

**Oligomere Modellsysteme elektrisch leitfähiger
Copolymere
auf Basis von Pyrrol und Thiophen**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Marc van Hooren

geboren am 30. März 1966

in Krefeld-Uerdingen

1999

Referent: Prof. Dr. M. L. Hallensleben

Korreferent: Prof. Dr. D. Wöhrle

Tag der Promotion: 09. Juli 1999

Zusammenfassung

Keywords: Oligomere Modellsysteme, Pyrrol/Thiophen-Copolymere, Elektrochemie

Konjugierte aromatische und heterocyclische Polymere sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften und der daraus resultierenden vielfältigen, potentiellen Anwendungsgebiete von großem Interesse. Poly(pyrrol) und Poly(thiophen) haben hierbei aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit, der Elektroaktivität und der erhöhten Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen die größte Aufmerksamkeit erzielt.

Die Copolymerisation beider Heterocyclen wurde dabei im Hinblick auf die Kombination von verschiedenen Eigenschaften durchgeführt und bietet eine effiziente Methode zur Modifizierung der elektrischen, optischen und Redoxeigenschaften der Polymere. In diesem Zusammenhang wurde eine Reihe neuer, definierter gemischter Oligomere als Modellsysteme und Comonomere für die elektrochemische Polymerisation hergestellt. Die Oligomere wurden mittels Nickel-katalysierter Kupplungsreaktion (Kumada-Variante) bzw. Stille-Kupplung synthetisiert. Die Verbindungen wurden mit ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie, UV/Vis, FTIR-, MS-, Fluoreszenzspektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Die Comonomere bzw. Modellsysteme zeigen in Abhängigkeit von Konjugationslänge, Funktionalisierung und Konstitution reversibles oder irreversibles elektrochemisches Verhalten, letztere können zu leitfähigen, alternierenden Copolymeren an Platin- oder ITO-Elektroden polymerisiert werden. Die Copolymere wurden hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit, ihres elektrochemischen, optischen und spektroelektrochemischen Verhaltens untersucht. Strukturinformationen der unlöslichen Copolymere konnten mittels FTIR-Spektroskopie und Röntgenstrukturuntersuchungen anhand oligomerer Modellsysteme gewonnen werden.

Die elektrochemisch hergestellten Copolymere weisen Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-5} bis $20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Durch Kombination verschiedenster Untersuchungsmethoden konnte gezeigt werden, daß eine entscheidende Verbesserung der Materialeigenschaften bei Verwendung symmetrischer Comonomere und Vorgabe eines längeren Konjugationssegments erfolgt. Obwohl die Energie der Bandlücke mit dem Redoxpotential der Copolymere korreliert, wird kein direkter Zusammenhang zwischen der effektiven mittleren Konjugationslänge und der Leitfähigkeit gefunden. Röntgenstrukturuntersuchungen an Modellsystemen deuten darauf hin, daß hohe Ladungsbeweglichkeiten in den dotierten Polymeren mit der wohldefinierten Anordnung der Oligomere in dicht gepackten Schichten und koplanarer Stapelung korrelieren. Neben den konjugierten Bipyrrrol/Bithiophen-Copolymeren wurden Systeme mit alternierenden Spacergruppierungen und π -konjugierten Oligomeren in der Polymerhauptkette synthetisiert, die eine vielfältige Modifizierung der Polymereigenschaften erlauben.

Abstract

Keywords: oligomeric model compounds, pyrrole/thiophene-copolymers, electrochemistry

Conjugated aromatic and heterocyclic polymers are of great interest because of their unusual properties and resulting diverse, potential areas of application. In this context poly(pyrrole) and poly(thiophene) have received considerable interest since they form oxidatively stable films with high conductivity and electroactivity.

Copolymerisation of these heterocycles was carried out in order to combine different properties and is a powerful tool for tailoring the electrochemical, photochemical and redox properties of the polymers. In this context, a series of novel, defined mixed oligomeric model compounds and comonomers for electrochemical polymerisation were prepared. The oligomers were synthesised by the nickel-catalyzed coupling reaction (Kumada synthesis) and the stille-reaction, respectively. The compounds were characterized via common techniques, such as ^1H -, ^{13}C -, UV/Vis-, FTIR-, MS-, fluorescence-spectroscopy and cyclic voltammetry measurements. Dependent on conjugation length, functionalisation and constitution the oligomers show reversible or irreversible electrochemical behaviour, the latter can be polymerised to conducting, alternating copolymers on either ITO- or platinum-electrodes. The copolymers were investigated due to their conductivity, electrochemical and photochemical behaviour. In order to get some kind of structure information of these insoluble and infusible materials FTIR- and X-ray-investigations on the copolymers and some oligomeric model compounds were carried out. The resulting electrochemically prepared polymers reveal a conductivity in the range of $20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to less than $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

It could be proved by combinations of various investigation methods that use of symmetrically derivatised and extensively conjugated precursors results in decisive improvement on the material properties. Even though the energy of the bandgap correlates with the redox potential of the copolymers, there is no direct relationship between effective conjugation length and conductivity. X-ray investigations of model compounds indicate that high charge mobility in the doped polymers correlates with defined arrangement in close packing layers and coplanar stacking, accompanied with maximized intermolecular p-p-interactions between adjacent chains. In addition to the conjugated bipyrrrole/bithiophene-copolymers new systems with alternating spacing groups and π -conjugated oligomers in the main chain were synthesised which allows a wide range of modifications of the polymer properties.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1996 bis Juni 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben für die Überlassung des interessanten Themas sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft und für die gewährte Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit und Wahl der thematischen Schwerpunkte.

Herrn Prof. Dr. Dieter Wöhrle, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Bremen, danke ich herzlichst für die Übernahme des Korreferates sowie seinen Mitarbeitern für die Durchführung der Fluoreszenzspektroskopie.

Herrn Dr. Hellmuth Wurm danke ich für die Unterstützung bei technischen Problemstellungen und für die vielen hilfreichen Anregungen.

Frau Kerstin Janze sowie Frau Katja Peterkord danke ich für die gewissenhafte Durchführung der zahlreichen UV/Vis-, DSC-, GPC- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen. Herrn Joachim Engelking möchte ich für die Unterstützung bei Problemen mit der Soft- und Hardware und Frau Hildegard Kuhlmann für die Korrektur dieser Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Matthias Peters und Herrn Henrik Böttcher, für die hervorragende Zusammenarbeit, Hilfsbereitschaft und kritischen Diskussionen sowie allen Mitarbeitern des Instituts für Makromolekulare Chemie, die stets zu Diskussionen und Hilfestellungen bereit waren.

Herrn Dr. Rudolf Wartchow am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover möchte ich besonders für die mühevollen Durchführung einer Reihe von Röntgenstrukturanalysen danken.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter dem Az. Ha 704/24-1 gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Eigenschaften von elektrisch leitfähigen Polymeren	1
1.2	Anwendungen von elektrisch leitfähigen Polymeren	4
2.	Theoretische Einführung	7
2.1	Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit bei Polymeren	7
2.2	Poly(pyrrol)	11
2.3	Poly(alkylpyrrol)e	13
2.4	Poly(thiophen)e	15
2.5	Pyrrol/Thiophen-Copolymere	16
2.6	Oligomere Modellverbindungen	22
2.7	Literatur zu Kapitel 1 und 2	25
3.	Aufgabenstellung	28
4.	Synthesen der Oligomere	29
4.1	Synthesewege	29
4.2	Synthese der Thienylpyrrol-Derivate	30
4.3	5,5'-Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophene	34
4.4	Synthese der 1-H-Pyrrol-Derivate	35
4.5	Synthesestrategie zum 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol <u>39</u>	38
4.6	Synthese von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethyldioxy-2,2'-bithiophen <u>24</u>	40
4.7	Vinylverbrückte Quaternere	43
4.8	Alkylverbrückte Quaternere	45
4.9	„End-capped“-Oligomere	48
4.10	Oxidative Kupplungsvarianten zum Oktamer <u>46</u>	50
4.11	Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen	54
4.12	Literatur zu Kapitel 4	55
5.	Untersuchungen der Oligomere	57
5.1	Röntgenstrukturuntersuchungen ausgewählter Oligomere	57
5.2	Physikalische Eigenschaften	63
5.2.1	Vergleich der Absorptions- und Emissionseigenschaften ausgewählter Quaternere	65

5.3	Elektrochemische Untersuchungen	67
5.3.1	Allgemeine Vorbemerkungen	67
5.3.2	Untersuchungen der Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)bithiophene	67
5.3.3	Untersuchungen der 1-H- und tert.-butoxycarbonylsubstituierten Quatermere	71
5.3.4	5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethyldioxy-2,2'-bithiophen <u>24</u>	73
5.3.5	Vergleich der Quatermere mit inverser Konstitution der Aromaten	73
5.3.6	Vinylverbrückte Quatermere	76
5.3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	78
6.	Polymere mit isolierten Chromophoren	80
6.1	Alkylverbrückte Oligomere	80
6.1.1	Cyclovoltammetrische Untersuchung der Comonomere	81
6.2	Cyclovoltammetrische Untersuchung der Polymere	84
6.3	Präparative elektrochemische Polymerisation	85
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	95
7.	Poly(thienylpyrrol)e	97
7.1	Vergleich der 1-methylsubstituierten Copolymere	97
7.2	Vergleich der 1-H-Pyrrol-Thiophen-Copolymere	108
7.2.1	Cyclovoltammetrische Untersuchung der Comonomere	109
7.2.2	Elektrochemische Untersuchung der Copolymere	109
7.3	Zusammenfassung	113
8.	Elektrochemische und optische Eigenschaften der Poly(quatermer)e	115
8.1	1-Alkylsubstituierte Copolymere	115
8.2	Vergleich der 1-methylsubstituierten Poly(quatermer)e	118
8.3	Polymerisation des tert.-butoxycarbonylsubstituierten Quatermers <u>37</u>	120
8.4	Eigenschaften von Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethyldioxy-2,2'-bithiophen) <u>P24</u>	123
8.5	Vinylverbrückte Poly(quatermer)e	126
8.5.1	Poly(1,2-bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-yl)vinyl) <u>P41</u>	126
8.5.2	Polymerisation von 1,2-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)vinyl <u>42</u>	133
8.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der Poly-(quatermer)e	134
8.7	Literatur zu Kapitel 5 bis 8	137

9. Zusammenfassung und Ausblick	140
10. Experimenteller Teil	143
10.1 Chemikalien und Geräte	143
10.1.1 Lösungsmittel	143
10.1.2 Reagenzien zur Synthese	143
10.1.3 Sonstige Chemikalien	143
10.1.4 Verwendete Geräte	145
10.2 Elektrochemische Experimente	148
10.2.1 Cyclovoltammetrie	148
10.2.2 Vorbereitung der Meßzelle	149
10.2.3 Präparative elektrochemische Polymerisation	149
10.2.4 Elektrochemische Abscheidung von Polymerfilmen auf ITO-Elektroden zur spektroskopischen Untersuchung	150
10.2.5 Reinigung der Lösungsmittel für elektrochemische Experimente	150
10.3. Synthesen	152
10.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen	152
10.3.2 1-Alkylsubstituierte Thienylpyrrole	152
10.3.3 "End-capped"-Quatermer	162
10.3.4 3,4-Ethylendioxy-substituierte Derivate	163
10.3.5 1-H- und tert.-butoxycarbonylsubstituierte Derivate	168
10.3.6 Alkylverbrückte Oligomere	175
10.3.7 Synthese von 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol <u>39</u>	180
10.3.8 Vinylverbrückte Derivate	184
10.3.9 Kupplungsvarianten zum Oktamer <u>46</u>	187
10.4 Literatur zu Kapitel 10	190
11. Molekülverzeichnis	

Verzeichnis der Abkürzungen

c	Konzentration
CCl ₄	Tetrachlorkohlenstoff
CV	Cyclovoltammogramm
CT	Charge-Transfer
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
dppp	Diphenylphosphinopropan
DEE	Diethylether
ΔE_p	Peak-Potential-Separation
DMF	N,N-Dimethylformamid
E^0	Redoxpotential
ET	Elektronentransfer
EMKL	effektive mittlere Konjugationslänge
E_{pa}	anodisches Peak-Potential
E_{pc}	kathodisches Peak-Potential
E_h	Umkehrpotential
GC	Gaschromatogramm, Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
ICP	intrinsisch leitfähiges Polymer
i_{pa}	anodischer Peak-Strom
i_{pc}	kathodischer Peak-Strom
LM	Lösungsmittel, Laufmittel bei der Dünnschichtchromatographie
m	Multiplett (¹ H-NMR), mittlere Intensität (IR)
NBS	N-Bromsuccinimid
PAni	Poly(anilin)
PEE	Petrolether
Ph	Phenyl
PPh ₃	Triphenylphosphin
ppm	parts per million
PPP	Poly(p-phenylen)

PPy	Poly(pyrrol)
PPS	Poly(p-phenylensulfid)
PT	Poly(thiophen)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
q	Quartett
R _f	Laufwerte bei der Dünnschichtchromatographie
RT	Retentionszeit
s	Singulett (¹ H-NMR), starke Intensität (IR)
SCE	Kalomel-Elektrode (saturated calomel electrode)
<i>s</i>	Leitfähigkeit
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett (¹ H-NMR)
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
t-boc	tert.-Butoxycarbonylgruppe
TCNQ	Tetracyano-p-chinodimethan
THF	Tetrahydrofuran
<i>v</i>	Scangeschwindigkeit
w	wenig intensiv (IR)
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

1. Einleitung

1.1 Eigenschaften von elektrisch leitfähigen Polymeren

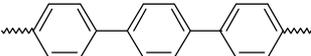
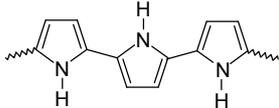
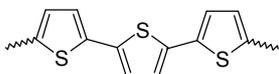
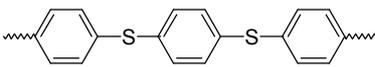
Elektrisch selbstleitende Polymere bestehen aus konjugierten π -Elektronensystemen, die durch Oxidations- oder Reduktionsprozesse Überschlußladungen aufweisen und somit als "polymere Salze" angesehen werden können. Die elektrische Leitfähigkeit wird entweder elektrochemisch oder durch Behandlung mit geeigneten Oxidations- oder Reduktionsmitteln erreicht, die das erforderliche Redoxpotential besitzen. Beim "Dotieren" entstehen bewegliche positive oder negative Ladungen, die innerhalb eines bestimmten Bereichs des π -Systems delokalisiert sind. Zum Ladungsausgleich werden Gegenionen aus dem "Dotierungsmittel" in die Polymermatrix eingelagert. Die Beweglichkeit der Ladungsträger sowohl innerhalb als auch zwischen den Polymerketten bedingt die für herkömmliche Kunststoffe ungewöhnliche Materialeigenschaft. Die Entdeckung des elektrisch leitfähigen Poly(acetylen)s durch Shirakawa et al.^[1] im Jahre 1977 führte zu einer sprunghaften Entwicklung auf diesem Arbeitsgebiet der polymerchemischen Forschung und eine Fülle von Veröffentlichungen folgte. Zahlreiche Polymere, die zumeist auf aromatischen Monomeren basieren, wie z.B. Poly(thiophen), Poly(anilin) oder Poly(pyrrol) wurden daraufhin entwickelt und untersucht. Die Leitfähigkeit dieser Polymere überstreicht die gesamte Halbleiterskala, mit typischen Werten von 1 bis über $1 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (s. Tab. 1, S. 2). In Einzelfällen wurden sogar $1 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ für Poly(pyrrol)^[2] und $4 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ für Poly(acetylen)^[3] erreicht, was bereits nahe an die Leitfähigkeit des Kupfers ($6,5 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) heranreicht.

Diese Arbeiten haben in den letzten 15 bis 20 Jahren zwar eine große Aufmerksamkeit erzielt und einen weiten Anwendungsbereich eröffnet, dennoch sind die intrinsisch leitfähigen Polymere (ICPs) in vielerlei Hinsicht kaum aus dem Stadium der Grundlagenforschung herausgekommen. Ein wesentliches Problem sind die allgemein schlechten mechanischen Eigenschaften, die fehlende Thermoplastizität, die überwiegende Unlöslichkeit und der größtenteils amorphe Aufbau der leitfähigen Polymere. Es verwundert daher nicht, daß die chemischen und elektrischen Eigenschaften dieser neuen Werkstoffe noch nicht in ausreichendem Maße verstanden sind^[4].

Auf die grundlegenden Probleme hinsichtlich der Stabilisierung und Verarbeitbarkeit soll im folgenden kurz eingegangen werden. Die leitfähigen Polymere fallen z.T. als polykristalline Pulver oder folienähnliche Agglomerate an, die sich nicht weiter umformen lassen. Während

niedermolekulare organische Leiter (z.B. TCNQ-Komplexe) aus Lösungen der beiden beteiligten Komponenten kristallisiert werden können und nach ihrer Herstellung z.T. wieder zersetzungsfrei löslich sind, konnte bislang für die Grundstrukturen der meisten polymeren Leiter weder in undotierter noch in dotierter Form ein Lösungsmittel gefunden werden.

Tab. 1: Leitfähigkeiten und Grundstrukturen der wichtigsten leitfähigen Polymere

Polymer	chemische Struktur	Leitfähigkeiten ^a [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
PA		$10^3 - 10^5$
PAni		$3 - 10^3$
PPP		$10^2 - 10^3$
PPy		$10^1 - 10^3$
PT		$10 - 10^2$
PPS		$1 - 5\cdot 10^2$

^a Leitfähigkeiten der dotierten Polymere

Die von Matsumoto^[5] beschriebenen Versuche, ein lösliches Poly(acetylen) aus mittels γ -Strahlen induzierter Polymerisation zu generieren sowie die Auflösung von Poly(acetylen) in heißer H_2SO_4 oder die Lösung von AsF_5 -dotiertem Poly(acetylen) in flüssigem AsF_3 , führten nicht zum gewünschten Erfolg bzw. dürften schwerlich praktische Bedeutung erlangen^[6]. Ein anderer Weg, die Löslichkeit zu erhöhen, besteht in der Einführung von Substituenten, die solvatisierbar sind, so daß über die Solvataion der Seitenkette das Polymer in Lösung gebracht werden kann. In der Regel nimmt dabei jedoch die Leitfähigkeit um Zehnerpotenzen ab. Bei den löslichen Poly(3-alkylthiophen)en wird hingegen eine z.T. erhöhte Leitfähigkeit beobachtet (s. Kap. 2.4). Zum Schmelzverhalten der in Tabelle 1 beschriebenen Polymere ist bekannt, daß diese sowohl in undotierter als auch in dotierter Form nicht schmelzbar sind. Vermutlich beruht eine hohe Leitfähigkeit auf Strukturmerkmalen, die ein echtes Schmelzen verhindern. Eines der

ersten löslichen und gleichzeitig thermoplastisch verarbeitbaren leitfähigen Polymere stellt das Poly(p-phenylensulfid) dar. Poly(p-phenylensulfid) ist als einzige Ausnahme der aufgeführten Polymere nicht konjugiert und im neutralen Zustand ein guter Isolator, durch Dotierung mit AsF₅ kann die Leitfähigkeit jedoch signifikant erhöht werden^[7].

Ein weiterer entscheidender Nachteil, der sämtliche Anwendungen der ICPs beschränkt, ist die Empfindlichkeit gegenüber Umgebungseinflüssen. Insbesondere Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit führen neben Vernetzungen und intramolekularen elektrophilen Substitutionsreaktionen zum Verlust der Ladungen und dadurch zu einer Abnahme der Leitfähigkeit, sowie zu einer Versprödung des Materials^[8]. Poly(acetylen) ist besonders sauerstoffempfindlich. Selbst bei Lagerung unter Inertgasatmosphäre und bei tiefen Temperaturen gehen die ursprünglichen Eigenschaften nach kurzer Zeit verloren. Als sehr stabiler Vertreter wird Poly(pyrrol) genannt, welches bei Lagerung an der Luft innerhalb von 200 Tagen max. 15% seiner Leitfähigkeit einbüßt^[9]. In jüngster Zeit wurden weitere Polymere basierend auf alkoxy-substituierten Thiophen-Derivaten entwickelt, die erhöhte elektronische Stabilität zeigen (s. Kap. 4.6).

Um die beschriebenen Schwierigkeiten hinsichtlich der Verarbeitbarkeit zu verbessern, sind verschiedene Wege beschrieben worden. So wurde einerseits versucht, ICPs in eine polymere Matrix einzuarbeiten, um dadurch eine Verformbarkeit zu erreichen. Die Herstellung von Komposit- oder Hybridmaterialien, die die Leitfähigkeit des ICPs und die Eigenschaften der klassischen isolierenden Polymere vereinen, gelingen entweder durch die Elektropolymerisation von Thiophen oder 3-Methylthiophen in Gegenwart eines Elektrolyten, der das Matrixpolymer wie PMMA^[10], PVC^[11], PS^[12] oder Nitrilkautschuk gelöst enthält. Die mechanischen Eigenschaften werden dabei im wesentlichen vom Matrixpolymer bestimmt, die elektrischen Eigenschaften hingegen vom eingearbeiteten ICP. Eine homogene Verteilung der Komponenten ist hierbei jedoch nur schwer zu erreichen, so liegen die leitfähigen Polymere meist in Form makroskopischer Agglomerate in der Matrix vor und beeinträchtigen deren mechanischen Eigenschaften, ohne die Leitfähigkeit wesentlich zu erhöhen. Da dies auf die schwere Dispergierbarkeit und die mangelnde Verträglichkeit zwischen leitfähigen Polymeren und den verschiedenen Matrixpolymeren zurückzuführen ist, hat man andererseits vielfach versucht, Polymerblends dadurch herzustellen, indem man die Polymerisation des Trägermaterials in einer leitfähigen Polymerteilchen enthaltenen Suspension ausführt^[13].

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die leitfähigen Polymere in Poren von polymeren Membranen^[14] oder in Kanälen von Zeolithen^[15] wachsen zu lassen. Dabei wird eine Erhöhung

der Leitfähigkeit mit kleiner werdender Porengröße beobachtet^[16]. Trotz vielfältiger Bemühungen konnten zwar einige Anwendungen realisiert, jedoch noch kein allgemeines Konzept für die technische Verarbeitung der leitfähigen Polymere entwickelt werden, da einerseits die aufgeführten ungünstigen Eigenschaften dieses verhindern und andererseits ein Verständnis der makroskopischen Eigenschaften der Materialien auf der Grundlage der molekularen Struktur noch nicht in ausreichendem Maße gegeben ist. Um den Schwierigkeiten, die mit der Strukturaufklärung verbunden sind, zu begegnen, versucht man in jüngster Zeit lösliche Polymere sowie oligomere Modellsysteme genau definierter Struktur zu untersuchen. Daraus sollten sich neue Erkenntnisse gewinnen lassen, die sich auf die makromolekularen Systeme übertragen lassen.

1.2 Anwendungen von elektrisch leitfähigen Polymeren

Die Kombination von metallähnlicher Leitfähigkeit mit typischen Polymereigenschaften machen diese Materialien für industrielle Anwendungen interessant. Bemerkenswert ist die Fülle an Vorschlägen für den Einsatz von leitfähigen Polymeren, die seit dem ersten Bericht über Poly(acetylen) gemacht wurden. Bezüglich den angestrebten Anwendungen nehmen Polymere wie Poly(thiophen), Poly(pyrrol) oder Poly(anilin) aufgrund erhöhter Stabilität, größerer struktureller Variationsbreite und verbesserter Eigenschaften inzwischen einen hohen Stellenwert ein und sind heute ein wesentlicher Bestandteil einer Reihe zukunftsorientierter Technologien mit wachsendem Marktpotential. Wurden in den Anfangsjahren Anwendungen meist nur diskutiert, stehen heute einige industriell erprobte Anwendungen zur Verfügung.

Auch die Anfragen im Arbeitskreis Elektrochemie seitens der Industrie bezüglich der Anwendungen oder Verarbeitung leitfähiger Polymere nahmen in den letzten Jahren in verstärktem Maße zu. Vor allem die Grundstrukturen der Polymere der ersten Generation, die inzwischen teilweise in verarbeitbarer Form vorliegen, kommen in Kondensatoren, wiederaufladbaren Polymerbatterien, antistatischen Folien oder in Galvanisierungsprozessen zum Einsatz oder werden zur Zeit erprobt^[17]. In Tabelle 2 (S. 5) sind einige dieser Anwendungen aufgelistet. Tatsächlich sind jedoch erst wenige und vor allem Produkte auf Basis von Poly(pyrrol) und Poly(anillin) auf dem Markt. Für Poly(thiophen)e wurden eine Vielzahl von Anwendungen vorgeschlagen und erprobt.

Tab. 2: Kommerzielle Anwendungen von elektrisch leitfähigen Polymeren^[22]

Produkt	Firma	ICP	Markteinführung
Kondensator	Matsushita/Panasonic	PPy	1991
wiederaufladbare Batterie	Bridgestone/Seiko	PAni	1987-1992
wiederaufladbare Batterie	BASF/Varta	PPy	1987 (Pilotprojekt)
leitfähige Textilien	Milliken	PPy	1990
Durchkontaktierung von Leiterplatten	Blasberg	PPy	1988
transparente Schutzschichten	Zipperling-Kessler	PAni	1989
antistatische Schutzschichten in Schwarzweiß-Filmen	Bayer/Agfa-Gevaert	PT ^a	Entwicklungsprojekt
Korrosionsschutz	Ormecon ^c	PAni	1996
elektrochrome Fenster	Bayer	PT ^a	Entwicklungsprojekt
antistatische Beschichtungen, Folien und Dispersionen, Korrosionsschutz	DSM	PPy	
		PAni	
antistatische Folien und Verpackungen	Hoechst	PT ^b	Entwicklungsprojekt

^a Poly(dioxyethylthiophen)

^b Poly(3-alkoxythiophen)e, ^c ehemals Zipperling-Kessler

Für viele Anwendungen wurde deren Einsatzmöglichkeit im Labormaßstab demonstriert, besonders Spezialanwendungen wie z.B. Sensoren scheinen ein potentiell interessantes Marktsegment zu sein^[18]. Die Sensitivität gegenüber Oxidations- und Reduktionsmitteln und

die Verstärkung der Signale bis in kHz-Frequenzen ermöglicht die Verwendung als pH-, H₂- oder O₂- bzw. Alkohol-Sensoren^[19]. Poly(thiophen)e wurden ebenso hinsichtlich der Verwendung als Sensoren für oxidierende Gase wie NO oder NO₂, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken^[20], und für reduzierende Gase wie H₂S bzw. NH₃^[21] untersucht. Die Selektivität solcher Gas-Sensoren ist allerdings sehr klein.

In Zusammenarbeit mit der Industrie wurden am Freiburger Materialforschungszentrum (Albert-Ludwigs-Universität) neuartige, reversible Sensoren auf Basis leitender Polymere zur konduktometrischen quantitativen Bestimmung von oxidierenden Gasen wie Cl₂, O₃ und dem CKW Perchlorethylen entwickelt^[23]. Diese Sensoren zeigen gegenüber den Schadgasen hohe Empfindlichkeiten und sind lagerungsstabil. Das Meßsignal beruht auf der Oxidation des leitenden Polymers durch das entsprechende Gas und die daran gekoppelte Leitfähigkeitsmessung. Als Arbeitselektrode wurde eine mit Gold bedampfte PTFE-Membran verwendet, die mit dem leitfähigen Polymer beschichtet wurde. Weitere Forschungsaktivitäten hinsichtlich der Verwendung leitfähiger Polymere als funktionalisierte Elektroden liegen im Bereich der Biosensorik. So werden Anwendungen als amperometrische Biosensoren zur Bestimmung von Lactase- oder Glucose-Konzentrationen erprobt^[24].

2. Theoretische Einführung

2.1 Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit bei Polymeren

Polymere mit π -konjugierter Struktur in der Hauptkette sind im Grundzustand Isolatoren oder bei hoher Kristallinität Halbleiter mit Leitfähigkeiten von $1 \cdot 10^9$ bis $1 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [25]. Auch durch photochemische oder thermische Anregung werden freie Ladungsträger nur in geringem Maße erzeugt. Erst durch die "Dotierung" erhält das Polymer seine Leitfähigkeit, wobei dieser Prozeß nicht mit der klassischen Dotierung von typischen anorganischen Halbleitern vergleichbar ist. Er entspricht vielmehr einer Oxidation im Falle der p-Dotierung bzw. einer Reduktion bei der n-Dotierung. Als Redoxreagentien werden entweder chemische Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren eingesetzt, oder die "Dotierung" erfolgt durch einen elektrochemischen Prozeß.

Zur Charakterisierung von Defektzuständen in Festkörpern wurde das sogenannte Bipolaron-Modell entwickelt, welches gleichzeitig den physikalischen Hintergrund der elektrischen Eigenschaften von "dotierten" Polymeren beschreibt (Abb. 1) [26].

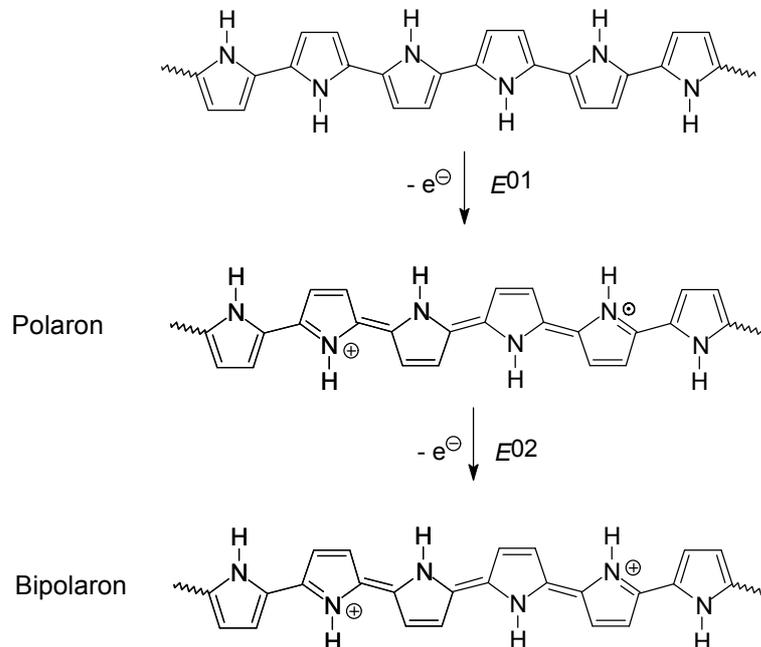


Abb. 1: Bildung des Bipolaron-Zustandes bei der Oxidation von Poly(pyrrol). Die ionisierten Zustände werden durch die Ausbildung chinoider Strukturen stabilisiert (Gegenanionen sind nicht eingezeichnet).

Durch Oxidation oder Reduktion geht das Polymer dabei in ein Bipolaron über. Diese sind in der chemischen Terminologie äquivalent zu diionischen spinfreien Zuständen eines Systems ($s = 0$). Der Übergang vom Neutralzustand in den Bipolaron-Zustand verläuft über den radikalischen Polaron-Zustand (Radikalanion, $s = 1/2$, ESR-aktiv). Zur Wahrung der Ladungsneutralität werden sukzessive Gegenionen eingebaut.

Dieser Prozeß der Bildung von Bipolaronen über Polaronen entspricht damit in der Abfolge Redoxübergängen, ähnlich der von zweistufigen Redoxsystemen. Allerdings bilden sich hier im Gegensatz zu den herkömmlichen Redoxprozessen mit der Aufladung des Polymers zusätzlich lokale Verzerrungen in der Kette aus. Mit der Erzeugung von Polaronen im ersten "Redoxschritt" wird nach der Ionisierung, für die eine entsprechende Ionisierungsenergie aufgewandt werden muß, durch Strukturrelaxation eine Relaxationsenergie gewonnen, die der Bindungsenergie des Polarons entspricht. Aufgrund dieser Strukturrelaxation wird eine lokale Einebnung der Kette in der Umgebung der erzeugten Ladung hervorgerufen, wobei im Falle aromatischer Polymere das zugehörige Segment von einer verdrillten benzolartigen in eine coplanare chinonartige Struktur übergeht. Die Einfachbindungen zwischen den Monomeren verkürzen sich dabei und nehmen Doppelbindungscharakter an. Im Falle des Poly(pyrrol)s wird aufgrund quantenmechanischer Berechnungen vermutet, daß ein solcher Polaron-Zustand vier Pyrrolringe umfassen soll^[27].

Bei der Entladung des "dotierten" Polymers wird umgekehrt zunächst die Ionisierungsenergie des verzerrten Moleküls freigesetzt, aus dem coplanaren Grundzustand relaxiert das Polymer dann unter Abgabe der Verzerrungsenergie in die Gleichgewichtsgeometrie. Wird ein zweites Elektron aus dem Polymersegment entfernt, so entstehen vermutlich nicht zwei Polaronen, sondern als energetisch bevorzugte Spezies bildet sich das Bipolaron. Als Grund dafür sollte die Strukturrelaxation beim Bipolaron wesentlich stärker ausfallen und somit zu einem Energiegewinn führen. Die Ionisierungsenergie für die Entladung eines zweiten Elektrons wird somit erniedrigt. Betrachtet man den gesamten Ladungstransport in elektrisch leitfähigen Polymeren, so kann dieser mit Hilfe von drei Elementarprozessen beschrieben werden (Abb. 2). Das Polaron/Bipolaron-Konzept erklärt in ICPen nur die mikroskopische Leitfähigkeit auf molekularer Ebene. Zur Zeit werden auch alternative Modelle zur Beschreibung der Ladungstransport-Phänomene diskutiert, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird. Die makroskopische meßbare Leitfähigkeit ist stark durch die Morphologie beeinflusst und wird durch sie limitiert. Der Ladungstransport entlang der Kette wird durch den Gehalt an elektronischen Defekten, die längs der Kette frei beweglich sind,

beeinflusst. So beruht die schlechte Leitfähigkeit im neutralen Zustand auf dem Mangel an diesen Defektstrukturen. Erst mit der Dotierung werden entlang der Hauptkette Defektladungen erzeugt.

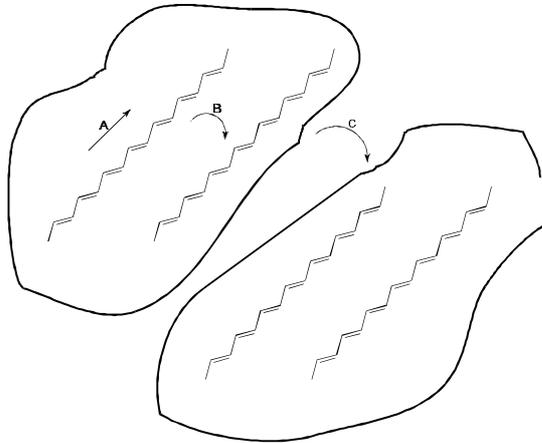


Abb. 2: Ladungstransport in elektrisch leitfähigen Polymeren, A: entlang der Kette, B: Hüpftheorie zwischen den Ketten, C: zwischen Aggregaten oder Kristalliten

Der Transport zwischen den Ketten wird durch die sogenannte "Hüpftheorie" beschrieben^[7]. Zur Zeit wird noch diskutiert, ob die sog. Bipolaronen oder "konventionelle" Ladungsträger "hüpfen" oder tunneln. Die makromolekularen Ketten formieren sich zu kleinen Kristalliten, die zu größeren Fibrillen verbunden sind. Polaronen oder Bipolaronen können sich zwar innerhalb der konjugierten Kette frei bewegen, eher "konventionelle" Ladungsträger müssen Barrieren zwischen verschiedenen Ketten eines Kristallits, zwischen verschiedenen Kristalliten oder Fibrillen überwinden. Die allgemeine "Hüpftheorie" beschreibt auch die Leitfähigkeit in anorganischen Halbleitern, z.B. in amorphem Silicium. Entscheidend ist dieses Modell für den Ladungsaustausch zwischen den Fibrillen der Polymermatrix und insbesondere bei niedermolekularen CT-Komplexen, bei denen aufgrund der Stapelstruktur der partielle Ladungstransfer zwischen den "molekularen Bretterstapeln" Voraussetzung für das Zustandekommen metallischer Leitfähigkeit in Stapelrichtung des Kristallgitters ist^[7].

Die Leitfähigkeit σ ist gemäß der Hüpftheorie definiert:

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-B_a)} \cdot e^{(-E_a \cdot 1/kT)}$$

σ_0 : elektrische Leitfähigkeit bei Bezugstemperatur T_0

E_a : Aktivierungsenergie für den Hüpfprozess

Die makroskopische Leitfähigkeit wird letztendlich auch vom Ladungstransport zwischen den Aggregaten des Polymer bestimmt. Welcher Prozess in realen elektrisch leitfähigen Polymeren

dominiert, hängt maßgeblich vom Dotierungsgrad und von der Gesamtstruktur des Polymer ab. So können Substituenteneinflüsse, wie z.B. die sterische Hinderung bei alkylsubstituierten Poly(pyrrol)en, die Hauptkette in eine verdrillte Konformation zwingen, wodurch die Konjugation verringert und der Ladungstransport entlang der Kette behindert wird, so daß bei starker Verdrillung der intracatenare Ladungstransport nur noch über den Hüpfprozeß möglich ist. Des weiteren ist bei zunehmender Länge und Verzweigung des Substituenten eine Vergrößerung der Distanz zwischen den Polymerketten und somit eine Zunahme der Aktivierungsenergie für den Hüpfprozeß der Ladungsträger von Kette zu Kette der Fall, wodurch ein gegenteiliger Effekt erreicht wird.

Insofern sind für die Interpretation bzw. für die Vergleichbarkeit der Leitfähigkeiten der ICPs eine genaue Charakterisierung und Kenntnis der Struktur dieser Polymere sowie reproduzierbare Präparationsbedingungen von großer Bedeutung. Die Synthese und Charakterisierung löslicher Polymere sowie oligomerer Modellsysteme definierter Struktur sollte daher wichtige Erkenntnisse über Ladungsspeichermechanismen liefern, die eine Extrapolation der Eigenschaften der niedermolekularen Systeme auf reale Polymere erlauben.

2.2 Poly(pyrrol)

Die Geschichte des Poly(pyrrol)s läßt sich zurückverfolgen bis zur Entdeckung des Pyrrols selbst^[28]. Schon um die Jahrhundertwende wurden Pyrrol und dessen Derivate chemisch mittels Wasserstoffperoxid oder Eisen(III)chlorid polymerisiert^[29, 30, 31].

Angeli und Alessandri führten im Jahr 1916 für die unter oxidativen und protischen Bedingungen erhältlichen unlöslichen, schwarzen Präzipitate den Namen Pyrrolschwarz ein^[32].

Zu dieser Zeit war jedoch wenig über den Mechanismus der Polymerisation sowie über die Konstitution des Poly(pyrrol)s bekannt. Sicherlich waren diese unter dem Synonym Pyrrolschwarz beschriebenen Substanzen uneinheitliche Stoffgemische, deren Aufbau und Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode variierten. Die ersten Strukturvorschläge wurden Anfang und Mitte dieses Jahrhunderts gemacht. Quilico berichtete schon 1932 über eine Struktur mit hauptsächlich α -Verknüpfung der Pyrrolringe^[30]. Diaz et al. belegten durch Elementaranalysen und spektroskopische Methoden die ideale 2,5-verknüpfte Struktur (Abb. 3a)^[33].

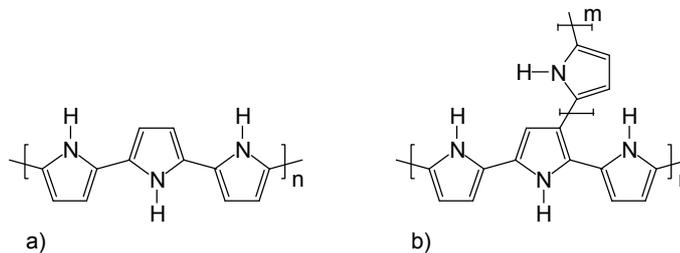


Abb. 3: Strukturelemente des Poly(pyrrol)s: a) ideal, b) vernetzt

Weitere Arbeiten von Street et al. auf diesem Gebiet wiesen im Polymer auftretende α,β -Verknüpfungen der Ringe durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen nach (Abb. 3b)^[34]. Über das Ausmaß der Fehlverknüpfungen wurden jedoch keine Aussagen gemacht. Jüngere Untersuchungen von Naarmann et al. Anfang der 90er Jahre belegen fullerenartige Strukturelemente^[35]. Die in Abb. 4 dargestellte makrocyclische Struktur konnte unter bestimmten Polymerisationsbedingungen erhalten und durch spektroskopische Methoden identifiziert werden. Das resultierende Polymer wies im ^1H -NMR keine C-H-Signale auf, desweiteren zeigten deuterierte Filme keine C-D-Signale im FTIR-Spektrum. Vermutlich verläuft die Bildung einer fullerenanalogen Struktur über reaktive Benzotripyrrol-Intermediate, die zu den verschiedenen makrocyclischen Formen polymerisieren.

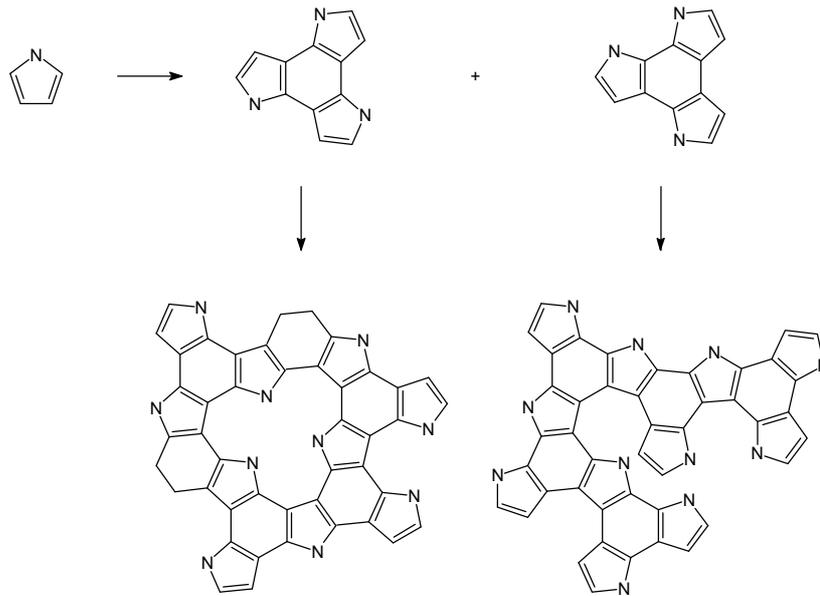


Abb. 4: Alternativer Mechanismus für die elektrochemische Polymerisation unter Bildung von Poly(pyrrol)-Makrocyclen nach Naarmann^[35]

Der allgemein anerkannte Mechanismus für die elektrochemische Polymerisation von Pyrrol, über die erstmals 1968 von Dall'Olivo et al. berichtet wurde^[36], ist in Abb. 5 dargestellt.

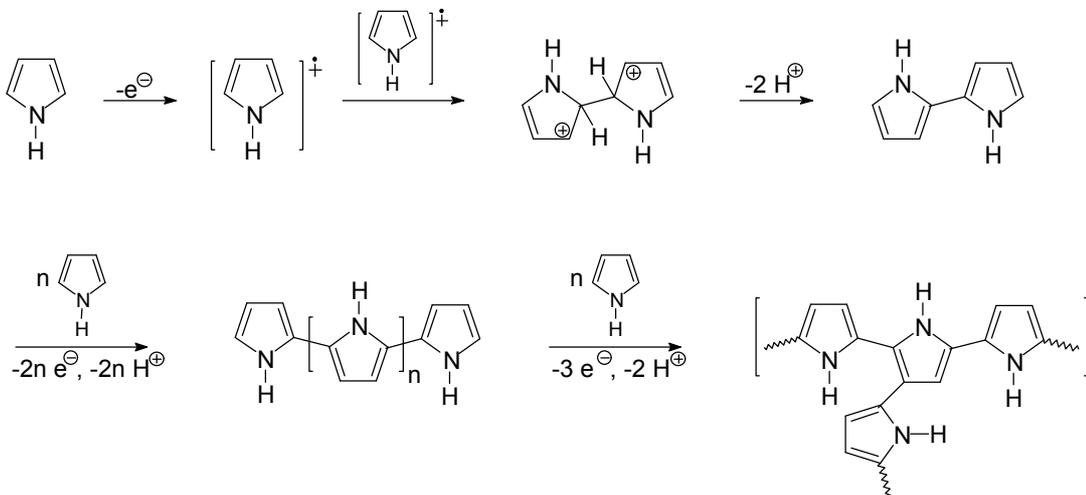


Abb. 5: Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation von Pyrrol^[37]

Zunächst wird Pyrrol zum Radikalkation oxidiert, das sofort mit einem weiteren Radikalkation dimerisiert. Das intermediäre Bipyrrol-Dikation rearomatisiert unter Verlust zweier Protonen. Nach erneuter Oxidation des Dimers kann dieses mit einem weiteren Radikalkation kuppeln. Durch Wiederholung von Oxidation und Kupplung wächst die Polymerkette. Vernetzung des Polymers tritt ein, wenn die Kupplung auch über die 3- und 4-Positionen verläuft. Obwohl die α -Positionen zum Stickstoff eine höhere Reaktivität aufweisen, wird die Wahrscheinlichkeit

einer Fehlverknüpfung mit fortschreitendem "Kettenwachstum" größer, da das Verhältnis von 2,5- zu 3,4 Positionen ständig kleiner wird. Weiterhin nimmt das Oxidationspotential der entstehenden Polymerkette mit zunehmendem Polymerisationsgrad ab. Die durch Oxidation intermediär gebildeten Radikalkationen reagieren dann über die große Anzahl freier 3,4-Positionen mit weiteren Radikalkationen. Ein ideal all-2,5-verknüpftes Poly(pyrrol) konnte bislang, zumindest im präparativen Maßstab, nicht dargestellt werden.

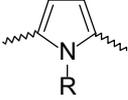
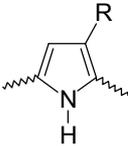
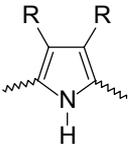
Weiterhin haben die Polymerisationsbedingungen einen großen Einfluß auf die Struktur des resultierenden Polymers. Während die nahezu ideale, von nur wenigen durch β -Verknüpfung verursachten Defekten gestörte Struktur (Abb. 3a) der Polymerkette nur bei niedrigen Stromdichten erhalten wird^[38], führt die elektrochemische Polymerisation unter Verwendung hoher Stromdichten hingegen zu einer total vernetzten Struktur (Abb. 3b).

2.3 Poly(alkylpyrrole)

Poly(alkylpyrrole) wurden von Dennstedt und Zimmermann schon im Jahre 1887 durch Säurekatalyse als unerwünschte Verharzungsprodukte erhalten^[39]. Das große Interesse an den substituierten Poly(pyrrol)en wird von der Erwartung getragen, auf diesem Weg verarbeitbare, d.h. lösliche und schmelzbare Polymere mit annähernd den Eigenschaften herkömmlicher Kunststoffe zu erhalten. Aufgrund intensiven Studiums der Alkylpyrrole und ihrer Polymere in jüngerer Zeit war schon bald festzustellen, daß die Poly(alkylpyrrole) in zwei Gruppen unterteilt werden müssen: in die Poly(1-alkylpyrrole) und in die Poly(3-alkylpyrrole) bzw. Poly(3,4-dialkylpyrrole). Dieser Unterteilung der N-alkylsubstituierten bzw. der β -alkylsubstituierten Derivate liegen einerseits unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften zugrunde (Tab. 3), andererseits sind die Poly(3-alkylpyrrole) teilweise löslich in organischen Lösungsmitteln. Masuda et al. berichten mehrfach über Poly(3-octylpyrrol), das sie sowohl auf chemischem als auch auf elektrochemischen Wege erhalten haben und das im dotierten Zustand in einer großen Anzahl polarer organischer Lösungsmittel (z.B. THF, Aceton) löslich und stabil ist^[40].

Verglichen mit unsubstituierten Poly(pyrrol) weist das Poly(1-methylpyrrol) als einfachster Vertreter der 1-alkylsubstituierten Polymere mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ eine um 4 Größenordnungen geringere Leitfähigkeit auf^[40].

Tab. 3: Redoxpotentiale und Leitfähigkeiten von Poly(alkylpyrrol)en^[41]

Substituent	$E^0 / \text{V (vs. SCE)}$	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
1-substituierte Poly(pyrrol)e  R = CH ₃ R = C ₂ H ₅ R = C ₃ H ₇ R = C ₄ H ₉ R = i-C ₄ H ₉ R = Ph	0,45 0,45 0,50 0,64 0,60 0,65	1 · 10 ⁻³ 2 · 10 ⁻³ 1 · 10 ⁻³ 1 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁵ 1 · 10 ⁻³
3-substituierte Poly(pyrrol)e  R = C ₂ H ₅ R = C ₆ H ₁₃ R = C ₈ H ₁₇ R = C ₁₀ H ₂₁ R = C ₁₂ H ₂₅	0,00 -0,05 -0,05 0,01 0,06	6 6 6 6 0,1
3,4-substituierte Poly(pyrrol)e  R = CH ₃ R = Ph	-0,1 0,5	10 1 · 10 ⁻³

Bei den β -alkylsubstituierten Derivaten verschieben sich die Leitfähigkeiten hingegen zu höheren Werten. Die Ursache für die niedrige Leitfähigkeit von 1-alkylsubstituierten Poly(pyrrol)en wird in der Literatur allgemein mit einer höheren sterischen Hinderung im substituierten Polymer begründet. Vermutlich wird aufgrund einer Verdrillung der Hauptkette die Planarität des Systems vermindert, wodurch die Konjugation gehemmt wird.

Im Widerspruch zu der in der Literatur oft zitierten sterischen Hinderung bei Poly(1-alkylpyrrol)en stehen jedoch Untersuchungen an Poly(thiophen)derivaten. So weist das Poly(3-methylthiophen) eine um Größenordnungen höhere Leitfähigkeit als unsubstituiertes Poly(thiophen) auf^[42]. Auch bei den 3,4-disubstituierten Poly(pyrrol)en sollten vergleichbare sterische Wechselwirkungen vorherrschen. Trotzdem erfolgt im Vergleich zum unsubstituierten Poly(pyrrol) kein entsprechender Abfall der Leitfähigkeiten.

Die sterische Hinderung kann folglich nur ein Faktor für die schlechtere Leitfähigkeit von Poly(alkylpyrrol)en sein. Welche Rolle andere Faktoren, wie z.B. die Tertiärstruktur, die Persistenzlänge, die Molmasse oder auch das N-H-Proton spielt, ist bisher, bedingt durch die

Unlöslichkeit nur unzureichend charakterisierter Polymere, noch nicht geklärt. Um Aufschluß über die bestehenden Unklarheiten zu erhalten, wird in jüngster Zeit verstärkt auf oligomere Modellsysteme zurückgegriffen. Die Synthese und Charakterisierung dieser niedermolekularen Verbindungen sollte eine Korrelation von mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften erlauben.

2.4 Poly(thiophen)e

Poly(thiophen) als leitfähiges Polymer der ersten Generation kann wie die zuvor beschriebenen Poly(pyrrol)e als konjugierte Kette aus sp^2p_x -Kohlenstoffatomen angesehen werden, die eine analoge Struktur zu cis-Poly(acetylen) haben und durch Heteroatome stabilisiert werden. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß Poly(thiophen)e sowohl in neutraler als auch dotierter Form bei Normalbedingungen wesentlich stabiler sind als Poly(acetylen) und somit für Anwendungen, bei denen die Instabilität gegenüber Luft und Wasser in der Regel ein wesentliches Problem darstellen, eher geeignet erscheinen. Diese Gründe waren ausschlaggebend, daß Poly(thiophen) nach seiner Entdeckung im Jahr 1981^[43] großes Interesse entgegengebracht und außerordentlich viele Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Polymere zeigen gute und stabile Leitfähigkeiten, sind aber ähnlich den Poly(pyrrol)en völlig unlöslich und deshalb nur schwer zu charakterisieren. Viele Anstrengungen auf diesem Gebiet waren dadurch motiviert, eine Modifizierung hinsichtlich der bestehenden Probleme wie Strukturaufklärung und Verarbeitbarkeit zu erreichen.

Poly(alkylthiophen)e, als leitfähige Polymere der zweiten Generation, wurden daraufhin entwickelt. Die Etablierung von langkettigen Alkylketten in den freien β -Positionen führt zu in organischen Solventien löslichen (neutralen) Polymeren und erlaubt so die Verarbeitung zu Filmen, Folien und Fasern^[44, 45, 46]. McCullough et al.^[47] konnten mittels nickelkatalysierter Grignard-Kupplung eine Reihe von Poly(3-alkylthiophen)en synthetisieren, die außergewöhnliche Eigenschaften zeigten. Die Polymerisation von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophenen führt zu Materialien mit erstaunlicher Regioselektivität bezüglich der Kopf-Schwanz-Verknüpfung von über 99%. Im Gegensatz zu anderen Arbeitsgruppen^[48] konnten die Autoren durch Röntgenstrukturanalysen belegen, daß die Substitution mit langen Alkylketten zu hochgeordneten Strukturen im Festkörper führt und eine planare Anordnung der Hauptkette bewirkt. Die Leitfähigkeiten der mit Iod dotierten Polymere lagen zwischen

150 und $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Eine weitere interessante Gruppe modifizierter Poly(thiophen)e stellen die alkoxy-substituierten Polymere dar, die eine wirkungsvolle Stabilisierung der Redoxeigenschaften und der Leitfähigkeit mit sich bringen, auf die in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen wird.

Poly(thiophen)e der dritten Generation enthalten funktionelle Gruppen innerhalb des π -konjugierten Systems^[49] oder terminal an einem Alkylrest^[50]. Vertreter dieser Klasse sind Poly(thienylvinyl)e^[51, 52] oder Poly(alkylthiophen)e, deren Alkylsubstituenten mit redoxaktiven^[53] oder chiralmodifizierten^[54] Gruppen versehen sind. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten von Bäuerle an viologen-funktionalisierten sowie an mit molekular erkennenden Gruppen funktionalisierten Poly(alkylthiophen)en^[55]. Aufgrund der Fülle an Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Poly(thiophen)e wird an dieser Stelle noch auf einige sehr umfassende Reviews verwiesen, die über die frühen und aktuellen Entwicklung berichten^[56].

2.5 Pyrrol/Thiophen Copolymere

Konjugierte aromatische und heterocyclische Polymere sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften und der dadurch resultierenden vielfältigen, potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von großem Interesse. Viele Studien zu diesem Gebiet sind dadurch motiviert, neue Materialien hinsichtlich praktischer Anwendungen in den unterschiedlichsten Bereich zu finden (s. Kap. 1.2). Das weite Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten von leitfähigen Polymeren erfordert jedoch deren Modifizierbarkeit und das Einstellen der Form, der Struktur und der Eigenschaften, um den spezifischen Anforderungen gerecht zu werden. Die mechanischen Eigenschaften der wichtigsten leitfähigen Polymere wie Poly(thiophen), Poly(pyrrol) und Poly(anillin) sind im allgemeinen schlecht, so daß neben der Derivatisierung der Monomerstruktur die Herstellung von Kompositen, Hybridmaterialien oder Copolymeren erfolgversprechend ist. Poly(pyrrol) und Poly(thiophen) haben hierbei aufgrund ihrer guten Eigenschaften wie z.B. der hohen Leitfähigkeit, der Elektroaktivität, der niedrigen Dichte und der erhöhten Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen die größte Aufmerksamkeit erzielt.

Die Copolymerisation beider Heterocyclen wurde dabei im Hinblick auf die Kombination von verschiedenen Eigenschaften durchgeführt und bietet eine effiziente Methode zur Modifizierung der elektrischen, optischen sowie der Redoxeigenschaften dieser

vielversprechenden Polymere. Allgemein besitzen Copolymere Eigenschaften, die zwischen denen der Homopolymere liegen und der wesentliche Vorteil dieser Methode liegt darin, daß homogene Materialien resultieren, die im einfachsten Fall durch Variation der Monomerkonzentrationen modifiziert werden können.

Die Synthese der Copolymere kann dazu nach unterschiedlichen Methoden erfolgen. Statistische Copolymere wurden durch elektrochemische Polymerisation verschiedener Monomere hergestellt. Reynolds et al.^[57] polymerisierten elektrochemisch Pyrrol und 1-Methylpyrrol zu statistischen Copolymeren. Aufgrund unterschiedlicher Reaktivitäten der Comonomere variierte dabei die Leitfähigkeit der Polymere mit der vorgelegten Pyrrolkonzentration. Pyrrol/Thiophen-Copolymere sind hingegen auf elektrochemischem Wege nicht einfach zugänglich^[58]. Durch die unterschiedlichen Potentiale der beiden Heterocyclen wird am Oxidationspotential des Pyrrols lediglich eine entsprechende Homopolymerisation initiiert. Bei einem deutlich höheren Potential werden beide Verbindungen oxidiert, gleichzeitig tritt aber auch eine Überoxidation der Pyrroleinheiten im Polymer ein^[59]. Unkontrollierte Folgereaktionen sowie zusätzliche Vernetzungen resultieren. Verwendet man anstelle von Thiophen das 2,2'-Bithiophen als Comonomer, welches ein niedrigeres Oxidationspotential besitzt, so können Copolymere synthetisiert werden. Weitere statistische Copolymere wurden durch elektrochemische Polymerisation von Pyrrol und Terthiophen erhalten^[60] und mittels XPS-Analyse sowie UV/Vis-spektroelektrochemischer Untersuchung nachgewiesen. Bei dieser Methode der Polymerisation stellt sich jedoch das Problem, zwischen echten Copolymeren und Composites mit individuellen Homopolymerketten zu unterscheiden^[61]. Weiterhin gestaltet sich die Bestimmung der Copolymerisationsparameter, bedingt durch die Unlöslichkeit, äußerst schwierig. In der Literatur sind so auch nur wenige Systeme, wie z.B. 1-Methylpyrrol/Pyrrol^[62] ($r_1 = 0,35$ für 1-Methylpyrrol, $r_2 = 1,13$) und Pyrrol/Bithiophen^[63] ($r_1 = 5$ für Pyrrol, $r_2 = 0,1$) beschrieben. Alternierende leitfähige Copolymere können nur über spezielle Monomere mit vorgegebener Sequenzverteilung hergestellt werden. So kann die gewünschte Copolymersequenz bereits im Monomer eingestellt und auf das Polymer übertragen werden. Eine gezielte Variation der Eigenschaften der resultierenden Copolymere kann durch geeignete Kombination der Komponenten sowie durch die Sequenzlänge und Sequenzlängenverteilung im Monomer erzielt werden. Als Comonomere kommen Derivate vom Typ AB, ABA sowie Monomere vom Typ ABBA in Frage. Die Indizes A und B repräsentieren hierbei die unterschiedlichen Heteroaromaten. Höhere Oligomere können in der Regel nicht als Comonomere verwendet werden, da einerseits ein erheblicher synthetischer Aufwand nötig ist

und andererseits die Reaktivität und damit die elektrochemische Polymerisierbarkeit mit zunehmender Kettenlänge abnimmt^[61].

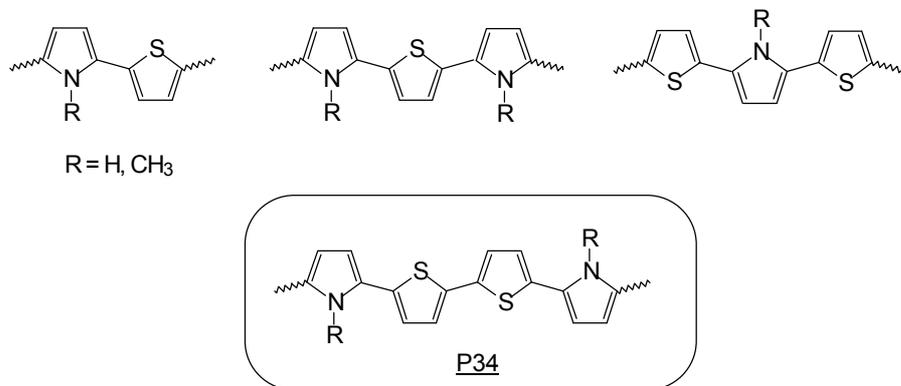


Abb. 6: Copolymere aus Thiophen- und Pyrrol-Einheiten

Einige Arbeiten an Thiophen-Pyrrol-Copolymeren sind hierzu bekannt. So wurde ausgehend vom α -Terthiophen der mittlere Ring variiert und Pyrrol- sowie 1-Alkylpyrrol-Derivate^[64, 65] als Comonomere für die chemische und elektrochemische Polymerisation verwendet. Die resultierenden Copolymere weisen alternierende Bithiophen/Pyrrol-Einheiten auf und zeigen in Abhängigkeit vom Dotierungsmittel und Herstellungsbedingungen Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-4} bis $0,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[66].

Niziurski-Mann et al.^[67] konnten an 2,5-Bis(thien-2-yl)pyrrol-Derivaten (Abb. 7) belegen, daß bei Verwendung des reaktiveren Pyrrolrings als mittlerem Aromaten in erhöhtem Maße Vernetzungen über die β -Positionen erfolgen.

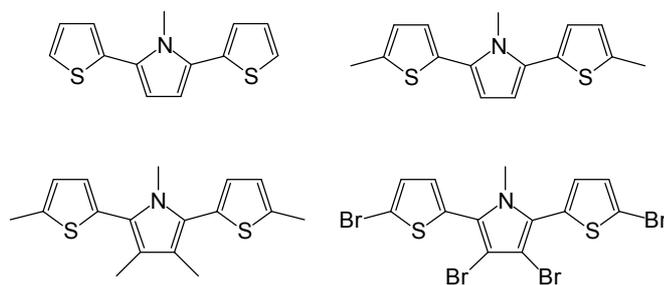


Abb. 7: Oligomere Modellsysteme für die elektrochemische Copolymerisation

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die α, α' -, α, β - und β, β' -Dimerisierung der unterschiedlich blockierten Thiophenderivate zeigte, daß eine Dimerisierung auch über die unsubstituierten, weniger reaktiven β -Positionen erfolgt. Naitoh^[68] konnte mittels CP-MAS FT-NMR-Untersuchung (Festkörper-NMR-Spektroskopie) die elektrochemische Synthese eines alternierenden Poly(2-(1-H-pyrrol-2-yl)thiophen)s P13 belegen. Als Comonomer wurde

2-(Pyrrol-2-yl)thiophen 13 verwendet. Dieses Ergebnis erscheint bemerkenswert, da Monomere vom Typ AB in der Regel eine unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Ringe aufweisen und zu einer uneinheitlichen Sequenzverteilung führen. Es können sowohl AABB- als auch ABAB-Sequenzen im Polymer gebildet werden. Andererseits kann ein deutlich unterschiedliches Oxidationspotential der Komponenten auch zu streng alternierenden Blockstrukturen führen.

Im Gegensatz zu den Copolymeren auf Thiophen-Basis sind alternierende Copolymeren mit einem höheren Gehalt an Pyrrol-Sequenzen aufgrund der schwierigen Synthese hingegen nur wenig untersucht. Alternierende Bipyrrol/Thiophen-Copolymeren sind von Rohde^[69] und Reynolds et al.^[70] durch elektrochemische Polymerisation definierter 2,5-Bis(pyrrol-2-yl)thiophene (Abb. 8) hergestellt und elektrochemisch wie auch spektroskopisch charakterisiert worden.



Abb. 8: Symmetrische 2,5-Bis(pyrrol-2-yl)thiophene als Comonomere für die elektrochemische Copolymerisation

Copolymeren mit streng alternierender Sequenz aus Thiophen- und Pyrrol-Einheiten konnten bislang nicht dargestellt werden. Blockcopolymeren vom Typ AABB (s. Abb. 6) sind bis auf das Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P34, das im Rahmen der Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert wurde^[71, 72], ebenso unbekannt und werden erstmals im Rahmen dieser Arbeit umfassend vorgestellt.

Neben den beschriebenen oxidativen Methoden kommen auch chemische Kupplungsreaktionen für die Copolymerisation in Frage. Diese bieten den Vorteil einer definierteren Struktur, Fehlverknüpfungen können hier weitestgehend ausgeschlossen werden und es lassen sich lösliche Polymere erhalten, sofern die Molmassen nicht zu hoch ausfallen. Martina et al.^[73] synthetisierten über eine nickelkatalysierte Arylkupplung Poly(phenylen-co-pyrrol)e. Weiterhin sind viele Veröffentlichungen zu chemisch synthetisierten Thiophen-Copolymeren bekannt. Mittels Grignard-Kupplungen^[74] oder Stetter-Reaktionen^[75] konnten Copolymeren mit Phenyl-, Biphenyl- und substituierten Phenylgruppen dargestellt werden. Allerdings sind keine Arbeiten zu chemisch synthetisierten Pyrrol/Thiophen-Copolymeren bekannt, was auf die schon zuvor angesprochene schwierige Synthese und vor allem auf die notwendige Funktionalisierung der Comonomere zurückzuführen ist.

Lösliche, höhere Pyrrol-Thiophen-Oligomere (Abb. 9) wurden von Niziurski-Mann und

Parakka^[76] beschrieben. Die gemischten¹ Hexa- und Heptacyclen zeigten interessante elektrochemische und optische Eigenschaften. Durch Einbau von zwei bis drei alkylsubstituierten Pyrrol-Einheiten konnte einerseits die Löslichkeit der Oligomere gewährleistet, andererseits das Redox- und Absorptionsverhalten modifiziert werden.

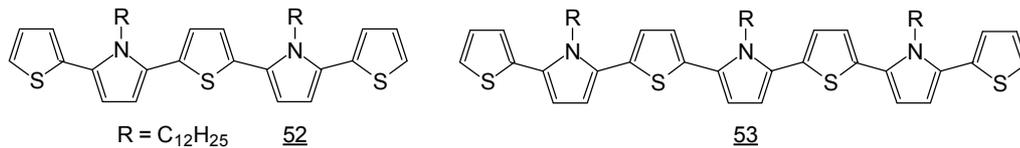


Abb. 9: Lösliche, oligomere Thienylpyrrole

Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen konnte erstmals bei konjugierten heterocyclischen Oligomeren die Bildung einer trikationischen Spezies am Beispiel des Heptacyclus X nachgewiesen werden. Die erste reversible Oxidation führte zur Bildung des Dikations, das nachfolgend wiederum reversibel zum Triradikalkation oxidiert wurde.

Das große Interesse an den vorgestellten Pyrrol/Thiophen-Copolymeren äußert sich dadurch, daß bei vielen anvisierten, potentiellen Anwendungen die Stabilitäten gegenüber den Grundstrukturen leitfähiger Polymere entscheidend verbessert werden können, für die im folgenden einige Beispiele genannt werden. Poly(thiophen)-Filme eignen sich auf Grund ihrer Durchlässigkeit für Elektronen und Ionen für Schutzschichten von Photoelektroden in photochemischen Solarzellen. Bei diesen Filmen tritt allerdings das Problem auf, daß bei Bestrahlung der Photoelektrode das Polymer schnell "dedotiert" wird^[77]. Verbesserte Stabilitäten (um 50%) werden in diesem Zusammenhang mit Copolymeren aus Bithiophen und Pyrrol^[78] und mit Composit-Filmen aus Poly(thiophen)/-pyrrol/PVC^[79] erreicht. Die Verwendung von Poly(thiophen)en als amperometrische Biosensoren wurde von einigen Arbeitsgruppen^[80] diskutiert und untersucht. Einschränkungen bestehen jedoch in diesem Bereich aufgrund der hohen Abscheidungs- und Redoxpotentiale von Poly(thiophen)-Derivaten. Andererseits können die Redox Eigenschaften von Poly(pyrrol) beispielsweise durch H₂O₂ zerstört werden, was die Verwendung in amperometrischen Biosensoren basierend auf Oxidasen stark einschränkt.

¹Mit dem Begriff "gemischt" wird auch im weiteren Verlauf der Arbeit die von Fall zu Fall variierende Zusammensetzung der Oligomere aus Thiophen- und Pyrrol-Einheiten beschrieben.

Zur Überwindung dieser Probleme wurden erfolgreich N-substituierte 2,5-Bis(thien-2-yl)pyrrol-Derivate eingesetzt und so funktionalisierte Elektroden für die kovalente Immobilisierung von Glucose-Oxidase hergestellt^[81].

Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zur Modifizierung und Kombination der guten Eigenschaften von Poly(pyrrol) und Poly(thiophen) durch die Copolymerisation maßgeschneiderter, funktionalisierter Monomere eröffnet sich ein weites Aufgabengebiet. So sollen im Rahmen dieser Arbeit einerseits neue definierte, alternierende Blockcopolymerer auf Pyrrol-Basis mit Thiophen als Comonomer (Typ ABBA) entwickelt sowie mit Copolymeren ausgehend von Monomeren vom Typ AB verglichen werden. Andererseits sollte die Synthese und Charakterisierung gemischter, oligomerer Modellsysteme wichtige Erkenntnisse liefern, und Rückschlüsse auf den Einfluß der Kettenkonformation sowie der Festkörperstrukturen auf die Polymereigenschaften ermöglichen.

2.6 Oligomere Modellverbindungen

Die Untersuchung von monodispersen konjugierten Oligomeren hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ursprüngliches Ziel dieser Forschung war es, Struktur-Eigenschaftsbeziehungen herzuleiten, um die Eigenschaften bekannter π -konjugierter Polymere, die in der Regel schwer löslich und verarbeitbar sind, zu verstehen. Die direkte analytische Charakterisierung und physikalische Untersuchung der meisten elektrisch leitfähigen Polymere wird stark durch deren Unlöslichkeit und in der Regel uneinheitlichen chemischen Aufbau eingeschränkt. Neben den Kettenlängen- und Konjugationslängenverteilungen stellen Strukturdefekte oder Fehlverknüpfungen weitere Hindernisse bei der Charakterisierung und Korrelation der Eigenschaften mit der Struktur der Polymer dar.

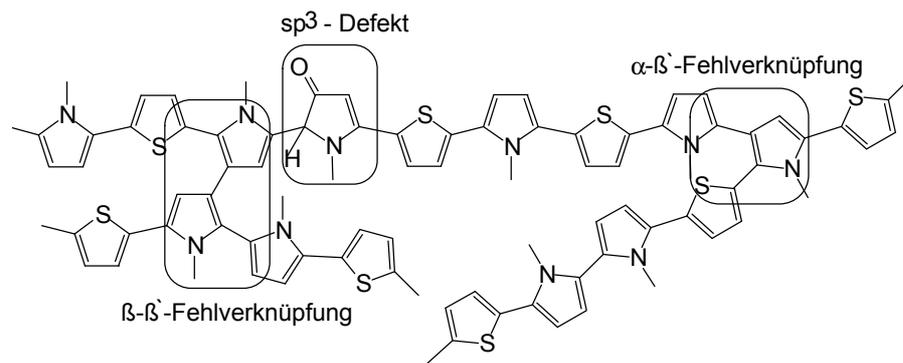


Abb. 10: "Realer" Strukturausschnitt von leitfähigen Polymeren am Beispiel von Poly(thienylpyrrol) P14

Bei den oft drastischen Reaktionsbedingungen, unter denen leitfähige Polymere hergestellt werden, entstehen sp^3 -Defekte, α,β - oder β,β' -Fehlverknüpfungen bzw. Vernetzungen (s. Abb. 10). Dadurch wird im Polymer die Konjugation unterbrochen und die Leitfähigkeitspfade gestört. Die Ausdehnung des konjugierten π -Systems, die effektive mittlere Konjugationslänge (EMKL) ist der wichtigste strukturelle Parameter, der die elektronischen Eigenschaften wie die Leitfähigkeit, die Energie der Bandlücke oder die Elektroaktivität beeinflusst. Die EMKL ist einerseits durch die Planarität des konjugierten π -Systems und andererseits durch die Stereoregularität, also durch die strukturellen Defekte wie Fehlverknüpfungen, Verzweigungen oder Defekte, die durch Überoxidationen oder durch Reaktion mit Nukleophilen resultieren, bestimmt. Obwohl die EMKL eine numerische Größe ist, die nicht direkt durch physikalische Messungen zugänglich ist, hat sie sich rasch zu einem

zentralen Konzept für das Verständnis zahlreicher Eigenschaften leitfähiger Polymere entwickelt^[82]. Für die experimentelle Abschätzung der EMKL haben sich homologe Reihen von Oligomeren als sehr nützlich erwiesen. Die relevanten physikalischen Größen z.B. die Energie der längstwelligen Absorption, die optische Energielücke oder das Redoxpotential werden zur Abschätzung der EMKL gegen die reziproke Zahl der Monomereinheiten aufgetragen. Durch Extrapolation auf unendliche Kettenlänge wird dann n_{EMKL} , die Zahl der Wiederholungseinheiten in einem Oligomer, bei der Sättigung eintritt, erhalten. Die mit der konjugierten Kettenlänge korrelierbaren physikalischen Eigenschaften lassen sich mit denen realer Polymere vergleichen. Die so erhaltenen Informationen bzw. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind nicht auf Einzelmoleküle beschränkt, sondern lassen sich ebenso auf supramolekulare Effekte wie die Festkörperstruktur und die Morphologie übertragen. In dieser Hinsicht können oligomere Modellverbindungen auch zur Aufklärung des Ladungstransport-Mechanismus beitragen^[83]. Die eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet werden in den nachfolgenden Kapiteln im Zusammenhang mit der Synthese und den Eigenschaften von leitfähigen Polymeren mit isolierten Chromophoren beschrieben.

Inzwischen wurden homologe Serien definierte Oligomere als Modellverbindungen für nahezu alle Grundstrukturen elektrisch leitfähiger Polymere synthetisiert [(Oligo(en)e, Oligo(thiophen)e, Oligo(pyrrol)e, Oligo(arylen)e, Oligo(arylenvinyle)n]. Definierte gemischte Oligomere mit schrittweise verlängerter Kettenlänge als Modellverbindungen für leitfähige Copolymere sind hingegen in der Literatur kaum beschrieben und sind Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit. Obwohl Poly(pyrrol) zu den am häufigsten untersuchten leitfähigen Polymeren gehört, ist über die entsprechenden sowie allgemein über pyrrolreiche Modellverbindungen nur wenig bekannt. Das Problem bei der Synthese von Oligopyrrolen oder gemischten Oligomeren auf Pyrrol-Basis ist die mit anwachsender Kettenlänge zunehmende Oxidationsempfindlichkeit und abnehmende Löslichkeit.

Ein weiterer Grund für das große Interesse an monodispersen π -konjugierten Oligomeren definierter Länge und Konstitution liegt darin, daß manche ihrer Eigenschaften sogar die der entsprechenden Polymere übertrifft und daß Materialien mit neuen Eigenschaften erhalten werden. Der oft erhebliche synthetische Aufwand zur gezielten Darstellung ist dadurch gerechtfertigt, daß ein weites potentiell Anwendungsbereich wie z.B. in der molekularen Elektronik oder Nanotechnologie^[84] eröffnet wird. Auf Basis von Sexithiophen 55 wurde der erste Transistor entwickelt, der vollständig aus organischen Komponenten besteht und vergleichbare Eigenschaften zu den konventionellen Transistoren aus amorphem Silizium

aufweist^[85]. Die Herstellung von gleichrichtenden Schottky-Dioden^[86], die dünne Filme von Oligo(thiophen)en als aktive halbleitende Komponente enthalten, hat inzwischen zahlreiche Untersuchungen zu den Festkörpereigenschaften von Oligo(thiophen)en sowie die Weiterentwicklung solcher Bauteile angeregt.

Für eine ausführliche Zusammenfassung und Übersicht zu den mittlerweile sehr umfangreichen Arbeiten an oligomeren Modellverbindungen bzw. monodispersen π -konjugierten Oligomeren wird auf eine ausgezeichnete Monographie^[87] und einige Übersichtsartikel^[88] hingewiesen.

2.7 Literatur zu Kapitel 1 bis 2

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. McDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc.*, 578 (1977)
- [2] M. Yamaura, T. Hagiwara, M. Hirasaka, T. Demura, K. Iwata, *Synth. Met.* 28, 157 (1989)
- [3] W. Sauerer, *Kunststoffe* 81, 8 (1989)
- [4] B. Weßling, *Kunststoffe* 75, 6 (1985)
- [5] T. Matsumoto, *J. Polym. Sci.* 19, 23 (1972)
- [6] J. Frommer, R. Elsenbaumer, R. Chance: *ACS Symp. Series*
- [7] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart (1992)
- [8] K. Menke im Mair, S. Roth, *Elektrisch leitende Kunststoffe*, 2. Aufl., Hanser Verlag München, 260 (1989)
- [9] M. Galwin, G. Wnek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 21, 2727 (1983)
- [10] J. Roncali, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* 92, 833 (1988)
- [11] J. Roncali, F. Garnier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 783 (1986)
- [12] a.) B. Francois, T. Olinga, *Synth. Met.* 57, 3489 (1993), b.) R.A. Zoppi, M.A. de Paoli, *J. Electroanal. Chem.* 290, 275 (1990)
- [13] M. Galwin, G. Wnek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 21, 2727 (1983)
- [14] M. Grandström, O. Inganäs, *Synth. Met.* 55, 460 (1993)
- [15] M.G. Kanatzidis, L.M. Tonge, T.J. Marks, H.O. Marcy, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3797 (1987)
- [16] G. Bida, B. Ehui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1568 (1989)
- [17] a.) J.S. Miller, *Adv. Mater.* 5, 587 (1993), b.) J.S. Miller, *Adv. Mater.* 5, 671 (1993)
- [18] J.S. Miller, *Adv. Mater.* 2, 98 (1990)
- [19] M. Josowitz, J. Janata, *Anal. Chem.* 58, 514 (1986)
- [20] D. Kim, H. Reis, *J. Phys. Chem.* 89, 2728 (1985)
- [21] K. Yoshino, H.S. Nalwa, J.G. Rabe, W.F. Schmidt, *Polym. Commun* 26, 103 (1985)
- [22] a.) P.Bäuerle, *Habilitation*, Universität Stuttgart (1994), b.) Produktinformationen und Internetseiten der aufgeführten Firmen
- [23] Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität, *Jahresbericht* (1996)
- [24] W. Schuhmann, J. Huber, A. Mirlach, J. Daub, *Adv. Mater.* 5, 124 (1993)
- [25] D. Stanke, *Dissertation*, Universität Hannover (1994)
- [26] J. Heinze, J. Mortensen, M. Störzbach, R. Bilger, *Dechema-Monogr.* 112, 471 (1987)
- [27] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 701 (1987)
- [28] F.F. Runge, *Ann. Physik* 31, 65 (1834)
- [29] A. Angeli, C. Lutri, *Gazz. Chim. Ital.* 50 (1), 128 (1920)
- [30] A. Quilico, *Gazz. Chim. Ital.* 62, 822 (1932)
- [31] P. Patresi, *Gazz. Chim. Ital.* 67, 188/199 (1937)
- [32] A. Angeli, L. Alessandri, *Gazz. Chim. Ital.* 46, 279, 283 (1916)
- [33] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 129, 115 (1981)
- [34] T.C. Clarke, J.C. Scott, G.B. Street, *IBM J. Res. Dev.* 27, 313 (1983)
- [35] S.J. van Eyk, H. Naarmann, *Synth. Met.* 58, 233 (1993)
- [36] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *C. R. Seances. Acad. Sci., Ser. C* 267, 433 (1968)

- [37] G. Wegner, *Angew. Chem.* **93**, 352 (1981)
- [38] G.B. Street, T.C. Clarke, M. Krounbi, K. Knazawa, V. Lee, P. Pfluger, J.C. Scott, G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**, 253 (1982)
- [39] M. Dennstedt, J. Zimmermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 850 (1887)
- [40] H. Masuda, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 725 (1989)
- [41] G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, *Synth. Met.* **40**, 299 (1991)
- [42] R.J. Waltmann, J. Bargon, A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **87**, 1459 (1983)
- [43] Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **111**, 111 (1981)
- [44] A. Yassar, D. Delabouglise, M. Hmyene, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.* **4**, 490 (1993)
- [45] U. Barsch, F. Beck, R. Holze, J. Lippe, I. Stassen, *J. Electroanal. Chem.* **369**, 97 (1993)
- [46] H. Isotalo, H. Stubb, J. Laakso, T. Kärnä, M. Jussila, J.E. Österholm, *Synth. Met.* **57**, 3581 (1993)
- [47] R.D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S.P. Williams, R.D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4910 (1993)
- [48] E. Punkka, M. Rubner, J.D. Hettinger, J. Brooks, *Phys. Rev. B* **43**, 9076 (1991)
- [49] H. Cheng, R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1451 (1995)
- [50] P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater.* **5**, 848 (1993)
- [51] K.Y. Jen, H. Eckhardt, T.R. Jow, R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 215 (1988)
- [52] G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 703 (1995)
- [53] M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A. Guy, J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 658 (1988)
- [54] P. Bäuerle, K.U. Gaudl, G. Götz, *Springer Ser. Solid State Sci.*, Springer Verlag, Berlin **107**, 384 (1992)
- [55] a.) P. Bäuerle, G. Götz, M. Hiller, S. Scheib, T. Fischer, *Synth. Met.* **61**, 71 (1993), b.) P. Bäuerle, S. Scheib, *Acta Polymer.* **46**, 124 (1995)
- [56] G. Tourillon, *Handbook of Conductiv Polymers, Bd. 1*, T.A. Skotheim (Hrsg.), Marcel Dekker, New York, 293 (1986)
- [57] J.R. Reynolds, P.A. Poropatic, R.I. Toyooka, *Macromolecules* **20**, 958 (1987)
- [58] S. Kuwabata, S. Ito, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1691 (1988)
- [59] G. Wegner, W. Wernet, D. T. Glatzhofer, J. Ulanski, C. Kröhnke, M. Mohammadi, *Synth. Met.* **18**, 1 (1987)
- [60] O. Inganäs, B. Liedberg, C. Wu, H. Wynberg, *Synth. Met.* **11**, 239 (1985)
- [61] J. Roncali, *Chem. Rev.* **92**, 711 (1992)
- [62] K.G. Neoh, E.T. Kang, T.C. Tan, K.L. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 2009 (1989)
- [63] B.L. Funt, E.M. Peters, J.D. van Dyke, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **24**, 1529 (1986)
- [64] a.) S. Tanaka, M. Sato, K. Kaeriyama, *Macromol. Chem.* **186**, 1685 (1985), b.) P. Bäuerle, M.S. Wrighton, O.M.R. Chyan, C.R. Spengler, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **91**, 889 (1987), c.) A. Berlin, W. Wernet, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **188**, 2963 (1987), c.) A. Galal, E. Lewis, O. Ataman, H. Zimmer, H.B. Mark, *J. Polym.Sci.* **27**, 1891 (1989), d.) J.P. Ferraris, R.G. Andrus, D.C. Hrcir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1318 (1989)

- [65] J.P. Ferraris, R.T. Hanlon, *Polymer* **30**, 1319 (1989)
- [66] H.S. Nalwa, *Handbook Of Organic Conductiv Molecules And Polymers*, Vol. 2, J. Wiley & Sons, New York (1997)
- [67] R.E. Niziurski-Mann, C. Scordilis-Kelley, T.L. Liu, M.P. Cava, R.T Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 887 (1993)
- [68] S. Naitoh, *Synth. Met.* **18**, 237 (1987)
- [69] N. Rohde, *Dissertation*, Universität Hannover (1996)
- [70] G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, A.L. Katritzky, J. Soloducho, *Macromolecules* **29**, 1679 (1996)
- [71] M. van Hooren, *Diplomarbeit*, Universität Hannover (1996)
- [72] M.L. Hallensleben, M. van Hooren, M. Peters, *Polym. Bull.* **40**, 167 (1998)
- [73] S. Martina, A.-D. Schlüter, *Makromolecules* **25**, 3607 (1992)
- [74] J.P. Montheard, T. Pascal, G. Seytre, G. Boiteux, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **6**, 679 (1985)
- [75] K.L. Pouwer, T.R. Vries, E. Havinga, E.W. Meijer, H. Wynberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1432 (1988)
- [76] J.P. Parakka, J.A. Jeevarajan, A.S. Jeevarajan, L.D. Kispert, M.P. Cava, *Adv. Mater.* **8**, 54 (1996)
- [77] G. Horowitz, F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 684 (1985)
- [78] D. Gningue, G. Horowitz, F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1695 (1988)
- [79] D. Gningue, G. Horowitz, J. Roncali, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **269**, 337 (1989)
- [80] H.P. Welzel, G. Koßmehl, G. Engelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3355 (1996)
- [81] H. Röckel, J. Huber, R. Gleiter W. Schuhmann, *Adv. Mater.* **6**, 568 (1994)
- [82] S.A. Jenekhe, *Macromolecules* **23**, 2848 (1990)
- [83] a.) G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, *Adv. Mater.* **5**, 551 (1993), b.) G.W. Heffner, S.J. Dahman, D.S. Pearson, C.L. Gettinger, *Polymer* **34**, 3155 (1993)
- [84] a.) J.S. Miller *Adv. Mater.* **2**, 378 (1990), b.) D.L. Pearson, J.S. Schumm, L.R. Jones II, J.M. Tour, *Polym. Prepr.* **35**, 202 (1994)
- [85] F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **2**, 592 (1990)
- [86] a.) D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, J. Roncali, F. Garnier, *Synth. Met.* **28**, C729 (1989) b.) F. Garnier, D. Fichou, G. Horowitz, *Synth. Met.* **28**, C705 (1989)
- [87] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [88] a.) J.M. Tour, *Chem. Rev.* **96**, 537-553 (1996), b.) K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **65**, 89-96 (1993), c.) U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis*, 23-28 (1992), d.) L. Jones II, D.L. Pearson, J.S. Schumm, J.M. Tour, *Pure Appl. Chem.* **68**, 145 (1996), e.) W.J. Feast, J. Tsibouklis, K.L. Pouwer, L. Groenendaal, E.W. Meijer, *Polymer* **37**, 5017-5047 (1997)

3. Aufgabenstellung

Aufgrund der in der Einleitung ausführlich dargelegten wissenschaftlichen Ausgangslage, ist es das Ziel dieser Arbeit, neue, definierte Cooligomere des Pyrrols und des Thiophens, d.h. Quaternere und höhere Oligomere mit unterschiedlicher Sequenzverteilung und Substitutionsmuster, zu synthetisieren und charakterisieren.

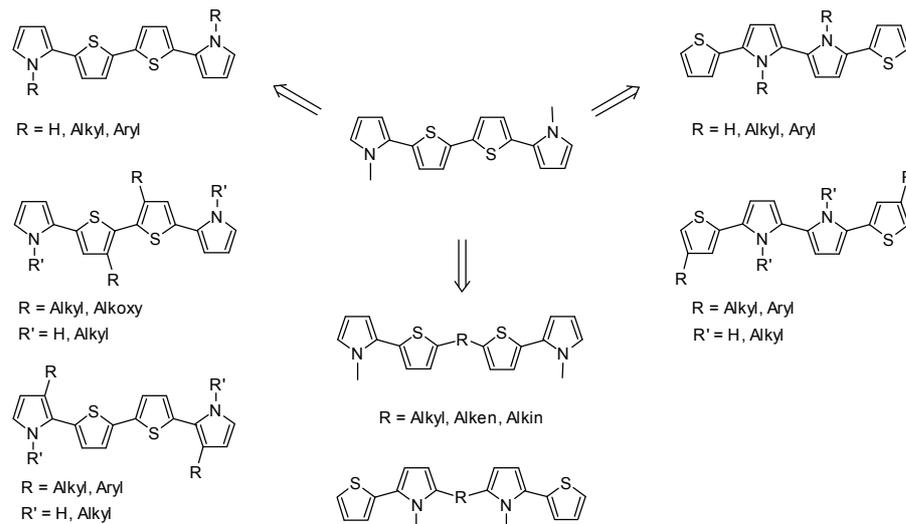


Abb. 11: Auswahl an gemischten Oligomeren als Modellsysteme und Comonomere für die elektrochemische Polymerisation

Die Untersuchung der Modellsysteme, wie auch der elektrochemisch herzustellenden neuen, alternierenden Copolymere und insbesondere der Vergleich der Poly(quatermer)e mit den Poly(dimer)en sollen zum Verständnis der Polymerisations- und Leitfähigkeitsmechanismen beitragen.

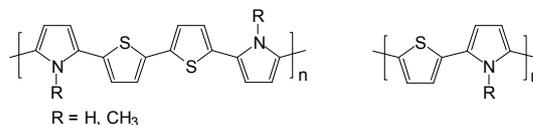


Abb. 12: Vergleich der alternierenden Blockcopolymere mit den Poly(thienylpyrrol)en

Der Vergleich der unterschiedlichen Sequenzen und Substitutionsmuster der Modellverbindungen und deren Auswirkungen auf die Copolymereigenschaften soll den Einfluß der Konformation konjugierter Arene auf die Leitfähigkeit beschreiben. Die systematische Variation von Struktureinheiten sollte, gepaart mit gezielter Strukturaufklärung der maßgeschneiderten oligomeren Modellsysteme, Einblicke in Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Materialien erlauben.

4. Synthese der Oligomere

4.1 Synthesewege

Bei der Synthese von Oligo(thiophen)en, die ein oder mehrere Heterocyclen enthalten, hat sich insbesondere die Verwendung von Butandion-Vorstufen bewährt, die durch Umsetzung von Thiophen mit Bernsteinsäuredichlorid unter Friedel-Crafts-Bedingungen oder mittels der Stetter-Reaktion^[1] aus einem Aldehyd und einer Mannich-Base erhalten werden können. Ausgehend von der Butandion-Vorstufe, können durch Ringschlußreaktionen symmetrische Terarene oder höhere Oligomere (vgl. Abb. 13 und 14), die sowohl Thiophen-, Furan- oder Pyrrolringe enthalten, aufgebaut werden^[1, 2, 4].

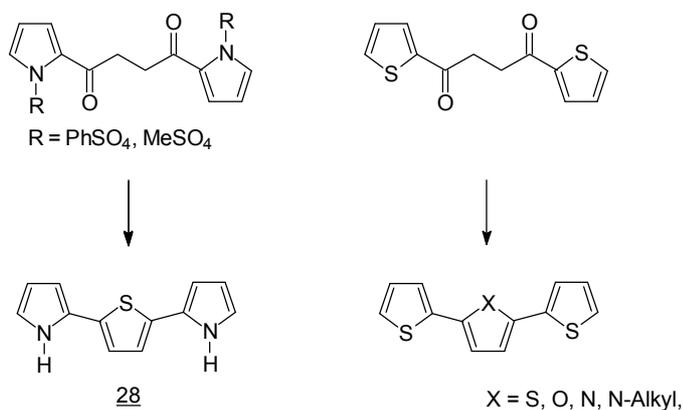


Abb. 13: Ringschlußreaktionen zum 2,5-Bis(1-H-pyrrol-2-yl)thiophen 28 und 2,5-Bis(thien-2-yl)-Heterocyclen^[2, 3]

Die Übertragung dieser Synthesestrategie auf die Pyrrolchemie erfordert die Etablierung von Schutzgruppen in der 1-Position des Pyrrols, um einerseits den störenden Einfluß des aciden Protons zu vermeiden und andererseits die Regioselektivität der nachfolgenden Reaktionen zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang haben sich elektronenziehende Phenylsulfonyl- oder Methylsulfonylgruppen bewährt, die gleichzeitig die hohe Elektronendichte im Pyrrolring herabsetzen.

Generell ist die ringschließende Reaktion des Butan-1,4-dions auf die Generierung fünfgliedriger Heterocyclen beschränkt, läßt sich jedoch neben der Synthese gemischter Terarene ohne weiteres auch zum Aufbau höherer, symmetrischer, thiophenreicher Oligomere anwenden. Niziurski-Mann und Cava konnten auf diesem Wege ein Heptamer aus alternierenden Thiophen- und 1-Dodecylpyrrol-Bausteinen herstellen^[4].

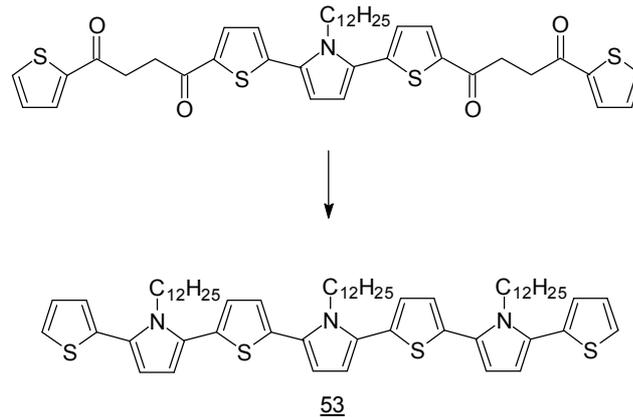


Abb. 14: Ringschlußreaktion nach Niziurski-Mann und Cava^[4]

Zur Darstellung gemischter Quaternere eignen sich die beschriebenen Ringschlußvarianten hingegen nicht. Alternativ stehen jedoch eine Vielzahl von C-C-Kupplungsreaktionen zum schrittweisen Aufbau der Oligomere zur Verfügung. Als Beispiele seien hier nur die Ullmann-^[5], Suzuki-^[6], Stille-^[7], Kumada-^[8] und die metallorganische oxidative Kupplung^[9] genannt, auf die im weiteren z.T. näher eingegangen wird.

4.2 Synthese der Thienylpyrrol-Derivate

Wie schon in Kapitel 2.5 diskutiert, sind zur Synthese definierter elektrisch leitfähiger Blockcopolymere aus alternierenden Bithiophen- und Bipyrrroleinheiten symmetrische Comonomere vom Typ ABBA erforderlich. Im Vergleich zur Vielzahl an bekannten Terarenen gestaltet sich die Synthese mit zunehmendem Oligomerisationsgrad sowie der damit verbundenen abnehmender Löslichkeit deutlich schwieriger.

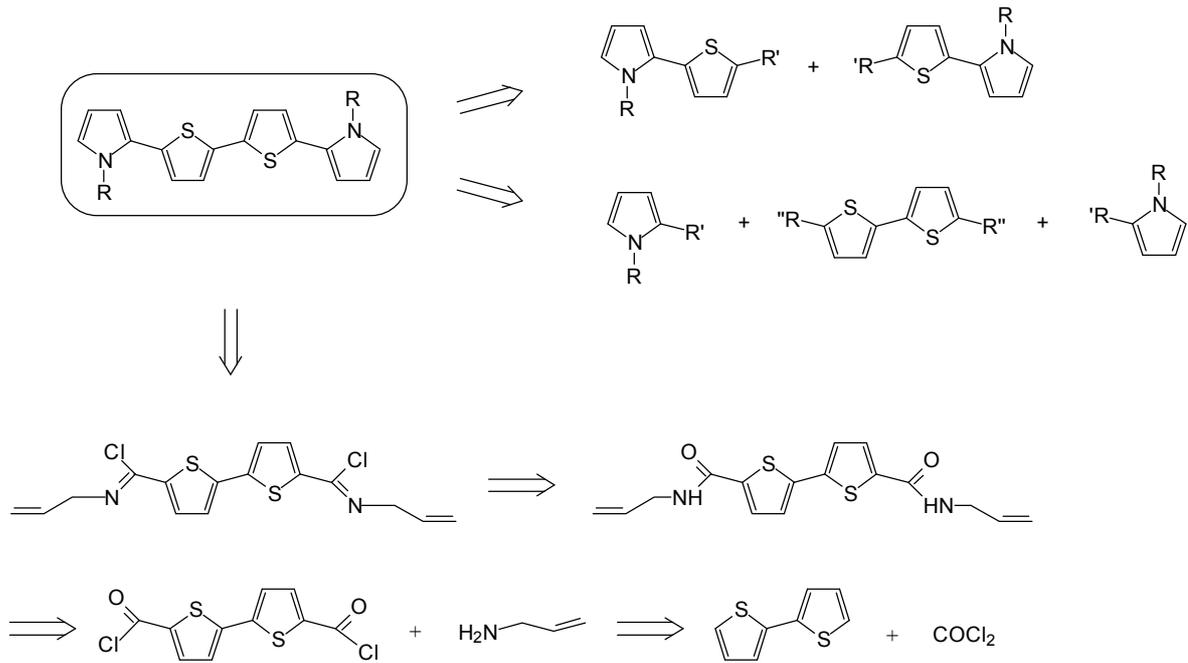


Abb. 15: Synthesewege zu gemischten Quatermeren

Um Zugang zu verschiedenen Bis(pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophenen zu erhalten, stehen prinzipiell die in Abbildung 15 dargestellten Wege zur Verfügung. Einerseits kann die Darstellung durch schrittweisen Aufbau mittels Kupplungsreaktionen der jeweiligen funktionalisierten Bausteine erfolgen, z.B. ausgehend von einer zentralen Bithiopheneinheit und Bindungsknüpfung zu den äußeren Ringen oder durch Verknüpfung der dimeren Vorstufen. Andererseits ist eine Variante nach Reynolds^[10], bei der im Gegensatz zu den Ringschlußreaktionen bei der Darstellung der Trimere nicht der mittlere Ring, sondern die beiden äußeren generiert werden, ebenfalls denkbar. Der Aufbau der Pyrrolringe entspricht der Reaktionsführung von Steglich und Engel^[11]. Nachteil dieser Möglichkeit ist, neben der Darstellung der vielen Vorstufen, daß nur Zugang zu unsubstituierten Oligo(pyrrolthiophen)en besteht. Zur nachfolgenden Substitution am Pyrrolstickstoff sind weitere Reaktionschritte erforderlich, die sich jedoch aufgrund der mangelnden Stabilität und der schlechten Löslichkeit der Verbindungen schwierig gestalten.

Das einzige in der Literatur bekannte gemischte Quatermer aus Pyrrol- und Thiopheneinheiten, das 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **34**, wurde von Niziurski-Mann und Cava^[4] beschrieben. Ausgehend von Thiophen-2-carbonsäurechlorid wurde nach einer Methode von Steglich und Engel^[11] in drei Schritten zunächst das unsubstituierte 2-(1-H-Pyrrol-2-yl)thiophen **13** dargestellt. Nach Methylierung am Stickstoff und anschließender oxidativer Kupplung mittels CuCl_2 konnte das Zielmolekül **34** in einer Ausbeute von 16 % erhalten werden.

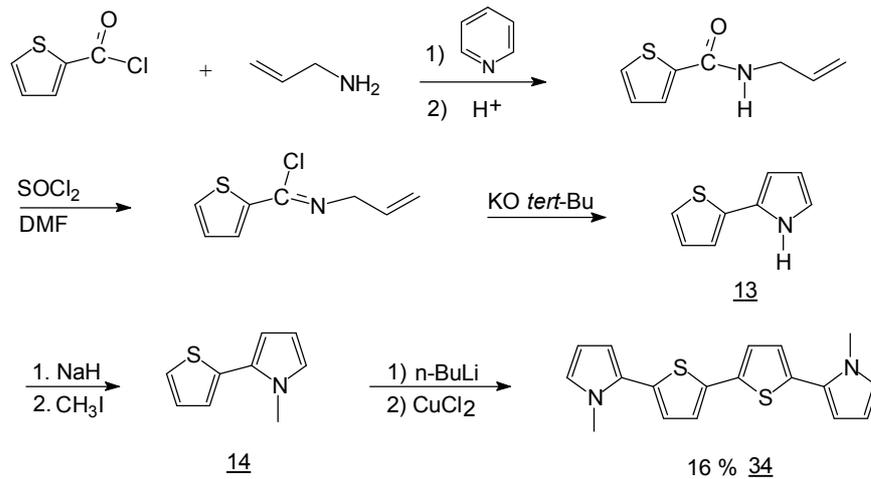


Abb. 16: Darstellung des 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 nach Niziurski-Mann und Cava^[4]

Aufgrund der schlechten Ausbeuten der fünfstufigen Reaktion sowie der aufwendigen Reinigungsoperationen der Zwischenprodukte wurde als alternative Darstellungsmöglichkeit bereits im Rahmen der Diplomarbeit^[12] eine Variante der Ni-katalysierten Kreuzkupplung nach Kumada et al.^[8] untersucht.

Als zentraler Baustein für die Herstellung einer Reihe von 5,5'-Bis(pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen-Derivaten wird zunächst das 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19 benötigt

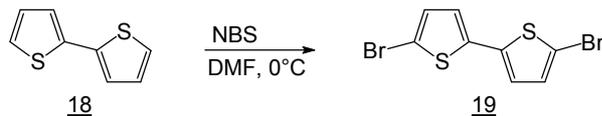


Abb. 17: Bromierung von 2,2'-Bithiophen 18 nach Bäuerle^[13]

Die Bromierung von Thiophen-Derivaten mit elementarem Brom oder N-Bromsuccinimid ist im Gegensatz zur Bromierung analoger Pyrrol-Derivate problemlos und mit guten Ausbeuten durchführbar^[14]. Die Synthese des Dibromids 19 mit zwei Äquivalenten NBS in DMF, unter Lichtausschluss gelingt in 89 % Ausbeute.

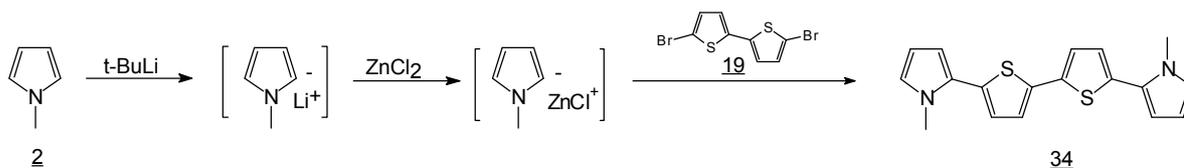


Abb. 18: Darstellung des 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 durch $\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$ -katalysierte Kupplung

Die $\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$ -katalysierte Kreuzkupplung mit 1-Methylpyrrol 2 führt nach einer Reaktionszeit von 12 h zu quantitativem Umsatz des Dibromids. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel und nachfolgender Umkristallisation aus Ethanol wird das Zielmolekül 34 in einer Ausbeute von 80 % als reine, stark fluoreszierende Substanz erhalten. Die hohe Regioselektivität der Reaktion, die sich in Abwesenheit oligomerer Nebenprodukte niederschlägt, wird bei dieser Variante maßgeblich durch die selektive Monolithierung der 2-Position des 1-Methylpyrrols bestimmt.

Zum Vergleich der Eigenschaften der Thienylpyrrol-Copolymere wird als einfachstes Comonomer das 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 benötigt, das gleichzeitig als Vorstufe für weitere Synthesen dient. Die Darstellung erfolgt analog der zuvor beschriebenen Synthese von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 durch Kupplung von 1-Methylpyrrol-2-yl-Zinkchlorid mit 2-Bromthiophen 17.

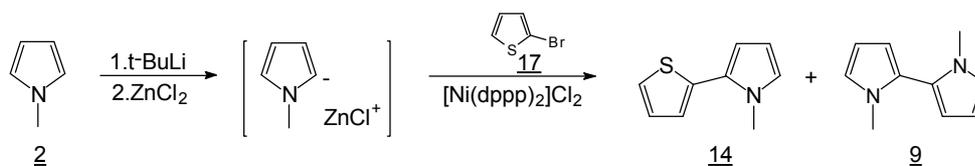


Abb. 19: Synthese des 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 durch $\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$ -katalysierte Kupplung

Nach einer Reaktionszeit von 2 h und anschließender säulenchromatographischer Reinigung wird das gewünschte Produkt mit 88 % Ausbeute erhalten. Die Reaktion verläuft regioselektiv. Als einziges Nebenprodukt entsteht durch oxidative Kupplung der intermediären Pyrrolyl-Zink-Derivate in geringem Umfang das 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol 9.

Verglichen mit den Synthesen von Niziurski-Mann und Cava^[4] stellt diese Variante der $\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$ -katalysierten Kreuzkupplung bezüglich Ausbeute und Durchführung sicherlich

eine günstige Alternative zur Darstellung der zuvor beschriebenen Thienylpyrrole dar und zeigt den großen synthetischen Wert der Kumada-Reaktion bei der Kupplung unterschiedlicher Heteroaromaten. Aufbauend auf den bereits vorgestellten Synthesen erfolgt die Darstellung der neuen Verbindungen.

4.3 5,5'-Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophene

Als Vorstufen für die Herstellung der unterschiedlich substituierten, gemischten Quaternere 35 bzw. 36 werden zunächst die entsprechenden 1-Alkylpyrrole benötigt. Die Darstellung des 1-Decylpyrrols 4 erfolgt nach einer Alkylierungsvariante von Guida et al.^[15] durch nukleophile Substitution von 1-Bromdecan mit Pyrrolyl-Kalium in einer Ausbeute von 90 %. Das 1-Isopropylpyrrol 3 wird in ähnlicher Weise durch Reaktion von 2-Iodpropan mit Pyrrolyl-Kalium in DMSO nach einer Vorschrift von Heaney und Ley^[16] hergestellt.

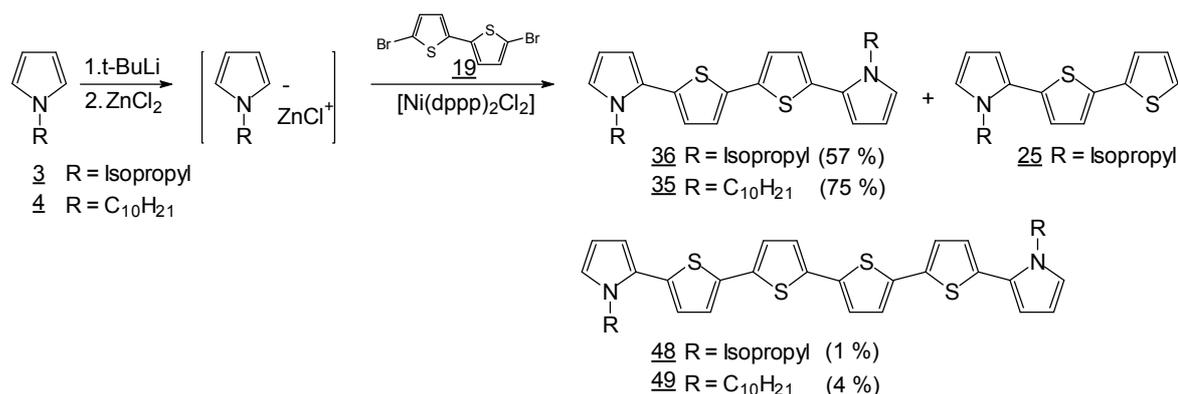


Abb. 20: Synthese der 5,5'-Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophene

Die Synthese der 5,5'-Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophene gelingt in guten Ausbeuten analog 4.2 mittels Ni(dppp)₂Cl₂-katalysierte Kreuzkupplung von 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19 mit den zuvor frisch hergestellten bzw. destillierten 1-Alkylpyrrolen.

Als Nebenprodukte können einerseits das entsprechende monosubstituierte Trimer 25, das durch Halogen-Metall-Austausch mit nachfolgender Protonierung generiert wird, sowie in geringer Ausbeute die korrespondierenden Hexamere isoliert werden. Die Bildung dieser interessanten, in der Literatur nicht beschriebenen Oligomere mit zentraler Quaterthiophen-Einheit läßt sich auf eine intermediäre Kupplung der monobromierten trimeren Zwischenstufen zurückführen.

4.4 Synthese der 1-H-Pyrrol-Derivate

Zur Synthese von Oligomeren auf Pyrrol-Basis über C-C-Kupplungsreaktionen ist es erforderlich, zunächst eine geeignete Schutzgruppe am Pyrrol-Stickstoff einzuführen, um den häufig störenden Einfluß des aciden Protons zu eliminieren. Obwohl zahlreiche Ringschlußreaktionen zum Aufbau von Pyrrolen und gemischten Oligomeren (vgl. 4.1) bekannt sind^[17], existiert keine, die zur Darstellung von komplexen gemischten Oligomeren mit beliebigem Substitutionsmuster geeignet ist. Als geeignete Schutzgruppen kommen beispielsweise die häufig verwendeten Arylsulfonylgruppen^[18], Silylgruppen^[19] oder Carbonsäureester und Carboxylate in Betracht. Als wichtigster Vertreter der letzten Gruppe ist hier die tert.-Butoxycarbonylgruppe (t-boc) zu nennen, die in der Peptidchemie zum Schutz von Aminofunktionen als Carbamate breite Anwendung findet. Der wesentliche Vorteil der Carbamate, zu denen auch das geschützte Pyrrol zählt, liegt in den milden Bedingungen, unter denen die Schutzgruppe eingeführt und wieder entfernt werden kann.

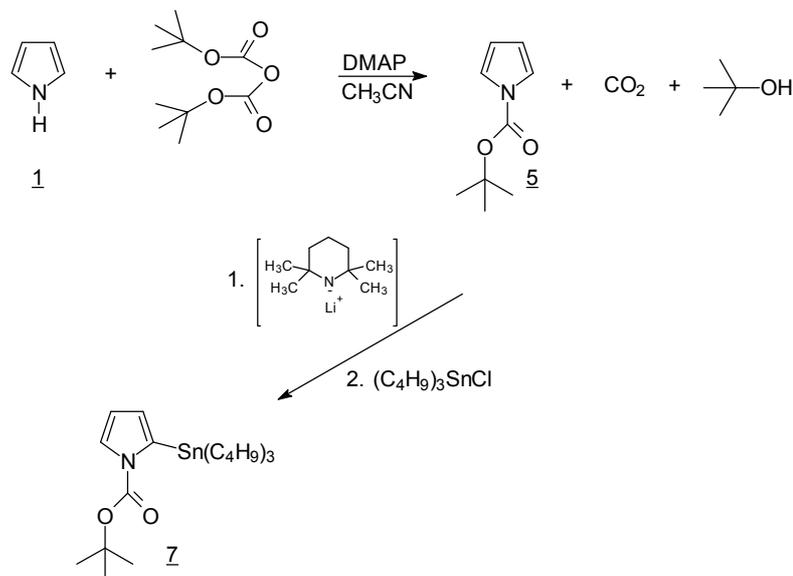


Abb. 21: Einführung der t-boc-Schutzgruppe nach Ragnarsson^[27] und Umsetzung zum 1-t-Butoxycarbonyl-2-tributylstannylpyrrol 7 nach Martina^[28]

Obwohl die t-boc-Schutzgruppe sowohl sauer^[20] als auch basisch^[21] abgespalten werden kann, erweist sie sich in Halogenierungen^[22], Metallierungen^[23] und bei Halogen-Metall-Austauschreaktionen^[23] am Pyrrolring als sehr stabil. Das Metallatom tritt in die 2-Position ein und wird durch die Carbonylgruppe zusätzlich chelatisiert. Zentrale Bedeutung kommt der t-boc-Schutzgruppe bei der Darstellung von Oligopyrrolen^[24] zu, weiterhin werden übergangsmetallkatalysierte Kupplungen^[25] und Kreuzkupplungen^[26] nicht beeinträchtigt.

Nach einer Variante von Ragnarsson^[27] wird Pyrrol mit Di-*t*-butyldicarbonat, in Gegenwart katalytischer Mengen 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) unter milden Bedingungen zum geschützten Produkt **5** in 70 % Ausbeute umgesetzt. Die nachfolgende Darstellung des Stannyl-Derivats **7** erfolgt durch Lithiierung mit der sterisch gehinderten Base Lithium-Tetramethylpiperidin und anschließender Reaktion mit Tetrabutylstannylchlorid (71 % Ausbeute).

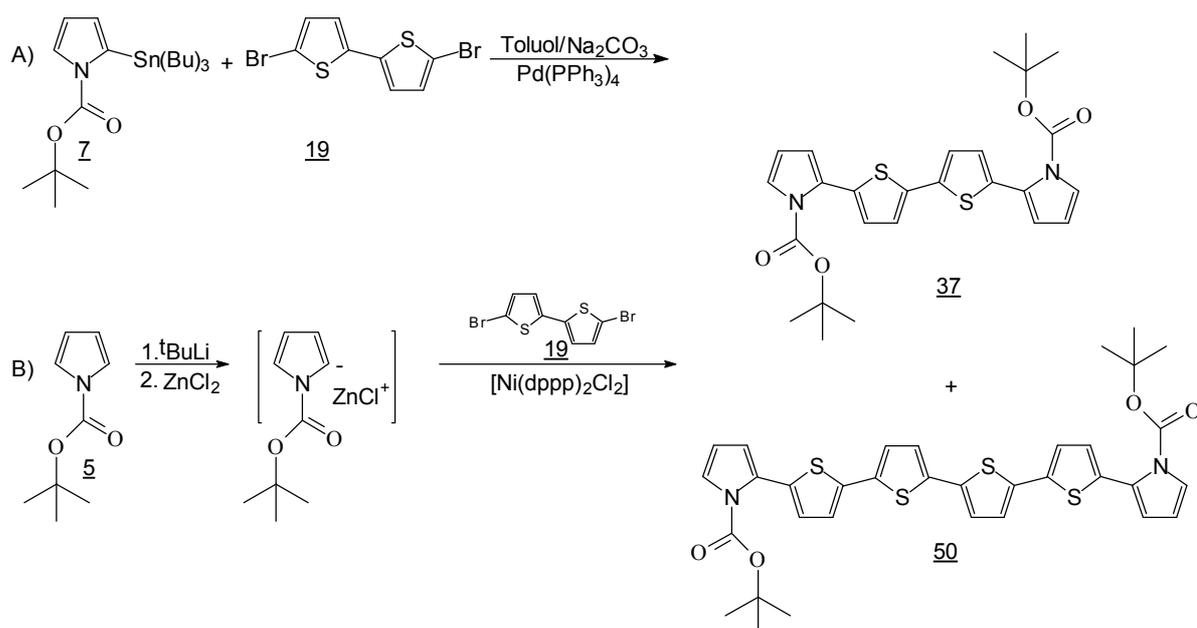


Abb. 22: Synthese des 5,5'-Bis(1-*t*-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **37**: A) Stille-Kupplung, B) Ni(dppp)₂Cl₂-katalysierte Kupplung

Zur Synthese des 1,1'-*tert*-butoxycarbonylsubstituierten Quatermers bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an. Die Darstellung nach der Stille-Variante^[7], die sich beim Aufbau einer Reihe von Oligopyrrolen bewährt hat^[29], durch Pd(0)-katalysierte Kupplung des Stannyl-Derivats **7** mit 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen gelingt mit einer Ausbeute von 42 %. Bei der Kreuzkupplung nach Kumada, analog der Darstellung der 5,5'-Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophene, kann das gewünschte Produkt hingegen nur in einer Ausbeute von 10 % erhalten werden. Als Nebenprodukt entsteht bei beiden Reaktionen in geringem Umfang das Hexamer **50**, das wie schon unter 4.3 erörtert, durch intermediäre Kupplung der monobromierten Zwischenstufen gebildet wird.

Der Grund für die schlechten Ausbeuten der Kumada-Reaktion sollte in der mangelnden Reaktivität der generierten Pyrrol-Anionen begründet sein, die, wie oben beschrieben, durch die Carbonylgruppe chelatisiert und stabilisiert werden. Eine Betrachtung der chemischen

Verschiebungen der α -Protonen von 1-Methylpyrrol 2 und 1-t-Bocpyrrol 5 zeigt, daß diese bei letzterem um ca. 0,6 ppm tieffeldverschoben sind. In diesem Befund spiegelt sich gleichzeitig die Wirksamkeit der Schutzgruppe wieder, die für eine deutliche Verringerung der Elektronendichte im Pyrrolring sorgt.

Analog der Stille-Reaktion zum 5,5'-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 37 wird das korrespondierende Dimer 15 durch Pd(0)-katalysierte Kupplung mit 2-Bromthiophen hergestellt. Die Ausbeute an 2-(1-t-Butoxycarbonylpyrrol-2-yl)thiophen 15 nach säulen-chromatographischer Reinigung beträgt 60 %.

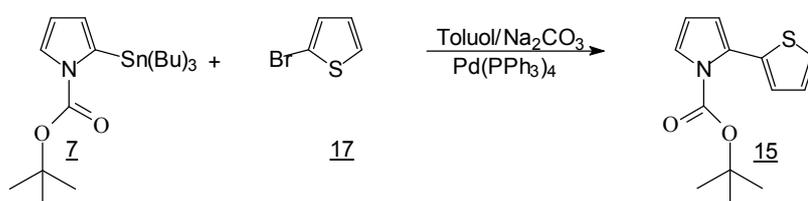


Abb. 23: Synthese des 2-(1-t-Butoxycarbonylpyrrol-2-yl)thiophen 15 durch Pd(0)-katalysierte Kreuzkupplung

Neben der Möglichkeit der sauren oder basischen Abspaltung der t-Butoxycarbonylgruppe erlaubt die thermische Instabilität der Schutzgruppe auch ihre Entfernung oberhalb von 160°C ohne Zusatz von Reagenzien und Lösungsmitteln^[30].

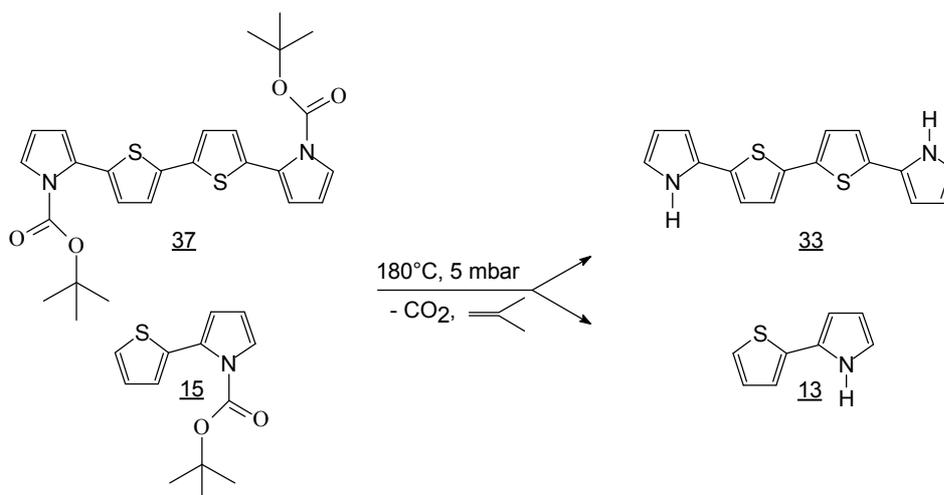


Abb. 24: Thermische Abspaltung der Schutzgruppen

Die thermische Abspaltung der Schutzgruppe unter Verlust von CO_2 und Isobutylen erfolgt quantitativ bei Temperaturen bis zu 180°C im Vakuum. Mit der Darstellung des Comonomeren 33 als neue Verbindung besteht somit erstmals Zugang zu definierten, alternierenden

Copolymeren aus 1-H-Bipyrrol- und Bithiophen-Einheiten, deren Eigenschaften mit dem bereits intensiv untersuchten Poly(thienylpyrrol) P13 (siehe Kap. 7) verglichen werden können.

4.5 Synthesestrategie zum 5,5'-Bis(thien-2yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39

Neben der Funktionalisierung der Comonomere mit speziellen Substituenten, ist insbesondere der Vergleich von Oligomeren mit unterschiedlicher Sequenzabfolge der Bausteine bzw. der korrespondierenden Copolymeren von Interesse.

Die Darstellung von gemischten Oligomeren mit Thiophen als äußerem Ring und zentralen Bipyrroleinheiten gestaltet sich weitaus schwieriger als die Synthese der zuvor beschriebenen Oligomeren mit inverser Sequenz. Retrosynthetisch gesehen, bieten sich zum Aufbau des angestrebten Oligomeren 39 prinzipiell zwei unterschiedliche Wege an.

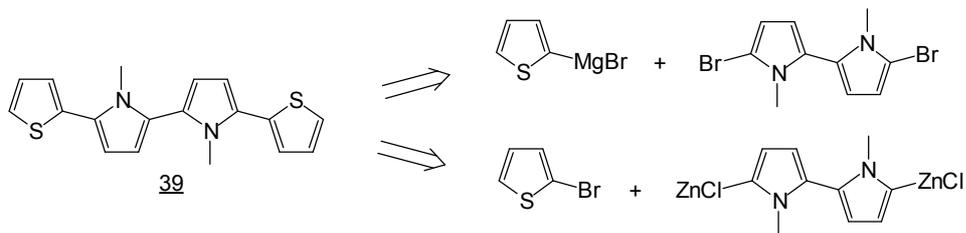


Abb. 25: Retrosynthese

Beide Reaktionswege verlaufen über das 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol 9, das durch oxidative Kupplung von 1-Methylpyrrol mittels NiCl_2 nach einer Vorschrift von Kauffmann u. Lexy^[9] in 34 % Ausbeute hergestellt wird

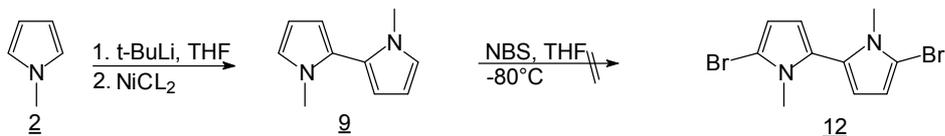


Abb. 26: Syntheserversuch zum 5,5'-Dibrom(1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol) 12

Bei der nachfolgenden Bromierung nach einer Arbeitsvorschrift von Gilow und Burton^[31] mit NBS in THF bei -80°C zeigt sich die literaturbekannte Instabilität^[32] der Halogenpyrrole. Als

Rohprodukt der Reaktion werden nach der Aufarbeitung farblose, lange Nadeln erhalten, die sich jedoch beim Versuch der Trocknung der Kristalle nach kurzer Zeit spontan zersetzen bzw. polymerisieren. Auch der Zusatz spezieller Stabilisatoren, wie z.B. Pyridin oder Natriumsulfit, kann die Handhabbarkeit der Dibromide nicht verbessern.

Aus diesem Grunde scheidet eine Grignard-Variante über das Dibrom-Derivat 12 zur Generierung des Zielmoleküls 39 aus. Der zweite Weg entspricht prinzipiell der schon vorgestellten Variante der Kumada-Reaktion mit dem Unterschied, daß ausgehend vom zentralen Baustein eine doppelte Lithiierung erfolgen muß, um die C-C-Bindungen zu den äußeren Ringen durch Kupplung mit 2-Bromthiophen zu erzeugen. Eine Bisliithierung ist beim Bipyrrrol 9 durchaus möglich, da infolge der Verdrillung der Ringebenen gegeneinander die elektronische Wechselwirkung zwischen den Ringen deutlich geringer ist als beim Bithiophen^[9].

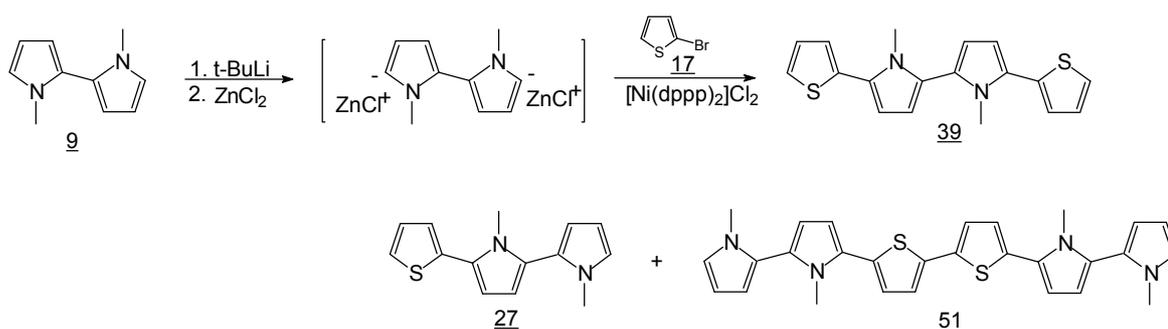


Abb. 27: Kumada-Variante zum 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrrol 39

Das durch Ummetallierung mit wasserfreiem ZnCl₂ generierte Bis-Zink-Intermediat erweist sich jedoch als schwer löslich in THF. Die nachfolgende Ni(dppp)₂Cl₂-katalysierte Kupplung mit 2-Bromthiophen gelingt lediglich in einer Ausbeute von 11 %. Als Hauptprodukt der Reaktion wird das monosubstituierte Trimer 27 (13 % Ausbeute) und in geringem Umfang das korrespondierende Hexamer 51 isoliert. Die Bildung des Hexamers kann auf Ummetallierungsprozesse, bedingt durch die größere Acidität des Thiophenrings und anschließende intermediäre Kupplung der trimeren Zwischenstufen, zurückgeführt werden.

Während die metallierte Komponente bei den Synthesen der Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophene in dreifachem Überschuß pro Halogenkomponente eingesetzt wird, erfordert die Verwendung schwer zugänglicher Pyrrolderivate, wie beispielsweise das 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol 9 einen stöchiometrischen Einsatz, der sich bezüglich Ausbeute und Selektivität der Reaktion nachteilig auswirkt.

4.6 Synthese von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethyldioxy-2,2'-bithiophen 24

Die Variation der zentralen Bithiophengruppe in den gemischten Quatermeren bietet eine weitere interessante Möglichkeit, die Eigenschaften der Oligomere und resultierenden Copolymere zu modifizieren.

Oligo(3,4-dialkoxythiophen)e sind von allen disubstituierten Thiophenderivaten noch am wenigsten untersucht. Die hohe Stabilität von dotiertem Poly(thiophen) ist auf die effektive Stabilisierung der positiven Ladung durch den Thiophen-Schwefel zurückzuführen^[33]. Durch den Einbau von elektronenschiebenden Alkoxysubstituenten in 3,4-Stellung am Thiophen-Ring ist eine erhöhte elektrochemische Stabilisierung gegeben, die diejenige der Polypyrrole übertrifft^[34].

Obwohl Polypyrrol aufgrund seines niedrigen Redoxpotentials schon eines der stabilsten elektrisch leitfähigen Polymere in der dotierten Form darstellt, wird die Langzeitstabilität von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) P21 selbst bei 120°C an der Luft nicht beeinträchtigt, und es werden keine Leitfähigkeitsverluste verzeichnet^[13]. Entsprechende Polymerfilme, die auf PVC-beschichteten Platin-Elektroden hergestellt wurden, haben eine Leitfähigkeit von $\sigma = 200 \text{ S/cm}$, können in wässrigem Elektrolyten sehr viel öfter als Polypyrrol cyclisiert werden und besitzen gute mechanische Stabilität^[35, 36].

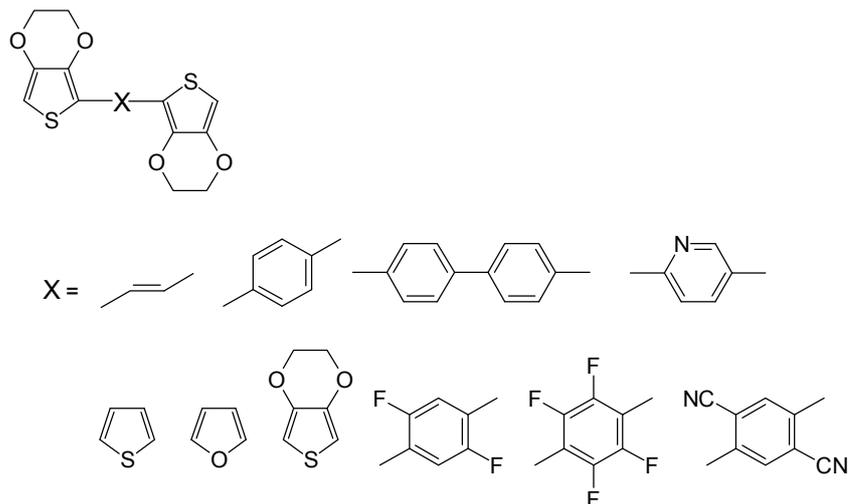


Abb. 28: Gemischte Terarene auf Basis von 3,4-Ethyldioxythiophen 21 (Low band gap precursor)

Reynolds et al.^[36] konnten mittels $\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$ -katalysierter Grignard-Kupplung eine Reihe von gemischten Trimeren auf Basis von 3,4-Ethyldioxythiophen 21 synthetisieren (siehe Abb. 28). Die Polymerisation der Terarene führt zu Copolymeren mit interessanten

elektrochromen Eigenschaften und mit z.T. sehr kleinen Bandlücken, so daß bei einigen Polymeren im cyclovoltammetrischen Experiment auch n-Dotierung beobachtet wurde.

Analoge Verbindungen mit Pyrrolderivaten als polymerisierbare äußere Gruppen sind, bis auf ein 2,5-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethylenedioxythiophen, das Janke^[37] in geringer Ausbeute herstellen konnte, in der Literatur nicht beschrieben.

Zur Darstellung des 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethylenedioxy-2,2'-bithiophen 24 wird zunächst der zentrale Dibrombithiophen-Baustein 23 benötigt. Ausgehend von 3,4-Ethylenedioxythiophen 21² wird durch oxidative Kupplung nach einer Arbeitsvorschrift von Reynolds et al.^[36] das 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophen) 22 in einer Ausbeute von 33 % synthetisiert. Die anschließende Bromierung erfolgt analog der unter 4.1 beschriebenen Vorgehensweise mit NBS in DMF. Hierbei fällt das Produkt als extrem schwerlöslicher blauer Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus.

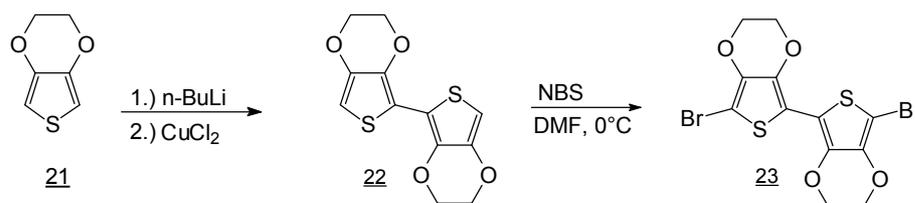


Abb. 29: Darstellung von 5,5'-Dibrom-2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophen) 23

Die Kreuzkupplung nach Kumada mit dem 1-Methylpyrrolyl-Zinkorganyl erweist sich als gänzlich ungeeignet zur Herstellung des Zielmoleküls 24. Die Ausbeute beträgt lediglich 4 % und als Hauptprodukt der Reaktion wird, neben einer Reihe nicht identifizierter Oligomere, das 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophen) 22 isoliert. Aufgrund schneller Metall-Halogen-Austauschreaktionen, bedingt durch das sehr elektronenreiche und reaktive Dialkoxy-System, entsteht nach Hydrolyse das debromierte Bithiophen 22. Nach Studien von Kochi über Nickel-katalysierte Kupplungsreaktionen^[38] ist das Auftreten radikalischer Zwischenstufen anzunehmen, die zu Folgereaktionen, unter anderem zu H-Abstraktionen und zu komplexen Oligomergemischen führen.

² 3,4-Ethylenedioxythiophen 21 ist nicht kommerziell erhältlich und wurde freundlicherweise von der Bayer AG zur Verfügung gestellt.

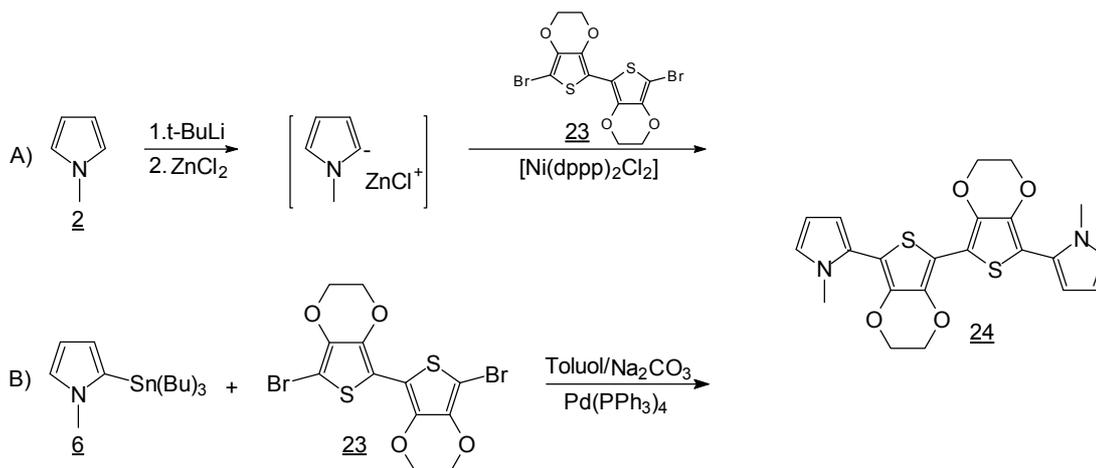


Abb. 30: Synthesewege zum 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethylenedioxy-2,2'-bithiophen

Der Vergleich der chemischen Verschiebung von 1-Methylpyrrol (α -H: 6,7 ppm) mit 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophen) 22 (6,5 ppm) und 2,2'-Bithiophen 18 (7,2 ppm) belegt, daß die Reaktivität des Zinkorganyls bei der oben geschilderten Kumada-Variante nicht ausreichend bzw. die des entsprechenden Dibromids 23 zu groß ist. Bei der Ni(dppp)-katalysierten Kreuzkupplung von Pyrrolderivaten mit unterschiedlichen Halogenverbindungen muß die reaktivere Komponente als grignardanalogue Verbindung eingesetzt werden. Ist dieses nicht der Fall, treten als Folge dessen Halogen-Metallaustausch und Ummetallierungen in den Vordergrund. Ähnliche Ergebnisse wurden von Rehm^[39] bei der Herstellung einer Reihe von unterschiedlichen alkoxy-substituierten Bithiophenen erzielt. Eine Umpolung der Reaktionsführung ist aufgrund der schwer zugänglichen Halogenpyrrole jedoch wenig vielversprechend.

Verfährt man alternativ nach der palladiumkatalysierten Stille-Kupplung, durch Reaktion von 1-Methyl-2-tributylstannylpyrrol 6 mit Dibromid 23, so kann mit 42 % Ausbeute das Produkt als grüner kristalliner Feststoff isoliert werden. Somit erscheint die Stille-Reaktion als Synthesemöglichkeit grundsätzlich eher geeignet bei wenig reaktiven Zinkorganylen bzw. Grignardverbindungen (vgl. 4.4) oder bei aromatischen Bromiden mit sehr hoher Reaktivität.

4.7 Vinylverbrückte Quaternere

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung der elektronischen und optischen Eigenschaften der Comonomere, wie auch der korrespondierenden Polymere bietet der Einbau einer Vinylgruppe zwischen den Monomereinheiten, analog früherer Arbeiten von Berlin et al.^[40], Koßmehl^[41] und Entezami^[42].

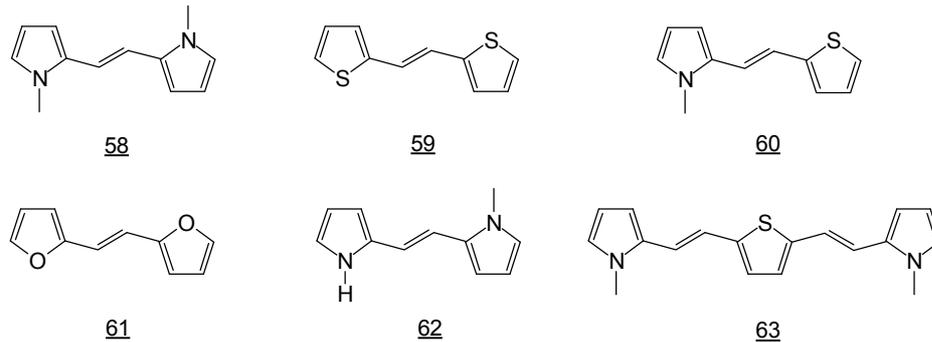


Abb. 31: Heteroaryl-Olefin-Comonomere^[40, 41, 42]

Zur Synthese von Aryl-Olefin-Oligomeren sind verschiedene Reaktionswege untersucht worden. Lösliche Poly(p-phenylvinyle) sind von Rehahn^[43], mittels McMurry-Reaktion^[44] mit 2,5-Dihexylterephthalaldehyd synthetisiert worden. Neben der McMurry-Kupplung stellt die palladiumkatalysierte Olefinarylierung nach Heck^[45] eine vielfältige Methode für die Darstellung von Poly(arylenvinyle)en dar^[46].

Definierte vinylverbrückte Oligomere sind von Berlin^[40] durch Wittig-Horner-Kondensation von 1-Methylpyrrol-2- und -2,5-dicarbaldehyden mit Diheteroarylmethylphosphonaten hergestellt worden (vgl. Abb. 31). Weiterhin konnten mit Hilfe der McMurry-Kupplung eine Vielzahl von Alkenderivaten synthetisiert werden. Die bei Synthese niedermolekularer Verbindungen mitunter sehr hohen Ausbeuten lassen die McMurry-Reaktion generell für die Synthese doppelbindungshaltiger Oligomere geeignet erscheinen.

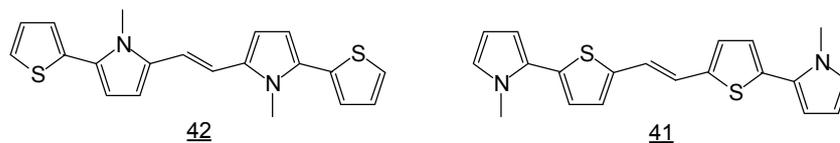


Abb. 32: Zielmoleküle

Zur Darstellung des Zielmoleküls 42 bietet sich die oben beschriebene McMurry-Kupplung von 2-(1-Methyl-5-formylpyrrol-2-yl)thiophen 20 an. Eine selektive Funktionalisierung der α -Position am Stickstoff beim 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 sollte aufgrund der höheren Reaktivität bzw. der größeren Elektronendichte leicht durchzuführen sein.

Mittels Vilsmeier-Formylierung wird der Monoaldehyd 20 hergestellt. Aus Dimethylformamid und Phosphorylchlorid wird zunächst das Formylierungsreagenz gebildet. Phosphorylchlorid dient dabei als Friedel-Crafts-Katalysator, das mit dem Säureamid einen Komplex bildet und den elektrophilen Angriff am Pyrrolring erleichtert. Der orthodirigierende Einfluß des Stickstoffatoms bewirkt die selektive Substitution der freien α -Position. Die Umsetzung mit 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen führt mit einer Ausbeute von 72 % zum Monoaldehyd 20.

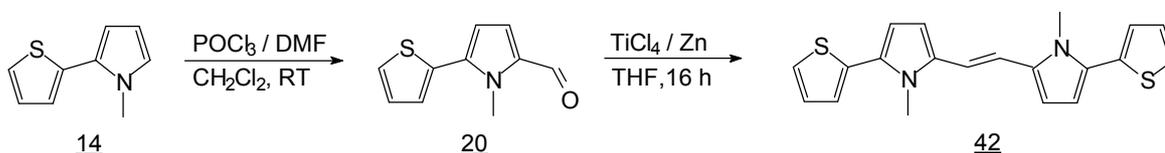


Abb. 33: Darstellung von 1,2-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)vinylene 42

Die reduktive Kupplung zum Oligomer 42 erfolgt mit niedervalentem Titan, das in situ aus TiCl_4 und Zink gebildet wird. Die reduktive Kupplung der Carbonylgruppe findet an der Oberfläche des Titans statt. Zunächst wird der Aldehyd zum resonanzstabilisierten Ti(I) -Salz-Radikalkation reduziert, das anschließend zum Pinakolat dimerisiert. Beide CO-Bindungen werden schrittweise unter Ausbildung des Alkens aufgebrochen. Entscheidend für das Gelingen der McMurry-Kupplung ist die sorgfältige Vorbereitung des reduktiven Komplexes. Hierbei wird nach einer Arbeitsvorschrift von Mukaiyama^[47] vorgegangen. Die anschließende Kupplung führt nach einer Reaktionszeit von 16 h zum quantitativen Umsatz des Eduktes. Nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Ethanol kann das gewünschte Produkt als stark fluoreszierende Substanz in einer Ausbeute von 32 % erhalten werden. Die spektroskopischen Ergebnisse der Verbindung belegen, daß selektiv das trans-substituierte Olefin gebildet wird

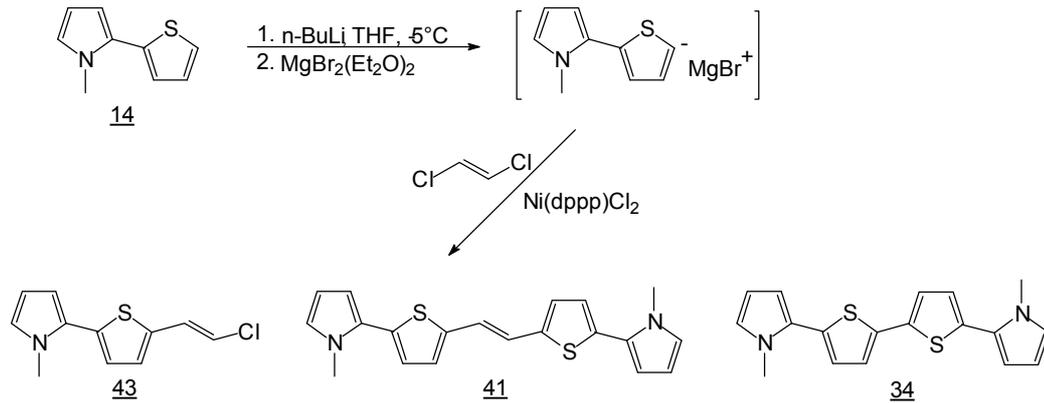


Abb. 34: Ni-katalysierte Kreuzkupplung zum vinylverbrückten Comonomer 41

Die Darstellung des Oligomeren 41 mit der zu 42 inversen Struktur bzw. Verknüpfungsmuster wird ebenfalls über das 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 realisiert. Eine Funktionalisierung der freien α -Position am Thiophenring zur späteren C-C-Knüpfung ist aufgrund der höheren Acidität des Thiophens möglich. Während die α -Pyrrolposition einem elektrophilem Angriff zugänglich ist, kann der Thiophenring selektiv in der 2-Position lithiiert und so mittels Magnesiumbromid-Diethyletherat in das korrespondierende Grignard-Intermediat überführt werden. Durch $\text{Ni(dppp)}_2\text{Cl}_2$ -katalysierte Kreuzkupplung mit trans-1,2-Dichlorethen wird das 1,2-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)vinylen 41 in einer Ausbeute von 36 % hergestellt. Nach Umkristallisation aus Ethanol werden lange, blutrote Kristalle erhalten. Als Nebenprodukte fallen bei dieser Reaktion einerseits das monosubstituierte Vinylderivat 43 und in geringem Umfang das 5,5-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 an, das durch intermediäre Homokupplung der Thienylpyrrol-Grignard-Zwischenstufe gebildet wird.

4.8 Alkylverbrückte Quaternere

Neben dem Einbau einer Vinylgruppe zwischen den Monomereinheiten besteht ebenso die Möglichkeit, eine gesättigte Spacergruppierung zu etablieren. Die Polymerisation so funktionalisierter Monomere führt zu Polymerern mit nur kurzen konjugierten Sequenzen, deren Untersuchung einen Einblick in die Ladungstransportmechanismen definierter Oligomerketten erlaubt.

Koßmehl et al.^[48] synthetisierten eine Reihe alkylverbrückter Bithiophene, die als zentrale Bausteine für die Herstellung flüssigkristalliner Derivate mit mehreren mesogenen Gruppen

dienten. Weitere Arbeiten von Sinigersky und Koßmehl^[49] beschäftigten sich mit der Darstellung und Untersuchung von Polymeren, die aus kurzen aromatischen Blöcken (Aromat = Thiophen, Benzol, 1,3,4-Oxadiazol) und Alkylketten unterschiedlicher Länge aufgebaut wurden.

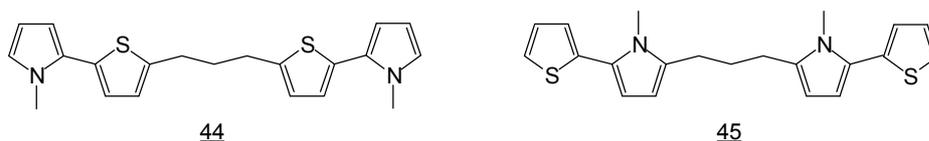


Abb. 35: Zielmoleküle

Die Darstellung der Zielmoleküle erfolgt prinzipiell analog der Synthese von 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39 und 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34, mit dem Unterschied, das zunächst der Propylspacer in der jeweiligen zentralen Bipyrrol- bzw. Bithiopheneinheit etabliert werden muß.

Das 1,3-Bis(thien-2-yl)propan 64 wird nach einer Arbeitsvorschrift von Koßmehl^[48] durch doppelte nukleophile Substitution von lithiiertem Thiophen mit 1,3-Dibrompropan in 45 % Ausbeute hergestellt. Die anschließende Bromierung mit NBS gelingt glatt mit 83 % Ausbeute.

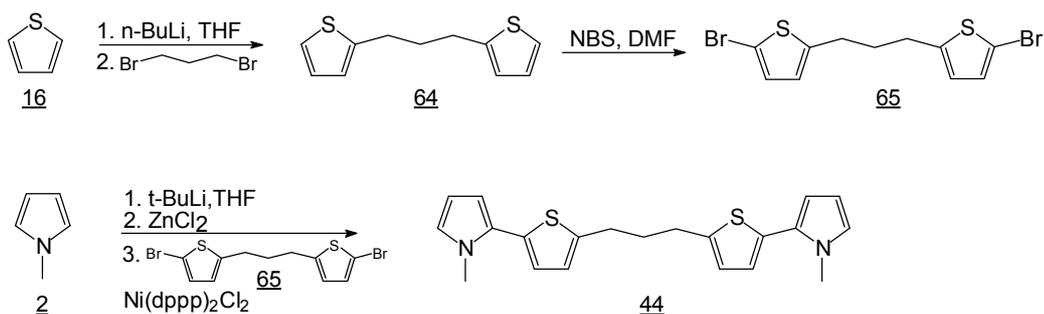


Abb. 36: Synthese des 1,3-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)propan 44

Die Kumada-Kupplung des frisch hergestellten Dibromids 65 mit 1-Methylpyrrol führt nach einer Reaktionszeit von 2 h zu quantitativem Umsatz. Nach säulenchromatographischer Reinigung und nachfolgender Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan wird das Produkt 44 mit einer Ausbeute von 60 % in Form langer, grünlicher Nadeln erhalten.

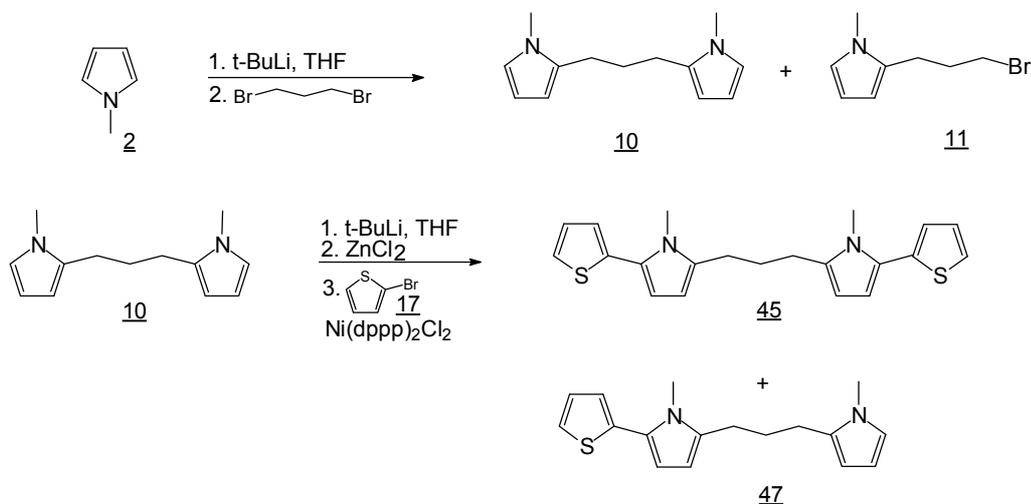


Abb. 37: Darstellung von 1,3-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)-2-yl)propan 45

Entsprechend der Synthese von 1,3-Bis(thien-2-yl)propan 64 wird der propylverbrückte Bipyrrrolbaustein 10 in einer Ausbeute von 49 % hergestellt. Die nachfolgende Ni(dppp)₂Cl₂-katalysierte Kreuzkupplung mit 2-Bromthiophen gelingt mit 29 % Ausbeute. Als einziges Nebenprodukt wird das monosubstituierte Derivat 47 (24 % Ausbeute) isoliert. Die Reaktionsführung erfolgt hier ähnlich der Synthese von 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrrol 39 durch doppelte Lithiierung und Ummetallierung der zentralen Bipyrrrolgruppe mit nachfolgender Kupplung von 2-Bromthiophen 17 und erfordert einen stöchiometrischen Einsatz der Edukte, der zu deutlich geringeren Ausbeuten im Vergleich zur Synthese der Verbindungen mit inversem Verknüpfungsmuster führt.

4.9 "End-capped"-Oligomere

Das Verschließen der reaktiven α -Position der Oligomere wird in der Literatur als "end-capping" bezeichnet. Die Untersuchung der elektronischen Struktur von verschiedenen Redoxstufen als Modelle für Polaronen und Bipolaronen in Lösung ist nur bei längeren Oligomeren (Thiophen $n \geq 6$, 1-Methylpyrrol $n \geq 4$)^[13, 50] möglich; kürzere Vertreter sind reaktiv und oligomerisieren bzw. polymerisieren. Demnach sollte die Einführung von Substituenten an den reaktiven α, α' -Positionen der terminalen Oligomereinheit die Stabilität kürzerer Ketten in der oxidierten sowie der reduzierten Form erhöhen und deren Untersuchung ermöglichen. α -Alkyl- und α, α' -dialkylsubstituierte Oligothiophene wurden in diesem Zusammenhang von verschiedenen Arbeitsgruppen synthetisiert und charakterisiert.

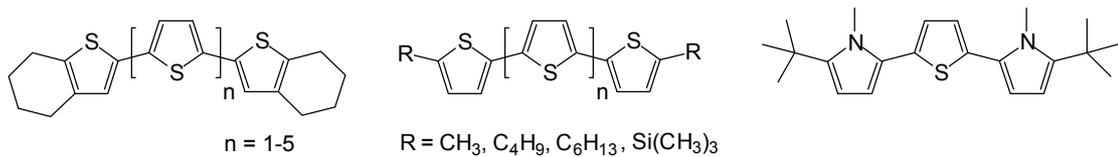


Abb. 38: Literaturbekannte "End-capped"-Modellsysteme^[13, 52, 53]

Bäuerle^[13], Hotta et al.^[51] sowie Garnier et al.^[52] stellten eine entsprechende Reihe von methyl- und hexylsubstituierten Oligothiophenen bis zu den Hexameren her. Besonders α, α' -Dihexylsexithiophen zeigt als aktive Komponente in Feldeffekttransistoren hervorragende Eigenschaften^[54]. Neben den erwähnten n-Alkylgruppen kommen bevorzugt tert.-Butylgruppen^[55], Trimethylsilylgruppen^[56] oder auch "Cyclohexan-Kappen"^[13], die gleichzeitig eine der benachbarten β -Positionen mit verschließen, in Betracht.

Die Blockierung der α, α' -Positionen von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 mit n-Propylgruppen ist in diesem Fall von besonderem Interesse, da einerseits das elektrochemische Verhalten eingehend untersucht werden kann und andererseits die Verbindung als Modellsystem für die aus den entsprechenden propylgespacerten Quaterneren 44 bzw. 45 resultierenden Copolymere Informationen über deren Struktur liefern kann.

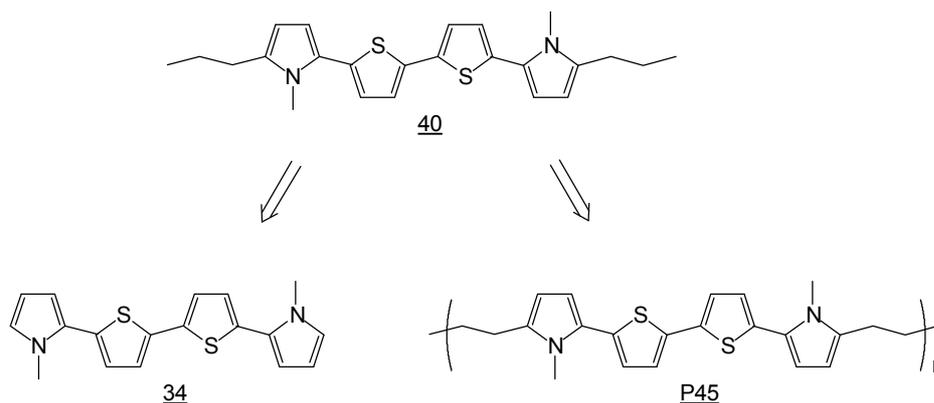


Abb. 39: 5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **40** als Modellsubstanz³

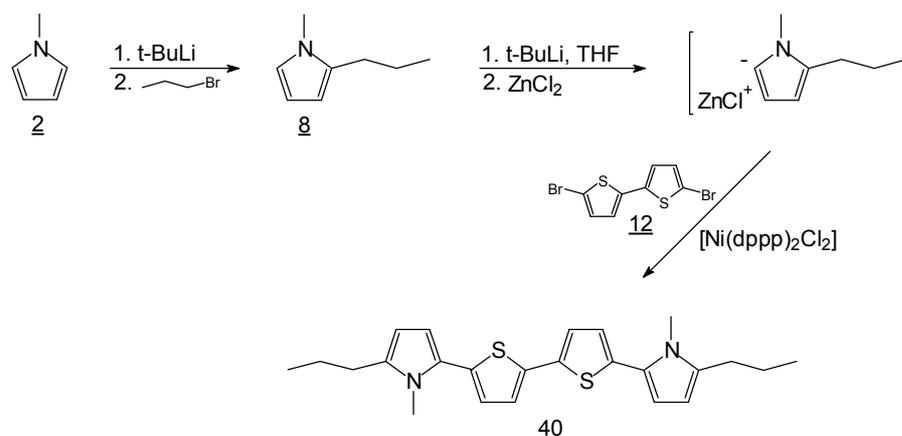


Abb. 40: Synthese von 5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **40**

Die Darstellung des Modellsystems **40** erfolgt entsprechend der Synthese der 5,5'-Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen-Derivate. Ausgehend von 1-Methylpyrrol wird durch Lithiierung und nachfolgender nukleophiler Substitution mit Brompropan zunächst das 1-Methyl-2-propylpyrrol **8** hergestellt. Die Synthese gelingt mit einer Ausbeute von 62 %. Anzumerken ist die hohe Instabilität der Verbindung, die sich selbst in der Kälte rasch zersetzt. Die nachfolgende Ni(dppp)₂Cl₂-katalysierte Kreuzkupplung mit frisch destilliertem 1-Methyl-2-propylpyrrol **8** und 5,5-Dibrom-2,2'-bithiophen **12** erfolgt mit nahezu quantitativer Ausbeute (84 %). Besonderes Augenmerk bedarf die Lithiierung des Pyrrolderivates, da die Acidität im Vergleich zu 1-Methylpyrrol, bedingt durch die höhere Elektronendichte, verringert ist. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wird ein quantitativer Umsatz des Dibromids beobachtet. Das in

³ Der in Abb. 40 dargestellte Ausschnitt der Polymerkette **P45** dient lediglich zur Veranschaulichung und entspricht nicht der korrekten Wiederholungseinheit.

THF mäßig und in unpolareneren Lösungsmitteln schlecht lösliche Produkt kann so leicht ausgefällt und nach Umkristallisation aus Diethylether als reine Substanz erhalten werden.

An dieser Stelle zeigt sich noch einmal der große synthetische Wert der Kumada-Variante bezüglich der Kupplung von 1-Alkylpyrrolen mit Bromthiophen-Derivaten, die bei geeigneter Reaktionsführung zu guten bis sehr guten Ausbeuten führt.

4.10 Oxidative Kupplungsvarianten zum Oktamer 46

Höhere Oligomere mit definiertem Verknüpfungsmuster bzw. definierter Ketten- und Konjugationslänge stellen interessante Modellverbindungen für die entsprechenden Polymere dar (vgl. Kap. 2.6). Die mit der konjugierten Kettenlänge korrelierbaren physikalischen Eigenschaften lassen sich mit denen "realer Polymere" vergleichen und gestatten so das Aufstellen einer Struktur-Eigenschaftsbeziehung.

In diesem Zusammenhang soll die Reihe der Thienylpyrrole vervollständigt und ein gemischtes Oktamer als Modellsubstanz für das korrespondierende Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P34 hergestellt werden.

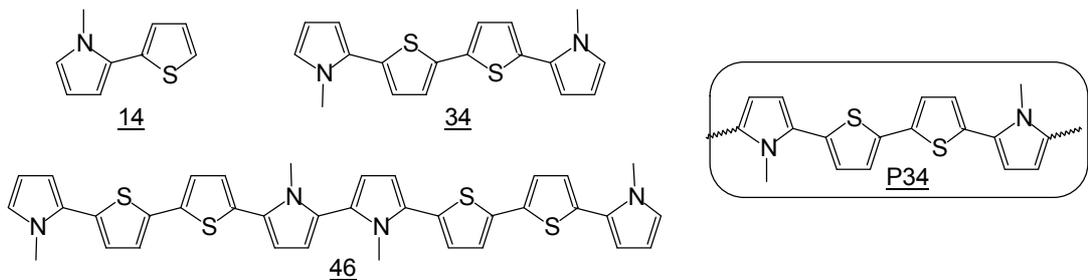


Abb. 41: Oligo(thienylpyrrol)e: Comonomere und Modellsubstanzen

Die Synthese langkettiger Oligomere aus alternierenden Pyrrol- und Thiophenbausteinen gestaltet sich jedoch aufgrund der wenigen zur Verfügung stehenden Darstellungsmöglichkeiten sehr schwierig

Elektrochemische Varianten sind in der Literatur bislang wenig beschrieben. Analytische Untersuchungen von Kupplungsreaktionen an mehrfach arylsubstituierten Pyrrolderivaten sind von Filardo und Silvestri et al.^[57] veröffentlicht worden. Voigt^[58] gelang durch Elektrolyse von 3-Acetyl-5-brompyrrol in Acetonitril/TBAPF₆ bei 1,6 V (vs. Ag/AgCl-Referenzelektrode) an

Platinelektroden die Synthese des entsprechenden Dimers 3,3'-Diacetyl-5,5'-dibrom-2,2'-bipyrrrol in 8 %iger Ausbeute. Prinzipielle Schwierigkeiten bei dieser Radikalkupplungsreaktion erwachsen aus der Notwendigkeit, die Polymerisationsreaktion auf der Stufe der Dimerisierung anzuhalten. Da das Oxidationspotential des Dimers grundsätzlich unter dem der monomeren Einheit liegt, wird ersteres bevorzugt weiteroxidiert und kann nicht selektiv hergestellt werden. Bei Derivaten, bei denen nicht eine der reaktiven α -Positionen blockiert ist, kann somit eine Polymerisation bzw. die Bildung höherer Oligomere nicht unterdrückt werden, so daß die Bildung komplexer Oligomergemische eine Isolierung und Identifizierung der Dimerisierungsprodukte erschwert oder gar unmöglich macht. Andererseits bietet die elektrochemische Oxidation den Vorteil der exakten Potentialkontrolle und erlaubt so die Einstellung möglichst schonender Reaktionsbedingungen. Bei der Verwendung höherer Oligomere als Ausgangssubstanz für die elektrochemische Kupplung sinkt einerseits das Oxidationspotential sehr deutlich mit zunehmender Kettenlänge, andererseits auch die Reaktivität der Kupplungsprodukte, so daß diese in erhöhtem Maße während der Elektrolyse in Lösung stabil sind bzw. eine stationäre Konzentration vorliegt.

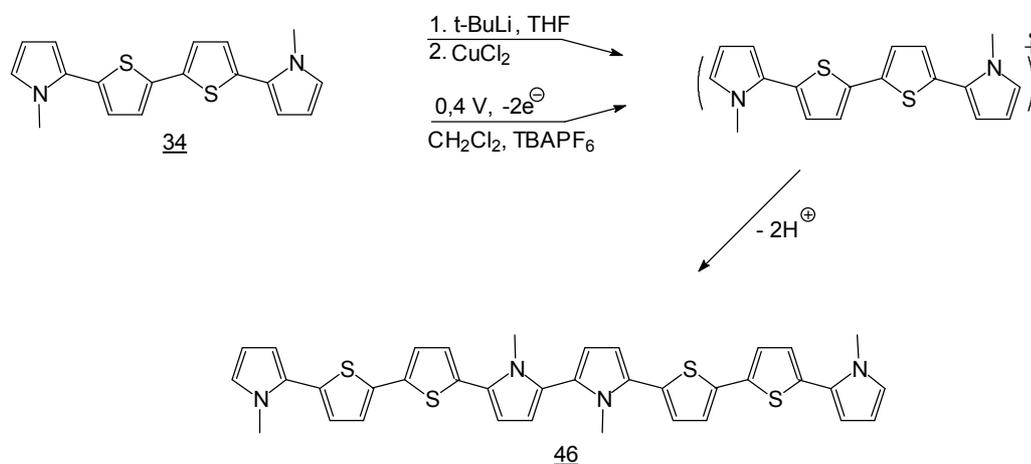


Abb. 42: Chemische und elektrochemische Kupplung zum Oktamer 46

Natürlich kann auf diesem Weg eine Weiteroxidation schon gebildeten Dimeren bzw. die Polymerisation nicht vollständig unterdrückt werden, doch nimmt die Löslichkeit der Oligomere ab einer bestimmten Kettenlänge sehr drastisch ab, so daß die "oligomeren Nebenprodukte" entweder auf der Elektrode "kristallisieren" oder chromatographisch abgetrennt werden können.

Durch potentiostatische Oxidation von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **34** in hochreinem Dichlormethan/TBAPF₆ bei 0,4 V (vs. Ag/AgCl) an Platin-Elektroden kann das korrespondierende Dimer **46** als gelber Feststoff in 1,4 % Ausbeute erhalten werden. Die geringe Ausbeute bei dieser Reaktion ist insofern nicht verwunderlich, da einerseits der Umsatz bei elektrochemischen Reaktionen generell sehr niedrig und andererseits die Löslichkeit des Oktamers in Dichlormethan begrenzt ist. Neben der Bildung der stark fluoreszierenden löslichen Intermediate kommt es zur Abscheidung von sehr dünnen und extrem glatten Polymerfilmen auf der Elektrode. Aufgrund der Passivierung der Elektrodenoberfläche ist ein häufiger Wechsel der Platinbleche notwendig.

Alternativ zur beschriebenen elektrochemischen Variante besteht die Möglichkeit der chemischen oxidativen Kupplung nach Kauffmann und Lexy^[9] mittels NiCl₂ oder CuCl₂. Andere Synthesemöglichkeiten beispielsweise durch Reaktion der zentralen quatermeren Einheit **39** (s. Abb. 43), nach erfolgter Dibromierung mit einem 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen-Grignard-Derivat, erscheinen zwar prinzipiell vielversprechend, scheiden aber aufgrund der komplexen und aufwendigen Synthese der Edukte aus.

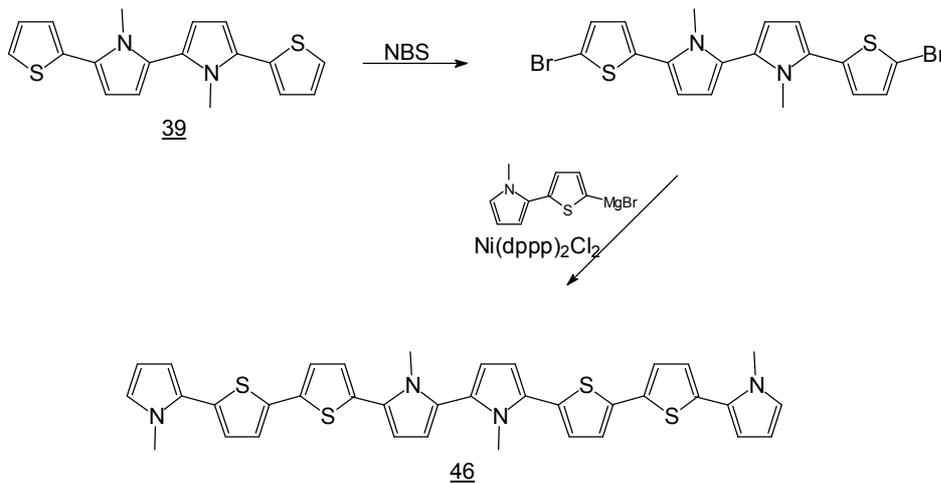


Abb. 43: Synthesemöglichkeit durch Ni(dppp)₂Cl₂-katalysierte Kreuzkupplung

Kauffmann und Lexy^[9] gelang mittels metallorganischer oxidativer Kupplung die Synthese einer Reihe von all- α -Oligo(1-methylpyrrol)en mit 2- bis 6-, 8- und 16-0Pyrrroleinheiten. Die oxidative Kupplung von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **34** erfolgt analog der unter 4.5, auf Seite 38 beschriebenen Synthese von 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol **9**. Als Oxidationsmittel wird jedoch CuCl₂, das sich bei der Synthese der längerkettigen Oligo(1-methylpyrrol)e bewährt hat, verwendet. Nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung wird das Oktamer **46** in 2 % Ausbeute isoliert. Die dünnschichtchromatographische

Untersuchung der Reaktion belegt die Bildung weiterer höherer Oligomere, die durch Bislithiierung von 34 und nachfolgender Kupplung gebildet werden. Ebenso führen Umlithiierungsprozesse zu Nebenprodukten. Die geringe Ausbeute an Oktamer 46 kann maßgeblich auf die Schwierigkeiten bei der Trennung der Reaktionsprodukte zurückgeführt werden, denn die Oligo(thienylpyrrol)e sind ähnlich den Oligo(1-methylpyrrol)en im verunreinigten Zustand sehr instabil und müssen daher zügig, unter Ausschluß von Sonnenlicht an kurzen Säulen von den ebenfalls instabilen höheren Homologen abgetrennt werden.

4.11 Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen⁴

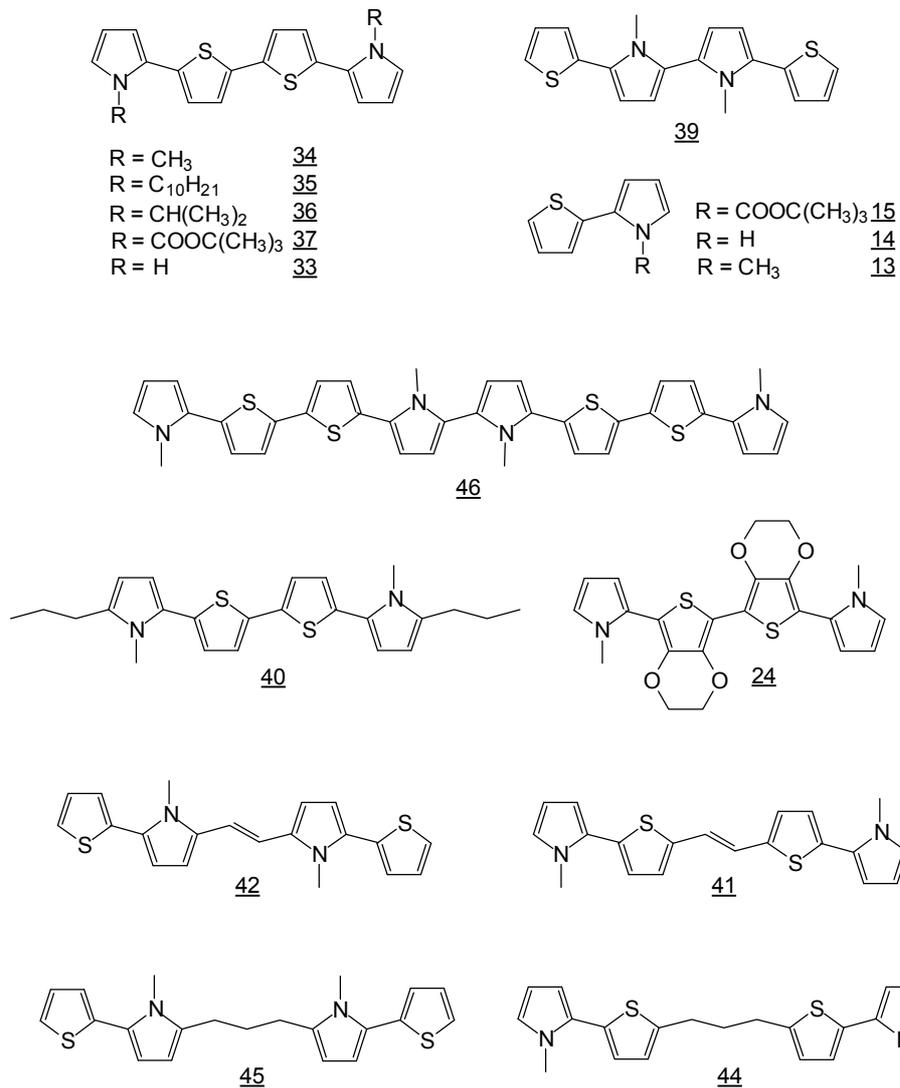


Abb. 44: Zusammenstellung der synthetisierten Verbindungen

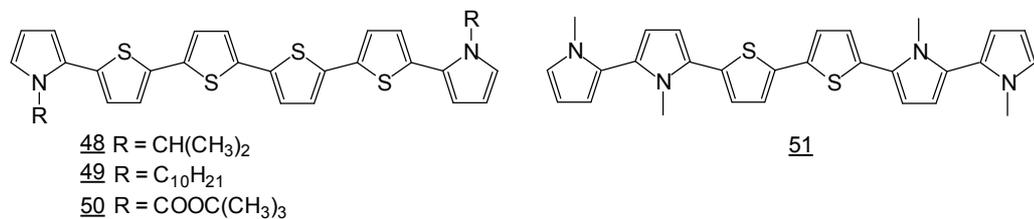


Abb.45: Hexamere Modellverbindungen (als Nebenprodukte isoliert)

⁴ Bezüglich der physikalischen Daten der Verbindungen siehe Tab. 6 in Kap. 5.1.2 und Kap. 10.3

4.12 Literatur zu Kap. 4

- [1] a.) H. Wynberg, J. Metselaar, *Synth. Commun.* **14**, 1 (1984); b.) K.L. Pouwer, T.R. Vries, E.E. Havinga, E.W. Meijer, H. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1432 (1988)
- [2] a.) J.P. Ferraris, G.D. Skiles, *Polymer* **28**, 179 (1987); b.) T. Asano, S. Ito, N. Saito, K. Hatakeda, *Heterocycles* **6**, 317 (1977); c.) M.V. Joshi, C. Helmer, M.P. Cava, M.G. Bakker, A.J. McKinley, R.M. Metzger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 1081 (1993)
- [3] a.) B.A. Merrill, E. LeGoff, *J. Org. Chem.* **55**, 2904 (1990); b.) E.P. Papadopoulos, N.F. Haidar, *Tetrahedron Lett.* **9**, 1721 (1968)
- [4] R.E. Niziurski-Mann, M.P. Cava, *Adv. Mater.* **5**, 547 (1993)
- [5] M.F. Semmelhack, P. Helquist, L.D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L.S. Ryono, J. Gorzynski, R.D. Staufer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6460 (1981); b.) H. Gilmann, J.M. Straley, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas.* **55**, 821 (1936); c.) T. Yamato, C. Hideshima, K. Suehiro, M. Tashiro, G.A. Olah, *J. Org. Chem.* **56**, 6248 (1991)
- [6] A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **15**, 178 (1982)
- [7] J.K. Stille, *Angew. Chem.* **98**, 504 (1986)
- [8] A. Minato, K. Tamao, T. Hayashi, K. Suzuki, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **22**, 5319 (1981)
- [9] a.) H. Lexy, *Dissertation*, Universität Münster (1978); b.) T. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **114**, 3674 (1981)
- [10] J.R. Reynolds, A.R. Katritzki, J. Soloduch, G.A. Sotzing, M. Pyo, *Macromolecules* **27**, 7225 (1994)
- [11] N. Engel, W. Steglich, *Angew. Chem.* **90**, 719 (1978)
- [12] M. van Hooren, *Diplomarbeit*, Universität Hannover (1996)
- [13] P. Bäuerle, *Habilitation*, Universität Stuttgart (1994)
- [14] R.E. Niziurski-Mann, C. Scordilis-Kelley, T.L. Liu, M.P. Cava, R.T. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 887 (1993)
- [15] W.C. Guida, D.J. Mathre, *J. Org. Chem.* **45**, 3172 (1980)
- [16] H. Heaney, S.V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 499 (1973)
- [17] E. Baltazzi, L.I. Krimen, *Chem. Rev.* **63**, 511 (1963)
- [18] a.) R.X. Xu, H.J. Anderson, N.J. Gogan, C.E. Loader, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4899 (1981); b.) K. Okabe, H. Muratake, M. Natsume, *Tetrahedron* **46**, 5113 (1990)
- [19] a.) J.M. Muchowski, D.R. Solas, *Tetrahedron Lett.* **24**, 3455 (1983); b.) K.P. Stefan, W. Schuhmann, H. Parlar, F. Korte, *Chem. Ber.* **122**, 169 (1989)
- [20] a.) H. Franzen, L. Grehn, U. Ragnarsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1699 (1984); b.) L. Grehn, U. Ragnarsson, *J. Org. Chem.* **46**, 3492 (1981)
- [21] a.) I. Hasan, E.R. Marinelli, F.W. Fowler, A.B. Levy, *J. Org. Chem.* **46**, 157 (1981); b.) T. Kline, *J. Heterocycl. Chem.* **22**, 505 (1985)
- [22] W. Chen, M.P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **28**, 6025 (1987)
- [23] I. Hasan, E.R. Marinelli, L.C. Lin, F.W. Fowler, A.B. Levy, *J. Org. Chem.* **46**, 157 (1981)
- [24] a.) S. Martina, V. Enkelmann, G. Wegner, A.-D. Schlüter, *Synthesis*, 613 (1991); b.) S. Martina, V. Enkelmann, G. Wegner, A.-D. Schlüter, *Synth. Met.* **51**, 299 (1992)
- [25] S. Martina, V. Enkelmann, G. Wegner, A.-D. Schlüter, *Synth. Met.* **41**, 403 (1991)
- [26] S. Martina, A.-D. Schlüter, *Macromolecules* **25**, 3607 (1992)
- [27] L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem.* **96**, 291 (1984)
- [28] S. Martina, *Dissertation*, Universität Mainz (1992)
- [29] L. Groenendaal, M.J. Bruining, E.H.J. Hendrickx, A. Persoons, J.A.J.M. Vekemans, E.E. Havinga, E.W. Meijer, *Chem. Mater.* **10**, 226 (1998)

- [30] H. Rawal, M.P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **26**, 6141 (1985)
- [31] H.M. Gilow, D.E. Burton, *J. Org. Chem.* **46**, 2221 (1981)
- [32] G.A. Cordell, *J. Org. Chem.* **40**, 3161 (1975)
- [33] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* **4**, 116 (1992)
- [34] F. Jonas, G. Heywang, *Electrochim. Acta* **39**, 1345 (1994)
- [35] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.* **369**, 87 (1994)
- [36] a.) G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, P.J. Steel, *Chem. Mater.* **8**, 882 (1996); b.) D.J. Irvin, J.R. Reynolds, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 260 (1998)
- [37] R. Janke, *Diplomarbeit*, Universität Hannover (1998)
- [38] T.T. Tsou, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7547 (1979)
- [39] C. Rhem, *Dissertation*, Universität Regensburg (1995)
- [40] G. Pagani, A. Berlin, A. Canavesi, G. Schiavon, G. Zotti, *Adv. Mater.* **8**, 819 (1996)
- [41] a.) G. Koßmehl, M. Härtel, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **131**, 37 (1970);
b.) G. Koßmehl, T. Greczmiel, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3655 (1994)
- [42] A. Entezami, A. Rahmatpour, *Eur. Polym. J.* **34**, 871 (1998)
- [43] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem. II*, 375 (1990)
- [44] a.) J.E. McMurry, M.P. Fleming, K.L. Kees, L.R. Krepsi, *J. Organ. Chem.* **43**, 3255 (1978); b.) J.E. McMurry, M.P. Fleming, M.G. Silvestri, T. Hoz, *J. Organ. Chem.* **43**, 3249 (1978); c.) J.E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **16**, 405 (1983); d.) J.E. McMurry, *Chem. Rev.* **89**, 1513 (1989)
- [45] a.) R.F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **12**, 146 (1978); b.) R.F. Heck, *Pure and Appl. Chem.* **50**, 691 (1978); c.) R.F. Heck, *Organ. Reakt.* **27**, 245 (1982)
- [46] a.) A. Greiner, W. Heitz, *Polymer Preprints* **32(I)**, 333 (1991); b.) J.-C. Lim, M. Suzuki, T. Saegusa, *Polym. Bull.* **31**, 651 (1993)
- [47] A.W. Cooke, K.B. Wagener, *Macromolecules* **24**, 1404 (1991)
- [48] G. Koßmehl, F.D. Hoppe, B. Hirsch, *Z. Naturforsch.* **48b**, 826 (1993)
- [49] V. Sinigersky, G. Koßmehl, L. Mladenova, I. Schepov, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 1713 (1996)
- [50] N. Rohde, M. Eh, U. Geißler, M.L. Hallensleben, B. Voigt, M. Voigt, *Adv. Mater.* **4**, 401 (1995)
- [51] a.) K. Waragai, S. Hotta, *Synth. Met.* **41**, 519 (1991); b.) S. Hotta, K. Waragai, *J. Mater. Chem.* **1**, 835 (1991); c.) S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.* **5**, 896 (1993)
- [52] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8716 (1993)
- [53] N. Rohde, *Dissertation*, Universität Hannover (1996)
- [54] a.) G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Mol. Electr.* **7**, 85 (1991); b.) F. Garnier, F. Deloffre, G. Horowitz, R. Hajlaoui, M. Hymene, A. Yassar, *Synth. Met.* **57**, 4747 (1993); c.) G. Horowitz, F. Garnier, F. Deloffre, R. Hajlaoui, M. Hymene, A. Yassar, *Synth. Met.* **54**, 435 (1993)
- [55] a.) A. Kiehl, A. Eberhardt, N. Adam, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **104**, 1623 (1992); b.) H. Gregorius, M. Baumgarten, R. Reuter, N. Tyutyulkov, K. Müllen, *Angew. Chem.* **104**, 1621 (1992)
- [56] a.) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1869 (1993); b.) J.K. Herrema, J. Wildeman, F. van Bolhuis, G. Hadziioannou, *Synth. Met.* **60**, 239 (1993)
- [57] a.) G. Filardo, S. Gambino, G. Silvestri, S. Caronna, S. Petruso, V. Sprio, *Gazz. Chim. Ital.* **117**, 751 (1987); b.) G. Filardo, S. Gambino, G. Silvestri, S. Caronna, S. Petruso, V. Sprio, *J. Heterocycl. Chem.* **26**, 489 (1989); c.) S. Petruso, S. Caronna, G. Filardo, S. Gambino, G. Silvestri, *J. Heterocycl. Chem.* **28**, 793 (1991)
- [58] M. Voigt, *Dissertation*, Universität Hannover (1994)

5. Untersuchungen der Oligomere

5.1 Röntgenstrukturuntersuchungen ausgewählter Oligomere

Nur wenige Röntgenstrukturanalysen von Oligo(thiophen)en und -(pyrrol)en sind bekannt, da entsprechende Einkristalle meist nur schwer zu präparieren sind. In der Reihe nicht-substituierter Oligothiophene sind die Strukturen eines β -verknüpften Quaterthiophens^[1] bzw. von 3,3'-Bithiophen^[2] sowie die von α -Bi-^[3] und α -Terthiophen^[4] kristallographisch bestimmt worden. In der Reihe der alkylsubstituierten Oligothiophene sind Röntgenstrukturen bis zum Quaterthiophen bekannt^[5].

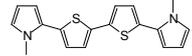
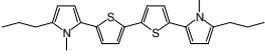
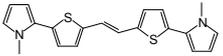
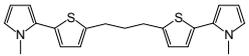
Kristallstrukturen von Ter- und Pentapyrrol sind von Martina et al.^[6] und von Ter- bzw. Quater(1-methylpyrrol) von Rohde^[7] veröffentlicht worden. Röntgenstrukturuntersuchungen von gemischten Trimeren aus Pyrrol- und Thiophen-Bausteinen wurden von Ferraris et al.^[8] publiziert. Kristallstrukturen gemischter höherer Oligomere sind hingegen nicht bekannt und wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Die Strukturuntersuchung an Einkristallen ermöglicht Informationen über die Auswirkung sterischer Wechselwirkungen auf die Bindungslängen bzw. -winkel sowie die dihedralen Winkel im Festkörper. Insbesondere die Untersuchung längerer Oligomere als Modell für die jeweiligen Polymere soll einen Einblick in deren Festkörperstruktur geben.

Aufgrund der guten Stabilität der Quatermere, sofern diese in hoher Reinheit vorlagen, konnten von einigen Derivaten ausreichend große Einkristalle gezüchtet werden, die auch während der Messungen bei 300 K keine nennenswerten Zersetzungen zeigten. Eine Übersicht der wichtigsten Daten der Röntgenstrukturuntersuchungen⁵ ist in Tabelle 4 auf S. 58 dargestellt. Die Anordnung der Oligomere im Kristall, die als Modell für den entsprechenden Strukturausschnitt der Polymerketten dient, wird bei den Untersuchungen der jeweiligen Polymere diskutiert.

⁵ Die Röntgenstrukturuntersuchungen erfolgten am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover durch Dr. R. Wartchow, dem ich an dieser Stelle für die großen Anstrengungen zum Gelingen der Strukturanalysen herzlichst danke.

Tab.4: Übersicht der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

Oligomer	 <u>34</u>	 <u>40</u>	 <u>41</u>	 <u>44</u>
Kristallgröße / nm	0,41 x 0,37 x 0,007	0,37 x 0,30 x 0,02	0,96 x 0,15 x 0,02	0,37 x 0,24 x 0,09
Reflexionen / eindeutige	3023 / 839	6502 / 3227	9659 / 1432	10191 / 2889
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ S ₂	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ S ₂	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ S ₂	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ S ₂
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P 21/a	P 21	P bca	P 21/c
Elementarzelle	a = 6,570 Å b = 7,782 Å c = 15,678 Å β = 90,85°	a = 7,364 Å b = 7,431 Å c = 20,106 Å β = 91,48°	a = 9,634 Å b = 11,044 Å c = 17,016 Å	a = 11,085 Å b = 14,836 Å c = 11,723 Å β = 91,48°
V / Å ³	801,1	1099,9	1810,5	1924,8
d _{calc.} / g·cm ⁻³	1,345	1,234	1,286	1,265
Z ^a	2	2	4	4

^a Formeleinheit pro Elementarzelle

Die untersuchten Oligomere kristallisieren alle in den für konjugierte Aromaten typischen primitiven, monoklinen oder orthorhombischen Kristallgittern^[9].

Bemerkenswert ist die Koplanarität der zentralen Bithiophen-Einheit in 41 und 34 mit Torsionswinkeln von $\phi = 0,4 - 1,9^\circ$ und jeweils antiparalleler Orientierung der Thiophenringe (Abb. 46, S. 59), die entgegen semiempirischer Berechnungen nicht immer bei den Oligothiophenen gefunden wird^[10]. So zeigt beispielsweise α -Terthiophen im Kristall Torsionswinkel von $\phi = 6 - 9^\circ$ ^[4]. Lediglich das "end-capped"-Oligomer 40 weist einen leicht erhöhten mittleren Torsionswinkel von $\phi = 3,8^\circ$ auf.

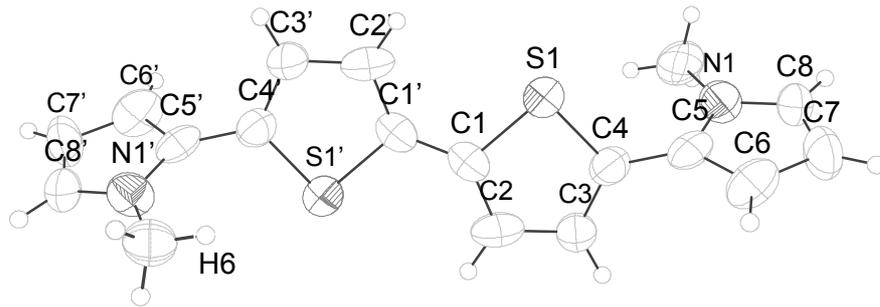
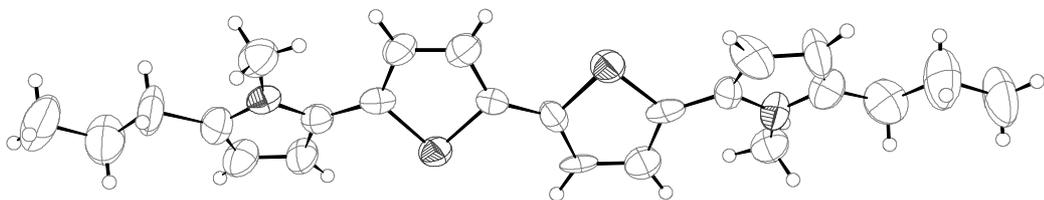


Abb. 46: Molekülstruktur von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34,

Torsionswinkel: $\alpha = \text{N1-C5-C4-S1}$; $\beta = \text{S1-C1-C1'-C2}$

Auffällig in der Molekülstruktur von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 ist die ungewöhnliche syn-Konformation der äußeren Pyrrol- und Thiophenringe, wie sie beispielsweise auch bei einigen β -alkylsubstituierten Oligo(thiophen)en zu finden ist. So zeigt 3',4'-Dibutylterthiophen eine statistische Unordnung im Kristall^[11], die von den zwei alternativen anti- und syn-Anordnungen der äußeren Ringe herrühren. Der Abstand zwischen dem Proton der Methylgruppe am Stickstoff N1 und S1 des benachbarten Thiophenringes beträgt nur 2,66 Å und ist kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (2,8 Å). Der Abstand entspricht annähernd dem einer Wasserstoffbrücken-Bindung (ideal: < 2,65 Å^[7]) und führt vermutlich so zu einer intramolekularen Stabilisierung der unerwarteten Konformation der endständigen Ringe. Als Konsequenz dieser Anordnung folgen die entsprechend großen Torsionswinkel zwischen den Pyrrol- und Thiophenringen von 51,7°.



Protonen der Methylgruppe mit den β -Wasserstoffen der Thiophenringe bemerkbar macht. Allerdings ist hier der dihedrale Winkel der mittleren Bithiopheneinheit mit $3,8^\circ$ etwas erhöht.

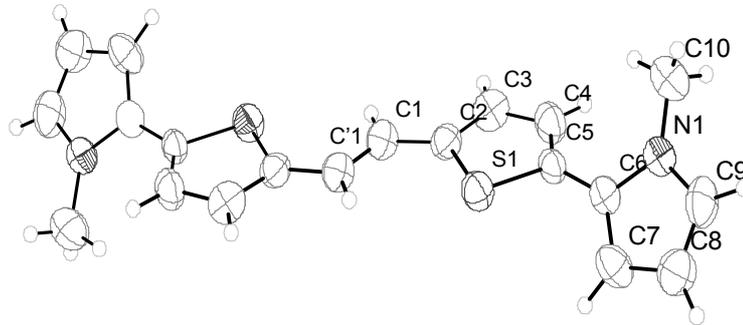


Abb. 48: Röntgenstrukturaufnahme von 1,2-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)-vinylen 41, Torsionswinkel: $\alpha = \text{N1-C7-C5-C5}$; $\beta = \text{S1-C2-C1-C1}'$

Analog dem "end-capped"-Derivat weist das vinylverbrückte Oligomer 41 ebenfalls die zu erwartende all-anti-Orientierung der heteroaromatischen Ringe zueinander auf. Während die zentrale Bis(thienyl)vinyl-Einheit koplanar orientiert ist, sind die äußeren Pyrrolringe jeweils um 39° aus der Ebene herausgedreht.

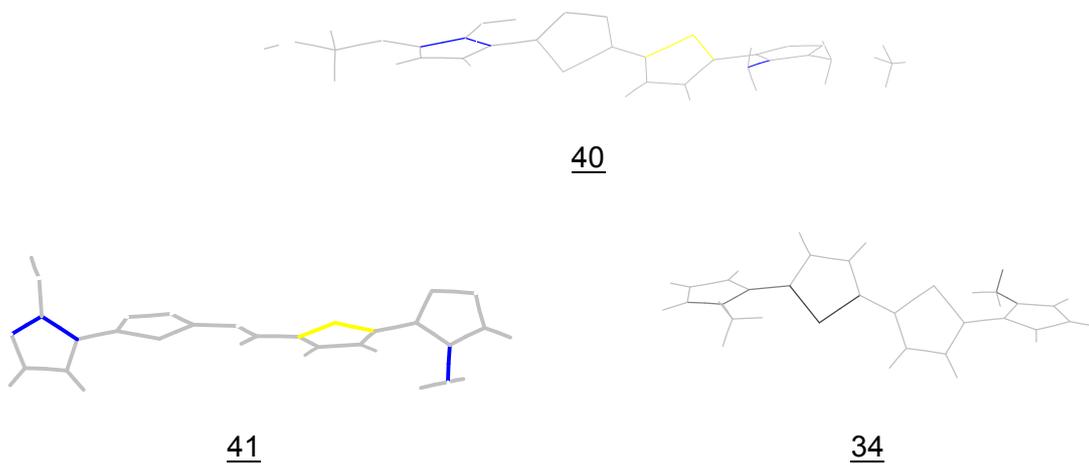


Abb. 49: Vergleich der Oligomerstrukturen

Abbildung 49 zeigt die Molekülstrukturen der Oligomere im Vergleich. Allen gemeinsam ist die mehr oder weniger koplanare Anordnung der zentralen Einheit mit entsprechenden Verdrillungen der terminalen Pyrrolringe.

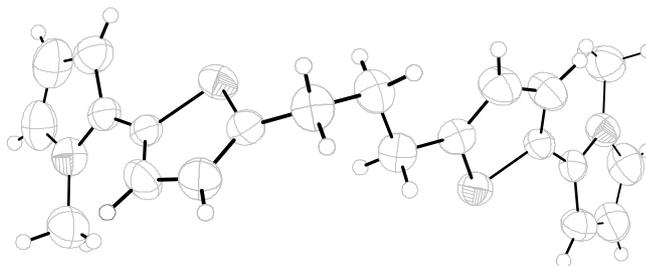


Abb. 50: Röntgenstrukturaufnahme von 1,3-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)propan 44

Das nicht-konjugierte Oligomer 44, bei dem beide Thienylpyrrol-Einheiten mittels einer Propylgruppe getrennt sind, zeigt im Vergleich die kleinsten Torsionswinkel von $\phi = 26,6$ bzw. $32,5^\circ$ und ist somit nicht spiegelsymmetrisch.

Der Vergleich der untersuchten Oligomerstrukturen im Kristall mit den Röntgenstrukturen von β,β -dialkylsubstituierten oder α,α' -trialkylsilylsubstituierten Oligo(thiophen)en zeigt, daß auch dort erhebliche Abweichungen von der idealen koplanaren Kette gefunden werden^[12]. So sind beispielsweise im α,ω -Bis(triisopropylsilyl)sexithiophen^[13] die zentralen Ringe vollständig koplanar angeordnet (all-anti), während die mittleren Ringe Torsionswinkel von $+21,4^\circ$ und $-21,4^\circ$ aufweisen und beide terminalen Thiophene um $37,4^\circ$ verdrillt sind. Diese Ergebnisse zeigen, daß sowohl Verdrillungen als auch Anteile an syn-Konformationen, die Abweichungen von der idealen konjugierten Kette bedeuten, auch in substituierten Poly(thiophen)en wahrscheinlich sind.

Tab. 5: Vergleich der mittels *Alchemy III* berechneten Torsionswinkeln mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse

Oligomer	Torsionswinkel	
	gemessen	berechnet ^a
 <u>34</u>	$\alpha = 51,7^\circ$ $\beta = 1,9^\circ$	$\alpha = 32^\circ$ $\beta = 4^\circ$
 <u>40</u>	$\alpha = 33,0^\circ$, $\beta = 3,8^\circ$	$\alpha_1 = 41^\circ$, $\beta = 5^\circ$, $\alpha_2 = 34^\circ$
 <u>41</u>	$\alpha = 39,4^\circ$, $\beta = 0,4^\circ$	$\alpha_1 = 37^\circ$, $\beta = 0^\circ$, $\alpha_2 = 41^\circ$
 <u>44</u>	$\alpha_1 = 26,6^\circ$; $\alpha_2 = 32,5^\circ$	$\alpha_1 = 32^\circ$; $\alpha_2 = 30^\circ$

^a Alle Oligomere in der all-trans-Konfiguration berechnet

Die theoretische Berechnung der Moleküle im Hinblick auf die energetisch günstigste Struktur und Konformation erfolgte mittels Kraftfeldrechnungen mit dem Programm *Alchemy III* (*Tripes-Kraftfeld*). Anzumerken ist, daß bei diesem Verfahren das Molekül im isolierten, kräftefreien Zustand berechnet wird.

Neben den Arbeiten von Clark et al.^[14], die eine Genauigkeit von 5° für die Berechnung unterschiedlicher Moleküle mit dem *Tripes-Kraftfeld* angeben, zeigen insbesondere die Untersuchungen von Geißler^[15] und Rohde^[7] eine generelle Verwendbarkeit der Methode. Die Berechnung längerer Oligomere verlangt jedoch einen größeren Rechenaufwand, da jede Strukturoptimierung nur bis zu einem lokalen Minimum durchgeführt wird, und somit eine Vielzahl von Rechenoperationen aus unterschiedlichsten Ausgangskonformationen notwendig sind, um ein Energieprofil aufzustellen.

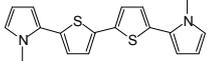
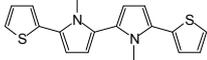
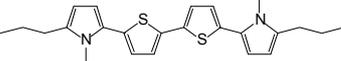
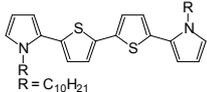
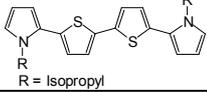
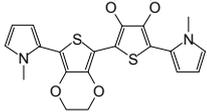
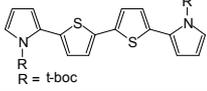
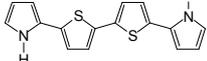
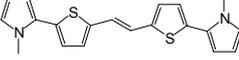
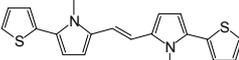
Der Vergleich der Daten der Röntgenstrukturanalyse mit den berechneten Torsionswinkeln der Quaternere zeigt allgemein eine gute Übereinstimmung, obwohl intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper nicht erfaßt werden. Allerdings sind für die Interpretation der Daten bzw. für die Korrelation mit den physikalischen Eigenschaften weniger die Absolutwerte als der Vergleich der Molekülstrukturen untereinander interessant. Kraftfeldrechnungen stellen somit eine brauchbare Methode dar, um die sterischen Verhältnisse qualitativ, insbesondere im Vergleich ähnlicher Moleküle, einschätzen zu können.

Bei der Diskussion der Eigenschaft der Oligomere in Lösung oder im Festkörper muß jedoch stets berücksichtigt werden, daß bei der Berechnung inter- und intramolekulare Wechselwirkungen nicht erfaßt werden.

5.2 Physikalische Eigenschaften

Der Einfluß des Substitutionsmusters auf die physikalischen Eigenschaften bei identischer Kettenlänge läßt sich anhand der verschiedenen substituierten, gemischten Quaternere zeigen. In Tab. 6 sind die Schmelzpunkte zusammen mit den optischen Eigenschaften verglichen.

Tab. 6: Schmelzpunkte und Absorptionsmaxima der gemischten Quaternere

Oligomer	Smp. [°C]	λ_{\max}^a [nm]	E_g [eV]
 <u>34</u>	143	379	3,26
 <u>39</u>	124	320	3,88
 <u>40</u>	187	387	3,20
 <u>35</u> R = C ₁₀ H ₂₁	32	377	3,29
 <u>36</u> R = Isopropyl	101	370	3,35
 <u>24</u>	243	375	3,31
 <u>37</u> R = t-boc	135	352	3,52
 <u>33</u>	270	395	3,14
 <u>41</u>	153	412	3,01
 <u>42</u>	171	389	3,19

^a Lösungsmittel: CHCl₃

Die vinylverbrückten Oligomere 41 und 42 weisen aufgrund ihrer größeren Kettenlänge bzw. Anzahl an π -Elektronen einen deutlichen bathochromen Shift des Absorptionsmaximums im Vergleich zu den anderen methylsubstituierten Derivaten auf. Das Absorptionsverhalten hängt weiterhin stark von der Verknüpfungssequenz der Heterocyclen ab. Besonders deutlich macht

sich der Einfluß der unterschiedlichen Konformation bei den Oligomeren 34 und 39 bemerkbar. Aufgrund der starken sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppen der Bipyrrrol-Einheit in 39 und der dadurch resultierenden Verdrillung des konjugierten π -Systems ist das Absorptionsmaximum um 59 nm gegenüber 34 hypsochrom verschoben.

Auffällig sind die besonders hohen Schmelzpunkte im Falle des 1-H-Pyrrol- 33 und 3,4-Ethylendioxy-Derivates 24. Damit im Einklang steht die stark abnehmende Löslichkeit beider Derivate, die besonders ausgeprägt ist beim stäbchenförmigen und planaren 5,5'-Bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 33, das in unpolaren Solventien nahezu völlig unlöslich ist. Hier muß von einer hohen Aggregationsfähigkeit der Moleküle im Festkörper ausgegangen werden. Aufgrund der starken van der Waals-Wechselwirkungen sind wesentlich höhere Solvatationsenergien notwendig. Ähnliche Beobachtungen konnten bei der Synthese des "end-capped"-Derivates 40 gemacht werden. Die Einführung von Alkylketten in den α, α' -Positionen bewirkt überraschenderweise eine Verschlechterung der Löslichkeit, die auch hier auf starke Festkörper-Wechselwirkungen schließen läßt. Das Absorptionsmaximum ist aufgrund des induktiven Effektes der Alkylgruppen im Vergleich zum unsubstituierten Oligomer 34 geringfügig bathochrom verschoben.

Mit zunehmender Größe der Alkylsubstituenten am Pyrrolstickstoff sinken die Schmelzpunkte deutlich ab. So schmilzt das decylsubstituierte Oligomer 35 bereits annähernd bei Raumtemperatur, und es wird eine drastische Erhöhung der Löslichkeit erreicht. Die Übergangsenergien der Absorptionswerte sind hingegen nur geringfügig hypsochrom verschoben. Selbst die sterisch anspruchsvolle Isopropylgruppe bewirkt lediglich eine Shift von 9 nm, obwohl hier von einer sehr starken Verdrillung der endständigen Pyrrolringe ausgegangen werden muß. Kraftfeldrechnungen ergeben einen Torsionswinkel zwischen den Pyrrol- und Thiophenringen von 80 bzw. 93°. Röntgenstrukturanalysen^[16] von 2,5-Bis(1-isopropylpyrrol-2-yl)thiophen belegen mit Torsionswinkeln von 75 und 109° die enorme Verdrillung der Heteroaromaten im Molekül.

Im Vergleich zu den N-alkylsubstituierten-Derivaten bewirkt die elektronenziehende tert.-Butoxycarbonylgruppe in 37 die Absorption bei deutlich höheren Energien. Überraschenderweise zeigt auch das 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethylendioxy-2,2'-bithiophen 24 ähnliche HOMO-LUMO-Energien im Vergleich zum analogen Thiophenderivat 34, obwohl die 3,4-Ethylendioxybithiophen-Einheit mit 334 gegenüber 302 nm beim 2,2'-Bithiophen ein deutlich höheres Absorptionsmaximum aufweist. Kraftfeldrechnungen belegen jedoch bei 24 eine deutliche Abweichung der Koplanarität der zentralen Thiophenringe

($\phi = 12^\circ$), bedingt durch die Wechselwirkungen der Protonen der Ethylendioxy-Einheiten mit den Methylgruppen der äußeren Pyrrolringe. Folglich sollte der elektronenschiebende Einfluß der beiden Ethylendioxy-Brücken durch deren sterischen Anspruch ausgeglichen sein.

Insgesamt ist der sterische Einfluß auf das Absorptionsmaximum besonders bei 39 deutlich, während die unterschiedlichen Alkylsubstituenten am Pyrrolstickstoff nur geringfügig Auswirkung haben und selbst der Unterschied zwischen dem methylsubstituierten Derivat 34 und dem planaren 1-H-Derivat 33 nur 16 nm beträgt.

5.2.1 Vergleich der Absorptions- und Emissionseigenschaften ausgewählter Quatermere

Bei der Synthese der Quatermere kann eine intensive hellblaue bzw. grünblaue (bei höheren Oligomeren gelbgrüne) Fluoreszenz der Substanzen bei Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) beobachtet werden, die zur säulenchromatographischen Trennung der jeweiligen Produktgemische verwendet werden kann. Abbildung 51 zeigt das Emissionsverhalten einiger Quatermere. Die Emissionsspektren zeigen im Unterschied zu den Absorptionsspektren, mit Ausnahme von 5,5'-Bis(thienyl-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39, strukturierte Banden mit mehreren Aufspaltungen. Eine Photopolymerisation konnte auch bei längerer Bestrahlungszeit bei keiner der untersuchten Verbindungen festgestellt werden.

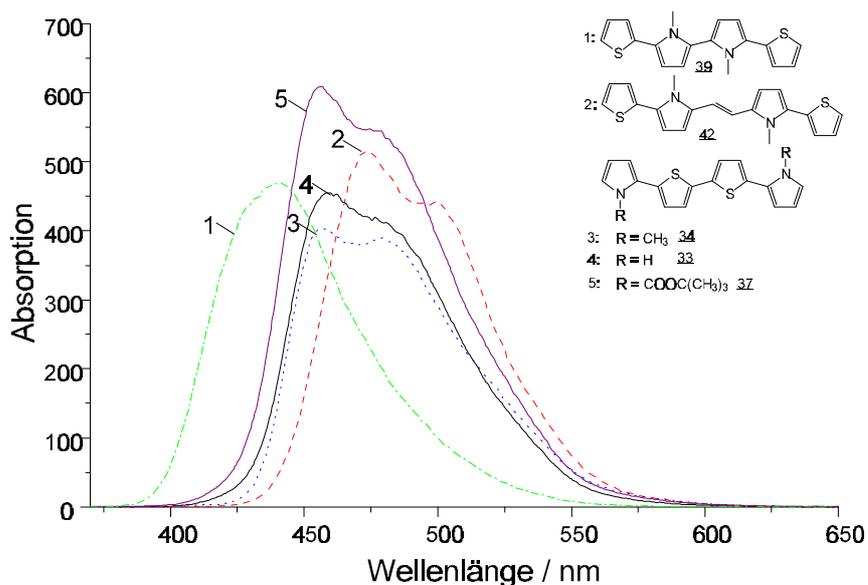
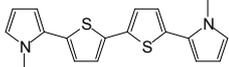
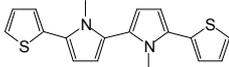
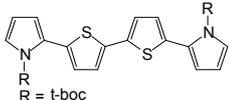
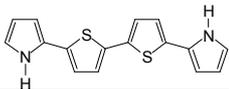
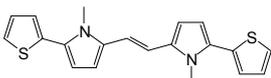


Abb. 51: Fluoreszenzspektren ausgewählter Quatermere in CH_2Cl_2

In Tabelle 7 sind die optischen Eigenschaften einiger der neuen Verbindungen zusammengestellt, die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Wöhrle⁶ bestimmt wurden.

Tab. 7: Vergleich der Absorptions^a- und Emissionseigenschaften^{b, c}

Oligomer	$\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{\text{em.}}$ [nm]	$\Delta \lambda_{\max}$ [nm]
 <u>34</u>	379	460 (480)	81
 <u>39</u>	320	441	121
 <u>37</u> R = t-boc	352	456 (479)	104
 <u>33</u>	395	457 (482)	62
 <u>42</u>	389	474 (501)	85

^a Lösungsmittel: CHCl₃

^b Lösungsmittel: CH₂Cl₂, ^c Anregung bei λ_{\max} (UV/Vis)

Der Vergleich der längstwelligen Absorptionen und Emissionen der 1-alkylsubstituierten Derivate mit denen der t-boc- und 1-H-substituierten zeigt, daß die Substituenten erstaunlicherweise keinen signifikanten Einfluß auf das Emissionsverhalten ausüben. In allen Fällen liegt das Emissionsmaximum bei ca. 460 nm mit einer Schulter bei 480 nm. Es werden hingegen deutliche Unterschiede im Shift zwischen Absorption und Emission gefunden.

Die starke Verdrillung des konjugierten π -Systems beim Oligomer 39 mit der zu 34 inversen Sequenz spiegelt sich, wie schon beim Absorptionsverhalten beobachtet, auch bei den Emissionsdaten wider, doch ist der energetische Unterschied in letzterem Fall deutlich weniger ausgeprägt, so daß diese Verbindung mit 120 nm den größten Shift aufweist. Beim Oligomer 42 zeigt sich die gleiche Tendenz wie bei den Absorptionsspektren. Die Vergrößerung der Konjugationslänge durch Einführung einer Vinylgruppe bewirkt die Emission bei deutlich geringerer Energie ($\Delta\lambda = 33$ nm im Vergleich zu 39). Bemerkenswert ist die Übereinstimmung des Emissionsmaximums mit Quaterthiophen 54, das ebenfalls ein $\lambda_{\text{em}} = 474$ nm aufweist^[17].

⁶ Prof. Dr. D. Wöhrle, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Bremen

5.3 Elektrochemische Untersuchungen

5.3.1 Allgemeine Vorbemerkung

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Oligomere, wie auch der in Kap. 6 bis 8 behandelten Polymere, wurden, soweit nicht explizit angegeben, unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Da die elektrochemischen Eigenschaften von den jeweiligen Meßparametern wie Lösungsmittel, Leitelektrolyt, Scangeschwindigkeit und Temperatur stark abhängen, kann eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse nur bei einheitlichen Bedingungen gewährleistet werden. Als Bezugspunkt für alle durchgeführten Messungen wurde entsprechend den IUPAC-Regeln^[18] das Redoxpaar Fc/Fc⁺ verwendet, d.h. alle Potentiale werden auf dieses Redoxsystem mit Fc/Fc⁺ = 0,352 V vs. Ag/AgCl^[71] bezogen. Die multisweepcyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV·s⁻¹ bei 20°C, die Fast-Scan-Cyclovoltammetrie hingegen bei -20°C mit $\nu = 100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde in der Regel hochreines Dichlormethan und als Leitelektrolyt TBAPF₆ verwendet. Die Angabe der anodischen Umkehrpotentiale E_{η} erfolgt gegen Ag/AgCl.

5.3.2 Untersuchung der Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)bithiophene

Die Comonomere 34, 35 und 36 zeigen bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung mit 100 mV·s⁻¹ Scangeschwindigkeit ein irreversibles Verhalten (Abb. 52 u 53). Dabei wird allgemein eine Zunahme der Peakströme im oxidativen und reduktiven Bereich beobachtet. Charakteristisch ist das Auftreten neuer Peaks, die im Vergleich zum Oxidationspeak E_{pa}^1 des Monomers kathodisch verschoben sind und den durch Dimerisierung der intermediären Radikalkationen entstandenen höheren Oligomeren bzw. Polymeren zugeordnet werden können. Die Reduktion der bei der Kupplung freiwerdenden Protonen erfolgt bei ca. -1,0 V (vgl. Abb. 53) und äußert sich in einem von Scan zu Scan zu negativeren Potentialen driftenden Peak. Aufgrund der Passivierung der Elektrode durch die Abscheidung von Polymeren wird diese von Scan zu Scan verändert. Damit einher geht ebenfalls eine Veränderung der Größe der Wasserstoffüberspannung, die zum beobachteten Drift des Peakpotentials führt.

Wird ein niedrigeres Umkehrpotential im oxidativen Bereich gewählt (Abb. 52 links oben) und die Polymerisation teilweise unterdrückt, so ist dieser Peakdrift nur schwach ausgeprägt.

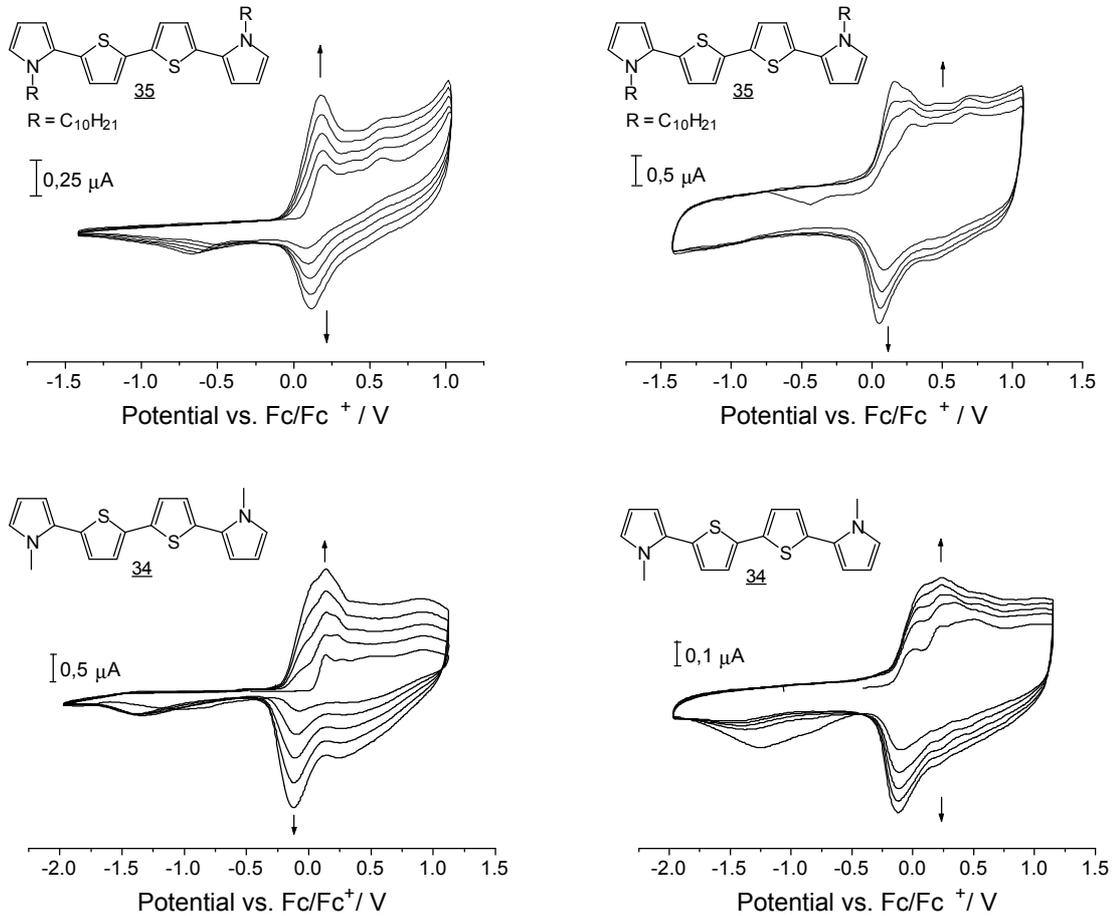


Abb. 52: Cyclovoltammogramme der Quaternere **35** und **34**, links: $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$; rechts: $\nu = 100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = -20^\circ\text{C}$

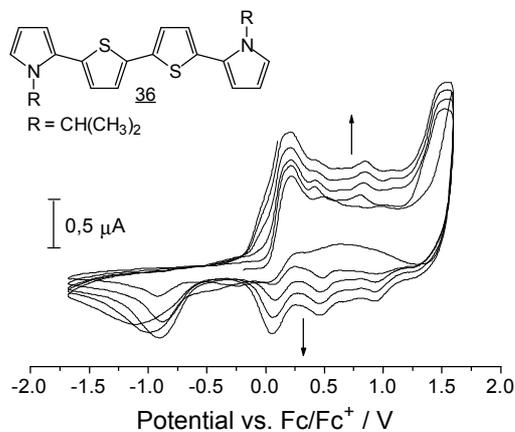


Abb. 53: Multisweepcyclovoltammogramm des isopropylsubstituierten Quaterners **36**

Der Vergleich der Oxidationspotentiale der unterschiedlichen Quaternere zeigt, daß bei ähnlichem elektrochemischen Verhalten die Alkylsubstituenten einen additiven sterischen Effekt ausüben. Im Einklang mit den Ergebnissen der UV/Vis-Untersuchungen (vgl. Tab. 6, S. 63) nimmt E_{pa}^1 mit zunehmendem sterischen Einfluß des Substituenten vom methylsubstituierten mit $E_{pa}^1 = 0,14$ V zum isopropylsubstituierten Derivat **36** ($E_{pa}^1 = 0,23$ V) zu. Bei nicht-assoziierten Molekülen in Lösung korrelieren die Energien von HOMO und LUMO mit den elektrochemisch bestimmten reversiblen Redoxpotentialen^[19]. Auch der Vergleich der Oxidationspotentiale mit den Energien der Bandlücke (vgl. Tab. 9) zeigt eine entsprechende Übereinstimmung.

Trotz ihres niedrigen E_{pa}^1 sind die Bis(pyrrölyl)bithiophene sehr reaktive Verbindungen. Dies äußert sich ebenso bei den Fast-Scan Untersuchungen (S. 68, Abb. 52, rechts), denn selbst bei Scangeschwindigkeiten von $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ und -20°C kann allgemein kein reversibles Verhalten beobachtet werden.

Werden nun die reaktiven α,α' -Positionen mittels Propylgruppen verschlossen, so erfolgt eine Stabilisierung der Radikalkationen und es resultiert bereits bei $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ein reversibles Verhalten.

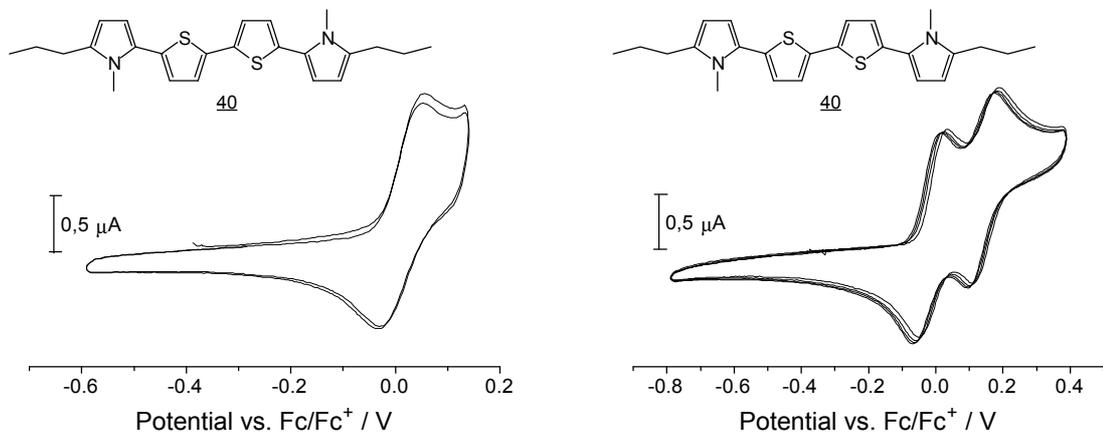
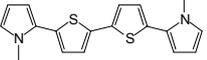
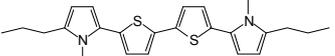
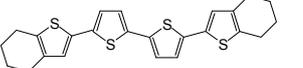


Abb. 54: Cyclovoltammetrische Untersuchung von **40** bei $T = -20^\circ\text{C}$; links $E_\eta = 0,5$ V, rechts $E_\eta = 0,8$ V

In Abhängigkeit vom Umkehrpotential E_η wird das 5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **40** reversibel zum Radikalkation oder Dikation (Abb. 54 rechts) oxidiert. Die Peakseparation beträgt bei beiden Redoxwellen 75 mV . Die zueinander leicht unterschiedlichen Peakströme des ersten und zweiten Redoxschrittes lassen erkennen, daß ein komplizierter Mechanismus vorliegen muß. Weitere Experimente, die daraufhin unter Variation der

Konzentration, Vorschubgeschwindigkeit und Temperatur durchgeführt wurden, ergaben keine signifikante Veränderung im Cyclovoltammogramm. Es können keine Hinweise auf die von Heinze et al.^[20] an Diphenylpolyenen und Oligo(p-phenylvinyl)en gefundene Dimerisierung von Radikalkationen erhalten werden. Alternativ zum Bipolaron-Modell konnte Heinze an den oben genannten Systemen belegen, daß nach der Radikalkationenbildung eine rasche reversible Dimerisierung zwischen Oligomerketten unter Bildung einer σ -Bindung eintritt. Vor kurzem fand man, daß sich auch Radikalkationen von Oligo(thiophen)en reversibel zu einem π -Dimer anlagern^[21].

Tab. 8: Elektrochemische Daten^a von 5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 40 und 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34

Oligomer	E_{pa}^1 / V	E_{pa}^2 / V	E^{01} / V	E^{02} / V
 <u>34</u>	0,14	-	-	-
 <u>40</u>	0,04	0,19	-0,01	0,15
 <u>56</u>	-	-	0,32	0,66

^a Alle Potentiale in $CH_2Cl_2/TBAHFP$ gegen Fc/Fc^+

Bedingt durch den induktiven Einfluß der Alkylketten ist das erste Oxidationspotential von 40 im Vergleich zum α,α' -unsubstituierten Derivat 34 um 100 mV erniedrigt. Der Vergleich der Redoxpotentiale mit dem entsprechenden "end-capped"-Quaterthiophen^[22] 56, bei dem allerdings die reaktiven α -Positionen mittels einer "Cyclohexan-Kappe" blockiert sind, demonstriert den Einfluß der beiden endständigen Pyrrolringe. Einerseits ist die Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten Redoxübergang mit $\Delta E^0 = 0,34 V$ gegenüber $\Delta E^0 = 0,16 V$ bei 56 genau doppelt so groß, andererseits sind die Werte für E^{01} und besonders für E^{02} im Falle des Thiophenderivates stark anodisch verschoben.

5.3.3 Untersuchung der 1-H- und tert.-butoxycarbonylsubstituierten Quaternere

Ähnlich den zuvor untersuchten Comonomeren zeigen beide Bis(pyrrolyl)bithiophen-Derivate ein irreversibles und sehr reaktives Verhalten. Das 5,5'-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **37** wird bei einem vergleichsweise hohen Potential von 0,38 V oxidiert. Die Wirksamkeit des elektronenziehenden Substituenten spiegelt sich in diesem Befund wieder.

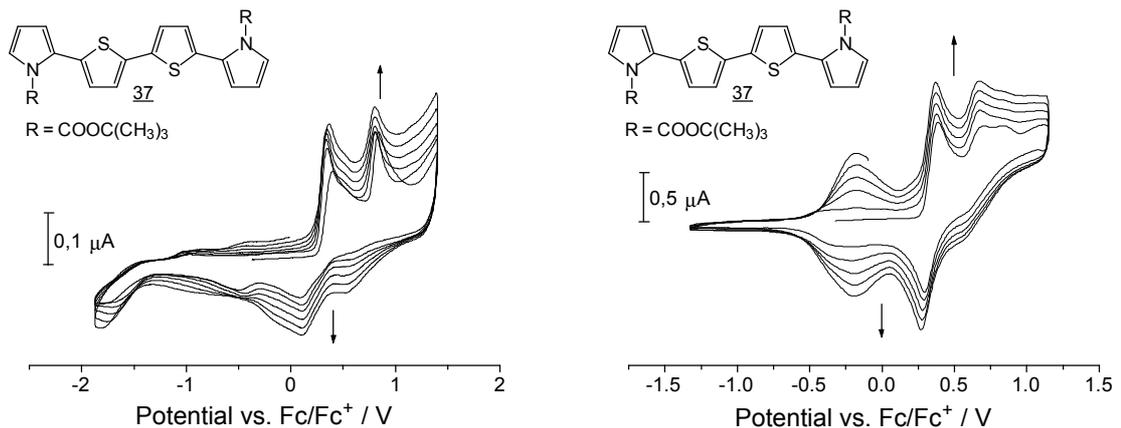


Abb. 55: Multisweepcyclovoltammogramme von **37** bei 100 mV·s⁻¹, T = -20°C (links) und T = 20°C (rechts)

Auffällig ist der nach dem 1. Scan auftretende neue Peak bei ca -0,2 V (Abb. 55 rechts), der vermutlich nicht der Oxidation der korrespondierenden Oligomere oder Polymere entspricht, sondern auf eine elektrochemisch initiierte Abspaltung der tert.-Butoxycarbonylgruppe hindeutet.

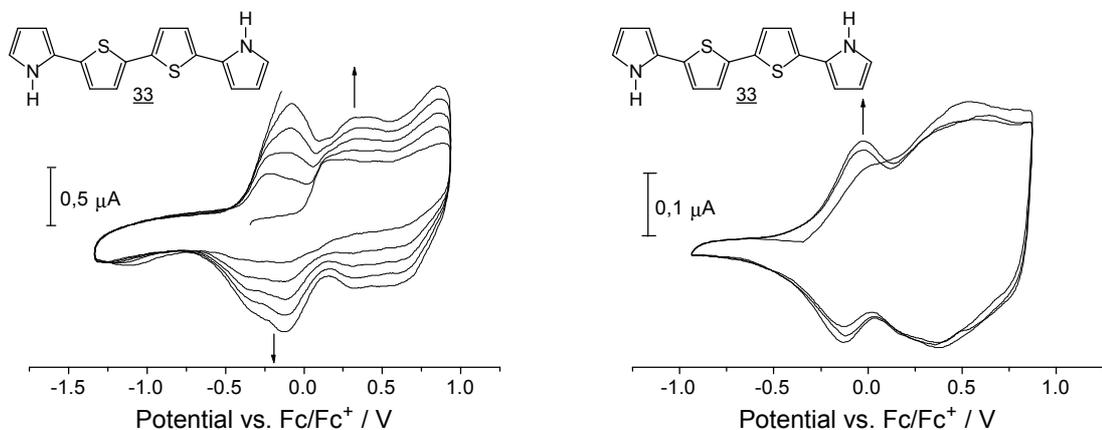


Abb. 56: Cyclovoltammetrische Untersuchung von 5,5'-Bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **33**: links $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und $T = 20^\circ\text{C}$, rechts $v = 100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = -20^\circ\text{C}$

Der Vergleich der Cyclovoltammogramme von **37** mit dem unsubstituierten Quatermer **33** zeigt eine Übereinstimmung in diesem Punkt. In beiden Fällen erfolgt die Oxidation der Kupplungsprodukte nach dem 1. Scan bei ähnlichen Potentialen (ca. -0,2 V). Im Vergleich zum methylsubstituierten Derivat **34** ist das Oxidationspotential von 5,5'-Bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **33** mit $E_{pa}^1 = 0,08 \text{ V}$ um 60 mV zu kathodischen Werten verschoben. Kraftfeldrechnungen belegen die in diesem Fall zu erwartende, nahezu planare Konformation, die für eine effektivere Konjugation und Stabilisierung der Radikalkationen sorgt. Die Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 56 rechts) führt zwar nicht zu einem vollständig reversiblen Verhalten, doch kann das Oligomer in zwei getrennten Redoxwellen oxidiert und reduziert werden ohne dass Folgereaktionen beobachtet werden.

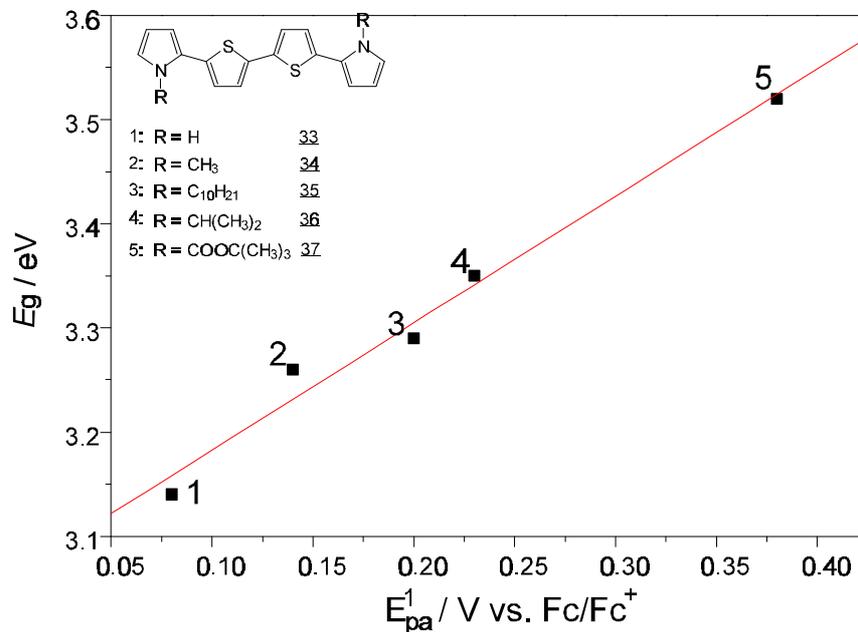


Abb. 57: Auftragung der Energie der Bandlücke gegen E_{pa}^1 der strukturähnlichen Quatermere, Regressionskoeffizient $R = 0,991$

Wie eingangs erwähnt, korrelieren die Energien von HOMO und LUMO, die aus den längstwelligsten Absorptionsmaxima ($h\nu_{min}$) ermittelt werden, mit den elektrochemisch bestimmten Oxidationspotentialen. Die Auftragung der Energie der Bandlücke gegen E_{pa}^1 in Abb. 57 für die unterschiedlich N-substituierten Bis(pyrrolyl)bithiophene bestätigt mit einem Korrelationskoeffizient von $R = 0,991$ diesen Zusammenhang. Anhand der Daten der optischen Untersuchungen können so die elektrochemischen Eigenschaften qualitativ abgeschätzt werden. Allerdings gilt dieser Zusammenhang nur für strukturähnliche Oligomere, d.h. für Verbindungen mit einheitlichem Substitutionsmuster.

5.3.4 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethyldioxy-2,2'-bithiophen 24

Die Substitution der Thiophenringe mit der elektronenschiebenden 3,4-Ethyldioxygruppe bewirkt einen deutlichen kathodischen Shift des Oxidationspotentials. Die Oxidation ist irreversibel und erfolgt bei $E_{pa}^1 = -0,05$ V (Abb. 58 links).

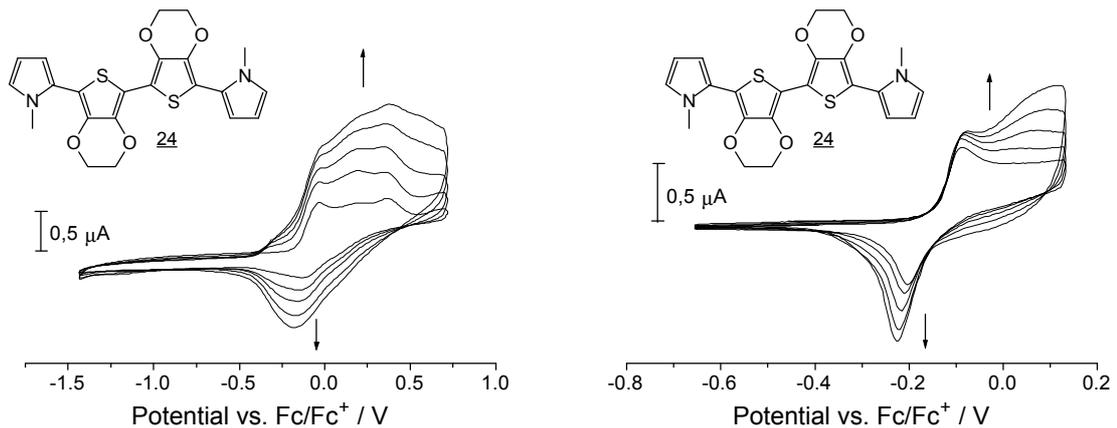


Abb. 58: Cyclovoltammetrische Untersuchung von **24** bei $T = 20^\circ\text{C}$ und $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, links $E_\eta = 1,2$ V, rechts $E_\eta = 0,4$ V

Liegt das anodische Umkehrpotential E_η im Multisweepcyclovoltammogramm nur bei 0,4 V, wird im ersten Scan quasireversibles Verhalten beobachtet. Bei den nachfolgenden Cyclen tritt hingegen eine deutliche Wachstumscharakteristik auf, die durch Adsorptionseffekte der elektroaktiven Spezies an der Elektrode hervorgerufen wird.

Auffällig ist die deutliche Diskrepanz zwischen Absorptionsmaximum und Oxidationspotential der Verbindung. Im Vergleich zum Bithiophenderivat **34** ist λ_{max} hypsochrom und E_{pa}^1 kathodisch verschoben. Offensichtlich überwiegen in diesem Fall die elektronischen Effekte die sterischen bei weitem.

5.3.5 Vergleich der Quaternere mit inverser Konstitution der Aromaten

Interessanterweise unterscheidet sich das elektrochemische Verhalten der Quaternere bei unterschiedlicher Sequenzabfolge der heteroaromatischen Bausteine bei sonst einheitlicher Substitution sehr deutlich.

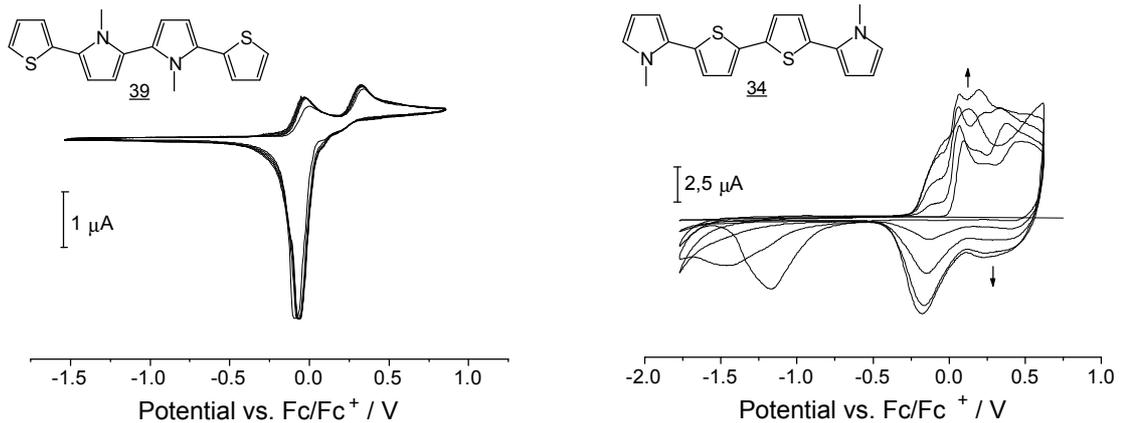


Abb. 59: Vergleich der Cyclovoltammogramme von **39** und **34** bei $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{\eta} = 1,1 \text{ V}$ und $T = -20^{\circ}\text{C}$

Während das Quatermer **34**, das als endständige Gruppen Pyrrolringe trägt, ein irreversibles und sehr reaktives Verhalten im cyclovoltammetrischen Experiment zeigt, geht die Verbindung **39** mit inverser Konstitution bei identischen Bedingungen keine Folgereaktionen ein bzw. polymerisiert nicht (vgl. Abb. 59). Das Oligomer wird in zwei separierten Redoxschritten oxidiert. Der intensive Reduktionspeak bei -0,1 V in Abb. 59 ist auf die Adsorption von oxidierten Oligomeren an der Elektrode zurückzuführen, während der zweite Reduktionspeak bei $E_{pc} = 0,24 \text{ V}$ nur als Schulter auftritt.

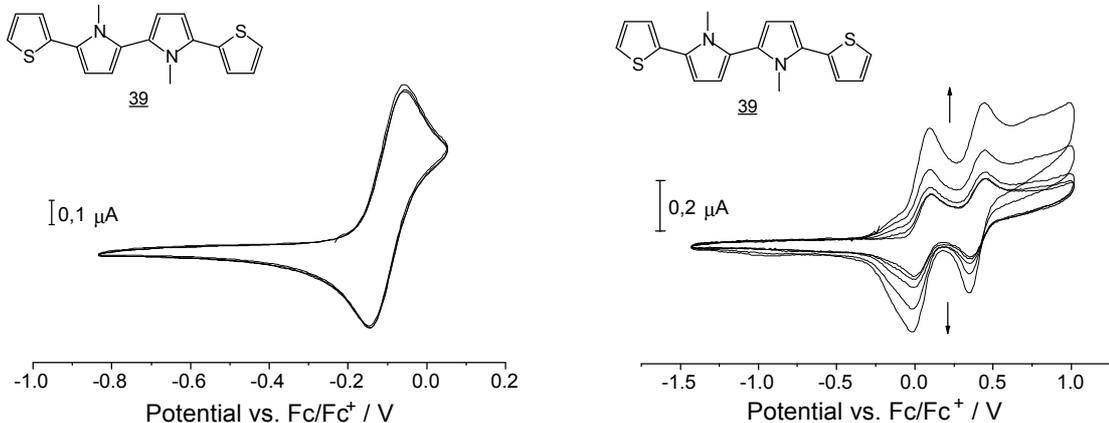


Abb. 60: Cyclovoltammetrische Untersuchung bei $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, links $E_{\eta} = 0,3 \text{ V}$ und $T = -20^{\circ}\text{C}$, rechts $E_{\eta} = 1,4 \text{ V}$ und $T = 20^{\circ}\text{C}$

Liegt das Umkehrpotential im Multisweepexperiment nur bei 0,3 V (Abb. 60 links), so wird der erste Redoxschritt scheinbar reversibel. Bei Erhöhung der Temperatur und E_{η} wird hingegen eine deutliche Wachstumscharakteristik im oxidativen und reduktiven Bereich beobachtet (Abb. 60 rechts).

Das erste Oxidationspotential von 39 ist gegenüber 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 um 60 mV kathodisch verschoben, obwohl 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39 aufgrund sterischer Wechselwirkungen der zentralen Bipyrroleinheit eine starke Verdrillung der Oligomerkette aufweist. Kraftfeldrechnungen ergeben für 39 einen mittleren Torsionswinkel von 52° im Vergleich zur annähernd koplanaren Bithiopheneinheit in 34 (vgl. Röntgenstrukturuntersuchung, Kap. 5.1). Die höhere Konjugation im Falle des Bis(pyrrolyl)bithiophens 34 spiegelt sich deutlich in der Differenz der Absorptionsmaxima von 59 nm wider.

Andererseits bewirkt die zentrale Bipyrroleinheit eine effektivere Stabilisierung der intermediären Radikalkationen im elektrochemischen Experiment, so daß ein niedrigeres E_{pa} und ein z.T. scheinbar reversibles Verhalten resultieren. Untersuchungen an Pyrrol-Thiophen-Copolymeren^[23] bestätigen, daß die durch die Dotierung generierten Polaronen bzw. Bipolaronen am Pyrrolring lokalisiert sind.

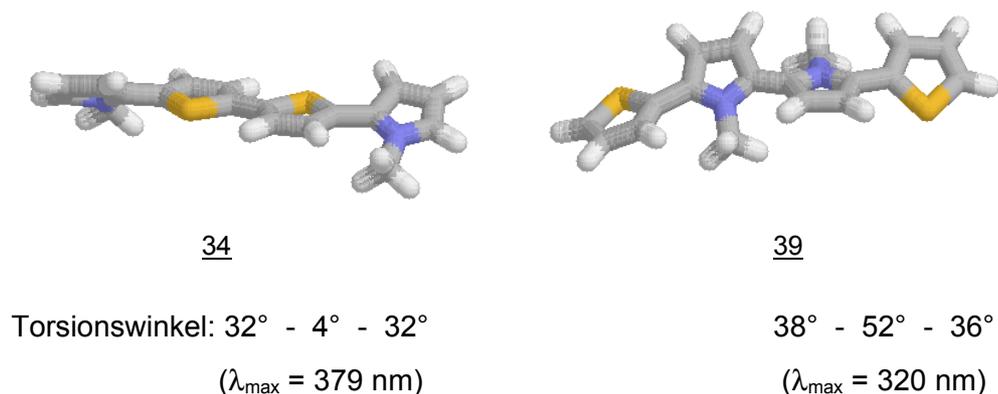


Abb. 61: Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen (*Alchemy III*), visualisiert mit dem Programm *Rasmol*^[24]

Das Absorptionsverhalten bzw. die Energie der Bandlücke wird somit maßgeblich durch die Konformation bzw. Planarität des aromatischen Systems bestimmt und gewährt Einblick in die Ausdehnung des konjugierten π -Systems.

Die Elektronendichteverteilung, die durch die Position der Heteroatome festgelegt wird, hat hingegen entscheidenden Einfluß auf die elektrochemischen Eigenschaften, d.h. auf E_{pa} , auf die Reaktivität der α,β -Positionen und somit auf die Fähigkeit der Stabilisierung von Radikalkationen.

5.3.6 Vinylverbrückte Quaternere

Der Einfluß des Substitutionsmusters auf die elektronischen Eigenschaften bei identischer Kettenlänge läßt sich in Analogie zu den zuvor beschriebenen Quaterneren 34 und 39 anhand der beiden vinylverbrückten Verbindungen zeigen.

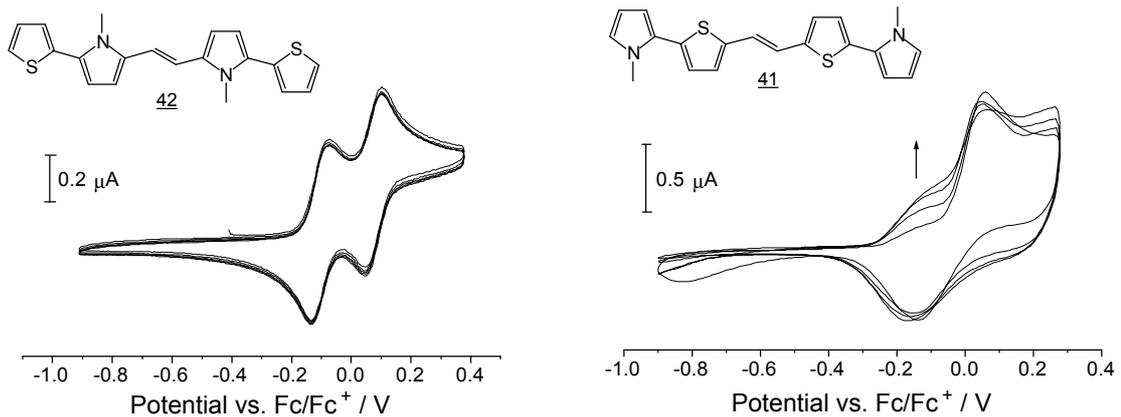


Abb. 62: Multisweepcyclovoltammogramme von 42 und 43 bei $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{\eta} = 0,6 \text{ V}$, $T = -20^{\circ}\text{C}$

Oligomer 42 weist im Cyclovoltammogramm (Abb. 62 links) zwei separierte Redoxwellen auf, die der reversiblen Oxidation zum Radikalkation bzw. zum Dikation in Einelektronentransferschritten entsprechen. Aufgrund des längeren Konjugationssegmentes besitzt das Vinylderivat 42 mit $E_{\text{pa}}^1 = -0,06 \text{ V}$ ein deutlich niedrigeres Oxidationspotential als das korrespondierende Quatermer 39 ($\Delta E_{\text{pa}} = 140 \text{ mV}$).

Im Vergleich dazu wird das Pyrrolderivat 41 mit inversem Verknüpfungsmuster unter identischen Bedingungen bei weitaus höherem Potential oxidiert ($E_{\text{pa}}^1 = 0,06 \text{ V}$). Während die Oxidation im Multisweepexperiment im 1. Scan noch als quasireversibel erscheint, tritt bei den folgenden Potentialdurchläufen Dimerisierung bzw. Oligomerisierung ein, erkennbar an der Ausbildung eines neuen Oxidationspeaks (Abb. 62 rechts), der im Vergleich zum Oxidationspotential des Comonomeren kathodisch verschoben ist.

Liegt das Umkehrpotential deutlich höher, so wird bei beiden Derivaten die Tendenz zur Polymerisation größer und es resultiert im Falle des 1,2-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)vinylen 41 ein vollständig irreversibles Verhalten (Abb. 63 rechts).

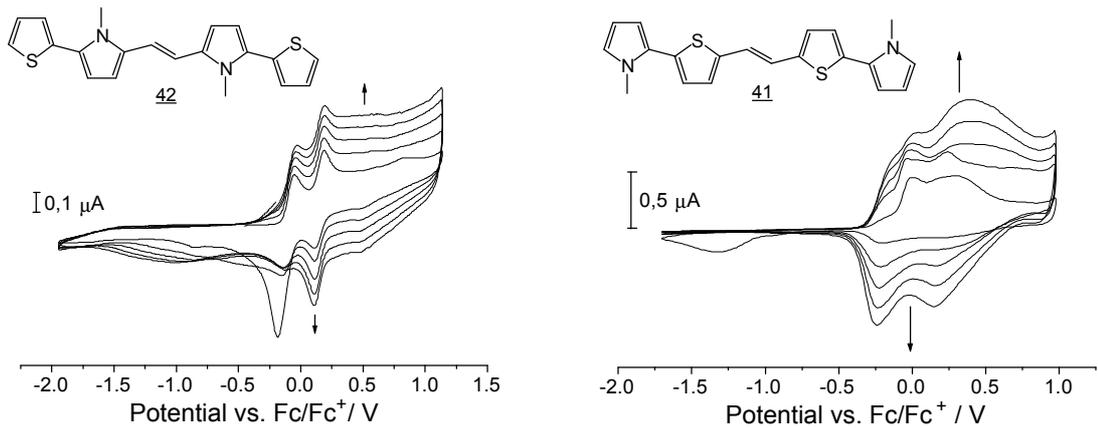
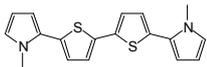
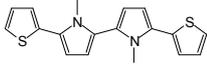
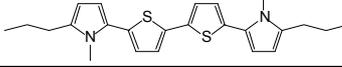
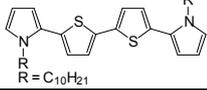
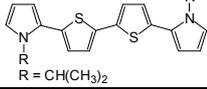
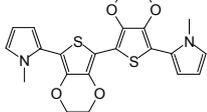
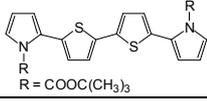
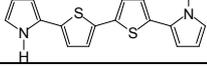
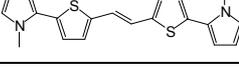
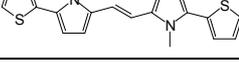


Abb. 63: Multisweepcyclovoltammogramme von 42 und 41 bei $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, links $E_\eta = 1,6 \text{ V}$, rechts $E_\eta = 1,4 \text{ V}$

Insgesamt wird aufgrund der Vergrößerung des konjugierten π -Systems durch Einführung einer Vinylengruppe die Reaktivität der α -Positionen bzw. E_{pa}^1 deutlich vermindert. Im Fall des 1,2-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)vinylens 42 werden analog dem Quatermer 39 bei -20°C resonanzstabilisierte Radikalkationen gebildet, die keine Folgereaktion eingehen. Die Polymerisation des 1,2-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)vinylens 41 hingegen kann unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden.

5.3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Tab. 9: Zusammenfassung der elektrochemischen Daten und Absorptionsmaxima der Quaternere

Oligomer	E^{1pa} [V] ^a	λ_{max} [nm]	E_g [eV]
 <u>34</u>	0,14	379	3,26
 <u>39</u>	0,08	320	3,88
 <u>40</u>	0,04	387	3,20
 <u>35</u> R = C ₁₀ H ₂₁	0,21	377	3,29
 <u>36</u> R = CH(CH ₃) ₂	0,23	370	3,35
 <u>24</u>	-0,05	375	3,31
 <u>37</u> R = COOC(CH ₃) ₃	0,38	352	3,52
 <u>33</u>	0,08	395	3,14
 <u>41</u>	0,06	412	3,01
 <u>42</u>	-0,06	389	3,19

^a Potentiale vs. Fc/Fc⁺

- ◆ Die Verschiebung des Absorptionsmaximums der unterschiedlich N-substituierten Quaternere, wie auch der Einfluß auf das Emissionsmaximum, sind nur gering.
- ◆ Bemerkenswert ist das, im Vergleich zu den entsprechenden Homooligomeren, hohe Absorptionsmaximum des 5,5'-Bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophens 33, das im Gegensatz zu allen bislang bekannten gemischten Oligomeren bei niedrigerer Energie als die Stammverbindungen absorbiert.

- ◆ Die unterschiedlich substituierten 5,5'-Bis(pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophene zeigen bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung trotz ihres niedrigen Oxidationspotentials ein irreversibles und reaktives Verhalten.
- ◆ Bei Verwendung von Thiophen als polymerisierbare äußere Gruppe erfolgt eine verminderte Reaktivität und effektivere Stabilisierung der intermediären Radikalkationen durch die inneren Pyrrolringe.
- ◆ Die Elektronendichteverteilung bestimmt das elektrochemische Verhalten, während die optischen Eigenschaften maßgeblich durch die Planarität des konjugierten π -Systems beeinflusst werden.
- ◆ Bei Vergrößerung des konjugierten π -Systems durch Einführung einer Vinylengruppe erfolgt ein deutlicher bathochromer Shift von λ_{\max} , wobei gleichzeitig die Reaktivität der α -Positionen vermindert und E_{pa} kathodisch verschoben ist. Oligomer 42 wird in zwei reversiblen Einelektronentransferschritten oxidiert und reduziert.
- ◆ Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen allgemein eine gute Übereinstimmung mit den Kraftfeldrechnungen. Diese stellen somit eine geeignete Diskussionsgrundlage dar und können zur qualitativen Einschätzung der sterischen Verhältnisse herangezogen werden.
- ◆ Durch Verschließen der reaktiven α -Positionen mittels Alkylsubstituenten wird eine reversible Oxidation zum Dikation möglich. Das "end-capped"-Derivat 40 weist im Vergleich zum analogen Quaterthiophen 56 wesentlich niedrigere Redoxpotentiale und eine geringere Energiedifferenz der Redoxschritte auf.
- ◆ Allgemein ist die Monomerstruktur bzw. die Reaktivität der Bis(pyrrolyl)bithiophene mit der Polymerisation kompatibel und erlaubt die Ausbildung eines ausgedehnten, konjugierten π -Systems.
- ◆ Bei strukturähnlichen Quatermeren korreliert das Absorptionsmaximum mit dem Oxidationspotential.

6. Polymere mit isolierten Chromophoren

6.1 Alkylverbrückte⁷ Oligomere

Die elektrochemische Dimerisierung der propylgespacerten Oligomere **44** und **45** führt zu Blockcopolymeren mit definierten quatermeren Konjugationssegmenten. Auf diesem Wege können die elektronischen Eigenschaften der beiden Quatermere mit unterschiedlicher Sequenzabfolge der Heteroaromaten auf makroskopischer Ebene bzw. isoliert im Polymer untersucht und so direkt mit der Struktur korreliert werden.

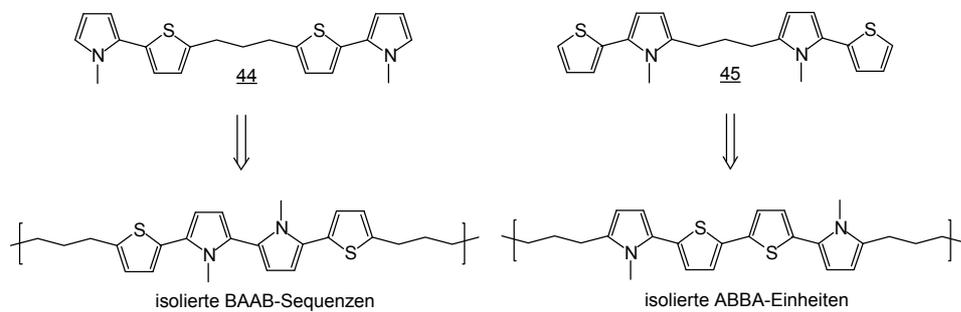


Abb. 64: Dimerisierung der alkylverbrückten Comonomere zu alternierenden Heteroaryl-Propyl-Copolymeren

Gleichzeitig ermöglicht der Vergleich der Eigenschaften der Heteroaryl-Propyl-Copolymere mit den korrespondierenden konjugierten Copolymeren (Abb. 65) Rückschlüsse auf das Ausmaß der Ausdehnung des konjugierten π -Systems sowie auf den Mechanismus des Ladungstransports zu ziehen.

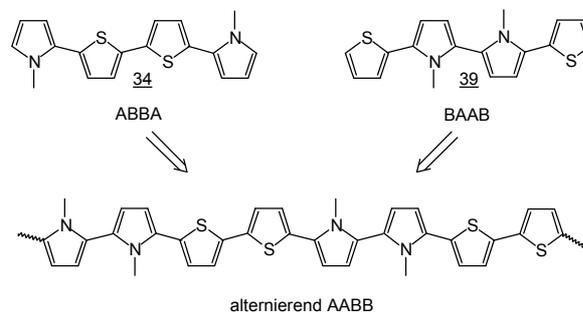


Abb. 65: Gemischte Quatermere als Comonomere für alternierende Bipyrrrol/Bithiophen-Copolymere

⁷ Zum besseren Verständnis erfolgt die Bezeichnung der Oligomere abweichend von der IUPAC-Nomenklatur.

6.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Comonomere

Beide Comonomere zeigen bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ Scangeschwindigkeit ein irreversibles Verhalten. Analog den nicht verbrückten Quatermeren 34 und 39 liegt das Oxidationspotential bei Verwendung des Pyrrolringes als äußeren Heteroaromaten deutlich höher, demzufolge auch die Reaktivität im elektrochemischen Experiment und die Verbindung polymerisiert an Platin-Mikroelektroden. Das Filmwachstum ist durch die kontinuierliche Zunahme eines reversiblen Redoxpaares bei einem Potential gekennzeichnet, das negativer als für die Monomeroxidation ist (Abb. 66 links). Dabei wird eine Zunahme der Peakströme im oxidativen und reduktiven Bereich beobachtet. Bei $E_{\text{pa}} = 0,06 \text{ V}$ bildet sich nach dem 1. Scan der Oxidationspeak der durch Dimerisierung entstandenen Oligomere und Polymere aus, der mit $E^1_{\text{pa}} = 0,08 \text{ V}$ von 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39 annähernd übereinstimmt. Somit kann experimentell belegt werden, daß nach der Oxidation des Monomers unter Kupplung der Radikalkationen die zentrale quaternäre Einheit gebildet wird, die im 2. Potentialdurchlauf oxidiert wird.

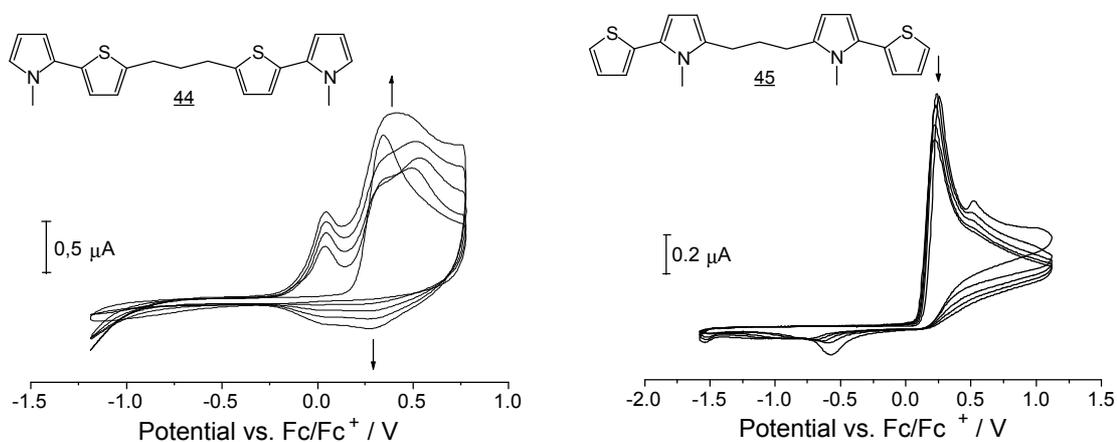


Abb. 66: Cyclovoltammetrische Untersuchungen, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$, $T = 20^\circ\text{C}$

Beim 1,3-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)propan 45 kann hingegen keine Abscheidung von elektroaktivem Material an der Elektrode festgestellt werden. Die Verbindung wird bei $E^1_{\text{pa}} = 0,25 \text{ V}$ oxidiert, gefolgt von einem 2. Oxidationsschritt bei $0,55 \text{ V}$. Der anodische Peakstrom nimmt bei der potentiodynamischen Untersuchung nach dem 1. Scan deutlich ab und läßt, wie auch das Ausbleiben der Polymerisation, auf die Bildung löslicher Folgeprodukte, die von der Elektrode wegdiffundieren, schließen. Im Vergleich zu 45 werden wesentlich stabilere Radikalkationen gebildet, die sehr viel langsamer zu höhermolekularen Produkten

weiterreagieren. Auch die Verwendung anderer Lösungsmittel / Elektrolyt-Kombinationen wirkt sich im Multisweepexperiment nicht positiv auf die Polymerisations- bzw. Abscheidungstendenz der Verbindung aus. Weder in Acetonitril / TBAClO₄ noch in Propylencarbonat / TBAPF₆ (Abb.67), die als gängige Lösungsmittel für die elektrochemische Polymerisation von Thiophenderivaten verwendet werden, kann die Abscheidung von Kupplungsprodukten an der Elektrode erreicht werden. Ähnlich dem 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39 kann davon ausgegangen werden, daß im korrespondierenden Radikalkation 45⁺ die positive Ladung durch den Pyrrolstickstoff stabilisiert und das ungepaarte Elektron in der benachbarten α -Position lokalisiert ist. Dies hat zur Folge, daß die Reaktivität der α -Thiophenposition sinkt.

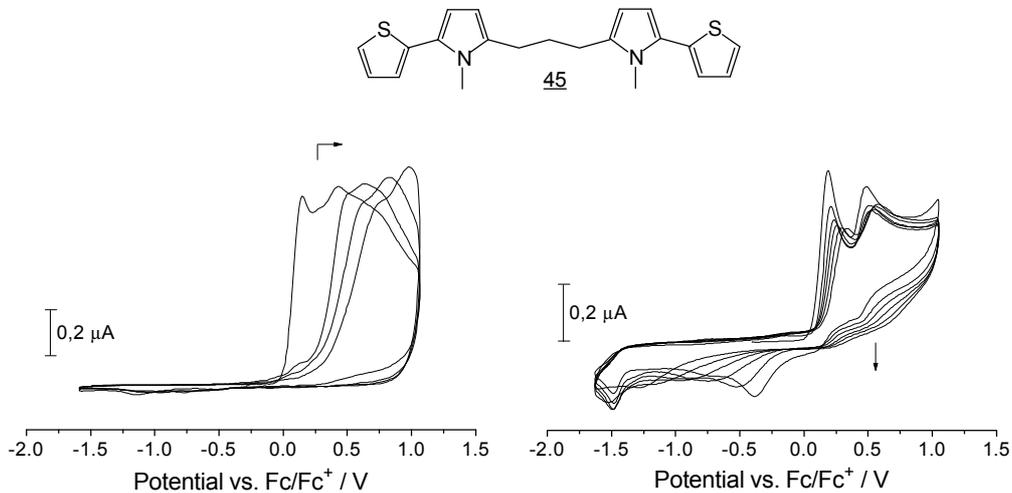


Abb. 67: Cyclovoltammetrische Untersuchungen, $c_{\text{Monomer}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Acetonitril / TBAClO₄, (links), Propylencarbonat / TBAPF₆ (rechts)

Erst mit deutlicher Erhöhung der Monomerkonzentration auf $c = 3 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ kann eine Tendenz zur Filmbildung bei der potentiodynamischen Polymerisation der Verbindung (vgl. Abb. 68) beobachtet werden.

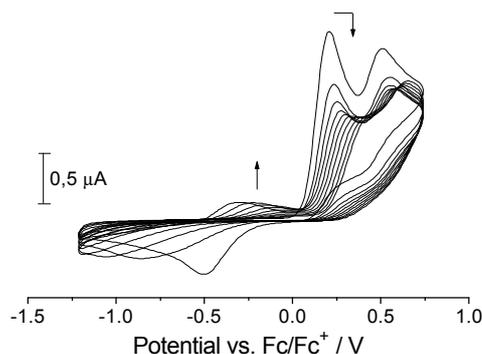
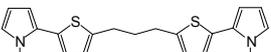


Abb. 68: Cyclovoltammogramm von 1,3-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)propylen 45 bei $T = 20^\circ\text{C}$, Propylencarbonat, 0.1 M TBAPF₆, $c_{\text{Monomer}} = 3 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

In Tabelle 10 sind die physikalischen Eigenschaften der alkylverbrückten Oligomere mit dem korrespondierenden 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 verglichen.

Tab. 10: Oxidationspotentiale^a und optische Eigenschaften der gemischten Oligomere

Oligomer	E_{pa}^1 / V	E_{pa}^2 / V	λ_{max} / nm^b	$h\nu / eV$
 <u>14</u>	0,48	-	296	4,19
 <u>45</u>	0,25	0.55	304	4,09
 <u>44</u>	0,38	-	300	4,13

^a Bedingungen: [Oligomer] = $1 \cdot 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 , $[Bu_4NPF_6] = 1 \cdot 10^{-1}$ M, $T = 20^\circ C$, $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

^b UV/Vis-Messungen in $CHCl_3$

Die alkylsubstituierten Comonomere, bei denen im Gegensatz zum Thienylpyrrol 14 jeweils eine der reaktiven α -Positionen bzw. jeweils der Thiophen- oder Pyrrolring blockiert ist, zeigen eine deutliche Abstufung der Reaktivität. Analog den Untersuchungen der konjugierten Comonomere (vgl. 5.3.5) ist die Stabilität der intermediären Radikalkationen bei Verwendung des Pyrrolrings als äußeren Heteroaromaten vermindert und die Polymerisationsneigung erhöht. Oligomer 45 wird vermutlich bis zum Dikation oxidiert. Theoretische Berechnungen des Thienylpyrrols 14^[25] ergaben eine Energiedifferenz von 0,93 eV zwischen der quinoiden und der aromatischen Form, so daß eine Dikationbildung im Vergleich zu den Homooligomeren möglich sein sollte. Die Absorptionsmaxima unterscheiden sich aufgrund der gleichen Struktureinheiten erwartungsgemäß nicht wesentlich und sind durch den induktiven Effekt der Alkylsubstituenten im Falle von 44 und 45 leicht bathochrom verschoben.

6.2 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Polymere

Die Abscheidung der Polymere erfolgt unter potentiostatischer Reaktionsführung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$. Die experimentellen Bedingungen sind in Kap. 10 beschrieben, bei Comonomer 45 wird jedoch abweichend die dreifache Monomerkonzentration eingesetzt und die doppelte Ladungsmenge an Polymer abgeschieden. Die cyclovoltammetrische Charakterisierung wird in einer monomerfreien Zelle durchgeführt. Im Falle von Polymer P44 treten zwei Redoxschritte bei 0,13 bzw. 0,40 V mit $E^{01} = 0,10$ V und $E^{02} = 0,38$ V auf, die annähernd den elektrochemischen Daten des unsubstituierten Quatermers 39 entsprechen ($E^{01} = 0,06$ V / $E_{\text{pa}} = 0,08$; $E^{02} = 0,40$ V / $E_{\text{pa}} = 0,42$ V). Auffällig ist der deutliche Rückgang des anodischen Peakstromes vom 1. bis 4. Scan im Multisweepexperiment, wobei ein leichter kathodischer Drift des E_{pa}^1 zu erkennen ist, der auf Strukturrelaxationseffekte^[26] zurückzuführen ist. Der im reduktiven Bereich zurückgehende Peakstrom in den ersten Potentialdurchläufen bei ca. -0,8 V wird durch die Reduktion der bei der Nachpolymerisation freiwerdenden Protonen hervorgerufen. Insgesamt tritt nach dem 4. Scan kein weiterer Verlust der Redoxkapazität auf und das Polymer P44 erweist sich als durchaus stabil im Langzeitexperiment.

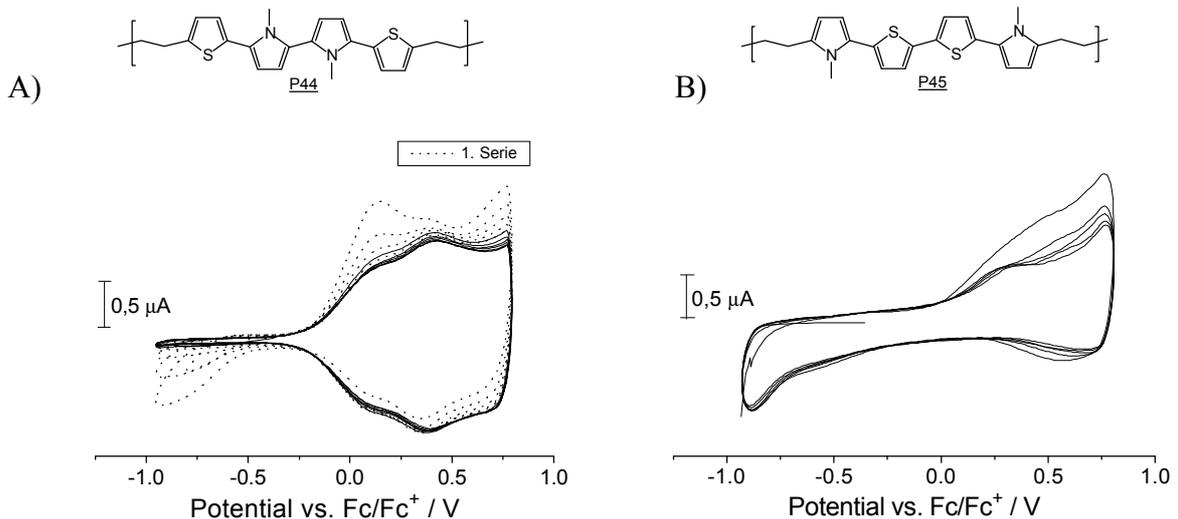


Abb. 69: Cyclovoltammogramme der Copolymere, potentiostatische Polymerisation, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$, A) $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, B) $Q = 66 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$

Beim Polymer P45 liegt das Oxidationspotential mit $E_{\text{pa}} = 0,31$ V verhältnismäßig höher. Auffällig ist der reduktive Strom bei ca. 0,8 V und die ungewöhnliche Form des Cyclovoltammogramms im kathodischen Bereich.

Weitere Messungen unter Variation von Reduktionszeit und -potential lassen darauf schließen, daß eine Anreicherung von hochdotierten, höheren Oligomeren an der Elektrode erfolgt, die nur schwer zu reduzieren sind.

6.3 Präparative elektrochemische Polymerisation

Die galvanostatische ($I = 4 \text{ mA}$) oder potentiostatische Polymerisation ($U = 1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) von 44 führt zu dünnen, extrem glatten, homogenen, schwarz glänzenden Filmen mit überraschend hoher Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Die Polymerisation von Comonomer 45 liefert hingegen, ähnlich der Filmabscheidung an Mikroelektroden im cyclovoltammetrischen Experiment, nur einem dünnen Polymerbelag auf der Elektrode. Auch nach mehrfacher Wiederholung des Experiments unter Variation von Monomerkonzentration, Stromdichte und Abscheidungspotential kann nicht ausreichend Material für eine Leitfähigkeitsbestimmung erhalten werden.

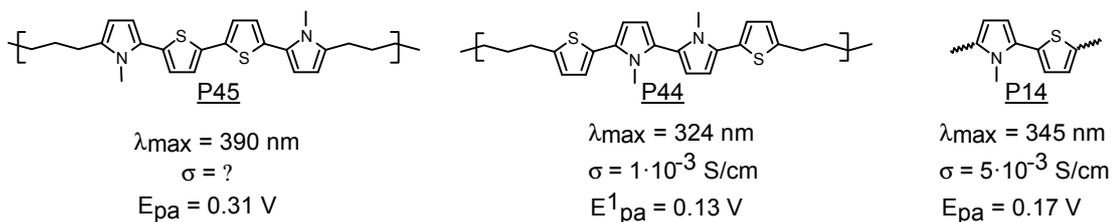


Abb. 70: Vergleich der Polymereigenschaften (Bedingungen: CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$, $c_{\text{oligomer}} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Pt-Elektroden ($A = 3.1 \text{ cm}^2$), ITO-Elektroden zur spektroskopischen Untersuchung)

Die Polymerisation auf ITO-Elektroden zur Untersuchung der optischen Eigenschaften gelingt hingegen in beiden Fällen. Der Vergleich der Absorptionsmaxima der elektrochemisch reduzierten Polymere mit den korrespondierenden Quaterneren 34 und 39 zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Bedingt durch den induktiven Effekt der Alkylgruppen sind diese im Fall von Polymer P44 um 4 nm bathochrom verschoben. Die Ergebnisse zeigen, daß bezüglich der Absorption der Polymerfilme im Vergleich zur Absorption der Quaternere in Lösung keine signifikanten Unterschiede resultieren und so eine Vergleichbarkeit der Daten gewährleistet ist. Geht man davon aus, daß beim Emissionsverhalten ein ähnlicher Trend vorliegt, so können durch geeignete Wahl der Monomerstruktur die optischen Eigenschaften

der Polymere gezielt eingestellt und vorherbestimmt werden. Eine Farbabstimmung kann z.B. durch Variation der HOMO-LUMO-Lücke der konjugierten Einheit erreicht werden. Dieser Punkt erscheint wichtig, beispielsweise bei der Herstellung von LED's mittels Blockcopolymeren, die isolierte Chromophore tragen. Neben dem Mischen eines Fluoreszenzfarbstoffes mit einer inerten Polymermatrix bietet gerade die kovalente Anbindung eines lumineszierenden Chromophors an ein Polymer eine interessante Alternative zum Design polymerer elektrolumineszierender Materialien, wobei die Farbe z.B. durch Änderung der Konjugationslänge bestimmt wird^[27].

Zur Untersuchung der Löslichkeit der Polymere werden diese nach Reduktion mit 25 %iger Ammoniaklösung mehrere Tage in THF, Aceton oder Acetonitril gerührt. In allen Fällen können mittels Dünnschichtchromatographie lösliche Bestandteile nachgewiesen werden. Polymer P44 ist nach fünftägigem Rühren in Acetonitril zu 30 % löslich. Die GPC-Analyse belegt, daß es sich hierbei hauptsächlich um dimere bis tetramere Einheiten handelt.

Der Dotierungsgrad wird anhand der Gewichtsabnahme der reduzierten Polymere bestimmt und beträgt beim P44 ca. 0,85 - 0,90 PF₆⁻-Anionen pro Monomereinheit. Vergleichbare Werte von 0,25 - 0,33 Anionen pro Ring werden bei der Dotierung von Poly(pyrrol) mit dem gleichen Anion gefunden^[28].

Der Vergleich der Leitfähigkeit von P44 mit Poly(thienylpyrrol) P14 oder den Poly(1-alkylpyrrol)en, die ebenfalls Leitfähigkeiten im Bereich von 10⁻⁴ bis 10⁻³·S·cm⁻¹ aufweisen^[29], belegt den für ein Polymer mit einer effektiven Konjugationslänge (EMKL) von nur 4 Heteroaromaten unerwartet hohen Wert. Andererseits zeigt der Vergleich ebenfalls, daß die EMKL in den oben genannten konjugierten Polymeren nicht wesentlich größer sein wird. Zur Gewährleistung einer hohen Leitfähigkeit ist eine lange konjugierte Polymerkette nicht zwingend notwendig. Wegner et al.^[30] belegten dieses an niedermolekularen Radikalkationensalzen. Anhand von Poly(thiophen)en, die chemisch mittels Grignard-Kupplung synthetisiert wurden, konnte gezeigt werden, daß auch relativ kurze Oligomerketten zum Teil vergleichsweise hohe Leitfähigkeiten von 10⁻² bis 0,5 S·cm⁻¹ aufweisen^[31].

Dies setzt jedoch im Fall von P44 eine sehr geordnete Struktur voraus, da der Ladungstransport bzw. die Mobilität der Ladungsträger entlang der Kette durch den C3-Spacer eingeschränkt und nur der Hüpfmechanismus zwischen den Polymerketten, einzelnen Agglomeraten oder Kristalliten als dominierender Ladungstransport möglich ist.

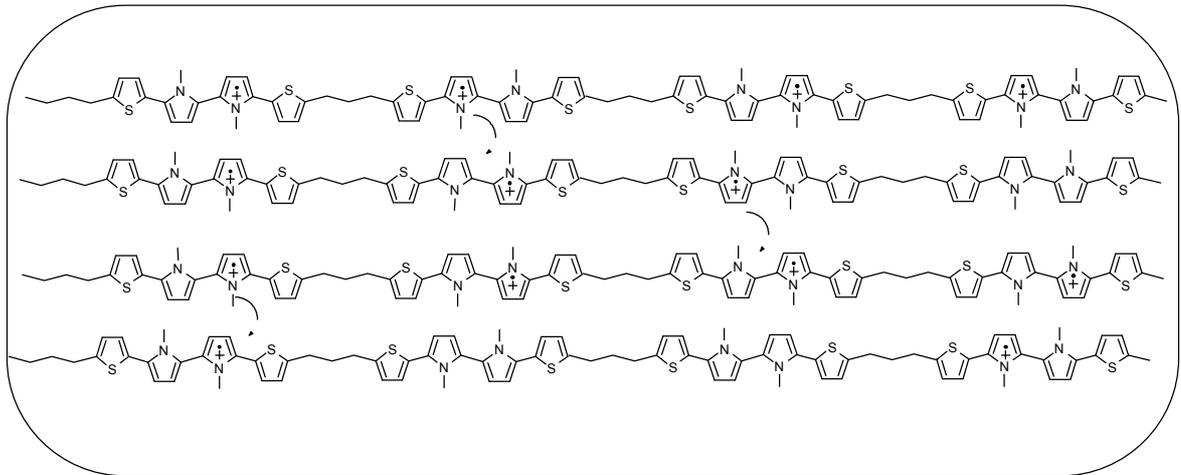


Abb. 71: Idealisierter Polymerausschnitt und Mechanismus des Ladungstransportes (Gegenanionen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet)

Die Filmeigenschaften von P44 deuten somit auf eine nahezu ideale bzw. wenig verzweigte oder vernetzte Polymerstruktur hin, die sich mit der in Abbildung 71 gezeigten idealisierten Struktur in Einklang bringen lassen. Die hohe Ladungsbeweglichkeit muß auf einer wohldefinierten Anordnung der Quaternere in dicht gepackten Strukturen beruhen. Ein wichtiger Punkt hierbei ist, daß die Reaktivität der Kettenenden im Gegensatz zur Verwendung konjugierter Oligomere während der Polymerisation unverändert bleibt. Bei konjugierten Systemen nimmt die Reaktivität der α -Positionen mit wachsender Kette ständig zu Gunsten der β -Positionen ab. Weiterhin wird das Verhältnis von α - zu β -Positionen immer kleiner, so daß Fehlverknüpfungen und Verzweigungen wahrscheinlicher werden. Als Konsequenz der unveränderten Reaktivität der Kettenenden sollten einerseits eine definierte reguläre Struktur und andererseits auch höhere Molmassen resultieren.

Der Einfluß von Kettenlänge, Konformation und Regularität auf Kristallinität und Morphologie der Polymere sowie den dadurch mitbestimmten Ladungstransport ist noch nicht hinreichend verstanden worden bzw. wird zur Zeit intensiv untersucht. Heinze et al.^[32] konnte mittels in-situ Leitfähigkeitsmessungen an Oligo- und Poly(phenylen)en einen Einfluß von Kettenlänge und chemischen Defekten auf die elektrische Leitfähigkeit zeigen.

Mittels FTIR-Spektroskopie können Informationen über die Stereoregularität der Polymere, die ebenso wie die Morphologie von entscheidender Bedeutung für den Ladungstransport zwischen den Polymerketten sind, gewonnen werden.

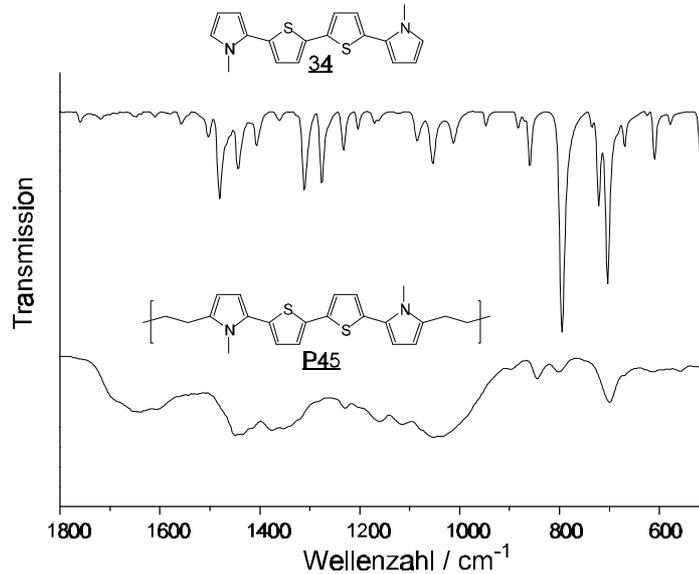


Abb. 72: FTIR-Spektren von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **34** (oben) und Polymer **P45** (chemisch reduziert)

Der Vergleich des Spektrums des reduzierten Polymers **P45** in Abb. 72 mit 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **34**, als Ausschnitt für die aromatische Wiederholungseinheit, gibt einen Einblick in die Stereoselektivität der elektrochemischen Polymerisation. Typisch sind die für leitfähige Polymere sehr breiten Banden. Hinweise auf Überoxidationen, sp^3 -Defekte bzw. Carbonylbanden sind nicht unmittelbar festzustellen, lediglich bei 1640 cm^{-1} tritt eine neue breite Bande auf, die nicht zugeordnet werden kann. Im "Fingerprint"-Bereich, der das Substitutionsmuster der Heteroaromaten wiedergibt, finden sich die intensitätsstarken Monomerbanden bei 701 und 800 cm^{-1} wieder, die charakteristisch für α -verknüpfte Thiophene und Pyrrole sind. Ein weiterer Beleg für eine definierte, weitestgehend all- α -verknüpfte Struktur im Polymer ist das Verschwinden der Bande vom Monomer bei 725 cm^{-1} , die der C-H-Deformationsschwingung N-monosubstituierter Pyrrole entspricht^[33].

Neben der Stereoregularität der Polymere wird zur Zeit ebenso der Einfluß von Kristallinität und Kettenlänge auf den Ladungstransport diskutiert. Pearson et al.^[34] konnten anhand von Poly(3-octylthiophen)-Filmen einen linearen Anstieg der Leitfähigkeit mit gleichzeitig zunehmendem Kristallinitätsgrad der Polymere zeigen. Zentrale Bedeutung für den Ladungstransport zwischen den Ketten kommt der Ordnung im Polymer zu. Ein hoher

kristalliner Anteil erleichtert den Transport durch den Hüpfmechanismus, während die Kettenlänge der Polymere keinen offensichtlichen Effekt zeigt^[32].

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften gibt einerseits Auskunft über die Stabilität und erlaubt andererseits Rückschlüsse auf Aufbau und Morphologie der Polymere zu ziehen.

Exemplarisch wird an dieser Stelle das thermische Verhalten vom Copolymer P44 diskutiert.

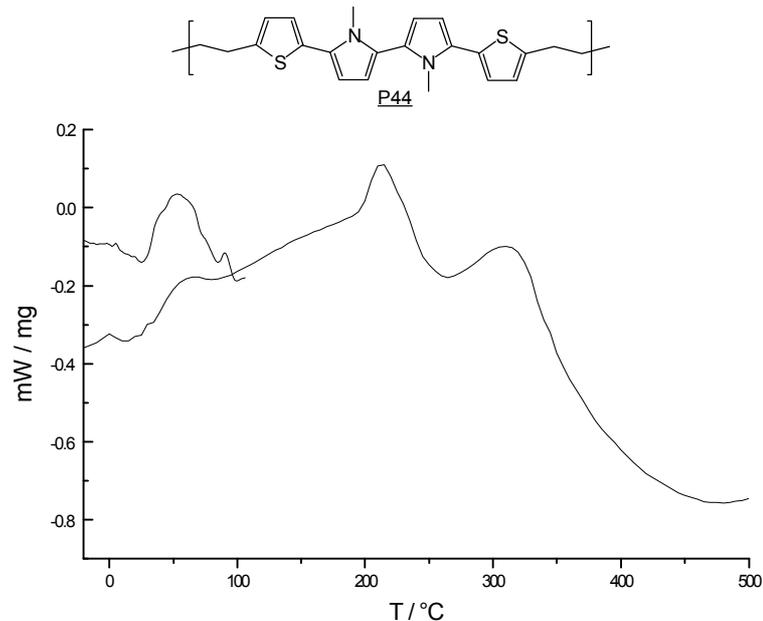


Abb. 73: DSC-Untersuchung von P44, 1. Aufheizen bis 120°C mit 10°C/min, geregelte Abkühlung auf -100°C, 2. Aufheizen bis 500°C mit 10°C/min, Messung mit N₂

Beim ersten Aufheizen unter N₂ mit einer Heizrate von 10°C/min tritt bei 54°C ein breiter Schmelzpeak auf, der nach definiertem Abkühlen beim zweiten Aufheizen als Glasstufe wiederzufinden ist, gefolgt von zwei weiteren endothermen Peaks bei 213°C und 311°C. Das Auftreten verschiedener Schmelzpunkte bzw. -bereiche kann durch die zu erwartende Molmassenverteilung und das Vorhandensein unterschiedlicher Polymerphasen erklärt werden. Bei ca. 350°C erfolgt anschließend ein starker exothermer Abfall der Kurve. Wird die Messung bei sonst analogen Bedingungen unter Luft durchgeführt, so tritt dieser Effekt schon wesentlich früher bei ca. 250°C ein. Daraus kann gefolgert werden, daß hier sauerstoffkatalysierte exotherme Reaktionen, beispielsweise Nachpolymerisationen, Vernetzungen oder aber die Zersetzung der PF₆⁻-Anionen einsetzen. Die Alterung von leitfähigen Polymeren sowie thermisch induziertes "dedoping" wurden von einigen Arbeitsgruppen mittels XPS, XANES und FTIR-Spektroskopie untersucht^[35]. Winter et al.^[36] konnten anhand von Untersuchungen an Poly(3,4-ethylendioxythiophen) P21 zeigen, daß bei der Alterung des mit

FeCl₃-dotierten Polymers bei 150°C einerseits Zersetzung der Anionen und andererseits Oxidationen der Polymerkette am Thiophen-Schwefel eintritt.

Bei der thermogravimetrischen Analyse von P44 unter N₂ mit einer Heizrate von 20°C/min erfolgt bis 97°C ein Masseverlust von 4 %, bei 255°C 9%, bei 381°C weitere 7 % und im Bereich 381 bis 750°C ein Verlust von 19 %, so daß nach der Messung 62 % des Polymers als Rückstand verbleiben. Insgesamt ist somit ein mit steigender Temperatur zunehmender allmählicher Abbau des Polymers, bzw. die Zersetzung des Dotierungsmittels zu beobachten. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit Untersuchungen von Parraka et al.^[37] an chemisch synthetisiertem Poly(quaterthienyl-1-dodecylpyrrol) mit einer mittleren Molmasse von ca. 10000 g·mol⁻¹, das ähnliche thermische Stabilitäten mit einem Masseverlust von 20 % bei 450°C aufweist.

Die DSC-Untersuchungen beider Copolymere deuten auf das Vorhandensein kristalliner Bereiche hin. Röntgendiffraktions-Messungen von Copolymer P44 wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

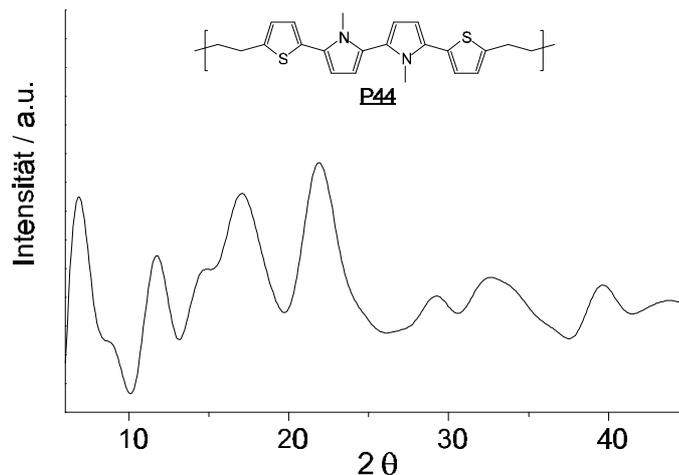


Abb. 74: Ergebnis der Röntgendiffraktometrie (Pulveraufnahme)

Poly(thiophen)e und Poly(pyrrol)e sind weitestgehend amorpher Natur und zeigen nur partielle Kristallinität, die durch Tempern gesteigert werden kann. Chemisch synthetisierte Poly(3-alkylthiophen)e zeigen eine Abhängigkeit der Kristallinität von der Molmasse und der Dotierung^[38]. Bei den neutralen Polymeren steigt der Kristallinitätsgrad mit abnehmender Molmasse auf bis zu 25 %, wobei die dotierten Polymere um je 20 bis 40 % verringerte Werte zeigen. Die Auswertung erfolgte durch Integration der Flächen der kristallinen und des amorphen Peaks im Röntgen-Pulverdiagramm.

Die Röntgendiffraktions-Messung des dotierten Copolymers P44 (Abb. 74) zeigt scharfe Peaks bei 7, 12, 17 und 22°, wobei der für den amorphen Anteil typisch breite Peak im Bereich von 20 bis 30° nicht zu beobachten ist.

Anhand der Ergebnisse kann zwar eine orthorhombische Einheitszelle abgeleitet werden, die planare Polymerketten mit einer transoiden Konformation der aromatischen Ringe impliziert^[39], eine genaue Strukturzuordnung ist jedoch anhand der gefundenen Reflexe aufgrund fehlender Vergleichsdaten zu ungenau.

Die Lage der Bragg-Reflexe stimmen jedoch qualitativ mit der für Poly(thiophen)e und Poly(pyrrol)e typischen Region von $2\theta = 10 - 30^\circ$ überein^[38, 39]. Für partiell kristallines, mit Triflat-Anionen dotiertes Poly(3-methylthiophen) wurde anhand von XRD- (Pulver-Röntgenaufnahmen) und TEM-Untersuchungen eine helikale Struktur vorgeschlagen, die eine cisoide Anordnung voraussetzt^[40]. Hinweise für diese Tertiärstruktur wurden anhand von STM-Experimenten auch bei Poly(pyrrol)^[41] gefunden.

Einen besseren Einblick in die mögliche bzw. wahrscheinliche Polymerstruktur, zumindest der neutralen Polymere, gewähren Röntgenstrukturanalysen von entsprechenden oligomeren Modellverbindungen.

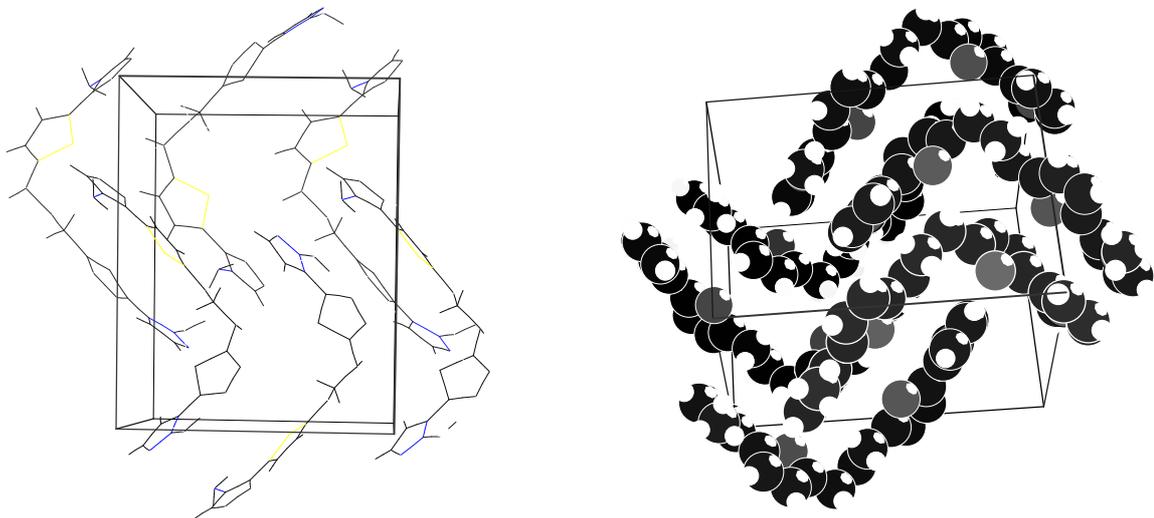


Abb. 75: Kristallstruktur von 1,3-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)propan 44 als Modell für das korrespondierende Polymer, Ansicht entlang der a-Achse

In Abb. 75 ist die Kristallstruktur der Elementarzelle vom Comonomer 44 als Modell für das korrespondierende Copolymer P44 dargestellt. Aufgrund der Flexibilität des Moleküls durch den Alkylspacer sind im Vergleich zur starren, aromatischen Kette konjugierter Oligomere

jeweils eine äußere Thienylpyrrol-Einheit abwechselnd stark abgewinkelt, so daß eine alternierende Zick-Zack-Kette resultiert, die eine dichte Packung der Moleküle erlaubt. Die Ketten gegenüberliegender Moleküle sind gegeneinander versetzt, so daß die Methylgruppe am Pyrrolstickstoff jeweils über den CH₂-Gruppen des Spacers liegt, um so vermutlich intermolekulare Wechselwirkungen zu minimieren.

Die Dimerisierung der Monomerbausteine führt jedoch im Polymer P44 zu quatermeren Einheiten, wobei die α -Positionen mit Propylgruppen substituiert sind, so daß die Kristallstruktur von 5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol)-2,2'-bithiophen 40 ein geeigneteres Modell darstellen sollte.

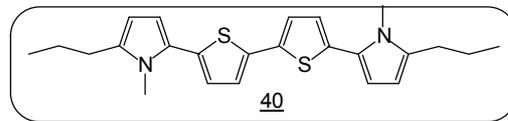


Abb. 76: 5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol)-2,2'-bithiophen 40 als Modellsystem für Heteroaryl/Propyl-Copolymere

Das "end-capped"-Oligomer 40 (Abb. 77) kristallisiert wie 44 in einer monoklinen Elementarzelle. Besonders auffällig ist die durch die Seitenketten induzierte erhöhte Ordnung im Kristall. Es resultiert eine gleichmäßige Schichtstruktur mit jeweils gleicher Orientierung der Heteroaromaten innerhalb der Schicht zueinander (vgl. Abb. 77 unten).

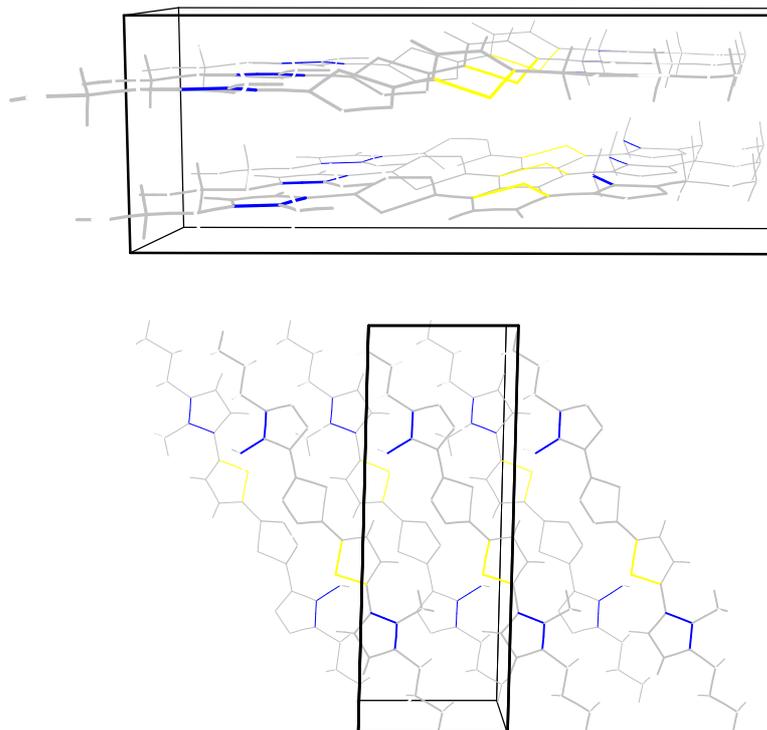


Abb. 77: Kristallstruktur von 5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 40, oben: Ansicht entlang der a-Achse, unten: Ansicht entlang der b-Achse

Die Moleküle sind in Schichten angeordnet, in denen die Einzelmoleküle mit einem Abstand von 4,9 Å (Abstand der Thiophenringe) aufeinander liegen (auf Lücke) und so eine dichte Packung erreichen. Aufgrund der Dipol-Dipol-Abstoßung der Schwefelatome und der Wechselwirkungen der Methylgruppen am Stickstoff sind die Moleküle innerhalb eines Stapels leicht seitlich entlang der Molekülachse verschoben.

Mit Hilfe dieses Strukturmodells kann so die auf S. 87 (Abb. 71) postulierte, idealisierte Polymerstruktur bestätigt werden, d.h. es ist ebenso beim Copolymer P44 mit einer definierten Schichtstruktur der Polymerketten zu rechnen, die wiederum mit den elektrochemischen Eigenschaften korreliert. Der Einbau von Alkylketten zwischen die Heteroaromaten erleichtert oder bewirkt eine Anordnung der konjugierten Blöcke mit erhöhter π - π -Wechselwirkung untereinander.

Die Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen von Koßmehl und Sinergersky^[42] an Polymeren, die aus kurzen aromatischen Blöcken (Aromat = Thiophen, Benzol, 1,3,4-Oxadiazol) und Alkylketten unterschiedlicher Länge aufgebaut wurden. Die Leitfähigkeiten der mit Iod dotierten Polymere lagen zwar nur im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-6} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, zeigten aber eine Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten. Die mit zunehmender Länge ansteigende Leitfähigkeit wurde mit einer erhöhten Ordnung aufgrund der flexibleren, längeren Ketten korreliert.

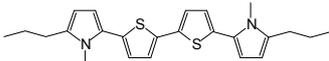
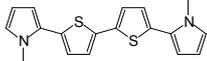
Zur Untersuchung des zum Copolymer P44 analogen Radikalkationensalzes, das die gleichen Strukturelemente aufweist bzw. zum Vergleich der Leitfähigkeiten kann eine chemische Dotierung mit einem starken Acceptor erfolgen. Als Oxidationsmittel bietet sich hier NOPF_6 an, da so das gleiche Gegenanion wie bei der elektrochemischen Dotierung resultiert und eine Vergleichbarkeit gewährleistet wird. Abgesehen von der Polymerisations-Methode hat gerade die Wahl des Dotierungsmittels entscheidenden Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften.

Neben den elektrochemischen Festkörpereigenschaften ist besonders die kristallographische Untersuchung eines niedermolekularen Radikalkationensalzes von Interesse, da auf diesem Weg ein "perfektes" Modell für das entsprechende dotierte Polymer erhalten werden kann. Die Vorgehensweise bei der chemischen Dotierung bzw. Oxidation mit NOPF_6 ist von Ferraris und Skiles^[44] beschrieben worden. Die angestrebte Strukturuntersuchung des Radikalkationensalzes vom "end-capped"-Oligomer 40 gelingt nicht, da keine ausreichend großen und stabilen Einkristalle gezüchtet werden können.

Bezüglich der ermittelten Leitfähigkeiten (Tab. 11) ist anzumerken, daß diese bei der Dotierung oder chemischen Oxidation mit NOPF_6 im Vergleich zum elektrochemischen Verfahren generell niedriger ausfallen^[43].

Der Dotierungsgrad der Polymere bzw. des Radikalkationensalzes R40 wird, unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes, anhand der Gewichtszunahme berechnet. Mit Ausnahme von R40 erfolgt eine unerwartet hohe Dotierung von 0,5 PF_6^- -Anionen pro aromatischem Ring, die gegenüber der elektrochemischen Dotierung im Falle vom Polymer P44 genau doppelt so hoch ausfällt.

Tab. 11: Vergleich der Leitfähigkeiten der chemisch dotierten^a Oligomere

Oligomer	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^b	Dotierungsgrad ^c
 <u>44</u>	$7 \cdot 10^{-5}$	0,5
 <u>40</u>	$3 \cdot 10^{-4}$	0,25
 <u>34</u>	$4 \cdot 10^{-3}$	0,5

^a Oxidation mit NOPF_6 in abs. CH_2Cl_2

^b Leitfähigkeit an Preßlingen ermittelt

^c Dotierungsgrad anhand der Massenzunahme (qualitativer Vergleich), Angabe pro aromatischem Ring

Interessanterweise unterscheiden sich die Leitfähigkeiten von Polymer P44 und Radikalkationensalz R40 um ca. eine halbe Größenordnung, obwohl in beiden Fällen eine definierte Konjugationslänge von 4 Ringen vorliegt. Vermutlich bewirkt hier, wie schon zuvor eingehend diskutiert, die Kristallinität und Ordnung, die im Falle von R40 erhöht sein sollte, bezüglich der π - π -Interaktionen der Ketten eine verbesserte Ladungsträgermobilität. Allerdings darf der Einfluß des unterschiedlichen Dotierungsgrades nicht außer Acht gelassen werden.

Das zu R40 analoge konjugierte Polymer P34 zeigt mit $4 \cdot 10^{-3} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in der Reihe die höchste Leitfähigkeit. Ferraris und Skiles^[44] ermittelten ähnliche Leitfähigkeiten und Dotierungsgrade an chemisch polymerisierten bzw. mit PF_6^- dotierten gemischten Trimeren mit Thiophen als äußerem Ring und Pyrrol, 1-Methylpyrrol oder Furan als zentralem Baustein. Auffällig ist, daß zwischen den verschiedenen Poly(trimeren) keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Leitfähigkeit gefunden wurden. Selbst die Verwendung des sterisch anspruchsvollen

1-Methylpyrrols als zentralem Ring, der zur Abweichung von der Koplanarität der konjugierten Kette führt, bewirkte im Vergleich keinen negativen Einfluß auf die Polymereigenschaften.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei der chemischen Polymerisation mit starken Acceptoren wie NOPF_6 oder NOSbF_6 vermutlich Polymere mit nur kurzen effektiven mittleren Konjugationslängen resultieren und so der intermolekulare Ladungstransport zwischen den Ketten oder Kristalliten über den Hüpffmechanismus dominiert. In diesem Zusammenhang ist auch der oben beschriebene Unterschied der Leitfähigkeiten im Vergleich zur elektrochemischen Polymerisation zu sehen.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

- ◆ Die Polymerisation der Comonomere 44 und 45 führt zu einer neuen Gruppe leitfähiger, nicht-konjugierter Polymere aus alternierenden Alkylgruppen und gemischten Quatermeren auf Pyrrol- und Thiophen-Basis.
- ◆ Durch elektrochemische Polymerisation von 1,3-Bis(2-thienyl-(1-methylpyrrol-2-yl)-5-yl)propylen 44 resultiert ein teilkristallines Copolymer mit definierter, geordneter Struktur und vergleichsweise hoher Leitfähigkeit.
- ◆ Durch Variation der konjugierten Sequenz können die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Copolymere gezielt eingestellt werden.
- ◆ Durch Variation der Länge und der chemischen Natur der Spacergruppierung, sofern diese mit der Polymerisation kompatibel ist, können die Polymereigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und bestimmten Anforderungen (Schmelzbarkeit, Löslichkeit, Weichmachung, Verträglichkeit als Füllstoff) modifiziert werden.
- ◆ Aufgrund der besonderen elektronischen Architektur stellen die Copolymere interessante Materialien hinsichtlich der aktuellen Forschungsaktivitäten zum Studium des Ladungstransport-Mechanismus dar.
- ◆ Durch Einbau von Gruppen in die Alkylkette, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, können Wege zu selbstorganisierenden Strukturen^[45] eröffnet werden. Eine Stapelung in Schichten oder Lamellen und eine

Steuerung der Molekulanordnung sowie der Abstände und Ausrichtung π -gestapelter Oligomere sollten auf diesem Wege möglich sein.

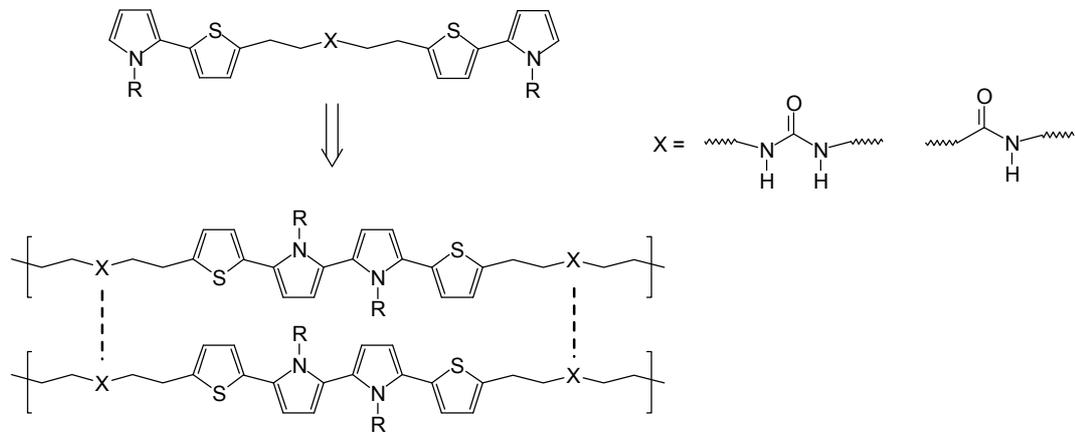


Abb. 78: Möglichkeiten zur Steuerung der Struktur und Molekulanordnung durch Selbstorganisation

- ◆ Neben den hervortretenden elektrochemischen Eigenschaften und der interessanten Kristallstruktur des "end-capped"-Derivats 40 kann die Leitfähigkeit durch Dotierung signifikant erhöht werden und ist im Zusammenhang mit der Verarbeitbarkeit leitfähiger Materialien zu sehen. In dieser Hinsicht dienen oligomere Modellsysteme als Materialien mit neuen Eigenschaften und die Möglichkeit der Beschichtung von Oberflächen, z.B durch Aufdampfen definierter Oligomere, gewinnt zunehmend an Interesse^[46].

7. Poly(thienylpyrrol)

Ein zentraler Punkt dieser Arbeit ist der Frage nachzugehen, inwieweit sich die Eigenschaften von Copolymeren gleicher Strukturelemente bei unterschiedlicher Ketten- bzw. Konjugationslänge im Monomer unterscheiden.

7.1 Vergleich der 1-methylsubstituierten Copolymere

Zum Studium des elektrochemischen Polymerisationsverhaltens werden die Comonomere und Modellsysteme cyclovoltammetrisch untersucht. Analog den Untersuchungen der Bis(1-alkylpyrrol-2-yl)bithiophene (vgl. 5.3.2) zeigen die Verbindungen **14** und **34** bei Scangeschwindigkeiten von 0,1 bis 100 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ein irreversibles Verhalten.

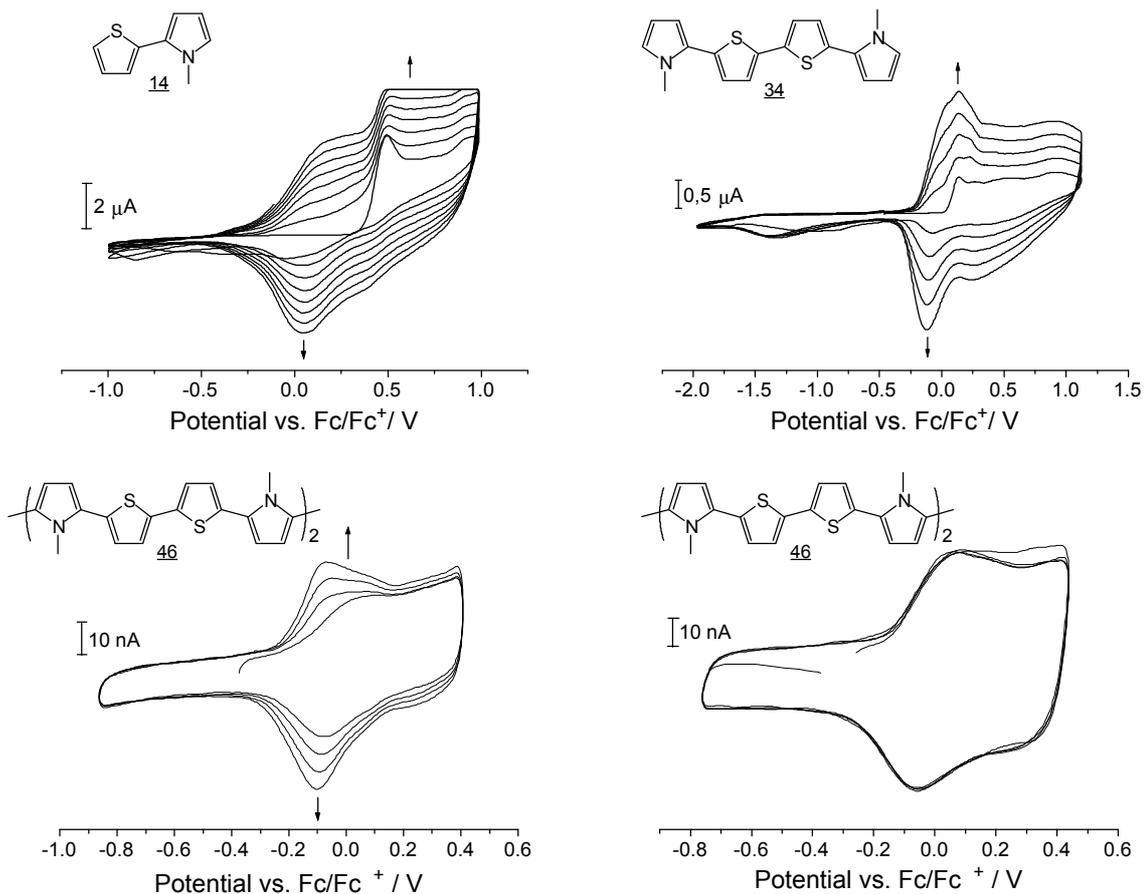


Abb. 78: Cyclovoltammetrische Untersuchungen, $[\text{Oligomer}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, CH_2Cl_2 , $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $T = -20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; rechts unten $\nu = 100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = -20^\circ\text{C}$

Das Filmwachstum ist besonders deutlich im Falle des Thienylpyrrols **14** durch die kontinuierliche Zunahme eines Redoxpaares nach dem 1. Scan bei ca. 0,1 V gekennzeichnet.

Die Reaktivität der Oligomere nimmt dabei mit zunehmender Ketten- und Konjugationslänge ab. Während Dimer 14 bei 0,48 V oxidiert wird, sinkt das Oxidationspotential beim Quatermer 34 auf 0,14 V. Das Oktamer 46, als Modellsystem für das korrespondierende Poly(bis(1-methylpyrrol-2-yl)bithiophen) P34, wird hingegen bereits bei $E_{pa} = 0,06$ V (Abb. 78 unten) oxidiert und zeigt aufgrund der ausgedehnten Konjugationslänge eine erhöhte Stabilität der Radikalkationen im cyclovoltammetrischen Experiment. Dennoch wird bei der Untersuchung mit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ Scangeschwindigkeit eine Wachstumscharakteristik und ein kathodischer Drift des Oxidationspotentials beobachtet. Adsorptionseffekte bzw. eine Anreicherung der elektroaktiven Spezies an der Elektrode verbunden mit einer Strukturrelaxation^[2] können als Ursache angenommen werden. Die durch die Oxidation hervorgerufene Planarisierung des konjugierten Segments erfolgt in diesem Fall langsamer als der Ladungstransport, so daß die Relaxation in die Ausgangskonformation ausbleibt. Als Folge dessen verläuft die erneute Oxidation des Oligomers bei niedrigerem Potential. Im Fast-Scan-Experiment (Abb. 78 rechts unten) wird mit $E^0 = 0,01$ V ein reversibles Verhalten beobachtet. Entgegen den cyclovoltammetrischen Ergebnissen bei den Oligomeren 39, 42 und dem "end-capped"-Derivat 40, die in zwei separierten Redoxschritten oxidiert bzw. reduziert werden, tritt hier nur ein Redoxschritt auf. Die kinetische Analyse und Peakseparation von 118 mV sprechen für einen Zweielektronentransfer, ein Phänomen, das bei einigen TTF-Derivaten mit ausgedehntem π -System und länger-kettigen Oligomeren beobachtet^[47] und durch die effektivere Delokalisierung der positiven Ladung bei gleichzeitig reduzierter Coulomb-Wechselwirkung der dikationischen Spezies hervorgerufen wird.

Die potentiostatische Polymerisation der Comonomere 14 und 34 unter identischen Bedingungen führt sowohl an Mikroelektroden als auch im präparativen Experiment zu Copolymeren mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften, so differieren die Leitfähigkeiten um ca. 3 Größenordnungen und der Unterschied der Absorptionsmaxima $\Delta \lambda_{\text{max}}$ beträgt 71 nm ($\Delta E_g = 0,61$ eV).

Auch bei den Filmeigenschaften können, rein qualitativ verglichen, Hinweise auf eine unterschiedliche Morphologie und Tertiärstruktur der Polymere erhalten werden. Während die Abscheidung von P14 an Platin-Elektroden in Form rauher, inhomogener Filme erfolgt, kristallisiert P34 unter analogen Bedingungen als homogenes Pulver auf der Elektrode. Dieses Phänomen wird generell bei der Verwendung von Oligo(thiophen)en als Ausgangssubstanz für die elektrochemische Polymerisation beobachtet^[48].

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach den Ursachen bzw. dem physikalisch-chemischen Hintergrund für die dramatischen Unterschiede der Polymereigenschaften, da beide Copolymere die gleichen Strukturelemente aufweisen.

In Abbildung 79 und 80 sind die Eigenschaften der Polymere, Comonomere und Modellsysteme (Ergebnisse der Untersuchungen aus Kap. 5) sowie die Polymerisationsmechanismen miteinander verglichen.

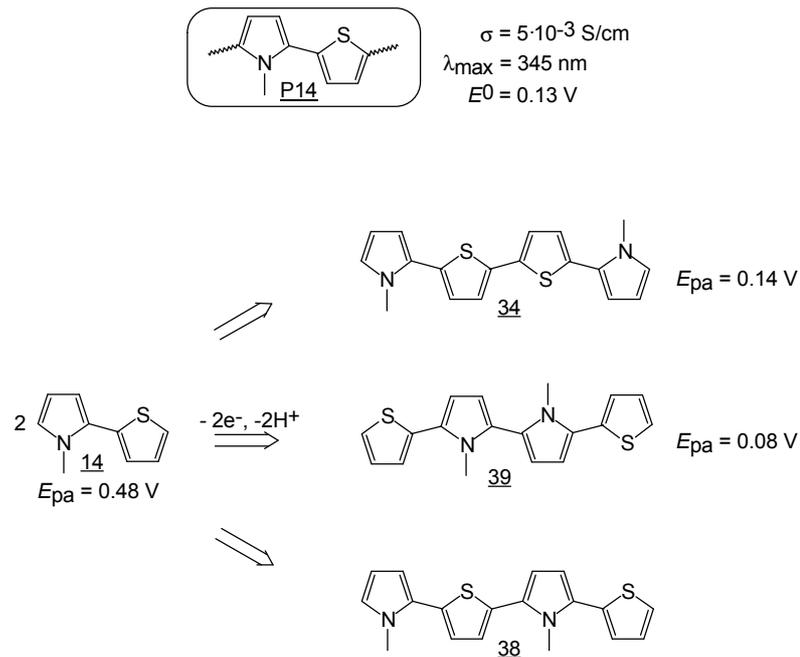


Abb. 79: Dimerisierungsprodukte bei der elektrochemischen Oxidation von 14

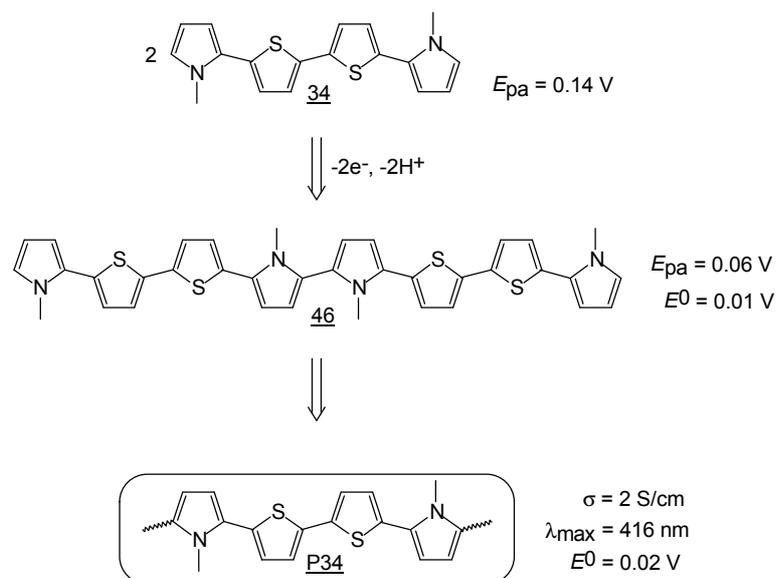


Abb. 80: Polymerisation zum Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P34

Zunächst wird auf den Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation des Thienylpyrrols 14 eingegangen. Aufgrund der beiden unterschiedlichen freien α -Positionen können im 1. Kupplungsschritt prinzipiell die in Abb. 79 dargestellten Quaternere⁸ gebildet werden.

Die Untersuchungen der beiden propylverbrückten Comonomere 44 und 45 (vgl. 6.1.1), bei denen im Gegensatz zum 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 jeweils eine der reaktiven α -Positionen bzw. der Thiophen- oder Pyrrolring blockiert ist, zeigen eine Differenz der Oxidationspotentiale von 0,13 V, wobei der Pyrrolring das höhere E_{pa} aufweist. Die Unterschiede in der Reaktivität sind somit nicht groß genug, als das nur eine der α -Positionen selektiv reagiert. Als Konsequenz folgt, daß alle drei möglichen Intermediate gebildet werden. Aufgrund der erhöhten Reaktivität des Pyrrolrings wird jedoch bevorzugt das Quatermer 39 mit zentraler Bipyrroleinheit als 1. Dimerisierungsprodukt auftreten, das wiederum eine verminderte Reaktivität bzw. erhöhte Stabilität der Radikalkationen aufweist, wobei die positive Ladung eher am Pyrrolstickstoff lokalisiert ist. Vernetzungen oder Fehlverknüpfungen über die β -Positionen sind somit auch aufgrund des hohen Oxidationspotentials des Monomers 14 wahrscheinlich. Die Differenz der Oxidationspotentiale der Intermediate und Comonomer 14 beträgt immerhin 0,34 bis 0,4 V, so daß insgesamt keine Selektivität bezüglich der elektrochemischen Polymerisation zu erwarten ist. Da die Bildung aller drei Dimerisierungsprodukte und weiterhin auch die Kupplung mit Monomer 14 erfolgt, resultiert ein rein statistisches Copolymer ohne definierte Verknüpfung, mit erhöhter Konzentration an Defekten und limitierter EMKL.

Die elektrochemische Polymerisation von 34 (Abb. 80) als symmetrisches Comonomer führt im ersten Kupplungsschritt nach Dimerisierung zum Oktamer 46. Im Gegensatz zur oben beschriebenen Variante ist hier die Differenz der Oxidationspotentiale nur sehr gering, und es resultiert ein selektives, definiertes Kettenwachstum, das zu einem streng alternierendem Copolymer führt.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der potentiostatisch an Mikroelektroden abgeschiedenen Copolymere (s. Abb. 81) belegen die unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen und resultierenden makroskopischen Eigenschaften.

⁸ Die Synthese und Charakterisierung von 38 gelang nicht, doch sollten die Eigenschaften aufgrund der Erfahrungen mit den anderen Oligomeren zwischen denen von 34 und 39 einzuordnen sein.

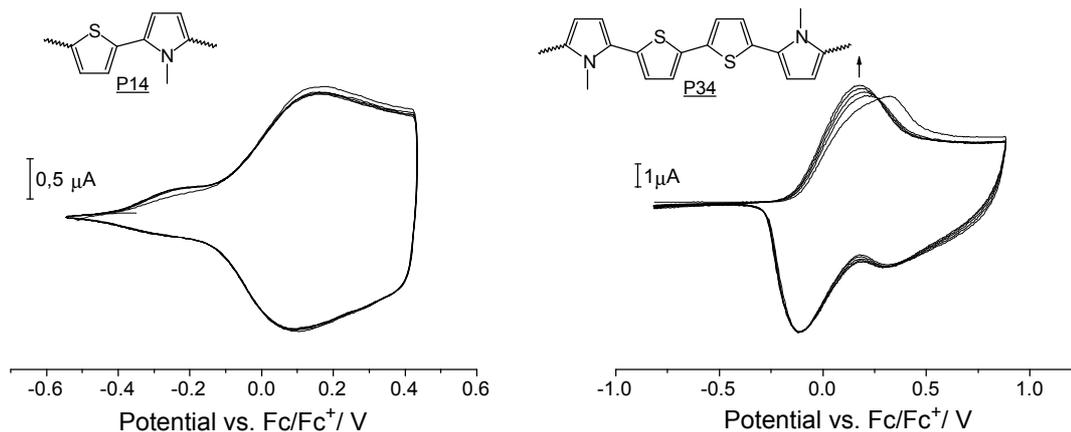


Abb. 81: Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Copolymere: links Poly(thienylpyrrol) P14 $E^0 = 0.13$ V, rechts Poly(quatermer) P34 $E^0 = 0.02$ V

Während sich die Oxidationspotentiale aufgrund gleicher Struktureinheiten nur wenig unterscheiden, zeigt hingegen der Kurvenverlauf der Cyclovoltammogramme ein völlig anderes Bild. So deuten die ausgeprägteren, schärferen Peaks des Polymers P34 im Vergleich zu den sehr breiten, durch Inhomogenitäten im Film hervorgerufenen, Redoxwellen des Poly(2-(1-methylpyrrol-2-yl)thiophen)s P14 auf eine enge Kettenlängenverteilung und definierte Konjugationssegmente im Polymerfilm hin. Der Vergleich der Redoxpotentiale stützt die Annahme einer wesentlich größeren effektiven mittleren Konjugationslänge im Fall des Poly(quatermer)s.

Weitere Informationen über die Stereoregularität bzw. Stereoselektivität der Polymerisation können durch Vergleich der FTIR-Spektren der dotierten Polymere mit Bis(1-methylpyrrol-2-yl)bithiophen 34 erhalten werden.

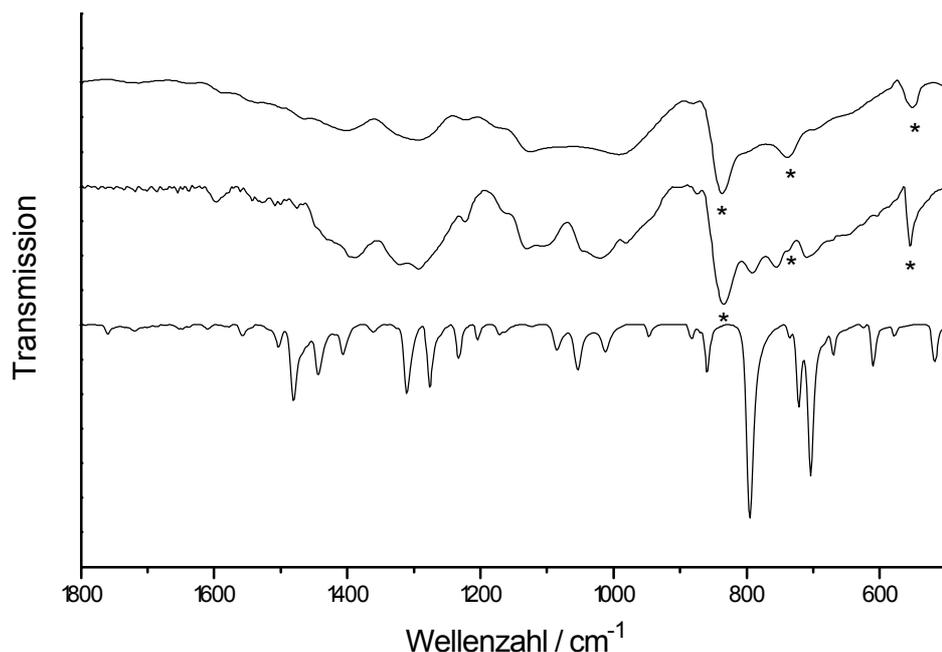


Abb. 82: FTIR-Spektren von Bis(1-methylpyrrol-2-yl)bithiophen 34 (unten), Poly(bis(1-methylpyrrol-2-yl)bithiophen) P34 (mitte), Poly(1-methylpyrrol-2-yl)thiophen) P14 (oben)

Die mit einem Stern gekennzeichneten Banden können dem Dotierungsmittel zugeordnet werden. Hinweise auf Carbonylfunktionen oder sp^3 -Defekte, die durch anodische Überoxidation bzw. durch Reaktion mit Wasser oder Sauerstoff entstehen, werden bei beiden Copolymeren nicht gefunden. Einen interessanten Einblick in die Polymerstruktur ergibt der Vergleich der Banden im "Fingerprint"-Bereich mit Quatermer 34. So finden sich im Spektrum von Copolymer P34 die intensitätsstarken Banden des Monomers bei ca. 790 und 700 cm^{-1} wieder, die charakteristisch für 2,5-verknüpfte Pyrrole und Thiophene sind. Während bei 755 cm^{-1} eine neue Bande auftaucht, die nicht eindeutig zugeordnet werden kann, verschwindet die Monomerbande der C-H-Deformationsschwingungen monosubstituierter Pyrrole bei 723 cm^{-1} im Polymer und deutet so auf eine definierte, reguläre, weitestgehend all- α -verknüpfte Struktur im Copolymer P34 hin. Das Poly(dimer) P14 zeigt hingegen ein sehr indifferenziertes Bild und abgesehen von den Dotierungsbanden kaum strukturierte Banden. In Übereinstimmung mit den mechanistischen Überlegungen und elektrochemischen Eigenschaften kann ein hoher Verzweigungsgrad bzw. Anteil an Fehlverknüpfungen im Falle des Poly(thienylpyrrol)s angenommen werden.

Entscheidende Bedeutung kommt der Frage nach der effektiven mittleren Konjugationslänge der Copolymere zu. Die Ausdehnung des konjugierten π -Systems (EMKL) ist der wichtigste strukturelle Parameter, der die elektronischen Eigenschaften wie die Größe der Bandlücke, die Leitfähigkeit oder die Elektroaktivität beeinflusst^[49]. Die EMKL unterscheidet sich meist

drastisch von der mittleren Konjugationslänge^[50] und kann anhand von elektrochemischen oder optischen Untersuchungen entsprechender oligomerer Modellsysteme abgeschätzt werden. Auftragung der Daten gegen die inverse Kettenlänge und Extrapolation auf unendliche Kettenlänge liefert die theoretischen Eigenschaften idealer Polymere.

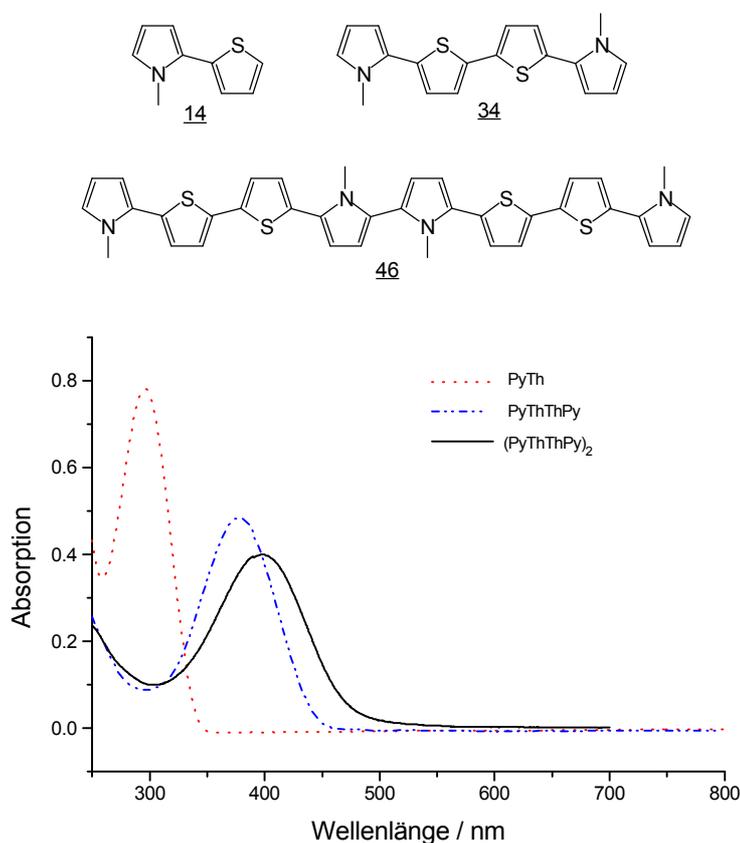


Abb. 83: UV/Vis-Untersuchung der Oligomere in CHCl₃

In Abbildung 83. sind die UV/Vis-Spektren von Dimer **14**, Quatermer **34** und Oktamer **46** dargestellt. Auffällig ist der deutliche Shift des Absorptionsmaximums vom Dimer zum Quatermer mit $\Delta \lambda_{\max} = 80$ nm, während das λ_{\max} des Oktamers trotz doppelter Konjugationslänge nur um weitere 21 nm bathochrom verschoben ist. Grund hierfür ist die sterisch anspruchsvolle (vgl. 5.3.5) zentrale 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol-Einheit, die für eine zunehmende Verdrillung der Oligomerkette sorgt.

Auftragung der Daten gegen die inverse Kettenlänge ergibt erwartungsgemäß einen linearen Zusammenhang. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß im Vergleich zur analogen Vorgehensweise bei den Homooligomeren hier ein weitaus größerer Fehler (s. 5.2.1) resultiert, der sich auch im Korrelationskoeffizient von $R = 0,992$ äußert, da unterschiedliche Monomerbausteine miteinander verknüpft sind und so der jeweils betrachtete

Strukturausschnitt nur eine Näherung darstellt. Die Synthese weiterer höherer Oligomere, beispielsweise eines gemischten Sexidecimers, ist jedoch aufgrund präparativer Schwierigkeiten und stark abnehmender Löslichkeit nicht realisierbar.

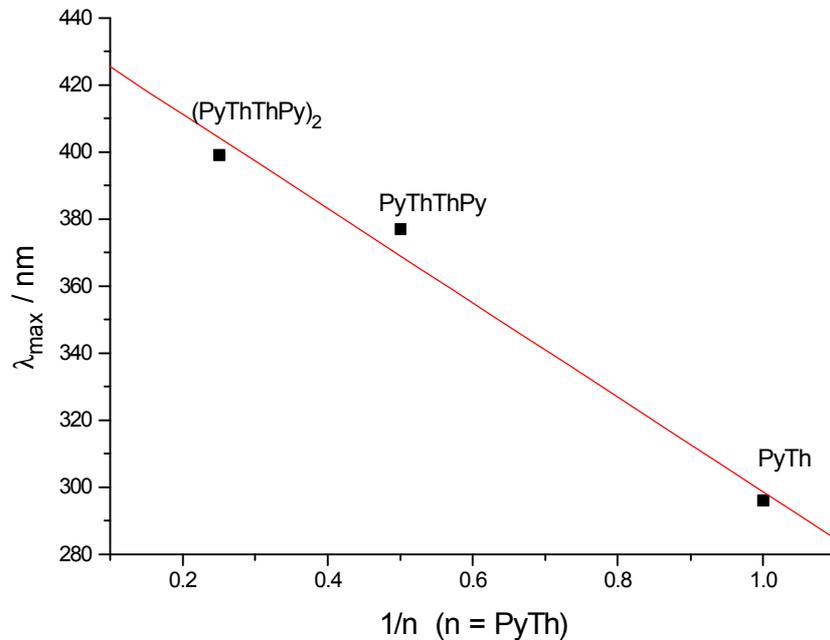
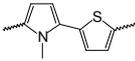
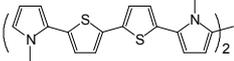
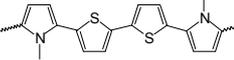


Abb. 84: Auftragung von λ_{\max} der Oligomere gegen die "inverse Kettenlänge" ($R = 0.992$)

Extrapolation auf unendliche Kettenlänge ergibt für ein defektfreies, ideales Copolymer ein Absorptionsmaximum von $\lambda_{\max} \approx 430$ nm mit $E_g \approx 2.8$ eV. Anhand des experimentell ermittelten Absorptionsmaximums von 416 nm (P34) kann eine effektive mittlere Konjugationslänge von ca. 3 Monomereinheiten, d.h. 12 α,α -verknüpfte Ringe bestimmt werden. Für Poly(thiophen) wurde auf der Basis von Oligomer-Leitfähigkeiten^[51], IR-^[52] oder Raman-Untersuchungen^[53] eine EMKL von 6-12 ermittelt. Bäuerle^[22, 54] konnte anhand von "end-capped"-Oligo(thiophen)en aus den Absorptions- und Emissionsenergien eine mittlere konjugierte Kettenlänge von 10-11 und aus den erhaltenen Redoxpotentialen 5-10 α -verknüpften Thiopheneinheiten abschätzen. Untersuchungen der Oligo- und Poly(oligo(1-methylpyrrol)e)^[29] ergaben deutlich kürzere Konjugationspfade im Polymer von nur 4-5 korrekt α -gebundenen Ringen. Anhand der Absorptionsenergien kann somit für Copolymer P34 eine vergleichsweise große EMKL bestimmt werden, wenngleich die elektrochemischen Daten auf eine effektive Konjugation über ca. 8 Ringe hindeuten (s. Tab. 11).

Tab. 11: Eigenschaften der Copolymere und Vergleich mit Oktamer 46

Copolymer	E^0 / V^a	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$h\nu / \text{eV}$	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
 <u>P14</u>	0,13	345	3,59	$5 \cdot 10^3$
 <u>46</u>	0,01	399	3,11	-
 <u>P34</u>	0,02	416	2,98	2

^a alle Potentiale vs. Fc/Fc^+

Das Poly(dimer) P14 weist mit $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$ und $E_g = 3,59 \text{ eV}$ hingegen eine erheblich größere Energie der Bandlücke auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Copolymere mit isolierten quatermeren Einheiten bzw. der Vergleich der Leitfähigkeiten von P44 mit Poly(thienylpyrrol) P14 (s. Kap. 6.3) deuten ebenfalls auf eine wesentlich kürzere EMKL hin.

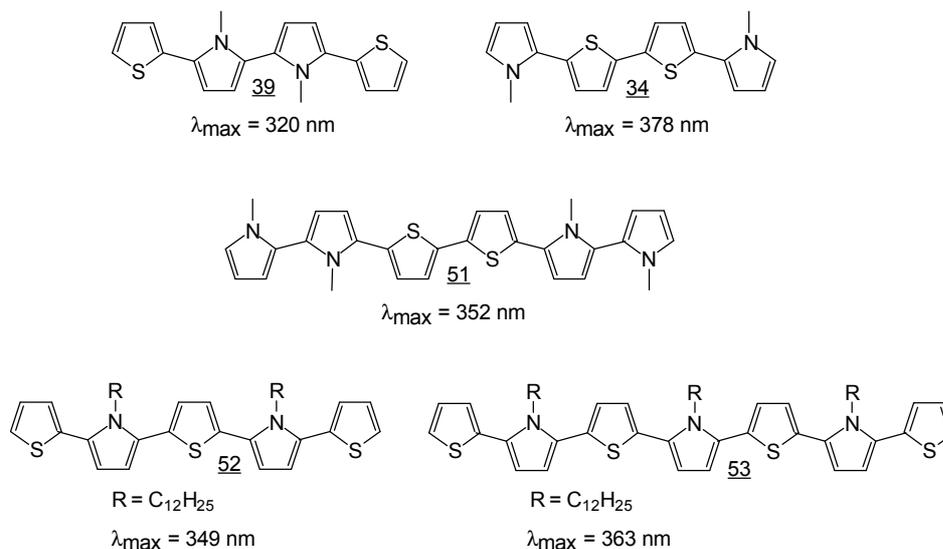


Abb.85: Oligomere Modellsysteme zum Vergleich mit Poly(thienylpyrrol) P14, Verbindung 52 und 53 wurden von Niziurski-Mann et al.^[55] untersucht

Anhand der Absorptionsmaxima verschiedener, alternierender, gemischter Oligomere (Abb. 85) kann eine effektive Konjugation über ca. 4-5 α -gebundene Ringe analog Poly(1-methylpyrrol) P2 abgeschätzt werden.

Die Redoxpotentiale der Copolymere liegen zwischen denen von Poly(thiophen) P16 ($E^0 \approx 0,3 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$)^[56] und Poly(1-methylpyrrol) P2 ($E^0 = -0,13 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$)^[57]. Dieser Punkt ist

insofern wichtig, da Poly(pyrrol)-Derivate im undotierten Zustand aufgrund des negativen Redoxpotentials in der Regel instabil und gute Reduktionsmittel sind. Im Gegensatz dazu ist Poly(thiophen) im dotierten Zustand ein schwaches Oxidationsmittel und in reduzierter Form an der Luft stabil. Durch die Copolymerisation können so die Stabilitäten der neutralen und dotierten Polymere erhöht und somit die nachteiligen Eigenschaften hinsichtlich praktischer Anwendungen, wie z.B. beim Einsatz in wiederaufladbaren Batterien überwunden werden.

Festzuhalten ist die im Vergleich zum Poly(thienylpyrrol) P14 bemerkenswert hohe Leitfähigkeit im Falle des Poly(bis(1-methylpyrrol-2-yl)bithiophen)s P34, die gleichzeitig die höchste Leitfähigkeit für ein Copolymer aus Thiophen- und 1-Alkylpyrrol-Bausteinen darstellt, die bislang publiziert wurde^[58]. Wie bereits zuvor erläutert, ist ein definiertes, einheitliches Kettenwachstum bei Verwendung symmetrischer längerkettiger Ausgangsverbindungen mit ausreichender relativer Reaktivität bei der elektrochemischen Polymerisation von Vorteil. Es stellt sich jedoch abschließend die Frage nach der Tertiärstruktur und Morphologie sowie den dadurch mitbestimmten Einfluß auf den Ladungstransport.

Da die entsprechenden Polymere im neutralen und dotierten Zustand aufgrund des steifen konjugierten Rückgrats unlöslich sind, können Strukturinformationen nur anhand oligomerer Modellverbindungen erhalten werden.

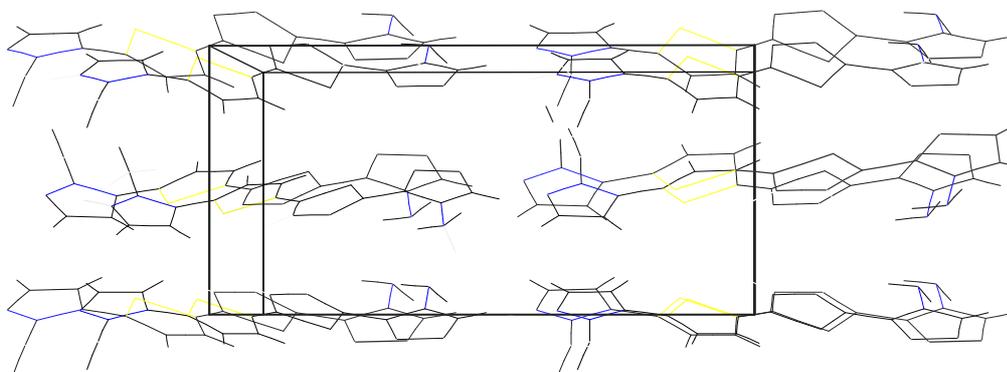


Abb. 86: Kristallstruktur von 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 als Modell für das korrespondierende Copolymer, Ansicht der Elementarzelle entlang der a-Achse

5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 kristallisiert wie das korrespondierende α, α' -propylsubstituierte Oligomer 40 in einer monoklinen Elementarzelle und bildet ebenso eine Schichtstruktur aus. Die Moleküle sind wiederum in Stapeln angeordnet, in denen die Einzelmoleküle deckungsgleich mit einem Abstand von 3,6 bis 3,8 Å aufeinander liegen. Eine ähnliche Anordnung der Moleküle im Kristall konnte Martina^[6] beim Pentapyrrol 57 anhand

von Röntgen-Pulveraufnahmen zeigen. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit Röntgenstrukturuntersuchungen von Sexithiophen 55^[59] und α -substituierten Oligo-(thiophen)en, so zeigt beispielsweise α,ω -Bis(triisopropylsilyl)sexithiophen^[60] eine völlig parallele Anordnung der Ketten bezüglich ihrer langen Molekülachse mit einem Abstand von 3,7 Å. Als Folge dessen resultiert eine wirkungsvolle Überlappung der π -Molekülorbitale. β -Alkylsubstituierte Oligothiophene zeigen hingegen aufgrund des erhöhten Platzbedarfs deutlich größere intermolekulare Abstände der Ketten. Bolognesi et al.^[61] ermittelten einen intermolekularen Abstand zwischen den Ketten bei Oligo(3-decylthiophen) von 7 Å, was zu einer schwachen elektronischen Kupplung führt.

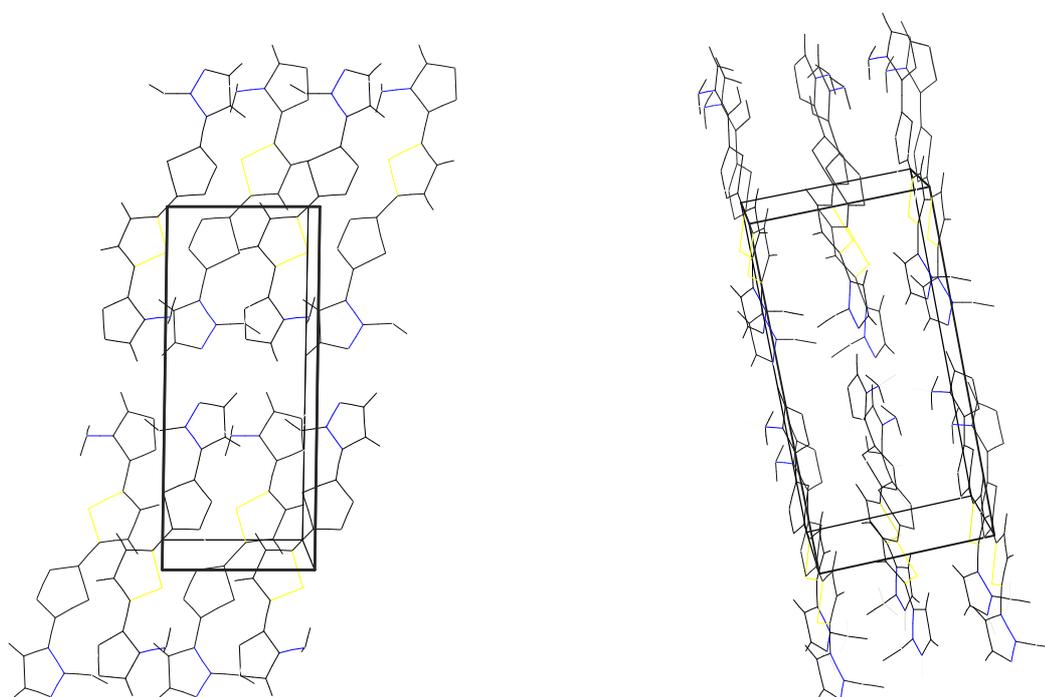


Abb. 87: Ansicht entlang der b-Achse, rechts: um 90° gedreht

Innerhalb einer Schicht betragen die intermolekularen Abstände der β -Pyrrol-Kohlenstoffatome 4,0 Å, die der Schwefelatome 4,4 Å und sind in beiden Fällen größer als die Summe der van der Waals-Radien (S-S: 3,35 Å). Zwischen zwei Schichten mit jeweils gleicher Orientierung der Moleküle liegt eine, bei dem die Moleküle bzw. die Methylgruppen am Stickstoff etwas aus der Ebene herausgedreht sind (Abb. 87, rechts), um Wechselwirkungen zu minimieren. Insgesamt resultiert als treibende Kraft eine dichte Packung um maximale π - π -Wechselwirkungen zu ermöglichen. Neben der Coplanarität des Systems sind gerade die intermolekularen Abstände für den Ladungstransport wichtig, wie besonders bei der Untersuchung der Polymere mit isolierten quatermeren Einheiten (s. 6.3) deutlich wurde. Die

kristallographischen Ergebnisse der Modellverbindung korrelieren mit den Polymereigenschaften. Abschließend ist festzuhalten, daß aufgrund der selektiven Polymerisation eine definierte Struktur mit vergleichsweise großer EMKL resultiert, die den Ladungstransport entlang der Ketten begünstigt und eine geordnete Struktur mit erhöhter π - π -Wechselwirkung zwischen den Ketten anzunehmen ist, die den Ladungstransport über den Hüpfmechanismus erleichtert.

7.2 Vergleich der 1-H-Pyrrol-Thiophen-Copolymere

Analog den Untersuchungen der methylsubstituierten Copolymere erfolgt der Vergleich der Polymere auf 1-H-Pyrrol- und Thiophen-Basis.

Das Poly(thienylpyrrol) P14 wurde als erstes elektrochemisch hergestelltes Pyrrol-Thiophen-Copolymer von Naitoh^[25, 62] charakterisiert und aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften von anderen Arbeitsgruppen hinsichtlich verschiedener Anwendungsmöglichkeiten untersucht^[63].

Die Leitfähigkeit von P14 ist im Vergleich zu den Homopolymeren bei gleichem Dotierungsmittel 10-30 mal höher^[25, 62]. Weiterhin weist P14 eine exzellente Langzeitstabilität auf und wurde für die Entwicklung miniaturisierter Sensoren für pH-Messungen und im Bereich der Bio-Sensorik zur Bestimmung von Glucose-Konzentrationen verwendet^[63]. Nauer et al.^[64] konstruierten auf Basis von Poly(thienylpyrrol) einen reversiblen Polymer-Schalter mit sehr schnellen Schaltzeiten.

Um eine entsprechende Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurden beide Copolymere unter analogen Bedingungen hergestellt und untersucht.

7.2.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Comonomere

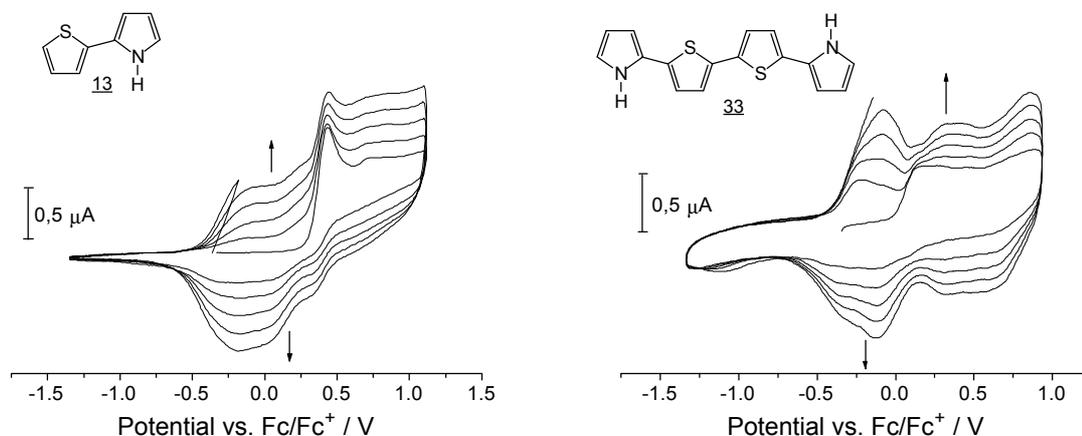


Abb. 88: Potentiodynamische Polymerisation der Comonomere, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Das elektrochemische Verhalten der Comonomere ähnelt den zuvor beschriebenen Oligomeren 14 und 34. In beiden Fällen wird im Multisweepexperiment ein irreversibles und reaktives Verhalten festgestellt, wobei das Oxidationspotential vom Dimer 13 mit $E_{\text{pa}} = 0,45 \text{ V}$ mit zunehmender Konjugationslänge bei gleichzeitig erhöhter Resonanzstabilisierung der Radikalkationen zum Quatermer 33 deutlich sinkt ($E_{\text{pa}} = 0,08 \text{ V}$).

Beim Thienylpyrrol 13 tritt nach dem 1. Scan bei ca. $-0,20 \text{ V}$ ein sehr breiter Oxidationspeak bzw. -bereich der entstehenden Oligomere und Polymere auf, während bei 33 (Abb. 88 rechts) der Peak der Kupplungsprodukte bei der potentiodynamischen Polymerisation mit zunehmender Zahl der Scans immer schärfer ausgebildet wird. Hier wird qualitativ die größere Uneinheitlichkeit bzw. mangelnde Selektivität bezüglich der Polymerisation des unsymmetrischen Dimers, das in Analogie zum methylsubstituierten Derivat 14 (s. 7.1) zu drei unterschiedlichen Intermediaten im 1. Kupplungsschritt führt, im Gegensatz zum Quatermer 33 deutlich.

7.2.2 Elektrochemische Untersuchung der Copolymere

In diesem Zusammenhang unterscheiden sich auch die entsprechenden Cyclovoltammogramme der Copolymere. Die sehr breite Redoxwelle im Falle des Poly(thienylpyrrol)s P13 bei $E^0 = -0,08 \text{ V}$ belegt die uneinheitliche Struktur und Inhomogenitäten im Polymerfilm und ähnelt stark dem Verhalten des Poly(2-(1-methylpyrrol-2-yl)thiophen)s P14.

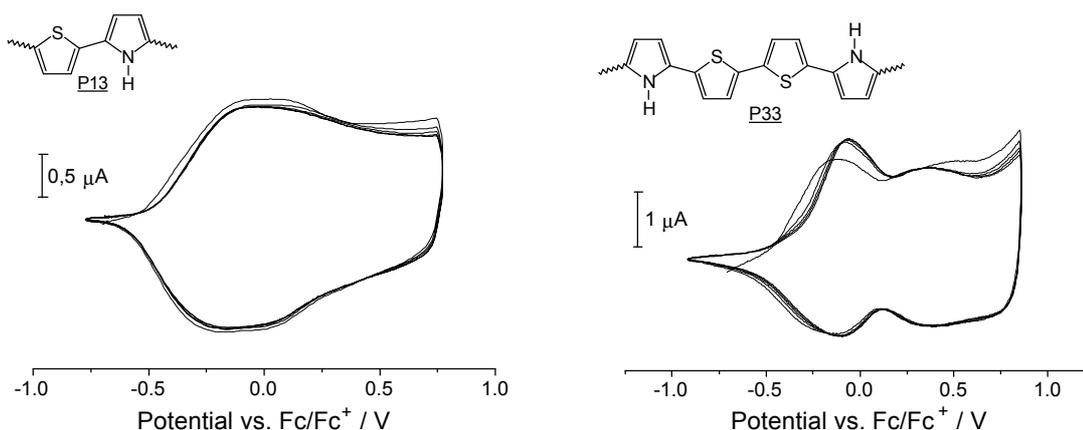


Abb. 89: Vergleich der Cyclovoltammogramme der Copolymere, potentiostatische Abscheidung, $T = 20^\circ\text{C}$, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$

Das Poly(quatermer) P33 weist hingegen schärfere, definierte Redoxwellen auf und wird als einziges der untersuchten Copolymere in zwei getrennten Redoxstufen bei $E^{01} = -0,23 \text{ V}$ bzw. $E^{02} = 0,33 \text{ V}$ reversibel oxidiert. Die Differenz der Redoxpotentiale der Polymere beträgt 150 mV und belegt im Falle von P33 eine wesentlich größere effektive mittlere Konjugationslänge. Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Comonomere wie auch der Copolymere stimmen somit vollständig mit den Ergebnissen aus Kap. 7.1 überein.

Beide Filme zeigen hervorragende Langzeitstabilitäten im cyclovoltammetrischen Experiment und können nahezu verlustfrei einige hundertmal geschaltet bzw. wiederaufgeladen werden. In dieser Hinsicht zeigen alkoxy-substituierte Polythiophene ähnlich gute Ergebnisse^[65]. Die bei der potentiostatischen oder galvanostatischen Polymerisation im präparativen Experiment an ITO-Elektroden abgeschiedenen Polymerfilme zeigen in beiden Fällen ein elektrochromes Verhalten. Im dotierten Zustand erscheinen die Filme intensiv violett und sind nach der Reduktion im neutralen Zustand orange.

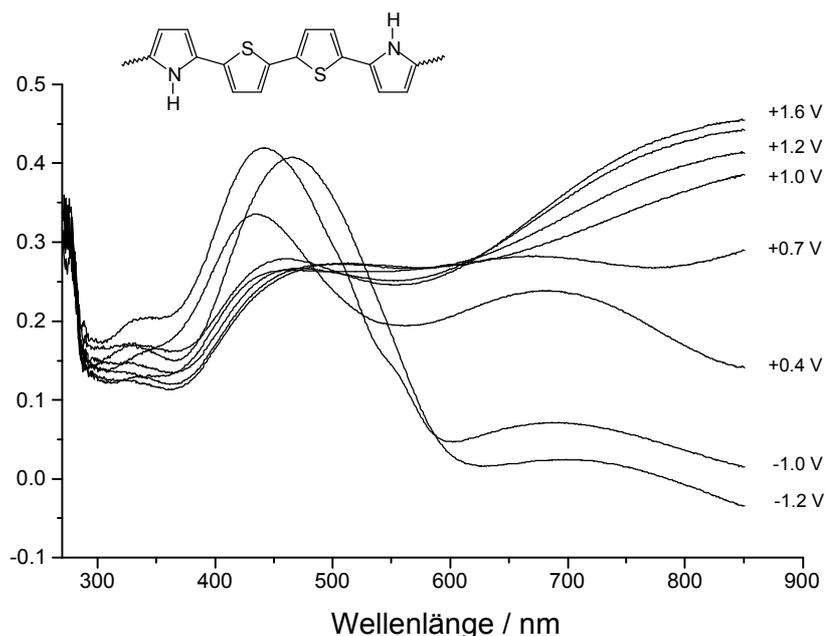


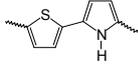
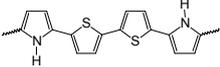
Abb. 90: Spektroelektrochemische Untersuchung von Poly(5,5'-bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P33

Abbildung 90 zeigt die spektroelektrochemische Untersuchung von P33. Auffällig ist, daß die Filme elektrochemisch auch bei -1,2 V nicht vollständig reduzierbar sind, wie die schwache Bande bei ca. 730 nm, die sich bei der nachfolgenden schrittweisen Oxidation weiter ausbildet, erkennen läßt. Während die Absorptionsbande für den π - π^* -Übergang bei 466 nm des "neutralen" Polymers mit zunehmender Dotierung an Intensität abnimmt, bildet sich, wie schon erwähnt bei ca. 730 nm, die Bande der "mid-gap"-Zustände aus. Bei weiterer Oxidation des Films geht diese ab 1,0 V in eine breite Bande über, deren Maximum bei ca. 850 bis 900 nm schon im Vis-NIR-Bereich liegt. Eine eingehendere Analyse dieses Bereiches konnte aufgrund der apparativen Ausstattung nicht erfolgen.

Mit zunehmender Dotierung kann so qualitativ eine deutliche Veränderung der elektronischen Struktur im Polymer festgestellt werden. Der Übergang der mid-gap-Zustände zur energetisch niedriger liegenden Bipolaron-Bande der Ladungsträger induziert einen Wechsel der Polymerkonformation von der aromatischen zur quinoiden Struktur^[66].

Die Berechnungen der Energie der Bandlücke anhand des "onsets" der π - π^* -Absorption bei 620 nm ergibt mit 1,99 eV einen im Vergleich zum Poly(thienylpyrrol) P13 (2,2 eV) und Poly(thiophen) P16 (2,1 eV)^[67] überraschend niedrigen Wert. Poly(3,4-ethyldioxythiophen) P21 weist zum Vergleich in der Reihe der leitfähigen, aromatischen Polymere die kleinste Energie der Bandlücke von 1,6 eV auf^[66], wobei geringere HOMO-LUMO-Differenzen nur noch bei Polymeren aus kondensierten aromatischen Monomeren gefunden werden.

Tab.12: Vergleich der Eigenschaften der Poly(thienylpyrrol)e

Copolymer	E^{01} / V	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$h\nu / \text{eV}^{\text{b}}$	$\sigma / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
 <p style="text-align: center;"><u>P13</u></p>	-0.08	433	2.88	1,5 ^c
 <p style="text-align: center;"><u>P33</u></p>	-0,23 ^a	466	2.66	18 ^c

^a $E^{02} = 0,33 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$

^b Berechnung anhand des Absorptionsmaximums

^c Leitfähigkeit wurde an Preßlingen bestimmt

Der Vergleich von Poly(dimer) P13 und Poly(quartermer) P33 bestätigt analog den Ergebnissen aus 7.1 den Trend, daß bei Verwendung symmetrischer, längerkettiger Comonomere bei der elektrochemischen Polymerisation deutlich bessere Eigenschaften der Polymere resultieren. Neben den cyclovoltammetrischen Untersuchungen, die eine definiertere, geordnetere Struktur und größere EMKL im Falle von P33 belegen, wird bei der präparativen Polymerisation dieser Zusammenhang ebenso deutlich. So ist das Absorptionsmaximum bei P33 gegenüber P13 um 33 nm bathochrom verschoben und die Leitfähigkeit liegt um eine Größenordnung höher. Grund dafür, daß die Unterschiede der Leitfähigkeiten wie auch der Absorptionsenergien nicht so drastisch ausfallen wie bei den korrespondierenden methylsubstituierten Copolymeren, ist offensichtlich in der erhöhten Planarität der Poly(1-H-pyrrolylthiophen)e zu sehen.

Nauer et al.^[68] konnten anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen an dünnen Poly(thienylpyrrol)-Filmen P13 eine geordnete Struktur belegen, die mit der hohen Leitfähigkeit korreliert. Folglich sollte dieses für das entsprechende Poly(quartermer) in erhöhtem Maße zutreffen. Anhand von CP-MAS FT-NMR (Festkörper-NMR-Spektroskopie) Untersuchungen postulierten Naitoh et al.^[25, 62] für P13 eine alternierende Copolymerstruktur, die jedoch im Widerspruch zu den Untersuchungen an Poly(2-(1-methylpyrrol-2-yl)thiophen) P14 (s. 7.1) steht. Anhand verschiedener Modellsysteme kann eindeutig belegt werden, daß die elektrochemische Polymerisation zu einem rein statistischen Copolymer führt.

Verglichen mit den Eigenschaften der Homopolymere liegt die Differenz der HOMO-LUMO-Energien zwischen Poly(thiophen) P16 (2,6 eV) und Poly(pyrrol) (3,2 eV) P1, wobei P33 in dieser Hinsicht annähernd mit Poly(thiophen) übereinstimmt, bezüglich der Leitfähigkeiten liegen diese jedoch um Größenordnungen höher. Wie eingangs erwähnt, weist P13 eine 10 bis 30 mal höhere Leitfähigkeit bei gleichem Dotierungsmittel auf.

7.3 Zusammenfassung

- ◆ Der Vergleich der Ergebnisse der elektrochemischen und optischen Untersuchungen der Copolymere zeigt eindeutig eine entscheidende Verbesserung der Eigenschaften bei Verwendung symmetrischer Comonomere und Vorgabe eines größeren Konjugationssegmentes.
- ◆ Die elektrochemische Polymerisation der Quaternere führt unter definiertem Kettenwachstum zu alternierenden, regulären Strukturen mit definierter Sequenzverteilung bzw. -längeneinstellung im Polymer.
- ◆ Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P34 weist mit $2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ die bislang höchste Leitfähigkeit für ein Polymer auf 1-Alkylpyrrol-Basis auf. Röntgenstrukturuntersuchungen an Modellsystemen deuten auf geordnete Strukturen mit erhöhten π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ketten und im Zusammenspiel mit der vergleichsweise großen EMKL auf erhöhte Ladungsträgermobilität hin.
- ◆ Die viel diskutierte sterische Hinderung als Ursache für die schlechten Eigenschaften 1-alkylsubstituierter Pyrrol-Derivate spielt im Falle der Copolymere P14 und P34 nur eine untergeordnete Rolle, da in beiden Fällen vergleichbare sterische Verhältnisse vorliegen.
- ◆ Die exzellenten Eigenschaften des Poly(thienylpyrrol)s P13 werden vom korrespondierenden Poly(quaterner) P33 noch übertroffen.
- ◆ Die eigenen Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Studien an Oligothiophenen als Ausgangsverbindungen für die elektrochemische Polymerisation^[69], bei denen mit zunehmender Konjugationslänge der Monomere die Polymerisationsneigung abnimmt, so daß Polymere mit größeren Oxidationspotentialen, hypsochromer Verschiebung der π - π^* -Bande, kürzeren EMKL's und abnehmenden Leitfähigkeiten erhalten werden. Eine Übereinstimmung hingegen ist mit dem Trend bei den Poly(oligo(pyrrol)en) zu verzeichnen, bei denen beispielsweise die Polymerisation von Pentapyrrol 57 zu einem "idealen", defektfreien Polymer führt^[70]. Somit erscheint besonders die relative Reaktivität bei der elektrochemischen Polymerisation von Oligomeren bzw. die Spindichteverteilung von α - zu β -Positionen maßgebend für die Selektivität der Polymerisation und die resultierenden Polymereigenschaften.
- ◆ Aufgrund der guten Eigenschaften, der einfachen Funktionalisierbarkeit und der Möglichkeit zur definierten Beschichtung von Substraten stellen gerade die

Poly(quatermer)e P33 und P34 vielversprechende Materialien für die Herstellung modifizierter Elektroden für den Bereich Sensorik oder in der Mikroelektronik dar.

8. Elektrochemische und optische Eigenschaften der Poly(quatermer)e

Die Synthese und Untersuchung der unterschiedlich substituierten Copolymeren erfolgt einerseits im Hinblick auf die Modifikation der elektronischen, optischen Eigenschaften oder der Löslichkeit und andererseits, um die Auswirkung bestimmter Faktoren wie Reaktivität der Monomere, Sequenzabfolge, sterische Verhältnisse auf die makroskopischen Eigenschaften zu studieren.

8.1 1-Alkylsubstituierte Copolymeren

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Polymere wurden diese generell potentiostatisch in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$ unter Ladungskontrolle ($Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) abgeschieden und cyclovoltammetrisch untersucht.

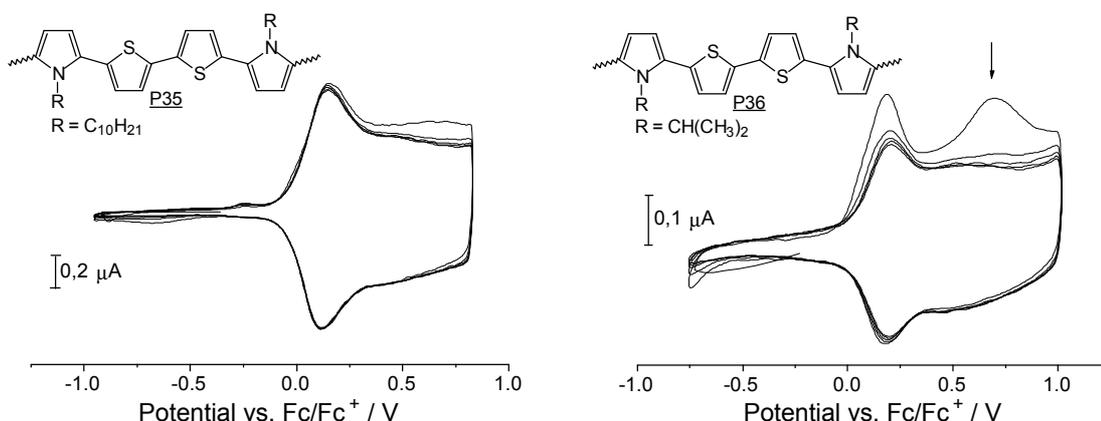


Abb. 91: Cyclovoltammetrische Untersuchung der decyl- (links) und isopropylsubstituierten (rechts) Poly(bis(pyrrolyl)bithiophen)e

Die beiden unterschiedlich 1-alkylsubstituierten Copolymeren P35 und P36 zeigen ähnlich den zuvor beschriebenen Poly(quatermer)en scharfe Redoxpeaks, die auf definierte, einheitliche Konjugationssegmente hindeuten. Am Beispiel des Poly(5,5'-bis(1-isopropylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen)s P36 (Abb. 91 rechts) kann exemplarisch die bei den Copolymeren allgemein auftretende Nachpolymerisation während der ersten Serie gezeigt werden. So weichen die ersten Potentialdurchläufe im Cyclovoltammogramm deutlich von den folgenden ab. Derartige Nachpolymerisationen sind typisch für leitfähige Polymere und wurden bereits von Heinze^[71] an Poly(p-phenylen)en diskutiert. Ob dabei vorwiegend eine Vernetzung des Polymers oder

eine Erhöhung des Polymerisationsgrades im Sinne einer Kettenverlängerung über freie α -Positionen stattfindet, kann nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Octathiophen belegen jedoch eine Dimerisierung im Festkörper auf der Elektrode ohne Nebenreaktionen^[72]. Weiterhin konnte vor kurzem gezeigt werden^[73], daß bei der Elektropolymerisation zunächst Oligomere mit Kettenlängen zwischen 6 und 12 auf der Elektrode abgeschieden werden, die dann unter Radikal-Radikal-Kupplung im Festkörper das eigentliche polymere Material formen. Da sich die Peaklage während der ersten Cyclen nicht ändert und keine weiteren Oxidationsschritte oder ein anodischer Shift auftritt, kann vermutlich auch im Falle der Poly(quatermer)e eine Vernetzung weitestgehend ausgeschlossen werden. Zumindest α,β -Fehlverknüpfungen, die die Konjugation bzw. die EMKL limitieren, sollten aufgrund des oben beschriebenen Sachverhaltes vernachlässigbar sein.

Die Oxidations- und Redoxpotentiale der Copolymere sind im Vergleich zum Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P34 mit zunehmendem sterischen Anspruch des Alkylsubstituenten anodisch verschoben, wobei P36 mit $E^0 = 0,20$ V von allen untersuchten Poly(quatermer)en das höchste Redoxpotential aufweist. In gleicher Weise korrelieren auch die Absorptionsenergien mit dem sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten; so sind die Absorptionsmaxima vom methyl- zum decyl- und isopropylsubstituierten Polymer hypsochrom verschoben (s. Tab. 14, S. 134).

Aufgrund der enormen Raumerfüllung der Isopropylgruppe am Pyrrol-Stickstoff resultiert eine starke Verdrillung der Polymerkette, wie anhand von Kraftfeldrechnungen (s. Abb. 92) gezeigt werden kann. Während die Bithiopheneinheiten weitestgehend koplanar orientiert sind, stehen die Ringe der Bipyrroleinheiten nahezu senkrecht mit einem Torsionswinkel von 85° zueinander. Der Torsionswinkel zwischen den Pyrrol- und Thiopheneinheiten beträgt 79° .

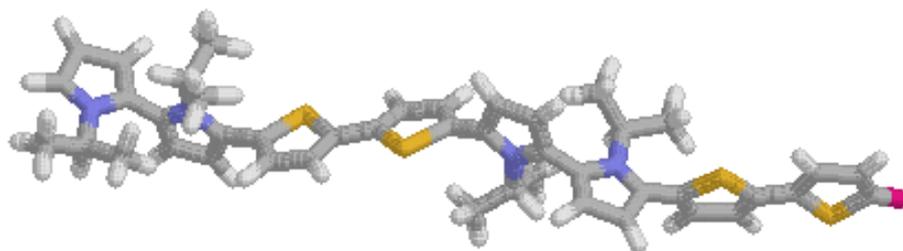


Abb. 92: Strukturausschnitt von P36 berechnet mit *Alchemy III*

Die theoretischen Berechnungen decken sich mit den Ergebnissen von Ferraris et al.^[5, 74] an 2,5-Bis(thien-2-yl)isopropylpyrrol und dem analogen 1-Methylpyrrol-Derivat 32. Mittels

Röntgenstrukturuntersuchungen wurden bei ersterem ein Torsionswinkel von 75 bzw. 109° ermittelt. Der Unterschied der Leitfähigkeiten der resultierenden Poly(trimer)e beträgt 3 Größenordnungen.

In noch drastischerer Weise unterscheiden sich die Leitfähigkeiten der isopropyl- und methylsubstituierten Poly(quatermer)e P36 und P34. Neben den, rein subjektiv betrachtet, äußerst schlechten Materialeigenschaften von P36, die als inhomogene, brüchige Filme anfallen, besitzen die Filme mit $8 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ eine im Vergleich zu P34 um ca. 5 Größenordnungen geringere Leitfähigkeit. Der größere Unterschied zu den zuvor erwähnten Poly(trimere)en ist in dem Einfluß der Bipyrroleinheiten zu sehen, die eine gesteigerte Verdrillung der Polymerkette bewirken, andererseits liegt bei den Poly(trimere)en ein Thiophen/Pyrrrol-Verhältnis von 2:1 vor, so daß der sterische Einfluß gemindert wird.

Der immense Abfall der Leitfähigkeit kann mit der Verringerung der Konjugation durch die starke sterische Hinderung und der damit einhergehenden Behinderung des Ladungstransports entlang der Hauptketten erklärt werden. Bei starker Verdrillung verläuft der intercatenare Ladungstransport nur noch über den Hüpfmechanismus ab. Des weiteren erfolgt durch die Raumerfüllung der Isopropylgruppe eine vergrößerte Distanz zwischen den Polymerketten und somit eine Zunahme der Aktivierungsenergie für den Ladungstransport von Kette zu Kette.

Die Leitfähigkeit des entsprechenden decylsubstituierten Poly(quatermer)s P35 kann nicht ermittelt werden, da zum einen keine freistehenden Filme bei der Abscheidung an Platin-Elektroden resultieren und andererseits die angefertigten Preßlinge nicht die für die Messung erforderliche Stabilität aufweisen. Zur Untersuchung des Dotierungsgrads und der Löslichkeit entsprechender potentiostatisch abgeschiedener Polymere wurden diese zunächst in 25 %iger Ammoniaklösung neutralisiert und anschließend mit Tetrahydrofuran und Methanol extrahiert. Der Dotierungsgrad beträgt ca. 1,3 PF_6^- -Anionen pro quatermere Einheit und entspricht in etwa den Literaturangaben bezüglich der Dotierungsgrade von Poly(pyrrol) und Poly(thiophen)^[4, 75]. Quantenmechanische Berechnungen belegen, daß ein Polaronzustand vier Pyrrolringe umfassen sollte^[76]. Die löslichen Anteile von P35 liegen bei 27 % und weisen laut GPC- und FAB-Untersuchungen einen Polymerisationsgrad von 2-3, d.h. eine Kettenlänge von lediglich 8 bis 12 aromatischen Ringen auf. Die Löslichkeit der neutralen Poly(quatermer)e kann somit durch Einführung von Decylseitenketten nur geringfügig erhöht werden und läßt den Schluß zu, daß die Poly(1-alkylpyrrol-2-yl)bithiophene zwar einen merklichen Anteil relativ kurzketziger Oligomere aufweisen, aber hauptsächlich aus "höhermolekularen", unlöslichen Bestandteilen aufgebaut sind.

8.2 Vergleich der 1-methylsubstituierten Poly(quatermer)e

Der Vergleich der Copolymere mit identischer Hauptkettenstruktur soll Aufschluß geben, inwieweit sich die Eigenschaften der elektrochemisch synthetisierten Polymere aufgrund der variierenden Sequenz- und Elektronendichteverteilung im Monomer unterscheiden.

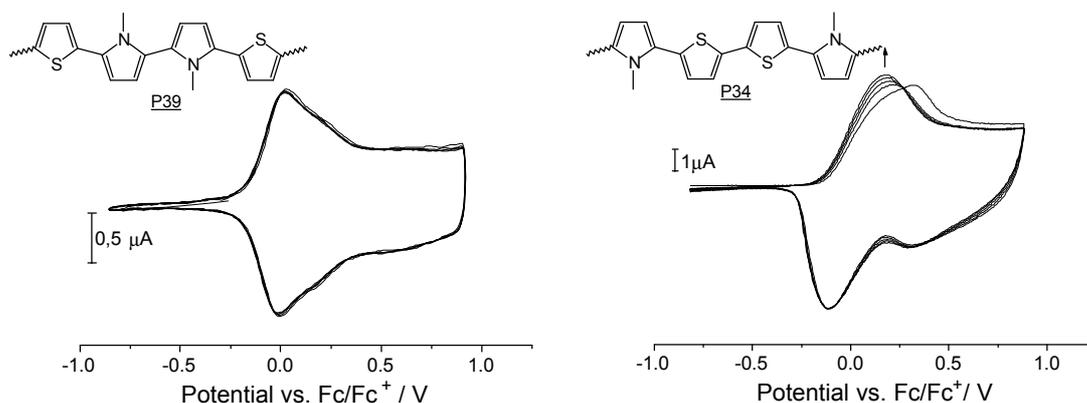


Abb. 93: Cyclovoltammogramme von Poly(5,5'-bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol) P39 (links) und Poly(5,5'-bis(1-methyl-2-yl)-2,2'-bithophen) P34

Schon bei der Untersuchung der jeweiligen Comonomere (s. 5.3.2) konnten deutliche Unterschiede hinsichtlich der elektrochemischen und optischen Eigenschaften festgestellt werden. Der Vergleich der Cyclovoltammogramme der Copolymere (Abb. 93) zeigt ebenso einen Einfluß der Monomerstruktur auf die Polymereigenschaften bei gleicher Hauptkettensequenz. Interessanterweise wird jedoch nicht der unmittelbar zu erwartende Einfluß beobachtet. Wie die Ergebnisse aus 5.3.5 zeigen, ist die Elektronendichte im Fall von 39 im Zentrum des Moleküls am größten, d.h. die Reaktivität der α -Positionen herabgesetzt, was eine effektivere Resonanzstabilisierung der Radikalkationen zur Folge hat. Niziurski-Mann et. al.^[77] konnten an verschiedenen α - und α,β -substituierten 2,5-Bis(thien-2-yl)pyrrol-Derivaten belegen, daß bei Verwendung des reaktiveren Pyrrolrings als mittleren Aromaten in erhöhtem Maße Vernetzungen über die β -Positionen erfolgen (s. Kap. 2.5). Durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die $\alpha\text{-}\alpha$ -, $\alpha\text{-}\beta$ - und $\beta\text{-}\beta$ -Dimerisierung der Trimere konnte eine Kupplung auch über die unsubstituierten β -Positionen mit reduzierter Spindichte nachgewiesen werden. Anhand der Ergebnisse der elektrochemischen Polymerisation der Quatermere 39 und 34 mit zueinander inverser Konstitution der Heteroaromaten kann dieser Befund jedoch nicht unmittelbar bestätigt werden. Copolymer P39 mit zentraler Bipyrroleinheit weist einerseits ein leicht verringertes E^0 und andererseits ein um 5 nm bathochrom

verschobenes Absorptionsmaximum auf, was für eine gegenüber P34 geringfügig erhöhte effektive Konjugation spricht. Gleichmaßen deuten auch die scharf ausgeprägten Redoxpeaks auf eine definierte Verknüpfung der Comonomere hin und die zu erwartenden Fehlverknüpfungen können nicht bestätigt werden. Aufgrund des niedrigen Oxidationspotentials bzw. der deutlich geringeren Reaktivität von 39 gegenüber den gemischten Trimeren wird offensichtlich die α,β -Kupplung unterdrückt. Auffällig ist der starke Drift des Oxidationspeaks bei P34, der entweder auf eine Strukturrelaxation oder Vergrößerung der EMKL aufgrund definierter Kettenverlängerung über die α -Positionen zurückzuführen ist. Auf die merkliche Separierung der oxidativen und reduktiven Welle wird in Kap. 8.5.1 am Beispiel von P41 eingegangen.

Bei der präparativen Elektrolyse an Platin-Elektroden erfolgt im Falle von P39 nur in geringem Umfang eine Polymerabscheidung in Form von sehr dünnen, schwarz-violetten Filmen, die nicht zerstörungsfrei von der Elektrode abgelöst werden können. Auch nach mehrfacher Wiederholung des Experiments konnte nicht ausreichend Material für die Anfertigung eines Preßlings erhalten werden, so daß ein Vergleich der Leitfähigkeiten nicht möglich ist. Im Gegensatz zur Polymerisation an optisch transparenten ITO-Elektroden besitzen die Filme eine äußerst schlechte Adhäsion, so daß der größte Teil des an der Elektrode haftenden Polymerbelags abfällt, sobald die Elektrode zum Spülen und Trocknen aus der Zelle entnommen wird.

Die Polymereigenschaften von P34 sind ausführlich in Kap. 7.1 beschrieben. An dieser Stelle soll nur kurz der Vergleich mit entsprechenden Poly(trimer)en erfolgen.

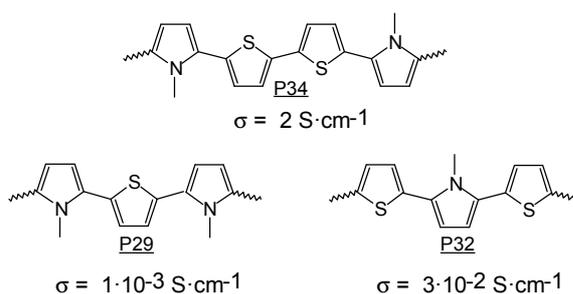


Abb. 94: Vergleich der Leitfähigkeiten von 1-Methylpyrrol-Thiophen-Copolymeren^[20, 78, 79]

Das Poly(2,5-bis(1-methylpyrrol-2-yl)thiophen) P24 wurde von Rohde^[7, 78] charakterisiert und weist, ähnlich wie das entsprechende Bithiophen/1-Methylpyrrol-Copolymer^[20, 79] P32, nur moderate Leitfähigkeit auf. Analog dem Vergleich mit Poly(thienylpyrrol) P14 kann auch hier die Sonderstellung des korrespondierenden Poly(quatermer)s P34 demonstriert werden, dessen Leitfähigkeit um Größenordnungen höher ist.

8.3 Polymerisation des tert.-butoxycarbonylsubstituierten Quatermers

Ausgehend vom tert.-butoxycarbonylsubstituierten Quatermer 37 und thermisch entschütztem Comonomer 33 werden die Eigenschaften der resultierenden Copolymere miteinander verglichen.

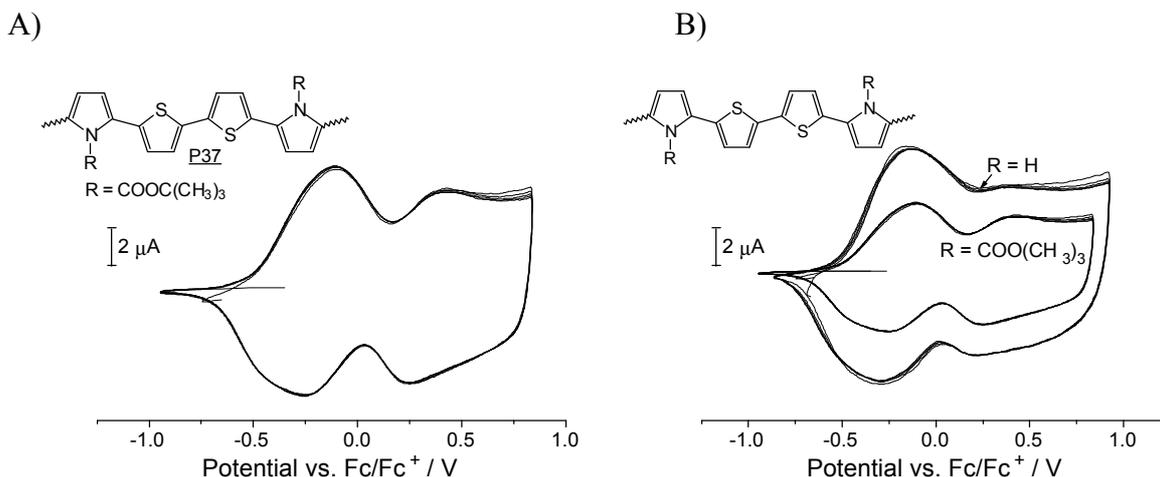


Abb. 95: Vergleich der Cyclovoltammogramme der Copolymere P37 und P33, potentiostatische Abscheidung bei 0,8 V vs. Fc/Fc⁺ ($Q = 33 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Schon bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung bzw. bei der potentiodynamischen Polymerisation der Comonomere (s. 5.3.3) wurden Hinweise auf eine elektrochemisch initiierte Abspaltung der Schutzgruppe erhalten. Dieser Befund wird durch Vergleich der Cyclovoltammogramme der Copolymere P37 und P33 (Abb. 95 rechts) eindeutig bestätigt. Beide Cyclovoltammogramme zeigen einen gleichen Kurvenverlauf mit identischen Redoxpotentialen bei $E^{01} = -0,23 \text{ V}$ und $E^{02} = -0,23 \text{ V}$, wenngleich die Redoxkapazität im Falle von P37 deutlich geringer ist, was vermutlich auf den unterschiedlichen Polymerisationsmechanismus, der die Abspaltung der Schutzgruppe beinhaltet, zurückzuführen ist. Auch im präparativen Experiment, d.h. bei der Elektrolyse an Platin-Bleichen oder ITO-Elektroden kann dieser Mechanismus bestätigt werden.

Der Vergleich der FTIR-Spektren der Copolymere mit 5,5'-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 37 belegt auch hier die oxidative Abspaltung der Schutzgruppe (Abb. 96). Die intensitätsstarken Etherbanden bei 1315 sowie 1336 cm^{-1} sowie die Bande der Carbonylschwingung bei 1745 cm^{-1} des Comonomers 37 sind im korrespondierendem Copolymer P37 völlig bzw. bis auf einen geringen Restanteil verschwunden.

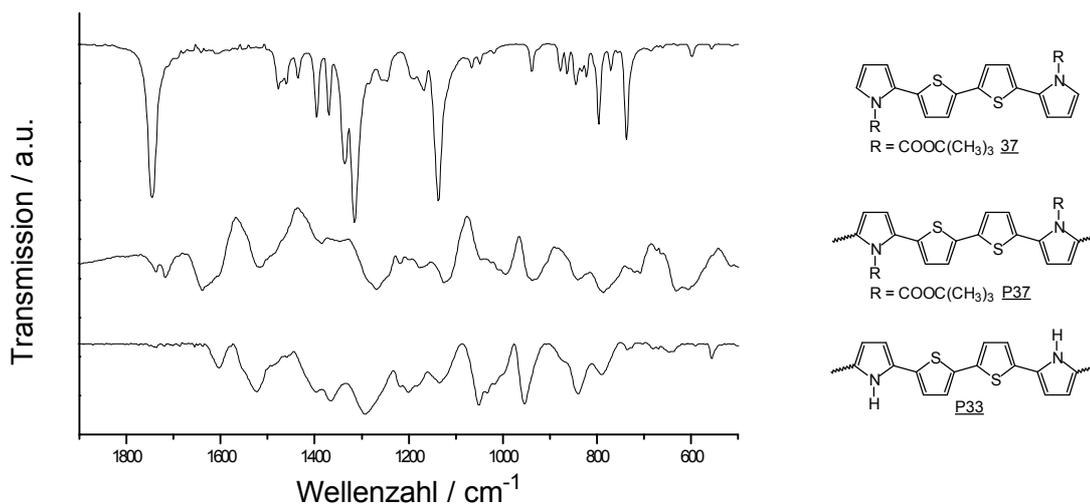


Abb. 96: Vergleich der FTIR-Spektren der Copolymere **P37** und **P33** mit Quatermer **37**

In den Spektren der Polymere **P33** und **P37** sind keine weiteren signifikanten Unterschiede zu verzeichnen. Obwohl die t-boc-Schutzgruppe sowohl sauer als auch basisch abgespalten werden kann, erweist sie sich in Metallierungen, Transmetallierungen und anderen Reaktionsschritten bis zu Temperaturen von 100°C am Pyrrolring als sehr stabil. Den Literaturrecherchen zufolge sind hingegen keine Varianten, die eine elektrochemische Entfernung der Schutzgruppe beinhalten, bekannt. Detailliertere Informationen über die Stabilität während der elektrochemischen Oxidation bzw. Dotierung können mittels UV/Vis-spektroskopischer Untersuchung bei unterschiedlichen Potentialen erhalten werden. Dazu wird die Polymerisation unter sehr milden Bedingungen (potentiostatisch bei 0,6 V vs. Ag/Ag⁺) an ITO-Elektroden durchgeführt.

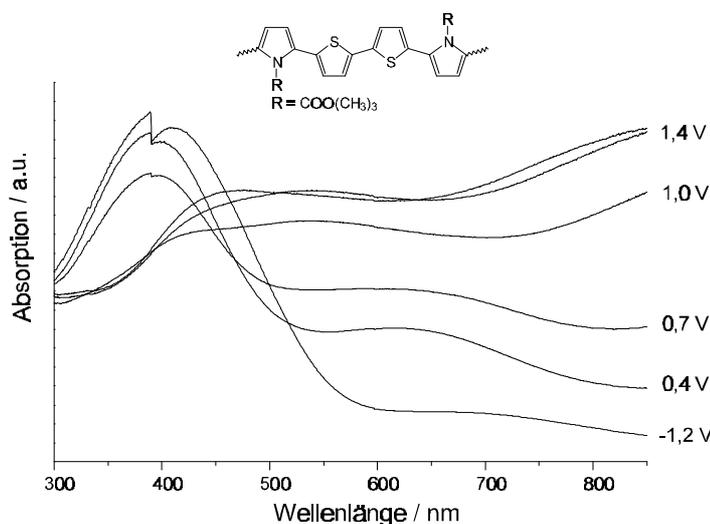


Abb. 97: Spektroelektrochemische Untersuchung von **P37**, potentiostatische Abscheidung bei 0,6 V vs. Ag/Ag⁺

Bei der spektroelektrochemischen Untersuchung wird ersichtlich, daß die Schutzgruppe erst mit zunehmender Dotierung bzw. Oxidation ab ca. 1,0 V entfernt wird. Während das Absorptionsmaxima des neutralen Polymers mit ca. 400 nm im Vergleich mit den anderen Poly(quatermere)n noch dem des akzeptorsubstituierten Polymers P37 zuzuordnen ist, erfolgt ab 1,0 V ein starker bathochromer Shift der π - π^* -Bande nach ca. 460 nm, bei gleichzeitig abnehmender Intensität, und entspricht so dem Absorptionsverhalten des 1-H-Pyrrol-Copolymers (vgl. 7.2, S. 111). Die Filme zeigen ebenso ein elektrochromes Verhalten, wobei die Oxidation und Reduktion mit einem Farbwechsel von violett nach rot-orange begleitet ist.

Das 5,5'-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 37 stellt somit einen interessanten Precursor zur elektrochemischen Darstellung von Poly(5,5'-bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P33 dar. Der Reaktionsschritt der thermischen Entschützung des Monomers kann umgangen werden, da das 1-H-substituierte Copolymer unter entsprechenden Bedingungen *in situ* gebildet wird. Ein weiterer Vorteil dieser Variante liegt in der stark erhöhten Löslichkeit des t-boc-Derivats 37 gegenüber dem in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslichen unsubstituierten Comonomer 33 und erlaubt so die Verwendung größerer Konzentrationen bei der Elektrolyse.

8.4 Eigenschaften des Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethylendioxy-2,2'-bithiophen)s P24

Neben der Substitution am Stickstoff bietet die Variation der zentralen Bithiophengruppe eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften der Copolymere zu modifizieren. Bereits bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung der Comonomere konnte gezeigt werden, daß die Funktionalisierung der Thiophenringe mit der elektronenschiebenden 3,4-Ethylendioxyeinheit einen deutlichen kathodischen Shift des Oxidationspotentials bewirkt. Die elektrochemische Untersuchung des resultierenden Copolymers P24 zeigt einen gleichen Einfluß auf das Oxidationspotential, das mit $E_{pa}^1 = -0,26$ V vergleichsweise stark kathodisch verschoben ist. Auffällig ist das Auftreten von mehreren Oxidationsschritten während der ersten Serie mit $E_{pa}^2 = -0,04$ V und $E_{pa}^3 = 0,34$ V im Vergleich zu allen anderen Copolymeren, bei denen mit Ausnahme von Poly(bis(1-H-pyrrol-2-yl)bithiophen) P33 nur ein Redoxschritt entsprechend einem Multielektronentransfer entarteter Redoxzustände^[80] auftritt. Die einzelnen Oxidationsstufen sind nur schwach ausgeprägt und es wird nur ein Reduktionspeak bei $E_{pc} = -0,17$ V beobachtet.

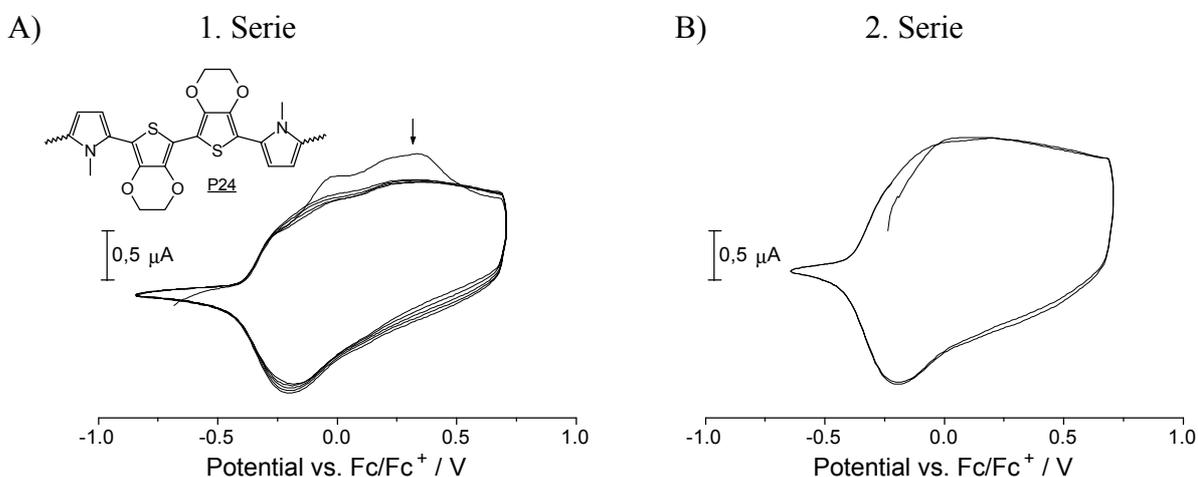


Abb. 98: Cyclovoltammetrische Untersuchung von P24, A) 1. Serie, B) 2. Serie

Auch in diesem Fall erfolgt in der ersten Cyclovoltammogramm-Serie eine Nachpolymerisation. Die separierten Oxidationsstufen verschmelzen in der 2. Serie zu einer sehr breiten, plateauartigen anodischen Welle, wobei der relativ scharf ausgebildete Reduktionspeak unverändert bleibt, und signalisiert eine strukturelle oder elektronische Veränderung während der Konditionierungsphase bzw. der Reduktion zwischen den einzelnen Serien.

Für das Auftreten von mehreren Oxidationsschritten in den jungfräulichen Filmen kann zur Zeit keine ausreichende Erklärung gegeben werden. Bei Polymeren mit weitestgehend dekonjugierten Einheiten, wie beispielsweise bei Copolymeren aus Carbazol- und Pyrrol-Derivaten ist das Auftreten von separierten Redoxzentren, die in definierten Redoxschritten oxidiert bzw. reduziert werden, bekannt^[7, 15].

Im Fall von P24 erfolgt jedoch die Reduktion der unterschiedlichen Oxidationszustände bei einem gemeinsamen Potential. Die sehr breite oxidative Welle im Cyclovoltammogramm der 2. Serie erinnert stark an das Redoxverhalten der Poly(dimer)e (s. 7.1 u. 7.2) und deutet auf uneinheitliche Konjugationssegmente sowie eine breite Kettenlängenverteilung hin. Auch das Absorptionsmaxima ist mit 411 nm gegenüber dem unsubstituierten Copolymer P34 hypsochrom verschoben, obwohl aufgrund des induktiven Effekts der Sauerstoffe ein gegenteiliger Einfluß zu erwarten ist.

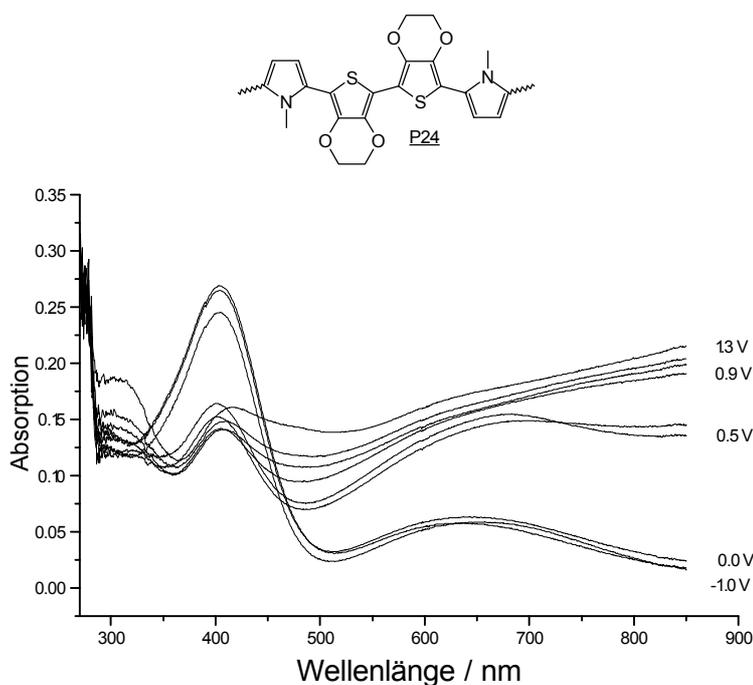


Abb. 99: Spektroelektrochemische Untersuchung von Poly(5,5'-bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethylendioxy-2,2'-bithiophen) P24

Die elektrochemische Oxidation und Reduktion ist mit einem intensiven Farbwechsel der Polymere von blau im dotierten und gelb-grün bis nahezu transparent im reduzierten Zustand begleitet, was durch die Abscheidung an optisch transparenten ITO-Elektroden und spektroelektrochemischer Untersuchung bestätigt wird (Abb. 99).

Die Absorption der π - π^* -Bande nimmt im Laufe der Oxidation merklich an Intensität ab und die Banden der mid-gap-Zustände bei ca. 650 nm verschmelzen ab 0,8 V mit der an Intensität

dominierenden Bipolaronen-Bande, deren Maximum im Vis/NIR-Bereich liegt. Das vergleichsweise niedrige Absorptionsmaximum deutet auf eine stärkere Verdrillung der Polymerketten und damit verbunden auf eine verringerte effektive Konjugation hin.

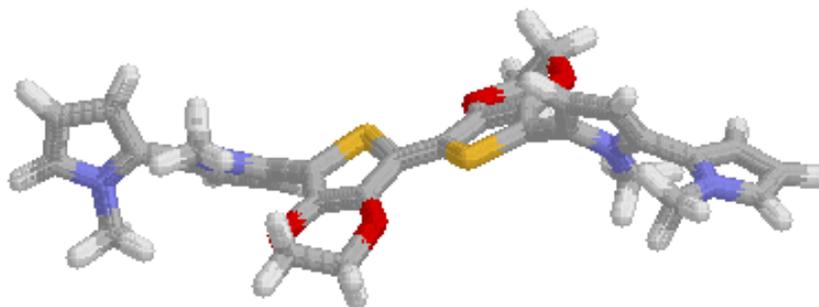


Abb. 100: Strukturausschnitt von P24 berechnet mit *Alchemy III*

Die Kraftfeldrechnungen an einem Ausschnitt der neutralen Polymerkette bestätigen die Vermutung. Neben den vergleichsweise großen Torsionswinkeln der Bipyrrrol-Einheiten mit 67° bzw. 62° resultiert in diesem Fall auch eine stärkere Verdrillung der zentralen Bithiophen-Einheit ($\phi = 14^\circ$), bedingt durch die Wechselwirkungen der Methylgruppen mit den Wasserstoffen der Ethylendioxybrücke. Somit sollte der elektronische Einfluß vom sterischen ausgeglichen sein.

Die potentiostatisch an Platin-Elektroden abgeschiedenen sehr homogenen, blau-schwarzen Filme zeigen eine außerordentliche gute Adhäsion und sind nicht in zusammenhängender Form abzulösen. Die an Preßlingen ermittelte Leitfähigkeit beträgt nur $7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, was sich mit dem Befund der Kraftfeldrechnung deckt. Der erhöhte sterische Einfluß sollte sich neben der konjugativen Beeinträchtigung maßgebend auf die Tertiärstruktur bzw. die Packung der Ketten auswirken und den Ladungstransport behindern.

8.5 Vinylverbrückte Poly(quatermer)e

8.5.1 Poly(1,2-bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)vinyle) P41

Trotz vergrößerter Konjugationslänge und somit erhöhter Resonanzstabilisierung der oligomeren Radikalkationen zeigt das vinylverbrückte Oligomer 41 im Vergleich zu 5,5-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 (s. CV, S. 101) eine unveränderte Polymerisationstendenz, was sich anhand der nahezu identischen Redoxkapazitäten beider Polymere bei gleichen Polymerisationsbedingungen und abgeschiedenen Ladungsmengen belegen läßt.

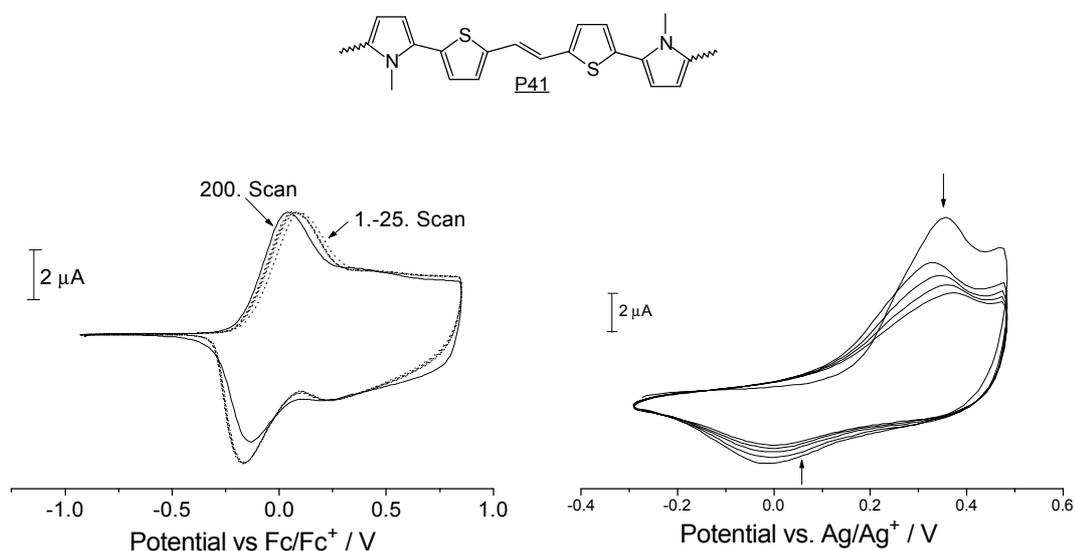


Abb. 101: Untersuchung der Langzeitstabilität (links), Cyclovoltammogramm in Wasser (rechts)

Auch das Redoxverhalten beider Polymere stimmt überein, wenngleich das vinylverbrückte Copolymer P41 ein etwas niedrigeres Oxidations- und Redoxpotential aufweist (s. Tab. 14, S. 134), was auf eine geringfügig erhöhte effektive Konjugation hindeutet. Die verringerte, jedoch für das Kettenwachstum ausreichende Reaktivität im Comonomer bewirkt die selektive elektrochemische Polymerisation ohne nukleophile Angriffe oder Vernetzungen seitens der Vinylgruppe. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 101 links) zeigt analog der Untersuchung von P34 (s. Abb. 81, S. 101) eine deutliche Versatz der reduktiven Welle. Die merkliche Separierung des anodischen und kathodischen Peakpotentials wurde ursprünglich auf kinetische Effekte wie etwa einen langsamen heterogenen Elektronentransfer (ET) zurückgeführt^[81]. Heinze et al.^[82] erklärten am Beispiel von Poly(pyrrol) dagegen die deutlich ins Negative verschobene Reduktionswelle so, daß zunächst bei der Aufladung schon auf der

monoionischen Stufe im Sinne des Polaron/Bipolaron-Modells eine geometrische Verzerrung der Segmente zu chinoiden Strukturen abläuft. Die Energie für weitere ET ist dieselbe, da das Entfernen des zweiten Elektrons nicht ein zweites Polaron auf dem Segment ergibt, sondern ein Bipolaron, was aufgrund besserer struktureller Relaxation energetisch günstiger ist. Während der Entladung bleibt die koplanare Kette zunächst strukturell unverändert und relaxiert erst nach vollständiger Entladung in die verdrillte Gleichgewichtskonformation. Entsprechend verschiebt sich das Entladungspotential zu negativeren Werten^[83].

Die Langzeitstabilität der Poly(quatermer)e ist exemplarisch am Beispiel P41 gezeigt. Wie bereits bei den Poly(thienylpyrrol)en P13 und P33 beschrieben (s. 7.2), zeigt auch das Poly(1,2-bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)vinyl)en) P41 eine hervorragende Redoxstabilität über 200 Cyclen, ohne nennenswerten Verlust an Redoxkapazität. Lediglich im reduktiven Bereich wird ein geringfügiger Rückgang des Peak-Stroms verzeichnet. Dieser Punkt ist besonders wichtig hinsichtlich möglicher Anwendungen als modifizierte Elektroden im Bereich der Sensorik (amperometrische Biosensoren, pH-, Gas-Sensoren) oder der Mikroelektronik.

Als weiteres Kriterium gilt es, die Stabilität in Wasser zu untersuchen. Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung in H₂O/LiClO₄ wird mit zunehmender Anzahl an Scans ein Rückgang der Peak-Ströme, der besonders im anodischen Bereich deutlich ausgeprägt ist, gleichbedeutend mit einem Verlust an Redoxkapazität bzw an redoxaktiven Zentren, beobachtet. Gleichzeitig ist der Rückgang von i_{pa} , der nach ca. 5 Cyclen einen annähernd konstanten Wert erreicht bzw. nicht weiter abnimmt, mit einem anodischen Drift des Oxidationspotentials verbunden, was zu einer leichten Vergrößerung der Peak-Separation ΔE_p von 40 mV führt. Das wiederum ist ein Indiz für die in geringem Umfang zunehmende Irreversibilität des Elektronentransfers während der ersten Potentialdurchläufe, hervorgerufen durch die Zerstörung von Perkolationspfaden und die damit einhergehende Behinderung des Ladungstransports. Aufgrund der Tatsache, das P41 in Wasser, zumindest nach einigen Potentialdurchläufen, weitestgehend reversibel cyclisiert werden kann, ohne daß neue Redoxpeaks auftreten, ist von einer erhöhten elektrochemischen Stabilität auszugehen. Im Vergleich zu P41 zeigt Poly(3,4-ethyldioxythiophen) P21, das als das zur Zeit beständigste elektrisch leitfähige Polymer gilt, bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung in Wasser während der ersten 30 Cyclen nur einen minimalen Verlust der Redoxkapazität^[65a]. Die in diesem Zusammenhang von Voigt^[84] untersuchten Poly(3-acylpyrrol)e reagieren hingegen sehr empfindlich auf die definierte Zugabe von Wasser oder Nukleophilen im elektrochemischen

Experiment und eröffnen neue Alternativen zur Detektion von äußerst geringen Konzentrationen an Wasserspuren oder Nukleophilen.

Die Polymerisation von P41 an präparativen Platin-Elektroden führt zu blau-schwarzen, homogenen Filmen, die sich als feines, "kristallines" Pulver von der Elektrode ablösen lassen. Interessanterweise sind die Polymerfilme im reduzierten Zustand weitestgehend löslich. Qualitativ läßt sich dieser Befund mittels UV/Vis-Spektroskopie belegen. Die Kurve 1 zeigt das Spektrum des dotierten, jungfräulichen Films, der im Anschluß 30 min bei -1,2 V reduziert und daraufhin erneut gewaschen und untersucht wird (Spektrum 3). Anhand der äußerst geringen Restabsorption wird die hohe Löslichkeit der reduzierten Polymere P41 deutlich.

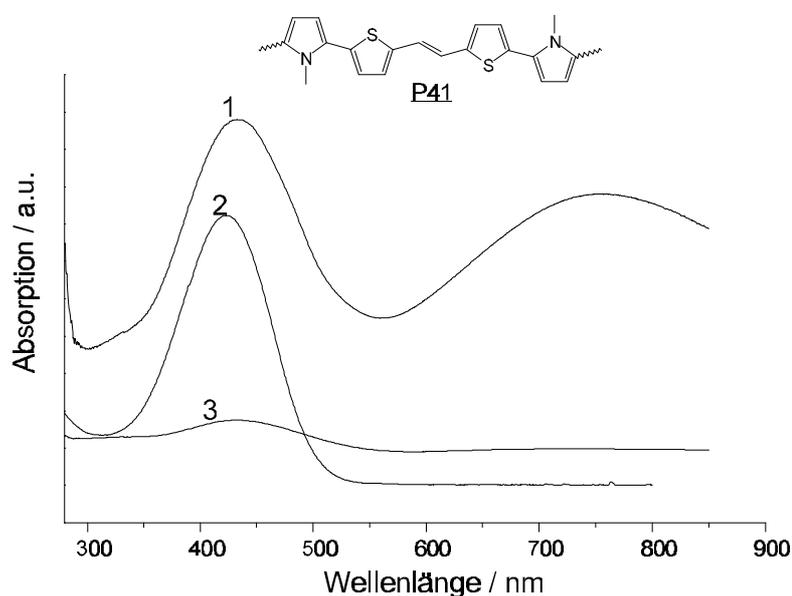


Abb. 102: UV/Vis-Untersuchung: 1 dotierter Polymerfilm (ITO-Elektrode), 2 lösliche Oligomere bei der elektrochemischen Reduktion in CHCl_3 , 3 unlösliche Polymere nach der elektrochemischen Reduktion (ITO-Elektrode)

Zur quantitativen Analyse wird eine definierte Menge des Polymers an ITO-Elektroden abgeschieden und nach erfolgter Reduktion anhand des Masseverlustes die Löslichkeit bestimmt. Zur Verifizierung der Ergebnisse werden die löslichen Bestandteile isoliert, säulenchromatographisch aufgereinigt bzw. fraktioniert und charakterisiert (s. Spektrum 2). Als überraschendes Ergebnis folgt, daß Copolymer P41 zu ca. 90 % nach elektrochemischer Reduktion in Dichlormethan löslich ist. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -, ESI-Spektroskopie und FAB-Analyse kann ein Polymerisationsgrad der Hauptfraktion von 3 - 4 Oligomereinheiten bestimmt werden. Weiterhin belegen die FTIR- und NMR-Untersuchungen eine definierte Struktur der Oligomere ohne Fehlverknüpfungen oder nukleophile Substitutionen seitens der Doppelbindung. Das Absorptionsmaximum der löslichen Poly(oligomere) liegt bei 424 nm und

das der dotierten Copolymere bei 433 nm. Für die an Platin-Elektroden abgeschiedenen Copolymere bzw. Poly(oligomere) P41 werden mit $5 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ deutlich höhere Leitfähigkeiten als für die Poly(1-alkylpyrrol)e oder allgemein für vergleichbare Copolymere auf 1-Methylpyrrol-Basis gemessen.

Berlin et al.^[85] synthetisierten eine Reihe von vinylverbrückten Heteroaryl-Copolymeren durch Polymerisation mit FeCl_3 , die nach Dotierung mit Iod, bis auf P63, das mit $2,7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ relativ hohe Leitfähigkeit aufweist, nur Leitfähigkeiten im Halbleiterbereich ($\sigma = 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) zeigen.

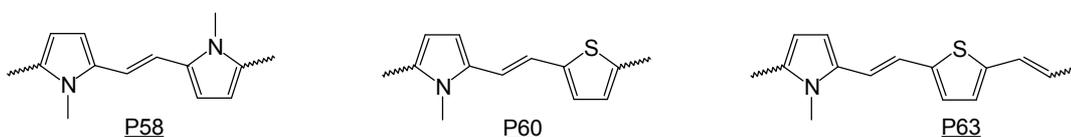


Abb. 103: Heteroaryl-Olefin-Copolymere nach Berlin et al.^[85]

Im Vergleich zum korrespondierendem Bis(1-methylpyrrolyl)bithiophen P34 wird hingegen eine unerwartet große Differenz der Leitfähigkeiten von nahezu 3 Größenordnungen gefunden, zumal P41 in der Reihe der methylsubstituierten Poly(quatermer)e die kleinste HOMO-LUMO-Differenz ($\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ nm}$) bzw. aufgrund der erhöhten Konjugationslänge im Monomer die größte EMKL aufweist. Die Untersuchung der löslichen Bestandteile deuten auf effektive Konjugation über 12 - 16 α, α' -verknüpfte Ringe hin, was im Einklang mit dem niedrigen Redoxpotential von $E^0 = -0,03 \text{ V}$ steht. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Morphologie und Tertiärstruktur von Poly(quatermer) P41, die, wie bereits zuvor eingehend diskutiert (s. Kap. 6.3 u. 7.1), mitbestimmend für den Ladungstransport und Grund für die enorme Differenz der Leitfähigkeit sein sollten.

Die Röntgenstrukturanalyse bzw. die Kristallstruktur von 41 als Modellverbindung kann in dieser Hinsicht einen Einblick in die Polymerstruktur ermöglichen.

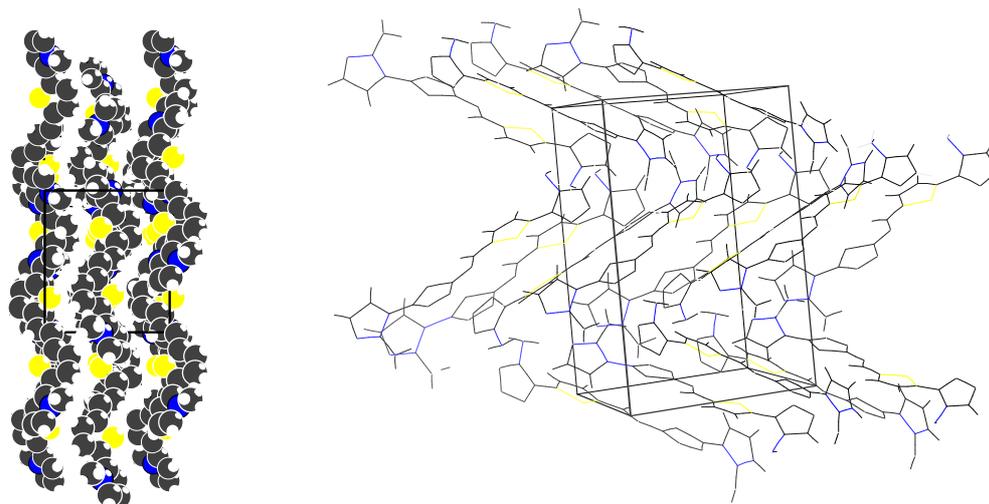


Abb. 104: Kristallstruktur von 41 als Modell für Copolymer P41, Ansicht entlang der c-Achse (links), Ansicht entlang der a-Achse (rechts)

Oligomer 41 kristallisiert als einzige der untersuchten Modellverbindungen in einer orthorhombischen Elementarzelle. Es resultiert eine definierte, geordnete Anordnung im Kristall mit helikaler Struktur bzw. alternierenden Zick-Zack-Ketten (fischgrätenartige Struktur) und dichter Packung der Ketten (Abb. 104 links). Innerhalb einer Schicht bzw. bei den parallel gepackten Ketten sind jeweils die terminalen Pyrrolringe aus der Molekülebene herausgedreht und gleich orientiert, während die zentrale Bis(thienyl)vinyl-Einheit in der Ebene liegt.

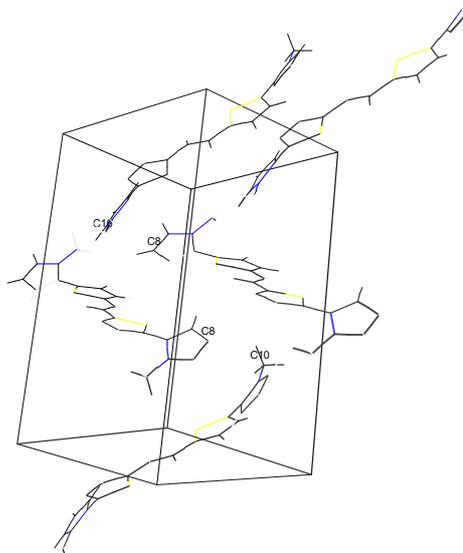


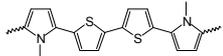
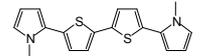
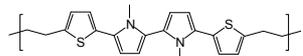
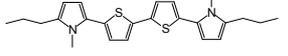
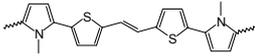
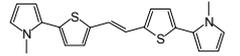
Abb. 105: Ausschnitt aus der Elementarzelle zur Verdeutlichung der intermolekularen Abstände der Ketten

Bemerkenswert sind die relativ großen Abstände zwischen den Ketten mit ca. 7,5 Å. Hotta et al.^[5] berichteten über Oligo(3-decylthiophen)e, die intermolekulare Abstände von 7 Å aufweisen, was mit einer schwachen elektronischen Kupplung oder Wechselwirkung der

benachbarten Oligomerketten korreliert wurde. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei Molekülen 41 im Kristall ist mit 3,89 Å der zwischen C8 des Thiophenrings und C10 der Methylgruppe am Pyrrol-Stickstoff (s. Abb. 105). Verglichen mit den van der Waals-Radien einer Methylgruppe (2,0 Å)^[86] und von Kohlenstoff (1,7 Å)^[87] ist der Abstand zwischen C8 und C10 ungefähr doppelt so groß und signalisiert so einen engen Kontakt der endständigen Heteroaromaten.

Eine wirkungsvolle Überlappung bzw. Wechselwirkung der π -Systeme benachbarter Ketten ist jedoch aufgrund der großen Abstände im Vergleich zur Modellverbindung 34, bei der Abstände von nur 3,7 Å resultieren, nicht gegeben. Aufgrund dessen sollte auch im korrespondierenden Copolymer der intercatenare Ladungstransport erschwert bzw. die Aktivierungsenergie für den Hüpfprozeß erhöht und als Konsequenz die Leitfähigkeit trotz größerer effektiverer mittlerer Konjugationslänge vermindert sein. Der Einfluß der unterschiedlichen Molmassen der Copolymere P41 und P34 auf die Leitfähigkeit, über die nur qualitativ anhand der Löslichkeiten Aussagen gemacht werden können, sollte wie schon in 6.3 auf Seite 88 beschrieben, vernachlässigbar sein. In Tabelle 13 ist der Zusammenhang zwischen EMKL, Leitfähigkeit und den Abständen benachbarter, parallel angeordneter Ketten im Kristall entsprechender Modellverbindungen dargestellt.

Tab. 13: Vergleich der Eigenschaften ausgewählter Copolymere mit den intercatenaren Abständen im Kristall entsprechender Modellverbindungen

Polymer	EMKL	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Modellverbindung	Abstand ^a / Å
 <u>P34</u>	12	2	 <u>34</u>	3,7
 <u>P44</u>	4	$1 \cdot 10^{-3}$	 <u>40</u>	4,9
 <u>P41</u>	12 - 16	$5 \cdot 10^{-2}$	 <u>41</u>	7,5

^a Abstand zweier gegenüberliegender Ketten im Kristall

Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, wie wichtig die Strukturinformationen für das Verständnis und die Interpretation der makroskopischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren sind.

Hohe Ladungsbeweglichkeiten in den Polymeren sind mit der wohldefinierten Anordnung der Quaternere in dicht gepackten Schichten und koplanarer Stapelung korrelierbar. Festzuhalten

ist weiterhin die hohe Löslichkeit der Poly(oligomere) P41 bei der potentiostatischen Polymerisation im reduzierten Zustand. Aufgrund der verringerten Reaktivität der Oligomere resultiert ein selektives Kettenwachstum mit definierter Verknüpfung der Bausteine. Die Möglichkeit der anodischen Abscheidung und kathodischen Lösung stellt einen interessanten Gesichtspunkt hinsichtlich der Verarbeitung von leitfähigen Materialien dar. Carrasco und Figueras^[88] berichteten erstmalig über die kathodische "electrodissolution" von Poly(2,5-bis(thien-2-yl)pyrrol) P31, allerdings wurden die Untersuchungen mittels "ex situ" Ultramikrogravimetrie durchgeführt, d.h. es wurden lediglich Proben im Mikrogramm-Bereich analysiert und eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf präparative Bedingungen erscheint äußerst zweifelhaft.

8.5.2 Polymerisation von 1,2-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)vinylen 42

Das zu 41 analoge vinylverbrückte Quatermer 42 mit inverser Sequenz der heteroaromatischen Bausteine zeigt im cyclovoltammetrischen Experiment (s. 5.3.6) aufgrund des ausgedehnten π -Systems und der Verwendung des Thiophenrings als polymerisierbare Gruppe eine stark verminderte Reaktivität.

Erwartungsgemäß wird dieser Trend bei der elektrochemischen Polymerisation bestätigt, d.h. die Tendenz zur Filmbildung ist deutlich herabgesetzt, da die resultierenden Kupplungsprodukte sehr stabile Radikalkationen in Lösung bilden.

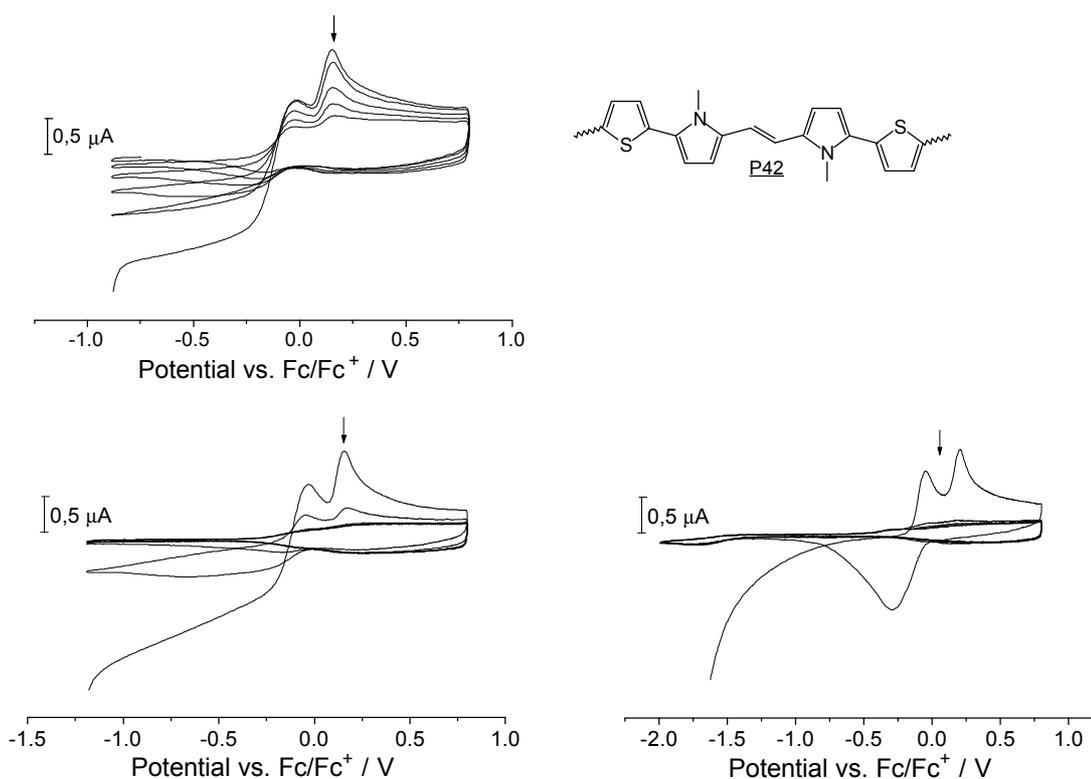


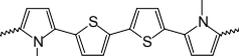
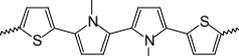
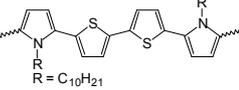
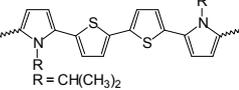
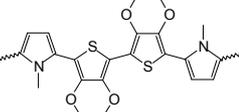
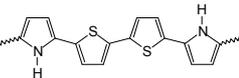
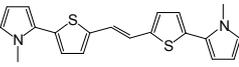
Abb. 106: Cyclovoltammetrische Untersuchung von P42 bei unterschiedlichen kathodischen Umkehrpotentialen E_{η}

Wie anhand der Cyclovoltammogramme in Abb. 106 gezeigt werden kann, löst sich Polymer P42 bei der Reduktion. Die Tendenz wird mit zunehmendem Reduktionspotential größer, wobei ein starker reduktiver Stromfluß und die Abnahme des anodischen Peakstroms mit steigendem kathodischen Umkehrpotential zu verzeichnen ist. Nach einigen Potentialdurchläufen erfolgt ein nahezu vollständiger Verlust der Redoxkapazität. Entsprechend der Untersuchungen an Mikroelektroden kann beim präparativen Experiment keine Polymerabscheidung an ITO- oder Platin-Elektroden erreicht werden, stattdessen erfolgt

die Bildung löslicher Oligomere unter Verwendung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$. Die Reaktivität der intermediären Radikalkationen ist in diesem Fall unter den gewählten Bedingungen zu gering, als daß sich höhere Oligomere bilden, die sich an der Elektrode abscheiden und zu höhermolekularen Produkten weiterreagieren.

8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der Poly(quatermer)e

Tab. 14: Zusammenfassung der elektrochemischen Daten und Absorptionsmaxima der Poly(quatermer)e

Copolymer	E^0 [V] ^a	λ_{max} [nm]	E_g [eV]	σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] ^b
 <u>P33</u>	0,02	418	2,97	2
 <u>P39</u>	0,00	423	2,93	-
 <u>P35</u> R = $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	0,14	413	3,00	-
 <u>P36</u> R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,20	404	3,07	$8\cdot 10^{-5}$
 <u>P24</u>	0,08	411	3,02	$7\cdot 10^{-3}$
 <u>P33</u>	-0,23 / 0,32 ^c	466	2,66	18
 <u>P41</u>	-0,03	433	2,86	$5\cdot 10^{-2}$

^a Potentiale vs. Fc/Fc^+

^b Leitfähigkeit wurde an Preßlingen ermittelt

^c E^{02}

- ◆ Die Leitfähigkeit der Poly(quatermer)e korreliert nicht unmittelbar mit dem Redoxpotential bzw. der Energie der Bandlücke (E_g), wie sich deutlich durch Vergleich der 1-H- und 1-methylsubstituierten Copolymere zeigen läßt. Obwohl die Redoxpotentiale und HOMO-LUMO-Energien erheblich differieren, wird hingegen ein bemerkenswert geringer Unterschied der Leitfähigkeit festgestellt, wenn man berücksichtigt, daß die Homopolymere sich um 4 bis 6 Größenordnungen unterscheiden (s. Kap. 2).

- ◆ Am Beispiel des Vinylcopolymeres P41 kann der Einfluß der Anordnung der Ketten im Festkörper anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen entsprechender Modellverbindungen und die Bedeutung der Strukturaufklärung leitfähiger Polymere für das Verständnis der Eigenschaften gezeigt werden.
- ◆ Neben der Konjugationsfähigkeit leitfähiger Polymere ist der Einfluß von Morphologie und Tertiärstruktur auf den dadurch mitbestimmten Ladungstransport im direkten Zusammenhang mit den intermolekularen Abständen bzw. π - π -Wechselwirkungen benachbarter Polymerketten zu sehen.

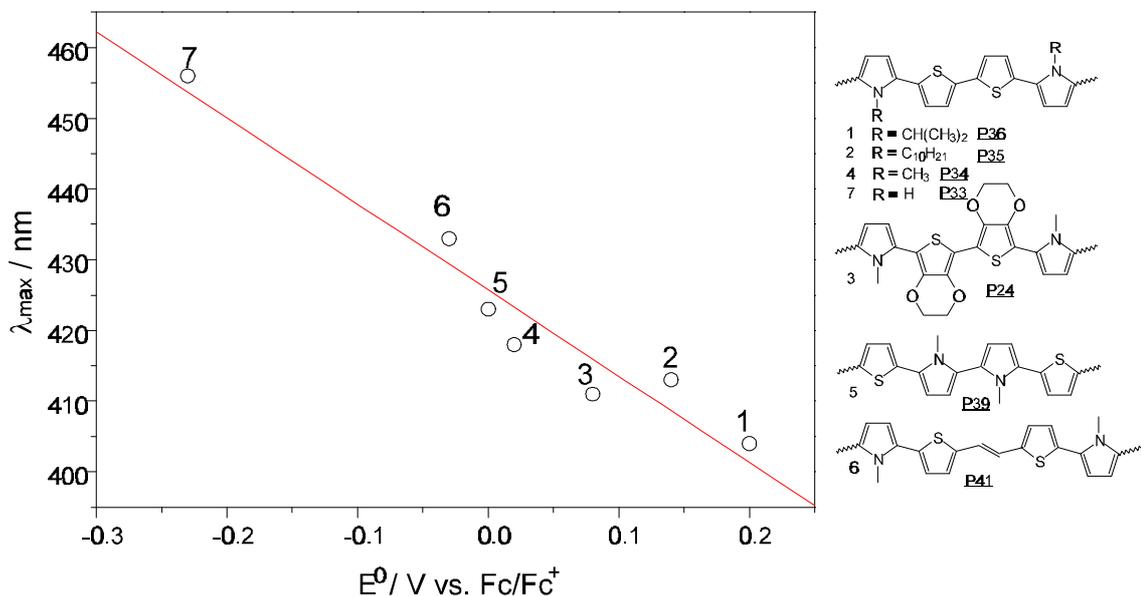


Abb. 107: Auftragung von λ_{\max} der Copolymere gegen das Redoxpotential

- ◆ Die Auftragung des Absorptionsmaximums der Copolymere gegen das Redoxpotential ergibt erwartungsgemäß einen annähernd linearen Zusammenhang, wie sich anhand des Korrelationskoeffizienten von $R = -0,971$ zeigen läßt.
- ◆ Die Einführung von Ethylendioxybrücken bewirkt, abgesehen vom elektrochromen Verhalten des Copolymeres P24, keine Verbesserung der Materialeigenschaften hinsichtlich der Leitfähigkeit und elektronischen Eigenschaften.
- ◆ Poly(5,5'-bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen) P33 weist in der Reihe der Poly(quatermer)e mit $E^{01} = -0,23$ V das niedrigste Redoxpotential auf. Dieses ist vergleichbar mit Poly(ethylendioxyterthiophen) ($E^{01} = -0,27$ V), das als hochstabiler, polymerer elektrischer Leiter gilt^[89] und für technische Anwendungen von Interesse ist.

- ◆ Die Funktionalisierung mit langen Alkylseitenketten, die die starken intermolekularen Wechselwirkungen im Polymer herabsetzen und eine bessere Solvatation ermöglichen sollten, bewirkt nicht die zu erwartende Löslichkeitsverbesserung.
- ◆ Die Möglichkeit der anodischen Abscheidung und kathodischen "electrodissolution" von Vinylcopolymer P41 im präparativem Maßstab stellt einen sehr interessanten Aspekt hinsichtlich der Verarbeitung oder Anwendung von definierten leitfähigen Poly(oligomeren) dar.
- ◆ Die Einführung einer Doppelbindung zwischen den quatermeren Einheiten im Polymer erhöht die Flexibilität des steifen Polymerrückgrats und gewährleistet so eine erhöhte Löslichkeit.
- ◆ Das tert.-butoxycarbonylsubstituierte-Derivat 37 stellt einen interessanten Precursor zur Darstellung von Polymeren auf 1-H-Pyrrol-Basis dar. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt unter bestimmten Bedingungen *in situ* bei der elektrochemischen Polymerisation.
- ◆ Die Polymerisation von konjugierten Oligomeren mit Thiophen als terminale Gruppe gelingt unter den gewählten Bedingungen aufgrund der verminderten Reaktivität nur an bestimmten Substraten. Im Fall des vinylverbrückten Oligomers 42 ist mit $E_{pa}^1 = -0,06$ V die Grenze der elektrochemischen Polymerisierbarkeit erreicht.
- ◆ Entgegen den Literaturangaben bewirkt die Verwendung von reaktiveren Komponenten als zentrale Gruppe in den Comonomeren bei der elektrochemischen Polymerisation nicht zwangsläufig nachteilige Polymereigenschaften, wie am Beispiel von Poly(5,5'-bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol) P39 gezeigt werden konnte.
- ◆ Der sterische Einfluß der Substituenten auf die Materialeigenschaften macht sich besonders im Fall des isopropylsubstituierten Copolymers P36 bemerkbar und es wird im Vergleich ein drastischer Abfall der Leitfähigkeit verzeichnet.
- ◆ Durch Variation von Substitution und Sequenzverteilung im Monomer können die Eigenschaften der Oligomere wie auch der resultierenden Polymere in weiten Grenzen modifiziert werden.

8.7 Literatur zu Kapitel 5 bis 8

- [1] N. Jayasuria, J. Kagan, B.K. Teo, *Heterocycles* 27, 1391 (1988)
- [2] G.J. Visser, G.J. Heeres, J. Wolters, A. Vos, *Acta Cryst.* B24, 467 (1968)
- [3] Y. Delugard, J. Desuche, *Acta Crystallogr.* B32, 702 (1976)
- [4] F. van Bolhuis, H. Wynberg, E.E. Havinga, E.W. Meijer, *Synth. Met.* 30, 381 (1989)
- [5] S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.* 5, 896 (1993)
- [6] S. Martina, *Dissertation*, Universität Mainz (1992)
- [7] N. Rohde, *Dissertation*, Universität Hannover (1996)
- [8] J.P. Ferraris, R.G. Andrus, D.C. Hrnccir, *J. Chem., Coc. Commun.* 1318 (1989)
- [9] J. Casado, V. Hernandez, S. Hotta, J.T. Lopez Havarrete, *Adv. Mater.* 10, 1458 (1998)
- [10] J.L. Bredas, B. Themans, J.M. Andre, *Synth. Met.* 21, 149 (1987)
- [11] L.De Witt, G.J. Blachard, E.Le Goff, M. Benz, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 12158 (1993)
- [12] a.) K. Herrema, H. Wildeman, F. van Bolhuis, *Synth. Met.* 60, 239 (1993), b.) J.H. Liao, M. Benz, E.Le Goff, *Adv. Mater.* 6, 135 (1994)
- [13] A. Yassar, F. Garnier, F. Deloffre, G. Horowitz, L. Ricard, *Adv. Mater.* 6, 660 (1994)
- [14] M. Clark, R.D. Cramer III, N. van Opdenbusch, *J. Comput. Chem.* 10, 982 (1989)
- [15] U. Geißler, *Dissertation*, Uni Hannover (1994)
- [16] J.P. Ferraris, R.G. Andrus, R. Wiser-Hallady, D.C. Hrnccir, *New. Polymeric. Mater.* 65, 41 (1990)
- [17] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [18] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* 54, 1527 (1982)
- [19] H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 76, Springer Verlag, New York (1988)
- [20] a.) A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem.* 109, 375 (1997), b.) K. Meerholz, H. Gregorius, K. Müllen, J. Heinze, *Adv. Mater.* 6, 671 (1994)
- [21] P. Audebert, J.M. Catel, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem.* 99, 11923 (1995)
- [22] P. Bäuerle, *Habilitation*, Universität Stuttgart (1994)
- [23] S. Kubawata, S. Ito, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* 135, 1691 (1988)
- [24] RasMol. 2.5 Molecular Graphics Visualisation Tool, programmiert von R. Sayle, BioMolecular Structures Group, Glaxo Research & Development, Greenford, Middlesex, UK (1994)
- [25] S. Naitoh, K. Sanui, N. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1348 (1986)
- [26] a.) J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 91, 960 (1987), b.) C. Odin, M. Nechtschein, *Springer Ser. Solid-State Sci.* 91, 172 (1989)
- [27] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem.* 110, 416 (1998)
- [28] M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, N. Krounbi, J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 83, 265 (1982)
- [29] N. Rohde, M. Eh, U. Geißler, M.L. Hallensleben, B. Voigt, M. Voigt, *Adv. Mater.* 7, 401 (1995)
- [30] C. Kröhnke, V. Engelmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* 92, 941 (1980)
- [31] Y. Cao, Q. Wu, K. Guo, R. Qian, *Makromol. Chem.* 185, 389 (1984)
- [32] K. Meerholz, J. Heinze, *Synth. Met.* 55-57, 5040 (1993)
- [33] a.) D. Stanke, M.L. Hallensleben, L. Toppare, *Macromol. Chem. Phys.* 196, 75 (1995), b.) D. Stanke, M.L. Hallensleben, L. Toppare, *Macromol. Chem. Phys.* 196, 1697 (1995)
- [34] G.W. Heffner, S.J. Dahman, D.S. Pearson, C.L. Gettinger, *Polymer* 34, 3155 (1993)

- [35] G. Gustaffson, O. Inganäs, J.O. Nielsson, B. Liedberg, *Synth. Met.* **26**, 297 (1988)
- [36] a.) I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, F. Jonas, *Chem. Phys.* **194**, 207 (1995), b.) I. Winter, J. Hormes, M. Hiller, *Nucl. Instr. in Phys. Res.* **B 97**, 287 (1995)
- [37] J.P. Parraka, A.P. Chacko, D.E. Nikles, P. Wang, R.B. Metzger, M.P. Cava, *Macromolecules* **29**, 1928 (1996)
- [38] Y. Cao, Q. Wu, K. Guo, R. Qian, *Makromol. Chem.* **185**, 397 (1984)
- [39] a.) J.H. Kim, J.H. Kim, H.K. Sung, H.J. Kim, C.O. Oh, H. Lee, *Synth. Met.* **84**, 71 (1997), b.) C. Petrillo, S. Bora, R. Cagnolati, R. Ruggeri, *J. Chem. Phys.* **101**, 11004 (1994)
- [40] F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert, *J. Mater. Sci.* **161**, 51 (1984)
- [41] R. Yang, D.F. Evans, L. Christensen, W.A. Hendrickson, *J. Phys. Chem.* **93**, 511 (1989)
- [42] a.) G. Koßmehl, F.D. Hoppe, B. Hirsch, *Z. Naturforsch.* **48b**, 826 (1993), b.) V. Sinigersky, G. Koßmehl, L. Mladenova, I. Schopov, *Makromol. Chem. Phys.* **197**, 1713 (1996)
- [43] M.K. Joshi, M.P. Cava, R.M. Metzger, M.G. Bakker, J.L. Cain, *Synth. Met.* **55-57**, 948 (1993)
- [44] J.P. Ferraris, G.D. Skiles, *Polymer* **28**, 179 (1987)
- [45] J.M. Tour, *Chem. Rev.* **2**, 332 (1994)
- [46] K. Borgwarth, N. Rohde, C. Ricken, M.L. Hallensleben, D. Mandler, J. Heinze, Electroless deposition of conducting polymers using the scanning electrochemical microscope (SCM), *Adv. Mater.*, eingereicht April 1999
- [47] P. Audebert, J.M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem.* **99**, 11923 (1995)
- [48] B. Krische, M. Zagorska, *Synth. Met.* **28**, 263 (1989)
- [49] K. Tanaka, T. Schichiri, T. Yamabe, *Synth. Met.* **13**, 271 (1986)
- [50] a.) A.C. Chang, R.L. Blankespoor, L.L. Miller, *J. Electroanal. Chem.* **236**, 239 (1987), b.) D. Delabouglise, R. Garreau, M. Lemaire, J. Roncali, *New J. Chem.* **12**, 355 (1981)
- [51] Y. Cao, D. Guo, M. Pang, R. Qian, *Synth. Met.* **18**, 189 (1987)
- [52] Y. Furukawa, M. Akimito, I. Harada, *Synth. Met.* **18**, 151 (1987)
- [53] J.L. Sauvajol, D. Chenouni, C. Chorro, B. Moukala, J. Pertissans, *Synth. Met.* **38**, 1 (1990)
- [54] a.) P. Bäuerle, F. Würthner, G. Götz, F. Effenberger, *Synthesis* 1099 (1994), b.) U. Mitschke, E.M. Osteritz, T. Debeardemaeker, M. Sokolowski, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **4**, 2211 (1998)
- [55] a.) X. Wu, P. Parakka, M.P. Cava, R.M. Metzger, *Synth. Met.* **71**, 2105 (1995), b.) M.P. Cava, J.P. Parakka, M.V. Lakshmikantham, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **328**, 179 (1994)
- [56] J. Roncali, *Chem. Rev.* **97**, 173 (1997)
- [57] M. Eh, *Diplomarbeit*, Universität Hannover (1993)
- [58] M.L. Hallensleben, M. van Hooren, M. Peters, *Polym. Bull.* **40**, 167 (1998)
- [59] G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini, L. Antolini, *Adv. Mater.* **4**, 282 (1992), b.) S. Hotta, K. Waragai, *J. Mat. Chem.* **1**, 835 (1991)
- [60] A. Yassar, F. Garnier, F. Deloffre, G. Horowitz, L. Ricard, *Adv. Mater.* **6**, 660 (1994)
- [61] a.) A. Bolognesi, M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 9 (1991), b.) A. Bolognesi, W. Porzio, F. Provasoli, T. Ezquerra, *Makromol. Chem.* **194**, 817 (1993)
- [62] S. Naitoh, *Synth. Met.* **18**, 237 (1987)

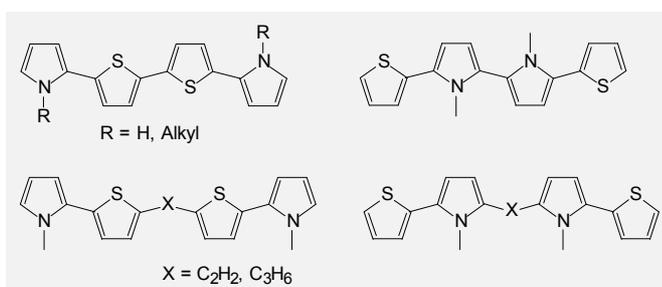
- [63] S.T. Oubda, G.E. Nauer, *Chemical Sensors II*, (Edited by H. Buttler, N. Ricco), Proceedings, Vol. 93-7, p. 26, The Electrochemical Society, Pennington, New York (1995)
- [64] E. Corduruwich, G.S. Poprikov, E. Türk, J. Theiner, G.E. Nauer, *Electrochim. Acta.* **41**, 1369 (1996), E. Türk, R. Michalitsch, S.T. Oubda, G.E. Nauer, *Electrochically Deposited Thin Films*, (Edited by M. Paunovic), Proceedings, Vol. 94-31, p. 328, The Electrochemical Society, Pennington, New York (1995)
- [65] a.) G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* **4**, 116 (1992), b.) M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.* **369**, 87 (1994), c.) C. Rehm, *Dissertation*, Universität Regensburg (1995)
- [66] G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, P.J. Steel, *Adv. Mater.* **9**, 795 (1997)
- [67] K. Menke, S. Roth, *Chemie i. u. Zeit* **2**, 33 (1986)
- [68] G.E. Nauer, R. Michalitsch, W. Kautek, eingereicht bei *J. Electrochem. Soc.*
- [69] a.) J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, *Synth. Met.* **15**, 323 (1986), b.) Y. Yumoto, S. Yoshimura, *Synth. Met.* **13**, 185 (1985), C.) G. Zotti, G. Schiavon, *Synth. Met.* **39**, 183 (1990), d.) R. Eales, A. Hillman, *J. Mater. Sci.* **25**, 3806 (1990)
- [70] G. Zotti, S. Martina, G. Wegner, A.D. Schlüter, *Adv. Mater.* **4**, 798 (1992)
- [71] K. Meerholz, J. Heinze, *Springer Ser. Solid-State Sci* **107**, 130 (1992)
- [72] a.) K. Meerholz, J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 692 (1990), b.) K. Meerholz, J. Heinze, *Angew. Chem.* **102**, 655 (1990)
- [73] K. Meerholz, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **41**, 1839 (1996)
- [74] J.P. Ferraris, R. Andrus, R. Wiser-Halladay, D.C. Hrcir, *New Polymeric Mater.* **2**, 41 (1990)
- [75] R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **87**, 1459 (1983)
- [76] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 701 (1987)
- [77] R.E. Niziurski-Mann, C. Scordilis-Kelley, T.L. Liu, M.P. Cava, R.T Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 887 (1993)
- [78] a.) U. Geißler, M.L. Hallensleben, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2565 (1996), b.) N. Rohde, H. Böttcher, U. Geißler, M.L. Hallensleben, M. van Hooren, M. Peters, *GDCh. Monogr.*, F. Beck, Hrsg., Bd. 3, 549 (1996)
- [79] G.G. McLeod, R.A. Pethrick, S.D. Watson, D. Truong, J.C. Galin, J. Francois, *Polymer* **27** (1986)
- [80] J. Heinze, J. Mortensen, M. Störzenbach, R. Bilger, *DEHEMA-Monogr.* **112**, 471 (1988)
- [81] a.) A.F. Diaz, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* **111**, 111 (1980), b.) G. Tourillon, *Handbook of Conducting Polymers, Bd. 1*, T.A. Skotheim (Hrsg.), Marcel Dekker, New York 1986, S. 293
- [82] a.) J. Heinze, M. Störzenbach, J. Mortensen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 960 (1987), b.) J. Heinze, R. Bilger, K. Meerholz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 1266 (1988)
- [83] E.M. Genies, A.A. Seyd, *Synth. Met.* **10**, 21 (1984)
- [84] M. Voigt, *Dissertation*, Universität Hannover (1994)
- [85] a.) A. Berlin, S. Bradamante, R. Ferraccioli, G. A. Pagani, F. Sanniccolo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, 2631 (1987), b.) A. Berlin, S. Bradamante, R. Ferraccioli, G. A. Pagani, F. Sanniccolo, *Synth. Met.* **18**, 117 (1987)
- [86] *Encyclopaedia Chimica*, Kyoritsu Shuppan, Tokyo Vol. 7, p. 639 (1964)
- [87] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964)
- [88] J. Carrasco, A. Figueras, T.F. Otero, E. Brillas, *Synth. Met.* **61**, 253 (1993)
- [89] G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, P.J. Steel, *Chem. Mater.* **8**, 882 (1996)

9. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es, am Beispiel der Pyrrol/Thiophen-Copolymere und deren oligomeren Modellverbindungen, einen Beitrag zur aktuellen Entwicklung auf dem Gebiet der elektrisch leitfähigen Polymere zu leisten und insbesondere die eigenen Ergebnisse⁹ in dem noch wenig untersuchten Gebiet der pyrrolreichen Oligomere darzustellen.

Im Bereich der nativen und substituierten, gemischten Oligomere gelang erstmals die Darstellung einer Auswahl von definierten Modellsystemen und Comonomeren. Damit sind alternierende Bipyrrol/Bithiophen-Blockcopolymere unterschiedlichster Funktionalisierung und Substitutionsmuster zugänglich. Ausgehend von leicht verfügbaren Edukten ist eine breite Palette von Grundbausteinen in guter Ausbeute herstellbar. Daraus lassen sich gezielt funktionalisierte Modellsysteme und Comonomere mit unterschiedlicher Konstitution und schrittweise vergrößerter Kettenlänge synthetisieren. Neben den chemischen Synthesen konnte auch die Verwendung von elektrochemischen Methoden für die Herstellung höherer Oligomere für analytische Zwecke gezeigt werden.

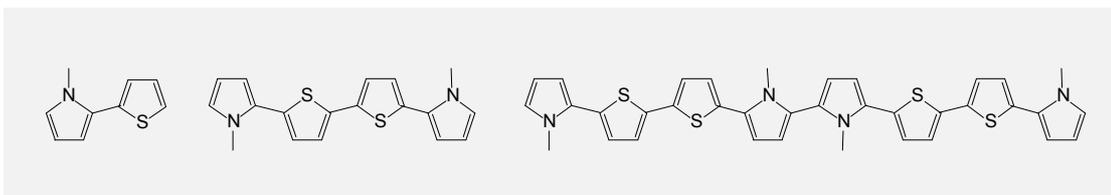
Die Reihe der gemischten Oligomere zeigt einerseits interessante, variable optische und elektronische Eigenschaften, andererseits lassen sie sich bis auf die α,α' -Thiophen-substituierten Bipyrrol-Derivate problemlos elektrochemisch polymerisieren.



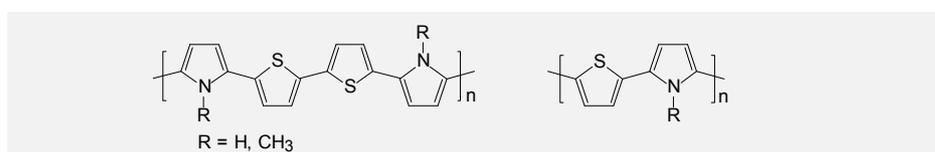
Diese neuartigen Oligomere eignen sich zur definierten Beschichtung von Elektroden oder allgemein von leitfähigen Substraten, wobei besonders das 1,2-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-yl)vinylen 41 aufgrund der Möglichkeit der anodischen Abscheidung und kathodischen "electrodissolution" hervorzuheben ist.

Die Reihe der Oligo(thienylpyrrol)e konnte bis zum Oktamer 46 vervollständigt und so eine geeignete Modellverbindung für das korrespondierende Copolymer synthetisiert werden.

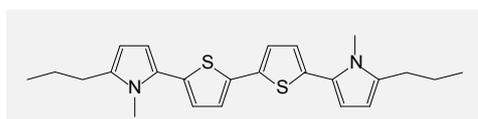
⁹ Detaillierte Zusammenfassungen der Ergebnisse der jeweiligen Untersuchungen befinden sich am Ende der einzelnen Kapiteln.



Durch Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden konnte eindeutig gezeigt werden, daß entgegen dem Trend bei den Oligo(thiophen)en eine entscheidende Verbesserung der Materialeigenschaften bei Verwendung symmetrischer Comonomere und Vorgabe eines längeren Konjugationssegments erfolgt. Die elektrochemische Polymerisation der Quatermere führt unter definiertem Kettenwachstum zu alternierenden, regulären Strukturen mit einheitlicher Sequenzverteilung im Polymer. Im Falle des 1-H-substituierten Poly(quatermer)s P33 werden die exzellenten Eigenschaften des Poly(thienylpyrrol)s P13 sowie der Homopolymere übertroffen.

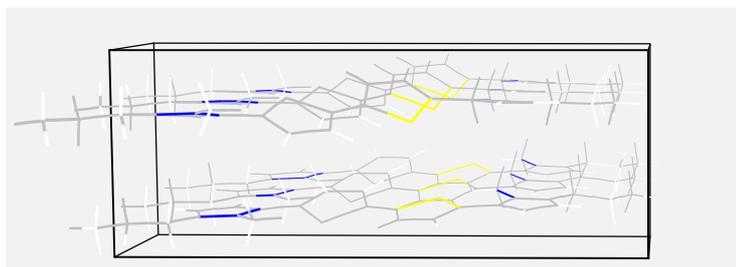


Obwohl die Energie der Bandlücke mit dem Redoxpotential der Poly(quatermer)e korreliert, wird kein direkter Zusammenhang zwischen Redoxpotential bzw. EMKL und der Leitfähigkeit gefunden. Neben der Konjugationsfähigkeit leitfähiger Polymere ist der Einfluß von Morphologie und Tertiärstruktur auf den Ladungstransport mitentscheidend und ist im direkten Zusammenhang mit den intermolekularen Abständen bzw. π,π -Wechselwirkungen zu sehen. Anhand der Ergebnisse kann deutlich gezeigt werden, wie wichtig Strukturinformationen für das Verständnis und die Interpretation der makroskopischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren sind. Hohe Ladungsbeweglichkeiten in den Polymeren sind mit der wohldefinierten Anordnung der Quatermere in dicht gepackten Schichten und koplanarer Stapelung korrelierbar.



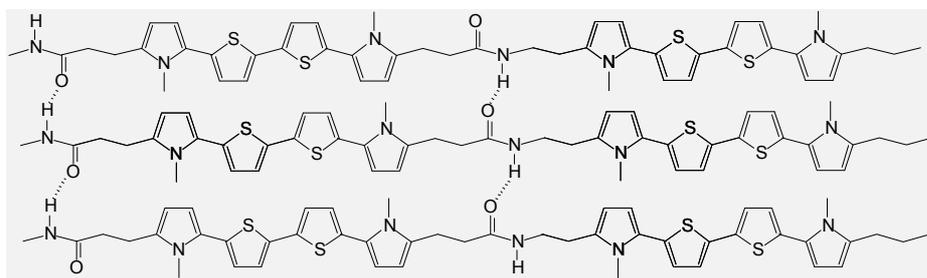
Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften wird analog der Reihe der "end-capped" Oligo(thiophen)e durch Blockierung der α -Positionen möglich. Neben den hervortretenden optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung 40 zeigt die Röntgenstrukturuntersuchung an Einkristallen eine interessante Festkörperstruktur mit

geordneter, dicht gepackter Schichtstruktur, ähnlich der α,α' -unsubstituierten Stammverbindung 34.



Durch die Dotierung kann, entsprechend dem nicht-konjugierten Copolymer, die Leitfähigkeit signifikant gesteigert werden. Aufgrund der erhöhten Orientierung und Ordnung (bzw. Kristallinität) kann in Analogie zu den Charge-Transfer-Komplexen gefolgert werden, daß die mikroskopische Leitfähigkeit in elektrisch leitfähigen Polymeren und Oligomeren entlang von mikrokristallinen Schichten oder Stapeln π,π -überlappender, konjugierter Segmente bestimmt wird.

Durch die Kombination von alternierenden, variablen Spacergruppierungen und π -konjugierten Oligomeren in der Polymerhauptkette wurden Systeme entwickelt, die eine vielfältige Modifizierung der Polymereigenschaften erlauben und hinsichtlich der Anwendungen bzw. der Verarbeitbarkeit leitfähiger Polymere interessante Perspektiven eröffnen und Entwicklungen stimulieren können. Aufgrund der besonderen elektronischen Architektur eignen sich diese Copolymere mit kurzen, definierten Konjugationssegmenten zu weitergehenden Untersuchungen bezüglich des Studiums des Ladungstransport-Mechanismus.



Durch Einbau von Gruppen in die Alkylkette, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, können Wege zu selbstorganisierenden Strukturen (leitfähiger Oligomere) eröffnet werden. Die definierte Verknüpfung entsprechender maßgeschneiderter, verbrückter π -konjugierter Oligomere sollte eine Stapelung in Schichten oder Lamellen erlauben. Eine Steuerung der Molekülanordnung sowie der Abstände und Ausrichtung π -gestapelter Oligomere sollte auf diesem Wege möglich sein.

10. Experimenteller Teil

10.1 Chemikalien und Geräte

10.1.1 Lösungsmittel

Aceton	Riedel-de Haën
Acetonitril	Fluka
Chloroform	Riedel-de Haën
Cyclohexan	Bayer
Dichlormethan	Riedel-de Haën
Diethylether	Chemische Werke Hüls
Dimethylformamid	
Ethanol	Kraul, Wilkening, Stelling
Heptan	
n-Hexan	Acros
n-Pentan	Fluka
Petrolether	Raab Karcher
Tetrahydrofuran	BASF
Toluol	Brenntag

Sämtliche Lösungsmittel wurden, sofern sie nicht in entsprechender Qualität vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt^[1].

10.1.2 Reagenzien zur Synthese

1-Brompropan	Aldrich
[1,3-Bis-(diphenylphosphino)propan]-nickel(II)chlorid	Aldrich
2,2'-Bithiophen	Fluka
Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid	Aldrich
2-Bromthiophen	Fluka

N-Bromsuccinimid	Fluka
t-Butoxycarbonsäureanhydrid	Aldrich
n-Butyllithium (1,6 M in Hexan)	Aldrich
t-Butyllithium (1,5 M in Pentan)	Acros
Dibenzo-18-Krone-6	Aldrich
1,3-Dibrompropan	
trans-1,2-Dichlorethylen	Lancaster
4-Dimethylaminopyridin	Fluka
3,4-Ethylendioxythiophen	Bayer
1-Isopropylpyrrol	Laborbestand ^[2]
Kalium-tert.-butylat	Fluka
Kupfer(II)chlorid, wasserfrei	Fluka
Magnesiumbromid-Diethylether-Komplex	Aldrich
Magnesiumspäne	Aldrich
1-Methylpyrrol	Aldrich
Nickel(II)chlorid, wasserfrei	Fluka
Nitrosylhexafluorophosphat	Alfa
Phosphorylchlorid	Merck
Pyrrol	Aldrich
N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin (TMEDA)	Merck
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin	Fluka
Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0)	Acros
Titantetrachlorid	Fluka
Tributylzinnchlorid	Acros
Trimethylzinnchlorid	Acros
Zinkchlorid, wasserfrei	Fluka
Zinkstaub	Acros

Sämtliche Reagenzien wurden, sofern sie nicht in entsprechender Qualität vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt^[1]. N-Bromsuccinimid wird aus H₂O umkristallisiert. Thiophen, Pyrrol und 1-Methylpyrrol werden vor jedem Ansatz frisch destilliert.

10.1.3 Sonstige Chemikalien

Aluminiumoxid	ICN Biomedicals: Alumina B, Super 1 bzw. Alumina N
Calciumchlorid	Fluka
Calciumhydrid	Aldrich
Ferrocen	Fluka
Kaliumhydroxid	Riedel - de Haën
Kieselgel	Baker
Natriumacetat	Riedel - de Haën
Natriumcarbonat	
Natriumchlorid	Kali + Salz
Natriumhydrid	Aldrich
Natriumhydrogencarbonat	
Natriumsulfat, wasserfrei	BASF
Natriumsulfit	
Phosphorpentoxid	Fluka
Schwefelsäure, 98 %	Riedel - de Haën
Selendioxid	Aldrich
Vanillin	Aldrich
Elektrolyte für die elektrochemischen Experimente:	
Lithiumpechlorat (99,5%)	Alfa
Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (purris, p.a.)	Fluka

10.1.4 Verwendete Geräte

Dünnschichtchromatographie

Die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) erfolgte unter Verwendung von DC-Karten der Firma RIEDEL-DE HAËN (Beschichtung Kieselgel 60 F 254 mit einer Schichtdicke von 0,2 mm). Die Detektion der Substanzen erfolgte mit einer UV-Lampe (254 und 366 nm), eines SeO_2 -Sprühreagenzes und eines Vanillin-Tauchreagenzes.

Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma SPECTRA-PHYSICS, "SP 7100" mit Flammenionisationsdetektor und Helium als Trägergas aufgenommen. Als Säule wurde eine 12 m lange Kapillarsäule (Typ: "Fused Silica, Phase SPB1", 0,2 mm Innendurchmesser der Firma SUPELCO) mit einer ca. 1 m langen Vorsäule verwendet.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit den FT-NMR-Spektrometern der Firma BRUKER, Typ "WP 200 SY" (200 MHz) und "AM 400" (400 MHz-Typ) aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Die Probenkonzentration betrug ca. 20 - 40 mg/mL. Als Lösungsmittel dienten CDCl₃ und THF-d₈. Die Angabe der Resonanzsignale erfolgt als chemische Verschiebung in ppm.

¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-NMR-Kernresonanzspektren wurden mit einem 400 MHz-FT-NMR-Spektrometer der Firma BRUKER, Typ "AM 400" aufgenommen.

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER, Typ "EQUINOX 55" bei Raumtemperatur gegen Luft als Referenz. Die Messungen wurden entweder an kapillaren Filmen oder an KBr-Preßlingen mit einem Probengehalt von 1% durchgeführt. Die Wellenzahlen der charakteristischen Banden sind in cm⁻¹ angegeben.

Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem Gerät der Firma FINNIGAN, Typ "MAT 312" aufgenommen. Hochaufgelöste Massenspektren (HR-MS) und Fast Atom Bombardement (FAB) wurden an den Geräten FINNIGAN "MAT 312" und "VG Autospec" gemessen. Elektrospray-Ionisations-Massenspektroskopische Messungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Br. von Herrn Dr. J. Wörth an einem Gerät der Firma FINNIGAN, Typ "TSQ 7000" aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurden mit Hilfe eines Spektrometers der Firma PERKIN-ELMER, Modell "Lambda 5", aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet. Für die Untersuchung der Polymere dienten als Elektrodenmaterial Indium-Zinn-Oxid beschichtete Glasplättchen der Firma BALZERS.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Bremen mit einem Gerät der Firma PERKIN-ELMER, Typ "LS-50B" aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CH_2Cl_2 und CH_3CN verwendet

Gelpermeationschromatographie

Für die GPC wurde ein Flüssigchromatograph der Firma SPECTRA-PHYSICS, Typ "SP 8100" verwendet. Die Substanzen wurden mittels eines UV-Detektors der Firma KRONWALD sowie eines Differentialrefraktometers der Firma WATERS (R 401) detektiert. Die Säulenkombination wurde mit Poly(styrol)-Standards geeicht. Als Lösungsmittel wurde trockenes Tetrahydrofuran (membranfiltriert, mit Helium entgast) verwendet. Die Probenkonzentration betrug $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. R. Wartchow, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, mit einem ENRAF-NONIUS CAD-4 Diffraktometer durchgeführt. Die Rohdaten wurden mit dem Programm *Shelxs-86*^[3] bzw. *Shelxs-93*^[4] ausgewertet und mit dem Programm *Diamond 1.2*^[5] visualisiert.

Geräte für die elektrochemischen Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einem Potentiostaten der Firma HEKA ELEKTRONIK, Modell "PG 285" durchgeführt. Dieser kombinierte Potentiostat/Galvanostat läßt sich mittels der Meßwerterfassungssoftware *Lab View 3.1* der Firma NATIONAL INSTRUMENTS über einen PC ansteuern und gestattet den Austausch von Meßdaten mit dem PC. Die Programmierung wurde von Dr. N. Rohde vorgenommen^[6].

Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten nach der Vierpunktmeßmethode^[7]. Als Stromquelle diente ein Potentiostat der Firma BANK-ELEKTRONIK, Modell Wenking "LT 87", der durch eine Zuschaltung als Galvanostat geschaltet wurde. Der Spannungsabfall an der Probe wurde mit einem Digitalmultimeter der Firma KEITHLEY, Modell 614, gemessen. Als Meßkopf diente ein SIGNATONE "SP 4" mit Osmiumspitzen, welche im Abstand von 1 mm kollinear angeordnet waren. Die Messungen erfolgten in einem Faradayschen Käfig: Als Proben-Unterlage wurde eine Teflon-Platte verwendet.

Die Filmdicken wurden mit einer Bügelmeßschraube der Firma MITUTOYO, Modell 293-561, (Genauigkeit: $\pm 1\mu\text{m}$) gemessen.

10.2 Elektrochemische Experimente

10.2.1 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen werden in einer Meßzelle nach Kiesele^[8] durchgeführt. Die Elektrolytkonzentration beträgt $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, die Konzentration der zu untersuchenden Substanz $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Das Zellvolumen beträgt 15 mL und als Lösungsmittel wird hochreines Dichlormethan verwendet. Die Arbeitselektrode besteht aus einer Platinscheibe (Durchmesser = 0,025 mm bzw. 0,5 mm), die in ein Glasrohr eingeschmolzen und spiralförmig von der Gegenelektrode (Platindraht, Durchmesser = 0,5 mm) umgeben ist. Die Stirnfläche der Elektrode wird vor jeder Messung mit Diamantpaste poliert, anschließend mit Aceton gespült und im Vakuum getrocknet. Als Referenzelektrode dient ein mit AgCl beschichteter Ag-Draht, der über eine sog. Lugginkapillare möglichst nah an der Arbeitselektrode auf einer Linie zur Gegenelektrode positioniert wird. Nach der Durchführung aller Messungen einer Meßreihe wird dem Elektrolyten eine Spatelspitze Ferrocen zugesetzt und eine Eichmessung gegen diesen Standard im Bereich von 0 - 0,7 V (20°C) vorgenommen. Die zuvor eingestellten Potentiale werden zur Auswertung dann auf das Potential der Eichmessung bezogen.

10.2.2 Vorbereitung der Meßzelle

Vor jeder Messung werden die Zellen ausgiebig mit Aceton gereinigt. Bei stärkeren Verschmutzungen der Zelle, z.B. durch schlecht lösliche Verbindungen, wird eine Vorreinigung mit konz. H_2SO_4 durchgeführt. Die Säure muß danach sorgfältig durch Waschen mit entmineralisiertem H_2O bzw. mit 2 N NaOH-Lsg. neutralisiert werden. Die Zelle wird im Vakuum bei 160°C über Nacht ausgeheizt. Nach der Belüftung wird die Zelle sofort an einen Argongegenstrom angeschlossen, mit der Referenzelektrode versehen und mit Argon gespült. In das Trockenrohr wird im noch warmen Zustand hochaktives basisches Aluminiumoxid eingefüllt. Nach dem Abkühlen der Zelle wird der Elektrolyt im Argongegenstrom eingefüllt. Danach wird auf -40°C eingekühlt und das Lösungsmittel über ein Septum auf den Zellenkopf zugegeben. Durch Umschwenken der Zelle läßt man die Elektrolytlösung zweimal durch das mit Aluminiumoxid gefüllte Trockenrohr laufen. Die Zelle wird anschließend auf 20°C erwärmt und das Leercyclovoltammogramm aufgenommen.

10.2.3 Präparative elektrochemische Polymerisationen

Die Durchführung der präparativen elektrochemischen Experimente erfolgt in einer ungeteilten Dreielektrodenzelle nach Toppare et al.^[9] Als Referenzelektrode dient ein AgCl-beschichteter Ag-Draht, als Arbeits- und Gegenelektrode werden Platinelektroden (Maße: 1,25 x 2,5 cm) verwendet. Vor Versuchsbeginn werden die Zellen gründlich gereinigt und bei 50°C im Trockenschrank aufbewahrt.

Zur Versuchsdurchführung wird die Zelle zunächst mit Argon gespült. Der Elektrolyt ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) wird zugesetzt und anschließend das Lösungsmittel (Dichlormethan) im Argongegenstrom eingefüllt. Nach Zugabe des Monomers ($2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) wird die Lösung weitere 15 min mit Argon gespült und dabei gerührt. Die Polymerisation erfolgt jedoch in ruhender Lösung (Potentiostat: HEKA ELEKTRONIK, Modell PG 285). Im Anschluß an die Polymerisation werden die auf der Elektrode abgeschiedenen Polymerfilme, zwecks Entfernung der niedermolekularen Anteile, mit Dichlormethan gespült und im Vakuum getrocknet. Die Filme können dann mittels einer Rasierklinge von der Elektrode abgelöst werden.

10.2.4 Elektrochemische Abscheidung von Polymerfilmen auf ITO-Elektroden zur spektroskopischen Untersuchung

Die Vorgehensweise ist analog der oben beschriebenen präparativen elektrochemischen Polymerisation. An Stelle der Platinelektrode als Arbeitselektrode wird jedoch hier ein einseitig mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Glas (ITO) verwendet. Dabei wird die beschichtete Fläche der ITO-Elektrode so in die Elektrolytlösung eingebracht, daß die leitfähige Seite zur Gegenelektrode gerichtet ist. Um bei der Filmabscheidung annähernd gleiche Schichtdicken zu erhalten, entsprechen die abgeschiedenen Stoffmengen an Polymer Ladungsäquivalenten zwischen 100 und 150 mC. Im Anschluß an die Polymerisation werden die Filme mit Dichlormethan gespült und im Vakuum getrocknet.

Die spektroskopische Untersuchung des auf der ITO-Elektrode abgeschiedenen Films erfolgt dann derart, daß zunächst ein UV/Vis-Spektrum des jungfräulichen Films (dotierter Film) aufgenommen wird (Wellenlängenbereich: 350-900 nm). Anschließend werden die Filme in einer monomerfreien Zelle elektrochemisch bzw. mit 25%iger Ammoniaklösung reduziert und so lange im UV/Vis-Spektrum untersucht, bis keine Veränderungen der Bandenlagen mehr feststellbar sind. Ausgehend von den reduzierten Polymerfilmen werden diese dann schrittweise oxidiert (0,2 V) und jeweils ein UV/Vis-Spektrum in der monomerfreien Zelle aufgenommen.

10.2.5 Reinigung der Lösungsmittel für elektrochemische Experimente

Aceton

Technisches Aceton wird mittels KMnO_4 von Verunreinigungen befreit und anschließend über eine VIGREUX-Kolonnen destilliert.

Dichlormethan^[10]

Dichlormethan wird mehrere Tage mit 1 Vol. % konz. Schwefelsäure, die täglich gewechselt wird, bis zur Entfärbung gerührt. Dann wird die Schwefelsäure abgetrennt und restliche Säurespuren mit Wasser ausgewaschen. Anschließend wird die organische Phase 3 h mit 100 mL 1 M Natriumcarbonatlösung gerührt, danach erneut mit Wasser gewaschen und nacheinander über Calciumchlorid und Kaliumcarbonat getrocknet. Danach wird das Dichlormethan 12 h über Calciumhydrid unter Argonatmosphäre unter Rückfluß gekocht und

letztlich über eine verspiegelte Füllkörperkolonne abdestilliert. Die Aufbewahrung erfolgt in braunen Flaschen unter Schutzgas.

Acetonitril^[11]

Acetonitril (HPLC-Grad) wird über Calciumhydrid unter Schutzgas 14 h unter Rückfluß gesiedet und anschließend über eine verspiegelte Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert.

10.3 Synthesen

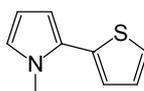
10.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche metallorganischen Kupplungsreaktionen wurden in flammgetrockneten, mit Argon gespülten Glasapparaturen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon entgast und die Synthesen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Aufgrund der Instabilität der Pyrrolverbindungen im verunreinigten Zustand erfolgte die säulenchromatographische Reinigung der Oligomere zügig und unter Lichtausschluß an kurzen Säulen.

10.3.2 1-Alkylsubstituierte Thienylpyrrole

2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14^{nach [11]} CAS-RN: [34671-27-7]



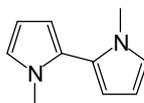
75 mmol (6,65 mL) 1-Methylpyrrol 2 werden in 75 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit Argon gespült und auf -80°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden dann 75 mmol (50 mL einer 1,5 M Lösung in Hexan) t-Butyllithium langsam zugetropft. Die klare, gelbe Lösung wird noch 15 min in der Kälte gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Ummetallierung werden in einer zweiten Apparatur 75 mmol (10,2 g) wasserfreies Zinkchlorid in 50 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Mittels einer Edelstahlkanüle und Argonüberdruck wird die Lösung des Pyrrol-Lithium-Derivates in die auf 0°C eingekühlte zweite Apparatur umpumpt. Die resultierende graue Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in einen 500 mL Dreihalskolben, der mit 12,5 mmol (1,2 mL) 2-Bromthiophen 17 und 150 mg [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-nickel(II)chlorid in 50 mL Tetrahydrofuran befüllt ist, erneut umpumpt. Der Reaktionskolben wird mit einem Rückflußkühler versehen und der Ansatz unter Rückfluß gerührt.

Die Reaktionskontrolle erfolgt dünn-schichtchromatographisch. Nach 2 h ist ein vollständiger Umsatz zu beobachten und die Reaktion wird abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit H₂O hydrolysiert, mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (LM: Petrolether/Diethylether 10:1). Hierbei werden 1,8 g Produkt 14 als farbloses Öl, sowie 0,5 g Nebenprodukt 9 als (schwach rötliches Öl) isoliert.

Ausbeute:	88 % (bezogen auf 2-Bromthiophen)
DC: (LM: PE/DE)	R _f = 0,55
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,72 (s, 3H); 6,16 (t, 1H); 6,33 (dd, 1H); 6,7 (t, 1H); 7,04 (m, 2H); 7,26 (dd, 1H)
MS:	164 (34), 163 (100, M ⁺), 162 (60), 148 (39), 121 (36), 80 (27), 69 (30)
IR (kap. Film) [cm ⁻¹]:	3102 (w), 2943 (w), 1562 (m), 1508 (m), 1472 (m), 1444 (m), 1299 (s), 1244 (m), 1058 (m), 1018 (m), 940 (w), 844 (s), 698 (s), 606 (w)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 296 nm
E ¹ _{pa} :	0,48 V vs. Fc/Fc ⁺

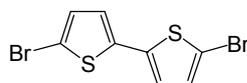
Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur 14^[12].

Nebenprodukt: **1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol 9**



Ausbeute:	4 % (bezogen auf 1-Methylpyrrol)
DC: (LM: PE/DE 1:1):	R _f = 0,44
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,45 (s, 6H); 6,0-6,17 (m, 4H); 6,74 (t, 2H)
MS:	161 (60), 160 (100 M ⁺), 145 (70), 133 43, 118 (73), 104 (39), 91 (38), 80 (53), 65 (12)

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturangaben^[13].

5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19 ^[16]

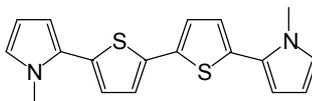
9,63 mmol (1,6 g) 2,2'-Bithiophen 18 werden in 25 mL trockenem Dimethylformamid gelöst. Anschließend wird der Reaktionskolben mit einer Feststoffeinfüllbirne, die mit 19,26 mmol (3,43 g) N-Bromsuccinimid befüllt ist, verschlossen. Die Apparatur wird gründlich mit Argon gespült und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das N-Bromsuccinimid unter Lichtausschluß in kleinen Portionen zugegeben.

Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch. Nach 14 h ist ein vollständiger Umsatz zu beobachten und die Reaktion wird abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in Eiswasser gegeben, mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 2,8 g leicht gelbliche, schuppige Kristalle erhalten. Die nachfolgende gaschromatographische Untersuchung des Feststoffes zeigt eine reine Substanz, so daß von einer weiteren Reinigung abgesehen wird.

Ausbeute:	89 %
Smp.:	134°C
DC: (LM: Dichlormethan)	R _f = 0,77
MS:	326 (45), 325 (74), 324 (47, M ⁺), 323 (100), 245 (53), 201 (56), 164 (55), 139 (309), 120 (48), 109 (16), 91 (34), 82 (509), 69 (47)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	6,87 (d, 2H); 7,03 (d, 2H)
IR (KBr):	3092 (w), 3069 (m), 3039 (w), 1735 (w), 1701 (w), 1580 (w), 1504 (s), 1417 (s), 1197 (m), 1056 (s), 970 (s), 867 (s), 793 (s), 626 (w), 456 (s)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur^[16].

5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 CAS-RN:[155042-04-9]



26 mmol (2,3 mL) 1-Methylpyrrol werden in 60 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit Argon gespült und auf -80°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden dann 26 mmol (17,3 mL einer 1,5 M Lösung in Hexan) *t*-Butyllithium langsam zugetropft. Die klare, gelbe Lösung wird noch 15 min in der Kälte gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Ummetallierung werden in einer zweiten Apparatur 35 mmol (4,8 g) wasserfreies Zinkchlorid in 30 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Mittels einer Edelstahlkanüle und Argonüberdruck wird die Lösung des Pyrrol-Lithium-Derivates in die auf 0°C eingekühlte zweite Apparatur umgepumpt. Die graue Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in einen weiteren Dreihalskolben, der mit 4,16 mmol (1,35 g) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19 und 30 mg [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-nickel(II)chlorid in 20 mL Tetrahydrofuran befüllt ist, erneut umgepumpt. Der Reaktionskolben wird mit einem Rückflußkühler versehen und der Ansatz unter Rückfluß gesiedet.

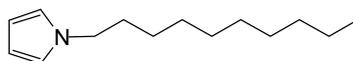
Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch. Nach 12 h Reaktionszeit ist ein vollständiger Umsatz zu beobachten und die auf Raumtemperatur abgekühlte Mischung wird mit H_2O versetzt. Anschließend wird mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 2:1). Nach Umkristallisation aus Ethanol werden 1,08 g goldene, schuppige Kristalle erhalten.

Ausbeute:	80 %
Smp.:	143°C (Zersetzung)
DC: (LM: PE/DE 1:2)	$R_f = 0,58$
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	3,76 (s, 6H); 6,18 (m, 2H); 6,37 (dd, 2H); 6,72 (m, 2H); 6,92 (d, 2H); 7,11 (d, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8) [δ ppm]:	35,4; 108,6; 110,6; 124,4; 125,3; 125,4; 135,2; 136,2

MS:	326 (10), 325 (41), 324 (80, M^+), 323 (100), 308 (48), 282 (11), 162 (46), 141 (9), 91 (12), 69 (23)
HR-MS:	324,0755 (berechnet: 324,0759)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3060 (w), 2922 (w), 1558 (w), 1502 (w), 1480 (m), 1443 (m), 1406 (w), 1310 (m), 1275 (m), 1232 (m), 1171 (w), 1053 (w), 1012 (w), 882 (w), 859 (m), 795 (s), 721 (m), 704 (s), 669 (w)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 379 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,14 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur^[12].

1-Decylpyrrol **4** ^{nach [17]} CAS-RN:[127691-88-7]



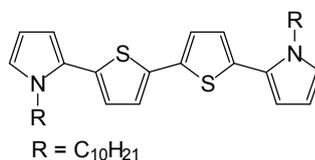
120 mmol (13,4 g) Kalium-*t*-butanolat und 330 mg Dibenzo-18-Krone-6 werden in 200 mL trockenem Toluol gelöst. Unter Argonatmosphäre werden 100 mmol (6,7 g) Pyrrol zugegeben und die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der milchigen Suspension wird anschließend eine Lösung von 120 mmol (26,5 g) 1-Bromdecan in 50 mL trockenem Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 1 h bei RT gerührt, später 12 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung werden 100 mL Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, gesättigter Natriumchlorid-Lösung und erneut mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird am Rotationsverdampfer eingengt, der ausgefallene Kronenether abfiltriert und das restliche Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel. Zunächst wird mit Hexan eluiert, um restliches 1-Bromdecan zu entfernen, anschließend mit Diethylether das Produkt von Verunreinigungen abgetrennt. Es werden 18,6 g (89,9 mmol) schwach gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 89 %

DC: (LM: DE)	$R_f = 0,61$
MS:	208 (4), 207 (30, M^+), 122 (11), 94 (14), 81 (100), 80 (31), 69 (16)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	1,20 (s, 19 H), 3,85 (t, 2H), 6,12 (t, 2H), 6,63 (t, 2H)
IR (Film) [cm^{-1}]:	3010 (w), 2925 (s), 2860 (s), 1500 (m), 165 (m), 1380 (w), 1280 (m), 1090 (m), 720 (s)

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur^[19].

5,5'-Bis(1-decylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen **35** CAS-RN:[neu]



Ansatzgröße:

- 26 mmol (5,38 g) 1-Decylpyrrol **4**
- 26 mmol (17,3 mL) t-BuLi (1,5 M in Pentan)
- 30 mmol (4,1 g) ZnCl_2
- 40 mg $\text{Ni}(\text{dppp})_2\text{Cl}_2$
- 4,2 mmol (1,36 g) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen **12**

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von **34**. Nach 16 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser hydrolysiert. Anschließend wird dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand sofort säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 10:1). Es werden 1,8 g (3,12 mmol) Produkt in Form eines gelben, amorphen Feststoffes erhalten.

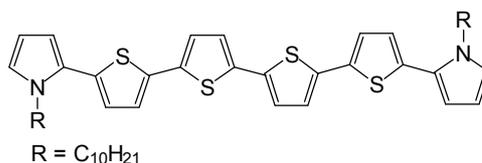
Ausbeute:	75 %
Smp.:	32°C
DC: (LM: PE)	$R_f = 0,38$

MS:	579 (19), 578 (40), 576 (100 M ⁺), 449 (4), 435 (5), 322 (3), 288 (5), 162 (3)
HR-MS:	576,3572 (berechnet: 576,3572)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	0,87 (t, 6H), 1,24 (s, 32 H), 4,02 (t, 4H), 6,18 (dd, 2H), 6,32 (dd, 2H), 6,76 (m, 2H), 6,89 (d, 2H), 7,10 (d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	14,08; 22,46; 26,67; 29,27; 32,31; 47,60; 108,01; 110,41; 123,09; 123,55; 125,63; 126,12; 133,91; 136,29
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3105 (w), 2951 (s), 2920 (s), 2852 (s), 2362 (s), 2362 (w), 1558 (m), 1506 (s), 1473 (s), 1454 (m), 1432 (m), 1371 (m), 1318 (m), 1268 (w), 1190 (w), 1115 (w), 1071 (s), 943 (w), 889 (w), 858 (w), 802 (m), 775 (s), 716 (s), 610 (w)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 377 nm
E ¹ _{pa} :	0,21 V vs. Fc/Fc ⁺

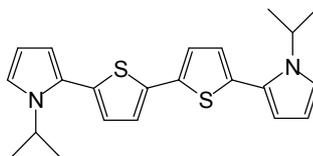
Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Nebenprodukt: **5,5''-Bis(1-decylpyrrol-2-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen 49**

CAS-RN:[neu]



Ausbeute:	110 mg (0,15 mmol) 4 %
Smp.:	64°C
MS (FAB):	740 (32 M ⁺), 343 (30), 325 (66), 284 (30), 269 (37), 256 (41), 213 (43), 135 (36), 111 (48), 98 (66), 85 (100)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	0,86 (m, 6H), 1,17 (s, 32 H), 3,95 (t, 4H), 6,06-6,14 (m, 2H), 6,24-6,30 (m, 2H), 6,71 (m, 2H), 6,85 (d, 2H), 7,02-7,13 (m, 6H)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2923 (s), 2852 (s), 1500 (m), 1466 (m), 1440 (m), 1375 (m), 1307 (m), 1261 (m), 1080 (m), 843 (m), 791 (s), 707 (s), 610 (w)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 415 nm

5,5'-Bis(1-isopropylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 39 CAS-RN:[neu]

Ansatzgröße:

40 mmol (4,36 g) 1-Isopropylpyrrol 3

40 mmol (27 mL) t-BuLi (1,5 M in Pentan)

48 mmol ZnCl₂

80 mg Ni(dppp)₂Cl₂

5 mmol (1,62 g) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von 34. Nach 16 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser hydrolysiert. Anschließend wird dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand sofort säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt (Laufmittel: 1. Petrolether/Diethylether 5:1, 2. Cyclohexan/Toluol 3:1). Es werden 1,1 g (2,89 mmol) Produkt in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute:	57 %
Smp.:	101°C
DC: (LM: Cyclohexan/Toluol 3:1)	R _f = 0,3
MS:	382 (19), 381 (26), 380 (100 M ⁺), 365 (11), 295 (27), 273 (34), 230 (30), 186 (7)
HR-MS:	380,1382 (berechnet: 380,1381)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	1,44-1,55 (d, 12H), 4,68 (sept., 2H), 6,23 (m, 2H), 6,29 (dd, 2H), 6,88-6,90 (m, 4H), 7,12 (d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	24,08; 47,52; 108,37; 110,29; 118,31; 123,61; 125,55; 126,43; 133,91; 136,72
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3102 w, 3071 w, 2974 m, 2929 w, 1561 w, 1461 m, 1439 s, 1462 m, 1367 m, 1293 m, 1263 s, 1189 m,

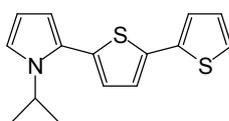
1129 m, 1069 s, 876 m, 858 m, 801 s, 783 s, 722 s,
710 s, 673 w, 650 w

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$

E^1_{pa} : 0,23 V vs. Fc/Fc⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Nebenprodukt: **5-(1-Isopropylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 25** CAS-RN:[neu]



80 mg (0,3 mmol) gelber Feststoff

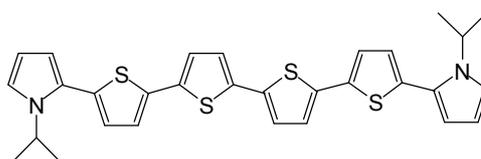
Ausbeute: 6 %

DC: (LM. Cyclohexan/Toluol 3:1) $R_f = 0,47$

MS: 275 (19), 273 (100 M⁺), 258 (18), 231 (91), 203 (10),
186 (18), 171 (8), 144 (8), 127 (7), 115 (6), 69 (6)

¹H-NMR (CDCl₃) [δ ppm]: 1,37-1,44 (d, 6H), 4,65 (sept., 1H), 6,16-6,26 (m, 2H),
6,86 (m, 1H), 6,89-7,18 (m, 5H)

Nebenprodukt: **5,5'''-Bis(1-isopropylpyrrol-2-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen 48**
CAS-RN:[neu]



35 mg (0,06 mmol) feine gelbe Kristalle

Ausbeute: 1 %

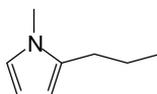
Smp.: 126°C

DC: (LM: Cyclohexan/Toluol 3:1) $R_f = 0,12$

MS: 546 (24), 545 (39), 544 (100 M⁺), 529 (6), 501 (18),
273 (7), 230 (14), 186 (5)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	1,41 (d, 12H), 4,67 (sept., 2H), 6,05-6,08 (m, 2H), 6,15-6,19 (m, 2H), 6,69 (m, 2H), 6,80-6,85 (m, 2H), 7,00-7,07 (m, 6H)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3099 (w), 2942 (s), 2871 (m), 1493 (m), 1439 (m), 1287 (m), 1124 (s), 1074 (s), 1035 (s), 980 (m), 871 (m), 843 (m), 806 (m), 792 (s), 724 (s), 697 (m), 655 (w), 617 (w)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$

1-Methyl-2-propylpyrrol **8** CAS-RN: [60444-01-1]



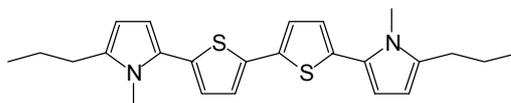
75 mmol (6,65 mL) 1-Methylpyrrol **2** werden in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, intensiv mit Argon gespült und auf -80°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden dann 75 mmol (50 mL einer 1,5 M Lösung in Hexan) t-Butyllithium zugetropft. Die gelbe Lösung wird noch 15 min in der Kälte gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin erneut abgekühlt und 75 mmol (6,8 mL) frisch destilliertes Brompropan werden langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Ansatz 12 h unter Rückfluß gesiedet. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser hydrolysiert, mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 15:1) und nachfolgender Destillation. Es werden 5,9 g (48 mmol) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute:	64 %
DC: (LM: Pentan)	$R_f = 0,26$
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	1,02 (t, 3H), 1,69 (sextett, 2H), 2,49 (t, 2H), 3,50 (s, 3H), 5,88 (d, 1H), 6,05 (d, 1H), 6,55 (d, 1H)
MS:	124 (4), 123 (33 M^+), 107 (3), 94 (100)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

10.3.3 "End-capped"-Quatermer

5,5'-Bis(1-methyl-5-propylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 40 CAS-RN:[neu]



Ansatzgröße:

80 mmol (9,8 g) 1-Methyl-2-propylpyrrol 8

80 mmol (53 mL) t-BuLi (1,5 M in Hexan)

80 mmol (11 g) ZnCl₂

150 mg Ni(dppp)₂Cl₂

11 mmol (3,6) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von 34. Zur Deprotonierung des Pyrrol-Derivates wird jedoch 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 16 h Reaktionszeit wird die schwarze Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser hydrolysiert und mit 200 mL Pentan versehen. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach mit Wasser und Pentan gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wird über Kieselgel säulenfiltriert (Laufmittel: Diethylether) und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 3,7 g (9 mmol) Produkt in Form feiner gelb-goldener Plättchen erhalten.

Ausbeute: 82 %

Smp.: 187°C

DC: (LM. PE/DE 7:1) R_f = 0,42

MS: 410 (15), 409 (31), 408 (100 M⁺), 381 (13), 380 (27), 379 (92), 335 (37), 242 (14), 241 (14), 175 (17), 105 (6), 99 (7)

HR-MS: 408,1693 (berechnet: 408,1694)

¹H-NMR (CDCl₃) [δ ppm]: 1,04 (t, 6H), 1,69 (sextett, 4H), 2,57 (t, 4H), 3,61 (s, 6H), 5,94 (d, 2H), 6,27 (d, 2H), 6,87 (d, 2H), 7,09 (d, 2H)

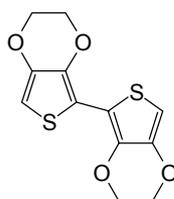
¹³C-NMR (CDCl₃) [δ ppm]: 14.08, 21.91, 29.16, 31.71, 105.85, 109.02, 123.48, 125.16, 126.06, 134.46, 135.84, 136.07

IR (KBr) [cm^{-1}]:	2966 (s), 2929 (s), 2869 (m), 2360 (m), 1563 (w), 1520 (s), 1453 (s), 1402 (m), 1318 (m), 1280 (w), 1186 (w), 1124 (w), 984 (w), 899 (w), 857 (m), 791 (s), 744 (s), 671 (w), 650 (w)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ nm}$
E^1_{pa} :	0,04 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

10.3.4 3,4-Ethylendioxysubstituierte Derivate

2,2'-Bis(3,4-ethylendioxythiophen) 22 ^[19]

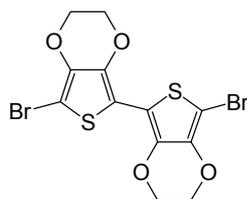


70 mmol (10 g) 3,4-Ethylendioxythiophen 21 werden in 300 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit Argon gespült und auf -80°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden dann 72 mmol (45 mL) n-BuLi (1,6 M Lösung in Hexan) langsam zugetropft. Die weiß-gelbe Suspension wird 45 min in der Kälte gerührt und mit 70 mmol (9,4 g) CuCl_2 mittels einer Feststoffeinfüllbirne versehen. Sofort nach Zugabe des CuCl_2 verfärbt sich die Reaktionsmischung schwarz. Der Ansatz wird 1,5 h bei 0°C , dann 2 h bei 40°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung in 350 mL Wasser gegeben, der ausgefallene grüngraue Niederschlag abgenutscht, mit Pentan gewaschen und anschließend mit Chloroform gelöst. Um restliche Kupferspuren zu entfernen, wird die Chloroform-Lösung über eine mit trockenem Kieselgel befüllte Säule filtriert. Die resultierende gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt. Es werden 6,6 g (23,4 mmol) schwach gelbgrüne, schuppige Kristalle erhalten

Ausbeute:	33%
Smp.:	197°C

MS:	284 (11), 283 (15), 282 (100 M ⁺), 226 (8), 198 (6), 185 (87), 153 (8), 141 (6), 99 (13)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) [δ ppm]:	4,21 (m,4H), 4,29 (m, 4H), 6,51 (s, 2H)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3124 (w), 2947 (w), 2867 (w), 1566 (w), 1469 (s), 1438 (s), 1365 (s), 1172 (m), 1144 (m), 1058 (s), 1025 (w), 950 (w), 898 (s), 866 (w), 776 (w), 701 (w), 653 (m)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 288 (s), 306, 319, 334 nm
Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur ^[19] .	

5,5'-Dibrom(2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophen)) 23 ^{nach [16]}



Ansatzgröße:

7 mmol (2,0 g) 2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophen) 22

14 mmol (2,5 g) N-Bromsuccinimid

Die Durchführung der Reaktion erfolgt analog der unter 10.3.2 auf Seite 154 beschriebenen Synthese von 2,2'-Bithiophen 18.

Nach 14 h Reaktionsdauer fällt das 5,5'-Dibrom(2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophen)) 23 als dunkelblauer, schwerlöslicher Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, intensiv mit Wasser und Chloroform gewaschen. Es werden 2,34 g (5,3 mmol) Produkt erhalten.

Ausbeute: 76%

Smp.: 224°C (Zersetzung)

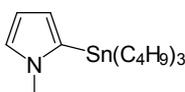
MS: 442 (51), 440 (100), 438 (45), 385 (17), 363 (9), 331 (5), 277 (15),
265 (35), 263 (32), 219 (6), 185 (4), 124 (10)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2989 (w), 2913 (w), 2866 (w), 1585 (m), 1480 (s), 1432 (s), 1362 (s),
1241 (w), 1164 (w), 1079 (s), 1037 (m), 935 (s), 911 (s), 851 (m),
707 (w), 600 (w)

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 284, 319$ (s), 334, 351 nm

Die spektroskopischen Daten (MS, IR) bestätigen die Struktur.

1-Methyl-2-tributylstannylpyrrol 6 ^{nach [20]}



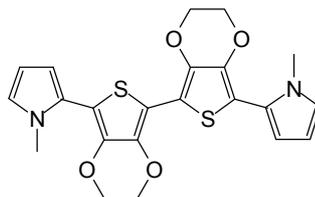
75 mmol (6,8 mL) frisch destilliertes 1-Methylpyrrol 2 und 51 mmol (7,6 mL) Tetramethylenethyldiamin werden in 70 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf 0°C eingekühlt. 51 mmol n-Butyllithium (32 mL einer 1,6 M Lösung in Hexan) werden langsam zugetropft und die resultierende gelbe Lösung zunächst 30 min bei 0°C , anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf 0°C wird eine Lösung von 51 mmol (16,6 g) Tributylzinnchlorid in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand zwischen 100 mL Diethylether und 100 mL Wasser verteilt. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das gelbe, ölige Rohprodukt wird durch eine Kugelrohrdestillation gereinigt. Das 1-Methyl-2-stannylpyrrol 6 kann bei einem Druck von 0,05 mbar in einem Siedebereich von $120 - 180^\circ\text{C}$ als schwach gelbliches, übelriechendes Öl aufgefangen werden.

Ausbeute: 60 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,87 (m, 27H), 6,30 (m, 2H), 6,76 (t, 1H)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestätigen die Struktur.

5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-3,4-ethyldioxy-2,2'-bithiophen 24 CAS-RN:[neu]**Variante A: Kumada-Kupplung^[11]**

Ansatzgröße:

6 mmol (0,49 g) 1-Methylpyrrol 2

6 mmol (4 mL) t-BuLi (1,5 M in Hexan)

6,5 mmol (0,89 g) ZnCl₂

50 mg Ni(dppp)₂Cl₂

1 mmol (0,44 g) 5,5'-Dibrom(2,2'-bis(3,4-ethyldioxythiophen)) 23

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von 34. Nach 16 h Reaktionszeit wird die schwarze Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser hydrolysiert und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das orangerote Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 2:1) gereinigt. Als Hauptprodukt der Reaktion werden 150 mg (0,53 mmol) 2,2'-Bis(3,4-ethyldioxythiophen) 22 (spektroskopische Daten s. S. 164) erhalten. Das gewünschte Produkt wird in einer Ausbeute von 4,5 % (20 mg, 0,05 mmol) isoliert.

Variante B: Stille-Kupplung^[21]

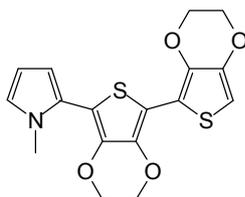
16 mmol (7,3 g) 1-Methyl-2-tributylstannylpyrrol 6, 7,95 mmol (3,5g), 5,5'-Dibrom(2,2'-bis(3,4-ethyldioxythiophen)) 23 sowie 1 g Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid werden in 200 mL Toluol und 160 mL einer 1 M Na₂CO₃-Lösung vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird ausgiebig mit Argon gespült und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung zwischen 500 mL Wasser und 500 mL Diethylether verteilt. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer entfernt. Das rotschwarze ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch zunächst an Aluminiumoxid (Alox N, Laufmittel: Chloroform), dann an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 1:3) getrennt. Es werden 1,5 g (3,3 mmol) grünliche Kristalle erhalten

Ausbeute:	42%
Smp.:	243°C (Zersetzung)
DC: (LM: PE/DE 1:2)	R _f = 0,36
MS:	442 (15), 441 (29), 440 (100 M ⁺), 412 (6), 384 (5), 361 (8), 264 (33), 248 (12), 220 (16), 148 (8), 124 (40), 108 (6)
HR-MS:	440,0865, (berechnet: 440,0865)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,67 (s, 6H), 4,27 (m, 4H), 4,34 (m, 4H), 6,17 (m, 2H), 6,33 (m, 2H), 6,70 (m, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	35.03, 64.67, 64.88, 65.82, 106.73, 108.13, 108.71, 110.76, 123.66, 124.04, 136.66, 137.33
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2959 (m), 2930 (m), 2859 (w), 2361 (w), 1601 (w), 1489 (m), 1454 (m), 1438 (s), 1360 (s), 1304 (m), 1273 (m), 1124 (m), 1078 (s), 1040 (w), 933 (m), 911 (m), 874 (m), 856 (m), 796 (w), 724 (s), 676 (w)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 290, 375 nm
E ¹ _{pa} :	-0,05 vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Nebenprodukt: **5-(1-Methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bis(3,4-ethyldioxythiophen)** CAS-NR:[neu]



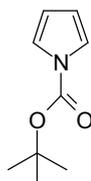
286 mg (0,79 mmol) gelber Feststoff

Ausbeute:	10 %
DC: (LM: PE/DE 1:2)	R _f = 0,46

MS:	362 (8), 361 (40 M ⁺), 279 (15), 264 (11), 179 (5), 168 (53), 149 (100), 124 (9), 113 (12), 97 (7), 83 (10)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,65 (s, 3H), 4,22 - 4,36 (m, 8H), 6,16 (m, 1H), 6,31 (m, 2H), 6,71 (m, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	34,99; 64,57; 64,63; 64,84; 64,99; 97,58; 108,09; 110,74; 123,63; 124,09; 136,71; 136,93; 137,31; 141,22

10.3.5 1-H- und tert.-butoxycarbonylsubstituierte Derivate

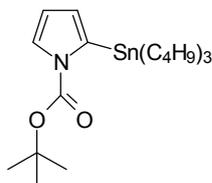
1-t-Butoxycarbonylpyrrol^[22] 5



60 mmol (5,4 mL) frisch destilliertes Pyrrol 1 werden in 150 mL trockenem Acetonitril mit 92 mmol (20 g) t-Butoxycarbonsäureanhydrid und 7,6 mmol (0,92 g) 4-Dimethylaminopyridin 18 h bei Raumtemperatur unter Argon umgesetzt. Daraufhin werden 13,4 mmol (1,52 g) 2-Diethylaminoethylamin zugesetzt und weitere 15 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird zwischen 300 mL Diethylether und 100 mL einer 1 M wäßrigen KHSO₄-Lösung verteilt. Anschließend wird die organische Phase mit 1 M KHSO₄-Lösung, Wasser, 1 M Na₂CO₃-Lösung sowie mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 3:1) gereinigt. Es werden 7 g (42 mmol) Produkt 5 als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute:	70%
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,55 (s, 9H), 6,18 (t, 2H), 7,23 (t, 2H)
Die ¹ H-NMR-Daten bestätigen die Struktur ^[22] .	

1-t-Butoxycarbonyl-2-tributylstannylpyrrol 7 ^{nach[20]}



38 mmol (5,3 g) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und 40 mmol (24,8 mL) einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan werden unter Argon in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran bei -80°C vorgelegt. Die Lösung wird 15 min in der Kälte gerührt, anschließend auf 0°C erwärmt und erneut auf -80°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 36 mmol (6 g) 1-t-Butoxycarbonylpyrrol 5 in 30 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Die orange Reaktionsmischung wird 1 h bei -80°C gerührt, dann mit einer Lösung von 40 mmol (10,8 mL) Tributylzinnchlorid in 30 mL Tetrahydrofuran versehen. Der Ansatz wird 4 h bei -80°C und anschließend weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt.

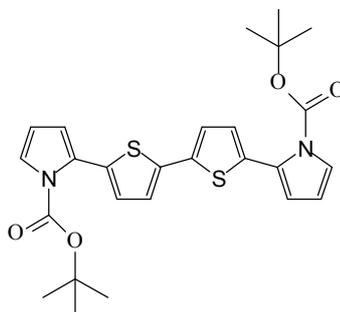
Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand zwischen 100 mL Wasser und 100 mL Diethylether verteilt. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt zunächst über Aluminiumoxid (Alox N, Aktivität II, Laufmittel: Diethylether) säulenfiltriert und daraufhin mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Bei einem Druck von 0,02 mbar und einem Siedebereich von $140 - 160^{\circ}\text{C}$ kann das 1-t-Butoxycarbonyl-2-tributylstannylpyrrol 7 als übelriechendes, schwach gelbes Öl (13 g, 28,5 mmol) aufgefangen werden.

Ausbeute: 71 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,87 (m, 27H), 1,57 (s, 9H), 6,30 (m, 2H), 7,36 (m, 1H)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestätigen die Struktur.

5,5'-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 37 CAS-RN:[neu]



Variante A: Kumada-Kupplung^[11]

Ansatzgröße:

7,2 mmol (1,2 g) 1-t-Butoxycarbonylpyrrol 5

7,2 mmol (4,8 mL) t-BuLi (1,5 M in Hexan)

8 mmol (1,1 g) ZnCl₂

50 mg Ni(dppp)₂Cl₂

1,2 mmol (0,39 g) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von 34. Nach 16 h Reaktionszeit wird die schwarze Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser hydrolysiert und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das rötliche kristalline Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: 1. Petrolether/Diethylether 5:1, 2. Petrolether/Diethylether 20:1) gereinigt. Es werden 60 mg (0,12 mmol) Produkt in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 10 %

Variante B: Stille Reaktion^[21]

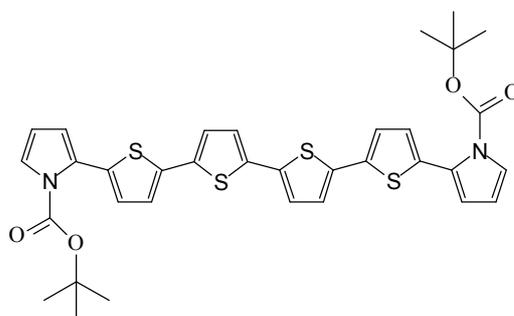
13,3 mmol (6,1 g) 1-t-Butoxycarbonyl-2-tributylstannylpyrrol 7, 6,64 mmol (2,2 g), 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen) 19 sowie 700 mg Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid werden in 100 mL Toluol und 70 mL einer 1 M Na₂CO₃-Lösung vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird ausgiebig mit Argon gespült und 48 h unter Rückfluß gerührt. Zur

Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung zwischen 500 mL Wasser und 500 mL Diethylether verteilt. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 10:1) getrennt. Es werden 1,4 g (2,8 mmol) feine, gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute:	42 %
Smp.:	135°C
DC: (LM: PE/DE 10:1)	R _f = 0,32
MS (FAB):	496 (70 M ⁺), 441 (15), 384 (100), 339 (34), 295 (28)
HR-MS:	496,1491 (berechnet: 496,1490)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	1,46 (s, 18H), 6,22 (t, 2H), 6,35 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,06 (d, 2H), 7,37 (m, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	27,71; 84,01; 110,64; 116,60; 122,95; 123,35; 126,62; 128,30; 133,78; 137,29; 148,98
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2978 (w), 2361 (w), 1745 (s), 1477 (w), 1396 (m), 1370 (m), 1336 (s), 1315 (s), 1245 (w), 1168 (w), 1137 (s), 938 (w), 878 (w), 845 (w), 823 (w), 797 (m), 771 (w), 738 (m)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 352 nm
E ¹ _{pa} :	0,38 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

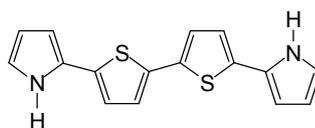
Nebenprodukt: **5,5''-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen 50 CAS-NR:[neu]**



40 mg (0,06 mmol) gelborange Kristalle

Ausbeute:	1 %
Smp.:	186°C
MS (FAB):	661 (20), 660 (18 M ⁺), 604 (5), 548 (8), 488 (42), 408 (9), 307 (15), 243 (23), 205 (100), 176 (30), 154 (81)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	1,48 (s, 18H), 6,23 (m, 2H), 6,35 (m, 2H), 7,00 -7,07 (m, 8H), 7,38 (m, 2H)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3069 (w), 2978 (m), 2931 (m), 1743 (s), 1476 (w), 1399 (m), 1389 (m), 1326 (s), 1303 (s), 1135 (s), 940 (m), 848 (m), 827 (m), 806 (m), 791 (s), 770 (m), 737 (m), 681 (w)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 415 nm

5,5'-Bis(1-H-pyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 33 CAS-NR:[neu]



0,4 mmol (200 mg) 5,5'-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 37 werden in einer Sublimationsapparatur (ohne Kühlung) bei einem Druck von 5 mbar und einem Temperaturbereich von 160 -180°C unter heftiger Gasentwicklung thermisch entschützt. Dabei werden 0,38 mmol (114 mg) Produkt als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute:	98 %
Smp.:	270°C (Zersetzung), 271,6°C (DSC)
DC: (LM: DE/PE)	R _f = 0,30
MS:	298 (12), 297 (22), 296 (100 M ⁺), 268 (9), 236 (6), 186 (8), 148 (12), 110 (8), 91 (10), 69 (14)
HR-MS:	296,0442 (berechnet: 296,0441)
¹ H-NMR (THF-d ₈) [δ ppm]:	6,08 (m, 2H), 6,30 (m, 2H), 6,73 (m, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,03 (d, 2H), 10,66 (s, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	107,39; 110,15; 119,97; 121,56; 124,31; 127,27; 134,74; 136,86

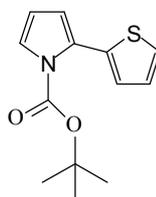
IR (KBr) [cm^{-1}]: 3109 (w), 3064 (w), 2360 (w), 1506 (m), 1460 (m), 1434 (w),
1263 (w), 1122 (m), 1103 (m), 1069 (m), 1032 (m),
1000 (m), 896 (w), 880 (w), 853 (w), 800 (s), 790 (s), 729 (s),
718 (s), 668 (w), 574 (w)

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$

E_{pa}^1 : 0,08 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

2-(1-t-Butoxycarbonylpyrrol-2-yl)thiophen 15 ^{nach^[21]} CAS-NR:[neu]



Ansatzgröße:

12 mmol (5,5 g) 1-t-Butoxycarbonyl-2-tributylstannylpyrrol 7

8 mmol (0,8 mL) 2-Bromthiophen 17

600 mg Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid

Die Durchführung und Aufarbeitung der Reaktion erfolgt analog der auf Seite 170 beschriebenen Darstellung von 5,5'-Bis(1-t-butoxycarbonylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 37. Nach einer Reaktionsdauer von 26 h wird die Reaktion abgebrochen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: 1. Pentan, 2. Petrolether/Diethylether 10:1). Dabei werden 1,1 g (4,5 mmol) Produkt 15 als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 56 %

DC (LM: Pentan/DE 10:1) $R_f = 0,46$

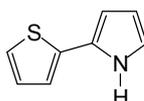
MS: 249 (15 M^+), 193 (66), 166 (4), 151 (12), 149 (100),
143 (9), 121 (8), 104 (11)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm] 1,43 (s, 9H), 6,19 (m, 1H), 6,30 (m, 1H), 7,03
(m, 2H), 7,28-7,37 (m, 2H)

^{13}C -NMR (CDCl_3) [δ ppm]	27,64; 83,75; 110,52; 116,56; 123,15; 125,56; 126,38; 127,57; 127,76; 129,23; 134,96; 149,01
IR (Film) [cm^{-1}]:	3107 (w), 2980 (m), 2934 (w), 1738 (s), 1476 (w), 1396 (m), 1370 (m), 1330 (s), 1309 (s), 1253 (w), 1145 (s), 1080 (w), 972 (w), 932 (w), 849 (m), 772 (w), 730 (m), 699 (m)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$

Die spektroskopischen Daten belegen die Struktur 15.

2-(1-H-Pyrrol-2-yl)thiophen 13 CAS-RN:[52707-46-7]



0,8 mmol (200 mg) 2-(1-t-Butoxycarbonylpyrrol-2-yl)thiophen 15 werden in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von 5 mbar und einem Temperaturbereich von 160 -180°C unter heftiger Gasentwicklung thermisch entschützt.

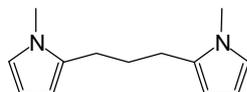
Dabei werden 0,72 mmol (107 mg) Produkt 13 als weiße Kristalle erhalten, die durch Sublimation gereinigt werden.

Ausbeute:	90 %
Smp.:	74°C
MS:	151 (6), 150 (14), 149 (100 M^+), 148 (20), 136 (7), 121 (14), 104 (12), 91 (6)
^1H -NMR (CDCl_3) [δ ppm]	6,26 (m, 1H), 6,43 (m, 1H), 6,74 (d, 1H), 7,11 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 7,92 (m, 1H), 8,23 (br. s, 1H)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3364 (s), 3111 (w), 2923 (w), 1582 (w), 1500 (w), 1460 (w), 1258 (w), 1213 (w), 1049 (m), 1037 (m), 1002 (w), 892 (w), 843 (m), 817 (w), 797 (m), 728 (s), 688 (s)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,45 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur^[23].

10.3.6 Alkylverbrückte Derivate

1,3-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)propan **10** ^{nach[24]}



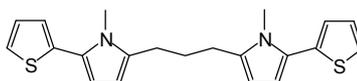
150 mmol (13,5 mL) 1-Methylpyrrol **2** werden in 150 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit Argon gespült und auf -80°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden 150 mmol t-Butyllithium (100 mL einer 1,5 M Lösung in Pentan) langsam zugetropft. Die klare Lösung wird noch 15 min in der Kälte gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Anschließend wird erneut auf -80°C eingekühlt und 75 mmol (7,7 mL) 1,3-Dibrompropan langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur und daraufhin 12 h unter Rückfluß gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt auf Eis gegeben, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung des gelben, öligen Reaktionsproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 5:1). Es werden 7,4 g (36,8 mmol) Produkt in Form weißer Kristalle erhalten.

Ausbeute:	49 %
Smp.:	36°C
DC: (LM: PE/DE 5:1)	$R_f = 0,40$
MS:	203 (6), 202 (35 M^+), 173 (5), 108 (23), 95 (67), 94 (100), 81 (4)
HR-MS:	202,1470 (berechnet: 202,1470)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	1,98 (q, 2H), 2,63 (t, 4H), 3,51 (s, 6H), 5,91 (m, 2H), 6,05 (t, 2H), 6,54 (t, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	25,81; 25,90; 27,58; 33,44; 105,45; 106,42; 121,04; 132,86
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3126 (m), 3104 (m), 2942 (s), 2880 (w), 1543 (w), 1494 (s), 1435 (w), 1368 (w), 1331 (w), 1296 (s), 1223 (w), 1089 (m), 997 (w), 845 (w), 775 (m), 763 (m), 715 (s), 657 (w)

UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\max} = 220 \text{ nm}$

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,3-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)propan 45 CAS-RN:[neu]



Ansatzgröße:

31 mmol (6,25 g) 1,3-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)propan 10

62 mmol (41 mL) t-BuLi (1,5 M in Hexan)

63 mmol (8,6 g) ZnCl₂

60 mmol (5,7 mL) 2-Bromthiophen 17

150 mg Ni(dppp)₂Cl₂

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von 34. Nach 16 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser hydrolysiert. Anschließend wird dreimal mit je 150 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt sofort säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: 1. Petrolether/Diethylether 3:1, 2. Cyclohexan/Toluol 1:1). Nach Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan werden 3,3 g (8,9 mmol) Produkt in Form schwach grünlicher Nadeln erhalten.

Ausbeute: 29 %

Smp.: 102°C

DC: (LM: Cyclohexan/Toluol 1:1) $R_f = 0,33$

MS: 368 (7), 367 (15), 366 (55 M⁺), 203 (5), 190 (28), 189 (47), 178 (16), 177 (90), 176 (100), 166 (4), 105 (9), 91 (8)

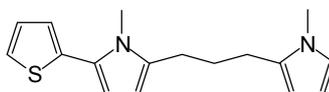
HR-MS: 366,1224 (berechnet: 366,1224)

¹H-NMR (CDCl₃) [δ ppm]: 2,0 (q, 2H), 2,7 (t, 4H), 3,5 (s, 6H), 5,9 (d, 2H), 6,2 (d, 2H), 6,98 (dd, 2H), 7,05 (d, 2H), 7,25 (d, 2H)

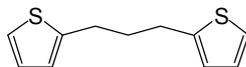
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	26,62; 27,17; 29,83; 105,73; 108,99; 124,46; 125,09; 126,43; 127,20; 134,81; 135,51
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3099 (w), 3069 (w), 2925 (m), 2847 (w), 2361 (w), 1571 (w), 1524 (m), 1429 (m), 1371 (w), 1298 (m), 1246 (w), (m), 1051 (m), 978 (w), 897 (w), 845 (m), 826 (w), 771 (m), 694 (s)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,25 V vs. Fc/Fc $^+$

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Nebenprodukt: **1-(1-Methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)-3-(1-methylpyrrol-2-yl)propan 47**
CAS-RN:[neu]



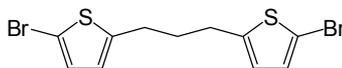
2,1 g (7,4 mmol) weißer, kristalliner Feststoff	
Ausbeute:	24 %
Smp.:	76°C
DC: (LM: Cyclohexan/Toluol 1:1)	$R_f = 0,24$
MS:	286 (16), 284 (89 M^+), 189 (87), 177 (50), 176 (100), 108 (15), 95 (35), 94 (39)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	2,01 (q, 2H), 2,68 (t, 4H), 3,54 (s, 6H), 5,97-6,06 (m, 3H), 6,23 (d, 1H), 6,54 (m, 1H), 7,02 (m, 2H), 7,23 (m, 1H)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$

1,3-Bis(thien-2-yl)propan^[24] **64**

120 mmol (10 g) Thiophen 16 werden in 60 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und mit Argon gespült. Bei Raumtemperatur werden 120 mmol n-Butyllithium (75 mL einer 1,6 M Lösung in Hexan) langsam zugetropft. Die klare, orange Lösung wird auf -60°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 48 mmol (4,9 mL) 1,3-Dibrompropan langsam zugetropft. Die resultierende gelbe Suspension wird 2 h in der Kälte und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt auf Eis gegeben, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether). Es werden 4,5 g (21,6 mmol) Produkt in Form farbloser, langer Nadeln erhalten.

Ausbeute:	45 %
Smp.:	42°C
DC: (LM: PE/DE 10:1)	$R_f = 0,57$
MS:	201 (4), 209 (6), 208 (39 M^+), 124 (7), 111 (20), 110 (12), 98 (100), 97 (72), 77 (5)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	2,03 (q, 2H), 2,86 (t, 4H), 6,75 (d, 2H), 6,89 (d, 2H), 7,07 (d, 2H)
UV/Vis (CH_3CN):	$\lambda_{\text{max}} = 233\text{ nm}$

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur^[24].

5,5'-Dibrom(1,3-bis(thien-2-yl)propan) 65^{nach[16]} CAS-RN:[neu]

Die Durchführung und Aufarbeitung der Reaktion erfolgt analog der unter 10.3.2 auf Seite 154 beschriebenen Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen 19.

Ansatzgröße:

14,9 mmol (3,1 g) 1,3-Bis(thien-2-yl)propan 64

29,8 mmol (5,3 g) N-Bromsuccinimid

40 mL DMF

Das gelbe, hochviskose Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether; Säulenmaterial: Aluminimoxid (Alumina N)). Es werden 4,5 g (12,3 mmol) farbloses Öl erhalten.

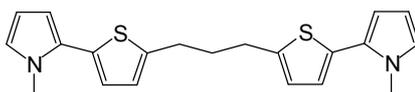
Ausbeute: 83 %

MS: 367 (7), 366 (47 M⁺), 365 (5), 284 (9), 204 (10), 188(51), 177 (100), 123 (19), 110 (38), 97 (77)

¹H-NMR (CDCl₃) [δ ppm]: 1,95 (q, 2H), 2,79 (t, 4H), 6,51-6,55 (d, 2H), 6,82-6,87 (d, 2H)

Die spektroskopischen Daten belegen die Struktur 65.

1,3-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)propan 44 CAS-RN:[neu]



Ansatzgröße:

75 mmol (6,65 mL) 1-Methylpyrrol 2

75 mmol (50 mL) t-BuLi (1,5 M in Hexan)

75 mmol (10,22 g) ZnCl₂

12,3 mmol (4,5 g) 5,5'-Dibrom(1,3-bis(thien-2-yl)propan) 65

150 mg Ni(dppp)₂Cl₂

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von 34. Nach 2 h Reaktionszeit ist ein vollständiger Umsatz zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser hydrolysiert. Anschließend wird dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt sofort

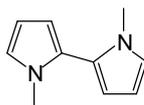
säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 1:1). Nach Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan werden 2,7 g (7,38 mmol) Produkt in Form weißer Kristalle erhalten.

Ausbeute:	60 %
Smp.:	71°C
DC: (LM: Pentan/DE 5:1)	$R_f = 0,23$
MS:	367 (20), 366 (72 M^+), 285 (9), 203 (11), 189 (50), 176 (100), 121 (14), 91 (9)
HR-MS:	366,1224 (berechnet: 366,1225)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	2,09 (q, 2H), 2,89 (t, 4H), 3,69 (s, 6H), 6,14 (m, 2H), 6,27 (m, 2H), 6,67 (t, 2H), 6,74 (d, 2H), 6,82 (d, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]:	29,21; 33,17; 35,11; 107,71; 109,54; 123,68; 124,60; 124,62; 127,43; 132,69; 143,92
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3301 w, 2930 w, 2861 w, 1570 m, 1524 m, 1494 m, 1459 m, 1417 m, 1199 m, 1092 m, 931 m, 876 w, 850 w, 804 s, 783 s, 765 m, 725 s, 713 s, 604 m
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$
E^1_{pa} :	0,38 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten sprechen für die Struktur 44.

10.3.7 Synthese von 5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39

1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol 9^[13]



150 mmol 1-Methylpyrrol (13,5 mL) werden in 150 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit Argon gespült und auf -80°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden 150 mmol (100 mL einer 1,5 M Lösung in Hexan) t-Butyllithium langsam zugetropft. Die klare Lösung wird noch 15 min in der Kälte gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Anschließend wird erneut auf -80°C eingekühlt und 150 mmol (19,4 g) NiCl_2 mittels

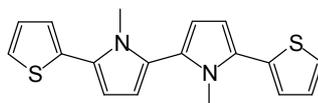
einer Feststoffeinfüllbirne langsam zugegeben. Die Reaktion muß durch intensive Kühlung unter Kontrolle gehalten werden. Nachdem die Reaktionsmasse schwarz und hochviskos geworden ist, wird noch 60 min gerührt, wobei auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Reaktion wird dann durch Zugabe einiger Tropfen Methanol beendet.

Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Diethylether versetzt und in 200 mL Wasser gegossen. Anschließend wird dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (Alumina N, Laufmittel: Petrolether). Es werden 8,2 g (51 mmol) Produkt erhalten.

Ausbeute: 34 %

Spektroskopische Daten siehe 10.3.2 auf Seite 153.

5,5'-Bis(thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol 39 CAS-RN:[neu]



Ansatzgröße:

8,5 mmol (1,36 g) 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol 9

17 mmol (11,3 mL) t-BuLi (1,5 M in Hexan)

17 mmol (2,32 g) ZnCl₂

18 mmol (1,72 mL) 2-Bromthiophen 17

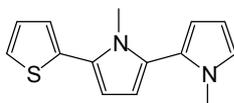
30 mg Ni(dppp)₂Cl₂

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog der auf Seite 155 beschriebenen Darstellung von 34. Nach 12 h Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser hydrolysiert. Anschließend wird dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt sofort säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: 1. Petrolether/Diethylether 4:1, 2. Cyclohexan/Toluol 2:1). Nach Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan werden 0,30 g (0,94 mmol) Produkt in Form feiner, weißer Kristalle erhalten.

Ausbeute:	11 %
Smp.:	124°C
DC: (LM: PE/DE 3:1)	R _f = 0,54
MS:	325 (22), 324 (100 M ⁺), 323 (9), 308 (32), 275 (7), 200 (6), 162 (14), 124 (10), 97 (7)
HR-MS:	324,0755 (berechnet: 324,0755)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,60 (s, 6H), 6,26 (d, 2H), 6,41 (d, 2H), 7,08 (m, 4H), 7,28 (m, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	33,76; 110,14; 111,6,; 125,25; 125,67; 125,68; 127,98; 128,96; 135,89
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3099 m, 2953 w, 2361 w, 1543 w, 1441 s, 1381 s, 1338 m, 1286 w, 1202 m, 1066 m, 1039 m, 943 w, 842 m, 828 m, 768 s, 696 s, 683 s
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 320 nm
E ¹ _{pa} :	0,08 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten belegen die Struktur.

Nebenprodukt: **5-(Thien-2-yl)-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrrol 27** CAS-RN:[neu]



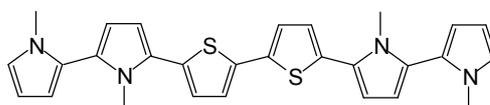
250 mg (1,03 mmol) leicht gelbliche Kristalle

Ausbeute:	12 %
Smp.:	56°C
DC: (LM: PE/DE 3:1)	R _f = 0,47
MS:	244 (6), 243 (17), 242 (100 M ⁺), 227 (33), 200 (9), 167 (4), 124 (5), 91 (13)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,54 (s, 6H), 6,21 (t, 3H), 6,38 (d, 1H), 6,73 (t, 1H), 7,06 (m, 2H), 7,25 (m, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	32,99; 34,39; 107,51; 109,34; 110,58; 110,89; 122,81; 124,49; 124,92; 125,14; 127,14; 127,30; 128,02; 135,37

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3098 (w), 2959 (m), 1444 (s), 1409 (m), 1386 (s), 1282 (s),
1200 (m), 1068 (m), 953 (w), 842 (m), 769 (s), 710 (s),
696 (s), 684 (s), 608 (m)

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$

Nebenprodukt: **5,5''-Bis(thien-2-yl)-1,1',1'',1'''-tetramethyl-2,2':5',2'':5'',2'''-
quaterpyrrol 51 CAS-RN:[neu]**



30 mg (0,06 mmol) feine, gelbe Kristalle

Ausbeute: 0,7 %

Smp.: 105°C

DC: (LM: PE/DE 3:1) $R_f = 0,31$

MS: 484 (6), 483 (5), 482 (13 M^+), 402 (14), 401 (29), 400 (100),
385 (10), 369 (5), 225 (6), 200 (13), 117 (5)

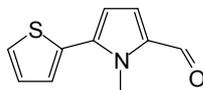
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ ppm]: 3,55 (s, 12H), 6,23 (d, 6H), 6,44 (d, 2H), 6,72 (m, 2H), 7,01
(d, 2H), 7,10-7,17 (m, 2H)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3095 (w), 2949 (m), 1504 (w), 1445 (s), 1388 (m), 1330 (m),
1286 (m), 1200 (w), 1082 (m), 943 (w), 880 (w), 843 (w),
797 (m), 767 (s), 711 (s), 610 (w)

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$

10.3.8 Vinylverbrückte Derivate

2-(5-Formyl-1-methylpyrrol-2-yl)thiophen 20^{nach[14]} CAS-RN: [neu]



In einen 25 mL Zweihalskolben werden 8 mmol (0,62 mL) Dimethylformamid vorgelegt und durch ein Eisbad gekühlt. Unter Rühren werden 7,8 mmol (0,72 mL) POCl₃ langsam zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung unter 10°C gehalten wird. Anschließend wird 15 min ohne Kühlung gerührt, dann 2 mL Dichlormethan zugesetzt und wieder gekühlt.

8 mmol (1,3 g) 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 werden in einem 50 mL Dreihalskolben in 4 mL Dichlormethan gelöst und mittels Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Der Reaktionskolben wird mit Argon gespült und das Formylierungsgemisch mit Hilfe einer Spritze zugesetzt. Die gelb-grüne Suspension wird mit weiteren 4 mL Dichlormethan verdünnt und 2 h unter Eiskühlung gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie. Nach weiteren 1,5 h Reaktionszeit ist ein vollständiger Umsatz zu beobachten und der Ansatz wird mit 15 mL einer 5,5 M Natriumacetatlösung vermischt. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit Na₂CO₃-Lösung, dann mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zur weiteren Reinigung wird das dunkelrote, ölige Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel mit einem Petrolether/Diethylether-Gemisch (1:2) getrennt. Es werden 1,1 g Produkt 20 in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 72 %

Smp.: 30°C

DC: (LM: PE/DE 1:2) R_f = 0,45

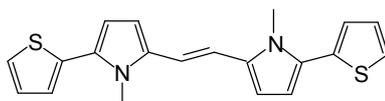
¹H-NMR (CDCl₃) [δ ppm]: 4,06 (s, 3H), 6,36 (d, 2H), 6,90-7,38 (m, 3H), 9,56 (s, 1H)

MS: 192 (15), 191 (100, M⁺), 162 (35), 156 (23), 127 (24),
121 (48), 77 (18), 69 (8)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3114 (w), 3071 (w), 2816 (w), 1651 (s), 1476(s),1460 (s),
1383 (m), 1327 (m), 1199 (w), 1145 (m), 1050 (m), 848 (m),
779 (s), 710 (m), 625 (w)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,2-Bis(1-methyl-5-(thien-2-yl)pyrrol-2-yl)vinylen 42^{nach[15]} CAS-RN:[neu]



In einen 250 mL Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Argonzuleitung versehen ist, werden 6,18 mmol (404 mg) Zinkpulver eingewogen. Anschließend werden 100 mL trockenes Tetrahydrofuran hinzugegeben und auf -40°C eingekühlt. Unter starkem Rühren werden dann 3,4 mL Titan-tetrachlorid langsam zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die gelb-grüne Suspension 1 h unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin wird die nun schwarze Suspension des reduktiven Komplexes erneut abgekühlt, dann mit 5,23 mmol (1,0 g) 2-(5-Formyl-1-methylpyrrol-2-yl)thiophen 20 versehen und 16 h unter Rückfluß gekocht.

Zur Hydrolyse des Titan-Komplexes wird die Reaktionsmischung zunächst 30 min mit 10 %iger Na_2CO_3 -Lösung vermischt, dann filtriert und in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und mehrmals mit H_2O extrahiert. Der Filtrerrückstand wird mit Diethylether gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält ein intensiv grün-blau fluoreszierendes rötliches Öl. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (Alox N, Aktivitätsstufe II) mit einem Diethylether/Petrolether-Gemisch als Laufmittel. Es werden 420 mg gelber Feststoff isoliert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt auf Kieselgel aufgezogen, mit Hexan/Diethylether (4:1) säulenchromatographisch aufgearbeitet und daraufhin aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 290 mg schwach gelbliche Kristalle erhalten.

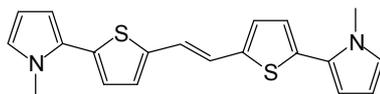
Ausbeute: 32 %

Smp.: 171°C

DC: (LM: Hexan/DE 4:1)	R _f = 0,30
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,70 (s, 6H); 6,41 (dd, 4H); 6,82 (s, 2H); 7,03 (m, 4H); 7,25 (dd, 2H)
¹³ C-NMR (THF-d ₈) [δ ppm]:	32,0; 106,7; 111,2; 116,1; 125,1; 125,6; 128,1; 128,9; 135,7; 136,2
MS:	352 (75), 351 (73), 350 (100, M ⁺), 335 (62), 268 (37), 190 (62), 176 (76), 121 (70), 91 (66), 71 (68)
HR-MS:	350,0911 (berechnet: 350,0891)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3089 (w), 3045 (w), 2991 (w), 1686 (w), 1560 (w), 1475 (w), 1449 (m), 1400 (m), 1382 (m), 1347 (m), 1267 (m), 1201 (m), 1058 (m), 1040 (m), 937 (m), 841 (s), 828 (m), 764 (s), 696 (s), 681 (s), 492 (w)
UV/Vis (CHCl ₃):	λ _{max} = 389 nm
E ¹ _{pa} :	-0,06 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,2-Bis(thien-5-(1-methylpyrrol-2-yl)-2-yl)vinylen 41^{nach^[25]} CAS-RN:[neu]



21,9 mmol (3,6 g) 2-(1-Methylpyrrol-2-yl)thiophen 14 werden in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit Argon gespült und auf -5°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden dann 17,3 mmol (11 mL einer 1,6 M Lösung in Hexan) n-Butyllithium zugetropft. Die resultierende orange Lösung wird noch 1 h in der Kälte gerührt, dann auf 0°C erwärmt. Zur Ummetallierung werden 17,5 mmol (4,5 g) Magnesiumbromid-Diethyletherat zugegeben, weitere 60 min gerührt und anschließend 8,8 mmol (0,68 mL) trans-Dichlorethen und 100 mg [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)chlorid hinzugefügt.

Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch. Nach einer Reaktionszeit von 12 h bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Wasser hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, anschließend über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt

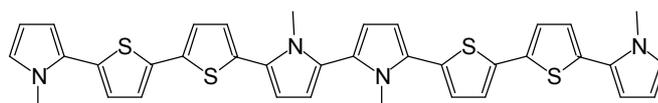
durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/Diethylether 4:1). Nach Umkristallisation aus Ethanol werden 1,1 g (3,1 mmol) Produkt in Form langer, blutroter Nadeln erhalten.

Ausbeute:	36 %
Smp.:	153°C
DC: (LM: PE/DE 5:1)	$R_f = 0,21$
MS:	352 (13), 351 (24), 350 (100 M^+), 324 (6), 287 (4), 248 (5), 175 (11), 149 (4), 135 (4), 95 (9)
HR-MS:	350,0912 (berechnet: 350,0911)
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) [δ ppm]:	3,74 (s, 6H), 6,02 (d, 2H), 6,26 (d, 2H), 6,71 (m, 2H), 6,93 (s, 2H), 7,00 (m, 4H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8) [δ ppm]:	38,45; 111,47; 113,52; 124,44; 127,91; 128,34; 130,63; 130,80; 138,12; 144,45
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3069 (w), 2900 (w), 1564 (w), 1487 (m), 1452 (m), 1415 (m), 1304 (m), 1260 (w), 1199 (w), 1060 (m), 940 (m), 876 (w), 809 (s), 780 (m), 719 (s), 605 (w)
UV/Vis (CHCl_3):	$\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$
E^1_{pa} :	0,06 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur 41.

10.3.9 Kupplungsvarianten zum Oktamer 46

Elektrochemische Dimerisierung zum Oktamer⁹ 46 CAS-RN:[neu]



⁹ Auf die Wiedergabe der Bezeichnung dieser Verbindung nach der IUPAC-Nomenklatur wird hier verzichtet.

Die Durchführung des elektrochemischen Experiments erfolgt in einer ungeteilten Dreielektrodenzelle. 0,75 mmol ($2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 243 mg) 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 und 0,58 g Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) werden in 30 mL hochreinem Dichlormethan gelöst und 20 min mit Argon entgast. Die elektrochemische Kupplung erfolgt potentiostatisch bei 0,5 V vs. Ag/AgCl. Die Passivierung der Arbeitselektrode durch Abscheidung sehr dünner und glatter Polymerfilme macht einen häufigen Wechsel der Elektroden notwendig. Nach 4 h wird die Elektrolyse abgebrochen und die stark fluoreszierende Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt. Daraufhin wird der Elektrolyt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt und abfiltriert. Die Trennung der Oligomerenmischung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: 1. Dichlormethan/Pentan 1:1, 2. Dichlormethan). Es können 7 mg (10,8 μmol) Oktamer 46 als feiner gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 1,4 %

Oxidative Kupplung zum Oktamer 46^{nach^[14]}

1,23 mmol (400 mg) 5,5'-Bis(1-methylpyrrol-2-yl)-2,2'-bithiophen 34 werden in 40 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit Argon gespült und auf -80°C eingekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1,24 mmol t-Butyllithium (0,83 mL einer 1,5 M Lösung in Pentan) langsam zugetropft. Die klare rote Lösung wird noch 15 min in der Kälte gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Anschließend wird erneut auf -80°C eingekühlt und 1,3 mmol (188 mg) CuCl_2 mittels einer Feststoffeinfüllbirne zugegeben. Die Lösung färbt sich daraufhin dunkelgrün und wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung zunächst filtriert, dann in Diethylether/Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (Alumina N, Laufmittel: Diethylether/Petrolether 2:1) getrennt. Es werden 14 mg (21,7 μmol) Produkt neben 280 mg nicht umgesetztem Edukt 34 erhalten.

Ausbeute: 2 %

Smp.: 205°C

DC: (LM: PE/DE 1:2) $R_f = 0,50$

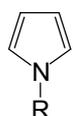
MS:	647 (9), 646 (16 M ⁺), 279 (21), 166 (32), 149 (100), 121 (20), 113 (17), 100 (14), 99 (11), 83 (29), 69 (49)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ ppm]:	3,73 (s, 12H), 6,04 (m, 4H), 6,24 (m, 4H), 6,72 (m, 2H), 6,97 (m, 4H), 7,08 (m, 4H)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2959 (m), 2925 (s), 2854 (m), 1638 (w), 1543 (w), 1459 (m), 1371 (w), 1314 (w), 1261 (m), 1091 (m), 1022 (m), 859 (w), 797 (s), 770 (w), 720 (w)
UV/Vis (CHCl ₃):	$\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,10 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

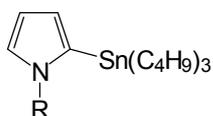
10.4 Literatur zu Kap. 10

- [1] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, *The purification of laboratory chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, New York (1988)
- [2] M. Voigt, *Dissertation*, Universität Hannover (1994)
- [3] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Structure Solution Package, Universität Göttingen (1986)
- [4] G.M. Sheldrick, *SHELXS-93*, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1986)
- [5] K. Brandenburg: *DIAMOND 1.2*, Informationssystem für Kristallstrukturen, Universität Bonn (1997)
- [6] N. Rohde, *Dissertation*, Universität Hannover (1996)
- [7] F.M. Smits, *Bell Syst. Tech. J.* 37, 711 (1958)
- [8] H. Kiesele, *Anal. Chem.* 53, 1952 (1981)
- [9] U. Akbulut, S. Eren, L.K. Toppare, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A21, 335 (1984)
- [10] M. Diettrich, *Dissertation*, Universität Freiburg i. Br. (1992)
- [11] a.) A. Minato, K. Tamao, T. Hayashi, K. Suzuki, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* 22, 5319 (1981); b.) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 49, 1958 (1976)
- [12] R.E. Niziurski-Mann, M.P. Cava, *Adv. Mater.* 5, 547 (1993)
- [13] a.) T. Kauffmann, H. Laxy, *Chem. Ber.* 114, 3674 (1981); b.) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* 86, 321 (1974)
- [14] R.M. Silverstein, E.E. Ryskeewicz, C. Willard, *Org. Synth. Coll. Vol.* 4, 831 (1963)
- [15] a.) J.E. McMurry, M.P. Fleming, K.L. Kees, L.R. Krepsi, *J. Organ. Chem.* 43, 3255 (1978); b.) J.E. McMurry, M.P. Fleming, M.G. Silvestri, T. Hoz, *J. Organ. Chem.* 43, 3249 (1978); c.) J.E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16, 405 (1983); d.) J.E. McMurry, *Chem. Rev.* 89, 1513 (1989)
- [16] P. Bäuerle, *Habilitation*, Universität Stuttgart (1994)
- [17] W.C. Guida, D.J. Mathre, *J. Org. Chem.* 45, 3172 (1980)
- [18] T.W. Brockmann, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 4437 (1995)
- [19] G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, P.J. Steel, *Adv. Mater.* 9, 795 (1997)
- [20] D.L. Comins, J.D. Brown, *J. Org. Chem.* 49, 1078 (1984)
- [21] J.K. Stille, *Angew. Chem.* 98, 504 (1986)
- [22] L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem.* 96, 291 (1984)
- [23] A.R. Katritzky, L.J. Gordeev, F. Mikhail, *Synthesis*, EN, 93-96 (1994)
- [24] G. Koßmehl, F.D. Hoppe, B. Hirsch, *Z. Naturforsch.* 48b, 826 (1993)
- [25] G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, P.J. Steel, *Chem. Mater.* 8, 882 (1996)

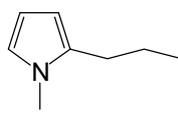
11. Molekülverzeichnis



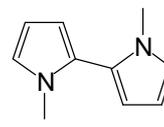
- R = H 1
 R = CH₃ 2
 R = CH(CH₃)₂ 3
 R = C₁₀H₂₁ 4
 R = COOC(CH₃)₃ 5



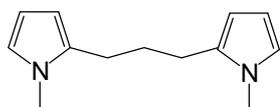
- R = CH₃ 6
 R = COOC(CH₃)₃ 7



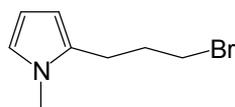
8



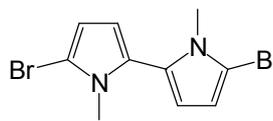
9



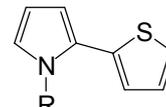
10



11



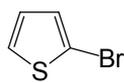
12



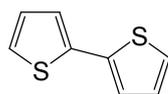
- R = H 13
 R = CH₃ 14
 R = COOC(CH₃)₃ 15



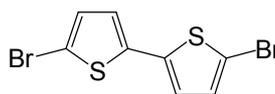
16



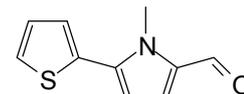
17



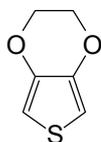
18



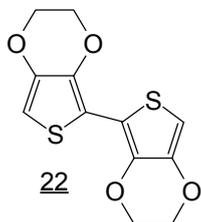
19



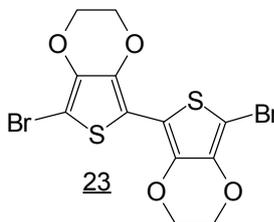
20



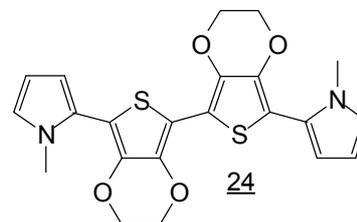
21



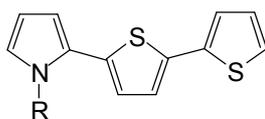
22



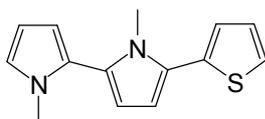
23



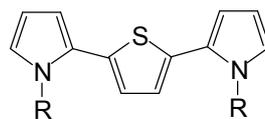
24



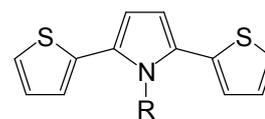
- R = CH(CH₃)₂ 25
 R = C₁₀H₂₁ 26



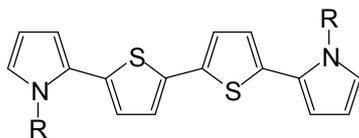
27



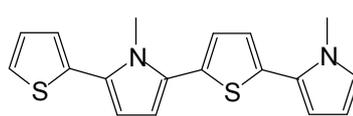
- R = H 28
 R = CH₃ 29
 R = CH(CH₃)₂ 30



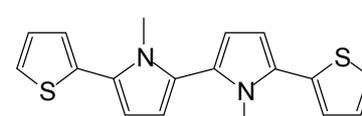
- R = H 31
 R = CH₃ 32



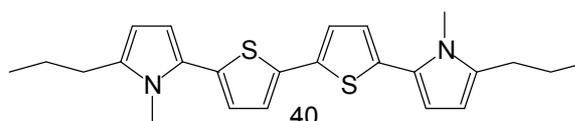
- R = H 33
 R = CH₃ 34
 R = C₁₀H₂₁ 35
 R = CH(CH₃)₂ 36
 R = COOC(CH₃)₃ 37



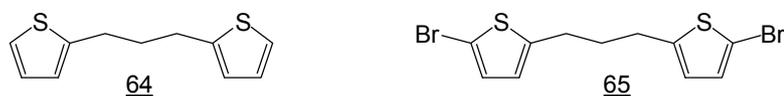
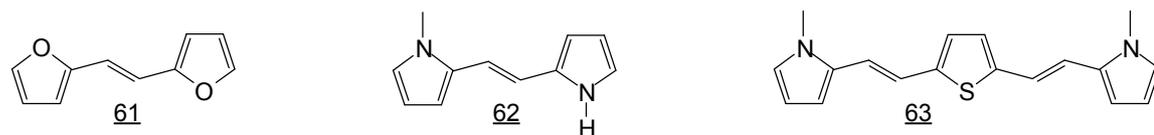
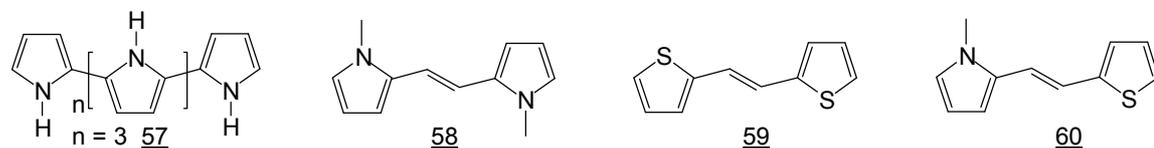
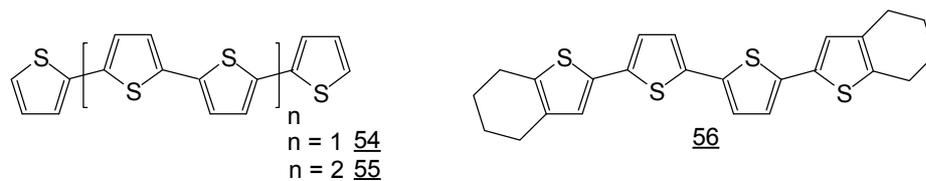
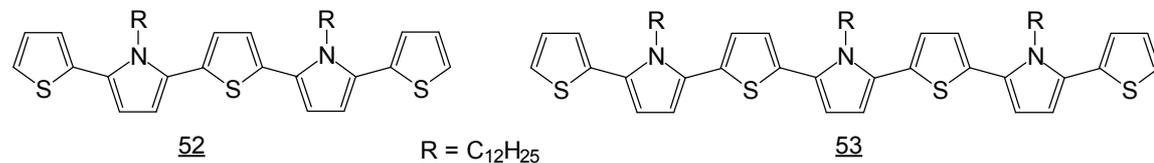
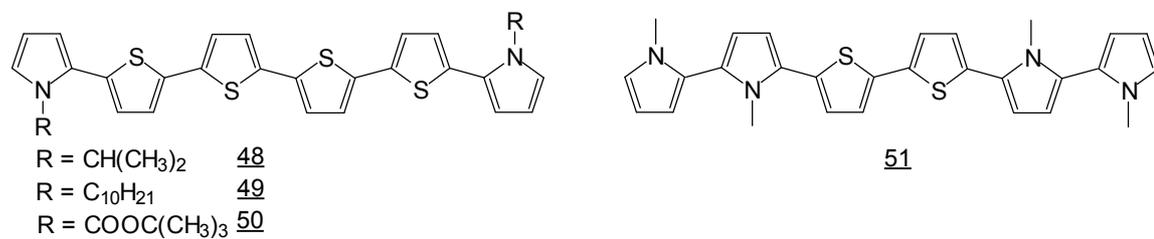
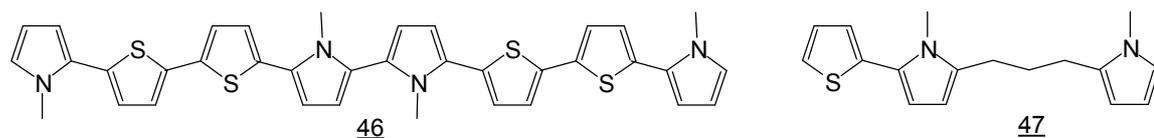
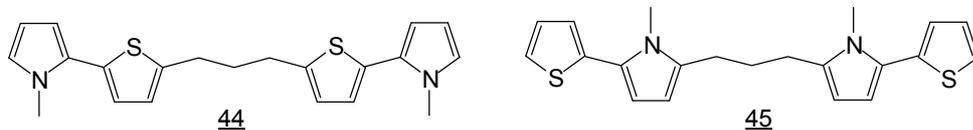
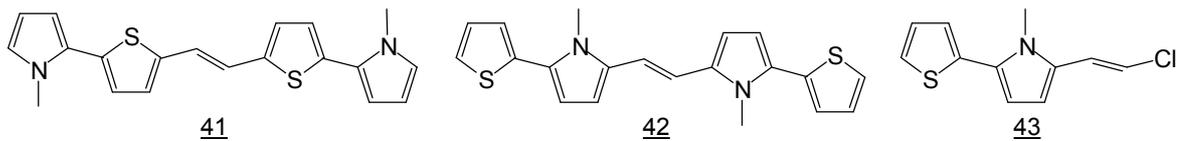
38



39



40



Lebenslauf

Persönliche Daten

Marc van Hooren

geboren am 30.03.1966 in Krefeld-Uerdingen

verheiratet, eine Tochter

Schulbildung

1972-1986

Grundschule und Gymnasium in Celle

Abschluß: Abitur

Berufsausbildung

08.1986-06.1989

Ausbildung zum Chemielaborant, Dr. Alois Stankiewicz GmbH,
Celle/Adelheidsdorf

Studium

10.1989-06.1996

Studium Diplom Chemie an der Universität Hannover,
Vordiplomprüfung 01.1992

Diplomarbeit in makromolekularer Chemie bei Prof. Dr. Manfred L.
Hallensleben

Abschluß: Diplom Chemiker

Promotion

08.1996 - 07.1999

Universität Hannover, Institut für Makromolekulare Chemie unter der
Leitung von Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben

Thema: Oligomere Modellsysteme elektrisch leitfähiger Copolymere
auf Basis von Pyrrol und Thiophen

09.1996 - 04.1999

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Makromolekulare
Chemie der Universität Hannover