

**SYNTHESE UND STRUKTURIERUNG VON  
FUNKTIONALISIERTEN OLIGOTHIOPHENEN**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

**Sybille Allard**  
geboren in Koblenz

Mainz 2002

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. R. Zentel in der Zeit vom Mai 1998 bis August 2002 am Institut für Materialwissenschaften der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal und am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Dekan: Prof. Dr. H. Meier

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><i>Einleitung</i></b>	<b>5</b>
<b>1.1</b>	<b>Organische Halbleiter</b>	<b>5</b>
1.1.1	Leitfähige Polymere	5
1.1.2	Polythiophene	11
1.1.3	Oligomere Halbleiter	13
1.1.4	Synthese von Oligothiophenen	14
<b>1.2</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>17</b>
<b>1.3</b>	<b>Organische Leuchtdioden</b>	<b>20</b>
1.3.1	Anwendung von organischen Leuchtdioden in Flüssigkristalldisplays	26
<b>1.4</b>	<b>Strukturierungsmethoden</b>	<b>30</b>
<b>2</b>	<b><i>Aufgabenstellung</i></b>	<b>39</b>
<b>3</b>	<b><i>Allgemeiner Teil</i></b>	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Synthesekonzept</b>	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der methacrylat-funktionalisierten Oligomere</b>	<b>43</b>
<b>3.3</b>	<b>Polymerisation der Methacrylate</b>	<b>48</b>
<b>3.4</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der t-BOC-funktionalisierten Oligomere</b>	<b>50</b>
<b>3.5</b>	<b>Optische Eigenschaften der Oligomere und der Polymethacrylate</b>	<b>54</b>
<b>3.6</b>	<b>Elektrochemische Charakterisierung</b>	<b>66</b>

<b>3.7</b>	<b>Strukturierung der Materialien</b>	<b>69</b>
3.7.1	Thermogravimetrische Verfolgung der Abspaltung der t-BOC-Schutzgruppe	69
3.7.2	Strukturierung der methacrylatfunktionalisierten Oligomere	78
<b>3.8</b>	<b>Orientierung von Flüssigkristallen</b>	<b>94</b>
<b>3.9</b>	<b>Herstellung einer Opalreplika</b>	<b>98</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>102</b>
<b>4.1</b>	<b>Verwendete Chemikalien und Geräte</b>	<b>102</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthese der methacrylat-funktionalisierten Oligomere</b>	<b>105</b>
4.2.1	2,2'-Bithiophen 6	105
4.2.2	2-Thiophen-3-yl-ethanol 1	106
4.2.3	Essigsäure-2-(2,5-dibromo-thiophen-3-yl)-ethylester 2	107
4.2.4	2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl-) ethanol 3	108
4.2.5	Methacrylsäure-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester 4	109
4.2.6	Essigsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester 8	110
4.2.7	2-(5-Bromthiophen-2-yl)-ethanol 9	111
4.2.8	Methacrylsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester 10	112
4.2.9	2-Tributylstannylthiophen 5	113
4.2.10	[2,2']-Bithiophen-5-yl-tributylstannan 7	114
4.2.11	2,5-Bis-tributylstannylthiophen 11	115
4.2.12	5,5'-Bis-tributylstannyl-[2,2']-bithiophen 12	116
4.2.13	Methacrylsäure-2-([2,2';5',2'']terthiophen-3'-yl)-ethylester 17	117
4.2.14	Methacrylsäure-2-([2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''']quinguethiophen-3''-yl)-ethylester 18	118
4.2.15	2-Methacrylsäure-2-{5''-[2-(2-methacryloyloxy)-ethyl]-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl}}-ethylester 19	119
4.2.16	2-Methacrylsäure-2-{5''''-[2-(2-methacryloyloxy)-ethyl]-[2,2';5',2'';5''',2''''']quaterthiophen-5-yl}-ethylester 20	121

---

<b>4.3</b>	<b>Synthese der t-BOC-funktionalisierten Oligomere</b>	<b>122</b>
4.3.1	Carbonsäure-tert.-butylester-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)- ethylester 16	122
4.3.2	Carbonsäure-tert.-butylester-2-[2,2';5',2";5",2'';5''',2'''']- quinquethiophen-3"-yl-ethylester 23	123
4.3.3	Carbonsäure-4-bromphenylester-tert.-butylester 15	124
4.3.4	Carbonsäure-tert.-butylester-4-[5'-(4-tert-butoxycarbonyloxy-phenyl)- [2,2']bithiophenyl-5-yl]-phenylester 21	125
4.3.5	5-Brom-2,2'-bithiophen 6a	126
4.3.6	[2,2';5',2'']-Terthiophen 13	127
4.3.7	5,5''-Bis(tributylstannyl)-[2,2';5',2'']-terthiophen 14	128
4.3.8	Carbonsäure-tert.-butylester- 4-[5'-(4-tert-butoxycarbonyloxy-phenyl)- [2,2';5',2'']terthiophen-5-yl]-phenylester 22	129
<b>4.4</b>	<b>Polymerisation der methacrylatfunktionalisierten Verbindungen</b>	<b>130</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Organische Halbleiter

### 1.1.1 Leitfähige Polymere

Lange Zeit galten Polymere als Isolatoren, bis zur Entdeckung von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa im Jahr 1976, daß durch geeignete Dotierung leitfähiges trans-Polyacetylen erhalten werden kann [1]. Typische Beispiele von leitfähigen Polymeren sind in Abbildung 1 dargestellt.

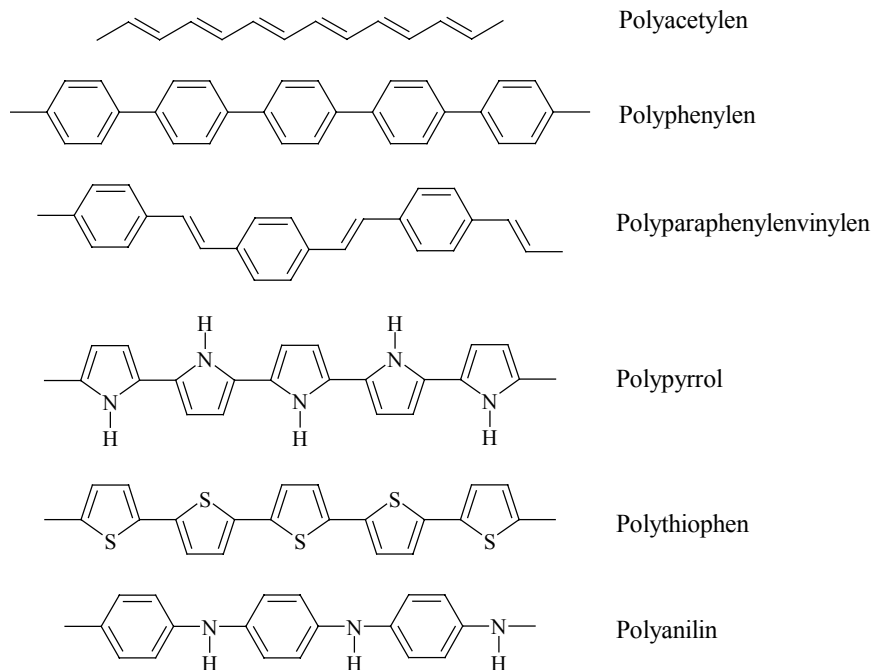


Abbildung 1: Beispiele für leitfähige Polymere

Voraussetzung für die Leitfähigkeit von Polymeren ist die Konjugation [2]. Durch die  $sp^2p_z$ -Hybridisierung steht formal ein ungepaartes Elektron pro Kohlenstoffatom zur Verfügung. Diese  $\pi$ -Elektronen können im Molekül delokalisiert werden. Die Delokalisation ist bei Raumtemperatur und im undotierten Zustand jedoch behindert durch das Alternieren der kurzen Doppel- und langen Einfachbindungen im Polymer, was zur sogenannten Peierls-Verzerrung führt (Abb. 2). Betrachtet man Polyacetylen im „metallischen Zustand“, so sind die Elektronen delokalisiert und es existiert ein Orbitalband. Im nichtmetallischen Polyacetylen kommt es jedoch durch die alternierenden Bindungen zu einer Aufspaltung in ein bindendes  $\pi$ -Band (Valenzband) und ein antibindendes  $\pi^*$ -Band (Leitungsband). Die entstandene Bandlücke kann wie in allen Halbleitern durch Temperaturerhöhung überwunden werden. Bei der sogenannten Peierls- Temperatur  $T_p$  können Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden, die Bandlücke wird aufgehoben und es findet der Übergang vom nichtleitenden in den leitenden Zustand statt. Die Peierls- Temperatur ist also proportional zur Energie der Bandlücke  $E_g$ . Für Polyacetylen ist  $E_g = 1,7$  eV. Wenn man berücksichtigt, daß 1 eV einer Temperatur von 10.000 K entspricht, Polyacetylen sich jedoch bei ca. 920 K zersetzt [3], erkennt man, daß es in der Praxis unmöglich ist, den metallischen Zustand durch Temperaturerhöhung zu erreichen.

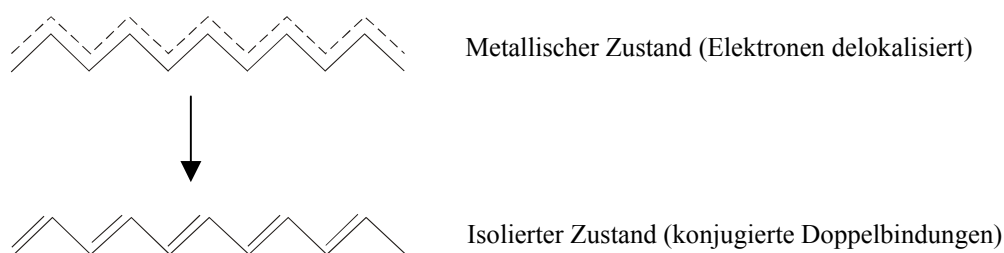


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Peierls-Übergangs vom leitenden in den nichtleitenden Zustand [4]



Der Übergang vom nichtleitenden in den leitenden Zustand kann jedoch auch durch die Einführung von Konjugationsdefekten in das strikt alternierende System - das Dotieren erreicht werden. Konjugationsdefekte treten auch in undotierten Polymeren auf. Es handelt sich dabei um sogenannte Domänengrenzen, an denen eine Konjugationsumkehr stattfindet. Für Polyacetylen, in dem der Grundzustand entartet ist, bezeichnet man die Konjugationsdefekte als Solitonen.

Die den Solitonen entsprechenden elektronischen Zustände sind nichtbindend und liegen genau in der Mitte der Bandlücke (engl. „midgap state“). Man unterscheidet neutrale (Radikale), positive (Kationen) und negative (Anionen) Solitonen. Bei neutralen Solitonen ist der Zustand einfach besetzt. Ein neutrales Soliton besitzt keine Ladung, aber einen Spin (Abb. 3a). Geladene Solitonen entsprechen unbesetzten oder doppelt besetzten Zuständen (Abb. 3b). Sie besitzen eine Ladung, jedoch keinen Spin.

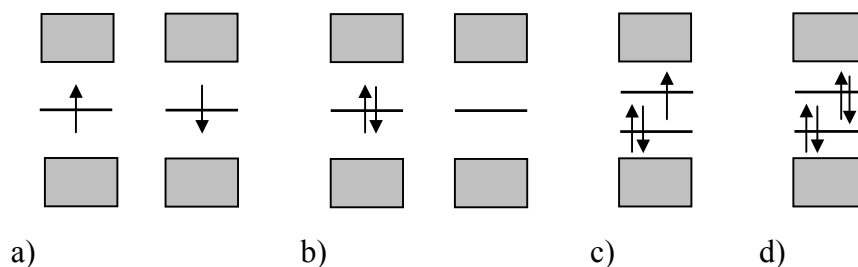


Abbildung 3: elektronischer Zustand a) des neutralen Solitons, b) des negativen (links) und des positiven Solitons; c) des Polarons; d) des Bipolarons

In Abbildung 4 sind die Solitonen in Polyacetylen und in Polyphenylen einander gegenübergestellt. Man erkennt in dieser Darstellung auch, daß in Polyphenylen als mögliche Zustände der Benzoide und der Chinoide auftreten, die nicht die gleiche Energie besitzen, der Grundzustand also nicht entartet ist. Dies erklärt die Bildung von Doppeldefekten in Polyphenylen und anderen Polymeren mit aromatischer Struktur. Wird ein Soliton gebildet, so trennt es Domänen unterschiedlicher Energie. Um diesen

Energieunterschied auszugleichen, wird das Soliton an das Ende des Polymers gezwungen, wobei die chinoiden Bereiche in benzoide umgewandelt werden. Dies ist in Abbildung 3 durch den Pfeil angedeutet. Daher treten in Polymeren mit nicht-degeneriertem Grundzustand stets Doppeldefekte auf, sogenannte Polaronen und Bipolaronen.

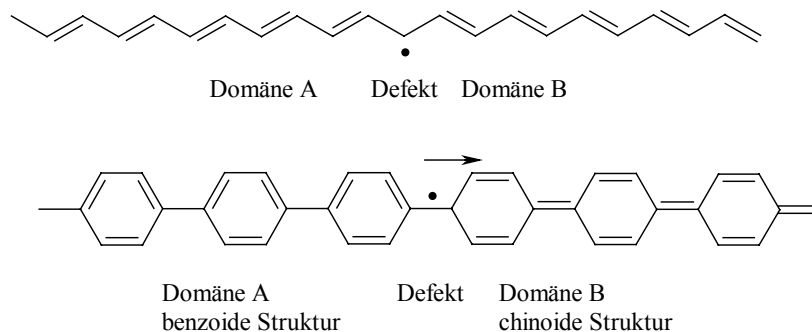


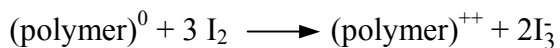
Abbildung 4: Soliton in Polyacetylen und in Polyphenylen; in Polyphenylen sind die beiden Domänen nicht energiegleich

Ein Polaron wird aus einem geladenen und einem ungeladenen Soliton gebildet. Deren Zustände hybridisieren und bilden einen bindenden und einen nichtbindenden Zustand innerhalb der Bandlücke [5] (Abb. 3c). Polaronen besitzen somit sowohl eine Ladung als auch einen Spin (Radikalkationen bzw. Radikalanionen). Analog entsteht ein Bipolaron aus zwei geladenen Solitonen (Abb. 3d). Bipolaronen sind somit doppelt geladen, besitzen jedoch keinen Spin (Dikationen bzw. Dianionen). Sie treten in hochdotierten Polymeren mit nichtentartetem Grundzustand auf.

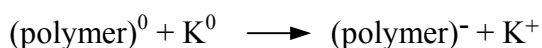
Die Induktion von Konjugationsdefekten erfolgt stets durch die Bildung von Soliton-Antisoliton-Paaren. Konjugationsdefekte können auf verschiedene Arten eingeführt werden [6]:

- (1) Chemisches Dotieren
- (2) Elektrochemisches Dotieren
- (3) Photoanregung
- (4) Ladungsträgerinduktion an der Grenzfläche Metall- Polymer

(1) Beim chemischen Dotieren wird in einem Redoxprozeß Ladung auf das Polymer übertragen durch Oxidation (p-Dotierung) bzw. Reduktion (n-Dotierung) des Polymers. Bei der p-Dotierung dienen als Dotierungsmittel Oxidationsmittel wie Jod oder  $\text{AsF}_5$ , die in der Gasphase auf das Polymer wirken:



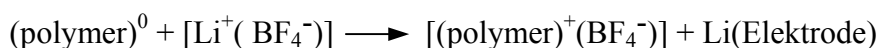
Für die n-Dotierung werden Alkalimetalle als Reduktionsmittel verwendet:



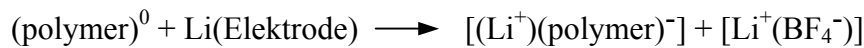
Die chemische Dotierung ist einfach durchführbar, aber schwierig zu kontrollieren, da für den Dotierungsgrad sowohl die Menge des Dotierungsmittels als auch die Dauer der Dotierung eine wichtige Rolle spielen.

(2) Bei der elektrochemischen Dotierung spielt die Elektrode die Rolle des Ladungsüberträgers auf das Polymer, während gleichzeitig Ionen aus dem Elektrolyten zum Ladungsausgleich in das Polymer diffundieren.

p-Dotierung:



n-Dotierung:



Der Grad der Dotierung wird durch die angelegte Spannung bestimmt. Es ist aber auch möglich, den Dotierungsgrad bei einer festen Spannung durch die Wahl der Reaktionszeit zu variieren.

(3) Die Dotierung kann auch durch Photoanregung erfolgen. Es werden Elektronen vom  $\pi$ -Band in das  $\pi^*$ -Band angehoben und damit Elektron-Loch-Paare erzeugt. Diese Ladungen können sich nun im Polymer bewegen und die sogenannte Photoleitfähigkeit entsteht.

(4) Wird ein leitfähiges Polymer zwischen zwei Metallelektroden eingeschlossen, deren Austrittsarbeit der Energie des  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Bandes des Polymeren entspricht, so können durch das Anlegen von Spannung Löcher und Elektronen in das Polymer induziert werden (Abb. 5). Die Leitfähigkeit des Polymeren bleibt aufrechterhalten, solange die Spannung angelegt ist. Treffen Elektronen und Löcher aufeinander, so können sie unter Lichtemission rekombinieren. Auf diesem Prinzip basiert die Funktion polymerer Leuchtdioden (LEDs).

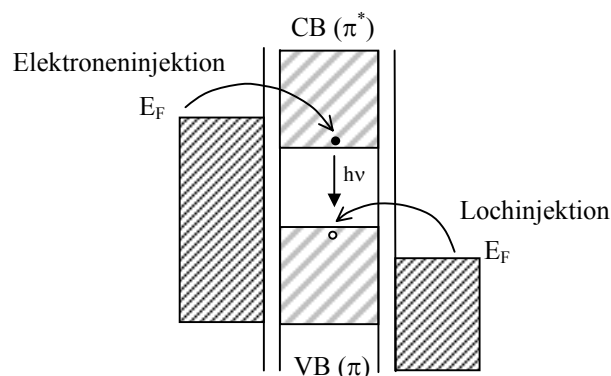


Abbildung 5: Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren an der Grenzfläche Metall-Polymer

In hochdotiertem Polyacetylen wird die Leitfähigkeit erzeugt durch die Ausbildung von Soliton-Bändern, die mit dem Valenz- und dem Leitungsband überlappen, so daß ein Übertritt der Elektronen möglich wird. In hochdotiertem und orientiertem Polyacetylen kann eine Leitfähigkeit von  $10^5 \text{ Scm}^{-1}$  erreicht werden [2].

In leichtdotiertem Polyacetylen und in den meisten anderen leitfähigen Polymeren beruht die Leitfähigkeit auf einem Hüpfprozeß. Die geladenen Solitonen im Polymer sind durch das elektrische Feld der Gegenionen (z. B.  $\text{I}_3^-$ ) an ihrem Platz gehalten. Trifft ein neutrales Soliton auf ein geladenes Soliton, so können Elektronen zwischen den Bandlückenzuständen der Solitonen wechseln und so zu der Leitfähigkeit beitragen.

### 1.1.2 Polythiophene

Polythiophene können elektrochemisch und chemisch hergestellt werden. Hier soll nur auf die chemischen Methoden eingegangen werden.

Die ersten Polythiophensynthesen wurden 1980 zur gleichen Zeit von T. Yamamoto [7] und von J. W.-P. Lin und L. D. Dudek [8] veröffentlicht. Bei der Yamamoto-Route handelt es sich um eine Erweiterung der Kumada-Kupplung [9], bei der Grignard-Verbindungen mit Halogenverbindungen unter Nickel(II)-Katalyse gekuppelt werden. Yamamoto verwendete Nickel(bipyridin)chlorid als Katalysator zur Umsetzung der Monogrignardverbindung von 2,5-Dibromthiophen. Es entsteht ein Polymer mit einer Grignard- und einer Brom-Endgruppe. Als Katalysator kann außerdem Bis-(diphenylphosphinopropan)nickeldichlorid verwendet werden. Lin und Dudek setzten Acetylacetonate von Nickel, Cobalt oder Eisen als Katalysatoren ein. Neben den Dibromverbindungen ist auch die Kupplung von Dijodthiophenen möglich [10].

Dihalogenothiophene können polymerisiert werden in einer Dehalogenierungsreaktion unter Verwendung von Nickel(0)-Katalysatoren [11], meist  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  mit Triphenylphosphin.

Da ein Hauptproblem der Polythiophene ihre geringe Löslichkeit ist, werden häufig Alkylthiophene polymerisiert. Für die ersten Synthesen von Polyalkylthiophenen wurde die Kumada-Kupplung von Dijodalkylthiophenen mit Bis-(diphenylphosphinopropan)nickel-dichlorid als Katalysator verwendet [12].

Die oxidative Kupplung von Alkylthiophenen wurde 1986 von K. Yoshino und R. Sugimoto eingeführt [13] und stellt eine sehr einfache Methode zur Synthese von Polythiophenen dar. Als Oxidationsmittel können Eisen(III)-chlorid, Molybdänchlorid oder Rutheniumchlorid eingesetzt werden, wobei meist das Eisen(III)-chlorid verwendet wird.

Polythiophene sind p-Halbleiter, d. h. sie können durch Oxidation dotiert werden. In regioregulären dotierten Polyalkylthiophenen wurden Leitfähigkeiten von  $1000 \text{ Scm}^{-1}$  gemessen [14].

### 1.1.3 Oligomere Halbleiter

Halbleitende Oligomere stellen Ausschnitte aus den in Abb. 1 gezeigten Polymeren dar, können aber auch verzweigt oder ringförmig sein. Beispiele für leitfähige Oligomere sind in Abbildung 6 gezeigt. Sie können als aktive leitfähige Materialien eingesetzt werden, zum Beispiel in Transistoren oder Leuchtdioden.

Sie dienen außerdem als Modellsubstanzen zur Charakterisierung von Polymeren und zur Entwicklung neuer Syntheserouten [15]. Dabei spielt ihre verglichen mit Polymeren leichtere Reinigung und die Möglichkeit der Synthese definierter Strukturen eine große Rolle.

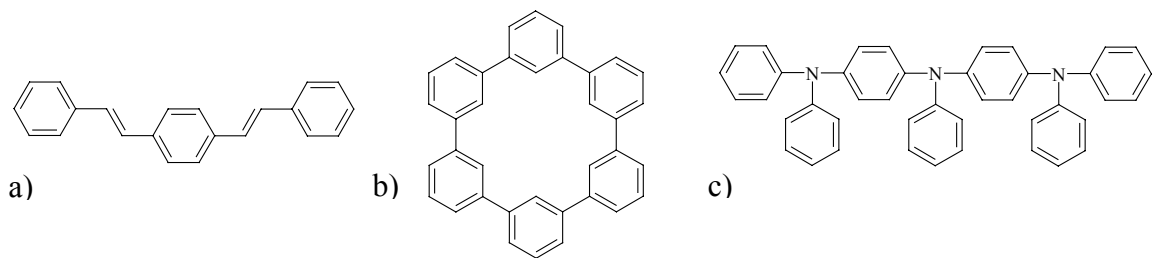


Abbildung 6: Beispiele für leitfähige Oligomere: a) Bisstilben, ein Oligo-(p-phenylenvinyl); b) Sexi-m-phenylen; c) N-phenyl-substituiertes Oligoanilin

Die Oligomere werden meist durch metallkatalysierte Kupplungsreaktionen synthetisiert. Einige dieser Methoden werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 1.1.4 Synthese von Oligothiophenen

Oligothiophene (z.B. [2,2';5',2'']-Terthiophen und seine Derivate) kommen in der Natur in Pflanzen der Familien Compositae und Asteraceae vor und können aus diesen isoliert werden [16], [17], [18]. Sie sind in der Biologie und der Biochemie vor allem wegen ihrer phototoxischen Wirkung von Interesse [19].

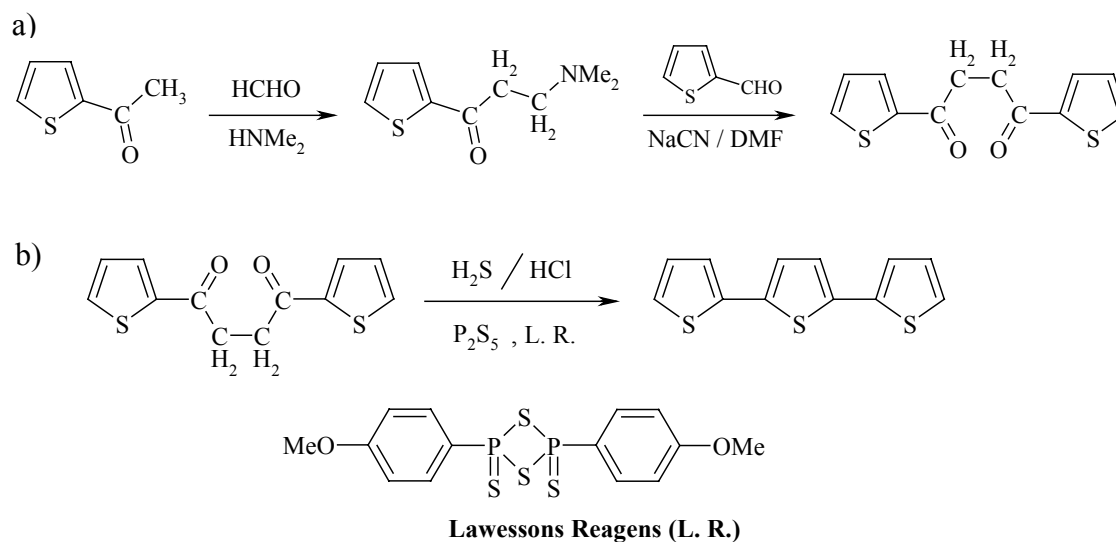


Abbildung 7: Synthese von Oligothiophenen durch Cyclisierung von 1,4-Diketonen:  
a) Synthese von 1,4-Diketonen; b) Cyclisierung

Oligothiophene können durch die Cyclisierung von 1,4-Diketonen mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure synthetisiert werden (Paal-Knorr-Synthese [20]). Anstatt Schwefelwasserstoff können auch Phosphorpentasulfid oder das Lawessons Reagens verwendet werden [21], [22] (Abb. 7b). Die 1,4-Diketone können auf verschiedenen Wegen erhalten werden, z. B. durch die Mannich-Reaktion von 2-Acetylthiophen mit Formaldehyd und Dimethylamin und anschließende Umsetzung der erhaltenen Mannich-



Base in einer Stetter-Reaktion mit dem Cyanhydrin von Thiophencarbaldehyd (Abb. 7a).

Größere Bedeutung hat jedoch die Synthese durch metallkatalysierte Kupplungsreaktionen. Sie verlaufen alle über einen ähnlichen Katalysemechanismus (Abb. 8) [23]. Er verläuft in drei Schritten: Im ersten Schritt (a) wird eine Verbindung  $R^1X$  in einer oxidativen Addition in einen Übergangsmetallkomplex  $TML_n$  eingeführt. Bei R handelt es sich um eine ungesättigte oder aromatische Verbindung, z. B. Thiophen, X ist meist ein Halogen. Im zweiten Schritt (b), der Transmetallierung, lagert sich aus einer Verbindung  $R^2M$  der organische Rest  $R^2$  unter Abspaltung von  $MX$  an den Übergangsmetallkomplex an. Schließlich wird im dritten Schritt (c) die Verbindung  $R^1R^2$  aus dem Komplex reaktiv eliminiert.

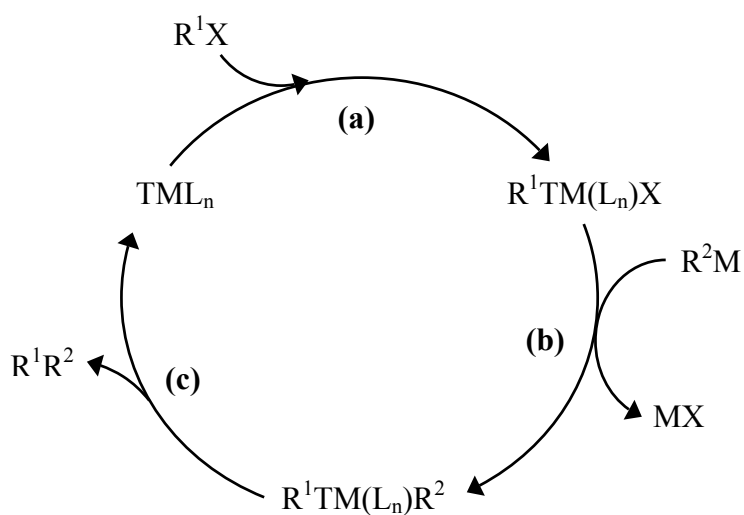


Abbildung 8: Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen

Eine sehr einfache und effektive Methode zur Synthese unsubstituierter und alkylsubstituierter Oligothiophene ist die Kumada-Kupplung [24]. Magnesium-Grignard-Verbindungen werden mit Halogenverbindungen unter Verwendung von Nickel(II)-Katalysatoren (meist Bis-(diphenylphosphinopropan)nickeldichlorid) umgesetzt. Für die Synthese von Oligothiophenen führt die Reaktion zu hohen Ausbeuten, ist jedoch nicht durchführbar bei Edukten mit Hydroxy- oder Carbonylseitengruppen. Aufgrund ihrer einfachen Durchführbarkeit ist die Kumada-Kupplung trotzdem die am häufigsten angewendete Synthesemethode zur Darstellung von Oligothiophenen.

Die Kupplung von Organozinnverbindungen und Halogenverbindungen mit Palladium(0)-Katalysatoren wurde 1978 von D. Milstein und J. K. Stille [25], [26] eingeführt und wird auch für die Synthese von Oligothiophenen eingesetzt. Als Katalysatoren dienen meist Palladiumkatalysatoren mit Triphenylphosphinliganden. Die Organozinnverbindungen zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit aus. Sie können auf vielen verschiedenen Wegen erhalten werden und sind leicht zu reinigen. Eine Schwierigkeit ergibt sich aus der geringen Reaktivität der Organozinnverbindungen. Die Reaktionen müssen bei Temperaturen von 105 °C und darüber durchgeführt werden [27], was häufig zur Polymerisation als Nebenreaktion führt. Die Reaktionen können beschleunigt werden durch die Verwendung von Katalysatoren mit Triphenylarsin- oder Triphenylfuryl-Liganden [28]. Die Stille-Reaktion führt zu geringeren Ausbeuten als die Kumada-Kupplung, ist aber tolerant gegenüber vielen Seitengruppen (z. B. Carbonyl-, Hydroxy-, Nitro- oder Cyanogruppen) und wird deshalb bevorzugt zur Synthese substituierter Oligothiophene eingesetzt [29].

Ein Problem der Stille-Reaktion stellt die Giftigkeit der für die Synthese der Zinnorganyle häufig eingesetzten Trimethylzinnverbindungen dar. Diese können zwar durch die weniger giftigen aber auch unreaktiveren Tributylverbindungen ersetzt werden, jedoch wird die Suzuki-Kupplung häufig der Stille-Kupplung vorgezogen [30]. Für die Suzuki-Kupplung werden Organoborverbindungen mit Halogenverbindungen - meist Bromverbindungen - zur Reaktion gebracht [31]. Als Katalysatoren werden wie

bei der Stille-Reaktion Palladium(0)-Katalysatoren verwendet, allerdings unter Zusatz von Basen. Die Organoborverbindungen sind reaktiver als Organozinnverbindungen. Ebenso wie die Stille-Kupplung toleriert die Suzuki-Kupplung eine Vielzahl von Substituenten. Die Reaktionen werden bei 100 Grad durchgeführt, bei Verwendung spezieller Katalysatoren auch darunter [32], und führen zu hohen Ausbeuten. Das größte Problem stellt meist die Synthese der bororganischen Verbindungen dar, für die es weniger Syntheserouten als für die Zinnorganyle gibt.

## 1.2 Anwendungen

Leitfähige Polymere und Oligomere finden Anwendung in Solarzellen, Feldeffekttransistoren und Leuchtdioden. Da mit dem Begriff Feldeffekttransistor die Anwendung in den sogenannten „Plastic Electronics“ verbunden ist, soll im Folgenden der Aufbau und die Anwendung von Feldeffekttransistoren genauer erläutert werden. Die Anwendung von leitfähigen Verbindungen in Leuchtdioden wird in Kapitel 1.3 beschrieben.

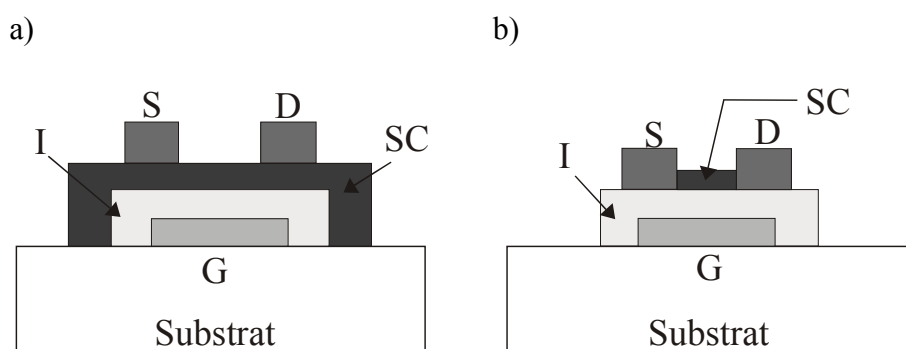


Abbildung 9: Schematischer Aufbau von Feldeffekttransistoren: a) Invertierte gestaffelte Anordnung: Der Halbleiter befindet sich in einer Schicht unterhalb von Source und Drain; b) Invertierte coplanare Anordnung: Der Halbleiter befindet sich zwischen Source und Drain; G: Gate, I: Isolator, SC: Halbleiter, S: Source, D: Drain

Bei den Feldeffekttransistoren basierend auf organischen Halbleitern handelt es sich um sogenannte „Metal- Insulator- Semiconductor“-Feldeffekttransistoren (MISFETs). Für den Aufbau von MISFETs können viele verschiedene Bauprinzipien verwendet werden. In Abbildung 9 sind die beiden für organische FETs am häufigsten verwendeten Prinzipien gezeigt [33]. Sie bestehen beide aus einer sogenannten invertierten Anordnung, in der das Gate (G) sich unterhalb der Isolator (I)- und der Halbleiterschicht (SC) befindet. Auf dem Gate ist eine Isolatorschicht aufgebracht. Bei der gestaffelten Anordnung in Abbildung 9a befindet sich darüber die Halbleiterschicht, auf der die Elektroden Source (S) und Drain (D) aufgebracht sind. Diese bestehen meist aus Gold. Bei der coplanaren Anordnung in Abbildung 9b befinden sich Source und Drain direkt auf der Isolatorschicht und schließen den Halbleiter ein.

Wird an der Drain-Elektrode eine Spannung angelegt, so werden in den Halbleiter Ladungsträger injiziert. Dabei handelt es sich bei den meisten organischen Halbleitern um Löcher. Diese sammeln sich durch das Anlegen einer negativen Spannung an der Gate-Elektrode an der Grenzfläche Halbleiter/Isolator und bilden dort einen leitenden Kanal. Zwischen Drain und Source fließt ein Strom, der an der Source-Elektrode abgegriffen werden kann.

Für eine gute und schnelle Leitung zwischen den Elektroden sollte der Halbleiter eine hohe Feldeffektbeweglichkeit besitzen, für praktische Anwendungen sollte sie mindestens  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  betragen [34]. Gleichzeitig darf seine Leitfähigkeit nicht zu hoch sein, um einen möglichst großen Unterschied zu erreichen zwischen dem Strom  $I_{\text{on}}$ , der bei angelegter Gatespannung zwischen Source und Gate fließt, und dem Strom  $I_{\text{off}}$ , der ohne die angelegte Gatespannung fließt [35]. In amorphen leitfähigen Polymeren kann die Feldeffektbeweglichkeit durch Dotieren erhöht werden. Gleichzeitig wird aber aufgrund der fehlenden Korngrenzen auch ihre Leitfähigkeit erhöht. In leitfähigen Oligomeren dagegen hängt die Feldeffektbeweglichkeit nur von dem Grad der Reinheit ab, da Verunreinigungen als Fallen für die Ladungsträger wirken. Da in Oligomeren der Ladungstransport an den Korngrenzen behindert wird, sind sie im undotierten Zustand

schlechte Leiter. Sie sind daher für die Verwendung in Feldeffekttransistoren besonders gut geeignet. In Tabelle 1 sind einige Beispiele für leitfähige Polymere und Oligomere, die in Feldeffekttransistoren als Halbleiter eingesetzt werden, gezeigt. Es ist jedoch zu beachten, daß das Verhältnis  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  von der angelegten Gate-Spannung abhängt, und diese Werte daher nicht miteinander vergleichbar sind.

*Tabelle 1: Beispiele für organische Verbindungen, die in Feldeffekttransistoren eingesetzt werden [36]*

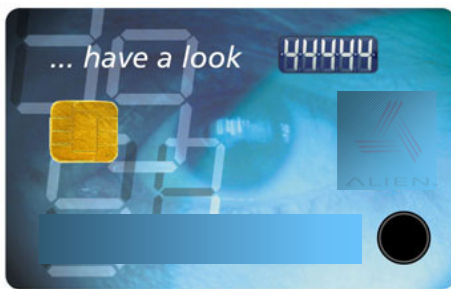
Verbindung (Aufbringungsart*)	Jahr	Ladungsträger- beweglichkeit [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
Polythiophen (s)	1986	$10^{-5}$	$10^3$
Polyacetylen (s)	1988	$10^{-4}$	$10^5$
Poly(3-hexylthiophen) (s)	1998	0,1	$>10^6$
Pentacen (v)	1997	1,5	$10^6$
Dihexyl-anthradithiophen	1998	0,15	k. A.

\* v: Aufbringung durch Sublimation, s: Aufbringung aus Lösung

Die organischen Feldeffekttransistoren können mit anorganischen Feldeffekttransistoren im Vergleich der Werte für die Feldeffektbeweglichkeit und das Verhältnis  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  nicht konkurrieren. Die Verwendung von organischen Halbleitern und Isolatoren in Feldeffekttransistoren bietet jedoch den Vorteil einer kostengünstigen und schnellen Fabrikation, da die organischen Verbindungen meist durch Spincoating aufgebracht werden können. Sie können so zum Bau von elektronischen Anzeigeelementen in Preisschildern oder Geldkarten dienen. In Abbildung 10a ist ein Beispiel für eine

Smartcard mit LED-Anzeige gezeigt. Werden Polymere als Substrate verwendet, so können auch Bauteile für flexible Displays realisiert werden. Zum Beispiel werden in Displays basierend auf e-Ink-Technologie einzelne Pixel über eigene Transistoren angesteuert [37]. In Abbildung 10b ist ein solches flexibles Display gezeigt.

a)



b)

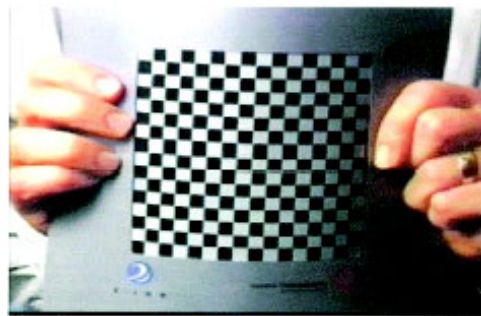


Abbildung 10: Beispiele für den Einsatz von organischen Transistoren: a) Smartcard mit LED-Anzeige; b) elektronisches Display basierend auf e-Ink-Technologie

In den meisten organischen FETs bestehen die Elektroden aus ITO (Gate-Elektrode) und Gold (Source und Drain) [36], [38]. Es ist aber auch möglich, die Elektroden aus leitfähigen Polymeren herzustellen [39], [40]. Die Polymere müssen dazu mit geeigneten Methoden strukturiert werden, von denen einige in Kapitel 1.4 vorgestellt werden.

### 1.3 Organische Leuchtdioden

Unter Elektrolumineszenz versteht man die Emission von Licht aus Halbleitern, nachdem diese durch das Anlegen eines elektrischen Feldes angeregt wurden. Dieses Phänomen wird in Leuchtdioden genutzt zur Umwandlung von elektrischer Energie in Licht. Das Prinzip einer Einsicht-OLED wurde in Kapitel 1.1.1 bereits gezeigt. Eine Halbleiterschicht wird zwischen zwei Elektroden eingeschlossen. Die Anode, meist Gold oder Indiumzinnoxid (ITO), besitzt eine hohe Austrittsarbeit, die möglichst der

Ionisierungsenergie des aktiven Materials entspricht, und injiziert positive Ladungen in das HOMO des Halbleiters. Als Kathode wird ein Material mit niedriger Austrittsarbeit gewählt, das negative Ladungen in das LUMO des Halbleiters injiziert. Die Austrittsarbeit der Elektrode sollte der Elektronenaffinität des halbleitenden Materials möglichst ähnlich sein. Man verwendet meist Aluminium, Calcium oder Magnesium. Die injizierten Elektronen und Löcher bilden Paare, sogenannte Exzitonen. Diese besitzen entweder entgegengesetzte Spins und bilden ein Singulett, oder sie besitzen parallele Spins und bilden ein Triplett. Elektrolumineszenz entsteht durch die mit Strahlung verbundene Relaxation von Singulett-Exzitonen vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand. Die Farbe des emittierten Lichts wird durch die Größe der Bandlücke des Halbleiters bestimmt nach der Gleichung  $E = h\nu$  (mit E: Energie der Bandlücke, h: Planck'sches Wirkungsquantum,  $\nu$ : Frequenz des Lichts).

Leuchtdioden gibt es seit den 60er Jahren. In anorganischen Leuchtdioden besteht das halbleitende Material entweder aus Verbindungen von Elementen der III. und V. Gruppe des Periodensystems (z. B. GaAs) oder aus Verbindungen von Elementen der II. und VI. Gruppe (z. B. ZnS dotiert mit Mn). Während die LEDs basierend auf III-V-Elementen aus Einkristallen bestehen und daher nur für kleine Displays oder großflächige Displays mit geringer Auflösung verwendet werden, können die LEDs bestehend aus II-VI-Elementen für den Bau großflächiger Displays verwendet werden, da sie aus dünnen amorphen Filmen aufgebaut sind [41]. Sie werden mit Wechselspannung oberhalb 100 V betrieben.

Anorganische LEDs zeichnen sich durch einen hohen Wirkungsgrad sowie durch eine hohe Lebensdauer (ca. 100000 Stunden) aus. Nachteilig wirken sich jedoch die komplizierte Herstellung und die damit verbundenen hohen Kosten aus. Für den Einsatz in transportablen Geräten ist außerdem ein Betrieb bei Gleichspannung zwischen 1V und 20 V erforderlich.

Durch die Verwendung organischer Halbleiter können mit weniger aufwendigen Verfahren kostengünstig großflächige Displays hergestellt werden. Außerdem ist die Verwendung flexibler Substrate möglich.

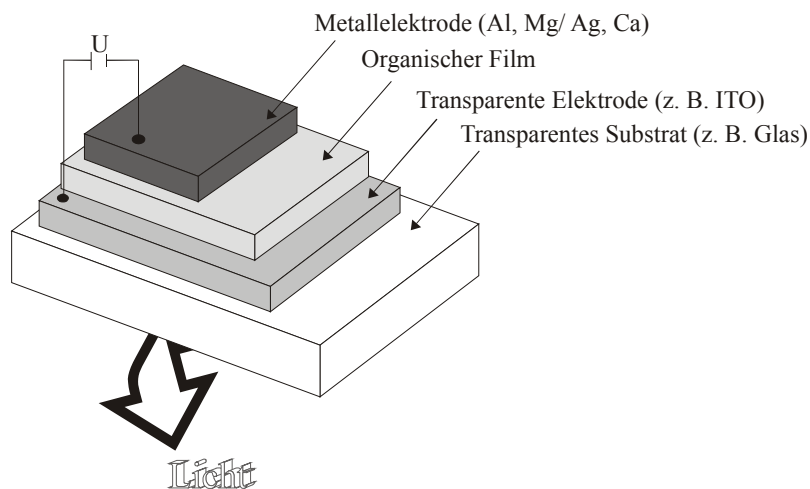


Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED

Bereits in den 50er Jahren wurde Elektrolumineszenz in mit Farbstoff gefüllten Cellulosefilmen entdeckt. In den sechziger Jahren berichteten M. Pope et al. von Elektrolumineszenz in Anthracen-Einkristallen [42]. Sehr hohe Spannungen (400 - 2000 V) waren notwendig zum Betrieb dieser Leuchtdioden, flächige Applikationen noch nicht möglich. Interessant wurde der Einsatz organischer Verbindungen in Leuchtdioden erst in den achtziger Jahren mit der Entwicklung von Leuchtdioden basierend auf organischen Fluoreszenzfarbstoffen.

Der Aufbau einer organischen Einschicht-LED ist in Abbildung 11 dargestellt. Auf einem Glassubstrat oder einer transparenten Folie ist eine dünne Schicht aus Indiumzinnoxid (ITO) als Anode aufgebracht. Darauf wird ein etwa 100 nm dicker Film des organischen Halbleiters aufgebracht. Die oberste Schicht bildet die Kathode, eine



Kombination verschiedener Metalle, die aufgedampft werden. Insgesamt besitzt dieses System eine Dicke von maximal 500 nm [43].

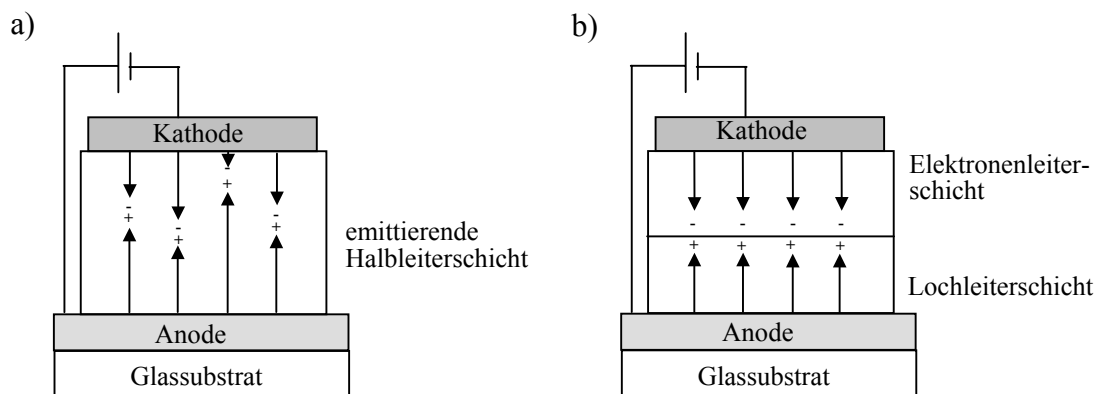


Abbildung 12: a) Rekombination der Ladungsträger in der Einschichtleuchtdiode. Sie findet bevorzugt in der Nähe einer Elektrode statt. b) Rekombination der Ladungsträger in der Zweischichtleuchtdiode findet im Grenzbereich der beiden Schichten statt, Löschung der Exzitonen wird verhindert.

Ein Problem der Einschicht-LED entsteht durch die unterschiedliche Beweglichkeit von Elektronen und Löchern. Dies führt zum einen dazu, daß Ladungsträger ohne Rekombination durch das aktive Material wandern können. Zum anderen findet die Rekombination bevorzugt in der Grenzsicht einer Elektrode statt, was zur Löschung der Exzitonen führen kann. Beide Prozesse führen zu einer Verringerung der Elektrolumineszenzausbeute [44], [45]. Dieses Problem kann durch die Einführung einer zweiten Ladungstransportschicht behoben werden. Zum Beispiel wird eine Lochtransportschicht mit einer elektronenleitenden Emitterschicht kombiniert. Die Lochtransportschicht wirkt als Sperrschicht für die Elektronen. Es entsteht eine Zweischicht-LED, in der die Ladungsträger sich an der Grenzfläche der beiden Schichten sammeln und rekombinieren (vgl. Abbildung 12b) [46]. In einer Dreischicht-

LED ist die Emitterschicht zwischen einer Elektronentransportschicht und einer Lochtransportschicht eingeschlossen. In einer Multischicht-LED schließlich werden Elektronentransport, Lochtransport und Emissionseigenschaften durch die Verwendung mehrerer Materialien optimiert.

Sowohl in Einschicht- als auch in Mehrschicht-LEDs ist die Kristallisation der niedermolekularen Verbindungen ein Problem, da so die Übertragung der Ladungen an den Korngrenzen behindert wird. In einem weiteren Ansatz zur Optimierung der Transporteigenschaften werden daher nichtleitende Polymere wie Polymethacrylate mit elektronenleitenden und lochleitenden Verbindungen dotiert [47]. Dies ermöglicht eine weitgehend getrennte Optimierung der elektronischen Eigenschaften des aktiven Materials und der Filmeigenschaften des Polymers. Die Feldeffektbeweglichkeiten hängen in diesen festen Lösungen stark von den Konzentrationen der aktiven Verbindungen ab und können damit leicht verändert werden. Insgesamt sind die Feldeffektbeweglichkeiten in der Polymermatrix aber deutlich niedriger als in den reinen Verbindungen. Nach einiger Zeit kann außerdem Phasenseparation auftreten. Die Phasenseparation wird verhindert, wenn die niedermolekularen Loch- und Elektronenleiter direkt an ein flexibles Polymerrückgrat angebunden sind [48]. Dies ermöglicht die Bildung von amorphen Filmen mit hohen Glastemperaturen.

Seit dem ersten Bericht im Jahr 1990 von Friend et al. über Elektrolumineszenz in Polyphenylenvinylen werden die Möglichkeiten zur Anwendung von leitfähigen Polymeren in Leuchtdioden intensiv erforscht [49]. Polymere besitzen gegenüber niedermolekularen Verbindungen verbesserte Filmbildungseigenschaften. Sie werden einfach bei Raumtemperatur aus Lösung auf das Substrat aufgeschleudert, während die niedermolekularen Substanzen meist nur durch Sublimation im Vakuum aufgebracht werden können. Polymere zeichnen sich außerdem durch höhere Glastemperaturen gegenüber ihren niedermolekularen Analoga aus. Durch Einführung von Seitengruppen kann die Größe der Bandlücke und damit die Farbe des emittierten Lichts leicht variiert werden. Die Reinigung von Polymeren ist allerdings schwieriger und aufwendiger als

die Reinigung niedermolekularer Verbindungen. Da Verunreinigungen zu einer Verringerung der Photolumineszenzausbeute führen, kommen nur wenige Polymere für den Einsatz in Leuchtdioden in Frage [50].

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Materialien für organische Leuchtdioden stellt das Spiro-Konzept von J. Salbeck et al. dar [51], [52]. In den Spiroverbindungen sind oligomere Bausteine über ein Spiro-Zentrum miteinander verbunden. In Abbildung 13 ist als Beispiel das Spiro-6-Paraphenylen gezeigt. Spiroverbindungen zeichnen sich durch hervorragende filmbildende Eigenschaften und eine hohe Photo- und Elektrolumineszenz aus und vereinen so in positiver Weise die Eigenschaften von Polymeren und Oligomeren.

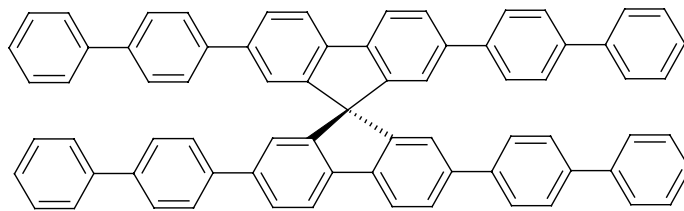


Abbildung 13: Spiro-6-Paraphenylene

Für die Bewertung von Leuchtdioden stehen einige Meßgrößen zur Verfügung [53]. Die interne Quanteneffizienz gibt die Zahl der emittierten Photonen pro injiziertem Elektron an. Man geht dabei davon aus, daß das gesamte emittierte Licht vom Betrachter wahrgenommen wird. Die externe Quanteneffizienz ist gegenüber der internen Effizienz um den Faktor  $2 n^2$  verringert, wobei  $n$  der Brechungsindex des aktiven Materials ist. Hierbei wird berücksichtigt, daß ein Teil des erzeugten Lichts aufgrund der Totalreflexion im hochbrechenden Material die Diode nicht verlassen kann. Die Leistungsausbeute ist die externe Quantenausbeute multipliziert mit dem Quotienten aus Photonenenergie und Betriebsspannung. Sie sollte möglichst hoch sein, da dies für eine

hohe Lebensdauer der Leuchtdiode steht. Die Lichtausbeute ( $\text{lmW}^{-1}$ ) ist das Produkt aus Leistungsausbeute und absoluter spektraler Empfindlichkeit. Diese berücksichtigt, daß das menschliche Auge gegenüber grünem Licht empfindlicher ist als gegenüber rotem oder blauem. Die Leuchtdichte schließlich wird in  $\text{cdm}^{-2}$  gemessen und sollte für Laptop-Displays mindestens  $100 \text{ cdm}^{-2}$  betragen. Die Betriebsspannung sollte möglichst gering sein, die Lebensdauer der Leuchtdiode dagegen möglichst hoch.

In organischen LEDs mit Multischichtaufbau sind bei einer Betriebsspannung von weniger als 10 V Leuchtdichten von  $1000 \text{ cdm}^{-2}$  und eine externe Quanteneffizienz von 1 % realisierbar. Die Firma Pioneer nutzte ein System bestehend aus Alq, das mit einem Chinacridonderivat dotiert ist und Triphenyldiamin als Lochtransportschicht zum Aufbau eines Displays mit  $256 \times 64$  Pixeln. Das Display zeigt eine Leuchtdichte von  $100 \text{ cdm}^{-2}$  und wird für den Bau von Autoradios eingesetzt [44].

Die besten Ergebnisse für Polymerleuchtdioden wurden mit Derivaten von Polyparaphenylenvinylen erzielt. Sie zeigen gute Leuchtdichten bei niedrigen Betriebsspannungen und besitzen eine relativ hohe Lebensdauer ( $>2200 \text{ h}$ ). Zum Beispiel konnte mit einer von der Firma Philips gebauten Leuchtdiode basierend auf einem dialkoxysubstituiertem PPV bei einer Betriebsspannung von 2,8 V eine externe Quanteneffizienz von 2,1 % und eine Leuchtdichte von  $100 \text{ cdm}^{-2}$  erreicht werden [44]. Der Firma Hoechst gelang der Bau einer flexiblen Leuchtdiode auf Polyethylenterephthalat als Substrat mit PPV und ITO-Elektroden, deren externe Quanteneffizienz 2,1 % bei 3,4 V beträgt.

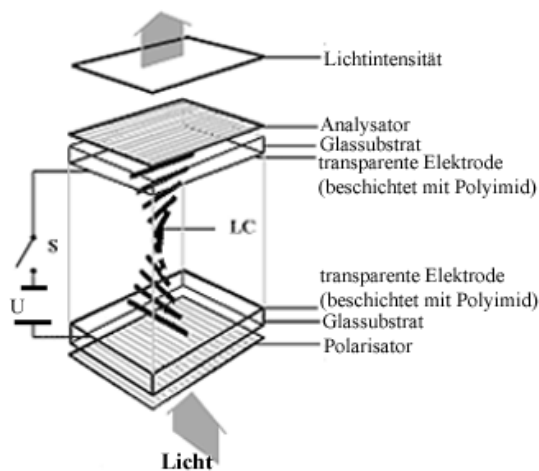
### **1.3.1 Anwendung von organischen Leuchtdioden in Flüssigkristalldisplays**

Besonders interessant ist der Einsatz von Leuchtdioden als Hintergrundbeleuchtung von Flüssigkristalldisplays (liquid crystal displays, LCDs). In Abbildung 14 ist der Aufbau eines Flüssigkristalldisplays basierend auf einem nematischen Flüssigkristall schematisch dargestellt [54]. Zwischen zwei Orientierungsschichten aus geriebenem Polyimid wird ein nematischer Flüssigkristall eingeschlossen. Die Orientierungsschicht-

ten sind auf transparente ITO-Elektroden aufgebracht, die das Anlegen einer Spannung ermöglichen. Das geriebene Polyimid bewirkt, daß sich die Moleküle der nematischen Phase parallel zur Reibrichtung auf dem Substrat anordnen. Die Reibrichtungen in den beiden Polyimidschichten bilden einen rechten Winkel zueinander. Damit erfährt der Flüssigkristall zwischen den beiden Platten eine Drehung seiner Orientierung um neunzig Grad und nimmt eine verdrillte („twisted nematic“) Konformation ein. Passiert linear polarisiertes Licht diese Anordnung, so wird dessen Polarisationssebene um  $90^\circ$  gedreht. Befindet sich die TN-Zelle zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren, so kann Licht ungehindert passieren (vgl. Abbildung 14a).

Wird zwischen den ITO-Elektroden eine Spannung angelegt, so richten sich die Flüssigkristallmoleküle senkrecht zu den Orientierungsschichten aus. Die Anordnung wird undurchlässig für Licht (vgl. Abbildung 14b).

a) Off-state eines positiven TN-LCD



b) On-state eines positiven TN-LCD

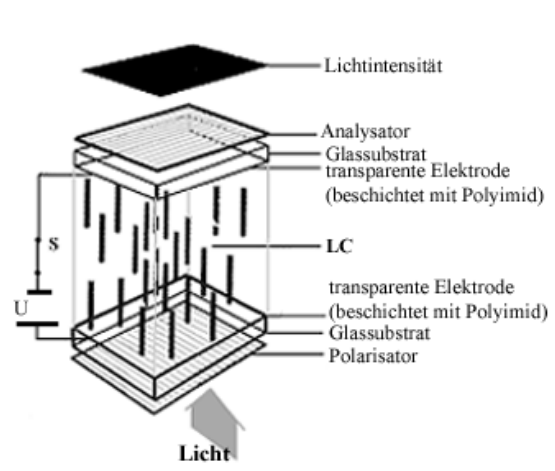


Abbildung 14: Aufbau eines Flüssigkristalldisplays

Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, ist für das Funktionieren von LC-Displays die Verwendung von Polarisatoren notwendig. Der Einsatz von Polarisatoren zwischen der Lichtquelle und dem Display bedeutet aber eine Reduzierung der verfügbaren Lichtintensität. Die Verwendung von Lichtquellen, die selbst polarisiertes Licht aussenden, könnte dies verhindern. Als Lichtquelle mit polarisierter Emission ist zum Beispiel die organische Leuchtdiode denkbar.

Es gibt mehrere Ansätze zur Realisierung von polarisierter Emission. Ein Ansatz besteht in der Orientierung von fluoreszierenden Polymeren in Blends mit Polyethylen [55], [56]. Die Orientierung wird durch das Verstrecken der Polymere erreicht, sie erfolgt in Zugrichtung. Da die Reproduzierbarkeit der Schichtdicken nicht gewährleistet ist, wurde diese Methode sehr bald aufgegeben.

In einem zweiten Ansatz werden fluoreszierende Polymere durch mechanisches Reiben in Reibrichtung orientiert. Dieses Verfahren wird auch zur Herstellung von geriebenen Polyimidschichten zur Orientierung von Flüssigkristallen angewendet. Mit geriebenen Emissionsschichten aus Poly-2,5-dinonyloxy-1,4-phenylen-vinylen konnten so Elektrolumineszenz-Anisotropien bis zu 4,0 erreicht werden [57]. Problematisch bei diesem Ansatz ist jedoch, daß der Grad der Orientierung mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche abnimmt. Daher ist es fraglich, ob eine ausreichende Orientierung der fluoreszierenden Verbindungen mit dieser Methode möglich ist.

M. Era et al. verwendeten eine ultradünne geriebene Schicht (5nm) von Sexiphenyl als Templat für das thermische Aufwachsen orientierter Emissionsschichten aus Sexiphenyl [58]. Sie erreichten Elektrolumineszenz-Polarisationsgrade von 3,0.

Mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik ist es möglich, vororientierte monomolekulare Schichten auf ITO aufzubringen [59]. Dazu werden die „haarige Stäbchen“ Moleküle auf die Grenzfläche Gas-Wasser gespreitet und anschließend auf das Substrat durch Eintauchen übertragen. Dabei orientieren sich die Moleküle parallel zur Tauchrichtung [60]. Obwohl mit dieser Methode Elektrolumineszenz-Anisotropien von

5,0 möglich sind, ist diese Methode für eine kommerzielle Anwendung aufgrund des hohen Zeitaufwands ungeeignet.

Eine weitere Möglichkeit, polarisierte Fluoreszenz zu erzeugen bietet die Verwendung von flüssigkristallinen Verbindungen, deren Mesogene Fluoreszenzeigenschaften besitzen. Diese können zum Beispiel auf geriebenem Polyimid, das auf eine ITO-Elektrode aufgebracht ist, orientiert werden [61]. Durch das Reiben entstehen im Polyimid sogenannte Riefen, d. h. parallele Gräben mit einer Breite von 100-200 nm. Die flüssigkristalline Phase orientiert sich in Reibrichtung des Polyimids und als Folge davon wird eine polarisierte Emission beobachtet. Die Verwendung von geriebenem Polyimid als Orientierungsschicht ist jedoch aus zwei Gründen problematisch: Erstens führt die Verwendung der 30-40 nm dicken Polyimidschichten [62] zu einer erheblichen Beeinträchtigung des Ladungstransports. Zweitens ist bei der Verwendung von Polyimiden meist ein Zyklisierungsschritt bei Temperaturen  $\geq 270$  °C notwendig, was die Verwendung flexibler Substrate ausschließt [60], [61], [63].

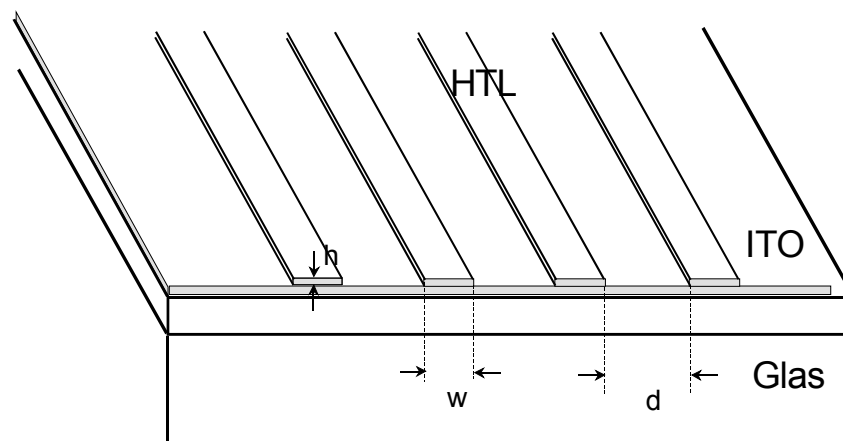


Abbildung 15: Prinzipielle Struktur einer oberflächenstrukturierten Lochtransportschicht (HTL) auf ITO

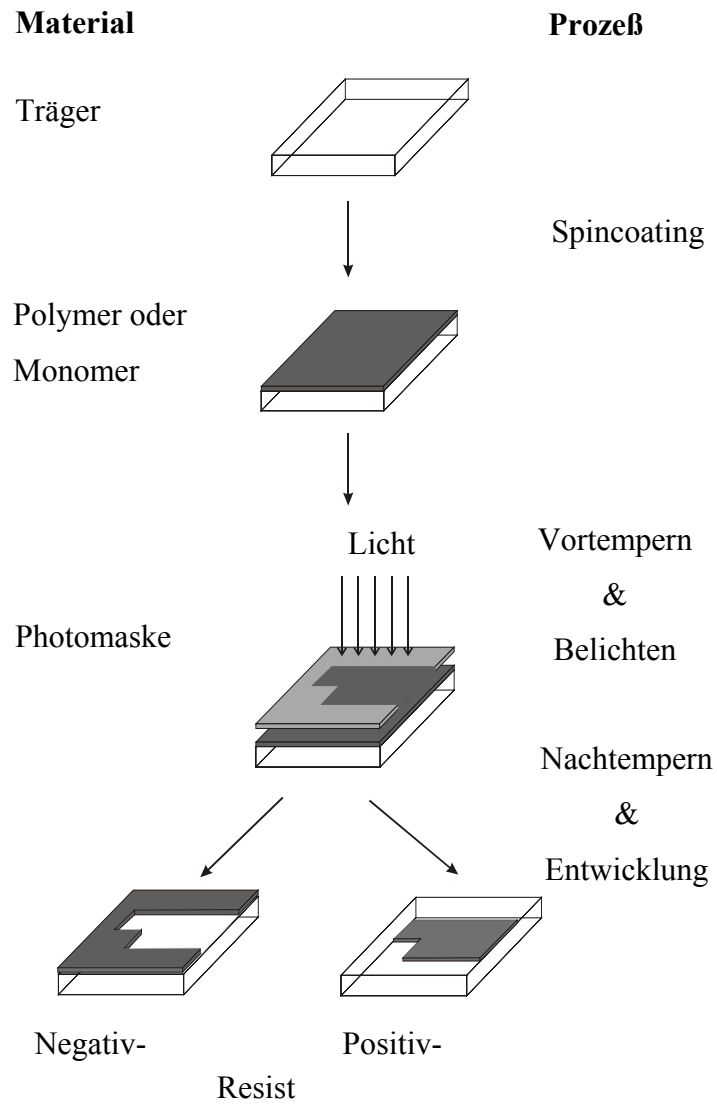
Das erste Problem könnte durch die Verwendung leitfähiger Materialien behoben werden. Nach dem Aufbringen auf die ITO-Elektrode muß das Material so strukturiert werden, daß die Riefenstruktur des geriebenen Polyimids nachgebildet wird. Dies könnte zum Beispiel durch eine Linienstruktur erreicht werden, wie sie in Abbildung 15 dargestellt ist. Bereits 1978 beobachteten D. C. Flanders et al., daß auf solchen Linienstrukturen eine ausgeprägte Orientierung von Flüssigkristallen möglich ist [64]. Bei der Verwendung von flexiblen Substraten sollte die Strukturierung bei Temperaturen unterhalb zweihundert Grad erfolgen. Im folgenden Abschnitt sollen einige Strukturierungsmethoden für organische Verbindungen vorgestellt werden.

#### 1.4 Strukturierungsmethoden

Die in der Halbleitertechnik am häufigsten verwendete Strukturierungsmethode ist die Photolithographie. Sie dient dort zur Strukturierung von Schutzlacken, um anschließend das aktive halbleitende Material zu ätzen [65]. Die Photolithographie wird aber auch zur Strukturierung von Polymeren als aktive leitfähige Materialien eingesetzt [66], [67].

Das Verfahren ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt. Zuerst wird ein Polymer oder ein Monomer aus Lösung auf ein Substrat aufgeschleudert („Spincoating“). Dann wird der Polymerfilm durch eine Maske mit UV-Licht bestrahlt. Die durch das Licht im Film induzierten chemischen Reaktionen bewirken eine Veränderung der Löslichkeit. Anschließend kann durch geeignete Wahl des Lösungsmittels entweder der belichtete Bereich (Negativ-Resist) oder der unbelichtete (Positiv-Resist) weggelöst werden. Mit geeigneten Masken und komplizierten Linsensystemen zur Belichtung können so Strukturen bis minimal 150 nm erzeugt werden. Die Größe der Strukturen entspricht der Hälfte der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Da Licht mit einer Wellenlänge deutlich kleiner als 200 nm (Vakuum-UV) aufgrund seiner hohen Absorption in jeder Art von Materie (Anregung von  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Absorptionen) kaum zu handhaben ist, ist die Grenze der Miniaturisierung mit 100 nm erreicht [68].





*Abbildung 16: Photolithographisches Verfahren*

Da das photolithographische Verfahren außerdem sehr aufwendig und zeitintensiv ist, sucht man in der letzten Zeit verstärkt nach alternativen Strukturierungsmethoden für Polymere. Eine dieser Alternativen ist das Verfahren des Hot Embossing [69], [70] (Abbildung 17a). Hier wird in den Polymerfilm mit Hilfe eines harten Siliziumstempels

eine Struktur geprägt. Dazu muß das Polymer zunächst über seine Glasstemperatur erwärmt werden. Dann wird der Stempel in den Film gedrückt, das Polymer unter die Glasstemperatur abgekühlt und der Stempel wieder entfernt. Im Gegensatz zur Photolithographie ist man beim Hot Embossing nicht auf Polymere beschränkt, die funktionelle Gruppen zur Erzeugung der Löslichkeitsunterschiede tragen. Diese Methode erfordert keine komplizierte Optik und es ist keine Lösungsmittelentwicklung des Films nötig. Trotzdem muß das Polymer erhitzt werden, und häufig klebt das Polymer nach dem Abkühlen am Stempel und reißt erst während dessen Entfernung ab.

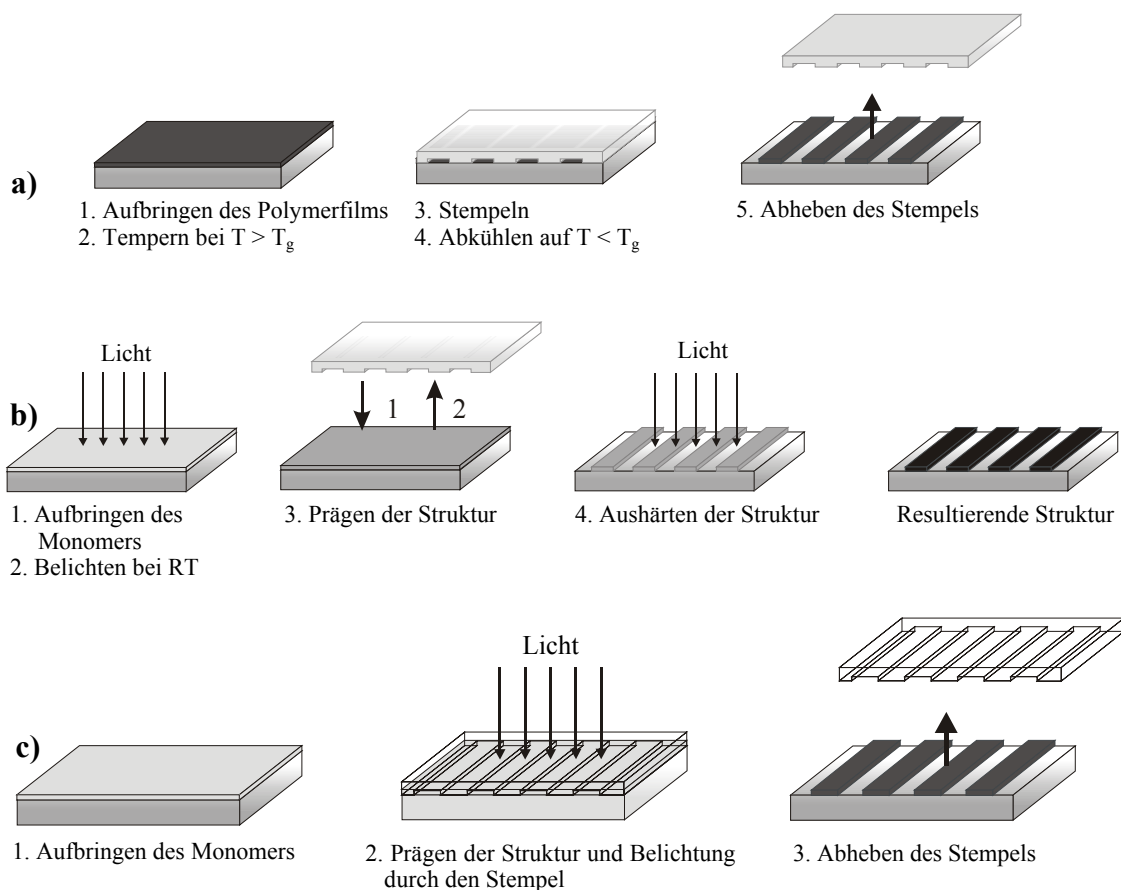


Abbildung 17: Methoden zur Strukturierung mit harten Stempeln: a) Hot Embossing; b) Nanoimprint-Lithographie (NIL); c) Stempeln mit Quartzstempeln

Dieses Problem umgeht ein Prozeß, der zur Strukturierung von einem Monomerfilm ausgeht [71] (Abbildung 17b). Dieser wird durch Belichten vorpolymerisiert, womit die Viskosität des Films erhöht wird. Danach wird der Siliziumstempel in den Film gedrückt und gleich wieder entfernt. Die Struktur wird anschließend durch erneutes Bestrahlen ausgehärtet. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Einstellung der Viskosität, nicht nur für das Stempeln, sondern auch für die Fixierung der Struktur durch das Nachbelichten. Ist der Film zu weich, kommt es zu einem Verlaufen der Struktur noch bevor sie ausgehärtet werden kann. Die Verwendung von Quarzstempeln bietet die Möglichkeit durch den Stempel hindurch zu bestrahlen und noch vor dem Abheben des Stempels die Struktur auszuhärten [72](Abbildung 17c). Da Stempeln und Belichten in einem Arbeitsgang durchgeführt werden können, wird das Verfahren gleichzeitig beschleunigt.

Bei allen Stempeltechniken mit harten Stempeln tritt jedoch die Schwierigkeit der Verkantung zwischen Stempel und Substrat auf. Dies führt zu ungleichmäßigen Höhen in der resultierenden Struktur. Dieses Problem tritt nicht auf bei der Verwendung weicher Stempel, die sich dem Substrat anpassen können. Sie sind damit auch für flexible Substrate hervorragend geeignet. G. M. Whitesides beschrieb erstmals 1998 eine Reihe von Strukturierungsmethoden mit weichen Silikonstempeln, die er unter dem Begriff Softlithographie zusammenfaßte [73]. Einige dieser Methoden sollen im Folgenden beschrieben werden.

Die Methode des „Solvent Assisted Micromolding“ (SAMIM) ist den bisher beschriebenen Stempelmethoden am ähnlichsten. Der Silikonstempel wird mit einem für das Polymer geeigneten Lösungsmittel getränkt und dann in den Polymerfilm gedrückt. Das Lösungsmittel bewirkt durch Quellung ein Erweichen des Polymers, ähnlich wie es beim Hot Embossing durch das Erhitzen über die Glasatemperatur erreicht wird. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels kann der Stempel aus dem nun wieder erhärteten Polymer entfernt werden, und man erhält in einem Arbeitsschritt die

strukturierte Oberfläche. Das Verfahren ist allerdings nur durchführbar bei der Verwendung von Lösungsmitteln, die nicht zur Quellung des Stempels führen.

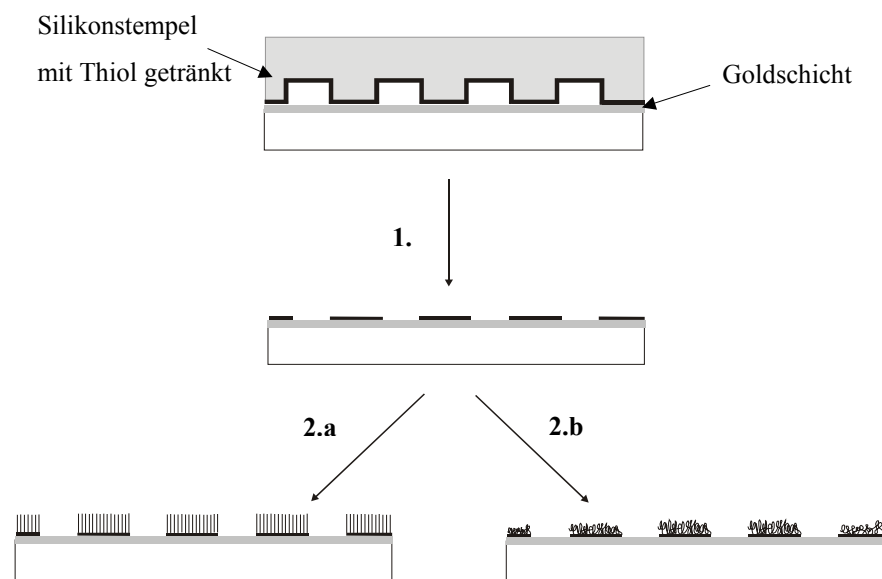


Abbildung 18: Mikrokontaktdrucken; 1. Aufbringen einer Monoschicht der Ankerverbindung (hier Thiol); 2. Aufbringung von a) Monomer oder b) Polymer

Beim Verfahren des Mikrokontaktdruckens wird eine Verbindung, die als Anker zwischen Substrat und Polymer dient (z. B. Thiole für Gold, Siloxane für Glas) mit Hilfe des Silikonstempels wie eine Tinte auf das Substrat aufgebracht (Abbildung 18). Im zweiten Schritt wird das Polymer aufgetragen und scheidet sich auf den beschichteten Stellen ab, entweder aufgrund einer chemischen Reaktion mit der Ankerverbindung oder aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung des Polymers mit dem Anker und dem Substrat [74]. Alternativ kann auch das Monomer auf die Struktur aufgebracht und dort polymerisiert werden [75].

Mit weichen Stempeln kann weiterhin das Verfahren des „Micro Injection Molding in Capillaries“ (MIMIC; übersetzt: Mikroformen in Kapillaren) angewendet werden (Abbildung 19). Ein mit parallelen Kanälen strukturierter Silikonstempel wird auf das Substrat aufgesetzt und haftet sich an dieses an. Gibt man nun eine Flüssigkeit vor den Stempel, so wird diese durch Kapillarkräfte in die Kanäle zwischen Stempel und Substrat gesaugt. Als Flüssigkeiten können Polymerlösungen oder Polymerprecursor geringer Viskosität verwendet werden. Die Polymerprecursor werden vor dem Abheben des Stempels vernetzt [76]. Bei der Verwendung von Polymerlösungen muß zunächst das Lösungsmittel verdampfen, bevor der Stempel abgehoben werden kann. Dies kann zu Ungleichmäßigkeiten in der Struktur führen. Außerdem ist man auch hier auf Lösungsmittel beschränkt, die den Stempel nicht quellen. Der Firma Lucent Technologies gelang mit Hilfe von MIMIC die Strukturierung von Source- und Drain-Elektroden aus Polyanilin für organische Feldeffekttransistoren [77].

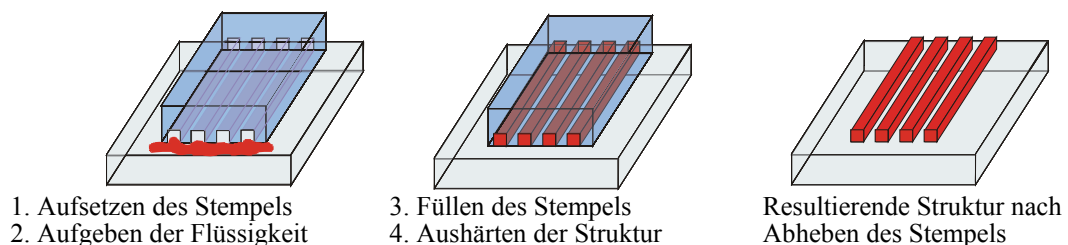


Abbildung 19: *Micro Injection Molding in Capillaries*

Die Silikonstempel können bei allen vorgestellten Verfahren der Softlithographie mehrmals wiederverwendet werden. Sie sind einfach und kostengünstig herzustellen und eignen sich aufgrund ihrer Flexibilität auch für unebene Substrate. Sie werden aus einem flüssigen Silikonvorpolymerisat durch Abgießen einer Form und thermisches Polymerisieren hergestellt. Die dafür benötigte Form (Master) wird meist durch Elektronenstrahlolithographie und nachfolgendes Ätzen von Silizium erhalten. Die

Masterherstellung ist zwar aufwendig, aber ein Master kann anschließend immer wieder für die Stempelproduktion verwendet werden. Mit den käuflichen Silikonvorpolymerisaten können Stempel mit Strukturen bis 100 nm erhalten werden. Für kleinere Strukturen müssen Stempel aus härteren Polymeren oder sogenannte Hybridstempel mit einer harten Rückseite verwendet werden [78].

Eine weitere Methode zur Herstellung von Polymerstrukturen ist das Inkjet Printing [79]. Hier wird eine Polymerlösung mit Hilfe eines gewöhnlichen Tintenstrahl Druckers in Tröpfchen auf das Substrat aufgesprüht. Damit können Strukturen in der Größenordnung von 100 - 400  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Die Auflösung der Strukturen ist geringer als beim Mikrokontaktdrucken oder beim MIMIC, da durch das Aufsprühen des Polymers die Polymertropfen streuen können und die Polymere bei Verwendung ungeeigneter Lösungsmittel vor dem Trocknen verlaufen können. Dem kann man entgegenwirken durch die Verwendung von vorstrukturierten Substraten mit hydrophilen und hydrophoben Bereichen. Wird zum Beispiel auf den hydrophilen Bereich ein hydrophiles Polymer aufgedruckt, so wird dessen Verlaufen durch den hydrophilen Bereich begrenzt. Dies bedarf jedoch des Einsatzes einer weiteren Strukturierungsmethode und bedeutet einen höheren Zeitaufwand. Zu geringes Verlaufen der Polymertropfen dagegen führt zu Unregelmäßigkeiten und sogar Löchern innerhalb der Struktur.

Im Gegensatz zu Photolithographie, Prägen mit Quartzstempeln oder MIMIC müssen die Polymere für das Tintenstrahlverfahren keine funktionellen Gruppen tragen, durch die eine Fixierung der Struktur erreicht werden kann. Solche funktionellen Gruppen können zum Beispiel polymerisierbare Gruppen oder abspaltbare Gruppen sein, die zur Löslichkeitsveränderung beitragen. Als polymerisierbare Gruppen werden zum Beispiel Acryloyl- oder Methacryloyl-Gruppen [80], als löslichkeitsverändernde Gruppen Tetrahydropyranyl (THP) - oder tert.-Butyloxycarbonyl (t-BOC) - Gruppen eingesetzt [81], [82]. Alternativ können auch Polymerprecursor oder Monomere verwendet werden, die während des Strukturierungsprozesses polymerisieren [66]. Die Reaktionen

müssen bei der Photolithographie und können bei den übrigen Verfahren durch Licht induziert werden, wozu der Zusatz von Photoinitiatoren nötig ist. Als Photoinitiatoren sind Radikalphotoinitiatoren, Photosäuren- und Photobasengeneratoren bekannt. Beispiele für Photoinitiatoren sind in Abbildung 20 gezeigt.

Radikalphotoinitiatoren zerfallen bei der Bestrahlung durch Licht der geeigneten Wellenlänge in Radikale, die zum Beispiel eine Polymerisation oder eine Vernetzung katalysieren können.

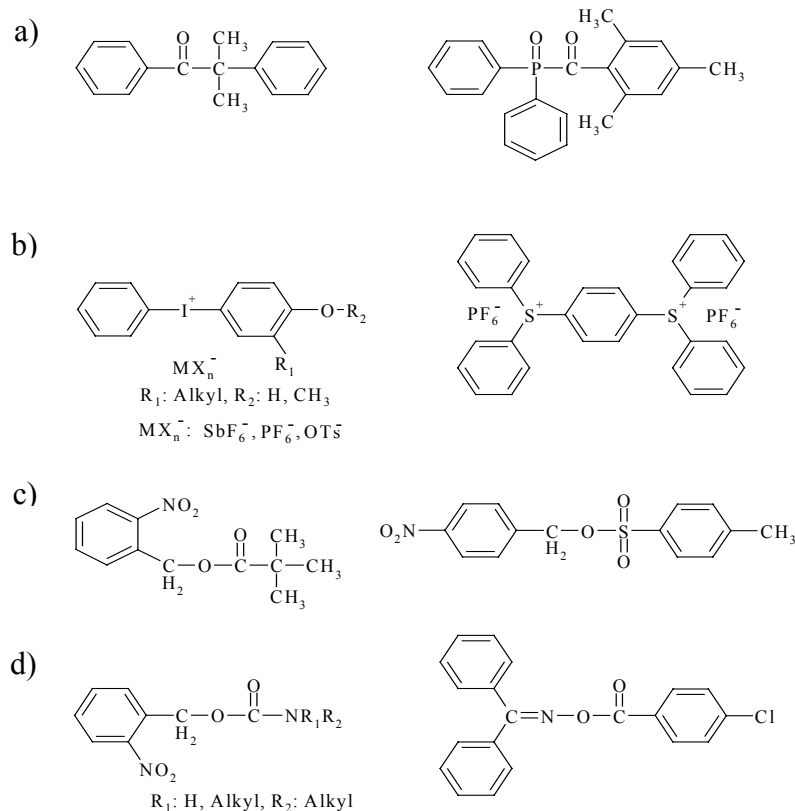


Abbildung 20: Beispiele für Photoinitiatoren: a) Radikalphotoinitiatoren; b) ionische Photosäuregeneratoren; c) nichtionische Photoinitiatoren; d) Photobasengeneratoren

Photosäuregeneratoren setzen durch Bestrahlung starke Säuren frei, welche beispielsweise die saure Abspaltung von THP- oder t-BOC-Gruppen katalysieren oder kationische Polymerisationen auslösen [83], [84]. Man unterscheidet ionische und nichtionische Photosäuregeneratoren. Bei den ionischen Photosäuregeneratoren handelt es sich um Diazonium-, Sulfonium- oder Jodoniumsalze mit  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  oder  $\text{PF}_6^-$  als Gegenionen. Nichtionische Photosäuregeneratoren setzen bei Bestrahlung Sulfonsäuren (z. B. aus Iminosulfonaten), Phosphorsäuren (aus Triarylphosphaten) oder Carbonsäuren (aus 2-Nitrobenzylestern) frei.

Photobasengeneratoren setzen bei Bestrahlung Amine frei. Beispiele für Photobasengeneratoren sind Cobaltaminkomplexe, Nitrobenzylcarbamate oder O-Acyloxime [85], [86]. Sie finden seltener Anwendung als die Photosäuregeneratoren, können aber für Vernetzungen oder zur Abspaltung funktioneller Gruppen eingesetzt werden.



## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von strukturierbaren halbleitenden Materialien. Es sollten geeignete Strukturierungsmethoden für die Strukturierung im Mikrometer- und Submikrometerbereich gefunden und die Verbindungen entsprechend funktionalisiert werden.

Als leitfähige Verbindungen wurden Oligothiophene gewählt. Oligo- und Polythiophene sind bekannt für ihre hohe Leitfähigkeit. Die Thiophenoligomere sollten eine Länge von drei bis fünf Thiopheneinheiten besitzen. Bei längeren Oligomeren wird es zunehmend schwieriger, die Verbindungen in Lösung zu bringen. Um die Verbindungen strukturieren zu können, mußten sie in geeigneter Weise funktionalisiert werden. Wie bereits in Kapitel 1.5 beschrieben, eignen sich dazu vor allem polymerisierbare und löslichkeitsverändernde Gruppen.

Mit den erhaltenen Verbindungen sollten verschiedene Strukturierungsmethoden getestet werden. Als Substrate sollten verschiedene Materialien verwendet werden. Falls es gelingen sollte, Linienstrukturen im Submikrometerbereich zu erhalten, sollten diese auf ihre Eignung als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle getestet werden.

Daraus ergeben sich folgende Aufgaben:

- Gezielte Synthese von Oligothiophenen mit 3 bis 5 Thiopheneinheiten.
- Funktionalisierung der Oligothiophene mit Gruppen, die die Strukturierung ermöglichen. Dies können polymerisierbare oder löslichkeitsverändernde Gruppen sein.
- Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen.
- Untersuchung der Strukturierbarkeit der Verbindungen mit Hilfe geeigneter Strukturierungsmethoden.

- Strukturierung im Mikrometer- und Submikrometerbereich auf verschiedenen Substraten.
- Prüfung auf Eignung als Orientierungsschicht für Flüssigkristalle bei Linienstrukturen im Submikrometerbereich.

## **3 Allgemeiner Teil**

### **3.1 Synthesekonzept**

In dieser Arbeit wurden gezielt Oligothiophene definierter Länge und mit strukturierbaren funktionellen Gruppen synthetisiert. Eine Übersicht über die synthetisierten Oligomere gibt Abbildung 21. Die Verbindungen **17** bis **20** sind mit einer Methacrylatgruppe funktionalisiert, die radikalisch polymerisierbar ist. Bei Verwendung von Radikalphotoinitiatoren kann unter Belichtung bei Raumtemperatur polymerisiert werden.

Um eine Löslichkeitsveränderung durch Abspaltung einer funktionellen Gruppe zu erreichen, wurde in die Verbindungen **21** bis **23** die aus der Resisttechnik bekannte t-BOC-Gruppe eingeführt, die thermisch abgespalten werden kann [81]. Die Abspaltungstemperatur kann durch Säurekatalyse erniedrigt werden. Bei der Verwendung von Photosäurekatalysatoren ist somit eine gezielte Abspaltung und damit eine Photostrukturierung möglich.

Die gezielte Synthese von Oligothiophenen definierter Länge wurde mit Hilfe der Stille-Kupplung erreicht. Die Stille-Kupplung wurde wegen ihrer Toleranz gegenüber Carbonylgruppen, wie sie sowohl in den Methacrylaten als auch in den t-BOC-Verbindungen zu finden sind, als auch wegen der einfachen Synthese der stabilen Zinnverbindungen gewählt. Statt der üblichen Trimethylzinnverbindungen wurden jedoch die weniger giftigen, aber auch etwas unreaktiveren Tributylzinnverbindungen eingesetzt.

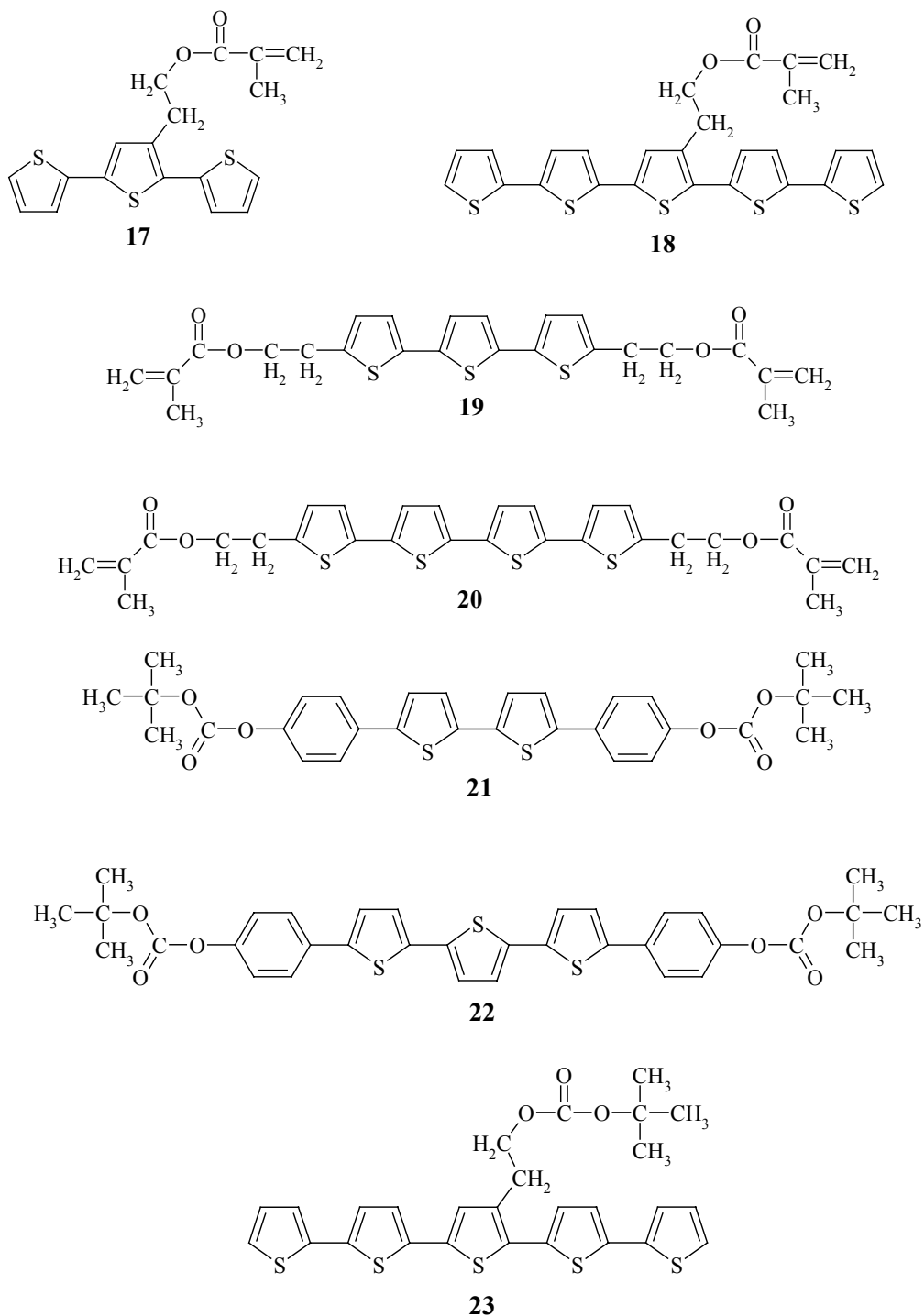
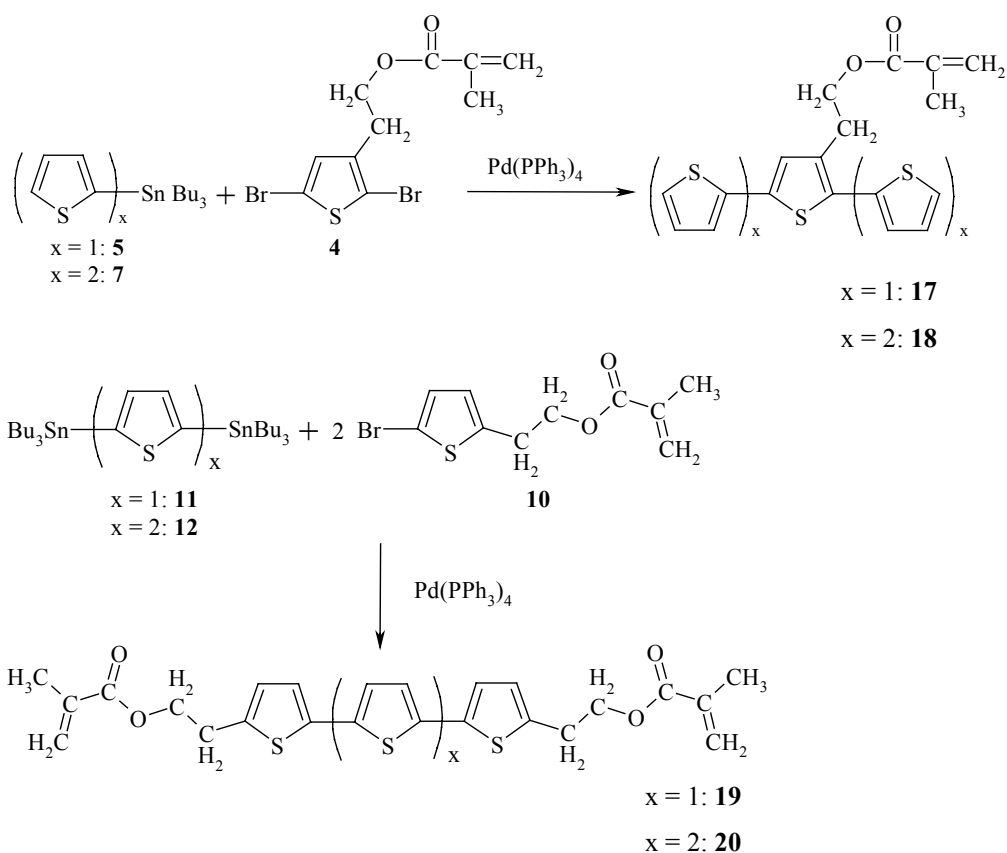


Abbildung 21: Funktionalisierte Oligothiophene

### 3.2 Synthese und Charakterisierung der methacrylat-funktionalisierten Oligomere

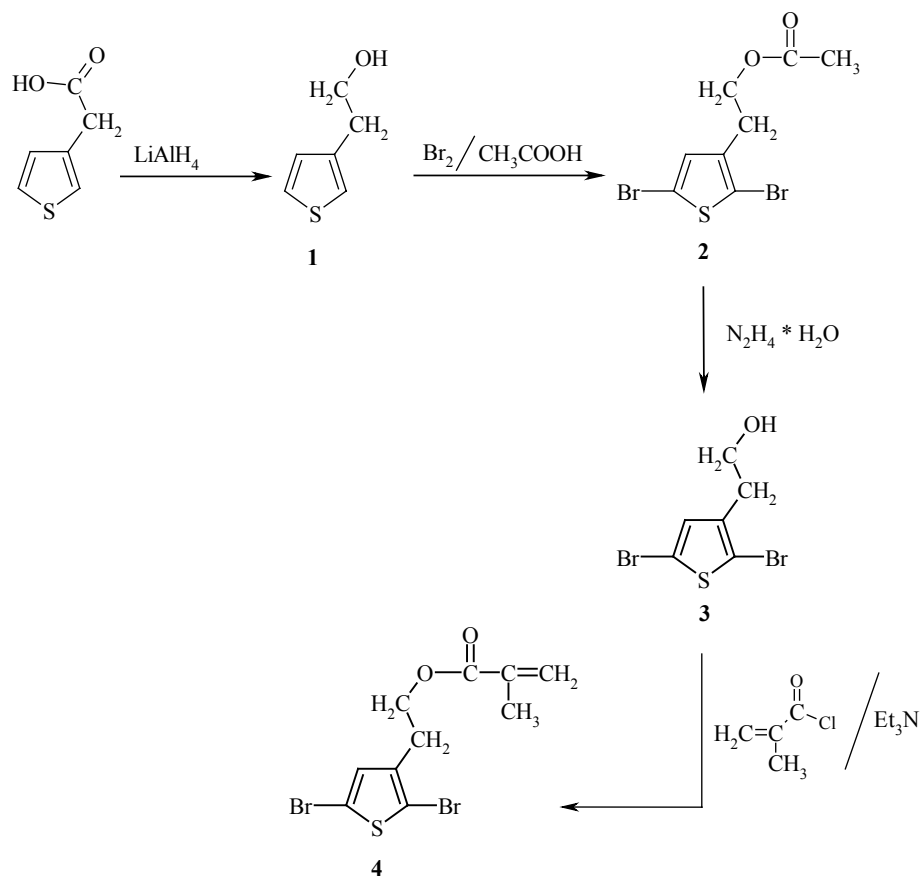
In den Kupplungsreaktionen werden Bromverbindungen und Zinnorganyle eingesetzt. Die Reaktionen sind für die Methacrylate in Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Kupplungsreaktionen zur Synthese der Methacrylatverbindungen

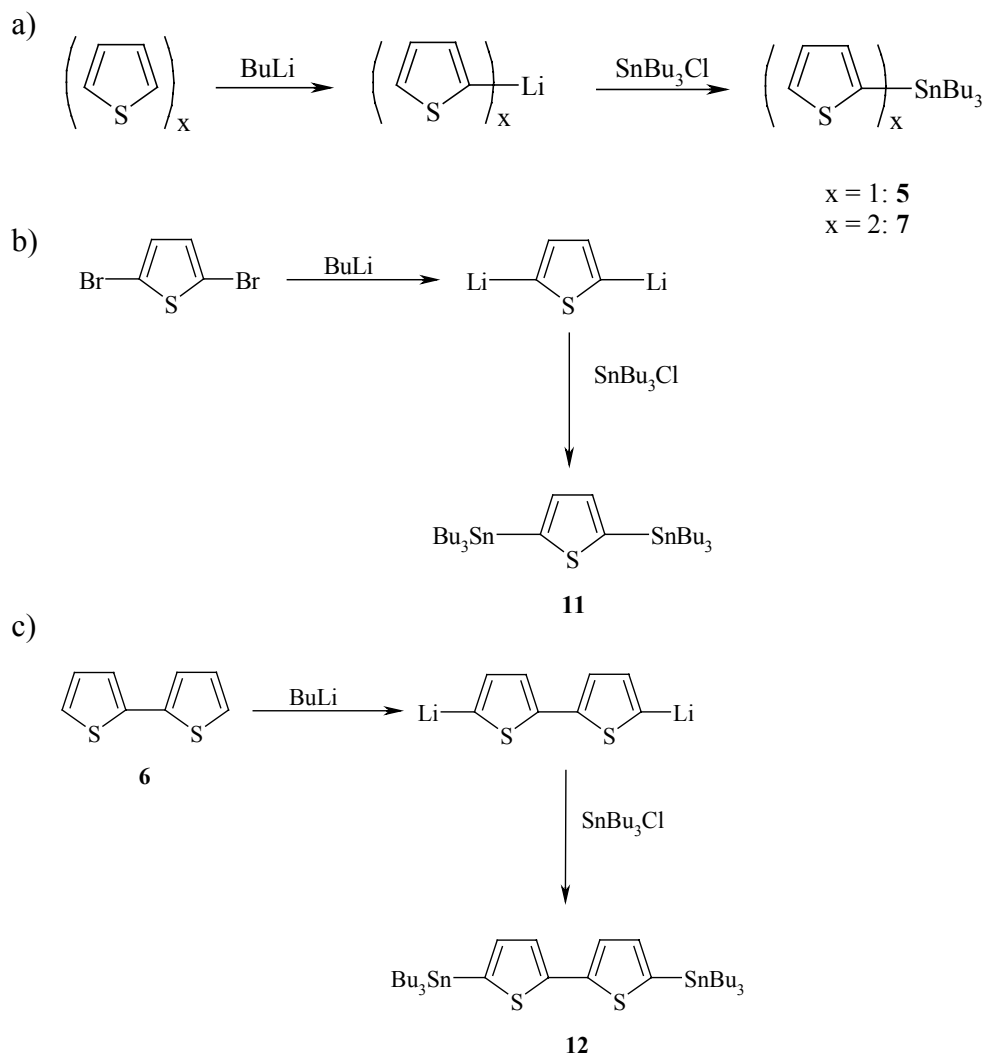
Für die Synthese der Verbindungen **17** und **18** wird der Methacrylsäure-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester **4** in vier Stufen ausgehend von 3-Thienylessigsäure hergestellt, wie in Schema 2 gezeigt. Im ersten Schritt wird die 3-Thienylessigsäure mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2-(3-Thienyl)-ethanol **1** reduziert. Dieses wird mit Brom in Eisessig bromiert. Der dabei entstehende Essigester **2** wird in einer Hydrazinolyse

wieder gespalten. Das entstandene 2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl)-ethanol **3** wird schließlich mit Methacrylsäurechlorid zum Methacrylat **4** verestert.



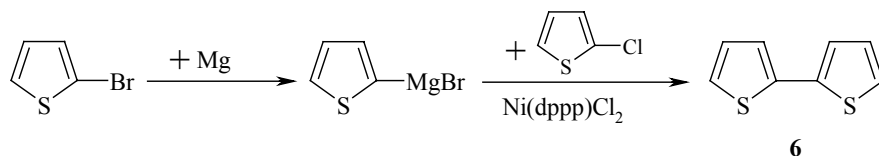
Schema 2: Synthese von Methacrylsäure-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester **4** ausgehend von 3-Thienyllessigsäure

Die zinnorganischen Verbindungen **5** und **7** werden aus Thiophen bzw. Bithiophen hergestellt durch Umsetzung mit Butyllithium und anschließend mit Tributylzinnchlorid, wie in Schema 3a gezeigt.



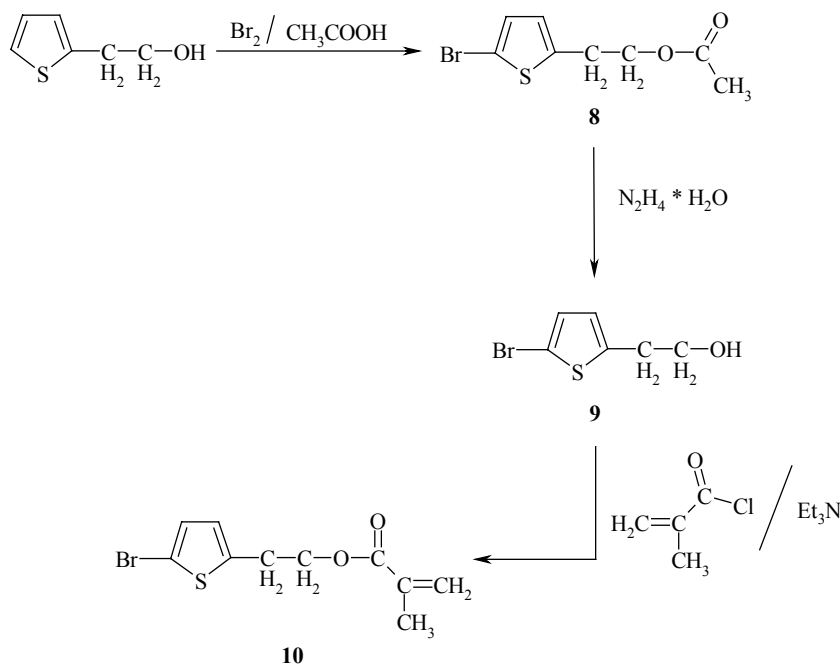
*Schema 3: Synthese der zinnorganischen Verbindungen*

Das Bithiophen für die Synthese von **7** wird durch Kumadakupplung aus 2-Bromthiophen hergestellt (vgl. Schema 4). Dazu wird zunächst aus 2-Bromthiophen und Magnesium der Magnesiumgrignard hergestellt, der anschließend mit 2-Chlorthiophen unter Verwendung von [1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid als Katalysator zum 2,2'-Bithiophen **6** gekuppelt wird.



Schema 4: Synthese des Bithiophens

Für die Verbindungen **19** und **20** wird 2-(2-Thienyl)-ethanol mit Brom in Eisessig bromiert und der entstandene Essigester **8** mit Hydrazinhydrat zu 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-ethanol **9** umgesetzt. Anschließend wird in einer Veresterung mit Methacrylsäurechlorid der Methacrylsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester **10** synthetisiert. Die Reaktionsfolge ist in Schema 5 gezeigt.



Schema 5: Synthese von Methacrylsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester **10**

Die für die Synthese von **19** benötigte zinnorganische Verbindung **11** wird aus 2,5-Dibromthiophen durch Umsetzung mit Butyllithium und nachfolgende Umsetzung mit Tributylzinnchlorid hergestellt. Die Reaktionen sind in Schema 3b gezeigt. Für die



Synthese von **20** wurde die zinnorganische Verbindung **12** verwendet, die aus 2,5-Dibromthiophen durch Umsetzung mit Butyllithium und anschließend mit Tributylzinnchlorid erhalten wird (Schema 3c).

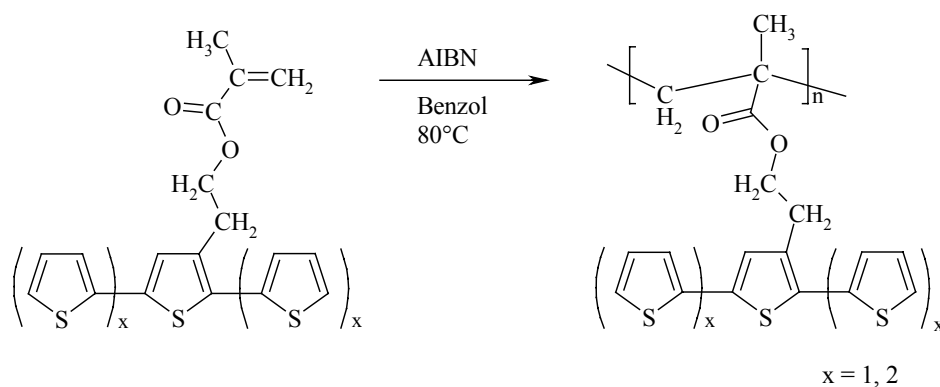
In Tabelle 2 sind die Ausbeuten für die Kupplungsreaktionen und die Eigenschaften der Oligomere **17-20** zusammengefaßt. Die Terthiopene **17** und **19** sind aufgrund der kristallisationshemmenden Seitengruppen flüssig, während es sich bei dem Quaterthiophen **20** und dem Quinquethiophen **18** um Feststoffe handelt. DSC-Messungen an **17** ergaben, daß das Terthiopen erst bei  $-45^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Die Farben der Verbindungen, die von gelb bis orange variieren, sind für Oligothiophene typisch und werden mit zunehmender Konjugationslänge intensiver [87].

*Tabelle 2: Charakterisierung der methacrylatfunktionalisierten Oligomere*

Oligomer	Ausbeute (%)	Brechungsindex/ Schmelzpunkt/ Farbe
<b>17</b>	56	$n_D^{24} = 1,6605$ / gelb
<b>18</b>	59	m.p. = $122,8^{\circ}\text{C}$ / orange
<b>19</b>	22	$n_D^{24} = 1,5500$ / orange
<b>20</b>	21	Zers. $> 250^{\circ}\text{C}$ / gelb-orange

### 3.3 Polymerisation der Methacrylate

Die Methacrylate **17** und **18** wurden mit AIBN als Initiator in Lösung polymerisiert (Schema 6). Von den in THF löslichen Polymeren konnten anschließend die Molmassen, die Glastemperaturen und die optischen Eigenschaften bestimmt werden. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der DSC- und GPC-Messungen zusammengefaßt.



Schema 6: Polymerisation der Methacrylatmonomere

Für die GPC-Messungen wurden Polystyrolstandards verwendet. Die Werte zeigen, daß die Monomere polymerisiert werden können. Die breiten Molekulargewichtsverteilungen sind typisch für radikalische Polymerisationen. Die Glastemperaturen der Polymere liegen unter dem Literaturwert für Polymethylmethacrylat von 104°C [88]. Sie sind jedoch hoch genug für eine Anwendung bei Raumtemperatur, wie sie im Hinblick auf eine mögliche Anwendung von Strukturen als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle gewünscht ist.

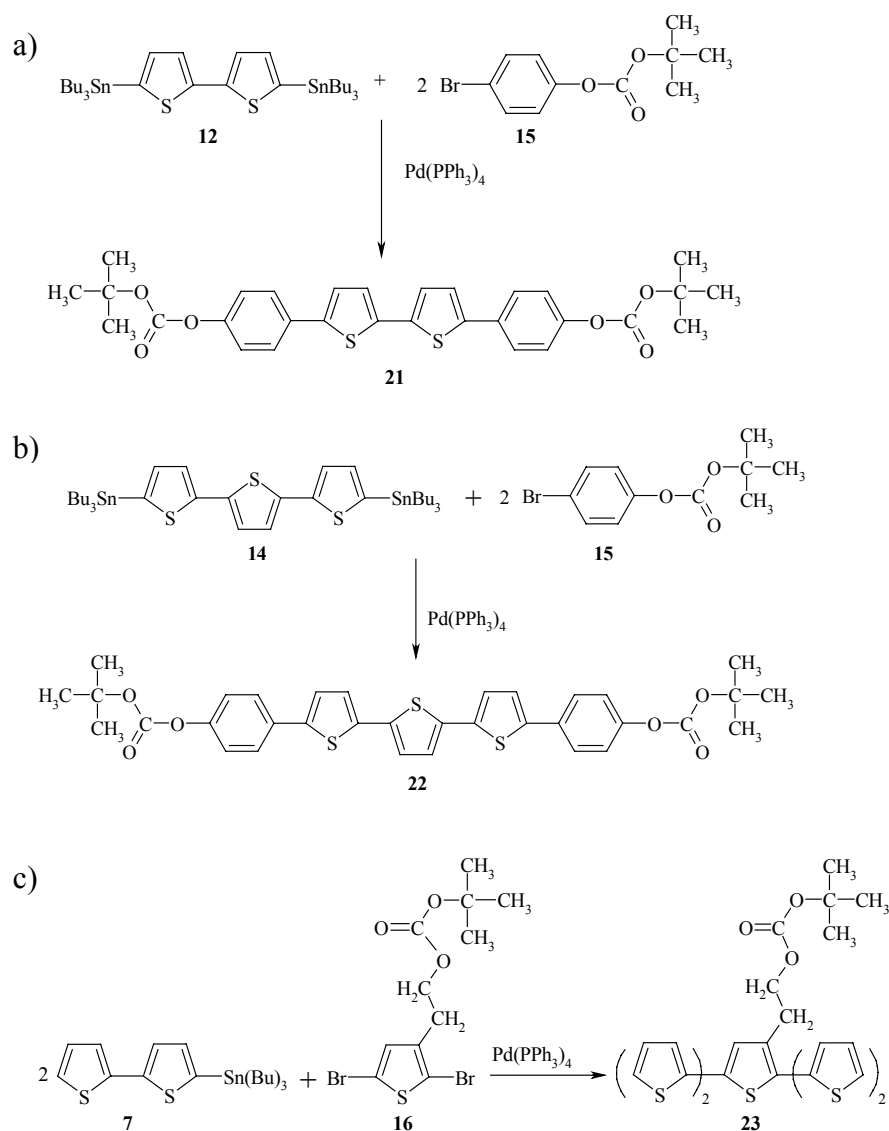
*Tabelle 3: Ergebnisse der Differentialkalorimetrie und der Gelpermeationschromatographie für die synthetisierten Polymere **17P** und **18P***

Verbindung	T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
<b>17P</b>	74,6	6,61*10 <sup>4</sup>	1,68
<b>18P</b>	97,5	6,44*10 <sup>4</sup>	2,35

Um die Leitfähigkeiten der Polymere messen zu können, wurden zunächst dünne Filme hergestellt. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer Zweipunktmessung mit einem Multimeter durchgeführt. An den undotierten Filmen konnte wie erwartet keine Leitfähigkeit festgestellt werden. Anschließend wurden die Polymerfilme für 14 Tage in der Jodkammer dotiert [89]. Bei den anschließenden Leitfähigkeitsmessungen konnte aus dem Widerstand und dem Abstand der Elektroden die Leitfähigkeit ermittelt werden. Für das Polymer **17P** konnte eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  bestimmt werden, die Leitfähigkeit von Polymer **18P** beträgt  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ .

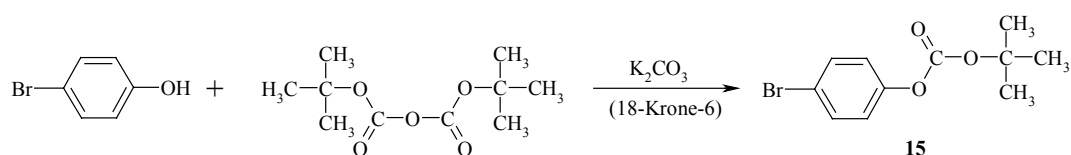
### 3.4 Synthese und Charakterisierung der t-BOC-funktionalisierten Oligomere

Die Kupplungsreaktionen, die zu den Verbindungen **21**, **22** und **23** führen, sind in Schema 7 gezeigt.



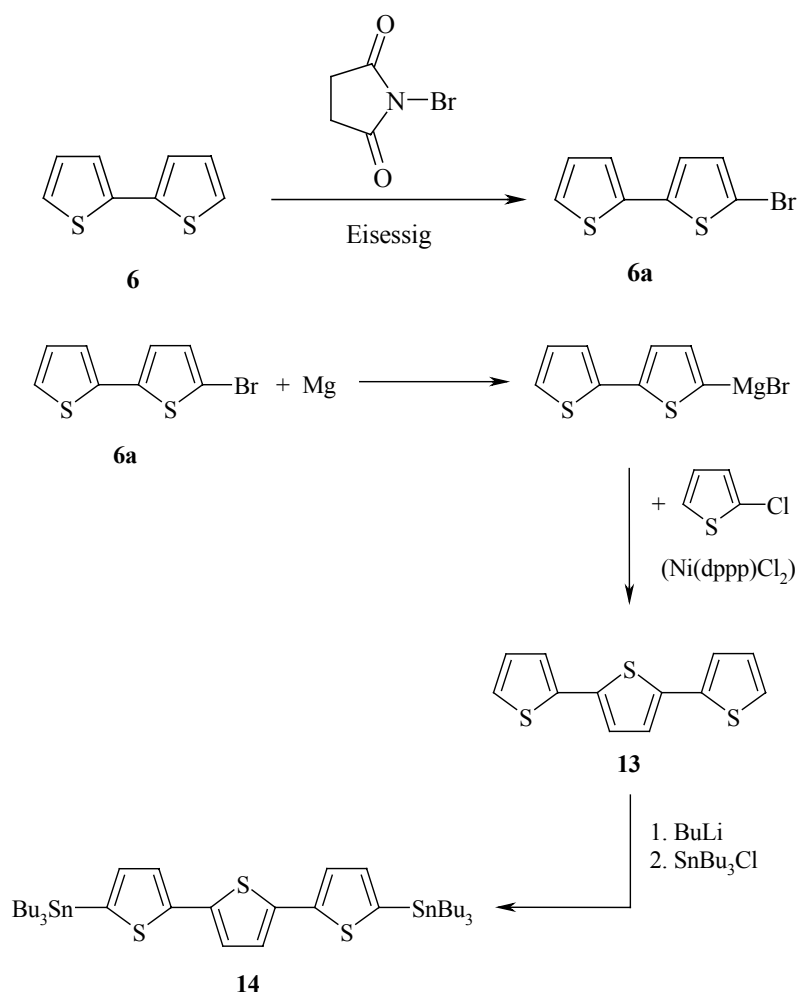
Schema 7: Kupplungsreaktionen zur Synthese der t-BOC-Ester

Der für die Synthese der Verbindungen **21** und **22** benötigte Carbonsäure-4-bromphenylester-tert.-butylester **15** wird aus p-Bromphenol und Di-tert.-butyldicarbonat in einer heterogen katalysierten Veresterung hergestellt (vgl. Schema 8). Die Synthese des 5,5'-Bis-tributylstannyl-[2,2']-bithiophens **12** ausgehend von 2-Bromthiopen ist in Schema 3c und Schema 4 gezeigt.



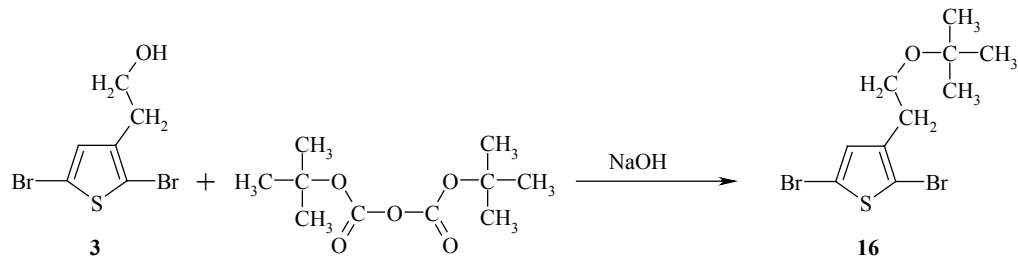
Schema 8: Synthese von Carbonsäure-4-bromphenylester-tert.-butylester **15**

Für die Synthese des Carbonsäure-tert.-butylester-4-[5''-(4-tert.-butoxycarbonyloxyphenyl)-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl]-phenylesters **22** muß zunächst das 5,5''-Bistributylstannyl-[2,2';5',2'']-terthiophen **14** synthetisiert werden. Die Synthese ist in Schema 9 gezeigt. Zunächst wurde aus 2,2'-Bithiophen durch NBS-Bromierung in Eisessig 5-Brom-2,2'-bithiophen **6a** hergestellt. Daraus wird zunächst die Grignardverbindung synthetisiert, die in einer Kumadakupplung mit 2-Chlorthiophen unter Verwendung von [1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid als Katalysator zum Terthiophen **13** umgesetzt wird. Aus dem Terthiophen wird mit Butyllithium und Tributylzinnchlorid das 5,5''-Bistributylstannyl-[2,2';5',2'']-terthiophen **14** hergestellt.



Schema 9: Synthese des 5,5''-Bis(tributylstannyl)-[2,2';5',2'']-terthiophen **14**

Die Synthese des für das Quinquethiophen **23** benötigten Carbonsäure-tert.-butylester-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylesters **16** ausgehend von 2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl)-ethanol **3** ist in Schema 10 gezeigt. Der Alkohol wird in einer heterogen katalysierten Reaktion mit Di-tert.-butyldicarbonat verestert. Die Synthese von 2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl)-ethanol **3** wurde bereits für die Synthese von Methacrylsäure-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester **4** beschrieben und ist in Schema 2 gezeigt. Die Synthese der zinnorganischen Verbindung **7** wurde bereits in Schema 3a gezeigt.



*Schema 10: Synthese von Carbonsäure-tert.-butylester-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester **16***

Die Eigenschaften der t-BOC-funktionalisierten Oligomere **21-23** sind in Tabelle 4 gezeigt. Alle Verbindungen sind kristallin, die Oligomere **21** und **22** können unterhalb 220°C nicht geschmolzen werden. Ebenso wie die methacrylatfunktionalisierten Oligomere sind die t-BOC-funktionalisierten Verbindungen intensiv gelb bis orange gefärbt. Sie sind nur schlecht und in geringen Mengen löslich und kristallisieren im Film.

*Tabelle 4: Charakterisierung der t-BOC-funktionalisierten Oligomere*

Oligomer	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt / Farbe
<b>21</b>	23	> 220°C / gelb
<b>22</b>	31	> 220°C / orange-gelb
<b>23</b>	31	152°C / orange

### 3.5 Optische Eigenschaften der Oligomere und der Polymethacrylate

Oligothiophene zeigen in Lösung ein charakteristisches Absorptionsspektrum, das aus zwei Absorptionsbanden besteht [90]. Die Absorptionsmaxima der synthetisierten Oligomere und Polymere sind in Tabelle 5 zusammengefaßt und den Literaturwerten ihrer unsubstituierten Analoga gegenübergestellt [91].

Tabelle 5: UV-spektroskopische Daten der synthetisierten Oligomere und Polymere und Vergleich mit Literaturwerten; Literaturwerte gemessen in Chloroform [91]

Verbindung	Lösungsmittel	Absorptionsmaxima [nm]	Literaturwerte unsubstituierte Verbindung [nm]
<b>6</b>	CHCl <sub>3</sub>	246; <b>302</b>	243; <b>302</b>
<b>13</b>	CHCl <sub>3</sub>	249; <b>356</b>	245; <b>355</b>
<b>17</b>	CHCl <sub>3</sub>	251; <b>337</b>	245; <b>355</b>
<b>18</b>	CHCl <sub>3</sub>	251; <b>396</b>	245; <b>416</b>
<b>23</b>	CHCl <sub>3</sub>	255; <b>405</b>	245; <b>416</b>
<b>19</b>	CHCl <sub>3</sub>	244; <b>316</b>	245; <b>355</b>
<b>20</b>	CHCl <sub>3</sub>	243; <b>360</b>	248; <b>390</b>
<b>21</b>	CHCl <sub>3</sub>	275; <b>346</b>	(248; 390)*
<b>22</b>	CHCl <sub>3</sub>	259; <b>406</b>	(245;416)**
<b>17P</b>	THF	253; <b>336</b>	
<b>17P (Film)</b>		256; <b>355</b>	
<b>18P</b>	THF	249; <b>401</b>	
<b>18P (Film)</b>		259; <b>434</b>	

\* Wert für unsubstituiertes Quaterthiophen; \*\* Wert für unsubstituiertes Quinquethiophen



Abbildung 22 zeigt die UV-Spektren der Verbindungen **13**, **17** und **19**. Die Spektren sind in Lösung in Chloroform aufgenommen. Das Spektrum des unsubstituierten Terthiophens **13** zeigt eine Bande bei 249 nm und eine stärkere Bande bei 356 nm. Die Absorptionsbande bei 249 nm entspricht dem lokalen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im einzelnen Thiophenring, die stärkere Absorptionsbande bei 356 nm wird durch den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des gesamten Chromophors erzeugt. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, stimmen die Werte für **13** sehr gut mit den Literaturwerten überein. Diese wurden ebenfalls in Chloroform gemessen und können direkt verglichen werden.

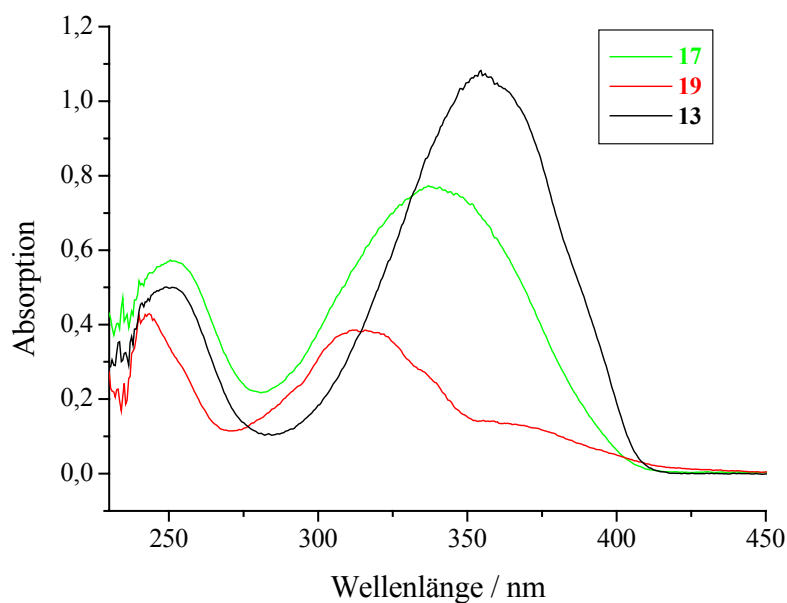


Abbildung 22: UV-Absorptionsspektren der Terthiophene **13**, **17** und **19**

In Abbildung 22 erkennt man, daß die Absorptionsbanden der substituierten Terthiophene **17** und **19** gegenüber der Absorptionsbande des unsubstituierten Terthiophens **13** hypsochrom verschoben sind. Dies beruht auf den sterischen und

elektronischen Einflüssen der Substituenten. Ein Vergleich des Wertes für **17** mit dem Literaturwert für 3'-Methyl-[2,2';5',2'']-terthiophen von 336 nm zeigt, daß nur die direkt benachbarte Methylengruppe einen elektronischen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums hat. Dies zeigt auch der Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima von **17** und dem Polymethacrylat **17P**, welche identisch sind. Dies gilt auch für die Absorptionsmaxima von **18** und **18P**. Das unterschiedliche Verhalten von Verbindung **17** (mittige Substitution) und Verbindung **19** (zwei Substituenten an den Moleküleenden) ist aber schwierig zu verstehen. Der sterische Einfluß der Substituenten sollte in der Verbindung **17** deutlich größer als in Verbindung **19** sein. In der Verbindung **17** führt die Substitution in der 3'-Position zu einer Verdrillung der Thiophenkette und damit zu einer Abschwächung der Konjugation. Dies führt zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Der Effekt wird jedoch abgeschwächt durch den induktiven Effekt der Methylengruppe, der eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bewirkt. In der Verbindung **19** sollte dagegen die Lage des Absorptionsmaximums nur durch den induktiven Effekt der Methylengruppen beeinflußt werden, sterische Einflüsse durch die Substituenten sind kaum zu erwarten. Trotzdem ist das Absorptionsmaximum von Verbindung **19** stärker hypsochrom gegenüber der unsubstituierten Verbindung verschoben als das Absorptionsmaximum die Verbindung **17**.

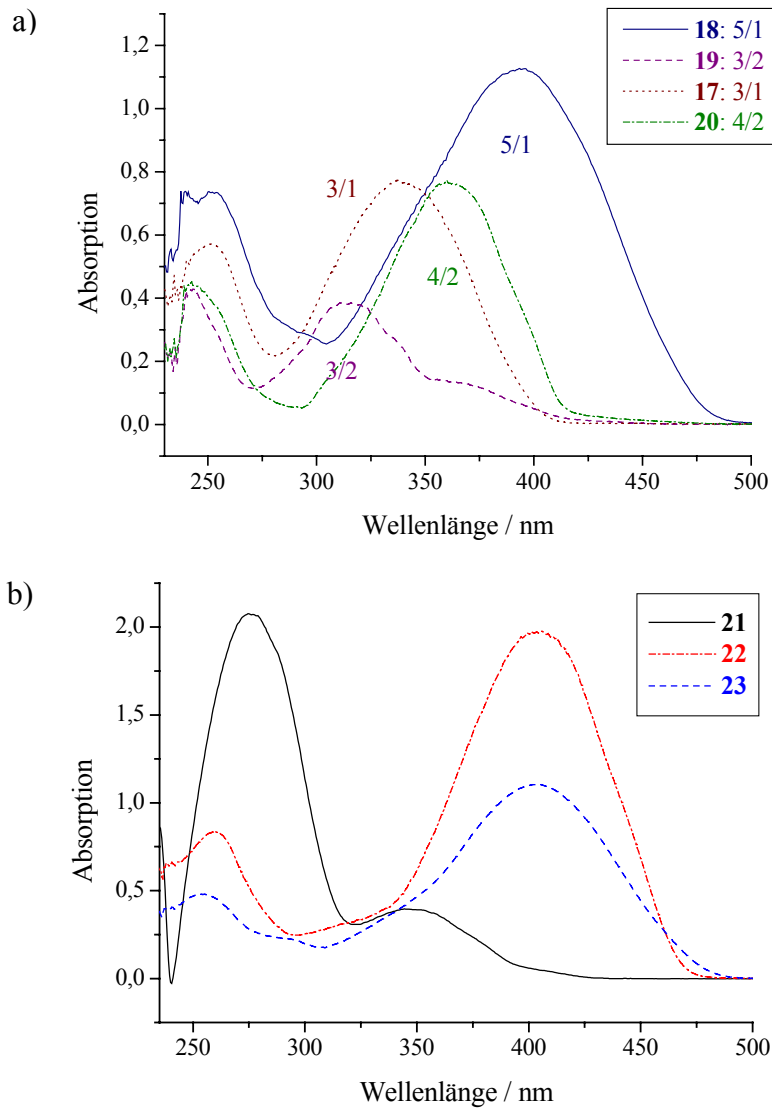


Abbildung 23: Gegenüberstellung der Absorptionsspektren der Oligothiophene  
a) Methacrylate; b) t-BOC-Ester

In Abbildung 23a sind die Absorptionsspektren der methacrylatfunktionalisierten Oligomere einander gegenübergestellt. Man erkennt die zunehmende bathochrome

Verschiebung von den Terthiophenen **17** und **19** über das Quaterthiophen **20** zum Quinquethiophen **18**, wie sie für die zunehmende Konjugationslänge zu erwarten ist [92].

Abbildung 23b zeigt die Absorptionsspektren der t-BOC-funktionalisierten Oligothiophene. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, zeigt das Quinquethiophen **23** die charakteristische hypsochrome Verschiebung gegenüber dem unsubstituierten Analogon. Die Lage der Absorptionsbande von **23** stimmt recht gut mit der Lage der Absorptionsbande des methacrylatfunktionalisierten Quinquethiophens **18** überein, da hier ähnliche sterische und elektronische Effekte zu erwarten sind. In den Oligomeren **21** und **22** sind die Oligothiophene mit tert.-Butyloxycarbonyloxyphenyl-Gruppen substituiert, die mit den Thiophenringen in Konjugation stehen. Die Absorptionsbanden der Chromophore sind gegenüber den Absorptionsbanden der unsubstituierten Oligothiophene stark bathochrom verschoben. Das Oligomer **21** ist ein zweifach phenylsubstituiertes Bithiophen. Die Absorption des Chromophors stimmt aufgrund der Konjugation mit den Phenylsubstituenten eher mit der Absorption des unsubstituierten Terthiophens überein als mit der eines unsubstituierten Bithiophens. Bei der Verbindung **22** handelt es sich um ein zweifach phenylsubstituiertes Terthiophen, dessen Absorptionsspektrum aufgrund der Konjugation der Thiophengruppen mit den Phenylsubstituenten mit den Spektren der Quinquethiophene **18** und **23** recht gut übereinstimmt.

Von den Polymethacrylaten **17P** und **18P** wurden Absorptionsspektren in Lösung (THF) und im Film aufgenommen. In Abbildung 24 sind die Absorptionsspektren der Monomere **17** und **18** den Spektren der Polymere in Lösung und im Film gegenübergestellt. Wie erwartet stimmen die Absorptionsmaxima von Monomeren und Polymeren recht gut überein. Die Absorptionsmaxima der Polymere im Film sind aufgrund der durch höhere Ordnung bedingten Aggregation im Festkörper gegenüber den Absorptionsmaxima in Lösung bathochrom verschoben.

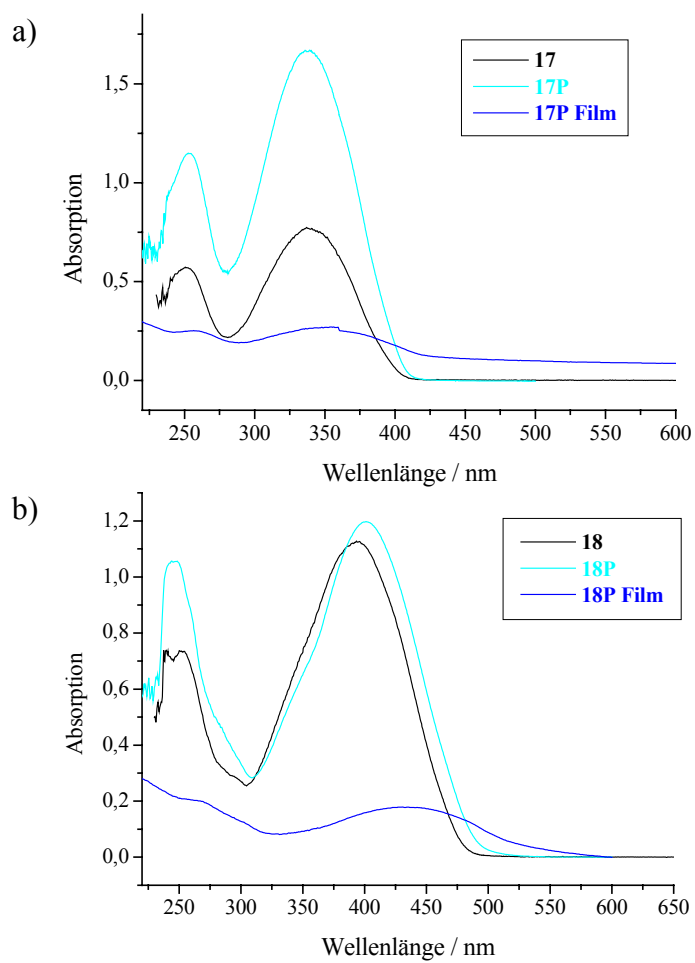


Abbildung 24: Vergleich der Absorptionsspektren von Monomeren und Polymeren  
a) von Verbindung 17; b) von Verbindung 18

In Tabelle 6 sind die Fluoreszenzmaxima der synthetisierten Oligomere zusammengestellt. Die Oligothiophene zeigen ein charakteristisches Fluoreszenzspektrum mit zwei Maxima [93]. Wie in den Absorptionsspektren sind diese mit zunehmender Konjugationslänge bathochrom verschoben. Dies ist gut erkennbar, wenn man die Fluoreszenzspektren der Oligomere einander gegenüberstellt wie in Abbildung 25a gezeigt für die Methacrylate **17- 20** und in Abbildung 25b für die t-BOC-Ester **21- 23**.

*Tabelle 6: Fluoreszenzemissionen der synthetisierten Verbindungen: 17-23 aufgenommen in Chloroform, 17P und 18P in THF*

Verbindung	Emission [nm]
<b>17</b>	413; 433
<b>18</b>	487; 515
<b>19</b>	371
<b>20</b>	415; 438
<b>21</b>	397; 417
<b>22</b>	470; 497
<b>23</b>	488; 516
<b>17P</b>	414; 434
<b>17P (Film)</b>	424; 444
<b>18 P</b>	497; 529
<b>18P (Film)</b>	545; 585

In Abbildung 25a erkennt man außerdem sehr gut, daß bei höherer Kettenlänge des Oligothiophens die Intensität des Maximums bei höherer Wellenlänge gegenüber dem Maximum bei niedrigerer Wellenlänge abnimmt. Das Fluoreszenzspektrum der Verbindung **19** hat eine geringe Auflösung, daher ist nur ein Emissionsmaximum erkennbar. In den Fluoreszenzspektren des Terthiophens **17** und des Quaterthiophens **20** besitzen die beiden Emissionsmaxima die gleiche Intensität, im Fluoreszenzspektrum des Quinquethiophens **18** dagegen sind sie deutlich verschieden. Dies kann durch das Franck-Condon-Prinzip der Wechselwirkung zwischen der elektronischen Anregung und der daraus resultierenden Änderung in der Molekülgeometrie erklärt werden. Die Änderung der Molekülgeometrie nach der Anregung bestimmt die Intensitätsverteilung zwischen den vibronischen Übergängen eines erlaubten elektronischen Übergangs. In längeren Oligomeren ist die geometrische Relaxation nach der Anregung über eine größere Zahl von Kohlenstoffbindungen verteilt, die relative Änderung pro Bindung nimmt ab und resultiert in einer geringeren Intensität für die höheren vibronischen Übergänge. Im Fluoreszenzspektrum wird somit die Intensität der Bande bei niedrigerer Energie bzw. höherer Wellenlänge geringer.

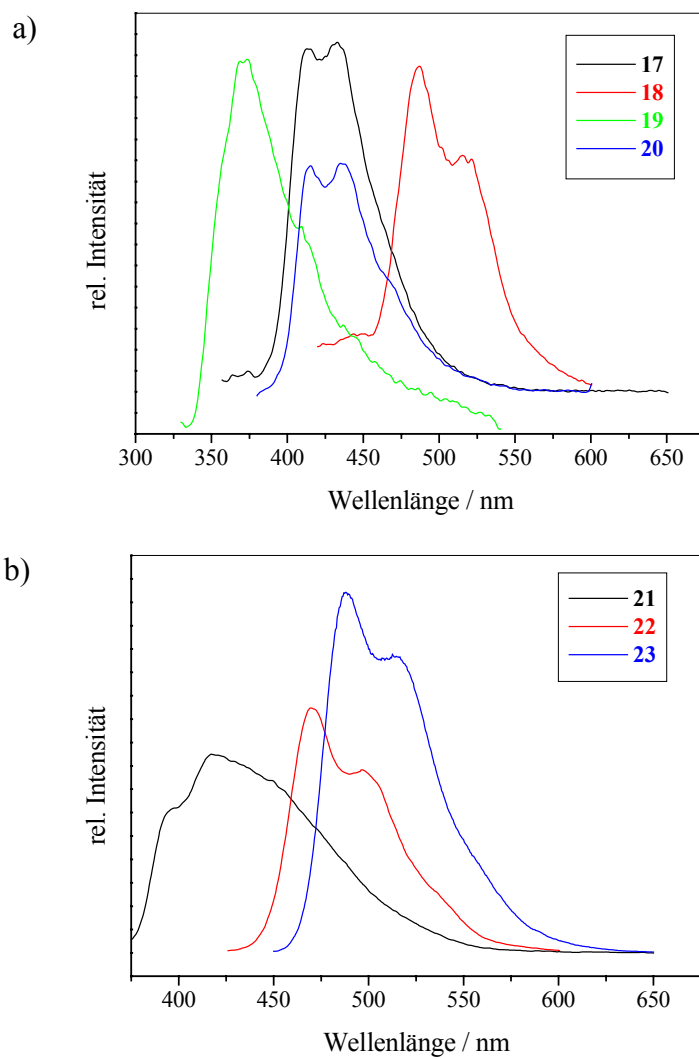


Abbildung 25: Fluoreszenzspektren der Oligomere, aufgenommen in Chloroform:  
a) Spektren der methacrylatfunktionalisierten Oligothiophene 17-20;  
b) Spektren der *t*-BOC-funktionalisierten Oligothiophene 21-23



Das feste Quinquethiophen **18** zeigt auch eine starke Fluoreszenz in Substanz (vgl. Abbildung 26). Das Emissionsmaximum ist allerdings gegenüber der Emission in Lösung um 70 nm verschoben. Dies ist auf die dichtere Packung im kristallinen Film und auf die damit erhöhten Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen zurückzuführen.

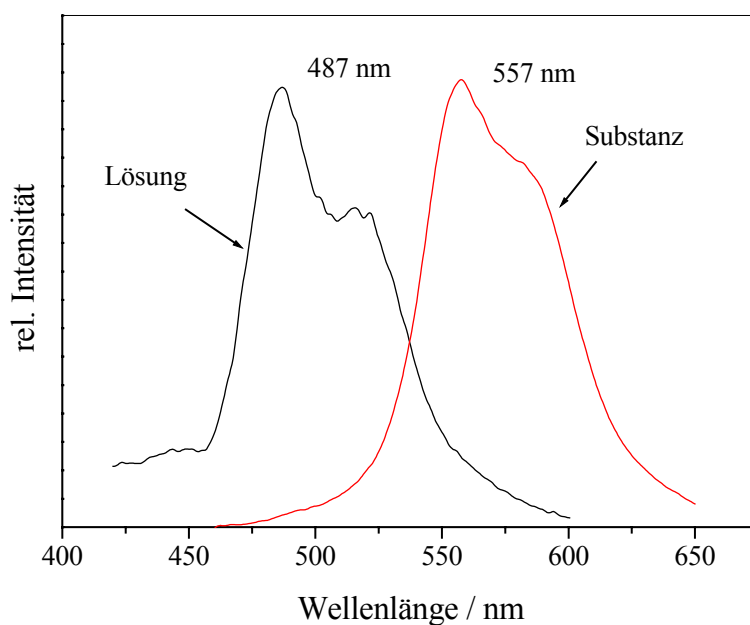


Abbildung 26: Fluoreszenzspektren von **18** in einer  $10^{-7} M$  Lösung in Chloroform (schwarz) und in Substanz (rot) aufgenommen

Von den Polymeren **17P** und **18P** wurden ebenfalls Fluoreszenzspektren in Lösung und in Substanz aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 27 gezeigt. Die Spektren in Lösung wurden in Chloroform aufgenommen. Trotzdem stimmen sie gut mit den Spektren der Monomere überein. Die Spektren im Film wurden in einer sehr dünnen Schicht aufgenommen und zeigen daher keine gute Auflösung der Fluoreszenzmaxima.

Trotzdem erkennt man, daß die Lage der Peakmaxima des Polymers **17P** in Lösung und im Film übereinstimmt, während für das Polymer **18P** eine Verschiebung der Peakmaxima im Film um 48 nm gegenüber den Peakmaxima in Lösung erkennbar ist. Zudem ist das Peakmaximum des Polymeren schon gegenüber dem Monomeren verschoben. Dies ist möglicherweise auf eine elektronische Wechselwirkung der Oligothiophene in der Seitenkette zurückzuführen, die zuerst durch die Polymerisation ausgelöst wird und durch die dichte Packung in der kondensierten Phase (Film) weiter verstärkt wird. Diese Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung spielt für das Quinquethiophen aus sterischen Gründen eine stärkere Rolle als für das kleinere Terthiophen.

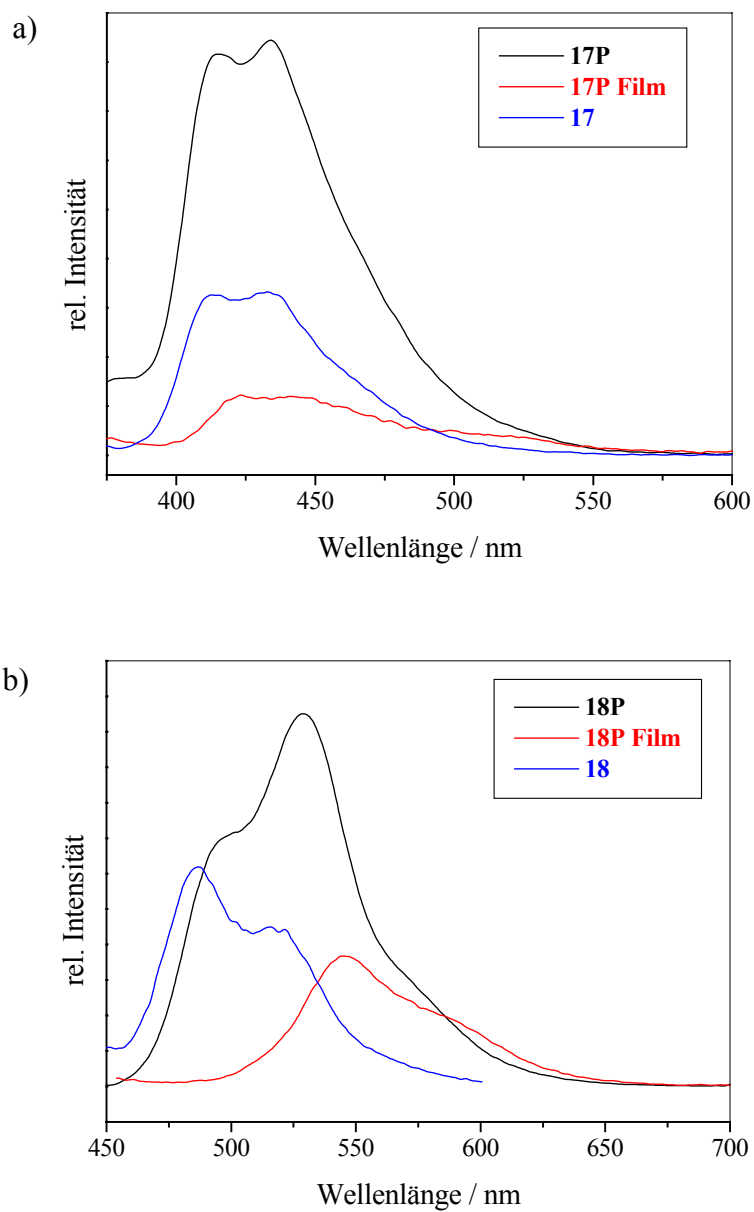


Abbildung 27: Fluoreszenzspektren der Polymere in THF-Lösung und im Film, sowie die Spektren der Monomere: a) Polymer **17P** und Monomer **17**; b) Polymer **18P** und Monomer **18**

### 3.6 Elektrochemische Charakterisierung

Die Cyclovoltammetrie ist eine Meßmethode zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften von Verbindungen. Mit ihrer Hilfe können die Oxidations- und Reduktionspotentiale bestimmt werden und Aussagen über Folgereaktionen eines Elektronenübertrags und deren Kinetik getroffen werden.

Bei der Oxidation von Oligothiophenen wird zunächst ein Radikalkation gebildet. Ist die Verbindung beidseitig in der 4- und 5-Position substituiert, so können diese Radikalkationen nicht dimerisieren und zeigen ein reversibles Redoxverhalten. Oligothiophene, die nicht in der 4- und 5-Position endgeschützt sind, können nach der Oxidation dimerisieren. Die Dimere besitzen aufgrund ihrer ausgedehnteren Konjugation ein niedrigeres Oxidationspotential, das in Folgemessungen sichtbar wird.

Die Messungen an den Verbindungen **17-19** wurden in Propylencarbonat durchgeführt. Es wurden eine Platin-Arbeits Elektrode und eine Glassy Carbon-Gegenelektrode verwendet. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode. In Abbildung 28 sind die Messungen an dem Quinquethiophen **18** gezeigt. Die Messungen wurden in der Reihenfolge von oben nach unten durchgeführt. Man erkennt, daß zwei anodische Peaks auftreten. Der erste Peak ist auf die Oxidation des Quinquethiophens zum Radikalkation zurückzuführen, der zweite Peak kommt durch die Oxidation des Radikalkations zum Dikation zustande [94]. Der kathodische Peak zeigt die Reduktion des Dikations. Im ersten Scan ist der zweite anodische Peak noch klein gegenüber dem ersten anodischen Peak der Oxidation zum Radikalkation. Auch der kathodische Peak ist noch klein. In den nachfolgenden Messungen wachsen der zweite Anodenpeak und der Kathodenpeak gegenüber dem ersten Anodenpeak an. Die Konzentration des Dikations an der Elektrode nimmt zu und es kann reversibel reduziert werden. Ein zusätzlicher anodischer Peak bei niedrigerem Potential, wie er bei der Bildung eines Dimeren zu erwarten wäre, tritt nicht auf.

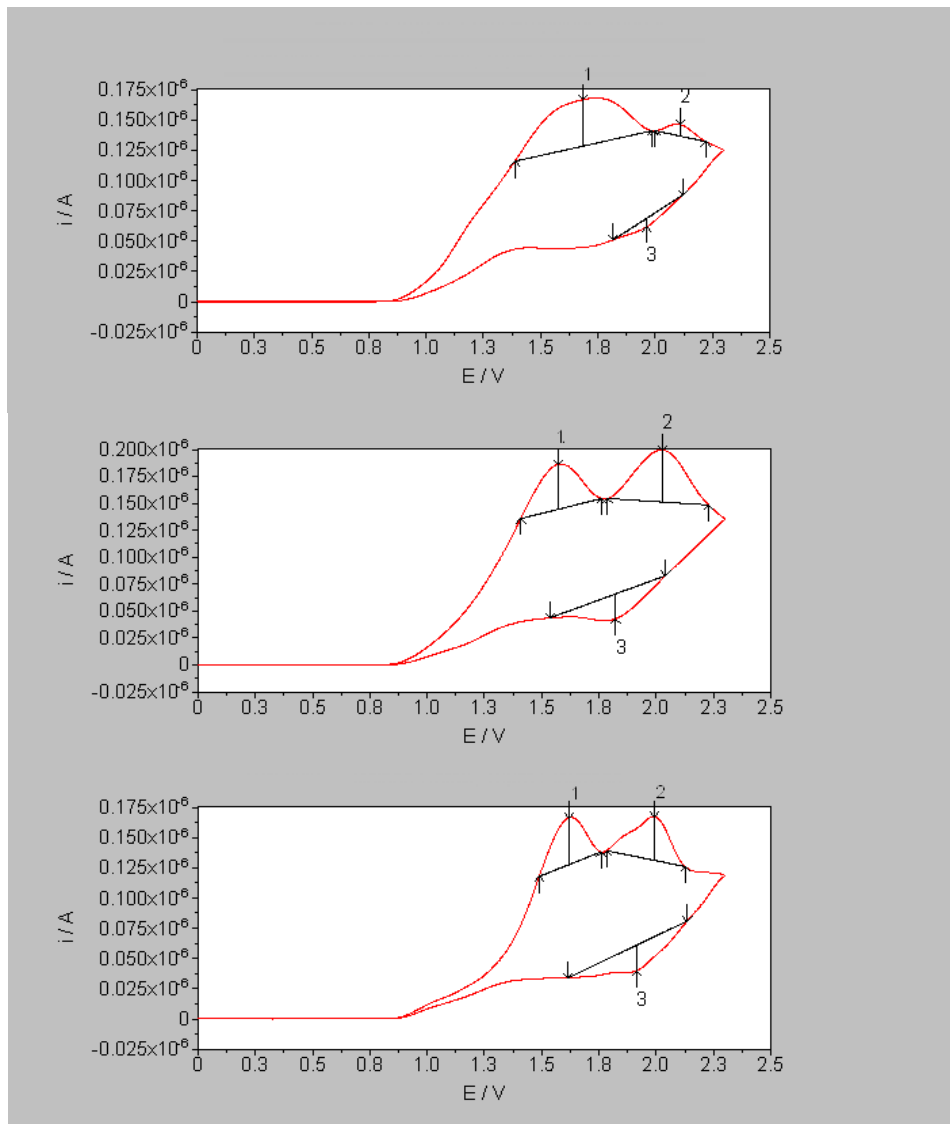


Abbildung 28: CV-Spektren von **18** in einer 15 mM Propylencarbonatlösung gegen gesättigte Ag/AgCl-Elektrode aufgenommen in der Reihenfolge von oben nach unten: Scangeschwindigkeiten  $500 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $200 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für die Verbindungen **17-19** zusammengefaßt. Man erkennt, daß für alle Verbindungen zwei anodische Potentiale gemessen wurden. Diese sind auf die stufenweise Oxidation der Oligomere zum Radikalkation und weiter zum Dikation zurückzuführen. Außerdem zeigen die Verbindungen einen kathodischen

Peak. Hier wird das gebildete Dikation reduziert. In wiederholten Scans konnte in keinem Fall ein zusätzlicher anodischer Peak bei niedrigerem Potential beobachtet werden, wie er bei einer Dimerisierung zu erwarten wäre.

*Tabelle 7: Ergebnisse der CV-Messungen an den Verbindungen 17-19 in Propylencarbonatlösung gegen ges. Ag/AgCl, Scangeschwindigkeit  $200 \text{ mVs}^{-1}$*

Verbindung	c [mmol <sup>-1</sup> ]	E <sub>a,1</sub> [V]	E <sub>a,2</sub> [V]	E <sub>k</sub> [V]
<b>17</b>	55	1,342	1,746	1,556
<b>19</b>	42	1,301	2,063	1,946
<b>18</b>	15	1,575	2,035	1,831

### 3.7 Strukturierung der Materialien

Für die Strukturierung organischer Verbindungen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung (vgl. Kapitel 1.5). Um die geeignete Methode zur Strukturierung der Oligothiophene zu finden, sollten die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oligomere berücksichtigt werden. Es wurden zwei Klassen von strukturierbaren Verbindungen hergestellt, die methacrylat- und die t-BOC-funktionalisierten Oligomere. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Funktionalisierung sind sie für verschiedene Strukturierungsmethoden geeignet und müssen daher getrennt betrachtet werden.

#### 3.7.1 Thermogravimetrische Verfolgung der Abspaltung der t-BOC-Schutzgruppe

Die thermische Abspaltung der t-BOC-Gruppe aus den Verbindungen **21-23** sollte durch die Katalyse mit Photosäuren bei niedrigeren Temperaturen durchführbar sein. Als Photosäurengenerator wurde Degacure KI 85 verwendet. Dabei handelt es sich um das in Abbildung 29 gezeigte Triarylsulfoniumsalz **25**, das in 50 gewichtsprozentiger Lösung in Propylencarbonat vorliegt.

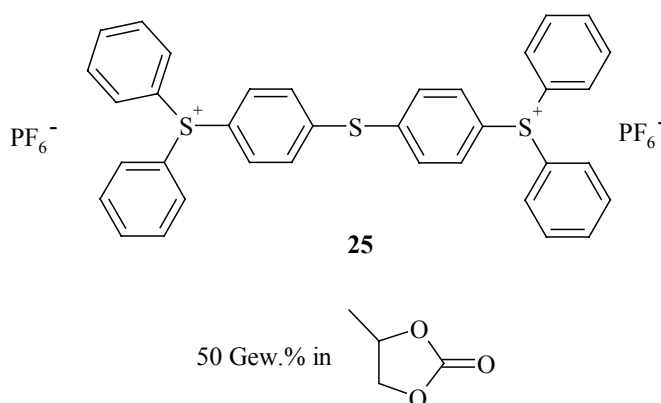
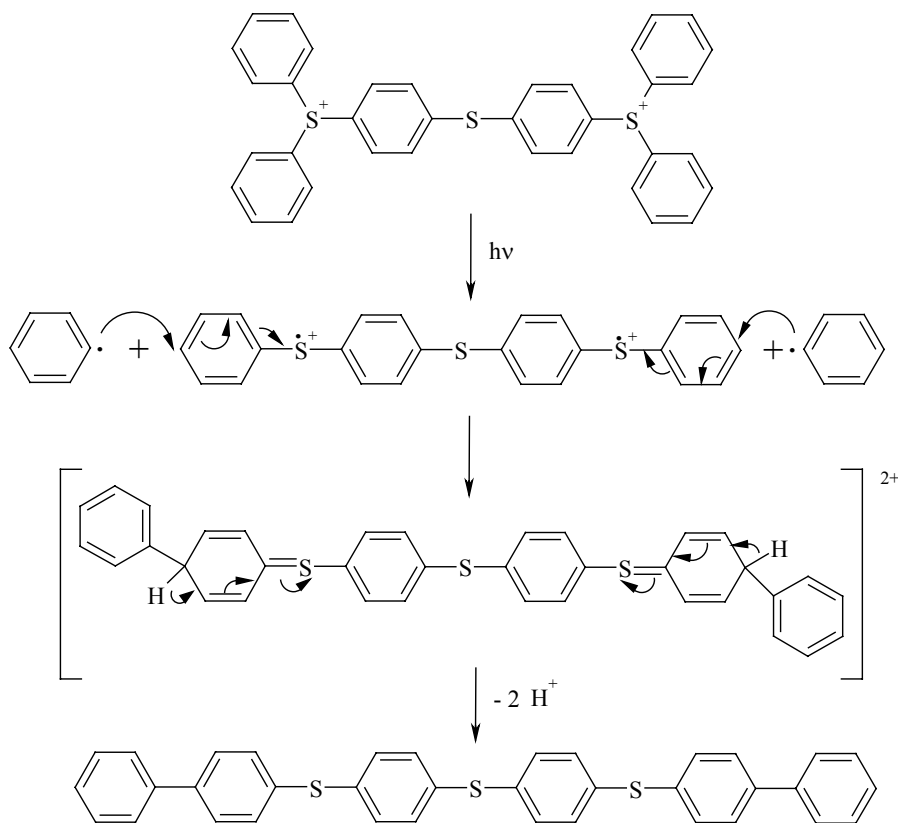


Abbildung 29: Photosäurengenerator Degacure KI 85

Bei Belichten mit UV-Licht zerfällt das Triarylsulfoniumsalz und setzt die Supersäure  $\text{HPF}_6$  frei. Der Mechanismus des Zerfalls ist in Schema 11 gezeigt [95]. Durch die Belichtung zerfällt das Dikation in zwei Phenylradikale und ein Diradikalkation. Durch die folgende Anlagerung der Phenylradikale an die äußeren Benzolringe entsteht ein Dikation, aus dem anschließend zwei Protonen abgepalten werden können. UV-Messungen an Degacure KI 85 ergaben, daß das Triarylsulfoniumsalz ultraviolettes Licht bei 235 nm und 305 nm absorbiert.



Schema 11: Mechanismus der Bildung der Säure  $\text{HPF}_6$  aus dem Photosäuregenerator Degacure KI 85 durch UV-Belichtung





Kurve in Abbildung 30a zu erkennen. Es wurden 5 mg Degacure KI 85 eingewogen. Während des Aufheizens kommt es zu einem Gewichtsverlust von 2,5 mg, hervorgerufen durch das Verdampfen des Propylencarbonats. Dieses Ergebnis wird durch die Messung an reinem Propylencarbonat bestätigt (vgl. rote Kurve in Abbildung 30a). Daher wurde das Lösungsmittel vor den Messungen an den Verbindungen **21-23** abdestilliert. In Abbildung 30b ist die Kurve für das reine Triarylsulfoniumsalz **25** gezeigt. Die thermische Zersetzung findet erst bei 475°C statt.

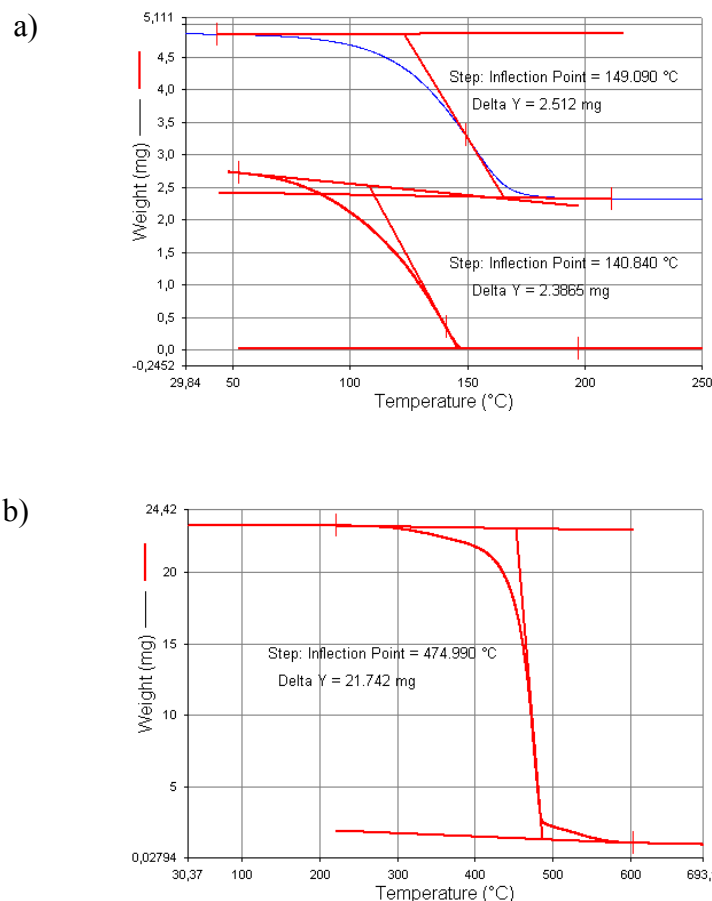


Abbildung 30: Thermogravimetrie der Photosäure: a) blau: Photosäure, 50 gew.% in Propylencarbonat; rot: Propylencarbonat; b) destillierte Photosäure

Die Abspaltung der t-BOC-Gruppe aus den Verbindungen **21-23** wurde mit und ohne Zusatz der Verbindung **25** verfolgt. Alle Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Für die Messungen mit der Photosäure wurde zunächst die Verbindung **25** eingewogen und zweimal auf 250°C aufgeheizt, um letzte Spuren des Propylencarbonats zu entfernen. Danach wurde die Photosäure mit UV-Licht bestrahlt und mit dem Oligothiophen gemischt. Diese Mischung wurde in der Thermogravimetrie vermessen.

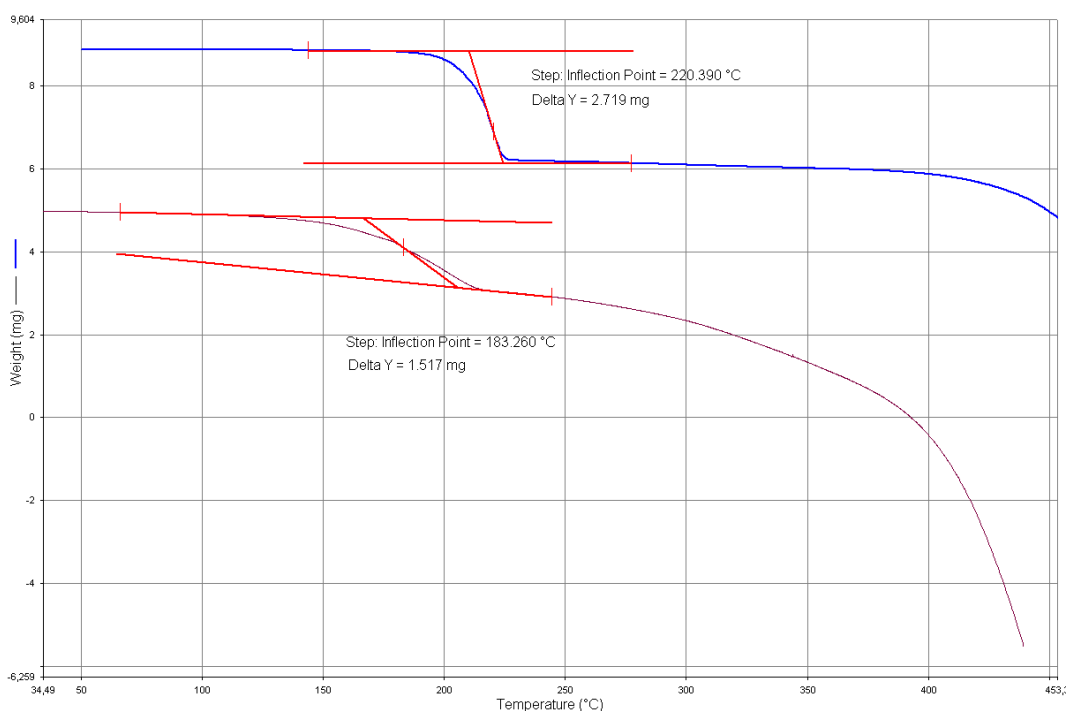


Abbildung 31: Thermogravimetrische Messung der Abspaltung der t-BOC-Gruppe aus **22**: blau: ohne Zusatz der Photosäure; rot: unter Zusatz der Photosäure

In Abbildung 31 sind die Messungen an Verbindung **22** ohne Zusatz von **25** (blaue Kurve) und mit Zusatz von **25** (rote Kurve) aufgetragen. Man erkennt die Absenkung der Abspaltungstemperatur um 37°C durch den Zusatz der Photosäure, die für die

Strukturierung im Film wichtig ist. Auch bei den Verbindungen **21** und **23** konnte eine deutliche Absenkung der Abspaltungstemperatur erreicht werden.

Ob der Gewichtsverlust bei der Thermogravimetrie auf die Abspaltung der t-BOC-Gruppe zurückzuführen ist, kann auf zwei Wegen kontrolliert werden. Durch die Berechnung des prozentualen Gewichtsanteils der abgespaltenen Gruppen vom Gesamtgewicht der Verbindung und Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten erhält man bei guter Übereinstimmung einen Hinweis darauf, daß die Gewichtsabnahme auf die Abspaltung der t-BOC-Gruppe und nicht auf andere Prozesse zurückzuführen ist. Eine genauere Überprüfung ist durch die Verfolgung im IR-Spektrum möglich, in dem die Abnahme der Carbonylschwingungsbande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  gut verfolgt werden kann [96].

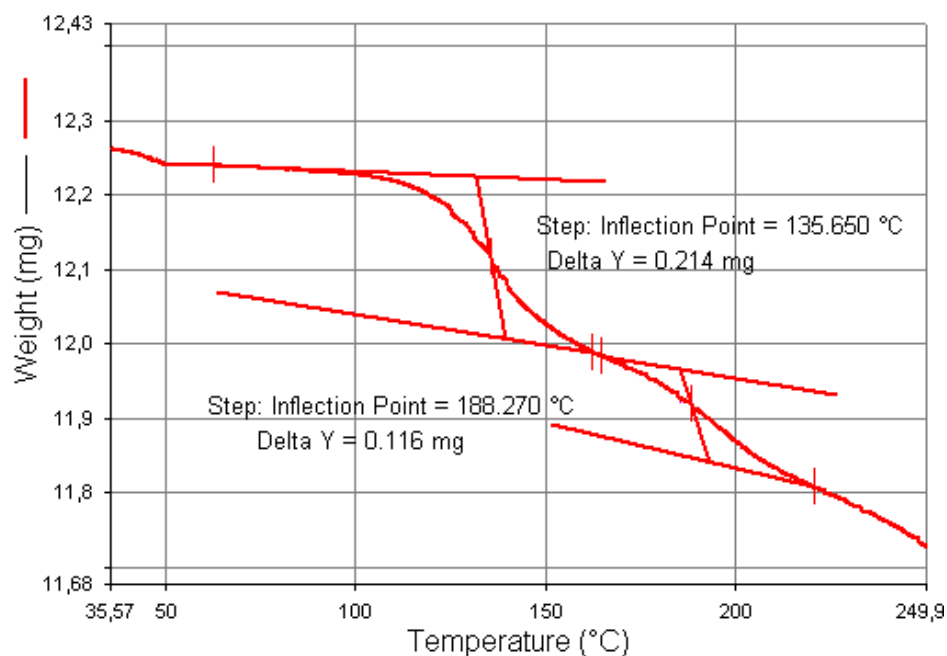


Abbildung 32: Thermogramm der Verbindung **23** unter Zusatz der Photosäure **25**

In Tabelle 8 sind die errechneten und experimentell ermittelten Werte für die prozentualen Anteile der abgepaltenen Gruppen vom Gesamtgewicht der t-BOC-Verbindungen einander gegenübergestellt. Sie zeigen für die Verbindungen **21** und **22** eine sehr gute Übereinstimmung. Für die Verbindung **23** stimmen der errechnete Wert und der Wert für die Abspaltung ohne Zusatz der Photosäure überein, für die Abspaltung unter Zusatz der Photosäure ergibt sich eine Abweichung von 7%. Betrachtet man die Messung, die in Abbildung 32 gezeigt ist, jedoch genauer, so erkennt man, daß die Abspaltung bei 135°C zwar unvollständig ist, jedoch bei 188°C vervollständigt wird. Möglicherweise wurden bei der Durchführung des Experiments die Verbindungen **23** und **25** nicht genügend durchmischt, so daß die säurekatalysierte Abspaltung der t-BOC-Gruppe nur in Teilen der Probe stattfand. In der übrigen Probe erfolgte die Abspaltung thermisch. Addiert man die prozentualen Anteile beider Prozesse, so erhält man einen Wert von 18,5%, der mit dem theoretisch errechneten Wert gut übereinstimmt. Man kann also in allen Fällen davon ausgehen, daß der Gewichtsverlust in der Thermogravimetrie auf die Abspaltung der t-BOC-Gruppe zurückzuführen ist.

*Tabelle 8: Ergebnis der thermogravimetrischen Messungen an den Verbindungen 21-23*

Verbindung	Schmelzpkt. [°C]	Abspaltungstemperatur [°C]		Anteil abgepaltenener Gruppe [%]		
		thermisch	mit <b>25</b>	theoret.	gemessen thermisch	gemessen mit <b>25</b>
<b>21</b>	> 220	245	146	36,4	35,4	37,5
<b>22</b>	> 220	220	183	31,6	31,4	31,4
<b>23</b>	152	218	135	18,0	18,0	11,0

Um die Abspaltung der t-BOC-Gruppe im Film untersuchen zu können, wurden Infrarotspektren aufgenommen. Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse für das Oligothiophen **21**.

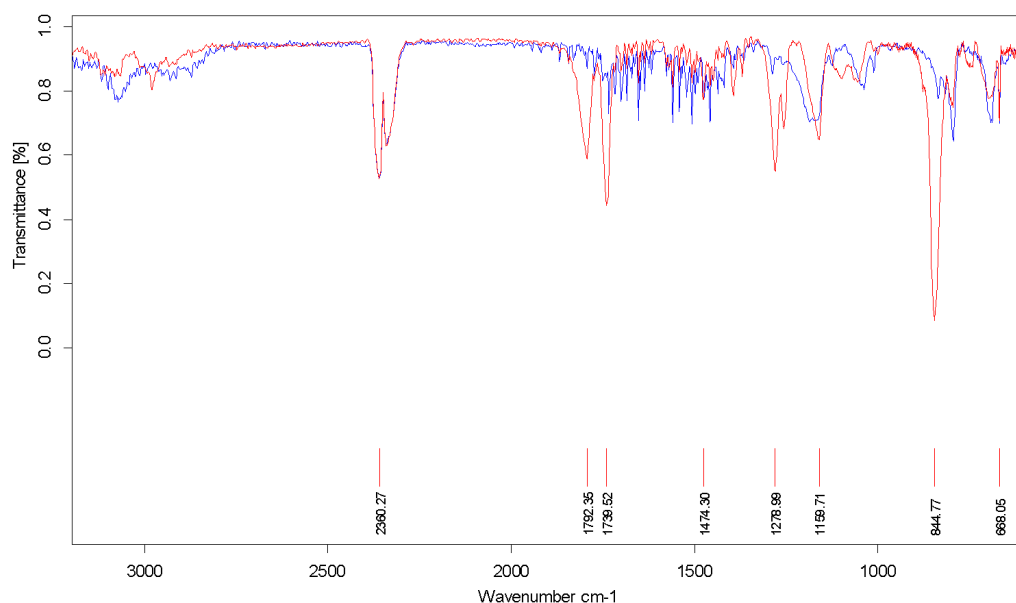


Abbildung 33: Infrarotspektren vor (rote Kurve) und nach (blaue Kurve) der Bestrahlung und vierstündiger Temperung eines Films von Verbindung **23** mit Photosäure **25** bei 140°C

Zunächst wurde aus einer Lösung von Oligothiophen und Photosäure in Chloroform ein Film auf Silizium hergestellt. Silizium ist im Infraroten durchlässig und wird daher als Träger für die Aufnahme der IR-Spektren verwendet. Es wurde ein IR-Spektrum des Films vor dem Bestrahlen aufgenommen (rotes Spektrum in Abbildung 33). Die Bande bei 1739 cm<sup>-1</sup> ist auf die Carbonylschwingung des Kohlensäureesters zurückzuführen. Da dieses Experiment mit der Propylencarbonatlösung der Photosäure durchgeführt wurde, ist in dem Spektrum eine zweite Carbonylbande bei 1792 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Der Film wurde anschließend mit UV-Licht bestrahlt und vier Stunden bei 130°C getempert. Danach wurde ein zweites IR-Spektrum aufgenommen (blaues Spektrum in Abbildung

33) und mit dem Spektrum vor dem Bestrahlen verglichen. Man erkennt, daß die Carbonylbande bei  $1739\text{ cm}^{-1}$  verschwunden ist, d.h. die t-BOC-Gruppe wurde vollständig abgespalten.

### 3.7.2 Strukturierung der methacrylatfunktionalisierten Oligomere

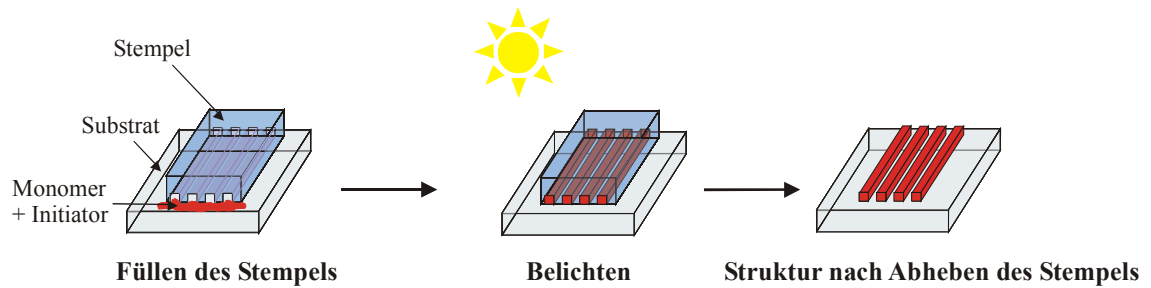
Die methacrylatfunktionalisierten Verbindungen **17-20** können radikalisch polymerisiert werden. Dies bietet einerseits die Möglichkeit zur Strukturierung aufgrund der verschiedenen Löslichkeitseigenschaften von Methacrylatmonomer und -polymer. Andererseits kann auch das Härten während der Polymerisation zur Fixierung der Strukturen genutzt werden. Die Polymerisation kann thermisch erfolgen oder photochemisch unter Zusatz eines Radikalphotoinitiators. Somit kommen besonders die Strukturierungsmethoden, die auf UV-Belichtung beruhen, in Frage.

Die Oligomere **18** und **20** besitzen aufgrund ihrer Niedermolekularität keine guten Filmbildungseigenschaften und kristallisieren nach dem Spincoating. Die Oligomere **17** und **19** sind flüssig und bilden auf Glassubstraten aufgrund ihrer Hydrophobie Tröpfchen. Die Photolithographie scheidet aus diesen Gründen und aufgrund der aufwendigen Durchführung des Verfahrens als Strukturierungsmethode aus.

Da die Monomere **17** und **19** bei Raumtemperatur flüssig sind, sind sie besonders gut geeignet für die Strukturierung mit Micro Injection Molding in Capillaries (MIMIC). Die Vorgehensweise ist in Abbildung 34 gezeigt. Dafür wird zunächst ein flexibler Stempel aus Polydimethylsiloxan von einem Master abgeformt. Es wird der Silikon-Precursor Sylgard 184 von Dow Corning verwendet. Dieser besteht aus zwei Komponenten, von denen die eine das flüssige Siloxan enthält und die andere eine Mischung aus Vernetzer und Platinkatalysator. Die Komponenten werden im Verhältnis Siloxan: Vernetzer = 10: 1 gemischt, auf den Master gegeben und bei 80°C gehärtet. Danach wird der Silikonstempel vom Master abgezogen, der nun für weitere Stempelherstellungen bereit ist. Abbildung 35a zeigt eine Mikroskopaufnahme eines hergestellten Silikonstempels, strukturiert mit 5µm breiten und 300 nm tiefen Kanälen.

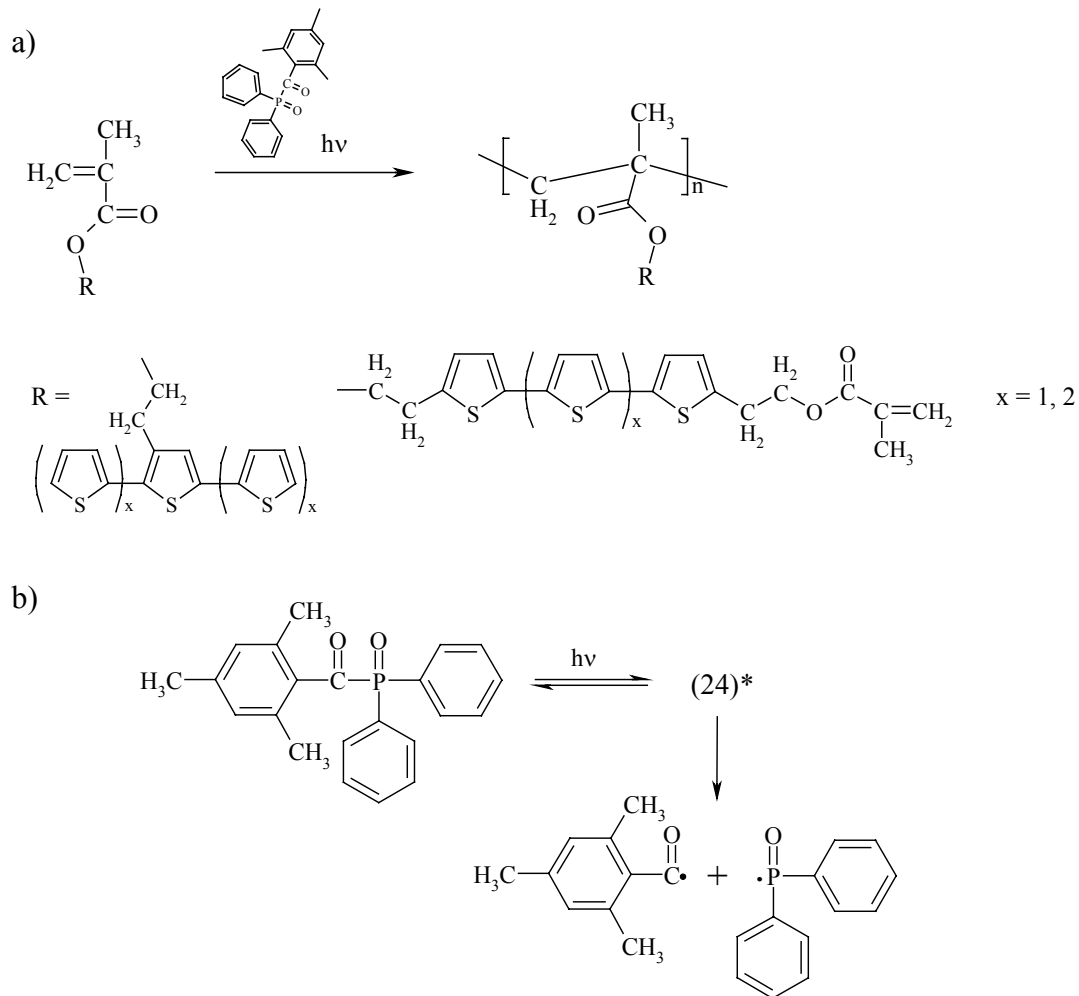
Der mit parallelen Kanälen strukturierte Silikonstempel wird auf ein Substrat aufgesetzt, an dem er sich festsaugt. Dabei kann es sich um Glasträger, Siliziumwafer, Kunststoffträger oder auch flexible Folien handeln.





*Abbildung 34: Strukturierung der Oligomere unter Verwendung von Micro Injection Molding in Capillaries (MIMIC)*

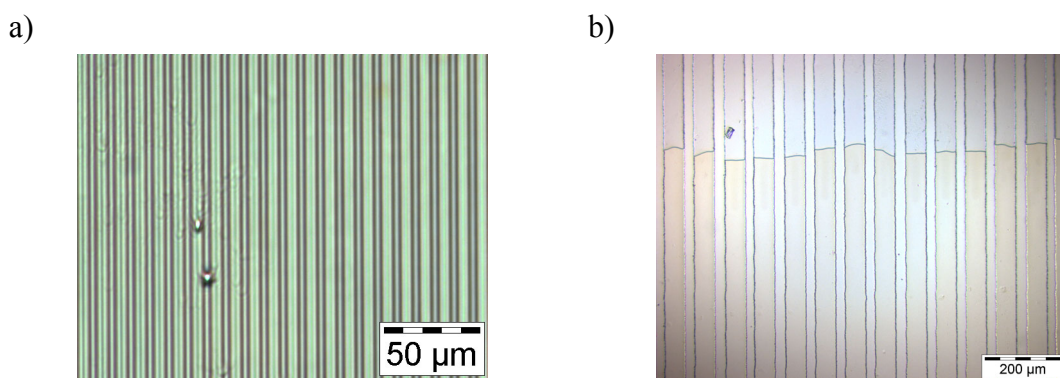
Das Monomer wird mit 1 gew.-% Radikalphotoinitiator gemischt. Dafür wird das in der Reaktionsgleichung in Schema 13 gezeigte (2,4,6-Trimethyl-benzoyl)-diphenylphosphinoxid (Lucirin TPO **24**) verwendet. Dieses zerfällt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von 380 nm in die in Schema 13b gezeigten Radikale und startet die Polymerisation der Methacrylate (Schema 13a).



Schema 13: a) Photopolymerisation der Methacrylate mit Radikalphotoinitiator Lucirin TPO 24; b) Zerfall des Lucirin TPO 24 bei Belichtung mit ultraviolettem Licht [97]

Die flüssige Mischung aus Monomer und Photoinitiator wird vor den Stempel gegeben. Durch die Kapillarkräfte in den Kanälen wird die Flüssigkeit in den Stempel gezogen. In Abbildung 35b ist dieser Prozeß gezeigt, und man erkennt, daß die Flüssigkeit sich nur in den Kanälen befindet. Sobald der Stempel gefüllt ist, wird von oben durch den Silikonstempel hindurch belichtet. Die UV-Messung an einem 0,5 cm dicken Silikon-

stempel ergab, daß dieser oberhalb von 300 nm eine sehr geringe Absorption zeigt und erst unterhalb von 300 nm sehr stark absorbiert. Anschließend kann der Stempel abgehoben werden und es resultiert auf dem Substrat eine Struktur von separierten Linien.



*Abbildung 35: a) Lichtmikroskopaufnahme des strukturierten Silikonstempels mit 5µm breiten Linien, 10fache Vergrößerung; b) Befüllen des Stempels, 10fache Vergrößerung*

Die Strukturierungen wurden mit 50 µm- und 5 µm- Stempeln durchgeführt. In dem 50µm-Stempel sind die Linien 3 µm tief und haben einen Abstand von 25 µm. Die Stempelfläche ist 1 cm x 1 cm groß. Es wurden zwei verschiedene 5 µm- Stempel verwendet. Im Stempel µ1 sind die Linien 300 nm tief und haben einen Abstand von 5 µm. Der Stempel ist 0,5 x 0,5 cm groß. Der Stempel µ2 ist 1 cm breit und 2 cm lang. Die Linien sind 900 nm tief und die Abstände zwischen den Linien variieren zwischen 2 µm und 8 µm.

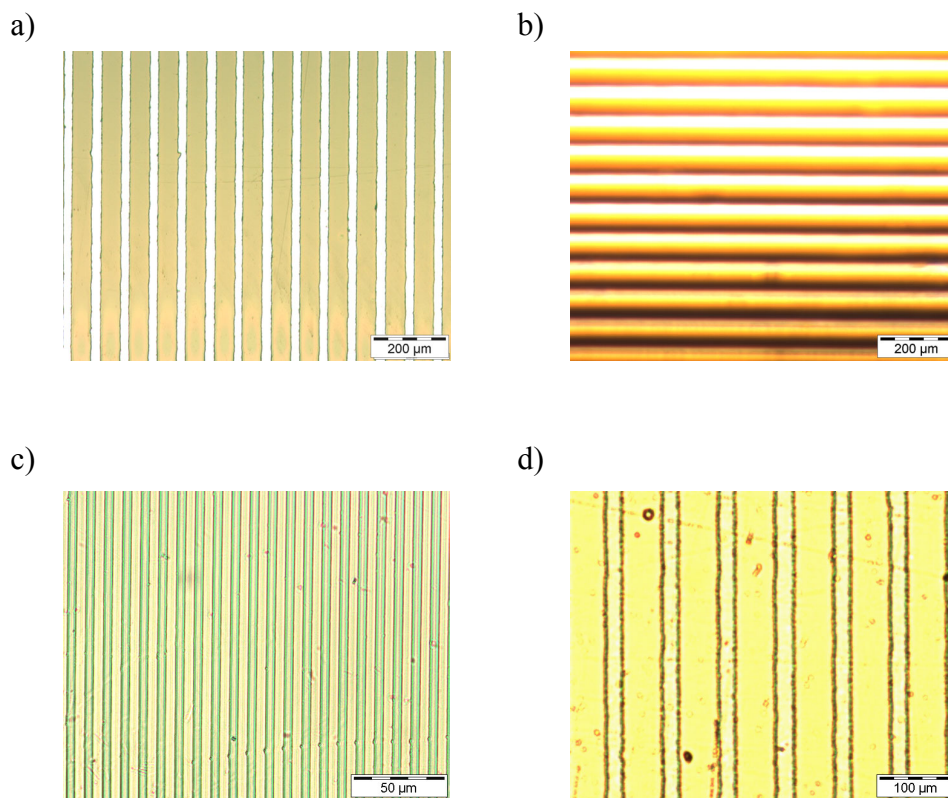


Abbildung 36: Lichtmikroskopaufnahmen der mit MIMIC erhaltenen Strukturen:  
a) 50 µm-Linien mit Verbindung **17**; b) 50 µm-Linien mit **18**; c) 5 µm-Linien mit **17**; d) 50 µm-Linien mit einer Mischung aus **17** und **19**

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse für den 50 µm-Stempel und für µ1 gezeigt. In Abbildung 36a wurde das Oligomer **17** mit dem 50 µm-Stempel strukturiert. Die Strukturierung wurde auf Silizium durchgeführt. Man erkennt hier sehr gut die separierten Linien, zwischen denen das Silizium sichtbar ist. Die Struktur in Abbildung 36b ist mit dem festen Oligomer **18** und dem 50 µm-Stempel hergestellt. Dazu wurde das Monomer zunächst geschmolzen und bei 130°C in den Stempel eingefüllt und belichtet.

Die Mikroskopaufnahme in Abbildung 36c zeigt eine 5 µm-Struktur von Verbindung **17**, hergestellt mit µ1. Es wurden auch Versuche mit Stempeln durchgeführt, die mit

500 nm breiten und 300 nm tiefen Linien in 500 nm Abstand strukturiert sind. Die Oligomere konnten hier jedoch nicht eingefüllt werden. Eine Ursache ist das geringe Aspektverhältnis der Kanäle. Durch das Eigengewicht des Stempels und die Adhäsion des Silikons am Substrat kommt es zu einem Durchhängen der Struktur [73] (vgl. Abbildung 37). Eine zweite Ursache könnte die Viskosität der Monomere sein, die zu hoch ist, so daß die Monomere nicht durch die Kanäle gezogen werden können.



*Abbildung 37: links: Der Stempel sollte so auf dem Substrat aufsitzen, daß die Kanäle durchlässig sind; rechts: bei zu geringem Aspektverhältnis oder zu starkem Druck auf den Stempel kommt es zum Durchhängen der Kanäle*

Es ist auch möglich, Monomermischungen zu polymerisieren, wie bei der Struktur in Abbildung 36d geschehen. Hier wurden die Methacrylate **17** und **19** copolymerisiert. Das Material wird dadurch vernetzt und besitzt damit eine höhere Stabilität gegenüber Lösungsmitteln und Substanzen, die anschließend auf die Struktur aufgebracht werden.

Die in Abbildung 38 gezeigte Struktur ist mit dem Oligomer **17** und dem Stempel  $\mu 2$  hergestellt. Dieses Beispiel zeigt, daß mit MIMIC auch lange Linien hergestellt werden können. Die glänzenden Bereiche am linken Bildrand sind die Folge einer Spannungsdoppelbrechung, hervorgerufen durch die Polymerisation in den Kanälen. Sie verschwindet wenige Stunden nach der Polymerisation. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 38b-c zeigen das Höhenprofil der gleichmäßigen Struktur. Besonders in Abbildung 38c ist die Abnahme der Abstände zwischen den Linien sichtbar.

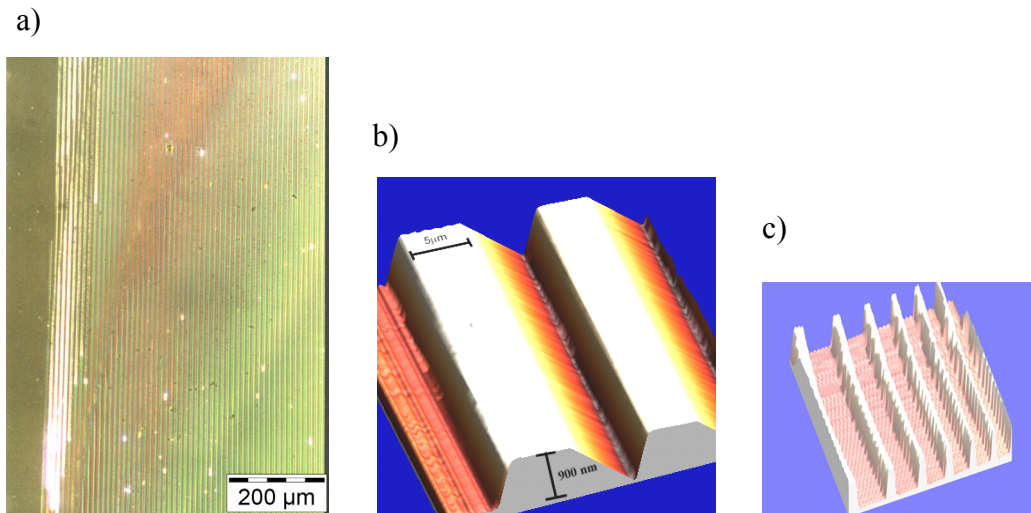


Abbildung 38: Struktur der Verbindung **17** hergestellt mit MIMIC unter Verwendung eines Stempels mit 2 cm langen Kanälen: a) Lichtmikroskopaufnahme; b) , c) AFM-Aufnahmen

Eine interessante Methode zur Untersuchung der durch MIMIC erhaltenen Strukturen stellt die Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) dar. Sie basiert auf der Rastertunnelmikroskopie und dient zur Messung von Strömen bzw. Strom-Spannungskurven, die durch elektrochemische Reaktionen in mikroskopischen Bereichen hervorgerufen wurden [98].

Der Meßaufbau des SECM ist in Abbildung 39 dargestellt [99]. In einer Lösung einer elektroaktiven Verbindung **O** befindet sich ein Substrat mit der zu untersuchenden Struktur. In diese Lösung tauchen eine Arbeitselektrode, eine Referenzelektrode und eine Gegenelektrode, die über einen Potentiostaten mit dem Computer verbunden sind. Die Arbeitselektrode besteht aus einem sehr dünnen (wenige Mikrometer) Platindraht, der mit Hilfe eines Piezoelements gesteuert wird und über das Substrat bewegt werden kann. Die zwischen dem Substrat und der Platinelektrode stattfindenden elektrochemischen Prozesse sind für isolierende und leitfähige Substrate verschieden.

Der Strom, der an der Elektrode fließt, ist eine Funktion der Lösungszusammensetzung, des Abstandes zwischen Elektrode und Substrat und der Beschaffenheit des Substrats. Während die Elektrode in einem vorgegebenen Raster über die Substratoberfläche bewegt wird, kann die Änderung des Stromes an der Elektrode gemessen werden und man erhält aus diesen Informationen ein Abbild der Substratoberfläche. Diese Bilder geben sowohl Informationen über die chemische und elektrochemische Aktivität des Substrats als auch über die Oberflächentopologie. Das Bildsignal im SECM entsteht aufgrund der Veränderung des Faraday'schen Stromes an der Elektrode, die durch die Substratoberfläche hervorgerufen wird.

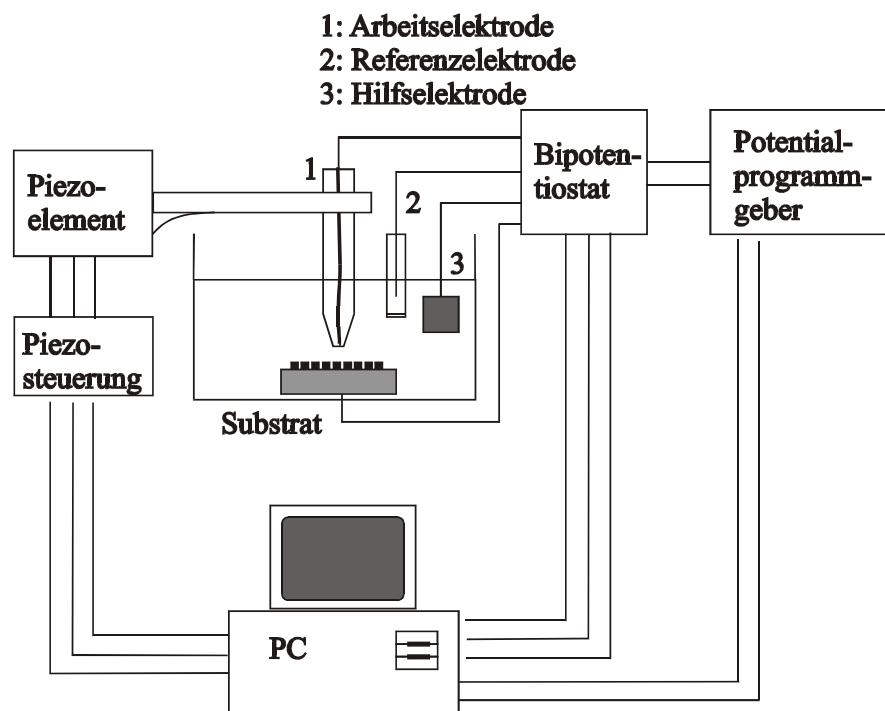


Abbildung 39: Meßaufbau des Scanning Electrochemical Microscope

In Abbildung 40 sind die elektrochemischen Prozesse im SECM schematisch dargestellt. Die Elektrodenspitze taucht in die Lösung einer elektroaktiven Verbindung

O. Bei ausreichend hohem Potential an der Elektrode wird die Verbindung O mit einer diffusionsabhängigen Geschwindigkeit zur Verbindung R reduziert. In kurzer Zeit erreicht der fließende Strom einen Gleichgewichtswert, der von der Konzentration der Verbindung O abhängt. Befindet sich die Elektrodenspitze weit entfernt vom Substrat (a), so ist die Diffusionsschicht an der Elektrode nahezu kugelförmig und der Grenzstrom wird durch  $i_{T,\infty} = 4nFDca$  beschrieben, wobei a der Radius der Elektrode, c die Konzentration der elektroaktiven Verbindung, n die Zahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante und D die Diffusionskonstante ist. In der Nähe eines isolierenden Substrats (b) wird die Diffusion von O zur Elektrode behindert und der Grenzstrom  $i_T$  ist kleiner als  $i_{T,\infty}$ , man mißt einen sogenannten negativen Feedback. Der Wert von  $i_T$  hängt vom Abstand d zwischen Elektrode und Substrat ab. Befindet sich die Elektrodenspitze dagegen in der Nähe eines leitfähigen Substrats (c), so kann eine Oxidation von R zu O am Substrat stattfinden und der Fluß von O zur Elektrode wird erhöht. Der Grenzstrom  $i_T$  ist größer als der Grenzstrom in großer Entfernung zum Substrat  $i_{T,\infty}$  und man mißt einen positiven Feedback.



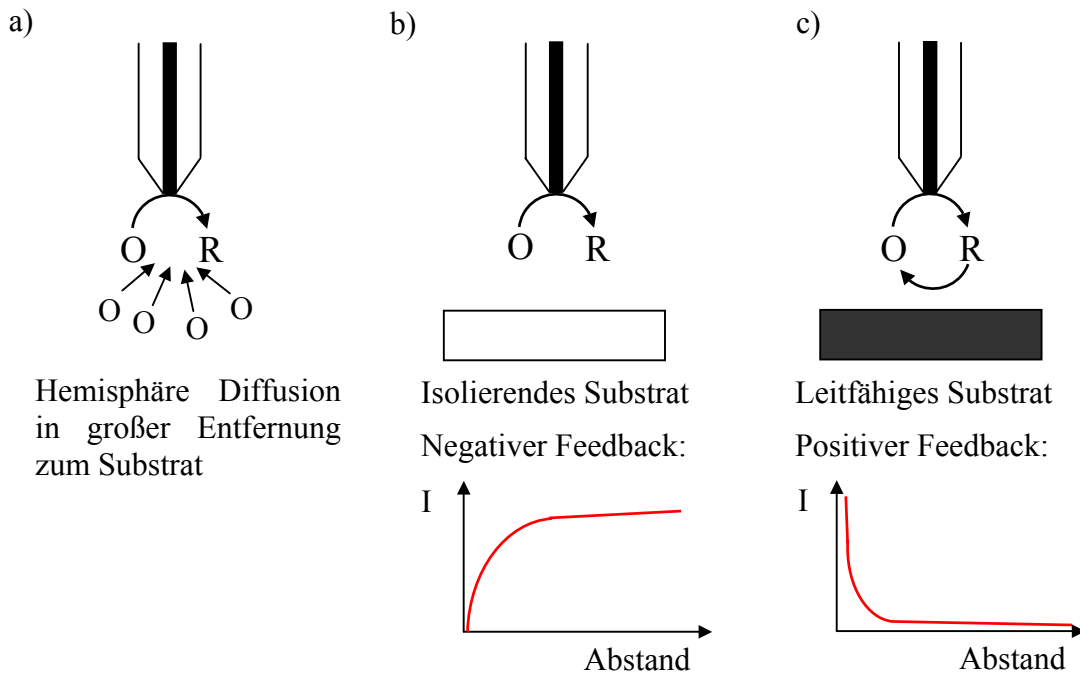
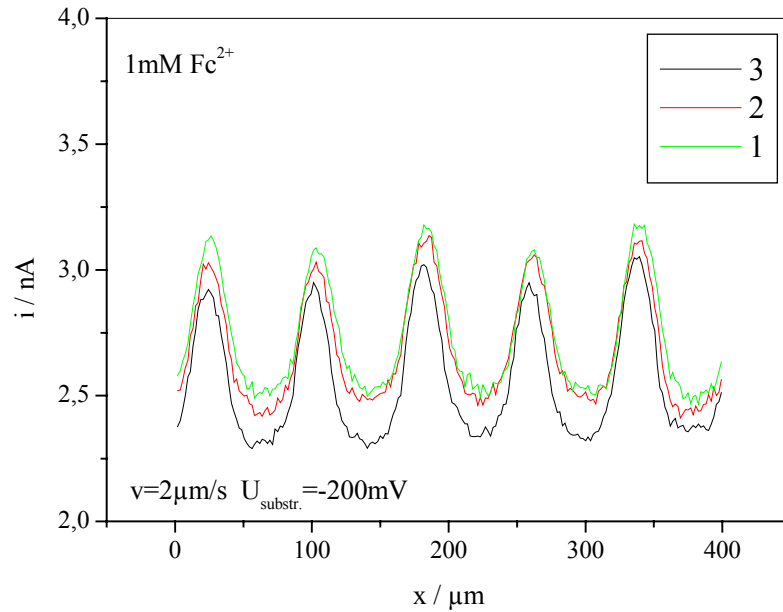


Abbildung 40: Redoxprozesse im SECM

In einer mit MIMIC hergestellte Struktur sollte zwischen den Linien des aufgebracht Materials das Substrat unbedeckt sein. Besitzen strukturiertes Material und Substrat verschiedene Leitfähigkeiten, so wird ein Unterschied im Feedback erkennbar, vorausgesetzt die Elektrodenspitze ist genügend klein.

Die SECM-Messung wurde an einer Struktur von 50  $\mu\text{m}$  breiten Linien des undotierten Terthiophens **17** mit einem Abstand von 25  $\mu\text{m}$  auf p-Silizium durchgeführt. Es wurde senkrecht zu der Linienstruktur gescannt, um die Unterschiede zwischen strukturiertem Material und Substrat sichtbar zu machen. Als elektroaktive Verbindung wurde Ferrocen (II) verwendet, das in einer 1mM Lösung in Acetonitril eingesetzt wurde. Es wurde eine Spannung von  $-200$  mV angelegt und über eine Strecke von 400  $\mu\text{m}$  mit einer Geschwindigkeit von 2  $\mu\text{m/s}$  gescannt.

a)



b)

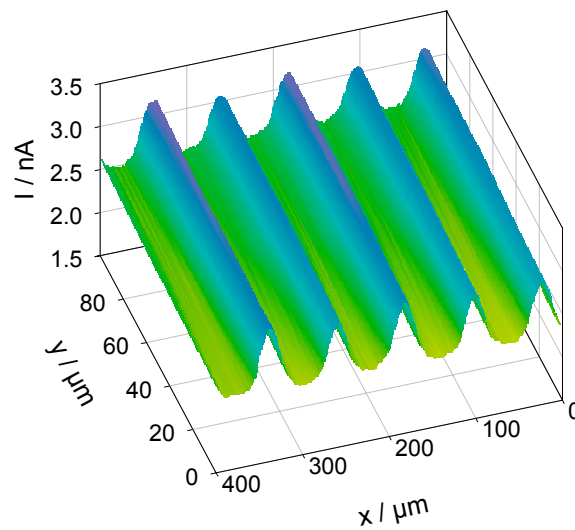


Abbildung 41: Ergebnisse der SECM-Messung an einer Struktur von **17** auf *p*-Silizium:  
a) 1 mM Ferrocen(II)-Lösung, Spannung  $-200\text{ mV}$ , Scangeschwindigkeit  $2\ \mu\text{m/s}$ , drei Scans über  $400\ \mu\text{m}$ ;  
b) 3D-Darstellung der SECM-Messung

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der SECM-Messung gezeigt. Es wurden drei Scans im Abstand von 50  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Diese sind in Abbildung 41a aufgetragen. Man erkennt, daß ein Unterschied im Feedback zwischen der Struktur und dem Substrat vorliegt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß zwischen den Linien von Verbindung **17** kein Material vorhanden ist. In Abbildung 41b ist die dreidimensionale Darstellung der Meßergebnisse gezeigt. Man erkennt, daß auf den breiten Linien der Verbindung **17** gegenüber den Linien des Substrat ein negativer Feedback erhalten wird. Dies kann zwei Ursachen haben: Erstens ist Silizium ein halbleitendes Material, dessen Leitfähigkeit höher liegt, als die des Terthiophens. Zweitens ist aufgrund der Topographie über dem Substrat eine höhere Diffusion zur Elektrode möglich, die zu einer Erhöhung des Grenzstroms beiträgt. Man erkennt hier jedoch sehr gut, daß die Struktur über einen großen Bereich sehr regelmäßig ist.

Zusätzlich zu einer Strukturierung der Monomere wurde auch die Strukturierung der Polymethacrylate mit MIMIC versucht. Dazu wird das Polymer in THF gelöst und die Lösung in den Stempel gezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Stempel abgehoben und es resultiert eine Struktur des Polymeren. Die Struktur in Abbildung 42 resultiert aus der Strukturierung des Polymeren **18P** mit dem 50  $\mu\text{m}$ -Stempel. Da hier eine sehr verdünnte Lösung (2 mg/ml) verwendet wurde, und THF ein sehr flüchtiges Lösungsmittel ist, wurde eine sehr poröse Struktur erhalten. Dieses Experiment zeigt die prinzipielle Durchführbarkeit der Strukturierung der Polymere, kann aber noch verbessert werden durch die Verwendung von weniger flüchtigen Lösungsmitteln und von höher konzentrierten Lösungen.

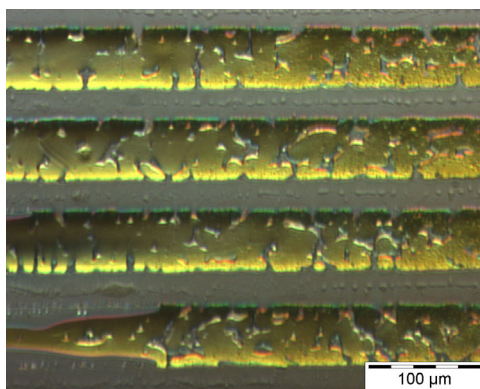


Abbildung 42: Direkte Strukturierung des Polymeren **18P** mit einem 50 µm- Stempel

In ähnlicher Weise können auch Kanäle in Substraten gefüllt werden. Bei der Verwendung von leitfähigen Verbindungen resultieren nichterhabene Linien, die anschließend mit Metallen beschichtet und als Leiterbahnen dienen können. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 43 schematisch dargestellt. Ein mit Linien strukturiertes Substrat wird auf einen unstrukturierten Silikonstempel gesetzt und mit der Monomer-Initiatormischung gefüllt. Nach dem Belichten wird der Stempel entfernt und man erhält ein mit Polymer gefülltes Substrat.

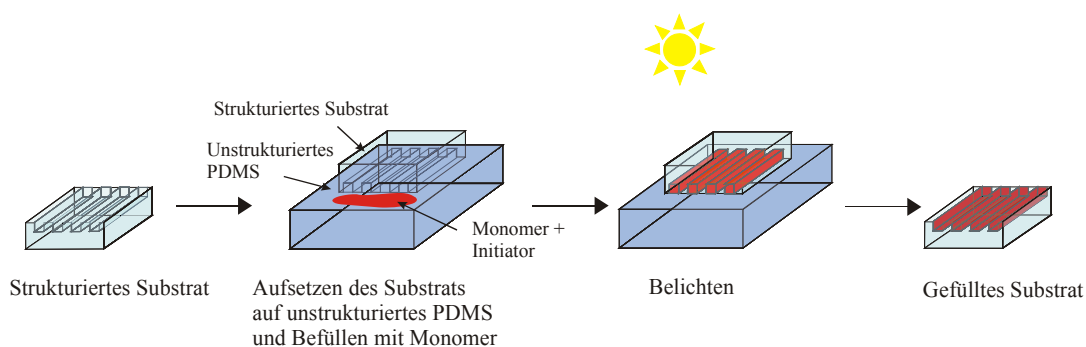
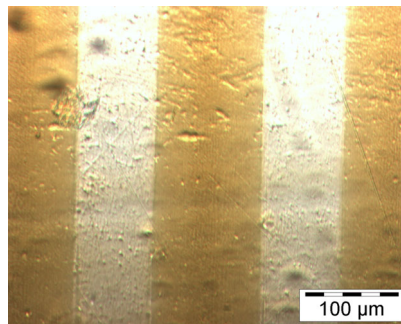


Abbildung 43: Schematische Darstellung des Füllens von strukturierten Substraten

Das Experiment wurde durchgeführt mit Verbindung **17** und einer Polycarbonatfolie strukturiert mit 100 µm breiten und 10 µm tiefen Linien. In der Lichtmikroskopauf-

nahme in Abbildung 44 erkennt man, daß auch hier separierte Linien erhalten werden. Dies ist für eine mögliche Anwendung als Leiterbahnen besonders wichtig.



*Abbildung 44: Lichtmikroskopaufnahme der gefüllten Kanalstruktur in einem Polycarbonatträger*

Eine dritte Möglichkeit zur Strukturierung der Methacrylate ist das Prägen mit Silikonstempeln. Dazu werden dieselben PDMS-Stempel wie für die Strukturierung mit MIMIC verwendet. In Abbildung 45 ist das Prinzip dieser Methode gezeigt. Das Monomer wird auf ein Substrat aufgeschleudert. Anschließend wird der Silikonstempel auf den Monomerfilm aufgesetzt und leicht angedrückt, um die gleichmäßige Verteilung des Monomers in den Hohlräumen des Stempels zu gewährleisten. Nach dem Belichten durch den Stempel wird dieser abgehoben und es resultiert eine Struktur mit einem dünnen Basisfilm.

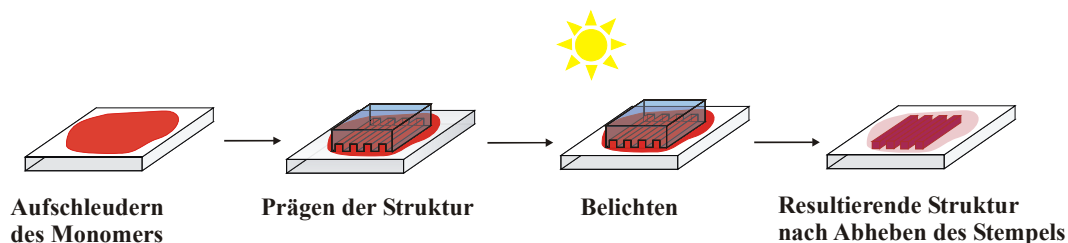


Abbildung 45: Strukturierung durch Prägen mit Silikonstempel

Eine Schwierigkeit ergibt sich durch das Spincoating. Wie bereits erläutert kristallisieren die festen Oligothiophene im Film, sind daher für das Spincoating ungeeignet. Die flüssigen Verbindungen **17** und **19** sind hydrophob und entnetzen beim Aufbringen auf Glas. Dieses Problem wurde gelöst durch die Verwendung von Polycarbonat als Substrat. Die Entnetzung findet hier nur in sehr geringem Maße statt. Außerdem wird das Material durch das Andrücken des Stempels zusammengeschoben und so geringe Lücken im Film geschlossen.

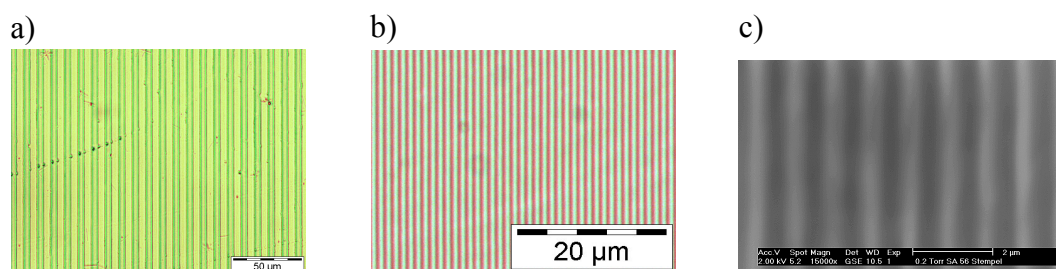


Abbildung 46 : Strukturen, die durch Prägen erhalten wurden:

- a) Lichtmikroskopaufnahme einer 5 µm-Struktur einer 1:1-Mischung von **17** und **19**; b) Lichtmikroskopaufnahme einer 500 nm-Struktur von **17**;  
c) Elektronenmikroskopaufnahme der in b) gezeigten Struktur

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse der Strukturierungen gezeigt. Für die Struktur in Abbildung 46a wurde der Stempel  $\mu 1$  verwendet und eine Mischung der Verbindungen **17** und **19** im Gewichtsverhältnis 1: 1 verwendet. Man erkennt die gleichmäßige Struktur mit einem geringen Basisfilm.

Die Strukturierung gelingt auch mit einem 500 nm-Stempel. Die Linien sind 300 nm tief und besitzen einen Abstand von 500 nm. In Abbildung 46b ist die Lichtmikroskopaufnahme einer 500 nm-Struktur der Verbindung **17** gezeigt. Sie zeigt eine sehr regelmäßige Struktur, die im Elektronenmikroskop genauer untersucht wurde. Die Elektronenmikroskopaufnahme in Abbildung 46c bestätigt die Regelmäßigkeit der Struktur.

Die Strukturen, die durch MIMIC hergestellt wurden, sind möglicherweise für die Herstellung von Leiterbahnen geeignet, da mit diesem Verfahren separierte Linien erhalten werden. Die Strukturen sind jedoch zu groß, um als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle zu dienen. Dafür wiederum könnten die 500 nm-Strukturen, die durch Prägen erhalten wurden, geeignet sein. Die Experimente, die zur Untersuchung einer möglichen Anwendung als Orientierungsschichten dienten, werden im folgenden Kapitel beschrieben.

### 3.8 Orientierung von Flüssigkristallen

In Kapitel 1.4.1 wurde bereits erläutert, daß zur Herstellung von LEDs mit polarisierter Emission fluoreszierende Flüssigkristalle geeignet sind. Zur Orientierung der Flüssigkristalle werden Orientierungsschichten benötigt, die einerseits die Orientierung des Flüssigkristalls und andererseits eine elektrische Kontaktierung ermöglichen. Sie sollten durch Strukturierungsverfahren hergestellt werden, die bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, um eine Fertigung auf flexiblen Kunststoffsubstraten zu ermöglichen. Die Strukturen sollten nicht deutlich größer sein als die Riefen in geriebenem Polyimid, damit eine gute Orientierung der Flüssigkristalle gewährleistet werden kann. Diese Bedingungen werden durch die Strukturen, die durch Prägen mit Silikonstempeln erhalten werden, erfüllt.

Die Eignung einer strukturierten Oberfläche als Orientierungsschicht kann durch das Aufbringen von Flüssigkristallen und anschließende Betrachtung im Polarisationsmikroskop getestet werden. Im Polarisationsmikroskop sind zwei Polarisatoren im Strahlengang vor (Polarisator) und hinter (Analysator) der Probe senkrecht zueinander angeordnet [100]. Im ersten Polarisator wird das einfallende Licht linear polarisiert, d. h. nur Licht einer einzigen Schwingungsebene kann den Polarisator passieren. Der zweite Polarisator stellt einen Filter für das einfallende Licht dar, wenn er nur Licht durchläßt, dessen Schwingungsebene senkrecht zu diesem steht. Befinden sich isotrope Materialien wie Flüssigkeiten zwischen den beiden Polarisatoren, so erscheinen diese im Gesichtsfeld des Mikroskops bei der beschriebenen Anordnung der Polarisatoren (gekreuzte Polarisatoren) schwarz. Betrachtet man aber ein anisotropes Material, wie zum Beispiel Flüssigkristalle, zwischen den gekreuzten Polarisatoren, so werden meist aufgehellte Zonen mit Interferenzfarben sichtbar. Dies kann durch die doppelbrechenden Eigenschaften der Materialien erklärt werden. Eine anisotrope Verbindung hat dann doppelbrechende Eigenschaften, wenn die Lichtausbreitung in zwei zur Fortpflanzungsrichtung senkrecht polarisierten Wellen erfolgt, die verschiedene Brechzahlen und da-



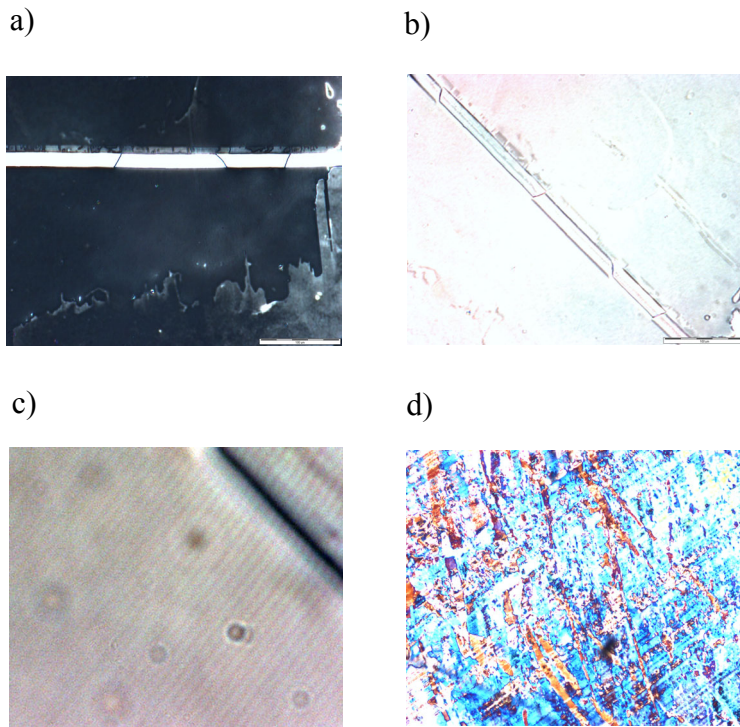
mit auch unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten haben. Beim Verlassen des anisotropen Mediums tritt somit zwischen den Teilwellen ein Gangunterschied  $\Gamma = d \cdot (n_2 - n_1)$  auf. Dabei ist  $d$  die Dicke des Mediums und  $n_1$  und  $n_2$  sind die Brechungsindices der beiden Teilwellen. Aus diesen beiden Teilwellen resultiert eine elliptisch polarisierte Welle, in welcher der Schwingungsvektor rotiert und dabei periodisch seine Länge ändert. Bei flüssigkristallinen Verbindungen kommt es nur dann nicht zur Bildung von Interferenzfarben, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist: Der Gangunterschied ist ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, die Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls ist identisch mit einer der beiden möglichen Polarisationsrichtungen der Teilstrahlen oder die Fortpflanzungsrichtung der eintreffenden Welle entspricht der optischen Achse des Mediums. In einer nichtorientierten Flüssigkristallprobe existieren viele Domänen mit einheitlicher Ausrichtung der Moleküle nebeneinander, so daß man im Polarisationsmikroskop Bereiche mit unterschiedlichen Farben erkennt. Erst wenn die Probe eine einheitliche Orientierung besitzt, wird über einen größeren Bereich eine einheitliche Farbe zu sehen sein, eine einheitliche Dicke der Probe vorausgesetzt.

Die in Abbildung 46c gezeigte Struktur soll als Teststruktur für die Eignung als Orientierungsschicht dienen. Die Breite und der Abstand der Linien von 500 nm liegt im Bereich der Größe der Riefen in geriebenem Polyimid von 200 nm. Zur Überprüfung der Orientierungskraft der Linienstruktur wurden käufliche Flüssigkristalle verwendet. Dabei handelt es sich um Flüssigkristallmischung der Firma Merck, die bei Raumtemperatur eine nematische Phase ausbilden. Es standen folgende Mischungen zur Verfügung:

MLC-9000-100:	mittelpolar (fluorierte Mischung)
ZLI-4431:	neutral
ZLI-4827-100:	hochpolar

Die Flüssigkristallmischung wurde zunächst auf einen Glasträger gegeben und im Polarisationsmikroskop untersucht. Die hochpolare Mischung ZLI-4827-100 zeigt

bereits auf dem Glasträger eine Orientierung und ist deshalb für weitere Versuche ungeeignet. Die Flüssigkristalle ZLI-4431 und MLC-9000-100 zeigen jedoch keine Orientierung und können daher für die Tests an der 500 nm-Struktur eingesetzt werden. Der Flüssigkristall wird nun auf die Linienstruktur aufgegeben und die Orientierung mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops untersucht.



*Abbildung 47: Orientierung des Flüssigkristalls MLC 9000-100: Betrachtung im Lichtmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren: a) Probe erscheint schwarz; b) Probe um  $45^\circ$  gedreht, sie erscheint weiß; c) Linien der Strukturierung unter dem Flüssigkristall; d) Flüssigkristall auf Objektträger; er ist nicht orientiert und erscheint bunt*

In Abbildung 47 sind die Ergebnisse für die Flüssigkristallmischung MLC 9000-100 gezeigt. In Abbildung 47a ist die Lichtmikroskopaufnahme des Flüssigkristalls auf der Linienstruktur bei gekreuzten Polarisatoren gezeigt, die Probe erscheint einheitlich

schwarz. Wird die Probe um  $45^\circ$  gedreht, so erscheint sie zwischen den gekreuzten Polarisatoren weiß. Dies ist in Abbildung 47b gezeigt. Der Flüssigkristall kann auf der Linienstruktur orientiert werden. Betrachtet man nun die Linienstruktur unter dem Flüssigkristall, so erkennt man, daß sie trotz Aufbringung des Flüssigkristalls intakt ist (Abbildung 47c). Zur Blindprobe wurde der Flüssigkristall auf einen Objektträger aufgegeben. Die Lichtmikroskopaufnahme zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt, daß der Flüssigkristall nicht orientiert ist (Abbildung 47d). Die Orientierung ist allein auf die Orientierungskraft der 500 nm breiten Linien zurückzuführen.

### 3.9 Herstellung einer Opalreplika

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturierung von Polymeren stellt das Templating dar. Anorganische Materialien wie Zeolithe oder Opale dienen hier als Template für die dreidimensionale Strukturierung von Polymeren. Diese Materialien besitzen Microlücken oder -kanäle, die mit flüssigen Monomeren oder Polymervorläufern gefüllt werden können. Nach dem Aushärten der Polymere werden die Template entfernt und man erhält dreidimensional strukturierte Polymere. Die strukturierten Polymere sind für die Herstellung von Katalysatorsystemen interessant. Handelt es sich bei den Polymeren um organische Halbleiter, so können sie als photonische Kristalle zur Herstellung von Mikrolasern oder optischen Transistoren dienen [101].

Das flüssige Methacrylatmonomer **17** ist für das Befüllen von Templaten besonders geeignet, da es ähnlich wie bei MIMIC durch Kapillarkräfte in das Templat gezogen und dort durch Polymerisation gehärtet werden kann. Als Template werden künstlich hergestellte Siliziumdioxidopale verwendet. Dabei handelt es sich um mehrere Zentimeter große opaleszent schillernde Platten, die gut zu handhaben und daher als Template sehr gut geeignet sind. Die Siliziumdioxidkugeln sind darin in kubisch dichtester Packung angeordnet, wie in der Elektronenmikroskopaufnahme in Abbildung 49a gut zu erkennen ist, welche die hexagonale Struktur längs der (1,1,1)-Ebene zeigt.

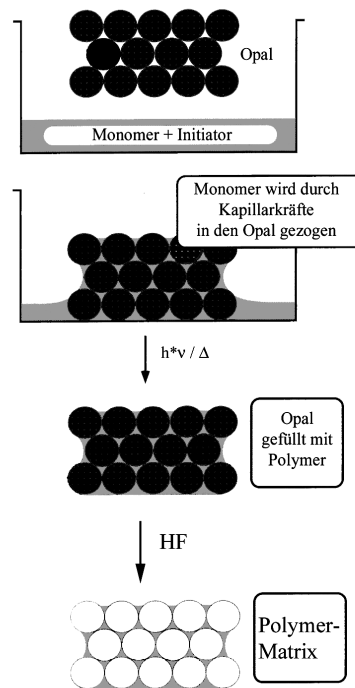


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Herstellung einer Opalreplika aus Siliziumdioxidopalen

Das Vorgehen zur Herstellung einer Opalreplika ist in Abbildung 48 schematisch dargestellt. Der Opal wird in die flüssige Mischung aus Monomer und 1 gew.% Photoinitiator gestellt. Als Photoinitiator dient auch hier Lucirin TPO. Die flüssige Mischung wird durch die Kapillarkräfte in den Opal gezogen und füllt die Tetraederlücken zwischen den Siliziumoxidkugeln. Durch Belichten mit UV-Licht wird das Monomer polymerisiert. Anschließend wird der Opal mit 10%iger Flußsäure weggelöst und man erhält die Opalreplika. Die Elektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 49b zeigen das Netzwerk des Polymers mit den runden Hohlräumen, in

denen sich vorher das Siliziumoxid befand. In der oberen Aufnahme erkennt man auch, daß der schollenartige Charakter des Opals in der Replika erhalten bleibt. Das Polymernetzwerk ist in Schichten angeordnet, durch die Hohlräume in der obersten Schicht erkennt man die darunterliegenden Schichten (untere Aufnahme in Abbildung 49b). Die Opalreplika ist also eine dreidimensionale Struktur der Polymere im Nanometerbereich.

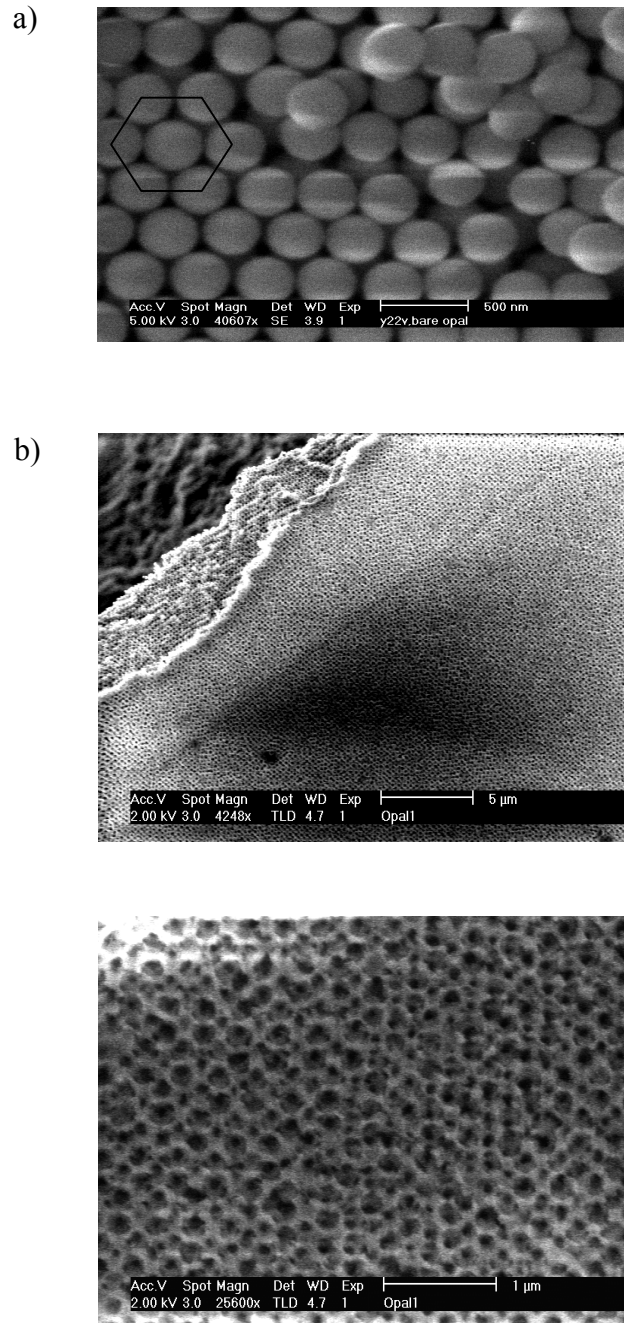


Abbildung 49: a) SEM- Aufnahme eines Siliziumoxidopals; b) SEM-Aufnahmen der Opalreplika aus Verbindung 17

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die in dieser Arbeit verwendeten **Chemikalien** wurden von den Firmen Acros, Aldrich, Fluka und Merck bezogen. Das Methacrylsäurechlorid wurde vor der Verwendung destilliert. Das 2-Thiophen-2-yl-ethanol wurde vor der Verwendung destilliert. Alle übrigen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

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

Folgende Geräte wurden in dieser Arbeit verwendet:

#### **Infrarot-Spektroskopie:**

Vector 22 der Firma Bruker

#### **$^1\text{H}$ -NMR-Spektren, $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren:**

200 MHz FT-NMR-Spektrometer AC 200 und 400 MHz FT-NMR-Spektrometer ARX 400 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.

**Diferentialkalorimetrie:**

DSC7 der Firma Perkin Elmer

**Thermogravimetrie:**

Pyris 6 TGA der Firma Perkin Elmer

**Cyclovoltammetrie:**

Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT 30, Metrohm Elektroden: Ag/AgCl-Referenzelektrode, Platin-Arbeitslektrode, Glassy Carbon-Gegenelektrode

**Gelpermeationchromatographie:**

PU-980 Pumpe, RI-930-Detektor, UV-Detektor der Firma Jasco, Lichtstreuendetektor Wyatt Minidawn.

Die verwendeten Säulen besaßen Porengrößen von  $10^2$ ,  $10^4$  und  $10^6$  Å und wurden durch PSS-Standards geeicht.

**SECM-Aufnahmen:**

Reise-SECM der Arbeitsgruppe Schuhmann an der Universität Bochum

**UV-Lampe:**

500 W Quecksilberlampe der Firma LOT Oriel

**Spincoater:**

Convac ST 146 und Braive Instruments ICI Spinner 4300 M 1

**Mikroskopaufnahmen:**

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

**AFM-Aufnahmen:**

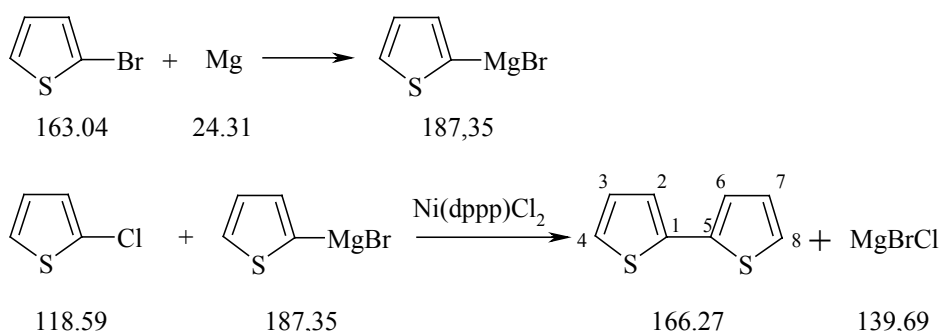
Triple-O Biolyser

**Elektronenmikroskopaufnahmen:**

Elektronenmikroskop XL 30SFEG und XL 30 sowie XL 30 ESEM der Firma Philips

## 4.2 Synthese der methacrylat-funktionalisierten Oligomere

### 4.2.1 2,2'-Bithiophen 6 [102]



In 60 ml Diethylether (getrocknet mit Calciumhydrid) werden 2,55 g (104,8 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt, und 10 ml (104,8 mmol) 2-Bromthiophen langsam zugetropft, so daß die Grignardreaktion in Gang gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde zum Rückfluß erhitzt.

7,74 ml (83,8 mmol) 2-Chlorthiophen werden in 70 ml Diethylether gelöst, 56,2 mg (0,1 mmol) Katalysator zugegeben und die Grignardlösung unter Eiskühlung zugetropft. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur springt die Reaktion an. Der Ansatz wird nach Abklingen der exothermen Reaktion noch eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das ausgefallene Magnesiumsalz durch Zugabe von 1 N Salzsäure gelöst. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase ausgeethert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird das feste Rohprodukt säulenchromatographisch (Hexan) gereinigt und anschließend aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 11,50 g (83 % d. Th.), weiße Kristalle

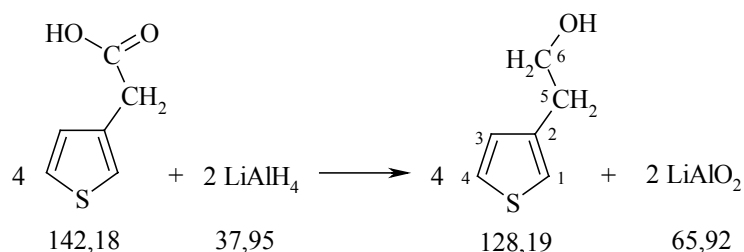
Fp = 33,4°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,03 (2 H, dd, H2 und H6), 7,20 (2 H, dd, H3 und H7), 7,22 (2 H, dd, H4 und H8)

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 123,74 (C2 und C6), 124,31 (C4 und C8), 127,71 (C3 und C7), 137,40 (C1 und C5)

$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$  (166,3): Ber. C 57,80, H 3,64, S 38,57; Gefunden C 57,78, H 3,65, S 38,59

#### 4.2.2 2-Thiophen-3-yl-ethanol 1 [103]



In 80 ml Diethylether (getrocknet über Calciumhydrid) werden 5,51 g (145,1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und unter Eiskühlung 25 g (175,8 mmol) 3-Thienylessigsäure gelöst in 100 ml Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für vier Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wird überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid hydrolysiert und das entstandene Hydroxid durch Zugabe von 2 N Schwefelsäure gelöst. Es wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Nachdem mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösungsmittel abrotiert. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt (10 mbar).

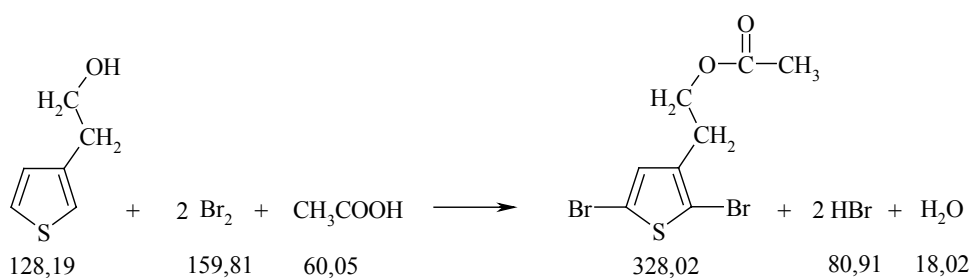
Ausbeute: 15,9 g (71 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

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

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,67 (1 H, s, OH), 2,91 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3,86 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ), 6,99 (1 H, dd, H3), 7,06 (1 H, m, H1), 7,30 (1 H, dd, H4)

$\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$  (128,2): Ber. C 56,22, H 6,29, S 25,01; Gefunden C 55,98, H 6,28, S 24,89

#### 4.2.3 Essigsäure-2-(2,5-dibromo-thiophen-3-yl)-ethylester 2 [104]



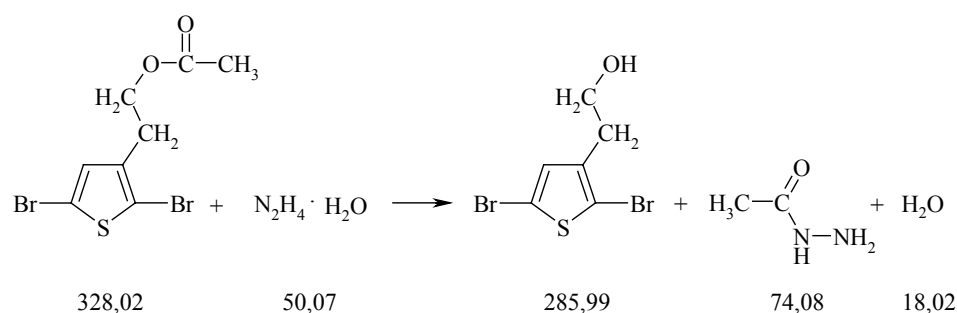
13,47 g (105,1 mmol) 2-Thiophen-3-yl-ethanol **1** werden in 50 ml Eisessig gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von 10,8 ml (210,2 mmol) Brom in 20 ml Eisessig zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Eis gegossen. Es wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung und Wasser wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Produkt wird durch Destillation im Vakuum ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar) gereinigt.

Ausbeute: 28,54 g (82,8 % d. Th.), gelbliche Flüssigkeit

$$n_D^{25} = 1,5738$$

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

#### 4.2.4 2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl-) ethanol 3 [105]



Zu 29,34 g (89,5 mmol) Essigsäure-2-(2,5-dibromo-thiophen-3-yl)-ethylester **2** gelöst in 60 ml 1,4-Dioxan werden 60,7 ml (1,25 mol) Hydrazinhydrat gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen und 30 Minuten gerührt. Es wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung und Abrotieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Vakuumdestillation ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) gereinigt.

Ausbeute: 22,49 g (88% d. Th.), gelbe Flüssigkeit

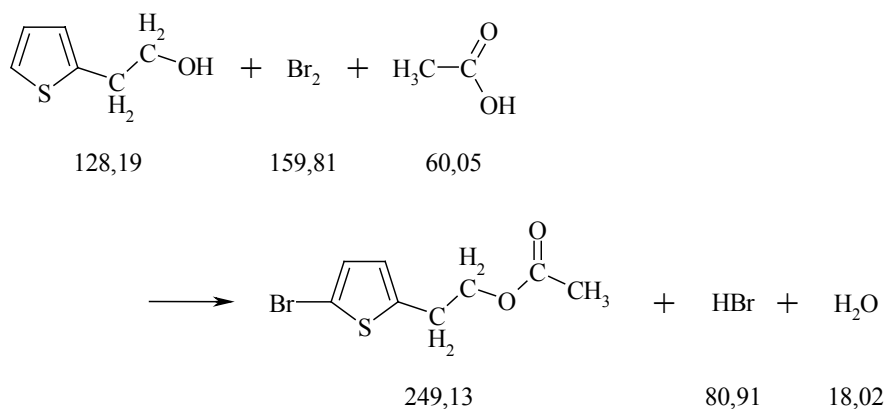
$$n_D^{20} = 1,6236$$

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



$^{13}\text{C}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 18,31 (C10), 29,78 (C5), 63,25 (C6), 109,75 (C1), 110,88 (C4), 125,85 (C9), 131,09 (C3), 136,11 (C8), 138,41 (C2), 167,20 (C=O)

#### 4.2.6 Essigsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester 8 [104]

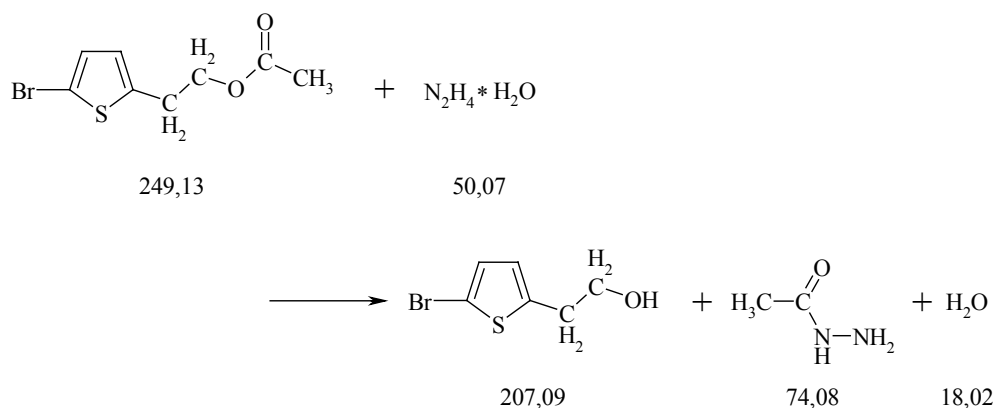


26,24 g (205 mmol) 2-Thiophen-2-yl-ethanol werden in 100 ml Eisessig gelöst und unter Eiskühlung 10,5 ml (205 mmol) Brom in 25 ml Eisessig zugetropft. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionsmischung dann auf Eis gegossen. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die Etherphase danach mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abrotiert und das Rohprodukt im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 45,3 g (88,7% d. Th.), schwach gelbe Flüssigkeit  
 $n_D^{25} = 1,5421$

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 2,05 (3 H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 3,05 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,23 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,60 (1 H, d, aromatisches Proton neben Brom), 6,86 (1 H, d, aromatisches Proton neben aliphatischer Gruppe)



4.2.7 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-ethanol **9** [105]

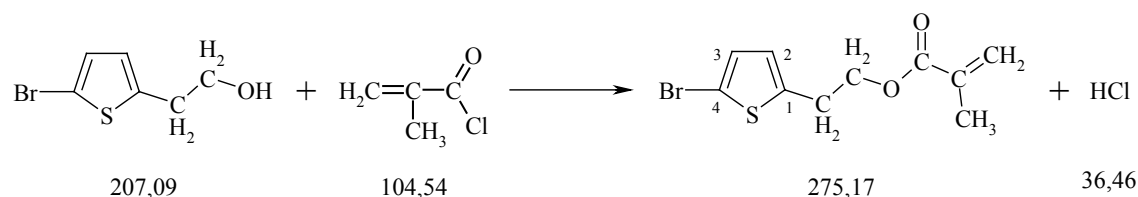
9,35 g (37,5 mmol) Essigsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester **8** und 26 ml (525,6 mmol) Hydrazinhydrat werden in 26 ml 1,4-Dioxan gelöst und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird auf Eiswasser gegossen und die wäßrige Phase ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) destilliert.

Ausbeute: 6,59 g (84,81% d. Th.), gelbe Flüssigkeit

$$n_D^{25} = 1,5868$$

$^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,64 (1H, s, OH), 2,96 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ), 3,78 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6,60 (1 H, d, aromatisches Proton neben Brom), 6,86 (1 H, d, aromatisches Proton neben aliphatischer Gruppe)

#### 4.2.8 Methacrylsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester **10** [106]



3,37 g (16,3 mmol) 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-ethanol **9** und 3,4 ml (24,5 mmol) Triethylamin werden in 30 ml Diethylether (getrocknet über Calciumhydrid) vorgelegt, und 2,39 ml (24,5 mmol) Methacrylsäurechlorid (versetzt mit 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol als Stabilisator) gelöst in 30 ml trockenem Diethylether langsam zugetropft. Es wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionsmischung anschließend zur Auflösung des Ammoniumchlorids mit Wasser versetzt, und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel bei 35°C abdestilliert und das Produkt kurz vor der Weiterverarbeitung säulenchromatographisch (Hexan: EE = 15: 1) gereinigt.

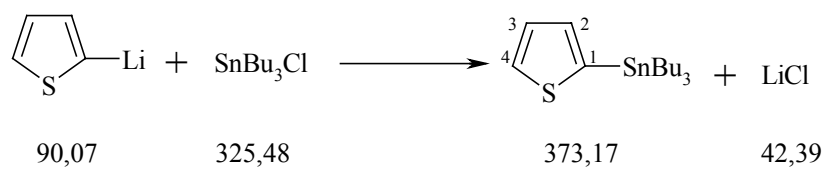
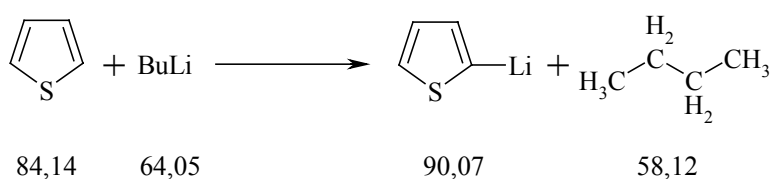
Ausbeute: 4 g (89% d. Th.), gelbe Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,93 (3 H, s,  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 3,10 (2 H, t,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,31 (2 H, t,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ ), 5,57 and 6,12 (2H, m,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 6,61 (1 H, d, aromatisches Proton neben Brom), 6,86 (1 H, d, aromatisches Proton neben aliphatischer Gruppe)

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 18,31 ( $\text{CH}_3$ ), 29,78 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{O}$ ), 64,46 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ ), 110,05 (C4), 125,97 ( $=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 126,01 (C3), 129,57 (C2), 136,07 ( $=\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ), 141,92 (C1), 167,15 (C=O)

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub>S (275,2): Ber. C 43,65, H 4,03, S 11,56; Gefunden C 44,18, H 4,11, S 10,99

#### 4.2.9 2-Tributylstannylthiophen 5 [107]



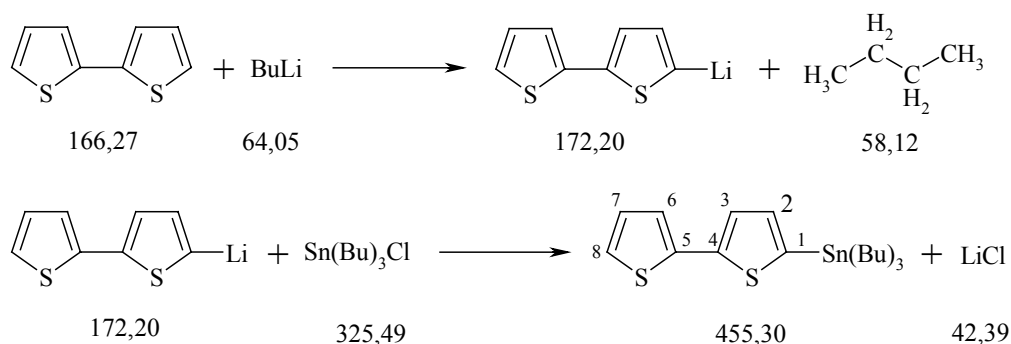
In 10 ml THF werden 0,9 ml (11,3 mmol) Thiophen gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach der langsamen Zugabe von 5,8 ml (11,3 mmol) Buthyllithium (2M Lösung in Cyclohexan) wird die Reaktionsmischung für 30 Minuten auf 50°C erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf 0°C werden 3 ml (11,3 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Das Rohprodukt wird durch Destillation im Vakuum ( $6 \cdot 10^{-3}$  mbar) gereinigt.

Ausbeute: 2,3 g (55% d. Th.), farblose Flüssigkeit

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 0,93 (9 H, t, CH<sub>3</sub>), 1,12- 1,64 (18 H, m, CH<sub>2</sub>), 7,22 (1 H, dd, H<sub>2</sub>), 7,28 (1 H, dd, H<sub>3</sub>), 7,67 (1 H, d, H<sub>4</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 10,86 ( $\text{CH}_3$ ), 13,65 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Sn}$ ), 27,26 ( $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 28,99 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 127,82 (C4), 130,56 (C3), 135,17 (C2), 136,19 (C1)

#### 4.2.10 [2,2']-Bithiophen-5-yl-tributylstannan 7 [108]



Bei  $-60^\circ\text{C}$  werden zu einer Lösung von 1,94 g (11,7 mmol) [2,2']-Bithiophen **6** in THF (getrocknet über Natrium) langsam 7,3 ml (11,7 mmol) n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 30 Minuten weitergerührt und dann auf  $0^\circ\text{C}$  aufgetaut. Es wird 30 Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und dann wieder auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt. 3,5 ml (12,84 mmol) Tributylzinnchlorid werden zugegeben und weitere 30 Minuten im Kältebad gerührt. Man läßt den Ansatz langsam auf Raumtemperatur auftauen und engt die Lösung zur Hälfte ein. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird durch Wasserzugabe gelöst und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Ausschütteln mit Diethylether werden die organischen Phasen mit Kochsalzlösung gewaschen und das Lösungsmittel abrotiert. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch (Hexan/Triethylamin). Anschließend wird aus Benzol gefriergetrocknet.

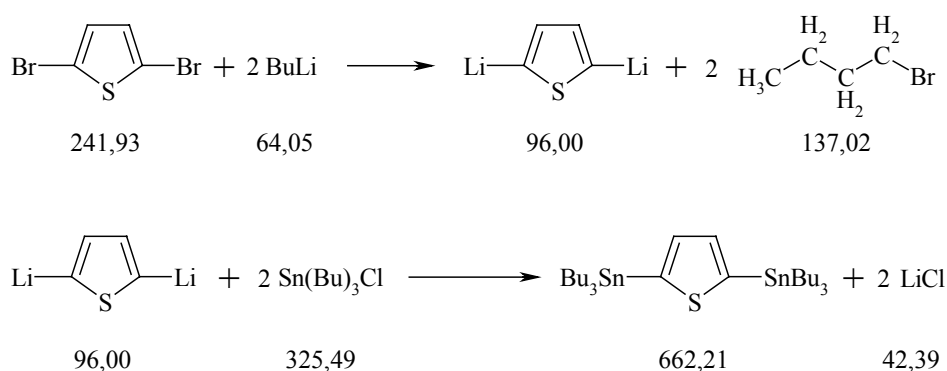
Ausbeute: 4,8 g (89% d. Th.), gelb-grünes Öl

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,10 (9 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,27-1,65 (18 H, m, aliphatische Protonen), 6,96-7,29 (5 H, m, aromatische Protonen)

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 10,89 ( $\text{CH}_3$ ), 13,66 ( $\text{CH}_2\text{-Sn}$ ), 27,26 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 28,95 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 123,46, 123,95, 124,99, 127,72, 136,07, 136,65, 137,72, 142,76 (aromatische Kohlenstoffatome)

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{Sn}$  (455,3): Ber. C 52,76, H 7,08, S 14,08; Gefunden C 52,92, H 7,18, S 14,18

#### 4.2.11 2,5-Bis-tributylstannylthiophen 11 [109]



Zu einer Lösung von 1,1 ml (10 mmol) 2,5-Dibromthiophen in 20 ml THF (getrocknet über Natrium) werden bei  $-60^\circ\text{C}$  12,8 ml (20,5 mmol) n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) zugetropft. Nach Zugabe von 5,7 ml (21 mmol) Tributylzinnchlorid wird noch drei Stunden bei  $-60^\circ\text{C}$  gerührt und dann auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht weitergerührt. Der Ansatz wird durch Zugabe von 150 ml n-Heptan verdünnt und das ausgefallene Lithiumchlorid mit Wasser in Lösung gebracht. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Hexan/Triethylamin) gereinigt und anschließend gefriergetrocknet.

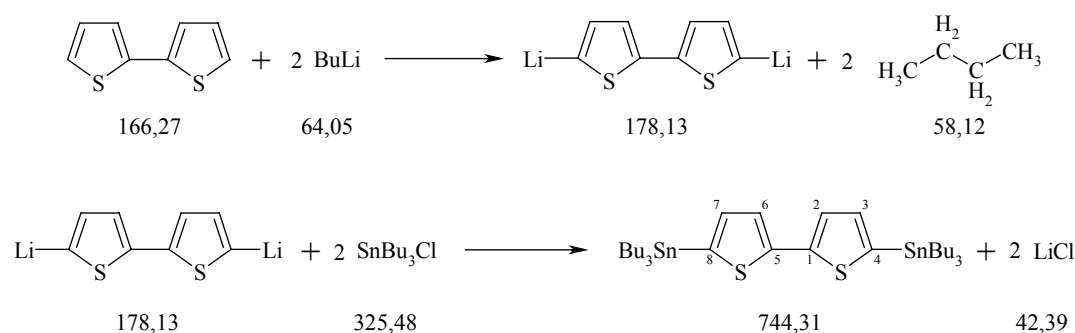
Ausbeute: 4,69 g (71 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,04-1,60 (54 H, m, aliphatische Protonen),  
7,33 (2 H, s, aromatische Protonen)

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 10,89 ( $\text{CH}_2\text{-Sn}$ ), 13,66 ( $\text{CH}_3$ ), 27,28 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 29,00 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 135,73 141,76 (aromatische Kohlenstoffatome)

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{SSn}_2$  (662): Ber. C 50,78, H 8,52, S 4,84; Gefunden C 51,33, H 8,76, S 5,02

#### 4.2.12 5,5'-Bis-tributylstannyl-[2,2']-bithiophen 12 [108]



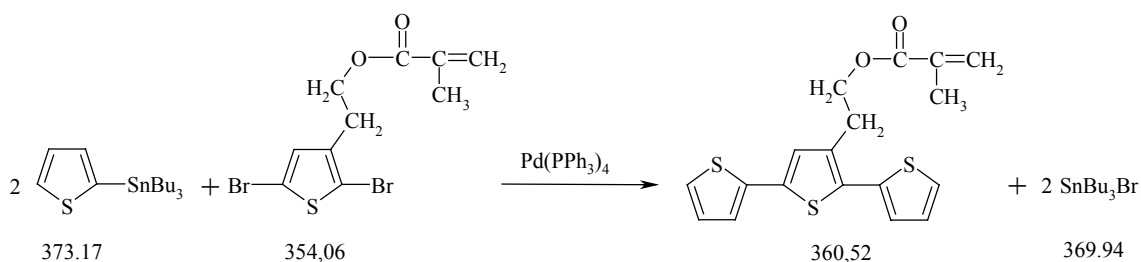
Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden zu einer Lösung von 1,60 g (5,41 mmol) Bithiophen **6** in 70 ml THF (getrocknet über Natrium) 12 ml (19,25 mmol) n-Butyllithium (1,6 M in n-Hexan) zugegeben und die Reaktionsmischung nach fünf Minuten auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 30 Minuten wird erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und es werden 5,7 ml (21,2 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben. Nach fünf Minuten wird auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und noch 1,5 Stunden weitergerührt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die Lösung bis zur Hälfte einrotiert, und das ausgefallene Lithiumchlorid durch Wasserzugabe aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Hexan/Triethylamin) gereinigt.

Ausbeute: 7,25 g (95 % d. Th.), blaue Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,06-1,61 (54 H, m, aliphatische Protonen), 7,04 (2 H, d, aromatische Protonen in Nachbarschaft zum zinnorganischen Rest), 7,28 (2H, d, aromatische Protonen neben Brückenkohlenstoff)

#### 4.2.13 Methacrylsäure-2-([2,2';5',2'']terthiophen-3'-yl)-ethylester 17



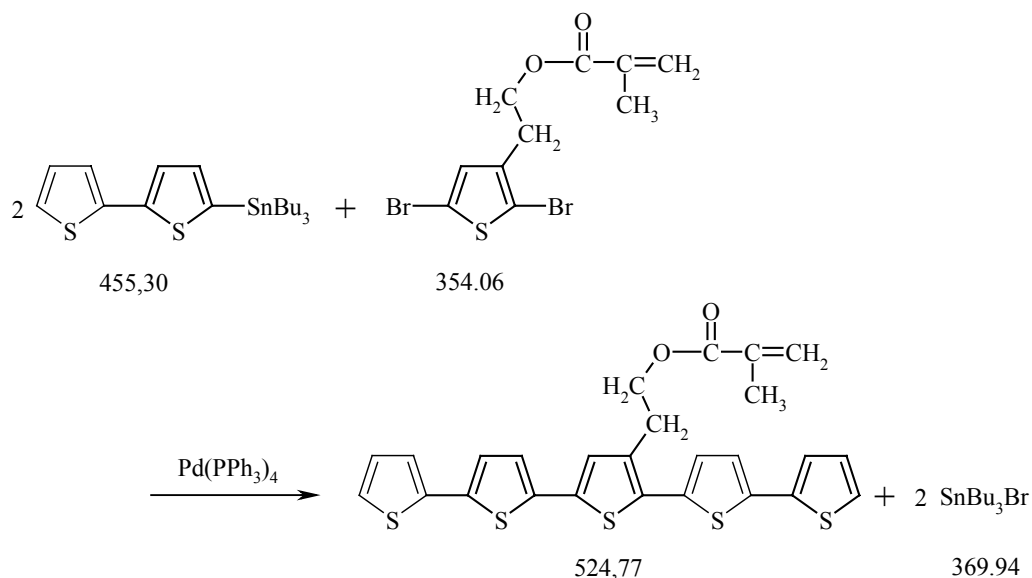
2 g (5,65 mmol) Methacrylsäure-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester **4**, 3,6 ml (11,3 mmol) 2-Tributylstannylthiophen **5** und 36 mg (0,3 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin-)palladium werden in 20 ml Toluol (getrocknet über Natrium) gelöst und fünf Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abrotieren des Lösungsmittels wird das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt (PE:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und anschließend gefriergetrocknet.

Ausbeute: 912 mg (44,8 % d. Th.), gelbe Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,92 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 3,12 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,37 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5,57 and 6,11 (1H, m,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 7,02-7,35 (7 H, m, aromatische Protonen)

$^{13}\text{C-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 18,39 ( $\text{CH}_3$ ), 28,36 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 64,24 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 123,80 ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 123,80-127,69 (aromatische Kohlenstoffatome), 131,50 (aromatischer Kohlenstoff gebunden an aliphatischen Rest), 135,06-136,91 (aromatische Brückenatome und  $=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 167,31 ( $\text{C}=\text{O}$ )

#### 4.2.14 Methacrylsäure-2-([2,2';5',2'';5'',2''' ;5''',2'''' ]quinguethiophen-3''-yl)-ethylester 18



0,69 g (1,95 mmol) Methacrylsäure-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester **4** , 1,78 g (3,9 mmol) [2,2']-Bithiophen-5-yl-tributylstannan **7** und 12,4 mg (0,01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin-) palladium werden in 10 ml Toluol (getrocknet über Natrium) gelöst und über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des



Katalysators und Abrotieren des Lösungsmittels wird das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt (PE: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließend gefriergetrocknet.

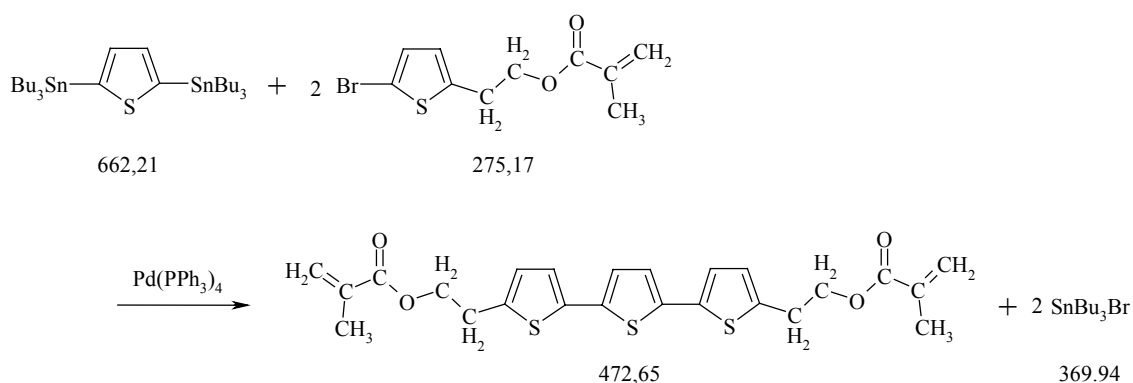
Ausbeute: 600 mg (59 % d. Th.), orangefarbener Feststoff

F.p. = 122,8°C

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1,92 (3 H, t, CH<sub>3</sub>), 3,15 (2 H, t, CH<sub>2</sub>-O), 4,40 (2 H, t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O), 5,44 und 6,09 (1 H, s, =CH<sub>2</sub>), 6,99-7,23 (11 H, m, aromatische Protonen)

<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 18,39 (CH<sub>3</sub>), 28,67 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O), 64,14 (CH<sub>2</sub>O), 124,44 (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)), 123,92-126,94 (aromatische Kohlenstoffatome), 133,99 (aromatischer Kohlenstoff gebunden an aliphatische Kette), 135,27-137,68 (aromatische Brückenatome und =C(CH<sub>3</sub>)), 167,35 (C=O)

#### 4.2.15 2-Methacrylsäure-2-{5''-[2-(2-methacryloyloxy)-ethyl]-[2,2';5',2'']terthiophen-5-yl}}-ethylester **19**



2 g (3,02 mmol) 2,5-Bis-tributylstannylthiophen **11** und 1,66 g (6,04 mmol) Methacrylsäure-2-(5-bromthiophen-2-yl)-ethylester **10** werden in 15 ml Toluol (getrocknet über

Natrium) gelöst und 38,4 mg (0,03 mmol) Tetrakis- (triphenylphosphin) -palladium zugegeben. Es wird vier Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (PE:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2: 3$ ) gereinigt und anschließend aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 492 mg (34 % d. Th.), orange Flüssigkeit

$$n_D^{25} = 1,5495$$

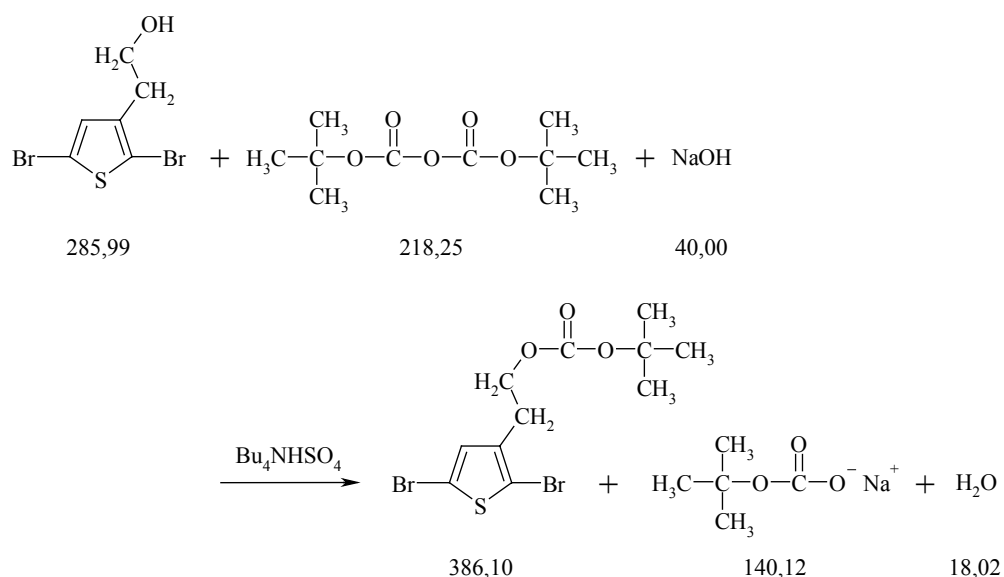
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,93 (6 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 3,14 (4 H, t,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ ), 4,34 (4 H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5,57 und 6,13 (2 H, dd,  $\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)}$ ), 6,74-7,18 (6 H, m, aromatische Protonen)

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 18,32 ( $\text{CH}_3$ ), 28,30 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ ), 64,70 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 123,38 ( $\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)}$ ), 124,03-129,59 (aromatische Kohlenstoffatome), 136,08 (aromatische Kohlenstoffatome gebunden an aliphatische Gruppe), 137,54-140,06 (Brückenatome und  $\text{=C(CH}_3\text{)}$ ), 167,22 ( $\text{C=O}$ )



### 4.3 Synthese der t-BOC-funktionalisierten Oligomere

#### 4.3.1 Carbonsäure-tert.-butylester-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester 16 [110]

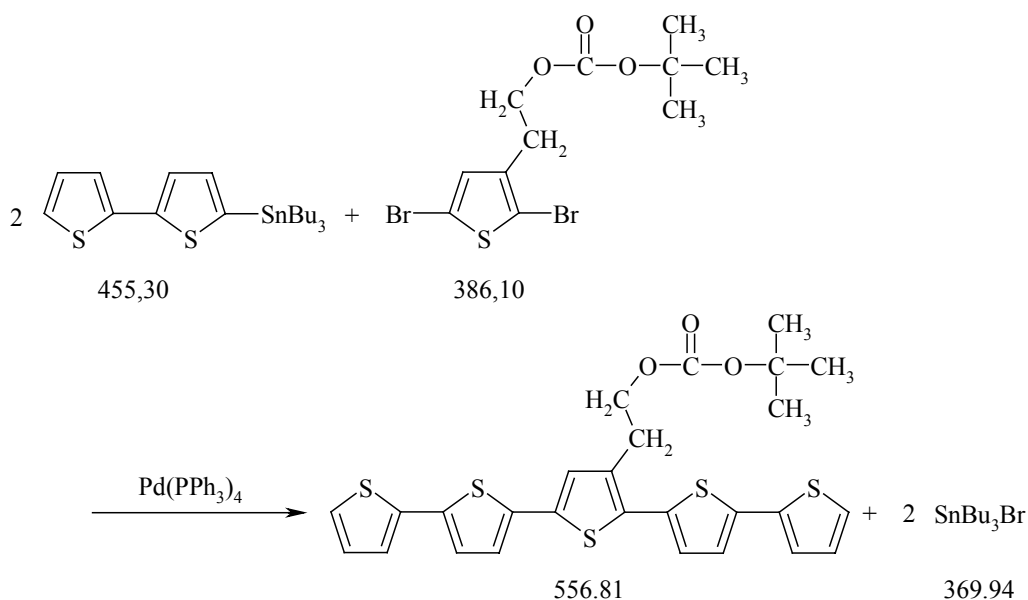


In 3 ml Dichlormethan werden 2 g (7 mmol) 2-(2,5-Dibromthiophen-3-yl)-ethanol **3**, 1,75 g (8 mmol) Di-tert.-butyl-dicarbonat und 70 mg (0,2 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat gelöst. Unter Eiskühlung werden 3,5 ml eiskalte dreißigprozentige Natronlauge zugegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird über Nacht weitergerührt. Es wird mit Dichlormethan und Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Waschen mit Kochsalzlösung und Wasser wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (PE: EE = 19: 1) gereinigt.

Ausbeute: 1,65 g (61 % d. Th.) farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,49 (9 H,  $\text{CH}_3$ ), 2,90 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4,21 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ ), 6,85 (1 H, s, aromatisches Proton)

#### 4.3.2 Carbonsäure-tert.-butylester-2-[2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''']quinquethiophen-3''-yl-ethylester 23



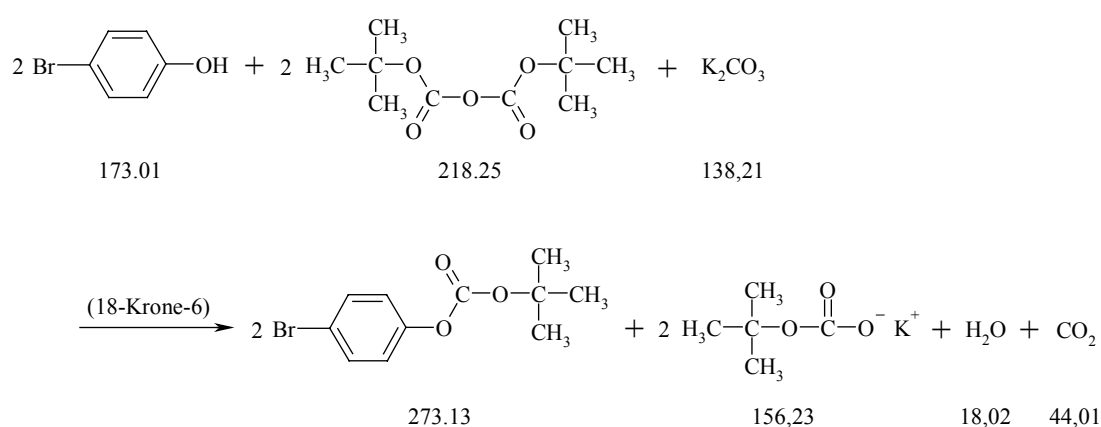
5,8 g (12,7 mmol) [2,2']-Bithiophen-5-yl-tributylstannan **7** und 2,5 g (6,5 mmol) Carbonsäure-tert.-butylester-2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)-ethylester **16** werden in 21 ml Toluol (getrocknet über Natrium) gelöst und 350 mg (0,3 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium zugegeben. Es wird über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (PE: EE = 10: 1) gereinigt.

Ausbeute: 1,12 g (31 % d. Th.), oranger Feststoff

F.p. = 152,2°C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,47 (9H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3,13 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4,32 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ ), 7,00- 7,23 (11 H, m, aromatische Protonen)

### 4.3.3 Carbonsäure-4-bromphenylester-tert.-butylester 15 [110]



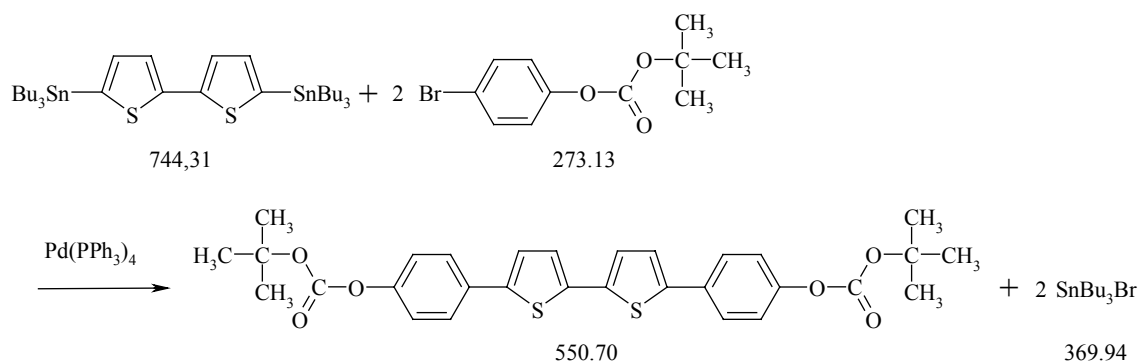
17,4 g (0,1 mol) 4-Bromphenol werden in 20 ml THF (getrocknet über Calciumhydrid) gelöst. Es werden 20 g (0,15 mol) wasserfreies Kaliumchlorid und eine Spatelspitze 18-Krone-6 vermischt und zu der Lösung gegeben. Die Lösung wird im Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und 23,2 g (0,1 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht weitergerührt. Die Mischung wird mit THF verdünnt und das überschüssige Kaliumcarbonat durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch einmal ausgeethert. Die organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird das bereits reine Produkt zur Entfernung von Wasserspuren aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 25,9 g (98,5 % d. Th.), weißer Feststoff

F.p. = 46°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,53 (9H, s,  $\text{CH}_3$ ), 7,04 (2H, dd,  $\text{CH-C-O}$ ), 7,46 (2H, dd,  $\text{CH-C-Br}$ )

#### 4.3.4 Carbonsäure-tert.-butylester-4-[5'-(4-tert-butoxycarbonyloxy-phenyl)-[2,2']bithiophenyl-5-yl]-phenylester 21

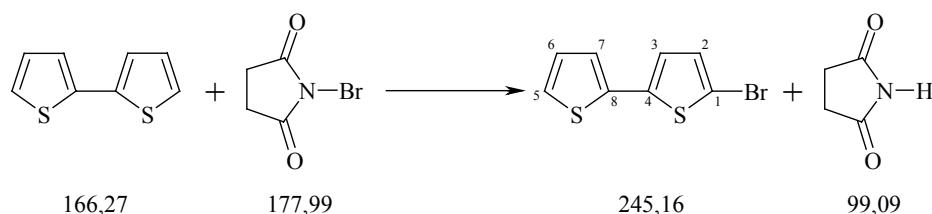


In 10 ml Toluol (getrocknet über Natrium) werden 1,47 g (2,04 mmol) 5,5'-Bis-tributylstannyl-[2,2']-bithiophen **12** und 1,12 g (4,08 mmol) Carbonsäure-4-bromphenylester-tert.-butylester **15** gelöst und 26 mg (0,02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium zugegeben. Es wird für vier Stunden zum Rückfluß erhitzt und anschließend der Katalysator abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE: EE = 3: 2) gereinigt.

Ausbeute: 260 mg (23,1 % d. Th.), gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,55 (18 H, s,  $\text{CH}_3$ ), 7,12-7,59 (12 H, m, aromatische Protonen)

### 4.3.5 5-Brom-2,2'-bithiophen 6a



In 25 ml Chloroform werden 2 g (12 mmol) 2,2'-Bithiophen **6** gelöst und 25 ml Eisessig sowie 2,6 g (14,6 mmol) N-Bromsuccinimid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen. Die wäßrige Lösung wird mit Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert und nach einer Säulenchromatographie (Hexan) aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 2,08 g (70,53 % d. Th.), gelb-weißer Feststoff

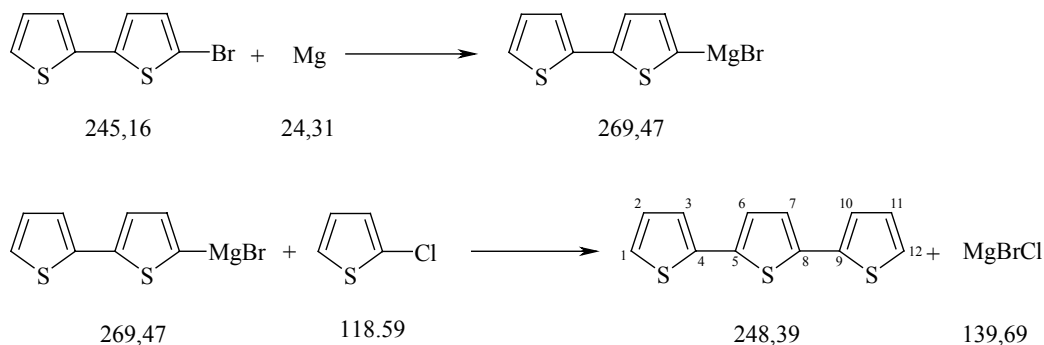
F.p. = 29°C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6,90 (1H, d, Proton 2), 6,95 (1H, d, Proton 3), 6,99 (1 H, dd, Proton 6), 7,09 (1 H, dd, Proton 7), 7,21 (1 H, dd, Proton 5)

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 110,92 (C1), 123,87 (C7), 124,07 (C3), 124,84 (C5), 127,89 (C6), 130,60 (C2), 136,43 (C8), 138,93 (C4)



## 4.3.6 [2,2';5',2'']-Terthiophen 13



In 15 ml Diethylether (getrocknet über Natrium) werden 0,35 g (14,28 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und unter Erwärmung eine Lösung von 3,5 g (14,28 mmol) 5-Brom-2,2'-bithiophen **6a** in 15 ml Diethylether zugetropft. Es wird noch dreißig Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend dreißig Minuten zum Rückfluß erhitzt.

Zu einer Lösung von 1,2 ml (12,98 mmol) 2-Chlorthiophen in 10 ml Diethylether werden 8 mg (14,8  $\mu\text{mol}$ ) [1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid gegeben. Die Grignardlösung wird zugetropft und anschließend 1,5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von 10 ml 1N Salzsäure wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (n-Hexan) gereinigt.

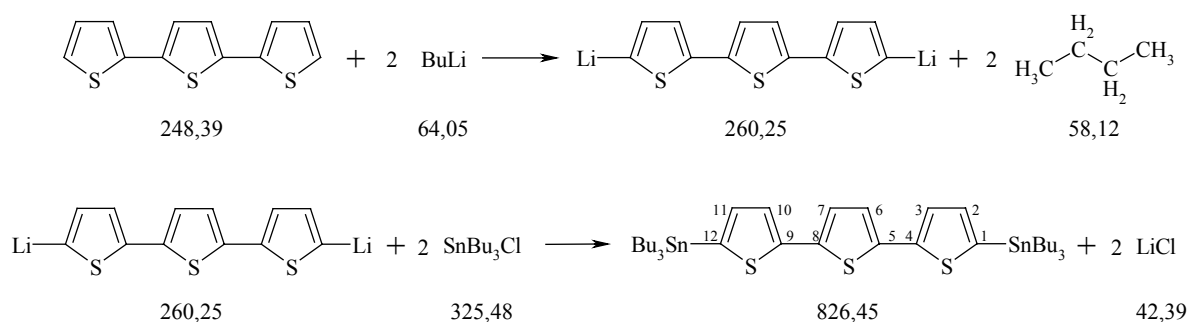
Ausbeute: 1,5 g (46,58 % d. Th.), gelber Feststoff

F.p. = 84- 86°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,01 (2 H, dd, H2, H11), 7,06 (2 H, s, H6, H7),  
7,16 (2 H, dd, H3, H10), 7,20 (2 H, dd, H1, H12)

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 122,89 (C6, C7), 123,72 (C1, C12), 124,51  
(C3, C10), 127,90 (C2, C11), 136,25 (C5, C8), 137,16 (C4, C9)

#### 4.3.7 5,5''-Bistributylstannyl-[2,2';5',2'']-terthiophen 14



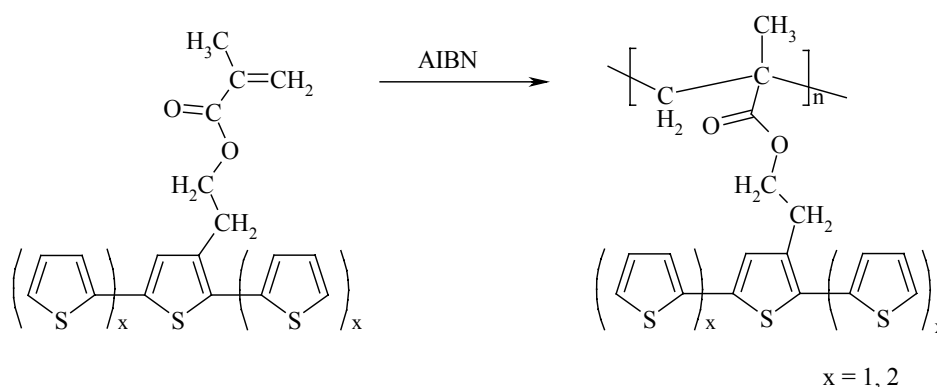
1,5 g ( 6,04 mmol) Terthiophen **13** werden in 40 ml trockenem THF (getrocknet über Calciumhydrid) gelöst und die Lösung auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu der Lösung werden langsam 7,6 ml (12,08mmol) n-Buthyllithium (1,6 M in n-Hexan) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 30 Minuten bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend wieder auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach der Zugabe von 3,28 ml (12,08 mmol) Tributylzinnchlorid wird die Reaktionsmischung langsam aufgetaut. Die Lösung wird eingengt, mit Kochsalzlösung versetzt und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Hexan/Triethylamin gereinigt.

Ausbeute: 1,51 g (30,3 % d. Th.), gelbe Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0,91 (18 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,06-1,61 (36 H, m,  $\text{CH}_2$ ),  
7,05 (4 H, s u. d, H2, H11, H6, H7), 7,27 (2 H, d, H3, H10)



#### 4.4 Polymerisation der methacrylatfunktionalisierten Verbindungen [48]



Die Methacrylate **17** und **18** werden für weitere Analysen thermisch polymerisiert:

Zu einer 0,1 M Lösung der Monomere in Benzol werden 0,2 mol% AIBN gegeben und zwei Tage unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt. Das Polymer **17P** wird aus Methanol, das Polymer **18P** aus Essigsäureethylester gefällt.

Für die photochemische Polymerisation der Methacrylate zur Strukturierung werden folgende Mischungen hergestellt:

10 mg des Methacrylats werden mit 0,1 ml einer Lösung von 1 mg/ml (Diphenylphosphinoyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methanon (Lucirin TPO) in Chloroform versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kann diese Mischung für Strukturierungen verwendet werden.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue funktionalisierte Oligothiophene hergestellt und unter Anwendung verschiedener Verfahren wie Stempeltechniken oder Photolithographie strukturiert.

Dazu wurden Oligothiophene mit drei bis fünf Thiopheneinheiten durch die Stille-Kupplung von Bromiden mit Organozinnverbindungen synthetisiert. Die Synthese der Bausteine für die Kupplungsreaktionen ist in dieser Arbeit gezeigt. Als funktionelle Gruppen wurden t-BOC-Ester und Methacrylsäureester eingeführt, die über einen Ethyl-Spacer oder einen Phenyl-Spacer an die Oligothiophene gebunden sind. Die t-BOC-Gruppe ist eine häufig verwendete Schutzgruppe, die mit Hilfe von Säuren abgespalten werden kann. Methacrylate können radikalisch polymerisiert werden. Bei Verwendung von Radikalphotoinitiatoren wird durch das Aushärten während der Polymerisation eine Photostrukturierung erzielt.

Die Polymerisierbarkeit der Methacrylate wurde durch die Polymerisation mit AIBN in Lösung und die anschließende Untersuchung durch Gelpermeationschromatographie und Differentialkalorimetrie nachgewiesen. Leitfähigkeitsmessungen an dotierten Polymerfilmen zeigten, daß die Leitfähigkeiten im Bereich der für Oligothiophene bekannten Werte liegen.

Die optischen Eigenschaften der Oligothiophene und der Polymethacrylate wurden untersucht und mit den Eigenschaften bekannter Verbindungen verglichen. Dabei zeigt es sich, daß die Absorption durch die Polymerisation der Methacrylate kaum beeinflußt wird. Die Oligothiophene zeigen eine starke Fluoreszenz, die auch in Substanz noch vorhanden ist. Auch die Polymethacrylate fluoreszieren sowohl in Lösung als auch im Film.

Cyclovoltammetriemessungen an den methacrylatfunktionalisierten Ter- und Quinque-thiophenen zeigten, daß die Verbindungen in zwei Stufen zum Radikalkation und weiter zum Dikation oxidiert werden. Das Dikation wird anschließend wieder reduziert.

Die Abspaltung der t-BOC-Gruppen wurde thermogravimetrisch verfolgt. Es konnte gezeigt werden, daß die Abspaltungstemperatur durch den Zusatz des Photosäuregenerators um bis zu 100°C gesenkt werden kann. Die infrarotspektroskopische Verfolgung der Abspaltung im Film zeigte, daß die Abspaltung nach zweistündiger Temperung vollständig ist.

Die methacrylatfunktionalisierten Verbindungen wurden durch die folgenden Methoden strukturiert: Micro Injection Molding in Capillaries (MIMIC), Prägen mit weichen Silikonstempeln, Füllen von strukturierten Substraten und Herstellung einer Opalreplika. Durch die Strukturierung mit MIMIC wurden Linienstrukturen mit Linienbreiten von 5-50 µm erhalten, durch das Prägen konnten sogar Linienbreiten von nur 500 nm erreicht werden. Auf den 500 nm breiten Linien gelang die Orientierung von Flüssigkristallen. Dieses Ergebnis sowie die gute Stabilität der Strukturen zeigt die mögliche Anwendung als Orientierungsschichten in Leuchtdioden mit polarisierter Emission. Durch die Verwendung von Siliziumoxidopalen als Template gelang die Herstellung einer Opalreplika und damit eine dreidimensionale Strukturierung der Oligomere.

Ich danke der Firma Merck Eurolab GmbH für die Spende der Flüssigkristalle sowie der Firma Degussa AG für die Spende des Photosäuregenerators.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Commun.* **1977**, 578
- [2] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **1988**, *60*, 781
- [3] *Polymer Handbook*, Hrsg. J. Bandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, 4. Aufl., Wiley New York, **1999**
- [4] S. Roth, *One- Dimensional Metals*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, **1995**
- [5] N. Colaneri, M. Nowak, D. Spiegel, S. Hotta, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **1987**, *36*, 7964
- [6] A. J. Heeger, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 8475
- [7] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1980**, *18*, 9
- [8] J. W.-P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed.*, **1980**, *18*, 2869
- [9] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 3347
- [10] M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Chung, F. Moraes, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, **1984**, *9*, 77
- [11] T. Yamamoto et al., *Macromol.*, **1992**, *25*, 1214

- [12] K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci.*, **1985**, *53*, 79
- [13] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, **1986**, *1*, 635
- [14] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 70
- [15] *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Hrsg. K. Müllen, G. Wegner, Wiley-VCH Weinheim, **1998**
- [16] A. MacEachern, C. Soucy, L. C. Leitch, J. T. Armason, P. Morand, *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 2403
- [17] L. Zechmeister, J. W. Sease, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 273
- [18] K. R. Downum, D. Provost, L. Swain, *Bioact. Mol.*, **1988**, *7*, 151
- [19] R Rossi, A. Carpita, M. Ciofalo, V. Lippolis, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 8443
- [20] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Aufl., 1991, Hirzel-Verlag Stuttgart, S. 706
- [21] *Organikum*, 21. Aufl., **2001**, Wiley-VCH Weinheim, S. 506
- [22] D. R. Shridhar, M. Joghikhukta, P. Shanthan Rao, V. K. Handa, *Synthesis*, **1982**, 1061
- [23] V. Farina in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Hrsg. L. S. Hegeudues, **1995**, Vol. 12, S. 161
- [24] M Kumada, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, *52*, 669
- [25] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3636
- [26] J. K. Stille, *Angew. Chemie*, **1986**, *98*, 504



- [27] H. Azizian, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, 49
- [28] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9585
- [29] P. Bäuerle in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Hrsg. D. Fichou, Wiley-VCH Weinheim, **1999**, S. 89
- [30] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 3586
- [31] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1749
- [32] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9550
- [33] F. Garnier in: *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Hrsg. K. Müllen, G. Wegner, Wiley VCH Weinheim, **1998**, Kapitel 11, S. 559
- [34] Z. Bao et al.;
- online: [www.ieee.org/organizations/tab/newtech/workshops/ntdc\\_2001\\_09.pdf](http://www.ieee.org/organizations/tab/newtech/workshops/ntdc_2001_09.pdf)
- [35] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 287
- [36] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Masearo, *IBM Journal of Research and Development*, **2001**, 45, 11; online: [www.research.ibm.com/journal/rd/451/dimitrakopoulos.html](http://www.research.ibm.com/journal/rd/451/dimitrakopoulos.html)
- [37] J. A. Rogers et al., *PNAS*, **2001**, 98, 4835;
- online: [www.pnas.org/cgi/reprint/98/9/4835.pdf](http://www.pnas.org/cgi/reprint/98/9/4835.pdf)
- [38] J. A. Rogers, A. Dodabalapur, Z. Bao, H. E. Katz, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 1010

- [39] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 108
- [40] G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 1487
- [41] R. H. Mauch, *Appl. Surf. Sci.*, **1996**, 92, 589
- [42] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042
- [43] B. Zellmann, *Forschung und Innovation* 2/1999 [online], letzte Aktualisierung: 06.02.2001; online: [http://w4.siemens.de/FuI/de/archiv/zeitschrift/heft2\\_99/artikel08/](http://w4.siemens.de/FuI/de/archiv/zeitschrift/heft2_99/artikel08/)
- [44] J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1667
- [45] M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit*, **1997**, 31, 76
- [46] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913
- [47] J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 761
- [48] X.-C. Li et al., *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 898
- [49] J. H. Burroughes et al., *Nature*, **1990**, 347, 539
- [50] H. Sixl, H. Schenk, N. Yu, *Phys. Blätter*, **1998**, 54, 225
- [51] J. Salbeck, F. Weissörtel, *Macromol. Symp.*, **1997**, 125, 121
- [52] J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissörtel, *ACS polymer Preprints*, **1997**, 38, 349
- [53] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 416
- [54] I. Sage in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Hrg. B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, 5. Auflage, **1990**, VCH Weinheim, Volume A15, S. 359

- [55] C. Weder, C. Sarwa, C. Bastiaansen, P. Smith, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 1035
- [56] C. Weder, C. Sarwa, A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, *Science*, **1998**, *279*, 835
- [57] M. Hamaguchi, K. K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*, 3381
- [58] M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*, 2436
- [59] V. Cimrová, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 146
- [60] S. Schwiegk, T. Vahlenkamp, Y. Xu, G. Wegner, *Macromol.*, **1992**, *25*, 2513
- [61] G. Lüssem et al., *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 923
- [62] G. Lüssem et al., *Liq. Cryst.*, **1996**, *21*, 903
- [63] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 798
- [64] D. C. Flanders, D. C. Shaver, H. I. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, *32*, 597
- [65] H. Ito, *IBM Journal of Research and Development*, **1997**, *41*, 69,  
online: [www.research.ibm.com/journal/rd/411/ito.html](http://www.research.ibm.com/journal/rd/411/ito.html)
- [66] M. L. Renak, G. C. Bazan, D. Roitman, *Synth. Met.*, **1998**, *97*, 17
- [67] S. Holdcroft, J. Yu, M. Abley, C. Yang, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.*, **1999**, 399-  
PMSE Part 2, 217
- [68] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1823
- [69] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.*, **1989**, *11*, 1475

- [70] S. Y. Chou, P. Kraus, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, *15*, 2897
- [71] M. Behl, J. Seekamp, S. Zankovych, C. M. Sotomayor Torres, R. Zentel, J. Ahopelto, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 588
- [72] M. Bender, M. Otto, B. Hadam, B. Vratzov, B. Spangenberg, H. Kurz, *Microelectr. Engin.*, **2000**, *53*, 233
- [73] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 568
- [74] T. Bjørnholm et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7643
- [75] C. B Gorman, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Chem. Mat.*, **1995**, *7*, 526
- [76] E Kim; Y. Xia, G. M. Whitesides, *Lett. Nature*, **1995**, 376,581
- [77] J. A. Rogers, Z. Bao, V. R. Raju, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*, 2716
- [78] H. Schmid, B. Michel, *Macromol.*, **2000**, *33*, 3042
- [79] C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*, 519
- [80] J. Lowe, S. Holdcroft, *Macromol.*, **1995**, *28*, 4608
- [81] J. Yu, M. Abley, C. Yang, S. Holdcroft, *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 1503
- [82] S. A. MacDonald, C. G. Willson, J. M. J. Frechet, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 151
- [83] M. Shirai, M. Tsunooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 2583
- [84] M Shirai, M. Tsunooka, *Progr. Polym. Sci.*, **1996**, *21*, 1

- [85] J. F. Cameron, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4303
- [86] H. Sakuragi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, *49*, 1949
- [87] J. Nakayama, T. Konishi, S. Murabayashi, M. Hoshino, *Heterocycles*, **1987**, *26*, 1793
- [88] A. Higuchi, T. Nakayawa, *J. Polym. Sci., Part B*, **1994**, *32*, 149
- [89] M. Stoldt, P. Bäuerle, H. Schweizer, E. Umbach, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, *240*, 127
- [90] J. W. Sease, L. Zechmeister, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 270
- [91] C. van Pham et al., *Phosph. Sulf. Sil.*, **1989**, *46*, 153
- [92] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, 1991, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 1-27
- [93] C. Taliani, W. Gebauer in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Hrsg. D. Fichou, Wiley-VCH Weinheim, **1999**, S. 367f.
- [94] P. T. Henderson, D. M. Collard, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1879
- [95] J. V. Crivello, *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, *62*, 1
- [96] *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Hrsg. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, Axel Springer Verlag, 3. Aufl., **1990**, S. I155
- [97] N. S. Allen, J. F. Rabek, *New Trends in the Photochemistry of Polymers*, Elsevier Applied Science Publishers London-New York, **1986**

- [98] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Kap. 5.5, Wiley-VCH Weinheim, **2002**, S. 139
- [99] A. J. Bard, G. Denault, C. Lee, D. Mandler, D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 357
- [100] Bergmann-Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Vol. 3 Optik, Berlin **1978**
- [101] M. Deutsch, Y. A. Yurii, D. J. Norris, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1176
- [102] M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *Organic Synthesis*, *58*, 127
- [103] *Organikum*, 21. Auflage, 2001, Wiley-VCH Weinheim, S. 570
- [104] S. Gronowitz, B. Cederlund, A.-B. Hörnfeldt, *Chemica Scripta*, **1974**, *5*, 217
- [105] Dissertation Erik Wischerhoff, Mainz 1994, S. 87
- [106] G. Zotti, A. Berlin, *Synth. Met.*, **1999**, *105*, 135
- [107] K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Soc. Chem, Jpn.*, **1989**, *62*, 1539
- [108] H. E. Katz, J. G. Laquindanum, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 633
- [109] Y. Wie, Y. Yang, J.-M. Yeh, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2659
- [110] F. Houlihan, F. Bouchard, J. M. J. Fréchet, *Cyn. J. Chem.* **1985**, *63*, 153