

**U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T**

Fachbereich 18 – Naturwissenschaften

**Synthese und Charakterisierung
von
Spirocyclopentadithiophenen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fachbereich 18 der Universität Kassel

vorgelegt von

Joscha Londenberg

aus Kassel

Kassel
2007

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Als Dissertation vom Fachbereich 18 angenommen am:	20.09.2007
Erster Gutachter:	Prof. Dr. J. Salbeck
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. U. Siemeling
Tag der mündlichen Prüfung:	29.02.2008

„Auch aus Steinen, die dir in den Weg gelegt werden, kannst du etwas Schönes bauen.“

Erich Kästner (1899–1974)

Glossar

Fachbegriffe:

- AFM Atomic Force Microscopy
- CV Cyclovoltammetrie, Cyclovoltammogramm
- d. Th. der Theorie
- DC Dünnschichtchromatographie
- DSC Differential Scanning Calorimetry
- DTA Differential Thermo Analysis
- ESI Electro Spray Ionisation
- FT-IR Fourier-Transformation Infrarotspektroskopie
- HOMO Highest Occupied Molecular Orbital
- LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- h Stunde
- HPLC High Performance Liquid Chromatography
- HV Hochvakuum
- IR Infrarot
- Lsg. Lösung
- MALDI-TOF Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight
- min Minute
- MO Molekülorbital
- MS Massenspektroskopie
- NMR Nuclear Magnetic Resonanz
- OLED organische Leuchtdiode
- OFET organischer Feldeffekttransistor
- OPT organischer Phototransistor
- RT Raumtemperatur
- T_{-5%} Temperatur bei der der Massenverlust 5% beträgt
- T_a Beginn der Massenabnahme in der TGA
- T_g Glasübergangstemperatur

- TGA Thermogravimetrische Analyse
- T_m Schmelzpunkt
- T_{oo} Oberer Onset der ersten TGA-Stufe
- T_{uo} Unterer Onset der ersten TGA-Stufe
- T_{zers} Zersetzungstemperatur
- Traps Fallenzustände
- UPS Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
- UV-Vis Ultraviolet-Visible Spektroskopie

Chemische Substanzen:

- Avicel[®] Mikrokristalline Cellulose
- Alq₃ Tris-oxychinolinolato-Aluminium-[III]
- Celite[®] Kieselgur
- CPDT Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen
- CPDT-on Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on
- DCM Dichlormethan
- DMC *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid
- DMF *N,N*-Dimethylformamid
- DMSO Dimethylsulfoxid
- DPA Diphenylamin
- EtOH Ethanol
- Fc/Fc⁺ Ferrocen/Ferrocenium (oxidiert)
- HCl Salzsäure
- ITO Indium-Tin Oxide
- NBS N-Bromsuccinimid
- NCS N-Chlorsuccinimid
- P(*t*-Bu)₃ Tri-*tert.*-butylphosphin
- Pd(OAc)₂ Palladium(II)-acetat
- P(Ph)₃ Triphenylphosphin

- PPV Poly-p-phenylenvinylen
- TEA Triethylamin
- THF Tetrahydrofuran
- TMS Trimethylsilyl

1	Einleitung	13
2	Problemstellung und Synthesestrategie	17
3	Theoretische Grundlagen	20
3.1	Elektrische Leitfähigkeit organischer Funktionsmaterialien	20
	3.1.1 Hopping-Prozess	22
	3.1.2 Bässler Modell	24
3.2	Lochtransportmaterialien	26
3.3	Elektronentransportmaterialien	27
3.4	Organischer Feldeffekt-Transistor (OFET)	29
	3.4.1 Organischer Phototransistor (OPT)	33
3.5	Spektroskopische Methoden	34
	3.5.1 Absorption und Relaxation	34
	3.5.2 Fluoreszenz	36
	3.5.3 Fluoreszenzintensität	37
	3.5.4 Phosphoreszenz	39
3.6	Elektrochemische Eigenschaften - Cyclovoltammetrie	40
3.7	Thermoanalytische Methoden	45
	3.7.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	45
	3.7.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	47
4	Präparativer Teil	50
4.1	Wichtige Reaktionen	50
	4.1.1 Stille Reaktion	52
	4.1.2 Suzuki Reaktion	52
	4.1.3 Hartwig-Buchwald Aminierung	54
4.2	Eigenschaften von Thiophen	55

4.3	Ausgewählte Reaktionen am Thiophen	57
4.3.1	Elektrophile Substitution	57
4.3.2	Halogenierung	58
4.3.3	Einführung von Metall	59
4.3.4	Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktivität der Organolithiumverbindung	60
4.3.5	Stabilität von Organolithiumverbindungen	61
4.4	Synthese von Spirocyclopentadithiophen (SCPDT)	63
4.4.1	Einleitung	63
4.4.2	Synthese von 2,2'-Dithiophen (1)	64
4.4.3	Reaktivität von 2,2'-Dithiophen	66
4.4.4	Synthese von 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen (14)	67
4.4.5	Blockierung der aktiven 5,5'-Positionen mittels TMS- Schutzgruppen – Synthese von 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)- 2,2'-dithiophen (15)	67
4.4.6	Synthese von 9-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)- 2,7-dibrom-9H-fluoren-9-ol (26)	68
4.4.7	Synthese von 2,7-Dibrom-9-(5,5'-diiod-[2,2']dithiophenyl-3-yl)- 9H-fluoren-9-ol (28)	69
4.4.8	Synthese von 2,6-Diiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen- 4,9'-(2,7-dibromfluoren)] (29)	69
4.4.9	Syntheseroute zum Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (25)	71
4.4.10	Synthese von Di-thiophen-3-yl-methanon (18)	73
4.4.11	Synthese von 2,2-Di-thiophen-3-yl-[1,3]dioxolan (23)	73
4.4.12	Synthese von 2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan (24)	74
4.4.13	Synthese von Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,2'- [1,3]dioxolan] (33)	75
4.4.14	Synthese von Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (25)	75
4.4.15	Neue Syntheseroute zum Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (25)	76
4.4.16	Optimierung der neuen Syntheseroute: Synthese von 2,6-Bis- trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (38)	77

4.4.17	Synthese von 4Br-SCPDT (36)	79
4.4.18	Optimierung der Synthese von 4Br-SCPDT (36) via 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,6-bis-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (45)	82
4.4.19	Synthese von SCPDT (52) und 4I-SCPDT (58)	86
4.5	Synthese der funktionalisierten Spiro-CPDT-Verbindungen	88
4.5.1	Synthese von 4T-SCPDT (61)	88
4.5.2	Synthese von 4MT-SCPDT (66)	89
4.5.3	Synthese von 4CHT-SCPDT (75)	91
4.5.4	Synthese von 4PFHT-SCPDT (87)	93
4.5.5	Synthese von 4P-SCPDT (79)	95
4.5.6	Synthese von 4BP-SCPDT (81)	97
4.5.7	Versuche zur Synthese von 4DPA-SCPDT (110)	98
4.5.8	Synthese von 4DPAP-SCPDT (76)	99
4.5.9	Synthese von 4DPAT-SCPDT (95)	101
4.5.10	Synthese von 2TCV-SCPDT (90f)	103
5	Ergebnisse und Diskussion	106
5.1	Spektroskopische Charakterisierung	106
5.1.1	Ergebnisse von SCPDT (52)	106
5.1.2	Ergebnisse von 4P-SCPDT (79)	108
5.1.3	Ergebnisse von 4BP-SCPDT (81)	109
5.1.4	Ergebnisse von 4DPAP-SCPDT (76) und 4DPAT-SCPDT (95)	111
5.1.5	Ergebnisse von 4PFHT-SCPDT (87)	112
5.1.6	Ergebnisse von 2TCV-SCPDT (90f)	113
5.1.7	Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse	114
5.2	Elektrochemische Charakterisierung	114
5.2.1	Ergebnisse von SCPDT (52)	115
5.2.2	Ergebnisse von 4P-SCPDT (79) und 4BP-SCPDT (81)	116
5.2.3	Ergebnisse von 4DPAP-SCPDT (76) und 4DPAT-SCPDT (95)	118
5.2.4	Ergebnisse von 4PFHT-SCPDT (87)	120
5.2.5	Ergebnisse von 2TCV-SCPDT (90f)	121

5.2.6	Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse	123
5.3	Thermoanalytische Charakterisierung	126
5.3.1	Ergebnisse von SCPDT (52) und 4Br-SCPDT (36)	126
5.3.2	Ergebnisse von 4P-SCPDT (79) und 4BP-SCPDT (81)	127
5.3.3	Ergebnisse von 4DPAT-SCPDT (95)	128
5.3.4	Ergebnisse von 4DPAP-SCPDT (76)	130
5.3.5	Ergebnisse von 4PFHT-SCPDT (87)	131
5.3.6	Ergebnisse von 2TCV-SCPDT (90f)	132
5.3.7	Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse	133
5.4	Elektrische Charakterisierung mittels FET und OFET	134
5.4.1	FET-Messungen an 4P-SCPDT (79) (aufgedampft)	134
5.4.2	FET-Messungen an 4P-SCPDT (79) (spincoated)	136
5.4.3	OPT-Messungen an 4P-SCPDT (79) (aufgedampft)	137
5.4.4	FET-Messungen an 4DPAT-SCPDT (95) (spincoated)	139
6	Zusammenfassung	140
6.1	Totalsynthese von Spirocyclopentadithiophen (SCPDT)	140
6.2	Funktionalisierte Spiroverbindungen	142
7	Experimenteller Teil	145
7.1	Methoden und Geräte	145
7.2	Synthesen	149
7.2.1	2,2'-Dithiophen (1)	149
7.2.2	3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (2)	150
7.2.3	3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen (14)	150
7.2.4	3,3'-Dibrom-2,2'-dithiophen (3)	151
7.2.5	3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (4)	152
7.2.6	3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (15)	153
7.2.7	Di-thiophen-3-yl-methanon (18)	154
7.2.8	2,2-Di-thiophen-3-yl-[1,3]dioxolan (23)	155
7.2.9	2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan (24)	155

7.2.10	Aktiviertes Kupfer	156
7.2.11	Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,2'-[1,3]dioxolan] (33)	157
7.2.12	Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (25)	157
7.2.13	9-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,7-dibrom-9H-fluoren-9-ol (26)	158
7.2.14	2,7-Dibrom-9-(5,5'-diiod-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-9H-fluoren-9-ol (28)	159
7.2.15	2,6-Diiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-(2,7-dibromfluoren)] (29) (Dehydratisierung mit konzentrierter Salzsäure)	160
7.2.16	2,6-Diiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-(2,7-dibromfluoren)] (29) (Dehydratisierung mit BF ₃ *Et ₂ O)	161
7.2.17	4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (30)	162
7.2.18	2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (32) (Bromierung in DMF)	163
7.2.19	2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (32) (Bromierung in Chloroform)	164
7.2.20	2,6-Dibrom-4-(5,5'-bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (94)	165
7.2.21	2,6-Bis-trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (38)	166
7.2.22	4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,6-bis-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (45)	167
7.2.23	2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4Br-SCPDT, 36) (Dehydratisierung mit SnCl ₄)	168
7.2.24	2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4Br-SCPDT, 36) (Dehydratisierung mit BF ₃ *Et ₂ O)	170
7.2.25	4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (SCPDT, 52)	171
7.2.26	2,2',6,6'-Tetraiod-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen]	

(4I-SCPDT, 58)	173
7.2.27 Diphenyl-thiophen-2-yl-amin (56)	174
7.2.28 Diphenyl-(5-tributylstannanyl-thiophen-2-yl)-amin (89)	175
7.2.29 2,2',6,6'-Tetrakis-(2-(N,N-diphenylamino)-thiophen-5-yl)-4,4'- spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4DPAT-SCPDT, 95)	176
7.2.30 2,2',6,6'-Tetrakis-(N,N-diphenyl-4-aminophenyl)-4,4'- spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4DPAP-SCPDT, 76)	178
7.2.31 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4- b']dithiophen] (4P-SCPDT, 79)	179
7.2.32 2,2',6,6'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1- b:3,4-b']dithiophen] (4BP-SCPDT, 81)	181
7.2.33 2-Tridecafluorohexyl-thiophen (83)	182
7.2.34 Tributyl-(5-tridecafluorohexyl-thiophen-2-yl)-zinn (85)	183
7.2.35 2,2',6,6'-Tetrakis-(5-tridecafluorohexyl-thiophen-2-yl)-4,4'- spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4PFHT-SCPDT, 87)	184
7.2.36 4,4'-Spirobi(cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,2'-diyl)-bis-3- (2-cyano-but-2-enedinitril) (2TCV-SCPDT, 90f)	185
8 Anhang	188
8.1 Hantzsch-Widmann-Patterson Nomenklatur für Cyclopenta[2,1- b:3,4-b']dithiophen	188
8.2 Publikationen zu dieser Arbeit	188

1 Einleitung

Ausführliche Studien haben gezeigt, dass organische Materialien eine Vielfalt von interessanten optischen, elektrischen, photoelektrischen und magnetischen Eigenschaften besitzen. Photo- und elektroaktiven Materialien wird daher große Aufmerksamkeit geschenkt. Organische Materialien werden mittlerweile auf ihre Einsetzbarkeit in vielen Bereichen überprüft und für entsprechende Anwendungen optimiert. Einige Einsatzgebiete sind:

- Nichtlineare Optik (NLO)¹
- Organische Solarzellen^{2,3,4}
- Organische Feldeffekttransistoren (OFET)^{5,6,7,8}
- Organische Leuchtdioden (OLED)^{4,9,10,11,12}

NLO-Materialien sind in Anwendungen der Laser-Technologie und der optischen Datenverarbeitung, sowie in der Telekommunikation zu finden. Außerdem wird das Phänomen der Frequenzverdopplung durch nichtlinear optische Materialien in Lasersystemen dazu genutzt, um insbesondere grünes, blaues und ultraviolettes Licht aus langwelligeren Emissionen üblicher Laser zu erzeugen.

Organische Solarzellen sind „low cost“ Alternativen zu konventionellen Solarzellen, die einen energieaufwändigen Produktionsprozess voraussetzen.

OFETs werden als logische Elemente in wenig auflösenden Massenprodukten, wie Identitätsausweisen und Smart Cards oder als Schalter für Displays eingesetzt.

OLEDs sind vielseitig verwendbar. Es lassen sich große und flexible Dioden und Displays

¹ H.Wong, Dissertation, Universität Hamburg, **1998**

² U.Bach, D.Lupo, P.Comte, J.E.Moser, F.Weissörtel, J.Salbeck, H.Spreitzer, M.Grätzel, Nature, 395, **1998**, 583-585

³ S.Günes, H.Neugebauer, N.S.Sariciftci, Chem. Rev. 107, **2007**, 1324-1338

⁴ S.-C.Lo, P.L.Burn, Chem. Rev. 107, **2007**, 1097-1116

⁵ H.E.Katz, J. Mater. Chem. 7, **1997**, 369-376

⁶ H.E.Katz, Z.Bao, J. Phys. Chem.B. 104, **2000**, 671-678

⁷ F.Garnier, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 355, **1997**, 815-827

⁸ J.Zaumseil, H.Sirringhaus, Chem. Rev. 107, **2007**, 1296-1323

⁹ J.Salbeck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100, **1996**, 1667-1677

¹⁰ J.Salbeck, N.Yu, J.Bauer F.Weissörtel, H.Bestgen, Synth. Met. 91, **1997**, 209-215

¹¹ U.Mitschke, P.Bäuerle, J. Mater. Chem. 10, **2000**, 1471-1507

¹² Y.Shirota, J. Mater. Chem. 10, **2000**, 1-25

herstellen, die schon jetzt eine relativ hohe Leuchtdichte bei niedriger Einsatzspannung und hohe Farbreinheit erreichen. Die hier verwendeten polymeren oder niedermolekularen Funktionsmaterialien zeichnen sich durch ihre im Vergleich zu anorganischen Halbleitermaterialien weniger aufwändige Herstellung und Reinigung, ihre gute Verarbeitbarkeit und somit geringere Kosten aus.

Für die Herstellung beständiger Devices müssen die verwendeten Materialien Einkristalle oder stabile amorphe¹³ Schichten bilden, da Korngrenzen in polykristallinen Schichten sowohl den Ladungstransport als auch die optischen Eigenschaften negativ beeinflussen können. Organische Gläser sind leichter und kostengünstiger herzustellen und zu verarbeiten als Einkristalle, ihnen gilt daher das größere Interesse.¹⁴ Die organischen Funktionsmaterialien verhalten sich im amorphen Zustand wie isolierte Moleküle in verdünnter Lösung.¹⁵ Als geeignete Materialien für die Realisierung organischer Gläser kommen Polymere und niedermolekulare Substanzen (z.B. Oligomere) in Frage. Allerdings ändern sich die morphologischen Eigenschaften der Oligomere mit der Kettenlänge. Je länger die Kette, desto ausgeprägter ist ihre Neigung zur Kristallisation. Außerdem verschlechtert sich Aufdampfbarkeit und Löslichkeit. Das hat zwei entscheidende Nachteile. Erstens ist bei der organischen Synthese ein schwerlöslicher Stoff nur schwierig umzusetzen und zu reinigen und zweitens wird es schwierig schwerlösliche Substanzen mittels kostengünstiger Verfahren¹⁶ wie Aufschleudern (spin-coating), Ink-Jet-Printing,¹⁷ oder Offset-Druck¹⁸ in elektronischen Bauteilen zu verarbeiten.

Eine Möglichkeit, die Löslichkeit und die Glasübergangstemperatur (T_g) zu erhöhen, ist das Spirokzept. Es basiert auf der Verknüpfung zweier definierter π -Elektronensysteme über ein gemeinsames Spiro-Kohlenstoffatom. Zur Klasse der Spiro-Verbindungen zählt beispielsweise Spirobifluoren **102**, welches sich von Fluoren **101** ableitet.

¹³ R.Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley-VCH, Berlin, **1983**

¹⁴ C.D.Dimitrakopoulos, P.Malenfant, *Advanced Materials* 14, **2002**, 99

¹⁵ K.-H.Weinfurtner, F.Weissörtel, G.Hamgarth, J.Salbeck, *SPIE-Int.Soc.Opt.Eng* 3476, **1998**, 40-48

¹⁶ Z.Bao, *Advanced Materials* 12, **2000**, 227

¹⁷ H.E.Katz, *Chemistry of Materials* 16, **2004**, 4748

¹⁸ W.Clemens, W.Fix, J.Ficker, A.Knobloch, A.Ullmann, *Journal of Material Research* 19, **2004**, 1963

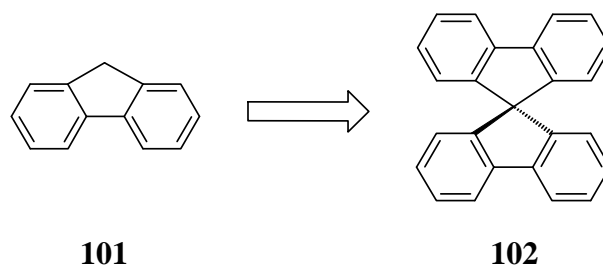


Abbildung 1: Spiro-Konzept am Beispiel von Fluoren

Durch das zentrale gemeinsame sp^3 -Spirokohlenstoffatom stehen die beiden Fluoreneinheiten orthogonal aufeinander, was eine gegenseitige Beeinflussung der π -Systeme reduziert. Die elektronischen und optischen Eigenschaften bleiben deshalb bei symmetrischen Spiroverbindungen weitgehend erhalten.¹⁹

Um organische Materialien in elektronischen Devices einsetzen zu können, müssen sie in der Lage sein Ladungen zu transportieren.²⁰ Bringt man das organische Halbleitermaterial zwischen eine Kathode mit niedriger Austrittsarbeit und eine Anode mit hoher Austrittsarbeit und legt ein elektrisches Feld an, so injiziert die Kathode Elektronen in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) und die Anode entnimmt Elektronen vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des organischen Materials. Das Entnehmen von Elektronen kann auch als Injektion von Löchern oder Defektelektronen bezeichnet werden. Unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes wandern nun Elektronen und Löcher durch die organische Schicht.^{21,22} HOMO und LUMO sind von ihrem Charakter her sehr unterschiedlich. Bei aromatischen Verbindungen hat das HOMO quinoiden und das LUMO benzoiden (aromatischen) Charakter.²³

¹⁹ J.Salbeck, F.Weissörtel, J.Bauer, *Macromol.Symp.* 125, **1997**, 121

²⁰ V.Coropceanu, J.Cornil, D.A.da Silva Filho, Y.Olivier, R.Silbey, J-L.Brédas, *Chem. Rev.* 107, **2007**, 926-952

²¹ Y.Shirota, S.Nomura, H.Kageyama, *SPIE-Int. Soc.Opt.Eng* 3476, **1998**, 132-141

²² I.G.Hill, A.Kahn, *SPIE-Int. Soc.Opt.Eng*, 3476, **1998**, 168-177

²³ R.Telesca, H.Bolink, S.Yunoki, G.Hadziioannou, P.Th.Van Duijnen, J.G.Snijders, H.T.Jonkman, G.A.Sawatzky, *Phys.Rev.B* 63, **2001**, 155112

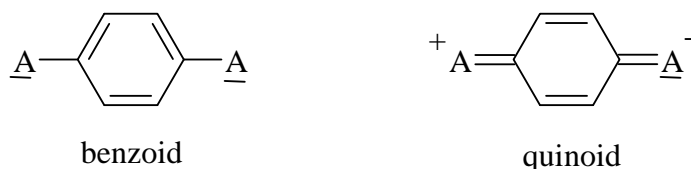


Abbildung 2: Benzoide und quinoide Struktur von para-substituiertem Benzol

Wird das aromatische organische Material reduziert oder oxidiert, entstehen quinoide Strukturen als Radikationen oder Diionen.^{24,25,26} Sind Akzeptorgruppen (A) vorhanden, so kann die Ladung und somit die quinoide Struktur stabilisiert werden. Als Beispiel seien hier einige Akzeptoren genannt:

- Oxadiazol (Elektronenakzeptor)
- Triazol (Elektronenakzeptor)
- Dimesitylboron (Elektronenakzeptor)
- Tricyanovinyl (Elektronenakzeptor)
- Triarylamin (Elektronendonator = Lochakzeptor)

Im Vergleich zum Benzol besitzen heteroaromatische π -Systeme wie z.B. Thiophen einen verringerten Energieunterschied zwischen benzoider und quinoider Struktur.^{27,28,29} Dies kann durch Unterschiede in der Resonanzstabilisierungsenergie (Benzol = 118 kJ/mol; Thiophen = 69 kJ/mol)^{30,31} und cyclovoltammetrische Untersuchungen²⁴ belegt werden.

²⁴ J.Salbeck, U.Schöberl, K.M.Rapp, J.Daub, Zeitschrift für Physikalische Chemie 171, **1991**, 191-212

²⁵ T. Keszthelyi, M.Grage, J.Offersgaard, R.Wilbrand, C.Svendsen, O.Mortensen, J.Pedersen, H.Jensen, J.Phys.Chem.A 104, **2000**, 2808-2823

²⁶ C.Aleman, L.Julia, J.Phys.Chem. 100, **1996**, 1524-1529 und 14661-14664

²⁷ K.-Y.Jen, Y.Cai, P.V.Bedworth, S.R.Marder, Adv.Mater. 9, **1997**, 132

²⁸ I.D.L.Albert, T.J.Marks, M.A.Ratner, J.Am.Chem.Soc. 119, **1997**, 6575

²⁹ F.Effenberger, F.Würthner, Angew.Chem. 105, **1993**, 742

³⁰ M.J.S.Dewar, A.J.Holder, Heterocycles 28, **1989**, 1135-1156

³¹ T.L.Gilchrist, Heterocyclenchemie, VCH, **1995**, 26

2 Problemstellung und Synthesestrategie

Aufgabe dieser Arbeit war es, einen neuen Spirokern zu synthetisieren, der heteroanalog zu Spirobifluoren ist. Aufgrund der in der Einleitung dargelegten Eigenschaften fiel die Wahl auf Thiophen als zu verwendendem Heteroaromaten. Die Synthese über den zur Darstellung von Spirobifluoren **102** analogen Weg³² (Abbildung 3) setzt die Synthese von Cyclopenta[2,1-b:3,4-b]dithiophen-4-on **25** und 3-Lithium-2,2'-dithiophen voraus.

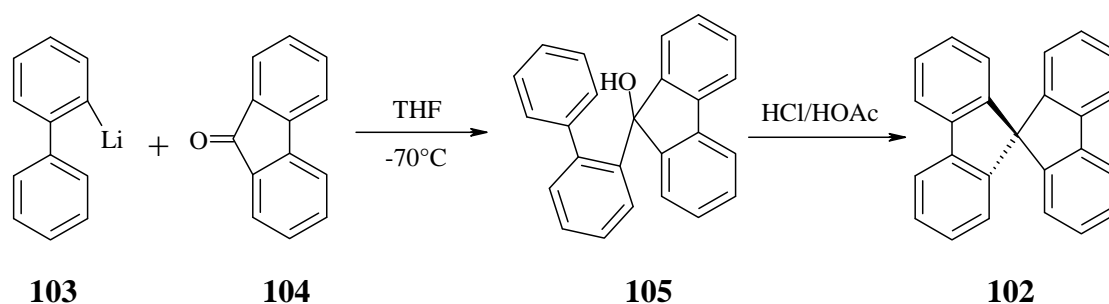


Abbildung 3: Syntheseweg für Spirobifluoren

Ein Syntheseweg, für den nur ein Precursor synthetisiert werden muss, erschien zunächst attraktiver (Abbildung 4). Die Forschungen zu diesem Syntheseweg fanden im Rahmen meiner Diplomarbeit statt.³³

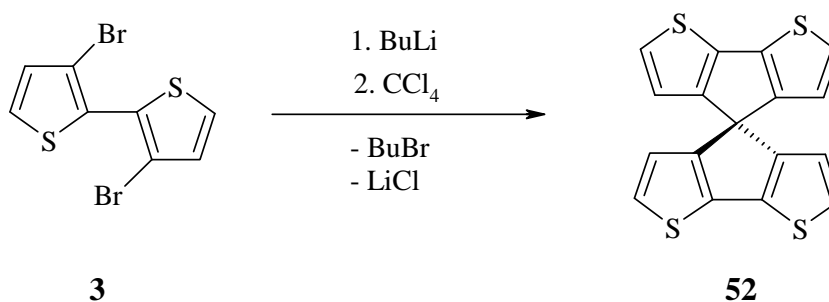


Abbildung 4: Ursprünglich geplante Synthese von SCPDT

Hier erzeugt man durch Halogen/Lithiumaustausch aus 3,3'-Dibrom-2,2'-dithiophen **3** das 3,3'-Dilithium-2,2'-dithiophen, welches mit einem halben Äquivalent Tetrachlorkohlenstoff, unter Bildung von vier neuen C(sp³)-C(sp²)-Bindungen, zu 4,4'-

³² Clarkson, Gomberg, J.Amer.Chem.Soc. 52, **1930**, 2881-2884

³³ J.Londenberg, Diplomarbeit, **2001**, Universität Kassel

Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (SCPDT) **52** reagieren sollte. Treibende Kraft dieser Reaktion wäre neben einer entropischen Komponente die Bildung von im Lösemittel schwerlöslichen LiCl und die Bildung stabiler Derivate des Cyclopentadiens. Auf einem ähnlichen Weg hatten schon Hellwinkel und Fahrbach Spirobis[2,2'-dibenzotellurophen],³⁴ Eisch und Wilcsek das Spirobis[9H-9-bor-fluoren]-Anion,³⁵ Beelen und Wolters Spirobis[9H-9-plumba-fluoren],³⁶ Lee, Jang und Kafafi 9,9'-Spiro-9-silabifluoren³⁷ und Ohshita et al. Spirobi[dithienosilol]³⁸ (Abbildung 5) in 82 % Ausbeute dargestellt.

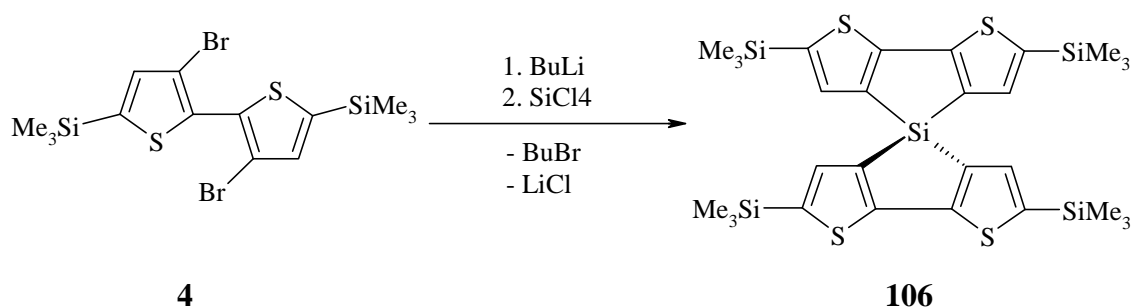


Abbildung 5: Synthese von Spirobi[dithienosilol]

Leider waren diese Syntheseversuche nicht erfolgreich. Auch der Austausch von 3,3'-Dibrom-2,2'-dithiophen **3** durch 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **4**, welches an den aktiven 5,5'-Positionen mit Trimethylsilyl-Gruppen geschützt ist um Lithiumscrambling zu vermeiden und der Einsatz von CBr_2Cl_2 in hoher Verdünnung was einen gestuften Ablauf der Reaktion begünstigen sollte, brachte nicht den gewünschten Erfolg.

Eine weitere Möglichkeit, SCPDT zu synthetisieren, ist der bereits beschriebene Syntheseweg von Clarkson und Gomberg, auf dem Spirobifluoren **102** (Abbildung 3) oder der gemischte Spiro Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-fluoren]³⁹ **108** hergestellt werden kann (Abbildung 44). Im zweiten Fall reagiert 2-Lithiumbiphenyl mit

³⁴ D.Hellwinkel, G.Fahrbach, Justus Ann. Chem. 712, **1968**, 1-20

³⁵ J.J.Eisch, R.J.Wilcsek, J. Organometal. Chem 71, **1974**, C21-C24

³⁶ D.C.Beelen, J.Wolters, A. Van der Gen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 98, **1979**, 437-440

³⁷ S.H.Lee, B-B.Jang, Z.H.Kafafi, J.Am.Chem.Soc. 127, **2005**, 9071-9078

³⁸ J.Ohshita, K-H.Lee, D.Hamamoto, Y.Kunugi, J.Ikadai, Y-W.Kwak, A.Kunai, Chem.Lett. 33, **2004**, 892-893

³⁹ U.Mitschke, P.Bäuerle, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, **2001**, 740-753

Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (CPDT-on) **25** zum tertiären Alkohol, der dann in einer intramolekularen Kondensationsreaktion zu dem gemischten Spiromolekül reagiert. Übertragen auf die Synthese von SCPDT, wird für diese Reaktion 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** und Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **25** benötigt (Abbildung 6). Zur Nomenklatur des Cyclopentadithiophen siehe Kapitel 8.1 (Anhang).

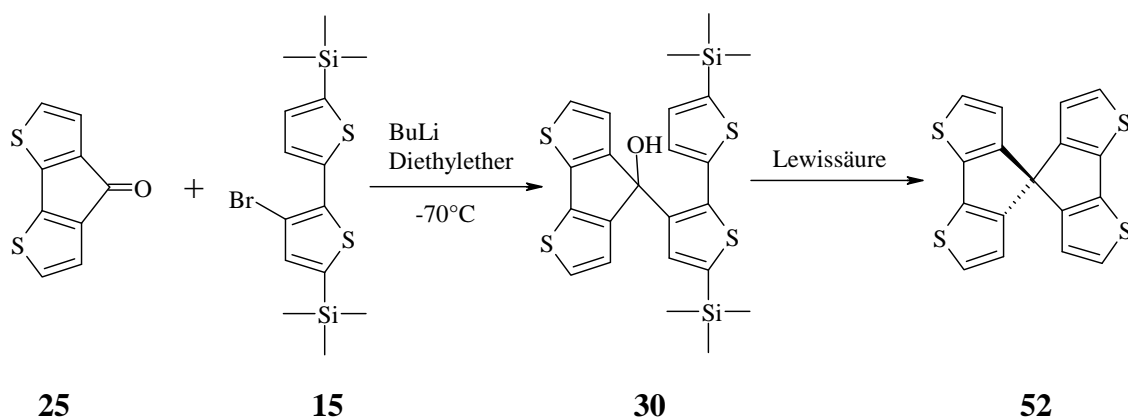


Abbildung 6: Syntheseweg zum SCPDT

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, den erhaltenen Spirokern an den aktiven 2,2',6,6'-Positionen mit stabilisierenden Akzeptor- bzw. Donorgruppen zu versehen und mit den verfügbaren analogen Spirobifluorenen zu vergleichen.

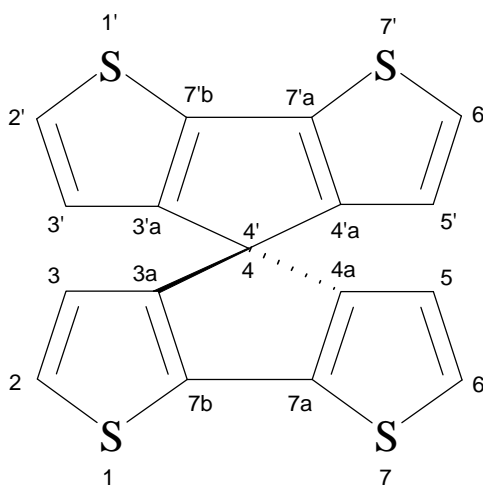


Abbildung 7: Nummerierung der Atome am 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **52**

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Elektrische Leitfähigkeit organischer Funktionsmaterialien

Die Verhältnisse in organischen Substanzen unterscheiden sich grundlegend von denen in Metallen oder anorganischen Halbleitern. In organischen Molekülen existieren weder metallische Bindungen noch Ionenbindungen. Es herrschen kovalente Bindungen vor, in denen sich Atome ähnlicher Elektronegativitäten die Elektronen zur Erfüllung der Oktettregel teilen. Das hat zur Folge, dass alle Valenzelektronen an der Bindungsbildung beteiligt sind und keine Möglichkeit zur freien Bewegung haben. Organische, nicht konjugierte Moleküle besitzen daher eine relativ große Energielücke (E_g) zwischen HOMO und LUMO, was sie im Allgemeinen zu Isolatoren macht.

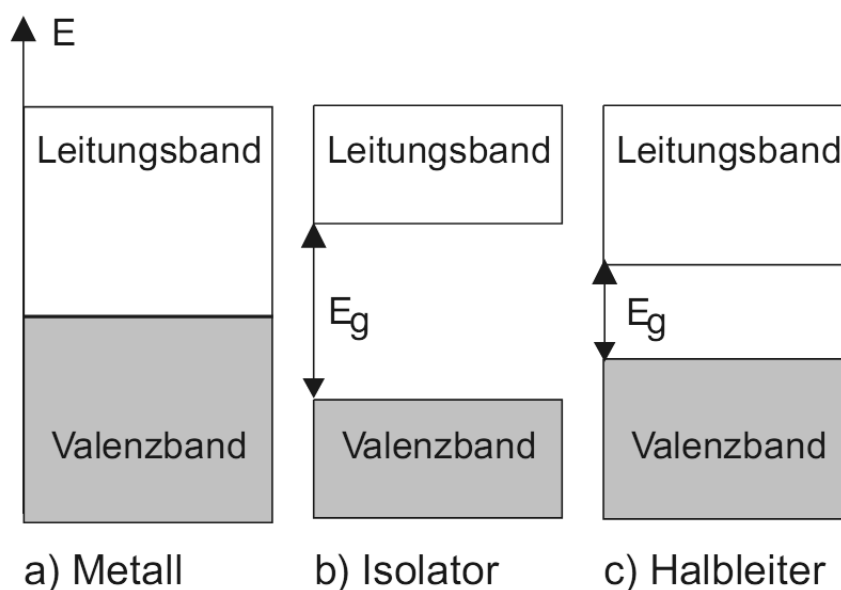


Abbildung 8: Vergleich der Energiebänder beim Metall, Isolator und Halbleiter.⁴⁰

Anders verhält es sich im Fall von konjugierten, organischen Molekülen. Hier sind die Atome sowohl durch σ - als auch zusätzlich durch π -Bindungen verbunden. Die Elektronen in den π -Orbitalen sind aufgrund der π -Orbitalüberlappung nicht am Atom fixiert, sondern über das gesamte Molekül delokalisiert. Dieser Effekt geht mit dem Gewinn der Resonanzenergie einher, die sich unter anderem durch verkürzte Bindungslängen äußert.

⁴⁰ E.Riedel. Anorganische Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 1990

Als typischer Vertreter sei hier das 1,3-Butadien genannt. Die experimentellen Hinweise, wie beispielsweise eine im Vergleich zum Ethan verkürzte Einfachbindungslänge, deuten auf den Einfluss der Delokalisierung hin.

Die Delokalisierung der Elektronen über die konjugierten π -Orbitale hat zur Folge, dass es nun ähnlich wie in Halbleitern möglich ist, durch Zuführung von Energie Elektronen aus dem HOMO in das LUMO zu überführen, wo sie dann zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen können.

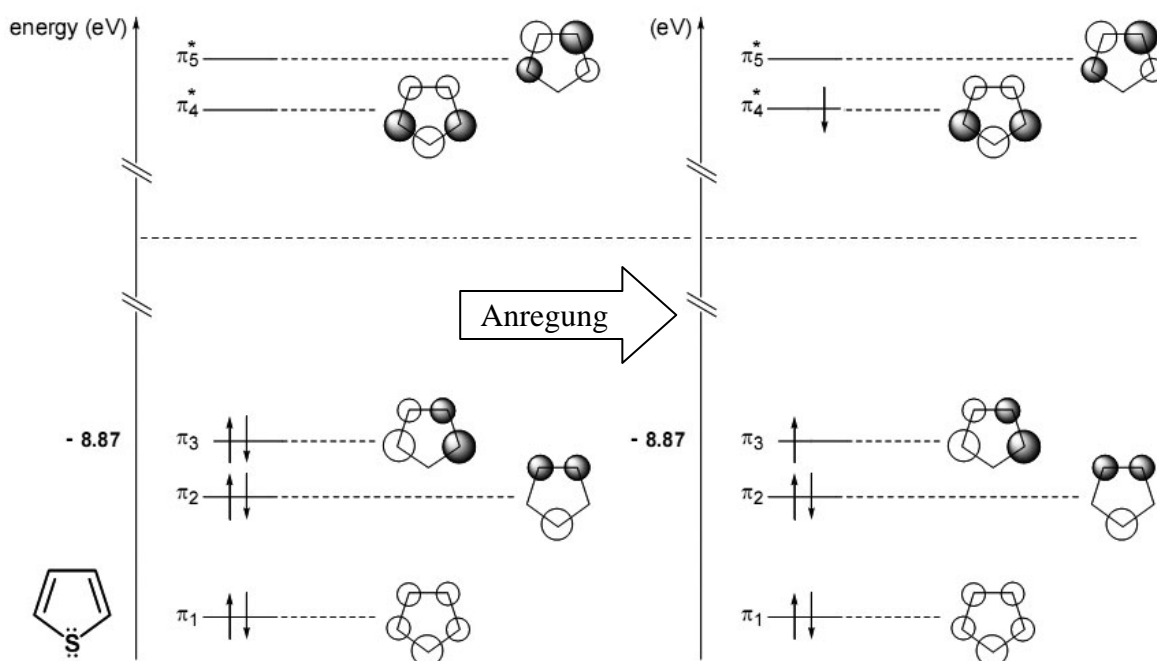


Abbildung 9: $\pi \rightarrow \pi^*$ - Anregung von Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen am Beispiel Thiophen, das insgesamt sechs delokalisierte Elektronen besitzt.

Auf mikroskopischer Ebene ist für den Ladungstransport die durchschnittliche Überlappung der Orbitale der beteiligten Moleküle (Verhältnis zwischen Wellenfunktionsabfallradius und Atomabstand) von entscheidender Bedeutung.^{41,42} Gute elektrische Eigenschaften sollten daher von Molekülen mit ausgedehnten, delokalisierten und leicht polarisierbaren π -Systemen zu erwarten sein.

In analoger Weise kann in solchen Fällen eine drastische Erhöhung der Leitfähigkeit durch

⁴¹ P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, Organic Photoreceptors for Xerography, Marcel Dekker, New York, 1998

⁴² H. Bässler, Phys. status solidi (b) 15, 1993, 175

gezielte Redoxdotierung herbeigeführt werden.^{43,44} Im Falle von Lochtransportmaterialien (siehe Kapitel 3.2) kann durch Einbringen starker Elektronenakzeptoren auch ohne ein von außen angelegtes elektrisches Feld eine Erhöhung der Anzahl positiver Ladungsträgerstellen und damit eine weitere Verbesserung der Ladungstransporteigenschaften erreicht werden.⁴⁵

In der Literatur wurden organische Verbindungen beschrieben, die eine Leitfähigkeit aufweisen, die derjenigen von metallischen Leitern sehr nahe kommt. Als Vergleich sei hier die spezifische Elektronenleitfähigkeit von Kupfer ($\sigma = 6 \times 10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) und I₂-dotiertem Polyacetylen ($\sigma = 10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) genannt.^{46,47} Auch über die Dotierung von Spirooligophenylen mit Lithium und Natriumatomen, die als Elektronendonatoren wirken, wurde berichtet.⁴⁸

3.1.1 Hopping-Prozess

Der Ladungstransport in ungeordneten organischen Festkörpern kann als Folge von thermisch aktivierten Elektronentransferreaktionen (Redoxreaktionen) zwischen identischen Redoxpartnern unter dem Einfluss eines externen elektrischen Feldes betrachtet werden. Ein positiver Ladungsträger (Loch, Defektelektron) entspricht demnach einem Radikalkation, welches ein Elektron von einem neutralen Nachbarmolekül aus dessen höchstem besetzten Niveau (HOMO) übernimmt, womit die positive Ladung auf diesem Energieniveau in das Nachbarmolekül unter Bildung eines neuen Radikalkations transferiert wird. Ein negativer Ladungsträger (Elektron) wird entsprechend durch ein Radikalanion gebildet, dessen ungepaartes Elektron im Rahmen eines Redoxprozesses unter Bildung eines neuen Radikalanions übertragen wird.

⁴³ S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, **1981**

⁴⁴ A.B.Kaiser, C.K.Subramaniam, *Synth. Met.* 69, **1995**, 197-200

⁴⁵ J.Huang, M.Pfeiffer, J.Blochwitz, A.Werner, J.Salbeck, S.Liu, K.Leo, *Jpn. J. Appl. Phys.*40, **2001**, 6630

⁴⁶ P.Novak, K.Müller, D.Haas, *Chem. Rev.* 97, **1997**, 207-208

⁴⁷ W.Göpler, Chr.Ziegler, *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*, B.G.Teubner Verlag Stuttgart, **1996**

⁴⁸ A.Crispin, X.Crispin, M.Fahlman, D.A.dos Santos, J.Cornil, N.Johansson, J.Bauer, F.Weissortel, J.Salbeck, J.L.Bredas, W.R.Salaneck, *J. Chem. Phys.* 116, **2002**, 8159

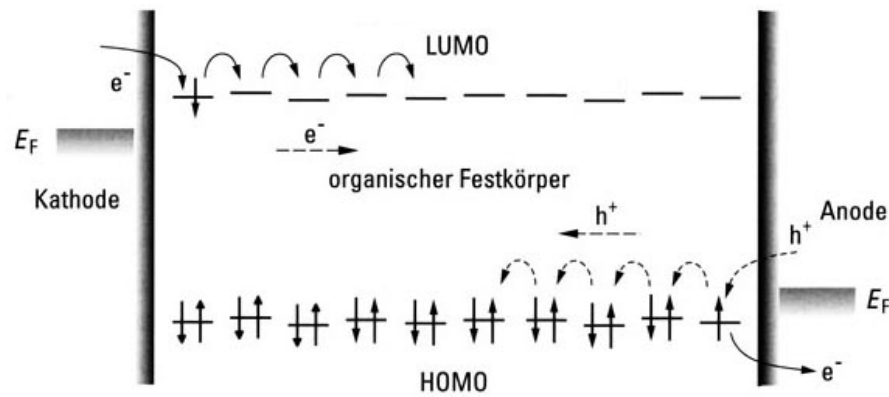


Abbildung 10: Ladungstransport im organischen Festkörper als Hopping-Prozess von Elektronen im LUMO (Leitungsband) und Löchern im HOMO (Valenzband). Die horizontale Variation der HOMO/LUMO-Paare soll die statistische Verteilung der Energieniveaus andeuten.⁴⁹

Loch- und Elektronentransport sind im organischen Festkörper somit analoge Phänomene, die auf verschiedenen Energieniveaus ablaufen. Der Lochtransport erfolgt auf dem Niveau des HOMO, während der Elektronentransport auf dem Niveau des LUMO stattfindet. Die Richtung des Ladungstransports ist durch das externe elektrische Feld vorgegeben. Werden die Elektroden mit dem organischen Halbleiter in Kontakt gebracht, entsteht eine Potentialdifferenz, die erst durch eine extern angelegte Spannung kompensiert werden muss, bevor Ladungsträger injiziert werden können. Der Hopping-Prozess bewirkt eine Bewegung der Löcher im elektrischen Feld potentialaufwärts, während sich Elektronen im Gegenzug im Potentialgefälle abwärts bewegen.^{49,50}

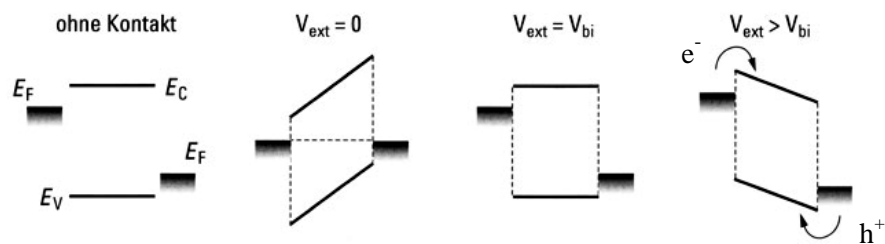


Abbildung 11: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm für einen organischen Festkörper zwischen zwei Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit.⁴⁹

Eine wichtige Rolle beim Ladungstransport spielt auch das Einfangen von Ladungsträgern in Fallenzustände, die durch chemische oder physikalische Defekte entstehen und dadurch

⁴⁹ Bergmann, Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, de Gruyter, 2005

⁵⁰ M.Schwoerer, H.C.Wolf, Organische Molekulare Festkörper, Wiley-VCH, 2005

die Beweglichkeit der Ladungsträger verringern. Daher ist die Reinheit der Materialien von außerordentlicher Bedeutung, wenn auch nicht im extremen Maße wie bei anorganischen Halbleitern. Der Einfang von Ladungsträgern in tiefe Fallen ist häufig auch für den Unterschied zwischen der Beweglichkeit von Elektronen und Löchern in amorphen organischen Funktionsmaterialien verantwortlich. Üblicherweise sind Löcher in amorphen organischen Molekülen um den Faktor 1000 beweglicher als Elektronen,⁵¹ was für sehr reine organische Kristalle nicht zwingend zutrifft.⁵²

3.1.2 Bässler Modell

Generell ist die Leitfähigkeit eines Materials durch die Anzahl an frei beweglichen Ladungsträgern und durch deren Beweglichkeit begrenzt. Beide Größen sind in organischen Substanzen im allgemeinen recht niedrig. Um eine Analogie zu den ausgedehnt konjugierten Strukturen zu haben, wie man sie in leitfähigen organischen Materialien vorfindet, seien die Schichten des Graphits herangezogen, die eine zweidimensionale Struktur delokalisierte Elektronen aufweisen. Dies führt dazu, dass in einer Schicht der relativ hohe Leitfähigkeitswert von etwa $3 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, senkrecht dazu aber nur $5 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ gemessen wird.⁵³ In einer konjugierten Struktur eines organischen Moleküls oder eines Polymers entsprechen die Verhältnisse entlang der konjugierten Kette, unter Berücksichtigung der Beschränkung auf die vorliegende Eindimensionalität, in etwa den Verhältnissen, wie sie im Graphit angetroffen werden. Die Leitfähigkeit entlang der Kette ist relativ hoch, während sie quer zur Kette durch den Bulk durch Tunneleffekte, Resonanzphänomene oder Hoppingwahrscheinlichkeiten bestimmt wird.

Zur Beschreibung der Abhängigkeiten zwischen der Ladungsträgerbeweglichkeit und äußeren Größen, wie dem angelegten elektrischen Feld und der Temperatur, wurden zahlreiche Modelle entwickelt.^{41,54,55,56} Das hauptsächliche Problem dieser Modelle besteht

⁵¹ Y. Maruyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 171, **1989**, 287

⁵² M.Pope, C.E.Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York, **1999**

⁵³ H.R.Christen, *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, Verlag Salle & Sauerländer, 6. Auflage, **1980**

⁵⁴ B. G. Bagley, *Sol. Stat. Comm.* 8, **1970**, 345

jedoch darin, dass sie nicht in der Lage sind, die experimentell ermittelten Temperatur- und Feldabhängigkeiten der Beweglichkeit richtig wiederzugeben. Die für niedrige Feldstärken vorhergesagten feldunabhängigen Beweglichkeiten werden im Experiment selten beobachtet. Eine weitere Beschränkung besteht darin, dass auch diese Modelle nicht in der Lage sind, eine bisweilen beobachtete abnehmende Beweglichkeit bei zunehmender Feldstärke zu erklären.

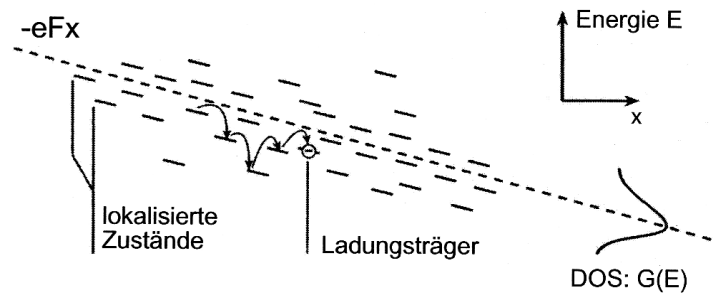


Abbildung 12: Schema des Hüpfttransports in einem ungeordneten organischen Halbleiter. Die energetische Verteilung der Zustände (DOS) wird als eine Gaußsche Verteilungsfunktion $G(E)$ mit einer Breite σ (diagonale Unordnung) angenommen. Die thermisch aktivierten Hüpftprozesse entlang der elektrischen Feldstärke F erfolgen entweder zu Nachbarn mit kleinerer oder zu Nachbarn mit größerer Energie.⁵⁰

Das heute wohl am meisten herangezogene Modell zur Interpretation von Messergebnissen der Leitfähigkeit ungeordneter organischer Materialien ist deshalb das Bässler-Modell.^{42,57} Hierbei wird berücksichtigt, dass in einem ungeordneten System die Energieniveaus einer statistischen gaußförmigen Verteilung der Zustandsdichte (DOS = Density Of States) unterliegen. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass die Hüpftprozesse der Ladungsträger im Mittel thermisch aktiviert sind, was zu einer erhöhten Leitfähigkeit bei zunehmender Temperatur führt.

Ladungsträgerbeweglichkeiten können unter anderem mit einer Feldeffekt-Transistor Anordnung bestimmt werden (siehe Kapitel 3.4).

⁵⁵ H. Seki, Proceedings of the Fifth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, London, **1974**, 1015

⁵⁶ J. S. Facci, M. Stolka, Philos. Mag. B 54, **1986**, 1

⁵⁷ M.C.Vissenberg, M.Matters, Phys. Rev. B 57, **1998**, 129

3.2 Lochtransportmaterialien

Um die Reversibilität der Vorgänge zu gewährleisten, müssen lochleitende Moleküle leicht oxidierbar sein und stabile Radikalkationen bilden. Demnach sollten sie ein niedriges Ionisationspotential bei niedriger Elektronenaffinität besitzen.^{58,59,60} Die niedrige Elektronenaffinität führt auch dazu, dass der Lochleiter eine elektronenblockierende Funktionalität erhält. Elektronenreiche, aromatische Moleküle mit niedriger Resonanzenergie und substituierte Arylamine erfüllen diese Voraussetzungen.

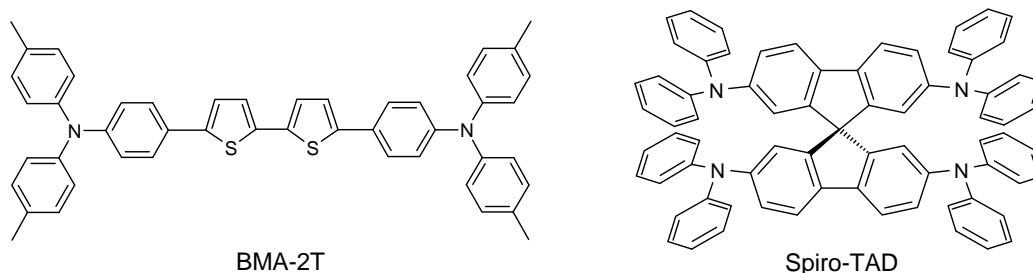


Abbildung 13: Beispiele für Lochtransportmaterialien auf Arylaminbasis

Arylamine werden sehr häufig als Lochtransportmaterialien eingesetzt, da sie sehr leicht und reversibel zu den Radikalkationen oxidierbar sind. Die Stabilität liegt in der Möglichkeit der Ausbildung mesomerer Grenzstrukturen begründet. Die Spindichte ist somit über das ganze Molekül delocalisiert, was Folgereaktionen minimiert.

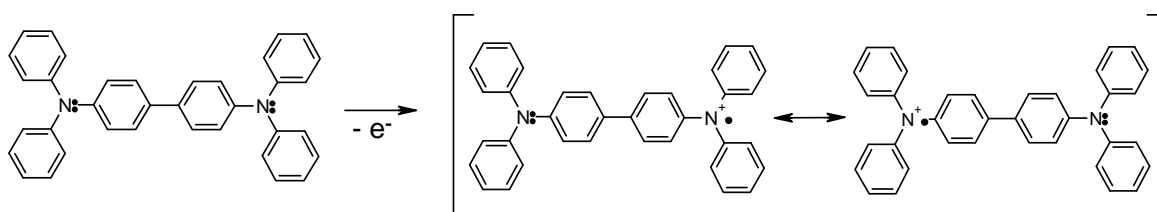


Abbildung 14: Stabilisierung des Radikalkations im TAD. Es sind nur zwei der möglichen Resonanzzustände abgebildet.

⁵⁸ M.Deußen, H.Bässler, Chem.Unserer Zeit 31, 76, **1997**

⁵⁹ M.Abkowitz, D.M.Pai, Philos.Mag. B 53, 193, **1986**

⁶⁰ C.H.Chen, J.Shi, C.W.Tang, Macromol. Symp. 125, **1997**, 1-48

3.3 Elektronentransportmaterialien

Da die Beweglichkeit der positiven Ladungsträger in organischen Materialien etwa um den Faktor 1000 höher ist als die der Elektronen, besteht die Gefahr, dass der überwiegende Anteil der Löcher von der Anode zur Kathode wandert, ohne vorher auf Elektronen zu treffen. Das führt besonders in OLEDs zu Problemen, da nur durch die Rekombination von Löchern und Elektronen Elektrolumineszenz entstehen kann. Eine Möglichkeit, diese ohmschen Verluste zu vermeiden, stellen Substanzen dar, die Löchern den weiteren Weg durch eine Potentialbarriere versperren. Da Löcher immer nur potentialaufwärts wandern, müssen sie, um in ihrer Bewegung in Richtung Kathode gestoppt zu werden, auf eine Schicht mit niedriger liegendem HOMO treffen. Die als Elektronentransportmaterialien Verwendung findenden Substanzen werden daher auch als Lochblockierschichten bezeichnet. Die Lochblockierschicht in einem Mehrschichtaufbau führt zu einer Akkumulation von Löchern an der Phasengrenze zur Emissionsschicht, was wiederum zu einer effektiveren Rekombination mit den von der Kathode injizierten Elektronen führt. Die Einführung derartig strukturierter Devices führte zu enorm gesteigerten Effizienzen. Durch die Verschiebung der Emissionszone von den Elektroden in Richtung des organischen Materials erfolgt die Rekombination von Ladungsträgern in einem Bereich, in dem weniger Fallenzustände (Traps) vorhanden sind. Die erhöhte Anzahl von Traps in direkter Nähe der Metallkontakte ist durch Diffusion von Fremdatomen in das organische Material zu erklären.⁶¹

Um nach Möglichkeit einen ohmschen Kontakt zwischen Elektrode und Elektronenleiter herzustellen, muss das LUMO-Potential des Elektronenleiters zu der Austrittsarbeit des Kathodenmaterials passen. Weiterhin bedarf es einer ausreichenden Affinität gegenüber Elektronen, damit Elektronen aus der Kathode in die Ladungsträgerschicht übertragen werden können. Durch Einbau reduktionsstabiler, elektronenziehender Substituenten wie etwa Cyano-Gruppen und Substituenten hoher Elektronegativität, wie z.B. Fluor, können elektronenarme Materialien mit hohen Elektronenbeweglichkeiten dargestellt werden. Bekannte Elektronentransportmaterialien sind 2,5-diarylsubstituierte 1,3,4-Oxadiazole, Benzoxazole, Chinoxaline und Triazole. Die wohl am häufigsten eingesetzte elektronenleitende Verbindung ist allerdings die Metallchelatkomplexverbindung

⁶¹ L.J.Rothberg, A.J.Lovinger, J. Mater. Res. 11, **1996**, 3174-3187

Aluminiumtris-(8-hydroxychinolin) (Alq_3) mit einer Elektronenmobilität im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.⁶² In diesem Molekül ist das Aluminium durch drei zweizählige, elektronenarme Chelatliganden oktaedrisch komplexiert.

Wie bereits angesprochen, verfügen konjugierte Systeme über nicht besetzte antibindende π^* -Orbitale, in die Elektronen aufgenommen werden und so am Ladungstransport teilnehmen können. Durch die Besetzung dieser Orbitale verändern sich gleichzeitig die Bindungsordnungen und damit auch die Bindungslängen, so dass es zwangsweise zu einer sterischen Reorganisation auf den Elektronenübertrag kommt. Diese Umorientierung verläuft bei den aromatischen Systemen meist unter Planarisierung des Moleküls.⁶³ Eine Folge ist, dass planare Systeme, die sich nicht umordnen müssen, besonders zum Ladungstransport prädestiniert sein sollten. Sehr häufig vertreten sind deshalb konjugierte Systeme mit aromatischen Fünfringeinheiten. Diese erfahren im Vergleich zu ihren sechsringanalogen Verwandten keine *o,o'*-Abstoßung der Wasserstoffatome und weisen daher kleinere Torsionswinkel auf.

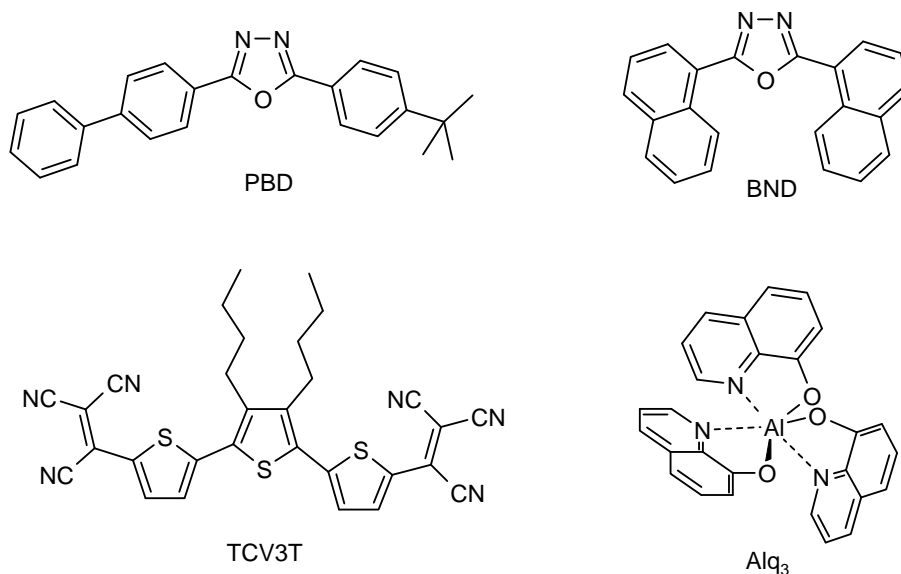


Abbildung 15: Elektronentransportmaterialien

Zu den besten Elektronenleitern auf dem Gebiet der niedermolekularen Verbindungen zählen beispielsweise das 2,5-Bis-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol (BND) und das 2-

⁶² P.E.Burrows, Z.Shen, V.Bulovic, D.M.McCarty, S.R.Forrest, J.A.Cronin, M.E.Thompson, *J. Appl. Phys.* 79, **1996**, 7991

⁶³ R.A.Marcus, *Angew. Chem.* 105, **1993**, 1161-1172

Biphenyl-5-(4-tert.butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD), die Elektronenmobilitäten um $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufweisen.⁶⁴ Aktuelle Untersuchungen an Oligothiophenen mit Tricyanovinylendgruppen zeigen hervorragende Elektronenmobilitäten von 10^{-4} bis $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁶⁵

3.4 Organischer Feldeffekt-Transistor (OFET)

Wie bereits angesprochen ist die Ladungsträgerbeweglichkeit eine wichtige Kenngröße für den Ladungstransport in Halbleitern. Zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit hat sich die Feldeffekt-Transistor Anordnung bewährt.⁸

In einem organischen Feldeffekt-Transistor (Abbildung 16) kann man den Strom, der durch einen Halbleiter zwischen zwei Elektroden (Source und Drain, also Quelle und Senke) fließt, durch ein elektrisches Feld steuern, das als Spannung an einer dritten Elektrode (Gate oder Gatter) angelegt wird.

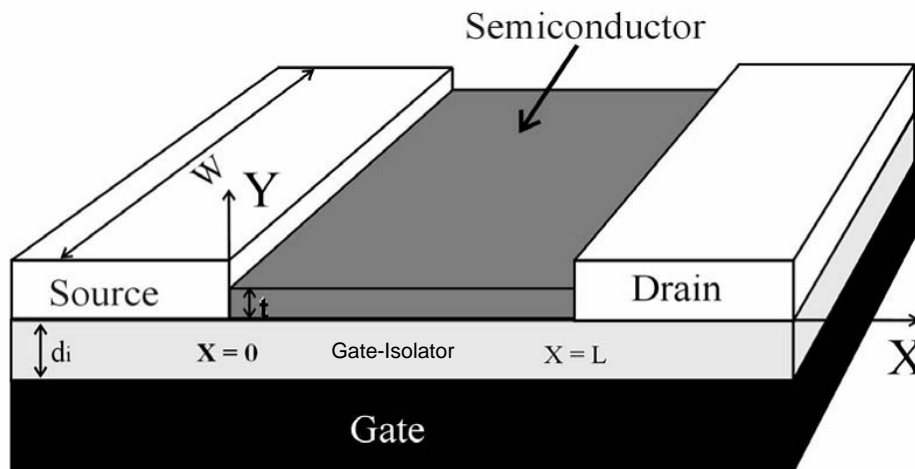


Abbildung 16: Schematische Abbildung eines bottom-contact OFET.⁶⁶ d_i ist die Dicke des Gate-Isolators, t ist die Dicke des Halbleitermaterials, W ist die Kanalbreite und L die Kanallänge

Die Gate-Elektrode ist durch eine dünne dielektrische Schicht, z.B. aus SiO_2 , vom organischen Halbleiter isoliert. Die Gatespannung V_G wird zwischen Gate und Source

⁶⁴ H Tokuhisa, M. Era, Appl. Phys. Lett. 66, **1995**, 3433

⁶⁵ X.Cai, M.W.Burand, C.R.Newman, D.A.da Silva Filho, T.M.Pappenfus, M.M.Bader, J.-L.Bredas, K.R.Mann, C.D.Frisbie, J. Phys. Chem. B. 110, **2006**, 14590-14597

⁶⁶ T.P.I. Saragi, Dissertation, **2004**, Universität Kassel

angelegt. Sie führt durch den Feldeffekt zu einer Akkumulation von Ladungsträgern in einem sehr dünnen, leitfähigen Kanal in der Grenzschicht zwischen organischem Halbleiter und Isolator. Eine positive Gatespannung induziert negative Ladungen (Elektronen) und eine negative Gatespannung induziert positive Ladungen (Löcher) im Kanal. Nach Anlegen einer Drainspannung V_{DS} kann dann ein Strom I_{DS} zwischen Source- und Drainelektrode fließen. Die Stromstärke hängt von der Gatespannung V_G ab, die die Zahl der freien Ladungsträger im Kanal bestimmt, sowie von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} innerhalb des Halbleiters und der Kapazität C_i des Isolatormaterials. Ohne angelegte Gatespannung fließt kein oder nur ein sehr geringer Strom zwischen Source- und Drainelektrode. Dies ist der „Aus – Zustand“.⁵⁰

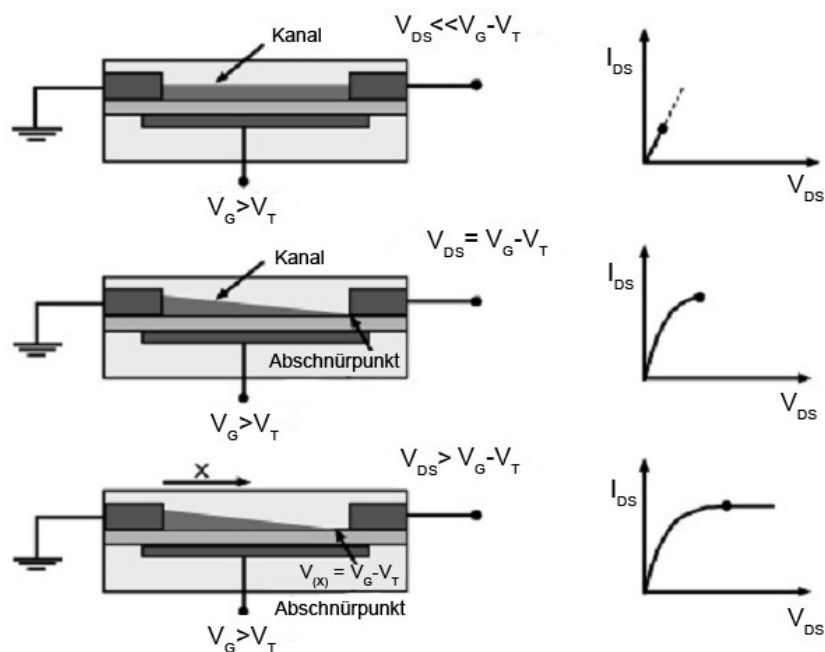


Abbildung 17: Arbeitsweise und korrespondierende Kennlinie eines FET⁸

Abbildung 17 zeigt schematisch die verschiedenen Arbeitsbereiche eines FET. Wenn $V_{DS} \ll V_G - V_T$ und $V_G > V_T$, so arbeitet der FET im Linearen Bereich ($V_T =$ Schwellspannung, siehe weiter unten). Sobald $V_{DS} = V_G - V_T$, knickt die Kennlinie ab und geht bei $V_{DS} > V_G - V_T$ in den Sättigungsbereich über. Gleichzeitig breitet sich im Kanal eine Verarmungszone von fehlenden Ladungsträgern aus. Je höher die Drainspannung eingeregelt wird, desto weiter wandert der Abschnürpunkt, der den Anfang der Verarmungszone kennzeichnet, in den Kanal, und die Verarmungszone wird größer.

Typische Transistorkennlinien (Ausgangscharakteristik) mit dem Drainstrom als Funktion der Spannung zwischen Source und Drain bei verschiedenen Gatespannungen zeigt Abbildung 18 a). Die Transfercharakteristik im Sättigungsbereich ist in Abbildung 18 b) zu sehen. Aus der Transfercharakteristik lässt sich das Verhältnis des Drainstrom im An – Zustand zum Drainstrom im Aus – Zustand, also das An / Aus – Verhältnis entnehmen.

$$\text{An / Aus - Verhältnis} = \frac{I_{DS}(\text{an})}{I_{DS}(\text{aus})}$$

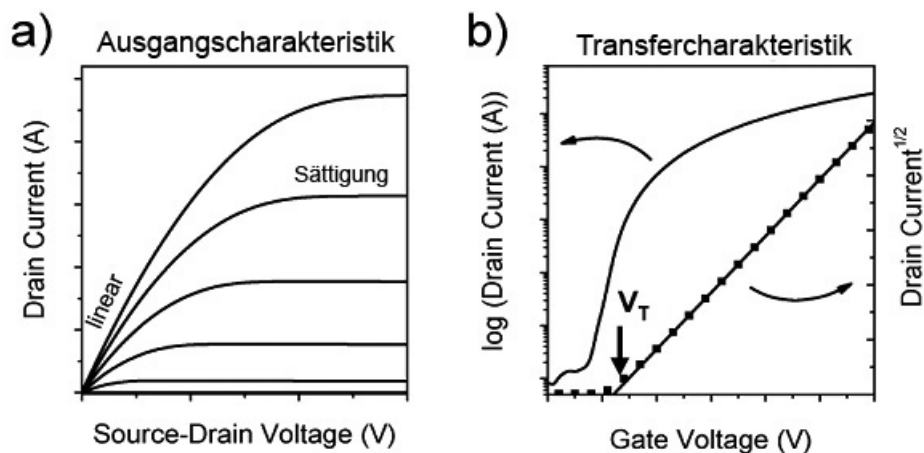


Abbildung 18: **a)** Ausgangscharakteristik: Drainstrom als Funktion der Source-Drainspannung mit der Gatespannung als Parameter. Exemplarisch ist der lineare Bereich und der Sättigungsbereich gekennzeichnet **b)** Transfercharakteristik im Sättigungsbereich bei gegebener V_{DS} . Ermittlung der Schwellspannung V_T durch Auftragung der Wurzel des Drainstrom gegen die Gatespannung. Der Schnittpunkt des linearen Fit mit der X-Achse ergibt V_T .⁸

Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} kann entweder im linearen Bereich oder im Sättigungsbereich der Kennlinie berechnet werden.⁵⁰ Üblicherweise wird μ_{FET} aber im Sättigungsbereich bestimmt, wenn $V_{DS} > V_G - V_T$. V_T ist die sog. Schwellspannung (threshold voltage), die oftmals benötigt wird, um bereits vorhandene Ladungsträger zu entfernen oder fehlende Ladungsträger (Fallenzustände, traps) auszugleichen. Die Mobilität der Ladungsträger kann dann aus der Steigung der Auftragung der Wurzel des gesättigten Drainstroms I_{DS} gegen V_G berechnet werden:

$$I_{DS} = (W/2L)\mu_{FET}C_i(V_G - V_T)^2$$

W ist die Kanalbreite, L die Kanallänge, C_i die Kapazität des Gate-Isolators pro Flächeneinheit, μ_{FET} die Feldeffektbeweglichkeit der Ladungsträger, V_G die Gatespannung und V_T die Schwellspannung.⁴³

Unterscheiden sich die Austrittsarbeit des Elektrodenmetalls und die energetische Lage von HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters, so entsteht eine Injektionsbarriere (Schottkybarriere). Es werden nun höhere Spannungen (V_{DS}) benötigt, um diese Potentialbarriere zu überwinden. Einen entsprechenden Kurvenverlauf zeigt Abbildung 19.

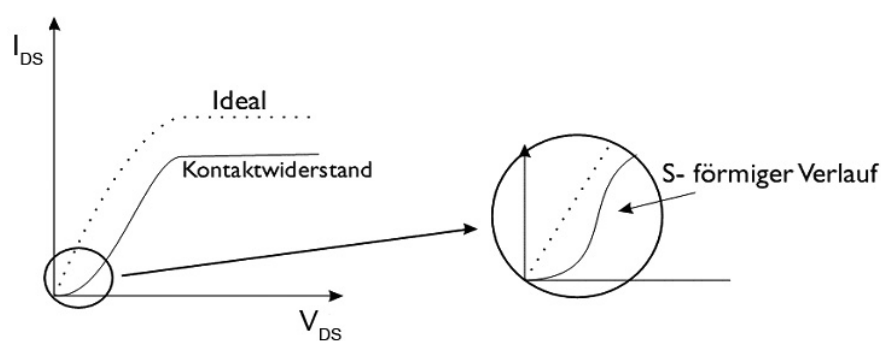


Abbildung 19: Hinweise auf Kontaktwiderstände. Die gestrichelte Linie zeigt einen Ohmschen Verlauf, die durchgezogene Linie deutet aufgrund des S-förmigen Verlaufs auf einen Kontaktwiderstand hin.⁶⁷

Um solch eine Injektionsbarriere zu vermeiden, muss man entweder die HOMO/LUMO-Lagen des organischen Materials durch Anbringung entsprechender Substituenten soweit verändern, bis sie mit der Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials übereinstimmen, oder aber man benutzt ein Elektrodenmaterial mit passender Austrittsarbeit. Wan und Kahn beschreiben allerdings in einem aktuellen Artikel die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von Gold von der Reinheit des Metalls.⁶⁸ UPS-Messungen (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) ergeben, dass kontaminiertes Gold (Spuren von Kohlenstoff und Sauerstoff) eine Austrittsarbeit von 4,7 – 5,1 eV aufweist, wohingegen sehr reine Goldschichten eine Austrittsarbeit von 5,3 – 5,4 eV besitzen. Im Vergleich dazu findet man in der Literatur oft

⁶⁷ Michael Roth, Dissertation, 2006, Universität Darmstadt

⁶⁸ A.Wan, J.Hwang, F.Amy, A.Kahn, Org. Electronics 6, 2005, 47-54

nur einen Wert von 5,1 eV. Eine weitere Arbeit berichtet über die Austrittsarbeit von ITO (Indium-Tin Oxide), das wegen seiner optischen Transparenz oft als Elektrode in OLEDs und Solarzellen benutzt wird.⁶⁹ In dieser Arbeit wird von Austrittsarbeiten im Bereich von 3,9 – 5,5 eV berichtet, je nach Stöchiometrie und Kontamination. Sehr saubere ITO Schichten zeigen eine reproduzierbare Austrittsarbeit von 5,1 – 5,35 eV, wohingegen in der Literatur häufig ein Wert von 4,7 eV angenommen wird.

3.4.1 Organischer Phototransistor (OPT)

Bestrahlt man einen OFET mit Licht eines Wellenlängenbereiches, der vom aktiven organischen Material absorbiert wird, so kann der Strom zwischen Source- und Drainelektrode bei gegebener Gatespannung deutlich anwachsen. Dieses Verhalten nennt man den Photovoltaischen Effekt. Man geht davon aus, dass die neutralen Moleküle direkt oberhalb des dünnen Leitungskanals mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirken und in einen angeregten Zustand versetzt werden (Abbildung 9). Es bildet sich ein Elektron-Loch-Paar, das so genannte Frenkel-Exciton, das im Gegensatz zum Mott-Wannier-Exciton auf ein einzelnes Molekül beschränkt ist.⁵² Hat der angeregte Zustand eine ausreichend hohe Lebensdauer, so kann es im angelegten elektrischen Feld zwischen Source und Drain bzw. Source und Gate zur Ladungstrennung kommen. Die so zusätzlich erzeugten Ladungsträger akkumulieren über den schon beschriebenen Hopping-Prozess im Falle einer p-Typ Charakteristik ($V_{DS} < 0$, $V_G < 0$) in der Nähe der Sourceelektrode und erniedrigen die Potentialbarriere zwischen Source und Leitungskanal, was zu einem erhöhtem Drainstrom führt (Abbildung 20).⁷⁰

⁶⁹ S.M.Tadayyon, H.M.Grandin, K.Griffiths, P.R.Norton, H.Aziz, Z.D.Popovic, Org. Electronics 5, **2004**, 157-166

⁷⁰ Y.Takahashi, K.Takahata, Y.Muramoto, IEEE Trans. On Electron Devices **1999**, 46, 2171

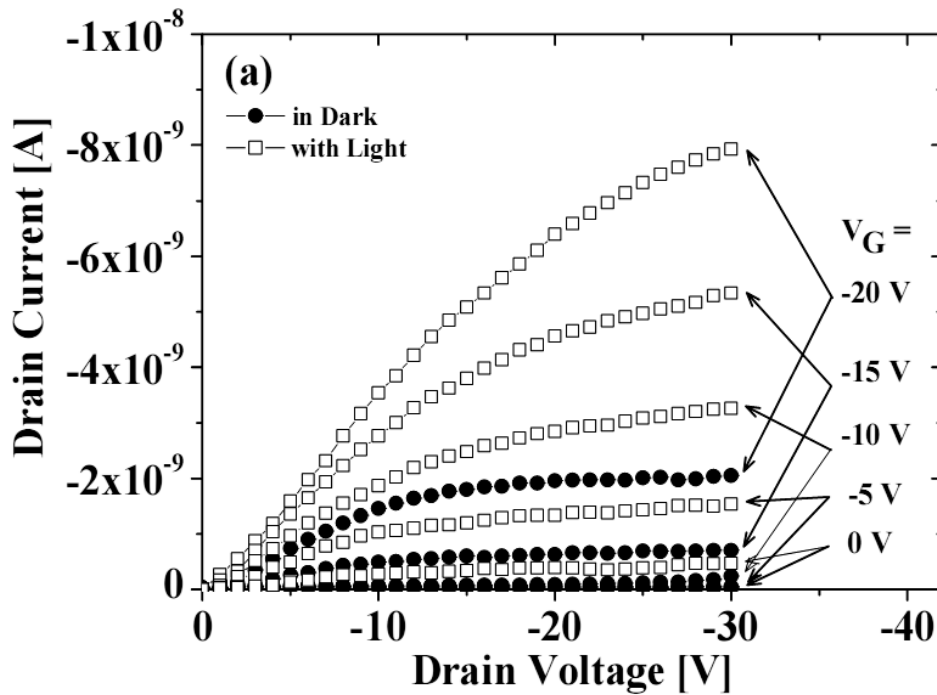


Abbildung 20: Ausgangscharakteristik eines OPT (p-Typ) bei verschiedenen Gatespannungen im Dunkeln (dunkle Kreise) und unter Belichtung mit UV-Licht bei $191 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (helle Quadrate).⁷¹

Das Licht wirkt sich demnach wie ein zusätzliches Gate (optisches Gate) aus. Erhöht sich der Drainstrom bei Belichtung auch ohne vorheriges Anlegen einer Gatespannung (Aus-Zustand), so spricht man von Photoleitfähigkeit. Der Aufbau entspricht dann einer Photodiode.⁴³

Organische Materialien, die solch ein Verhalten zeigen, sind interessante Kandidaten für den Einsatz in preisgünstigen organischen Photodetektoren und organischen Solarzellen.

3.5 Spektroskopische Methoden

3.5.1 Absorption und Relaxation

Wird auf ein organisches Molekül Energie übertragen, die gleich dem energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO ist, so geht es innerhalb von 10^{-15} Sekunden in einen angeregten Zustand über. Dabei wird ein Elektron aus dem HOMO (Singulett-

⁷¹ T.P.I.Saragi, R.Pudzich, Th.Fuhrmann, J.Salbeck, Appl. Phys. Lett. 84, **2004**, 2334

Zustand S_0) in das LUMO (Singulett des angeregten Zustands S_1) des Moleküls vertikal angehoben (Franck-Condon-Prinzip). Eine Spinumkehr ist wegen der Drehimpulserhaltung verboten (Interkombinationsverbot). Bei größeren Anregungsenergien kann das Elektron auch in höhere Singulettzustände angeregt werden (S_2, S_3, S_4, \dots)⁷² Dabei erfolgt die Anregung abhängig vom Franck-Condon-Faktor in unterschiedliche Schwingungsniveaus des angeregten Zustands (siehe Abbildung 21).

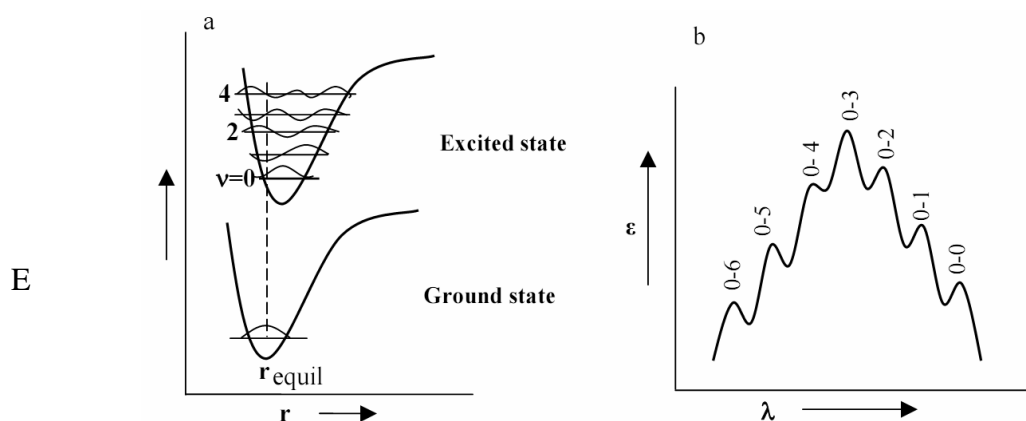


Abbildung 21: a) Darstellung des Franck-Condon-Prinzips und b) Die zu erwartende Intensitätsverteilung der vibronischen Banden der Absorption.⁷³ Je nach Gleichgewichtslage des Moleküls im angeregten Zustand koppeln die Schwingungsmoden unterschiedlich stark an den elektronischen Übergang an.

Da Emission aber normalerweise nur vom untersten Schwingungsniveau des S_1 Zustands aus erfolgen kann, muss das Molekül erst strahlungslos relaxieren (Kasha-Regel). Man nennt diese Vorgänge „Innere Umwandlung“ (IC, $10^{-11} - 10^{-9}$ s) und „Schwingungsrelaxation“ (VR, $10^{-12} - 10^{-10}$ s). Der sich anschließende Vorgang des Übergangs in den Grundzustand ist nun durch Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder VR möglich:

⁷² G.M.Barrow, Physikalische Chemie, UNI-TEXT, Bohmann-Viehweg Verlag, Teil I, **1982**

⁷³ S.Hotta, H.S.Nalwa (Editor), Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2, John Wiley & Sons, Chichester, U.K., **1997**

1. Strahlungslose Übergänge
 - 1.1. intramolekular (IC, ISC)
 - 1.2. intermolekular (VR, Energieübertragung, Photochemie)
2. Strahlende Übergänge
 - 2.1. Fluoreszenz
 - 2.2. Phosphoreszenz

Das nachfolgende Jablonski-Diagramm fasst die Vorgänge zusammen:

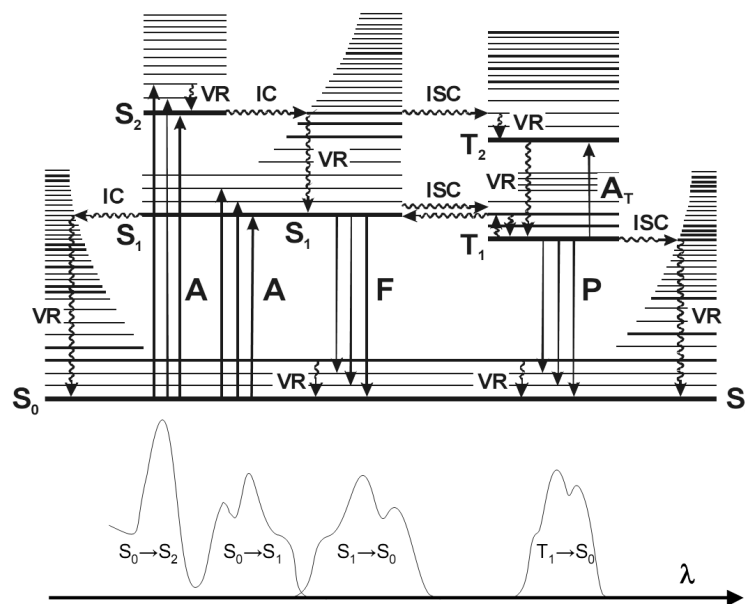


Abbildung 22: Jablonski-Diagramm⁷⁴

Absorptions- (A) und Emissionsprozesse (F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz) sind durch gerade Pfeile, strahlungslose Prozesse durch Wellenlinienpfeile angedeutet (IC = Innere Umwandlung, ISC = Interkombinationsübergänge, VR = Schwingungsrelaxation)

3.5.2 Fluoreszenz

Tritt ein strahlender Übergang aus dem Singulett des angeregten Zustandes (S_1) in das Singulett des Grundzustandes (S_0) ein, so spricht man von Fluoreszenz. Da dies einen spinerlaubten Vorgang unter Erhalt der Spinmultiplizität darstellt, zeichnet er sich durch

⁷⁴ W.Nachtigall, Bionik: Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Springer, Berlin, 1998

eine extrem kurze Dauer von nur etwa 10^{-10} - 10^{-7} Sekunden aus. Die Fluoreszenz stellt also einen spontanen Prozess dar, der unmittelbar nach der Absorption eintritt.⁷⁵

Generell zeigen Moleküle, die eine geringe natürliche Lebensdauer des angeregten Zustandes aufweisen, bevorzugt Fluoreszenz, denn je weniger Zeit ein Molekül besitzt auf die übertragene Energie zu reagieren, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit der Abgabe der aufgenommenen Energie über andere Wege. In der bereits beschriebenen strahlungslosen Relaxation liegt die Ursache der Stokes-Verschiebung. Diese hat zur Folge, dass die Emissionswellenlänge im Vergleich zur Absorptionswellenlänge immer bathochrom, d.h. zu größeren Wellenlängen, verschoben ist, da Energie durch Abgabe von thermischer Energie an die Umgebung verloren geht. Die Breite der Fluoreszenzbande ist dadurch erklärbar, dass die Emission vom untersten Schwingungsniveau des S_1 -Zustands nicht nur in das unterste Schwingungsniveau des S_0 -Zustands erfolgt, sondern in die verschiedenen Schwingungszustände des S_0 -Zustands. Die Form der Fluoreszenzbande bildet demnach unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips die Übergangswahrscheinlichkeiten in die unterschiedlichen Schwingungsniveaus des S_0 -Zustands ab (siehe Abbildung 22).

3.5.3 Fluoreszenzintensität

Als generelle Regel gilt, dass strahlungslose Relaxation um so leichter erfolgt, je höher die Lebenszeit der angeregten Zustände ist und je mehr Möglichkeiten ein Molekül besitzt, seine Energie anders als spontan emittierend abzugeben. Moleküle, die eine Vielzahl von Freiheitsgraden aufweisen, zeigen deshalb oft nur geringe Fluoreszenz. Starre Moleküle mit wenigen Freiheitsgraden weisen dagegen sehr oft Fluoreszenzquantenausbeuten nahe eins auf, d.h. alle angeregten Zustände gehen durch Fluoreszenz in den Grundzustand über. Ist jedoch die Geometrie des angeregten und des Grundzustandes verschieden, werden auch bei starren Molekülen die strahlungslosen Übergänge wahrscheinlicher und die Fluoreszenz nimmt ab.

Fluoreszenz wird auch durch Atome mit großer Spin-Bahn-Kopplung unterdrückt, weil dann die Möglichkeit zur Spinumkehr gegeben ist und ein Singulett-Triplett-Übergang

⁷⁵ B.M.Bolotin, B.M.Krasovitzkii, Organic Luminescent Materials, VCH, Weinheim, 1988

teilweise erlaubt wird (Schweratomeffekt). Deshalb zeigen Moleküle mit Atomen, die ausgedehnte Elektronenhüllen besitzen, wie dies etwa bei höheren Halogenen (Iod) der Fall ist, sehr häufig nur Phosphoreszenz und keine Fluoreszenz. Die verringerte Fluoreszenz ist aber auch auf die geringe Bindungsstärke zu den schweren Atomen zurückzuführen. Diese Bindungen vermögen die aufgenommene Energie durch Schwingung auf die Umgebung zu übertragen, oder sind zu anderen Folgereaktionen wie etwa einer Prädissoziation befähigt.⁷⁶

Die Molekülgestalt ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung für den Mechanismus der Relaxation der angeregten Zustände. Durch Verringerung der effektiven Konjugationslänge steigt die Lumineszenzquantenausbeute an.⁷⁷ Die effektive Konjugationslänge kann beispielsweise durch eine starke sterische Hinderung und damit induzierte Verdrillung erniedrigt werden, so dass es zur Verringerung der π -Orbitalüberlappung und zu einer Konjugationsschwächung kommt.^{78,79,80} Als Begründung kann auch hier die Lebensdauer der angeregten Zustände herangezogen werden. Je effektiver die Konjugation, desto besser kann die Anregungsenergie im Molekül delocalisiert werden, was den angeregten Zustand stabilisiert. Oligothiophene zeigen aus diesem Grund beispielsweise deutlich geringere Fluoreszenzquantenausbeuten als Oligophenyle.⁸¹

Um die Fluoreszenzintensität verschiedener Verbindungen miteinander vergleichen zu können, bedient man sich der Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Sie ist definiert als der Quotient aus der Zahl der Moleküle n_F , die unter Aussendung von Strahlung relaxieren und der Zahl der absorbierten Lichtquanten n_Q .

$$\Phi[\%] = \frac{n_F}{n_Q} * 100$$

⁷⁶ Th.Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoecht und Rupprecht, Göttingen, **1951**

⁷⁷ K.Klessinger, M.Michl, Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle Bd. 3, VCH, **1989**

⁷⁸ A.J.Lovinger, D.Dodabalapur, Science 269, **1995**, 376-378

⁷⁹ Q.Zeng, Z.Li, Y.Dong, C.Di, A.Qin, Y.Hong, L.Ji, Z.Zhu, C.W.Jim, G.Yu, Q.Li, Z.Li, Y.Liu, J.Qin, B.Z.Tang, Chem.Comm. **2007**, 70–72

⁸⁰ T.Bennicori, G.Bongiovanni, C.Botta, G.Cerullo, G.Lazani, A.Mura, L.Rossi, F.Sanniccolo, R.Tubino, R. Phys. Rev. B. 58, **1998**, 9082-9086

⁸¹ D. Oelkrug, H.-J. Egelhaaf, Synth. Met. 76, **1996**, 249-253

Die Bestimmung von relativen Quantenausbeuten in Lösung erfolgt nach folgender Beziehung:⁸²

$$\Phi_{\text{Probe}} = \frac{\Phi_{\text{Referenz}} * S_{\text{Probe}} * A_{\text{Referenz}}}{S_{\text{Referenz}} * A_{\text{Probe}}}$$

Φ = Quantenausbeute der Probe- bzw. Referenzsubstanz in %

A = Absorption der Probe- bzw. Referenzsubstanz bei der Anregungswellenlänge

S = Fläche unter der Fluoreszenzbande von Probe- bzw. Referenzsubstanz

Als Referenzverbindung wird in dieser Arbeit Spirosexiphenyl **113** verwendet, für welches eine Quantenausbeute von 95% angegeben ist.⁸³

3.5.4 Phosphoreszenz

Als Phosphoreszenz bezeichnet man den spinverbotenen strahlenden Übergang aus einem Triplett des angeregten Zustandes in den Singulett-Grundzustand. Da eine Absorption gewöhnlich zu einem Übergang in einen angeregten Singulett-Zustand führt, muss es vor der Phosphoreszenz zu einem Interkombinationsübergang (ISC, 10^{-10} - 10^{-8} s) kommen.

Beim ISC erfolgt ein Übergang aus einem Singulett-Zustand unter Spinumkehr in einen Triplett-Zustand (oder umgekehrt). Da Triplett-Zustände energetisch niedriger liegen als die entsprechenden Singulett-Zustände der gleichen Elektronenkonfiguration und auch hier der Übergang vom untersten Schwingungsniveau erfolgt, ist dieser Vorgang mit einem Verlust von Energie behaftet und die Phosphoreszenzbande im Vergleich zur Fluoreszenzbande nochmals bathochrom verschoben. Ob der Vorgang des ISC eintritt, ist abhängig von der Geometrie und damit der relativen Lage der Potentialkurven des angeregten Singulett- und Triplettzustandes zueinander. Eine ähnliche Geometrie und die Spin-Bahn-Kopplung (Schweratomeffekt) ermöglichen den eigentlich spinverbotenen Übergang aus dem Singulett in den Triplettzustand.

Ebenso wie die Spin-Bahn-Kopplung das ISC möglich macht, ist somit auch der

⁸² J.N.Miller (Hrsg.), Standards in Fluorescence Spectrometry, Chapman and Hall, London, **1981**, 48

⁸³ J.Salbeck, F.Weissortel, J.Bauer, Macromol. Symp. 125, **1997**, 121

spinverbotene Übergang aus dem angeregten Triplettzustand in den Singulett-Grundzustand möglich, wenngleich dieser auch weniger wahrscheinlich und damit langsamer als der erlaubte Fluoreszenzübergang erfolgt. Im Gegensatz zur spontan erfolgenden Fluoreszenz tritt die Phosphoreszenz mit 10^{-4} Sekunden bis zu einigen Minuten verzögert auf.

3.6 Elektrochemische Eigenschaften - Cyclovoltammetrie

Zur Messung des elektrochemischen Elektronentransfers in Lösung ist die Cyclovoltammetrie besonders gut geeignet. Mit einem geringen Probenbedarf und einer relativ einfachen experimentellen Anordnung lassen sich in kurzer Zeit über Lage und Aussehen der Strom-Spannungskurve (Cyclovoltammogramm) Aussagen zu Redoxpotentialen, der Lage des HOMO und des LUMO, Substituenteneinflüssen, sowie der elektronischen Kommunikation zwischen Akzeptorgruppen treffen.^{84,85,86,87}

Die Gleichgewichtspotentiale werden üblicherweise gegen das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)-Halbstufenpotential gemessen, das sich 4,8 eV unterhalb des Vakuumlevels befindet.⁸⁸ Im typischen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. An diese Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential ein sich zeitlich linear änderndes Potential angelegt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials (E_{λ}) wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt wird. Über die Vorschubgeschwindigkeit (v , gemessen in V/s) wird die Zeitskala des Experiments festgelegt. Das Cyclovoltammogramm stellt eine Strom-Spannungskurve dar, deren typische Form aus den potentialabhängigen Änderungen der Oberflächenkonzentration der Redoxpartner und den damit verbundenen, synchron ablaufenden Diffusionsprozessen an der Elektrodenoberfläche resultiert. Daher setzt sich der an der Arbeitselektrode messbare Strom aus einem Anteil für den heterogenen Ladungstransfer und einem Anteil für den Massentransport zusammen.

⁸⁴ C.H.Hamann, W.Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, 4, **2005**

⁸⁵ V.S.Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Wiley-Interscience, 2, **2006**

⁸⁶ B.Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*, Chem. i. u. Zeit 15, 62-67, **1981**

⁸⁷ J.Heinze, *Angew. Chem.* 96, 823, **1984**

⁸⁸ A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals And Applications*, John Wiley, **2001**

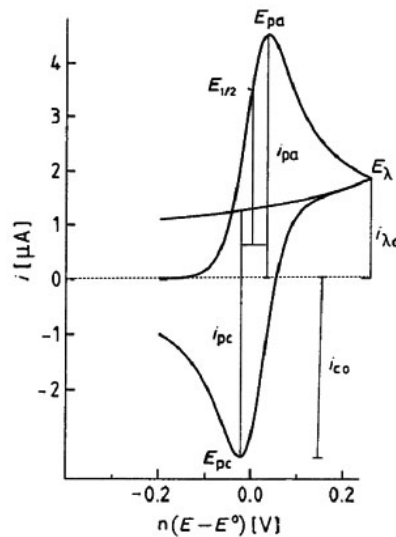


Abbildung 23: Cyclovoltammogramm der oxidativen Seite für einen reversiblen (ungehemmten) Ladungstransfer. Charakteristische Kenngrößen: kathodisches (E_{pc}) und anodisches (E_{pa}) Spitzenpotential, Umkehrpotential (E_{λ}), Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), kathodischer (i_{pc}) und anodischer (i_{pa}) Spitzenstrom, Strom bei E_{λ} ($i_{\lambda 0}$) und kathodischer Spitzenstrom zur Grundlinie (i_{c0}).

Die Lage der Peaks auf der Potentialachse ist über die Nernst-Gleichung mit dem Normalpotential (E_0) des Redoxprozesses verknüpft. Die Peakhöhe und Peakform gibt eine Information über die Konzentration der Reaktanten bzw. die Zahl der Elektronen, die in diesem Ladungstransferprozess übertragen werden.

Die wichtigsten Kenngrößen der Cyclovoltammetrie sind das kathodische (E_{pc}) und anodische (E_{pa}) Spitzenpotential, und das aus diesen beiden Werten ermittelbare Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) (Abbildung 23).

Der Elektronentransfer zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Substratmolekül verläuft im Idealfall elektrochemisch reversibel, d.h. diffusionskontrolliert (Nernstsches Verhalten). Ein diagnostisches Kriterium hierfür ist die Peakseparation der kathodischen (E_{pc}) und anodischen (E_{pa}) Spitzenpotentiale von $\Delta E_p \approx 57 \text{ mV } n^{-1}$ bei RT (n = Zahl der übertragenen Elektronen pro elementarem Reaktionsschritt übertragenen Elektronen). Steigt die Peakseparation an, ist dies ein Hinweis auf so genannte quasireversible Redoxprozesse. Das bedeutet, dass der Ladungsübergang gehemmt ist. Peakseparationen von mehreren hundert mV kennzeichnen irreversibel verlaufende Elektronen-

transferreaktionen (Abbildung 24). Ist nur ein sehr viel kleineres oder überhaupt kein Signal bei der Rückreaktion mehr sichtbar, so deutet dies auf irreversible elektrochemische Prozesse bzw. chemische Folgereaktionen hin.

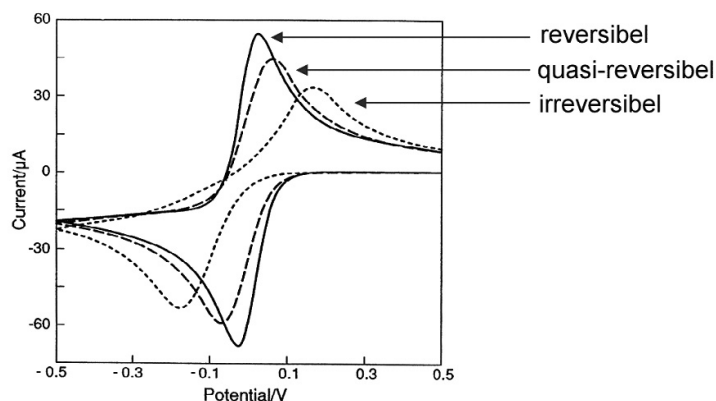


Abbildung 24: Reversible, quasireversible und irreversible Elektronentransferreaktionen

Unter den Voraussetzungen, dass sich das Halbstufenpotential von Fc/Fc^+ 4,8 eV unterhalb des Vakuumlevels befindet und die cyclovoltammetrische Messung reversibel verläuft, ist es möglich aus dem Wert für das erste Halbstufenpotential der oxidativen Seite den Energiewert des HOMO und aus dem Wert für das erste Halbstufenpotential der reduktiven Seite den Energiewert des LUMO zu berechnen.⁸⁹

$$\text{HOMO} \approx -(E_{1/2 \text{ ox}} + 4,8 \text{ eV})$$

$$\text{LUMO} \approx -(E_{1/2 \text{ red}} + 4,8 \text{ eV})$$

Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO entspricht dann dem elektrochemischen HOMO-LUMO-Gap (E_G^{CV}).

$$E_G^{\text{CV}} \approx -(E_{1/2 \text{ ox}} - E_{1/2 \text{ red}})$$

⁸⁹ J.Pommerehne, H.Vestweber, W.Guss, R.F.Mahrt, H.Bässler, M.Porsch, J.Daub, Adv. Mater. 7, **1995**, 551-554

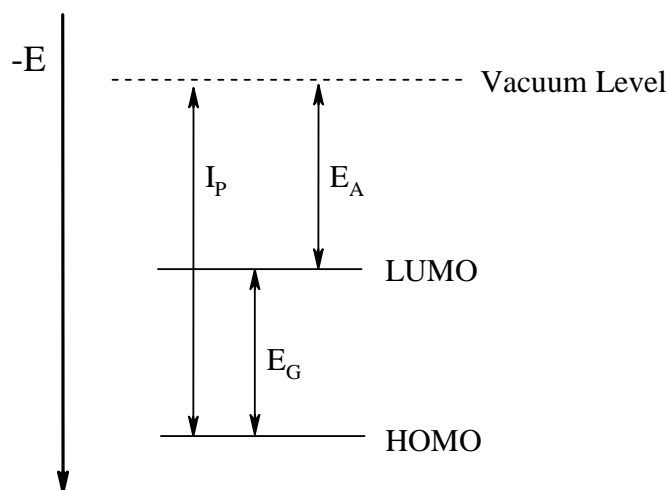


Abbildung 25: Energiediagramm mit I_p = Ionisationspotential, E_A = Elektronenaffinität, E_G = HOMO-LUMO-Gap

Bei irreversiblen Reaktionen und bei elektrochemischen Polymerisationen ist kein Halbstufenpotential ermittelbar. Werden die Energiewerte von HOMO oder LUMO behelfsmäßig über die Peakpotentiale oder die Onsetwerte ermittelt, so ist mit erheblichen Unsicherheiten zu rechnen.

Wesentlich genauere Energiewerte für die Lage des HOMO erhält man über die Photoelektronenspektroskopie (bzw. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS), wobei diese Methode aufwändig ist.⁹⁰

Wenn beispielsweise ein Elektron aus einer Verbindung entfernt wird, die zwei gleiche Donorgruppen enthält, können zwei Grenzfälle resultieren. Entweder ist die Ladung des entstehenden Kations an einem der beiden Donorgruppen lokalisiert, oder aber die Ladung ist über das ganze Molekül und somit zwischen den beiden Donorgruppen delokalisiert. Entfernt man nun ein zweites Elektron aus einem vollständig delokalisierten System, so findet dieser Elektronenübergang nicht bei gleichem Peakpotential wie der erste Elektronenübergang statt, da dies auf Grund der hohen Aktivierungsenergie äußerst unwahrscheinlich ist. Ist die Ladung hingegen nur an einem der beiden Donorgruppen lokalisiert, so kommt es zum zweiten Elektronenübergang an der zweiten Donorgruppe bei gleichem Peakpotential, was dann faktisch einer Zweielektronenübertragung entspricht. Im Cyclovoltammogramm ist dies durch einen im Idealfall doppelt hohen Spitzenstrom

⁹⁰ H.Bubert, H.Jenett, Surface and Thin Film Analysis, Wiley-VCH, 2002

gekennzeichnet. Die Separation der Peakpotentiale ist somit ein guter Indikator für die elektronische Kommunikation zwischen redoxaktiven Einheiten.⁹¹

Am Beispiel von zwei Ferrocenyl-Substituenten, die über unterschiedlich lange Oligosilylenbrücken ($n = 0-6$) miteinander verbunden sind, soll dieses Verhalten verdeutlicht werden.

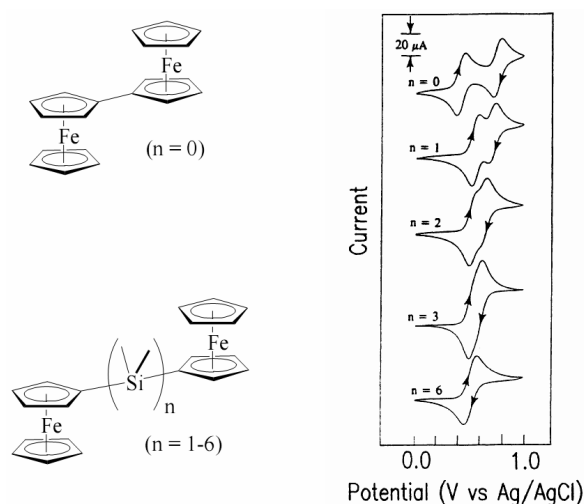


Abbildung 26: Peakseparation am Beispiel von Diferrocenylsilanen

Den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 26 ist zu entnehmen, dass die Peakseparation ausgehend vom Diferrocen ($n = 0$) bei Einschub einer Silylbrücke ($n = 1-6$) in den Diferrocenylsilanen abnimmt.⁹² Dieses Verhalten wird auch bei Kohlenstoffanalogen Diferrocenen beobachtet. Bei Diferrocenylpolyenen besteht die Brücke hingegen aus einer ungesättigten Kette. In diesem Fall ist eine elektronische Kommunikation über drei Doppelbindungen hinweg zu beobachten.⁹³

⁹¹ M.B.Robin, P.Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 10, **1967**, 247

⁹² V.V.Dement'ev, F.Cervantes-Lee, L.Parkanyi, H.Sharma, K.H.Pannell, M.T.Nguyen, A.Diaz, Organometallics, **1993**, 12, 1983

⁹³ A.-C.Ribou, J.-P.Launay, M.L.Sachtleben, H.Li, C.W. Spangler, Inorg. Chem. **1996**, 35, 3735

3.7 Thermoanalytische Methoden

3.7.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Wie in der Einleitung bereits beschrieben wurde, ist die Glasübergangstemperatur T_g ein wichtiger Anhaltspunkt für die Stabilität amorpher, organischer Schichten. Eine wichtige Methode zur Bestimmung von T_g und dem Schmelzpunkt T_m ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC).^{94,95} Eine sehr ähnliche Technik ist die Differenz-Thermoanalyse (DTA), bei der im Gegensatz zur DSC nicht die Leistungsdifferenz, sondern die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tiegel (Probe und Referenz) erfasst wird.

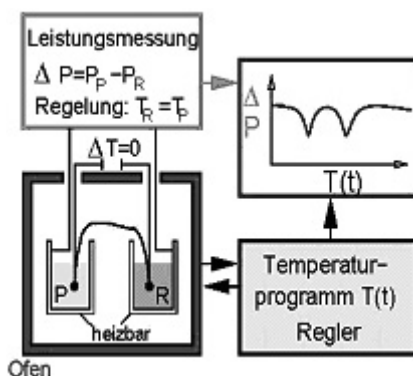


Abbildung 27: Typischer Aufbau einer DSC-Apparatur.⁹⁶ P = Probe, R = Referenz.

In einem typischen DSC-Experiment werden 5-10 mg der Probensubstanz und eine Referenzsubstanz in zwei kleine Tiegel aus Aluminium eingekapselt und in einer ersten Aufheizung mit einer konstanten Aufheizrate bis über den Schmelzpunkt der Probesubstanz hinaus erhitzt. Dies ist notwendig, da die Proben nach der Reinigung durch chromatographische Techniken oder Umkristallisation im Allgemeinen keinen definierten Phasenzustand besitzen, sondern als kristalline, teilkristalline oder auch amorphe Verbindungen vorliegen können. Durch möglichst schnelle Abkühlung nach dem ersten Aufheizzyklus wird die Probe in den amorphen Zustand überführt. Im zweiten Aufheizzyklus kann dann die Glasübergangstemperatur als Versatz in der Basislinie registriert werden. Je nachdem, ob die eingesetzte Verbindung eine niedrige oder hohe Tendenz zur

⁹⁴ J.L.McNaughton, C.T.Mortimer, IRS Physical Chemistry Series 2, Vol. 10, Butterworths, London, 1975

⁹⁵ H.K.Cammenga, M.Epple, Angew. Chem. 107, 1995, 1284

⁹⁶ C.Röhr, Universität Freiburg, 2006

Kristallisation aufweist, kann nach Überschreitung der Glasübergangstemperatur eine Rekristallisation der Probe eintreten, die sich in einem exothermen Signal bemerkbar macht. Bei weiterem Aufheizen tritt dann wiederum ein endothermes Schmelzsignal auf (Abbildung 28). Verbindungen mit einer niedrigen Tendenz zur Kristallisation zeigen im zweiten Aufheizzyklus lediglich den Glasübergang. Andere exotherme oder endotherme Signale treten sowohl bei Phasenumwandlungen zwischen zwei festen Phasen (Polymorphie) als auch bei chemischen Reaktionen oder Zersetzungsprozessen auf. Die für die Angabe der Phasenumwandlungstemperaturen allgemein empfohlene Peak-Onsettemperatur ist definiert als Schnittpunkt der Tangente an die ansteigende Peakflanke mit der linear extrapolierten Anfangsbasislinie.⁹⁷ Diese Temperatur ist dann weitgehend unabhängig von Aufheizgeschwindigkeit und Probenmenge. Als Glasübergangstemperatur gilt der Wendepunkt des Basislinienversatzes.

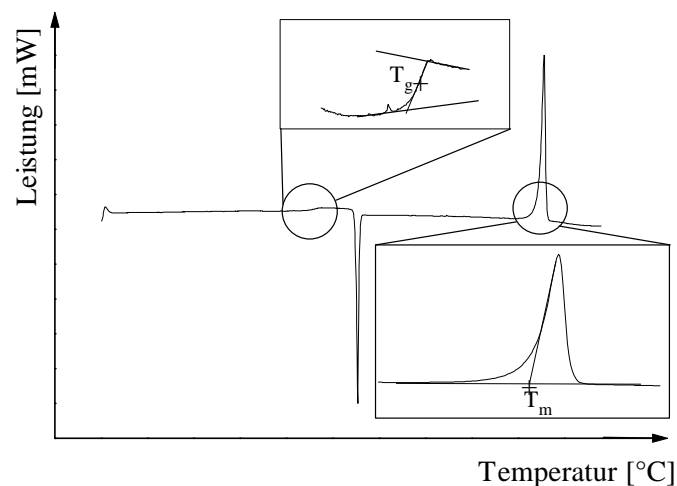


Abbildung 28: DSC-Messung an einer amorphen Probe sowie die zur Auswertung benötigten Hilfsgraden.⁹⁸

Mit einer von Beaman und Boyer aufgestellten empirischen Regel für Polymere kann der Zusammenhang zwischen T_g und T_m in einer groben Näherung beschrieben werden:⁹⁹

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{2}{3} \approx 0,67$$

⁹⁷ G.W.H.Höhne, H.K.Cammenga, W.Eysel, E.Gmelin, W.Hemminger, *Thermochim. Acta* 160, **1990**, 1

⁹⁸ R.Pudzich, Dissertation, **2002**, Universität Kassel

⁹⁹ R.G.Beaman, *J. Polym. Sci.* 9, **1952**, 470

Bestätigt wird diese Näherung durch Messungen an 56 aromatischen Verbindungen, die von Naito und Miura durchgeführt wurden (Abbildung 29).^{100,101}

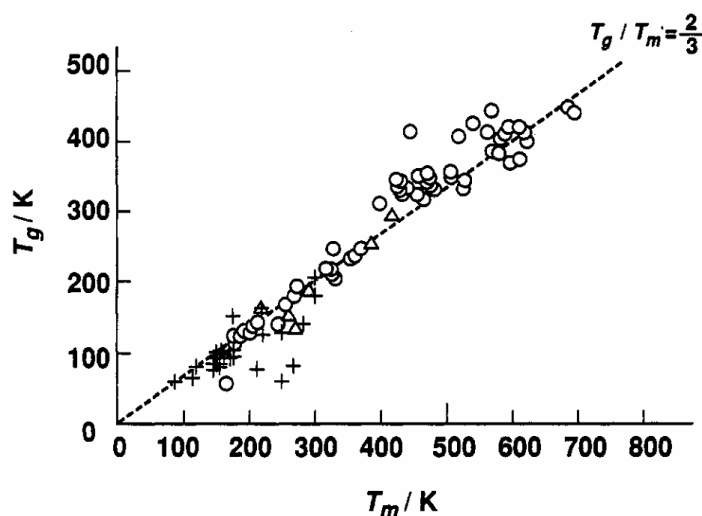


Abbildung 29: Relation zwischen Glasübergangstemperatur (T_g) und Schmelzpunkt (T_m) für aromatische Verbindungen (Kreise), aliphatische Verbindungen (Kreuze) und Polyhydroxyverbindungen (Dreiecke)¹⁰⁰

3.7.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Eine weitere wichtige thermoanalytische Methode ist die Thermogravimetrische Analyse (TGA). Bei der TGA wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.^{102,103} Im Idealfall lässt sich aus der Massenabnahme auf die Natur des abgespaltenen Fragments schließen. Mit Hilfe der TGA kann man außerdem ermitteln, ob noch Lösungsmittel in der Probensubstanz enthalten ist, bis zu welcher Temperatur ohne Zersetzung getrocknet werden kann und ob es unter Atmosphärendruck bereits zur Sublimation kommt.

¹⁰⁰ K.Naito, A.Miura, J. Phys. Chem. 97, **1993**, 6240

¹⁰¹ K.Naito, Chem. Mater. 6, **1994**, 2343

¹⁰² W.F.Hemminger, H.K.Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1989**

¹⁰³ W.Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Chemical Analysis, Vol. 19, Wiley, **1974**

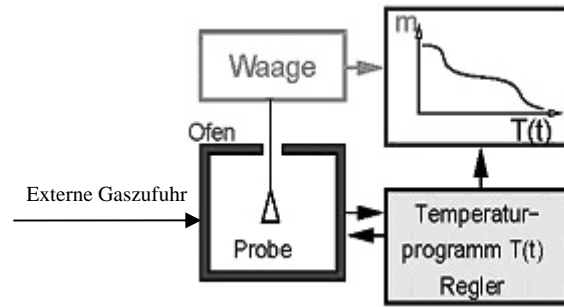


Abbildung 30: Typischer Aufbau einer TGA-Apparatur.⁹⁶

Bei der Messung wird die Probentemperatur (genauer: die Ofentemperatur) mit konstanter Heizrate (üblicherweise 5°C pro Minute) erhöht. Dabei kann die Probe beim Verdampfen, Sublimieren oder bei Zersetzungsreaktionen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben. Die Umgebung ist bei thermogravimetrischen Untersuchungen normalerweise ein inertes Gas (z.B. N_2 oder Ar), das die Probe laminar umströmt. Von der Probe abgegebene Reaktionsprodukte werden durch die Gasströmung so rasch entfernt, dass kein Rückstrom und damit keine Rückreaktion auftritt, wie es in einer stehenden Atmosphäre der Fall sein könnte.

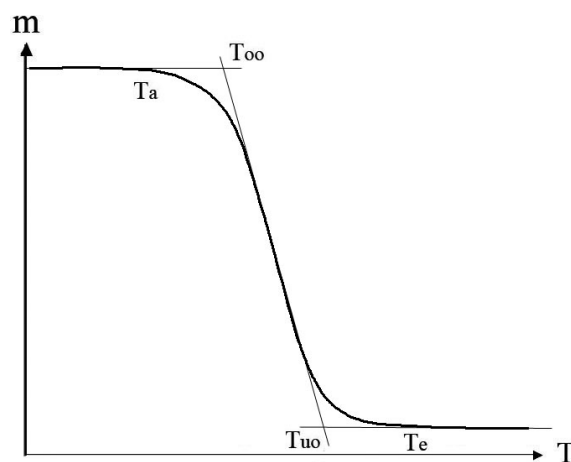


Abbildung 31: Ermittlung charakteristischer Temperaturen aus einer TGA-Stufe. T_a und T_e sind die Temperaturen der ersten und letzten Massenänderung. T_{oo} und T_{uo} sind die extrapolierten Anfangs- und Endtemperaturen der Stufe (Onsetwerte).

TGA-Kurven (Thermogramme) liefern demnach Informationen über die Temperaturbeständigkeit einer Probe und die Temperaturbereiche, in denen Reaktionen ablaufen. Außerdem kann in einigen Fällen aus der Massenabnahme auf die abgespaltenen

Gruppen zurückgeschlossen werden. In der Literatur wird oft der so genannte 5%-Wert angegeben. Das ist die Temperatur, bei der die eingewogene Masse um 5 % abgenommen hat. Der 5%-Wert sagt allerdings oft wenig über die Temperaturstabilität aus, da sich organische Verbindungen auch schon bei geringerem Massenverlust vollständig zersetzt bzw. umgewandelt haben können.

4 Präparativer Teil

4.1 Wichtige Reaktionen

Die wichtigsten Synthesemethoden für die Darstellung von aromatischen Oligomeren beruhen auf übergangsmetallkatalysierten C(sp²)-C(sp²)-Kreuzkupplungsreaktionen, die in den 70er Jahren zuerst mit Nickelkomplexen und später auch mit Palladiumkomplexen erforscht wurden.^{104,105,106,107}

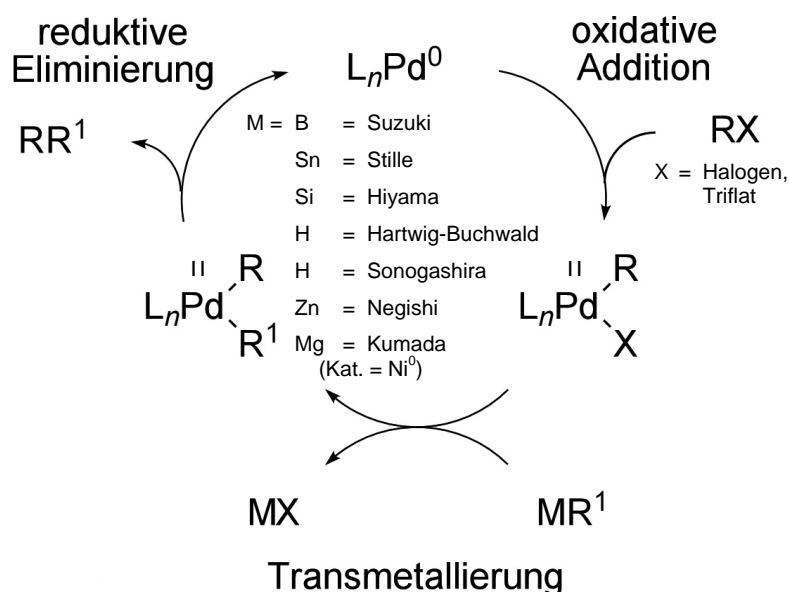


Abbildung 32: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen.¹⁰⁸

Palladiumkatalysatoren tolerieren viele funktionelle Gruppen und sind in der Regel nur mäßig empfindlich gegenüber Sauerstoff, Wasser und sogar Säuren. Nickelkatalysatoren hingegen vermögen auch weniger reaktive Edukte zu kuppeln, was allerdings mit einer geringeren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erkauft werden muss oder aber eine aufwändige Schutzgruppenchemie erfordert. Abbildung 32 stellt den in der Literatur akzeptierten Katalysemechanismus der Kreuzkupplungsreaktionen vereinfacht dar. Im

¹⁰⁴ F.Diederich (Editor), Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
¹⁰⁵ J.Tsuji, Palladium Reagents and Catalysts, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2004**
¹⁰⁶ J.-P.Corbet, G.Mignani, Chem.Rev. 106, **2006**, 2651-2710
¹⁰⁷ D.Alberico, M.E.Scott, M.Lautens, Chem.Rev. 107, **2007**, 174-238
¹⁰⁸ A.F.Littke, G.C.Fu, Angew. Chem. 114, **2002**, 4350

ersten Schritt wird aus dem eingesetzten Metallkomplex durch Ligandenaustauschprozesse sowie Reduktionsreaktionen die aktive Katalysatorspezies gebildet. In diesem reaktiven 14-Elektronen-Komplex müssen die Liganden stark genug koordiniert sein, damit die niedrige Oxidationsstufe des elektronenreichen Metall(0)-Zentrums durch π -Rückbindung stabilisiert werden kann. Zugleich muss die Koordination aber labil genug sein, um freie Koordinationsstellen für die eintretenden Substituenten zur Verfügung stellen zu können. An das Metall(0)-Zentrum wird im Katalysezyklus das organische Halogenid oxidativ addiert. Dabei bildet sich ein Organometall(II)-halogenkomplex mit einer M(II)-C- σ -Bindung aus. Es handelt sich hierbei um einen aktivierten 16-Elektronen-Komplex. Die Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Addition hängt stark von den eingesetzten Halogeniden ab. Die Reaktionsaktivität sinkt von Jod nach Brom und Chlor ab. Die verwendeten Liganden am Metallzentrum haben abhängig von ihrer Struktur ebenfalls entscheidenden Einfluss auf diesen Oxidationsstufenwechsel. An die oxidative Addition schließt sich eine Transmetallierung mit dem metallorganischen oder C-H-aciden Reagenz an, bei der das Halogenid gegen einen organischen Rest ausgetauscht wird und sich eine zweite M(II)-C- σ -Bindung ausbildet. Bei Bor-Verbindungen, terminalen Alkinen und Aminen erfolgt dieser Schritt nur unter Zusatz von Basen. Durch eine trans/cis-Isomerisierung findet eine Umlagerung der Liganden statt, so dass eine reduktive Eliminierung zu dem Kupplungsprodukt erfolgen kann. Die reduktive Eliminierung des organischen Kupplungsproduktes ist der Abschluss des Katalysezyklus unter Rückbildung der Metall(0)-Spezies, die nun wieder als ein reaktiver 14-Elektronen-Komplex vorliegt.¹⁰⁹

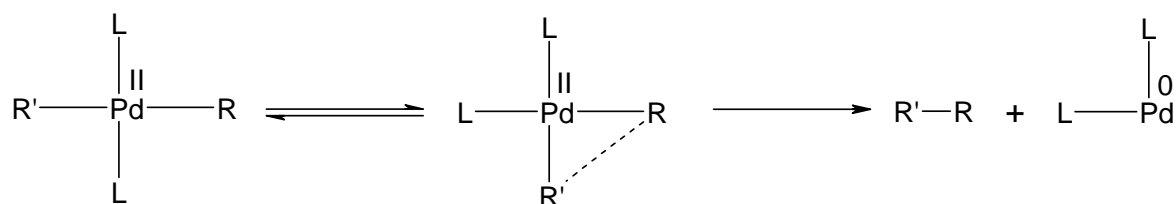


Abbildung 33: trans/cis-Isomerisierung und reduktive Eliminierung

Ein genereller Nachteil der Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ist das aufwändige Ermitteln der optimalen Reaktionsparameter. Um speziell bei Mehrfachkupplungen eine hohe Ausbeute zu erhalten, müssen Metallkomplex, Ligand, Lösungsmittel, Temperatur und falls benötigt die Base optimal aufeinander abgestimmt

¹⁰⁹ N.Miyaura, Cross-Coupling Reactions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002

werden.

4.1.1 Stille Reaktion

Bei der Stille Reaktion^{110,111,112} wird als metallorganische Komponente ein Zinnorganyl verwendet, das unter Palladiumkatalyse mit einem Arylhalogenid oder Aryltriflat (-OSO₂CF₃) gekuppelt wird. Die Zinnorganyle sind sehr hydrolyse- und oxidationsbeständig und lassen sich mit sehr guten Ausbeuten aus der Reaktion von lithiierten Arylverbindungen mit SnBu₃Cl herstellen. SnMe₃Cl wird wegen der wesentlich höheren Giftigkeit nur selten verwendet.¹¹³ Der Nachteil der Stille Reaktion ist die Giftigkeit der zinnorganischen Verbindungen, was zu Entsorgungsproblemen führt.¹¹⁴ Ein weiterer Nachteil ist die Neigung zur Homokupplung der Zinnorganyle, weshalb sie im relativ großen Überschuss eingesetzt werden müssen. Dennoch ist die Stille Reaktion speziell bei der Kupplung von Thiophenen sehr attraktiv, besonders wenn sich keine stabilen Boronsäuren bzw. Boronester für die Suzuki Reaktion synthetisieren lassen.

4.1.2 Suzuki Reaktion

Die wohl bekannteste und mittlerweile am häufigsten eingesetzte Kreuzkupplungsreaktion ist die Suzuki Kupplung.^{104,109,115,116} Die einfache Herstellung der Boronsäuren und deren Ester, eine gute Handhabbarkeit, die relativ geringe Toxizität¹⁰⁸ sowie Toleranz gegenüber Wasser und vielen funktionellen Gruppen bilden klare Vorteile dieser Methode.

Da die C-B-Bindung nicht sonderlich polar ist, muss diese erst durch Koordination mit einer (Lewis-)Base aktiviert werden. Hierfür verwendet man üblicherweise Alkalifluoride, Carbonate oder Phosphate. Obwohl die Rolle der Base noch nicht völlig verstanden ist,

¹¹⁰ J.K.Stille, *Angew. Chem.* 98, **1986**, 504

¹¹¹ V.Farina, V.Krishnamurthy, W.J.Scott, *Org. React.* 50, **1997**, 1-652

¹¹² Zum Mechanismus siehe: A.L.Casado, P.Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 8978-8985

¹¹³ M.Schlosser (Editor), *Organometallics in Synthesis*, 2.Aufl., Wiley-VCH Weinheim, **2004**, 355

¹¹⁴ I. J. Boyer, *Toxicology* 55, **1989**, 253

¹¹⁵ N.Miyaura, A.Suzuki, *Chem. Rev.* 95, 7, **1995**, 2457-2483

¹¹⁶ J.Hassan, M.Sévignon, C.Gozzi, E.Schulz, M.Lemaire, *Chem. Rev.* 102, **2002**, 1359

scheint sie an mehreren Stellen des katalytischen Kreislaufes, aber vor allem im Transmetallierungsschritt, teilzunehmen.^{117,118,119,120} Ihre wesentliche Aufgabe liegt in der in situ Quaternisierung der Boronsäure zu einem at -Komplex,^{121,122} der aufgrund seiner negativen Ladung für die hohe Nucleophilie des organischen Restes und die dadurch bedingte Beschleunigung der Transmetallierung verantwortlich ist. Das Auffinden der optimalen Base erhöht den synthetischen Aufwand bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen zusätzlich. Die Schwierigkeit, Boronsäuren stöchiometrisch exakt einzusetzen, resultiert aus der Eigenschaft der Boronsäuren unter Wasserabspaltung ringförmige Boroxine zu bilden (Abbildung 34). Durch Veresterung der Boronsäure mit z.B. Pinakol lässt sich diese Problematik allerdings umgehen.¹²³ Ein großes Problem ist die Instabilität elektronenreicher, heteroaromatischer Boronsäuren, was die Verwendung der Suzuki Reaktion dann stark einschränkt.^{124,125}

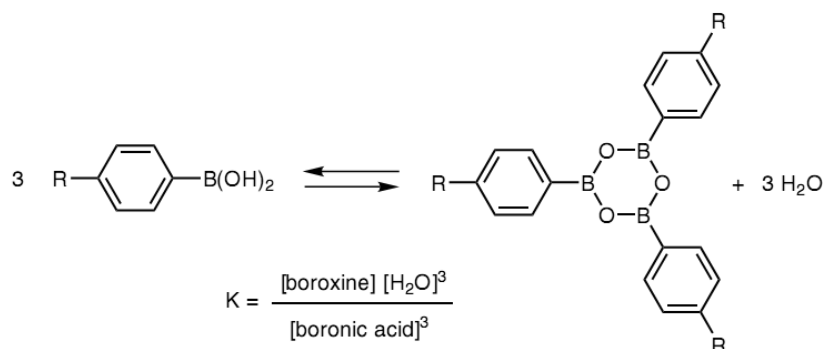


Abbildung 34: Gleichgewicht: Boronsäure - Boroxin¹²³

¹¹⁷ N.Miyaura, J. Organometallic Chem. 653, **2002**, 54-57

¹¹⁸ A.Suzuki, J. Organomet. Chem. 576, **1999**, 147

¹¹⁹ S.Kotha, K.Lahiri, D.Kashinath, Tetrahedron 58, **2002**, 9633

¹²⁰ N.Miyaura, Topics in Current Chemistry, Vol. 219, Springer, New York, **2002**, 11

¹²¹ A.R.Martin, Y.Yang, Acta Chem. Scand. 47, **1993**, 221-230

¹²² G.Wittig, Angew. Chem. 70, **1958**, 65

¹²³ D.G.Hall, Structure Properties and Preparation Of Boronic Acids, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**

¹²⁴ E.Tyrrell, P.Brookes, Synthesis **2004**, 469-483

¹²⁵ S.Gronowitz, D.Peters, Heterocycles 30, **1990**, 645

4.1.3 Hartwig-Buchwald Aminierung

Palladiumkatalysierte Aminierungen^{126,127,128,129} haben in vielen Bereichen der organischen Synthese breite Anwendung gefunden. Der Hauptgrund hierfür ist, dass diese Reaktionen die Knüpfung von (Aryl-C)-N-Bindungen ermöglichen, die mit klassischen Methoden nicht zu erreichen sind.

Der Mechanismus der Hartwig-Buchwald-Kupplung verläuft dabei weitestgehend analog dem allgemeinen Katalysezyklus für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen (Abbildung 32). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist allerdings nicht die oxidative Bildung des Organometall(II)-halogenkomplexes, sondern die reduktive Eliminierung des gekuppelten Amins.^{130,131} Ähnlich wie bei der Suzuki-Kupplung ist der Einsatz einer Base außerordentlich wichtig. Üblicherweise werden starke Basen wie z.B. Natrium-*tert.*-butylat verwendet, um das bei der Anlagerung an den Katalysatorkomplex frei werdende Proton des Amins aufzunehmen. Zum Aufbau von Arylaminen wird wegen der hohen katalytischen Aktivität oft das Katalysator/Ligand-System Pd(OAc)₂/P(*t*-Bu)₃ genutzt. P(*t*-Bu)₃ als elektronenschiebender, elektronenreicher und sterisch anspruchsvoller Ligand scheint speziell den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der reduktiven Eliminierung zu beschleunigen.¹³²

¹²⁶ J.P.Wolfe, S.Wagaw, J.-F.Marcoux, S.L.Buchwald, Acc. Chem. Res. 31, **1998**, 805-818

¹²⁷ J.F.Hartwig, Angew. Chem. 110, **1998**, 2154-2177

¹²⁸ J.F.Hartwig, Angew. Chem. Int. Ed. 37, **1998**, 2046-2067

¹²⁹ B.H.Yang, S.L.Buchwald, J. Organomet. Chem. 576, **1999**, 125-146

¹³⁰ D.Barañano, J.F.Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 117, **1995**, 2937

¹³¹ J.F.Hartwig, S.Richards, D.Barañano, F.Paul, J. Am. Chem. Soc. 118, **1996**, 3626

¹³² T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, Tetrahedron Lett. 39, **1998**, 2367

4.2 Eigenschaften von Thiophen

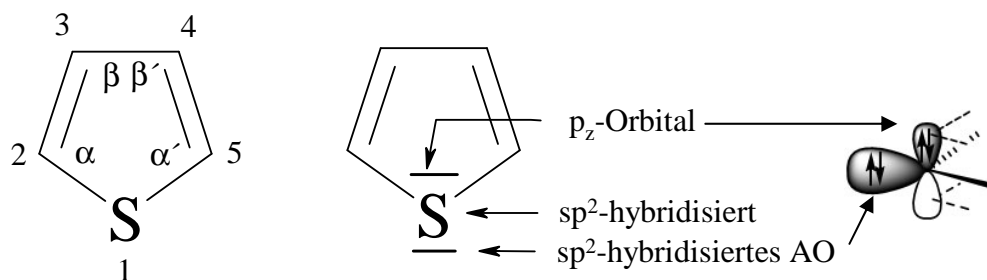


Abbildung 35: Strukturformel von Thiophen

Thiophen ist eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 84°C , die im Steinkohlenteer vorkommt. Es wurde 1882 von Viktor Meyer als Verunreinigung im aus Steinkohlenteer extrahiertem Benzol entdeckt.¹³³

Planare, ungesättigte Heterocyclen mit fünf Ringatomen können als aromatische Systeme angesehen werden, wenn sie einen durchgehend konjugierten Ring von p-Orbitalen mit insgesamt sechs Elektronen enthalten. Auf Grund dieser Definition kann Thiophen als aromatisch angesehen werden, denn ein freies p-Elektronenpaar des Schwefels kann in das aromatische, delokalisierte π -Elektronensextett mit einbezogen werden. Die Resonanzenergie von Thiophen (69 kJ/mol) liegt zwischen der von Furan (51 kJ/mol) und Pyrrol (94 kJ/mol) und ist deutlich geringer als die von Benzol (118 kJ/mol).^{30,31}

¹³³ V.Meyer, Chem. Ber. **1883**, 1465-1478

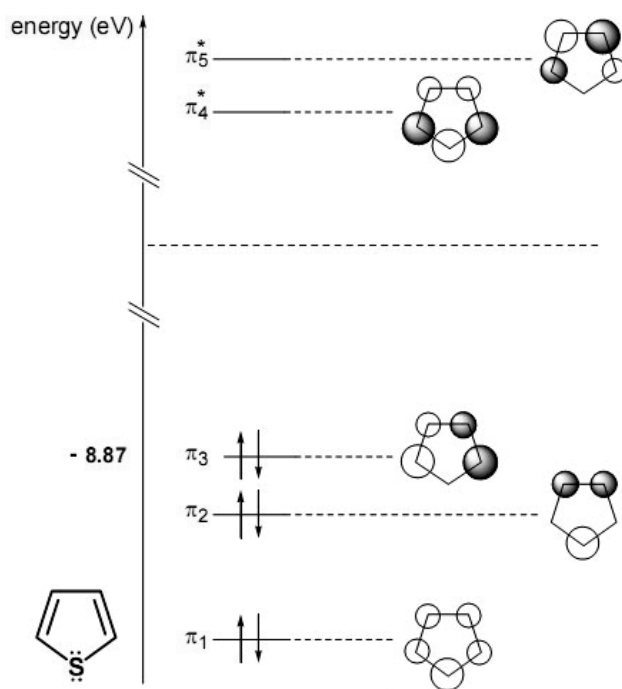


Abbildung 36: Energiediagramm der Molekülorbitale des Thiophens

Die Überlappung (Linearkombination) der fünf $2p_z$ -Atomorbitale ergibt fünf π -Molekülorbitale. Davon sind drei MO's bindend und zwei antibindend. Im Unterschied zum Cyclopentadien-Anion sind die MO-Orbitale π_2 und π_3 nicht entartet und damit auch nicht energiegleich. Das gleiche gilt für die antibindenden MO's π_4^* und π_5^* . Der Grund für die höheren Energien von π_3 und π_5^* liegt darin, dass die Knotenebene durch das Heteroatom geht. Insgesamt verteilen sich sechs Elektronen auf fünf Atome. Die Folge ist, dass Thiophen (und natürlich auch Furan und Pyrrol) Aromaten mit Elektronenüberschuss sind und deshalb besonders leicht Reaktionen mit Elektrophilen eingehen.

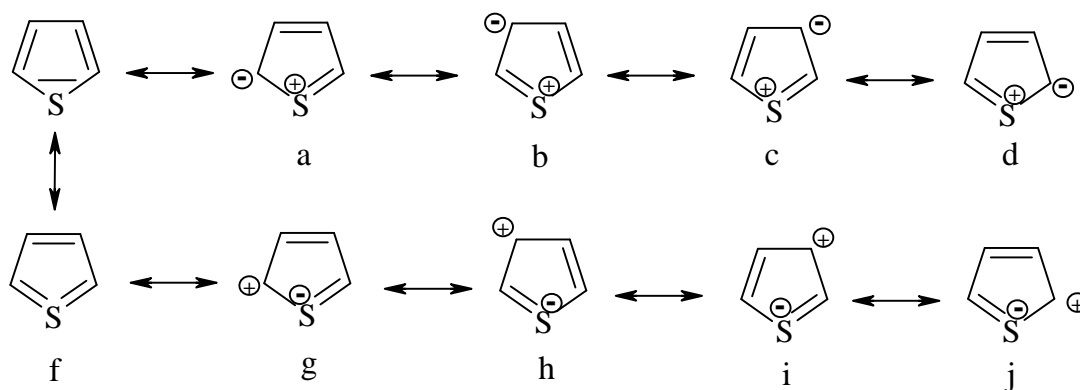


Abbildung 37: Resonanzstrukturen von Thiophen

Bei den Resonanzstrukturen a bis d fungiert das p_z -Orbital des Schwefelatoms als Elektronendonator (+M Effekt), was dazu führt, dass die Kohlenstoffatome im Ringsystem relativ elektronenreich sind. Das Ringsystem übt einen π -elektronenspendenden und einen σ -elektronenziehenden Effekt auf die Substituenten in den 2- und 5-Positionen aus. Das hat den Effekt, dass beim Thiophen die Protonen an der 2- und 5-Position acider sind, als jene an der 3- und 4-Position.

Bei den Resonanzstrukturen f bis j fungieren 3d-Orbitale des Schwefelatoms unter Erweiterung der Oktettregel als Elektronenakzeptor. Spektroskopische Messungen und MO-Berechnungen haben allerdings ergeben, dass die Einbindung der 3d-Orbitale in das aromatische System (besonders im Grundzustand) eher unbedeutend ist.¹³⁴

4.3 Ausgewählte Reaktionen am Thiophen

4.3.1 Elektrophile Substitution

Thiophen ist wegen der geringeren Resonanzenergie um den Faktor 10^3 bis 10^5 reaktiver als Benzol.¹³⁵ Die elektrophile Substitution ist wegen des Elektronenüberschuss leicht durchzuführen. Auf Grund seines aromatischen Charakters geht Thiophen bevorzugt Substitutions- und keine Additionsreaktionen ein. Die Substitution in der α -Position ist stark bevorzugt. Die Übergangszustände, die aus dem elektrophilen Angriff an der α - und

¹³⁴ T.Eicher, S.Hauptmann, The Chemistry of Heterocycles, Thieme, **1995**, 71 pp

¹³⁵ R.R.Gupta, M.Kumar, V.Gupta, Heterocyclic Chemistry II, Springer, **1999**, 134 pp

β -Position resultieren, können dieses Verhalten erklären.

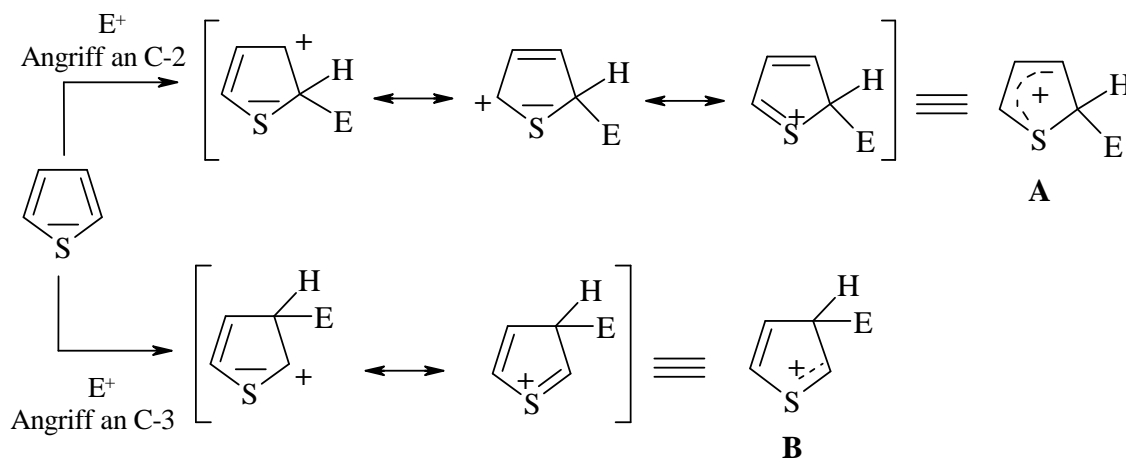


Abbildung 38: Elektrophile Substitution am Thiophen

Wie zu sehen ist können für den α -Angriff drei Resonanzstrukturen, für den β -Angriff aber nur zwei Resonanzstrukturen formuliert werden. Die Stabilität von Übergangszustand **A** wird durch den elektronenspendenden Schwefel (+M Effekt) und durch allylische Stabilisierung hervorgerufen, wohingegen Übergangszustand **B** nur durch den Elektronendonator Schwefel stabilisiert wird.¹³⁵

4.3.2 Halogenierung

Die Bromierung von Thiophen mit einem halben Äquivalent Br_2 in Chloroform/Essigsäure ergibt in hoher Ausbeute 2-Bromthiophen.¹³⁵ Die Bromierung verläuft nach einem Substitutionsmechanismus. Die Addition ist aus energetischen Gründen nicht möglich (Verlust der Mesomeriestabilisierung). Aromatische Verbindungen können unter der Wirkung von Lewis-Säuren leicht bromiert werden. In der Praxis verwendet man meistens das entsprechende Aluminium(III)- bzw. Eisen(III)-halogenid. Bei reaktionsfähigen Aromaten, wie Thiophen, benötigt man allerdings keinen Katalysator. Ohne Zusatz einer Lewis-Säure greift das Halogenmolekül den Ring direkt an. Die Verwendung von N-Bromsuccinimid (NBS) führt zu einer geringen Stationärkonzentration von elementarem Brom, was einer Mehrfachbromierung vorbeugt. Ein weiterer Vorteil von NBS ist die leichte Handhabbarkeit. Es lässt sich einfach dosieren und kann am Anfang der Reaktion in

der benötigten Menge der Reaktionsmischung zugegeben werden. Analog verläuft die Chlorierung mit N-Chlorsuccinimid (NCS)

4.3.3 Einführung von Metall

Die elektrophile Substitution von metallierten Thiophenen ist eine besonders nützliche Reaktion. Thiophene werden leicht und selektiv metalliert. Die metallierten Thiophene reagieren mit einer großen Zahl von Elektrophilen.

Einfache Thiophene gehen den Wasserstoff/Lithium - Austausch durch Reaktion mit Butyllithium (BuLi) in Diethylether (Et₂O) oder Tetrahydrofuran (THF) selektiv in der 2-Position ein. Lithium kann auch in andere Positionen eingeführt werden, wenn die entsprechenden Iod-, Brom- oder Chlorverbindungen zugänglich sind. Diese gehen mit BuLi bei tiefen Temperaturen einen raschen Halogen/Metallaustausch ein.^{136,137} Bei Temperaturen zwischen 0 und 50°C kommt es allerdings zur Alkylierung.¹³⁸

Iod wird am besten und Chlor am wenigsten gut ausgetauscht. Fluor wird nicht durch Lithium ersetzt. Stattdessen kommt es bei Fluoraromaten oft zur direkten Alkylierung unter Abspaltung von LiF. Umgekehrt ist es möglich, Lithium durch Iod, Brom oder Fluor auszutauschen. Das wird durch Zugabe von elementarem Iod bzw. Brom zum lithiierten Thiophen erreicht. Die Fluorierung ist schwieriger zu bewerkstelligen. Hier hat sich Ph(SO₂)₂NF als Fluorierungsmittel bewährt.¹³⁹ Über diesen Weg könnte man z.B. Brom durch Fluor ersetzen.

¹³⁶ Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 13/1, Thieme Verlag, **1970**

¹³⁷ C.Elschenbroich, A.Salzer, Organometallchemie, Teubner, **1988**

¹³⁸ P.R.Jenkins, Organometallic Reagents in Synthesis, Oxford University Press, **1995**

¹³⁹ Y.Sakamoto, S.Komatsu, T.Suzuki, J. Am. Chem. Soc. 123, **2001**, 4643-4644

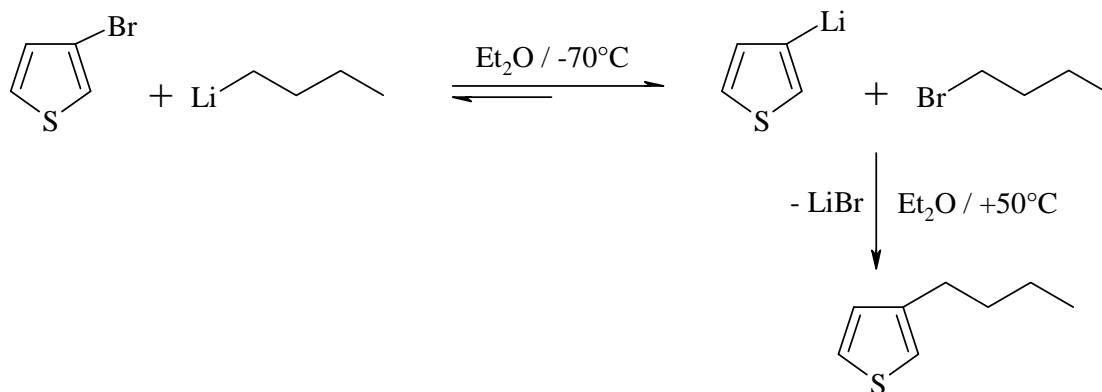


Abbildung 39: Brom / Lithium – Austausch am Thiophen mit BuLi und mögliche Alkylierung

Setzt man 3-Bromthiophen mit der nichtnucleophilen Base Lithiumdiisopropylamid (LDA) um, so kommt es nicht zum Brom/Lithium – Austausch, sondern zur Lithiierung in 2-Position. Es entsteht 3-Brom-2-lithiumthiophen.¹³⁸

4.3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktivität der Organolithiumverbindung

Die Wahl des Lösungsmittels, in dem die Lithiierung stattfindet, hat einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. So wird der Grad der Assoziation von Lithiumorganyleen entscheidend durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst. BuLi liegt beispielsweise in Cyclohexan als Hexamer vor, in Et₂O als Tetramer. Eine Zugabe von starken σ -Donatoren wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder *t*-Butylat (*t*-BuO⁻) bewirkt eine Spaltung des n-BuLi-Oligomers und infolge Komplexierung des Li⁺-Kations eine Polarisierung der Li-C Bindung.^{136,137}

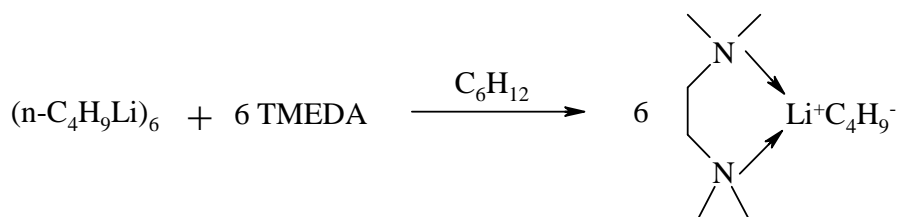


Abbildung 40: Spaltung des n-BuLi-Oligomers durch Zugabe von TMEDA

Verfügt die gebildete Organolithiumverbindung über Resonanzstabilisierung, so kann statt dem normalerweise kovalenten Charakter der Li-C Bindung der ionogene Charakter

dominieren. Je nach Lösungsmittel bildet sich ein „Kontaktionenpaar“ (CIP) oder ein „solvenssepariertes Ionenpaar“ (SIP). Stark solvatisierende (dipolare, aprotische) Lösungsmittel wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) oder 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (DMPU) führen zu einem solvensseparierten Ionenpaar und somit zu einer hohen carbanionischen Reaktivität, was die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht.^{137,140,141} Allerdings stehen HMPA und DMPU im Verdacht krebs-erzeugend und erbgutverändernd zu wirken.^{142,143}

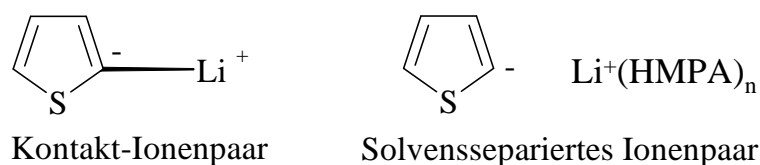


Abbildung 41: Ionenpaartypen am Beispiel von lithiiertem Thiophen

4.3.5 Stabilität von Organolithiumverbindungen

BuLi in THF ist nur bei Temperaturen unterhalb von -35°C stabil. Bei Raumtemperatur entstehen allmählich in einer [3+2] Cycloreversion Ethen und das Lithiumenolat von Acetaldehyd.¹³⁴

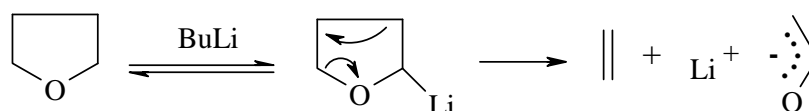


Abbildung 42: Zersetzung von THF in Gegenwart von BuLi bei Temperaturen oberhalb -35°C

BuLi in Ether hingegen kann sogar einige Stunden im Rückfluss gekocht werden, ohne dass es nennenswert zur Zersetzung kommt.

Lithiiertes Thiophen hingegen ist ausgesprochen temperaturempfindlich. Bei Temperaturen über 50°C kann es zur thermischen Ringöffnung kommen. Es bilden sich ungesättigte

¹⁴⁰ W.H.Sikorski, H.Reich, J.Am.Chem.Soc. 123, **2001**, 6527-6535

¹⁴¹ T.E.Hogen-Esch, Adv. Phys. Org.Chem. 15, **1977**, 153

¹⁴² J.F.Schmutz, Chem. Eng. News 16, **1978**, 37-39

¹⁴³ J.A.Zijlstra, E.W.Vogel, Mutat. Res. 201, **1988**, 27-38

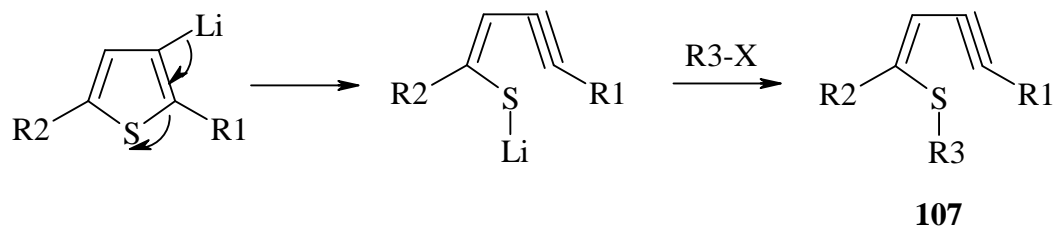
Sulfide **107**.^{138,31}

Abbildung 43: Thermische Ringöffnungsreaktion von lithiiertem Thiophen

4.4 Synthese von Spirocyclopentadithiophen (SCPDT)

4.4.1 Einleitung

Im Jahr 2001 veröffentlichten Mitschke und Bäuerle einen Syntheseweg zu einem neuen gemischten Spirokern **108**, der jeweils zur Hälfte aus CPDT und Biphenyl besteht.³⁹

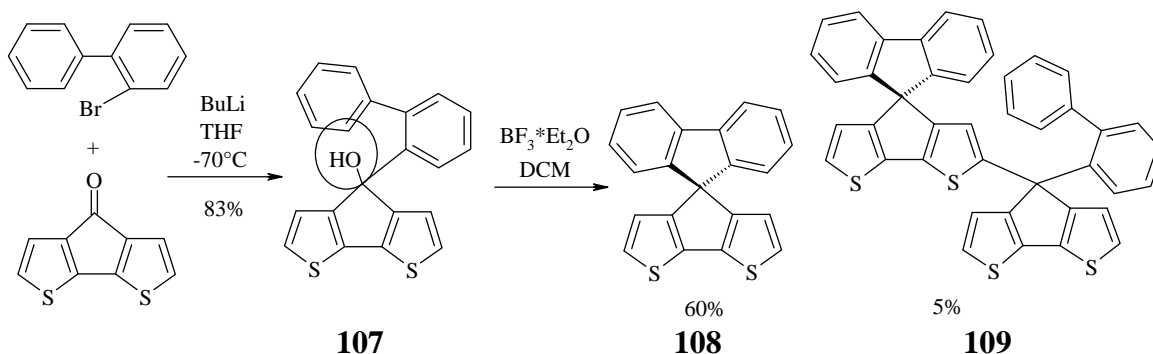


Abbildung 44: Synthese des gemischten Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-fluoren] **108** nach Mitschke und Bäuerle

Die im Rahmen einer Cyclocondensation erfolgende Dehydratisierung des Alkohols **107** erfordert relativ drastische Bedingungen. Erst der Einsatz der starken Lewisäure BF₃ ergibt eine Ausbeute von 60%. Führt man die Reaktion hingegen in Eisessig/HCl durch, so verringert sich die Ausbeute auf 47%. Im Vergleich dazu lässt sich Spirobifluoren **102** unter diesen Bedingungen in sehr hohen Ausbeuten (~86%) erzeugen.¹⁴⁴ Vermutlich ist die CPDT-Hälfte in der Lage, das durch die säurekatalytisch abgespaltene Hydroxyl-Gruppe entstandene tertiäre Carbeniumion in stärkerem Maße zu delokalisieren und somit die Reaktivität am Brückenatom zu erniedrigen und/oder bereits die Bildung des Carbeniumion am Brückenatom des CPDT ist schon erschwert. Beides führt zu einer Verlangsamung der im nächsten Schritt ablaufenden Zyklisierung unter Abspaltung des 2'-Protons am Biphenyl. Zusätzlich verringert die Nebenreaktion zwischen den aktiven α -Protonen der CPDT-Hälfte der entstehenden Spiroverbindung **108** und dem Edukt-Alkohol **107** zu **109** die Ausbeute.

Um einen Spirokern zu synthetisieren, der ausschließlich aus Thiophen besteht, muss das

¹⁴⁴ F. Weissörtel, Dissertation, Uni Regensburg, 1999

2-Brom-biphenyl durch 3-Brom-2,2'-dithiophen ersetzt werden. Die Folge ist, dass die Zyklisierung an der 3'-Position des Dithiophens erfolgt, was die Ausbeute nochmals stark beeinflussen könnte. Bevor die aufwändige fünfstufige Synthese des ebenfalls benötigten CPDT-on in größeren Mengen in Angriff genommen wird, ist es daher sinnvoll, eben diese Zyklisierung an einer Musterverbindung zu erproben, die einen geringeren Syntheseaufwand erfordert. Aus diesem Grund wird zuerst die Synthese von Mitschke mit vertauschten Funktionalitäten durchgeführt. Anstelle von CPDT-on wird ein bromiertes Fluorenon und anstatt 2-Brom-biphenyl ein mit TMS geschütztes 3-Brom-2,2'-dithiophen eingesetzt.

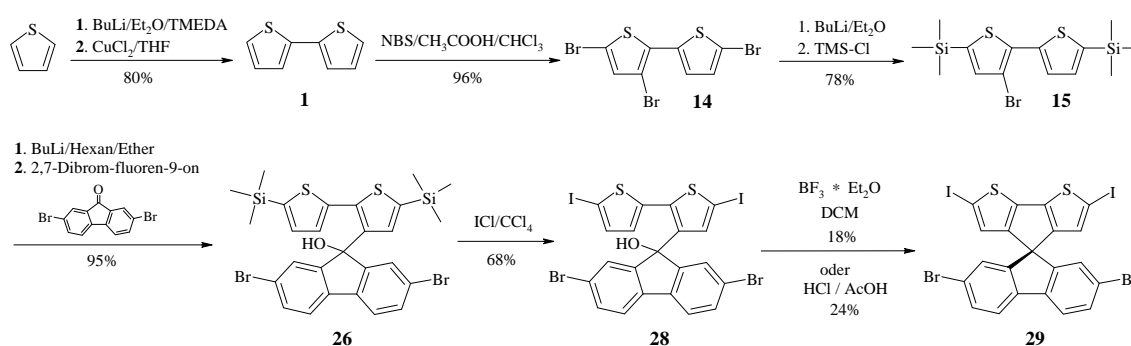


Abbildung 45: Syntheseroute zum 2,6-Diiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-(2,7-dibromfluoren)] **29**

2,7-Dibrom-fluoren-9-on wurde bereits von Robert Pudzich synthetisiert.⁹⁸ 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** wird über eine dreistufige Synthese dargestellt. Erst einige Zeit nach Durchführung dieser Versuche erschien eine Veröffentlichung, in der Fluorenon und 3-Brom-2,2'-dithiophen zum entsprechenden Alkohol und dann in konz. H₂SO₄ weiter zur unsubstituierten Spiroverbindung **108** umgesetzt wird. Leider ist in der Veröffentlichung weder eine genaue Synthesevorschrift noch die Ausbeute angegeben.¹⁴⁵

4.4.2 Synthese von 2,2'-Dithiophen (**1**)

Da 2,2'-Dithiophen als Ausgangsverbindung für den Aufbau der neuen Spirokerne dient

¹⁴⁵ T.-T.Ong, S.-C.Ng, H.S.O.Chan, R.V.Vardhanan, K.Kumura, Y.Mazaki, K.Kobayashi, J. Mater. Chem. 13, **2003**, 2185-2188

und somit Mengen im größerem Maßstab (> 100 g) zu synthetisieren sind, wurde eine Synthese ausgewählt, die weder halogeniertes Thiophen noch teure Katalysatoren voraussetzt. In Bezug auf günstige Ausgangsverbindungen bietet sich ein Syntheseweg über oxidative Kupplung monozentrischer Organokupferverbindungen an. Hier sind zwar die Ausbeuten etwas geringer, dafür ist aber der Einsatz von größeren Mengen Edukt wirtschaftlich vertretbar. Es wurde deshalb nach einer Vorschrift von Washino, Yoshikura und Obata gearbeitet, in der von einer Ausbeute von 87% berichtet wird.¹⁴⁶

Die Einführung von Kupfer (Cu^{2+}) am Thiophen erfolgt über eine vorgeschaltete Zwischenstufe, die ein anderes Metall enthält (Metallierungs-Transmetallierungs-Weg). Hierfür bietet sich Lithium an, das direkt durch Wasserstoff-Metallaustausch mittels BuLi eingeführt wird. Der entstehende Kupfer-Thiophen-Komplex ist monozentrisch (im Gegensatz zu den bizenrischen Komplexen der Ullmann Reaktion). Das bedeutet, dass ein Kupfer mit zwei Thiopheneinheiten verknüpft ist.¹⁴⁷

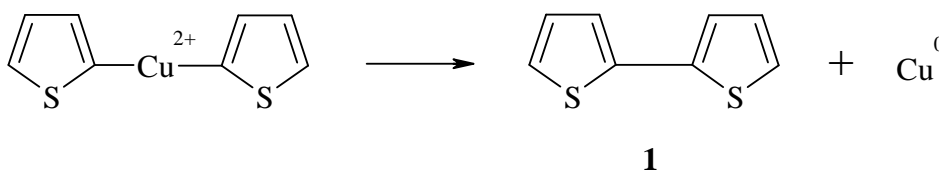


Abbildung 46: Monozentrischer Kupfer-Thiophen-Komplex und Ligandenkupplung

Durch zwei Eielektronenübergänge werden im folgenden Reaktionsschritt die beiden Thiophenliganden oxidativ gekuppelt. Die Anwendung der doppelten Menge Kupfersalz soll die Ausbeute von 54%^{148,149} auf 87%¹⁴⁶ erhöhen. Es konnte aber lediglich eine reproduzierbare Ausbeute von 40% erzielt werden. Erst durch Zusatz von TMEDA und der doppelten Menge Thiophen konnte bei Lithiierungstemperaturen um 0°C die Ausbeute auf 80% gesteigert werden.

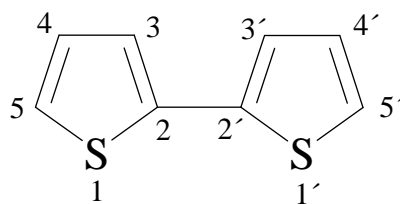
¹⁴⁶ T.Washino, M.Yoshikura, S.Obata, *Agric.Biol.Chem.* EN 50, 3, **1986**, 565-568

¹⁴⁷ T.Kaufmann, *Angew. Chem.* 86, 9, **1974**, 321-335

¹⁴⁸ S.Gronowitz, H.-O.Karlson, *Arkiv Kemi* 17, **1961**, 89

¹⁴⁹ T.Kauffman, *Angew. Chem.* 86, **1974**, 321

4.4.3 Reaktivität von 2,2'-Dithiophen

Abbildung 47: Strukturformel und Nummerierung von 2,2'-Dithiophen **1**

Im Vergleich zum Thiophen weist 2,2'-Dithiophen **1** eine erhöhte Nucleophilie auf. Wie die Reaktion von 2-Lithiumthiophen mit **1** beweist, sind die 5,5'-Positionen am 2,2'-Dithiophen acider als die α -Position am Thiophen. Der Austausch ist nahezu vollständig.¹⁵⁰

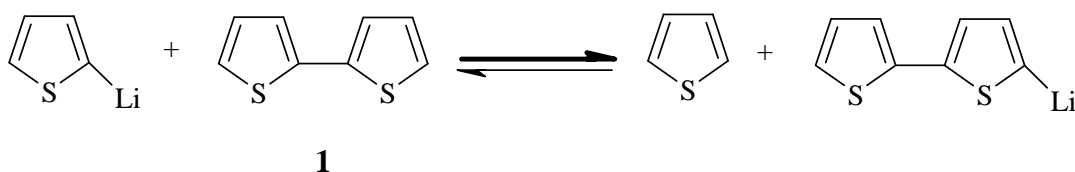
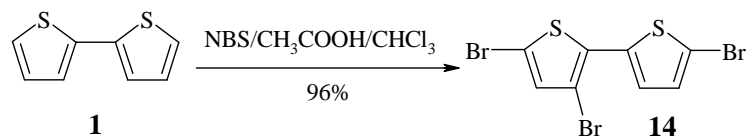


Abbildung 48: Lithiumaustausch zwischen 2-Lithiumthiophen und 2,2'-Dithiophen

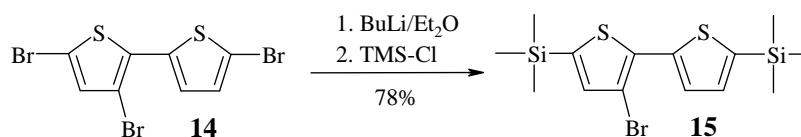
Bromierungs- und Deuterierungsreaktionen an **1** belegen die hohe Aktivität der 5,5'-Position. Nach Molekülorbitalberechnungen von Kellog, Schaap und Wynberg ergeben sich bezüglich der elektrophilen Substitution folgende relative Aktivierungsenergien (siehe Tabelle 1):¹⁵¹

Position	kcal/Mol
3,3'	+7
4,4'	+29
5,5'	< +7 (Wert nicht verfügbar)

Tabelle 1: Relative Aktivierungsenergien am 2,2'-Dithiophen **1**¹⁵⁰ J.Kagan, S.K.Arora, Heterocycles 20, **1983**, 1937¹⁵¹ R.M.Kellog, A.P.Schaap, H.Wynberg, J.Org.Chem. 2, **1969**, 343-346

4.4.4 Synthese von 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen (**14**)Abbildung 49: Synthese von 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen (**14**)

Die Tribromierung von **1** verläuft mit N-Bromsuccinimid in CHCl_3 /Essigsäure bei RT bzw. unter leichtem Erwärmen nahezu vollständig ab. Es ist sinnvoll das NBS in zwei Portionen der Reaktionsmischung zuzugeben, da nach Zugabe der ersten zwei Äquivalente NBS die Bromierung selektiv an der 5,5'-Position erfolgt und erst nach Zugabe von einem weiteren Äquivalent NBS die Bromierung in der 3-Position erfolgt. Die Bildung der verschiedenen Bromierungsstufen ist bei dieser Reaktion sehr schön zu beobachten. So ist bekannt, dass die symmetrisch bromierten 2,2'-Dithiophene wesentlich schwerer löslich sind, als die unsymmetrisch substituierten Verbindungen.¹⁵¹ Nach Zugabe der ersten zwei Äquivalente NBS fällt das (nur in CS_2 gut lösliche) 5,5'-Dibrom-2,2'-dithiophen aus, welches nach Zugabe des dritten Äquivalents NBS unter Bildung von 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen **14** wieder in Lösung geht. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 96%.

4.4.5 Blockierung der aktiven 5,5'-Positionen mittels TMS-Schutzgruppen – Synthese von 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (**15**)Abbildung 50: Synthese von 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (**15**)

Ausgehend vom 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen **14** wird durch Halogen/Lithiumaustausch mit zwei Äquivalenten BuLi in Et_2O zunächst selektiv das Brom an den aktiveren 5,5'-Positionen durch Lithium ersetzt. Die Zugabe von BuLi erfolgt bei -70°C , um den unerwünschten Austausch in der 3-Position zu vermeiden. Um einen möglichst vollständigen Austausch in der 5,5'-Position zu erhalten, lässt man die Temperatur nach

beendeter BuLi-Zugabe auf -5°C steigen und rührt 6 Stunden bei dieser Temperatur weiter. Im nächsten Reaktionsschritt wird das 5,5'-Dilithium-3-brom-2,2'-dithiophen mit TMS-Cl zu 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** umgesetzt. Eine Ausbeute von 78% nach chromatographischer Trennung konnte erzielt werden. Im Labormaßstab können bis zu 200 g **14** in 3 Liter Et_2O umgesetzt werden. Es ist allerdings zweckmäßig, solch große Mengen destillativ aufzureinigen, wobei jedoch nur Reinheiten von ca. 90% erreichbar sind.

4.4.6 Synthese von 9-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,7-dibrom-9H-fluoren-9-ol (**26**)

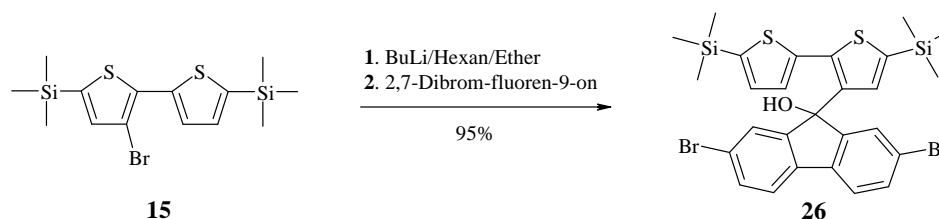


Abbildung 51: Synthese von 9-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,7-dibrom-9H-fluoren-9-ol (**26**)

Das TMS-geschützte 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** wird zuerst in Diethylether selektiv in 3-Position mit BuLi bei -70°C lithiiert. Die tiefe Temperatur bei der Zugabe soll verhindern, dass das Proton an 3'-Position ausgetauscht wird. Um den Halogen/Metallaustausch zu vervollständigen, lässt man auf 0°C aufwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur. Mittels DC (Laufmittel: n-Hexan) kann die Vollständigkeit des Austausches überprüft werden, wobei **15** etwas unpolarer ist und somit einen höheren R_f -Wert aufweist. Das 2,7-Dibrom-fluoren-9-on wird nun bei etwa -30°C als Suspension in Et_2O zugetropft, wobei die gelbe Farbe des Fluorenons verschwindet. Das Einbringen des schwer löslichen Fluorenons als Suspension ist möglich, da das entstehende Produkt **26** sehr gut löslich und nicht weiter an der Reaktion beteiligt ist. **26** ist mit sehr guten Ausbeuten um 95% darstellbar, was die Aufreinigung erleichtert.

4.4.7 Synthese von 2,7-Dibrom-9-(5,5'-diiod-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-9H-fluoren-9-ol (28)

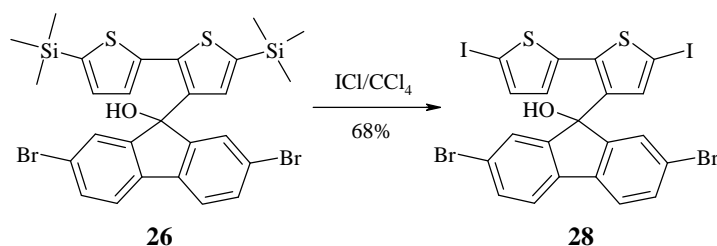


Abbildung 52: Synthese von 2,7-Dibrom-9-(5,5'-diiod-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-9H-fluoren-9-ol (28)

Um die Bildung von Nebenprodukten wie **109** bei der säurekatalysierten Spirokupplung zu vermeiden, werden die säurelabilen TMS-Gruppen mittels Iodmonochlorid gegen Iod ausgetauscht. Gleichzeitig lässt sich durch die Einführung unterschiedlich aktiver Halogene im Molekül eine abgestufte Reaktivität für den Einsatz in weiteren Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen erreichen. Die Synthese von „oben-unten“ unsymmetrisch substituierbaren Funktionsmaterialien wird somit ermöglicht.

Die Reaktion wird in CCl_4 bei 0°C durchgeführt und man erhält nach flashchromatographischer Aufreinigung den Alkohol **28** in Form eines glasartigen Filmes. Die Ausbeute beträgt 68%.

4.4.8 Synthese von 2,6-Diiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-(2,7-dibromfluoren)] (29)

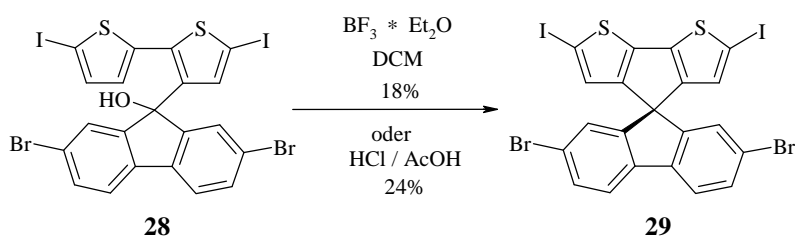


Abbildung 53: Synthese von 2,6-Diiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-(2,7-dibromfluoren)] (29)

Die Dehydratisierung des Alkohols zum Spiromolekül **29** wird wie von Mitschke beschrieben in DCM mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei RT durchgeführt. Die intensive grüne Farbe der

Reaktionslösung weist auf die Bildung von Radikationen hin. Nach Aufarbeitung kann das Zielmolekül **29** in 18 % Ausbeute isoliert werden. Etwa 40 % des eingesetzten Eduktes **28** werden zurückgewonnen. Möglicherweise lässt sich die Ausbeute durch eine optimierte Prozessführung noch verbessern.

Die alternative Reaktion in Eisessig mit katalytischen Mengen konz. HCl bei 120°C ergibt ebenfalls eine intensiv dunkelgrün gefärbte Lösung. Die Ausbeute ist mit 24 % zwar etwas höher als bei der Kupplung mit BF₃, dafür kann aber kein Edukt zurückerhalten werden. Laut DC haben sich sehr viele polare Nebenprodukte gebildet, wobei es sich vermutlich um Polymere handelt.

Die relativ geringen Ausbeuten der Spiroverknüpfung weisen darauf hin, dass die Zyklisierung unter Abspaltung des Protons am Thiophen deutlich schlechter funktioniert als am Benzol. In Kombination mit den Ergebnissen von Mitschke, wonach die säurekatalysierte Bildung des tertiären Carbeniumion am Brückenatom des CPDT erschwert und/oder dass die positive Ladung über das CPDT delokalisiert ist, sind bei der Spirokupplung zum SCPDT noch niedrigere Ausbeuten zu erwarten. Dennoch ist das Ergebnis ermutigend genug, um die Synthese des benötigten CPDT-on in Angriff zu nehmen.

4.4.9 Syntheseroute zum Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**25**)

Eine fünfstufige Synthese von CPDT-on **25** wurde erstmals von Gronowitz^{152,153} und Jordens¹⁵⁴ beschrieben (Route A). In den folgenden Jahren wurde die Vorschrift von Ferraris¹⁵⁵ und Beyer¹⁵⁶ modifiziert (Route B). Lucas¹⁵⁷ verkürzte die Synthese um einen Schritt und optimierte die kritische Acetalisierung (Route C). Erst nachdem die Synthese des Ketons in Rahmen dieser Arbeit bereits nach Route C vollzogen war, veröffentlichte Brzeziński¹⁵⁸ eine Vorschrift (Route D), die nur noch drei Syntheseschritte benötigt und die Gesamtausbeute von 29% (Route C) auf 66% erhöhen soll. Allerdings werden für die Synthese nach Brzeziński zwei unterschiedlich substituierte Thiophene benötigt.

¹⁵² S.Gronowitz, B.Eriksson, B. Ark. Kemi 21, **1963**, 335

¹⁵³ S.Gronowitz, J.Skamstad, B. Ark. Kemi 28, **1967**, 99

¹⁵⁴ P.Jordens, G.Rawson, H.Wynberg, J. Chem. Soc. C, **1970**, 273

¹⁵⁵ J.Ferraris, C.Henderson, D.Torres, D.Meecker, Syn. Met. 72, **1995**, 147

¹⁵⁶ R.Beyer, M.Kalaji, G.Kingscote-Burton, P.J.Murphy, V.M.S.C.Pereira, D.M.Taylor, G.O.Williams, Synth. Met. 92, **1998**, 25

¹⁵⁷ P.Lucas, N.El Mehdi, H.A.Ho, D.Belanger, L.Breau, Synthesis **2000**, 1253

¹⁵⁸ J.Z. Brzeziński, J.R.Reynolds, Synthesis 8, **2002**, 1053-1056

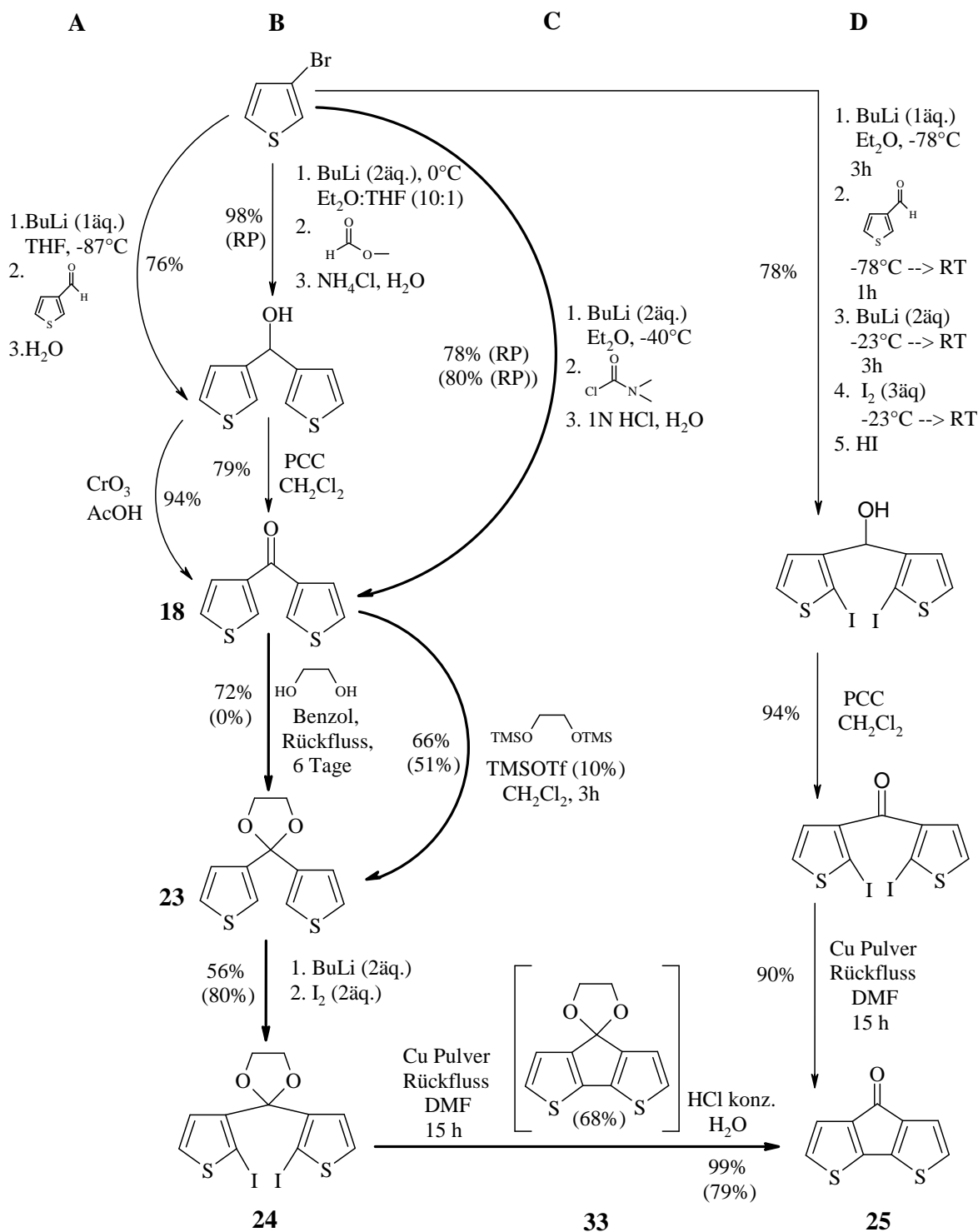
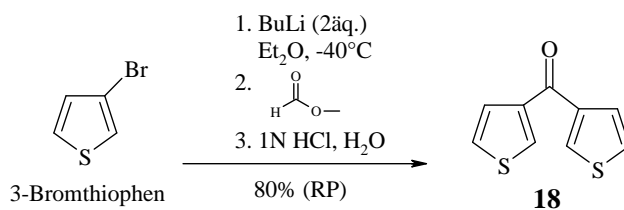
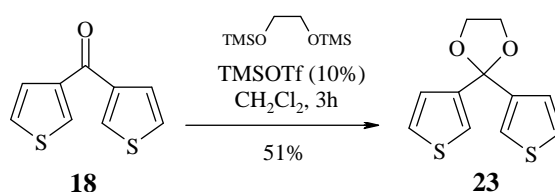


Abbildung 54: Syntheserouten zum Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**25**). Die hervorgehobenen Reaktionspfeile beschreiben den in dieser Arbeit durchgeführten Syntheseweg. Ausbeuten in Klammern zeigen die in dieser Arbeit erzielten Ausbeuten an.

4.4.10 Synthese von Di-thiophen-3-yl-methanon (**18**)Abbildung 55: Synthese von Di-thiophen-3-yl-methanon (**18**)

Keton **18** wurde nach einer Synthesevorschrift von Lucas¹⁵⁷ hergestellt. Ausgehend von 3-Bromthiophen wird mittels BuLi in Et₂O bei -40°C ein Brom- Lithiumaustausch vorgenommen. Die Nutzung von Et₂O als Lösungsmittel vermindert die Translithierung zu 2-Lithiumthiophen bei dieser Temperatur. Im nächsten Reaktionsschritt lässt man zwei Äquivalente des in situ erzeugten 3-Lithiumthiophen mit einem Äquivalent *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid (DMC) reagieren. Vermutlich reagiert dabei in einer abgestuften Reaktion zuerst ein Molekül 3-Lithiumthiophen mit DMC unter Abspaltung von LiCl zu Thiophen-3-carbonsäuredimethylamid, um dann mit einem weiteren 3-Lithiumthiophen unter Abspaltung des Lithiumsalzes von Dimethylamin zu Verbindung **18** zu reagieren. Die Rohausbeute beträgt 80% und reproduziert daher sehr gut die Literaturangabe von 78%.

4.4.11 Synthese von 2,2-Di-thiophen-3-yl-[1,3]dioxolan (**23**)Abbildung 56: Synthese von 2,2-Di-thiophen-3-yl-[1,3]dioxolan (**23**)

Die Acetalisierung von Keton **18** ist nötig, um die Carbonyl-Gruppe für den nächsten Reaktionsschritt zu schützen. Nach einer Vorschrift von Jordens¹⁵⁴ kann das 1,3-Dioxolan **23** durch die Reaktion des Ketons **18** mit Ethylenglycol in Benzol unter Rückfluss am Wasserabscheider in einer Ausbeute von 72% synthetisiert werden. Es konnte aber unter

diesen Bedingungen kein Produkt erhalten werden. Nach der angegebenen Reaktionsdauer von 6 Tagen hatte sich etwa die Hälfte des Ketons ausschließlich zu polymeren Nebenprodukten umgesetzt.

Aus diesem Grund wurde die Acetalisierung nach einer Vorschrift von Lucas¹⁵⁷ durchgeführt, der wiederum eine Vorschrift von Noyori^{159,160} adaptiert. Hier wird das Keton **18** (Rohprodukt) unter aprotischen Bedingungen in DCM mit 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethan und katalytischen Mengen Trimethylsilyltrifluormethansulfonat bei RT innerhalb von drei Stunden acetalisiert. Es wurde eine Ausbeute von 51% erreicht. Lucas gibt eine Ausbeute von 66% an.

4.4.12 Synthese von 2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan (**24**)

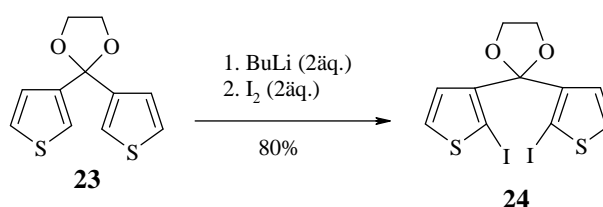
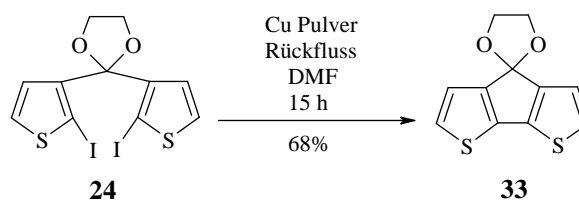


Abbildung 57 : Synthese von 2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan (**24**)

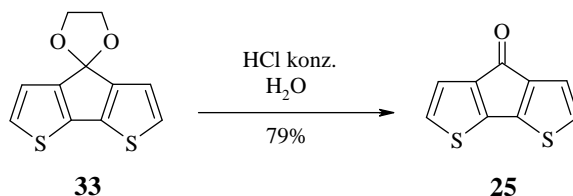
Das Acetal **23** wird nun nach Jordens¹⁵⁴ in Et₂O mit BuLi in 2,2'-Position selektiv lithiiert. Durch Lithium – Halogenaustausch kann nun die 2,2'-Position durch Zugabe von elementarem Iod iodiert werden. Die Vorschrift wurde leicht modifiziert. Nach der Lithiierung wird nicht auf RT, sondern nur auf 0°C aufgewärmt und nicht 15 Minuten, sondern 1h bei dieser Temperatur gerührt. Auch die Zugabe von Iod erfolgt nicht bei RT, sondern bei -23°C. Die Literatursausbeute von 56% konnte somit deutlich auf 80% erhöht werden.

¹⁵⁹ T.Tsunoda, M.Suzuki, R.Noyori, Tetrahedron Lett. 21, **1980**, 1357

¹⁶⁰ R.Noyori, S.Murata, M.Suzuki, Tetrahedron 37, **1981**, 3899

4.4.13 Synthese von Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,2'-[1,3]dioxolan] (**33**)Abbildung 58: Synthese von Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,2'-[1,3]dioxolan] (**33**)

Die kupferkatalysierte Ullmannkupplung wird in DMF unter Rückfluss mit aktiviertem Kupferpulver nach Jordens¹⁸⁸ durchgeführt. Im Unterschied zur Vorschrift wird lediglich die Hälfte der Reaktionsmischung aufgearbeitet, um das 1,3-Dioxolan **33** zu isolieren. Jordens hingegen setzt die Reaktionsmischung ohne Aufarbeitung gleich weiter zum Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **25** um. Die hälftige Aufarbeitung erfolgt deshalb, da ausgehend von **33** die Möglichkeit besteht, an den aktiven 2,6-Positionen des CPDT weitere Substituenten einzuführen, solange die Keto-Gruppe geschützt ist. Dioxolan **33** kann in einer Ausbeute von 68% erhalten werden.

4.4.14 Synthese von Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**25**)Abbildung 59: Synthese von Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**25**)

Wie von Jordens beschrieben, wird die Reaktionsmischung des Dioxolans **33** mit konz. HCl 90 Minuten bei RT gerührt, um die Carbonyl-Gruppe wieder zu entschützen. Jordens gibt ausgehend vom Dioxolan **24** eine Ausbeute von 99% für die Ullmannkupplung und die Hydrolyse des Acetals an. Im Rahmen dieser Arbeit konnten nur 79% erreicht werden. Auffällig ist, dass Verbindung **33** in geringerer Ausbeute erhalten wird, als Verbindung **25**. Anscheinend ist das CPDT-Acetal **33** unter den Bedingungen der Aufarbeitung nicht sonderlich stabil.

Ausgehend von 3-Bromthiophen konnte eine Gesamtausbeute für das Keton **25** von 26% erzielt werden. Dieser Wert reproduziert sehr gut die berichtete Literatursausbeute von 29%, die sich aus den Einzelsynthesen von Jordens¹⁵⁴ und Lucas¹⁵⁷ ergibt (Route C).

4.4.15 Neue Syntheseroute zum Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**25**)

Die Möglichkeit der Darstellung von Di-thiophen-3-yl-methanon **18** aus 3-Bromthiophen führte zu der Überlegung, das Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **25** direkt aus 3,3'-Dibrom-2,2'-dithiophen zu synthetisieren. Die folgenden Versuche wurden deshalb parallel zur oben beschriebenen Literatursynthese des Ketons **25** durchgeführt.

3,3'-Dibrom-2,2'-dithiophen **3** wurde bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit³³ durch vierfache Bromierung von 2,2'-Dithiophen **1** zum 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **2** und selektive Debromierung mit Zinkpulver nach einer Vorschrift von Khor¹⁸⁵ dargestellt. Durch Brom-Lithium-Austausch und anschließender Reaktion mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid (DMC) sollte nun das Keton **25** direkt entstehen. Da die Lithiierung von **3** in Et₂O mittels BuLi bei -75°C nicht vollständig erfolgt,³³ wurde mit dem aktiveren Lithierungsreagenz *tert*-BuLi bei Temperaturen um -40°C gearbeitet.

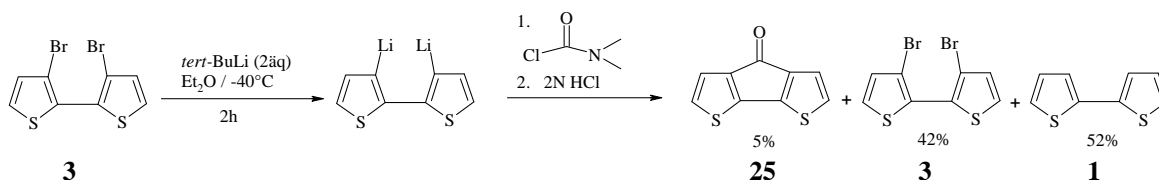


Abbildung 60: Neue Syntheseroute für Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **25**

In der Tat konnte Verbindung **25** in einer Ausbeute von 5% isoliert werden. Die Isolation stellte sich als sehr einfach heraus, da das Keton durch die deutlich höhere Polarität sehr gut über eine kurze Kieselgelsäule von den unpolaren Anteilen abtrennbar ist. Die sehr unpolaren Hauptprodukte konnten mittels präparativer HPLC mit n-Hexan als Laufmittel voneinander getrennt werden. Da mit einer Ausbeute von 42% das Edukt **3** zurückerhalten wurde, ist trotz des Einsatzes von *tert*-BuLi und der höheren Temperaturen die Lithiierung nicht sonderlich erfolgreich verlaufen. Die Ausbeute von 52% 2,2'-Dithiophen **1** als Hauptprodukt weist darauf hin, dass unter den gewählten Bedingungen die Reaktion des

3,3'-Dilithium-2,2'-dithiophen mit DMC ebenfalls nicht sonderlich effektiv abgelaufen ist. Dennoch führte der Umstand, dass das Keton **25** überhaupt isoliert werden konnte, zu der Entscheidung diese Syntheseroute zu optimieren.

4.4.16 Optimierung der neuen Syntheseroute: Synthese von 2,6-Bis-trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**38**)

Um die Synthese zu optimieren, müssen zwei Ziele erreicht werden. Erstens soll die Lithiierung vollständig ablaufen, zweitens soll das DMC effektiver mit dem lithiierten 2,2'-Dithiophen reagieren. Beides sollte durch eine höhere Reaktionstemperatur begünstigt werden. Allerdings ist es sinnvoll, die aktiven 5,5'-Positionen des Dithiophens vorher mit TMS Gruppen zu schützen, um eine Transmetallierung bei der höheren Temperatur zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde nach einer Vorschrift von Ohshita¹⁶¹ aus 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **2** das 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **4** hergestellt. Die Synthese von **4** verläuft analog zur Synthese von 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15**, die bereits vorher beschrieben wurde. Allerdings können auf Grund der Schwerlöslichkeit von **2** in Et₂O nur relativ kleine Ansätze durchgeführt werden. Ausbeuten um 74% werden erreicht. Ohshita gibt eine Ausbeute von 72% an. Eine aktuellere Publikation von Baumgartner¹⁶² zeigt, dass bei Verwendung von THF anstelle von Et₂O die Reaktion nahezu quantitativ abläuft.

Mit der sehr gut in Et₂O löslichen TMS-geschützten Verbindung **4** wird nun die Synthese erneut durchgeführt. Allerdings wird *tert*-BuLi durch *n*-BuLi ersetzt, und man lässt nach Zugabe des BuLi auf -10°C aufwärmen und 4 Stunden bei dieser Temperatur rühren, bevor DMC zugegeben wird. Die Ausbeute an 2,6-Bis-trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **38** steigt auf 26%. Edukt **4** kann nicht mehr nachgewiesen werden, was beweist, dass der Brom-Lithium-Austausch bei dieser Temperatur vollständig abläuft. Die Menge an debromiertem Edukt sinkt auf etwa 9%. Allerdings entstehen zusätzlich noch eine Vielzahl von weiteren Verbindungen, deren Struktur nicht weiter aufgeklärt wurde.

¹⁶¹ J. Ohshita, M. Nodono, H. Kai, T. Watanabe, A. Kunai, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Okita, Y. Harima, K. Yamashita, M. Ishikawa, M. Organometallics 18, **1999**, 1453

¹⁶² T. Baumgartner, W. Bergmans, T. Kárpáti, T. Neumann, M. Nieger, L. Nyulázi, Chem. Eur. J. 11, **2005**, 4687 – 4699

Vermutlich ist das gebildete 3,3'-Dilithium-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen trotz der höheren Temperatur nicht reaktiv genug, was die Reaktionsgeschwindigkeit mit DMC verringert und intermolekulare Nebenreaktionen begünstigt.

Um diesen Nachteil zu umgehen, wird durch Zugabe von zwei Äquivalenten TMEDA die Reaktivität des 3,3'-Dilithium-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen erhöht und gleichzeitig durch Einbringen von DMC in großer Verdünnung die Stationärkonzentration des DMC in der Reaktionslösung reduziert. Durch diese Optimierungen ist es möglich, die Ausbeute von 26% auf 84% zu steigern. Die Ansatzgröße kann dabei problemlos auf 50 g (106,7 mmol) **4** in 500 ml Et₂O skaliert werden, was etwa 30 g des Ketons **38** ergibt.

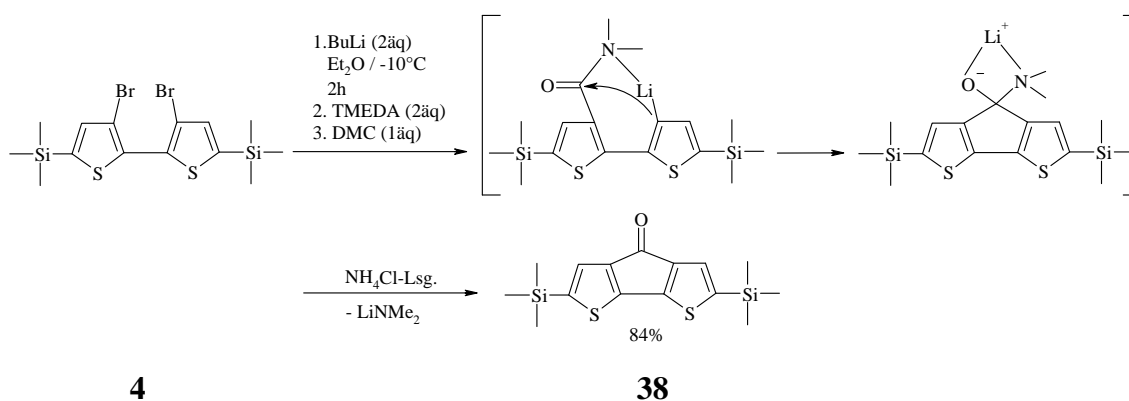


Abbildung 61: Vermutlicher Reaktionsmechanismus zur Synthese von 2,6-Bis-trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **38**

Ein interessanter Sachverhalt ist, dass es durch geschickte Reaktionsführung möglich ist, das Keton **38** durch eine intramolekulare Reaktion zu bilden, wobei intermolekulare Nebenreaktionen kaum mehr stattfinden. Eine weitere interessante Beobachtung ist die Tatsache, dass die Reaktionsmischung nach Zugabe des verdünnten DMC über Stunden hinweg auch bei RT nur eine schwach orange Farbe aufweist. Erst bei Abbruch der Reaktion mit 2N HCl oder NH₄Cl-Lsg. wird die Lösung tiefrot, was auf die Bildung des zyklischen Ketons **38** hinweist. Es wird daher angenommen, dass sich intermediär ein Komplex bildet, aus dem sich die Carbonyl-Gruppe erst bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Lithium-diethylamid ausbildet (siehe Abbildung 61).

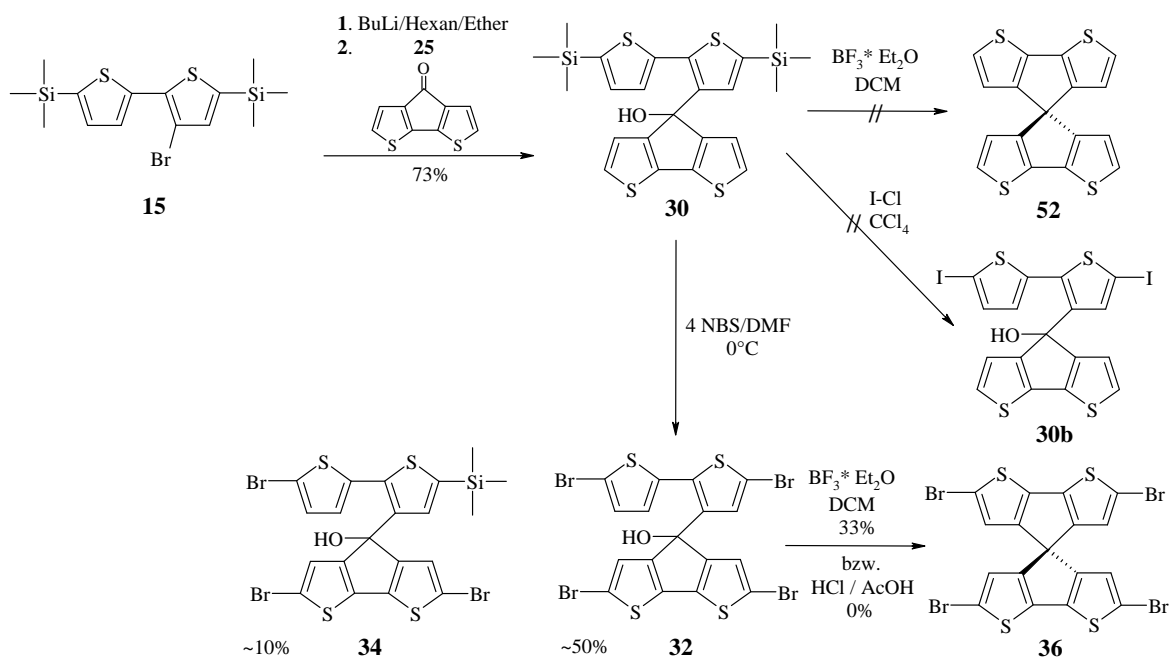
Im Vergleich zur Literatursynthese von Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **25**, die ausgehend von 2-Bromthiophen Gesamtausbeuten zwischen 29% und 66% ermöglicht, ist

das TMS-geschützte 2,6-Bis-trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **38** ausgehend von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **2** in einer Gesamtausbeute von 62% darstellbar. Ausgehend von Thiophen ist über vier Stufen eine Gesamtausbeute von 46% erreichbar.

4.4.17 Synthese von 4Br-SCPDT (**36**)

Ausgehend von 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** und Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **25**, das wie bereits beschrieben nach Literaturangaben von Jordens¹⁵⁴ und Lucas¹⁵⁷ dargestellt wurde (Abbildung 54, Route C), ist es nun möglich 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4Br-SCPDT) **36** zu synthetisieren. Die Reaktion konnte zunächst nicht mit TMS-geschütztem Keton **38** durchgeführt werden, da ausreichend große Mengen noch nicht zur Verfügung standen.

Die Synthese von 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **30** erfolgt analog zur Synthese des gemischten Alkohols **26**. Die Ausbeute ist mit 73% aber deutlich geringer. Dies ist vermutlich auf die aktiven Protonen in der 2,6-Position von Keton **25** zurückzuführen. Ausgehend von **30** wird versucht, die Spiroverknüpfung unter Katalyse mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in DCM direkt durchzuführen. Unter den Reaktionsbedingungen sollten gleichzeitig die säurelabilen TMS-Gruppen abgespalten werden. Es kann allerdings kein 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (SCPDT) **52** erhalten werden. Es bildet sich ausschließlich ein sehr polarer, unlöslicher brauner Rückstand, bei dem es sich vermutlich um Polymere handelt.


 Abbildung 62: Syntheseroute zum 4Br-SCPDT **36** ausgehend von Keton **25**

Dieses negative Ergebnis beweist, dass die endständigen Protonen bzw. TMS-Gruppen unter diesen Reaktionsbedingungen sehr reaktiv sind. Da der Austausch der TMS-Gruppen durch Iod mit ICl in CCl₄ bei der Synthese von **28** mit relativ guten Ausbeuten funktioniert, wird diese Umsetzung mit **30** ebenfalls durchgeführt. Es kann aber auch hier nur ein polarer, brauner Rückstand isoliert werden. Um die Reaktivität zu verringern, wird deshalb an den reaktiven Positionen in DMF mit vier Äquivalenten NBS bromiert. Die Ausbeute an 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **32** ist mit etwa 50% allerdings nicht sonderlich gut. Die gleichzeitige Bildung von 10% 2,6-Dibrom-4-(5'-brom-5-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **34** weist darauf hin, dass die endständigen Positionen nicht gleichermaßen reaktiv sind. Dieser Umstand wird an späterer Stelle noch ausführlich behandelt.

Alkohol **32** wird nun wie bereits bei der Synthese der gemischten Spiroverbindung **29** beschrieben zyklisiert. Unter den Bedingungen von Eisessig/HCl entsteht keinerlei Produkt. Die Zyklisierung in DCM mit BF₃*Et₂O ergibt eine Ausbeute an **36** von 33%. Auch in diesem Fall nimmt die Reaktionsmischung eine intensiv dunkelgrüne Färbung an, was auf die Bildung von Radikationen hinweist. Die im Vergleich zur Dehydratisierung von **28** deutlich höhere Ausbeute überrascht zunächst, da mit einer geringeren Reaktivität

am Brückenatom durch Delokalisierung des als Elektrophil fungierenden Carbokations in der CPDT-Hälfte gerechnet wurde (Abbildung 63).

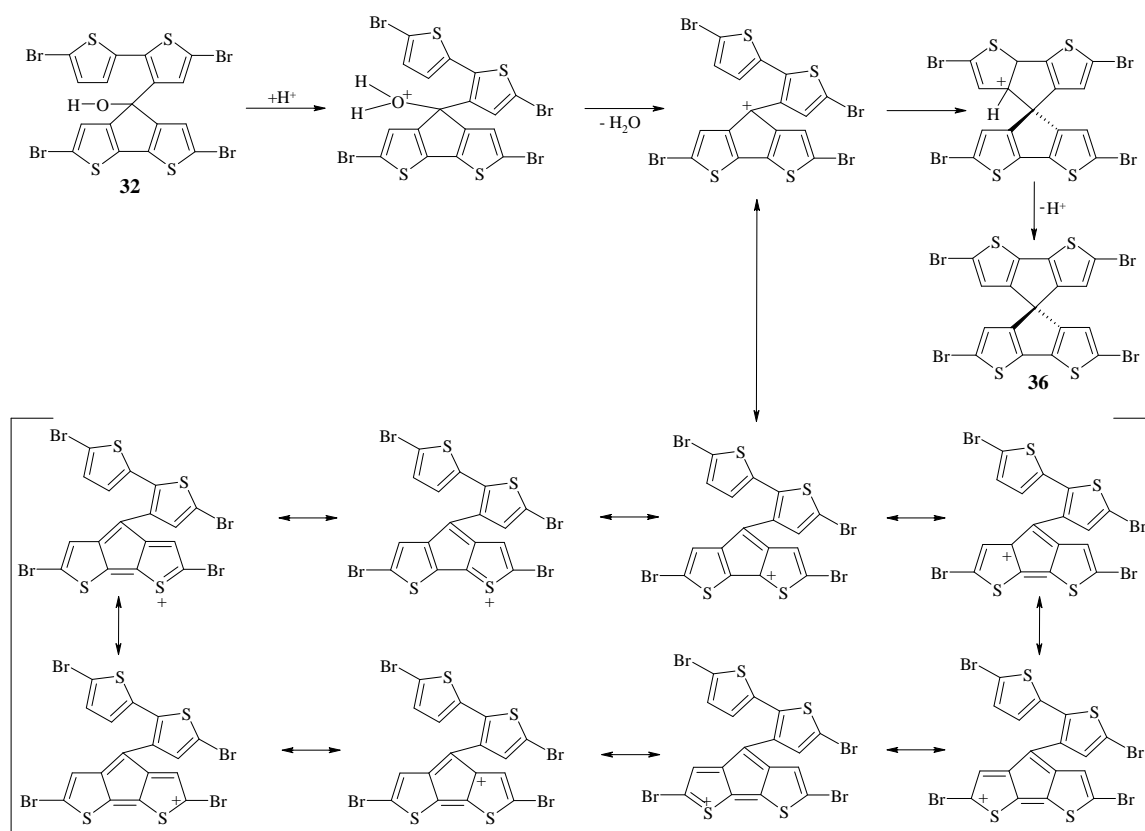


Abbildung 63: Mögliche Reaktivitätsminderung durch Delokalisation des Carbokations im CPDT-Teil

Die Zyklisierung durch Angriff des Carbokations auf das elektronenreiche Thiophen- π -System und die folgende Abspaltung des Protons an 3'-Position scheint effektiver zu sein als ursprünglich vermutet wurde. Die unterschiedlichen Halogensubstituenten an 5- und 5'-Position der BT-Hälfte von **28** (Iod) und **32** (Brom) könnten dieses Verhalten erklären. Iod übt zwar einen schwächeren -I-Effekt aus als Brom und sollte das Thiophen daher weniger stark deaktivieren, gleichzeitig übt Iod aber auch einen deutlich geringeren aktivierenden +M-Effekt aus, da die Überlappung der π -Elektronen des aromatischen Ringes mit dem 5p-Orbital des Iods weniger effektiv ist. Da beim Brom der aktivierende +M-Effekt den deaktivierenden -I-Effekt auszugleichen vermag, resultiert insgesamt eine höhere Elektronendichte des bromierten Thiophens gegenüber dem iodierten Thiophen. Gleichzeitig wird durch den +M-Effekt der entstehende σ -Komplex stabilisiert.

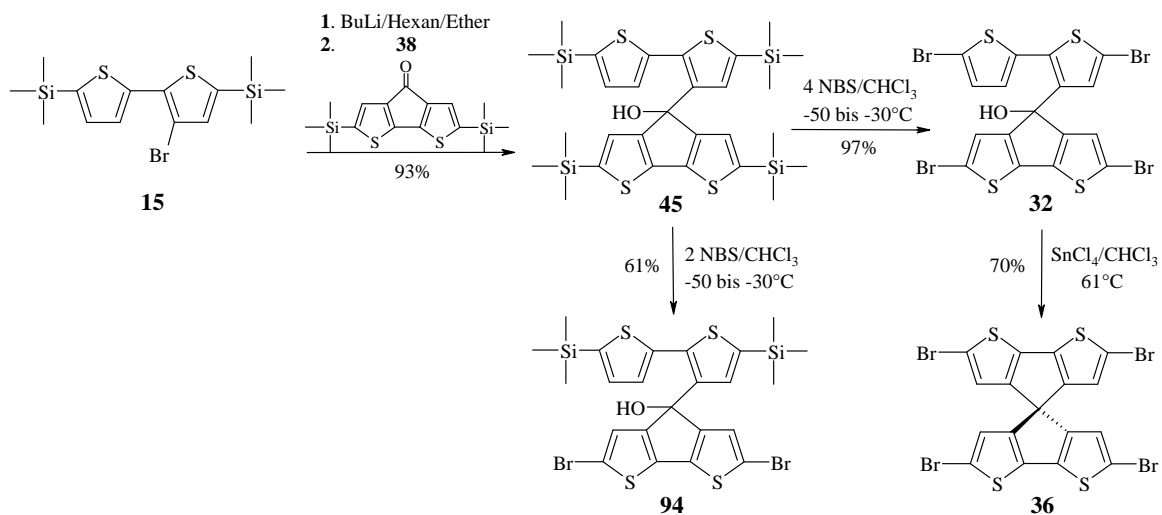
Allerdings konnte bei dieser Synthese im Gegensatz zur Synthese des gemischten Spiro **29**

kein Edukt zurückgewonnen werden, dafür entstand vermehrt polymeres Nebenprodukt, was darauf hinweist, dass die reaktiven Zwischenstufen genug Zeit haben, intermolekular weiter zu reagieren. Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass in diesem Fall die Lewissäure BF_3 dem System Eisessig/HCl in Bezug auf die katalytische Aktivität deutlich überlegen ist. Wenngleich eine Ausbeute von 33% nicht befriedigend ist, ist es durch die parallel durchgeführten Arbeiten an der neuen Syntheseroute zu Keton **38** möglich, größere Mengen des Alkohols **32** zu synthetisieren und somit auch in größerem Umfang die Zyklisierungsreaktion zum 4Br-SCPDT **36** zu optimieren.

4.4.18 Optimierung der Synthese von 4Br-SCPDT (**36**) via 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,6-bis-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (**45**)

Die Synthese des vierfach TMS-geschützten Alkohols 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,6-bis-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **45** erfolgt analog zur Synthese von **25** und **30**. Die im Vergleich sehr hohe Ausbeute von 93% ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass die aktiven Positionen durch TMS-Gruppen geschützt sind, was Transmetallierung und Nebenreaktionen vermindert. Mittels NBS können nun nahezu quantitativ die TMS-Gruppen durch Brom ausgetauscht werden. Die Bromierung in Chloroform bei Temperaturen zwischen -50 und -30°C erweist sich somit als deutlich effektiver als die Reaktion in DMF bei 0°C .

Setzt man **45** in Chloroform mit nur zwei Äquivalenten NBS um, so lässt sich 2,6-Dibrom-4-(5,5'-bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **94** in einer Ausbeute von 61% isolieren. Offensichtlich sind die 2,6-Positionen der CPDT-Hälfte deutlich aktiver als die 5,5'-Positionen der BT-Hälfte. Bezieht man nun noch die Entstehung des dreifach bromierten Nebenproduktes **34** (Abbildung 62) mit in die Betrachtung ein, so wird deutlich, dass es in der Reaktivität zwischen der 5-Position und der 5'-Position nochmals eine Abstufung in der Reaktivität gibt.

Abbildung 64: Optimierte Syntheseroute zum 4Br-SCPDT **36** ausgehend von Keton **38**

Der CPDT-Substituent an 3-Position der BT-Hälfte scheint die Elektronendichte am betreffenden Thiophen zu erniedrigen, was dazu führt, dass die 5-Position weniger reaktiv ist. In Folge wird die 5'-Position bevorzugt bromiert. Dieses Verhalten könnte ausgenutzt werden, um auf der Stufe des Alkohols **45** durch Einbringen unterschiedlicher Halogene die Voraussetzung zu schaffen, die im nächsten Schritt entstehende Spiroverbindung unsymmetrisch zu substituieren.

Da die Zyklisierung von **32** mit BF₃·Et₂O in DCM eine nur wenig befriedigende Ausbeute in Höhe von 33% ergibt, wird die Eignung verschiedener Lewissäuren in unterschiedlichen Lösungsmitteln systematisch untersucht. Zunächst wird ein qualitatives Screening durchgeführt. Dazu wird eine geringe Menge (Spatelspitze) **32** in ein Reagenzglas gegeben, in einem Lösungsmittel gelöst und etwas Lewissäure zudosiert. Mittels DC (Laufmittel: n-Hexan) wird nun untersucht, ob 4Br-SCPDT **36** und/oder Nebenprodukte entstanden sind. Eine weitere Entwicklung des DC (Laufmittel: DCM/n-Hexan, 1:1) zeigt, ob noch Edukt **32** vorhanden ist. Nun wird die Reaktionsmischung erwärmt und erneut mittels DC untersucht. Für die Reaktionen, bei denen sich ein deutlicher Produktfleck zeigt, wird die Ausbeute über einen größeren Testansatz ermittelt. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche:

Lewissäure	Lösungsmittel	Produkt 36	Edukt 32	Beobachtungen (DC)
BF ₃ *Et ₂ O	Eisessig	wenig	nein	3 Produkte
BF ₃ *Et ₂ O	Essigsäureanhydrid	wenig	nein	viele Nebenprodukte
BF ₃ *Et ₂ O	Diethylether	nein	nein	1 Produkt
BF ₃ *Et ₂ O	Eisessig / Et ₂ O	nein	nein	3 Produkte
BF ₃ *Et ₂ O	Chloroform	nein	nein	diffuse Schweifbildung
BF ₃ *Et ₂ O	DCM	30%	nein	viele Nebenprodukte
BBr ₃	DCM	28%	nein	viel Zersetzung
PBr ₃	DCM	nein	nein	viele Produkte
Methansulfonsäure	DCM	wenig	nein	3 Produkte + Zersetzung
Methansulfonsäure	-	nein	nein	Zersetzung, grüne Lsg.
Methansulfonsäurechlorid	DCM	nein	ja	1 Produkt
Trifluormethansulfonsäure	DCM	sehr wenig	wenig	3 Nebenprodukte
Trifluoressigsäure	Chloroform	nein	nein	viele Nebenprodukte
p-Toluolsulfonsäure	Toluol	nein	nein	1 Produkt
TMSOTf	DCM	wenig	nein	viele Nebenprodukte
HI (57%)	Eisessig	nein	nein	2 Produkte
HI (57%)	DCM	nein	nein	4 Produkte
HBr	Eisessig	Spuren	ja	viele Nebenprodukte
HBr	DCM	Spuren	ja	viele Nebenprodukte
H ₂ SO ₄ konz.	Eisessig	wenig	wenig	viel Zersetzung
HCl konz.	Eisessig	nein	ja	keine Reaktion
Phosphorylbromid	DCM	nein	ja	2 Produkte
Phosphorpentoxid	DCM (Suspension)	11%	wenig	3 Nebenprodukte
Phosphorsäure	-	nein	ja	keine Reaktion
Polyphosphorsäure	-	nein	nein	Zersetzung, grüne Flocken
Polyphosphorsäure	Eisessig (erwärmt)	13%	nein	4 Nebenprodukte
HBF ₄	DCM	nein	ja	keine Reaktion
AlCl ₃	DCM	nein	nein	Zersetzung
HBF ₄	Eisessig	nein	ja	keine Reaktion
SbCl ₃	DCM	Spuren	ja	2 Nebenprodukte
SnCl ₄	DCM (gekocht)	50%	nein	3 Nebenprodukte
SnCl ₄	Chloroform (gekocht)	70%	nein	1 Nebenprodukt

Tabelle 2: Beobachtungen zum qualitativen Screening der säurekatalysierten Zyklisierung von **32**

Diese Testansätze zeigen, dass $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, BBr_3 , Phosphorpentoxid und Polyphosphorsäure bedingt geeignet sind. Die besten Ergebnisse können mit SnCl_4 erreicht werden. SnCl_4 (C, ätzend) hat weiterhin den Vorteil, dass es weniger giftig ist als beispielsweise BBr_3 (T+, sehr giftig; C, ätzend) und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (T, giftig) bzw. BF_3 (T+, sehr giftig; C, ätzend). Die Reaktionstemperatur hat offensichtlich einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Zyklisierung. Führt man die Reaktion beispielsweise in DCM mit SnCl_4 bei 0°C durch, so können nur geringe Mengen **36** isoliert werden. Bei RT erhöht sich die Ausbeute auf ca. 30% und am Siedepunkt bei etwa 40°C erreicht man Ausbeuten um 50%. Nutzt man als Lösungsmittel Chloroform, das erst bei 61°C siedet, so erhält man **36** in einer Ausbeute um 70% bei gleichzeitig deutlich weniger Nebenprodukten. In geringen Mengen konnte als Nebenprodukt 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4-ethoxy-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen **96** isoliert werden. Anscheinend hat das beim Abbruch der Reaktion zugesetzte Ethanol mit Resten der noch nicht zyklisierten kationischen Zwischenstufe reagiert.

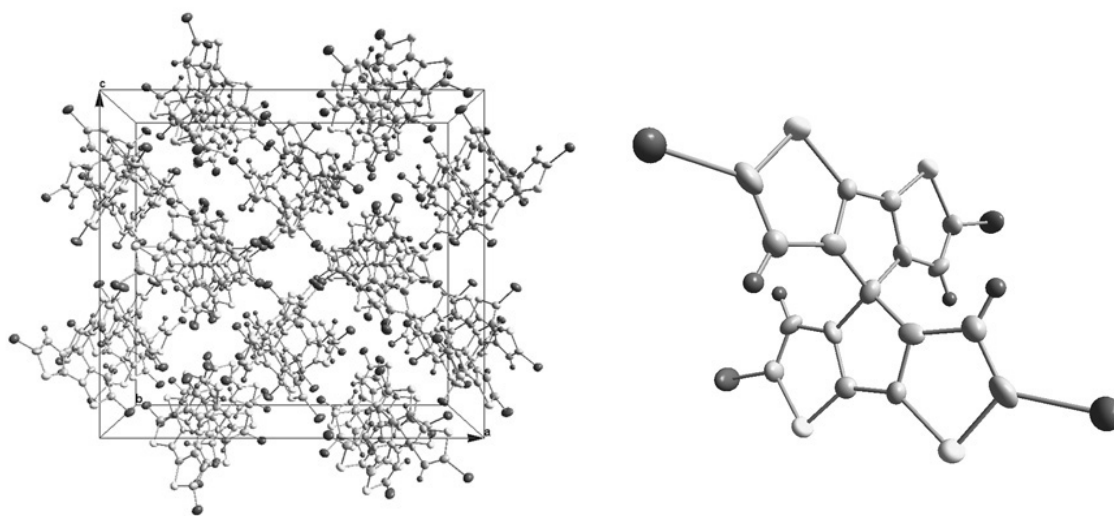


Abbildung 65: Orthorhombische Elementarzelle und Einzelstruktur von 4Br-SCPDT **36** aus der Kristallstrukturmessung

Das Fehlen eines Nebenproduktes aus der Reaktion zwischen Produkt-Spiroverbindung und Edukt-Alkohol zeigt, dass die Herabsetzung der Reaktivität der aktiven endständigen Ringpositionen durch Bromsubstitution unter den gewählten Reaktionsbedingungen sehr gut funktioniert. Stärkere Lewisäuren wie z.B. AlCl_3 könnten dahingegen auch die

endständigen Halogenatome abspalten und so zu vielfältigen Nebenreaktionen führen. Vermutlich kann aus diesem Grund unter Katalyse mit AlCl_3 kein Produkt isoliert werden. **36** kann aus DMSO oder DMF umkristallisiert werden, wobei aus DMF Kristallnadeln ausfallen, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten.

4.4.19 Synthese von SCPDT (**52**) und 4I-SCPDT (**58**)

Ausgehend von **36** kann nun durch Brom-Lithium-Austausch mit BuLi in THF selektiv in der 3,3',6,6'-Position lithiiert werden. Bricht man die Reaktion mit NH_4Cl -Lösung ab, so entsteht das vollständig protonierte 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (SCPDT) **52** in einer Ausbeute von 71%. Kristallisation aus CCl_4 ergibt röntgenstrukturanalytisch charakterisierbare Kristalle. Bricht man die Reaktion hingegen mit I_2 ab, so kann das vierfach iodierte 2,2',6,6'-Tetraiod-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4I-SCPDT) **58** in einer Ausbeute von 73% isoliert werden, welches nach Kristallisation aus CS_2 / n-Hexan ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte (siehe Abbildung 67).

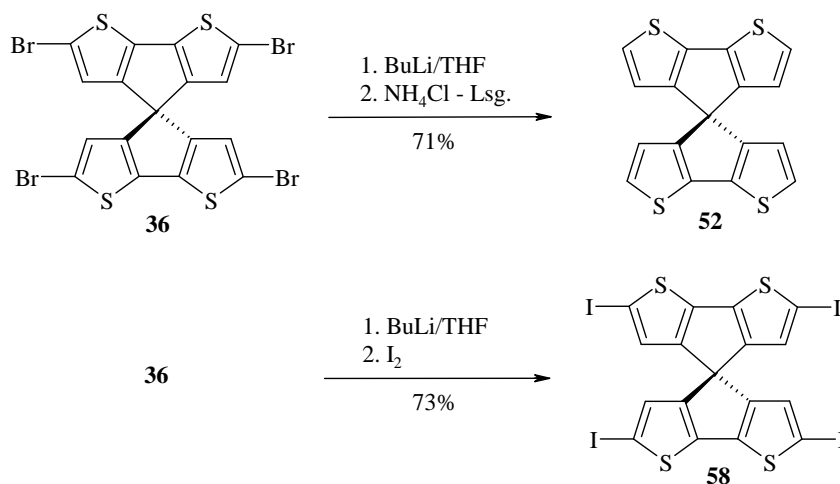


Abbildung 66: Synthese von SCPDT **52** und 4I-SCPDT **58**

Die sehr ähnlichen Ausbeuten weisen darauf hin, dass die Lithiierung der ausbeutebestimmende Schritt bei der Reaktion ist. Auch die bei der Reaktion mit BuLi auftretende Verfärbung der Reaktionslösung von rot-violett nach braun-grau lässt

vermuten, dass es zu Nebenreaktionen während der Lithiierung kommt. Um auszuschließen, dass die Nebenreaktionen durch das Lösungsmittel THF gefördert werden, müsste eine Vergleichsreaktion in Et₂O durchgeführt werden. Leider ist **36** nur in THF ausreichend gut löslich, was die Durchführung der Vergleichsreaktion verhindert.

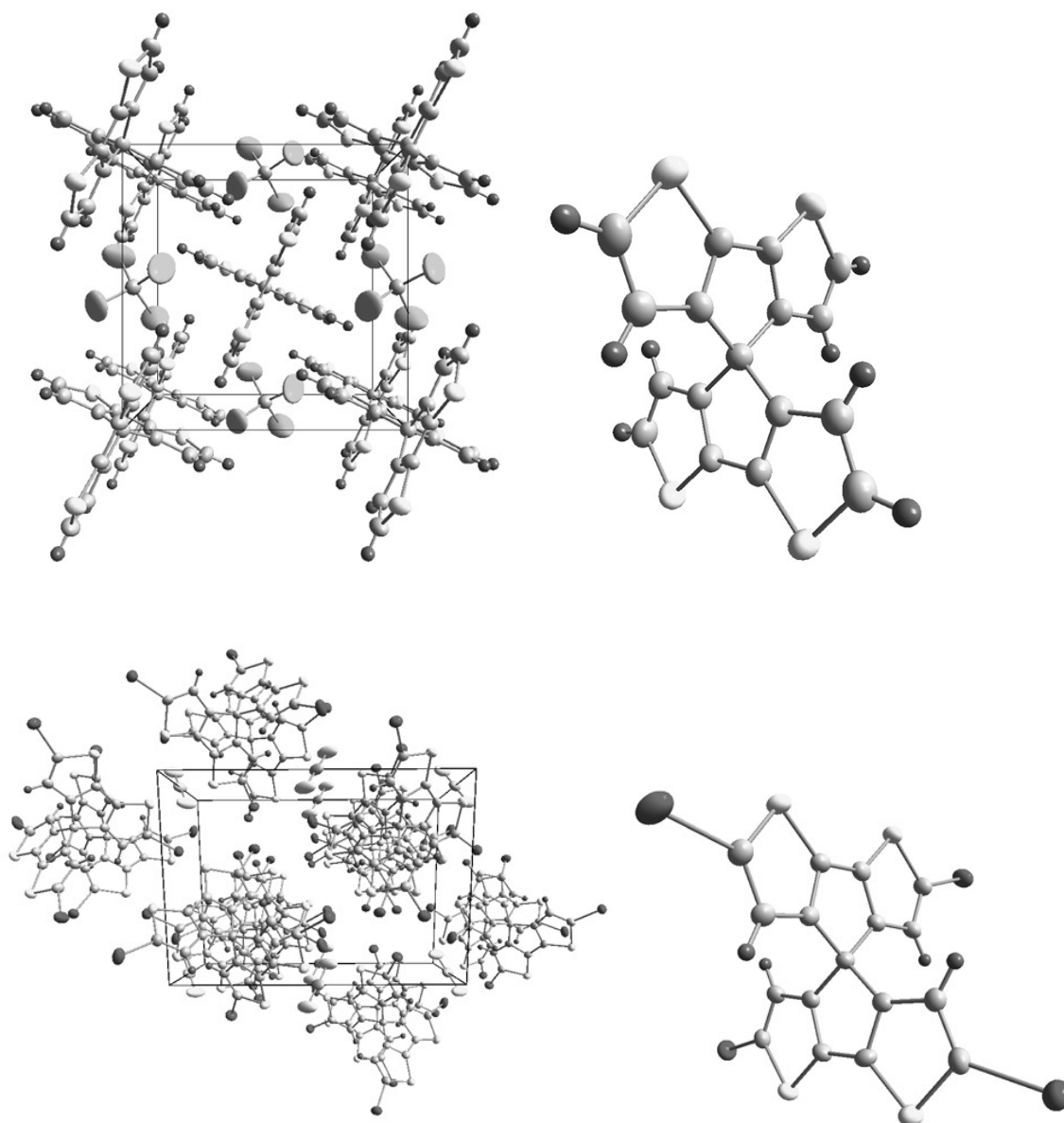


Abbildung 67: oben: Tetragonale Elementarzelle mit eingeschlossenem CCl₄ und Einzelstruktur von SCPDT **52**. unten: Monokline Elementarzelle mit eingeschlossenem DCM und Einzelstruktur von 4I-SCPDT **58**. Die Strukturen stammen aus der Kristallstrukturmessung.

Die iodierter Spiroverbindung **58** könnte bei Synthesen eingesetzt werden, bei denen die bromierte Variante **36** eine nicht ausreichend hohe Aktivität gezeigt hat. **36** und **52** werden

in den weiteren Synthesen als Edukt eingesetzt.

4.5 Synthese der funktionalisierten Spiro-CPDT-Verbindungen

Ausgehend vom vierfach bromierten 4Br-SCPDT **36** soll zunächst durch die Einführung von vier gleichen Substituenten symmetrisch an 2,2',6,6'-Position funktionalisiert werden. Wegen der geringeren Giftigkeit wird die Suzuki-Reaktion als bevorzugte Kupplungsreaktion ausgewählt. Lässt sich die entsprechende Boronsäure nicht darstellen, so werden die analogen Zinnorganyle synthetisiert und die Stille-Reaktion durchgeführt. Zunächst wird versucht, das SCPDT mit Thiophen zu funktionalisieren, um ein Spiroquartherthiophen zu erzeugen.

4.5.1 Synthese von 4T-SCPDT (**61**)

Kommerziell erhältliche 2-Thiophenboronsäure (Sigma-Aldrich) lässt man in THF mit **36**, 10 Mol% Pd(PPh₃)₄ (2,5 Mol% pro Halogen) und K₂CO₃ als Base 6 Stunden lang bei 60°C reagieren.

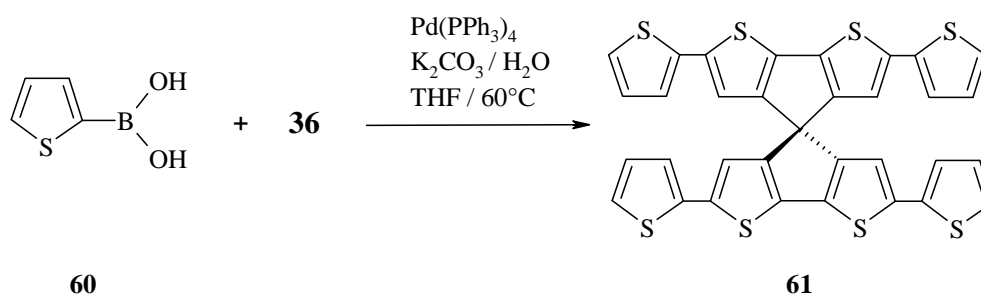


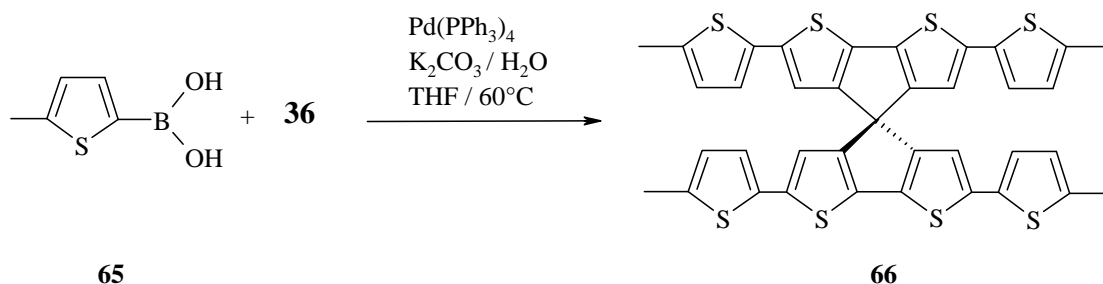
Abbildung 68: Synthese von 4T-SCPDT **61**

Die DC-Kontrolle (Laufmittel: n-Hexan) zeigt 4 Produktflecke, wobei der unterste Fleck hellgelb ist und unter UV-Beleuchtung grün fluoresziert. Der gelbe Fleck wird von der DC-Platte abgekratzt, mit wenig DCM extrahiert und massenspektrometrisch vermessen (APCI, positive Polarisation). Das Massenspektrum zeigt, dass es sich bei dem gelben Fleck um das gewünschte 2,2',6,6'-Tetrakis-(thiophen-2-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-

b:3,4-b`dithiophen] (4T-SCPDT) **61** handelt ($m/z = 669$). Das Produkt scheint sehr empfindlich zu sein, da die gelbe Farbe sowohl auf der DC-Platte als auch in Lösung unter Lichteinwirkung sehr schnell in ein dunkles Braun übergeht. Die weitere DC-Entwicklung solch einer zersetzten Probe zeigt eine Vielzahl diffuser Flecken und einen intensiven Fleck an der Startlinie, was für die Bildung polymerer Produkte spricht. Bei der zum Vergleich durchgeführten DC-Entwicklung auf Alox (Aluminiumoxid) zeigt sich zwar eine etwas geringere Neigung zur Zersetzung, gleichzeitig ist aber auch eine sehr schlechte Trennleistung zu beobachten. Ein weiteres Problem ist die schlechte Löslichkeit von 4T-SCPDT **61** in n-Hexan. Da **61** aber sehr unpolar ist, ist es nicht möglich, den Anteil an löslichkeitssteigerndem DCM übermäßig zu erhöhen, ohne dass sich gleichzeitig die Trennleistung rapide verschlechtert. Der Versuch, das Rohprodukt flashchromatographisch aufzureinigen (n-Hexan/DCM, 6:1), führt zur kompletten Zersetzung. Die Chromatographiesäule wird zuerst grün, was auf die Bildung von Radikationen schließen lässt, gefolgt von einer Braunfärbung, die vermutlich die Bildung von Polymeren anzeigt. Eluiert werden dann nur die offensichtlich weniger reaktiven Nebenprodukte, die nicht weiter untersucht wurden.

4.5.2 Synthese von 4MT-SCPDT (**66**)

Um die aktiven endständigen Ringpositionen des Spiroquaterthiophens zu schützen, ohne gleichzeitig die Eigenschaften des π -Systems allzu stark zu verändern, wird als Kupplungspartner 5-Methylthiophen-2-boronsäure (Sigma-Aldrich) verwendet. Der +I-Effekt der Methyl-Gruppe sollte zwar die Elektronendichte im π -System des Thiophens ein wenig erhöhen, gleichzeitig sollten aber die C-C-Bindungen zwischen Thiophen und den Methyl-Endgruppen deutlich stabiler sein, als die endständigen C-H-Bindungen des nicht substituierten Spiroquaterthiophens. Allerdings ist die 5-Methylthiophen-2-boronsäure **65** deutlich empfindlicher als die Thiophenboronsäure **60**. Bei Temperaturen über 4°C kommt es relativ schnell zu einer Deboronierung. Unter den gleichen Kupplungsbedingungen wie bei 4T-SCPDT **61**, aber mit 40 Mol% Pd(PPh₃)₄ (10 Mol% pro Halogen) ist die Reaktion nach 4 Stunden abgeschlossen.

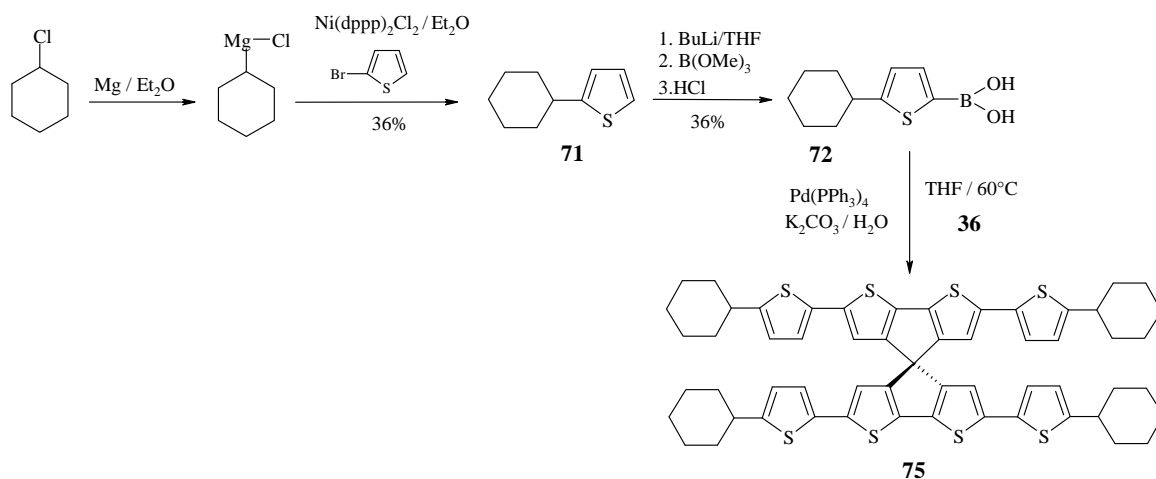
Abbildung 69: Synthese von 4MT-SCPDT **66**

Das DC (Laufmittel: n-Hexan) zeigt hauptsächlich einen gelben Fleck mit einem intensiven braunen Schweif. Der gelbe Fleck wird innerhalb kurzer Zeit braun. Offensichtlich kommt es bei 2,2',6,6'-Tetrakis-(5-methyl-thiophen-2-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4MT-SCPDT) **66** noch deutlich stärker zur Zersetzung auf Kieselgel, als es schon bei 4T-SCPDT **61** der Fall ist. Um die Zersetzung auf der DC-Platte zu vermeiden, wird die Platte in eine Mischung aus Triethylamin/n-Hexan getaucht. Das Triethylamin (TEA) soll die sauren OH-Gruppen des Kieselgels neutralisieren. Eine weitere DC-Entwicklung des Rohproduktes von **66** zeigt dann zwar keine Zersetzung mehr, aber auch eine extrem verschlechterte Trennleistung. Der verbreiterte Fleck wird, wie bereits beschrieben, von der DC-Platte abgekratzt und die Masse bestimmt (APCI, positive Polarisation). Das größte Signal entspricht der Masse von **66** ($m/z = 725$). Des Weiteren sind noch kleinere Signale von Dreifachkupplung (Brom fehlt, $m/z = 629$) und Zweifachkupplung (mit zwei Brom, $m/z = 691$) detektierbar. Aus diesem Grund wird ein Slurry mit TEA angesetzt und eine Flashchromatographie durchgeführt. Wegen der ungenügenden Löslichkeit in n-Hexan wird als Lösungsmittel das ähnlich unpolare Cyclohexan eingesetzt. Dennoch ist die Löslichkeit nicht befriedigend. Wie zu erwarten kommt es auf der Säule zwar nicht mehr zu einer vollständigen Zersetzung, aber auch nicht zu einer passablen Trennung. Auch der Versuch **66** durch Umfällen oder Umkristallisieren zu reinigen bleibt erfolglos. Die Empfindlichkeit der Lösung von 4MT-SCPDT **66** gegenüber Licht ist stärker ausgeprägt als bei 4T-SCPDT **61**. Innerhalb kürzester Zeit können nach Lichteinstrahlung deutlich mehr Flecke mittels DC identifiziert werden als vor dem Kontakt mit Licht. Diese Instabilität führt dazu, dass die Probe nach der Chromatographie und weiteren Aufarbeitung deutlich mehr Nebenprodukte aufweist als vorher. Eine Charakterisierung mittels NMR ist somit nicht möglich.

4.5.3 Synthese von 4CHT-SCPDT (**75**)

Nachdem sich die Methyl-Endgruppen als nicht praktikabel herausgestellt haben, wird ein weiterer Versuch unternommen, ein endgecapptes Spiroquaterthiophen zu synthetisieren, das unter den gegebenen Bedingungen stabil sein sollte und gleichzeitig eine bessere Löslichkeit aufweist. Locklin et. al. zeigen in einer Veröffentlichung¹⁶³ ein α -Quaterthiophen mit sterisch anspruchsvollen Cyclohexyl-Endgruppen, welches ein optimiertes Löslichkeitsverhalten und gute leitende Eigenschaften besitzt. Da 2-Cyclohexylthiophen **71** kommerziell nicht verfügbar ist, wird es nach Anleitung von Locklin über eine nickelkatalysierte Grignard-Reaktion (Kumada-Reaktion) aus 2-Bromthiophen und Chlorcyclohexan unter Katalyse von [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)-dichlorid ($\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$) in mäßiger Ausbeute (36%) erhalten. Die von Locklin angegebene Ausbeute von 53% kann nicht erreicht werden. Allerdings ist **71** relativ flüchtig, womit sich die geringe Ausbeute erklären lässt. Durch Lithiierung von **71** mit BuLi in THF und anschließender Reaktion mit $\text{B}(\text{OMe})_3$ lässt sich die 5-Cyclohexylthiophen-2-yl-boronsäure **72** in einer mäßigen Ausbeute von etwa 36% synthetisieren. Die Boronsäure ist allerdings äußerst instabil. Selbst bei Aufbewahrung unter N_2 bei Temperaturen unterhalb 4°C kommt es schnell zu einer Deboronierung. Vermutlich ist hier die Grenze der Stabilität der Thiophenboronsäuren erreicht und die alternative Synthese der entsprechenden zinnorganischen Verbindung sinnvoller. Nichtsdestotrotz wurde mit **72** und **36** die Suzukikupplung wie bereits bei der Synthese von **66** beschrieben durchgeführt.

¹⁶³ J.Locklin, D.Li, S.C.B.Mansfeld, E.-J.Borkent, H.Meng, R.Advincula, Z.Bao, Chem. Mater. 17, **2005**, 3366-3374


 Abbildung 70: Synthese von 4CHT-SCPDT **75**

Das Rohprodukt zeigt auf unbehandelter DC-Platte bei Entwicklung mit Cyclohexan nur einen braunen Schweif, der Zersetzung anzeigt. Eine weitere Entwicklung auf einer mit TEA imprägnierten DC-Platte offenbart hingegen vier gelbe Flecke. Die beiden mittleren Flecke sind sehr intensiv und werden massenspektrometrisch untersucht (APCI, positive Polarisation). Bei dem oberen Fleck handelt es sich überwiegend um das Produkt aus der dreifachen Kupplung von **72** mit 4Br-SCPDT **36** (mit Brom, $m/z = 912$). Bei dem unteren Fleck handelt es sich um das vierfach gekuppelte Produkt 2,2',6,6'-Tetrakis-(5-cyclohexylthiophen-2-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4CHT-SCPDT) **75** ($m/z = 997$). Durch die sehr gute Löslichkeit des Produktgemisches in Cyclohexan bietet sich die Flashchromatographie mit TEA-neutralisiertem Kieselgel (30 ml TEA pro Liter Laufmittel) an. Die erste Chromatographie ist nicht erfolgreich verlaufen, da der hohe Triethylaminanteil die Trennleistung zu stark verschlechtert, so dass eine NMR-Messung wegen der mangelnden Reinheit der Fraktionen nicht aussagekräftig ist. Bei einer zweiten Flashchromatographie wird deshalb weniger Triethylamin eingesetzt (10 ml TEA pro Liter Laufmittel). Offensichtlich ist aber die TEA-Konzentration nun zu niedrig, was an einer Braunfärbung des Kieselgels deutlich wird. Die Quantität und Reinheit der eluierten Substanzen reicht nun nicht mehr für eine aussagekräftige NMR-Charakterisierung aus. Um auszuschließen, dass Sauerstoff im Lösungsmittel oder im Slurry für die Zersetzung auf der Säule verantwortlich ist, wird mehrfach entgast und mit Stickstoff gespült. Mit den restlichen Fraktionen wird nun eine Testchromatographie ohne TEA unter Stickstoff durchgeführt. Allerdings kommt es schon nach wenigen Zentimetern zu einer vollständigen Zersetzung. Die starke Neigung zur Polymerisation trotz Substitution mit der

sterisch anspruchsvollen Cyclohexyl-Gruppe lässt darauf schließen, dass nicht nur die endständigen Positionen besonders empfänglich für Nebenreaktionen sind.

Die bislang durchgeführten Synthesen zeigen, dass im direkten Vergleich zu den komplett frei drehbaren Quaterthiophenoligomeren durch die bei der Spiroverknüpfung erfolgte Planarisierung der mittleren Dithiopheneinheit eine enorme Aktivitätssteigerung an den äußeren Thiopheneinheiten erreicht wird. Somit ist die Chemie an Spirocyclopentadithiophenen nicht direkt mit der vielfach publizierte Chemie an den nichtverbrückten Oligothiophenen vergleichbar. Die Eigenschaften von überbrückten Cyclopentadithiophenen und Spirocyclopentadithiophenen sollten hingegen deutlich ähnlicher sein. Interessanterweise sind auf diesem Gebiet überwiegend Veröffentlichungen im Polymerbereich erschienen. Das verwundert nach den gemachten Erfahrungen nicht sonderlich, da die planarisierten Dithiophene schon unter moderaten Bedingungen zur Polymerisierung neigen. Nur wenige italienische Arbeitsgruppen um G. Zotti, A. Berlin, S. Destri, T. Benincori, F. Sannicolò und G. Barbarella haben CPDT-Oligomeren entwickelt und charakterisiert.

4.5.4 Synthese von 4PFHT-SCPDT (**87**)

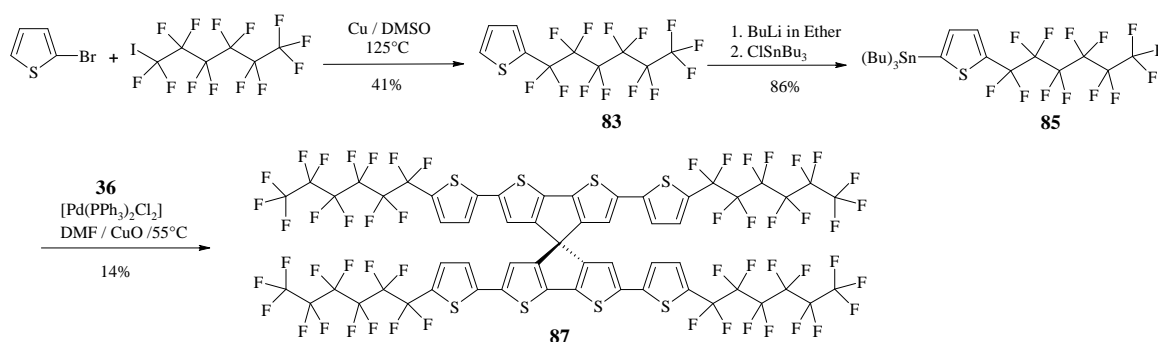
Die durchgeführten Versuche zeigen deutlich, dass ein Endcapping benötigt wird, das entweder in der Lage sein muss, die gebildeten Radikationen zu stabilisieren oder aber die Elektronendichte im π -System zu reduzieren. Im zweiten Fall scheint die Perfluorhexyl-Gruppe ein viel versprechendes Endcapping darzustellen. Facchetti et. al. beschreiben die Synthese von verschiedenen Thiophenoligomeren mit endständigen Perfluorhexyl-Gruppen.^{164,165,166} Diese Oligomeren sind im Vergleich zu ihren nicht perfluorhexyl-substituierten Stammverbindungen deutlich besser reduzierbar, ausgesprochen gut sublimierbar, thermisch erstaunlich stabil und zeigen hohe On/Off-Werte sowie hohe

¹⁶⁴ A.Facchetti, M.-H.Yoon, C.L.Stern, G.R.Hutchison, M.A.Ratner, T.J.Marks *J. Am. Chem. Soc.* **126**, **2004**, 13480-13501

¹⁶⁵ A.Facchetti, M.Mushrush, M.-H.Yoon, G.R.Hutchison, M.A.Ratner, T.J.Marks *J. Am. Chem. Soc.* **126**, **2004**, 13859-13874

¹⁶⁶ A.Facchetti, Y.Deng, A.Wang, Y.Koide, H.Sirringhaus, T.Marks, R.H.Friend, *Angew.Chem.* **112**, **24**, **2000**, 4721-4725

Ladungsträgerbeweglichkeiten im FET-Experiment unter n-Type Bedingungen. Zur Synthese eines Spiroquartherthiophens mit Perfluorhexyl-Endgruppen wird zunächst nach einer Vorschrift von Chen¹⁶⁷ und Facchetti¹⁶⁶ 2-Tridecafluorhexyl-thiophen **83** über eine kupferkatalysierte Kupplung von Tridecafluor-6-iod-hexan mit 2-Bromthiophen in DMSO hergestellt. Die Literaturlausbeute von 45% wird mit 41% nahezu erreicht. Im nächsten Schritt wird nach einer Vorschrift von Facchetti¹⁶⁴ versucht, über direkte Lithiierung von **83** in THF mit nachfolgender Umsetzung mit SnBu₃Cl das Zinnorganyl Tributyl-(5-tridecafluorhexyl-thiophen-2-yl)-zinn **85** darzustellen. Überraschenderweise bildet sich bereits bei Zugabe von BuLi zu **83** ein schwarzes, zähes Öl, das in allen verfügbaren Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Auch die Umkehrung der Zugabe sowie Variation der Reaktionstemperatur ändert nichts am Ergebnis. Erst bei Verwendung von Et₂O anstatt THF gelingt die Reaktion. Die Synthesevorschrift von Facchetti ist somit nicht reproduzierbar. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielte Ausbeute beträgt 88%. Facchetti gibt eine Ausbeute von 94,4% an. Das Zinnorganyl **85** lässt man nun mit 4Br-SCPDT **36** unter Katalyse mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7 Mol% pro Halogen) und CuO (1 Äquivalent pro Brom) in DMF bei 55°C reagieren. Das CuO fungiert bei dieser Reaktion als Cokatalysator, der die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Ausbeute deutlich erhöhen soll.¹⁶⁸

Abbildung 71: Synthese von **87**

Homogekuppeltes **85** lässt sich durch Eingießen der Rohproduktmischung in heißes Ethanol relativ gut abtrennen. Das Dimer von **85** bleibt größtenteils im heißen Ethanol gelöst, so dass das Produkt 2,2',6,6'-Tetrakis-(5-tridecafluorhexyl-thiophen-2-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4PFHT-SCPDT) **87** abgesaugt werden kann.

¹⁶⁷ G.J.Chen, J. Fluor. Chem. 46, 1, **1990**, 137-159

¹⁶⁸ S.Gronowitz, P.Björk, J.Malm, A.-B.Hörnfeldt, J. Organomet. Chem. 460, **1993**, 127

Die Dünnschichtchromatographie des RP mit n-Hexan zeigt einen zitronengelben Fleck mit grüner Fluoreszenz im unteren Drittel der DC-Platte. Neben einem großen Fleck an der Grundlinie sind weitere 5 Flecke erkennbar. Glücklicherweise ist **87** im Kontakt mit Kieselgel im Gegensatz zu den anderen Spiroquaterthiophenen bemerkenswert stabil, so dass ein Behandeln des Kieselgels mit TEA nicht notwendig ist. Einen Teil der Verunreinigungen kann man durch Vakuumsublimation bei 140°C und $4 \cdot 10^{-7}$ mbar entfernen. Überraschenderweise fängt **87** bei etwa 155°C und $4 \cdot 10^{-7}$ mbar selbst an zu sublimieren. Für eine Substanz mit einer Molmasse von 1941 g/mol ist dies erstaunlich. Allerdings sublimiert die Substanz nur sehr langsam, weshalb unter den gegebenen Sublimationsbedingungen keine ausreichend große Menge aufgereinigt werden kann. Da das so vorgereinigte Produkt weder in n-Hexan noch in Cyclohexan ausreichend löslich ist, wird eine Flashchromatographie mit Methylcyclohexan durchgeführt. Da die Trennung mit Methylcyclohexan aber deutlich schlechter erfolgt als mit n-Hexan, muss die Chromatographie mehrfach durchgeführt werden, was einen negativen Einfluss auf die Ausbeute hat. Schlussendlich kann 4PFHT-SCPDT **87** als helloranges Pulver mit einer Ausbeute von 14% erhalten werden. Die Löslichkeit ist nur in heißem Methylcyclohexan und in heißem THF einigermaßen gut. Beim Verdampfen des THF bilden sich dünne Filme aus, die auch nach längerem Aufbewahren bei RT nicht rekristallisieren.

4.5.5 Synthese von 4P-SCPDT (**79**)

Wie bereits erwähnt, wird ein Endcapping benötigt, das entweder in der Lage sein muss, Radikationen zu stabilisieren oder aber die Elektronendichte im π -System zu reduzieren. Im ersten Fall bietet sich die Phenyl-Gruppe als Endcapping an, da Ladungen im Gegensatz zum Thiophen nicht so stark an bestimmten Stellen lokalisiert sind. Außerdem führt die im Vergleich zum Thiophen höhere Resonanzstabilisierung zu einer geringeren Reaktivität und somit zu einer erhöhten Oxidationsstabilität. Die phenylsubstituierten Spirocyclopentadithiophene lassen sich dann auch sehr schön mit den analogen Spirobifluorenen vergleichen. Das entsprechende spirobifluorenanaloge Molekül ist Spiroquaterphenyl (Spiro4 Φ).

Zur Synthese von 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen]

(4P-SCPDT) **79** wird über eine Suzuki-Kupplung die kommerziell erhältliche Phenylboronsäure (Sigma-Aldrich) mit 4Br-SCPDT **36** zur Reaktion gebracht. Dabei werden 10 Mol% Pd(PPh₃)₄ pro Kupplung eingesetzt.

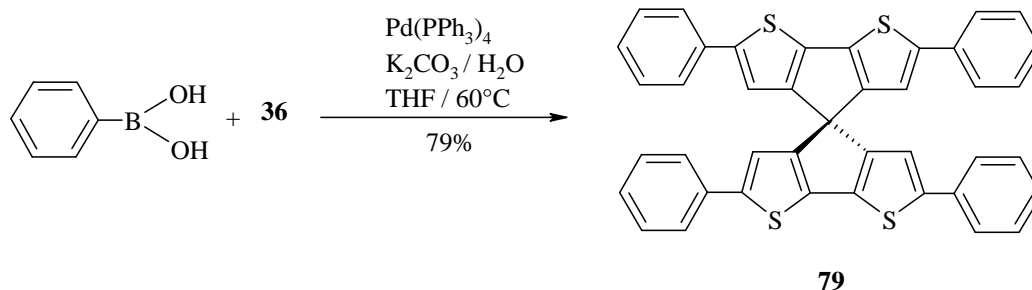


Abbildung 72: Synthese von 4P-SCPDT **79**

Nach etwa 6 Stunden ist die Reaktion beendet und das DC zeigt bei Entwicklung mit n-Hexan im unteren Drittel der Platte einen intensiven gelben Fleck mit blauer Fluoreszenz, der sich allerdings nach einiger Zeit braun färbt. Offensichtlich ist **79** doch nicht ganz so stabil auf Kieselgel wie erhofft.

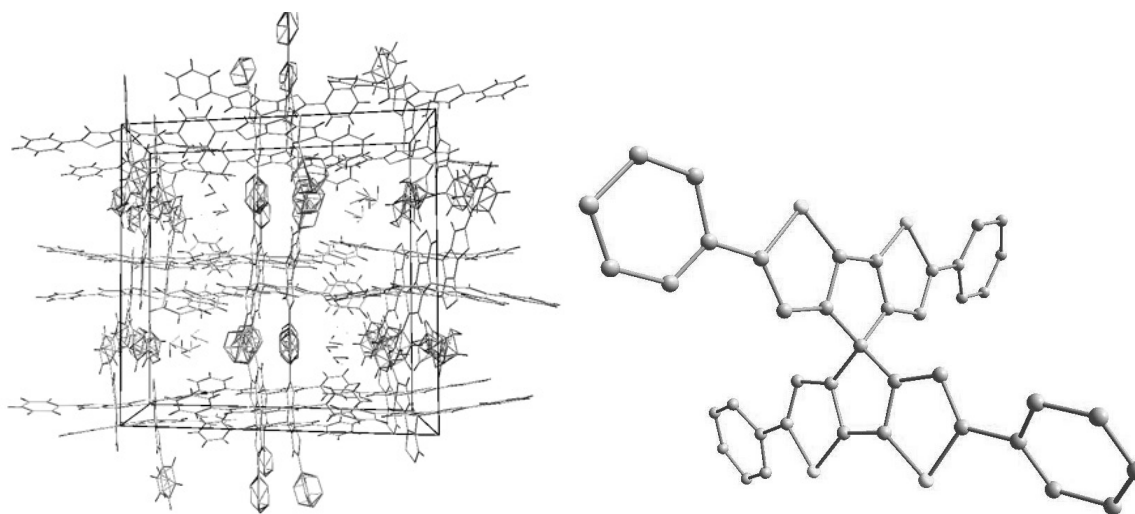


Abbildung 73: Monokline Elementarzelle und Struktur von 4P-SCPDT **79** aus der Kristallstrukturmessung. Die größten Hohlräume in der Kristallstruktur haben einen Durchmesser von ca. 9 Å. Das Lösungsmittel (DMSO) kann nicht verfeinert abgebildet werden. Die Phenylringe sind in Bezug zur Ebene der jeweiligen CPDT-Hälfte um 20° bis 30° verdreht.

Für die Chromatographie wird deshalb der Slurry mit TEA behandelt. Da sich nur sehr wenig Nebenprodukte gebildet haben, reicht eine Chromatographie über eine kurze

Kieselgelsäule (Batchsäulung) zur Reinigung aus. Das RP ist nur minimal in n-Hexan löslich, aus diesem Grund wird die Chromatographie mit heißem Cyclohexan durchgeführt. Wichtig ist, dass beständig mit heißem Cyclohexan eluiert wird, damit das Produkt nicht in der Säule auskristallisiert. Die Produktfraktionen werden stark eingengt und in den Kühlschrank gestellt, wo das Produkt als hellgelbes, feines Pulver ausfällt. Es wird eine Ausbeute von 79% erzielt. Durch Lösen in heißem DMSO und langsames Auskristallisieren im Wärmeschrank bei 50°C lassen sich brauchbare Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erzeugen.

4.5.6 Synthese von 4BP-SCPDT (**81**)

Die Synthese des zu Spirosexiphenyl (Spiro6 Φ) analogen 2,2',6,6'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4BP-SCPDT) **81** erfolgt analog zur Synthese von **79** durch Suzukikupplung der kommerziell erhältlichen Biphenyl-4-ylboronsäure (Sigma Aldrich) mit 4Br-SCPDT **36**.

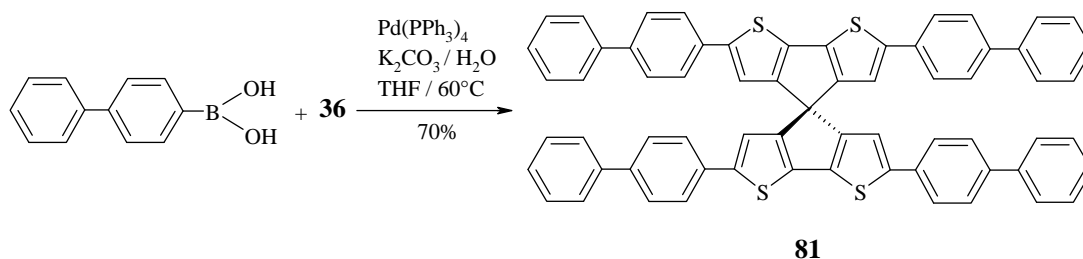


Abbildung 74: Synthese von **81**

Nach etwa 5 Stunden ist die Reaktion beendet und das DC (Laufmittel Cyclohexan / DCM, 9:1) zeigt einen gelben Hauptfleck mit grüner Fluoreszenz. Über dem Hauptfleck befinden sich noch einige schwache gelbe Flecke mit grüner Fluoreszenz, bei denen es sich wahrscheinlich um geringe Mengen teilgekuppelte Produkte handelt. Die gelbe Farbe des Hauptfleckes bleibt über einen relativ langen Zeitraum bestehen, was darauf hinweist, dass 4BP-SCPDT **81** in Kontakt mit Kieselgel stabiler ist als 4P-SCPDT **79**. Wegen der Schwerlöslichkeit von **81** in den meisten unpolaren Lösungsmitteln, ist die Aufreinigung auf chromatographischem Weg problematisch. Glücklicherweise stellt sich nach

Überprüfung aller verfügbaren Lösungsmittel CS₂ als sehr gut geeignet heraus. Die Löslichkeit von **81** in CS₂ ist hervorragend und polarere Verunreinigungen lassen sich chromatographisch sehr einfach abtrennen. Nach dem Abziehen des CS₂ bildet sich ein klarer amorpher Film, der auch nach mehreren Tagen nicht rekristallisiert. Der amorphe Film ist sehr gut in DCM löslich, wobei allerdings schon nach kurzer Zeit **81** als gelbes Pulver sehr fein verteilt aus der Lösung ausfällt. Durch diese Variante der Umfällung können die teilgekuppelten Verunreinigungen sehr gut entfernt und 4BP-SCPDT **81** in hoher Reinheit in einer Ausbeute von 70% isoliert werden.

4.5.7 Versuche zur Synthese von 4DPA-SCPDT (**110**)

Wie in Kapitel 3.2 bereits erwähnt, zeichnen sich Arylamine durch ihre hervorragenden lochleitenden Eigenschaften bei gleichzeitig hoher Stabilität aus. Ein zu Spiro-TAD (siehe Abbildung 13) analoges SCPDT sollte im direkten Vergleich noch deutlich leichter oxidierbar sein und auf Grund der vergleichbaren Molmasse ebenfalls aufdampfbar sein.

Zur Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(N,N-diphenylamino)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4DPA-SCPDT) **110** wird die Hartwig-Buchwald-Kupplung genutzt (siehe Kapitel 4.1.3). Man bringt in Toluol 4Br-SCPDT **36** und Diphenylamin unter Katalyse von Palladium(II)acetat (5 Mol% pro Brom), Tri-*t*-butylphosphin und Natrium-*tert*-butylat zur Reaktion. Nach drei Stunden ist im DC kein Edukt mehr nachweisbar. Bei der Aufarbeitung kann allerdings nur ein polarer, brauner undefinierbarer Rückstand abgetrennt werden. Von dem eingesetzten Diphenylamin werden 72% zurückgewonnen. Das weist darauf hin, dass es nur sehr begrenzt zu einer Reaktion gekommen sein kann und dass das Produkt unter diesen Bedingungen anderweitig abreagiert hat.

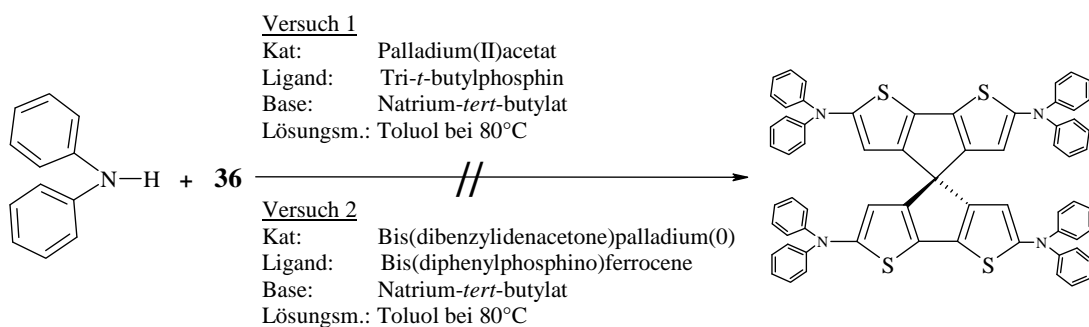


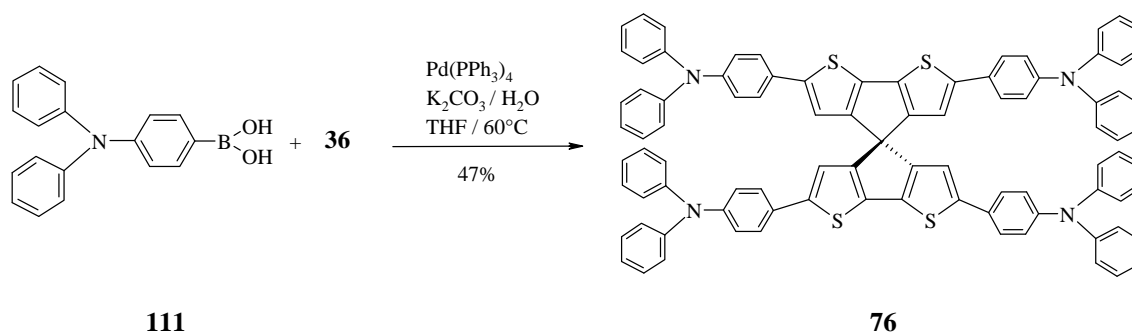
Abbildung 75: Versuche zur Synthese von 110

Die Reaktion wird nochmals mit einem anderen Katalysatorsystem durchgeführt. Zum Einsatz kommt Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (10 Mol% pro Halogen), Bis(diphenylphosphino)ferrocene und Natrium-*tert*-butylat. Auch bei diesem Versuch ist kein Produkt isolierbar. Wie im ersten Versuch hat sich das 4Br-SCPDT **36** komplett zersetzt. Es können über 90% des eingesetzten Diphenylamins zurückgewonnen werden.

4.5.8 Synthese von 4DPAP-SCPDT (**76**)

Da die direkte Anbringung von Diphenylamino-Gruppen an das SCPDT nicht möglich ist, wird nun 4-(Diphenylamino)-phenylboronsäure **111** über eine Suzukikupplung mit 4Br-SCPDT **36** umgesetzt. Die Boronsäure **111** wurde bereits von Robert Pudzich beschrieben.¹⁶⁹ Als Produkt der Synthese entsteht das vierfach triphenylaminsubstituierte SCPDT 2,2',6,6'-Tetrakis-(N,N-diphenyl-4-aminophenyl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4DPAP-SCPDT) **76**, das einem um vier Diphenylamino-Gruppen verlängerten 4P-SCPDT **79** entspricht.

¹⁶⁹ R.Pudzich, J.Salbeck, Synthetic Metals 138, **2003**, 21-31

Abbildung 76: Synthese von 4DPAP-SCPDT **76**

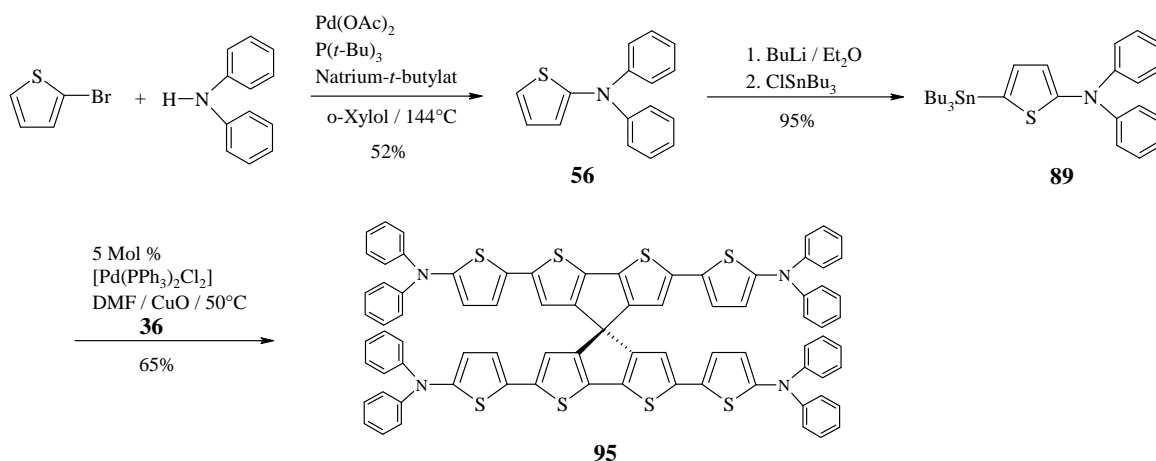
Für die Synthese werden 40 Mol% (10 Mol% pro Kupplung) des Katalysators $\text{Pd(PPh}_3)_4$ eingesetzt. Nach 6 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen. Um das bei der Reaktion durch Homokupplung der Boronsäure entstandene TAD zu entfernen, wird das RP in DCM gelöst und in heißes Ethanol eingetropft. Das TAD bleibt im heißen Ethanol gelöst, wohingegen das Produkt und andere Nebenprodukte ausfallen und abgesaugt werden können. Eine DC-Entwicklung mit DCM / n-Hexan (1:2) zeigt 6 Flecke, wobei der deutlichste Fleck eine intensiv gelbe Farbe besitzt, eine grüne Fluoreszenz zeigt und einen intensiven braunen Schweif bis zur Grundlinie zieht. Offensichtlich ist 4DPAP-SCPDT **76** ebenfalls instabil auf Kieselgel. Aus diesem Grund wird untersucht, ab welchem Triethylamin- / Kieselgelverhältnis es zu keiner Zersetzung mehr kommt. Als optimale Mischung konnte 8,75 ml TEA pro 100 g Kieselgel ermittelt werden. Im Rahmen der bereits durchgeführten Versuche hat sich gezeigt, dass die im Laufmittel gelöste Menge an TEA einen starken Einfluss auf die Polarität des Eluenten und somit auf die Trennleistung hat. Aus diesem Grund wird nun durch Entwicklung des RP auf einer TEA-imprägnierten DC-Platte das Laufmittel (Cyclohexan) so lange durch Zugabe von TEA in der Polarität optimiert, bis ein R_f -Wert von etwa 0,4 erreicht wird. Mit dem so optimierten Chromatographiesystem wird nun eine Flashchromatographie durchgeführt. Neben dem Produkt **76** wird noch eine blau fluoreszierende Verbindung eluiert, die den gleichen R_f -Wert besitzt. Durch neunmaliges Umfällen aus heißem Ethanol und anschließender Sublimation bei 170°C und 10^{-2} mbar kann das Nebenprodukt allerdings nur teilweise entfernt werden, so dass 4DPAP-SCPDT **76** nur bis zu einer Reinheit von etwa 95% aufgereinigt werden kann. Die gute Löslichkeit verhindert ein Umfällen aus DCM, wie es bereits bei 4BP-SCPDT **81** beschrieben wurde.

4.5.9 Synthese von 4DPAT-SCPDT (**95**)

Eine weitere Variante um Diphenylamin mit SCPDT zu verknüpfen, ist die Verwendung von Thiophen als Spacer. Das Zielmolekül 2,2',6,6'-Tetrakis-(2-(N,N-diphenylamino)-thiophen-5-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4DPAT-SCPDT) **95** entspricht dann einem um vier Diphenylamino-Gruppen verlängerten Spiroquaterthiophen 4T-SCPDT **61**. Eine strukturell ähnliches, wenn auch nicht verbrücktes Molekül ist das BMA-2T von Shirota (Abbildung 13). Das benötigte Diphenyl-(5-tributylstannanylthiophen-2-yl)-amin **89** kann über eine zweistufige Synthese hergestellt werden. Zunächst wird über eine Hartwig-Buchwald-Reaktion 3-Bromthiophen mit Diphenylamin nach einer Vorschrift von Wu¹⁷⁰ und Bedworth¹⁷¹ zu Diphenylthiophen-2-yl-amin **56** in einer Ausbeute von 52% umgesetzt. Die erreichte Ausbeute liegt zwischen dem von Wu (65%) und dem von Bedworth (40%) angegebenen Wert. Im nächsten Schritt wird **56** selektiv in 5-Position mit BuLi lithiiert und dann mit Tributylzinnchlorid zur Reaktion gebracht. Das Produkt der Reaktion ist Diphenyl-(5-tributylstannanylthiophen-2-yl)-amin **89**, das in einer sehr guten Ausbeute von 96% isoliert werden kann. Wu und Bedworth geben eine quantitative Umsetzung an, reinigen das Produkt allerdings nicht weiter auf, sondern setzen das Rohprodukt für die weiteren Synthesen ein. Eigene Versuche zur Aufreinigung ergeben, dass die Tributylzinn-Gruppe bei Kontakt mit Kieselgel vollständig abgespalten wird. Wird das Kieselgel vorher aber mit TEA behandelt, so ist eine chromatographische Aufreinigung ohne Zersetzung möglich. Versuche, aus **56** die entsprechende Boronsäure bzw. den Boronsäureester herzustellen, verliefen erfolglos. Das Zinnorganyl **89** lässt man nun unter den Bedingungen der Stillreaktion mit 4Br-SCPDT **36** zu 4DPAT-SCPDT **95** reagieren.

¹⁷⁰ I.-Y.Wu, J.T.Lin, Y.-T.Tao, E.Balasubramaniam, Y.Z.Su, C.-W.Ko, Chem. Mater. 13, **2001**, 2626-2631

¹⁷¹ P.V.Bedworth, Y.Cai, A.Jen, S.R.Marder, J. Org. Chem. 61, **1996**, 2242-2246

Abbildung 77: Synthese von 4DPAT-SCPDT **95**

Für die Reaktion werden 20 Mol% (5 Mol% pro Halogen) $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ eingesetzt. Nach etwa 7 Stunden ist die Reaktion beendet. Wie bei der Synthese von **76** beschrieben, gießt man die Reaktionsmischung in heißes Ethanol und filtriert heiß ab, um homgekuppeltes **89** abzutrennen. Die DC-Entwicklung mit DCM / n-Hexan (2:3) zeigt neben vier kleineren Flecken einen intensiv gelb-orangefarbenen Fleck in der Mitte der DC-Platte. Allerdings zeigt ein intensiver brauner Schweif bis zur Basislinie Zersetzung an. Auf einer TEA-imprägnierten DC-Platte kommt es nicht mehr zur Zersetzung. Die sehr gute Löslichkeit des Produktes in CS_2 wird dazu genutzt, um über eine Batchchromatographie mit TAE-imprägniertem Kieselgel die polaren Verunreinigungen sowie das CuO abzutrennen. Nach dem Abziehen des CS_2 bleibt ein rotes Glas zurück, das sich recht gut in Cyclohexan löst. Aus diesem Grund wird, wie schon bei der Aufreinigung von **76** beschrieben, eine Flashchromatographie mit TEA-behandeltem Kieselgel (8,75 ml TEA pro 100 g Kieselgel) und Cyclohexan / Triethylamin durchgeführt. Wichtig ist, dass die Säule im oberen Bereich mit einem Warmluftgebläse erwärmt wird, damit **95** nicht auskristallisiert (den Siedepunkt des Laufmittels beachten!). Weiterhin ist es sinnvoll, das RP in kochendem Methylcyclohexan zu lösen und heiß auf die Säule aufzubringen, da das Produkt aus Methylcyclohexan nicht so schnell ausfällt. Als Laufmittel wird allerdings Cyclohexan / TEA benutzt, weil sich mit diesem System eine bessere Trennwirkung ergibt. Die Einstellung der Polarität des Lösungsmittels durch Zugabe von TEA wurde bereits bei der Synthese von 4DPAP-SCPDT **76** beschrieben. Die im Vergleich zu **76** deutlich schlechtere Löslichkeit in DCM wird nun ausgenutzt, um das chromatographisch abgetrennte Produkt noch weiter aufzureinigen. Löst man **95** in CS_2 und zieht das Lösungsmittel wieder ab, so

entsteht ein rötliches Glas, das sich sehr gut in DCM löst. Nach kurzer Zeit fällt 4DPAT-SCPDT **95** in sehr hoher Reinheit aus dem DCM aus und kann abgesaugt werden (analoge Vorgehensweise zum Umfällen wie bei 4BP-SCPDT **81**). Eine Ausbeute von 65% wird erhalten.

4.5.10 Synthese von 2TCV-SCPDT (**90f**)

Unsubstituierte Thiophene sind bekanntermaßen leicht oxidierbar. Die Reduzierbarkeit ist vergleichbar schlecht, da Thiophen wegen des Elektronenreichtums wenig Bestrebungen zeigt, weitere Elektronen aufzunehmen. Bringt man hingegen Endgruppen an, die die Elektronendichte im Thiophen verringern, so wird es deutlich einfacher, Elektronen zu injizieren. Dieses Konzept wurde schon bei der Synthese von 4PFH-SCPDT **87** durch Anbringung von Polyfluoralkylketten verfolgt. Ist der Substituent dann auch noch in der Lage, selber reversibel Elektronen aufzunehmen und zu delokalisieren, könnten die Eigenschaften der resultierenden Spiroverbindung bezüglich der Reduktion noch weiter optimiert werden können. Ein Substituent, der diese Voraussetzungen erfüllt, ist die Tricyanovinyl-Endgruppe (TCV), die bereits erfolgreich an Thiophenen ausprobiert wurde (siehe TCV3T in Abbildung 15) und darüber hinaus auch noch für sehr hohe Elektronenmobilitäten sorgt.^{65,172}

Für die Kupplung von kommerziell erhältlichem Tetracyanovinyl an Thiophene existieren zwei einfache Synthesewege. Über Lithiierung des Thiophens und Reaktion mit Tetracyanovinyl lassen sich mehrfach TCV substituierte Thiophene erzeugen. Die Ausbeuten sind jedoch sehr niedrig.^{65,173} Der Versuch 4Br-SCPDT **36** nach vierfacher Lithiierung mit BuLi in THF vierfach mit Tetracyanovinyl zur Reaktion zu bringen, ergibt dann auch nur ein Multikomponentengemisch, dessen Hauptkomponente aus der Zweifachkupplung 4,4'-Spirobi(cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,2'-diyl)-bis-3-(2-cyano-but-2-enedinitril) (2TCV-SCPDT) **90f** besteht. Vermutlich wird die Elektronendichte in der entsprechenden Spirohälfte bereits durch die Anbringung einer

¹⁷² J.Casado, M.C.R.Delgado, M.C.R.Merchán, V.Hernández, J.T. L.Navarrete, T.M.Pappenfus, N.Williams, W.J.Stegner, J.C.Johnson, B.A.Edlund, D.E.Janzen, K.R.Mann, J.Orduña, B.Villacampa, Chem. Eur. J. 12, **2006**, 5458-5470

¹⁷³ T.M.Pappenfus, M.W.Burand, D.E.Janzen, K.R.Mann, Org. Lett. 5, **2003**, 1535-1538

TCV-Gruppe soweit erniedrigt, dass es nicht zu einer zweiten Kupplung in der gleichen Spirohälfte kommt. **90f** kann aber deutlich einfacher und sehr selektiv durch direkte Reaktion von SCPDT **52** mit einem Überschuss Tetracyanovinylen in trockenem DMF bei 80°C in einer guten Ausbeute von 87% dargestellt werden. Eine ähnliche Reaktion wurde von Ohshita und Kunai¹⁷⁴ bei dem siliziumüberbrückten 2,2'-Dithiophen durchgeführt. Hierbei wurde ebenfalls eine Ausbeute in Höhe von 85% erreicht, wengleich nur eine Einfachkupplung durchgeführt wurde.

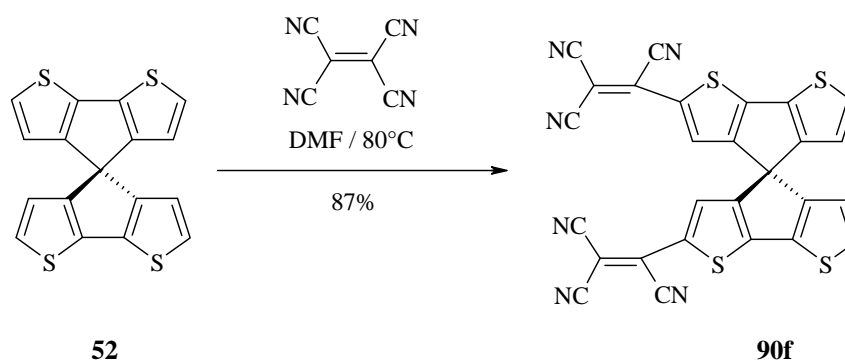


Abbildung 78: Synthese von 2TCV-SCPDT **90f** (es ist nur ein Enantiomer abgebildet)

Nach etwa zwei Stunden bei 40°C zeigt eine Entwicklung des RP auf einer DC-Platte (Laufmittel: DCM) zwei etwa gleich große violette Flecke. Nach weiteren 4 Stunden bei 80°C ist der obere Fleck nur noch schwach erkennbar und der untere sehr intensiv. Mittels Flashchromatographie ist es möglich, die beiden Substanzen zu separieren. Bei der unpolareren Substanz, die nur in sehr geringer Menge entstanden ist, handelt es sich um das einfach gekuppelte 4,4'-Spirobi(cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-3-(2-cyano-but-2-enedinitril) **90e**. Sowohl **90e** als auch **90f** sind auf Kieselgel sehr stabil. Es kommt zu keinerlei Zersetzungen. Bringt man **90f** hingegen mit Triethylamin in Kontakt, so kommt es zu einer spontanen Entfärbung. Auch bei Kontakt zu TMEDA sowie im KOH-Bad (Isopropanol / KOH) verschwindet die violette Farbe sofort. Offensichtlich ist das Produkt sehr basenlabil. Löst man 2TCV-SCPDT **90f** in wenig heißem DCM und lässt das Lösungsmittel dann sehr langsam verdunsten, bilden sich schwarzviolette Kristalle mit metallischem Glanz, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind.

¹⁷⁴ J.Ohshita, K.-H.Lee, M.Hashimoto, Y.Kunugi, Y.Harima, K.Yamashita, A.Kunai, Org. Lett. 4, **2002**, 1891-1894

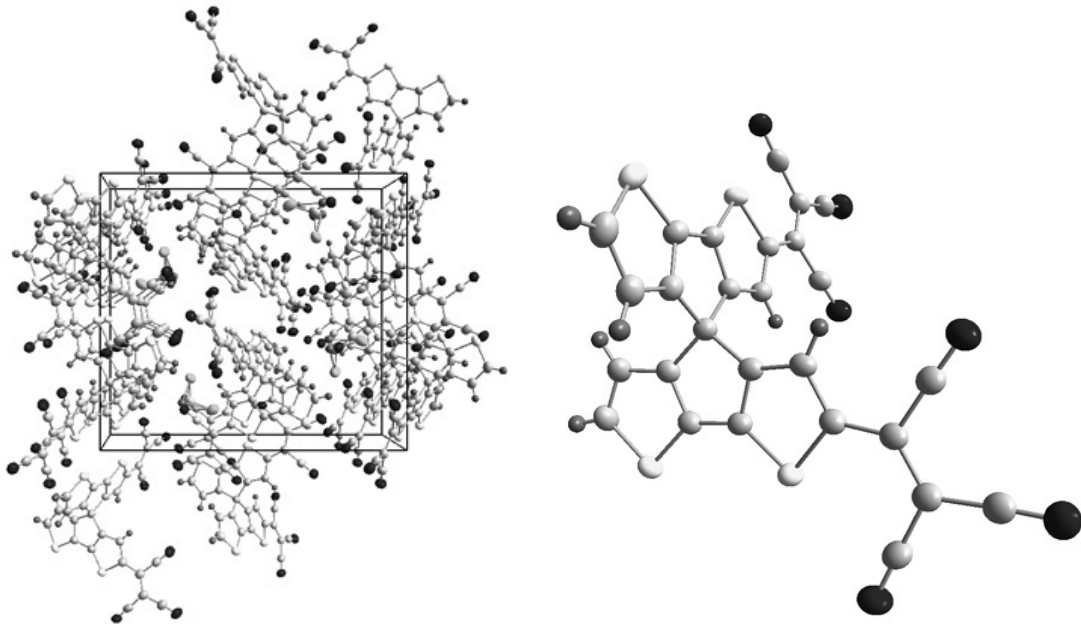


Abbildung 79: Monokline Elementarzelle mit Lösungsmittel (DCM) und Einzelstruktur von 2TCV-SCPDT **90f** aus der Kristallstrukturmessung

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Spektroskopische Charakterisierung

Wie bereits in Kapitel 3.5 angesprochen, können durch die spektroskopische Charakterisierung der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften Aussagen über Unterschiede der Gleichgewichtsgeometrien des angeregten und des Grundzustandes, das optische HOMO-LUMO-Gap (Abstand zwischen HOMO und LUMO) und die Lebensdauer des angeregten Zustandes gewonnen werden. Die im Folgenden charakterisierten Verbindungen wurden in DCM (spektroskopische Qualität) bei einer Konzentration von 10^{-6} Mol·L⁻¹ vermessen, um Konzentrationsquenching bei den Fluoreszenzmessungen zu vermeiden.

5.1.1 Ergebnisse von SCPDT (**52**)

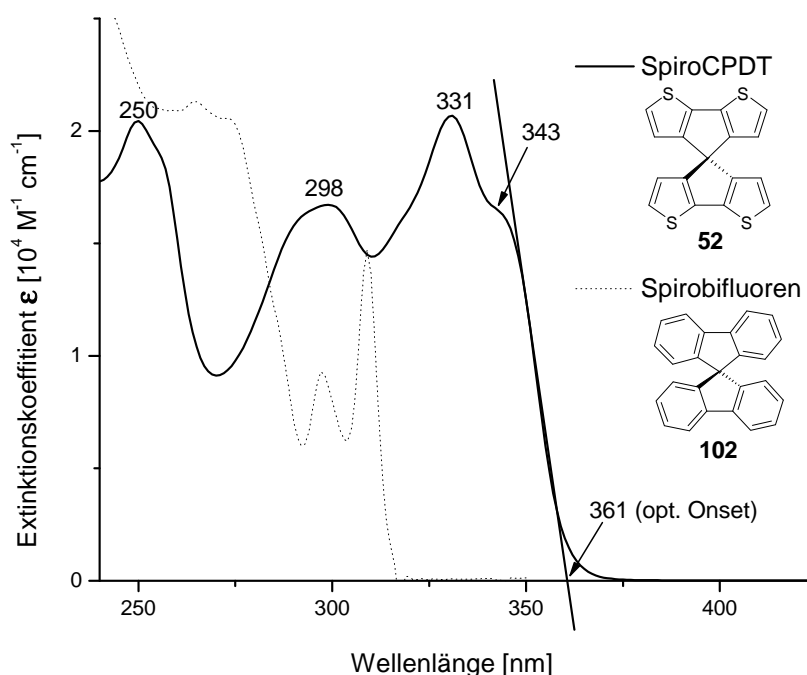


Abbildung 80: Absorptionsspektren von **52** und **102**. Exemplarische Bestimmung des optischen Onset.

Abbildung 80 zeigt das Absorptionsspektrum von **52**. Die stark verbreiterten Banden zeigen Maxima bei 250 nm, 298 nm und 331 nm mit einer Schulter bei 343 nm. Es könnte

sein, dass es sich bei dem Signal bei 250 nm (Onset bei 274 nm \approx 4,53 eV) bereits um den $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang handelt. Exemplarisch ist an den Wendepunkt der abfallenden Flanke der längstwelligsten Absorption eine Tangente gezeichnet. Der Schnittpunkt mit der Abszisse wird optisches Onset (λ_{Onset}) genannt und entspricht der Energie zwischen HOMO und LUMO. Durch Umrechnung erhält man die Energie des optischen HOMO-LUMO-Gaps E_g^{opt} . Aus $E = h \cdot c / \lambda$ folgt E_g^{opt} [eV] = 1240 / λ_{Onset} [nm]. Setzt man nun den Wert des graphisch ermittelten optischen Onset in diese Gleichung ein, so ergibt sich für das optische HOMO-LUMO-Gap ein Wert von 3,44 eV.

Eine kürzlich erschienene theoretische Arbeit¹⁷⁵ beschäftigt sich unter anderem mit der Berechnung der Energie des HOMO-LUMO-Gap von **52** über zeitaufgelöste Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT). Die Berechnungen führen zu dem Ergebnis, dass der HOMO \rightarrow LUMO Übergang einer Energie von 3,38 eV entspricht. Dieser Wert weicht nur um 0,06 eV von dem über das optische Onset ermittelten HOMO-LUMO-Gap ab. Umgekehrt betrachtet wäre der berechnete λ_{Onset} bei 367 nm zu erwarten, was dem ermittelten λ_{Onset} von 361 nm sehr nahe kommt. Die Veröffentlichung sagt allerdings ebenfalls voraus, dass der intensivste Übergang nicht der HOMO \rightarrow LUMO Übergang, sondern der HOMO-1 \rightarrow LUMO Übergang sei. Begründet wird diese Vorhersage damit, dass die Doppelbindungen im HOMO-1 stärker miteinander wechselwirken, als im HOMO. Für den HOMO-1 \rightarrow LUMO Übergang wurde eine Energie von 3,96 eV berechnet, was einem optischen Onset von 313 nm entspräche. Dementsprechend sollte das Maximum der intensivsten Absorption ein wenig zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben zu finden sein. In der Tat könnte es sich bei dem breiten Signal bei 298 nm um diesen Übergang handeln. Allerdings ist das Maximum bei 298 nm nicht das intensivste im Spektrum. Man sollte aber bedenken, dass bei DFT-Berechnungen Moleküle im Vakuum simuliert werden und somit in der Veröffentlichung vermutlich keine Lösungsmittelleffekte berücksichtigt wurden.

Zum Vergleich ist in Abbildung 80 zusätzlich das Absorptionsspektrum von Spirobifluoren **102** eingezeichnet. Es zeigt sich eine im Vergleich zu **52** hypsochrome Verschiebung der Absorption um etwa 45 nm. Das optische Onset von **102** kann bei 316 nm lokalisiert werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 3,92 eV entspricht. Somit ist das

¹⁷⁵ S.Y.Yang, Y.H.Kan, G.C.Yang, Z.M.Su, L.Zhao, Chem. Phys. Lett. 429, **2006**, 180-184

optische HOMO-LUMO-Gap von **102** um 0,48 eV größer als das optische HOMO-LUMO-Gap von **52**.

5.1.2 Ergebnisse von 4P-SCPDT (**79**)

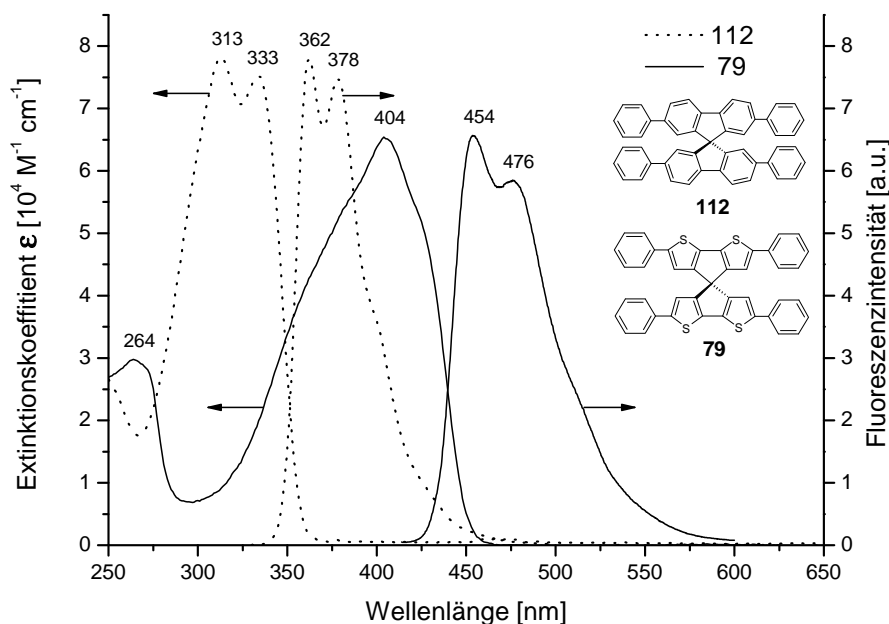


Abbildung 81: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **79** und **112**

Abbildung 81 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **79** und **112**. Das Absorptionsspektrum von **79** zeigt zwei Maxima bei 264 und 404 nm. Die Bande bei 404 nm ist stark verbreitert und zeigt keine Schwingungsfeinstruktur. Im Vergleich zu SCPDT **52** (Abbildung 80) ist die Bande um 73 nm bathochrom verschoben, was auf die Vergrößerung des chromophoren Systems durch die zusätzlichen Phenyl-Endgruppen zurückzuführen ist. Die Bande bei 264 nm entspricht der bei **52** vorhandenen Bande bei 250 nm und könnte vom $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang stammen. Das Absorptionsspektrum von **79** als Film auf Glas (nicht abgebildet) ist nahezu deckungsgleich, wenn auch ein wenig verbreitert. Das Maximum des Fluoreszenzspektrums von **79** ist um 50 nm zum Maximum des Absorptionsspektrum verschoben und zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 454 nm und einem schwächer ausgeprägten Maximum bei 476 nm. Wird **79** als Film auf Glas vermessen, so ist keine Fluoreszenz detektierbar. Im direkten Vergleich zwischen Spiroquaterphenyl **112** und **79** lässt sich der Einfluss der unterschiedlichen Spirokerne auf

das chromophore Gesamtsystem sehr gut erkennen. **79** zeigt im Vergleich zu **112** einen um 16% kleineren Extinktionskoeffizienten und ein breiteres Absorptionsspektrum, das zum Hauptmaximum von **112** um 90 nm bathochrom verschoben ist. Das optische Onset von **79** kann bei 454 nm bestimmt werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,73 eV entspricht. Das optische HOMO-LUMO-Gap von **112** ist mit 3,48 eV hingegen um 0,75 eV größer. Die Fluoreszenzspektren von **79** und **112** sind ebenfalls um etwa 90 nm gegeneinander verschoben und in ihrer Intensität sehr verschieden. Für **79** ergibt sich eine Fluoreszenzquantenausbeute von 17%, wohingegen **112** eine deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute von 89% aufweist. Dieses Ergebnis stimmt mit der Erkenntnis überein, dass Oligophenyle üblicherweise eine deutlich höhere Quantenausbeute aufweisen als Oligothiophene (siehe auch Kapitel 3.5.3).

5.1.3 Ergebnisse von 4BP-SCPDT (**81**)

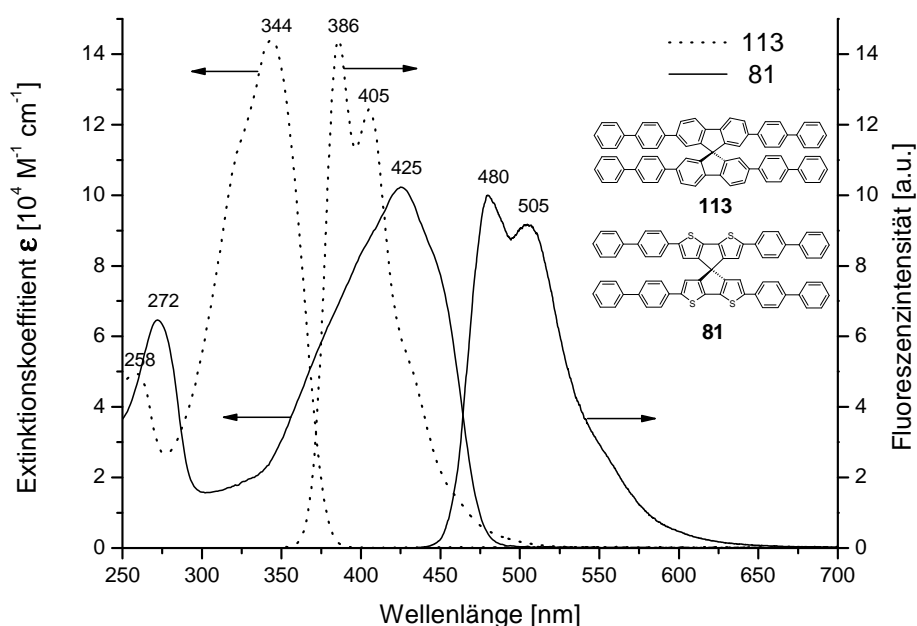


Abbildung 82: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **81** und **113**

Abbildung 82 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **81** und **113**. Das Absorptionsspektrum von **81** zeigt eine sehr breite Bande bei 425 nm und eine kleinere Bande bei 272 nm. Die Fluoreszenzbande zeigt ein Hauptmaximum bei 480 nm und ein Nebenmaximum bei 505 nm. Die Maxima von Absorption und Emission sind um 55 nm

gegeneinander verschoben. Der Vergleich zu Spirosexiphenyl **113** zeigt, neben einem um 29% kleineren Extinktionskoeffizienten, ein um 81 nm bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum. Das optische Onset von **81** kann bei 478 nm lokalisiert werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,59 eV entspricht, welches somit um 0,14 eV kleiner ist als das optische HOMO-LUMO-Gap von **79**. Das optische HOMO-LUMO-Gap von **113** ist mit 3,28 eV hingegen um 0,69 eV größer als das optische HOMO-LUMO-Gap von **81**. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **81** beträgt 25% und die der Referenzsubstanz Spirosexiphenyl **113** beträgt 95%.⁸³

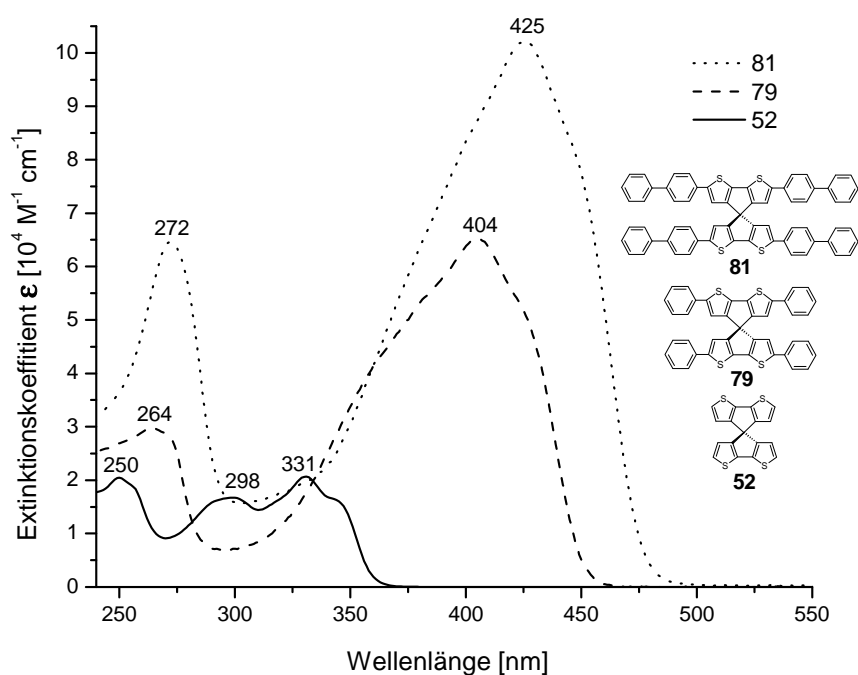


Abbildung 83: Absorptionsspektrum von **52**, **79** und **81**

81 ist im Vergleich zu **79** (Abbildung 83) mit vier weiteren Phenyl-Endgruppen versehen, die das chromophore System nochmals vergrößern und das Absorptionsmaximum der intensivsten Bande um 21 nm bathochrom verschieben. Die Verschiebung ist nun nicht mehr so groß, wie bei der ersten Vergrößerung des π -Systems von **52** nach **79**, was damit zusammenhängt, dass die Größe des chromophoren Systems nicht linear mit der Anzahl der Phyleneinheiten ansteigt. Dahingegen steigt der Extinktionskoeffizient der langwelligsten Bande durch die Anbringung von jeweils vier zusätzlichen Phyleneinheiten

von **52** über **79** nach **81** nahezu linear mit etwa $4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ an.

5.1.4 Ergebnisse von 4DPAP-SCPDT (**76**) und 4DPAT-SCPDT (**95**)

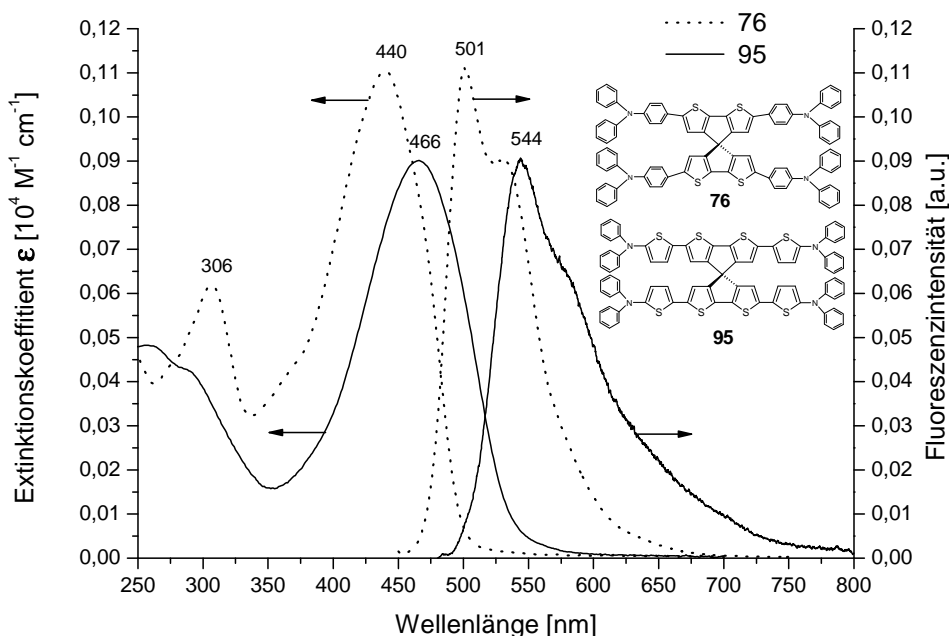


Abbildung 84: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **76** und **95**

Abbildung 84 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **76** und **95**. Beide Moleküle unterscheiden sich durch den aromatischen Spacer zwischen Spirokern und den endständigen Diphenylamineinheiten. Im Falle von **95** ist der Spacer ein Thiophenring und das resultierende Molekül ein diphenylaminsubstituiertes Spiroquaterthiophen. Im Falle von **76** ist der Spacer ein Phenylring und das resultierende Molekül ein diphenylaminsubstituiertes **79**. **76** zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei 440 nm und ein schwächeres Maximum bei 306 nm. Das Fluoreszenzspektrum zeigt ein Maximum bei 501 nm mit einer Schulter bei 530 nm. Die Maxima von Absorption und Emission sind um 61 nm gegeneinander verschoben. **95** zeigt ein im Vergleich zu **76** um 26 nm bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 466 nm und eine sehr stark verbreiterte kleinere Bande bei 250 nm. Das Fluoreszenzspektrum zeigt ein Maximum bei 544 nm mit einer angedeuteten Schulter bei 575 nm und die Maxima von Absorption und Emission sind um 78 nm gegeneinander verschoben. Das optische Onset von **76** liegt bei 502 nm, was ein optisches HOMO-LUMO-Gap von 2,47 eV ergibt. Das optische Onset von **95** liegt

hingegen bei 539 nm, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,3 eV entspricht. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **76** beträgt 12% und ist somit im Vergleich zum nicht diphenylaminsubstituierten **79** nur geringfügig kleiner. Dafür ist der maximale Extinktionskoeffizient aber 1,7 mal so groß, was auf die vier zusätzlichen Diphenylamineinheiten zurückzuführen ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **95** ist kleiner als 1%.

5.1.5 Ergebnisse von 4PFHT-SCPDT (**87**)

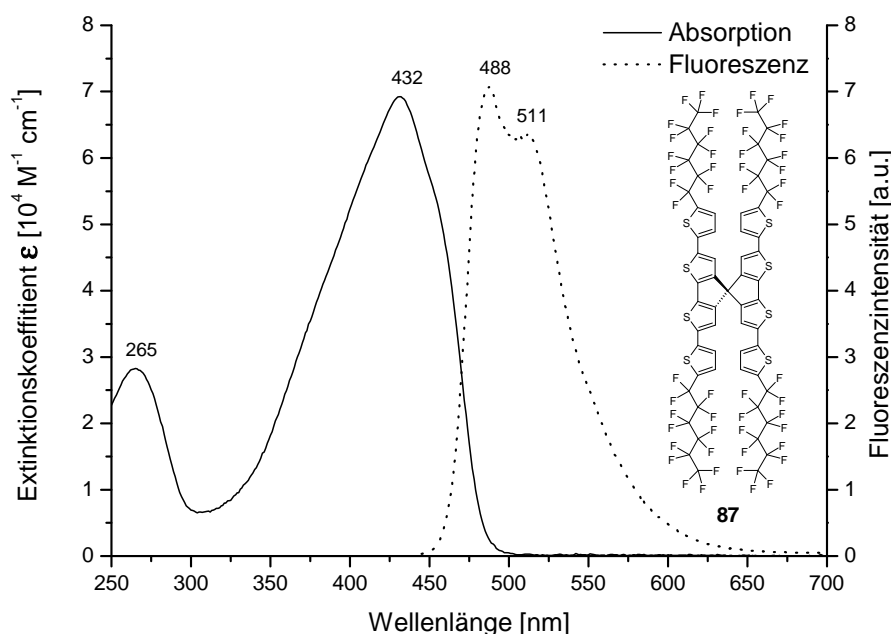
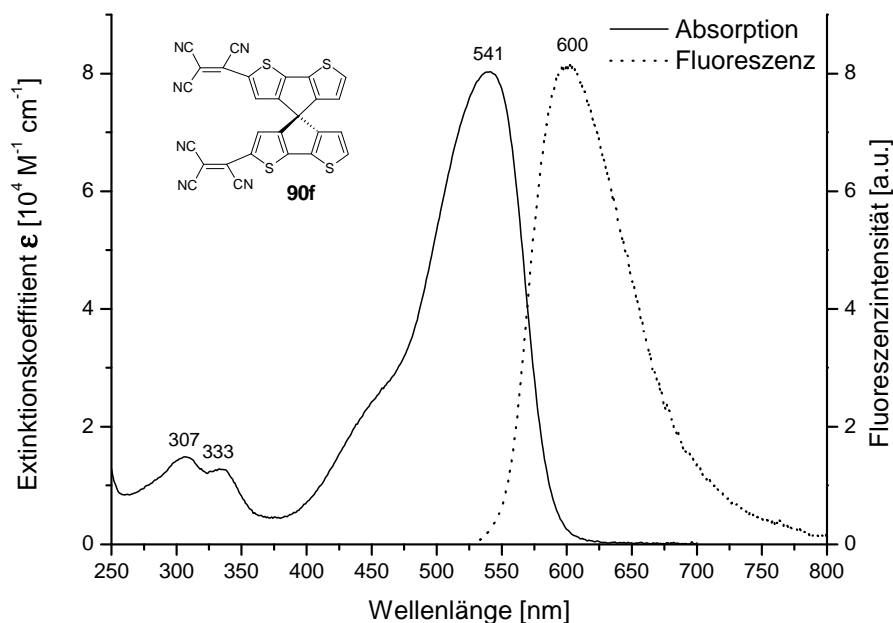


Abbildung 85: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **87**

Das Absorptionsspektrum von **87** zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 432 nm und eine kleinere Bande bei 265 nm. Das optische Onset kann bei 483 nm ermittelt werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,57 eV entspricht. Die Fluoreszenzbande zeigt ihr Maximum bei 488 nm und eine Schulter bei 511 nm. Die Maxima von Absorption und Emission sind um 56 nm gegeneinander verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 15% und liegt somit in der Größenordnung von **76** und **79**. Vergleicht man das diphenylaminsubstituierte Spiroquaterthiophen **95** mit dem perfluorhexylsubstituierten Spiroquaterthiophen **87**, so fällt auf, dass das optische HOMO-LUMO-Gap von **87** um 0,27 eV größer ausfällt.

5.1.6 Ergebnisse von 2TCV-SCPDT (**90f**)Abbildung 86: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **90f**

Das Absorptionsspektrum von **90f** zeigt eine breite unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei 541 nm und eine kleine Bande bei 307 nm mit einer Schulter bei 333 nm. Das optische Onset kann bei 590 nm ermittelt werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,1 eV entspricht. Das Maximum der Fluoreszenzbande liegt bei 600 nm und ist um 59 nm zum Maximum der Absorptionsbande verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist deutlich kleiner als 1%. Vergleicht man **90f** mit dem nichtsubstituierten SCPDT **52**, so wird der enorme Einfluss der Tricyanovinyl-Endgruppen auf das Absorptionsspektrum deutlich. Die auffällig große bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximum um 210 nm zeigt, wie effektiv die TCV-Endgruppe das optische HOMO-LUMO-Gap erniedrigt (-1,34 eV).

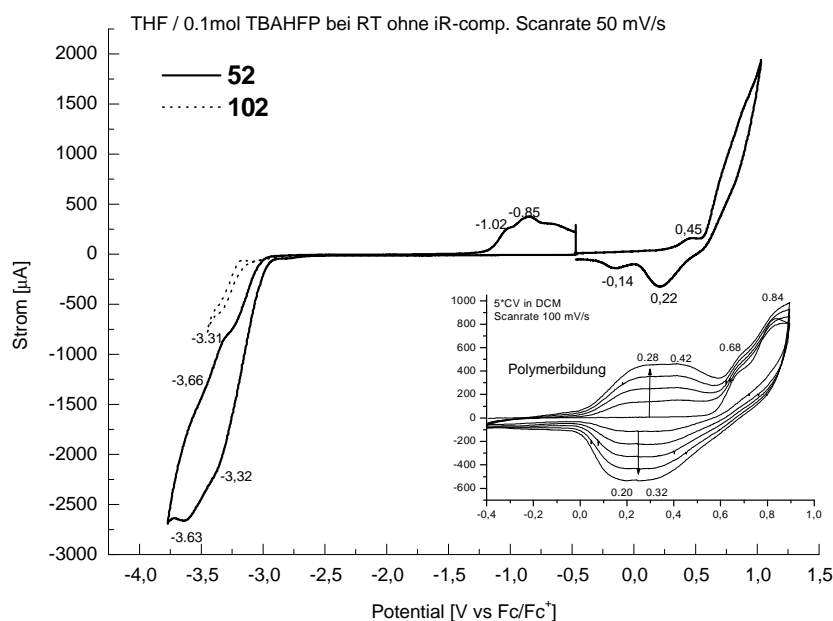
5.1.7 Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse

Substanz	Absorptionsmaxima [nm]	Emissionsmaxima [nm]	Abs.Koeffizient [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	E_g^{opt} [eV]	Φ %
52	250, 298, 331	-	2,06 (bei 331 nm)	3,44	-
102¹⁾	265, 297, 309	-	2,13 (bei 265 nm)	3,92	-
79	264, 404	454, 476	6,56 (bei 404 nm)	2,73	17
112¹⁾	250, 313, 333	362, 378	7,76 (bei 313 nm)	3,48	89
81	272, 425	480, 505	10,23 (bei 425 nm)	2,59	25
113¹⁾	258, 344	386, 405	14,41 (bei 344 nm)	3,28	95
76	306, 440	501, 544	11,04 (bei 440 nm)	2,47	12
95	250, 466	544, 575	8,96 (bei 466 nm)	2,30	<1
87	265, 432	488, 511	6,92 (bei 432 nm)	2,57	15
90f	307, 333, 541	600	8,03 (bei 541 nm)	2,10	<1

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den spektroskopischen Messungen. ¹⁾ Zum Vergleich sind die auf Spirobifluoren basierenden Verbindungen ebenfalls aufgeführt.

5.2 Elektrochemische Charakterisierung

Wie in Kapitel 3.6 bereits ausführlich dargelegt, ist die Cyclovoltammetrie gut geeignet, die oxidativen und reduktiven Halbstufenpotentiale zu bestimmen und daraus wichtige Größen wie HOMO- und LUMO-Werte und das daraus resultierende elektrochemische HOMO-LUMO-Gap zu gewinnen. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden abhängig vom benötigten Lösungsmittelfenster in DCM und/oder THF durchgeführt.

5.2.1 Ergebnisse von SCPDT (**52**)Abbildung 87: Cyclovoltammogramm von **52** und **102**

Das Cyclovoltammogramm von SCPDT **52** in THF zeigt sowohl auf der oxidativen, als auch auf der reduktiven Seite irreversible Reaktionen. Auf der reduktiven Seite sind Peakpotentiale bei -3,32 V (Onset \approx -3 V) und -3,63 V bestimmbar. Auf der oxidativen Seite ist im Lösungsmittelfenster ein Signal mit einem Peakpotential bei 0,45 V sichtbar (Onset \approx 0,3 V). Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass die Bestimmung von Peakpotentialen und Onsetwerten bei irreversiblen Reaktionen eine sehr ungenaue Methode darstellt. Führt man die Messung bei positiven Potentialen mehrfach in DCM durch, so wächst auf der Elektrode ein in DCM unlösliches, kupferrot metallisch glänzendes Polymer (vermutlich Polyspiro-CPDT). Das erste Peakpotential liegt bei 0,28 V (Onset \approx -0,01 V). Es ist demnach im Vergleich zum Monomer deutlich leichter oxidierbar.

Zum Vergleich ist das Cyclovoltammogramm (reduktive Seite) von Spirobifluoren **102** ebenfalls abgebildet. Die Reduktion ist hier im Gegensatz zu **52** quasireversibel und es kann ein Halbstufenpotential von -3,29 V ermittelt werden. Es kann zwar innerhalb des Lösungsmittelfensters (THF) kein Oxidationssignal ermittelt werden, dennoch zeigen Messungen in DCM, dass es bei 0,97 V (Peakpotential) zu einer irreversiblen Reaktion

kommt. Im Vergleich zu Spirobifluoren **102** ist SCPDT **52** deutlich leichter oxidierbar und reduzierbar.

5.2.2 Ergebnisse von 4P-SCPDT (**79**) und 4BP-SCPDT (**81**)

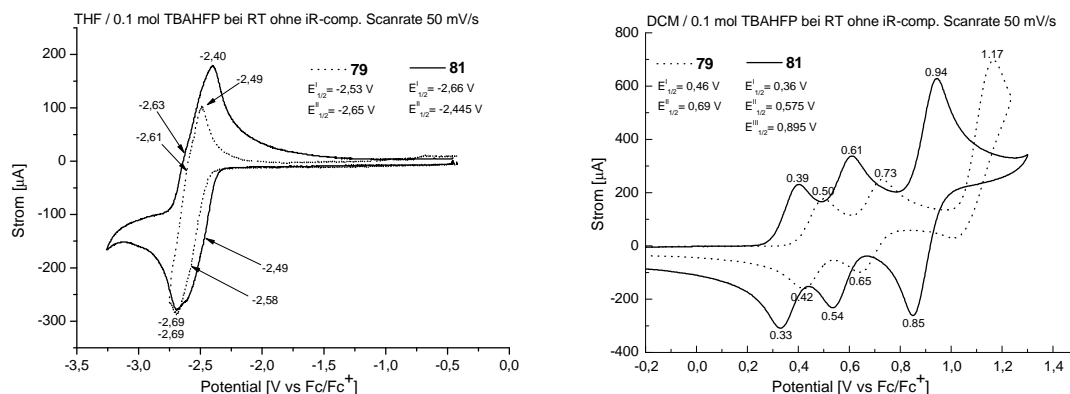


Abbildung 88: Cyclovoltammogramm von **79** und **81** in THF (reduktive Seite) und DCM (oxidative Seite)

Das Cyclovoltammogramm des vierfach phenylsubstituierten SCPDT **79** in THF zeigt auf der reduktiven Seite ein verbreitertes Signal, das aus zwei quasireversiblen Eielektronenübergängen besteht. Die Halbstufenpotentiale können bei -2,53 V und -2,65 V lokalisiert werden. Das Cyclovoltammogramm der reduktiven Seite des vierfach biphenylsubstituierten SCPDT **81** in THF sieht sehr ähnlich aus und zeigt zu positiven Potentialen verschobene Halbstufenpotentiale bei -2,44 V und -2,66 V.

Auf der oxidativen Seite zeigt **79** in DCM Halbstufenpotentiale aus Eielektronenübergängen bei 0,46 V und 0,69 V. Bei 1,17 V ist noch ein irreversibles Signal sichtbar. Bei vollständiger Entkopplung der Spirohälften wäre zu erwarten gewesen, dass die Oxidation in der oberen und unteren Hälfte des Spiros gleichzeitig erfolgt und sich somit nur ein konzertierter Zweielektronenübergang zeigt. Die deutliche Separation der ersten und der zweiten Oxidation um 0,23 V zeigt jedoch, dass die bereits oxidierte Hälfte einen Einfluss auf die noch nicht oxidierte Hälfte hat. Durch die Oxidation bildet sich ein quinoides System aus, das durch den erhöhten Doppelbindungscharakter zwischen den Phenyl-Substituenten und dem Spirokern zu einer Planarisierung der oxidierten Hälfte führt. Durch die veränderte räumliche Anordnung von oxidierte zu neutraler Hälfte

kommt es zu einer Störung der Symmetrie des Moleküls. Das könnte dazu führen, dass die Übergangsdipolmomente des oberen und des unteren π -Systems miteinander in Wechselwirkung treten können, was wiederum zu einer Erschwerung der Oxidation der neutralen Hälfte führen würde.

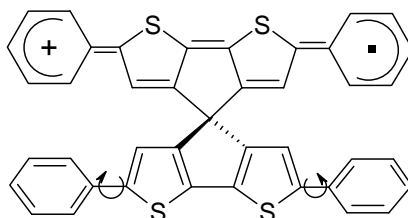


Abbildung 89: Schematische Darstellung der Planarisierung der oxidierten Hälfte von **79** durch Bildung eines delokalisierten Radikalkations unter Ausbildung einer quinoiden Struktur (es ist nur eine mesomere Grenzstruktur abgebildet)

Allerdings hat das Lösungsmittel einen nicht unerheblichen Effekt auf die Peakseparation. Wird die Oxidation in THF durchgeführt (nicht abgebildet), so fallen die ersten beiden Oxidationen zu einem Zweielektronenübergang bei 0,485 V zusammen.

Die Halbstufenpotentiale der oxidativen Seite von **81** in DCM sind im Vergleich zu **79** zu positiven Potentialen verschoben. Das erste Halbstufenpotential liegt bei 0,36 V, das zweite bei 0,575 V. Es handelt sich um reversible Einelektronenübergänge. Das dritte Signal ist ein reversibler Zweielektronenübergang mit einem Halbstufenpotential bei 0,895 V. Misst man die oxidative Seite in THF (nicht abgebildet), so fallen die ersten beiden Signale nicht vollständig zusammen. Das erste Signal ist im Vergleich zur Messung in DCM um +60 mV auf 0,42 V verschoben und das zweite Signal ist um -15 mV verschoben und befindet sich nun bei 0,56 V. Im Vergleich zu **79** ist zu bemerken, dass die Biphenyl-Endgruppen zu einer leichteren Reduzier- und Oxidierbarkeit bei gleichzeitig erhöhter Stabilität der Dikationen sowie der Tri- und Tetrakationen führen. Die im Vergleich zu **79** bessere Stabilität von **81** auf Kieselgel unterstreicht diese Erkenntnis.

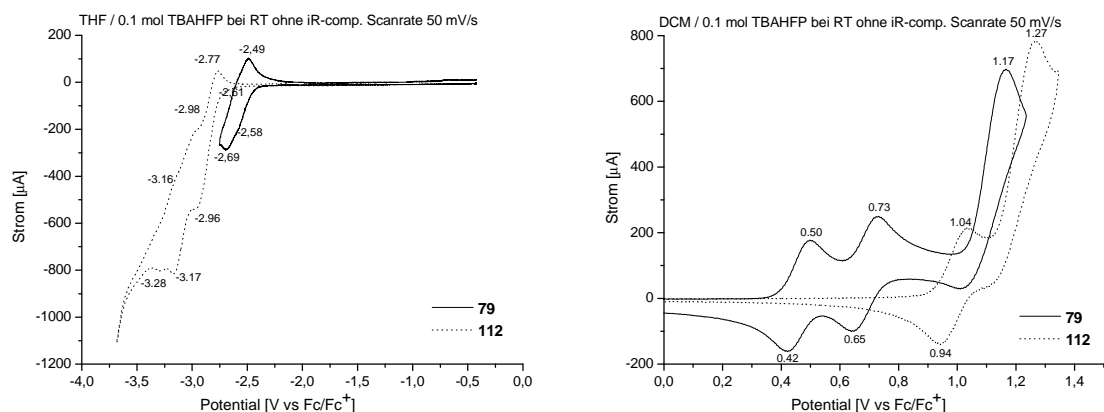


Abbildung 90: Cyclovoltammogramm von **79** und **112** in THF (reduktive Seite) und DCM (oxidative Seite)

Vergleicht man nun exemplarisch **79** mit Spiroquaterphenyl **112**, so wird durch den Austausch des Spirobifluoren-Kerns durch den neuen Spiro-CPDT-Kern das erste Halbstufenpotential der Oxidation (in DCM) um 0,53 V erniedrigt und das erste Halbstufenpotential der Reduktion (in THF) um 0,33 V erhöht, was insgesamt zu einer Verringerung des elektrochemischen HOMO-LUMO-Gap um etwa 0,86 eV führt. Der bei dem Vergleich der cyclovoltammetrischen Messungen von SCPDT **52** und Spirobifluoren **102** erkennbare Trend zu leichter Oxidier- und Reduzierbarkeit des SCPDT (siehe 5.2.1) wird somit bestätigt.

5.2.3 Ergebnisse von 4DPAP-SCPDT (**76**) und 4DPAT-SCPDT (**95**)

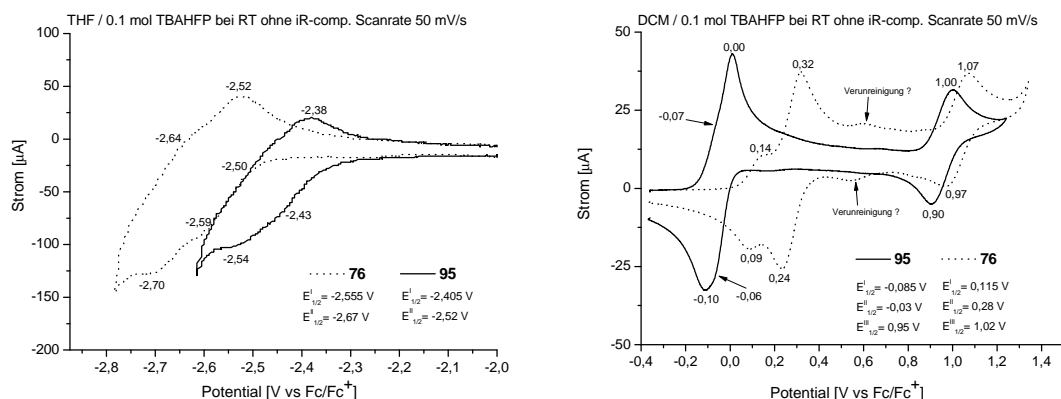


Abbildung 91: Cyclovoltammogramm von **76** und **95** in THF (reduktive Seite) und DCM (oxidative Seite)

Das Cyclovoltammogramm von **76** zeigt auf der reduktiven Seite in THF zwei reversible Elektronenübergänge bei Halbstufenpotentialen von -2,56 V und -2,67 V. Die oxidative Seite in DCM zeigt zwei reversible und ein quasireversibles Signal. Das erste Signal bei einem Halbstufenpotential von 0,115 V ist relativ klein und könnte von einem Einelektronenübergang stammen. Das Zweite Signal bei einem Halbstufenpotential von 0,28 V ist deutlich größer und könnte aus einem Dreielektronenübergang resultieren. Das dritte Signal bei einem Halbstufenpotential von 1,02 V entspricht einem Zweielektronenübergang. Misst man die oxidative Seite in THF, so können im Lösungsmittelfenster nur noch die ersten beiden Signale detektiert werden. Allerdings sind sie sehr stark ineinander geschoben. Das erste Halbstufenpotential in THF liegt bei 0,155 V und das zweite Halbstufenpotential liegt bei 0,25 V. Aus den Messungen in THF ergibt sich ein E_G^{CV} von 2,71 eV. Da **76** im Rahmen der Synthese nur bis zu einer Reinheit von etwa 95% aufgereinigt werden konnte, sind die Ergebnisse aus der CV-Messung dieser Verbindung allerdings nur unter Vorbehalt zu verwenden. Die Frage warum auf der oxidativen Seite in DCM bei 0,115 V erst ein Elektron und danach (um +0,165 V verschoben) gleichzeitig drei Elektronen übergehen, kann derzeit nicht geklärt werden. Weitergehende elektrochemische und spektroelektrochemische Messungen sind allerdings bereits in Planung.

Bei **76** befindet sich jeweils ein Phenylring zwischen dem Spirokern und den endständigen Diphenylamin-Gruppen. Bei **95** befindet sich hingegen jeweils ein Thiophenring zwischen Spirokern und den Diphenylamin-Gruppen. Dadurch lässt sich **95** deutlich leichter reduzieren und oxidieren. Auf der reduktiven Seite in THF zeigt **95** zwei reversible Elektronenübergänge bei Halbstufenpotentialen von -2,405 V und -2,52 V. Die oxidative Seite in DCM zeigt zwei reversible stark ineinander geschobene Zweielektronenübergänge bei Halbstufenpotentialen von -0,085 V und -0,03 V. Bei einem Halbstufenpotential von 0,95 V tritt ein weiterer quasireversibler Zweielektronenübergang auf. Misst man die oxidative Seite in THF (nicht abgebildet), so fallen die ersten beiden Halbstufenpotentiale bei 0,005 V zusammen. Aus den Messungen in THF ergibt sich ein E_G^{CV} von 2,41 eV, womit dieser Wert um 0,3 eV kleiner ist als bei **76**. Bei der Oxidation von **95** werden vermutlich die vier Diphenylamineinheiten zuerst oxidiert. Diese ersten vier Elektronenübergänge liegen allerdings in DCM ausgesprochen nah beieinander und sind in

THF nur noch sehr schwer auseinander zuhalten. Daraus lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen: Erstens scheint die Kommunikation der beiden Spirohälften nur sehr schwach ausgeprägt zu sein, was dazu führt, dass sie im elektrochemischen Experiment äquivalent sind und zweitens wird auch die Kommunikation zwischen den Amineinheiten innerhalb einer Hälfte nur minimal ausfallen. Gerade die zweite Schlussfolgerung ist interessant, da das Ergebnis impliziert, dass die ersten vier Ladungen überwiegend an den Amineinheiten lokalisiert sind. Erst bei deutlich positiveren Potentialen wird pro Spirohälfte gleichzeitig jeweils ein weiteres Elektron abgegeben, wobei die zusätzliche Ladung dann möglicherweise verstärkt im Bereich des Spirokerns delokalisiert wird. Der Nachweis mittels spektroelektrochemischer Messungen ist allerdings noch zu erbringen.

5.2.4 Ergebnisse von 4PFHT-SCPDT (**87**)

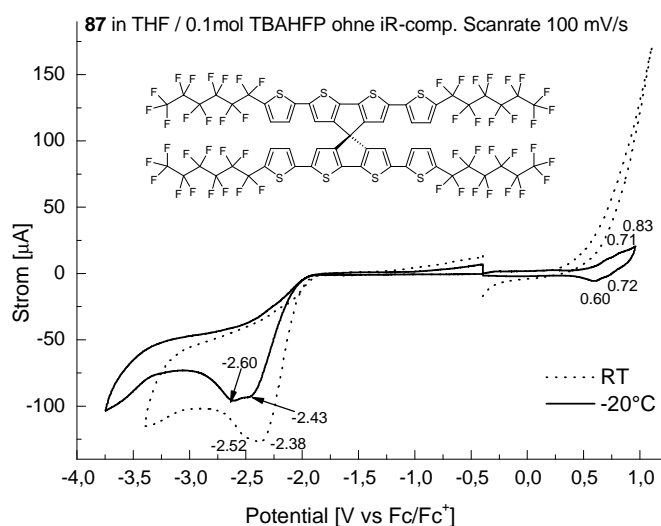


Abbildung 92: Cyclovoltammogramm von **87** in THF bei RT und -20°C

Da sich das vierfach perfluorhexylsubstituierte Spiroquaterthiophen **87** nicht in ausreichendem Maße in DCM löst, ist somit nur die Messung in THF möglich. Bei RT zeigt das CV auf der reduktiven Seite eine irreversible Reaktion mit einem Peakpotential von -2,38 V. Das Onset kann bei -2 V bestimmt werden. Da auf der oxidativen Seite innerhalb des Lösungsmittelfensters keine Oxidation erkennbar ist, wird die Messung nochmals bei -20°C durchgeführt. Durch die Temperaturenniedrigung verschiebt sich das

irreversible Peakpotential im reduktiven Bereich auf -2,43 V und das Onset auf -2,1 V. Im oxidativen Bereich führt die niedrige Temperatur zu einer Vergrößerung des Lösungsmittelfensters, so dass zwei quasireversible Elektronenübergänge bei Halbstufenpotentialen von 0,655 V und 0,775 V identifiziert werden können.

Die Anbringung von Perfluorhexylketten am Spiroquaterthiophen führt wie erwartet (siehe Kapitel 4.5.4) zu einer erleichterten Reduzierbarkeit des Moleküls. Im Vergleich zum diphenylaminsubstituierten Spiroquaterthiophen **95** fällt die Verschiebung zu positiven Potentialen aber relativ gering aus. Darüber hinaus ist die Instabilität bei der Reduktion unerwartet und weist darauf hin, dass die Verwendbarkeit von **87** als Elektronentransportmaterial nur eingeschränkt gegeben ist. Die gleichzeitige Verschiebung des ersten oxidativen Halbstufenpotentials zu deutlich positiveren Werten lässt das Material auch als Lochleiter nicht sonderlich geeignet erscheinen.

5.2.5 Ergebnisse von 2TCV-SCPDT (**90f**)

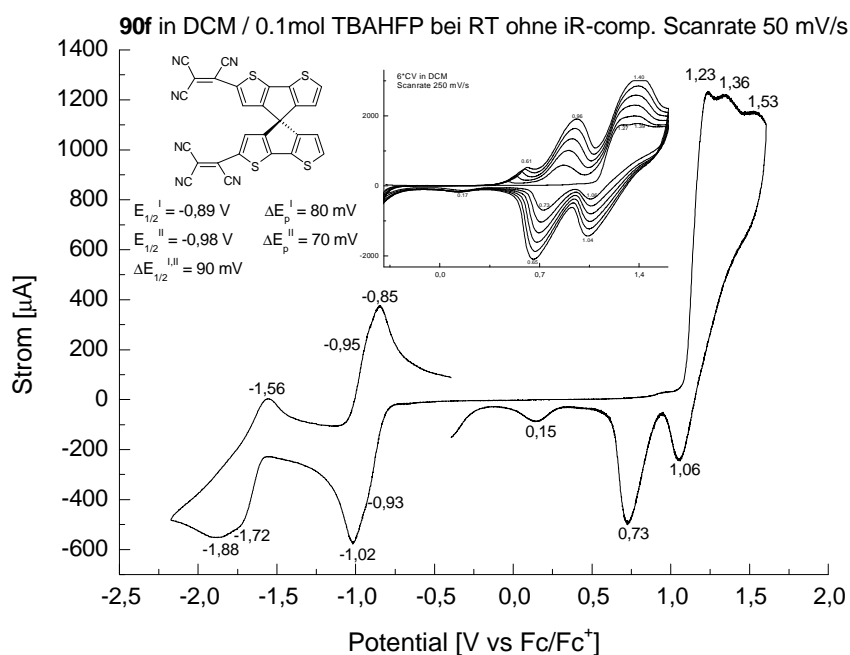


Abbildung 93: Cyclovoltammogramm von **90f** in DCM

Das CV von **90f** kann vollständig in DCM bestimmt werden, da die TCV-Einheiten die Reduktion sehr stark zu positiven Potentialen verschieben. Die ersten beiden reversiblen Elektronenübergänge auf der reduktiven Seite sind sehr stark ineinander geschoben. Die

Halbstufenpotentiale befinden sich bei -0,89 V und -0,98 V. Die Reduktionen erfolgen höchstwahrscheinlich an den TCV-Einheiten, wobei die Kommunikation der beiden Spirohälften nur schwach ausgeprägt ist, was sich in dem geringen Abstand der Halbstufenpotentiale von 90 mV zeigt. Der dritte Elektronenübergang bei einem Halbstufenpotential von -1,64 V ist elektrochemisch irreversibel, wobei sich dann ein weiteres irreversibles Signal bei einem Peakpotential von -1,88 V anschließt. Auf der oxidativen Seite kommt es bei einem Peakpotential von 1,23 V (Onset \approx 1,09) zu einer irreversiblen Reaktion. Durchfährt man die oxidative Seite mehrfach, so wächst auf der Elektrode ein schwarzes Polymer mit einem Onset von 0,47 V.

Wie erwartet führen die Tricyanovinylendgruppen zu einer deutlich erleichterten Reduzierbarkeit. Im Vergleich zum nicht substituierten SCPDT verschiebt sich der erste reduktive Elektronenübergang um mehr als 2,4 V in den positiven Bereich und ist darüber hinaus reversibel. Das macht **90f** zu einem interessanten Kandidaten als Elektronentransportmaterial.

5.2.6 Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse

Substanz	Lösungs- mittel	$E_{1/2}$ Oxidation [V vs. Fc/Fc ⁺]			$E_{1/2}$ Reduktion [V vs. Fc/Fc ⁺]			HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_G^{CV} [eV]
52	THF	0,45 ^{c)}	-	-	-	-3,32 ^{c)}	-	(-5,25)	(-1,48)	(3,77)
102 ^{a)}	THF	-	-	-	-	-	-3,29 ^{b)}	-	-1,51	(4,26)
	DCM	-	-	0,97 ^{c)}	-	-	-	(-5,77)	-	-
79	THF	0,485	-	-	-2,53 ^{b)}	-2,65 ^{b)}	-	-5,29	-2,27	3,02
	DCM	0,46	0,69	1,17 ^{c)}	-	-	-	-5,26	-	-
112 ^{a)}	THF	-	-	-	-2,86 ^{d)}	-3,07 ^{d)}	-3,22 ^{d)}	-	(-1,94)	(3,85)
	DCM	-	0,99	1,27 ^{c)}	-	-	-	-5,79	-	-
81	THF	0,42	0,56	-	-2,441	-2,66	-	-5,22	-2,36	2,86
	DCM	0,36	0,575	0,895	-	-	-	-5,16	-	-
76	THF	0,155	0,25	-	-2,555	-2,67	-	-4,96	-2,25	2,71
	DCM	0,115	0,28	1,02 ^{b)}	-	-	-	-4,92	-	-
95	THF	0,005	-	-	-2,405	-2,52	-	-4,81	-2,4	2,41
	DCM	-0,085	-0,03	0,95 ^{b)}	-	-	-	-4,72	-	-
87	THF ^{e)}	0,655 ^{b)}	0,775 ^{b)}	-	-2,43 ^{c)}	-	-	(-5,46)	(-2,37)	(3,09)
90f	DCM	-	-	1,23 ^{c)}	-0,89	-0,98	-1,64 ^{d)}	(-6,03)	-3,91	(2,12)

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen. Eingeklammerte Werte wurden aus irreversiblen Werten berechnet und sind nur zu Vergleichszwecken angegeben. ^{a)} Auf Spirobifluoren basierende Verbindung als Vergleich. ^{b)} Quasireversibel. ^{c)} Peak-Potential der irreversiblen Reaktion. ^{d)} Elektrochemisch Irreversibel. ^{e)} Messung bei -20°C.

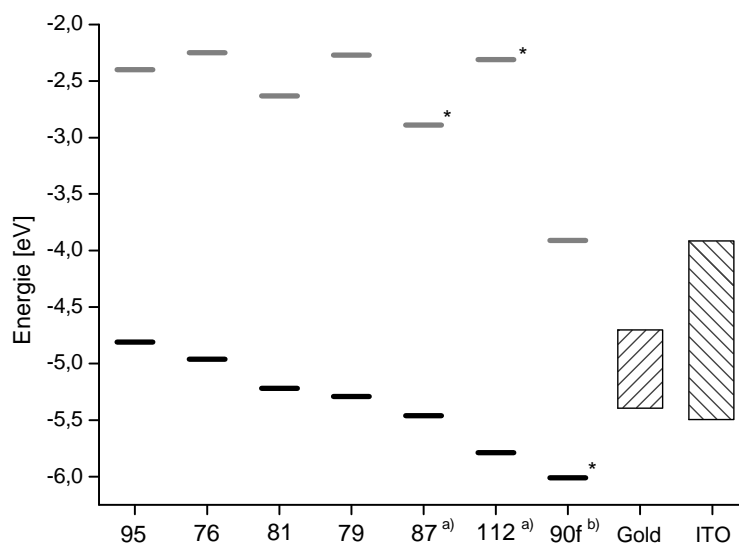


Abbildung 94: Graphische Auftragung der ermittelten HOMO-Lagen (schwarz) und LUMO-Lagen (grau). HOMO- bzw. LUMO-Lagen, die mit Sternchen (*) versehen sind, wurden folgendermaßen berechnet: ^{a)} Der LUMO-Wert wurde aus dem CV-Wert für HOMO und dem E_G^{opt} bestimmt. ^{b)} Der HOMO-Wert wurde aus dem CV-Wert für LUMO und dem E_G^{opt} bestimmt. Die schraffierten Bereiche kennzeichnen die Austrittsarbeit von sauberem bis hin zu verunreinigtem Gold bzw. ITO (siehe Ende von Kapitel 3.4).

Aus Abbildung 94 lässt sich entnehmen, dass die Verbindungen **95**, **76**, **81** sowie **79** bezüglich ihres HOMO im Bereich der Austrittsarbeit von Gold bzw. ITO liegen und somit geeignete Kandidaten darstellen um in einem entsprechenden Device in Kontakt zu einer Gold- bzw. ITO-Elektrode als Lochleiter zu fungieren.

Vergleicht man das elektrochemische HOMO-LUMO-Gap E_G^{CV} mit dem optischen HOMO-LUMO-Gap E_G^{opt} (siehe Kapitel 5.1.7), so fällt auf, dass im Falle von elektrochemisch reversiblen Verhalten E_G^{CV} durchschnittlich um 0,23 eV größer ist als E_G^{opt} (vergleiche Tabelle 5).

Substanz	E_G^{CV} [eV]	E_G^{opt} [eV]	$E_G^{\text{CV}} - E_G^{\text{opt}}$ [eV]
79	3,02	2,73	0,29
81	2,86	2,59	0,27
76	2,71	2,47	0,24
95	2,41	2,30	0,11

Tabelle 5: Vergleich von E_G^{CV} und E_G^{opt} .

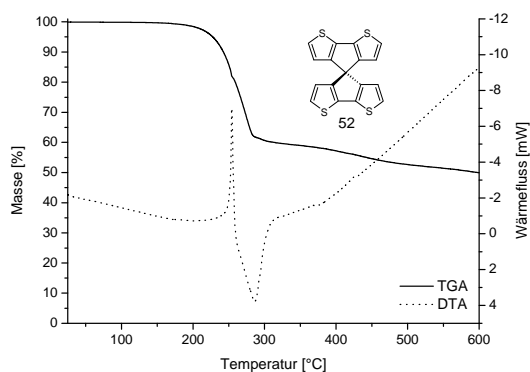
Dieses Ergebnis bestätigt Messungen von Pommerehne und Daub, die eine Differenz von etwa 0,2 eV angeben.⁸⁹ Die Abweichung resultiert aus der Verschiedenheit des angeregten Zustandes (LUMO). In der Elektrochemie treten Radikationen auf, wohingegen die optischen Zustände neutraler Natur sind (s.a. Frenkel-Exciton). Dementsprechend sollte sich der Unterschied überwiegend auf das LUMO auswirken. Die energetische Lage des über das optische Onset ermittelte LUMO sollte deshalb etwa 0,23 eV unterhalb des über CV ermittelten LUMO liegen.

5.3 Thermoanalytische Charakterisierung

Die thermoanalytischen Methoden Differential Scanning Calorimetry (DSC), Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TGA) wurden bereits im Kapitel 3.7 vorgestellt.

5.3.1 Ergebnisse von SCPDT (**52**) und 4Br-SCPDT (**36**)

a)



b)

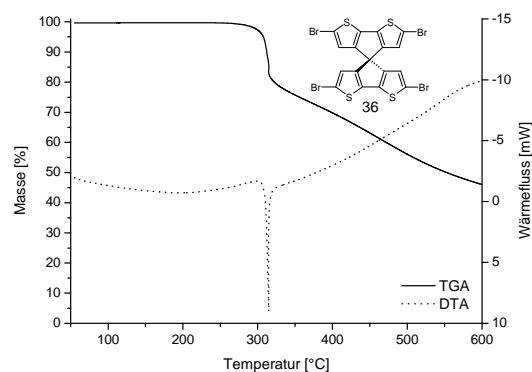


Abbildung 95: a) TGA- und DTA-Kurve von **52**. b) TGA- und DTA-Kurve von **36**.

Abbildung 95 a) zeigt die TGA-Kurve und die parallel dazu aufgenommene DTA-Kurve von **52**. Ab etwa 180°C kommt es zu einer Massenabnahme, die bei 228°C einen Wert von 5% erreicht. Gleichzeitig zeigt die DTA-Kurve einen endothermen Schmelzvorgang an, für den ein Onsetwert von 250°C ermittelt werden kann. Da bei dem ermittelten Schmelzpunkt die Masse bereits um 14% abgenommen hat, wird es wahrscheinlich bereits zu Zersetzungen in der Schmelze gekommen sein. Direkt an den Schmelzvorgang schließt sich ein exothermer Zerfallsprozess an, der bei 286°C ein Maximum erreicht. Bei dieser Temperatur ist auch das Ende der TGA-Stufe bei einer Massenabnahme von 40% erreicht. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung einer bis 300°C erhitzten Probe zeigt kein **52** mehr an. Der Geruch der zersetzten Probe weist darauf hin, dass sich Sulfide gebildet haben. Das legt nahe, dass die Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen die Temperaturstabilität des SCPDT bestimmen.

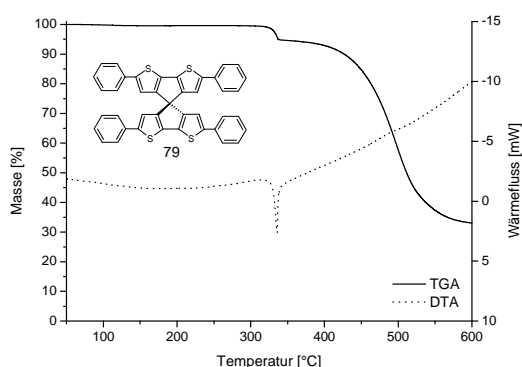
Abbildung 95 b) zeigt die TGA- und DTA-Kurve des vierfach bromsubstituierten SCPDT **36**. Ab etwa 267°C kommt zu einer Massenabnahme, die durch ein deutliches exothermes DTA-Maximum bei 314°C begleitet wird. Der obere und untere extrapolierte Onsetwert

der TGA-Stufe ist 305°C und 320°C. Bei 308°C hat das Gewicht der Probe um 5% abgenommen. Ein DC zeigt nun die völlige Zersetzung an. Wird die Substanz vor der Messung nicht bei 140°C sondern nur bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet, so kommt es zwischen 140°C und 180°C zu einer Massenabnahme von 8% (nicht abgebildet). Das Lösungsmittel scheint sehr effektiv in den kristallinen Bereichen der Probe eingeschlossen zu sein (siehe Kristallstruktur in Abbildung 65).

Da sich beide Substanzen nicht unzersetzt schmelzen lassen, ist es auch nicht möglich die Proben vollständig in den amorphen Zustand zu überführen. Aus diesem Grund kann die Glasübergangstemperatur T_g auch den separat aufgenommenen DSC-Kurven (nicht abgebildet) nicht entnommen werden.

5.3.2 Ergebnisse von 4P-SCPDT (**79**) und 4BP-SCPDT (**81**)

a)



b)

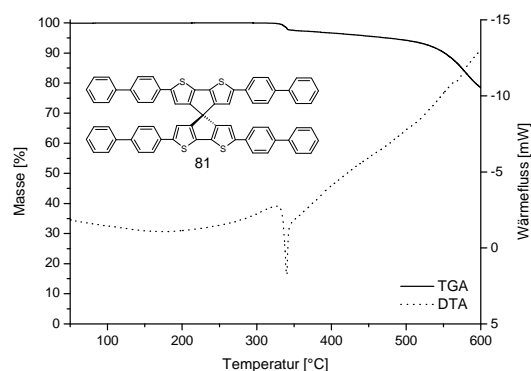


Abbildung 96: a) TGA- und DTA-Kurve von **79**. b) TGA- und DTA-Kurve von **81**

Abbildung 96 a) und b) zeigen die TGA- und DTA-Kurven des vierfach phenylsubstituierten SCPDT **79** und des vierfach biphenylsubstituierten SCPDT **81**. Es ist sehr schön zu erkennen, dass die Kurven bis zur Zersetzung bei etwa 340°C nahezu deckungsgleich verlaufen. Allerdings ist die Stufe bei **81** etwas kleiner, was damit zusammen hängen kann, dass die Molmasse von **81** durch die zusätzlichen vier Phenylringe größer ist als die von **79**. Wenn sich zuerst der Spiro-CPDT-Kern zersetzt (vergleiche 5.3.1), dann wird die Stufe kleiner, je größer der Massenanteil der Substituenten am Molekül ist.

Bei **79** beginnt die Zersetzung um 312°C. Der obere Onsetwert der Stufe liegt bei 330°C und der untere Onsetwert bei 337°C. Am unteren Onset hat die Masse der Probe um

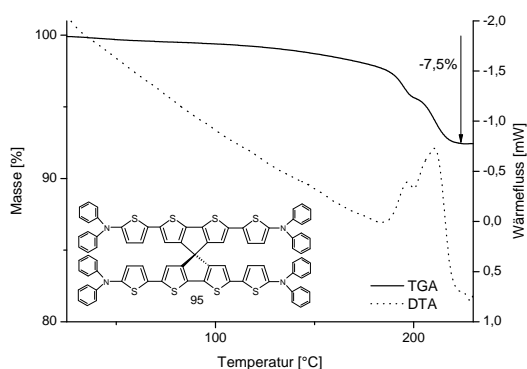
nahezu 5% abgenommen und das DC zeigt vollständige Zersetzung an. Die DTA-Kurve zeigt bei 336°C ein exothermes Signal.

Die Zersetzung von **81** beginnt bei etwa 310°C. Der obere Onsetwert liegt bei 332°C und der untere Onsetwert bei 343°C. Am unteren Onset hat die Masse der Probe um etwa 2% abgenommen und das DC zeigt ebenfalls vollständige Zersetzung an. Der 5%-Wert ist deshalb in beiden Fällen nur von geringer Aussagekraft. Die parallel aufgenommene DTA-Kurve zeigt bei 342°C ein exothermes Signal. Auch in diesem Fall lässt sich für keine der beiden Substanzen die Glasübergangstemperatur ermitteln.

Es wird deutlich, dass die Biphenyl-Endgruppen im Vergleich zu den Phenyl-Endgruppen fast keinen Einfluss auf die Temperaturstabilität haben. Im direkten Vergleich mit dem unsubstituierten SCPDT **52** steigt die Temperaturstabilität allerdings um ca. 50°C an.

5.3.3 Ergebnisse von 4DPAT-SCPDT (**95**)

a)



b)

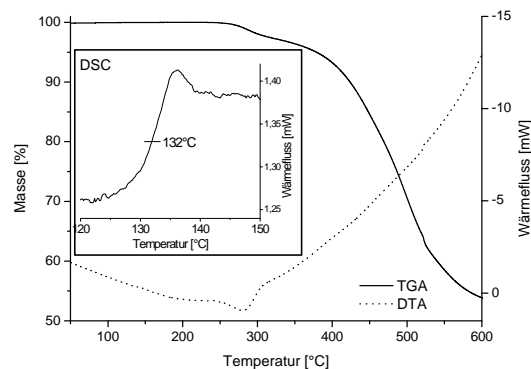


Abbildung 97: a) TGA- und DTA-Kurve der ersten Aufheizung von **95**

b) TGA- und DTA- sowie DSC-Kurve der zweiten Aufheizung von **95**

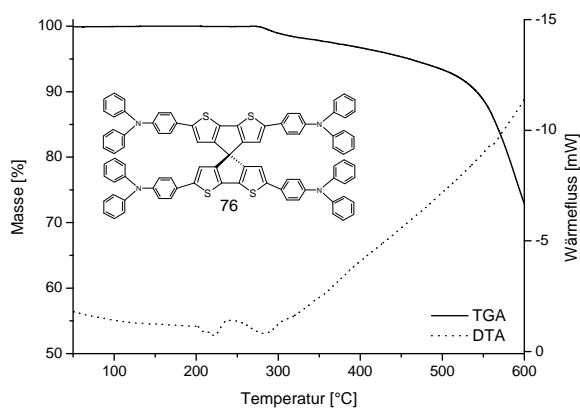
Abbildung 97 a) zeigt die TGA- und DTA-Kurven einer vorher bei 40°C im Vakuum getrockneten Probe des vierfach diphenylaminsubstituierten Spiroquaterthiophen **95**. Die stetige Massenabnahme während der ersten Aufheizung weist trotz vorher erfolgter Vakuumtrocknung auf die Abgabe von Lösungsmittel hin. Zwischen 190°C und 220°C zeigen sich in der TGA-Kurve zwei direkt aufeinanderfolgende Stufen, die von endothermen Signalen der DTA-Kurve begleitet werden. Bei den endothermen Signalen könnte es sich um Schmelzsignale von zwei verschiedenen Kristallmodifikationen handeln.

Die Onsetwerte befinden sich bei 185°C und 191°C. Die Massenabnahme während des Schmelzvorgangs beträgt 7,5% und rührt (wie sich noch zeigen wird) von Lösungsmittel her, das beim Aufbrechen der Kristallstruktur abgegeben wird. Um zu verifizieren, dass es sich bei der Massenabnahme nicht um eine Zersetzung handelt, wurde ein NMR einer 13 Minuten lang in der TGA-Apparatur auf 217°C aufgeheizten Probe angefertigt. Das NMR zeigt keinerlei Zersetzungsprodukte an. Eine aus DCM umkristallisierte Probe wurde in einer Büchi Trocknungsapparatur unterhalb des Schmelzpunktes bei 160°C und 10⁻¹ mbar getrocknet und ebenfalls NMR vermessen. Das NMR zeigt ein deutliches Signal von Dichlormethan. Damit scheint bewiesen, dass die Kristallstruktur von **95** Lösungsmittelmoleküle außerordentlich gut einschließt.

Abbildung 97 b) zeigt den zweiten Aufheizvorgang der im ersten Aufheizvorgang geschmolzenen Probe. Die TGA-Kurve zeigt nun bis 245°C keine Massenabnahme mehr. Ab 245°C beginnt eine kleine Stufe, deren oberer Onsetwert bei 265°C und deren unterer Onsetwert bei 300°C liegt. Am unteren Onsetwert hat die Masse der Probe um 2% abgenommen und das DC zeigt starke Zersetzung an. In der parallel aufgenommene DTA-Kurve zeigt sich bei 284°C das Maximum eines breiten, exothermen Signals. Zwischen 180°C und 220°C fehlen die Schmelzsignale, was darauf hinweist, dass die Probe nun amorph vorliegt. Weiterhin zeigt die DTA-Kurve bei etwa 138°C eine Unregelmäßigkeit, bei der es sich um T_g handeln könnte. Eine genauere Messung in einer separaten DSC-Apparatur (Abbildung in Abbildung 97 b) zeigt einen Basislinienversatz mit einem Wendepunkt bei 132°C. Auch bei mehrmaligem Durchfahren des Temperaturprogramms taucht der vermeintliche Glasübergang an der selben Stelle auf. Allerdings ist kein weiteres Signal sichtbar. Es kommt demnach nicht zu einer Rekristallisation oberhalb T_g. Wendet man die empirische Formel von Beaman und Boyer (siehe Kapitel 3.7.1) auf den ermittelten T_g bei 132°C (405 K) an, so müsste der Schmelzpunkt bei 334°C (608 K) zu finden sein. Umgekehrt betrachtet wäre T_g bei dem gemessenen Schmelzpunkt von 185°C (458 K) bei einer Temperatur von 32°C (305 K) zu erwarten.

5.3.4 Ergebnisse von 4DPAP-SCPDT (**76**)

a)



b)

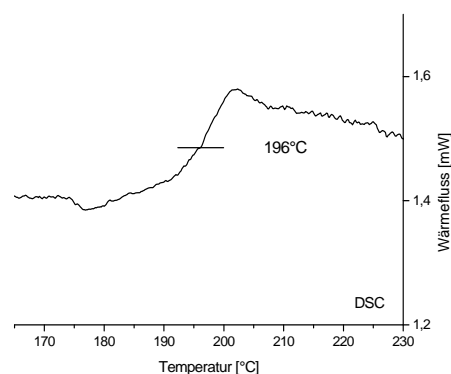
Abbildung 98: a) TGA- und DTA-Kurve von **76**b) DSC-Kurve von **76**

Abbildung 98 a) zeigt die TGA- und DTA-Kurve des vierfach diphenylaminsubstituierten Tetraphenyl-SCPDT **76**. Die TGA-Kurve zeigt ab 277°C (oberer Onset) eine Massenabnahme. Der untere Onsetwert liegt bei 298°C und die Masse hat bei dieser Temperatur um 1% abgenommen. Die DTA-Kurve zeigt parallel zu der TGA-Stufe ein breites exothermes Signal bei 282°C. Allerdings ist schon ab etwa 200°C ein unregelmäßiger Verlauf in der DTA-Kurve zu beobachten.

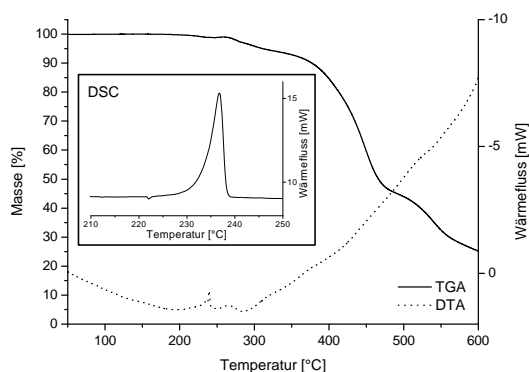
Eine weitere Messung in einem externen DSC Gerät (Abbildung 98 b) zeigt in diesem Bereich eine kleine Stufe mit einem Wendepunkt bei 196°C. Eine weitere Messung bei einer höheren Aufheizgeschwindigkeit (40°C / Minute, nicht abgebildet) zeigt eine noch deutlichere Stufe bei nur minimal verschobenem Wendepunkt. Möglicherweise handelt es sich bei dieser Phasenumwandlung um einen Glasübergang. Ein Schmelzpunkt oder eine Rekristallisation kann allerdings bis zur Zersetzung nicht beobachtet werden. Vermutlich lag die untersuchte Probe bereits amorph vor und neigt nicht zur Rekristallisation.

76 zersetzt sich in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich wie **95**. Somit hat es nahezu keinen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur, ob der Spacer zwischen Spirokern und den Diphenylamineinheiten aus Thiophen oder Benzol besteht. Erst bei höheren Temperaturen kommt es zu einem deutlich unterschiedlichen Verhalten. So nimmt die Masse von **76** ab etwa 520°C sehr deutlich ab, wohingegen diese starke Massenabnahme bei **95** bereits um

400°C beginnt. Auf die Glasübergangstemperatur scheinen die unterschiedlichen Spacer einen deutlichen Einfluss zu haben. So liegt die Glasübergangstemperatur von **76** um 64°C höher als die von **95**.

5.3.5 Ergebnisse von 4PFHT-SCPDT (**87**)

a)



b)

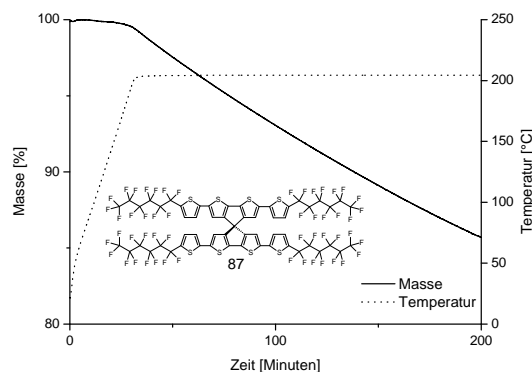


Abbildung 99: a) TGA-, DTA- und DSC-Kurve von **87**

b) Isotherme Sublimation von **87** bei 204°C in der TGA-Apparatur

Abbildung 99 a) zeigt die TGA- und DTA-Kurve des perfluorhexylgecappten Spiroquaterthiophen **87**. Ab etwa 200°C nimmt die Masse laut TGA-Kurve etwas ab, wobei sich keine eindeutige Stufe herausbildet. Die parallel aufgenommene DTA-Kurve zeigt zwischen 230°C und 240°C zwei ineinander verschobene endotherme Signale. Die Messung in einem externen DSC-Gerät (Abbildung in Abbildung 99 a) zeigt ein endothermes Signal mit einem Onset bei 233°C, wobei es sich um den Schmelzpunkt der Verbindung handelt.

Um zu überprüfen, ob es sich bei der Gewichtsabnahme bei 200°C bereits um eine Zersetzung handelt, wird **87** in der TGA deutlich unterhalb des Schmelzpunktes isotherm bei 204°C über einen längeren Zeitraum erhitzt (Abbildung 99 b). Die lineare Massenabnahme um 14% während der Messzeit von 200 Minuten weist auf eine Sublimation hin. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da **87** ein relativ hohes Molgewicht von 1949 g/mol aufweist und die Aufheizung bei Atmosphärendruck stattfindet. Im Rückstand dieser Messung kann nahezu kein Zersetzungsprodukt festgestellt werden. Diese Erkenntnis führt zu der Vermutung, dass sich **87** erst später zersetzt. So ist zwischen 265°C

und 300°C eine kleine Stufe erkennbar, die auf eine Zersetzung hindeutet. Eine bis auf 300°C erhitzte Probe zeigt bereits teilweise Zersetzung im DC. Der 5%-Wert liegt bei 311°C, wobei der Wert wegen der erfolgten Sublimation nicht sonderlich viel aussagt. In einer separaten Sublimationsapparatur war es dann möglich **87** bei 150°C und $4 \cdot 10^{-7}$ mbar zu sublimieren. Im DSC-Experiment wurde **87** vier mal aufgeheizt und wieder abgekühlt (nicht abgebildet). Der Schmelzpunkt trat jedes Mal wieder in gleicher Deutlichkeit auf, was darauf hinweist, dass es beim Abkühlen zur Rekrystallisation kommt. Aus diesem Grund kann auch kein Glasübergang bestimmt werden.

5.3.6 Ergebnisse von 2TCV-SCPDT (**90f**)

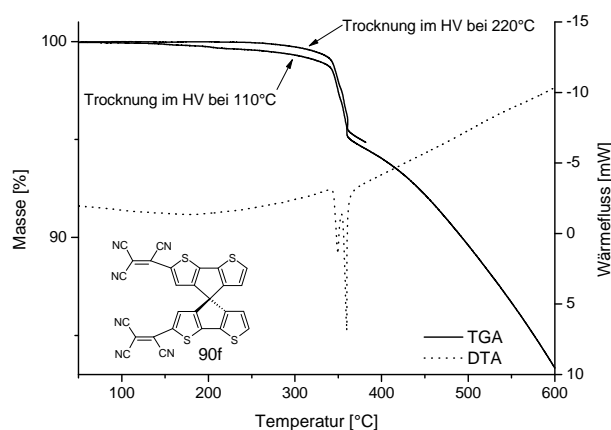


Abbildung 100: TGA- und DTA-Kurve von **90f**.

Abbildung 100 zeigt die TGA- und DTA-Kurve von **90f**. Die TGA-Kurve einer bei 110°C und 10^{-2} mbar getrockneten Probe zeigt bereits ab etwa 120°C eine Massenabnahme, wohingegen eine bei 220°C und 10^{-2} mbar getrocknete Probe erst ab 250°C eine beginnende Massenabnahme zeigt. Vermutlich ist auch **90f** in der Lage Lösungsmittelmoleküle sehr effektiv einzuschließen (siehe Kristallstruktur von **90f** in Abbildung 79). Der obere Onset der TGA-Stufe liegt bei 336°C und der untere Onset liegt bei 368°C. Bei 376°C hat die Masse um 5% abgenommen. Eine bis 380°C erhitzte Probe hat sich vollständig zersetzt und besteht aus einem unlöslichen schwarzen Rückstand. Die parallel aufgenommene DTA-Kurve zeigt bei 350°C und bei 360°C deutliche exotherme Zersetzungssignale. Bis zur Zersetzung kann weder ein Schmelzsignal noch ein

Glasübergang detektiert werden.

5.3.7 Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse

Substanz	T_a [°C]	T_{oo} [°C]	T_{uo} [°C] (Massenverlust)	T_m [°C]	T_{zers} [°C]	T_g [°C]	5%-Wert [°C]
52	180	230	286 (60%)	250 ^{a)}	286	-	228
36	267	305	320 (20%)	-	314	-	308
79	312	330	337 (5%)	-	336	-	337
81	310	332	343 (2%)	-	342	-	474 ^{b)}
95	245	265	300 (2%)	185, 191	284	132 ^{c)}	379 ^{b)}
76	277	277	298 (1%)	-	282	196	460 ^{b)}
87	200 ^{d)}	265	300 (4%) ^{e)}	233	280	-	311 ^{e)}
90f	250	336	368 (5%)	-	350	-	368

Tabelle 6: Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen. ^{a)} Schmelzzersetzung ^{b)} Vollständige Zersetzung tritt schon deutlich früher ein. ^{c)} Nach Beaman und Boyer sollte T_g bei 32°C liegen. ^{d)} Beginn der Sublimation. ^{e)} Massenabnahme durch Sublimation und Zersetzung. T_a: Beginn der Massenabnahme. T_{oo}: Oberer Onset der ersten TGA-Stufe. T_{uo}: Unterer Onset der ersten TGA-Stufe. T_m: Schmelzpunkt. T_{zers}: Zersetzungstemperatur. T_g: Glasübergangstemperatur.

5.4 Elektrische Charakterisierung mittels FET und OFET

Wie in Kapitel 3.4 bereits beschrieben, eignet sich der Feldeffekttransistor-Aufbau sehr gut zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} . Darüber hinaus wird deutlich, ob die Austrittsarbeit des verwendeten Kontaktmetalls zur Energie des HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters passt. Weiterhin ist im Hinblick auf den Einsatz in Photosensoren oder Solarzellen von Interesse, ob das Material auf optische Anregung durch Änderung der elektrischen Eigenschaften reagiert.

5.4.1 FET-Messungen an 4P-SCPDT (**79**) (aufgedampft)

Um die Qualität des Filmes zu beurteilen, wird eine Schicht von **79** auf ein $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ Substrat aufgedampft und mittels AFM (Atomic Force Microscopy) vermessen (siehe Abbildung 101). Die durchschnittliche Oberflächenrauigkeit beträgt 0,4 nm. Man kann also von einer homogenen und glatten amorphen Oberfläche ausgehen.

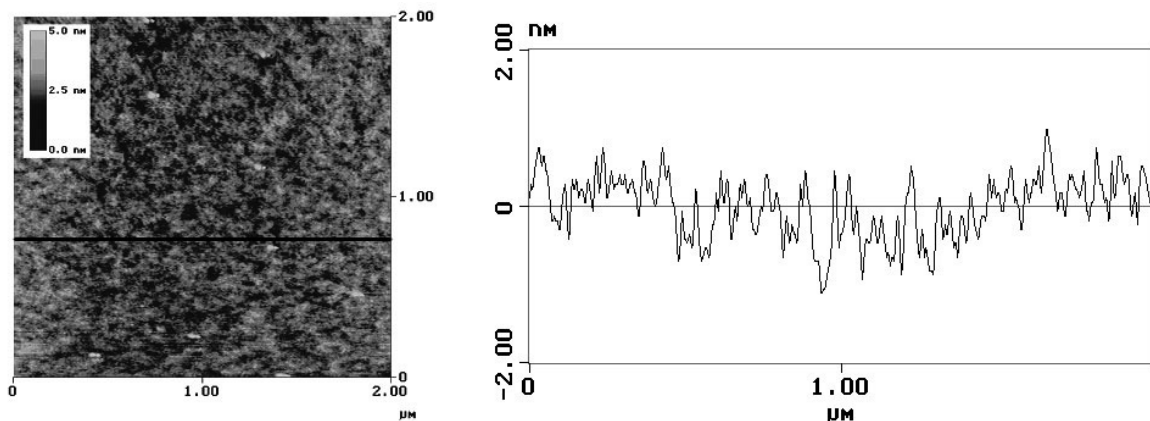


Abbildung 101: AFM-Abbildung eines dünnen Filmes von **79** auf einem $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ Substrat. Links: Oberflächenansicht ($2 \times 2 \mu\text{m}$). Rechts: Schnittfläche mit Höhenprofil (Oberflächenrauigkeit)

Die Ausgangs- und Transfercharakteristik von aufgedampftem **79** wird im Vakuum gemessen, um das Eindiffundieren von Sauerstoff (Ladungsträgerfallen) zu minimieren und um eine Oxidation der organischen Schicht bei höheren Betriebsspannungen zu vermeiden.

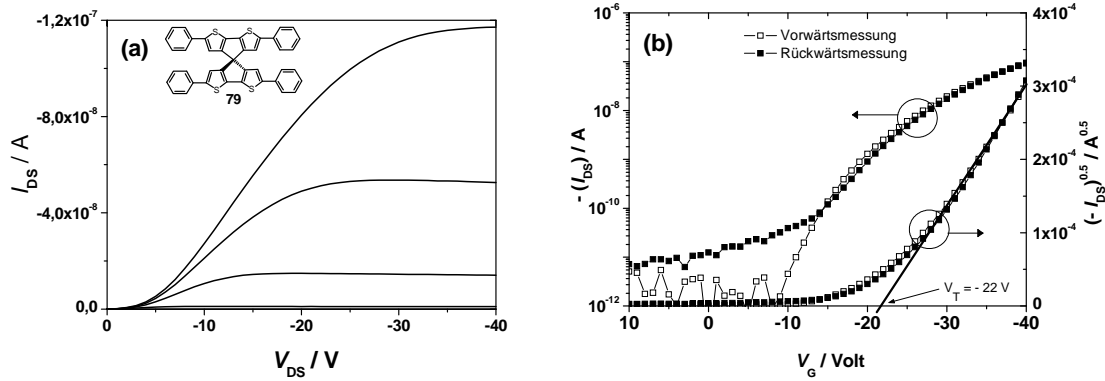


Abbildung 102:(a) Ausgangscharakteristik eines frisch hergestellten FET auf Basis von **79**. Die Gatespannung wurde in Schritten von -10 V in einem Bereich von 0 V bis -40 V verändert. (b) Linke Skala: Transfercharakteristik bei $V_{DS} = -40$ V. Die Gatespannung wurde von $+10$ V nach -40 V (Vorwärtsrichtung) und von -40 V nach $+10$ V (Rückwärtsrichtung) gemessen. Rechte Skala: Auftragung der Wurzel des Drainstrom gegen die Gatespannung und Ermittlung der Schwellspannung V_T durch lineare Extrapolation .

Aus Abbildung 102 (a) wird ersichtlich, dass der negative Drainstrom I_{DS} dem Betrag nach deutlich steigt, sobald bei einer Gatespannung V_G von etwa -25 V die negative Drainspannung V_{DS} erhöht wird. Dieses Ergebnis zeigt, dass **79** einen Feldeffekt mit Lochleiterverhalten (p-type character) aufweist. Bei niedriger V_{DS} weist das nichtlineare Verhalten auf einen Kontaktwiderstand hin. Verantwortlich für diesen Kontaktwiderstand ist die Injektionsbarriere zwischen der Austrittsarbeit des verwendeten Goldes ($4,3 - 5,4$ eV) und dem HOMO von **79** ($\sim -5,29$ eV). Bei $V_{DS} = -40$ V lässt sich ein An/Aus-Verhältnis von $1 \cdot 10^4$ ermitteln. Abbildung 102 (b) links zeigt bei der Veränderung der Gatespannung von $+10$ bis -40 V (Vorwärtsmessung), dass der Transistor erst ab etwa $V_G = -10$ V einen Feldeffekt zeigt, was wie schon erwähnt am nichtohmschen Kontaktwiderstand liegt. Bei der Veränderung der Gatespannung von -40 bis $+10$ V (Rückwärtsmessung) schaltet sich der Transistor nicht mehr komplett aus. Evtl. verhindern Fallenzustände (traps) das restlose Abfließen der Ladungen. Auf der rechten Seite ist die Wurzel des Drainstroms gegen die Gatespannung aufgetragen. Aus der linearen Extrapolation der Kurve lässt sich die Schwellspannung V_T ermitteln, die für die Vorwärtsmessung und die Rückwärtsmessung annähernd bei 22 V liegt. Aus diesem Wert ergibt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} von $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dies ist die höchste Lochbeweglichkeit, die bei Spiromolekülen im amorphen Film mit einem bottom-contact

FET gemessen wurde. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass die berechnete Ladungsträgermobilität durch den Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und der organischen Schicht begrenzt wird. Durch Optimierung der Grenzfläche sollte noch eine deutlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeit erreichbar sein. Eine Elektronenleitung (n-Typ) konnte allerdings unter den gegebenen Bedingungen nicht beobachtet werden. Das liegt aber maßgeblich an der großen Barriere zwischen dem LUMO von **79** (-2,27 eV) und der Austrittsarbeit von Gold.

Der verwendete OFET wurde nach zehnmonatiger Lagerung unter Atmosphärenbedingungen bei RT erneut vermessen. Es konnten nahezu die gleichen Werte gemessen werden wie bei der ersten Messung am frisch hergestellten OFET. Nur das An/Aus-Verhältnis verringerte sich auf etwa $3 \cdot 10^3$. Das ist ein guter Beleg für die chemische und morphologische Stabilität des amorphen Halbleiters.

Anzumerken ist, dass die zu **79** analoge, auf Spirobifluoren basierende Verbindung Spiroquaterphenyl **112** keinerlei Feldeffekt aufweist. Weder als p-Typ noch als n-Typ FET. Das liegt vermutlich an der großen Energiedifferenz zwischen dem HOMO bzw. LUMO der Substanz und der Austrittsarbeit des Elektrodenmetalls.

5.4.2 FET-Messungen an 4P-SCPDT (**79**) (spincoated)

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Methode der Aufbringung des organischen Materials auf die Performance des FET hat, wird **79** mittels Spincoating aus einer $4 \cdot 10^{-2}$ molaren Chlorbenzollösung verarbeitet. Allerdings verschlechtern sich die Eigenschaften des FET durch das Spincoating massiv. Es kann nun nur noch eine μ_{FET} im Sättigungsbereich von $\sim 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von $\sim 1 \cdot 10^2$ und einer V_T von -26 V ermittelt werden. Es wird deutlich, dass die (nicht optimierte) Verarbeitungstechnik des Spincoating die elektrischen Eigenschaften drastisch verschlechtert, was dazu führt, dass der Feldeffekt fast komplett unterdrückt wird.

5.4.3 OPT-Messungen an 4P-SCPDT (79) (aufgedampft)

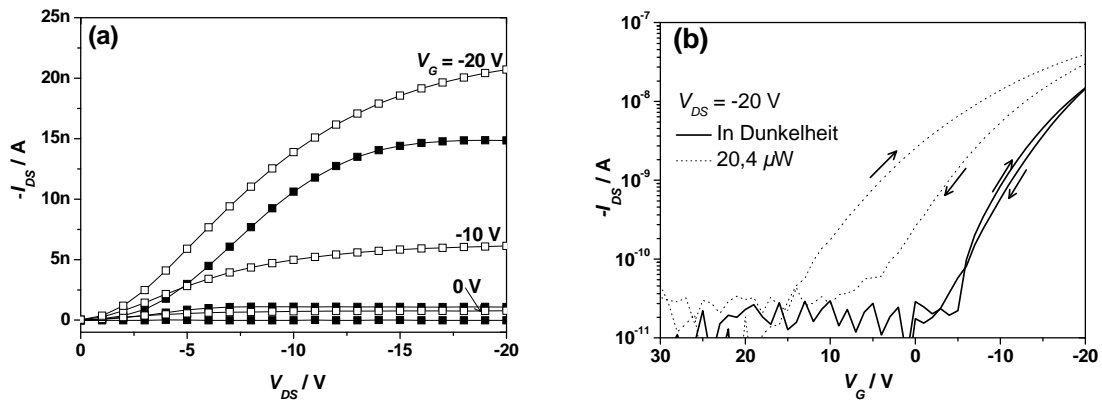


Abbildung 103:(a) Ausgangscharakteristik eines FET auf Basis von **79** unter Atmosphärenbedingungen. Die Gatespannung wurde in Schritten von -10 V in einem Bereich von 0 V bis -20 V verändert. Die Messung erfolgte jeweils in Dunkelheit (dunkle Quadrate) und unter Beleuchtung mit 20,4 μ W UV-Licht (helle Quadrate) (b) Transfercharakteristik bei $V_{DS} = -20$ V. Die Gatespannung wurde von +30 V nach -20 V (Vorwärtsrichtung) und von -20 V nach +30 V (Rückwärtsrichtung) gemessen.

Um herauszufinden, ob der FET auf Basis von **79** neben dem elektrischen Gate auch zusätzlich durch Einstrahlung von Licht angesteuert werden kann, wurde der FET mit einer Photodiode und einer Leistung von 20,4 μ W mit UV-Licht bestrahlt. Abbildung 103 (a) zeigt die Ausgangscharakteristik des FET im Dunkeln und unter Bestrahlung. Es ist deutlich zu sehen, dass der FET in Dunkelheit einen normalen Feldeffekt zeigt, wie er bereits vorgestellt wurde. Neu ist hingegen, dass der Drainstrom I_{DS} nochmals deutlich ansteigt, sobald der FET mit UV-Licht bestrahlt wird. Bei einer Drainspannung von -20 V und einer Gatespannung von -20 V steigt der Drainstrom durch die Bestrahlung um 6 nA an. Bei einer V_{DS} von -20 V und einer V_G von -10 V steigt I_{DS} durch Bestrahlung noch um etwa 5 nA. Dieser Effekt wurde im Kapitel 3.4.1 bereits genauer erläutert und nennt sich Photovoltaischer Effekt. Offensichtlich ist **79** in der Lage, die durch Lichtanregung aufgenommene Energie so lange im angeregten Zustand in Form eines Frenkel-Exciton zu stabilisieren, dass es im elektrischen Feld zwischen Source und Drain zu einer Ladungstrennung kommt und somit der Drainstrom zusätzlich erhöht wird. Bei einer V_{DS} von -20 V und einer V_G von 0 V sollte kein photovoltaischer Effekt mehr auftreten, da ohne Gatespannung ($V_G = 0V$) auch kein Feldeffekt induziert wird (Aus-Zustand). Es kommt aber trotzdem zu einer Reaktion auf das eingestrahelte Licht und I_{DS} steigt um etwa

0,8 nA an. Offensichtlich reicht allein das elektrische Feld zwischen Source und Drain aus, um eine Ladungstrennung aus den optisch angeregten Zuständen heraus zu bewirken und einen Stromfluss zu ermöglichen. Dieser Effekt wird Photoleitfähigkeit genannt und der OPT entspricht nun einer Photodiode.

Bei einer Bestrahlungsleistung von 20,4 μW beträgt das Verhältnis von Photospannung zur Dunkelspannung 290. Das Ansprechvermögen (Verhältnis des elektrischen Output zum optischen Input) beträgt in diesem Fall 2,8 A/W. Dieser Wert ist höher als der von polykristallinem Kupfer-Phthalocyanin (CuPc),¹⁷⁶ konjugierten Polymeren^{177,178,179} oder anderen Spiromolekülen.^{71,180,181} Bei einer Bestrahlungsintensität von nur 2,4 μW steigt der Wert für das Ansprechvermögen auf beträchtliche 25 A/W.

Abbildung 103 (b) zeigt die Transfercharakteristik bei $V_{\text{DS}} = -20\text{V}$ in Dunkelheit und bei Bestrahlung. Im Gegensatz zur Messung bei $V_{\text{DS}} = -40\text{V}$ (Abbildung 101 b) schaltet der Transistor bei der Messung in Dunkelheit wieder in den Aus-Zustand, was vermutlich mit dem geringeren Potential zwischen Source und Drain zusammenhängt. Wie auch bei der Messung bei $V_{\text{DS}} = -40\text{V}$ tritt nur eine sehr geringe Hysterese beim Verändern der Gatespannung von +30 V nach -20 V (Vorwärtsrichtung) und von -20 V nach +30 V (Rückwärtsrichtung) auf. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht tritt hingegen eine sehr ausgeprägte Hysterese auf und die Einschaltspannung am Gate, bei der der Transistor in den An-Zustand schaltet, ist stark in den positiven Bereich verschoben.

Bei der Lochleitung sind negative Ladungen als Fallenzustände anzusehen. Unter den Bedingungen der Vorwärtsmessung werden diese bereits vorhandenen negativen Fallenzustände im aktiven Kanal nach und nach durch Löcher ausgeglichen. Sobald ein Überschuss von Löchern vorhanden ist, ist ein Stromfluss zwischen Source und Drain möglich. Bei Bestrahlung werden diese negativen Fallenzustände bereits bei positiver Gatespannung durch die photoinduzierten Ladungsträger aufgefüllt. Das Resultat ist ein Stromfluss bereits bei positiver Gatespannung. Bei der Rückwärtsmessung müssen aber keine negativen Fallenzustände mehr ausgeglichen werden und es stehen somit insgesamt weniger positive Ladungsträger zur Verfügung. Bei der Transfercharakteristik wird dieses

¹⁷⁶ Y.Y.Noh, D.Y.Kim, K.Yase, J. Appl. Phys. 98, **2005**, 074505

¹⁷⁷ K.S.Narayan, N.Kumar, Appl. Phys. Lett. 79, **2001**, 1891

¹⁷⁸ M.C.Hamilton, S.Martin, J.Kanicki, IEEE Trans. On Electron Devices 51, **2004**, 877

¹⁷⁹ Y.Xu, P.R.Berger, J.N.Wilson, U.H.F.Bunz, Appl. Phys. Lett. 85, **2004**, 4219

¹⁸⁰ T.P.I.Saragi, K.Onken, I.Suske, T.Fuhrmann-Lieker, J.Salbeck, Opt. Mater. 29, **2007**, 1332-1337

¹⁸¹ T.P.I.Saragi, R.Pudzich, T.Fuhrmann-Lieker, J.Salbeck, Opt. Mater. 29, **2007**, 879-884

Verhalten in Form einer Hysterese sichtbar.

5.4.4 FET-Messungen an 4DPAT-SCPDT (**95**) (spincoated)

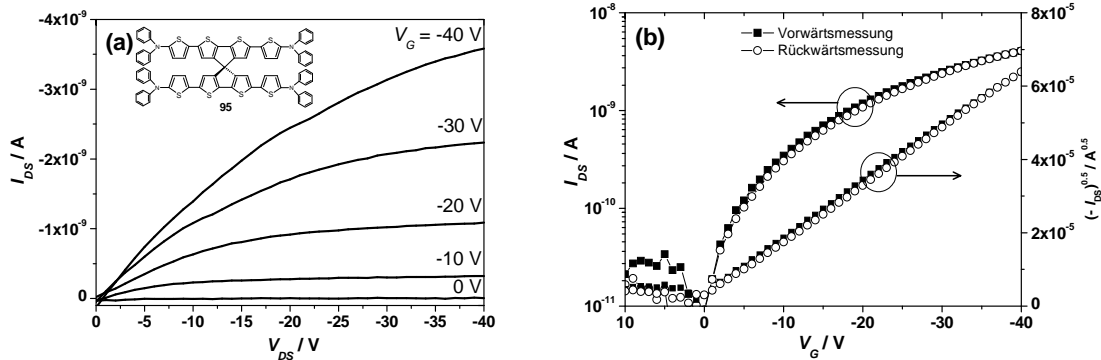


Abbildung 104:(a) Ausgangscharakteristik eines frisch hergestellten FET auf Basis von **95**. Die Gatespannung wurde in Schritten von -5 V in einem Bereich von 0 V bis -40 V verändert. (b) Linke Skala: Transfercharakteristik bei $V_{DS} = -40$ V. Die Gatespannung wurde von +10 V nach -40 V (Vorwärtsrichtung) und von -40 V nach +10 V (Rückwärtsrichtung) gemessen. Rechte Skala: Auftragung der Wurzel des Drainstrom gegen die Gatespannung.

Da **95** auf Grund seiner hohen Masse nicht aufdampfbar ist, wird das Arylamin mittels Spincoating aus einer $1,5 \cdot 10^{-2}$ molaren Chlorbenzollösung verarbeitet. Die p-Typ Ausgangscharakteristik (Abbildung 104 a) zeigt das Fehlen eines ohmschen Kontaktwiderstandes zwischen Elektrode und Material an, da es bei kleinen V_{DS} zu keinerlei Nichtlinearitäten kommt. Die Transfercharakteristik (Abbildung 104 b) zeigt nur eine minimale Hysterese zwischen Vorwärts- und Rückwärtsmessung. Aus den Messdaten kann eine Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} im Sättigungsbereich von $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs bei einem An/Aus-Verhältnis von $\sim 1 \cdot 10^3$ und einer V_T von +2,4 V ermittelt werden. Die positive Schwellspannung weist nochmals eindrucksvoll darauf hin, dass das HOMO von **95** (-4,7 – -4,8 eV) sehr gut zur Austrittsarbeit des verwendeten Goldes zu passen scheint. Es sei darauf hingewiesen, dass **95** im Vergleich zum spincoateden TFT auf Basis von **79** deutlich bessere Messwerte aufweist. Durch eine Optimierung des Spincoatingprozesses sollten sich noch bessere Ergebnisse erzielen lassen.

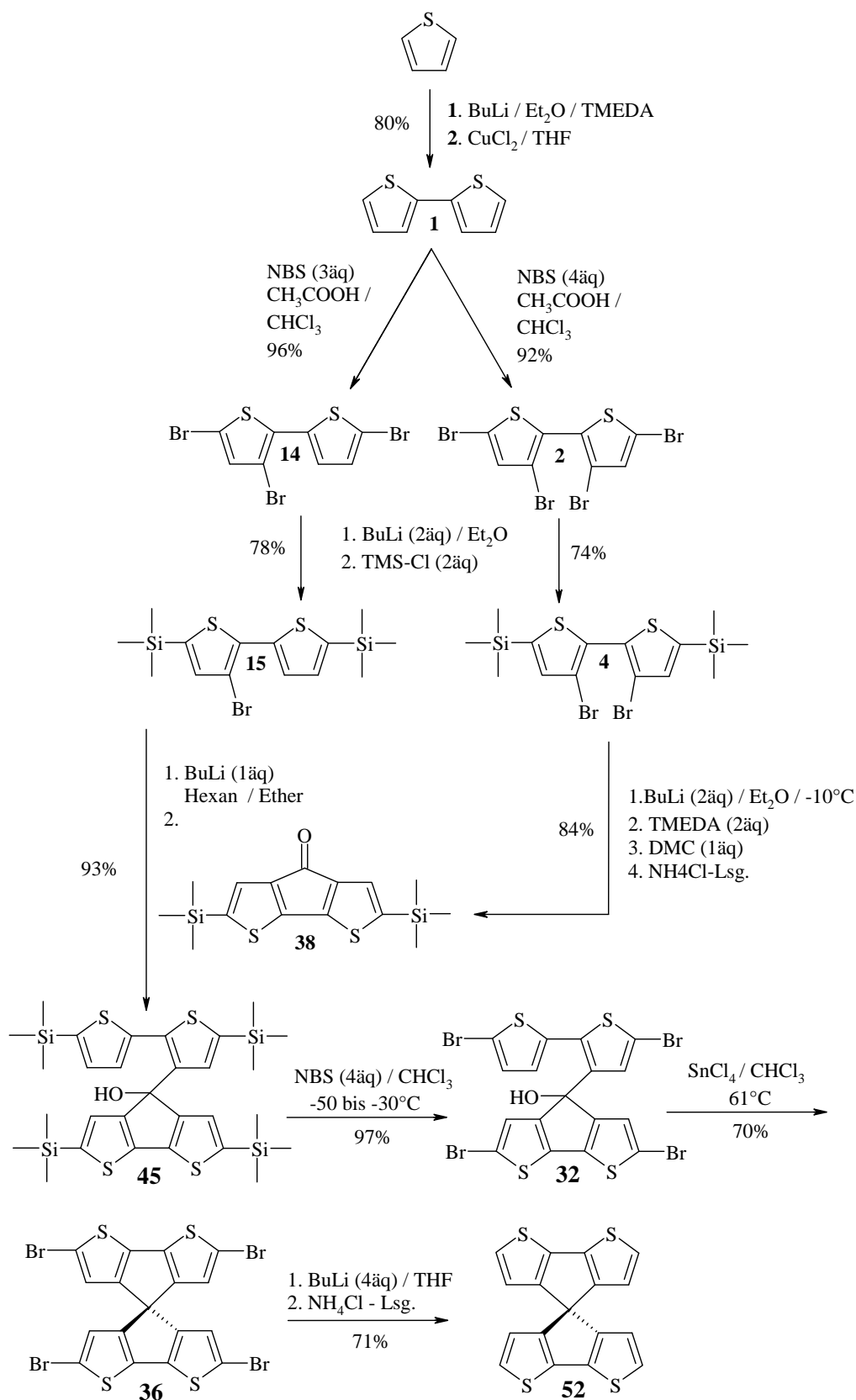
6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Syntheseroute zu einem neuartigen heteroanalogen Spirobifluoren auf Basis von Thiophen entwickelt und optimiert. Der neue Spirokern konnte durch Anbringung von Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptorgruppen funktionalisiert werden. Die erhaltenen Funktionsmaterialien wurden spektroskopisch (Ultraviolet-Visible, Fluoreszenz), thermoanalytisch (Thermogravimetrische Analyse, Differential Thermo Analysis, Differential Scanning Calorimetry), elektrochemisch (Cyclovoltammetrie) sowie teilweise mittels Feldeffekttransistor charakterisiert.

6.1 Totalsynthese von Spirocyclopentadithiophen (SCPDT)

Zur Totalsynthese des neuen auf Thiophen basierenden Spirokerns 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (SCPDT) **52** wurde eine Syntheseroute entworfen, die ausgehend von Thiophen keine weiteren aufwändigen Precursormoleküle voraussetzt.

Über eine kupferkatalysierte Ullmannkupplung kann aus Thiophen 2,2'-Dithiophen **1** dargestellt werden, das im nächsten Schritt mit N-Bromsuccinimid (NBS) dreifach bzw. vierfach zu 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen **14** und 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **2** umgesetzt wird. Die bromierten 2,2'-Dithiophene werden über einen Halogen-Lithium-Austausch an den aktiven 5,5'-Positionen lithiiert und durch Anbringung von TMS-Gruppen geschützt. Aus dem TMS-geschützten Derivat **4** lässt sich nach Halogen-Lithium-Austausch an der 3,3'-Position und Reaktion mit *N,N*-Dimethylcarbonylchlorid (DMC) unter Katalyse von TMEDA das überbrückte Keton **38** darstellen. Das TMS-geschützten Derivat **15** lässt sich nach Halogen-Lithium-Austausch an der 3-Position mit dem zuvor synthetisierten Keton **38** zum TMS-geschützten Alkohol **45** umsetzen, dessen TMS-Gruppen im nächsten Schritt durch Reaktion mit NBS nahezu quantitativ durch Brom ersetzt werden. Der vierfach bromierte Alkohol **32** wird nun unter Katalyse der Lewissäure SnCl₄ dehydratisiert, wobei die vierfach bromierte Spiroverbindung 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4Br-SCPDT) **36** entsteht. Aus **36** lässt sich über Lithiierung und durch Abbrechen der Reaktion mit NH₄Cl-Lösung das vollständig protonierte SCPDT **52** darstellen.

Abbildung 105: Totalsynthese von 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (SCPDT) **52**

- Das zweifach TMS-geschützte Keton **38** ist ein interessanter Precursor für eine Vielzahl von Oligomeren und Polymeren¹⁸² mit niedrigem HOMO-LUMO-Gap.¹⁸³ Die in dieser Arbeit neu ausgearbeitete Syntheseroute, die ausgehend von Thiophen eine Ausbeute des Ketons **38** von 46% ermöglicht, ist eine optimale Ergänzung zu den bereits bekannten Synthesewegen (Abbildung 54 in Kapitel 4.4.9).
- Der vierfach TMS-geschützte Alkohol **45** bietet auf Grund der abgestuften Stabilität der TMS-Gruppen die Möglichkeit einer unsymmetrischen Halogenierung und damit der unsymmetrischen Einführung von funktionellen Gruppen (Kapitel 4.4.18).
- Die vierfach bromierte Spiroverbindung 4Br-SCPDT **36** ist die optimale Ausgangsbasis für eine Vielzahl von symmetrisch funktionell substituierten Funktionsmaterialien, die beispielsweise mittels Suzuki- oder Stille-Reaktion synthetisiert werden können. Ausgehend von Thiophen konnte **36** in einer Gesamtausbeute von 38% dargestellt werden.
- Das sehr elektronenreiche SCPDT **52** bietet auf Grund der starken Aktivierung der 2,2'- und der 6,6'- Positionen vielfältige Möglichkeiten zur direkten Reaktion mit Elektrophilen.

6.2 Funktionalisierte Spiroverbindungen

Ausgehend von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **36** war es möglich, durch Anbringung von stabilisierenden Endgruppen neuartige Funktionsmaterialien mit niedrigem HOMO-LUMO-Gap herzustellen.

Die phenyl- bzw. biphenylsubstituierten Spirocyclopentadithiophene 4P-SCPDT (**79**) und 4BP-SCPDT (**81**) sind im Vergleich zu den analogen, auf Spirobifluoren basierenden Verbindungen (Spiroquaterthiophen und Spirosexiphenyl) deutlich leichter oxidier- und reduzierbar. Das erniedrigte HOMO-LUMO-Gap ist auch im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum durch die im Vergleich zu den spirobifluorenanalogen Molekülen

¹⁸² J.P.Ferraris, T.L.Lambert, S.Rodriguez, US Patent, 5510483, **1996**

¹⁸³ J.Roncali, J. Chem. Rev. 97, **1997**, 173

bathochrome bzw. bathofluore Verschiebung deutlich erkennbar. **79** und **81** zersetzen sich schon bei etwa 340°C, was ein Aufdampfen schwierig macht. **79** kann allerdings unzersetzt aufgedampft werden. Sehr gut sind die Ergebnisse der Feldeffekttransistor- und Phototransistor-Messungen an aufgedampftem **79**. So lässt sich eine Lochbeweglichkeit von $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermitteln. Dies ist die höchste Lochbeweglichkeit, die bei Spiromolekülen im amorphen Film mit einem bottom-contact FET gemessen wurde, wobei die Grenzfläche zwischen Elektrode und Halbleiter noch nicht optimiert wurde. Selbst nach zehnmonatiger Lagerung unter Atmosphärenbedingungen bei Raumtemperatur konnten nahezu die gleichen Werte gemessen werden. Dieses Ergebnis unterstreicht die morphologische Stabilität des amorphen Filmes. Unter Bestrahlung mit UV-Licht zeigt sich ein ausgeprägter photovoltaischer Effekt. Das überrascht, da **79** kein typisches Donor-Akzeptor-Molekül ist. Das gemessene Ansprechvermögen (Verhältnis des elektrischen Output zum optischen Input) ist höher als das von polykristallinem Kupfer-Phthalocyanin (CuPc),¹⁷⁶ konjugierten Polymeren^{177,178,179} oder anderen Spiromolekülen.^{71,180,181}

Um die Lochleitungseigenschaften zu optimieren, wurde versucht, das SCPDT mittels Hartwig-Buchwald-Reaktion direkt vierfach mit Diphenylamin-Gruppen zu versehen. Allerdings führten die Synthesen nicht zu dem gewünschten Produkt. Aus diesem Grund wurden die Verbindungen 4DPAP-SCPDT (**76**) und 4DPAT-SCPDT (**95**) synthetisiert, die zwischen dem SCPDT und den Diphenylamineinheiten jeweils ein Phenylring bzw. Thiophenring als Spacer aufweisen. Beide Verbindungen zeigen ein reversibles Redoxverhalten und sind leichter oxidierbar als beispielsweise Spiro-TAD (Abbildung 13), bei dem die Diphenylamin-Gruppen direkt am Spirobifluoren sitzen. Die Präparation von FET-Strukturen über einen Aufdampfvorgang ist auf Grund der Zersetzungstemperaturen um 280°C nicht möglich. Die Lochbeweglichkeit einer aus Chlorbenzol aufgeschleuderten Schicht von **95** erreicht allerdings einen Wert von $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und übertrifft somit den Wert von spingecoatetem 4P-SCPDT (**79**) um eine Größenordnung.

Um die Redox Eigenschaften bezüglich der Reduktion zu optimieren wurde Verbindung 4PFHT-SCPDT (**87**) synthetisiert. **87** ist ein Spiroquaterthiophen mit Perfluorhexyl-Endgruppen. Die Perfluorhexyl-Gruppe wurde gewählt, um die Aufdampfbarkeit und die Elektronenleitungseigenschaften zu verbessern.^{164,165,166} Tatsächlich lässt sich **87** trotz

einer Molmasse von 1949 g/mol sehr gut aufdampfen. Bei isothermer Temperung bei 200°C unter Atmosphärenbedingungen im Stickstoffstrom innerhalb der TGA-Apparatur kann bereits Sublimation beobachtet werden. Im CV-Experiment zeigt sich allerdings eine irreversible Reduktion was darauf hinweist, dass die Verwendbarkeit von **87** als Elektronentransportmaterial nur eingeschränkt gegeben ist. Die gleichzeitige Verschiebung des ersten oxidativen Halbstufenpotentials zu deutlich positiveren Werten lässt das Material auch als Lochleiter nicht sonderlich geeignet erscheinen.

Eine weitere Möglichkeit die Reduktion zu erleichtern stellt die Anbringung von Tricyanovinyl-Endgruppen (TCV) dar.⁶⁵ Das synthetisierte 2TCV-SCPDT (**90f**) ist ein SCPDT mit jeweils einer TCV-Gruppe an der oberen sowie an der unteren Spirohälfte. Die Ergebnisse aus der elektrochemischen Messung zeigen eine sehr stark zu positiven Potentialen verschobene Reduktion. Das macht **52** zu einem interessanten Kandidaten als Elektronentransportmaterial.

7 Experimenteller Teil

7.1 Methoden und Geräte

Alle Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Als Schutzgas wurde Stickstoff (5.0) der Firma Messer Griesheim (ohne Nachreinigung) verwendet.

Dünnschichtchromatographischen Analysen wurden auf ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ DC-Aluminiumfolien der Firma Macherey-Nagel durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennungen unter Druck (Flashchromatographie) wurden mit Kieselgel 60 (0.040 - 0.063 und 0,015 – 0,040 mm) der Firma Merck bei ca. 1 bar durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennungen unter Normaldruck wurden mit Kieselgel (0.036 - 0.200 mm) der Firma Merck durchgeführt.

HPLC-Trennungen wurden auf einer modularen Anlage der Firma Knauer durchgeführt.

Pumpe: Well Chrom K-1800 mit 100 ml Pumpenkopf.

Detektor: Schnellscannendes UV-Vis-Photometer K-2600.

Säule: Vertex-Säule ($\varnothing = 20$ mm, h = 25 cm) mit sphärischem Eurospher-100 Kieselgel.

UV-Vis-Spektren wurden mit einem Lambda 900 UV/Vis/NIR-Spektrometer von Perkin-Elmer in 1 cm Quarzküvetten der Firma Hellma aufgenommen.

Fluoreszenz-Spektren wurden mit einem F-4500 Fluoreszenzspektrometer von Hitachi aufgenommen.

IR-Messungen wurden an einem FTS 40A von Biorad im ATR-Modus durchgeführt.

Cyclovoltammetrische (CV) Messungen wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat der Firma EG & G Princeton Model 273 durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Pt-Scheibenelektrode, als Gegenelektrode eine glassy-Kohlenstoffelektrode und als Pseudo-Referenzelektrode eine Silberchloridelektrode. Die Messungen wurden gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) als internen Standard referenziert. Als Lösungsmittel diente trockenes, stickstoffgespültes DCM bzw. THF mit 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz. Es wurden 5×10^{-4} und 1×10^{-3} molare Lösungen vermessen. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug (wenn nicht anders angegeben) 50 mV/s.

Thermogravimetrische Analysen (TGA-DTA) wurden auf einem Diamond TG/DTA Gerät von Pyris bei einer Heizrate von 5 °C pro Minute und einem N_2 -Gasstrom von 200 ml pro Minute durchgeführt.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde auf einem DSC 7X Thermal Analysis System von Perkin-Elmer bei einer Heizrate von 10 °C pro Minute und einem N_2 -Gasstrom von 20 ml pro Minute durchgeführt.

Die *Schmelzpunktbestimmung* wurde alternativ zur Bestimmung mittels DSC mit einem BÜCHI B-540 durchgeführt.

Feldeffekttransistoren (FETs)

Herstellung: Auf ein p-Si Substrat (Gate-Kontakt) wird hochreines SiO_2 als Gatedielektrikum mit einer Kapazität pro Flächeneinheit von 20 nF/cm² mittels thermischer Oxidation in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre aufgebracht. Mittels Photolithographie werden Source- und Drainelektroden aus Gold mit Titan-Adhäsionsschicht so definiert, dass eine Kanallänge von 10 µm und eine Kanalbreite von 2 mm entsteht. Vor dem Aufbringen des organischen Materials wird das Substrat in Aceton gereinigt und mit Hexamethyldisilazan (HMDS) behandelt. Das organische Funktionsmaterial wird nun mittels thermischer Verdampfung bei einem Vakuum von 10^{-6} Torr (1 Torr = 133 Pa) und einer Substrattemperatur von 295 K mit einer Aufdampftrate von 0,05 nm/s bis zu einer Dicke von 50 nm aufgebracht. Alternativ wird

das organische Material mittels Spincoating aus Chlorbenzol (Uvasol) aufgetragen.

Messung: Die FET-Charakteristik wird unter Vakuum ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Keithley 4200 Semiconductor Measurement System (ausgestattet mit einem Vorverstärker für Messungen bei niedrigen Stromstärken) vermessen. Die OPT-Messungen (Phototransistor) werden systembedingt unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. Der organische Film wird mit einer NSHU590E UV LED ($\lambda_{\max} = 370$ nm, FWHM = 11 nm) von Nichia beleuchtet. Die Messung der abgestrahlten Leistung erfolgt mit einem AP 30UV Photodetektor von Scientech.

AFM-Messungen wurden mit einem Nanoscope Multimode III von Digital Instruments bei einer Scanfrequenz von 1 Hz durchgeführt. Als Messspitze wurde ein leitfähiger Cantilever aus Silizium der NASCATEC GmbH mit einer Federkonstante von 30 N/m und einer Resonanzfrequenz von 287 kHz benutzt.

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Varian Unity INOVA 500 mit 5 mm Indirect Detection Probenkopf bei 500 MHz im jeweils angegebenen Lösungsmittel vermessen und gegen das Lösungsmittel referenziert. Folgende Abkürzungen wurden bei der Multiplizitätsangabe der ¹H-NMR Spektren verwendet: s = Singulett; bs = breites Singulett; d = Dublett; dd = Dublett von Dublett; dt = Dublett von Triplett; t = Triplett; m = Multiplett.

¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem Varian Unity INOVA 500 mit Breitband Probenkopf bei 125 MHz im jeweils angegebenen Lösungsmittel vermessen und gegen das Lösungsmittel referenziert.

Massenspektroskopie

MALDI-Massenspektren wurden mit einem BiFlex IV von Bruker Daltonics aufgenommen. Es wurde ein N₂-Laser mit 337 nm Wellenlänge und 3 ns Pulsdauer verwendet. Als Matrix wurde DCTB (2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril) eingesetzt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt).

ESI-Massenspektren wurden auf einem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer

Finnigan LCQ Deca von ThermoQuest aufgenommen.

ESI-Exakte Massenbestimmungen wurden auf einem Flugzeit-Massenspektrometer micrOTOF von Bruker Daltonics unter Verwendung einer ApolloTM "Ion Funnel" ESI-Ionenquelle vorgenommen. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Natriumformiat-Clustern oder mittels ESI-Tune-Mix-Standard.

Röntgenstrukturanalyse wurde an einem STOE IPDS II durchgeführt.

Elementaranalysen wurden extern an der Universität Regensburg durchgeführt. Die Analysenunsicherheit liegt bei maximal 0,3 w-%. Bei sehr kohlenstoffreichen und fluorhaltigen Proben kann der systematische Fehler etwas größer werden.

7.2 Synthesen

7.2.1 2,2'-Dithiophen (1)

In einen trockenen und mit Stickstoff gespülten und mit einem großen, dreieckigen Rührfisch versehenen Dreihalskolben werden 400 ml (1 Mol) BuLi in Hexan vorgelegt und auf -70°C abgekühlt. Man tropft nun unter rühren 150 ml (1 Mol) TMEDA hinzu. Nach 30 Minuten werden bei -70°C 160 ml (2 Mol) Thiophen zugetropft und man lässt langsam auf 0°C aufwärmen und etwa 4 Stunden bei dieser Temperatur weiterrühren.

In einen trockenen und mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben mit KPG-Rührer werden 1500 ml trockenes THF und 270 g (2 Mol) getrocknetes CuCl_2 gegeben (bei der Zugabe des CuCl_2 erwärmt sich das THF!). Die CuCl_2 / THF Suspension wird auf -50°C abgekühlt. Mittels Glassausgießer wird das gekühlte 2-Lithiumthiophen vorsichtig unter kräftigem Rühren im Stickstoffgegenstrom in die CuCl_2 / THF Suspension überführt. Dabei die Temperatur nicht über -10°C steigen lassen. Die Mischung wird nach dem Aufwärmen zwei Stunden im Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen bricht man die Reaktion mit NH_4Cl -Lösung ab.

Am Vakuumrotationsverdampfer wird ausschließlich das Lösungsmittel abrotiert. Der im Kolben befindliche flüssige Rückstand wird mit Ether aufgenommen und mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt. Der zurückgebliebene feste Rückstand wird zerkleinert und mit Aceton im Ultraschallbad behandelt, mit Ether aufgenommen und ebenfalls mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt. Die organischen Extrakte werden vereinigt und das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Thiophen abrotiert. Der Rückstand wird in etwa 3 Liter Hexan gelöst und über eine mit Kieselgel gefüllte Schutzgasfritte batchgesäult. Nach Abrotieren des Hexans, lässt man das gelbliche Öl im Kühlschrank auskristallisieren.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$ (166,27 g/Mol)

Ausbeute: 66 g (400 mmol), 80 % d. Th. (bezogen auf BuLi)

T_m: 31-32°C

Siedepunkt (1,5 mbar): 91-93°C

¹H-NMR (CDCl_3) δ [ppm] 6.99 (dd, 2H, J = 4.88 Hz, 4-H, 4'-H), 7.16 (d, 2H, J = 3.42 Hz, 3-H, 3'-H) 7.18 (d, 2H, J = 4.88 Hz, 5-H, 5'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 123.7 (4-C, 4'-C), 124.3 (3-C, 3'-C), 127.7 (5-C, 5'-C), 137.3 (2-C, 2'-C)

7.2.2 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (**2**)

In einem abgedunkelten Dreihalskolben werden 88 g (530 mmol) 2,2'-Dithiophen **1** in einer Mischung aus Essigsäure / Chloroform (900 ml / 1200 ml) gelöst. Nun werden 188,6 g (1,06 Mol) NBS hinzugegeben. Die Lösung erwärmt sich und ein kristalliner Niederschlag fällt aus. Nach 3 bis 4 Stunden gibt man weitere 188,6 g (1,06 Mol) NBS hinzu und erwärmt auf 40°C. Der kristalline Niederschlag löst sich auf und die Lösung wird klar. Kurze Zeit später trübt sich die Reaktionsmischung wieder langsam ein und eine kristalline Substanz fällt aus. Die Lösung wird über Nacht bei 50°C gerührt.

Das Lösungsmittelgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Der gewaschene Rückstand wird nun mit wenig Aceton gespült und am Vakuum bei 90°C (10^{-2} mbar) getrocknet.¹⁸⁴

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_4\text{S}_2$ (481,85 g/Mol)

Ausbeute: 236 g (490 mmol), 92% d. Th.

T_m : 135-137°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 7.05 (s, 2H, 4-H, 4'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 112.1 (3-CBr, 3'-CBr), 114.8 (5-CBr, 5'-CBr), 129.5 (2-C, 2'-C), 133 (4-C, 4'-C)

7.2.3 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen (**14**)

In einem abgedunkelten Dreihalskolben werden 88 g (530 mmol) 2,2'-Dithiophen **1** in einer Mischung aus Essigsäure / Chloroform (900 ml / 1200 ml) gelöst. Nun werden 188,6 g (1,06 Mol) NBS hinzugegeben. Die Lösung wird warm und ein kristalliner Niederschlag fällt aus. Nach 3 bis 4 Stunden gibt man weitere 94,3 g (530 mmol) NBS hinzu und

¹⁸⁴ H.Meng, W.J.Huang, J. Org. Chem. 65, **2000**, 3894

erwärmt auf 40°C. Der kristalline Niederschlag löst sich auf und die Lösung wird klar. Man lässt die Lösung drei Stunden bei 50°C rühren, dann langsam ungerührt auf RT abkühlen und im Kühlschrank kristallisieren. Die Kristalle werden abgesaugt, mehrfach mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und am Vakuum bei 90°C getrocknet. Die Mutterlauge wird am Vakuum einrotiert und der Rückstand mit NaHCO₃-Lösung gespült und mit Wasser ausgekocht. Der dunkle Rückstand wird portionsweise in Hexan gelöst und über Kieselgel batchgesäult. Nach dem Einengen des Hexans am Rotationsverdampfer wird aus Chloroform umkristallisiert und bei 80°C am Vakuum (10⁻² mbar) getrocknet.

C₈H₃Br₃S₂ (402,95 g/Mol)

Ausbeute: 201 g (499 mmol), 94% d. Th.

T_m: 95-98°C

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 6.97 (s, 1H, 3'-H), 7.01 (d, 1H, J = 3.91 Hz, 4'-H), 7.05 (d, 1H, J = 4.03 Hz, 4-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 107.26 (3-CBr), 111.53 (5-CBr), 113.75 (5'-CBr), 127.02 (3'-C), 129.99 (4'-C), 133.10 (2'-C), 133.76 (4-C), 134.74 (2-C)

7.2.4 3,3'-Dibrom-2,2'-dithiophen¹⁸⁵ (**3**)

In einem Dreihalskolben werden 6,68 g (13,86 mmol 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **2** in einer Mischung aus n-Propanol / Essigsäure / Wasser (170 ml / 7 ml / 3,5 ml) gelöst und bis zum Rückfluss erhitzt. Über einen Zeitraum von ca. 3 Stunden gibt man nun in kleinen Portionen insgesamt 5 g Zink hinzu. Nach weiteren zwei Stunden am Rückfluss lässt man die Reaktionsmischung abkühlen und rührt über Nacht weiter.

Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet.

Nach dem Abrotieren des Ethers wird der Rückstand mit 5 ml Hexan bei RT extrahiert um ölige Verunreinigungen zu entfernen und der verbleibende Rückstand in Hexan in der Siedehitze gelöst und umkristallisiert. Die vereinigten Mutterlauge mit den farbigen

¹⁸⁵ E.Khor, S.C.Ng, H.C.Li, S.Chai, Heterocycles 32, 9, **1991**, 1805-1812

Verunreinigungen werden über eine kurze Kieselgelsäule mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Nach Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lässt man aus der konzentrierten Lösung auskristallisieren. Es entstehen weiße, längliche, in abgestuften Schichten angeordnete Kristalle.

$C_8H_4Br_2S_2$ (324.06 g / Mol)

Ausbeute: 2,44g (7,53 mmol), 54 % d. Th.

T_m : 93-96°C

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 7.08 (d, 2H, 4-H, 4'-H, $J = 5.37$ Hz), 7.4 (d, 2H, 5-H, 5'-H, $J = 5.37$ Hz)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 112.6 (3-C-Br, 3'-C-Br), 127.5 (5-C, 5'-C), 128.9 (2-C, 2'-C), 130.8 (4-C, 4'-C)

7.2.5 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (**4**)¹⁸⁶

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer und Septum versehen. Es werden 50 ml trockener Ether vorgelegt und darin 1,77g (3,67 mmol) 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **3** gelöst. Mittels Kältebad (Ethanol / fl. Stickstoff) wird auf -70°C abgekühlt und 2,94 ml (7,35 mmol) BuLi mit einer Spritze langsam zugetropft. Es wird auf -5°C aufgewärmt und diese Temperatur 6 Stunden lang mit Hilfe eines Kryostaten gehalten.

Mittels Spritze werden bei -5°C 0,8 g (0,93 mmol) Chlortrimethylsilan hinzugezogen. Über Nacht lässt man bei RT unter Stickstoff rühren. Die Reaktionsmischung wird mit ca. 50 ml Wasser hydrolysiert.

Nach Abtrennen der wässrigen Phase im Schütteltrichter, wird das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird in viel Hexan gelöst und über Kieselgel batchgesäult. Das Hexan wird abrotiert und der Rückstand aus Ethanol im Kühlschrank umkristallisiert. Absaugen der Mutterlauge und Spülen mit wenig Ethanol ergeben nach der Trocknung am Vakuum bei 60°C (10^{-2} mbar) 1,19 g leicht gelbliches 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-

¹⁸⁶ J.Ohshita, M.Nodono, H.Kai, T.Watanabe, A.Kunai, K.Komaguchi, M.Shiotani, A.Adachi, K.Okita, Y.Harima, K.Yamashita, M.Ishikawa, M. Organometallics 18, **1999**, 1453

dithiophen. Die Mutterlauge wird eingengt und in einen Gefrierschrank gestellt. Es kann nochmals 88 mg Produkt isoliert werden.

$C_{14}H_{20}Br_2S_2Si_2$ (468.42 g/Mol)

Ausbeute: 1,278g (2,728 mmol), 74% d. Th.

T_m : 86-88°C

1H -NMR (CDCl₃) δ [ppm] 0.33 (s, 18H, SiMe₃), 7.15 (s, 2H, 4-H, 4'-H)

^{13}C -NMR (CDCl₃) δ [ppm] -0.39 (SiMe₃), 112.9 (3-CBr, 3'-CBr), 133.9 (5-C, 5'-C), 137 (4-C, 4'-C), 142.9 (2-C, 2'-C)

7.2.6 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (**15**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer und Septum versehen. Es werden 50 ml trockener Diethylether vorgelegt und darin 4g (9,93 mmol) 3,5,5'-Tribrom-2,2'-dithiophen **14** gelöst. Mittels Kältebad (Ethanol / fl. Stickstoff) wird auf -70°C abgekühlt und 8 ml (19,86 mmol) BuLi mit einer Spritze langsam zugetropft. Es wird auf -5°C aufgewärmt und diese Temperatur 6 Stunden lang mit Hilfe eines Kryostaten gehalten.

Mittels Spritze werden bei -5°C 2,16 g (19,86 mmol) Chlortrimethylsilan hinzugegetropft. Über Nacht lässt man bei RT unter Stickstoff rühren. Die Reaktionsmischung wird mit ca. 50 ml Wasser hydrolysiert.

Nach Abtrennen der wässrigen Phase im Schütteltrichter, wird mit wenig Na₂S₂O₃-Lsg. und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand in viel Hexan gelöst und über Kieselgel batchgesäut. Das Hexan wird abrotiert und das resultierende gelbliche Öl wird einer Flashchromatographie (Säulendurchmesser = 4 cm, Füllhöhe = 32 cm) mit Hexan als Laufmittel unterzogen. Größere Ansätze (bis zu 200 g **14** in 3000 ml Et₂O) können destillativ bei 117°C Kopftemperatur und 2·10⁻³ mbar bis zu einer Produktreinheit von 90% aufgereinigt werden.

$C_{14}H_{21}BrS_2Si_2$ (389.53 g/Mol)

Ausbeute: 3,01 g (7,73 mmol), 78% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 0.36 (s, 9H, SiMe_3), 0.38 (s, 9H, SiMe_3), 7.16 (s, 1H, 4-H), 7.22 (d, 1H, $J = 3.49$ Hz, 4'-H), 7.53 (d, 1H, $J = 3.51$ Hz, 3'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] -0.41 (SiMe_3), -0.11 (SiMe_3), 108.69 (CBr), 127.58 (CH), 134.16 (CH), 163.96 (C), 138.11 (CH), 139.54 (C), 139.61 (C), 141.38 (C)

7.2.7 Di-thiophen-3-yl-methanon (**18**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer, Tropftrichter und großem Magnetrührstab versehen und mit 400 ml trockenem Diethylether und 81,50 g (500 mmol) 3-Bromthiophen befüllt. Nach Abkühlen auf -50°C lässt man langsam 200 ml (500 mmol) BuLi in Hexan zutropfen. Nach dem Aufwärmen der Lösung auf -40°C wird ca. eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -50°C gibt man innerhalb von 10 Minuten 26,89 g (250 mmol) *N,N*-Dimethylcarbamylchlorid hinzu und rührt weitere drei Stunden ohne Kühlung. Die Reaktion wird bei 0°C langsam durch Zugabe von 300 ml 2N HCl-Lösung abgebrochen. Im Schütteltrichter wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase dreimal mit etwas Wasser gewaschen. Am Rotationsverdampfer wird die Lösung auf etwa 300 ml eingengt, mit 900 ml n-Hexan vermischt und durch eine kurze (5 cm) Kieselgelsäule batchgesäult. Über Nacht fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Es handelt sich um Bis-(3-brom-thiophen-2-yl)-methanon. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und bei 40°C am Vakuum (10^{-2} mbar) getrocknet. 200 mg des Rohproduktes werden einer Flashchromatographie (Säulendurchmesser = 4 cm, Füllhöhe = 20 cm) mit Hexan / Diethylether (3:1) als Laufmittel unterzogen.¹⁸⁷

$\text{C}_9\text{H}_6\text{OS}_2$ (194.28 g/Mol)

Rohproduktausbeute: 37,7 g (194 mmol), 80% d. Th.

T_m : $72-73^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 7.37 (dd, 2H, $J = 2.9$ Hz, $J = 5.0$ Hz, 5-H, 5'-H), 7.59 (dd, 2H, $J = 1.1$ Hz, $J = 5.0$ Hz, 4-H, 4'-H), 8.00 (dd, 2H, $J = 1.1$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 2-H, 2'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 126.30 (CH), 128.22 (CH), 132.63 (CH), 142.00 (C), 183.22

¹⁸⁷ P.Lucas, N.E.Mehdi, H.A.Ho, D.Belanger, L.Breau, *Synthesis*, **2000**, 1253-1258

(C=O)

7.2.8 2,2-Di-thiophen-3-yl-[1,3]dioxolan (**23**)

Zu einer unter Stickstoffatmosphäre auf 0°C gekühlten und gerührten Lösung aus 17,5 g (90 mmol) Di-thiophen-3-yl-methanone **18** (Rohprodukt) und 75 ml DCM werden nacheinander 38,4 g (186 mmol) 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethan und 1,68 ml (9 mmol, 10 Mol%) Trimethylsilyltrifluoromethansulfonat zugetropft. Man lässt die Mischung drei Stunden bei RT rühren und bricht die Reaktion mit 3 ml trockenem Pyridin ab. Die Reaktionsmischung wird nun in 75 ml gesättigte NaHCO₃ Lösung gegossen und dreimal mit 75 ml Diethylether vorsichtig extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in viel heißem Hexan gelöst und heiß über Kieselgel batchgesäult. Nach dem Einengen des Hexans am Rotationsverdampfer, lässt man das Produkt in der Kälte aus der Hexanlösung auskristallisieren und trocknet bei 80°C am Vakuum (10⁻² mbar). Eine analytische Probe wird noch weitere zweimal aus Hexan umkristallisiert.¹⁸⁷

C₁₁H₁₀O₂S₂ (238,33 g/Mol)

Ausbeute: 10,87 g (38,4 mmol), 51% d. Th.

T_m: 112°C

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 4.09 (s, 4H, 4-H_{dioxolan}, 5-H_{dioxolan}), 7.11 (dd, 2H, J = 5.0 Hz, J = 1.3 Hz, 4-H, 4'-H), 7.28 (dd, 2H, J = 5.0 Hz, J = 3.1 Hz, 5-H, 5'-H) 7.33 (dd, 2H, J = 3.1 Hz, J = 1.3 Hz, 2-H, 2'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 65.00 (2 CH₂), 106.00 (C), 122.99 (2 CH), 125.94 (2 CH), 126.27 (2 CH), 143.51 (2 C)

7.2.9 2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan (**24**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer, Tropftrichter und großem Magnetührstab versehen und mit 100 ml trockenem

Diethylether und 10 g (42 mmol) 2,2-Di-thiophen-3-yl-[1,3]dioxolan **23** befüllt. Nach Abkühlen auf -35°C werden langsam 33,6 ml (84 mmol) BuLi in Hexan zugetropft. Man lässt die Lösung auf 0°C aufwärmen und ca. eine Stunde bei dieser Temperatur rühren. Nach Abkühlen auf -23°C gibt man innerhalb von 90 Minuten 21,6 g (85 mmol) I_2 hinzu und rührt eine Stunde ohne Kühlung. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase, wird die organische Phase mit Natriumthiosulfatlösung, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Die Etherphase wird nun durch eine kurze Kieselgelsäule gesaugt und danach auf 1/3 des Volumens am Rotationsverdampfer eingengt. Im Kühlschranks fallen hellbraune Kristalle aus, die nach dem Absaugen mit wenig kaltem Ether gewaschen werden. Die restliche Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt, der Rückstand zweimal aus n-Hexan umkristallisiert und bei 80°C am Vakuum (10^{-2} mbar) getrocknet.¹⁸⁸

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{I}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (490.12 g / Mol)

Ausbeute: 16,54 g (33,7 mmol), 80% d. Th.

T_m : $123\text{-}124^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 4.12 (s, 4H, 4- $\text{H}_{\text{dioxolan}}$, 5- $\text{H}_{\text{dioxolan}}$), 6.98 (d, 2H, $J = 5.59$ Hz, 4-H, 4'-H), 7.35 (d, 2H, $J = 5.59$ Hz, 5-H, 5'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 65.07 (2 CH_2), 73.32 (2 Cl), 106.21 (C), 129.24 (2 CH), 130.51 (2 CH), 144.14 (2 C)

7.2.10 Aktiviertes Kupfer

4.00 g (62.8 mmol) rotes Kupferpulver werden 10 min bei RT in einer Lösung von 1 g (15.76 mmol) Iod in 60 mL Aceton gerührt. Die getrübbte Lösung wird abfiltriert und der Rückstand 5 min in 24 mL einer 1 : 1 - Mischung von Aceton und konz. HCl gerührt. Verbleibendes Kupfer wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Das Kupfer hat nun eine rosarote Farbe und sollte umgehend eingesetzt werden.

¹⁸⁸ P.Jordens, G.Rawson, H.Wynberg, J. Chem. Soc. C, **1970**, 273-277

7.2.11 Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,2'-[1,3]dioxolan] (**33**)

7g (15,3 mmol) 2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan **24** und 3,3g (60,72 mmol) aktiviertes Kupferpulver werden in 65 ml trockenem DMF unter Rückfluss bei ca. 160°C 15 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird von restlichem Kupfer abfiltriert, mit wenig DMF gespült und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird nacheinander mit NaHCO₃-Lösung, Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der rötlich gefärbte Rückstand in wenig DCM gelöst und an Kieselgel absorbiert. Extraktion mit viel n-Hexan ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein schwach rosa gefärbtes Pulver, welches bei 50°C am Vakuum (10⁻² mbar) getrocknet wird. Eine Analytische Probe wird noch zweimal in Hexan umkristallisiert. Es entstehen weiße Kristalle.¹⁸⁸

C₁₁H₈O₂S₂ (236.31 g / Mol)

Ausbeute: 2,45 g (10,4 mmol), 68% d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 4.29 (s, 4H, 4-H_{dioxolan}, 5-H_{dioxolan}), 6.97 (d, 2H, J = 4.88 Hz, 4-H, 4'-H), 7.12 (d, 2H, J = 4.87 Hz, 5-H, 5'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 65.05 (2 CH₂ dioxolan), 107.19 (C), 121.44 (2 CH), 126.13 (2 CH), 138.92 (2 C), 150.12 (2 C)

7.2.12 Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**25**)

Die Synthese des Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on wurde ausgehend vom 2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan **24** ohne Aufarbeitung des Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,2'-[1,3]dioxolan] **33** durchgeführt.

7g (15,3 mmol) 2,2-Bis-(2-iod-thiophen-3-yl)-[1,3]dioxolan **24** und 3,3g (60,72 mmol) aktiviertes Kupferpulver werden in 65 ml trockenem DMF unter Rückfluss bei ca. 160°C 15 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird von restlichem Kupfer abfiltriert, mit wenig DMF gespült, 100 ml konz. HCl zugegeben, 1,5 Stunden bei RT gerührt und zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird nacheinander mit NaHCO₃-Lösung, Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit dem vierfachen Volumen an

n-Hexan vermischt und durch eine kurze Kieselgelsäule batchgesäult. Am Rotationsverdampfer wird der Diethylether abgezogen. Im Kühlschrank lässt man das Produkt nun aus der tiefroten Hexanlösung auskristallisieren. Nach dem Absaugen der überstehenden Lösung, wird aus viel heißem n-Hexan nochmals umkristallisiert. Es entstehen tiefrot gefärbte Kristalle, die am Vakuum (10^{-2} mbar) bei 60°C getrocknet werden.¹⁸⁸

$\text{C}_9\text{H}_4\text{OS}_2$ (192.26 g / Mol)

Ausbeute: 2,31 g (12,02 mmol), 79% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 6.95 (d, 2H, $J = 4.87$ Hz, 3-H, 5-H), 7.00 (d, 2H, $J = 4.85$ Hz, 2-H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 121.59 (2 CH) 127.10 (2 CH), 142.30 (C), 149.08 (C), 182.56 (CO)

7.2.13 9-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,7-dibrom-9H-fluoren-9-ol (**26**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben mit Septum wird mit Kältethermometer und Magnetührstab versehen und mit 30 ml trockenem Diethylether und 777 mg (1,995 mmol) 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** befüllt. Nach Abkühlen auf -70°C werden langsam 798 μl (1,995 mmol) BuLi in Hexan zugetropft. Man lässt die Lösung auf 0°C aufwärmen und ca. zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Es werden nun 674 mg (1,995 mmol) 2,7-Dibrom-fluoren-9-on in 20 ml trockenem Diethylether suspendiert und bei -30°C per Spritze zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht bei RT rühren und bricht die Reaktion dann mit etwas NH_4Cl -Lösung ab. Die Etherphase wird nacheinander mit NaHCO_3 -Lösung, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Schaumbildung!) wird das RP in wenig DCM gelöst und mit Kieselgel suspendiert. Nach dem Abdampfen des DCM pulverisiert man den Rückstand. Eine Schutzgasfritte ($d = 4,5$ cm, $h = 20$ cm) wird nacheinander mit 4 cm Kieselgel, der Kieselgel-RP-Mischung und 1 cm Sand gefüllt. Mit n-Hexan werden nun die unpolaren Verunreinigungen extrahiert und danach mit einer Mischung aus n-Hexan / Diethylether (2

: 1) das Produkt extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Schaumbildung!) wird der Rückstand im Vakuum (10^{-2} mbar) bei 100°C getrocknet. Eine analytische Probe (226 mg) wird flashchromatographisch aufgereinigt (Säulendurchmesser = 3 cm, Kieselgel = 30 cm, Laufmittel = Hexan / Diethylether (2 : 1))

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{OS}_2\text{Si}_2$ (648,63 g / Mol)

Ausbeute: 1,227 g (1,892 mmol), 95 % d. Th. (batchgesäult)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 0.23 (s, 9H, SiMe_3), 0.40 (s, 9H, SiMe_3), 2.48 (s, 1H, OH), 6.04 (d, 1H, $J = 3.34$ Hz, $4'\text{-H}_{\text{BT}}$), 6.63 (d, 1H, $J = 3.36$ Hz, $3'\text{-H}_{\text{BT}}$), 7.20 (d, 2H, $J = 8.04$ Hz, $4\text{-H}_{\text{Fluoren}}$, $5\text{-H}_{\text{Fluoren}}$), 7.36 (dd, 2H, $J = 8.06$ Hz, $J = 1.80$ Hz, $3\text{-H}_{\text{Fluoren}}$, $6\text{-H}_{\text{Fluoren}}$), 7.42 (d, 2H, $J = 1.70$ Hz, $1\text{-H}_{\text{Fluoren}}$, $8\text{-H}_{\text{Fluoren}}$), 7.75 (s, 1H, 4-H_{BT})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] -0.23 (SiMe_3), -0.04 (SiMe_3), 81.80 (C-OH), 121.11 (CH), 122.10 (C), 128.26 (CH), 129.60 (CH), 132.14 (CH), 132.90 (CH), 134.21 (CH), 135.78 (C), 137.55 (C), 138.23 (C), 140.42 (C), 140.53 (C), 142.48 (C), 150.77 (C)

7.2.14 2,7-Dibrom-9-(5,5'-diiod-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-9H-fluoren-9-ol (**28**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben mit Septum wird mit Magnetührstab versehen und mit 30 ml trockenem Tetrachlormethan und 989 mg (1,524 mmol) 9-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,7-dibrom-9H-fluoren-9-ol **26** befüllt. Nach Abkühlen auf 0°C (Wassereis), werden langsam 544 mg (3,348 mmol) Iodmonochlorid in 20 ml trockenem Tetrachlormethan zugetropft. Man rührt eine Stunde bei 0°C und lässt dann auf RT aufwärmen und über Nacht rühren. Nach Zugabe von 2 ml Eisessig lässt man noch eine Stunde rühren und wäscht die organische Phase nacheinander mit Wasser, NaHCO_3 -Lösung, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und nochmals mit Wasser. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Schaumbildung!), wird das RP flashchromatographisch aufgereinigt (Säulendurchmesser = 4 cm, Kieselgel = 30 cm, Laufmittel = Hexan / DCM (1 : 1)). Das Produkt bildet einen milchigen, glasartigen Film, der beim Trocknen am Vakuum (60°C) dazu neigt schlagartig Schaum zu bilden.

$C_{21}H_{10}Br_2I_2OS_2$ (756,06 g / Mol)

Ausbeute: 780 mg (1,032 mmol), 68 % d. Th.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 2.41 (s, 1H, OH), 5.73 (d, 1H, $J = 3.68$ Hz, 4'- H_{BT}), 6.70 (d, 1H, $J = 3.69$ Hz, 3'- H_{BT}), 7.26 (d, 2H, $J = 7.97$ Hz, 4- $H_{Fluoren}$, 5- $H_{Fluoren}$), 7.42 (d, 2H, $J = 1.39$ Hz, 1- $H_{Fluoren}$, 8- $H_{Fluoren}$), 7.44 (dd, 2H, $J = 8.06$ Hz, $J = 1.80$ Hz, 3- $H_{Fluoren}$, 6- $H_{Fluoren}$), 7.69 (s, 1H, 4- H_{BT})

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 73.92 (CI), 76.02 (CI), 81.25 (C-OH), 121.53 (CH), 122.39 (C), 128.20 (CH), 130.69 (CH), 132.55 (CH), 135.02 (C), 135.99 (CH), 137.44 (CH), 137.60 (C), 142.58 (C), 150.34 (C)

7.2.15 2,6-Diiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-(2,7-dibromfluoren)] (**29**)
(Dehydratisierung mit konzentrierter Salzsäure)

Ein Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetührstab wird mit 150 ml Eisessig und 190 mg (0,251 mmol) 2,7-Dibrom-9-(5,5'-diod-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-9H-fluoren-9-ol **28** befüllt. Es werden 3 ml konz. HCl zugetropft und für vier Stunden auf 120°C erhitzt, wobei die Reaktionsmischung dunkelgrün wird. Nach dem Abkühlen schüttet man die Mischung in 500 ml Wasser, rührt kräftig und filtriert den Niederschlag ab. Der Niederschlag wird mehrfach mit Wasser gewaschen, am Vakuum bei 50°C und 10^{-2} mbar getrocknet, in möglichst wenig DCM gelöst und an Kieselgel absorbiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels pulverisiert man den Rückstand. Eine Schutzgasfritte (d = 4,5 cm, h = 20 cm) wird nacheinander mit 4 cm Kieselgel, der Kieselgel-RP-Mischung und 1 cm Sand gefüllt. Mit n-Hexan extrahiert man nun das Produkt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer spült man den Rückstand mit wenig DCM und trocknet am Vakuum bei 80°C und 10^{-2} mbar.

$C_{21}H_8Br_2I_2S_2$ (738.04 g / Mol)

Ausbeute: 45 mg (0,061 mmol), 24 % d. Th.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 6,59 (s, 2H, 3-H, 5- H_{CPDT}), 6.96 (d, 2H, $J = 1.74$ Hz, 1- $H_{Fluoren}$, 8- $H_{Fluoren}$), 7.51 (dd, 2H, $J = 8.13$ Hz, $J = 1.79$ Hz, 3- $H_{Fluoren}$, 6- $H_{Fluoren}$), 7.61 (d, 2H, $J = 8.15$ Hz, 4- $H_{Fluoren}$, 5- $H_{Fluoren}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 60.91 (Spiro C), 73.52 (2 CI), 121.66 (CH), 122.00 (C), 126.85 (CH), 130.46 (CH), 131.70 (CH), 139.43 (C), 143.28 (C), 145.66 (C), 152.75 (C)

7.2.16 2,6-Diidiodspiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-(2,7-dibromfluoren)] (**29**)
(Dehydratisierung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)

Ein trockener, stickstoffgespülter Zweihalskolben mit Septum und Magnetührstab wird mit 40 ml trockenem DCM und 200 mg (265 μmol) 2,7-Dibrom-9-(5,5'-diiod-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-9H-fluoren-9-ol **28** befüllt. Mittels Spritze gibt man nun 50 μl (0,394 μmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 10 ml trockenem DCM hinzu. Nach 25 Minuten gibt man zu der grünen Lösung 50 ml Ethanol und dann 150 ml Wasser. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase mit Wasser, NaHCO_3 -Lösung, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in wenig DCM gelöst und an Kieselgel absorbiert. Extraktion mit n-Hexan ergibt zwei Fraktionen, wobei Fraktion 2 das Produkt enthält. Fraktion 2 wird am Rotationsverdampfer stark eingeeengt. Restliches Lösungsmittel lässt man langsam abdampfen, wobei Kristalle entstehen. Die Kristalle werden mit wenig DCM gespült und am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 80°C getrocknet. Spülen des Kieselgels mit n-Hexan / DCM (1:1) eluiert ca. 40% nicht umgesetztes Edukt.

$\text{C}_{21}\text{H}_8\text{Br}_2\text{I}_2\text{S}_2$ (738.04 g / Mol)

Ausbeute: 35 mg (0,047 μmol), 18 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 6,59 (s, 2H, 3-H, 5- H_{CPDT}), 6.96 (d, 2H, $J = 1.74$ Hz, 1- $\text{H}_{\text{Fluoren}}$, 8- $\text{H}_{\text{Fluoren}}$), 7.51 (dd, 2H, $J = 8.13$ Hz, $J = 1.79$ Hz, 3- $\text{H}_{\text{Fluoren}}$, 6- $\text{H}_{\text{Fluoren}}$), 7.61(d, 2H, $J = 8.15$ Hz, 4- $\text{H}_{\text{Fluoren}}$, 5- $\text{H}_{\text{Fluoren}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 60.91 (Spiro C), 73.52 (2 CI), 121.66 (CH), 122.00 (C), 126.85 (CH), 130.46 (CH), 131.70 (CH), 139.43 (C), 143.28 (C), 145.66 (C), 152.75 (C)

7.2.17 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (**30**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Tropftrichter, Kältethermometer und Magnetührstab versehen und mit 100 ml trockenem Diethylether und 2,292 g (5,883 mmol) 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** befüllt. Nach Abkühlen auf -70°C lässt man langsam 2,35 ml (5,883 mmol) BuLi in Hexan zutropfen. Man lässt die Lösung auf 0°C aufwärmen und ca. zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Es werden nun 1,225 g (5,883 mmol) Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **25** in 60 ml trockenem Diethylether suspendiert und bei -30°C zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht bei RT rühren und bricht die Reaktion dann mit etwas NH_4Cl -Lösung ab. Die Etherphase wird nacheinander mit NaHCO_3 -Lösung, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Schaumbildung!) wird das RP in möglichst wenig n-Hexan / DCM (1 : 1) gelöst und flashchromatographisch aufgereinigt (Säulendurchmesser = 5 cm, Füllhöhe = 40 cm, Laufmittel = n-Hexan / DCM (1 : 1)). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Schaumbildung!) wird das Produkt am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 80°C getrocknet und unter Stickstoff in einem lichtundurchlässigen Behälter aufbewahrt.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OS}_4\text{Si}_2$ (502,89 g / Mol)

Ausbeute: 2,167 g (4,309 mmol), 73% d. Th.

T_m : $104\text{-}105^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 0.32 (s, 9H, SiMe_3), 0.38 (s, 9H, SiMe_3), 2.56 (s, 1H, OH), 6.52 (d, 1H, $J = 3.37$ Hz, $4'\text{-H}_{\text{BT}}$), 6.83 (d, 2H, $J = 4.88$ Hz, 3-H, 5-H_{CPDT}), 6.89 (d, 1H, $J = 3.39$ Hz, $3'\text{-H}_{\text{BT}}$), 7.01 (d, 2H, $J = 4.90$ Hz, 2-H, 6-H_{CPDT}), 7.61 (s, 1H, 4-H_{BT})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] -0.10 (SiMe_3), -0.09 (SiMe_3), 77.50 (C-OH), 122.34 (CH), 125.59 (CH), 129.38 (CH), 133.36 (CH), 134.82 (CH), 136.17 (C), 137.48 (C), 138.93 (C), 139.06 (C), 139.78 (C), 141.94 (C), 165.16 (C)

7.2.18 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (**32**) (Bromierung in DMF)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Zweihalskolben wird mit Septum, Kältethermometer und Magnetrührstab versehen und mit 10 ml trockenem DMF und 100 mg (0,1989 mmol) 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **30** befüllt und auf 0°C abgekühlt. Man gibt 142 mg (0,7956 mmol) NBS in 5 ml trockenem DMF per Spritze hinzu, rührt eine Stunde lang und lässt dann auf RT aufwärmen. Nach Zugabe von Na₂S₂O₃-Lösung lässt man auf RT aufwärmen und schüttelt die Lösung mit DCM aus. Die organische Phase wird noch zweimal vorsichtig mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das restliche DMF wird vorsichtig bei 60°C am Vakuum abgezogen (Schaumbildung!). Das RP wird in wenig n-Hexan / DCM (3 : 2) gelöst und flashchromatographisch aufgereinigt (Säulendurchmesser = 3 cm, Füllhöhe = 30 cm, Laufmittel = n-Hexan / DCM (3 : 2)). Fraktion 2 (10 mg) konnte als dreifach bromiertes Edukt identifiziert werden (**34** = 2,6-Dibrom-4-(5'-brom-5-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol). Fraktion 3 ist die Produktfraktion. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und so lange am Rotationsverdampfer bei 60°C am Membranpumpenvakuum getrocknet, bis sich kein Schaum mehr bildet, dann wird am Vakuum (10⁻² mbar) bei 60°C weiter getrocknet.

C₁₇H₆Br₄OS₄ (674.11 g / Mol)

Ausbeute: 61 mg (0,1131 mmol), 46% d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 2.55 (s, 1H, OH), 6.23 (d, 1H, J = 3.78 Hz, 4'-H_{BT}), 6.75 (d, 1H, J = 3.78 Hz, 3'-H_{BT}), 6.81 (s, 2H, 3-H, 5-H_{CPDT}), 7.32 (s, 1H, 4-H_{BT})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 77.79 (C-OH), 112.47 (CBr), 113.02 (2 CBr), 114.58 (CBr), 125.06 (CH_{CPDT}), 129.46 (CH), 129.48 (CH), 130.63 (CH), 130.91 (C), 133.43 (C), 137.22 (C), 138.88 (C), 153.18 (C)

Analytik des dreifach bromierten Nebenproduktes 2,6-Dibrom-4-(5'-brom-5-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (**34**):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 0.36 (s, 9H, SiMe_3), 2.53 (s, 1H, OH), 6.18 (d, 1H, $J = 3.77$ Hz, 4'- H_{BT}), 6.74 (d, 1H, $J = 3.78$ Hz, 3'- H_{BT}), 6.82 (s, 2H, 3- H_{CPDT} , 5- H_{CPDT}), 7.54 (s, 1H, 4- H_{BT})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] -0.137 (SiMe_3) 78.20 (C-OH), 112.65 (2 CBr), 113.71 (CBr), 125.25 (CH), 128.60 (CH), 129.38 (CH), 134.29 (CH), 134.49 (C), 135.03 (C), 137.07 (C), 139.07 (C), 141.55 (C), 153.70 (C)

7.2.19 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (**32**) (Bromierung in Chloroform)

In 500 ml Chloroform werden 18,88 g (29,17 mmol) 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,6-bis-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **45** gelöst und auf -50°C abgekühlt. Man gibt 21,27 g (119,48 mmol) NBS hinzu, rührt drei Stunden lang und lässt dabei auf -30°C aufwärmen. Nach Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung lässt man auf RT aufwärmen und schüttelt die Lösung aus. Die organische Phase wird noch zweimal vorsichtig mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen (Schaumbildung!). Man löst das RP in n-Hexan und saugt die Lösung durch eine mit Kieselgel gefüllte Schutzgasfritte. Es wird so lange mit n-Hexan gespült, bis keine unpolaren Verunreinigungen mehr eluiert werden. Das Produkt wird nun mit DCM / n-Hexan (1 : 1) extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und so lange am Rotationsverdampfer bei 60°C am Membranpumpenvakuum getrocknet, bis sich kein Schaum mehr bildet, dann wird am Vakuum (10^{-2} mbar) bei 60°C weiter getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_6\text{Br}_4\text{OS}_4$ (674.11 g / Mol)

Ausbeute: 18,28 g (28,25 mmol), 97% d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{Br}_4\text{OS}_4$:

gefunden: C 30.56 %, H 0.89 %

berechnet: C 30.29 %, H 0.90 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 2.55 (s, 1H, OH), 6.23 (d, 1H, $J = 3.78$ Hz, 4'- H_{BT}), 6.75 (d, 1H, $J = 3.78$ Hz, 3'- H_{BT}), 6.81 (s, 2H, 3-H, 5- H_{CPDT}), 7.32 (s, 1H, 4- H_{BT})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 77.79 (C-OH), 112.47 (CBr), 113.02 (2 CBr), 114.58 (CBr), 125.06 (CH_{CPDT}), 129.46 (CH), 129.48 (CH), 130.63 (CH), 130.91 (C), 133.43 (C), 137.22 (C), 138.88 (C), 153.18 (C)

FT-IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 678, 699, 747, 767, 798, 832, 846, 953, 973, 1004, 1055, 1082, 1181, 1214, 1318, 1356, 1415, 1451

MS (MALDI) [m/z]: 673.7 (M^+), berechnet: 673.6 (M^+)

7.2.20 2,6-Dibrom-4-(5,5'-bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (**94**)

In 10 ml Chloroform werden 500 mg (0,7725 mmol) 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,6-bis-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **45** gelöst und auf -50°C abgekühlt. Man gibt 275 mg (1,545 mmol) NBS hinzu, rührt drei Stunden lang und lässt dabei auf -30°C aufwärmen. Nach Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung lässt man auf RT aufwärmen und schüttelt die Lösung aus. Die organische Phase wird noch zweimal vorsichtig mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen (Schaumbildung!). Man löst das RP in n-Hexan und saugt die Lösung durch eine mit Kieselgel gefüllte Schutzgasfritte. Es wird so lange mit n-Hexan gespült, bis keine unpolaren Verunreinigungen mehr eluiert werden. Das Produkt wird nun mit DCM / n-Hexan (1 : 1) extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand flashchromatographisch mit DCM / n-Hexan (1 : 1) aufgereinigt (Säulendurchmesser = 3 cm, Kieselgel = 30 cm). Die Produktfraktion wird am Rotationsverdampfer eingengt und bei 60°C am Membranpumpenvakuum getrocknet, bis sich kein Schaum mehr bildet, dann wird am Vakuum (10^{-2} mbar) bei 60°C weiter getrocknet.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{OS}_4\text{Si}_2$ (660.68 g / Mol)

Ausbeute: 312 mg (0,4722 mmol), 61% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 0.30 (s, 9H, SiMe_3), 0.35 (s, 9H, SiMe_3), 2.2-2.6 (s_{breit}), 1H, OH), 6.42 (d, 1H, $J = 3.37$ Hz, 4'- H_{BT}), 6.80 (s, 2H, 3-H, 5- H_{CPDT}), 6.88 (d, 1H, $J = 3.36$ Hz, 3'- H_{BT}), 7.58 (s, 1H, 4- H_{BT})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] -0.10 (SiMe_3), -0.08 (SiMe_3), 78.30 (C-OH), 112.27 (2 CBr), 125.06 (CH_{CPDT}), 125.36 (CH), 129.52 (CH), 133.37 (CH), 134.27 (C), 136.01 (C), 137.12 (C), 137.90 (C), 138.30 (C), 140.67 (C), 142.66 (C), 153.88(C)

7.2.21 2,6-Bis-trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on (**38**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer, Tropftrichter und großem Magnetührstab versehen und mit 500 ml trockenem Diethylether und 50 g (106,7 mmol) 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **4** befüllt. Nach Abkühlen auf -50°C werden langsam 85,4 ml (213,4 mmol) BuLi in Hexan zugetropft. Man lässt die Lösung auf -20°C aufwärmen und ca. zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Nun werden 33 ml (220 mmol) TMEDA zugetropft und die Temperatur weitere 30 Minuten bei -20°C gehalten. Nach Abkühlen auf -30°C lässt man 11,5 g (106,7 mmol) *N,N*-Dimethylcarbonylchlorid in 1000 ml trockenem Diethylether hinzutropfen, lässt die Reaktionsmischung auf RT aufwärmen und rührt über Nacht. Die Reaktion wird bei RT durch Zugabe von 300 ml 2N gesättigter NH_4Cl -Lösung abgebrochen, wobei die Farbe der Reaktionsmischung von gelblich in ein tiefes Rot umschlägt. Die Etherphase wird nacheinander mit NaHCO_3 -Lösung, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das RP in wenig DCM gelöst und mit Kieselgel suspendiert. Nach dem Abdampfen des DCM pulverisiert man den Rückstand. Eine Schutzgasfritte (d = 4,5 cm, h = 20 cm) wird nacheinander mit 8 cm Kieselgel, 6 cm Kieselgel-RP-Mischung und 1 cm Sand gefüllt. Mit n-Hexan werden nun die unpolaren Verunreinigungen extrahiert und danach mit einer Mischung aus n-Hexan / DCM (2 : 1) das Keton extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der rote Rückstand im Vakuum (10^{-2} mbar) bei 100°C getrocknet (das Produkt wird dabei flüssig).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OS}_2\text{Si}_2$ (336.63 g / Mol)

Ausbeute: 30,4 g (90,31 mmol), 84% d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OS}_2\text{Si}_2$:

gefunden: C 53,35 %, H 5,96 %

berechnet: C 53.52 %, H 5.99 %

T_m : 83°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 0.31 (s, 18H, SiMe_3), 7.07 (s, 2H, 3-H, 5-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] -0.24 (SiMe_3), 127.90 (2 CH) 127.10 (2 CH), 144.14 (C), 144.88 (C), 154.33 (C), 183.12 (CO)

FT-IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 618, 641, 695, 751, 829, 901, 958, 976, 1021, 1168, 1246, 1429, 1465, 1702 (C=O), 2955

7.2.22 4-(5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-2,6-bis-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol (**45**)

Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer, Tropftrichter und großem Magnetührstab versehen und mit 300 ml trockenem Diethylether und 29,22 g (75 mmol) 3-Brom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **15** befüllt. Nach Abkühlen auf -70°C werden langsam 30 ml (75 mmol) BuLi in Hexan zugegeben. Man lässt die Lösung auf -30°C aufwärmen und ca. zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Es werden nun 25,25 g (75 mmol) 2,6-Bis-trimethylsilyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-on **38** in möglichst wenig trockenem Diethylether gelöst und bei -30°C zugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht bei RT rühren und bricht die Reaktion dann mit 10 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung ab. Die Etherphase wird nacheinander mit NaHCO_3 -Lösung, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Schaumbildung!) löst man das RP in n-Hexan und saugt die Lösung durch eine mit Kieselgel gefüllte Schutzgasfritte. Es wird so lange mit n-Hexan gespült, bis das schwach gelbliche Produkt eluiert wird. Das restliche Produkt wird mit DCM / n-Hexan (1 : 3) extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Das gelbliche, hochviskose Produkt wird so lange am Rotationsverdampfer bei 60°C am Membranpumpenvakuum getrocknet, bis sich kein Schaum mehr bildet, dann wird am Vakuum (10^{-2} mbar) bei 60°C weiter getrocknet.

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{OS}_4\text{Si}_4$ (647,26 g / Mol)

Ausbeute: 45g (69,5 mmol), 93% d. Th.

Elementaranalyse für C₂₉H₄₂OS₄Si₄:

gefunden: C 53,68 %, H 5.52 %

berechnet: C 53.82 %, H 6.54 %

T_m: 71-74°C

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 0.31 (s, 9H, SiMe₃), 0.32 (s, 18H, SiMe₃), 0.38 (s, 9H, SiMe₃), 2.52 (s, 1H, OH), 6.55 (d, 1H, J = 3.37 Hz, 4'-H_{BT}), 6.91 (s, 2H, 3-H_{CPDT}, 5-H_{CPDT}), 6.91 (d, 1H, J = 3.45 Hz, 3'-H_{BT}), 7.60 (s, 1H, 4-H_{BT})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] -0.09 (SiMe₃), -0.06 (SiMe₃), -0.01 (2 SiMe₃), 76.75 (C-OH), 128.73 (CH), 129.36 (CH), 133.47 (CH), 135.22 (CH), 136.72 (C), 139.11 (C), 139.23 (C), 139.41 (C), 141.68 (C), 141.96 (C), 143.07 (C), 158.59 (C)

FT-IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 621, 695, 752, 829, 964, 988, 1019, 1172, 1247, 1407, 2956

MS (MALDI) [m/z]: 645.91 (M⁺), berechnet: 646.12 (M⁺)

7.2.23 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4Br-SCPDT, **36**) (Dehydratisierung mit SnCl₄)

Ein trockener, stickstoffgespülter Zweihalskolben mit Magnetührstab und Rückflusskühler wird mit 350 ml Chloroform (stabilisiert mit 1% Amylen) und 1 g (1,483 mmol) 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **47** befüllt. Die Lösung wird zweimal entgast und bis zum Siedepunkt erhitzt. Man gibt nun zügig per Spritze 2,5 ml (4,303 mmol) SnCl₄ hinzu, wobei sich die Reaktionsmischung grün färbt. Nach 15 Minuten überprüft man mittels DC (Laufmittel n-Hexan), ob sich unterhalb des Produktes (R_f ≈ 0,45) ein weiterer deutlicher Fleck (R_f ≈ 0,3) abzeichnet. Ist dies der Fall, dosiert man nochmals etwas SnCl₄ hinzu. Ansonsten kühlt man die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Kühlbades auf RT und bricht die Reaktion mit 50 ml unvergälltem Ethanol ab. Die organische Phase wird nacheinander mit Wasser, NaHCO₃-Lösung, Na₂S₂O₃-Lösung und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 500 ml heißem Methylcyclohexan gelöst und über Kieselgel batchgesäult. Nach dem Abziehen des Methylcyclohexans am Rotationsverdampfer wird der hellgelbe Rückstand zweimal mit 50

ml Ethanol aufgekocht und abgesaugt. In dem Ethanolextrakt ist als Nebenprodukt der Reaktion in geringen Mengen 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4-ethoxy-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen **96** enthalten. Anschließend wird mit wenig Diethylether im Ultraschallbad aufgeschlämmt, abgesaugt und am Vakuum bei 140°C getrocknet, wobei noch einige Verunreinigungen sublimieren. Eine analytische Probe wird in 80°C heißem DMF gelöst und daraus umkristallisiert.

$C_{17}H_4Br_4S_4$ (656.09 g / Mol)

Ausbeute: 682 mg (1,04 mmol), 70 % d. Th.

Elementaranalyse für $C_{17}H_4Br_4S_4$:

gefunden: C 31.33 %, H 0.75 %

berechnet: C 31.12 %, H 0.61 %

$T_{-5\%}$: 308°C

T_{zers} : 314°C

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 6.54 (s, 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 58.52 (4-C, 4'-C), 112.49 (2-CBr, 6-CBr, 2'-CBr, 6'-CBr), 124.13 (3-CH, 5-CH, 3'-CH, 5'-CH), 138.74 (7a-C, 7b-C, 7a'-C, 7b'-C), 146.87 (3a-C, 4a-C, 3a'-C, 4a'-C)

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 656, 761, 831, 938, 1026, 1107, 1170, 1320, 1366, 1424, 1446, 1486, 1658, 2844, 2915, 3092

MS (MALDI) [m/z] 655.58 (M^+), berechnet: 655.59 (M^+)

Kristallstrukturdaten: (kristallisiert aus DMF)

Crystal data and structure refinement for I0225 (36)

Identification code	i0225	
Empirical formula	C17 H4 Br4 S4	
Formula weight	1312.16	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	I b c a	
Unit cell dimensions	a = 26.634(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 11.9110(12) Å	beta = 90 deg.
	c = 24.001(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	7614.0(13) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	2.289 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.894 mm ⁻¹	

F(000)	4960
Crystal size	0.356 x 0.062 x 0.024 mm
Theta range for data collection	1.70 to 25.00 deg.
Index ranges	-23<=h<=31, -8<=k<=14, -28<=l<=28
Reflections collected	13957
Independent reflections	3070 [R(int) = 0.1805]
Reflections observed	1567
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.7928 and 0.2065
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3070 / 0 / 228
Goodness-of-fit on F ²	0.765
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.0738
R indices (all data)	R1 = 0.1188, wR2 = 0.0873
Extinction coefficient	0.000057(10)
Largest diff. peak and hole	0.503 and -0.446 e.A ⁻³

Nebenprodukt: 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4-ethoxy-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (**96**)

C₁₉H₁₀Br₄OS₄ (702.16 g / Mol)

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 1.12 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃), 3.18 (q, 2H, J = 7 Hz, CH₂), 6.30 (d, 1H, J = 3.78, 4'-H_{BT}), 6.76 (s, 2H, 3-H_{CPDT}, 5-H_{CPDT}), 6.79 (d, 1H, J = 3.80, 3'-H_{BT}), 7.22 (s, 1H, 4-H_{BT})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 15.63 (CH₃), 59.96 (CH₂), 82.90 (C-O), 112.09 (CBr), 112.72 (2 CBr), 114.56 (CBr), 125.63 (CH), 129.43 (CH), 129.44 (CH), 131.01 (CH), 131.56 (C), 134.02 (C), 138.18 (C), 138.81 (C), 150.60 (C)

MS (MALDI, pos. Polarität) [m/z]: 701.69 (M⁺), berechnet: 701.63 (M⁺)

7.2.24 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4Br-SCPDT, **36**) (Dehydratisierung mit BF₃*Et₂O)

Ein trockener, stickstoffgespülter Zweihalskolben mit Tropftrichter und Magnetührstab wird mit 150 ml trockenem DCM, etwas aktiviertem Molsieb und 60 mg (0,089 mmol) 2,6-Dibrom-4-(5,5'-dibrom-[2,2']dithiophenyl-3-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-ol **47** befüllt. Man lässt nun 160 µl (1,275 mmol) (BF₃*Et₂O) in 140 ml trockenem

DCM hinzutropfen. Nach einer Stunde gibt man zu der violetten Lösung 30 ml Ethanol und dann 100 ml Wasser hinzu. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase nacheinander mit Wasser, NaHCO₃-Lösung, Na₂S₂O₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in wenig THF gelöst und an Kieselgel absorbiert. Die PR-Kieselgelmischung wird mit n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer eingengt. Restliches Lösungsmittel lässt man langsam abdampfen, wobei ein gelbliches Pulver entsteht. Das Pulver wird mit wenig DCM gespült und am Vakuum bei 10⁻² mbar und 80°C getrocknet.

C₁₇H₄Br₄S₄ (656.09 g / Mol)

Ausbeute: 19 mg (0,029 mmol), 33 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 6.54 (s, 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 58.52 (4-C, 4'-C), 112.49 (2-CBr, 6-CBr, 2'-CBr, 6'-CBr), 124.13 (3-CH, 5-CH, 3'-CH, 5'-CH), 138.74 (7a-C, 7b-C, 7a'-C, 7b'-C), 146.87 (3a-C, 4a-C, 3a'-C, 4a'-C)

7.2.25 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (SCPDT, **52**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Kältethermometer und Magnetrührstab wird mit 1 g (1,524 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **36** und 100 ml trockenem THF befüllt. Nach dem Abkühlen auf -75°C gibt man per Spritze 3 ml (7,5 mmol) BuLi in n-Hexan zu und lässt über einen Zeitraum von 2,5 Stunden auf -20°C aufwärmen, wobei die Farbe der Reaktionsmischung von rot-violett zu braun-grau wechselt und ein Feststoff ausfällt. Die Reaktion wird nun mit gesättigter NH₄Cl-Lösung abgebrochen und die Phasen getrennt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Na₂S₂O₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird an Kieselgel absorbiert, das Lösungsmittel abgedampft und mit n-Hexan extrahiert. Beim Einengen des n-Hexans am Rotationsverdampfer fallen weiße Kristalle aus, die abgesaugt werden. Die Mutterlauge wird bis zur Trockene eingengt und der Rückstand aus heißem

Methylcyclohexan umkristallisiert und am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 80°C getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_4$ (340.51 g / Mol)

Ausbeute: 369 mg (1,084 mmol), 71 % d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_4$:

gefunden: C 60.18 %, H 2.62 %

berechnet: C 59.97 %, H 2.37 %

$T_{-5\%}$: 228°C

T_{zers} : 286°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 6.51 (d, 4H, $J = 4.90$ Hz, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H), 7.09 (d, 4H, $J = 4.90$ Hz, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 57.30 (4C, 4'C), 121.41 (CH), 125.35 (CH), 138.59 (7aC, 7bC, 7a'C, 7b'), 150.46 (3aC, 4aC, 3a'C, 4a'C)

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 622, 637, 681, 700, 738, 767, 828, 842, 877, 950, 999, 1066, 1085, 1226, 1320, 1374, 1431, 1481, 1756, 2922, 3078, 3095

MS (APCI, pos. Polarität) [m/z] 341.11 ($\text{M}+\text{H}^+$), berechnet: 340.96 ($\text{M}+\text{H}^+$)

Kristallstrukturdaten: (kristallisiert aus CCl_4)

Crystal data and structure refinement for I0062 (52)

Identification code	i0062
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{S}_4$
Formula weight	494.28
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I -4
Unit cell dimensions	a = 10.3294(11) Å alpha = 90 deg. b = 10.3294(11) Å beta = 90 deg. c = 9.3210(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	994.52(19) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.651 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.016 mm ⁻¹
F(000)	496
Crystal size	0.62 x 0.42 x 0.14 mm
Theta range for data collection	2.79 to 24.97 deg.
Index ranges	-11<=h<=12, -12<=k<=12, -9<=l<=11
Reflections collected	3250
Independent reflections	885 [R(int) = 0.0839]
Reflections observed	863
Absorption correction	Integration

Max. and min. transmission	0.8572 and 0.5162
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	885 / 0 / 60
Goodness-of-fit on F ²	1.108
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1501
R indices (all data)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1510
Absolute structure parameter	-0.1(2)
Extinction coefficient	0.017(6)
Largest diff. peak and hole	0.680 and -0.393 e.A ⁻³

7.2.26 2,2',6,6'-Tetraiod-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4I-SCPDT, **58**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Kältethermometer und Magnetührstab wird mit 2 g (3,049 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **36** und 200 ml trockenem THF befüllt. Nach dem Abkühlen auf -75°C gibt man per Spritze 6 ml (15 mmol) BuLi in n-Hexan zu und lässt über einen Zeitraum von 2,5 Stunden auf -20°C aufwärmen, wobei die Farbe der Reaktionsmischung von rot-violett zu braun-grau wechselt und ein Feststoff ausfällt. Zu der Suspension tropft man nun 3,81 g (15 mmol) Iod in 30 ml trockenem THF hinzu und rührt über Nacht bei RT. Die Reaktion wird nun mit gesättigter NH₄Cl-Lösung abgebrochen und die Phasen getrennt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Na₂S₂O₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand zweimal mit etwas warmem Diethylether gewaschen, in CS₂ gelöst und über Kieselgel batchgesäut. Die Lösung wird stark eingeeengt, mit n-Hexan überschichtet und in den Kühlschrank gestellt. Die ausgefallenen hellbraunen Kristallnadeln werden abgesaugt und bei 60°C am Vakuum (bei 10⁻² mbar) getrocknet.

C₁₇H₄I₄S₄ (844.10 g / Mol)

Ausbeute: 1,89 g (1,657 mmol), 73 % d. Th.

¹H-NMR (THF d8) δ [ppm] 6.75 (s, 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H)

¹³C-NMR (THF d8) δ [ppm] 57.28 (4-C, 4'-C), 75.32 (2-Cl, 6-CBr, 2'-Cl, 6'-Cl), 131.41 (3-CH, 5-CH, 3'-CH, 5'-CH), 144.42 (7a-C, 7b-C, 7a'-C, 7b'-C), 150.28 (3a-C, 4a-C, 3a'-C, 4a'-C)

MS (MALDI, pos. Polarität) [m/z] 843.53 (M^+), berechnet: 843.54 (M^+)

Kristallstrukturdaten: (kristallisiert aus CS_2 / n-Hexan)

Crystal data and structure refinement for I0235 (58)

Identification code	i0235
Empirical formula	C ₃₅ H ₈ I ₈ S ₁₀
Formula weight	1764.31
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.7000(8) Å alpha = 90 deg. b = 16.2265(15) Å beta = 104.628(5) deg. c = 12.2703(8) Å gamma = 90 deg.
Volume	2254.0(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.599 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.995 mm ⁻¹
F(000)	1604
Crystal size	0.324 x 0.314 x 0.065 mm
Theta range for data collection	2.13 to 25.25 deg.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	14879
Independent reflections	4013 [R(int) = 0.0614]
Reflections observed	3305
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.6772 and 0.2281
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4013 / 0 / 241
Goodness-of-fit on F ²	0.939
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0628
R indices (all data)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0645
Largest diff. peak and hole	0.778 and -0.966 e.Å ⁻³

7.2.27 Diphenyl-thiophen-2-yl-amin (56)

Ein trockener, stickstoffgespülter Zweihalskolben mit Magnetprüher und Septum wird nacheinander mit 120 ml entgastem o-Xylol, 13,52 g (80 mmol) Diphenylamin, 9,22 g (96 mmol) Natrium-*t*-butylat, 180 mg (0,8 mmol) Pd(OAc)₂ und 13,04 g (80 mmol) 2-Bromthiophen. Zu der Mischung gibt man nun per Spritze 0,8 ml (3,2 mmol) P(*t*-Bu)₃ und entgast die Lösung zweimal. Man erhitzt für ca. 20 Stunden auf 135°C, wobei der Ansatz eine gelb-beige Farbe annimmt. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ml Wasser hinzu und destilliert dann das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ab, wobei während der

Destillation ein schwacher Stickstoffstrom über die Lösung geführt wird, um die Destillationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Das in der Vorlage zurückbleibende schwarze Öl wird in 250 ml n-Pentan gelöst und batchgesäult (Schutzgasfritte, Durchmesser = 4 cm, Füllhöhe = 14 cm). Zuerst eluiert restliches o-Xylol, dann das farblose Produkt und zuletzt ein gelbliches, blau fluoreszierendes Nebenprodukt. Die Produktfraktion wird auf ca. 40 ml eingengt und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Nach dem Absaugen der Kristalle wird am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 50°C getrocknet.^{170,171}

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}$ (251.35 g / Mol)

Ausbeute: 10,54 g (42 mmol), 52 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 6.84 (dd, 1H, $J = 3.66$ Hz, $J = 1.28$ Hz, 3- H_{Th}), 6.99 (dd, 1H, $J = 5.63$ Hz, $J = 3.66$ Hz, 4- H_{Th}), 7.09 (dd, 1H, $J = 5.63$ Hz, $J = 1.28$ Hz, 5- H_{Th}), 7.09-7.14 (m, 2H, 4- H_{Ph}), 7.23-7.27 (m, 4H, 2- H_{Ph}), 7.34-7.39 (m, 4H, 3- H_{Ph})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 120.71 (CH), 121.47 (CH), 122.23 (CH), 122.69 (CH), 125.82 (CH), 129.05, 147.91 (C), 151.36 (C)

7.2.28 Diphenyl-(5-tributylstannanyl-thiophen-2-yl)-amin (**89**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Kältethermometer und Magnetührstab wird mit 3,142 g (12,5 mmol) Diphenyl-thiophen-2-yl-amin **56** und 60 ml trockenem Diethylether befüllt. Nach dem Abkühlen auf -20°C gibt man 5 ml (12,5 mmol) BuLi in n-Hexan mittels Spritze zu, lässt auf 0°C aufwärmen und rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur. Es wird wieder auf -20°C abgekühlt und 4,069 g (12,5 mmol) Tributylzinnchlorid zugetropft. Über Nacht wird bei RT gerührt, die Reaktion mit stark verdünnter NH_4Cl -Lösung abgebrochen und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wird das hellgrüne Öl in 100 ml n-Hexan gelöst und über mit Triethylamin neutralisiertes Kieselgel batchgesäult (Achtung: Unbehandeltes Kieselgel spaltet vollständig die Tributylzinn-Gruppe ab!). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das schwach gelbliche Öl am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 40°C getrocknet.^{170,171}

$C_{28}H_{39}N_{2}S_2$ (540.38 g / Mol)

Ausbeute: 6,755 g (11,95 mmol), 96 % d. Th.

NMR-Reinheit: 95 % (Enthält ca. 5 % Edukt **56**)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 1.02 (t, 9H, $J = 7.3$ Hz, Alkyl), 1.13-1.28 (m, 6H, Alkyl), 1.41-1.50 (m, 6H, Alkyl), 1.60-1.78 (m, 6H, Alkyl), 6.92 (d, 1H, $J = 3.37$ Hz, Th), 7.06 (d, 1H, $J = 3.42$ Hz, Th), 7.09-7.15 (m, 2H, 4- H_{Ph}), 7.23-7.27 (m, 4H, 2- H_{Ph}), 7.34-7.38 (m, 4H, 3- H_{Ph})

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 10.72 (CH_{2Alkyl}), 13.68 (CH_{3Alkyl}), 27.22 (CH_{2Alkyl}), 28.94 (CH_{2Alkyl}), 122.31 (CH), 122.34 (CH), 122.52 (CH), 128.99 (CH), 132.01 (C), 134.34 (CH), 148.08 (C), 156.57 (C)

7.2.29 2,2',6,6'-Tetrakis-(2-(N,N-diphenylamino)-thiophen-5-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4DPAT-SCPDT, **95**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum und Magnetührstab wird mit 500 mg (0,7621 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **36**, 107 mg (0,1524 mmol, 5 Mol % pro Halogen) $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, 243 mg (3,048 mmol) getrocknetem CuO , und 50 ml trockenem DMF befüllt und mehrfach entgast. Die Suspension wird kurz mit dem Heißluftfön erhitzt, um **36** in Lösung zu bringen. Die Mischung wird auf 40°C (Badtemperatur) erwärmt und nochmals entgast. Bei 40°C tropft man nun langsam per Spritze 3,789 g (7,011 mmol) Diphenyl-(5-tributylstannanyl-thiophen-2-yl)-amin **89** hinzu. Nach etwa 10 Minuten färbt sich die Reaktionsmischung rot-orange. Nach fünf Stunden erhöht man die Temperatur auf 50°C, rührt weitere zwei Stunden und bricht die Reaktion ab, indem man die Reaktionslösung unter starkem Rühren in 400 ml heißes Ethanol gießt. Die heiße Lösung wird über eine Fritte, deren Boden mit einem Blaubandfilter belegt ist, filtriert und der Feststoff mit 100 ml heißem Ethanol gespült. Das RP wird in CS_2 gelöst und über mit Triethylamin neutralisiertes Kieselgel batchgesäult. Die Lösung wird auf zwei Kolben aufgeteilt und das CS_2 am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei sich ein rotes Glas bildet (Schaumbildung). Die weitere Aufreinigung geschieht mit dem aufgeteilten RP jeweils gleich. Das glasartige RP wird in möglichst wenig (20 - 25 ml) kochendem

Methylcyclohexan gelöst und heiß auf eine Säule gebracht, die im oberen Bereich erwärmt wird, um Rekristallisation zu vermeiden. Die Säule (Durchmesser = 4,5 cm) wird mit einem Slurry aus 400g Kieselgel (60 – 200 μm) Cyclohexan und 35 ml Triethylamin befüllt. Als Laufmittel wird eine Mischung aus 800 ml Cyclohexan und 10 ml Triethylamin vorbereitet. Die Feineinstellung des Laufmittels erfolgt über DC. Zuerst wird die DC-Platte in das Laufmittel getaucht, um das Kieselgel auf der DC-Platte zu neutralisieren. Nach dem Trocknen der DC-Platte trägt man etwas RP auf und entwickelt mit dem Laufmittel. Es wird zu dem Laufmittel so viel Triethylamin zugegeben, bis der rot-orange Hauptfleck (gelbe Fluoreszenz) einen R_f -Wert von etwa 0,4 aufweist. Die Produktfraktionen werden vereinigt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird wie oben beschrieben in CS_2 gelöst und das CS_2 wieder abgezogen, bis ein rötliches Glas entsteht. Das Glas wird nun in wenig DCM aufgelöst und in den Kühlschrank gestellt. Nachdem das Produkt auskristallisiert ist, wird abfiltriert und das rote Pulver am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 170°C getrocknet.

$\text{C}_{81}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{S}_8$ (1337.86 g / Mol)

Ausbeute: 662 mg (0,4948 mmol), 65 % d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{81}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{S}_8$:

gefunden: C 72.25 %, H 4.22 %, N 4.05 %

berechnet: C 72.72 %, H 3.92 %, N 4.19 %

T_{zers} : 284°C

T_m : 185°C , 191°C

$^1\text{H-NMR}$ (THF d8) δ [ppm] 6.53 (d, 4H, $J = 3.94$ Hz, 4- H_{Th}), 6.63 (s, 4H, 3- H_{CPDT}), 6.96 (d, 4H, $J = 3.91$ Hz, 3- H_{Th}), 6.97-7.02 (m, 8H, 4- H_{Ph}), 7.08-7.12 (m, 16H, 2- H_{Ph}), 7.20-7.25 (m, 16H, 3- H_{Ph})

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF d8) δ [ppm] 59.27 (4- C_{CPDT} , 4'- C_{CPDT}), 117.97 (CH), 121.80 (CH), 122.55 (CH), 123.57 (CH), 124.08 (CH), 129.99 (CH), 132.41 (C), 137.51 (C), 140.06 (C), 148.62 (C), 151.30 (C), 151.48 (C)

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 616, 638, 673, 690, 748, 790, 1027, 1046, 1074, 1213, 1249, 1270, 1450, 1467, 1489, 1546, 1586, 3065

MS (MALDI, pos. Polarität) [m/z] 1336.17 (M^+), berechnet: 1336.20 (M^+)

MS (HR-ESI, pos. Polarität) [m/z] 1336.1949, berechnet: 1336.1952 (Error = 0.25 ppm)

7.2.30 2,2',6,6'-Tetrakis-(N,N-diphenyl-4-aminophenyl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4DPAP-SCPDT, **76**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum und Magnetrührstab wird mit 150 mg (0,2286 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (L036), 344 mg (1,1889 mmol) 4-(Diphenylamino)-phenylboronsäure **111**¹⁶⁹, 105 mg (0,0915 mmol, 10 Mol % pro Halogen) Pd(PPh₃)₄ und 6 ml trockenem, entgastem THF befüllt und viermal entgast. Es wird auf 60°C (Badtemperatur) erwärmt und nach einer Stunde 1,264 g (9,145 mmol) K₂CO₃ und 2 ml entgastes Wasser zugegeben. Nach 1,5 Stunden wird die Reaktion mittels DC (mit Triethylamin neutralisierte DC-Platte, Laufmittel: DCM / n-Hexan, 1 : 2) überprüft. Falls keine Boronsäure mehr sichtbar ist, aber mehr als ein hellgelber Fleck mit grüner Fluoreszenz erkennbar ist, wird nochmals 344 mg (1,1889 mmol) 4-(Diphenylamino)-phenylboronsäure zugegeben. Nach insgesamt 6 Stunden lässt man die Reaktionsmischung abkühlen, pipettiert die wässrige Phase ab und entfernt das Lösungsmittel. Das RP wird in wenig DCM gelöst (sehr gute Löslichkeit, fällt nicht aus) und in 100 ml heißes Ethanol eingetropfelt und der Niederschlag über Avicel[®] abfiltriert. In der ethanolischen Spüllösung ist laut MS (Maldi) hauptsächlich die homogekuppelte Boronsäure N*4*,N*4*,N*4'*,N*4'*-Tetraphenyl-biphenyl-4,4'-diamine (TAD) enthalten. Der Niederschlag wird getrocknet und in möglichst wenig (20 ml) kochendem Methylcyclohexan gelöst und heiß auf eine Säule gebracht, die im oberen Bereich erwärmt wird, um Rekristallisation zu vermeiden. Die Säule (Durchmesser = 4,5 cm) wird mit einem Slurry aus 400g Kieselgel (60 – 200 µm) Cyclohexan und 35 ml Triethylamin befüllt. Als Laufmittel wird eine Mischung aus 800 ml Cyclohexan und 10 ml Triethylamin vorbereitet. Die Feineinstellung des Laufmittels erfolgt über DC. Zuerst wird die DC-Platte in das Laufmittel getaucht, um das Kieselgel auf der DC-Platte zu neutralisieren. Nach dem Trocknen der DC-Platte trägt man etwas RP auf und entwickelt mit dem Laufmittel. Es wird zu dem Laufmittel so viel Triethylamin zugegeben, bis der gelbe Hauptfleck einen R_f-Wert von ca. 0,4 aufweist. Die Produktfraktionen werden vereinigt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt. Das gesülte Produkt enthält noch eine blau fluoreszierende Verunreinigung, mit dem gleichen R_f-Wert, wie das Produkt. Es wird versucht durch mehrmaliges Umfällen in heißem Ethanol (siehe oben)

weiter aufzureinigen. Beim Trocknen des beige-gelben Pulver am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 170°C sublimiert noch ein wenig Verunreinigung ab. Die Produktreinheit beträgt etwa 95%.

$\text{C}_{89}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{S}_4$ (1313.75 g / Mol)

Ausbeute: 140 mg (0,1066 mmol), 47 % d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{89}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{S}_4$:

gefunden: C 81.39 %, H 4.86 %, N 4.15 %

berechnet: C 81.37 %, H 4.60 %, N 4.26 %

NMR-Reinheit: ca. 95 %

T_{zers} : 282°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] 6.76 (s, 4H, 3- H_{CPDT}), 6.96 (d, 8H, $J = 8.77$ Hz, 3- H_{Ph}) 7.00-7.07 (m, 24H, 4- H_{DPA} und 3- H_{DPA}), 7.21-7.27 (m, 16H, 2- H_{DPA}), 7.34-7.37 (d, 8H, $J = 8.80$ Hz, 2- H_{Ph})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] 59.05 (4- C_{CPDT} , 4'- C_{CPDT}), 123.45 (CH), 123.78 (CH), 124.83 (CH), 126.10 (CH), 128.94 (C), 129.61 (CH), 137.66 (C), 145.55 (C), 147.40 (C), 147.71 (C), 151.09 (C)

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 616, 638, 693, 725, 750, 822, 896, 1028, 1075, 1112, 1176, 1272, 1324, 1394, 1450, 1486, 1520, 1588, 1642, 3034, 3061

MS (MALDI, pos. Polarität) [m/z] 1312.38 (M^+), berechnet: 1312.37 (M^+)

MS (HR-ESI, pos. Polarität) [m/z] 1312.3685, berechnet: 1312.3695 (Error = 0.37 ppm)

7.2.31 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4P-SCPDT, **79**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum und Magnetührstab wird mit 300 mg (0,4572 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **36**, 290 mg (2,378 mmol) Phenylboronsäure (Sigma-Aldrich), 212 mg (0,1829 mmol, 10 Mol % pro Halogen) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2,52 g (18,288 mmol) K_2CO_3 , 12 ml trockenem, entgastem THF und 4 ml entgastem Wasser befüllt und sechsmal entgast. Es wird langsam auf 60°C (Badtemperatur) erwärmt und 8 Stunden lang gerührt. Nach dem

Abkühlen der klaren, grün-gelblichen Lösung pipettiert man die wässrige Phase ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in heißem Cyclohexan gelöst und heiß über mit Triethylamin neutralisiertes Kieselgel batchgesäult. Die Produktfraktion (Vorlauf verwerfen) wird am Rotationsverdampfer stark eingengt und in den Kühlschrank gestellt. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Cyclohexan gespült und am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 200°C getrocknet.

$\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{S}_4$ (644.90 g / Mol)

Ausbeute: 234 mg (0,363 mmol), 79% d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{S}_4$:

gefunden: C 76.73 %, H 4.17 %

berechnet: C 76.36 %, H 3.75 %

$T_{-5\%}$: 344°C

T_{zers} : 336°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 6.87 (s, 4H, 3- H_{CPDT}), 7.21 (t, 4H, $J = 7.37$ Hz, 4- H_{Ph}), 7.30 (t, 8H, $J = 7.85$ Hz, 3- H_{Ph} , 5- H_{Ph}), 7.51 (d, 8H, $J = 7.93$ Hz, 2- H_{Ph} , 6- H_{Ph})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 58.71 (4- C_{CPDT} , 4'- C_{CPDT}), 117.61 (CH), 125.16 (CH), 127.32 (CH), 128.87 (CH), 134.60 (C), 138.05 (C), 145.48 (C), 150.73 (C)

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 630, 680, 694, 747, 771, 825, 838, 902, 947, 1031, 1072, 1175, 1220, 1333, 1384, 1418, 1447, 1483, 1515, 1595, 2923

MS (HR-ESI, pos. Polarität) [m/z] 644.0772, berechnet: 644.0755 (Error = 2.94 ppm)

Kristallstrukturdaten: (kristallisiert aus DMSO)

Crystal data and structure refinement for I0187 (79)

Identification code	i0187
Empirical formula	C41 H24 S4
Formula weight	644.84
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/a
Unit cell dimensions	a = 11.9312(6) Å alpha = 90 deg. b = 24.0541(11) Å beta = 99.082(4) deg. c = 24.6412(12) Å gamma = 90 deg.
Volume	6983.2(6) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.227 Mg/m ³

Absorption coefficient	0.300 mm ⁻¹
F(000)	2672
Crystal size	0.59 x 0.15 x 0.12 mm
Theta range for data collection	1.67 to 25.00 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -28<=k<=28, -29<=l<=29
Reflections collected	44675
Independent reflections	12135 [R(int) = 0.0644]
Reflections observed	9473
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9656 and 0.8630
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12135 / 0 / 797
Goodness-of-fit on F ²	2.807
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2454, wR2 = 0.6101
R indices (all data)	R1 = 0.2657, wR2 = 0.6238
Extinction coefficient	0.18(2)
Largest diff. peak and hole	4.104 and -1.375 e.A ⁻³

7.2.32 2,2',6,6'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen]
(4BP-SCPDT, **81**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum und Magnetrührstab wird mit 150 mg (0,2286 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **36**, 236 mg (1,1887 mmol) Biphenyl-4-yl-boronsäure (Sigma Aldrich), 106 mg (0,0914 mmol, 10 Mol % pro Halogen) Pd(PPh₃)₄, 1,26 g (9,144 mmol) K₂CO₃, 9 ml trockenem, entgastem THF befüllt und sechsmal entgast. Es wird langsam auf 40°C erwärmt, 2 ml entgastes Wasser zugegeben, noch dreimal entgast und 5 Stunden lang bei 60°C (Badtemperatur) gerührt. Nach dem Abkühlen der rot-braunen Lösung pipettiert man die wässrige Phase ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in CS₂ gelöst und einer Flashchromatographie mit CS₂ als Laufmittel unterzogen (Säulendurchmesser = 4 cm, Füllhöhe = 34 cm, Kieselgel 15-40 µm). Die Produktfraktion wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und das glasartige Produkt in wenig DCM gelöst. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wird über eine Fritte, deren Boden mit einem Blaubandfilter belegt ist abgesaugt, mit wenig DCM gespült und am Vakuum bei 10⁻² mbar und 200°C getrocknet.

C₆₅H₄₀S₄ (949.30 g / Mol)

Ausbeute: 151 mg (0,1591 mmol), 70% d. Th.

Elementaranalyse für C₆₅H₄₀S₄:

gefunden: C 81.68 %, H 4.39 %

berechnet: C 82.24 %, H 4.25 %

T_{zers}: 342°C

¹H-NMR (THF d8 / CS₂, 1.5 / 3.5) δ [ppm] 7.01 (s, 4H, 3-H_{CPDT}), 7.25 (t, 4H, J = 7.34 Hz, 4'-H_{Ph}), 7.35 (t, 8H, J = 7.70 Hz, 3'-H_{Ph}, 5'-H_{Ph}), 7.50-7.54 (m, 16H, , 2'-H_{Ph}, 6'-H_{Ph}, 2-H_{Ph}, 6-H_{Ph}), 7.59 (d, 8H, J = 8.48 Hz, 3-H_{Ph}, 5-H_{Ph})

¹³C-NMR (THF d8 / CS₂, 1.5 / 3.5) δ [ppm] 59.41 (4-C_{CPDT}, 4'-C_{CPDT}), 118.67 (CH), 126.19 (CH), 127.39 (CH), 128.05 (CH), 128.13 (CH), 129.49 (CH), 134.30 (C), 138.81 (C), 140.69 (C), 140.92 (C), 146.31 (C), 151.69

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 624, 637, 674, 698, 726, 747, 761, 828, 835, 917, 1006, 1074, 1111, 1157, 1199, 1224, 1264, 1383, 1407, 1446, 1481, 1526, 1599, 3028

MS (MALDI, pos. Polarität) [m/z] 948.18 (M⁺), berechnet: 948.20 (M⁺)

MS (HR-ESI, pos. Polarität) [m/z] 948.1995, berechnet: 948.2007 (Error = 0.69 ppm)

7.2.33 2-Tridecafluorohexyl-thiophen (**83**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Magnetührstab wird mit 13,52 g (212,64 mmol) Kupferpulver (300 mesh \approx 0,048 mm) und 120 ml trockenem DMSO befüllt und auf 125°C erhitzt. Nach 15 Minuten tropft man 45,36g (101,72 mmol) Tridecafluor-6-iod-hexan so hinzu, dass die Temperatur beim Zutropfen 135°C nicht überschreitet. Nach 90 Minuten tropft man 6,68 g (40,68 mmol) 2-Bromthiophen hinzu und rührt 16 Stunden bei 125°C. Nach dem Abkühlen gibt man 100 ml Wasser und 200 ml Diethylether in die Reaktionsmischung, schüttelt kräftig und filtriert die Suspension durch Celite[®]. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird nochmals mit 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der dunkle, ölige Rückstand wird nun bei 100°C Badtemperatur und 30 mbar destilliert. Ein Nebenprodukt geht bei 65°C Kopftemperatur über und wird separat aufgefangen. Bei

79°C-84°C Kopftemperatur geht das schwach gelblich gefärbte Hauptprodukt über.^{166,167}

$C_{10}H_3F_{13}S$ (402.18 g / Mol)

Ausbeute: 8,12 g (16,78 mmol), 41 % d.Th.

NMR-Reinheit: 95 % (Enthält ca. 5 % 2,5-Bis-tridecafluorohexyl-thiophen)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 7.13-7.16 (m, 1H), 7.45 (d, 1H, $J = 3.2$ Hz), 7.59 (dd, 1H, $J = 5$ Hz, $J = 1.25$ Hz)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 127.37 (CH), 130.19 (CH), 130.32 (CH)

^{19}F -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] -126.8 (m, 2F), -123.4 (m, 2F), -122.2 (m, 2F), -122.1 (m, 2F), -101.4 (m, 2F), -81.5 (m, 3F)

MS (APCI, pos. Polarität) [m/z] 383.13 (M-F)⁺, berechnet: 383.98 (M-F)⁺

7.2.34 Tributyl-(5-tridecafluorohexyl-thiophen-2-yl)-zinn (**85**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Kältethermometer und Magnetührstab wird mit 5 g (12,5 mmol) 2-Tridecafluorohexyl-thiophen **83** und 50 ml trockenem Diethylether befüllt. Nach dem Abkühlen auf -75°C gibt man per Spritze 5 ml (12,5 mmol) BuLi in n-Hexan zu und lässt auf -35°C aufwärmen, wobei die Reaktionsmischung gelblich wird. Nach drei Stunden gibt man bei -35°C per Spritze 4,07 g (12,5 mmol) SnBu₃Cl hinzu und rührt die weiß-trübe Lösung über Nacht bei RT. Die Reaktion wird mit HN₄Cl-Lsg. Abgebrochen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wird in 250 ml n-Hexan gelöst und über 7 cm Kieselgel batchgesäult. Das n-Hexan wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das schwach gelbliche Öl am Membranpumpenvakuum bei 60°C von Lösungsmittelresten befreit.

$C_{22}H_{29}F_{13}SSn$ (691.21 g / Mol)

Ausbeute: 7,603 g (11 mmol), 88 % d. Th.

1H -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] 0.90 (t, 9H, $J = 7.33$ Hz, Alkyl), 1.11-1.25 (m, 6H, Alkyl), 1.31-1.40 (m, 6H, Alkyl), 1.51-1.68 (m, 6H, Alkyl), 7.18-7.24 (m 1H, 4-H_{TH}), 7.56 (d, 1H,

$J = 3.34 \text{ Hz, } 3\text{-H}_{\text{Th}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] 11.40, 13.75, 27.64, 29.28, 131.53, 135.83, 144.67

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] -124.9 (m, 2F), -121.6 (m, 2F), -120.4 (m, 2F), -120.3 (m, 2F), -98.7 (m, 2F), -79.7 (m, 3F)

MS (*HR-ESI*, *pos. Polarität*) [m/z] 727.0473 ($\text{M}+\text{Cl}$)⁺, berechnet: 727.0483 ($\text{M}+\text{Cl}$)⁺
(Error = 2.00 ppm)

7.2.35 2,2',6,6'-Tetrakis-(5-tridecafluorohexyl-thiophen-2-yl)-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] (4PFHT-SCPDT, **87**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum und Magnetührstab wird mit 500 mg (0,7621 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **36**, 150 mg (0,2137 mmol, 7 Mol % pro Halogen) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 243 mg (3,0484 mmol) CuO , und 50 ml trockenem DMF befüllt und mehrfach entgast. Die Suspension wird kurz mit dem Heißluftfön erhitzt, um **36** in Lösung zu bringen. Die Mischung wird auf 55°C (Badtemperatur) erwärmt und nochmals entgast. Bei 55°C tropft man nun langsam per Spritze 2,55 g (3,689 mmol) Tributyl-(5-tridecafluorohexyl-thiophen-2-yl)-zinn **85** hinzu. Die Reaktionslösung wird dabei kräftig gerührt, da sich **85** nicht in DMF löst. Nach etwa 10 Minuten färbt sich die Reaktionsmischung dunkelorange und es bildet sich ein dunkler Feststoff. Nach fünf Stunden bricht man die Reaktion ab, indem man die Reaktionslösung unter starkem Rühren in 400 ml heißes Ethanol gießt. Die heiße Lösung wird filtriert und der Rückstand mit 100 ml heißem Ethanol gewaschen. Der Rückstand wird in heißem THF gelöst und über Avicel[®] filtriert, um restliches CuO zu entfernen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das PR in eine Sublimationsapparatur überführt und bei 140°C und $4 \cdot 10^{-7}$ mbar werden fünf Tage lang Nebenprodukte absublimiert. Der dunkle Rückstand wird in Methylcyclohexan heiß gelöst und über Kieselgel batchgesäult, um die polaren Verunreinigungen abzutrennen. Das Methylcyclohexan wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in zwei Portionen aufgeteilt und dann jeweils flashchromatographisch mit Methylcyclohexan als Laufmittel aufgetrennt (Säulendurchmesser: 8 cm, Füllhöhe: 26 cm, Kieselgel: 15-40 μm). Mischfraktionen werden vereinigt und nochmals flashchromatographisch aufgetrennt. Die

Produktfraktionen werden vereinigt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der gelb-hellorange Rückstand am Vakuum bei 10^{-2} mbar und 100°C getrocknet.

$\text{C}_{57}\text{H}_{12}\text{F}_{52}\text{S}_8$ (1941.16 g / Mol)

Ausbeute: 203 mg (0,1046 mmol), 14 % d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{57}\text{H}_{12}\text{F}_{52}\text{S}_8$:

gefunden: C 36.38 %, H 1.15 %

berechnet: C 35.27 %, H 0.62 %

$T_{\text{Sublimation}}$: 200°C

T_{m} : 233°C

$^1\text{H-NMR}$ (THF d8) δ [ppm] 7.08 (s, 4H, 3- H_{CPDT}), 7.36 (d, 4H, $J = 3.8$ Hz, 3- H_{Th}), 7.49 (d, 4H, $J = 3.8$ Hz, 4- H_{Th})

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF d8) δ [ppm] 59.11 (4- C_{CPDT} , 4'- C_{CPDT}), 120.75 (CH), 124.39 (CH), 126.82 (C), 132.79 (CH), 138.28 (C), 140.03 (C), 143.94 (C), 151.68 (C)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] -127.2 (m, 2F), -123.8 (m, 2F), -122.8 (m, 2F), -122.4 (m, 2F), -102.2 (m, 2F), -82.2 (m, 3F)

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 610, 646, 667, 703, 722, 744, 769, 798, 830, 883, 894, 1006, 1053, 1083, 1121, 1142, 1174, 1194, 1232, 1318, 1363, 1413, 1456, 1502, 2854, 2924

MS (MALDI, pos. Polarität) [m/z] 1939.783 (M^+), berechnet: 1939,787 (M^+)

7.2.36 4,4'-Spirobi(cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,2'-diyl)-bis-3-(2-cyano-but-2-enedinitril) (2TCV-SCPDT, **90f**)

Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum und Magnetrührstab wird mit 100 mg (0,2937 mmol) 4,4'-Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] **52**, 151 mg (1,1748 mmol) 2,3-Dicyano-but-2-enedinitril (Tetracyanovinyl) und 10 ml trockenem DMF befüllt, zweimal entgast und auf 40°C erhitzt. Nach zwei Stunden erhöht man die Temperatur auf 80°C und rührt weitere vier Stunden. Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionsmischung in 100 ml DCM und schüttelt dreimal mit Wasser aus. Beim ersten Ausschütteln vorsichtig vorgehen, da sonst eine Suspension entsteht. Die organische Phase

wird separiert und das DCM am Rotationsverdampfer abgezogen. Mittels Flashchromatographie (Säulendurchmesser: 5 cm, Füllhöhe: 25 cm, Kieselgel: 15-40 μm , Laufmittel: DCM) wird das Produkt separiert. Vor dem Hauptprodukt eluiert einfachgekuppeltes Produkt **90e** (6,6 mg). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das schwarzviolette Pulver bei 200°C am Vakuum (10^{-2} mbar) getrocknet.

$\text{C}_{27}\text{H}_6\text{N}_6\text{S}_4$ (542.65 g / Mol)

Ausbeute: 139 mg (0,2562 mmol), 87 % d. Th.

Elementaranalyse für $\text{C}_{27}\text{H}_6\text{N}_6\text{S}_4$:

gefunden: C 59.97 %, H 1.38 %, N 16.04 %

berechnet: C 59.76 %, H 1.11 %, N 15.49 %

T_{zers} : 350°C

$T_{-5\%}$: 368°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] 6.67 (d, 2H, $J = 4.99$ Hz, 5-H, 5'-H), 7.49 (s, 2H, 3-H, 3'-H), 7.68 (d, 2H, $J = 4.96$ Hz, 6-H, 6'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] 56.80, 79.64, 112.87, 113.28, 113.31, 112.87, 113.28, 113.31, 122.12 (CH), 132.47, 132.72 (CH), 135.92, 136.39 (CH), 138.24, 150.71, 155.93, 156.47

IR (ATR) [$\tilde{\nu}$] 623, 648, 671, 700, 751, 772, 805, 836, 862, 891, 913, 961, 996, 1016, 1079, 1118, 1184, 1285, 1322, 1365, 1417, 1485, 1521, 1778, 2218, 3078

MS (MALDI, neg. Polarität) [m/z] 541.87 (M^+), berechnet: 541.95 (M^+)

MS (HR-ESI, pos. Polarität) [m/z] 541.95377, berechnet: 541.95313 (Error = 1.19 ppm)

Kristallstrukturdaten: (kristallisiert aus DCM)

Crystal data and structure refinement for I0227 (**90f**)

Identification code	i0227	
Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_6\text{S}_4$	
Formula weight	627.54	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 7.5057(5) Å	alpha = 90 deg.
	b = 18.0384(16) Å	beta = 93.909(6) deg.
	c = 19.8560(13) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2682.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.554 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.586 mm ⁻¹
F(000)	1264
Crystal size	0.50 x 0.31 x 0.30 mm
Theta range for data collection	1.53 to 25.00 deg.
Index ranges	-8<=h<=8, -21<=k<=21, -23<=l<=23
Reflections collected	17104
Independent reflections	4712 [R(int) = 0.0901]
Reflections observed	3978
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.6689 and 0.5187
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4712 / 0 / 361
Goodness-of-fit on F ²	0.990
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1238
R indices (all data)	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1278
Largest diff. peak and hole	0.589 and -0.628 e.A ⁻³

Nebenprodukt: 4,4'-Spirobi(cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-3-(2-cyano-but-2-enedinitril) (**90e**)

C₂₂H₇N₃S₄ (441.58 g / Mol)

Elementaranalyse für C₂₂H₇N₃S₄:

gefunden: C 60.27 %, H 1.38 %, N 9.21 %

berechnet: C 59.84 %, H 1.60 %, N 9.52 %

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] 6.54 (d, 2H, J = 4.96 Hz, 3'-H, 5'-H), 6.63 (d, 1H, J = 4.95 Hz, 5-H), 7.21 (d, 2H, J = 4.96 Hz, 2'-H, 6'-H), 7.44 (s, 1H, 3-H), 7.62 (d, 1H, J = 4.96 Hz, 6-H)

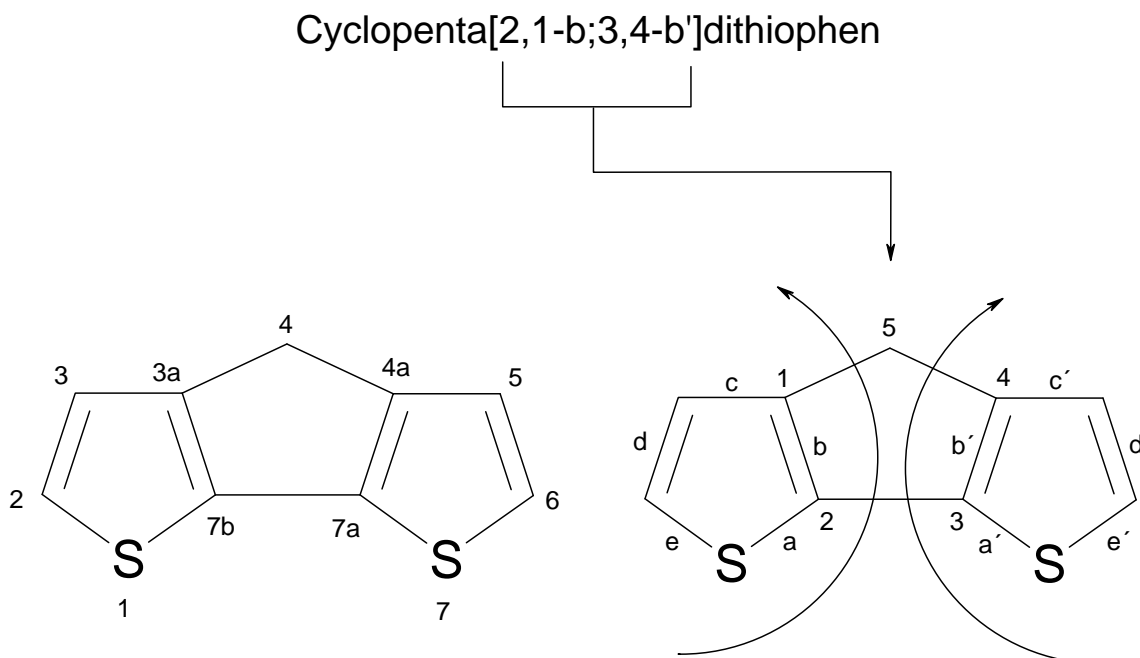
¹³C-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] 57.28 (4-C_{CPDT}, 4'-C_{CPDT}), 77.94, 113.20, 113.39, 113.63, 121.16 (CH), 122.39 (CH), 126.96 (CH), 132.25, 132.94 (CH), 135.68, 135.94 (CH), 137.35, 140.15, 147.96, 153.78, 156.18, 160.19

IR (ATR) [ν̃] 644, 654, 679, 692, 741, 749, 767, 802, 829, 838, 849, 909, 960, 999, 1114, 1182, 1215, 1285, 1321, 1366, 1381, 1418, 1486, 1525, 2218, 2925

MS (MALDI, neg. Polarität) [m/z] 440.924 (M⁺), berechnet: 440.952 (M⁺)

8 Anhang

8.1 Hantzsch-Widmann-Patterson Nomenklatur für Cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen



- a) Trenne System: Dithiophen + Cyclopentan
- b) finde stammgebenden Teil, Dithiophen ist Stamm, Cyclopentan ist Präfix -> Cyclopenta
- c) buchstabiere Bindungen im stammgebenden Teil (b ist die annelierte Seite)
- d) nummerieren der Atome im Präfixteil (Cyclopentan)
- e) Stamm legt Ableserichtung im Präfix fest (Dithiophen, daher Annelierung der Ringe an Atom 2 und 3, sowie 2' und 3'). Siehe Pfeile

8.2 Publikationen zu dieser Arbeit

J. Londenberg, T. P. I. Saragi, I. Suske, J. Salbeck, „4,4'-Spirobi[cyclopenta(2,1-b;3,4-b')dithiophene]: A new generation of heterocyclic spiro type molecule“, *Advanced Materials*, **2007**, 19, 4049-4053

T. P. I. Saragi, J. Londenberg, J. Salbeck, „Photovoltaic and photoconductivity effect in thin-film phototransistors based on a heterocyclic spiro type molecule“, *Journal of Applied Physics*, **2007**, 102, 046104

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Josef Salbeck danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, die Bereitstellung vorzüglicher Arbeitsbedingungen, die zahlreichen Anregungen, die stete Diskussionsbereitschaft und die wissenschaftliche Freiheit, die mir bei der Bearbeitung gewährt wurde.

Herrn Dr. Tobat P. I. Saragi für die OFET-Messungen und die Unterstützung bei den Auswertungen, sowie für seine Freundschaft und die vielen spannenden Einblicke in die indonesische Kultur.

Herrn Dipl. Chem. Achim Siebert für die DSC- und TGA-Messungen, der Hilfe bei den Auswertungen und für die gute Zusammenarbeit im Labor und bei der Computer-administration.

Frau Dipl. Chem. Irina Suske, Frau Dipl. Chem. Ayna Scheffler und Herrn Dipl. Chem. Thomas Ebert für die CV-Messungen und der Hilfe bei den Auswertungen.

Herrn Dr. Martin Maurer für die Ausführung der NMR-Messungen und seiner Hilfsbereitschaft bei der Lösung NMR-spektroskopischer Probleme.

Herrn Dr. Sven Führmeier für die MS-Untersuchungen und die freundliche Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. Clemens Bruhn für die Messung und Auswertung diverser Kristallstrukturen.

Herrn H. Schüller von der Universität Regensburg für die Durchführung der CHN-Analysen.

Herrn Dr. Reiner Bausch, Herrn Dr. Manfred Kussler, Frau Dipl. Chem. Cornelia Brendel und Frau Dipl. Chem. Meike Schörner für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Dipl. Chem. Mario Meier für die vielen interessanten Fachartikel und seinen ganz speziellen Humor.

Herrn Dipl. Chem. Kristian Onken für den Spaß neben dem ganzen Ernst der letzten 12 Jahre.

Dr. Robert Pudzich †, wo immer er nun auch sein möge.

Auch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Salbeck möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das gute Teamwork bedanken.

* * *

Insbesondere gilt mein Dank Hilu und Fred, deren moralische und finanzielle Unterstützung mir dieses Studium erst ermöglicht haben ...

... und natürlich Kerstin & David !