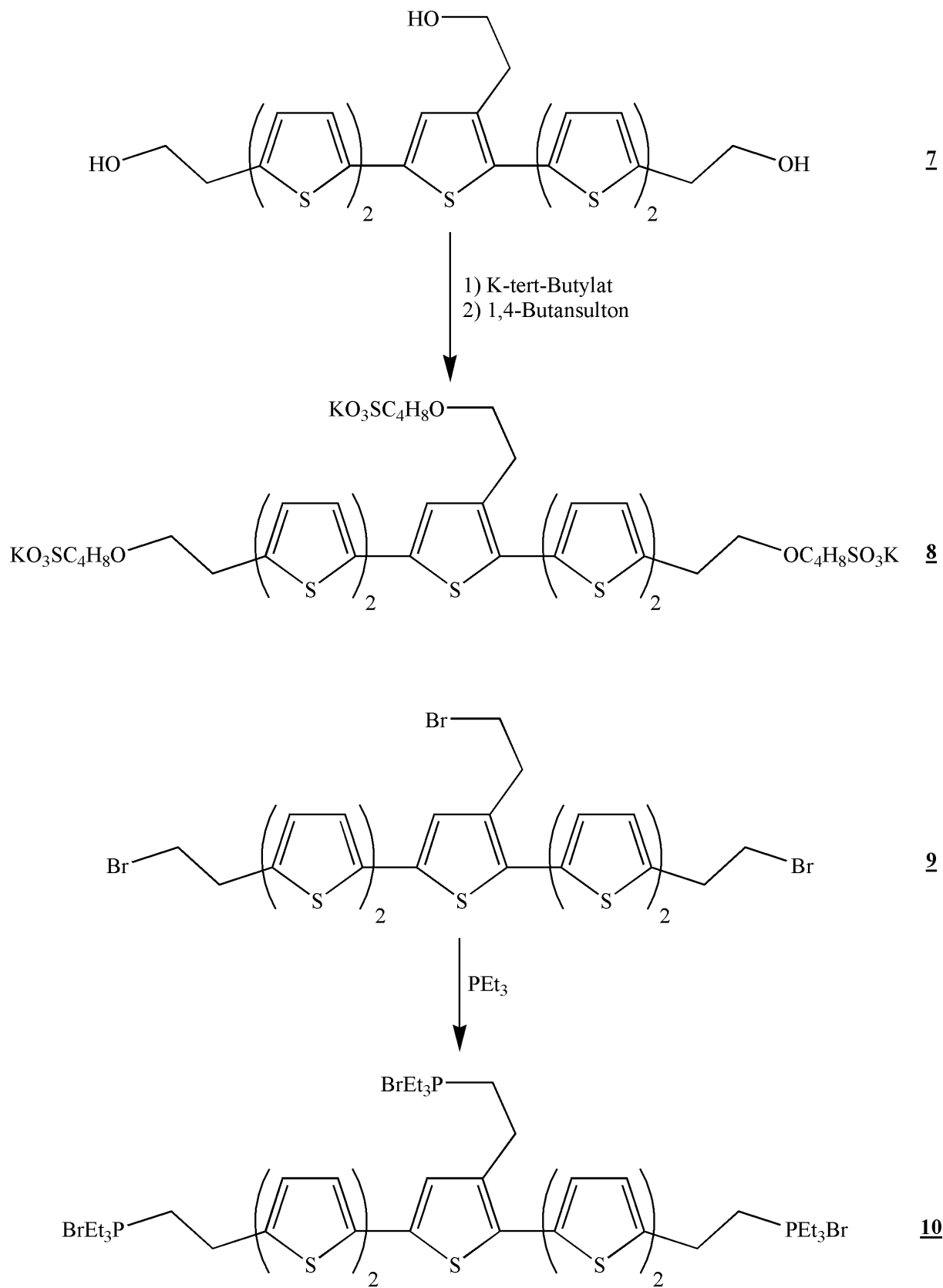


Abbildung 3.5: Synthese der ionischen Quinquethiophene

Tabelle 3.1: Eigenschaften der ionischen Quinquethiophene

Nummer	Ausbeute	Schmelzpunkt
<b><u>8</u></b>	72,9%	> 250°C
<b><u>10</u></b>	68,3%	> 250°C

### 3.2.2 Amphiphile Terthiophene

Zur Herstellung der amphiphilen Terthiophene **16** und **17** wurde ein ähnlicher Ansatz verfolgt, sie unterscheiden sich nur durch die hydrophoben Flügelgruppen der Zinnorganyle (Abbildung 3.6).

Beim Terthiophen mit der reinen Alkylseitenkette wurde von 2-Octylthiophen ausgegangen, das zunächst mit Butyllithium lithiiert und anschließend mit Tributylzinnchlorid zum Zinnorganyl **12** umgesetzt wurde. Für das zweite Zinnorganyl geht man von 2-Thienylethanol aus, das im Sinne einer Williamson-Veretherung mit Octylbromid umgesetzt wird (**11**). Auch hier wird mit Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Tributylzinnchlorid das Zinnorganyl dargestellt (**13**).

Stille-Kupplung mit dem schon weiter oben erwähnten Dibromid **6** ergibt die nichtionischen Terthiophene **14** (Alkylseitenkette) und **15** (Etherseitenkette). Diese Alkohole werden jetzt, wie schon bei den Quinquethiophenen beschrieben, zunächst mit Kaliumtertbutylat deprotoniert und anschließend mit 1,4-Butansulton zu den entsprechenden Sulfonaten **16** und **17** umgesetzt.

Tabelle 3.2: Eigenschaften der amphiphilen Terthiophene

Nummer	Ausbeute	Schmelzpunkt
<b><u>16</u></b>	38,3%	> 176°C
<b><u>17</u></b>	31,5%	> 185°C



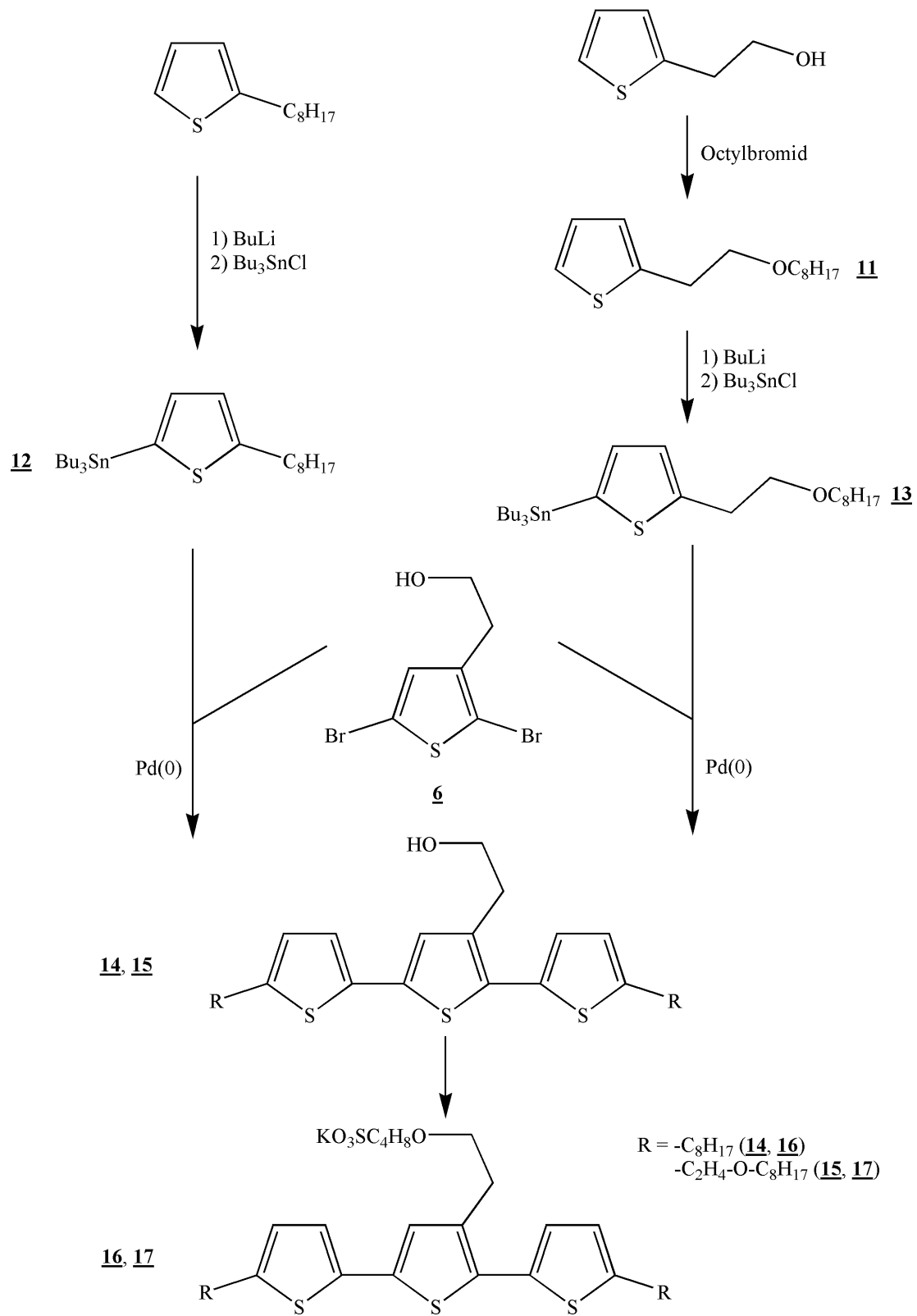


Abbildung 3.6: Synthese der amphiphilen Terthiophene

### 3.2.3 Bolaamphiphil-Terthiophene

In Abbildung 3.7 wird die Synthese der Bolaamphiphile **21** (anionisch) und **23** (kationisch) gezeigt. Die Flügelthiophene werden durch Umsetzung von 2-Thienylethanol durch Lithiierung und Reaktion mit Tributylzinnchlorid zum Zinnorganyl (**19**) dargestellt. Der Kern entsteht durch Dibromierung von Thiophen mit Brom in Eisessig (**18**). Kern und Flügel werden unter Palladiumkatalyse zum zweifach hydroxyethylsubstituierten Terthiophen **20** gekuppelt.

Dieses kann direkt mit Kaliumtertbutylat und 1,4-Butansulton zum Sulfoniumsalz **21** umgesetzt werden. Für das Phosphoniumsalz muß der Bisalkohol zunächst mit Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin zum Tosylat und anschließend mit Triethylphosphin zum Phosphoniumsalz mit Tosylat-Gegenion **23** umgesetzt werden.

Tabelle 3.3: Eigenschaften der Bolaamphiphil-Terthiophene

Nummer	Ausbeute	Schmelzpunkt
<b>21</b>	80,4%	Zersetzung > 250°
<b>23</b>	28,1%	Zersetzung > 250°

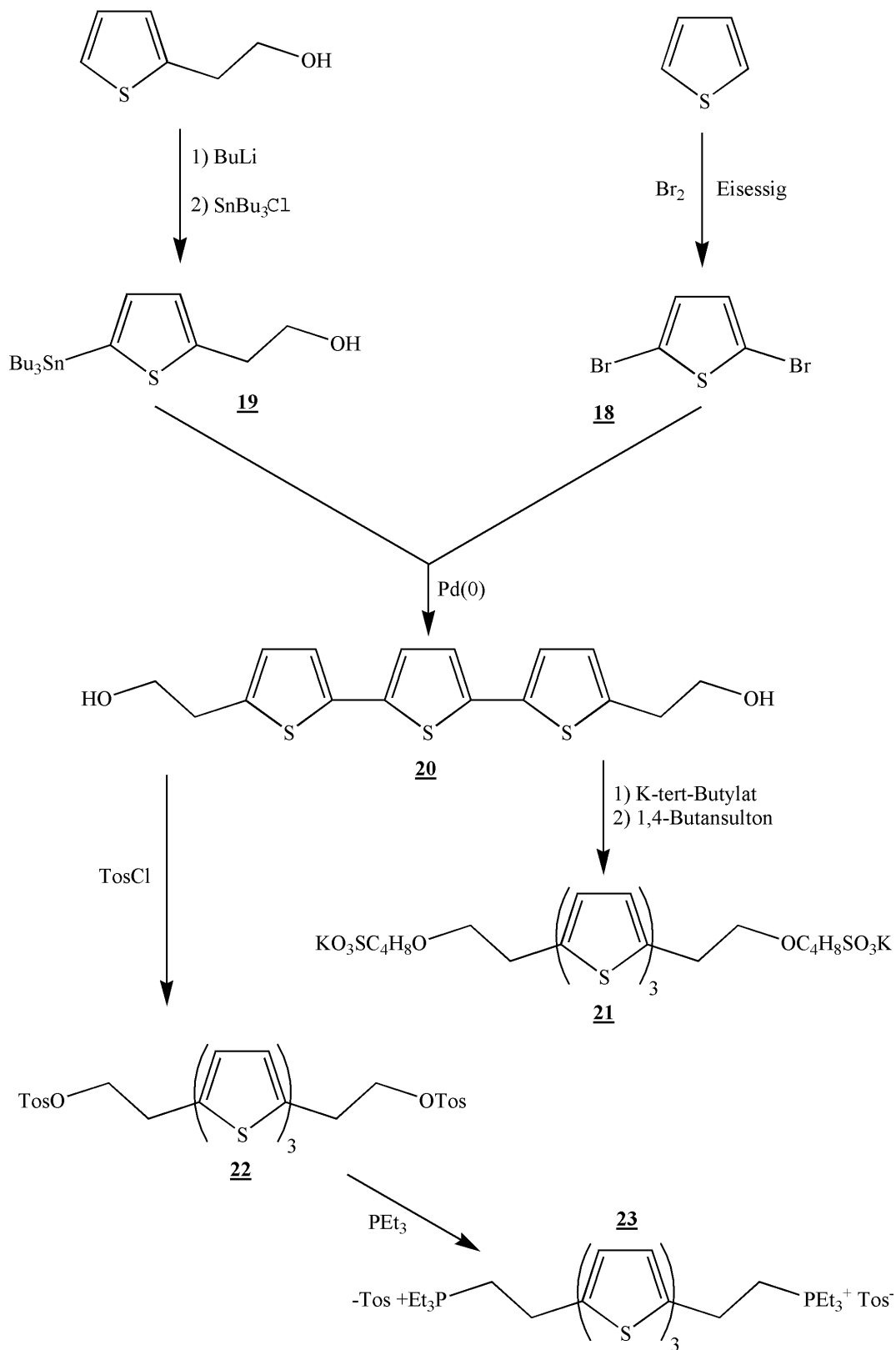


Abbildung 3.7: Synthese der Bolaamphiphile

## 3.2.4 Gelbildende Terthiophene

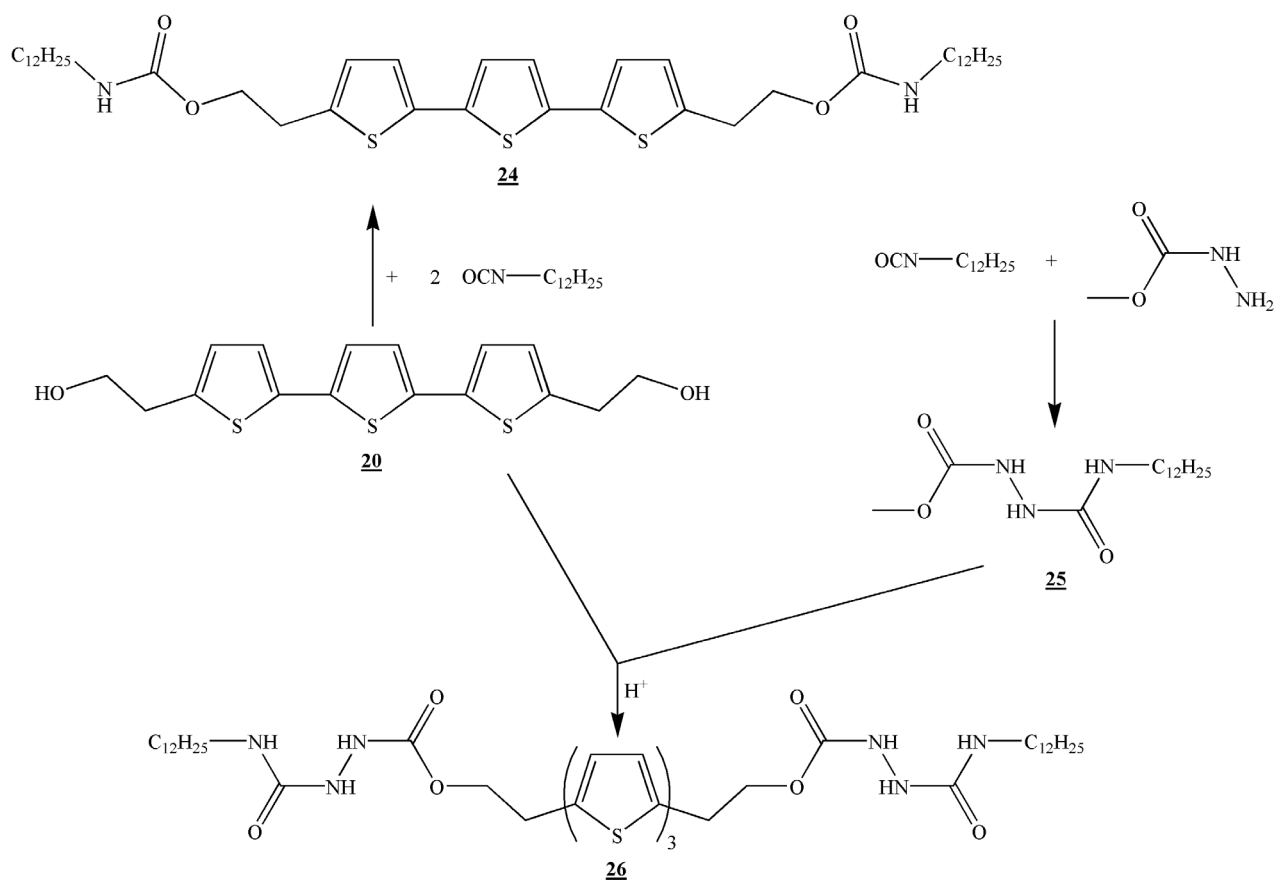


Abbildung 3.8: Synthese der gelbildenden Terthiophene

Die Synthese der beiden Gelbildner geht aus vom Terthiophen **20** (Abb. 3.8). Die Dodecylcarbamoyloxyethyl-Seitenkette wird mit Dodecylisocyanat eingeführt (**24**). Zur Synthese des Semicarbazid-Terthiophens **26** muß zunächst die Seitenkette durch Reaktion von Dodecylisocyanat mit Methylhydrazincarboxylat zum O-Methylsemicarbazid **25** dargestellt werden. Zwei dieser Gruppen reagieren dann unter Umethierung und gleichzeitiger Entfernung des entstehenden Methanols zur Zielverbindung.

Tabelle 3.4: Eigenschaften der gelbildenden Terthiophene

Nummer	Ausbeute
<b>24</b>	36,3%
<b>26</b>	85%

## 3.3 Synthese der funktionalisierten Polymere

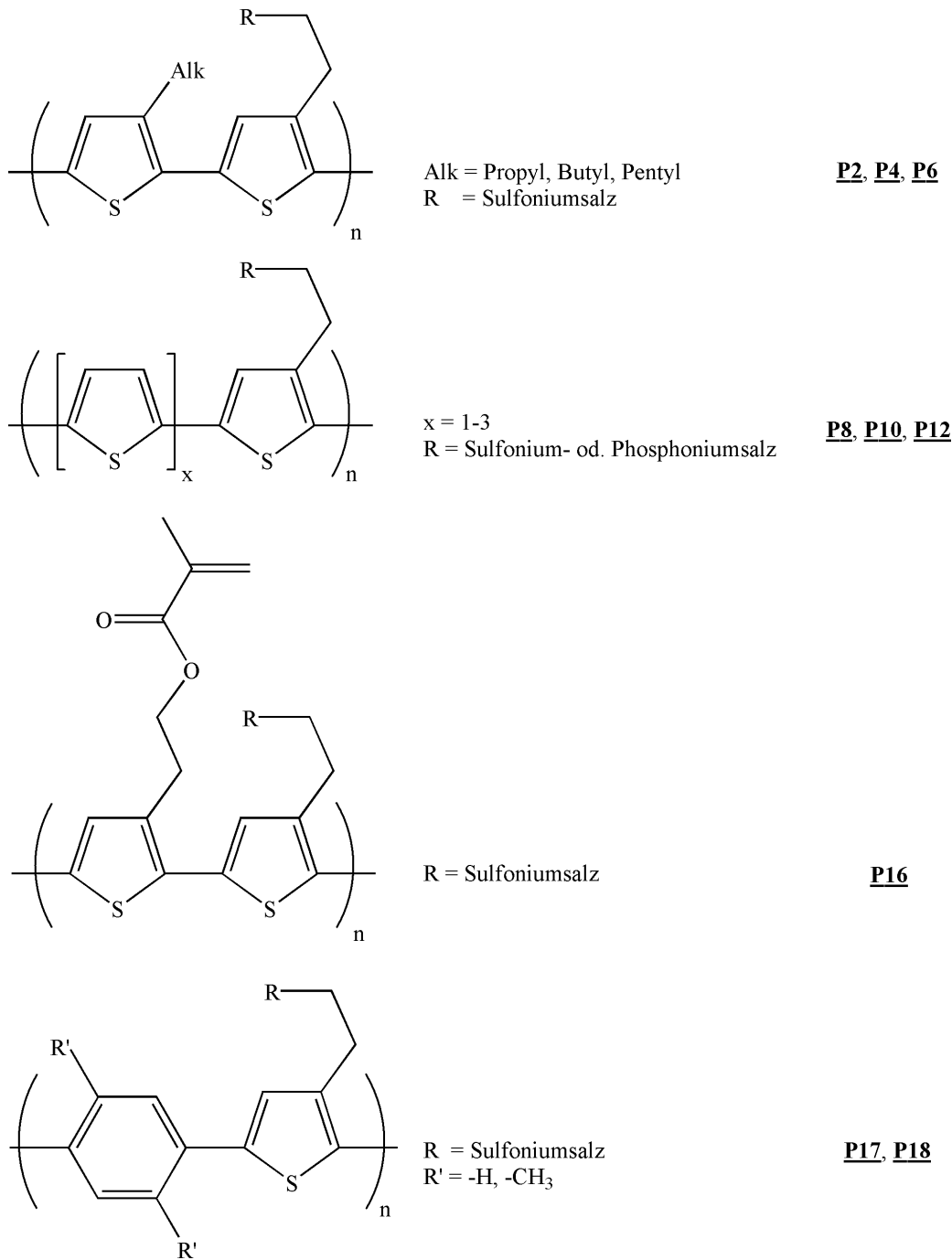


Abbildung 3.9: Synthetisierte Polymere

Die synthetisierten Polymere (siehe Abbildung 3.9) unterteilen sich in vier Gruppen, die aus einem Grundstock an Monomeren (Kap. 3.3.1) über Poly-Stille-Kupplungen synthetisiert wur-

den. Dies sind:

- Polythiophene mit Alkylseitenketten
- Polythiophene aus Oligomeren
- Polythiophene mit Methacrylat-Seitengruppen
- Benzol-Thiophen-Copolymere

Als Monomere werden Dibromide und Dizinnorganyle (Kapitel 3.3.1) verwendet. Die Kuppelung erfolgt unter Katalyse von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) oder Tetrakis(trifurylphosphin)palladium(0).

Anschließend werden die Polythiophene polymeranalog zu Sulfonaten und Phosphoniumsalzen umgesetzt. Diese Synthesen geschehen auf die gleiche Weise wie bei den Oligomeren.

## 3.3.1 Verwendete Monomere

## Dibromid-Monomere

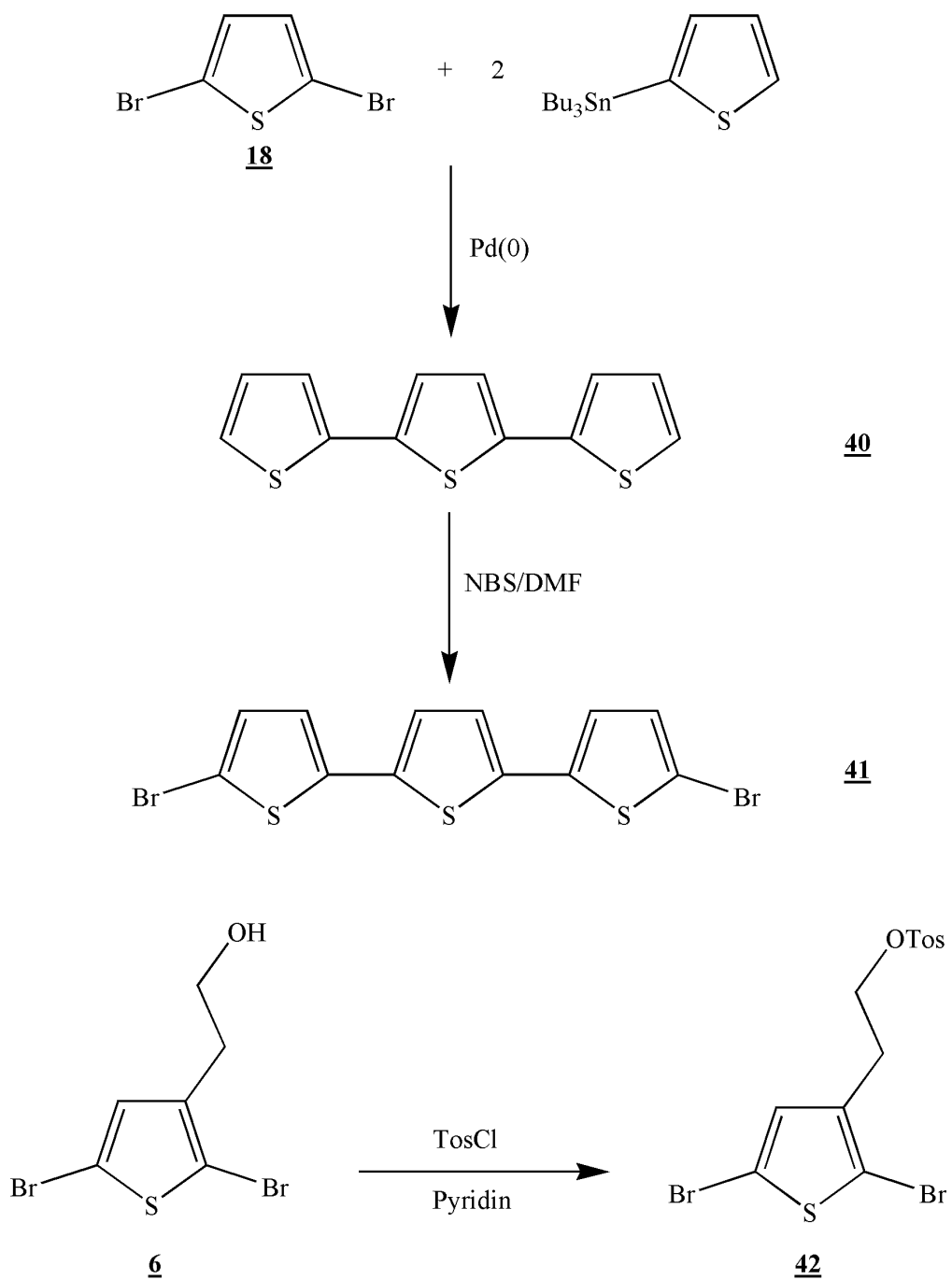


Abbildung 3.10: Dibromid-Monomere

## Dizinnorganyl-Monomere

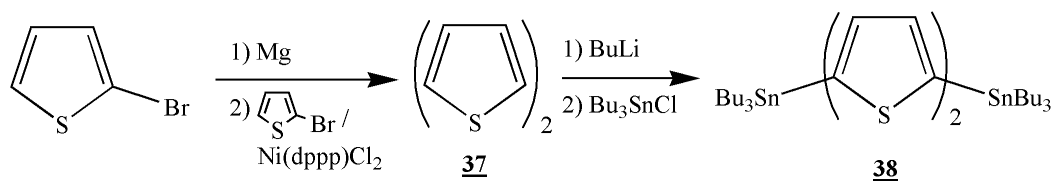
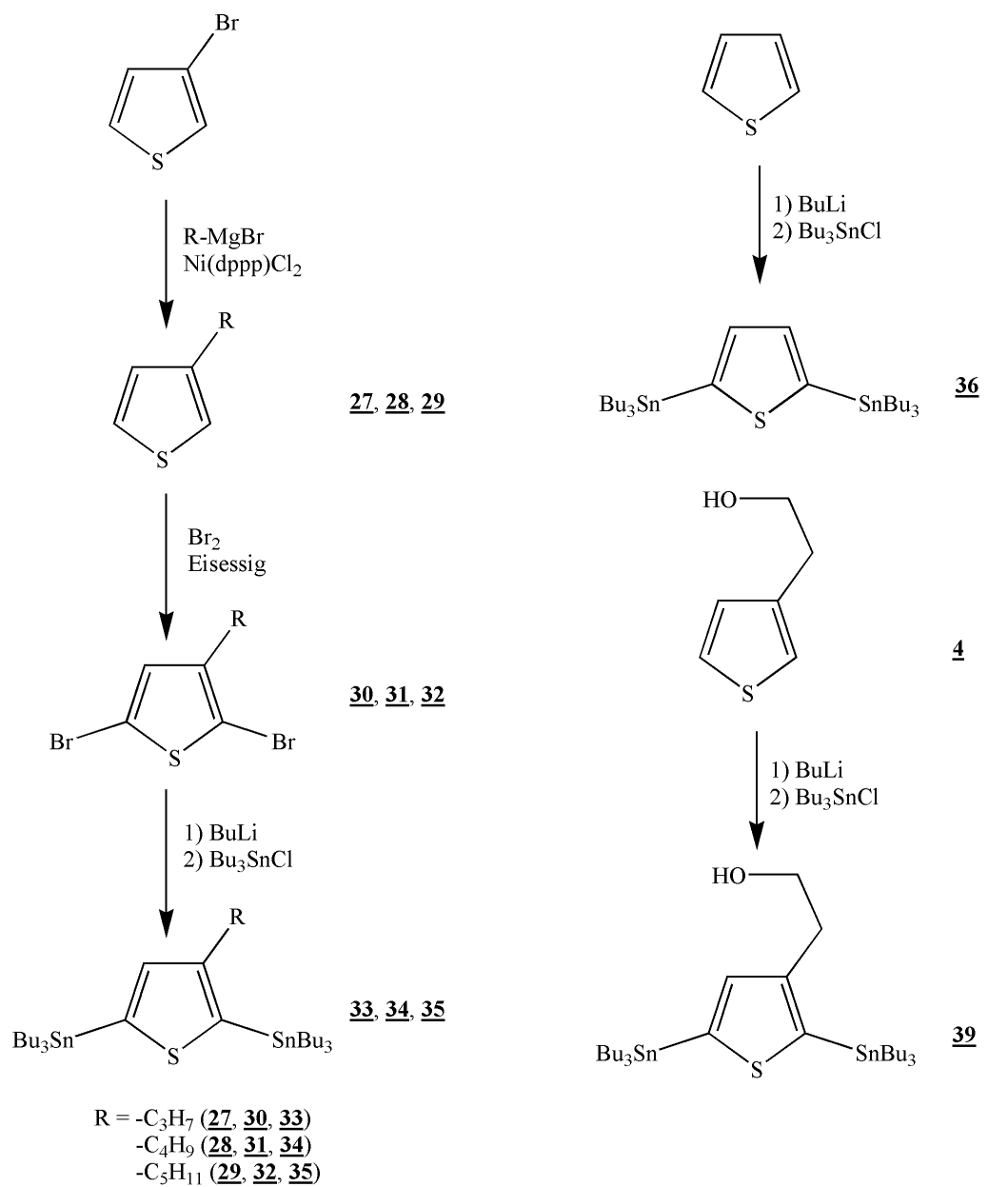


Abbildung 3.11: Dizinnorganyl-Monomere



### 3.3.2 Polythiophene mit Alkylseitenketten

Die Polythiophene mit Alkylseitenketten wurden durch eine Polystillekupplung aus einem zweifach mit Tributylzinn substituierten Propyl- (**33**), Butyl- (**34**) oder Pentylthiophen (**35**) und einem dibromierten 3-Thienylethanol (**6**) dargestellt (Abb. 3.12). Die Synthese des Dibromids ist auf Seite 37 beschrieben.

Alkylgrignard-Verbindungen wurden unter Nickel-Katalyse an 3-Bromthiophen gekoppelt (**27** - **29**). Die entstandenen Alkylthiophene werden durch Brom in Eisessig an 2- und 5-Position dibromiert (**30** - **33**). Anschließend wird mit Butyllithium das Brom durch Lithium substituiert und die Dilithiumverbindungen mit Tributylzinnchlorid zu den Bitributylstannylthiophen-Monomeren **34** bis **36** umgesetzt.

Die Hydroxygruppen der Polymere werden mit Kalium-tert-Butylat deprotoniert. Anschließend wird mit 1,4-Butansulton umgesetzt, das die Alkoholat-Gruppe alkylsulfoniert.

Tabelle 3.5: Eigenschaften der Polythiophene mit Alkylseitenketten

Nummer	Ausbeute	$P_n$
<b>P2</b>	95%	148
<b>P4</b>	96%	102
<b>P6</b>	95%	14

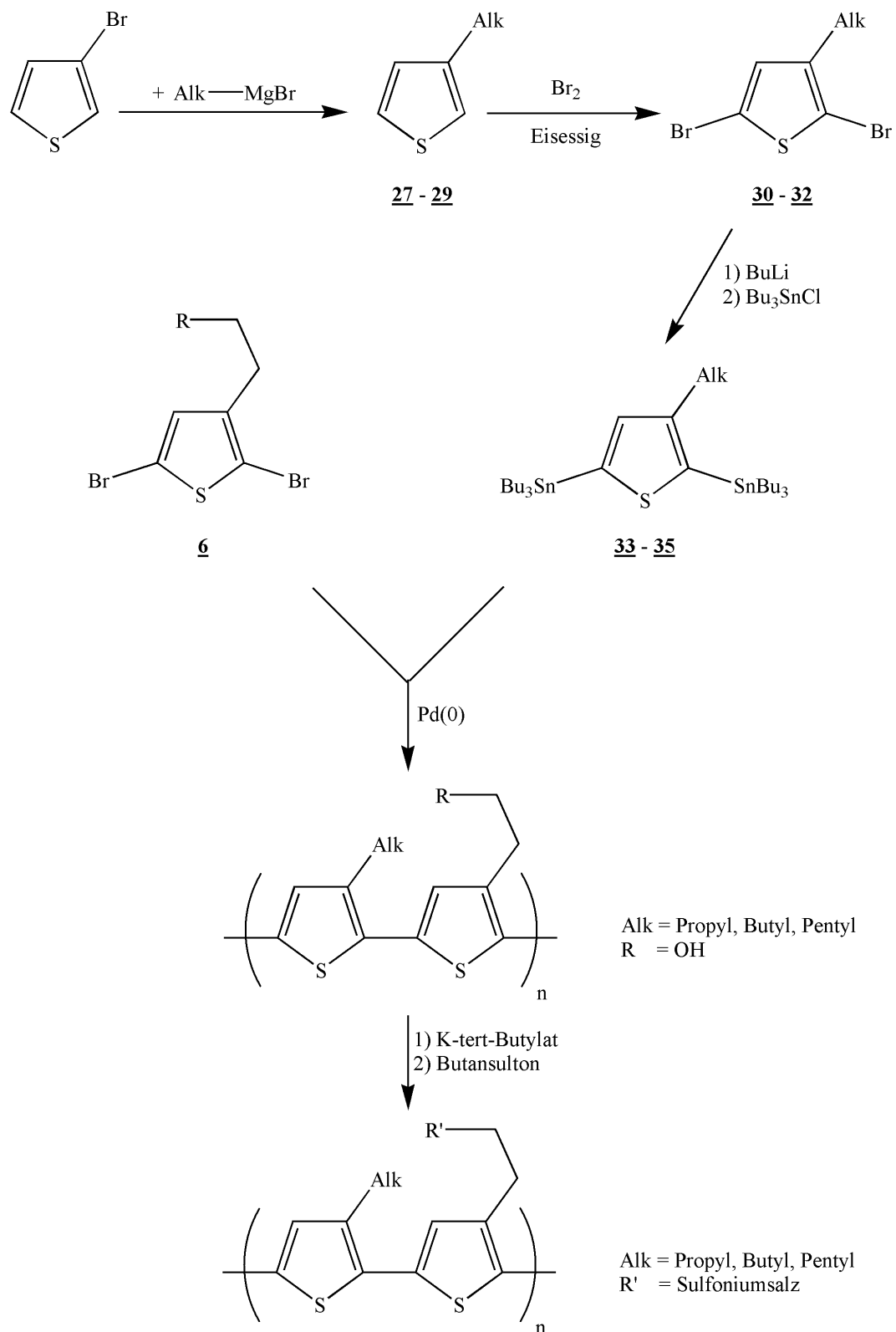


Abbildung 3.12: Syntheschema der Polythiophene mit Alkylseitenketten

## 3.3.3 Polythiophene aus Oligomeren

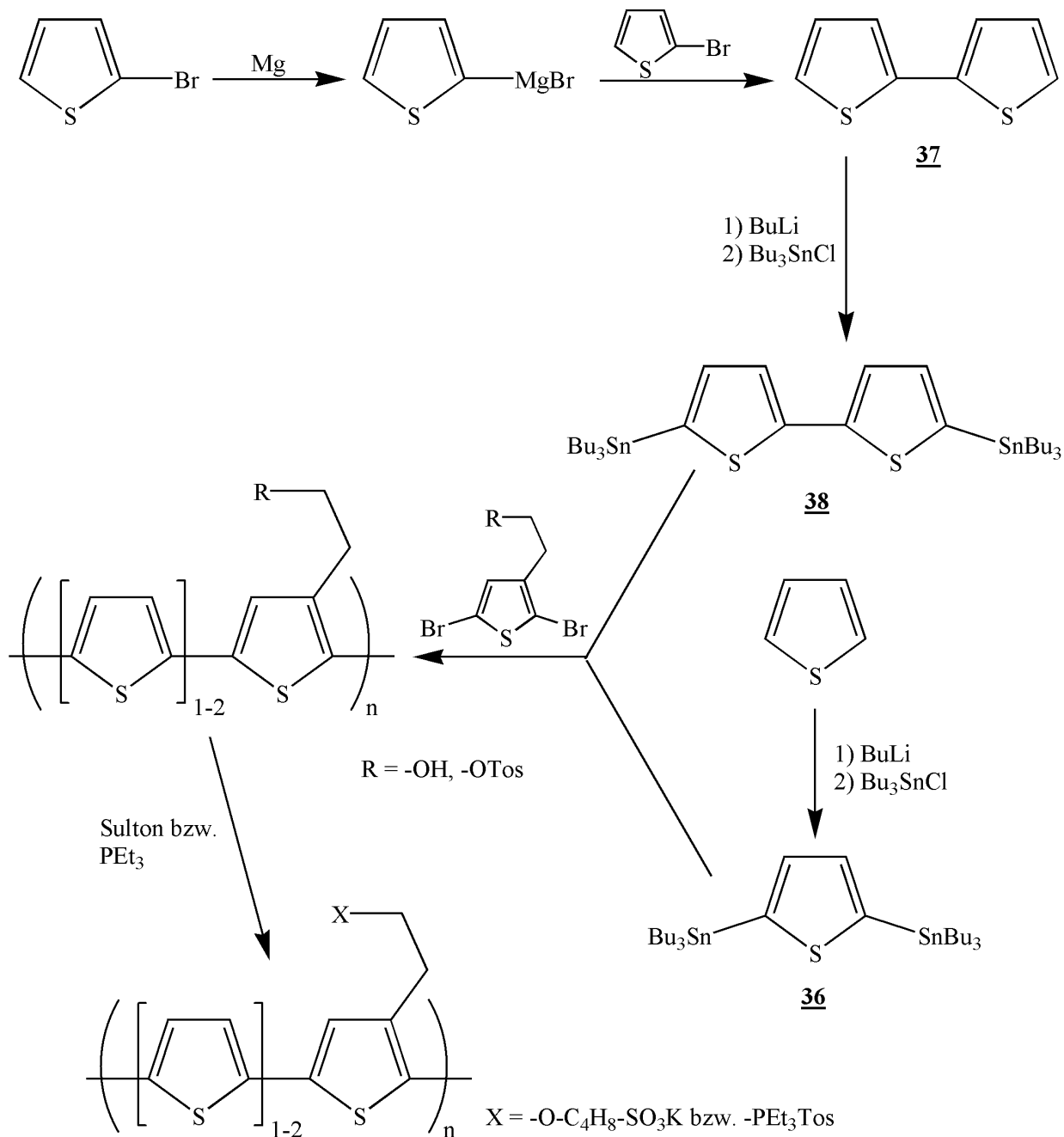


Abbildung 3.13: Polythiophene aus Oligomeren I

Zur Synthese von ionischen Polythiophenen mit unterschiedlich langen nichtsubstituierten Abschnitten zwischen den Seitengruppen werden je nach Oligomer verschiedene Ansätze verfolgt. Bei **P7** mit nur einem unsubstituierten Thiophen geht man von Thiophen aus, das durch Lithiierung und Umsetzung mit Tributylzinnchlorid zur zinnorganischen Verbindung wird (Abb.

Tabelle 3.6: Eigenschaften der Polythiophene aus Oligomeren

Nummer	Ausbeute	$P_n$
<b><u>P8</u></b>	95%	33
<b><u>P10</u></b>	92%	33
<b><u>P12</u></b>	94%	32
<b><u>P14</u></b>	95%	31

3.13). Das Zinnorganyl für **P9** entsteht aus der Kumada-Kupplung von 2-Bromthiophen mit seinem eigenen Magnesiumgrignard und anschließender Umsetzung analog zu oben. Als Dibromid wird der Alkohol **6** eingesetzt, dessen Synthese schon auf Seite 37 gezeigt wurde. Stille-Kupplung mit den jeweiligen Zinnorganylen ergibt dann die gewünschten Polymere mit Hydroxyethyl-Seitenketten. Analog erfolgt die Synthese für das Polymer mit Tosylat-Seitenkette, nur wird hier das Dibromid **42** mit Tosylat-Seitenkette eingesetzt.

Um einen Abstand von drei Thiopheneinheiten zwischen den Seitenketten zu erreichen, muß man das Terthiophen-Monomer **41** einsetzen (Abb. 3.14). Ein Zinnorganyl war hier nicht herstellbar, so daß die Substituenten von ionogenem und unsubstituiertem Monomer getauscht wurden. Das Terthiophen wurde aus einer Stillekupplung von 2,5-Dibromthiophen mit 2-Tributylzinnthiophen gewonnen. Anschließende schonende Bromierung mit NBS ergab das dibromierte Terthiophen. Analog zu den obengenannten Polymeren führt die Polystillekupplung zum Produkt **P11**.

Die Einführung der Sulfonat-Gruppe erfolgt analog zu den bisherigen Ansätzen durch Deprotonierung mit Kalium-tert-Butylat und anschließende Alkylsulfonierung mit 1,4-Butansulton. Das Phosphoniumsalz wird durch Umsetzung mit Triethylphosphin erhalten.

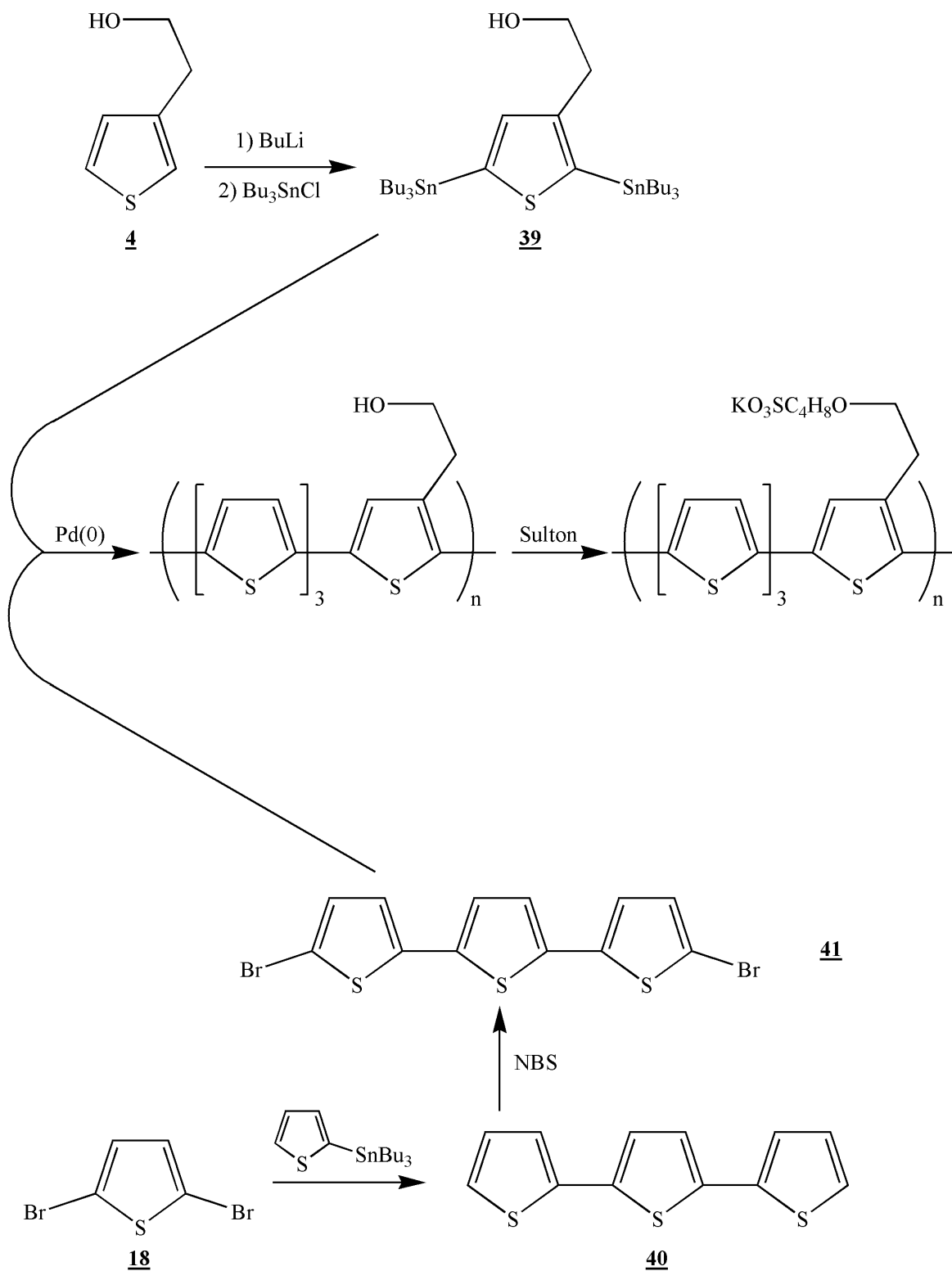


Abbildung 3.14: Polythiophene aus Oligomeren II

## 3.3.4 Polythiophene mit Methacrylat-Seitengruppen

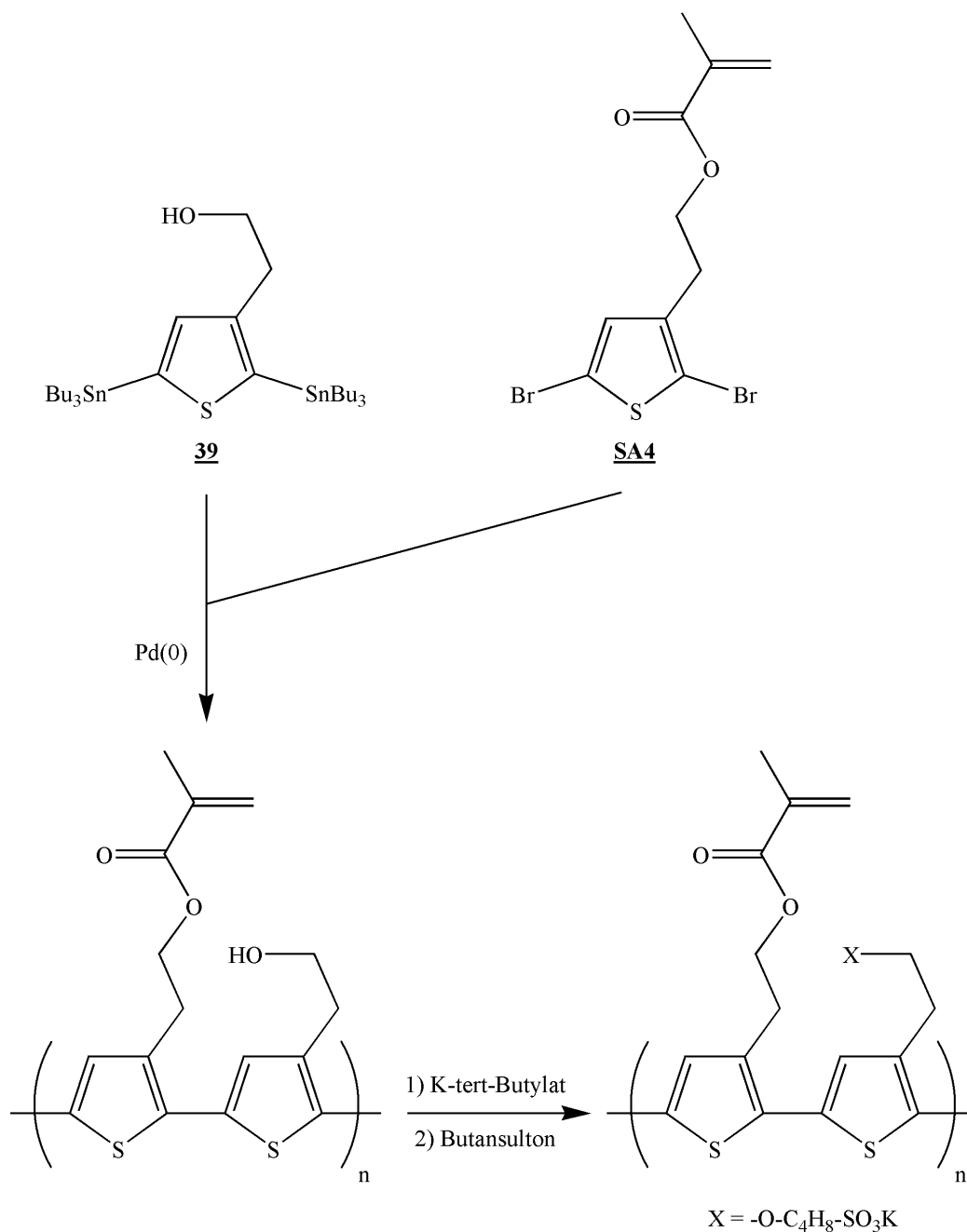


Abbildung 3.15: Polythiophene mit Methacrylat-Seitengruppen

Die Umsetzung zum hydroxyethyl-substituierten Polymer **P15** erfolgt durch Polystillekuppung des weiter oben beschriebenen hydroxyethyl-substituierten Dizinnorganyls mit einem methacrylat-funktionalisierten Dibromthiophen (SA4). Die Umsetzung zum Sulfonat erfolgt wie bei allen bisher beschriebenen Polymeren durch K-tert-Butylat/Butansulfon.

Tabelle 3.7: Eigenschaften des Polythiophens mit Methacrylat-Seitengruppe

Nummer	Ausbeute	$P_n$
<b>P16</b>	95%	32

### 3.3.5 Benzol-Thiophen-Copolymere

Zur Variation der elektronischen Eigenschaften und zum Nachweis des „Baukastenprinzips“ der verwendeten Synthesen wurden Copolymere mit dem im Vergleich zum Thiophen elektro-närmeren Benzol synthetisiert. Als Dizinorganyl wurde das hydroxyethylsubstituierte **39** eingesetzt, als Dibromid käufliche 1,4-Dibrombenzolderivate. Die Polymerisation erfolgte durch Polystille-Kupplung.

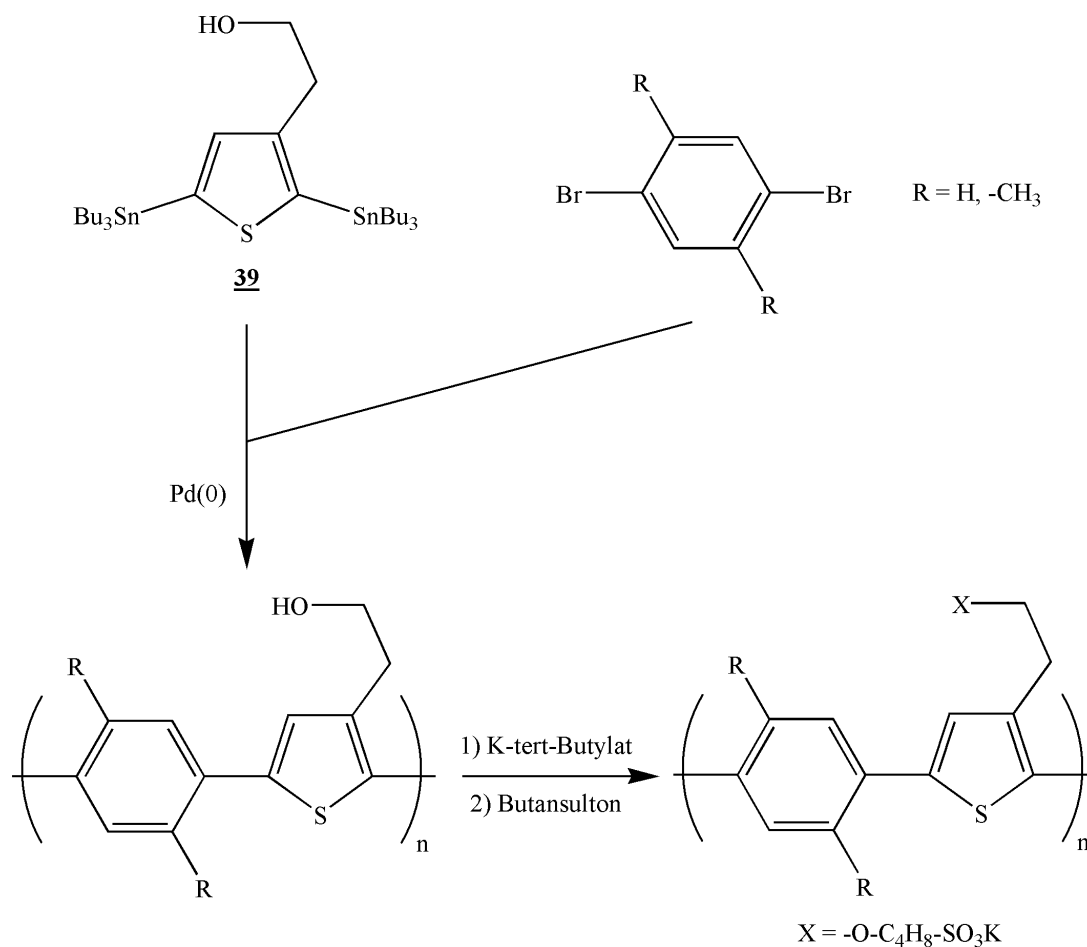


Abbildung 3.16: Syntheschema der Benzol-Thiophen-Copolymere

Tabelle 3.8: Eigenschaften der Benzol-Thiophen-Copolymere

Nummer	Ausbeute	$P_n$
<b>P17</b>	25%	101
<b>P18</b>	15%	36

### 3.3.6 Charakterisierung der Polymere

#### Polymerisationsgrade durch GPC

Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades wurden GPC-Messungen an den in THF gelösten Polymeren durchgeführt. Die durch Lichtstreuung bestimmten absoluten Polymerisationsgrade sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Es zeigen sich sowohl zwischen als auch innerhalb der verschiedenen Polymertypen teilweise starke Unterschiede im Polymerisationsgrad. Die Polymere wurden alle unter den für die jeweiligen Monomere optimalen Bedingungen polymerisiert (siehe Experimenteller Teil). Um die Unterschiede zu erklären, kann man folgende Überlegungen anstellen:

- Der hohe Polymerisationsgrad bei Polythiophenen mit Alkylseitenkette lässt sich auf die löslichkeitsvermittelnde Wirkung der Alkylketten zurückführen, die das entstehende Polymer länger in Lösung halten und damit länger wachsen lassen.
- Dem gegenläufig ist der sterische Effekt der länger werdenden Alkylketten, deren Wechselwirkung mit den großen Tributylzinnguppen die Kupplungsreaktion behindert.

Tabelle 3.9: Polymerisationsgrade der unterschiedlichen Polythiophene

Nummer	Polymerart	Masse Wiederholeinheit	$M_n$	$P_n$
<b>P1</b>	Alkylseitenk. (Propyl)	250	37130	148
<b>P3</b>	Alkylseitenk. (Butyl)	264	27030	102
<b>P5</b>	Alkylseitenk. (Pentyl)	278	4827	17
<b>P7</b>	Thiophen als Monomer	208	6864	33
<b>P9</b>	Bithiophen als Monomer	290	9482	33
<b>P11</b>	Terthiophen als Monomer	455	14650	32
<b>P13</b>	Bithiophen als Monomer	444	13698	31
<b>P15</b>	Methacrylat-Seitenk.	320	21940	68
<b>P17</b>	Benzol als Monomer	208	21080	101
<b>P18</b>	2,5-Dimethylbenzol als M.	230	8371	36



- Die Methacrylat-Seitenkette hat einen ähnlichen solvatisierenden Effekt, ist aber aufgrund ihrer Größe und ihrer Polarität zwischen Butyl und Pentyl einzuordnen.
- Die niedrigeren und nahezu identischen Polymerisationsgrade in der Gruppe der Polymere mit unsubstituierten Thiophen-Monomeren weisen nochmals auf den entscheidenden Effekt der Alkylseitenkette auf den Polymerisationsgrad hin. Allerdings sind bei diesem Monomertyp die Ausbeuten oft deutlich höher als bei funktionalisierten Monomeren. Die Reaktion scheint aufgrund fehlender sterischer Hinderung schneller abzulaufen und dadurch mehr Umsatz zu erzeugen, bevor die Polymere aus der Reaktionslösung ausfallen.
- In der Gruppe der Benzol-Copolymere reichen schon die zwei Methylgruppen aus, um eine gravierende Verringerung des Polymerisationsgrades aufgrund sterischer Hinderung zu verursachen.

### Bestimmung der Temperaturbeständigkeit mittels TGA

Zur Bestimmung der Temperaturbeständigkeit wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt (siehe Tabelle 3.10).

Wie zu erwarten war, sind die Polythiophene als durchkonjugierte Arylpolymere recht temperaturstabil. Auch hier ergeben sich Unterschiede zwischen den einzelnen Polymertypen:

- Die propylsubstituierten Polythiophene zeigen die höchste Zersetzungstemperatur aller

Tabelle 3.10: Zersetzungstemperatur unter Stickstoffatmosphäre

Nummer	Polymerart	Zersetzungstemperatur
<b><u>P1</u></b>	Alkylseitenk. (Propyl)	599,5°C
<b><u>P3</u></b>	Alkylseitenk. (Butyl)	358,3°C
<b><u>P5</u></b>	Alkylseitenk. (Pentyl)	268,6°C
<b><u>P7</u></b>	Thiophen als Monomer	341,3°C
<b><u>P9</u></b>	Bithiophen als Monomer	330,2°C
<b><u>P11</u></b>	Terthiophen als Monomer	361,2°C
<b><u>P15</u></b>	Methacrylat-Seitenk.	361,9°C
<b><u>P17</u></b>	Benzol als Monomer	260,2°C
<b><u>P18</u></b>	2,5-Dimethylbenzol als M.	386,9°C

untersuchten Polymere. Vom Butyl zum Pentyl nimmt die Zersetzungstemperatur stark ab. Vermutlich können die propylsubstituierten Polythiophene aufgrund der ähnlichen Länge der Propyl- und der Hydroxyethylsubstituenten gut kristallisieren und sind deshalb stabiler. Dieser stabilisierende Effekt nimmt mit zunehmender Seitenkettenlänge ab.

- Die Polythiophene mit unsubstituierten (Oligo)-Thiophen-Monomeren zeigen recht ähnliche Zersetzungstemperaturen im gleichen Bereich wie die butylsubstituierten Polythiophene. Hier gibt es weder einen kristallisationsfördernden Effekt noch einen störenden Effekt.
- Der Stabilisierungseffekt der Methacrylat-Seitenkette liegt - wie schon beim Polymerisationsgrad - in der Nähe des Stabilisierungseffekts der Butylkette. Hier zeigt sich also weder Stabilisierung noch Destabilisierung gegenüber den unsubstituierten Polymeren.
- Das Copolymer mit dem substituierten Benzolkern liegt in etwa im Bereich der Polymere mit unsubstituierten Monomeren. Polymer **P17** hat eine den Erwartungen völlig entgegenlaufenden Zersetzungstemperatur. Da dieses Polymer nur einmal synthetisiert wurde, könnte es sich hierbei um einen Ausreißer handeln.

#### DSC-Messungen

Zur Ermittlung der Glasstufen wurden DSC-Messungen an den Polymeren durchgeführt. Dazu wurden zwei Heizkurven aufgenommen und die zweite zur Ermittlung der Glasstufe benutzt. Die Heizrate betrug 40°C pro Minute. Die Messungen sind in Tabelle 3.11 zusammengefaßt.

Die gemessenen Glasstufen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: alkylsubstituierte Polymere bzw. Polymere aus unsubstituierten Oligomeren. Die Glasstufe der alkylsubstituierten Polymere liegt im Bereich von 232°C bis 244°C. Aufgrund der deutlich höheren Beweglichkeit der Polymerkette um die C-C-Achse zwischen den Monomereinheiten liegen die Glasstufen der Polymere aus unsubstituierten Oligothiophenen um mehr als 100°C unter diesem Bereich.

Die methacrylatsubstituierten Polymere zeigen ein gänzlich anderes Verhalten. Bei der ersten Messung bis 150°C konnte auch in der zweiten Heizkurve kein  $T_g$  festgestellt werden. Ein weiterer Zyklus bis 300°C ergab in der zweiten Heizkurve einen  $T_g$  von 184,8°C. Dies ist auf die thermische Vernetzung der Methacrylatgruppen zurückzuführen.

Tabelle 3.11: Messung des Glasübergangs mittels DSC

Nummer	Polymerart	$T_g$
<b>P1</b>	Alkylseitenk. (Propyl)	232,8°C
<b>P3</b>	Alkylseitenk. (Butyl)	244,6°C
<b>P5</b>	Alkylseitenk. (Pentyl)	kein Ergebnis
<b>P7</b>	Thiophen als Monomer	109,8°C
<b>P9</b>	Bithiophen als Monomer	112,5°C
<b>P11</b>	Terthiophen als Monomer	144,8°C
<b>P15</b>	Methacrylat-Seitenk. (1)	kein Ergebnis
<b>P15</b>	Methacrylat-Seitenk. (2)	184,8°C
<b>P17</b>	Benzol als Monomer	irreversibel oxidiert
<b>P18</b>	2,5-Dimethylbenzol als M.	249,8°C

Das substituierte Benzol-Copolymere reiht sich mit seinem Glaspunkt in die alkylsubstituierten Polythiophene ein, auch hier ist die Rotation zwischen den Monomer-Einheiten eingeschränkt.

## 3.4 Optische und elektrochemische Charakterisierung

### 3.4.1 Optische Charakterisierung der Oligomere

Falls nicht anders angegeben, wurden die UV-Messungen in  $10^{-3}$ -molarer THF- (OH-funktionalisierte Oligomere) bzw. wässriger (ionische Oligomere) Lösung durchgeführt. Die Fluoreszenzmessungen wurden in entsprechenden  $10^{-4}$ -molaren Lösungen durchgeführt. Zum Vergleich sind hier die Literaturwerte der UV-Absorption und Fluoreszenz-Emission für unsubstituierte Ter- und Quinquethiophene, gemessen in Chloroform aufgeführt [65]:

In allen Oligo- und Polythiophenspektren sollte eigentlich noch die Absorptionsbande des Thiophenrings zu erkennen sein, die im Bereich von 250 nm liegt. Aufgrund des als Lösungsmittel verwendeten Tetrahydrofurans konnte dieser Wellenlängenbereich jedoch nicht untersucht werden.

Oligomer	Absorption	Emission
Terthiophen	355 nm	407 nm / 426 nm
Quinquethiophen	416 nm	482 nm / 514 nm

### Quinquethiophene mit drei ionischen Gruppen

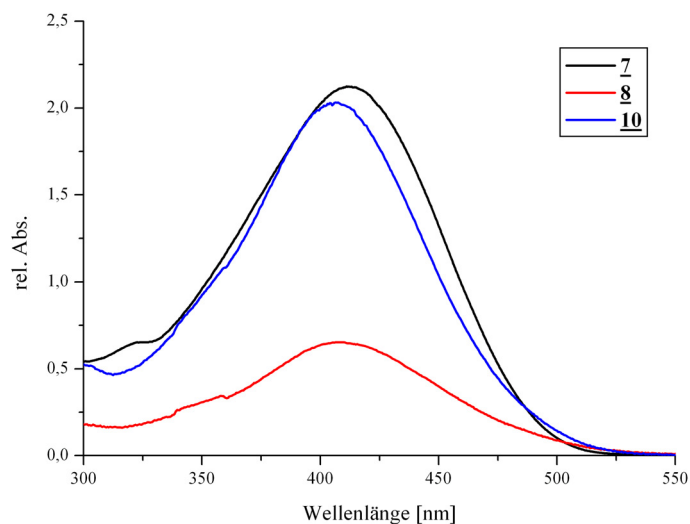


Abbildung 3.17: UV-Spektren der Quinquethiophene **7** (in THF), **8** und **10** (beide in Wasser)

In allen UV-Spektren (Abb. 3.17) zeigt sich eine relativ breite Absorption. Die Bandenmaxima unterscheiden sich nur minimal wobei die Quinquethiophene **8** und **10**, die in wässriger Lösung vermessen wurden, um wenige nm rotverschoben sind. Dieser Effekt ist auf Solvatochromie zurückzuführen, da die ionischen Funktionalitäten relativ stark vom chromophoren Zentrum entkoppelt sind und somit ein starker Einfluß der Substituenten auszuschließen ist. Die gemessenen Werte liegen alle im Bereich der Literaturwerte [65].

Bei den Fluoreszenzspektren der Quinquethiophene (Abb. 3.18) liegen alle im für Quinquethiophene typischen Bereich um 510-520 nm, wobei die Breite der Spektren auf Aggregatbildung zurückzuführen sein könnte.

Tabelle 3.12: UV- und Fluoreszenzmaxima der Quinquethiophene

Nummer	Funktionalisierung	LM	Absorption	Fluoreszenz
<b>7</b>	OH	THF	412 nm	516 nm
<b>8</b>	Sulfonat	Wasser	408 nm	509 nm
<b>10</b>	Phosphoniumsalz	Wasser	406 nm	439 nm / 522 nm

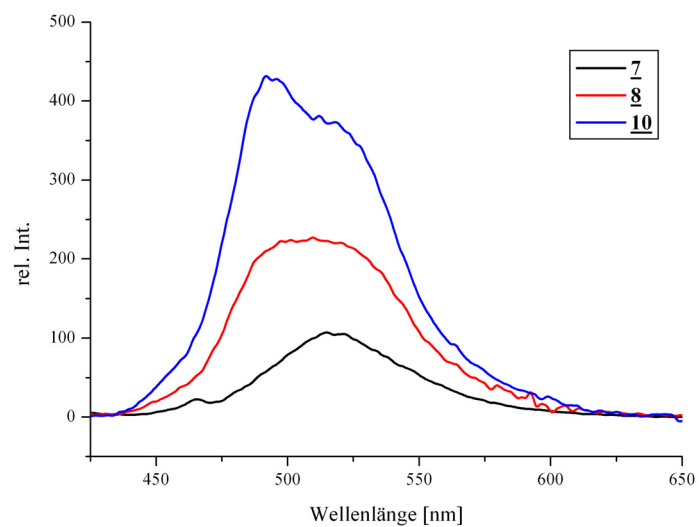


Abbildung 3.18: Fluoreszenz-Spektren der Quinquethiophene **7** (in THF), **8** und **10** (beide in Wasser)

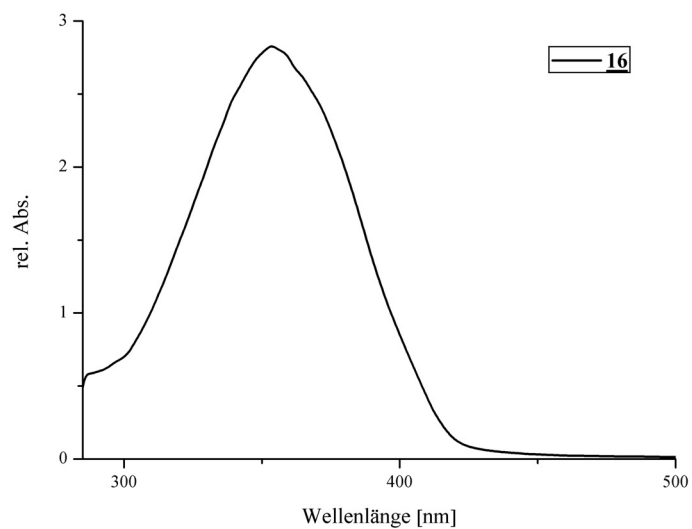


Abbildung 3.19: UV-Spektren des amphiphilen Terthiophens **16** in THF

## Amphiphile Terthiophene

Das UV-Spektrum des amphiphilen Terthiophens ist fast identisch mit dem Literaturwert für das unsubstituierte Terthiophen (355 nm). Die Konjugation scheint also durch die mittige Substitution nicht stark gestört zu sein.

Nummer	Funktionalisierung	LM	Absorption	Fluoreszenz
<b>16</b>	Sulfonat	THF	354 nm	-

Tabelle 3.13: UV- und Fluoreszenzmaxima der amphiphilen Terthiophene

## Bolaamphiphil-Terthiophene

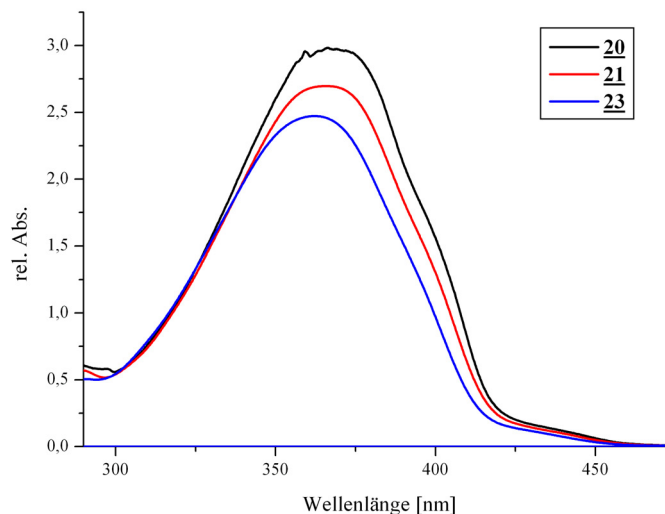


Abbildung 3.20: UV-Spektren der Bolaamphiphile **20** (in THF), **21** und **23** (beide in Wasser)

Die Bolaamphiphile zeigen breite Absorptionsbanden (Abb. 3.20), die gegenüber dem Literaturwert für unsubstituiertes Terthiophen um etwa 10 nm blauverschoben sind. Dies könnte auf Lösungsmittel- oder Substituenteneffekte zurückzuführen sein. Wie bei allen bisherigen UV-Messungen sind auch hier die Absorptionsmaxima der ionischen Terthiophene aufgrund von Solvatochromie gegenüber den OH-funktionalisierten leicht rotverschoben.

Die Fluoreszenzspektren der Bolaamphiphile (Abb. 3.21) zeigen das typische Bandenmuster der Oligothiophene mit zwei Maxima, wenn auch bei den wasserlöslichen Oligomeren die Ban-

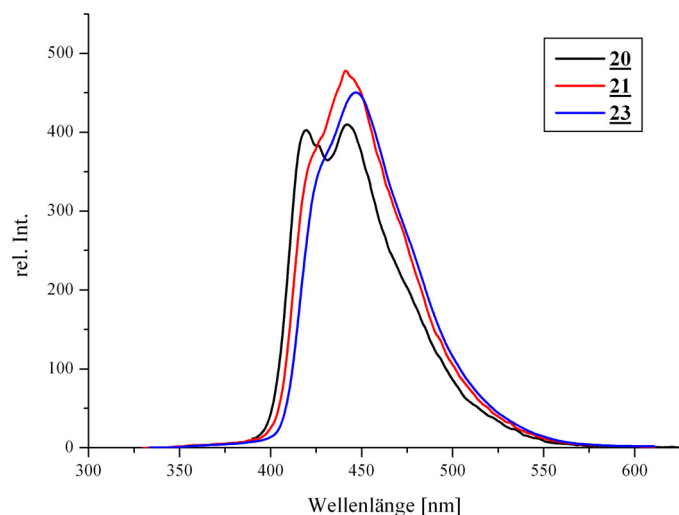


Abbildung 3.21: Fluoreszenz-Spektren Bolaamphiphile **20** (in THF), **21** und **23** (beide in Wasser)

de niedrigerer Wellenlänge nur als Schulter zu erkennen ist. Die ionische Funktionalisierung scheint keine zusätzliche Aggregatbildung auszulösen, da keine signifikante Verbreiterung der Banden auftritt.

Tabelle 3.14: UV- und Fluoreszenzmaxima der Bolaamphiphile

Nummer	Funktionalisierung	LM	Absorption	Fluoreszenz
<b>20</b>	OH	THF	367 nm	419 nm / 442 nm
<b>21</b>	Sulfonat	Wasser	366 nm	429 nm / 447 nm
<b>23</b>	Phosphoniumsalz	Wasser	362 nm	424 nm / 441 nm

### Gelbildende Terthiophene

Die UV-Spektren der Gelbildner (Abb. 3.22) zeigen eine sehr breite, unstrukturierte Bande. Die Absorptionsbande von **26** ist nochmals deutlich breiter als die von **24**. Letzteres zeigt, wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben, kein Gelierungsverhalten, während Ersteres hervorragend Gele bildet. Daher ist bei **26** von verstärkter Aggregatbildung auszugehen, was die breite Band erklären würde. Die Absorption ist gegenüber dem Literaturwert blauverschoben, was wahrscheinlich auch auf die Aggregatbildung zurückzuführen ist.

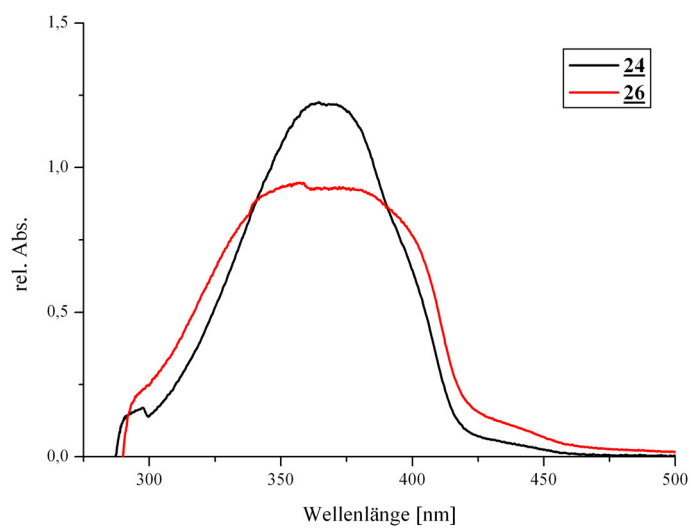


Abbildung 3.22: UV-Spektren Terthiophen-Gelbildner in THF

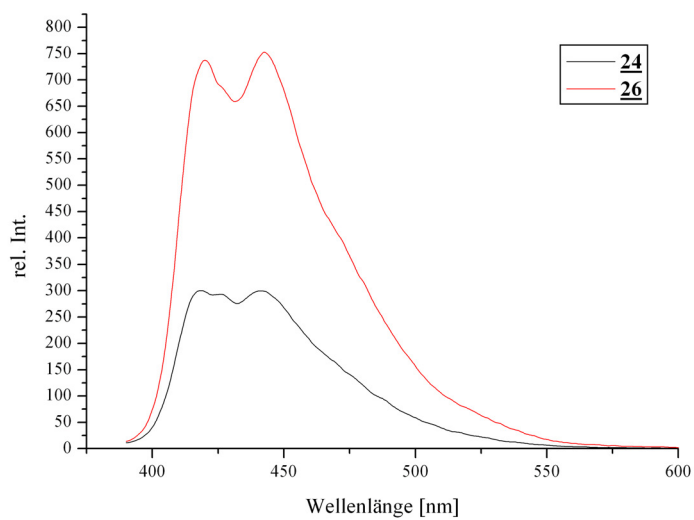


Abbildung 3.23: Fluoreszenz-Spektren Terthiophen-Gelbildner in THF

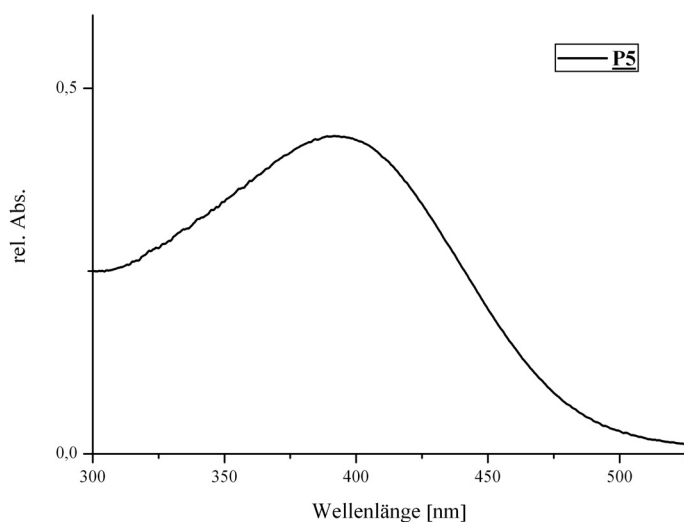


Beide Gelbildner zeigen ein nahezu identisches Spektrum (Abb. 3.23). Dies beweist, daß die Flügelgruppen keinen wahrnehmbaren Effekt auf die optoelektronischen Eigenschaften der Terthiophene haben. Sie zeigen die für die substituierten Terthiophene typische blaue Emission. Das Spektrum ist wieder - aufgrund von Aggregatbildung - stark verbreitert.

Tabelle 3.15: UV- und Fluoreszenzmaxima der Terthiophen-Gelbildner

Nummer	Funktionalisierung	LM	Absorption	Fluoreszenz
<b><u>24</u></b>	Carbamoyloxyethyl	THF	366 nm	419 nm / 441 nm
<b><u>26</u></b>	Semicarbazid	THF	367 nm	420 nm / 443 nm

### 3.4.2 Optische Charakterisierung der Polymere

Abbildung 3.24: UV-Spektrum von **P5** in THF

Alle Polymere mit Alkylseitenkette zeigen im UV-Spektrum ein Maximum (siehe Tabelle 3.16), das auf die Konjugation der Polymerkette zurückzuführen ist, wobei die Maxima alle im Bereich von 385 - 393 nm liegen. Die Absorption des Thiophenmonomers bei 250 nm ist aufgrund der Absorption des Lösungsmittels nicht zu erkennen. Als Beispiel ist in Abbildung 3.24 das UV-Spektrum von **P5** gezeigt.

Die entsprechenden Fluoreszenzspektren (Abb. 3.25 und Tab. 3.16) zeigen Emissionen im Bereich von 520 - 548 nm.

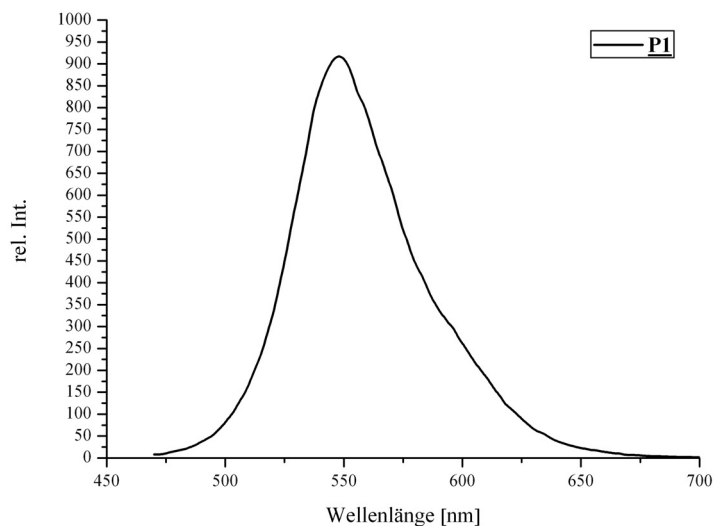
Abbildung 3.25: Fluoreszenz-Spektren des propylsubstituierten Polymers **P1** in THF

Tabelle 3.16: UV- und Fluoreszenzmaxima der alkylsubstituierten Polymere

Polymer	Alkylseitenkette	Absorption	Fluoreszenz
<b>P1</b>	Propyl	385 nm	548 nm
<b>P3</b>	Butyl	389 nm	520 nm
<b>P5</b>	Pentyl	393 nm	523 nm

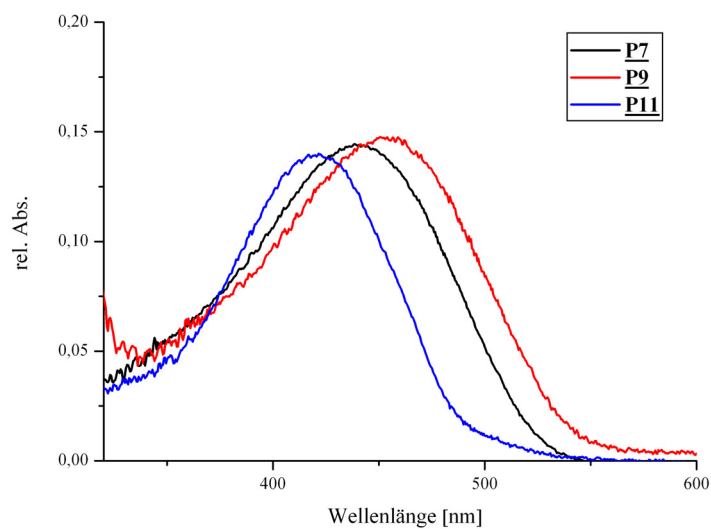


Abbildung 3.26: UV-Spektren Polythiophene aus Oligomeren in THF

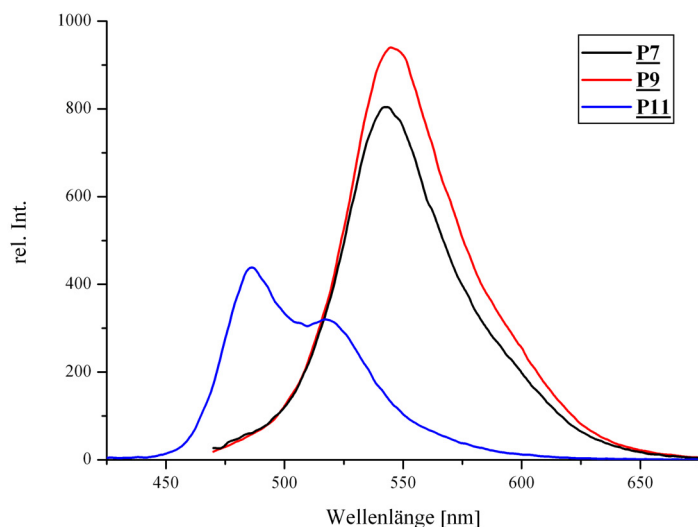


Abbildung 3.27: Fluoreszenz-Spektren Polythiophene aus Oligomeren in THF

Die Absorptionsspektren der Polymere aus Oligomereinheiten (Abb. 3.26) sind gegenüber den alkylsubstituierten Polymeren rotverschoben, was auf eine höhere Konjugationslänge hindeutet. Die Banden sind breit, was auf eine Aggregatbildung schließen lässt.

Tabelle 3.17: UV- und Fluoreszenzmaxima der Polymere aus Oligomereinheiten

Polymer	Oligomer	Absorption	Fluoreszenz
<b>P7</b>	Thiophen	439 nm	542 nm
<b>P9</b>	Bithiophen	453 nm	545 nm
<b>P11</b>	Terthiophen	420 nm	518 / 486 nm

Die Polythiophene mit Thiophen bzw. Bithiophen als eine der Monomereinheiten zeigen sehr ähnliche Fluoreszenzspektren (Abb. 3.27) mit einer angedeuteten Schulter bei etwa 600 nm. **P11** besitzt eine blauverschobene Fluoreszenz, was auf eine gegenüber den anderen Polymeren dieser Gruppe verschiedene Konformation der Kette hindeuten könnte, die die Konjugation herabsetzt.

Die mit Methacrylat-Seitenketten substituierten Polymere zeigen eine gegenüber den alkylsubstituierten Polymeren leicht rotverschobene Absorption und Fluoreszenz (Tab. 3.18). Die Konjugation ist also aufgrund der relativ großen und sperrigen Reste gestört.

Die Benzol-Copolymere zeigen ein deutlich unterschiedliches Absorptionsspektrum, je nach-

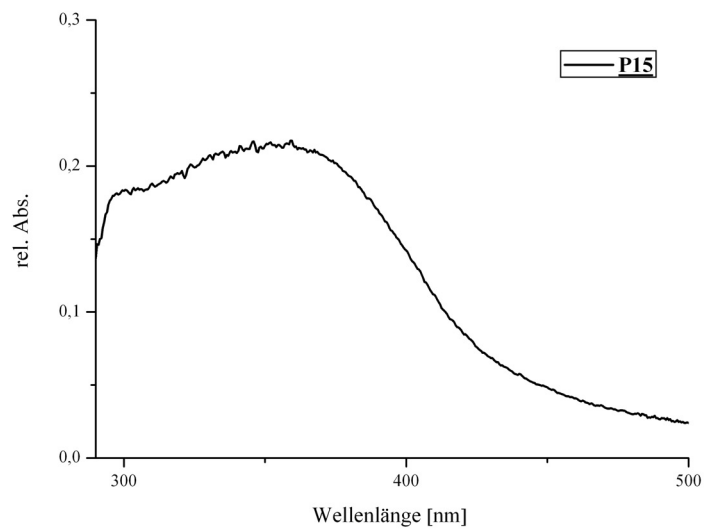


Abbildung 3.28: UV-Spektren Methacrylatpolymere in THF

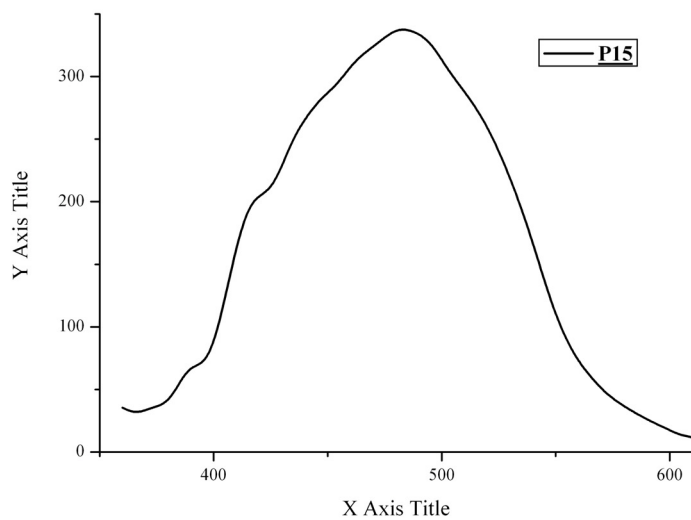


Abbildung 3.29: Fluoreszenz-Spektren Methacrylatpolymere in THF

Tabelle 3.18: UV- und Fluoreszenzmaxima der methacrylat-funktionalisierten Polymere

Polymer	Absorption	Fluoreszenz
<b>P15</b>	355 nm	483 nm

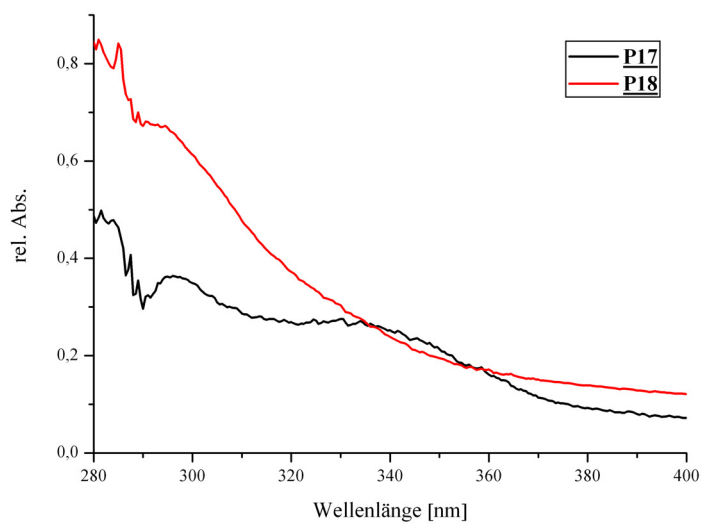


Abbildung 3.30: UV-Spektren Thiophen-Benzol-Copolymere in THF

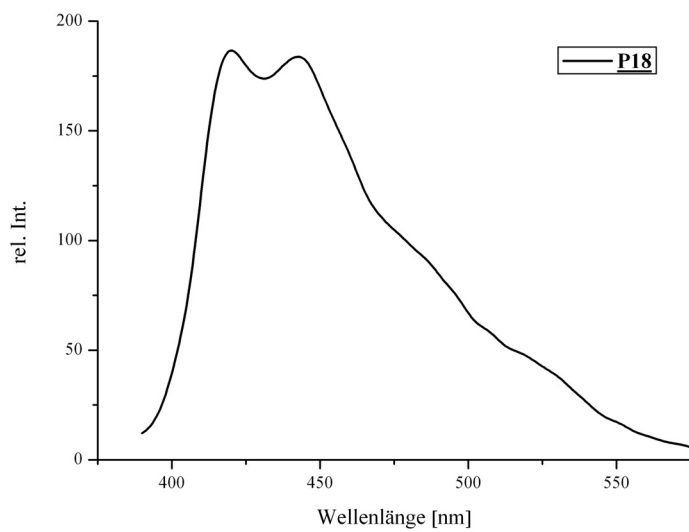


Abbildung 3.31: Fluoreszenz-Spektren Thiophen-Benzol-Copolymere in THF

dem ob die Konjugation durch Substitution des Benzolkerns erschwert ist oder nicht (Abb. 3.30). Beide Polymere zeigen eine Absorption im Bereich von 293 - 296 nm, die von der Benzol-Monomereinheit herrührt. Eine Konjugationsbande für das Thiophen ist nur bei **P17** zu erkennen. Das deutet darauf hin, daß die Kette bei **P18** so stark verdrillt ist, daß keine nennenswerte Konjugation stattfindet. Die Spektren sind insgesamt in den Rotbereich verschoben. Ein Fluoreszenzspektrum konnte nur vom substituierten Copolymer gemessen werden (Abb. 3.31). Wie zu erwarten, ist es aufgrund der geringen Konjugation eher im Bereich der Terthiophene anzusiedeln.

Tabelle 3.19: UV- und Fluoreszenzmaxima der Copolymere

Polymer	Benzol-Monomer	Absorption	Fluoreszenz
<b>P17</b>	1,4-Dibrombenzol	293 / 341 nm	irreversibel oxidiert
<b>P18</b>	2,5-Dimethyl-1,4-Dibrombenzol	296 nm	443 / 443 nm

### 3.4.3 Vergleich der Oligo- und Polymere

Oligomere werden in der Polymerchemie häufig als Modellsubstanzen für spätere Polymersynthesen herangezogen. Hier soll vor allem die Konjugationslänge der Polymere aufgrund der experimentellen Ergebnisse der Oligomermessungen eingeschätzt werden. In Tabelle 3.20 sind alle UV- und Fluoreszenzmessungen zur Übersicht zusammengefaßt.

Die Oligo- und Polymere lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen: solche, die sich wie Terthiophene und solche, die sich wie Quinquethiophene verhalten. Das ist zurückzuführen auf die unterschiedliche Konjugationslänge in beiden Gruppen, die entsprechend unterschiedliche elektronische Niveaus bedingt.

Abbildung 3.32 macht die Einteilung deutlich. Es ist bekannt, daß die Absorptionswellenlänge von Oligothiophenen - bedingt durch die höhere Konjugationslänge - mit zunehmender Zahl der Thiophenringe langwellig verschoben ist. Bei Auftragung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums gegen die Zahl der Thiophenringe in den literaturbekannten Oligothiophenen lassen sich die synthetisierten Verbindungen gut einordnen.

Die Polythiophene aus Oligothiopheneinheiten (**P7**, **P9** und **P11**) rangieren am oberen Ende der Skala und übertreffen sogar das unsubstituierte Quinquethiophen. Man kann also davon ausgehen, daß die Konjugationslänge aufgrund der verstärkten Konjugation im Polymer und

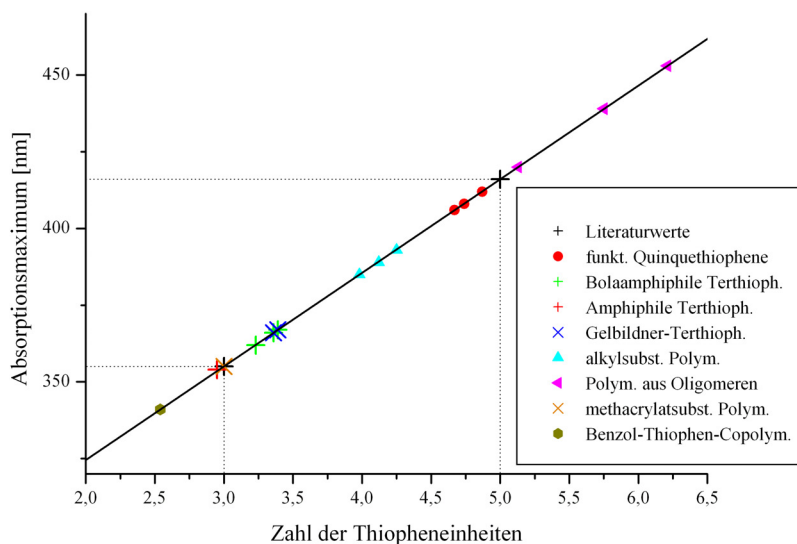


Abbildung 3.32: Einordnung der Oligo- und Polymere

Tabelle 3.20: UV- und Fluoreszenzmaxima im Überblick

Nummer	Bemerkung	Absorption	Fluoreszenz
-	Terthiophen (Lit.)	<b>355 nm</b>	<b>407 nm / 426 nm</b>
-	Quinquethiophen (Lit.)	<b>416 nm</b>	<b>482 nm / 514 nm</b>
<u>7</u>	QT, OH-funkt.	<b>412 nm</b>	<b>516 nm</b>
<u>8</u>	QT, SO <sub>3</sub> -funkt.	<b>408 nm</b>	<b>509 nm</b>
<u>10</u>	QT, PEt <sub>3</sub> -funkt.	<b>406 nm</b>	<b>439 nm / 522 nm</b>
<u>16</u>	TT, amph., SO <sub>3</sub> -funkt.	<b>354 nm</b>	-
<u>20</u>	TT, bolaamph., OH-funkt.	<b>367 nm</b>	<b>419 nm / 442 nm</b>
<u>21</u>	TT, bolaamph., SO <sub>3</sub> -funkt.	<b>366 nm</b>	<b>429 nm / 447 nm</b>
<u>23</u>	TT, bolaamph., PEt <sub>3</sub> -funkt.	<b>362 nm</b>	<b>424 nm / 441 nm</b>
<u>24</u>	TT, Gelbild., Carbamoyl	<b>366 nm</b>	<b>419 nm / 441 nm</b>
<u>26</u>	TT, Gelbild., Semicarb.	<b>367 nm</b>	<b>420 nm / 443 nm</b>
<u>P1</u>	Propylseitenk.	<b>385 nm</b>	<b>548 nm</b>
<u>P3</u>	Butylseitenk.	<b>389 nm</b>	<b>520 nm</b>
<u>P5</u>	Pentylseitenk.	<b>393 nm</b>	<b>523 nm</b>
<u>P7</u>	Monomer: Thiophen	<b>439 nm</b>	<b>542 nm</b>
<u>P9</u>	Monomer: Bisthiophen	<b>453 nm</b>	<b>545 nm</b>
<u>P11</u>	Monomer: Terthiophen	<b>420 nm</b>	<b>486 nm / 518 nm</b>
<u>P15</u>	Methacrylatseitenk.	<b>355 nm</b>	<b>483 nm</b>
<u>P17</u>	Copo Benzol	293 nm / <b>341 nm</b>	-
<u>P18</u>	Copo subst. Benzol	296 nm	<b>423 nm / 443 nm</b>

der relativ niedrigen Behinderung der Planarität durch die wenigen Reste sehr weit reicht (bei **P9** abgeschätzt etwa 6 Ringe).

Im Gegensatz dazu finden sich die alkylsubstituierten Polythiophene zwischen denen der Ter- und Quinquethiophenen. Zwar wirkt auch hier die verstärkte Konjugation im Polymer. Dieser Effekt wird jedoch teilweise durch die behinderte Planarität des Grundzustands aufgrund der vielen sperrigen Seitenketten aufgehoben. Ein Vergleich von stark und weniger stark substituierten Polymeren findet sich in Abbildung 3.33. Man erkennt die relativ starke Verdrillung der Kette beim alkylsubstituierten Polymer im Gegensatz zum unten abgebildeten weniger stark substituierten Polymer.

Im Gegensatz dazu steht jedoch die Fluoreszenzemission der alkylsubstituierten Polythiophene, die sich eher im Bereich der Quinquethiophene einordnen läßt. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre die Annahme eines planarisierten, also eher energiearmen elektronischen Anregungszustands, der die ungewöhnlich langwellige Emission erklären würde.

Die methacrylatsubstituierten Polymere besitzen ein ähnliches Substitutionsmuster wie die alkylsubstituierten. Da der Methacrylatrest nochmals größer ist, ist die kurzwellig verschobene Absorption keine Überraschung. Noch kurzwelliger liegt die Absorption der Copolymere. Es ist anzunehmen, daß die Benzolringe die Konjugation der Thiophene stark behindern und sich der konjugationsfördernde Effekt der Polymere so nicht vollständig einstellen kann. Beim Polymer mit dem substituierten Benzolkern ist aufgrund der hohen sterisch bedingten Verdrillung der Polymerkette überhaupt keine Konjugation mehr zu erkennen.

Die synthetisierten Oligomere ordnen sich recht gut in das Muster der unsubstituierten Literaturverbindungen ein. Bei den am mittleren Thiophenring substituierten Quinquethiophenen ist aufgrund der leichten Störung der Planarität eine etwas geringere Konjugation zu erkennen. Die stäbchenförmigen Terthiophene absorbieren sogar etwas langwelliger als unsubstituiertes Terthiophen.

#### 3.4.4 Elektrochemische Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie

Zur Ermittlung der Oxidations- und Reduktionspotentiale der synthetisierten Verbindungen wurde die Cyclovoltammetrie eingesetzt. Mit dieser Methode zur Charakterisierung elektrochemisch aktiver Substanzen können Redoxvorgänge beobachtet und Aussagen über Folgereaktionen und Kinetik getroffen werden.



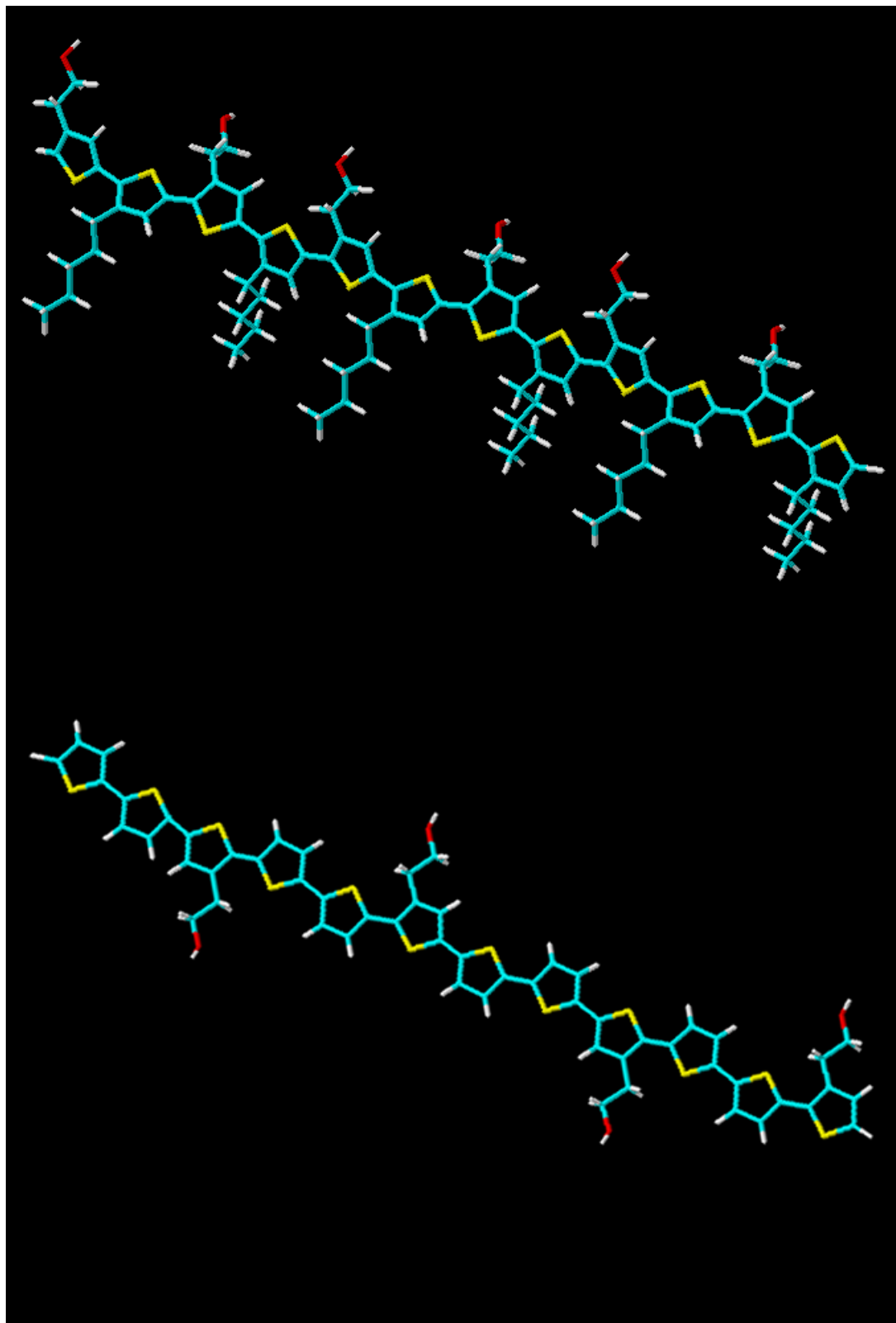


Abbildung 3.33: Modelle des pentylsubstituierten **P5** (oben) und des weniger stark substituierten **P9** (unten)

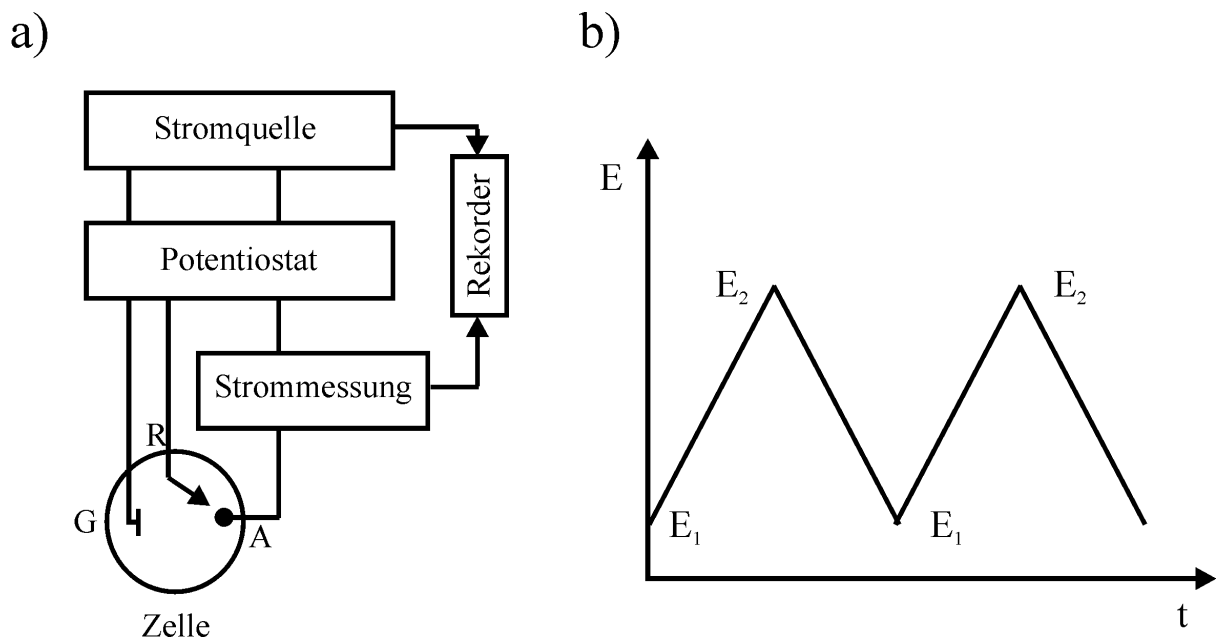


Abbildung 3.34: Cyclovoltammetrie: (a) Meßaufbau (R: Referenzelektrode, A: Arbeitselektrode, G: Gegenelektrode), (b) Potentialverlauf

Die Messung wird in einer Apparatur (siehe Abbildung 3.34 (a)) bestehend aus einer Zelle mit Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode und einem Potentiostaten durchgeführt. Als Referenzelektrode dient hier eine Silber/Silberchlorid-Elektrode, die Arbeitselektrode ist eine Platin-Plattenelektrode mit einem Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$  und die Gegenelektrode eine Glassy-Carbon-Stiftelektrode.

Bei der Cyclovoltammetrie wird ein Potential von  $E_1$  nach  $E_2$  und wieder zurück von  $E_2$  nach  $E_1$  verändert (siehe Abb. 3.34(b)), so daß sich ein sägezahnartiger zyklischer Spannungsverlauf ergibt. Gemessen wird die Stromantwort, die Auskunft über die Lage der Oxidations- und Reduktionspotentiale und die eventuell vorhandene Reversibilität der Redoxreaktion gibt.

Es wurden nur Messungen im positiven Potentialbereich von 0 bis 2 V durchgeführt, da bei Thiophenen als bekannten p-Leitern die Reduktion aus dem neutralen Zustand irrelevant erscheint. Zudem wurde bei Testmessungen an Polymeren in den negativen Potentialbereich eine Zerstörung des Polymergerüsts beobachtet. Die ionischen Oligo- und Polymere lösen sich nicht in organischen Lösungsmitteln. Aufgrund der Zersetzungsspannung von Wasser (Sauerstoffentwicklung bei 1,2 V an Platin) wurde daher auf eine Messung dieser Substanzen in Lösung verzichtet. Es ist jedoch aufgrund des geringen Einflusses der ionischen Seitengruppen auf die Niveaus der optischen Übergänge zu erwarten, daß die Meßwerte der nichtionischen

äquivalenten Verbindungen übertragbar sind. Eine gewisse Kontrolle bietet die Messung der Multischichten (siehe Kap. 3.5.1), da diese Messungen in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wurden. Die amphiphilen Terthiophene konnten nicht vermessen werden, da sie in den zur Verfügung stehenden organischen Lösungsmitteln nicht in ausreichendem Maße löslich waren. Die Copolymere mit Benzolmonomeren waren zum Zeitpunkt der Messungen irreversibel oxidiert und nicht mehr in Lösung zu bringen.

Tabelle 3.21: Oxidations- und Reduktionspotentiale der Oligomere

Nummer	Bemerkung	$E_{a,1}$	$E_{a,2}$	$E_k$
<b><u>7</u></b>	Quinquethiophen	1,16 V	1,41 V	1,3 - 1,8 V
<b><u>20</u></b>	Bola-Terthiophen	1,16 V	1,54 V	1,8 V
<b><u>24</u></b>	Gelbildner	1,08 V	1,61 V	-
<b><u>26</u></b>	Gelbildner	1,14 V	1,64 V	-

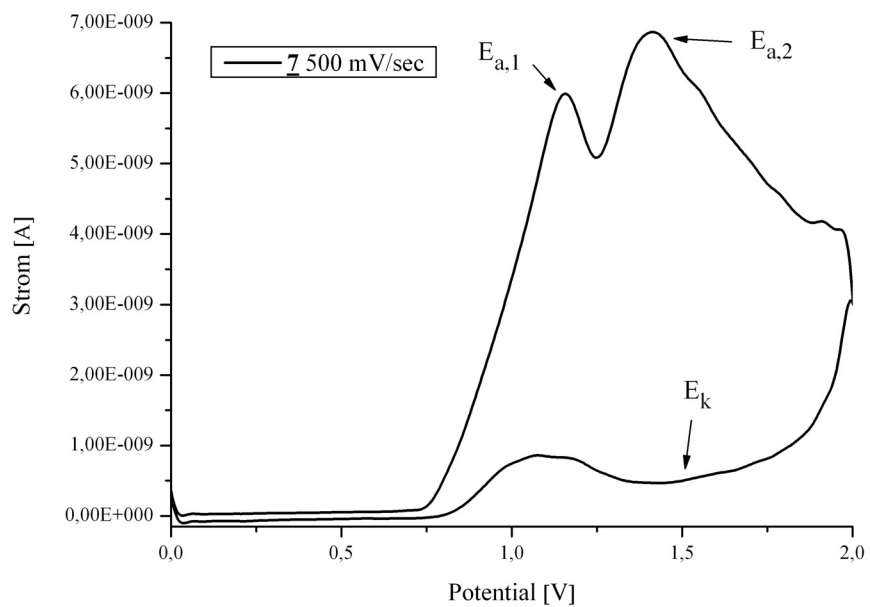
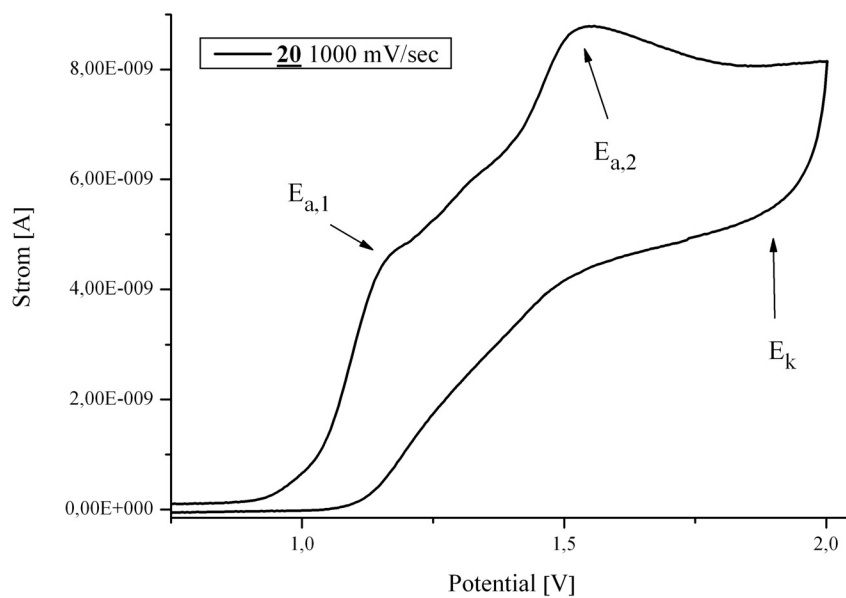
Die ersten Oxidationspotentiale der vermessenen Oligomere liegen bei sehr ähnlichen Potentialen (Tabelle 3.21). Aufgrund der höheren Konjugation hätte man eigentlich ein niedrigeres Oxidationspotential für das Quinquethiophen **7** erwarten können. Doch offenbar bewirkt die Aggregatbildung der Bolaamphiphile bzw. Gelbildner, ähnlich wie die erhöhte Konjugationslänge des Quinquethiophens, eine erleichterte Oxidation.

Bei der ersten Oxidation wird ein Radikalkation gebildet, das im zweiten Schritt zu einem Dikation oxidiert wird. Die zweiten Oxidationspotentiale der Oligomere zeigen den erwarteten Verlauf: das Quinquethiophen wird bei niedrigeren Potentialen oxidiert. Das könnte seinen Grund darin haben, daß die Aggregate der Terthiophene durch die Coulomb-Abstoßung in der ersten Oxidation gebildeten Radikalkationen zumindest gestört werden.

Nur bei **7** und **20** läßt sich ein (allerdings sehr breiter) Reduktionspeak feststellen, der allerdings eher der Reduktion eines Folgeprodukts der Oxidationsreaktionen zuzuordnen ist. Die Oxidation der Gelbildner scheint irreversibel zu sein. Eine höhere Scangeschwindigkeit hätte eventuell eine Reversibilität erzeugt, allerdings waren bei Geschwindigkeiten über 1 V/sec die Peaks nicht mehr auswertbar.

Die Polymere wurden grundsätzlich bei sehr niedrigen Scanraten (5 - 10 mV/sec) vermessen, da die stark behinderte Diffusion der Polymere sonst ein kaum auswertbares Signal ergeben hätte.

Das propylsubstituierte Polythiophen **P1** zeigt ein nahezu reversibles, allerdings schwach ausgeprägtes Redoxverhalten mit je zwei Oxidationen und Reduktionen. Mit zunehmender Länge

Abbildung 3.35: CV von Quinquethiophen **7**, gemessen in Propylencarbonat mit 500 mV/secAbbildung 3.36: CV von Terthiophen **20**, gemessen in Propylencarbonat mit 1000 mV/sec

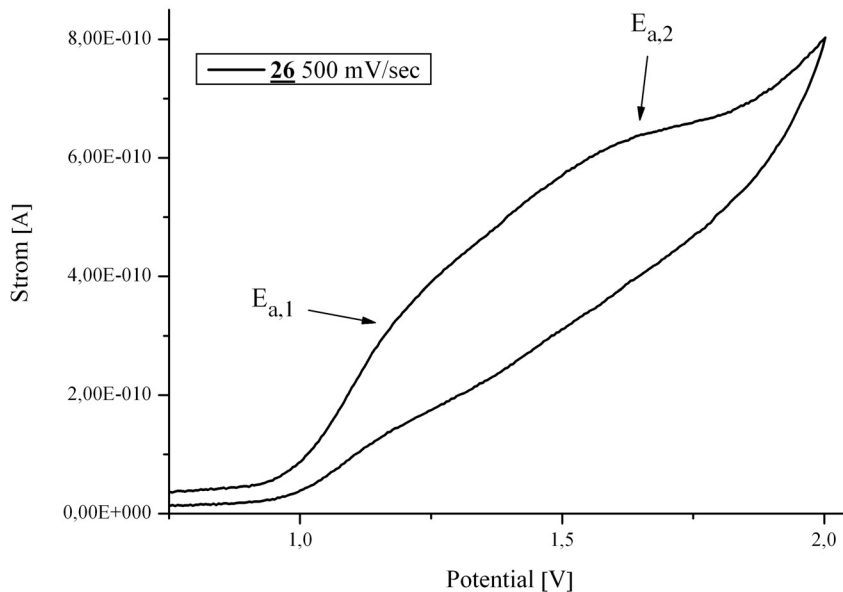


Abbildung 3.37: CV von Gelbildner **26**, gemessen in Propylencarbonat mit 500 mV/sec

der Alkylkette nimmt die Konjugationslänge des Polymers ab und damit das Oxidationspotential zu. Wie schon bei den UV- und Fluoreszenzmessungen zu erkennen, scheint eine ähnliche Länge von Alkylkette und Hydroxyethylkette günstig für die Konjugation zu sein. Das methacrylatsubstituierte Polythiophen reiht sich, ähnlich wie bei den optischen Messungen, in die alkylsubstituierten Polymere ein. Alle Polymere diesen Typs bis auf **P1** zeigen einen Reduktionspeak, der jedoch keinem speziellen Oxidationspeak zuzuordnen ist und daher die Reduktion eines Folgeprodukts anzeigt.

Die Oxidationspeaks der Polymere aus Oligothiopheneinheiten liegen mit einer Ausnahme

Tabelle 3.22: Oxidations- und Reduktionspotentiale der Polymere

Nummer	Bemerkung	$E_{a,1}$	$E_{a,2}$	$E_{k,1}$	$E_{k,2}$
<b>P1</b>	propylsubst.	1,34 V	1,79 V	1,75 V	1,37 V
<b>P3</b>	butylsubst.	1,35 V	1,79 V	1,47 V	-
<b>P5</b>	pentylsubst	1,48 V	1,89 V	1,42 V	-
<b>P7</b>	Thiophenmonomer	1,21 V	1,39 V	-	-
<b>P9</b>	Bithiophenmonomer	1,16 V	1,37 V	-	-
<b>P11</b>	Terthiophenmonomer	1,40 V	1,86 V	-	-
<b>P15</b>	methacrylatsubst.	1,39 V	1,73 V	1,78 V	-

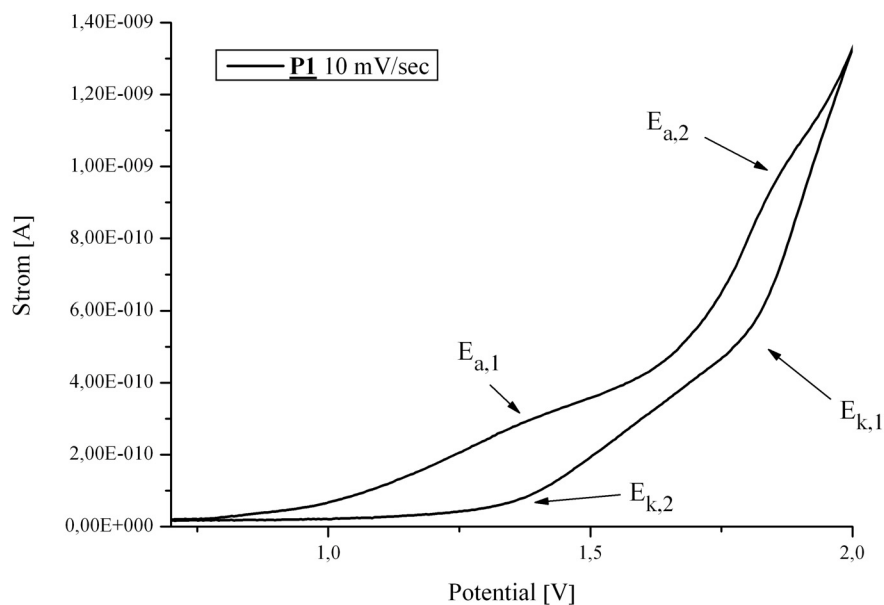


Abbildung 3.38: CV des propylsubstituierten Polythiophens **P1**, gemessen in Propylencarbonat mit 10 mV/sec

deutlich niedriger als die der alkylsubstituierten. Daraus läßt sich schließen, das die Konjugation dieser drei Polymere durch die unsubstituierten Thiopheneinheiten deutlich weniger gestört ist. Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung aus den optischen Messungen. Das auf andere Weise hergestellte Polymer mit Terthiopheneinheiten fällt auch hier aus dem Rahmen und zeigt Oxidationspeaks im Bereich der alkylsubstituierten Polymere. Bei allen Polymeren aus Oligothiophenen ist kein Reduktionspeak zu erkennen. Das muß aber bei der niedrigen Scanrate nicht unbedingt an der grundsätzlichen Irreversibilität der Redoxreaktion liegen.

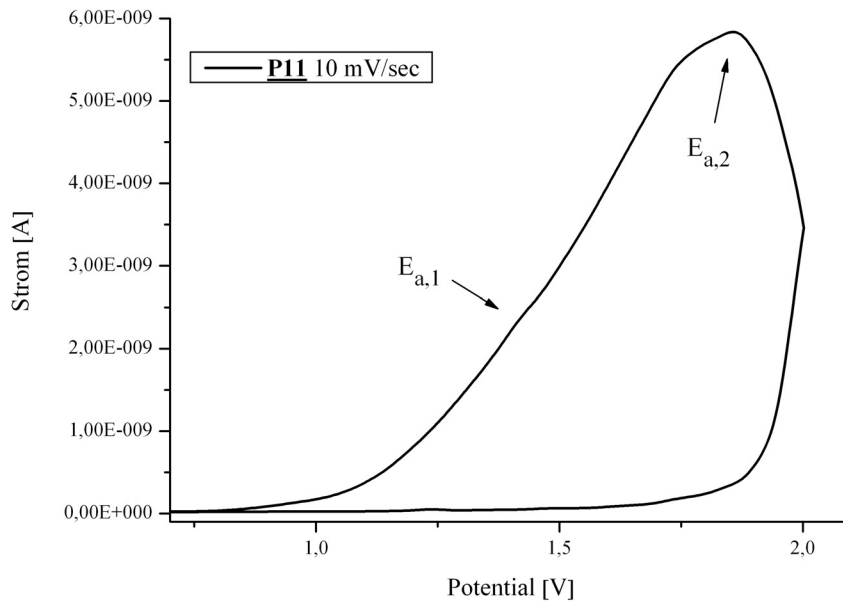


Abbildung 3.39: CV des Polythiophens mit Terthiophen als Monomer **P11**, gemessen in Propylencarbonat mit 10 mV/sec

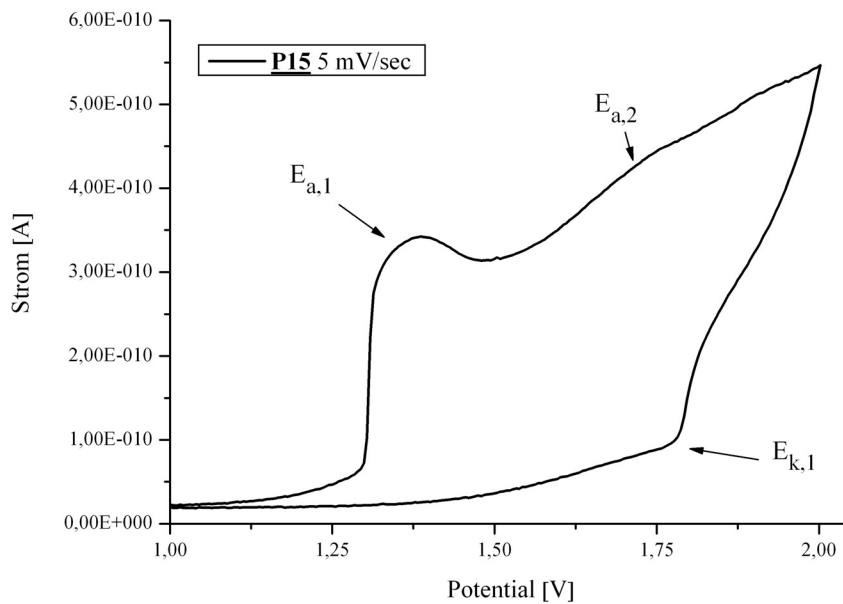


Abbildung 3.40: CV methacrylatfunktionalisierten Polythiophens **P15**, gemessen in Propylencarbonat mit 5 mV/sec

## 3.5 Strukturaufbau

### 3.5.1 Polyelektrolyt-Multischichten

Wie schon in der Einleitung erwähnt, können durch Self-Assembly Multischichten-Strukturen in hoher Schichtqualität und mit beliebig einstellbarer Schichtdicke und -zusammensetzung hergestellt werden [66,67]. Ein gravierender Vorteil dieser Methode des Schichtaufbaus ist die Adsorption der Schichten aus Lösung. Auf diese Weise können auch Substrate beschichtet werden, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind. In dieser Arbeit wurden Multischichten unter der Verwendung unterschiedlicher Oligo- und Polythiophene mit ionischen Seitengruppen aufgebaut.

Der Aufbau der Multischichten ist aber prinzipiell nicht auf gleichartige Oligo- und Polythiophene beschränkt: als Grundlage zum Ausgleich von Substratunebenheiten wurden grundsätzlich Polyethylenimin- und Polystyrolsulfonsäureschichten aufgebracht. Andere, auch redoxaktive Polymere sind hier ebenfalls möglich. Ein Einsatzgebiet wäre zum Beispiel der gezielte Aufbau von Grenzschichten zwischen p- und n-Halbleitern für den Einsatz in Leuchtdioden oder Feldeffekttransistoren. Eine andere Möglichkeit bestünde im Einsatz als Haftvermittlungsschicht zwischen Titanoxid und Farbstoffen in photovoltaischen Zellen. Hierbei können die Polyelektrolytschichten als Multischichten auf das Titanoxid aufgezogen werden, der Farbstoff haftet dann aufgrund polarer Wechselwirkungen auf den ionischen Polythiophenen.

### Vorfunktionalisierung der Substrate

Je nach Verwendung sind unterschiedliche Substrate einsetzbar, so zum Beispiel reine Glassträger oder Glassträger mit Gold- oder ITO-Beschichtung (ITO: Indiumtinnoxide).

**Glassträger** werden zunächst mit Aceton von anhaftenden organischen Verunreinigungen befreit. Anschließend wird der Träger in eine Mischung aus Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis eins zu eins gegeben, um letzte Reste von Verunreinigungen zu entfernen. Ein weiteres Bad in einer Mischung von Wasser, Ammoniaklösung und Wasserstoffperoxid im Verhältnis fünf zu eins zu eins bei 70°C versieht die Oberfläche mit negativen Ladungen. Eventuelle Unebenheiten werden durch Dippen des Trägers in eine  $10^{-2}$ -molare Lösung von Polyethylenimin in verdünnter Salzsäure ausgeglichen. Um



den Träger wieder negativ umzuladen und die Einebnung zu vervollständigen, wird er zuletzt in eine  $10^{-2}$ -molare wässrige Lösung Polystyrolsulfonsäure-Natriumsalz getaucht. Die Tauchzeiten betragen je 20 Minuten, nicht adsorbierter Polyelektrolyt wird durch mehrmaliges Tauchen in ein Bad mit Millipore-Wasser abgespült. Der Träger kann anschließend zur Aufbewahrung im Stickstoff-Strom getrocknet werden.

**Goldbeschichtete Träger**, die durch Bedampfen von Glassubstraten hergestellt werden können, werden zunächst mit Aceton von organischen Verunreinigungen gesäubert. Anschließend wird der Träger 20 Minuten in eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Mercaptoethylsulfonsäure getaucht, wodurch er eine negativierte Oberfläche erhält. Nicht anhaftendes Thiol wird durch Spülen mit Millipore-Wasser entfernt. Eine weitere Funktionalisierung ist aufgrund der relativ glatten Oberfläche nicht nötig.

**ITO-beschichtete Glasträger** werden für cyclovoltammetrische Messungen eingesetzt. Die beschichteten Träger wurden von der Firma Berliner Glas bezogen. Nach einer gründlichen Reinigung mit Aceton werden die Träger sorgfältig getrocknet und einzeln unter trockenem Stickstoff in eine Lösung von wenigen Tropfen  $N^1$ -(3-Trimethoxysilanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin in absolutem Toluol gegeben. Nach vierundzwanzigstündiger Reaktionszeit werden die Träger entnommen, sorgfältig mit Toluol und Aceton gewaschen und wiederum getrocknet. Im nächsten Schritt werden sie für ebenfalls vierundzwanzig Stunden in eine Lösung von wenigen Tropfen Methyljodid in absolutem Toluol gegeben. Anschließend besitzt der Träger eine dünne, dauerhaft positiv funktionalisierte Oberfläche.

### **Aufbau der Multischichten**

Der Multischichtaufbau aus funktionalisierten Oligo- und Polythiophenen sollte die Möglichkeit ergeben, zwei- und bei Einsatz von vorstrukturierten Substraten sogar dreidimensional strukturierte dünne Filme aus organischen halbleitenden Materialien zu erzeugen. Diese nanometerdicken Schichten könnten Einsatz sowohl als aktive Schicht in photovoltaischen Zellen, als Injektionsschichten in OLED's oder überall dort, wo dicke Halbleiterschichten einen zu hohen Stromverbrauch fordern, finden. Die dreidimensionale Strukturierung eröffnet einen Weg zum Einsatz in komplexen Systemen wie Arrays von Feldeffekttransistoren.

Zum Aufbau der Multischichten wurden die ionischen Polymere und Bolaamphiphile in einer Mischung von Wasser und Ethanol im Verhältnis 9:1 gelöst. Die Konzentrationen der Lösungen betragen zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-4}$  Mol/l. Die vorbehandelten Träger wurden entsprechend dem

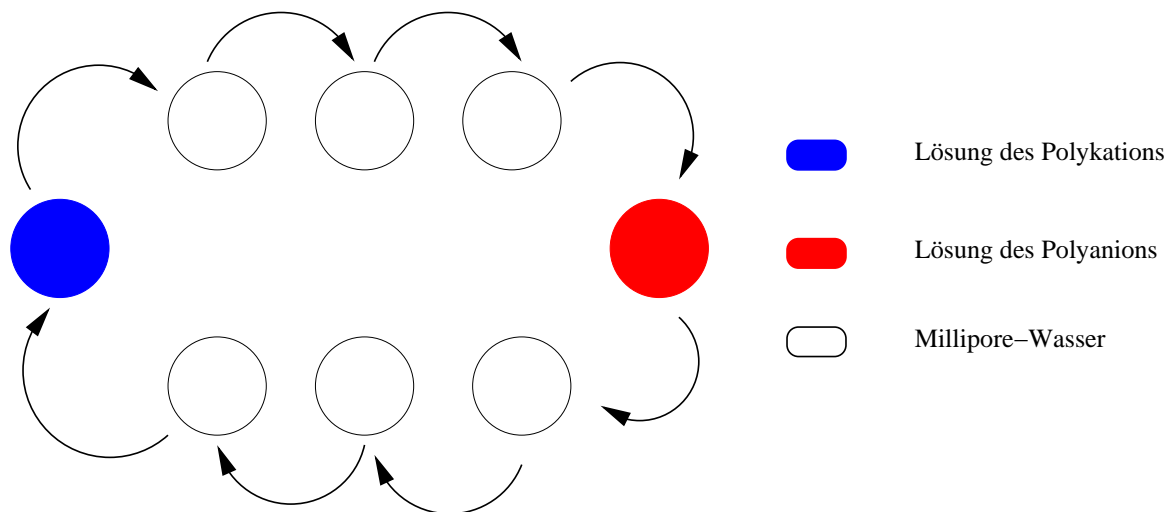


Abbildung 3.41: Schema des Dip-Vorgangs

Schema in Abbildung 3.41 zunächst für 10 bis 20 Minuten in die passende Polyelektrolytlösung getaucht, wobei die Ladung der Vorgängerschicht überkompensiert wird und damit eine entgegengesetzt geladene Oberfläche entsteht. Dann wurde der Träger mehrmals durch Schwenken in den nacheinander angeordneten Spülgefäßen mit Milliporewasser von nicht anhaftendem Polyelektrolyten befreit. Anschließend wurde der Träger für wiederum 10 bis 20 Minuten in die Lösung des entgegengesetzt geladenen Elektrolyten getaucht (wobei die Ladung wieder invertiert wird), gefolgt von einem weiteren mehrfachen Spülgang. Dieser Prozeß wurde bis zum Erreichen der Zielschichtzahl fortgesetzt. Abbildung 3.41 verdeutlicht den geringen apparativen Aufwand, den man zum Einsatz dieser Methode benötigt: nur ein funktionalisierter Träger und mehrere kleine Tauchgefäße, in denen sich die Polyelektrolyt- und Spüllösungen befinden, sind nötig.

Die Schichten wurden vor Messungen im Stickstoffstrom getrocknet. Bei längeren Unterbrechungen wurden sie unter Millipore-Wasser gelagert, um ein vollständiges Austrocknen zu verhindern.

Der Schichtaufbau wurde durch Cyclovoltammetrie, und optisch durch UV-Spektroskopie verfolgt. Schon nach wenigen Schichten kann der Schichtaufbau durch die immer tiefer werdende Färbung des Trägers mit dem bloßen Auge verfolgt werden.

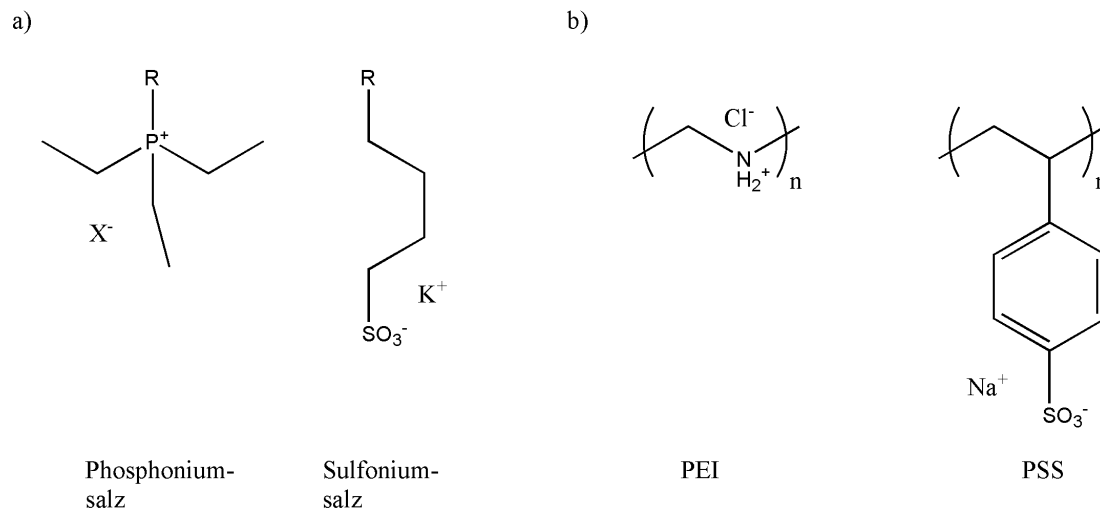


Abbildung 3.42: (a) verwendete ionische Funktionalitäten ( $X =$  Bromid, Toluolsulfonat,  $R =$  Hauptkette), (b) verwendete nichtaktive Polyelektrolyte (PEI: Polyethylenimin, PSS: Polystyrolsulfonsäure)

## Optische Messungen

Die beim Aufbau der Polyelektrolyt-Multschichten verwendeten ionischen Seitengruppen und die nicht elektroaktiven Polymere, die die Grundschichten des Aufbaus bilden, sind in Abbildung 3.42 aufgeführt. Abbildung 3.43 zeigt schematisch den angestrebten Schichtaufbau. In Tabelle 3.23 sind die verschiedenen aufgebauten Multschichten aufgelistet. Der Schichtaufbau konnte sowohl mit den alkylsubstituierten Polymeren als auch mit den Polymeren aus Oligothiopheneinheiten erfolgreich durchgeführt werden. Exemplarisch soll hier der Schichtaufbau aus **P10** und **P14** gezeigt werden, da die Auftragsungen für die anderen Kombinationen sehr ähnlich aussehen.

Besonders bei den Polymeren ist auffällig, daß zwar sowohl kationische als auch anionische Spezies für sich ein lineares Adsorptionsverhalten zeigen (Abb. 3.45), allerdings bleibt die Gesamtabsorption im Bandenmaximum nach der Adsorption einer Sulfoniumsalzschicht (**P10**) stets hinter der Gesamtabsorption nach der Phosphoniumsalzschicht (**P14**) zurück (Abbildung 3.44). Im Gegensatz dazu nimmt die Absorption in der kurzwelligen, besonders aber in der langwelligen Nachbarschaft des Bandenmaximums zu. Es ist bekannt [68–70], daß bei Oxidation von Polythiophenen das Maximum der optischen Absorption, das der Konjugation der Thiophenringe zugeordnet ist, mit dem Oxidationsgrad abnimmt. Gleichzeitig entstehen zwei weitere Absorptionsbanden im langwelligen Bereich, die auf Übergänge in Polaron-

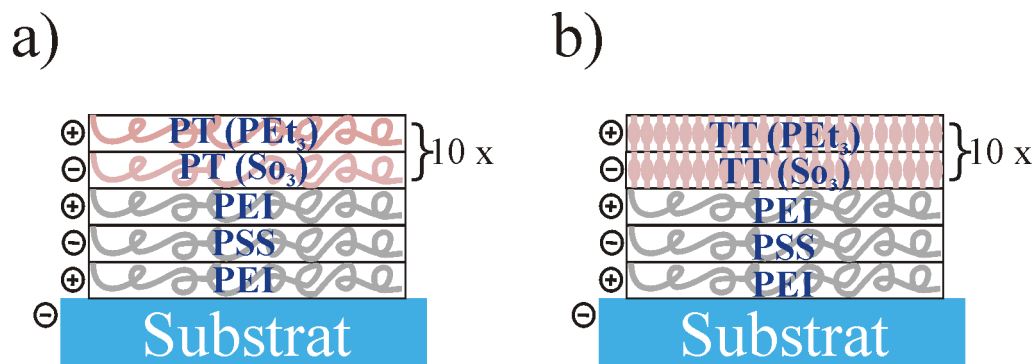


Abbildung 3.43: a) Multischichten aus Polyelektrolyten, b) Multischichten aus Bolaamphiphilen

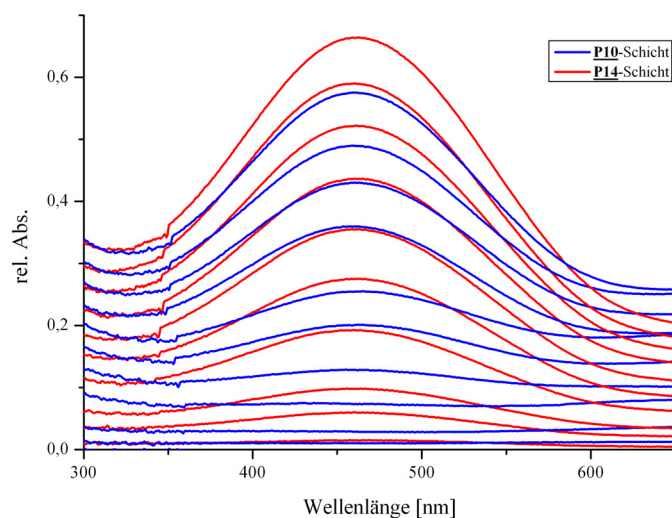


Abbildung 3.44: 10 Doppelschichten aus dem Polyanion **P10** und dem Polykation **P14**, aufgezogen aus Wasser/Ethanol

Midgapzustände zurückzuführen sind (siehe Einleitung). Weiterhin wird beschrieben [70], daß Luftsauerstoff in Gegenwart von Sulfonaten zur Oxidation von Polythiophenen führt. Dabei dienen die Sulfonat-Ionen als Gegenionen zur positiven Ladung der Hauptkette. Obwohl die Oxidation wahrscheinlich bei jeder Schichtadsorption stattfindet, ist sie bei der Adsorption des negativ geladenen Polyelektrolyten besonders stark, da zu diesem Zeitpunkt eine hohe Konzentration von Sulfoniumsalz-Gruppen zur Verfügung steht, die nicht auf andere Weise (zum Schichtaufbau) gebunden sind.

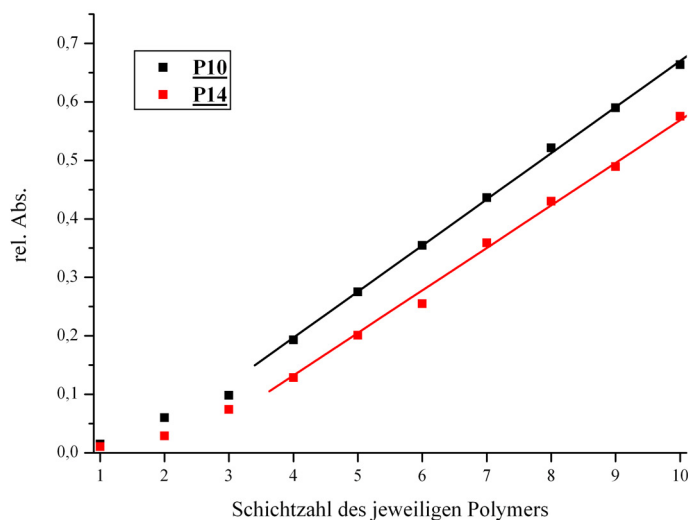


Abbildung 3.45: Linearisierung der Absorptionsmaxima aus Abbildung 3.44

Die Auftragung der relativen Absorption im Maximum der Absorptionsbande gegen die Zahl der aufgezogenen Schichten der jeweiligen Polymere ergibt eine meist lineare Beziehung (Abbildung 3.45). In den ersten ein bis zwei Schichten kommt es aufgrund der noch nicht perfekten Schichtbildung (Ausgleich von Unebenheiten oder Löchern) zu einem nichtlinearen Anstieg. Nach spätestens zwei Doppelschichten ist jedoch bei allen Polymerkombinationen ein linearer Verlauf zu erkennen. Daraus folgt ein gleichförmiger Aufbau der Polythiophenschichten.

Bei der Adsorption der Bolaamphiphile geht man davon aus, daß sich schon in Lösung Aggregate aufgrund von  $\pi$ -Stacking bilden. Wie bei den Polymeren ist bei diesen Aggregaten dann der Entropiegewinn beim Freiwerden der kleinen Gegenionen die Triebkraft für die Adsorption - bei einzelnen funktionalisierten Terthiophenen wäre der Energiegewinn zu gering.

Tabelle 3.23: Multischichten aus ionischen Oligo- und Polymeren

Kation	Anion	Substrat	Doppelschichten	erfolgreich?	linear?
<u>P14</u>	<u>P2</u>	Quarzglas	10	ja	ja
<u>P14</u>	<u>P4</u>	Quarzglas	10	ja	ja
<u>P14</u>	<u>P6</u>	Quarzglas	10	ja	ja
<u>P14</u>	<u>P8</u>	Quarzglas	10	ja	ja
<u>P14</u>	<u>P10</u>	Quarzglas, Gold, ITO	1 - 10	ja	ja
<u>P14</u>	<u>P12</u>	Quarzglas	10	ja	ja
<u>23</u>	<u>21</u>	Quarzglas	10	ja	nein

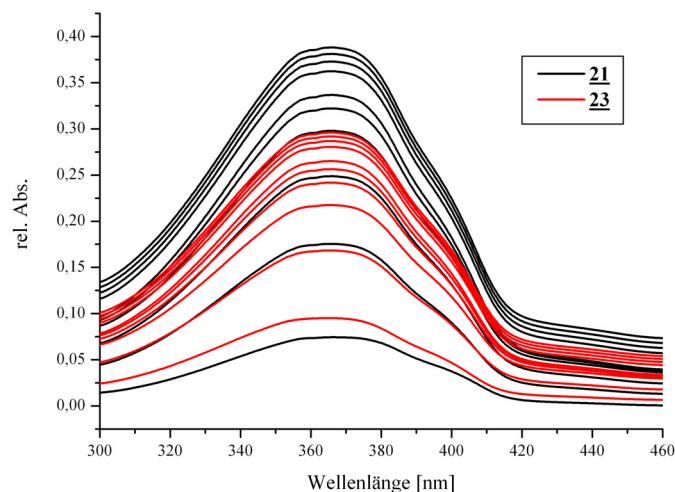


Abbildung 3.46: 10 Doppelschichten aus dem Anion **21** und dem Kation **23**, aufgezogen aus Wasser/Ethanol

In den zu den Polymeren analogen Abbildungen 3.46 und 3.47 erkennt man ebenfalls den Absorptionsschwachpunkt. Genau wie bei den Polymeren fällt auch hier die optische Absorption bei Adsorption der Sulfoniumsalz-Verbindung aufgrund der Selbstdotierung ab. Der Schichtzuwachs ist allerdings nicht gleichförmig: nach etwa acht Doppelschichten erkennt man ein deutliches Abflachen der Kurve in Abbildung 3.47 zu einem Plateau. Der Verdacht liegt nahe, daß die Schichtbedeckung bei der Adsorption nicht ideal verläuft und sich daher im Laufe der Zeit immer mehr Lücken im Film auftun, die später nicht mehr geschlossen werden. Dies läßt die Zunahme der Absorption abflachen.

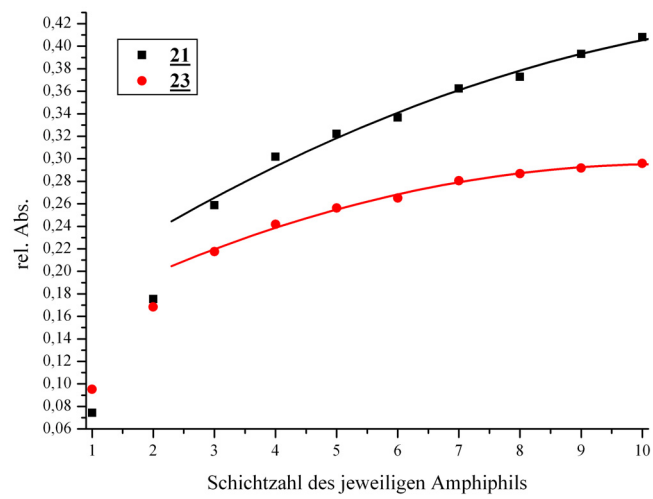


Abbildung 3.47: Linearisierung der Absorptionsmaxima aus Abbildung 3.46

## Elektrochemische Messungen

Die erzeugten Multischichten wurden - analog zu den Polymeren in Lösung - elektrochemisch untersucht, um die Eignung der beschichteten Substrate für die Anwendung zu überprüfen [71]. Dazu wurden unterschiedliche Träger präpariert:

- ein Goldträger, funktionalisiert mit dem Natriumsalz der Mercaptoethansulfonsäure wurde mit drei Doppelschichten aus **P10** und **P14** beschichtet. Der Goldträger wurde durch Bedampfung von p-dotiertem Silizium hergestellt. Die Pufferschichten aus PEI und PSS wurden hier weggelassen, da die Oberfläche sowieso sehr glatt war und außerdem der elektrische Kontakt nicht behindert werden sollte. An diesem Träger wurden Cyclovoltammetrie- und Impedanz-Messungen vorgenommen.
- mehrere ITO-Träger, positiv funktionalisiert wie auf Seite 80 beschrieben, wurden mit unterschiedlichen Zahlen von Multischichten aus **P10** und **P14** beschichtet und danach cyclovoltammetrisch vermessen.

Die Messungen am Goldträger wurden mit einem selbstgebauten cyclovoltammetrischen Meßaufbau des Arbeitskreises von Prof. Schultze, Düsseldorf in einer speziellen elektrochemischen Mikrozele durchgeführt [72]. Diese Zelle erlaubt das Messen von Cyclovoltamogrammen auf sehr kleinen Bereichen einer Oberfläche. Die Messungen in Abbildung 3.48 wurden in Propylencarbonat mit 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluoroborat als Leitsalz durchgeführt. Als Referenz wurde Silber/Silberchlorid eingesetzt. Man erkennt einen Oxidationspeak bei 1,0 V und einen sehr breiten, unstrukturierten Reduktionspeak bei 0,9 V. Integration der Peaks ergibt, daß oxidative und reduktive Ladung gleich sind ( $435 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ). Daraus folgt, daß der Redox-Prozeß der Polythiophen-Multischichten reversibel verläuft.

Die elektrochemische Impedanzmessung am gleichen Träger (Abb. 3.48) erlaubt es, die Kapazität der mit dem Polyelektrolytfilm beschichteten Goldelektrode zu bestimmen. Im Potentialbereich unter 0,2 V findet man eine Kapazität von  $20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , die typisch für eine Helmholtz-Schicht an einer Goldelektrode ist. Daraus folgt, daß die Polythiophen-Multischichten sich - auch in ihrem reduzierten Zustand - wie eine Polyelektrolyt-Membran verhalten. Dies erlaubt die Entwicklung einer kompakten Doppelschicht an der Substrat-Polymer-Grenzfläche. Nähert man sich dem p-dotierten Zustand des Polymers bei Potentialen größer als 0,2 V, steigt die Kapazität an. Dies kann auf den faraday'schen Prozeß der anodischen Dotierung (Oxidation) des Polythiophens zurückgeführt werden. Bei 0,8 V wird eine Faraday-Kapazität von 174



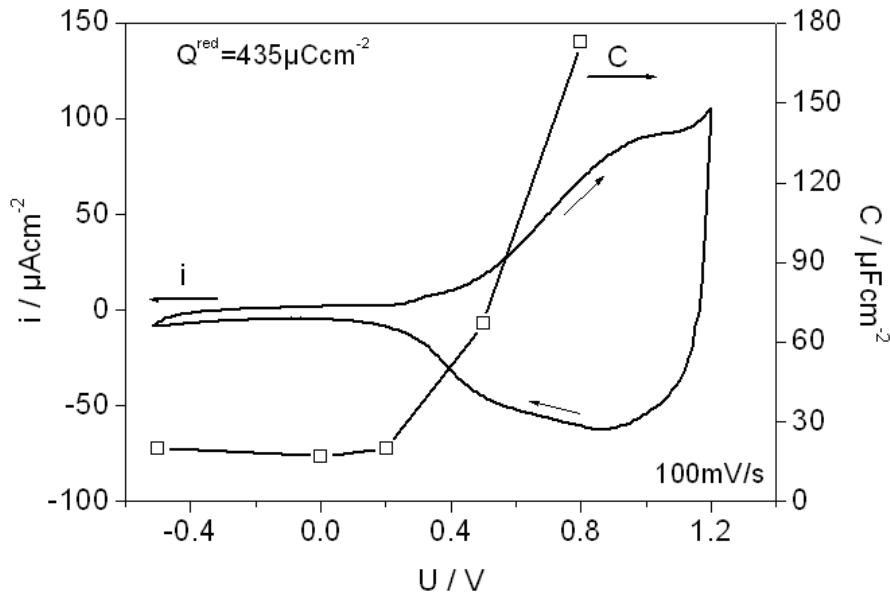


Abbildung 3.48: Cyclovoltammetrie- und Impedanzmessungen an einem Goldträger beschichtet mit drei **P10** und **P14** Doppelschichten

$\mu\text{Fcm}^{-2}$  erreicht, die das Ladungsverhalten bei der Oxidation der Multischichten repräsentiert. Insgesamt zeigt die Multischicht ein ideales Batterieverhalten. Das gegenüber dem Verhalten in Lösung leicht verschobene Redoxverhalten kann auf das Diffusionsverhalten der Polymere in Lösung und den unterschiedlichen Meßaufbau zurückgeführt werden. Insgesamt läßt sich feststellen, daß sich Polyelektrolyt-Multschichten für Anwendungen eignen, in denen es auf ein reversibles Redoxverhalten der aktiven Schicht ankommt - beispielsweise in Sensoren.

Bei der Verfolgung des Schichtaufbaus durch UV-Messungen wird wegen des Meßaufbaus nur ein Teil des Trägers betrachtet, was streng genommen keine Aussage über die Gleichförmigkeit der Schicht über den gesamten Träger erlaubt. Da die Stromantwort des Cyclovoltammograms linear von der Stoffmenge abhängt, kann man auch mit dieser Methode die Qualität des Schichtaufbaus beurteilen. Zu diesem Zweck wurden Träger hergestellt, die mit einer bis zehn Doppelschichten aus **P10** und **P14** auf einer positiv funktionalisierten ITO-Schicht beschichtet wurden.

Die Messungen wurden mit dem schon bei den Lösungsmessungen verwendeten Aufbau durchgeführt. Das Lösungsmittel war Propylencarbonat, als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat eingesetzt. In Abbildung 3.49 kann man die Zunahme des Stroms mit

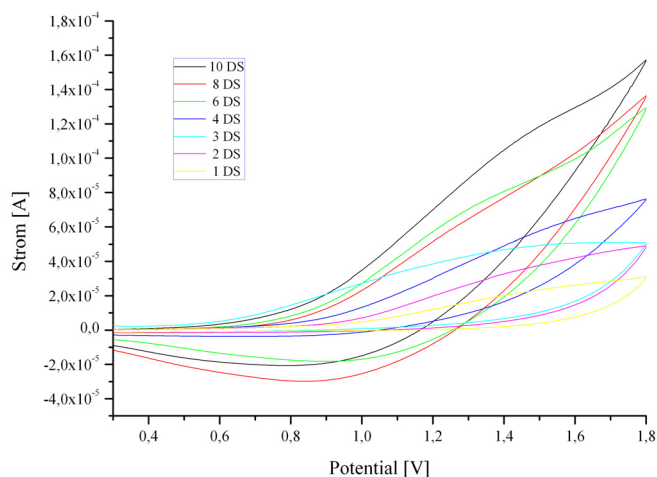


Abbildung 3.49: Cyclovoltammetrie an mit 1 bis 10 Doppelschichten **P10** und **P14** beschichteten ITO-Trägern

der Schichtzahl deutlich erkennen. Die Auftragung des Stroms bei 1,48 V gegen die Schichtzahl zeigt einen linearen Verlauf (Abb. 3.50). Der Schichtaufbau kann also über den gesamten Träger hinweg als gleichförmig angesehen werden, ein wichtiges Ergebnis für großflächige Beschichtungen (die ITO-Elektrode hatte eine Größe von vier mal acht Millimetern).

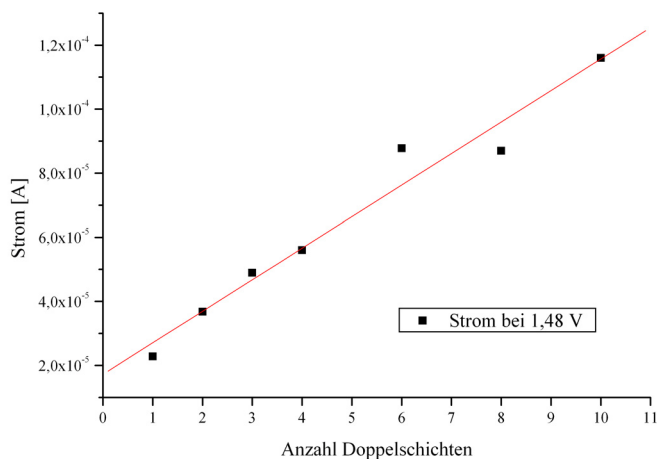


Abbildung 3.50: Linearisierung der Meßergebnisse aus Abbildung 3.49

Die verschiedenen Träger wurden hintereinander aus derselben Lösung beschichtet. Aufgrund der guten Linearität der Auftragung kann man also von einer hervorragenden Reproduzierbarkeit des Multischichtaufbaus ausgehen.

### 3.5.2 Multischichten auf ionisch vorstrukturierten Substraten

Durch den Aufbau von Polyelektrolyt-Multischichten läßt sich eine für viele Zwecke völlig ausreichende zweidimensionale Strukturierung im Nanometerbereich erzielen. Es gibt aber durchaus Fälle, in denen eine laterale Strukturierung nötig ist. Um dies zu erreichen, werden in dieser Arbeit ionisch vorstrukturierte Substrate eingesetzt.

Zu diesem Zweck wird ein Blockcopolymer aus Octylstyrol und Hydroxystyrol auf einen ebenen Träger aufgeschleudert (Abb. 3.51). Es ist bekannt, daß sich bei diesen Blockcopolymeren aufgrund der niedrigeren Grenzflächenenergie gegenüber Luft nur die Octylstyrolblöcke an der Oberfläche befinden [73]. Setzt man nun einen Stempel aus Polydimethylsiloxan, der an seiner Unterseite mit Linienstrukturen versehen ist, auf die Blockcopolymeroberfläche auf und taucht beide zusammen für etwa eine halbe Stunde in Wasser, so findet eine Umorientierung statt. An den Stellen, an denen das Wasser Kontakt zum Blockcopolymer hat (in den Kanälen der Linienstruktur und außerhalb des Stempels), haben jetzt die Hydroxystyrolblöcke die niedrigere Oberflächenenergie gegenüber dem umgebenden Medium und kommen an die Oberfläche. Das Substrat wird aus dem Wasserbad entnommen und nach Entfernung des Stempels für wenige Sekunden in zehnprozentige Natronlauge getaucht. Dadurch werden die Hydroxylgruppen der Hydroxystyrolblöcke deprotoniert. Man erhält so eine strukturierte ionische Oberfläche, die in diesem Fall Strukturbreiten von  $50\ \mu\text{m}$  (mit  $25\ \mu\text{m}$  Abstand) aufweist.

Auf diesen negativ geladenen Strukturen kann jetzt - wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben - der Multischichtaufbau erfolgen. In Abbildung 3.52 erkennt man die Abscheidung von **P14** auf einem strukturierten Substrat. Die dunklen Linien bestehen hierbei aus den Polyelektrolytlinien. Die leichte Abdunkelung im oberen Bildbereich stammt von einer ungleichmäßigen Ausleuchtung des Bildfeldes im Mikroskop. Auf diese Art könnten Anwendungen realisiert werden, die eine laterale Strukturierung der elektroaktiven Schicht erfordern - zumal diese Methode nicht auf Linienstrukturen beschränkt bleibt. Ein Beispiel wäre der Aufbau eines Arrays von Feldeffekttransistoren.

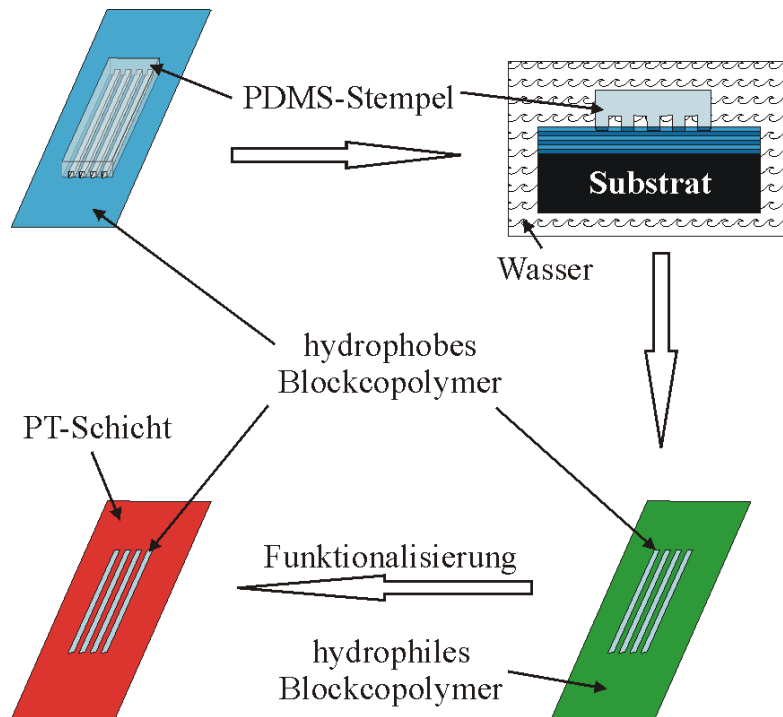


Abbildung 3.51: Erzeugung von strukturierten ionischen Substraten auf Basis von Blockcopolymeren und Multischichtaufbau

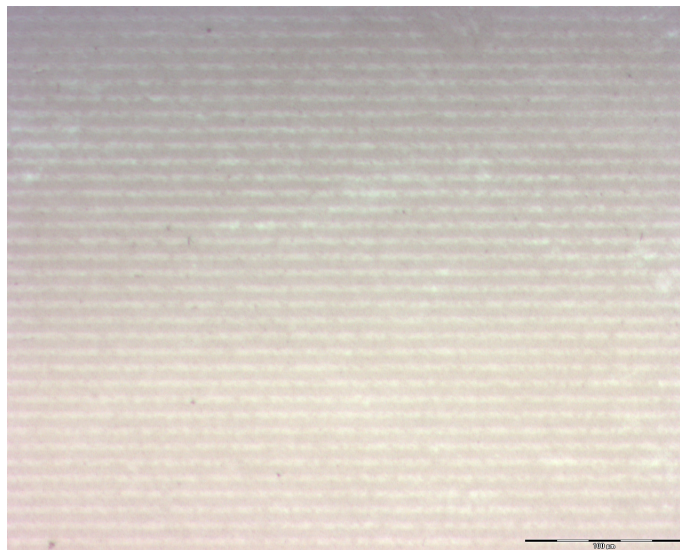


Abbildung 3.52: Strukturierte Linien aus **P14**, abgeschieden auf mit 50 μm Breite strukturiertem Blockcopolymer

### 3.5.3 Multischichten auf Kugel-Templaten

Eine weitere Möglichkeit, Polyelektrolyte dreidimensional zu strukturieren besteht in der Verwendung von ionisch funktionalisierten Templaten. Im Arbeitskreis von Prof. Zentel wurden Kugeln aus vernetztem Polymethylmethacrylat mit extrem enger Verteilung der Teilchengröße hergestellt [74], die an der Oberfläche vom Initiator stammende positiv geladene ionische Gruppen besitzen. Auf diese geladenen Kugeln, die einen Durchmesser von etwa 250 nm besitzen, können ionisch funktionalisierte Polythiophene aufgebracht werden (siehe Abb. 3.53). Anschließend können die Kugeln aufgrund ihrer gleichförmigen Größenverteilung in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung kristallisiert werden. Die zur Beschichtung verwendete Polyelektrolytlösung muß stark verdünnt sein, in diesem Fall wurde eine  $10^{-6}$ -molare Lösung von **P10** verwendet. Das PMMA der Kugeln ist vernetzt, also normalerweise recht quellungsbeständig. Dennoch wurde, um eine Deformation der Kugeln möglichst zu vermeiden, eine Polyelektrolytlösung mit nur noch 3 Prozent Ethanol eingesetzt. Die Beschichtungsdauer betrug zwei Stunden, die Kugeln wurden anschließend durch mehrfaches Aufschlämmen in viel Wasser, Zentrifugieren und Verwerfen des Überstandes von überschüssigem Polyelektrolyt befreit. Dies war nötig, um ein Verklumpen der Kugeln durch Polyelektrolytreste zu verhindern.

Nach der Theorie der photonischen Kristalle [74] kann sich Licht bestimmter Wellenlängen aufgrund von Bragg-Reflexion nicht in einem solchen kristallisierten Gitter ausbreiten. In einem UV-Spektrum dieser kristallisierten Schicht tritt bei diesen Wellenlängen ein Absorptionspeak auf. In Abbildung 3.54 ist ein solches Spektrum für unbeschichtete und mit einer Monolage **P10** beschichtete Kugeln gezeigt. Man erkennt, daß die Bande, die durch die Bragg-Reflexion hervorgerufen wird, sich zwar leicht verschiebt, aber nicht verschwindet. Eine Beschichtung der PMMA-Kugeln mit Polythiophenen erlaubt also immer noch die Aggregation der Kugeln zu einem photonischen Kristall. Dieser Kristall hat eine enorm hohe Oberfläche, erlaubt also z.B. Anwendungen im Bereich der Katalysator- oder Sensor-Technik. Neben dem UV-Spektrum ist ein Mikroskopbild des Photonischen Kristalls zu sehen. Man erkennt deutlich die Rotfärbung der Kugelschicht, die vom Polythiophen herrührt. Die Risse im Film stammen vom unregelmäßigen Schrumpfen des Films während der Trocknung.

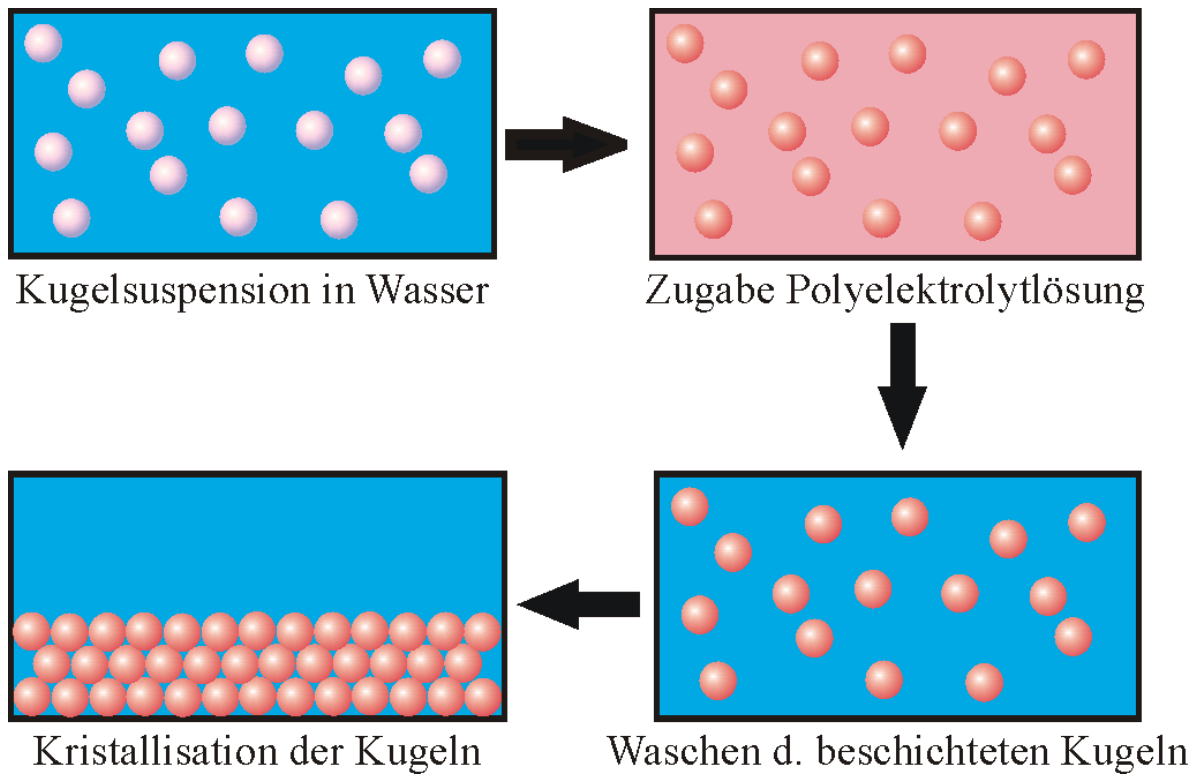


Abbildung 3.53: Abscheidung von Polyelektrolyten auf PMMA-Kugeln und deren anschließende Kristallisation

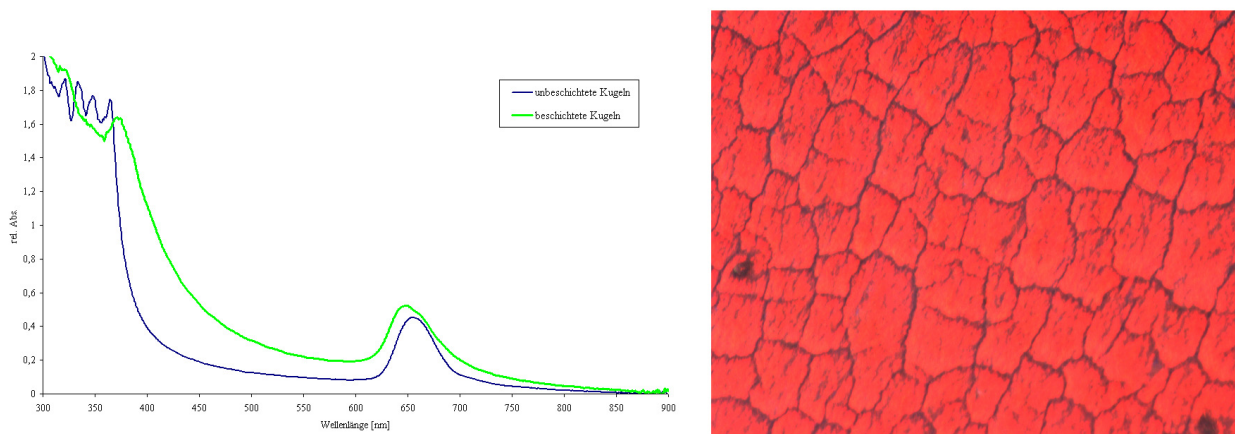


Abbildung 3.54: Links: UV-Spektrum des beschichteten bzw. unbeschichteten Kugelfilms, rechts: Mikroskopaufnahme des Films

### 3.5.4 Selbstorganisation durch Vergelung

#### Vergelung und Strukturmodell

Das Terthiophen **26** (Abb. 3.55) neigt durch seine zwei Semicarbazid-Seitenketten, die starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, und durch die zentrale Terthiopheneinheit, die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit anderen Terthiopheneinheiten ausbildet, stark zur Aggregation. Bei einem Gelbildner besitzen diese Wechselwirkungen eine Vorzugsrichtung, so daß die Aggregatbildung hauptsächlich in eine Richtung fortschreitet und sich durch Selbstorganisation lange Fasern oder Nadeln bilden können. Das sich durch Verhakung dieser Nadeln ausbildende dreidimensionale, verflochtene Netzwerk schließt das Lösungsmittel ein und verhindert damit das Fließen der Lösung [75]. Wie schon erwähnt wird das Netzwerk vollständig durch nichtkovalente Effekte zusammengehalten, der Prozeß der Selbstorganisation ist also komplett reversibel (z.B. durch Temperaturerhöhung, die die Wasserstoffbrückenbindungen aufbrechen läßt). Häufig läßt sich das Lösungsmittel unter geeigneten Bedingungen entfernen und es bleibt ein hochporöser Schwamm, nur bestehend aus der gelbildenden Substanz, zurück.

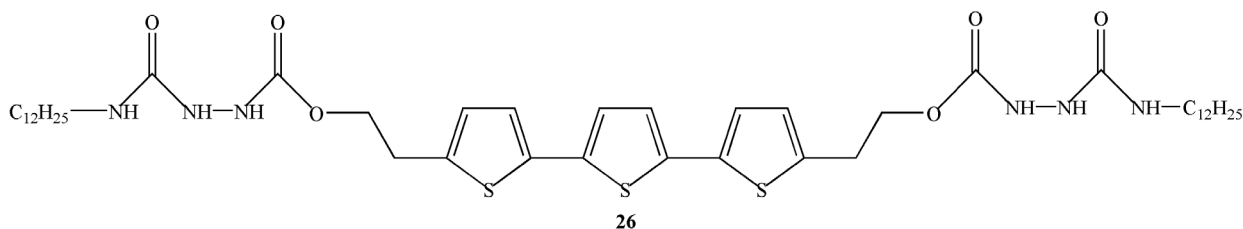


Abbildung 3.55: Terthiophen-Gelbildner **26**

Es ist anzunehmen, daß es bei der Vergelung von Terthiophen **26** durch die drei Ankerpunkte (die Semicarbazidgruppen rechts und links des Terthiophens und das Terthiophen selbst) zu einer sehr guten  $\pi$ -Stapelung der Terthiopheneinheiten kommt. Damit sollten sich kollektive Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Elektronenbeweglichkeit deutlich verbessern [76, 77].

Das funktionalisierte Terthiophen vergelt z. B. Dekalin bis hinunter zu einem Massenanteil von vier Prozent. Dies entspricht einer Vergelung von 152 Molekülen Dekalin pro Gelbildnermolekül. Das Gel bildet sich ab einer Temperatur von etwa 19°C aus einer heißen Lösung des Terthiophens in Dekalin. Man erhält ein dunkelgelbes, klares Gel, das beim längeren Stehenlassen (über Tage) eintrübt, was auf ein Auskristallisieren des Gelbildners schließen läßt. Bei etwa 65°C löst sich das Gel wieder auf, was sich im Mikroskop gut beobachten läßt. Dieser Kreislauf läßt sich beliebig oft wiederholen.



## Röntgenaufnahme des Gels

Um die Struktur der Gele aufzuklären, wurden an einem dreiprozentigen Dekalin-Gel Röntgenaufnahmen durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 3.56 zeigen eine Struktur im Bereich von  $44 \text{ \AA}$ , die sogar bestehen bleibt, wenn das Lösungsmittel Dekalin im Vakuum aus dem Gel entfernt wird. Dies ist ein starker Hinweis auf die Bildung einer Schwammstruktur aus Terthiopheneinheiten, die höchst interessante Anwendungsmöglichkeiten in Katalyse, Sensorik und vielen anderen Anwendungsgebieten haben könnte. Die gefundene Strukturbreite stimmt recht gut mit der berechneten Strukturbreite von **26** (bei Annahme von idealen Bindungswinkeln und Bildung einer U-Form) von  $46 \text{ \AA}$  überein. Ein Modell der vermuteten Struktur zeigt Abbildung 3.57: mehrere Terthiophenstränge bilden die Wiederholeinheit in einem Gelstrang, an der der Röntgenstrahl gebeugt wird. Die einzelnen Stränge sind parallel angeordnet, die Terthiophenkerne liegen direkt übereinander.

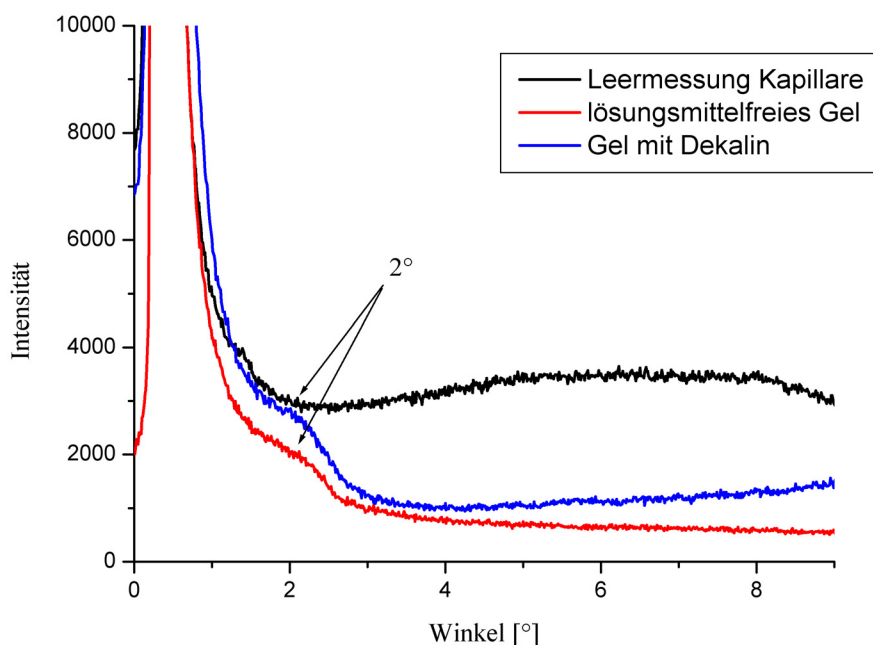


Abbildung 3.56: Röntgenreflex des Gels aus 3% **26** in Dekalin; das Signal bei  $2^\circ$  entspricht einer Struktur von  $44 \text{ \AA}$

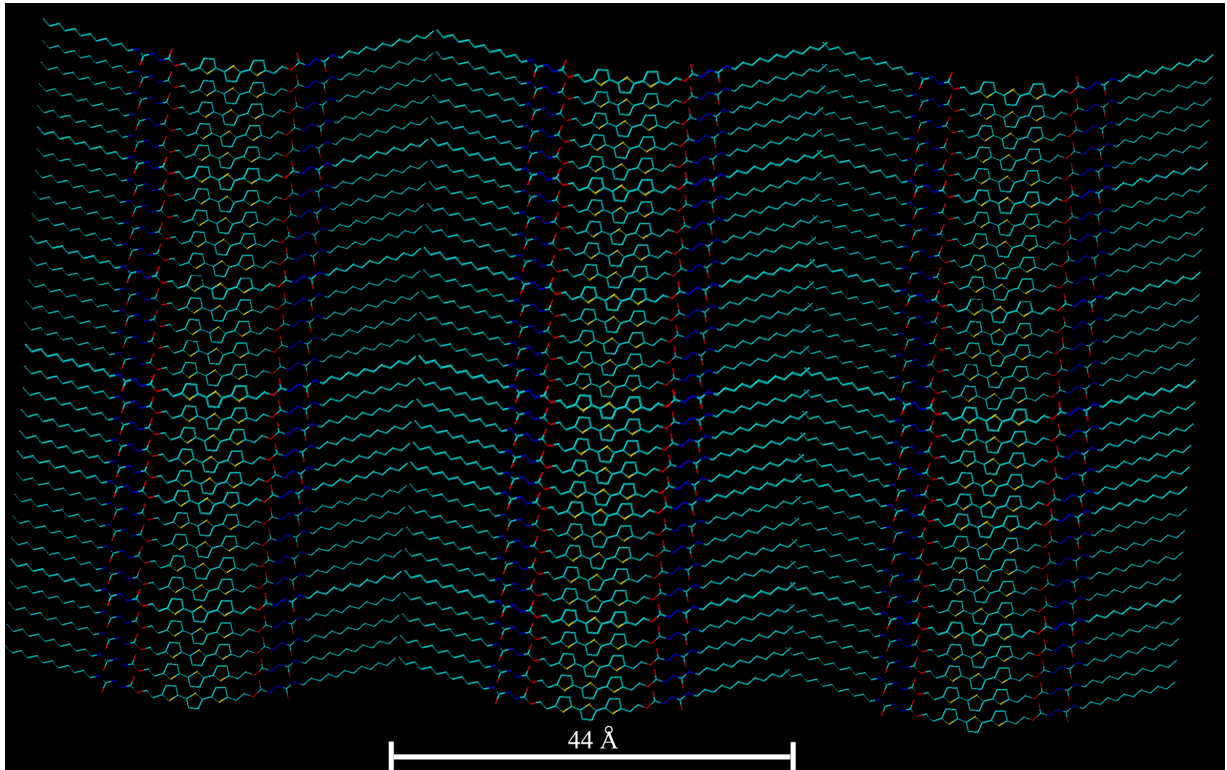


Abbildung 3.57: Strukturausschnitt eines Gelfadens

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Acros, Aldrich und Fluka bezogen. Falls nicht anders beschrieben wurden sämtliche Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Der Methacrylsäure-2(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester (SA4) wurde von Sybille Allard zur Verfügung gestellt, das bei den dreidimensional strukturierten Multischichten verwendete Blockcopolymer von Lars Conrad.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel z.A. 20-45  $\mu\text{m}$  der Firma J. T. Baker verwendet.

Folgende Geräte wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

**NMR-Spektren** 200 MHz FT-NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker

**UV-Spektroskopie** UV-Spektrometer UV 2102 PC der Firma Shimadzu

**Fluoreszenzspektroskopie** Luminescence Spectrometer LS 50 B der Firma Perkin Elmer

**Elementaranalyse** Die Elementaranalysen wurden in der Meßabteilung des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität durchgeführt

**Differentialkalorimetrie** DSC7 der Firma Perkin Elmer

**Thermogravimetrie** Pyris 6 TGA der Firma Perkin Elmer

**Cyclovoltammetrie** Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT 30, Metrohm Elektroden

**Impedanzmessungen** Frequency Response Analyzing System CV2100 von Capcis Voltech

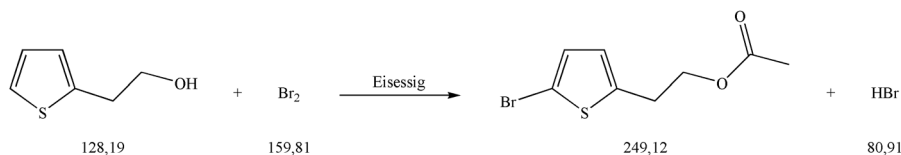
**Gelpermeationschromatographie** PU-980 Pumpe, RI-930 Detektor, UV-Detektor der Firma Jasco, Lichtstredetektor Wyatt Minidawn. Die verwendeten Säulen besaßen Porengrößen von  $10^2$ ,  $10^4$  und  $10^6$  Å

**Mikroskopaufnahmen** Polarisationsmikroskop der Firma Zeiss Jenapol mit Digitalkamera Colorview 12 von Olympus und Software Soft Imaging System analysis 3.0

**Röntgen** Röntgendifraktometer D500 der Firma Siemens mit gekühltem Probenhalter

## 4.2 Oligomere

### 4.2.1 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-essigsäureethylester 1 [78]

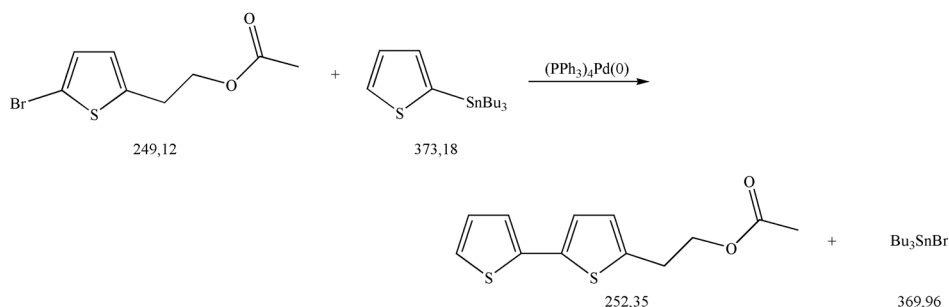


15 g 2-Thienylethanol werden unter Eiskühlung in 70 ml Eisessig gelöst. 6 ml Brom werden mit wenig Eisessig gemischt und mit einer Spritze langsam zugespritzt. Der Ansatz verfärbt sich dabei orange-braun. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung im Eisbad langsam auftauen. Nach weiteren 2.5 Stunden wird die jetzt ölig schwarz-grüne Reaktionsmischung auf einmal in 300 ml Wasser gegeben und kurz gerührt, bis keine HBr-Dämpfe mehr sichtbar sind. Die Phasen werden durch mehrmaliges Ausschütteln mit Ether abgetrennt. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat alkalisch gemacht, mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das erhaltene orangene Öl im Ölpumpenvakuum bei  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar und 80-88°C fraktioniert destilliert, wobei man eine hellgelbe, klare Flüssigkeit erhält.

Ausbeute: 22,35 g (76,68% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 2,06 (3 H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3,15 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ ), 4,28 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ ), 6,86-7,15 (2 H, 2d, arom. H)

### 4.2.2 2-[2,2']-Bithiophenyl-5-yl-essigsäureethylester 2 [23]

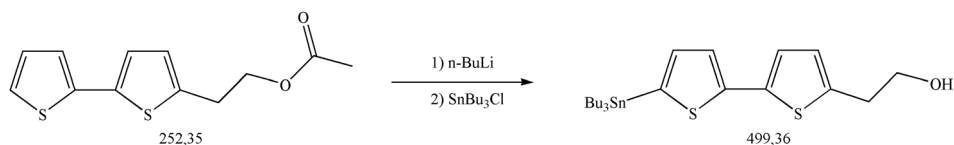


Zu 1,5 g **1** und 2,25 g 2-Tributylzinnthiophen in absolutem Dioxan werden 30 mg Tetra-kistriphenylphospinpalladium gegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 120°C acht Stunden gerührt. Aus der braun-schwarzen Reaktionsmischung wird das Dioxan am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand wird mit Dichlormethan/Petrolether im Verhältnis 4:6 chromatographisch aufgetrennt.

Ausbeute: 6,4 g (76,59% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 2,07$  (3 H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3,11 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ ), 4,29 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ ), 6,74-7,19 (5 H, t, 3d, arom. H)

### 4.2.3 2-(5'-Tributylstannyl-[2,2']bithiophenyl-5-yl)-ethanol **3** [79]

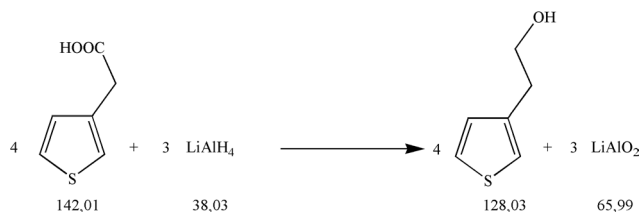


5 g **2** werden in 150 ml absolutem THF gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 37,2 ml n-Butyllithium (1,6 molar in Hexan) zugetropft, so daß die Reaktionsmischung sich um nicht mehr als  $5^\circ\text{C}$  erhöht. Die Reaktionsmischung verfärbt sich dabei gelblich. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 30 Minuten im Eisbad auftauen und erhält eine rostbraune Suspension. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  werden 7 ml Tributylzinnchlorid zugetropft. Nach Auftauen erhält man eine klare, rote Lösung. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt mit Petrolether/Essigester (6:1) und triethylamin-behandeltem Kieselgel chromatographisch getrennt. Man erhält eine braun-orangene, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 6 g (60% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,85$ -1,65 (27 H, m,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , zinnorgan.), 3,04 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ ), 3,85 (2H, t,  $\text{CH}_2$ ), (4 H, 4d, arom. H)

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{OS}_2\text{Sn}$  (499,36): Ber. C 52,92, H 7,27, S 12,84; Gef. C 53,40, H 7,19, S 12,31

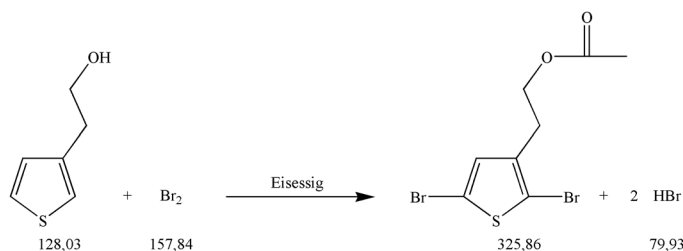
4.2.4 2-(Thiophen-3-yl)-ethanol 4 [80]

2,2 g Lithiumaluminiumhydrid werden in 20 ml absolutem Diethylether vorgelegt und vorsichtig mit einer Lösung von 10 g 3-Thienylelessigsäure in 50 ml absolutem Diethylether unter Stickstoff versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird zur Vervollständigung eine Stunde zum Rückfluß gekocht. Anschließend wird unter Eiskühlung Wasser zugegeben, bis der entstandene Komplex hydrolysiert ist. Es entsteht ein Niederschlag, der durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organische Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird durch Destillation bei 10 mbar gereinigt.

Ausbeute: 6,4 g (71% d. Th.)

$$n_d^{20} = 1,5538$$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 1,67$  (1 H, s, OH), 2,91 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 3,86 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -O), 7,0-7,3 (3 H, m, aromat. H)

4.2.5 Essigsäure-2-(2,5-dibrom-thiophen-3-yl)-ethylester 5 [78]

13 g 4 werden in 50 ml Eisessig gelöst. Unter Eiskühlung und Lichtausschluß werden 35,45 g Brom in 20 ml Eisessig zugetropft. Man läßt über Nacht im Eisbad auftauen und gießt die Reaktionsmischung anschließend auf Eiswasser. Es wird mit Diethylether ausgeschüttelt und mit

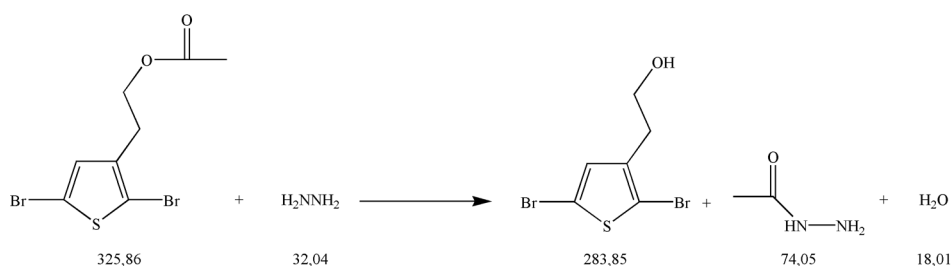
Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, bis die Mischung neutral reagiert. Nach Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält das Produkt durch Vakuumdestillation bei  $10^{-3}$  mbar und  $70^\circ\text{C}$  Dampftemperatur als gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 29,9 g (89,4% d. Th.)

$$n_D^{25} = 1,5739$$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 2,06$  (3 H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2,88 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 4,22 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -O), 6,81 (1 H, s, aromat. H)

#### 4.2.6 2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl)ethanol **6** [81]



29,9 g **5** werden in 60 ml 1,4-Dioxan gelöst und mit 60 ml Hydrazinhydrat versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und weitere dreißig Minuten gerührt. Es wird mit Diethylether ausgeschüttelt und mit Wasser nachgewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abrotiert und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation bei  $10^{-3}$  mbar als gelbe Flüssigkeit erhalten.

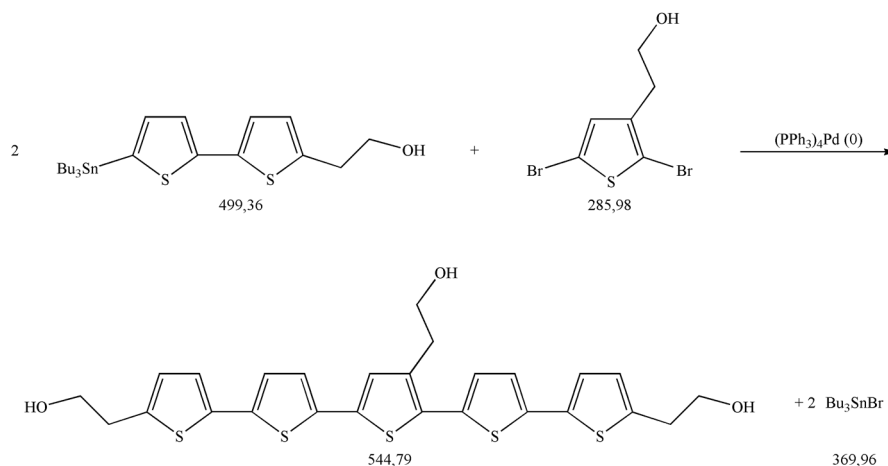
Ausbeute: 23,4 g (90% d. Th.)

$$n_D^{20} = 1,6236$$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 1,53$  (1 H, s, OH), 2,79 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 3,80 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -O), 6,85 (1 H, s, aromat. H)



#### 4.2.7 3'',5,5'''-tris-(2-Hydroxyethyl)- [2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''' ]quinquethiophen 7 [23]



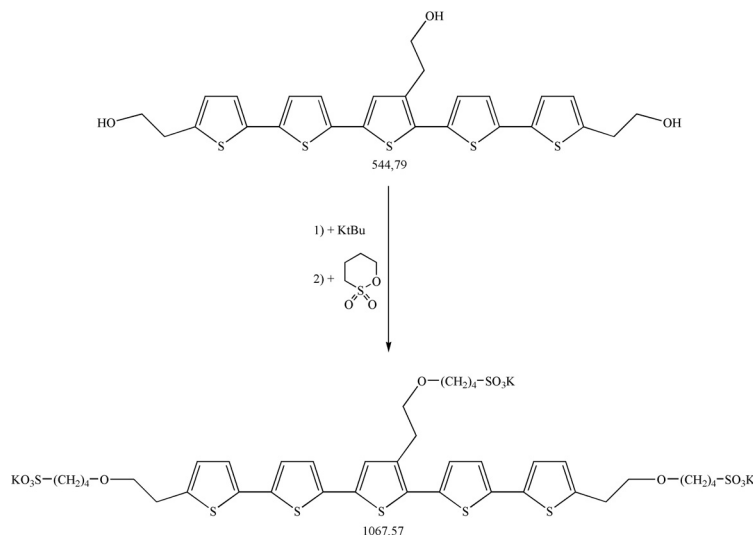
1,5 g 3 werden mit 0,38 g 6 und 19 mg Tetrakistriphenylphosphinpalladium bei 100°C unter Stickstoff in Dioxan gerührt. Nach kurzer Zeit zeigt sich eine grünlige Fluoreszenz, nach 6 Stunden wird die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Beim Abkühlen fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Flashgel aufgezogen wird. Anschließende Säulenchromatographie in Essigester/Petrolether 7:3 ergibt das Produkt als rot-braunen Feststoff.

Ausbeute: 530 mg (32,39% d. Th.)

$^1H$ -NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 3,0-3,9 (8 H, 4d,  $CH_2$ ), 6,7-7,3 (9 H, m, arom. H)

#### 4.2.8 2,3'',5'''-tris-[2-(4-sulfonato-butoxy)- ethyl][2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''' ]quinquethiophen Kaliumsalz 8 [82]

420 mg 7 werden in absolutem THF suspendiert und vorsichtig mit 265 mg Kaliumtertbutylat und 0,24 ml 1,4-Butansulton versetzt. Bei der Zugabe des Butylats verdickt sich die Suspension. Während des sechsständigen Erwärmens zum Rückfluß verfärbt sich die Mischung dunkler



rot. Der Ansatz wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand restlos in Wasser aufgenommen. Nach Trocknung an der Hochvakuumlinie ergab sich ein intensiv rotes Pulver.

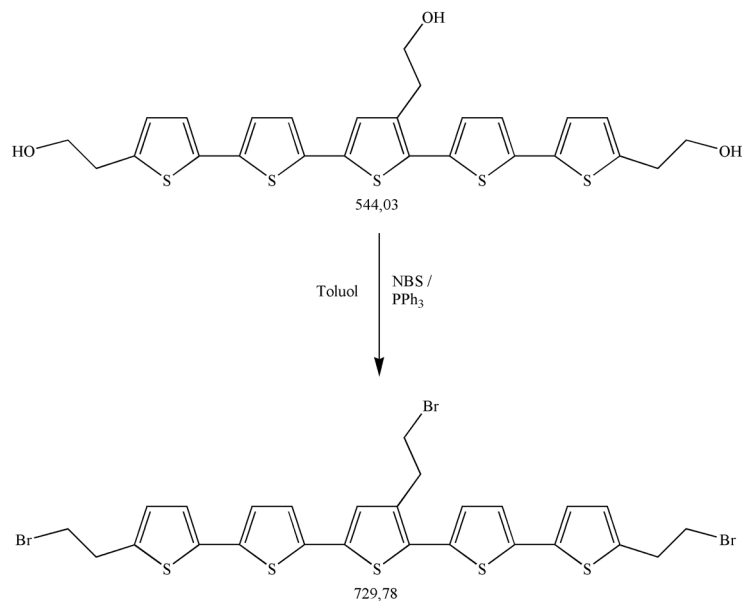
Ausbeute: 600 mg (72,9% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 1,7\text{-}2,1$  (12 H, m,  $\text{CH}_2$ ),  $3,0\text{-}3,9$  (18 H, m,  $\text{CH}_2\text{-S}$ , O und arom.),  $6,7\text{-}7,4$  (9 H, m, arom. H)

#### 4.2.9 4''',5,5''''-tris-(2-Bromoethyl)- [2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''] quinquethiophen 9 [83]

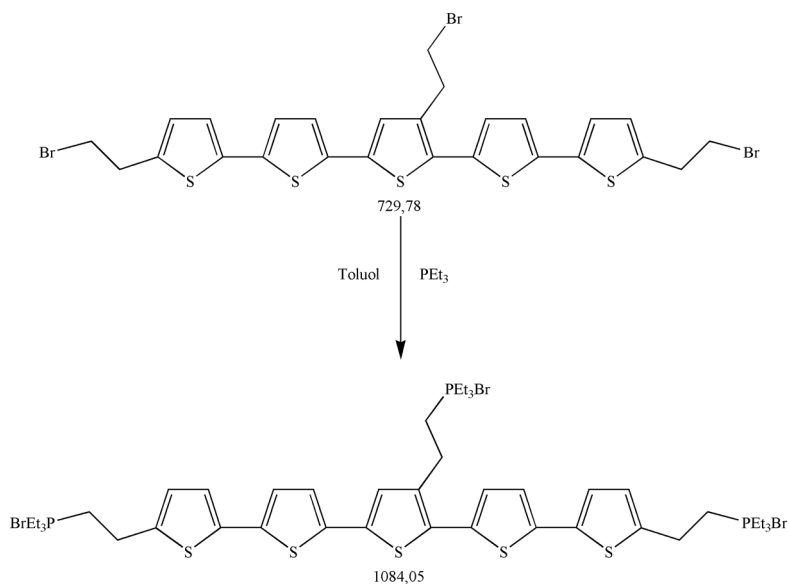
524 mg Triphenylphosphin werden in 45 ml absolutem Toluol gelöst und unter Stickstoff bei  $0^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 356 mg NBS in 5 ml absolutem Toluol versetzt. Dabei fällt sofort ein gelber, dicker Niederschlag aus, der im Laufe der Zeit wieder weiß wird. Nach weitere zehn Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  wird der Alkohol 7 zu dem entstandenen Komplex gegeben. Man läßt auftauen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Nach Filtrieren, waschen mit Toluol und einrotieren auf Kieselgel wird mit Petrolether/Essigester 9:1 chromatographisch getrennt. Gefriertrocknung des Produkts aus Benzol ergibt einen orangenen Feststoff.

Ausbeute: 80 mg (32,7% d. Th.)



<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 3,3-3,4 (6 H, m, CH<sub>2</sub>-aromat.), 3,58 (6 H, t, CH<sub>2</sub>-Br), 6,8-7,1 (5 H, m, aromat. H)

#### 4.2.10 4'',5,5'''-tris-(2-triethylphosphoniumbromid-ethyl)- [2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''' ]quinquethiophen 10 [84]



80 mg **9** werden in absolutem Toluol gelöst und unter Rühren in Stickstoff-Atmosphäre mit 0,2 ml Triethylphosphin versetzt. Die Mischung wird für 18 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Man erhält eine orange-gelbe Lösung, in der Feststoff schwimmt. Zum vollständigen Auskristallisieren läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen. Absaugen und Nachwaschen mit Diethylether ergibt das Produkt als rot-braunen Feststoff, der in gut kristallisierten Bereichen Glanz zeigt.

Ausbeute: 82 mg (68,3% d. Th.)

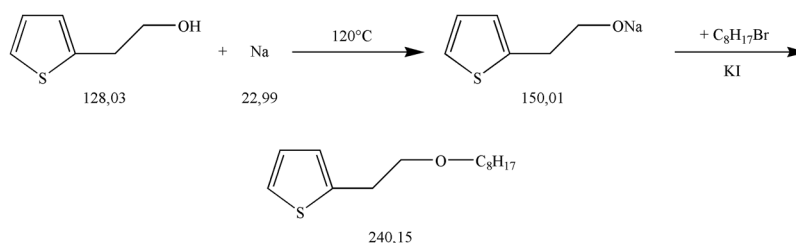
Schmelzpunkt: 120,3°C

Ei-Masse: 1087,0 (erwartet: 1087,9)

$C_{44}H_{62}Br_3S_5P_3$  (1087,9): Ber. C 48,58, H 6,11, S 14,73; Gef. C 46,39, H 5,09, S 15,27

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 1,08-1,37 (27 H, m,  $CH_3$ ), 2,3-3,8 (30 H, m,  $CH_2$ ), 6,7-7,7 (5 H, m, arom. H)

#### 4.2.11 2-(2-Octyloxy-ethyl)-thiophen **11** [85]



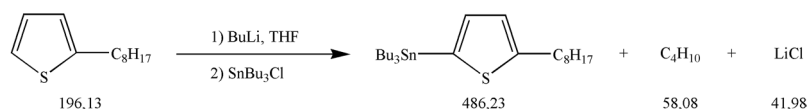
10 ml 2-Thienylethanol werden im Stickstoffgegenstrom vorgelegt und auf einmal mit 0,44 g Natrium in kleinen Stückchen versetzt. Zunächst wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Vervollständigung eine Stunde auf 120°C erhitzt. Man erhält einen feinverteilten, gelben Feststoff. Die Reaktionsmischung wird auf 100°C gebracht und zügig mit 3 ml Octylbromid versetzt. Direkt dannach wird noch eine Spatelspitze Lithiumiodid in 0,5 ml 2-Thienylethanol zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei 120°C unter Stickstoff erhält man eine beigefarbene Suspension. Es wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die organische Phase viermal mit wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknung mit Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels erhält man das Rohprodukt als rot-

braune Flüssigkeit. Chromatographische Trennung mit Petrolether als Laufmittel ergab das Produkt als orange-gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 3,6 g (99,7% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,87$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,1-1,6 (12 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3,08 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 3,5-3,8 (4 H, 2t,  $\text{CH}_2$ -O), 6,8-7,2 (3 H, m, aromat. H)

#### 4.2.12 Tributyl-(5-octyl-thiophen-2-yl)-stannan 12 [79]



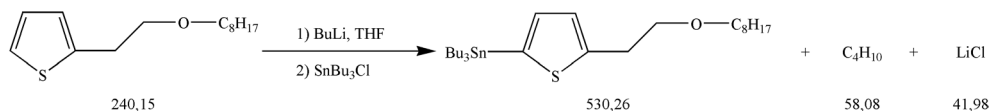
2,5 ml 2-Octylthiophen werden unter Stickstoff zu 150 ml absolutem THF gegeben. Die Mischung wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam mit 8 ml n-Butyllithium (1,6 m in Hexan) versetzt. Dabei verfärbt sich die zunächst gelbe Lösung orange. Nach einer halben Stunde Rühren läßt man langsam im Eisbad auftauen. Es wird erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und langsam mit Tributylzinnchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine weitere halbe Stunde gerührt, wonach man wieder eine gelbe Lösung erhält. Anschließend läßt man im Eisbad auf Raumtemperatur auftauen und versetzt mit Ammoniumchloridlösung. Die Phasen werden getrennt, ausgeethert und nochmals gegen Ammoniumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abrotiert. Man erhält eine orangene Flüssigkeit als Rohprodukt, das chromatographisch mit Hexan als Laufmittel gereinigt wird. Man erhält das Produkt als gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 5,64 g (91,3% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,8-1,0$  (12 H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1,0-1,8 (32 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,84 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 6,8-7,0 (2 H, m, aromat. H)

#### 4.2.13 Tributyl-(5-[2-octyloxy-ethyl]-thiophen-2-yl)-stannan 13 [79]

Eine Lösung von 2 g 11 in absolutem THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. 5,2 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) werden langsam zugespritzt, wobei die Lösung sich langsam von gelb

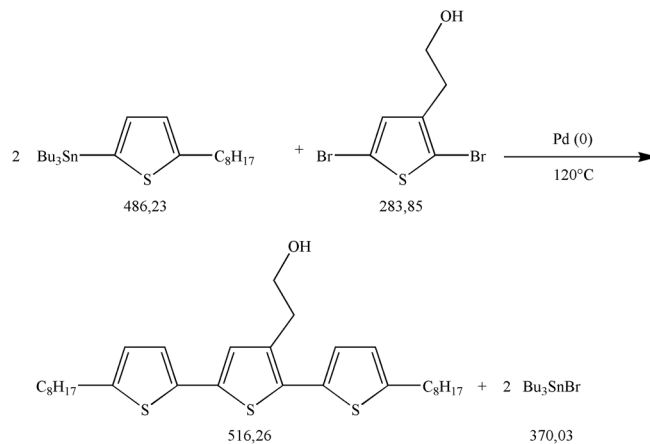


über orange bis rötlich-braun verfärbt. Nach beendeter Zugabe läßt man langsam im Eisbad auftauen, kühlt erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  und spritzt vorsichtig 2,91 ml Tributylzinnchlorid zu. Die Mischung läßt man dann langsam im Eisbad auftauen. Es wird mit Ammoniumhydrochloridlösung gewaschen, ausgeethert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Man erhält dann eine orangene Flüssigkeit, die mit Hexan als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt wird. Das Produkt fällt als gelbe Flüssigkeit an.

Ausbeute: 3,18 g (72,2% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 0,8-1,0 (12 H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1,0-1,7 (30 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3,13 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 3,4-3,7 (4 H, 2t,  $\text{CH}_2$ -O), 6,8-7,2 (3 H, m, aromat. H)

#### 4.2.14 2-(5,5'-Bis-octyl-[2,2';5',2'']terthiophen-3'-yl)-ethanol 14 [23]



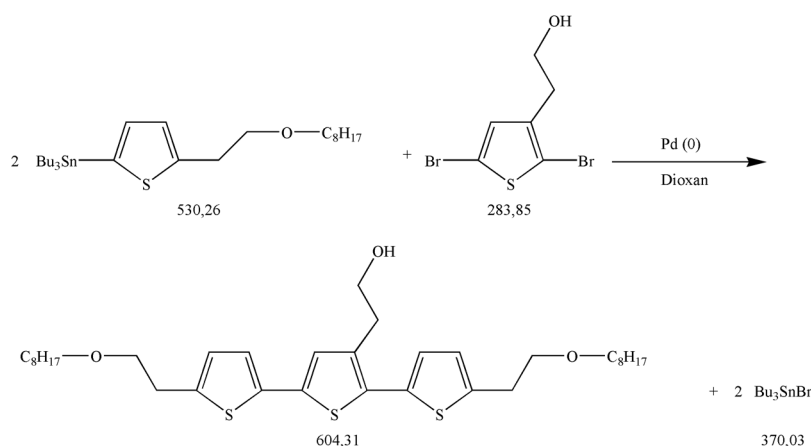
2,5 g 12 und 0,74 g 6 werden in absolutem Dioxan gelöst. Im Argon-Gegenstrom werden 35 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 6 Stunden unter Argon bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Man erhält eine gelbe Lösung, die direkt auf Kieselgel aufgezogen, von Lösungsmittel befreit und an der Vakuumlinie getrocknet wird. Chromatographische Trennung in Petrolether/Dichlormethan 6:4 ergibt einen gelben Feststoff, nach Gefriertrocknung aus Benzol eine gelb-orangene, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0,73 g (54,5% d. Th.)

Schmelzpunkt: 6°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,87$  (6 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,6 (24 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,77 (4 H, t,  $\text{CH}_2$ -äußere Thiophene), 3,28 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -inneres Thiophen), 3,72 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6,65-6,95 (5 H, m, aromat. H)

#### 4.2.15 2-[5,5'-bis-(2-octyloxy-ethyl)-[2,2';5',2'']terthiophen-3'-yl]-ethanol 15 [23]



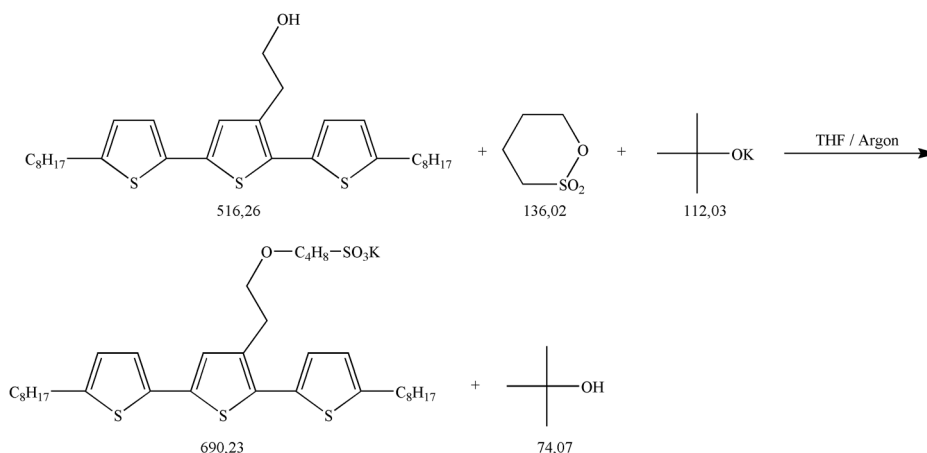
2,5 g **13** und 0,68 g **6** werden in 20 ml absolutem Dioxan gelöst. Im Argon-Gegenstrom werden 33 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 6 Stunden unter Argon zum Rückfluß gekocht, man erhält eine klare, orangene Lösung. Das Lösungsmittel wird abgezogen und man erhält das Rohprodukt als orangefarbene Flüssigkeit. Säulenchromatographische Trennung mit Chloroform/Petrolether 2:1 als Laufmittel ergibt das Produkt als orangene Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,3 g (90,9% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,91$  (6 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,7 (24 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,7-3,9 (16 H, m,  $\text{CH}_2$ -aromat. und O), 6,7-7,0 (5 H, m, aromat. H)

### 4.2.16 4-[2-(5,5'-bis-octyl-[2,2',5',2'']terthiophen-3'-yl)-ethoxy]-butan-1-sulfonsäure Kaliumsalz

**16 [82]**



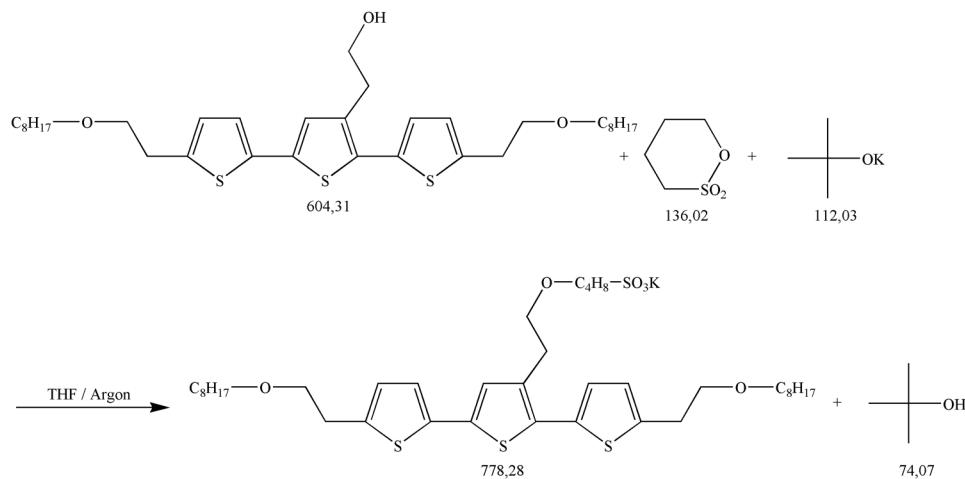
0,55 g **14** werden in absolutem THF gelöst, die bei Zugabe von 120 mg Kaliumtertbutylat trübe wird. Bei der anschließenden Zugabe von 0,11 ml 1,4-Butansultone wird die Suspension knallorange. Die Reaktionsmischung wird unter Argon für 6 Stunden zum Rückfluß erhitzt, wobei die Suspension etwas dunkler wird. Nach Ausschütteln gegen Wasser/Essigester wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und dann chromatographisch das Edukt mit Aceton abgetrennt. Nachwaschen mit Ethanol ergibt das Produkt als sonnengelben Feststoff mit „Styropor“-Konsistenz.

Ausbeute: 282 mg (38,3% d. Th.)

$C_{34}H_{51}KS_4O_4$  (690,23): Ber. C 59,17, H 7,30, S 18,58; Gef. C 58,50, H 7,34, S 18,35

$^1H$ -NMR (200 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$ [ppm] = 0,88 (6 H, t,  $CH_3$ ), 1,3-1,9 (28 H, m,  $CH_2$ ), 2,8-3,7 (12 H, m,  $CH_2$ -aromat, O und S), 6,7-7,1 (5 H, m, aromat. H)





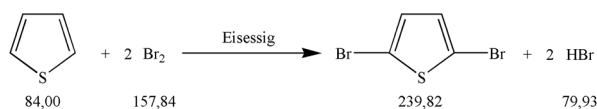
#### 4.2.17 4, {2-[5,5''-bis-(2octyloxy-ethyl)-[2,2';5',2'']terthiophen-3'-yl]-ethoxy}-butan-1-sulfonsäure Kaliumsalz 17 [82]

Man löst 0,99 g BR087 in absolutem THF und gibt 201 mg Kaliumtertbutylat zu, die Lösung wird daraufhin trübe. Zur entstandenen Suspension gibt man 0,83 ml 1,4-Butansulton, worauf eine orangene Suspension entsteht. Diese wird unter Argon über Nacht zum Rückfluß erhitzt und anschließend mit Chloroform/NaCl/KOH ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und auf Kieselgel aufgezogen. In einer säulenchromatographischen Trennung werden zunächst Eduktspuren mit Aceton von der Säule gewaschen, das Produkt läßt sich mit Ethanol eluieren. Gefriertrocknung mit Benzol ergibt das Produkt als orangenen, hygroskopischen Feststoff.

Ausbeute: 400 mg (31,5% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 0,92 (6 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,95 (28 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,8-3,8 (18 H, m,  $\text{CH}_2$ -aromat, O und S), 6,8-7,4 (5 H, m, aromat. H)

#### 4.2.18 2,5-Dibromthiophen 18 [78]

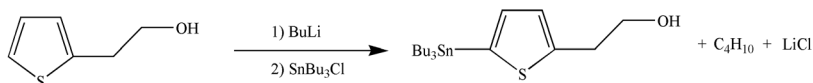


10 g Thiophen werden in 50 ml Eisessig gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden unter Lichtausschluß 12,2 ml Brom in 30 ml Eisessig zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur auftauen und erhält eine rot-orangene, zweiphasige Reaktionsmischung. Diese wird auf Eiswasser gegeben und anschließend mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden zweimal mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält eine rotbraune Flüssigkeit als Rohprodukt. Destillation im Ölpumpenvakuum ( $3 \cdot 10^{-2}$  mbar) ergibt bei einem Siedepunkt von 35°C das Produkt als gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 25 g (87,7% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 6,83$  (2 H, s, arom. H)

#### 4.2.19 2-(5-Tributylstannanyl-thiophen-2-yl)-ethanol 19 [79]

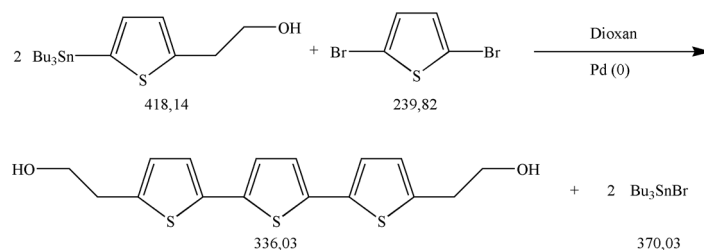


6,8 g 2-Thienylethanol werden in absolutem THF gelöst. Bei -78°C werden 66,3 ml Butyllithium (1,6 M in Hexan) so zugetropft, daß die Temperatur um nicht mehr als 5° ansteigt. Schon zu Beginn zeigt sich eine gelbliche Färbung, gegen Ende ist ein dicker, hellbrauner Niederschlag entstanden. Es wird im Anschluß eine halbe Stunde im Eisbad gerührt, erneut auf -78°C gekühlt und 16,8 ml Tributylzinnchlorid zugetropft. Man läßt im Kältebad auftauen und rührt anschließend über Nacht bei Raumtemperatur weiter. Die Suspension wird dabei heller gelb und besser rührbar. Die Suspension wird mit Ammoniumchlorid versetzt, wobei eine braune Suspension entsteht. Diese wird mit Diethylether ausgeschüttelt, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit als Rohprodukt. Säulenchromatographische Trennung (Kieselgel mit Diethylamin konditioniert) mit Petrolether/Essigester 6:1 ergibt das Produkt als orange-braune, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 10 g (45% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,88$  (9 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1-1,6 (18 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3,12 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 3,88 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -O), 6,9-7,1 (2 H, m, arom. H)

#### 4.2.20 2,5''-bis-(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';5',2'']terthiophen 20 [23]



9,01 g **19** werden mit 2,61 g **18** in absolutem Dioxan gelöst und mit Argon begast. Anschließend werden 150 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und sieben Stunden zum Rückfluß gekocht. Nach etwa zwei Stunden wird die Reaktionsmischung grünlich fluoreszierend. Zum Reaktionsende erhält man einen orangenen Niederschlag, der durch Einengen vervollständigt wird. Er wird abgetrennt und auf Kieselgel aufgezogen. Säulenchromatographische Trennung mit Petrolether/Essigester 1:1 ergibt das Produkt als gelb-ockerfarbenen Feststoff.

Ausbeute: 1,5 g (41,3% d. Th.)

Schmelzpunkt 155,4°C

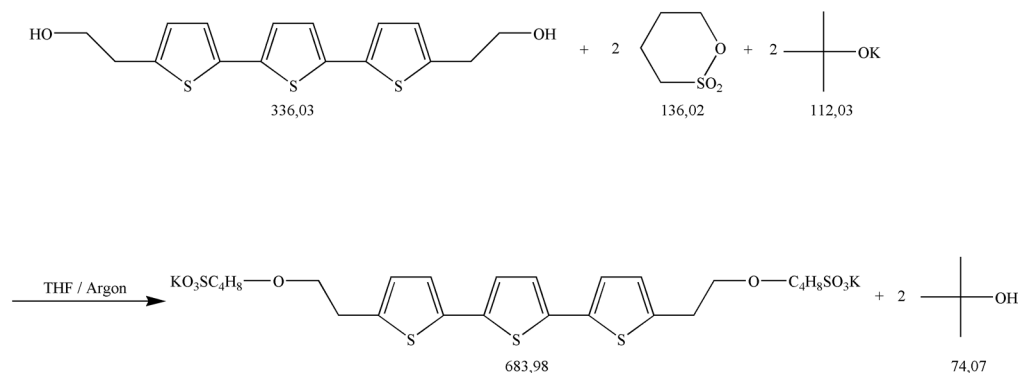
FD-Masse: 336,0 (erwartet: 336,5)

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$  (336,5): Ber. C 57,11, H 4,79, S 28,58; Gef. C 56,33, H 4,74, S 27,45

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 2,77 (2 H, s-breit, HO), 2,99 (4 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 3,78 (4 H, t,  $\text{CH}_2$ -O), 6,8-7,1 (6 H, m, aromat. H)

#### 4.2.21 2,5''-bis-[2-(4-Kaliumsulfonato-butyl)-ethyl]- [2,2';5',2'']terthiophen 21 [82]

500 mg **20** werden in absolutem THF gelöst und mit 334 mg Kaliumtertbutanolat versetzt, worauf sich sofort ein dicker, gelborangener Niederschlag absetzt. Bei 0°C werden 0,5 ml 1,4-Butansulton vorsichtig zugespritzt. Man läßt die Mischung langsam auf Raumtemperatur auftauen, wobei sich eine orangene Suspension entwickelt. Es wird 4 Stunden unter Stickstoff

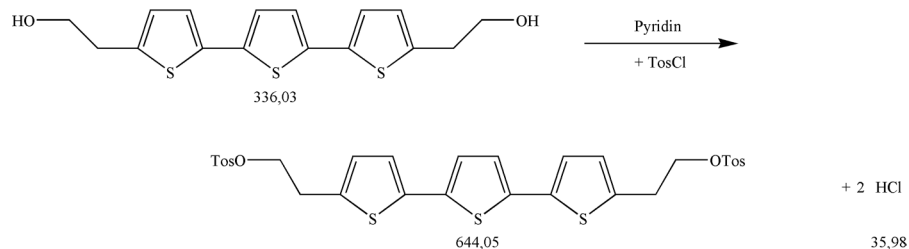


zum Rückfluß erhitzt, wobei die Mischung sich rotbraun verfärbt. Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand mit Diethylether/Wasser ausgeschüttelt, um Edukt zu entfernen. Die wässrige Phase wird eingengt und an der Vakuumlinie getrocknet. Das Produkt fällt als orange-brauner Feststoff an.

Ausbeute: 818 mg (80,36% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 1,5\text{-}1,8$  (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,7-3,6 (16 H, m,  $\text{CH}_2$ -aromat, O und S), 6,4-6,7 (6 H, m, aromat. H)

#### 4.2.22 2,5''-bis-[2-(toluol-4-sulfonyloxy)-ethyl]-[2,2';5',2'']terthiophen **22** [86]



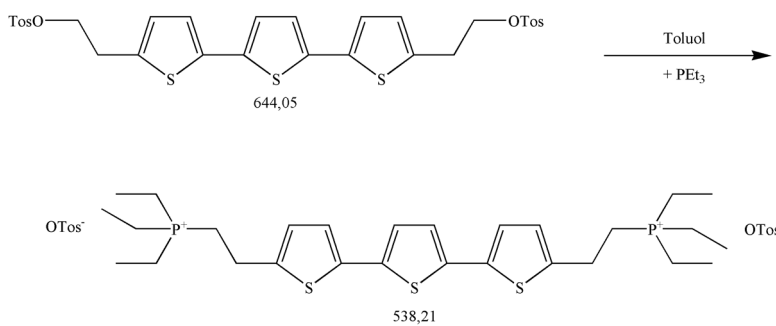
350 mg **20** und 337 mg Toluolsulfonsäurechlorid werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit 0,3 ml absolutem Pyridin versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur stehen und gibt sie anschließend auf eine Mischung aus Eis und halbkonzentrierter Salzsäure. Es wird mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Trennung mit Petrolether/Essigester 4:1 ergibt einen grellgelben Feststoff mit unangenehmem Geruch.

Ausbeute: 270 mg (41,82% d. Th.)

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>5</sub> (644,06): Ber. C 55,95, H 4,38, S 24,89; Gef. C 55,18, H 4,05, S 25,18

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 2,43 (6 H, s, CH<sub>3</sub>-aromat.), 3,11 (4 H, t, CH<sub>2</sub>-aromat.), 4,20 (4 H, t, CH<sub>2</sub>-O), 6,6-7,8 (14 H, m, aromat. H)

#### 4.2.23 2,5''-bis-(2-triethylphosphoniumbromid-ethyl)- [2,2';5',2'']terthiophen 23 [84]



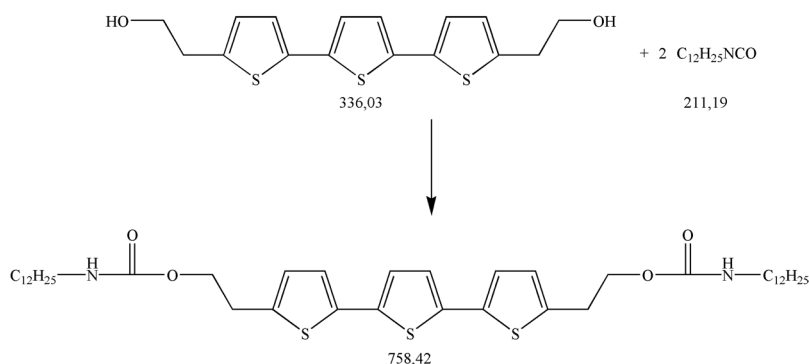
230 mg 22 werden in absolutem Toluol suspendiert und mit 1,4 ml Triethylphosphin (70% in Isopropanol) versetzt. Die Lösung wird unter Rückfluß und Stickstoff für drei Stunden gerührt, wobei das Terthiophen in Lösung geht. Die entstehende Lösung fluoresziert grünlich. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht abkühlen und stellt anschließend eine Woche in den Kühlschrank. Dort bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der vom Lösungsmittel getrennt wird. Nach zweimaligem Waschen mit Diethylether wird in Chloroform gelöst und mit Benzol gefriergetrocknet. Man erhält ein orangefarbenes Öl.

Ausbeute: 92 mg (28,1% d. Th.)

FD-Masse: 880,2 (erwartet: 881,1)

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 1,15 (18 H, m, CH<sub>3</sub>), 2,1-3,1 (20 H, CH<sub>2</sub>), 6,6-7,7 (6 H, m, aromat. H)

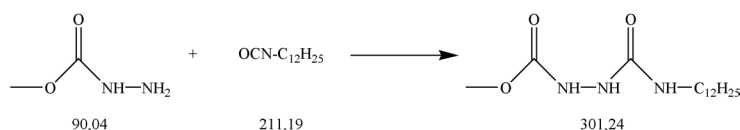
## 4.2.24 2,5''-bis-(2-dodecylcarbamoyloxy-ethyl)-[2,2';5',2'']terthiophen

24

100 mg **20** werden in absolutem THF gelöst und unter Stickstoff mit 140 mg Dodecylisocyanat versetzt. Die zunächst gelbe Lösung verfärbt sich dabei rötlich. Die Mischung wurde zum Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel nach Vervollständigung der Reaktion abdestilliert. Das gelbe Rohprodukt wurde mehrfach aus Ethanol umkristallisiert und ergab das ebenfalls gelbe, kristalline Produkt.

Ausbeute: 82 mg (36,3% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 0,88 (6 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,8 (40 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3,0-3,3 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 4,25 (4 H, t,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4,7 (2 H, s, NH), 6,6-7,0 (6 H, m, aromat. H)

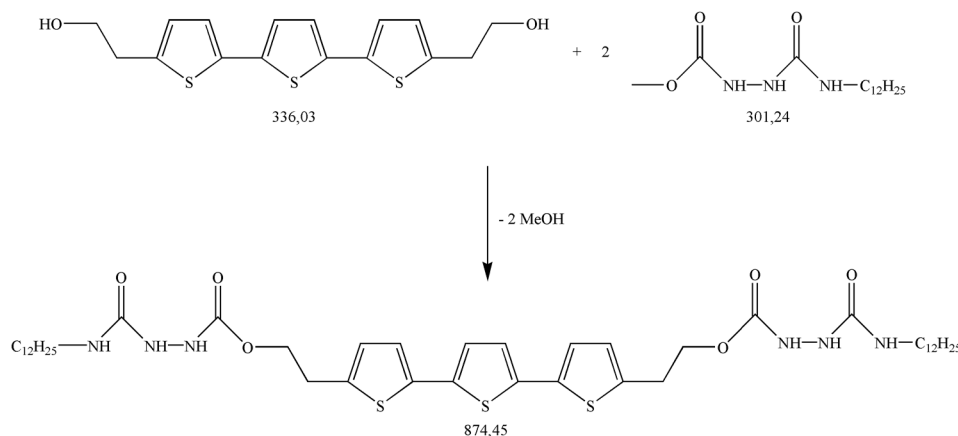
4.2.25 N-Dodecyl-O-Methyl-semicarbazid 25

1,8 g Methylhydrazincarboxylat werden unter Stickstoff in 40 ml absolutes Toluol gegeben und leicht erwärmt, um die Substanz in Lösung zu bringen. Anschließend werden tropfenweise 4,4 g n-Dodecylisocyanat zugegeben. Die Mischung wird für 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die entstandene Suspension wird abgesaugt und der entstandene Feststoff an der Vakuumlinie getrocknet. Das entstandene Produkt ist weiß und pulvrig.

Ausbeute: 4,62 g (77% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,84$  (3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,5 (20 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,97 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3,55 (3 H, s,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), (6,3; 7,63; 8,76) (3 H, 3s, NH)

#### 4.2.26 2,5''-bis-(2-N-dodecyl-semicarbazido-ethyl)terthiophen 26



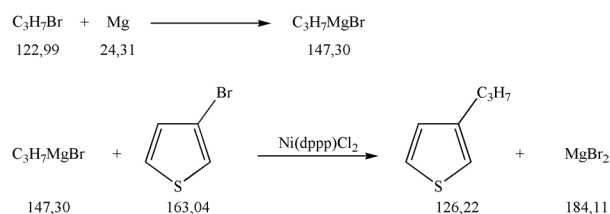
0,5 g **20**, 1 g **25** und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure werden vorgelegt und in 80 ml frisch destilliertem 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Man erhält eine kräftig gelbe Lösung, die unter Stickstoff für fünf Stunden zum Rückfluß erhitzt wird. Gleichzeitig wird das entstehende Methanol abdestilliert. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Hexan aufgenommen, diese Prozedur wird noch zweimal wiederholt. Nach Trocknung an der Vakuumlinie wird das Produkt als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1,1 g (85% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,84$  (6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,5 (40 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,8-3,6 (12 H, m,  $\text{CH}_2\text{-N}$ , O und arom.) , 6,8-7,2 (6 H, m, arom. H), (6,3, 7,63, 8,76) (6 H, 3s, NH)

## 4.3 Polymere

### 4.3.1 3-Propylthiophen 27 [87]



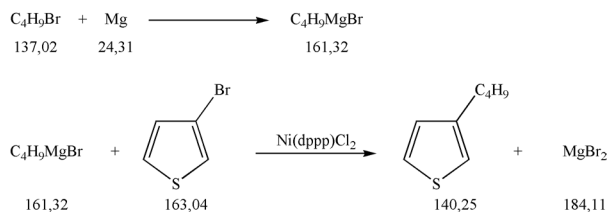
30 ml absoluter Diethylether mit 3,04 g Magnesiumspänen werden vorgelegt und vorsichtig mit einer Lösung aus 11,5 ml Brompropan in 50 ml absolutem Diethylether versetzt. Die Mischung wird sofort trübe und beginnt zu sieden. Nach beendeter Zugabe wird weitere 30 Minuten zum Rückfluß gekocht. Der entstandene Magnesiumgrignard wird auf 10°C gekühlt und in einen Tropftrichter überführt. Eine eisgekühlte Suspension von 9,7 ml 3-Bromthiophen und 54 mg [1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid in 80 ml absolutem Diethylether werden vorgelegt und der Grignard zügig zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich erst gelblich, dann grünlich-braun. Nach Auftauen auf Raumtemperatur beginnt der Kolbeninhalt zu sieden und wird nach beendeter Reaktion noch weitere 30 Minuten zum Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit 40-50 ml 1 N HCl versetzt, wobei der entstandene Niederschlag in Lösung geht. Die Phasen werden getrennt, mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen und noch zweimal gegen Salzlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Einengen erhält man eine orange-braune Lösung. Das Rohprodukt wird im Membranpumpenvakuum (40 mbar) bei 55°C destilliert, man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 9,16 g (72,57% d. Th.)

Brechungsindex:  $n_D^{24}$ : 1,5105

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 0,96 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,64 (2 H, quint,  $\text{CH}_2$ ), 2,62 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 6,9-7,3 (3 H, m, aromat. H)





### 4.3.2 3-Butylthiophen 28 [87]

30 ml absoluter Diethylether mit 3,04 g Magnesiumspänen werden vorgelegt und vorsichtig mit einer Lösung aus 13,6 ml Brombutan in 50 ml absolutem Diethylether versetzt. Die Mischung wird sofort trübe und beginnt zu sieden. Nach beendeter Zugabe wird weitere 30 Minuten zum Rückfluß gekocht. Der entstandene Magnesiumgrignard wird auf 10°C gekühlt und in einen Tropftrichter überführt. Eine eisgekühlte Suspension von 9,7 ml 3-Bromthiophen und 54 mg [1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid in 80 ml absolutem Diethylether werden vorgelegt und der Grignard zügig zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich erst gelblich, dann grünlich-braun. Nach Auftauen auf Raumtemperatur beginnt der Kolbeninhalt zu sieden und wird nach beendeter Reaktion noch weitere 30 Minuten zum Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit 40-50 ml 1 N HCl versetzt, wobei der entstandene Niederschlag in Lösung geht. Die Phasen werden getrennt, mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen und noch zweimal gegen Salzlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Einengen erhält man eine orange-braune Lösung. Das Rohprodukt wird im Membranpumpenvakuum (40 mbar) bei 60°C destilliert, man erhält eine farblose Flüssigkeit.

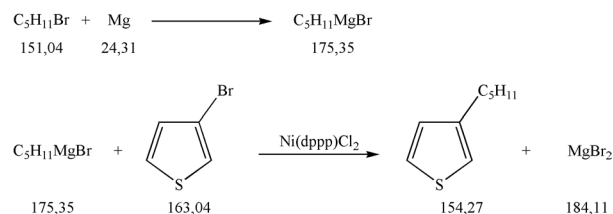
Ausbeute: 10,04 g (71,59% d. Th.)

Brechungsindex:  $n_D^{29}$ : 1,5016

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,95$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,36 (2 H, quint,  $\text{CH}_2$ ), 1,64 (2 H, quint,  $\text{CH}_2$ ), 2,66 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 6,9-7,3 (3 H, m, aromat. H)

### 4.3.3 3-Pentylthiophen 29 [87]

30 ml absoluter Diethylether mit 3,04 g Magnesiumspänen werden vorgelegt und vorsichtig mit einer Lösung aus 15,9 ml Brompentan in 50 ml absolutem Diethylether versetzt. Die Mischung



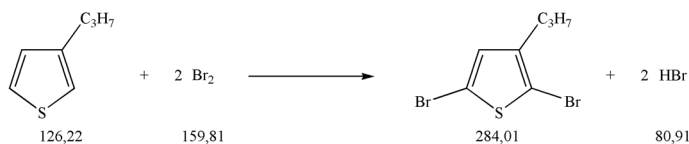
wird sofort trübe und beginnt zu sieden. Nach beendeter Zugabe wird weitere 30 Minuten zum Rückfluß gekocht. Der entstandene Magnesiumgrignard wird auf 10°C gekühlt und in einen Tropftrichter überführt. Eine eisgekühlte Suspension von 9,7 ml 3-Bromthiophen und 54 mg [1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid in 80 ml absolutem Diethylether werden vorgelegt und der Grignard zügig zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich erst gelblich, dann grünlich-braun. Nach Auftauen auf Raumtemperatur beginnt der Kolbeninhalt zu sieden und wird nach beendeter Reaktion noch weitere 30 Minuten zum Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit 40-50 ml 1 N HCl versetzt, wobei der entstandene Niederschlag in Lösung geht. Die Phasen werden getrennt, mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen und noch zweimal gegen Salzlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Einengen erhält man eine orange-braune Lösung. Das Rohprodukt wird im Membranpumpenvakuum (60 mbar) bei 65°C destilliert, man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 13,22 g (85,68% d. Th.)

Brechungsindex:  $n_D^{25}$ : 1,5025

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 0,91 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,28-1,41 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1,64 (2 H, quint,  $\text{CH}_2$ ), 1,94 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 6,92-7,26 (3 H, m, aromat. H)

#### 4.3.4 2,5-Dibrom-3-Propylthiophene **30** [78]



Eine Lösung aus 8,27 g **27** in 80 ml Eisessig wird im Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 6,7 ml Brom in 20 ml Eisessig langsam unter Lichtausschluß zugetropft. Nach be-

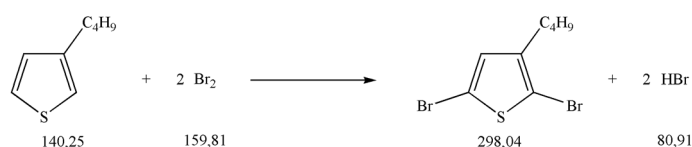
endeter Zugabe wird im Eisbad langsam aufgetaut. Die Reaktionsmischung zeigte nach der Reaktion eine orangefarbene Farbe. Über Nacht wird weitergerührt, am nächsten Morgen zeigt sich ein rot-oranger Ansatz. Es wird Wasser zugegeben und etwa eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von etwas Natriumhydrogencarbonat und Diethylether werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird noch zweimal gegen Natriumhydrogencarbonat gewaschen und etwa zwei Stunden im basischen gerührt, bis sie sich nicht mehr weiter entfärbt. Anschließend wird noch zweimal gegen Kochsalz ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether abgezogen. Das gelb-orangene Rohprodukt wird durch chromatographische Trennung in Hexan gereinigt. Man erhält eine gelbliche, klare Flüssigkeit.

Ausbeute: 16 g (86% d. Th.)

Brechungsindex:  $n_D^{23}$ : 1,5858

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,93$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,55 (2 H, quint,  $\text{CH}_2$ ), 2,48 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 6,76 (1 H, s, aromat. H)

#### 4.3.5 2,5-Dibrom-3-Butylthiophene 31 [78]



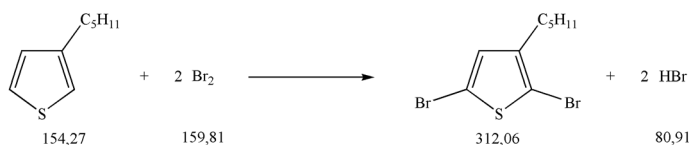
Eine Lösung aus 9,69 g **28** in 80 ml Eisessig wird im Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 7,1 ml Brom in 20 ml Eisessig langsam unter Lichtausschluß zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird im Eisbad langsam aufgetaut. Die Reaktionsmischung zeigte nach der Reaktion eine orangefarbene Farbe. Über Nacht wird weitergerührt, am nächsten Morgen zeigt sich ein rot-oranger Ansatz. Es wird Wasser zugegeben und etwa eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von etwas Natriumhydrogencarbonat und Diethylether werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird noch zweimal gegen Natriumhydrogencarbonat gewaschen und etwa zwei Stunden im basischen gerührt, bis sie sich nicht mehr weiter entfärbt. Anschließend wird noch zweimal gegen Kochsalz ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether abgezogen. Das gelb-orangene Rohprodukt wird durch chromatographische Trennung in Hexan gereinigt. Man erhält eine gelbliche, klare Flüssigkeit.

Ausbeute: 17 g (82,6% d. Th.)

Brechungsindex:  $n_D^{23}$ : 1,5780

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,91$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,3-1,7 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,50 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 6,76 (1 H, s, aromat. H)

#### 4.3.6 2,5-Dibrom-3-Pentylthiophene **32** [78]



Eine Lösung aus 11,72 g **29** in 80 ml Eisessig wird im Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 7,81 ml Brom in 20 ml Eisessig langsam unter Lichtausschluß zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird im Eisbad langsam aufgetaut. Die Reaktionsmischung zeigte nach der Reaktion eine orangerote Farbe. Über Nacht wird weitergerührt, am nächsten Morgen zeigt sich ein rotbrauner, zweiphasiger Ansatz. Es wird Wasser zugegeben und etwa eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von etwas Natriumhydrogencarbonat und Diethylether werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird noch zweimal gegen Natriumhydrogencarbonat gewaschen und etwa zwei Stunden im basischen gerührt, bis sie sich nicht mehr weiter entfärbt. Anschließend wird noch zweimal gegen Kochsalz ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether abgezogen. Das rot-orangene Rohprodukt wird durch chromatographische Trennung in Hexan gereinigt. Man erhält eine gelbliche, klare Flüssigkeit.

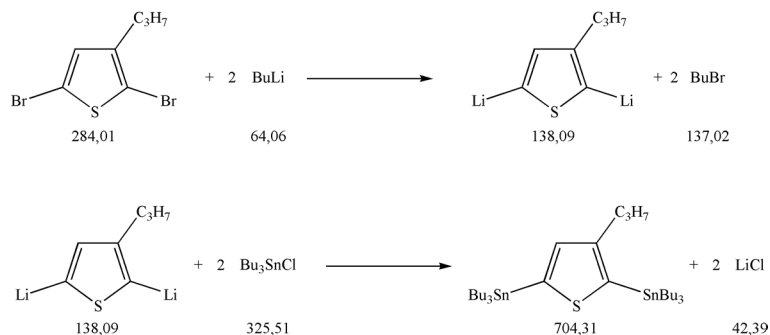
Ausbeute: 13,2 g (55,7% d. Th.)

Brechungsindex:  $n_D^{23}$ : 1,5587

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,89$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,3-1,7 (6 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,49 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 6,77 (1 H, s, aromat. H)

#### 4.3.7 3-Propyl-2,5-bis-tributylstannanyl-thiophen **33** [79]

5 g **30** in absolutem THF werden unter Stickstoff auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren zügig mit 27,5 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) versetzt. Dabei verfärbt sich die anfangs farblose,

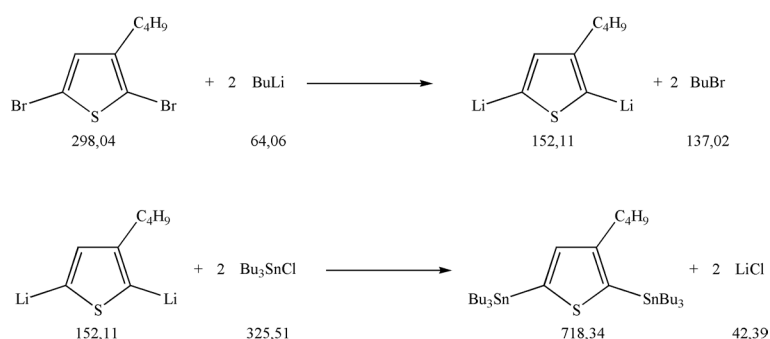


klare Lösung gelb und es fällt nach einiger Zeit wenig heller Niederschlag aus. Nach weiteren 15 Minuten im Trockeneisbad läßt man eine halbe Stunde im Eisbad auftauen. Anschließend wird erneut auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 12,3 ml Tributylzinnchlorid mit einer Spritze zugegeben. Der vorher entstandene Niederschlag löst sich dabei auf. Es wird eine weitere halbe Stunde im Trockeneisbad gerührt, anschließend über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Chromatographische Trennung mit Triethylamin-behandeltem Kieselgel in n-Hexan ergibt eine gelbe, leicht viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 8,5 g (71,9% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,8\text{-}1,0$  (21 H, t,  $\text{CH}_3$ ),  $1,0\text{-}1,8$  (38 H, m,  $\text{CH}_2$ ),  $2,65$  (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.),  $6,97$  (1 H, s, aromat. H)

#### 4.3.8 3-Butyl-2,5-bis-tributylstannanyl-thiophen **34** [79]



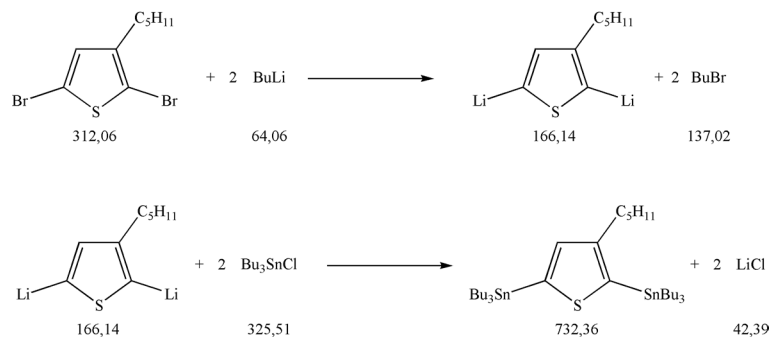
5 g **31** in absolutem THF werden unter Stickstoff auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren zügig mit 26,2 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) versetzt. Dabei verfärbt sich die anfangs farblose, klare Lösung gelb und es fällt nach einiger Zeit wenig heller Niederschlag aus. Nach weiteren

15 Minuten im Trockeneisbad läßt man eine halbe Stunde im Eisbad auftauen. Anschließend wird erneut auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 11,7 ml Tributylzinnchlorid mit einer Spritze zugegeben. Der vorher entstandene Niederschlag löst sich dabei auf. Es wird eine weitere halbe Stunde im Trockeneisbad gerührt, anschließend über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Chromatographische Trennung mit Triethylamin-behandeltem Kieselgel in n-Hexan ergibt eine gelbe, leicht viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 8,5 g (73,7% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,8\text{-}1,0$  (21 H, t,  $\text{CH}_3$ ),  $1,0\text{-}1,8$  (40 H, m,  $\text{CH}_2$ ),  $2,65$  (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.),  $6,88$  (1 H, s, aromat. H)

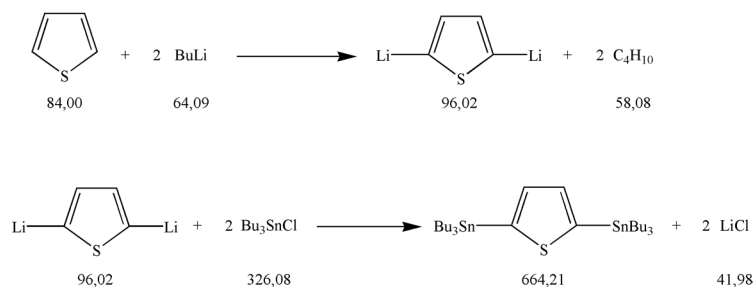
#### 4.3.9 3-Pentyl-2,5-bis-tributylstannanyl-thiophen **35** [79]



5 g **32** in absolutem THF werden unter Stickstoff auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren zügig mit 25,1 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) versetzt. Dabei verfärbt sich die anfangs farblose, klare Lösung gelb und es fällt nach einiger Zeit ein heller Niederschlag aus. Nach weiteren 15 Minuten im Trockeneisbad läßt man eine halbe Stunde im Eisbad auftauen. Anschließend wird erneut auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 11,2 ml Tributylzinnchlorid mit einer Spritze zugegeben. Der vorher entstandene Niederschlag löst sich dabei auf. Es wird eine weitere halbe Stunde im Trockeneisbad gerührt, anschließend über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Chromatographische Trennung mit Triethylamin-behandeltem Kieselgel in n-Hexan ergibt eine gelborangene, leicht viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 8,8 g (78,5% d. Th.)

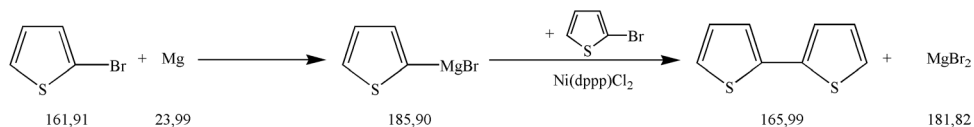
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,8\text{-}1,0$  (21 H, t,  $\text{CH}_3$ ),  $1,0\text{-}1,8$  (42 H, m,  $\text{CH}_2$ ),  $2,65$  (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.),  $6,80$  (1 H, s, aromat. H)

4.3.10 2,5-bis-Tributylstannanyl-thiophen **36** [79]

2 g Thiophen werden in 40 ml absolutem THF gelöst. Die Mischung wird unter Argon auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 30 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung verfärbt sich im Laufe der Zugabe leicht gelblich. Nach beendeter Zugabe wird auf  $0^\circ\text{C}$  aufgetaut und anschließend wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. 15,6 g Tributylzinnchlorid werden zügig zugegeben, worauf man eine fast farblose, leicht trübe Lösung erhält. Man läßt über Nacht auftauen. Nach Zugabe von Kochsalzlösung wird noch kurz geführt, die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit triethylamin-behandeltem Kieselgel und Hexan als Laufmittel gereinigt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 10,5 g (66,9% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,7\text{-}1,7$  (54 H, m, CH-aliph.), 7,3 (2 H, s, arom. H)

4.3.11 2,2'-Bithiophen **37** [87]

1,48 g trockene Magnesiumspäne werden in 70 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Anschließend werden 10 g 2-Bromthiophen so zugetropft, daß die Reaktion in Gang gehalten wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde zum Rückfluß gekocht. Man erhält eine graugrüne Mischung, die sofort weiterverarbeitet wird. Das Grignardreagenz wird in einen Tropftrichter umgefüllt und langsam unter Eiskühlung zu einer Lösung von 10 g

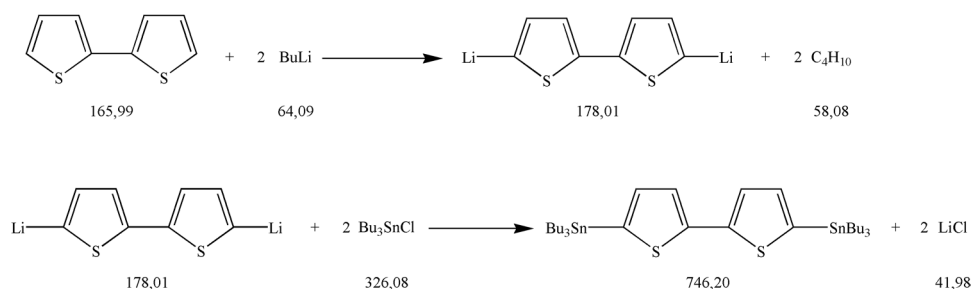
2-Bromthiophen in 30 ml trockenem Diethylether getropft. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur kommt die Reaktion in Gang, anschließend wird noch eine Stunde zum Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Magnesiumsalz wird mit 1 N Salzsäure aufgelöst, dann wird die Mischung mehrfach ausgeethert, die organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das feste Rohprodukt säulenchromatographisch mit Petrolether als Laufmittel gereinigt. Man erhält weiße Kristalle.

Ausbeute: 8,13 g (79,7% d. Th.)

Schmelzpunkt: 33,4°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7,03$  (2 H, dd, arom. H),  $7,2$  (2 H, dd, arom. H),  $7,22$  (2 H, dd, arom. H)

#### 4.3.12 5,5'-bis-(Tributylstannanyl)-[2,2']-Bithiophen **38** [79]



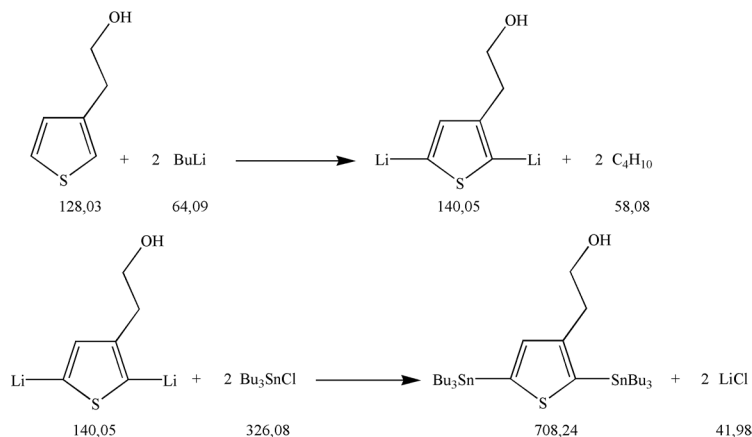
8,1 g **37** werden in 80 ml absolutem THF gelöst und die Apparatur gründlich mit Stickstoff gespült. Die Mischung wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und vorsichtig mit 62,5 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) versetzt. Aus der anfangs gelben Lösung fällt im Laufe der Zugabe ein weißer, feiner Niederschlag aus. Man läßt die Mischung langsam auf Raumtemperatur auftauen und kühlt wieder auf  $-78^\circ\text{ab}$ . Anschließend werden 29 g Tributylzinnchlorid mit einer Spritze zugegeben, wobei die Mischung eine leicht orangene Färbung annimmt. Nach Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung färbt sich der Kolbeninhalt dunkelrot, es setzt sich ein grober weißer Niederschlag ab. Der Niederschlag wird durch Wasserzugabe aufgelöst, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Man erhält eine grünliche Lösung, die säulenchromatographisch mit triethylamin-behandeltem Kieselgel und Petrolether als Laufmittel gereinigt wird. Das Produkt fällt als gelbes Öl an.



Ausbeute: 20,5 g (56,3% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 1,1$  (18 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,2-1,7 (36 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 7,0-7,3 (4 H, m, arom. H)

### 4.3.13 [2,5-Bis(tributylstannanyl)-3-(2-hydroxyethyl)-thiophen 39 [79]



6 g 4 werden in 100 ml absolutem THF gelöst, unter Stickstoff auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und vorsichtig mit 88,13 ml n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung ist nach der Zugabe hellgelb und trüb. Man läßt auf  $0^\circ\text{C}$  auftauen und kühlt erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  ab. Anschließend werden 25,5 ml Tributylzinnchlorid zugegeben, die Lösung taut über Nacht auf. Die jetzt klare, kräftig gelborangene Lösung wird portionsweise mit 50 ml Kochsalzlösung versetzt, worauf ein weißer, schleimiger Niederschlag ausfällt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird ausgeethert und die organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man rotiert das Lösungsmittel ab und erhält eine gelbe, klare Flüssigkeit. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt an einer Turbopumpe bei  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar und einer Ölbadtemperatur von  $180^\circ\text{C}$ . Dabei werden nicht umgesetzte Edukte und nur einfach umgesetztes Produkt entfernt ohne das Produkt zu zersetzen.

Ausbeute: das Produkt wurde aufgrund der sehr zeitaufwendigen Reinigung nicht vollständig aufgearbeitet, eine Ausbeute kann daher nicht angegeben werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,91$  (6 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,1-1,7 (36 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2,9 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.), 3,6 (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -O), 6,85 (1 H, s, arom. H)

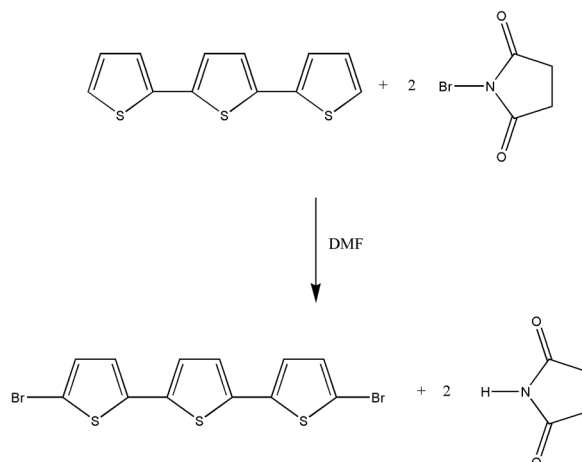
4.3.14 [2,2';5',2'']-Terthiophen **40** [23]

5 g **18** und 15,45 g 2-Tributylzinnthiophen werden zusammen mit 0,14 g Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium in absolutem Dioxan gelöst und die Apparatur mit Argon gespült. Anschließend wird über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Schon nach 20 Minuten tritt eine grünliche Fluoreszenz auf. Es wird von ausgefallenem Katalysator abfiltriert, einrotiert und vom Lösungsmittel befreit. Chromatographische Trennung mit Petrolether/Essigester 10:1 ergab das gelbe, fluoreszierende Produkt.

Ausbeute: 0,6 g (11,8% d. Th.)

Schmelzpunkt: 84°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7,0$  (2 H, dd, arom. H), 7,06 (2 H, s, arom. H), 7,16 (2 H, dd, arom. H), 7,20 (2 H, dd, arom. H)

4.3.15 5,5'-Dibrom-[2,2';5',2'']-Terthiophen **41**

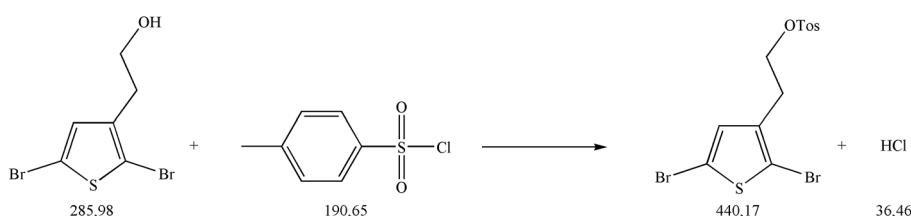
0,38 g **40** werden in 20 ml DMF gelöst und unter Stickstoff tropfenweise mit 0,54 g N-Bromsuccinimid in 15 ml DMF versetzt. Die anfänglich gelbgrüne Lösung verfärbt sich etwa bei der Hälfte der Zugabe trüb-gelb, es fällt wenig weißer Niederschlag aus. Nach Rühren über

Nacht ist die Mischung gelb-orange mit einem deutlichen weißen, faserigen Feststoffanteil. Der Feststoff wird abgetrennt und die Lösung einrotiert. Umkristallisieren aus Acetonitril ergibt das Produkt als gelben Feststoff.

Ausbeute: 0,5 g (82,1% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 6,85$  (2 H, dd, aromat. H),  $7,0$  (2 H, dd, aromat. H),  $7,08$  (2 H, s, aromat. H)

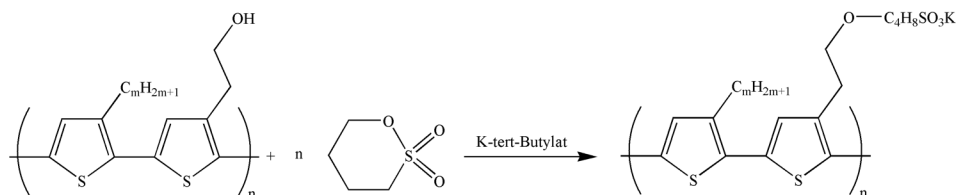
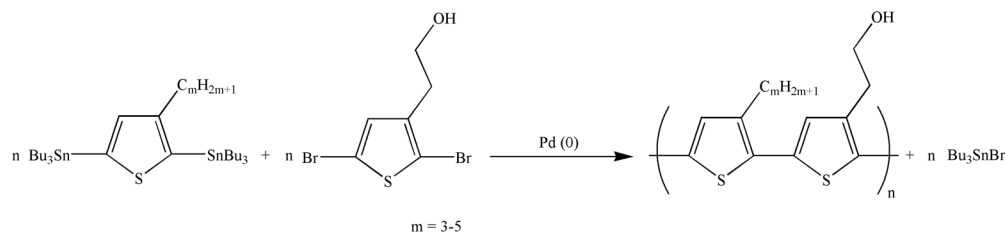
#### 4.3.16 Toluolsulfonsäure-2-(2,5-dibrom-thiophen-3-yl)ethylester 42



11,73 g 6 werden unter Stickstoff mit 80 ml absolutem Pyridin versetzt. Im Eisbad wird eine Lösung von 7,82 g Toluolsulfonsäurechlorid in 20 ml absolutem Pyridin zugetropft, wobei sich die Lösung orange verfärbt. Über Nacht wird im Kühlschrank aufbewahrt, am nächsten Morgen ist ein weißer Niederschlag ausgefallen. Die Suspension wird in 300 ml kalte 3 N Salzsäure gegeben. Anschließend wird mit Diethylether gerührt und die Phasen getrennt. Die saure Phase wird noch zweimal gegen Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen noch viermal gegen Kochsalzlösung. Es wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält das Rohprodukt als Öl, aus dem das Produkt ausfällt. Man saugt ab und wäscht mit Diethylether nach. Nach Trocknung an der Vakuumlinie erhält man das Produkt als cremefarbenes Pulver.

Ausbeute: 11,8 g (65,4% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 2,44$  (3 H, s,  $\text{CH}_3$ -aromat.),  $2,85$  (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -aromat.),  $4,14$  (2 H, t,  $\text{CH}_2$ -O),  $6,6$ - $7,7$  (5 H, m, aromat. H)



OH-Pol.	Dibromid	Dizinnorg.	Ausbeute	Sulfonat-Pol.	Ausbeute
<b>P1</b>	<b>6</b>	<b>33</b>	30%	<b>P2</b>	95%
<b>P3</b>	<b>6</b>	<b>34</b>	25%	<b>P4</b>	96%
<b>P5</b>	<b>6</b>	<b>35</b>	14%	<b>P6</b>	95%

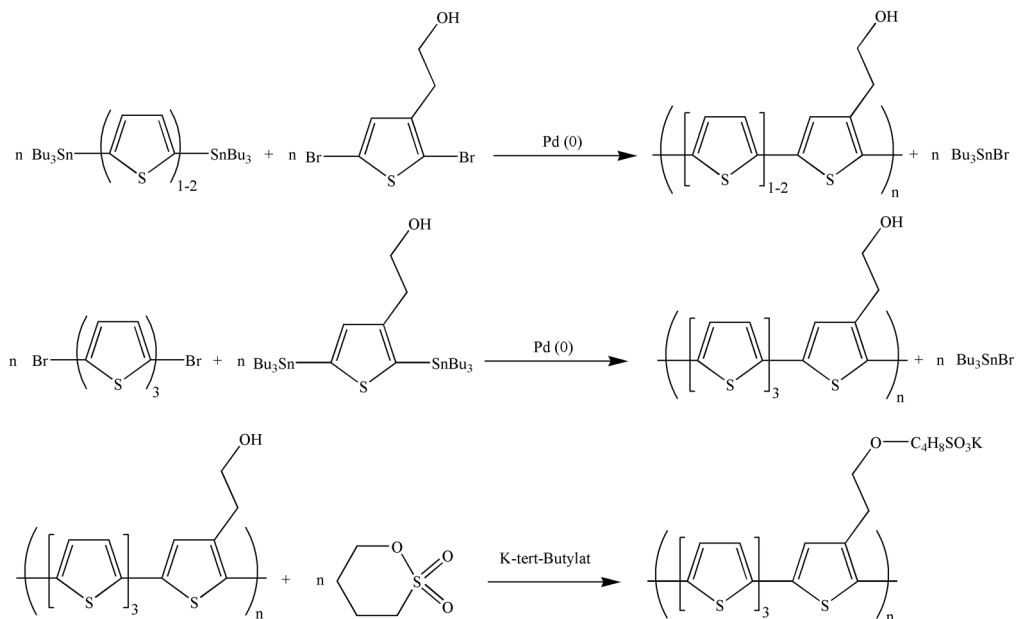
Tabelle 4.1: Polythiophene mit Alkylseitenketten

### 4.3.17 Polythiophene mit Alkylseitenketten [23, 79]

Das 2-hydroxyethylfunktionalisierte Dibromid und das alkylfunktionalisierte Dizinnorganyl werden im identischen Molverhältnis in absolutem Dimethylformamid gelöst und die Reaktionsmischung ausgiebig mit Argon gespült. Der Palladiumkatalysator wird mit 2 Molprozent zugegeben und in Situ aus  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  und Trifurylphosphin gebildet. Die Reaktionsmischung wird fünf bis sieben Tage unter Rückfluß gekocht, wobei sich oft schon nach wenigen Stunden eine grünliche Fluoreszenz an der Oberfläche zeigt. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Ausfällen in Methanol ergibt das Polymer, das anschließend abgesaugt und aus Benzol gefriergetrocknet wird.

Zur Funktionalisierung mit der Sulfonat-Gruppe wird das Polymer in absolutem Dioxan gelöst und mit einem leichten Überschuß von Kaliumtertbutylat unter Argon über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Die entstandene Suspension wird mit einem zehnfachen Überschuß von 1,4-Butansulton versetzt und weiter 24 Stunden gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mittels Dialyse in Wasser gereinigt, wobei der Schlauch Molgewichte über 1000 zurückhält. Man erhält das kristalline Produkt.

## 4.3.18 Polythiophene aus Oligomeren [23, 79, 84]



Dizinnfunktionalisiertes Mono- oder Bithiophen, im Fall des Terthiophenmonomers das entsprechende Dibromid und das 2-hydroxyethylfunktionalisierte Dibromid (im Fall des Terthiophenmonomers das Dizinnorganyl) werden äquimolar in absolutem Dimethylformamid gelöst und die Reaktionsmischung ausgiebig mit Argon gespült. Als Katalysator findet hier Tetra-kistriphenylphosphinpalladium mit 2 Molprozent Verwendung. Der Ansatz wird sieben Tage unter Rückfluß gekocht, es zeigt sich schon nach kurzer Zeit eine Fluoreszenz, zunächst grünlich, dann schnell ins Rötliche übergehend. Ausgefallener Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel weitgehend abrotiert. Ausfällen in Methanol ergibt das Polymere, welches abgesaugt und aus Benzol gefriergetrocknet wird.

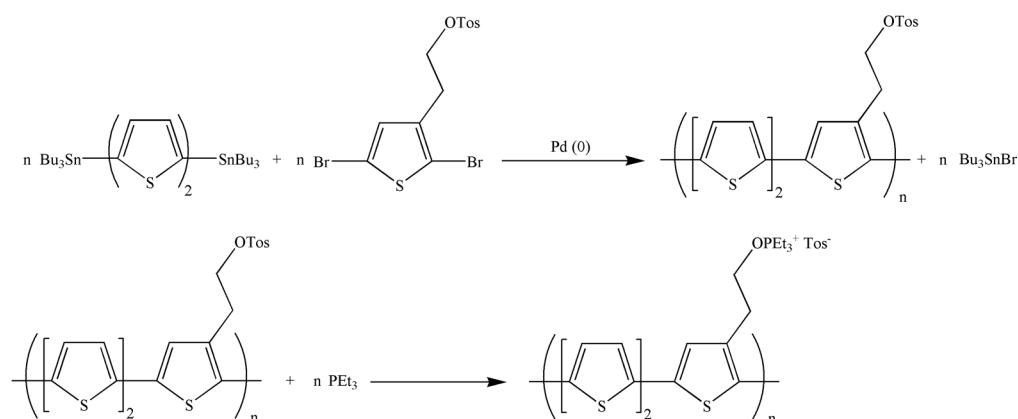
Zur Funktionalisierung mit der Sulfonat-Gruppe wird das Polymer in absolutem Dioxan gelöst und mit einem leichten Überschuß von Kaliumtertbutylat unter Argon über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Die entstandene Suspension wird mit einem zehnfachen Überschuß von 1,4-Butansulton versetzt und weiter 24 Stunden gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mittels Dialyse in Wasser gereinigt, wobei der Schlauch Molgewichte über 1000 zurückhält. Man erhält das kristalline Produkt.

OH-Pol.	Dibromid	Dizinnorg.	Ausbeute	Sulfonat-Pol.	Ausbeute
<b>P7</b>	<b>6</b>	<b>36</b>	60%	<b>P8</b>	95%
<b>P9</b>	<b>6</b>	<b>38</b>	76%	<b>P10</b>	92%
<b>P11</b>	<b>41</b>	<b>40</b>	61%	<b>P12</b>	94%

Tabelle 4.2: Polythiophene aus Oligomeren, Sulfonate

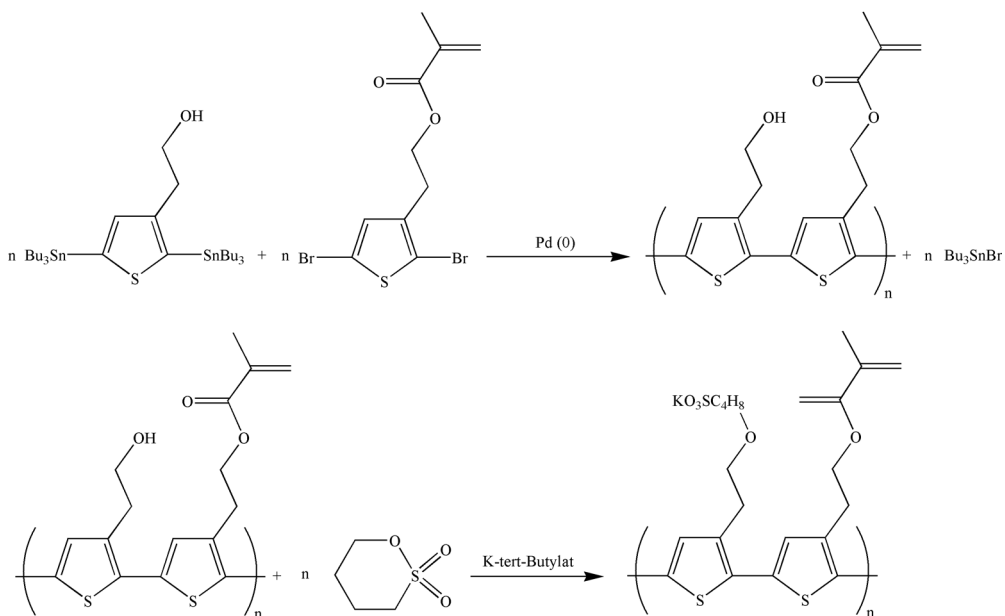
TOS-Pol.	Dibromid	Dizinnorg.	Ausbeute	Sulfonat-Pol.	Ausbeute
<b>P13</b>	<b>42</b>	<b>38</b>	56%	<b>P14</b>	95%

Tabelle 4.3: Polythiophen aus Oligomer, Phosphoniumsalz



Analog wird die Umsetzungen zum phosphoniumsalz-haltigen Polymer durchgeführt. Hierbei ändert sich nur das eingesetzte Dibromid.

Zur Einführung der Phosphoniumsalzgruppe wird das Tosylat-substituierte Polymer in absolutem Toluol gelöst und die Reaktionslösung gründlich mit Argon gespült. Es wird mit einem zehnfachen Überschuß an Triethylphosphin (70% in Isopropanol) versetzt. Nach Kochen unter Rückfluß über Nacht wird das ausgefallene Polymer abgetrennt und mittels Dialyse in Wasser gereinigt, wobei der Schlauch Molgewichte über 1000 zurückhält. Man erhält ein „papieriges“ Produkt, daß noch Wasser enthält und sich nicht ohne weiteres Trocknen läßt.



OH-Pol.	Dibromid	Dizinnorg.	Ausbeute	Sulfonat-Pol.	Ausbeute
<b>P15</b>	<b>SA4</b>	<b>40</b>	31%	<b>P16</b>	92%

Tabelle 4.4: Polythiophene mit Methacrylat-Seitengruppen

### 4.3.19 Polythiophene mit Methacrylat-Seitengruppen [23, 79]

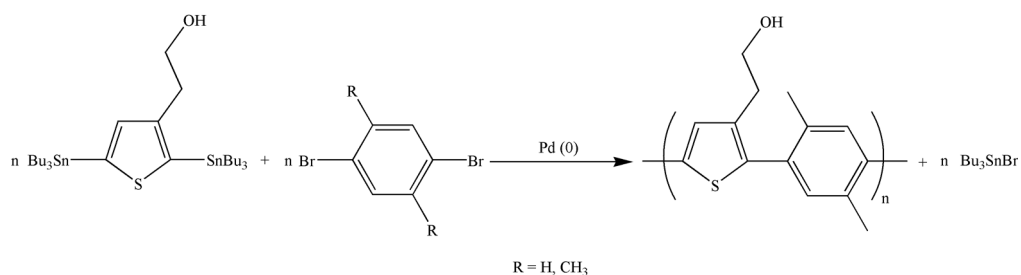
Methacrylsäure-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester (SA4) und 2-hydroxyethylfunktionalisiertes Dizinnorganyl wurden in identischem Molverhältnis in absolutem Dimethylformamid gelöst und die Reaktionsmischung ausgiebig mit Argon gespült. Der Palladiumkatalysator wird mit 2 Molprozent zugegeben und in Situ aus  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  und Trifurylphosphin gebildet. Die Reaktionsmischung wird sieben Tage unter Rückfluß gekocht, nach wenigen Stunden zeigte sich eine grünliche Fluoreszenz. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Ausfällen in Methanol ergibt das Polymer, das anschließend abgesaugt und aus Benzol gefriergetrocknet wird.

Zur Funktionalisierung mit der Sulfonat-Gruppe wird das Polymer in absolutem Dioxan gelöst und mit einem leichten Überschuß von Kaliumtertbutylat unter Argon über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Die entstandene Suspension wird mit einem zehnfachen Überschuß von 1,4-Butansulton versetzt und weiter 24 Stunden gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mittels Dialyse in Wasser gereinigt, wobei der Schlauch Molgewichte über 1000 zurückhält. Man erhält das kristalline Produkt.

OH-Pol.	Dibromid	Dizinnorg.	Ausbeute
<b>P17</b>	1,4-Dibrombenzol	<b>40</b>	25%
<b>P18</b>	1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol	<b>40</b>	15%

Tabelle 4.5: Benzol-Thiophen-Copolymere

### 4.3.20 Benzol-Thiophen-Copolymere [23]



Zur Darstellung der Copolymere wurden 1,4-Dibrombenzol bzw. 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol mit **40** äquimolar in Dimethylformamid gelöst. Nach ausgiebigem Spülen mit Argon wird mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator (2 Molprozent) versetzt. Der Ansatz wird sieben Tage unter Rückfluß gekocht, es zeigt sich schon nach kurzer Zeit eine grüne Fluoreszenz. Ausgefallener Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel weitgehend abrotiert. Ausfällen in Methanol ergibt das Polymere, welches abgesaugt und aus Benzol gefriergetrocknet wird.



## 4.4 Strukturen

### 4.4.1 Allgemeiner Multischichtaufbau

#### Trägerpräparation

Zur Herstellung der Multischichten wird ein Quarzglassträger zunächst mit Aceton fettfrei gewaschen und anschließend etwa 20 Minuten in einem 1:1-Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und dreißigprozentigem Wasserstoffperoxid gereinigt. Eine grundlegende Funktionalisierung erhält man durch ein einstündiges Bad bei 70°C in einem Gemisch von Wasser, Ammoniak und Wasserstoffperoxid (30%) im Verhältnis 1:1:5. Der gereinigte Träger kann unter Wasser bis zur weiteren Verwendung gelagert werden.

Zur Beschichtung wird eine  $10^{-2}$ - bis  $10^{-4}$ -molare Lösung des entsprechenden Polykations hergestellt (in Wasser oder Wasser mit geringer Ethanol-Beimischung), ebenso eine entsprechend konzentrierte Lösung des Polyanions. Zusätzlich benötigt man mindestens vier Gefäße mit Millipore-Wasser zur Zwischenreinigung.

Die Präparation von ITO-Trägern erfolgt etwas anders, hier wird der Träger mit Aceton fettfrei gewaschen. Anschließend wird er in eine Lösung von wenigen Tropfen eines aminogruppentragenden Trimethoxysilans in absolutem Toluol gegeben. Nach 24 Stunden wird der Träger gut getrocknet und in eine weitere Toluollösung mit einem Überschuß an Methyljodid gegeben. Zwei bis drei Stunden später wird er entnommen und ist nach Trocknung für die Beschichtung bereit.

#### Aufbringen der Schichten

Der vorbereitete Träger wird 5 bis 20 Minuten in die Polykationlösung getaucht, anschließend zehn mal zum Spülen in die dem Kationgefäß zugeordneten Spülgefäße. Es wird vorsichtig mit einem sanften Stickstoffstrom getrocknet und dann eventuell Eigenschaftsmessungen (UV, CV) vorgenommen.

Anschließend wird analog mit der Polyanionlösung verfahren, ebenfalls abgeschlossen mit Spülen in Reinstwasser, Trocknung und Meßvorgang. Der Kreislauf kann daraufhin von vorne

beginnen.

Das Aufwachsen der Schichten kann sowohl spektroskopisch als auch mit dem Auge anhand der zunehmenden Färbung des Trägers verfolgt werden. Spektroskopische Daten befinden sich im Allgemeinen Teil.

## 4.4.2 Dreidimensional strukturierte Multischichten

### Trägerpräparation

Hierbei wird ein mit einem hydrophil/hydrophoben Blockcopolymer beschichteter beliebiger Träger durch Einsatz einer Reorientierungstechnik (siehe Allgemeiner Teil) mit einem Muster versehen, bei dem OH-Gruppen als Struktur neben hydrophoben Bereichen an der Oberfläche der Schicht erscheinen. Diese OH-Gruppen werden durch ein fünfsekündiges Bad in zehnpromzentiger Natronlauge deprotoniert. Der Träger ist dann zur Aufbringung der Polyelektrolytlösungen, die wie oben schon beschrieben hergestellt werden, bereit.

### Aufbringen der Schichten

Prinzipiell erfolgt die Aufbringung der Polyelektrolytschichten wie oben beschrieben. Allerdings muß der Ethanolgehalt der Lösungen möglichst niedrig sein, um eine Ablösung des Blockcopolymers zu verhindern. Optimal sind maximal zehn Prozent Ethanol. Die Tauchzeiten sind ebenfalls kürzer als bei den beschriebenen Quarz- oder ITO-Trägern – ebenfalls um ein Ablösen der Grundschicht zu vermeiden. Hier haben sich etwa zehn Minuten als bester Kompromiß zwischen gleichförmiger Beladung und Stabilität herausgestellt.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten neue, ionisch funktionalisierte Oligo- und Polythiophene synthetisiert werden. Diese Verbindungen konnten unter Anwendung der Multischichttechnik von Decher zwei- und dreidimensional strukturiert werden.

Zur Thiophen-Thiophen-Bindungsknüpfung wurde aufgrund ihrer Toleranz gegenüber den verwendeten funktionellen Gruppen die Stille-Kupplung eingesetzt. Dazu wurden mono- und bifunktionelle, ionogen funktionalisierte Thiophenbromide und -zinnorganyle synthetisiert. Als ionische Gruppen wurden Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze eingesetzt. Die Sulfoniumsalze wurden durch Reaktion von OH-funktionalisierten Seitenketten mit 1,4-Butansulton eingeführt, die Phosphoniumsalze durch die Reaktion von Tosylaten bzw. Bromiden mit Triethylphosphin.

Optische Untersuchungen der Polymere ergab, daß sich ihre effektive Konjugationslänge - je nach Substitutionsgrad der Kette - zwischen der von unsubstituierten Ter- und Quinquethiophenen bewegt. Bei den Oligothiophenen ließ sich kaum eine Beeinflußung der Konjugationslänge durch die Substituenten nachweisen.

Die Cyclovoltammetrie ergab, daß sowohl Oligomere als auch Polymere in zwei Stufen oxidiert werden können, worauf eine je nach Substitution reversible zweistufige bzw. irreversible einstufige Reduktion folgt.

Die Polymere besitzen einen für Polystille-Reaktionen recht hohen Polymerisationsgrad, der durch GPC nachgewiesen wurde. Es konnte eine Abhängigkeit des Glasübergangs vom Substitutionsgrad nachgewiesen werden. Wie bei Polyarylen zu erwarten sind die synthetisierten Polythiophene recht temperaturstabil.

Der Multischichtaufbau wurde mit verschiedenen Kombinationen von Polythiophenen realisiert und mittels UV-Spektroskopie charakterisiert. Auftragung des Bandenmaximums im UV-

Spektrum gegen die Schichtzahl ergab eine lineare Beziehung. Daraus folgt ein gleichförmiger Schichtaufbau. Die Reduktion der Absorption nach der Adsorption jeder Sulfoniumsalz-Schicht läßt auf Selbstdotierung schließen.

Der Multischichtaufbau unter der Verwendung von Bolaamphiphilen war ebenfalls erfolgreich, bei der Untersuchung der UV-Spektren ließ sich allerdings keine lineare Beziehung wie bei den Polymeren auffinden. Der Schichtaufbau scheint also nicht gleichmäßig zu sein, was zu einer Verringerung der Adsorption der nachfolgenden Schicht führt. Systeme mit bis zu zehn Doppelschichten ließen sich aber problemlos aufbauen.

Elektrochemische Messungen an den Polyelektrolytmultischichten ergaben ein reversibles Redox-Verhalten der Schicht. Impedanz-Messungen an der gleichen Schicht zeigten ein ideales Batterieverhalten beim Wechsel vom undotierten zum dotierten Zustand und zurück. Die Verfolgung des Multischichtaufbaus über Cyclovoltammetrie anhand der Stromantwort der Oxidation ergab - analog zur UV-Verfolgung - einen gleichmäßigen Schichtaufbau.

Es konnten Polyelektrolytschichten auf ionisch vorfunktionalisierten Substraten aufgebracht werden. Diese Substrate besaßen Strukturen im Mikrometerbereich. Auf diese Weise konnte eine dreidimensionale Strukturierung durchgeführt werden. An der Oberfläche ionisch funktionalisierte Polymerlatices wurden als Templat für einen dreidimensionalen Strukturaufbau eingesetzt und konnten anschließend zu einem photonischen Kristall kristallisiert werden.

Die Basisstruktur der synthetisierten Oligomere konnte durch Substitution mit Semicarbazid-Seitenketten zur Synthese eines Gelbildners genutzt werden. Dieser Gelbildner kann organische Lösungsmittel bis hinunter zu 4 % Massenanteil vergelen. Die Vorstellung über die Struktur des Gels, bestehend aus nebeneinander in Strängen angeordneten Oligothiopheneinheiten, wurde durch Röntgenmessungen erhärtet.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(14), 2591–2611, 2001.
- [2] R. H. Baughman. Conducting polymers in redox devices and intelligent materials systems. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 51, 193–215, October 1991.
- [3] N. C. Billingham and P. D. Calvert. Electrically conducting polymers - a polymer science viewpoint. *Advances in Polymer Science*, 90, 1–104, 1989.
- [4] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, and E. W. Meijer. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer*, 37(22), 5017–5047, 1996.
- [5] M. G. Kanatzidis. Conductive polymers. *Chemical and Engineering News*, 68(49), 36ff, 1990.
- [6] P. Kovacic and M. B. Jones. Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst oxidant systems - poly(para-phenylene). *Chemical Reviews*, 87(2), 357–379, 1987.
- [7] F. Lux. Properties of electronically conductive polyaniline - a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. *Polymer*, 35(14), 2915–2936, 1994.
- [8] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein. Synthetic metals - a novel role for organic polymers. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 51, 11–28, 1991.
- [9] A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl. Optical-properties of conducting polymers. *Chemical Reviews*, 88(1), 183–200, 1988.

- [10] J. R. Reynolds. Electrically conductive polymers. *Chemtech*, 18(7), 440–447, 1988.
- [11] J. Roncali. Synthetic principles for bandgap control in linear pi-conjugated systems. *Chemical Reviews*, 97(1), 173–205, 1997.
- [12] A. D. Schlueter and G. Wegner. Palladium and nickel catalyzed polycondensation - the key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers. *Acta Polymerica*, 44(2), 59–69, 1993.
- [13] A. A. Syed and M. K. Dinesan. Polyaniline - a novel polymeric material - review. *Talanta*.
- [14] N. Toshima and S. Hara. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20(1), 155–183, 1995.
- [15] J. M. Tour. Soluble oligophenylenes and polyphenylenes. *Advanced Materials*, 6(3), 190–198, 1994.
- [16] T. Yamamoto. Electrically conducting and thermally stable pi-conjugated poly(arylene)s prepared by organometallic processes. *Progress in Polymer Science*, 17(6), 1153–1205, 1992.
- [17] Bernius M. T., Inbasekaran M., and O'Brien J. Progress with light-emitting polymers. *Adv. Mater.*, 12(23), 1737–1750, 2000.
- [18] Shirota Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.*, 10(1), 1–25, 2000.
- [19] J. S. Miller. Conducting polymers - materials of commerce. *Advanced Materials*, 5(7-8), 587–589, 1993.
- [20] J. S. Miller. Molecular materials 7b: conducting polymers - materials of commerce. *Advanced Materials*, 5(9), 671–676, 1993.
- [21] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, Oxford, 1955.
- [22] K. Shimamura, F. E. Karasz, J. A. Hirsch, and J. C. W. Chien. Crystal-structure of trans-polyacetylene. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 2(8), 473–480, 1981.

- [23] J. K. Stille. The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 25(6), 508–523, 1986.
- [24] T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto. Novel type of polycondensation utilizing transition metal- catalyzed c-c coupling. 1: preparation of thermostable polyphenylene type polymers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 51(7), 2091–2097, 1978.
- [25] N. Miyaura and A. Suzuki. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical Reviews*, 95(7), 2457–2483, 1995. English Review Nov Chem Rev.
- [26] P. Bauerle. Intrinsically conducting polymers - quo-vadis. *Advanced Materials*, 5(12), 879–886, 1993.
- [27] G. Kossmehl and G. Chatzitheodorou. Electrical-conductivity of poly(2,5-thiophenediyl)-asf<sub>5</sub>- complexes. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 2(9-10), 551–555, 1981.
- [28] P. Kovacic and K. N. Mcfarland. Polymerization of aromatic nuclei. 19: polymerization of thiophene by aluminum-chloride. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 17(7), 1963–1976, 1979.
- [29] J. W. P. Lin and L. P. Dudek. Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 18(9), 2869–2873, 1980.
- [30] T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto. Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5- thienylene). *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, 18(1), 9–12, 1980.
- [31] A. Diaz. Electrochemical preparation and characterization of conducting polymers. *Chemica Scripta*, 17(1-5), 145–148, 1981.
- [32] G. Tourillon and F. Garnier. New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135(1), 173–178, 1982.
- [33] K. Yoshino, S. Nakajima, M. Fujii, and R. Sugimoto. Conducting polymer fiber prepared by melt-spinning method from fusible polythiophene derivative. *Polymer Communications*, 28(11), 309–310, 1987.

- [34] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, and K. Yoshino. *Chemical Express*, 1, 635ff, 1986.
- [35] J. Roncali, M. Lemaire, R. Garreau, and F. Garnier. Enhancement of the mean conjugation length in conducting polythiophenes. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 139–144, 1987.
- [36] R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F. Diaz. Electrochemical studies of some conducting polythiophene films. *Journal of Physical Chemistry*, 87(8), 1459–1463, 1983.
- [37] R. Corradi and S. P. Armes. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals*, 84(1-3), 453–454, 1997.
- [38] Z. N. Bao, W. K. Chan, and L. P. Yu. Exploration of the stille coupling reaction for the syntheses of functional polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 117(50), 12426–12435, 1995. English Article Dec 20 J Amer Chem Soc.
- [39] T. Onak. *Organoborane Chemistry*. Academic Press, New York, 1975.
- [40] A. Suzuki. *Accounts of Chemical Research*, 15, 178–184, 1982.
- [41] A. Suzuki. *Pure and Applied Chemistry*, 58, 629–638, 1986.
- [42] L. P. Yu, W. K. Chan, Y. M. Chen, and Z. H. Peng. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 1392–1394, 1993.
- [43] P. E. Fanta. Ullmann synthesis of biaryls 1945-1963. *Chemical Reviews*, 64(6), 613ff, 1964.
- [44] P. E. Fanta. Ullmann synthesis of biaryls. *Synthesis-Stuttgart*, (1), 9–21, 1974.
- [45] M. Pomerantz, H. Yang, and Y. Cheng. Poly(alkyl thiophene-3-carboxylates) - synthesis and characterization of polythiophenes with a carbonyl group directly attached to the ring. *Macromolecules*, 28(17), 5706–5708, 1995.
- [46] H. Masuda and K. Kaeriyama. Preparation of poly(methyl thiophene-3-carboxylate) and poly(sodium thiophene-3-carboxylate). *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 13(10), 461–465, 1992.
- [47] Y. Miyazaki, T. Kanbara, K. Osakada, and T. Yamamoto. Preparation of poly(3-



- alkoxythiophene-2,5-diyl)s by organometallic process and doping-undoping behaviors of the polymers. *Chemistry Letters*, (3), 415–418, 1993.
- [48] M. Ueda, Y. Miyaji, T. Ito, Y. Oba, and T. Sone. Synthesis of poly(3-phenyl-2,5-thiophene) by nickel-catalyzed coupling polymerization of 3-phenyl-2,5-dichlorothiophene. *Macromolecules*, 24(10), 2694–2697, 1991.
- [49] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, and K. Kubota. Preparation of pi-conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(para-phenylene), and related polymers using zero valent nickel-complexes - linear structure and properties of the pi-conjugated polymers. *Macromolecules*, 25(4), 1214–1223, 1992.
- [50] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, and K. Osakada. Mechanism of c-c coupling reactions of aromatic halides, promoted by ni(cod)<sub>2</sub> in the presence of 2,2'-bipyridine and pph<sub>3</sub>, to give biaryls. *Journal of Organometallic Chemistry*, 428(1-2), 223–237, 1992.
- [51] Buchholz S. *GIT Fachz. Lab.*, 4, 301ff, 1993.
- [52] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo. *Journal of the American Chemical Society*, 111, 321ff, 1989.
- [53] M. A. Bryant and J. E. Pemperton. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 3629ff, 1991.
- [54] I. Haller. *Journal of the American Chemical Society*, 100, 8050ff, 1978.
- [55] T. Cosgrove, T. M. Obey, and B. Vincent. *J. Colloid Interface Sci.*, 111, 409ff, 1986.
- [56] M. C. Cafe and I. D. Robb. *J. Colloid Interface Sci.*, 86, 411ff, 1982.
- [57] B. W. Greene. *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 144ff, 1971.
- [58] G. Decher and J. D. Hong. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1: consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 46, 321–327, 1991. English Article Jun Makromol Chem-Macromol Symp.

- [59] G. Decher and J. D. Hong. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 2: consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 95(11), 1430–1434, 1991. English Article Nov Ber Bunsen-Ges Phys Chem Chem.
- [60] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 3. consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, 210(1-2), 831–835, 1992. English Article Apr 30 Thin Solid Films.
- [61] G. J. Fleer and J. Lyklema. *Adsorption of Polymers*. 1983.
- [62] F. Th. Hesseling. *Adsorption of Polyelectrolytes from Dilute Solution*, 153ff. 1983.
- [63] O. A. Evers, G. J. Fleer, J. M. H. Scheutjens, and J. Lyklema. *J. Colloid Interface Sci.*, 111, 446ff, 1986.
- [64] G. Decher and J. Schmitt. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 89, 160ff, 1992.
- [65] R. S. Becker, J. Seixas de Melo, Macanita A. L., and F. Elisei. Comprehensive evaluation of the absorption, photophysical, energy transfer, structural, and theoretical properties of alpha-oligothiophenes with one to seven rings. *J. Phys. Chem.*, 100, 18683–18695, 1996.
- [66] G. Decher. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *SCIENCE*, 277(5330), 1232–1237, 1997.
- [67] V. Charlier, A. Laschewsky, B. Meyer, and E. Wischerhoff. Multilayers by adsorption of functional polyelectrolytes. *Macromolecular Symposia*, 126, 105–121, 1998.
- [68] J. Roncali. Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.*, 92, 711–738, 1992.
- [69] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 60(3), 781–850, 1988.
- [70] T. Yamamoto. p-doping of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) with sulfonic acids and oxygen

- related to selfdoping of sulfonated polythiophenes. *Chemistry Letters*, 32(4), 334–335, 2003.
- [71] D. Allard, S. Allard, M. Brehmer, L. Conrad, R. Zentel, C. Stromberg, and J. W. Schultze. Micro- and nanostructuring of oligo- and polythiophenes in two and three dimensions. *Electrochimica Acta*, (im Druck), 2003.
- [72] C. Kranz, G. Wittstock, H. Wohlschläger, and W. Schuhmann. *Elektrochimica Acta*, 42, 3105, 1997.
- [73] M. Brehmer, L. Conrad, L. Funk, and A. Helfer. Soft lithography on block copolymer films. *Abstracts of papers of the american chemical society*, 224, 092–PMSE, Aug 18 2002.
- [74] M. Egen and R. Zentel. Tuning the properties of photonic films from polymer beads by chemistry. *Chem. Mater.*, 14, 2176–2183, 2002.
- [75] J. H. van Esch and B. L. Feringa. Neue funktionelle Materialien aus selbstorganisierten organischen Gelen: vom Zufall zur Planung. *Angew. Chem.*, 112(13), 2351–2354, 2000.
- [76] F. Schoonbeek, J. van Esch, B. Wegewijs, D. B. A. Rep, M. P. De Haas, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg, and B. L. Feringa. *Angew. Chem.*, 111, 1486–1490, 1999.
- [77] J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, and D. Haarer. *Adv. Mater.*, 8, 815ff, 1996.
- [78] S. Gronowitz, Cederlund B., and A.-B. Hörnfeldt. *Chemica Scripta*, 5, 217ff, 1974.
- [79] H. E. Katz, J. G. Laquindanum, and A. J. Lovinger. Synthesis, solubility, and field-effect mobility of elongated and oxa-substituted  $\alpha,\omega$ -dialkyl thiophene oligomers. extension of polar intermediate synthetic strategy and solution deposition on transistor substrates. *Chem. Mater.*, 10, 633ff, 1996.
- [80] *Organikum*, 21. Auflage, 570ff.
- [81] E. Wischerhoff. Dissertation. *Universität Mainz*, 1994.
- [82] D. W. Roberts and Williams D. L. *Tetrahedron*, 43, 1027, 1987.

- [83] A. K. Bose and B. Lal. Facile replacement of hydroxyl by halogen with inversion - steroids. *Tetrahedron Letters*, (40), 3937–3940, 1973. English Article Tetrahedron Lett.
- [84] Ralf Mruk. Persönliche Mitteilung.
- [85] *Organikum*, 18. Auflage, 196f.
- [86] *Organikum*, 21. Auflage, 655f. 2001.
- [87] M. Kumada, K. Tamao, and K. Sumitani. Phosphine-nickel complex catalyzed cross-coupling of grignard- reagents with aryl and alkenyl halides - 1,2-dibutylbenzene. *Organic Syntheses*, 50-9, 407–411, 1988. English Article Org Synth.

# Publikationen

1. D. Allard, S. Allard, M. Behl, M. Brehmer, L. Conrad, and R. Zentel. Synthesis and patterning of organic semiconducting materials. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204:F42–F44, 2003.
2. M. Brehmer, L. Funk, L. Conrad, D. Allard, and P. Theato. Polyelectrolytes on block copolymer surfaces. *Macromolecular Symposia to the 9th Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes*, 2003 (in press)
3. M. Brehmer, L. Conrad, L. Funk, D. Allard, P. Theato, and A. Helfer. Soft lithography on block copolymer films. *ACS Book on Symposium: Polymers for Micro- and Nano-electronics*, 2003 (in press).
4. D. Allard, S. Allard, M. Brehmer, L. Conrad, R. Zentel, C. Stromberg, and J. W. Schultze. Micro- and nanostructuring of oligo- and polythiophenes in two and three dimensions. *Electrochimica Acta*, 2003 (in press).