

**Kinetische Untersuchung von palladiumkatalysierten
C-S-Kupplungen und Anwendung in der Synthese von
Polysulfiden und Thienoacenen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegte

Dissertation

von

Sebastian Peschtrich, M. Sc.

aus Bielefeld

Gutachter:

Prof. Dr. Jan Paradies

Prof. Dr. Dirk Kuckling

Eingereicht am:

19.07.2024

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 02. Januar 2021 bis 18. Juli 2024 an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn im Department Chemie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jan Paradies und Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen	1
1.2.1	Allgemeines	1
1.2.2	C-S-Kreuzkupplungen	2
1.3	Organische Polymere in Batterien	7
1.3.1	Allgemeines	7
1.3.2	Anwendung organischer Polymere in Batterien	7
1.4	Thienoacene.....	11
1.4.1	Synthese von Thienoacenen	11
1.4.2	Anwendung von Thienoacenen.....	14
2	Forschungsfrage und Zielsetzung.....	16
3	Diskussion der Ergebnisse	17
3.1	Kinetische Untersuchung der C-S-Kupplung an einem Thiophenderivat	17
3.1.1	Vorarbeiten	17
3.1.2	Gesamtreaktion.....	17
3.1.3	Komplexsynthesen	20
3.1.4	Oxidative Addition.....	22
3.1.5	Transmetallierung	25
3.1.6	Reduktive Eliminierung	27
3.1.7	Vergleich der Ergebnisse	29
3.1.8	Fazit	30
3.2	Monomersynthesen und Kupplungspolymerisation durch C-S-Kupplung	32
3.2.1	Vorarbeiten	32
3.2.2	Monomersynthese des S-(5-Brom-3-Octylthiophen-2-yl)-Thioacetat.....	33

3.2.3	Synthese von EDOT-Derivaten als Monomere.....	34
3.2.4	Synthese von Thiophen-Diphenylaminverbindungen als Monomere	39
3.2.5	Polymerisation von S-(5-Brom-3-Octylthiophen-2-yl)-Thioacetat.....	44
3.2.6	Fazit	52
3.3	Anwendung von C-S-Kupplungen zur Synthese von Thienoacenen	54
3.3.1	Vorarbeiten	54
3.3.2	Synthese der Thienoacene	56
3.3.3	Charakterisierung der Thienoacene und Quinoide.....	60
3.3.4	Vergleich mit Benzo- und Naphtodithiophenacenen	66
3.3.5	Fazit	70
4	Zusammenfassung.....	71
4.1	Ausblick	73
5	Experimental Section	74
5.1	General Information.....	74
5.1.1	Synthesis and Techniques	74
5.1.2	Reagents and Materials.....	74
5.1.3	Characterization	75
5.2	Kinetic investigations	76
5.2.1	Synthesis of bromo-octylthiophene-phosphinoferrocene complexes (53/54) ..	76
5.2.2	Synthesis of thioacetate-octylthiophene-phosphinoferrocene complexes (56/57)	78
5.2.3	General procedure of the kinetic investigation of the overall reaction	81
5.2.4	General procedure of the kinetic investigation of the oxidative addition	81
5.2.5	General procedure of the kinetic investigation of the transmetalation.....	82
5.2.6	General procedure of the kinetic investigation of the reductive elimination	82
5.3	Polymerization of S-(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate	83
5.3.1	Synthesis of 2-bromo-3-octylthiophene (49)	83

5.3.2	Synthesis of S-(3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate (50).....	84
5.3.3	Synthesis of S-(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate (59)	85
5.3.4	Synthesis of bis(3-octylthiophen-2-yl)sulfane (E1)	86
5.3.5	Synthesis of Polythiophenesulfide (81).....	87
5.4	Synthesis of further thiophene monomers.....	87
5.4.1	Synthesis of 2,5-Dibromo-3,4-Ethylenedioxythiophene (62a).....	87
5.4.2	Synthesis of 2,5-Dibromo-3,4-Ethylenedioxythiophene (63a).....	88
5.4.3	Synthesis of 2,5-Bis-(3-octylthiophen-2-yl)-3,4-Ethylenedioxythiophene (69) ..	89
5.4.4	Synthesis of 2,5-Bis-(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-3,4-Ethylenedioxythiophene 90	
5.4.5	General procedure of the synthesis of Thiophene-Diarylamine (72a-d)	90
5.5	Synthesis of thienoacenes.....	93
5.5.1	Synthesis of 2,5-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1H-imidazol-2-yl)thieno[3,2- b]thiophene (92)	93
5.5.2	Synthesis of 2,5-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2H-imidazol-2-ylidene)-2,5- dihydrothieno[3,2-b]thiophene (101)	94
5.5.3	Synthesis of 4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1H-imidazole (96).....	95
5.5.4	Synthesis of 4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H- imidazole (97).....	96
5.5.5	Synthesis of 2-iodo-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (98).....	97
5.5.6	Synthesis of perbromothieno[3,2-b]thiophene 30	97
5.5.7	Synthesis of ((3,6-dibromothieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl)bis(ethyne-2,1- diyl))bis(trimethylsilane) (94)	98
5.5.8	Synthesis of 2,2'-((3,6-dibromothieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl)bis(ethyne-2,1- diyl))bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole) (99)	99

5.5.9	Synthesis of 2,6-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2H-imidazol-2-ylidene)-2,6-dihydrothieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]thieno[2,3-d]thiophene (102).....	101
6	Abkürzungsverzeichnis.....	102
7	Anhang.....	104
7.1	Kurzfassung der Dissertation	104
7.2	Erklärung	105
7.3	Wissenschaftliche Beiträge	106
7.3.1	Publikationen.....	106
7.3.2	Posterbeiträge	106
7.4	Danksagung	107
8	Literaturverzeichnis.....	108

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Einleitung

Elektromobilität und Energiespeicher erhalten im Alltag eine immer größere Bedeutung. Durch die rasante Entwicklung dieser Technologien steigen auch die Ansprüche an neue Hochleistungs-Materialien. Aktuell werden meist Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Für die wichtige Entdeckung dieser Batterien erhielten GOODENOUGH, WHITTINGHAM und YOSHINO 2019 sogar den Nobelpreis. Die Kehrseite ist allerdings die lokale Verteilung des Lithiums und das baldige Erreichen der theoretischen Kapazitäten von $<250 \text{ mAh/g}$.^[1] Zusätzlich ist der Prozess der Lithiumgewinnung nicht sehr umweltfreundlich und es werden große Mengen an Frischwasser in Bereichen benötigt, in denen Wasser sowieso schon rar ist.^[2]

Diese Problematik könnte sich durch elektrochemisch aktive organische Substanzen stark verbessern. Durch die Synthese der Materialien können diese ortsungebunden überall dort hergestellt werden, wo sie anschließend benötigt werden. Zudem ist die Anzahl an möglichen Variationen in den Strukturen unendlich groß. Dadurch lassen sich für spezielle Anwendungen die spezifischen Verbindungen herstellen.

Eine der größten Herausforderungen stellt dabei die Langlebigkeit und analoge Performance im Vergleich zu den hochentwickelten Lithium-Batterien dar. Als Übergang der reinen metallbasierten Batterien zu möglichen voll-organischen Batterien sind daher im Moment gemischte Lithium-Polymer-Batterien verbreitet.^[3]

1.2 Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen

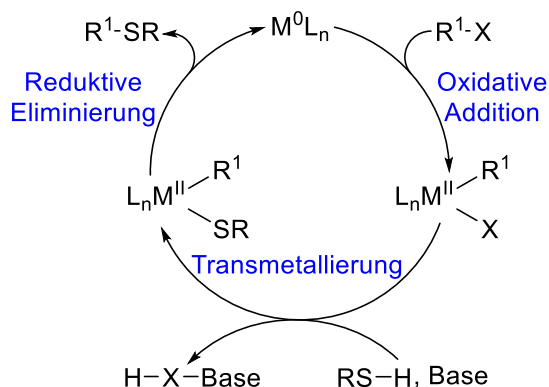
1.2.1 Allgemeines

Mithilfe von Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen können unter vergleichsweise milden Bedingungen neue C-C- bzw. C-Heteroatombindungen geknüpft werden. Anwendung finden diese Reaktion dabei nicht nur bei komplizierten Totalsynthesen in der Forschung,^[4] sondern auch in der Industrie, zum Beispiel zur Herstellung von Pharmazeutika und Feinchemikalien.^[5] Die verschiedenen Kupplungsreaktionen werden je nach eingesetzten Kohlenstoffverbindungen unterschieden. Zu den ersten gehören die KUMADA-Kupplung (1972, Grignardverbindung als Kohlenstoffnukleophil)^[6], die HECK-Reaktion (1972, Kupplung zwischen Alken und Halogenverbindung)^[7] und die SONOGASHIRA-Kupplung (1975, Kupplung zwischen Alkin und Halogenverbindung).^[8] Weitere bekannte Reaktionen, die andere Kohlenstoffnukleophile verwenden, sind die NEGISHI-Kupplung (1977, Zinkorganyl)^[9], die STILLE-

Reaktion (1978, Trialkylstannan)^[10] und die SUZUKI-Reaktion (1979, Boronsäure bzw. Boronsäureester).^[11] Aufgrund der weitreichenden Bedeutung dieser Methoden der C-C-Bindungsknüpfung wurde 2010 der Chemienobelpreis an NEGISHI, SUZUKI und HECK verliehen. Natürlich sind nicht nur C-C-Kupplungen möglich, sondern auch Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplungen. Eine der ersten und wohl die bekannteste Reaktion ist dabei die BUCHWALD-HARTWIG-Aminierung (1994), bei der aus einer Halogenverbindung und einem Amin eine neue C-N-Bindung geknüpft wird.^[12] All diese Reaktionen haben gemeinsam, dass sie eine reaktive Palladium(0)-Spezies benötigen und das Palladiumzentrum während der Reaktion zum Palladium(II) oxidiert wird. Dabei kann zum Einen direkt eine Pd(0)-Vorstufe wie zum Beispiel $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{P}(o\text{-Tol})_3)_2$ oder $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba=Dibenzylidenaceton) verwendet werden oder zum Anderen eine Pd(II)-Vorstufe wie PdCl_2 oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, die dann *in situ* zum reaktiven Pd(0) reduziert wird.^[13] Durch die Verwendung von diversen Liganden, meist Phosphanen, können Kupplungsreaktionen sehr spezifisch durchgeführt werden.^[14]

1.2.2 C-S-Kreuzkupplungen

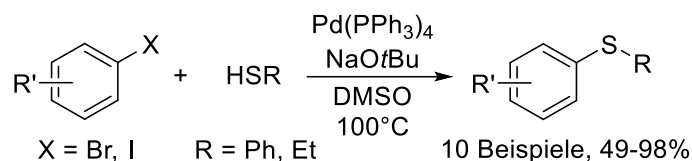
Auch Schwefelnukleophile lassen sich in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen verwenden. Insbesondere für die Synthese von Thioethern lassen sich die Reaktionen gut nutzen. Prinzipiell verlaufen diese Reaktionen dabei alle nach einem ähnlichen katalytischen Zyklus (Schema 1).



Schema 1: Allgemeiner Katalysezyklus einer metallkatalysierten C-S-Kreuzkupplung^[15]

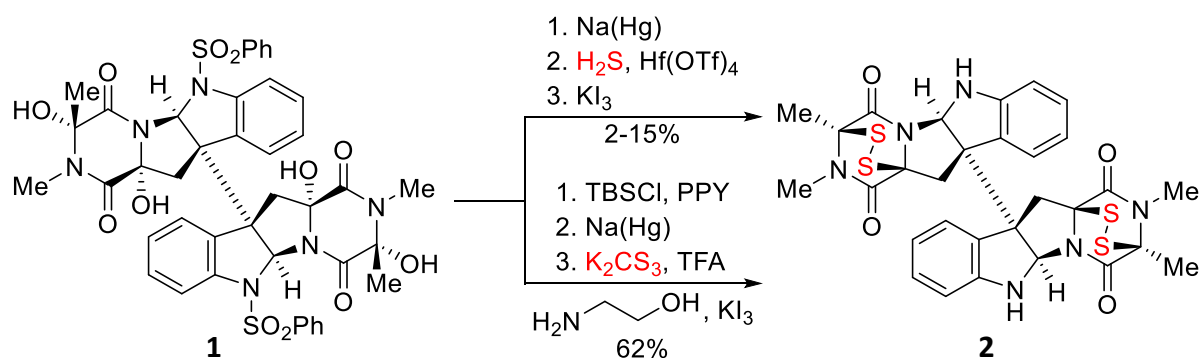
Die aktive Pd(0)-Verbindung wird zunächst durch die oxidative Addition zum Pd(II) oxidiert. Anschließend erfolgt eine Transmetallierung, bei der eine Abgangsgruppe X, meist Halogenide, durch ein Schwefelnukleophil ausgetauscht wird. Nach der folgenden reduktiven Eliminierung wird der Ausgangskatalysator wiederhergestellt und das gekuppelte Produkt erhalten.^[15]

Eine der ersten C-S-Kreuzkupplungen wurde bereits 1978 von MIGITA *et al.* durchgeführt (Schema 2).



Schema 2: C-S-Kreuzkupplung nach MIGITA *et al.*^[16]

Hierbei wurden aus 10 verschiedenen Arylhalogeniden mit Ethanthiol bzw. Thiophenol die entsprechenden Arylthioether in Ausbeuten zwischen 49 % und 98 % synthetisiert.^[16] Problematisch ist hierbei die Verwendung der Thiole, da diese oftmals gesundheitsschädlich und instabil sind und unangenehme Gerüche besitzen. Zur Umgehung des Problems wurde im Anschluss an verschiedenen Schwefelwasserstoffsurrogaten geforscht, die dann *in situ* zu reaktiven Thiolen umgesetzt werden. Aus den Thiolen können im weiteren Verlauf dann Thioether, Thioester oder Thioheterocyclen synthetisiert werden. Kriterien für passende Surrogate sind, dass sie stabil und einfach zu handhaben sind, eine gute Atomökonomie während der Reaktion besitzen und selektiv reagieren ohne Nebenprodukte zu bilden.^[17] Ein Beispiel für den Einsatz eines Schwefelwasserstoffsurrogats ist die von MOVASSAGHI *et al.* veröffentlichte Totalsynthese des Naturstoffes 11,11'-Dideoxyverticillin A (**2**) (Schema 3).^[18]



Schema 3: Synthese von 11,11'-Dideoxyverticillin A (**2**) mit H₂S und K₂CS₃ als Schwefelwasserstoffsurrogat^[18]

Durch den Austausch des toxischen H₂S durch K₂CS₃ konnte nicht nur die Handhabung mit einem Gas als Reagenz vermieden werden, sondern auch noch die Ausbeute von 2-15 % auf 62 % erhöht werden.

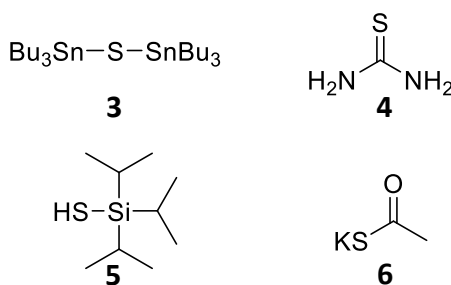
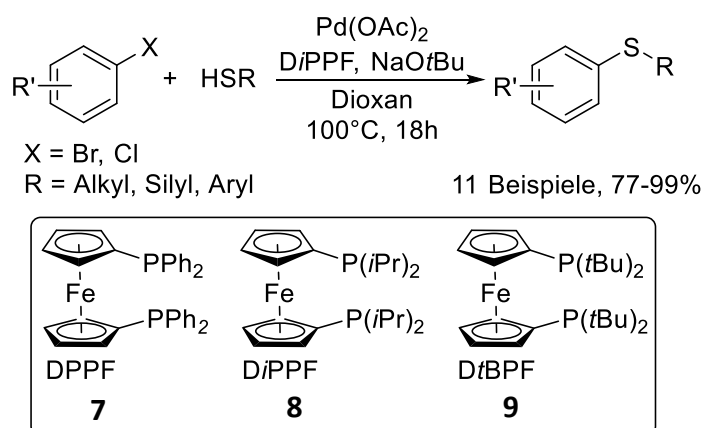


Abbildung 1: Üblich verwendete Schwefelwasserstoffsurrogate

Weitere übliche Surrogate sind Bis(tributylzinn)sulfid **3**,^[19] Thioharnstoff **4**,^[20] Triisopropylsilylthiol **5**^[21] und Kaliumthioacetat **6**^[22] (Abbildung 1). Der Einsatz dieser Verbindungen ermöglicht die Synthese eines großen Spektrums an verschiedenen Thioethern, die nur noch abhängig vom eingesetzten Elektrophil sind. Im Vergleich zu den zuvor verwendeten Thiolen sind diese Kohlenstoffelektrophile günstiger und deutlich leichter zugänglich.

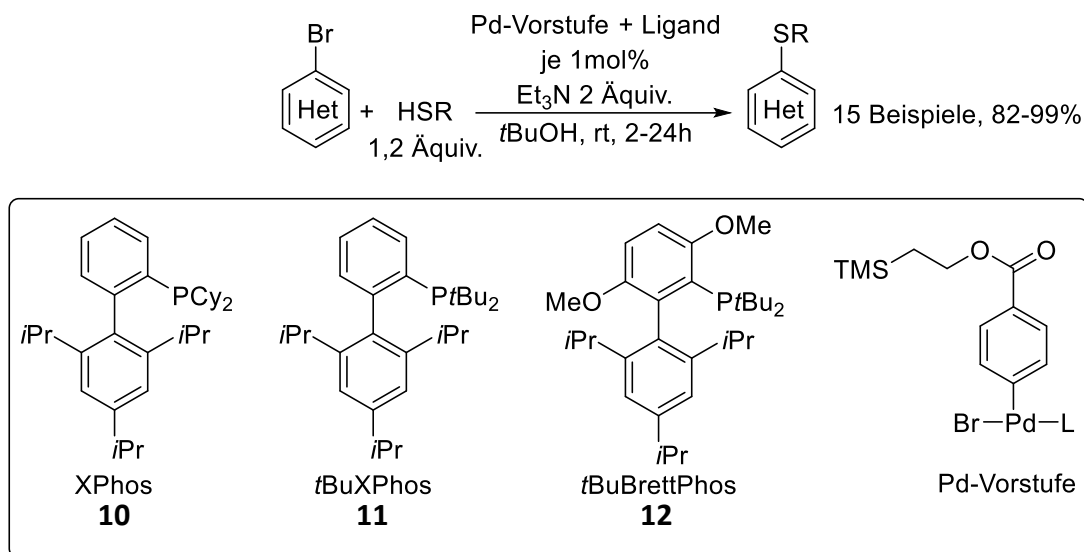
Eine Problematik bei C-S-Kreuzkupplungen ist die bekannte starke und irreversible Koordinationsfähigkeit von Schwefel an Metallkatalysatoren, insbesondere Palladium.^[23] Durch die Bindungen werden die Metallzentren für weitere Reaktionen uneffektiv.^[15] Zur Umgehung dieses Problems wurden Katalysatorsysteme entwickelt, die die Katalysatorvergiftung erschweren, indem zum Beispiel bidentate Phosphinliganden eingesetzt wurden. MURATA und BUCHWALD untersuchten 2004, die Effizienz von verschiedenen Bisphosphinliganden.^[24] Dabei stellten sich Phosphinoferrocene als überlegen heraus. Besonders mit 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen (**8**, DiPPF) konnten in 11 Beispielen Ausbeuten von 77-99 % erhalten werden.



Schema 4: C-S-Kupplungen mit verschiedenen Bisphosphinen nach MURATA und BUCHWALD^[24]

In späteren Arbeiten konnten BUCHWALD *et al.* auch sterisch anspruchsvolle Biaryl-Monophosphin Liganden für C-S-Kupplungen verwenden.^[25] Ausgehend vom XPhos (**10**)

wurden weitere modifizierte Derivate wie *t*BuXPhos (**11**) oder *t*BuBrettPhos (**12**) entwickelt, die die Reaktivität der Katalysatorsysteme steigern (Schema 5).



Schema 5: Entwicklung von Monophosphin Liganden durch BUCHWALD *et al.*^[25]

Dabei konnten in 15 Beispielen anspruchsvoller zu kuppelnde Alkylthiole mit Arylhalogeniden gekuppelt werden, bei denen diverse funktionelle Gruppen wie Hydroxy-, Carboxy-, Amin- oder Nitrilfunktionen toleriert wurden. Die Ausbeuten lagen zwischen 82 und 99 %.

Auch HARTWIG konnte die Schwefelwasserstoff-Kupplungen mit einem hochreaktiven Katalysatorsystem weiter optimieren.^[26] Die Katalysatorbeladung wurde für diverse C-S-Kupplungen auf bis zu 0,01 mol% reduziert. Ausschlaggebend dafür war die Verwendung des Josiphos-Liganden **13** (CyPFtBu, Abbildung 2). Als Pd-Vorstufen dienten Pd(OAc)₂ oder Pd₂(dba)₃.

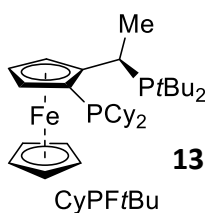


Abbildung 2: Struktur des von Hartwig verwendeten Josiphos-Liganden^[26]

Weitere vielversprechende Katalysatoren sind Palladiumkomplexe mit N-Heterozyklischen Carbenen (NHC) als Liganden. Nachdem ARDUENGO 1991 die erste kristalline Carbenstruktur charakterisierte,^[27] wurden 1995 von HERRMANN *et al.* die ersten Palladiumkomplexe für HECK-Kupplungen entwickelt.^[28]

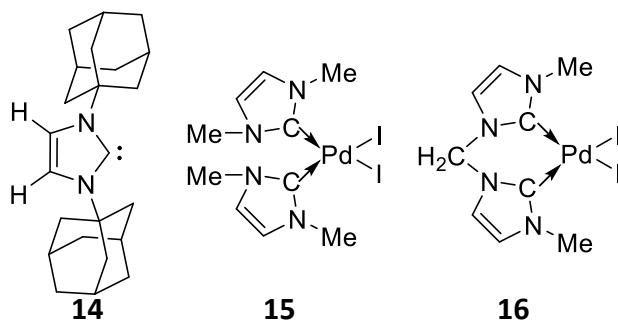
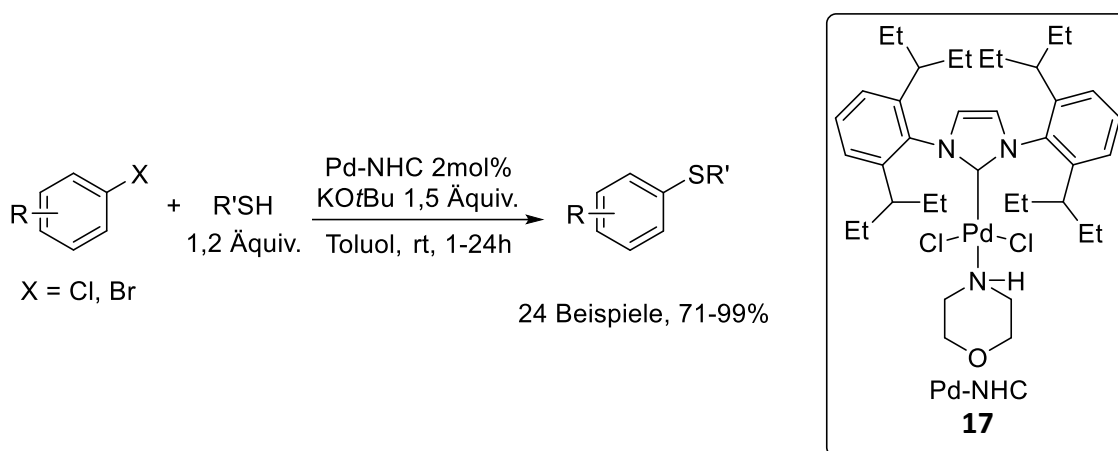


Abbildung 3: Strukturen des Arduengo Carbens **14** und der Komplexe der HECK-Kupplung **15** bzw. **16** ^[27,28]

ORGAN *et al.* nutzen Pd-NHC Komplexe für C-S-Kupplungen von sterisch anspruchsvollen und elektronisch deaktivierten Arylhalogeniden, die bei Reaktionen mit den zuvor vorgestellten Phosphinliganden problematisch waren (Schema 6).^[29]



Schema 6: C-S-Kupplung von sterisch und elektronisch anspruchsvollen Arylhalogeniden mithilfe eines Pd-NHC Komplexes^[29]

Es wurden bei milden Bedingungen 15 Chloride und 9 Bromide in Ausbeuten von 71-99 % umgesetzt.

1.3 Organische Polymere in Batterien

1.3.1 Allgemeines

Batterien spielen im alltäglichen Leben eine große Rolle. Dabei werden in den meisten Bereichen Lithium-Ionen-Batterien verwendet, in denen Polymere bereits als Bindemittel für Elektroden oder als Isolatoren eingesetzt werden. Allerdings gibt es auch Untersuchungen von elektrisch leitenden Polymeren für die Entwicklung von rein organischen Batterien.^[30] Auch als organische Halbleiter können solche Polymere für OFETs (organic field-effect transistors),^[31] OPVs (organic photovoltaics)^[32] oder OLEDs (organic light-emitting diodes)^[33] eingesetzt werden. HEEGER, MACDIARMID und SHIRAKAWA entdeckten bereits 1977 Polyacetylen, das nach der Behandlung mit Brom oder Iod eine ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit zeigte und erhielten dafür 2000 den Chemienobelpreis.^[34]

Leitfähige Polymere bestehen meist aus konjugierten Kohlenstoffketten, bei denen die delokalisierten π -Elektronen für einen Stromfluss verantwortlich sind. Typische Beispiele sind Polyacetylen (PA, **18**), Polyanilin (PANI, **19**), Polypyrrol (PPy, **20**), Polythiophen (PTH, **21**), Poly(*para*-phenylen) (PPP, **22**), Poly(phenylenvinyl) (PPV, **23**) und Polyfuran (PF, **24**) (Abbildung 4).^[35]

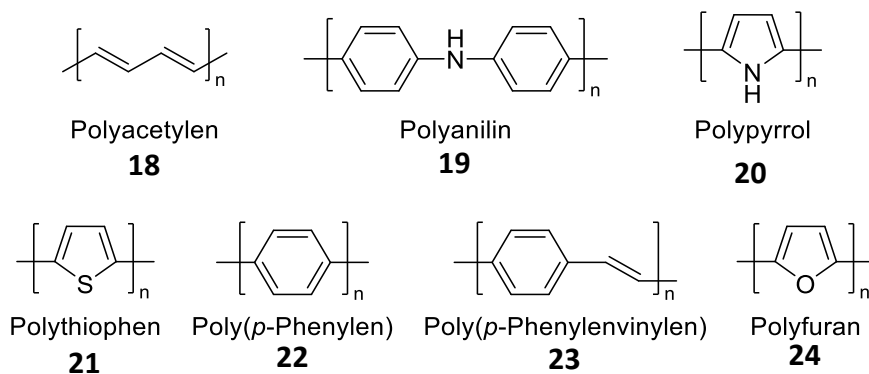


Abbildung 4: Strukturen verschiedener leitender Polymere

Weitere elektronisch aktive Polymere sind Redoxpolymere, die reversible Redoxpotentiale besitzen. Durch die Redoxvorgänge entstehen entweder Elektronenlöcher oder Elektronenüberschüsse, durch die die Ladungen durch die Polymerketten transportiert werden können. Dadurch verhalten sich die synthetisierten Polymere ähnlich zu dotierten Metallen.

1.3.2 Anwendung organischer Polymere in Batterien

Die Entwicklung von immer kleineren und effektiveren Batterien erfordert den Einsatz von leistungsfähigen Materialien. Dazu gehören zum Beispiel auch Polymere als Bindemittel in Lithium-Ionen-Batterien. Sie stellen unter anderem sicher, dass die aktiven Materialien den

notwendigen Kontakt für den Stromfluss besitzen, aber keine Kurzschlüsse entstehen, die zu Kapazitätsverlusten führen. Zu ihren wichtigen Eigenschaften zählen (i) eine hohe thermale, chemische und elektrochemische Stabilität, (ii) Flexibilität, (iii) Unlöslichkeit im Elektrolyten, (iv) eine starke Adhäsion, (v) die Möglichkeit einheitliche Elektroden zu produzieren, (vi) Kosteneffizienz und (vii) Umweltfreundlichkeit.^[36] Ein gängiges Bindemittel ist Poly(vinylidendifluorid) (PVDF), das sehr stabil ist und in Kombination mit dem Elektrolyten einen guten Lithiumionen-Transport gewährleistet. Des Weiteren wird PVDF, neben polyolefinbasierten Membranen, auch als poröses Separatormaterial eingesetzt, welches die physische Barriere zwischen den Elektroden bildet. Ein anderes in Batterien etabliertes Polymer ist Polyethylenoxid (PEO), das als fester Elektrolyt verwendet wird. Es hat eine gute Löslichkeit für Lithiumsalze und zeigt eine hohe Ionenleitfähigkeit.^[30]

Der Schwerpunkt dieses Abschnittes liegt jedoch auf Polymeren als Elektrodenmaterial. Hierfür sind insbesondere Redoxpolymere gut geeignet. Wichtige Eigenschaften für die Verwendung in Batterien sind dabei die Energiedichte, Zyklusstabilität und ein hohes Arbeitspotential. Aus der Multiplikation der spezifischen Kapazität ($\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$) und der Zellspannung (V) ergibt sich die spezifische Energie ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), anhand derer sich verschiedene Materialien gut vergleichen lassen. Häufig verwendete Polymere lassen sich in Gruppen von konjugierten, radikalischen, Carbonyl- und diverse Redoxpolymere einteilen (Abbildung 5).

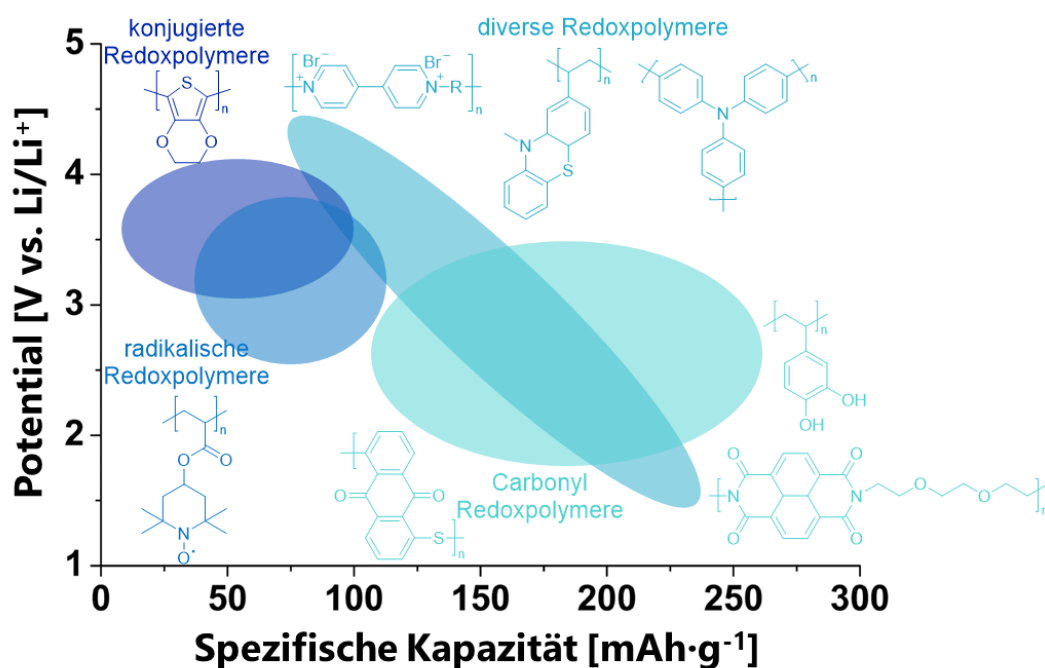
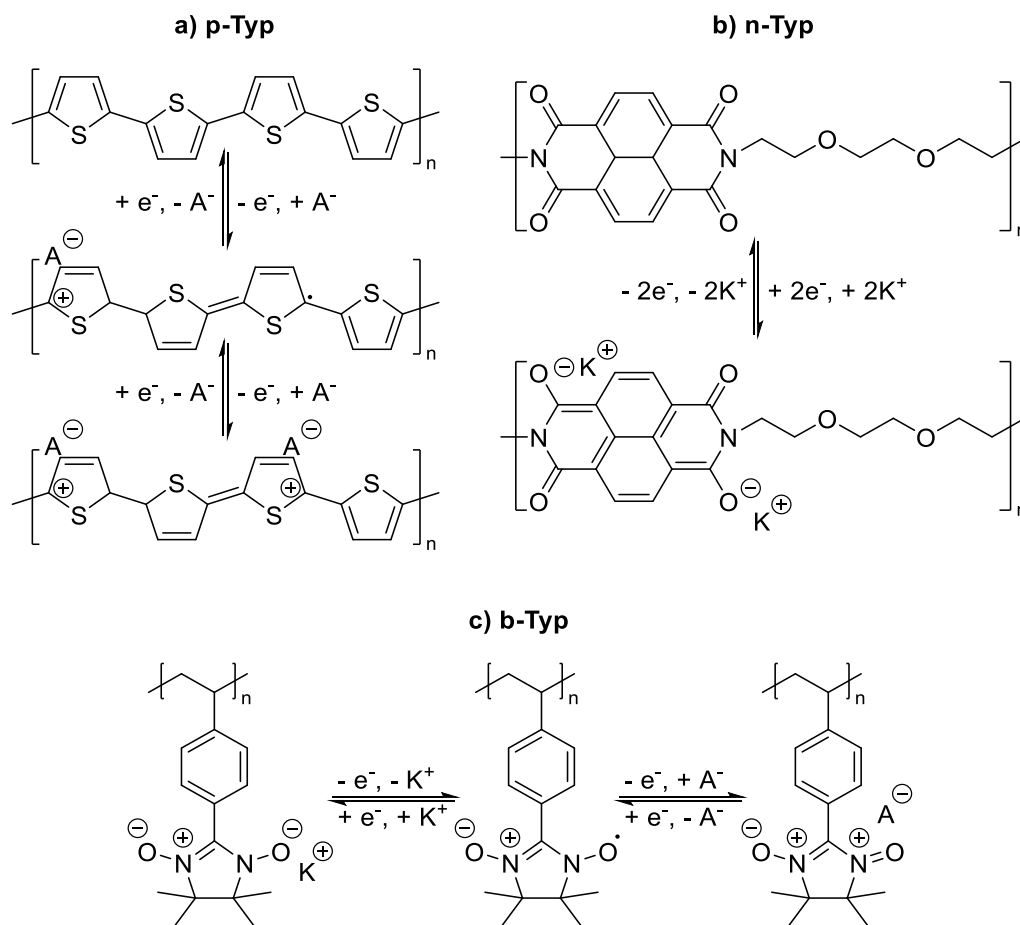


Abbildung 5: Beziehung des Potentials und der spezifischen Kapazität von vier verschiedenen Gruppen von Redoxpolymeren; bearbeitet übernommen von MECERREYES *et al.*^[30]

Konjugierte Polymere wie PA, PPy oder PANI waren die ersten für Batterien eingesetzten Redoxpolymere allerdings zeigen sie eine schlechte Zyklusstabilität und geringe spezifische Kapazitäten ($50\text{-}150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).^[37] Durch die Entwicklung von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) wurde die Stabilität und Kapazität deutlich verbessert.^[38] Radikalische Polymere wie das auf dem TEMPO-Radikal basierende Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-1-oxylmethacrylat) (PTMA, Abbildung 5) zeigen ähnliche elektrochemische Eigenschaften wie die konjugierten Polymere, aber eine deutlich bessere Zyklenstabilität.^[39] Eine weitere Klasse sind carbonylbasierte Redoxpolymere, die einen großen Bereich an Potentialen und Kapazitäten umfassen. Zu ihnen gehören zum Beispiel konjugierte Carboxylate, Quinone oder Imide, wobei benzoquinonhaltige Polymere aufgrund ihrer hohen theoretischen Kapazität von $496\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ und einem Potential von $2,8\text{-}3,0\text{ V vs. Li/Li}^+$ zu den attraktivsten zählen.^[40] Neben diesen drei Hauptgruppen gibt es noch diverse weitere redoxaktive Polymere wie zum Beispiel Triphenylamine, Viologene oder Organoschwefelverbindungen.^[41]

Die Redoxpolymere können nach ihrer Funktionsweise in p-Typ, n-Typ und b-Typ Polymere eingeteilt werden (Schema 7).



Schema 7: Redoxprozess in a) p-Typ, b) n-Typ und c) b-Typ Redoxpolymeren

Hierbei lassen sich p-Typ Materialien leicht oxidieren, sodass positive Ladungen entstehen, die durch Gegenanionen aus der Elektrolytlösung ausgeglichen werden. Polythiophen durchläuft zunächst eine Oxidation zum Radikalkation und im Anschluss eine weitere Oxidation zum Dikation (Schema 7 a)).^[42] Die Reduktion von n-Typ Polymeren, wie in diesem Beispiel die Zwei-Elektronen Reduktion des Poly(1,4,5,8-Naphthalentetracarboxyl-bisimid) (Schema 7 b)), führen zu negativen Ladungen, die durch Elektrolytkationen ausgeglichen werden.^[43] Seltener sind ambivalente b-Typ Polymere, die sowohl oxidiert als auch reduziert werden können. Das von NISHIDE *et al.* entwickelte radikalische Poly[4-(nitronylnitroxyl)styrol] kann durch Ein-Elektronen Redoxreaktionen entweder in das Kation oder das Anion umgewandelt werden.^[44] Die unterschiedlichen Polymertypen können in allen möglichen Kombinationen in Batterien eingesetzt werden (Abbildung 6). In einer kationischen „Rocking Chair“-Batterie setzen sich die Elektroden aus einem reduzierten (Anode) und einem neutralen (Kathode) n-Typ Polymer zusammen. Über Kationen im Elektrolyten werden die entstehenden negativen Ladungen ausgeglichen. Analog dazu sind anodische „Rocking Chair“-Batterien aufgebaut, bei denen p-Typ Polymere für die Elektroden verwendet werden.

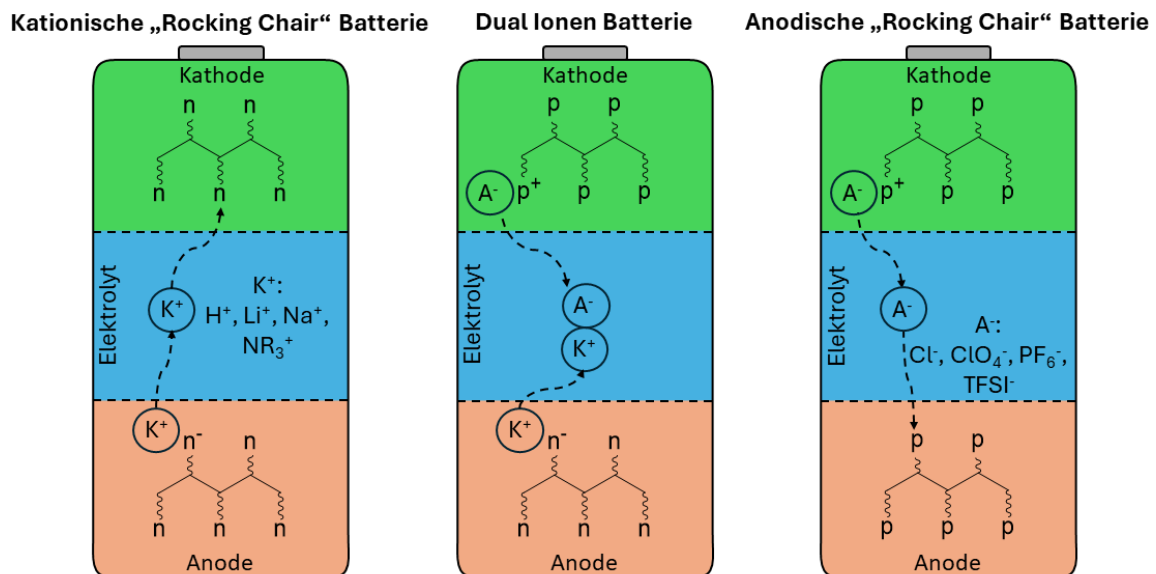


Abbildung 6: Aufbau unterschiedlicher Polymer-Batterien in verschiedenen Kombinationen aus n-Typ und p-Typ Redoxpolymeren

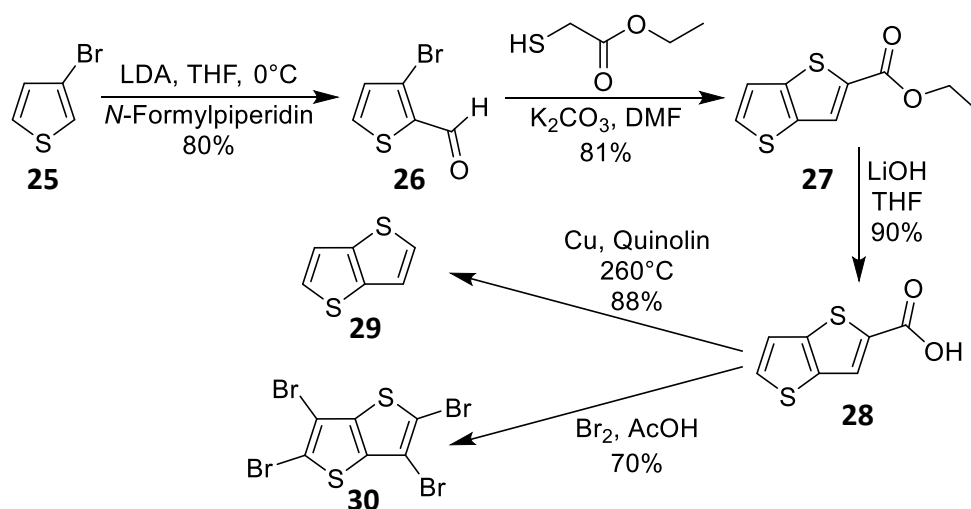
Der dritte Batterietyp sind Dual Ionen Batterien, bei denen ein n-Typ und ein p-Typ Polymer eingebaut werden. In diesen Batterien können aufgrund der größeren Redoxpotential-Differenzen meist höhere Entladepotentiale erreicht werden, allerdings werden für die Elektrolyten höhere Salzmengen benötigt, um die Elektrolytkonzentration während der Verwendung konstant in einem optimalen Fenster zu belassen. In den „Rocking Chair“-Batterien bleibt die Elektrolytkonzentration konstant.^[43]

1.4 Thienoacene

1.4.1 Synthese von Thienoacenen

Acenstrukturen mit ausgedehnten π -Systemen und abstimmbaren optoelektronischen Eigenschaften sind ein beliebtes Synthesziel. Da sich die Bedeutung und Performance elektronischer Geräte rasant weiter entwickelt, sind auch immer leistungsfähigere Materialien notwendig.^[45] Aufgrund der ausgeprägten delokalisierten π -Elektronen sind Acene sehr gut als Halbleiter geeignet. Eingebaute Thiophenringe bringen dabei besondere Eigenschaften wie (i) eine hohe Resonanzenergie, (ii) eine höhere Elektrophilie im Vergleich zu Benzol, (iii) eine hohe π -Elektronen-Dichte, (iv) eine planare Struktur und (v) die Präsenz von d-Orbitalen mit locker gebundenen freien Elektronenpaaren mit sich.^[46] Ein Nachteil von sehr großen Acenen ist die schlechte Löslichkeit durch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen.^[47] Dadurch sind die Synthesen und die Analytik dieser Strukturen deutlich erschwert. Um dieses Problem zu überwinden sind die Einführung von Gruppen, die die Löslichkeit erhöhen und Syntheseschritte, in denen mehrere Ringe gleichzeitig aufgebaut werden von großer Bedeutung.

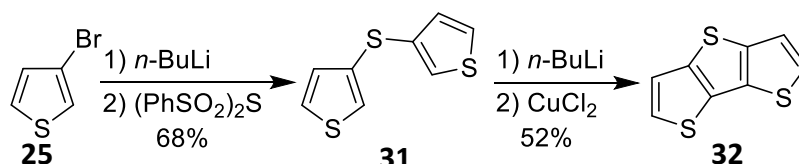
Die erste praktische Synthese des einfachsten Thienoacens Thieno[3,2-*b*]thiophen (**29**) wurde 1997 von FULLER *et al.* in einer Gesamtausbeute von 51 % veröffentlicht (Schema 8).^[48] Dabei wurde zunächst das Bromthiophen **25** mit LDA und *N*-Formylpiperidin zum Aldehyd **26** umgesetzt. Im Anschluss erfolgte die Zyklisierung mit Ethyl-2-sulfanylacetat unter basischen Bedingungen zum Thienothiophen **27**.



Schema 8: Synthese von Thieno[3,2-*b*]thiophen (**29**) bzw. Tetrabromthieno[3,2-*b*]thiophen (**30**) ausgehend von 3-Bromthiophen (**25**)^[48]

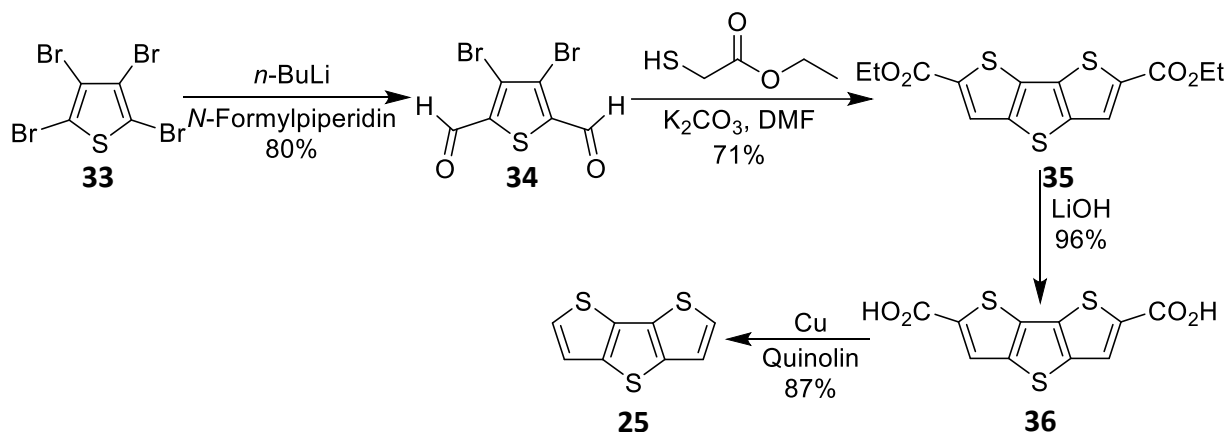
Nach der Verseifung zu **28** wurde die Carboxylgruppe entweder durch Kupfer und Quinolin entfernt oder die Carbonsäure **29** direkt zum perbromierten Thienothiophen **30** umgesetzt.

Einen noch größeren Anwendungsbereich besitzen die dreifach anellierte Dithienothiophene (DTTs) aufgrund ihrer planaren, starren, schwefelreichen, thermal- und photostabilen Struktur.^[49] In der ersten erfolgreichen Synthese von JANSSEN und JONG wurde in einer zweistufigen Reaktion zuerst 3-Bromthiophen (**25**) mit *n*-BuLi und Bis(phenylsulfonyl)sulfid zum 3,3'-Dithienylsulfid (**31**) umgesetzt und im Anschluss mit *n*-BuLi und Kupfer(II)chlorid weiter zum DTT (**32**) oxidiert (Schema 9).^[50]



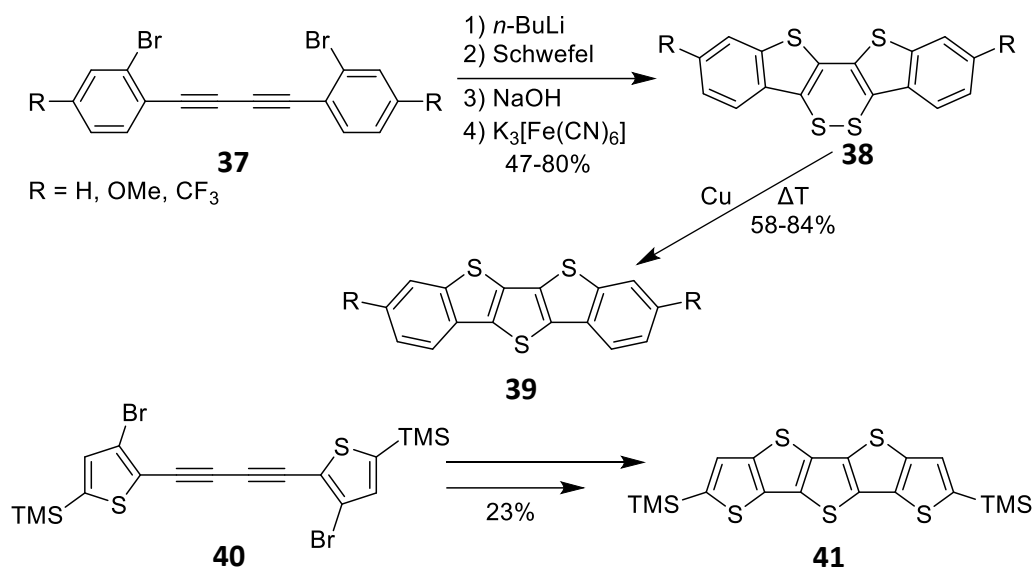
Schema 9: Synthese von DTT **32** nach JANSSEN und JONG^[50]

Diese prinzipielle Synthesestrategie wurde von weiteren Gruppen unter ähnlichen Bedingungen zur Synthese von DTTs verwendet. CHEN *et al.* konnten mithilfe von Schwefel und Tosylchlorid das DTT über dieselbe Route in einer Ausbeute von >30 % gewinnen.^[51] Durch die Verwendung von 2-Trimethylsilyl-4-Bromthiophen als Ausgangssubstanz und einer palladiumkatalysierten Kupplung zum Sulfid konnten MATZGER *et al.* das TMS-geschützte DTT-Derivat in einer Gesamtausbeute von 90 % synthetisieren.^[52]



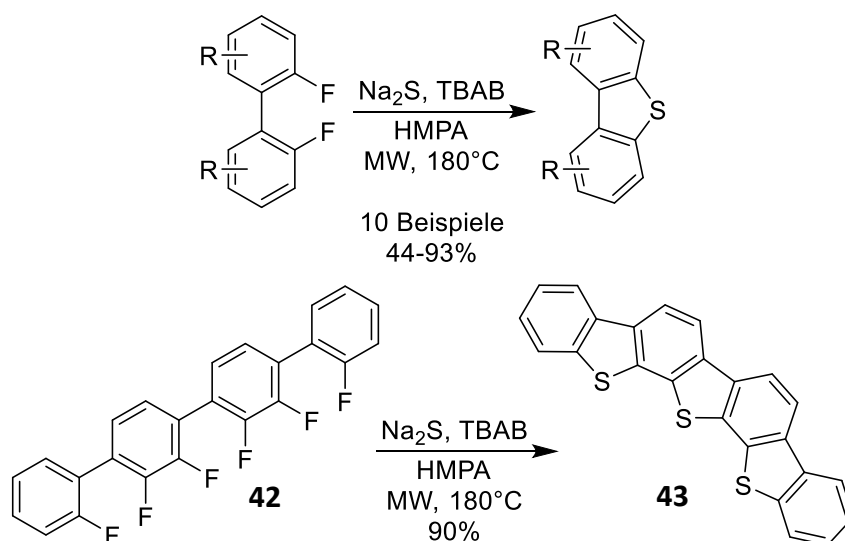
Schema 10: Synthese von DTT **32** nach FREY *et al.*^[53]

FREY *et al.* entwickelten eine Methode in der nicht der mittlere Thiophenring aufgebaut wird, sondern die beiden äußeren (Schema 10).^[53] Analog zur Synthese der ersten Thienothiophene (vgl. Schema 8) wurden die beiden Thiophenringe mithilfe des Dialdehyds **34** und Ethyl-2-sulfanylacetat simultan gebildet. Nach der Hydrolyse und Entfernung von CO₂ konnte das DTT in einer Gesamtausbeute von 47 % erhalten werden. OKAMOTO *et al.* entwickelten eine Zweischruttsynthese in der ausgehend von einem Diacetylen alle drei Thiophenringe aufgebaut wurden (Schema 11).^[54]



Schema 11: Synthese von benzanelliertem DTT (**41**) und dem Pentathienoacen **41** nach OKAMOTO *et al.* [54,55]

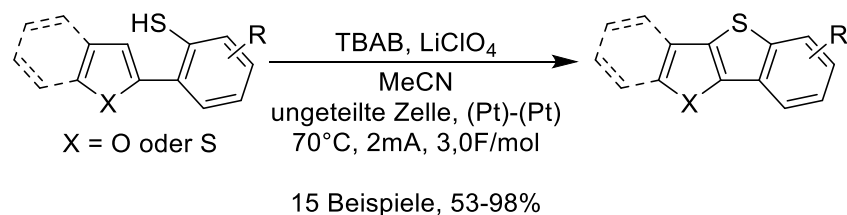
Nach der Lithiierung des Diacetylens **39** und der anschließenden Umsetzung mit Schwefel, NaOH und Kaliumhexacyanoferrat entsteht zunächst ein Disulfid, dass dann mit Kupferpulver zum DTT reduziert wird. Analog dazu konnten durch dieselbe Gruppe auch das TMS-geschützte Pentathienoacene **41** aufgebaut werden.^[55] Eine moderne Methode zum Aufbau von alternierenden Benzol-Thiophen Thienoacene ist die von AMSHAROV *et al.* veröffentlichte übergangsmetallfreie Umsetzung von fluorinierten Oligophenylverbindungen (Schema 12).^[56]



Schema 12: Synthese alternierender Benzol-Thiophen Thienoacene nach AMSHAROV *et al.* [56]

Dabei konnte in zehn 2,2'-Difluor-1,1'-biphenyl-derivate mit Natriumsulfid als Schwefelquelle und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) in der Mikrowelle zu den entsprechenden Dibenzothiophenverbindungen umgesetzt werden. Mit der simultanen Formation von sechs neuen C-S-Bindungen konnten auch größere Benzothioacene gebildet werden. Auch mithilfe

von elektrochemischer oxidativer Dehydrierung können Thienoacene aufgebaut werden (Schema 13).^[57]



Schema 13: Synthese von 15 Thienoacenen mithilfe von elektrochemischer oxidativer Dehydrierung^[57]

In 15 Beispielen konnten durch Anlegen eines Stromes von 2 mA in eine Lösung eines Thiols, TBAB und LiClO₄ mithilfe der oxydativen Eliminierung von Wasserstoff Thienoacene synthetisiert werden.

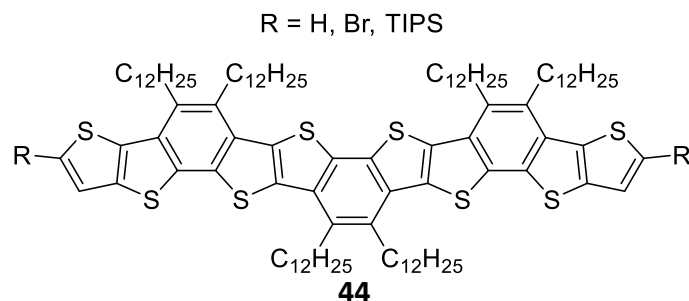


Abbildung 7: Struktur des 11-fach anellierten Thienoacens, das von Xia *et al.* in 5-6 Schritten synthetisiert wurde^[58]

Selbst komplizierte Strukturen wie das 11-fach anellierte Thienoacen **44** von Xia *et al.* kann simpel synthetisiert werden (Abbildung 7).^[58] Als Startmaterial dient das bereits fünffach anellierte Dithieno[2,3-*d*;2',3'-*d'*]benzo-[1,2-*b*;3,4-*b'*]dithiophen. Durch die Kombination von zwei dieser Moleküle und dem Aufbau eines Phenylrings konnte das Thienoacen **44** in fünf Syntheseschritten hergestellt werden.

1.4.2 Anwendung von Thienoacenen

Aufgrund des ausgeprägten π -Systems von Thienoacenen finden diese einen breiten Anwendungsbereich in elektronischen Bauteilen. Als Halbleitermaterialien werden sie bereits in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), organischen Solarzellen (OPVs) oder organischen Leuchtdioden (OLEDs) eingesetzt.^[59] In den späten 1990ern wurden die ersten OFETs auf Basis kleiner Moleküle wie Pentacen oder Oligothiophen untersucht.^[60] Die Kombination dieser beiden Materialien resultierte in der Verwendung von Thienoacenen. In Bezug auf den Einsatz als Halbleiter können diese in vier Gruppen aufgeteilt werden: 1) Thienoacene (z.B. **45**), 2) alternierende Benzol-Thiophenverbindungen (z.B. **46**), 3) Acendithiophene (z.B. **47**) und 4) diacenverbundene Thienothiophene (z.B. **48**) (Abbildung

8).^[59] Der berechnete HOMO-LUMO-Übergang von Acen **47** ist aufgrund der niedrigsten LUMO- und der höchsten HOMO-Energie mit 2,79 eV am kleinsten.

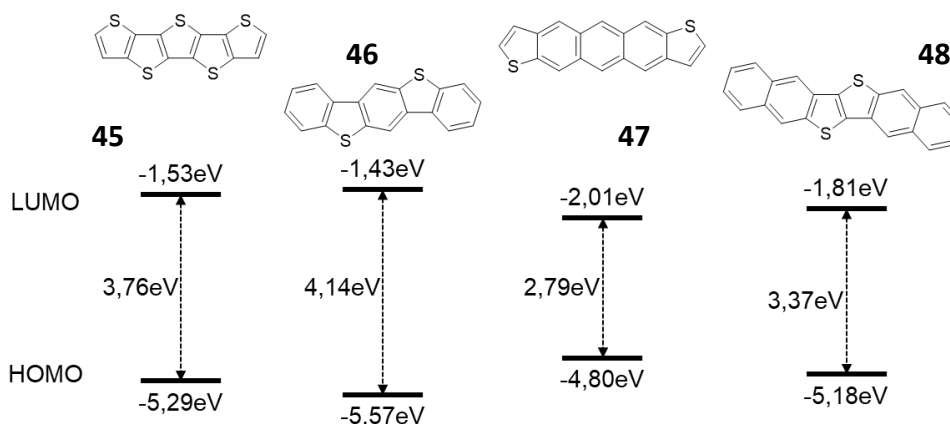


Abbildung 8: Berechnete Energien der HOMO-LUMO-Abstände der vier Thienoacentyphen^[59]

Das Gegenteil ist für Verbindung **46** der Fall. Aus dem HOMO-Niveau von -5,57 eV und dem LUMO-Niveau von -1,43 eV ergibt sich ein Abstand von 4,14 eV.

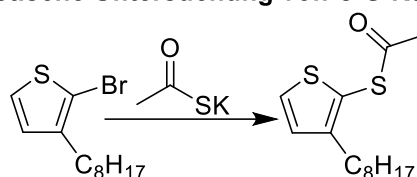
Der Vergleich der Gruppe der Thienothiophene mit kohlenstoffäquivalenten Pentacenen zeigt niedrigere HOMO-Energien ($\approx -5,5$ eV im Vergleich zu $-5,0$ eV). Das zeigt sich auch an der Stabilität der Thienoacene. Im Gegensatz dazu verhalten sich die Ladungsmobilitäten in OFET-Anwendungen. Für Pentacen liegt diese bei $5,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[61] und für die Thienoverbindungen nur bei $0,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bzw. $1,8 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ je nach Anwendung (Dünnschichttransistor oder Einkristalltransistor).^[62] Aufgrund ihrer planaren Struktur besitzen die einzelnen Thienoacene starke π - π -Wechselwirkungen, die allerdings durch die Knotenebene in den Schwefelatomen des HOMO-Molekülorbitals gestört werden. Es ergeben sich eindimensionale Strukturen, die für OFET-Anwendungen aufgrund der schlechten Ladungsmobilität nicht gut geeignet sind.^[63] Die alternierenden Benzol-Thiophenverbindungen fallen durch ihre besonders hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff auf. Für die Anwendung in Dünnschichttransistoren liegt die Ladungsmobilität bei $1,7 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, was für diese Art von Acenen außergewöhnlich hoch ist. Es konnte außerdem festgestellt werden, dass die Reinheit und Kristallstruktur der Materialien einen starken Einfluss auf die Mobilität besitzt.^[64] Acendithiophene bilden durch ihre einfach modifizierbare Struktur eine große Bandbreite an verschiedenen Materialien. Verantwortlich dafür sind die reaktiven endständigen Thiophenringe, die allerdings auch zu Herausforderungen bei der regioselektiven Synthese führt.^[65] Die diacenverbundenen Thienothiophene überzeugen durch eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität. Dadurch sind sie gut geeignet für OFET-Anwendungen und ihre Synthese ist bereits im Multigramm-Maßstab erforscht.^[66]

2 Forschungsfrage und Zielsetzung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung palladiumkatalysierter C-S-Kreuzkupplungen und die Anwendung in zwei Beispielen. Im ersten Teil sollten die Kupplung von Thioacetat mit einem Thiophenderivat mechanistisch unter folgender Fragestellung untersucht werden:

Welchen primär elektronischen Einfluss haben Liganden auf die Geschwindigkeit der C-S-Kupplung von 2-Brom-3-Octylthiophen und Kaliumthioacetat?

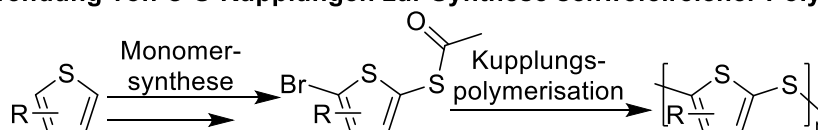
Mechanistische Untersuchung von C-S-Kupplungen



Als Liganden sollten dabei 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen (DiPPF) und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (DPPF) miteinander verglichen werden und Informationen über Zwischenstufen und die Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten werden. Als erste Anwendung dieser untersuchten C-S-Kupplung sollten schwefelreiche Polymere synthetisiert werden, die potenzielle Materialien für Batterien sein können. Dazu sollten bifunktionelle Monomere hergestellt, Reaktionsbedingungen der Kupplungspolymerisation aus Vorarbeiten optimiert und weitere Thiophenderivate unter folgendem Aspekt getestet werden:

Was sind die optimalen Reaktionsbedingungen zur Synthese von Thiophen basierten Polysulfiden und welches Spektrum an Derivaten lässt sich damit erschließen?

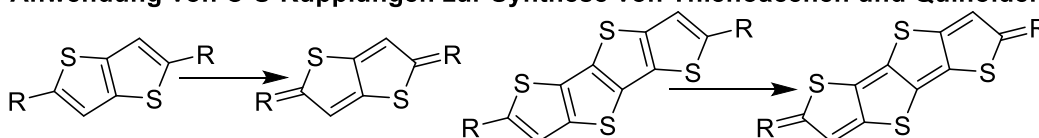
Anwendung von C-S-Kupplungen zur Synthese schwefelreicher Polymere



Im letzten Teil sollten durch C-S-Kupplungen Thienoacene synthetisiert und im Vergleich mit ähnlichen in der Gruppe bereits hergestellten Verbindungen auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Durch Oxidation dieser Thienoacene entstehen quinoide Moleküle, die unter folgender Fragestellung analysiert werden:

Wie verändern sich die optoelektronischen Eigenschaften von Thienoacenen und deren quinoiden Verbindungen mit Erhöhung der annelierten Thiophenringe?

Anwendung von C-S-Kupplungen zur Synthese von Thienoacenen und Quinoiden

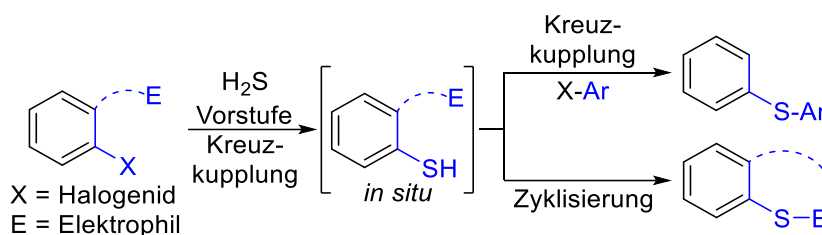


3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Kinetische Untersuchung der C-S-Kupplung an einem Thiophenderivat

3.1.1 Vorarbeiten

Bereits 2011 wurden in der Arbeitsgruppe PARADIES von FLORIAN FALK Kohlenstoff-Schwefel-Kupplungen für den Zugang zu Thioethern, Benzo- und Thienothiophenen verwendet.^[20] Hierbei wurde Thioharnstoff als Vorstufe des *in situ* hergestellten Thiols genutzt. Im Anschluss konnte dieses dann entweder mit einer weiteren Halogenarylverbindung zu einem Thioether oder durch Zyklisierung zum Benzo- bzw. Thienothiophen weiter reagieren (Schema 14).

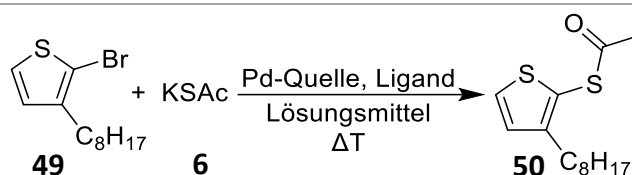


Schema 14: Domino C-S Kreuzkupplung/ Zyklisierungsreaktion

Die entwickelte Eintopf-Domino C-S-Kreuzkupplung/ Zyklisierungsreaktion wurde im Anschluss dazu verwendet verschiedene Thienoacene aufzubauen (Kapitel 3.3).^[67–69] Des Weiteren wird die Anwendung von C-S-Kupplungen für Polykondensationsreaktionen in Kapitel 3.2 diskutiert.^[70] Die Kupplungsreaktionen wurden bisher nur optimiert, diese Arbeit liefert hingegen erstmals die kinetische Untersuchung. Im Anbetracht der anschließend durchgeführten Polykondensation lag der Fokus auf der Kupplungsreaktion von 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**) und Kaliumthioacetat (**6**).

3.1.2 Gesamtreaktion

Zum besseren mechanistischen Verständnis der Schwefel-Kohlenstoff-Kreuzkupplung wird im Folgenden die Kupplung von 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**) und Kaliumthioacetat (**6**) genauer betrachtet (Tabelle 1). Die Verwendung des Thioacetats dient dabei als Einführung eines geschützten Thiols. Ausgangsbedingungen waren dabei aus den vorherigen Arbeiten Bis(dibenzylidenaceton)-palladium(0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) als Palladiumquelle, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (DPPF) als Ligand und Toluol als Lösungsmittel.^[70] Die betrachteten Reaktionen wurden jeweils nach 4 h mithilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie auf ihren Umsatz untersucht (Tabelle 1). Die isolierten Ausbeuten nach Reaktionen über 18 h waren später deutlich höher.

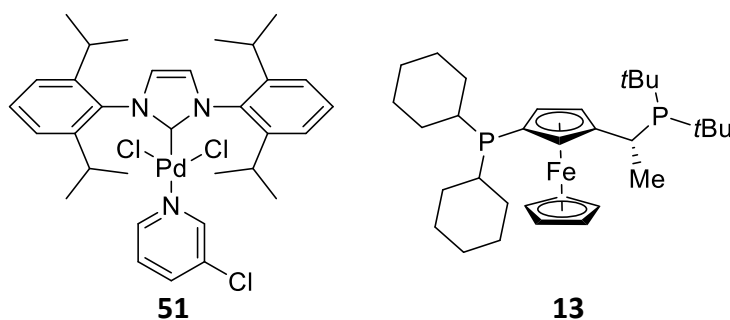
Tabelle 1: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen zur Kupplung von 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**) und Kaliumthioacetat (**6**)

Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Pd-Quelle/ Ligand	Resultat ^a
1	Acetonitril	80-100	Pd(dba) ₂ /DPPF	Kein Umsatz
2	THF	80-100	Pd(dba) ₂ /DPPF	Kein Umsatz
3	Dioxan	80-120	Pd(dba) ₂ /DPPF	Kein Umsatz
4	Toluol/Acetonitril 4:1	90-120	Pd(dba) ₂ /DPPF	Kein Umsatz
5	DMF	100-120	Pd(dba) ₂ /DPPF	Kein Umsatz
6	Toluol/Aceton	120	Pd(dba) ₂ /DPPF	41 % ^b
7	C ₆ D ₆	70	Pd(dba) ₂ /DPPF	<1 %
8	C ₆ D ₆	90	Pd(dba) ₂ /DPPF	7 %
9	C ₆ D ₆	100	Pd(dba) ₂ /DPPF	15 %

^aUmsatz abgeschätzt durch Vergleich von Edukt- und Produktintegralen im ¹H-NMR-Spektrum nach jeweils 4 h Reaktionszeit

^bkeine Verbesserung im Vergleich zur Reaktion nur mit Toluol

Da sich Kaliumthioacetat (KSAC) nur bedingt in Toluol löst, wurden zunächst andere Lösungsmittel untersucht. Acetonitril, THF, Dioxan, Dimethylformamid und Gemische aus Toluol und 20% Acetonitril führten allerdings zu gar keinem Umsatz (Tabelle 1, Einträge 1-5). Nur ein Gemisch aus Toluol und 20% Aceton ergab einen vergleichbaren Umsatz allerdings auch keine Verbesserung (Tabelle 1, Eintrag 6). Die Durchführung der Reaktion bei Temperaturen von 70-100 °C ergab, dass höhere Temperaturen den Umsatz deutlich steigern können (Tabelle 1, Einträge 7-9).

**Abbildung 9:** Strukturen des verwendeten Pd-NHC-Komplexes **51** und des Josiphos-Liganden **13**

Es wurde außerdem Pd-NHC-Komplex **51** (Abbildung 9 links, NHC = N-Heterozyklisches Carben) verwendet, der in der Literatur vielversprechende Ergebnisse in Kreuzkupplungsreaktionen erzielte.^[71] Für die Synthese von **50** war der Komplex allerdings trotz Auswahl verschiedener Lösemittel und Basen nicht geeignet und es wurde keine Produktbildung per GC-MS Analyse festgestellt. Ebenso führte auch eine erhöhte Katalysatorbeladung von 0,2 mol% (im Vergleich zu den standardmäßigen 0,1 mol%) nicht zu einer Verbesserung. Die Verwendung es Dicyclohexyl-Ditertbutyl-Josphos Liganden **13** (Abbildung 9 rechts) konnte die isolierte Ausbeute nach einer Reaktionszeit von 18 h von 50 % auf 64 % verbessern. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Liganden wurden für die kinetischen Experimente allerdings die ähnlichen Phosphine DPPF und 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)-ferrocen (DiPPF) benutzt.

Zur kinetischen Untersuchung der Gesamtreaktion wurde die Umsetzung des 2-Brom-3-Octylthiophens (**49**) zum 2-Thioacetat-3-Octylthiophen (**50**) mithilfe von GC-Messungen betrachtet, da zu viele Resonanzen im ¹H-NMR Spektrum überlagern. Es wurden 10 mol% des entsprechenden Katalysatorsystems aus Pd(dba)₂ (**52**) und Ligand (DPPF (**7**) bzw. DiPPF (**8**)) eingesetzt. *n*-Dodekan wurde als interner Standard verwendet und es wurde die Abnahme der Eduktkonzentration betrachtet (Abbildung 10).

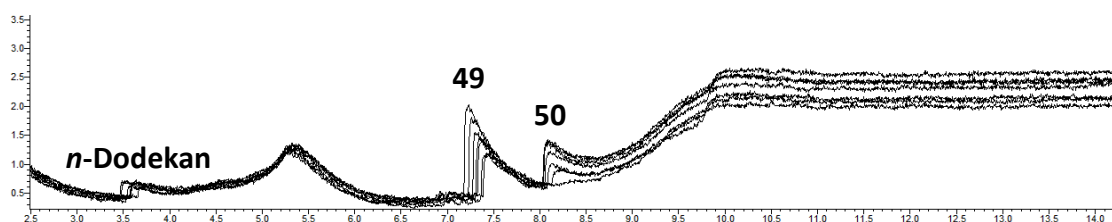


Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der GC-Chromatogramme während der kinetischen Untersuchung

Es ist zu erkennen, dass der Peak vom Startmaterial **49** im Verlauf abnimmt und ein neuer zunehmender Peak vom Produkt **50** nach einer Retentionszeit von ca. 8 min entsteht. Es wurden stündlich Proben entnommen und die Änderung der Peakfläche des Edukts betrachtet. Da die Reaktion mit DPPF (**7**) schon nach 2 h beendet war, wurden hier 15 minütlich Proben entnommen. Im Gegensatz dazu erreichte die Reaktion mit DiPPF (**8**) erst nach 6 h einen vergleichbaren Umsatz (Abbildung 11).

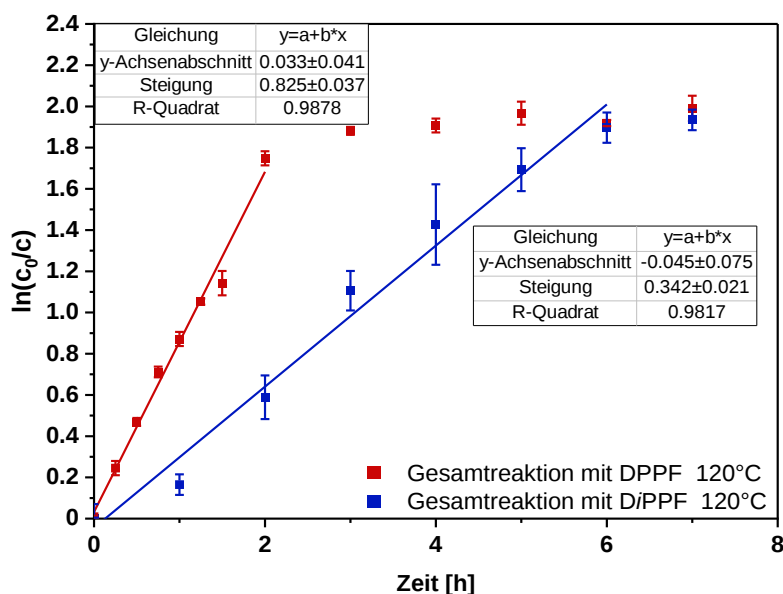
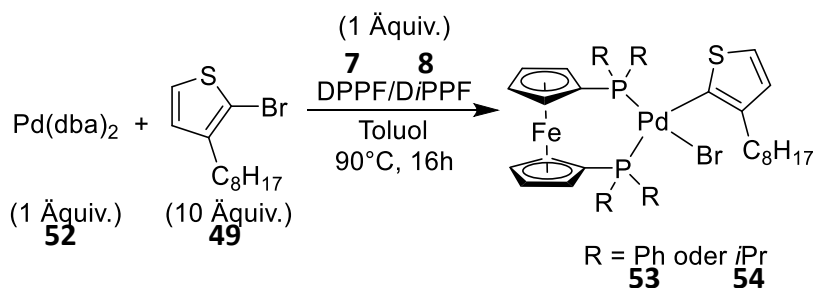


Abbildung 11: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsänderung des Edukts in der Gesamtreaktion von **49** zu **50** bei 120°C; $k_{\text{Gesamt}} = 0,825 \pm 0,037 \text{ h}^{-1}$ (DPPF), $k_{\text{Gesamt}} = 0,342 \pm 0,021 \text{ h}^{-1}$ (DiPPF)

Das spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten wider, die für DPPF 2.4mal so hoch bei $0,825 \pm 0,037 \text{ h}^{-1}$ und für DiPPF nur bei $0,342 \pm 0,021 \text{ h}^{-1}$ liegt. Obwohl die Reaktion mit dem elektronenärmeren DPPF also schneller verläuft, ergeben sich nach 18 h bei 120 °C ähnliche isolierte Ausbeuten von 74 % für die Reaktion mit DPPF und 64 % in Anwesenheit von DiPPF.

3.1.3 Komplexsynthesen

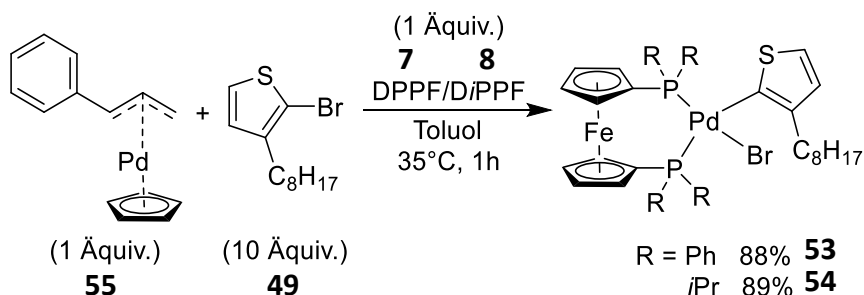
Zur kinetischen Untersuchung der einzelnen Katalyseschritte wurden zunächst die Komplexe nach oxidativer Addition und Transmetallierung mit den beiden Liganden DPPF bzw. DiPPF synthetisiert. Für die oxidative Addition wurden ausgehend von $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (**52**) als Palladiumquelle, der Ligand (**7** bzw. **8**) und das 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**) im zehnfachen Überschuss in Toluol zusammengegeben und erwärmt (Schema 15).



Schema 15: Synthese der Komplexe **53** und **54** nach der oxidativen Addition von 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**)

Der Austausch des Dibenzylidenacetons (dba) mit dem Liganden erfolgt dabei innerhalb kürzester Zeit schon bei Raumtemperatur. Um eine vollständige oxidative Addition zu erhalten, wurde die Temperatur auf 90 °C erhöht und ein Überschuss an Thiophenderivat verwendet. Dieser Überschuss konnte durch Waschen des Komplexes mit *n*-Pentan entfernt

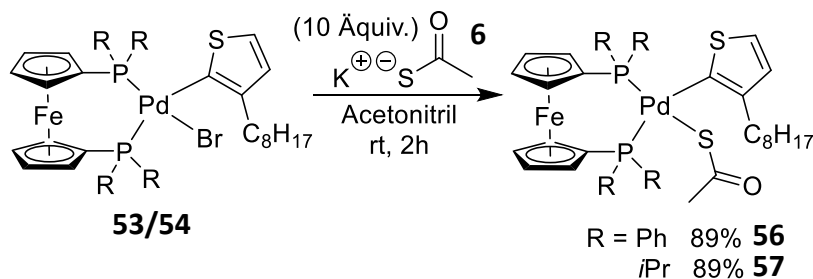
werden, allerdings konnte dadurch das dba nicht vom Produkt abgetrennt werden. Aus diesem Grund wurde zur Synthese eine andere Palladiumvorstufe verwendet. Mithilfe des Cyclopentadienyl-Cinnamyl-Palladium(0) (**55**) konnte ebenfalls die Reaktionstemperatur auf 35 °C und die Reaktionszeit auf 1 h gesenkt werden (Schema 16).



Schema 16: Verbesserte Reaktionsbedingung zur Synthese von Komplex **53** und **54**

Nach dem Entfernen des Toluols wurde der Rückstand über Silica filtriert. Der Überschuss an **49** wurde durch Spülen des Silicas mit Cyclohexan entfernt. Anschließend wurde der Komplex **53** bzw. **54** mit Dichlormethan herunter gespült und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelber Feststoff erhalten.

Die isolierten Komplexe **53** und **54** konnten im nächsten Schritt durch Transmetallierung mit Kaliumthioacetat (**6**) zu den Komplexen **56** und **57** umgesetzt werden.



Schema 17: Synthese der Komplexe **56** bzw. **57** nach der Transmetallierung mit Kaliumthioacetat (**6**)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Kaliumthioacetat (**6**) in unpolaren organischen Lösemitteln wurde die Reaktion in Acetonitril (MeCN) durchgeführt und verlief deutlich schneller als die später kinetisch untersuchte Reaktion in deuteriertem Benzol (siehe Kapitel 3.1.5). Nach dieser Erkenntnis wurde versucht, die gesamte Kupplungsreaktion in MeCN durchzuführen, allerdings konnte auch bei erhöhter Temperatur kein Umsatz festgestellt werden.

Zur Aufreinigung der Thioacetat-Komplexe **56** und **57** wurde das Reaktionsgemisch über Silica filtriert, um den Überschuss an KSAc zu entfernen. Die Struktur von Komplex **56** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 12) bestätigt werden.

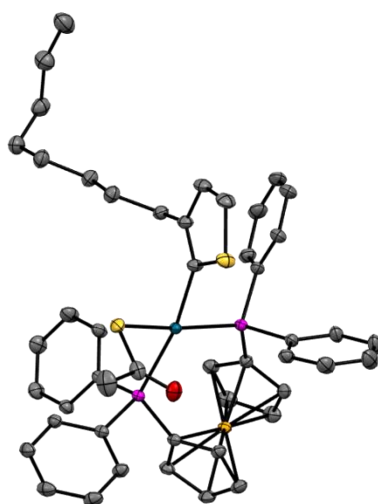
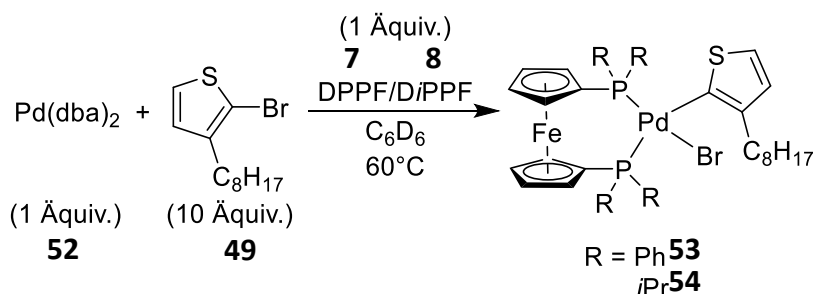


Abbildung 12: Kristallstruktur von Komplex **56** (Komplex in Hexan und wenig DCM gelöst und Pentan eindiffundieren lassen; rot = Sauerstoff, gelb = Schwefel, blau = Palladium, violett = Phosphor, orange = Eisen)

Der Komplex ist, wie für einen d^8 -Komplex typisch, quadratisch planar angeordnet. Der Bisswinkel des DPPF-Liganden beträgt $101,7^\circ$ und weicht somit etwas von der perfekten quadratischen Koordination ab. Auch die Bindungslänge der Palladium-Kohlenstoff Bindung ist mit $2,04 \text{ \AA}$ deutlich kürzer als die der anderen ($2,32$ - $2,38 \text{ \AA}$). Analog zu ähnlichen literaturbekannten Verbindungen koordiniert das Thioacetat monodentat über den Schwefel an das Palladium.^[72] Die Acetylgruppe ist *cis* zum Thiophenring ausgerichtet, um Wechselwirkungen mit dem *n*-Octylrest zu vermeiden.

3.1.4 Oxidative Addition

Die kinetische Untersuchung der oxidativen Addition erfolgte mithilfe von Proton entkoppelter ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Die Reaktionen wurden im J. YOUNG NMR-Röhrchen durchgeführt und direkt im NMR-Spektrometer erwärmt. Um die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu bestimmen, wurden Bedingungen pseudo-erster-Ordnung angewendet, indem ein zehnfacher Überschuss des 2-Brom-3-Octylthiophen eingesetzt wurde (Schema 18).



Schema 18: Reaktionsgleichung zur oxidativen Addition des *in situ* gebildeten Pd/Bisphosphin-Komplexes an 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**)

Aus dem $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und dem eingesetzten Liganden **7** bzw. **8** entsteht instantan ein Pd/Bisphosphin-Komplex, der durch NMR-Messungen bestätigt werden konnte und der

anschließend oxidativ an das Bromthiophen **49** addiert. Direkt nach dem Zusammengeben aller Komponenten wurde das erste $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum aufgenommen. Da die Probe danach im NMR-Gerät auf 60 °C erwärmt wurde und sich keine Messparameter geändert haben, konnte von einem internen Standard abgesehen werden. In den abgebildeten NMR-Spektren für die Addition mit DPPF (**7**) als Ligand ist deutlich zu erkennen, dass die Resonanzen des Pd/BisDPPF-Komplexes abnehmen und im Verlauf die zwei Signale bei 10,7 und 28,9 ppm zunehmen (Abbildung 13).

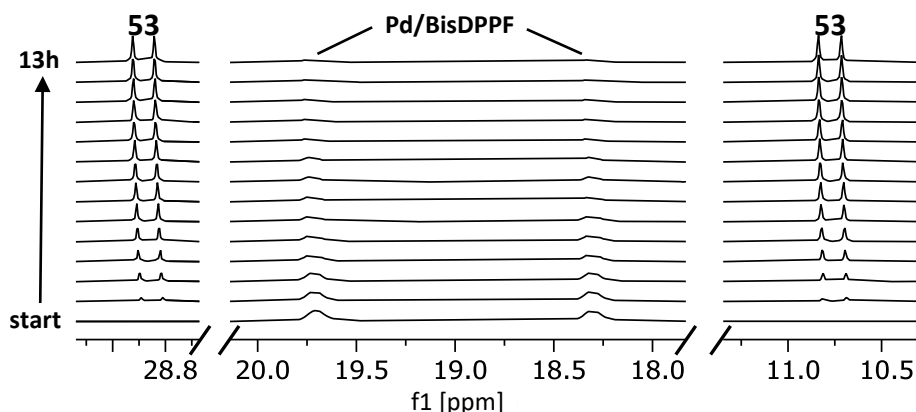


Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der oxidativen Addition vom Pd/BisDPPF-Komplex an 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**)

Da die Integrale der jeweiligen Komponente direkt proportional zur Konzentration sind, konnten aus ihnen direkt die Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden. Hierzu wurde die Abnahme der Integrale des Startkomplexes verwendet. Zusätzlich wurde überprüft, ob das Gesamtintegral aus allen vier Resonanzen konstant ist. Somit konnte die Bildung von Nebenprodukten ausgeschlossen werden.

Im Vergleich zur Reaktion mit DPPF (**7**) ist anhand der langsamen Zunahme des Produktkomplexes deutlich zu sehen, dass die Reaktion mit DiPPF (**8**) langsamer abläuft (Abbildung 14).

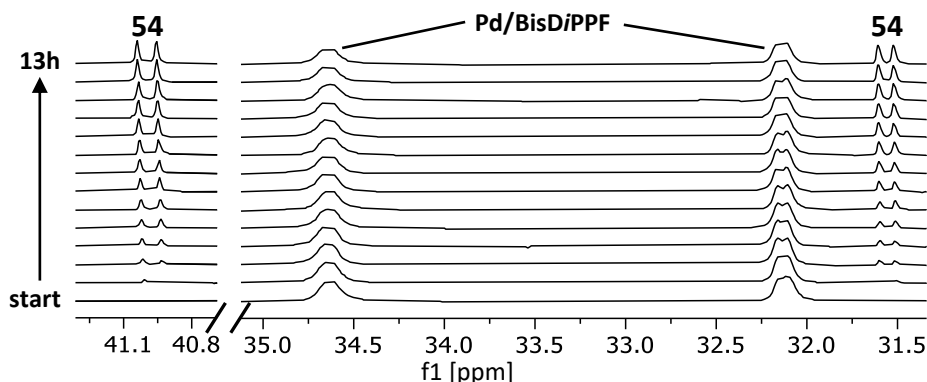


Abbildung 14: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der oxidativen Addition vom Pd/BisDiPPF-Komplex an 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**)

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k wurden die Quotienten der Anfangsintegrale c_0 und der aktuellen Integrale c logarithmisch gegen die Zeit t aufgetragen (Gleichung (1)).

$$\log\left(\frac{c_0}{c}\right) = k \cdot t \quad (1)$$

Anschließend wurden die Daten der oxidativen Additionen der beiden untersuchten Liganden logarithmisch aufgetragen (Abbildung 15). Die Messungen wurden in Dreifachbestimmung durchgeführt.

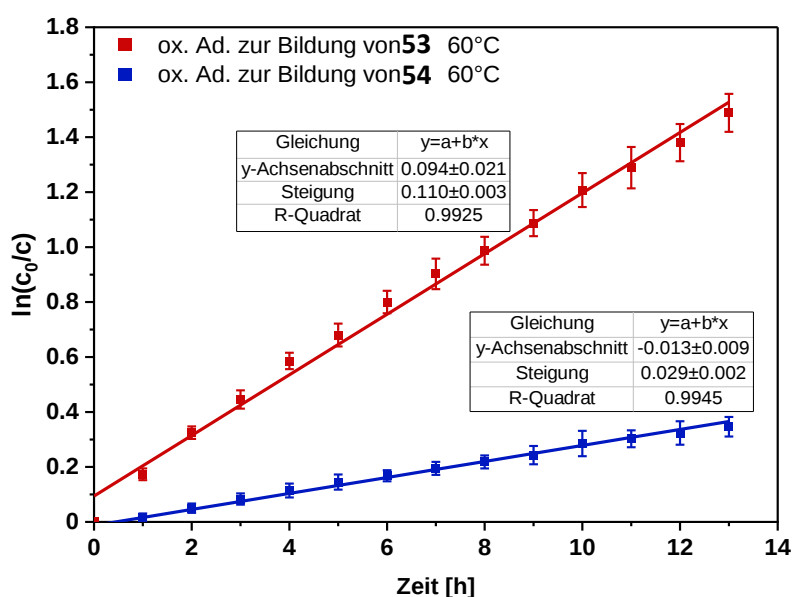
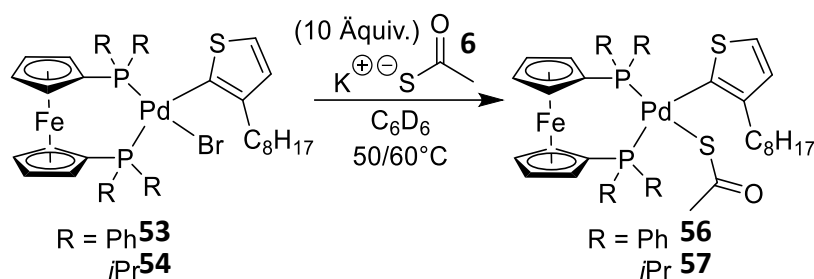


Abbildung 15: Pseudo-erste-Ordnung Auftragung der oxidativen Addition von Komplex **53** und **54** bei 60°C;
 $k_{\text{ox. Ad.}} = 0,110 \pm 0,003 \text{ h}^{-1}$ (Pd/BisDPPF), $k_{\text{ox. Ad.}} = 0,029 \pm 0,002 \text{ h}^{-1}$ (Pd/BisDiPPF)

Aus den Steigungen wurden direkt die Geschwindigkeitskonstanten bei 60°C erhalten. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion mit dem DPPF ($k_{\text{ox. Ad.}} = 0,110 \pm 0,003 \text{ h}^{-1}$) 3.8mal so schnell verläuft wie mit dem DiPPF ($k_{\text{ox. Ad.}} = 0,029 \pm 0,002 \text{ h}^{-1}$). Das ist zunächst ungewöhnlich, da elektronenreichere Phosphanliganden, wie in diesem Fall das DiPPF, die oxidative Addition begünstigen sollten.^{[73][74]} Mithilfe von DFT-Berechnungen von JAN PARADIES konnte zum einen herausgefunden werden, dass der sterische Anspruch der *iso*-Propylgruppen des DiPPFs im Vergleich zu den Phenylgruppen des DPPFs größer ist. Zum anderen konnten π -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen und dem Thiophenring berechnet werden, die es mit dem DiPPF Liganden nicht gibt. Außerdem sind sogar leicht abstoßende Wechselwirkungen zwischen den *iso*-Propylgruppen und dem Thiophenschwefel vorhanden.

3.1.5 Transmetallierung

Die kinetische Untersuchung der Transmetallierung verlief nach der Synthese der Komplexe **53** und **54** sehr ähnlich zur oxidativen Addition. Diesmal wurde ein zehnfacher Überschuss an **6** eingesetzt, um wieder Bedingungen pseudo-erster Ordnung zu gewährleisten (Schema 19).



Schema 19: Reaktionsgleichung zur kinetischen Untersuchung der Transmetallierung von **53** und **54** mit KSAc (**6**)

Auch wenn bei der Synthese der transmetallierten Komplexe **56** und **57** in Kapitel 3.1.3 herausgefunden wurde, dass Acetonitril als Lösungsmittel deutlich besser geeignet ist, wurde dennoch Benzol zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Katalyseschritte verwendet.

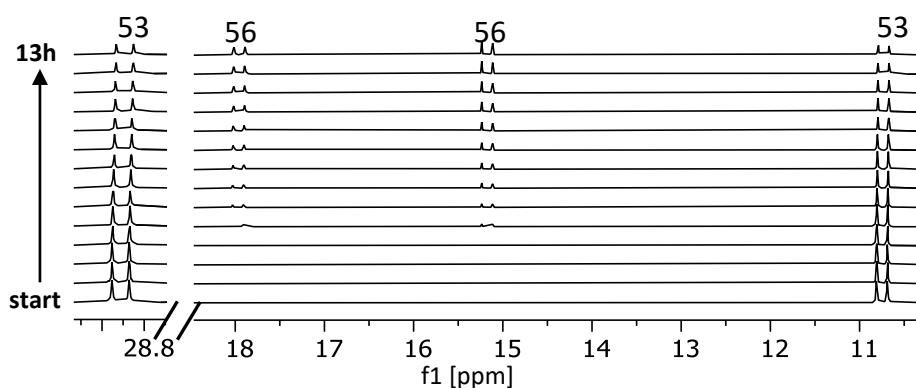


Abbildung 16: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Transmetallierung von **53** zu **56** bei 50 °C

Der zeitliche Verlauf der Transmetallierung des DPPF-Komplexes wurde ebenfalls über $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 16). Es wurde eine Abnahme der Intensität der Resonanzen des bromierten Komplexes **53** und eine kontinuierliche Zunahme der Resonanzen bei ca. 15 und 18 ppm für den transmetallierten Komplex **56** beobachtet. Im Fall des DiPPF-Komplexes wurde eine analoge, jedoch weniger ausgeprägte Entwicklung festgestellt (Abbildung 17).

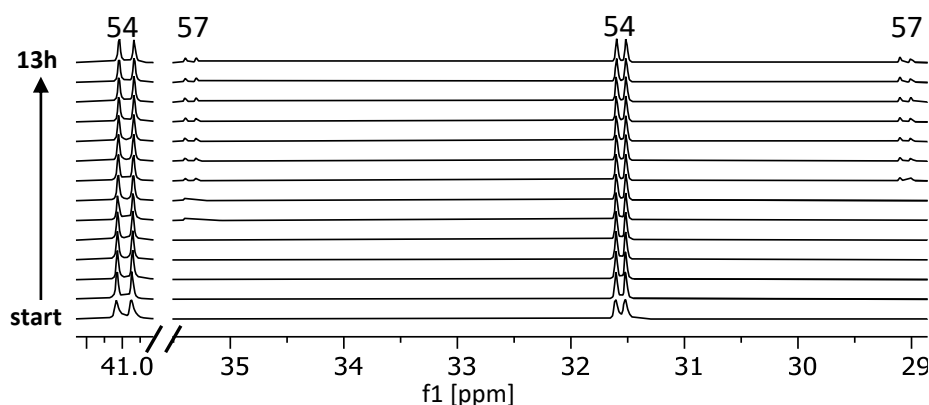


Abbildung 17: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Transmetallierung von **54** zu **57** bei 60 °C

Hierbei musste die Temperatur im Vergleich zur Betrachtung der DPPF-Komplexe von 50 °C auf 60 °C erhöht werden, da ansonsten keine Umsetzung zu erfassen war. Im Gegenzug dazu wäre eine Temperatur von 60 °C für die Transmetallierung des DPPF-Komplexes zu hoch gewesen und die Reaktion wäre zu schnell abgelaufen. Außerdem wäre es bei höheren Temperaturen schon zu unerwünschten Eliminierungsreaktionen gekommen.

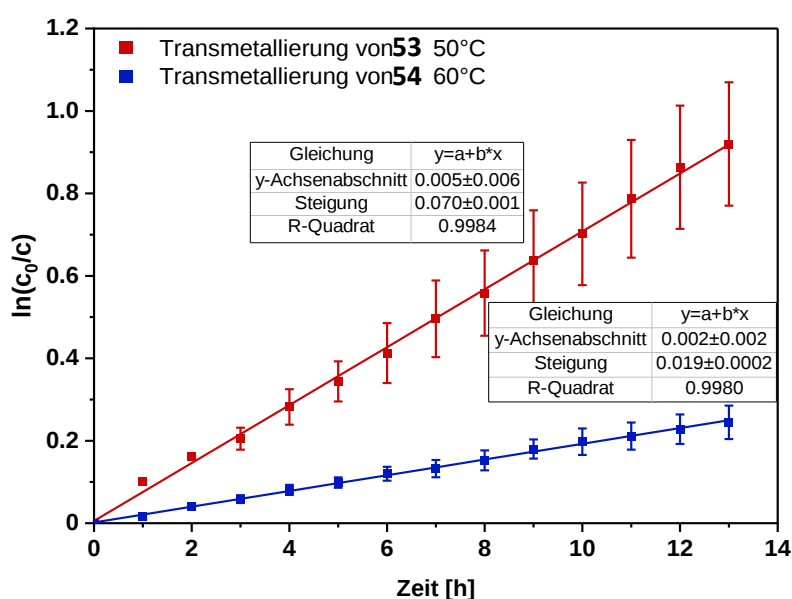


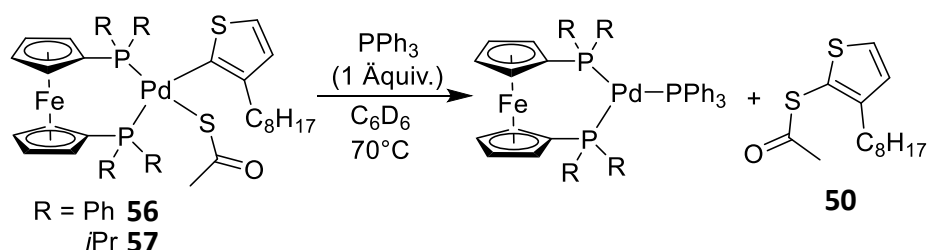
Abbildung 18: Pseudo-erste-Ordnung Auftragung der Transmetallierung von Komplex **53** und **54** bei 50 bzw. 60 °C; $k_{\text{Transmet.}} = 0,070\pm0,001 \text{ h}^{-1}$ (DPPF-Komplex), $k_{\text{Transmet.}} = 0,019\pm0,0002 \text{ h}^{-1}$ (DiPPF-Komplex)

Aus der Auftragung in Abbildung 18 ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten von $0,070\pm0,001 \text{ h}^{-1}$ für den DPPF-Komplex und $0,019\pm0,0002 \text{ h}^{-1}$ für den DiPPF-Komplex. Aufgrund der Temperaturdifferenz können die beiden Konstanten zwar nicht direkt miteinander verglichen werden, aber es ist ein immenser Unterschied in der Geschwindigkeit zu erkennen. $k_{\text{Transmet.}}$ ist 3,8mal höher für DPPF im Vergleich zu DiPPF obwohl, die Temperatur um 10 °C geringer ist. Durch die DFT-Berechnungen von JAN PARADIES lassen sich diese

Resultate bestätigen. Für das Erreichen des Übergangszustands, in dem das Thioacetat bereits an das Palladiumzentrum angenähert ist, sind für den DPPF-Komplex nur $4,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ nötig, für den DiPPF-Komplex allerdings $9,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da die Berechnung nur vereinfacht für das Methyl- und nicht das Octylderivat des Bromthiophens durchgeführt wurde, könnten die Unterschiede durch eine höhere sterische Hinderung in der Realität sogar noch größer sein.

3.1.6 Reduktive Eliminierung

Die kinetische Untersuchung der reduktiven Eliminierung wurde ebenfalls mittels $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Es wurde die Abnahme des Thioacetat-Komplexes **56** bzw. **57** bei 70°C verfolgt. Bei dieser Reaktion wurde ein Äquivalent Triphenylphosphan als Ligand für den entstehenden Palladiumkomplex eingesetzt (Schema 20).



Schema 20: Reaktionsgleichung zur kinetischen Untersuchung der reduktiven Eliminierung von **56** und **57**

Im Unterschied zu den anderen Messungen wurde die Probe aufgrund der höheren Reaktionstemperatur nicht direkt im NMR-Gerät, sondern im Ölbad erwärmt. Daher konnten nur sieben Spektren sowie ein finales Spektrum nach dem Erwärmen über Nacht aufgenommen werden. Es wurde Chlor-di-*tert*-Butylphosphin als interner Standard in einer Kapillare eingesetzt, um gerätebedingte Messunterschiede während der Reaktion auszuschließen.

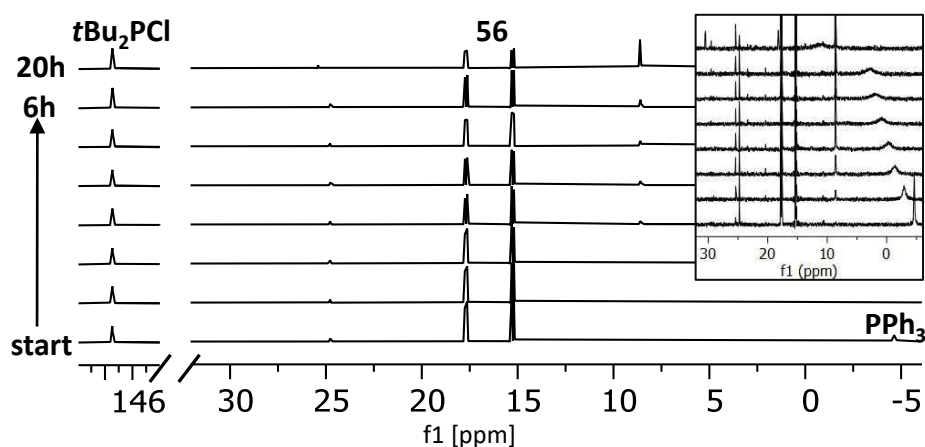


Abbildung 19: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der reduktiven Eliminierung von **56** bei 70°C (oben rechts: vergrößerter Ausschnitt von -5 bis 30 ppm)

Bei der reduktiven Eliminierung des DPPF-Komplexes **56** konnte die Abnahme der Resonanzen bei 15 und 18 ppm, sowie die Zunahme neuer Resonanzen bei 9 ppm und im Bereich von 20 bis 30 ppm in den $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verfolgt werden (Abbildung 19). Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Resonanz von PPh_3 an Intensität verliert, breiter wird und ins Tieffeld verschoben wird. Der Standardpeak des $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ ist stark tieffeldverschoben und interferiert mit keiner anderen Resonanz. Sehr ähnlich sieht der Verlauf der Spektren für den DiPPF-Komplex **57** aus (Abbildung 20).

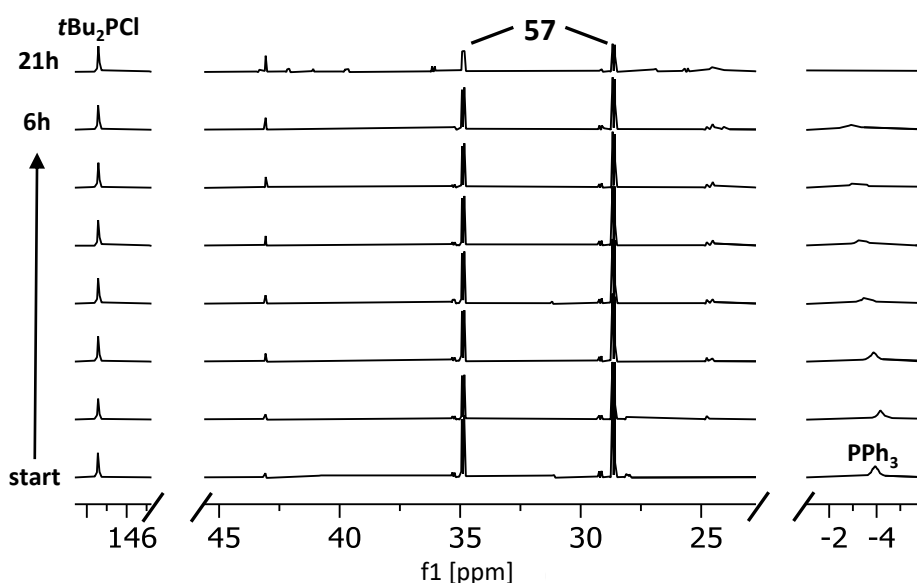


Abbildung 20: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der reduktiven Eliminierung von **57** bei 70 °C

Die aus den Spektren erhaltenen Daten wurden aufgetragen (Abbildung 21) und es wurde festgestellt, dass auch die reduktive Eliminierung mit dem DPPF als Ligand schneller abläuft als mit dem DiPPF. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen bei $0,078 \pm 0,002 \text{ h}^{-1}$ bzw. $0,027 \pm 0,0004 \text{ h}^{-1}$. In diesem Fall war die schnellere Reaktion für den elektronenärmeren Liganden im Vergleich zur Literatur zu erwarten, da er nach der Eliminierung das Palladiumzentrum besser stabilisieren kann.^{[75][76]} Für den letzten Messwert nach 20 bzw. 21 h gibt es zwar eine große Standardabweichung, allerdings passt der Wert tendenziell sehr gut in den linearen Fit. Aufgrund des großen Fehlers wurde die Messung vierfach ausgeführt.

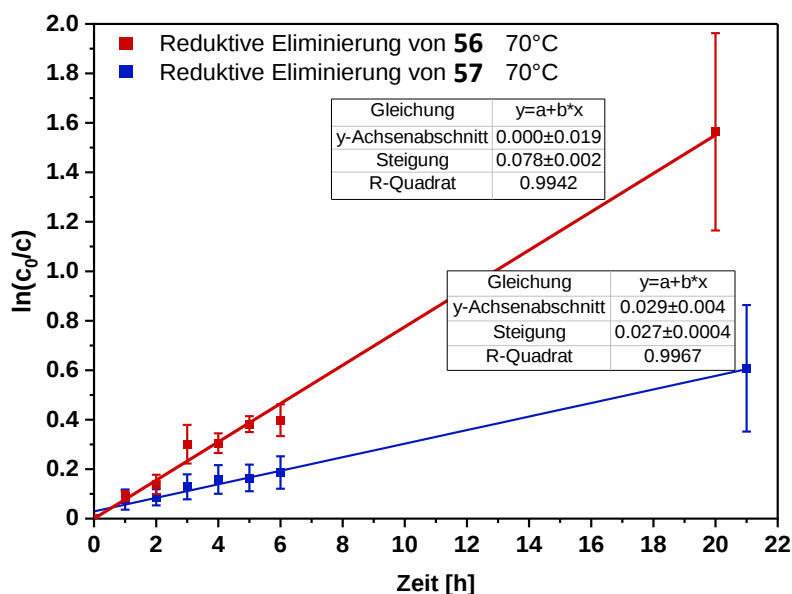


Abbildung 21: Pseudo-erste-Ordnung Auftragung der reduktiven Eliminierung von Komplex **56** und **57** bei 70 °C; $k_{\text{red. Elim.}} = 0.078 \pm 0,002 \text{ h}^{-1}$ (DPPF-Komplex), $k_{\text{red. Elim.}} = 0.027 \pm 0,0004 \text{ h}^{-1}$ (DiPPF-Komplex)

Die DFT-Berechnungen von JAN PARADIES unterstützen dabei die erhaltenen Resultate. Die Aktivierungsenergien für den Übergangszustand vom transmetallierten zum eliminierten Komplex liegen bei 23,4 bzw. 28,8 kcal·mol⁻¹ für DPPF als Ligand und 26,7 bzw. 31,3 kcal·mol⁻¹ für DiPPF. Dabei ist entscheidend, ob die Octylkette des Thiophenringes im Komplex *cis* oder *trans* zum Thioacetat steht. Die Energien des *trans*-Komplexes sind in beiden Fällen niedriger.

3.1.7 Vergleich der Ergebnisse

In der Zusammenfassung der Auftragungen aller Reaktionsschritte ist erkennbar, dass jeder Katalyseschritt in der Reaktion mit DPPF schneller verläuft als mit DiPPF (Abbildung 22).

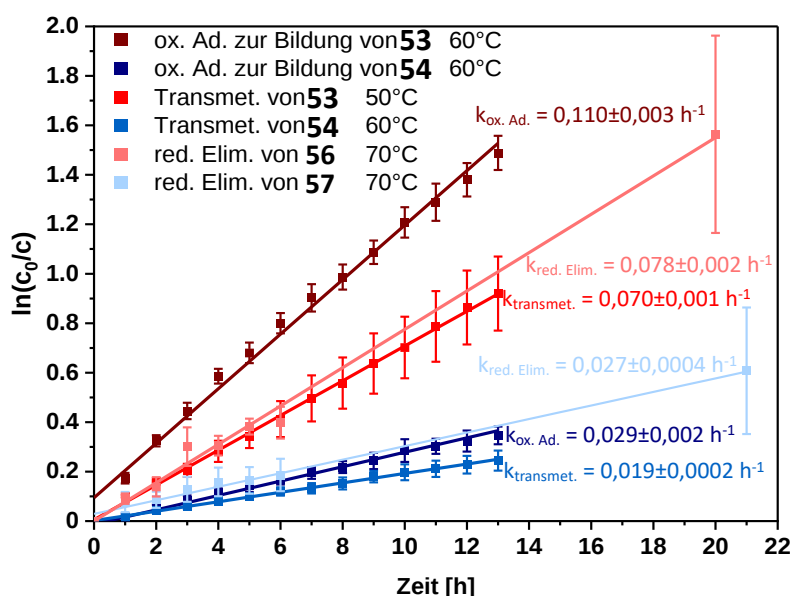


Abbildung 22: Zusammenfassung der Ergebnisse der kinetischen Untersuchung

Aufgrund der unterschiedlich verwendeten Temperaturen lassen sich die Graphen zwar teilweise nicht direkt miteinander vergleichen, aber auch ähnliche Steigungen bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, dass deutliche Differenzen in den Reaktionsgeschwindigkeiten vorhanden sind. Beim Vergleich aller ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Katalyseschritte ergibt sich die reduktive Eliminierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (Tabelle 2). Die absoluten Werte für die Geschwindigkeit der Transmetallierung sind zwar für beide Liganden **7** bzw. **8** die kleinsten, allerdings sind sie insbesondere für DPPF ähnlich zu den Werten der reduktiven Eliminierung. Dabei ist die Reaktionstemperatur der Transmetallierung jedoch um 20 °C niedriger. Für DiPPF ist der Unterschied nicht so groß, aber auch hier lässt sich aufgrund der verschiedenen Temperaturen die reduktive Eliminierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt abschätzen.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Katalyseschritte

Katalyseschritt	Ligand/Temperatur [°C]	Geschwindigkeitskonstante k [h ⁻¹]
Oxidative Addition	DPPF, 60	0,110
	DiPPF, 60	0,029
Transmetallierung	DPPF, 50	0,070
	DiPPF, 60	0,019
Reduktive Eliminierung	DPPF, 70	0,078
	DiPPF, 70	0,027

Am schnellsten verläuft für das DiPPF die oxidative Addition. Dies könnte beim DPPF auch der Fall sein, hier verläuft die Transmetallierung allerdings auch schon bei 50 °C nur etwas langsamer.

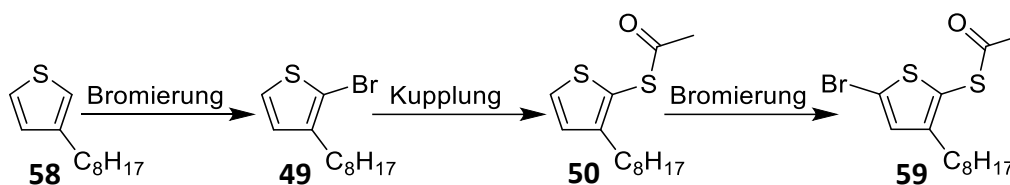
3.1.8 Fazit

In diesem Teil der Arbeit konnten neue Erkenntnisse über die palladiumkatalysierte C-S-Kreuzkupplung eines Thiophenderivates (**49**) mit Kaliumthioacetat (**6**) erhalten werden. Untersucht wurde der Unterschied in der Reaktivität der beiden Liganden DPPF (**7**) und DiPPF (**8**). Dafür wurden zunächst die Komplexe **53**, **54**, **56** und **57** in sehr guten Ausbeuten von 90 % synthetisiert, um sie jeweils als Startkomplexe für die einzelnen Katalyseschritte zu verwenden. Es konnte ermittelt werden, dass das DPPF dem DiPPF, in Bezug auf die Geschwindigkeit, in allen Schritten überlegen ist.

Dabei ist die reduktive Eliminierung, die bei 70 °C durchgeführt wurde, für beide Liganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Alle Befunde konnten mithilfe von DFT-Berechnungen von JAN PARADIES bestätigt werden. Es wurde herausgefunden, dass der geringere sterische Anspruch der Phenylgruppen im DPPF und die Option π -Wechselwirkungen mit dem Thiophenring einzugehen, einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

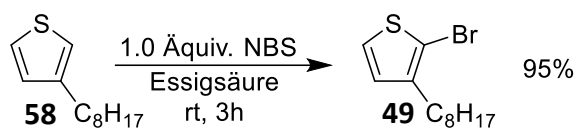
3.2.2 Monomersynthese des S-(5-Brom-3-Octylthiophen-2-yl)-Thioacetat

Für die Synthese des Polythiophensulfids wurde zunächst das AB-Monomer, also das Monomer mit zwei an der Reaktion beteiligten funktionellen Gruppen synthetisiert (Schema 22).



Schema 22: Synthesestrategie zur Herstellung von S-(5-Brom-3-Octylthiophen-2-yl)-Thioacetat (**59**)

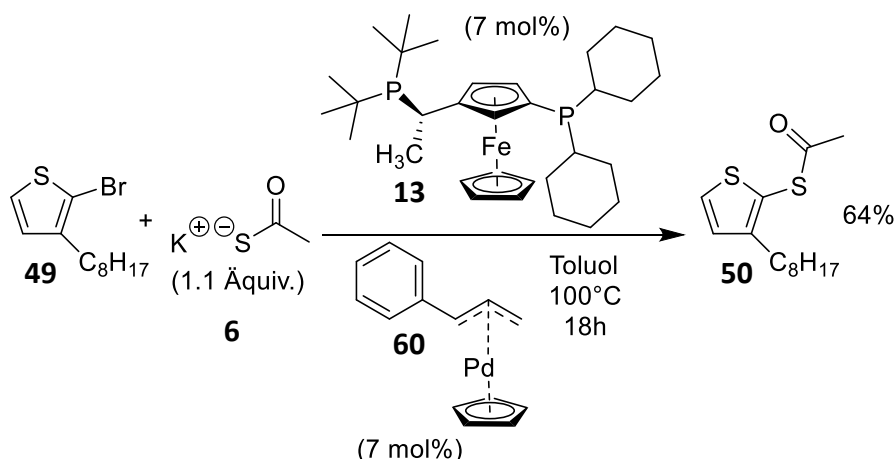
Hierbei wird ausgehend von 3-Octylthiophen (**58**) zunächst mithilfe von *N*-Bromsuccinimid (NBS) einfach bromiert und anschließend das Thioacetat als Thiolat-Vorstufe per Kupplungsreaktion eingeführt. Im letzten Schritt wird noch ein weiteres Mal mit NBS bromiert. Eine kürzere Syntheseroute über eine zweifache Bromierung mit anschließender Kupplung war nicht erfolgreich, da Nebenprodukte wie die einfach bromierte oder zweifach gekuppelte Spezies gebildet wurden und nicht vollständig vom Produkt **59** getrennt werden konnten.



Schema 23: Synthese von 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**)

Für die einfache Bromierung wurde **58** mit einem Äquivalent NBS in Essigsäure als Lösungsmittel umgesetzt (vgl. Schema 23). Die erfolgreiche Synthese konnte anhand der Bildung einer zweiten Phase erkannt werden, da das Produkt in Essigsäure nicht mehr löslich ist. Nach der Säulenchromatographie mit Cyclohexan über Silica wurde das Produkt **49** in einer exzellenten Ausbeute von 95 % erhalten.

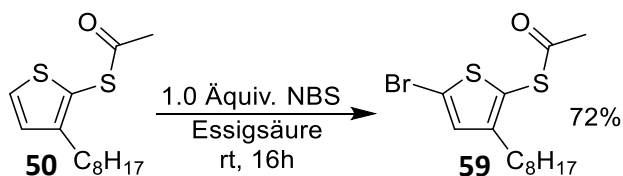
Die anschließende Kupplung mit Kaliumthioacetat wurde bereits im Kapitel 3.1.2 genauer diskutiert. Nach der Untersuchung verschiedener Lösemittel, Palladiumvorstufen und Liganden stellte sich das System aus Cyclopentadienyl-Cinnamyl-Palladium(0) (**60**) und Dicyclohexyl-Ditertbutyl-Josiphos Liganden (**13**) in Toluol als überlegen heraus (Schema 24).



Schema 24: Synthese von S-(3-octylthiophen-2-yl)-Thioacetat (**50**)

Das Produkt **50** konnte in 64 % Ausbeute erhalten werden. Zusätzlich konnte auch immer ein Großteil des nichtreagierten Startmaterials durch Säulenchromatographie zurückgewonnen werden.

Die anschließende Bromierung verlief ähnlich problemlos wie die erste und wurde ebenfalls mit einem Äquivalent NBS in Essigsäure durchgeführt (vgl. Schema 25).

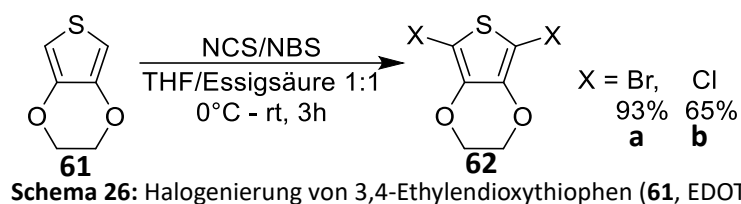


Schema 25: Synthese von S-(5-Brom-3-Octylthiophen-2-yl)-Thioacetat (**59**)

Die Ausbeute lag etwas niedriger bei 72 %. Mit dem erhaltenen AB-Monomer konnte nun im nächsten Schritt mit der Polymerisation fortgeführt werden.

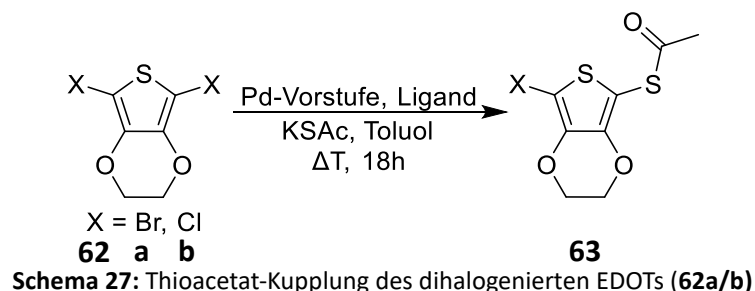
3.2.3 Synthese von EDOT-Derivaten als Monomere

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten ähnliche schwefelreiche Polymere synthetisiert werden. Es wurde die Synthese von schwefelverbücktem 3,4-Ethylendioxythiophen (**61**, EDOT) angestrebt, da unverbrücktes Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) (PEDOT) bereits viele Anwendungsbereiche wie zum Beispiel in Kondensatoren, OLEDs, organischen Solarzellen oder in gedruckten elektronischen Bauteilen hat.^[77] Zur Synthese des Polysulfids sollte zunächst das AB-Monomer nach zuvor besprochener Methode (vgl. Kapitel 3.2.2) synthetisiert werden. Dabei war es allerdings problematisch EDOT nur einfach zu bromieren. Es wurde ebenfalls das zweifach bromierte Produkt erhalten, das nicht mehr abgetrennt werden konnte. Daher wurde direkt zweifach halogeniert (Schema 26).



Als Lösungsmittel wurde ein 1:1 Gemisch aus THF und Essigsäure verwendet, da EDOT in reiner Essigsäure zu reaktiv ist und sich bei der Reaktion zersetzt. Aus demselben Grund musste zunächst auch die Temperatur auf 0 °C verringert werden und langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt werden. Durch die mildere Reaktionsführung konnte neben dem chlorierten EDOT (**62b**) auch das noch instabilere Bromderivat (**62a**) synthetisiert werden. Zum Trocknen des Produktes konnte nur Vakuum bei Raumtemperatur verwendet werden, da sonst aus dem leicht grauen Feststoff ein schwarzes unlösliches Zersetzungsprodukt wurde. Selbst die Lagerung bei Raumtemperatur zeigte nach ein paar Tagen das schwarze Zersetzungsprodukt. Bei diesem handelt es sich wahrscheinlich um eine polymerisierte und somit unlösliche Form des EDOTs.

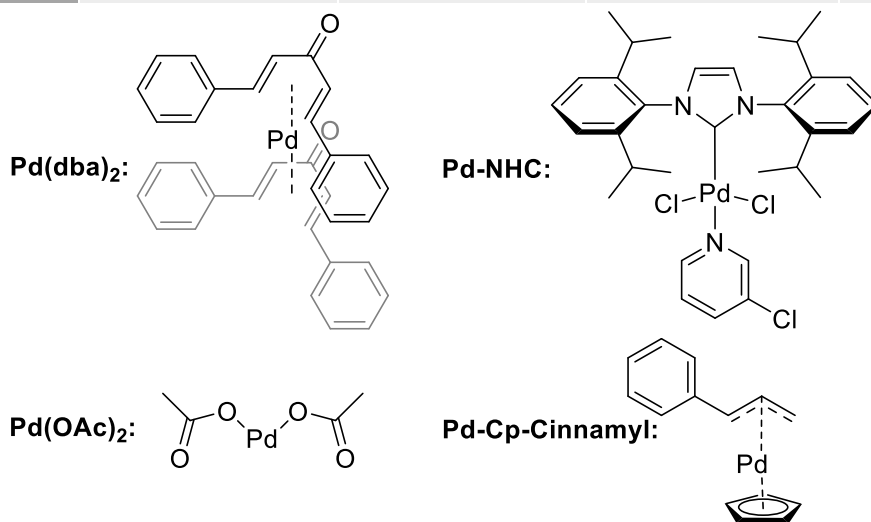
Die isolierten Produkte **62a** bzw. **62b** wurden im Anschluss weiter zu den Thioacetat-Derivaten umgesetzt. Hierfür wurden verschiedene Katalysatorsysteme getestet (Schema 27).



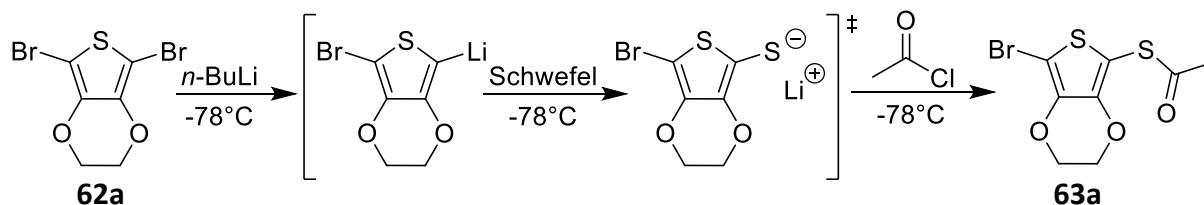
Da die Startmaterialien temperaturempfindlich sind, wurde die Reaktionstemperatur zunächst langsam erhöht. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Dihalogenide in Lösung auch bei 120 °C nicht zersetzen. Es wurden unterschiedliche Katalysatorsysteme getestet, allerdings konnte bei keiner Reaktion das Produkt **63** mittels GC-MS nachgewiesen werden und es wurden nur die Edukte **62a** bzw. **62b** detektiert.

Tabelle 3: Zusammenfassung der durchgeführten Thioacetat-Kupplungen des dihalogenierten EDOTs; unterhalb abgebildet sind die verwendeten Pd-Vorstufen

Eintrag	Temperatur [°C]	Halogenderivat	Pd-Vorstufe	Ligand
1	120	Cl	Pd(dba) ₂	DPPF
2	120	Cl	Pd(dba) ₂	DiPPF
3	120	Cl	Pd(dba) ₂	<i>t</i> BuXantphos
4	120	Br	Pd(dba) ₂	DPPF
5	120	Br	Pd-NHC	-
6	90	Br	Pd(OAc) ₂	DPPF
7	90	Br	Pd-Cp-Cinnamyl	-
8	120	Br	Pd-Cp-Cinnamyl	Josiphos



Der NHC-Komplex (Pd-NHC) wurde im Anschluss im Verhältnis 1:1 mit dem Dibrom-EDOT in deuteriertem Toluol umgesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass überhaupt keine oxidative Addition stattfindet. Daher wurde eine weitere Methode nach der Literatur von KANG *et al.* zur Synthese des AB-Monomers eingesetzt.^[78]

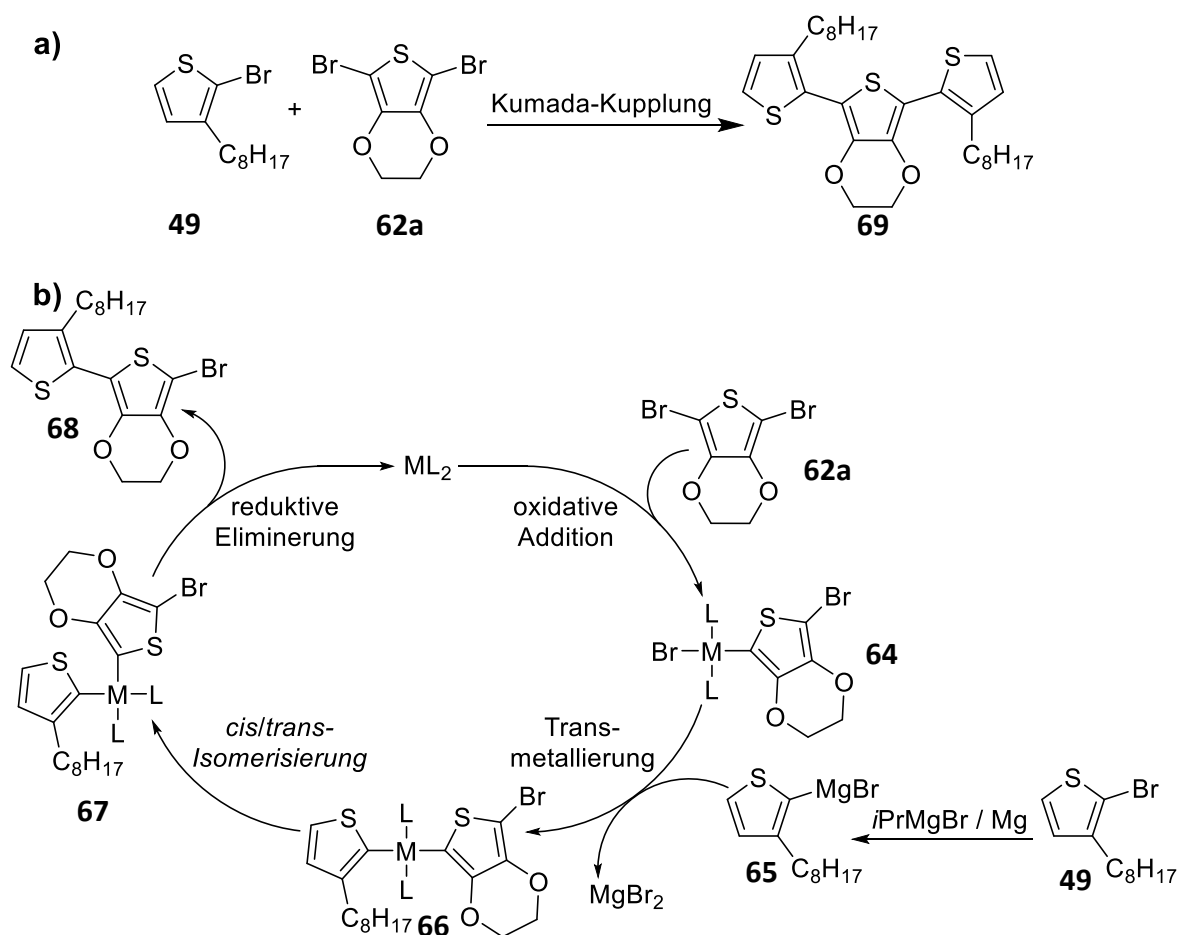


Schema 28: Adaptierter Syntheseweg des AB-Monomers nach KANG *et al.*^[78]

Bei dieser Synthese erfolgt zunächst bei -78 °C ein Halogen-Metall-Austausch eines Bromids mit dem Lithium des *n*-Buthyllithiums. Anschließend wird durch die Zugabe von elementarem Schwefel das Thiolat gebildet, das im letzten Schritt als Nukleophil das Acetylchlorid angreifen

kann. Es konnte im Vergleich zu den Kupplungsreaktion zuvor ein vollständiger Umsatz zum Produkt durch GC-MS beobachtet werden. Problematisch war allerdings die Isolierung, da das Lösungsmittel nach der Aufarbeitung nicht mehr entfernt werden konnte, ohne dass sich das Produkt zersetzt. Da die Zersetzung durch die Farbänderung leicht erkannt werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch aufkonzentriert und die aufkonzentrierte gelbe THF-Lösung direkt weiter für die Polymerisation eingesetzt. Unter den zuvor optimierten Bedingungen wurde ein unlöslicher dunkelbrauner Feststoff erhalten, sodass nicht festgestellt werden konnte, ob es sich bei dem entstandenen Polymer um das schwefelverbrückte Poly-EDOT-Sulfid oder normales Poly-EDOT handelt, das als mögliches Zersetzungsprodukt entstehen könnte.

Da sich C-S-Kupplungsreaktionen mit dem EDOT-Derivat als schwierig herausstellten, wurde als nächstes versucht das EDOT von zwei Octylthiophen Ringen einzuhüllen (Schema 29a).



Schema 29: Reaktionsschema (a) und Katalysezyklus (b) der KUMADA Kupplung zur Synthese des Bis-(3-Octylthiophen-2-yl)-EDOT (**69**)

Zur Synthese wurde die KUMADA-Kupplung verwendet (Schema 29b). Zunächst wird das Dibrom-EDOT **62a** oxidativ an den Palladium- bzw. Nickeltkatalysator zum Komplex **64** addiert.

Anschließend erfolgt die Transmetallierung zu **66** des frisch hergestellten Grignard-Reagenz **65** aus 2-Brom-3-Octylthiophen (**49**) und *i*PrMgBr bzw. Mg-Späne. Nach der *cis/trans*-Isomerisierung zu Komplex **67** kommt es zur reduktiven Eliminierung, bei der der Katalysator regeneriert wird. Es entsteht zunächst das einfach substituierte EDOT **68**, das danach noch ein weiteres Mal den Katalysezyklus zum zweifachsubstituierten Produkt **69** durchlaufen kann. Zur Optimierung dieser Reaktion wurden verschiedene Katalysatoren, Reagenzien zur Synthese der Grignardverbindung und Temperaturen ausprobiert (Tabelle 4).

Tabelle 4: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente zur Optimierung der KUMADA-Kupplung

Eintrag	Grignard-Reagenz	Katalysator	Lösungsmittel	Temperatur ^a	Relative GC-Fläche [%]
1	<i>i</i> PrMgBr	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	THF	rt	0
2	<i>i</i> PrMgBr	NiCl ₂ (dppe)	THF	rt	32,9
3	<i>i</i> PrMgBr	NiCl ₂ (dppe)	THF	0 °C	12,1
4	<i>i</i> PrMgBr	NiCl ₂ (dppe)	THF	-30 °C	8,2
5	<i>i</i> PrMgBr	LiCl, NiCl ₂ (dppe)	THF	-30 °C	4,6
6	Mg	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	THF	rt	0
7	Mg	NiCl ₂ (dppe)	THF	rt	67,3
8 ^b	Mg	NiCl ₂ (dppe)	THF	rt	81,4/61 ^c

^aTemperaturen beziehen sich auf die Herstellung des Grignard-Reagenz, Kupplung wurde immer bei rt durchgeführt;

^bVerwendung von 2,4 anstelle von 2,2 Äquivalenten **49**; ^cisolierte Ausbeute

Hierbei konnte zunächst festgestellt werden, dass der verwendete Palladiumkatalysator in dieser Kupplungsreaktion zu keinem Umsatz führt (Tabelle 4, Einträge 1 und 6). Außerdem führt eine Verringerung der Temperatur bei der Synthese der Grignardverbindung zu schlechteren Ausbeuten (Tabelle 4, Einträge 2-4). Der Zusatz von LiCl, der laut Literatur den Umsatz beim Br/Mg-Austausch erhöhen soll^[79], führte in diesem Fall nicht zum Erfolg (Tabelle 4, Eintrag 5). Die größte Umsatzsteigerung konnte durch die Verwendung von Magnesiumspänen anstelle von *i*PrMgBr erzielt werden. Durch die Verwendung eines größeren Überschusses an 2-Brom-3-Octylthiophen **49** konnte eine maximale isolierte Ausbeute von 61 % erreicht werden (Tabelle 4, Eintrag 8).

Das hergestellte Bisoctylthiophen-Derivat **69** konnte im Anschluss analog zu den vorherigen Bromierungen (vgl. Kapitel 3.2.2) zweifach bromiert werden. Das Produkt konnte unter normalen Bedingungen isoliert werden und war auch nicht temperaturempfindlich. Für die

Synthese des folgenden Thioacetat-Derivats wurden verschiedene Liganden (DPPF, Xantphos), unterschiedliche Lösungsmittel (Toluol, Aceton, Dioxan) und Zusätze von Basen ($i\text{Pr}_2\text{Net}$, K_3PO_4 , NaOtBu) für die C-S-Kupplung getestet. Bei keiner dieser Reaktionen konnte mittels GC-MS Analyse Produktbildung nachgewiesen werden. Es wurden lediglich die Massen des Startmaterials, des einfach und des zweifach dehalogenierten Startmaterials detektiert. Auch bei der alternativen Syntheseroute mit $n\text{-BuLi}$, Schwefel und Acetylchlorid (vgl. Schema 28) wurde kein Umsatz festgestellt. Bekannte Dehalogenierungen in der Literatur benötigen meist basische Bedingungen und protische Lösungsmittel, um über eine β -Hydrideliminierung Halogenwasserstoff abzuspalten.^[80] Bei der kupferfreien SONOGASHIRA-Kupplung von McINDOE *et al.* wurde die Dehalogenierung untersucht (Abbildung 23).^[81]

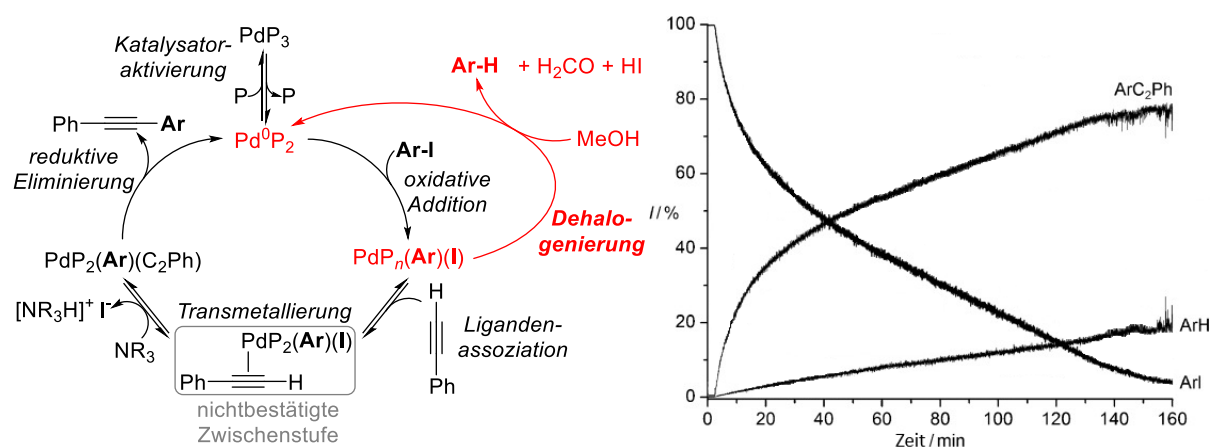


Abbildung 23: Vorgeschlagener Mechanismus einer kupferfreien SONOGASHIRA-Kupplung mit Dehalogenierung und Verlauf der Konzentrationen von Edukt, Produkt und Nebenprodukt (bearbeitet übernommen von McINDOE *et al.*^[81])

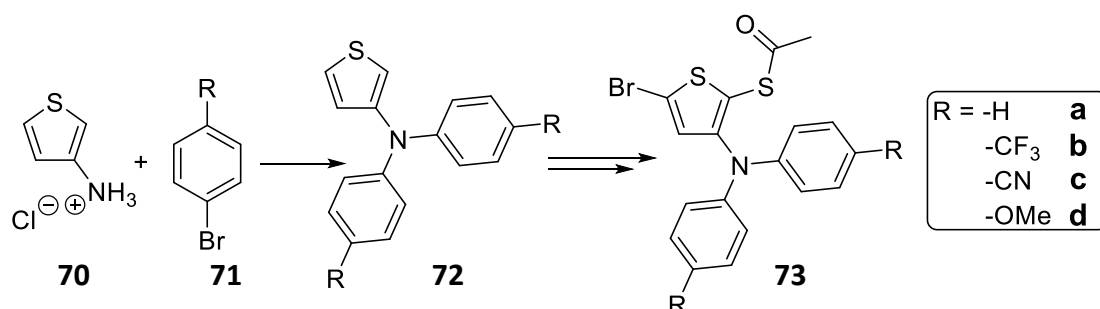
Hierbei ist zu Beginn die reduktive Eliminierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da die Produktkonzentration sehr schnell ansteigt (Abbildung 23, rechts). Anschließend verläuft die Transmetallierung ähnlich schnell wie die Dehalogenierung als Konkurrenzreaktion, sodass das dehalogenierte Nebenprodukt ebenfalls in größeren Mengen produziert wird. Bezogen auf die Dehalogenierung des EDOT-Derivats könnte dies bedeuten, dass die Transmetallierung hier deutlich langsamer verläuft und somit die Dehalogenierung immer bevorzugt wird. Für eine mögliche Polymerisation konnten somit keine Monomere mit EDOT-Einheit genutzt werden.

3.2.4 Synthese von Thiophen-Diphenylaminverbindungen als Monomere

Als weitere Monomerderivate wurden Thiophen-Diphenylaminverbindungen untersucht. In der Literatur sind bereits viele Untersuchungen an Poly(triphenylamin) beschrieben. Triphenylamin bietet dabei praktische Funktionen wie eine gute Redoxaktivität, Fluoreszenz,

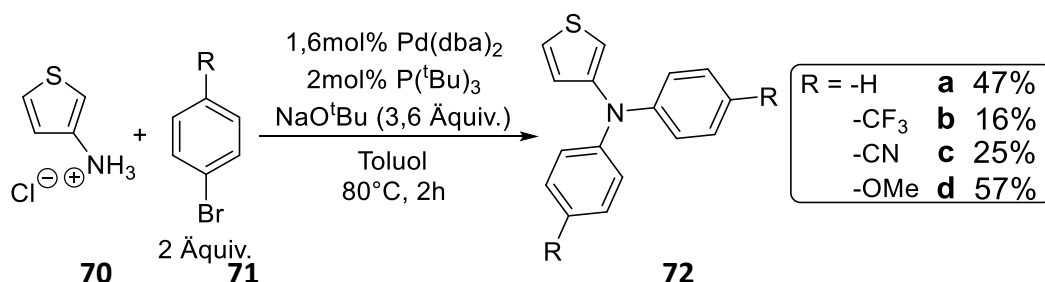
Ferromagnetismus aufgrund der hohen Oxidierbarkeit des Stickstoffzentrums und eine gute Transportfähigkeit für positive Ladungen mithilfe der radikalischen Kationspezies.^[82] Polymere, die Triphenylamineinheiten in der Haupt- oder in der Seitenkette enthalten, werden meist als Material für OLEDs oder Solarzellen eingesetzt. Mit Poly(4,4',4''-tris[4-(2-bithienyl)-phenyl]amin) wurden bereits erfolgreich Thiophenringe in die Poly(triphenylamin)-Struktur eingebaut.^[83]

In dieser Arbeit sollte die Polymerkette eines Polymers mit Triarylamin-Struktur über den Thiophenring aufgebaut werden, sodass sich die Amineinheit in der Seitenkette wiederholt.



Schema 30: Synthesepfad zur Herstellung der Thiophen-Diphenylaminverbindungen **73a-d**

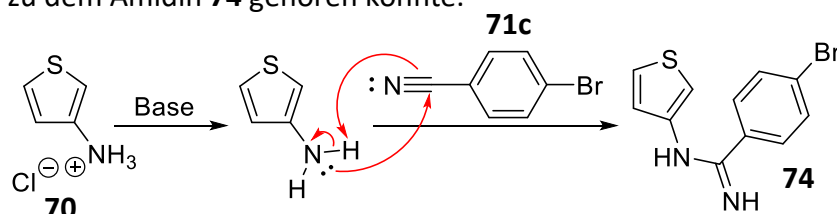
Zur Synthese von geeigneten Monomeren soll zunächst über eine zweifache Buchwald-Hartwig-Aminierung das Thiophen-Diphenylamin **72** synthetisiert werden. Im Anschluss erfolgt eine einfache Bromierung, die Synthese des Thioacetatderivats und eine weitere Bromierung (Schema 30). Dabei wurden in der *para*-Phenylposition verschiedene elektronenziehende und elektronenschiebende Reste getestet, sodass die BUCHWALD-HARTWIG-Aminierung ausgehend von 3-Thiophenamin (**70**) und der entsprechend substituierten Bromarylverbindung **71a-d** durchgeführt (Schema 31) wurde.



Schema 31: Reaktionsbedingungen der BUCHWALD-HARTWIG Aminierung zur Synthese der Triarylamine **72a-d**

Hierbei wurde aufgrund der einfacheren Handhabung das kommerziell erhältliche 3-Thiophenammoniumchlorid (**70**) verwendet und ein zusätzliches Äquivalent Natrium-*tert*-Butanolat als Base zur Neutralisation des Hydrochlorids. Als Katalysatorsystem wurde Pd(dba)₂ als Palladiumquelle und Tri-*tert*-Butylphosphin als Ligand verwendet. Um eine zweifache Substitution zu gewährleisten, wurde die Reaktion bei 80 °C durchgeführt. Nach

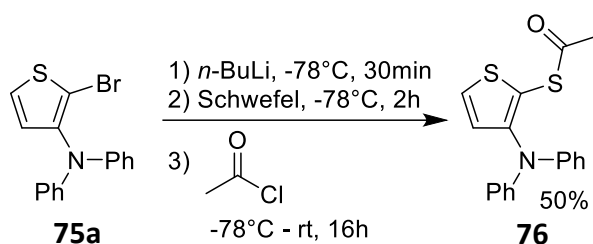
säulenchromatographischer Aufreinigung konnten die Amine **72a** und **d** in Ausbeuten von 47 % und 57 % isoliert werden. Das CF₃- und das Nitrilderivat (**72b** bzw. **c**) konnten allerdings nur leicht verunreinigt erhalten werden. Bei der Reaktion des Brombenzonitrils **71c** mit 3-Thiophenamin **70** konnten unerwünschte Nebenreaktionen festgestellt werden. In der GC-MS wurde die Molekülmasse von 280 bzw. 282 g/mol (Isotopenaufspaltung von Brom) gefunden, die zu dem Amidin **74** gehören könnte.



Schema 32: Postulierte Nebenreaktion der BUCHWALD-HARTWIG Aminierung von Benzonitril

Dabei könnte das *in situ* generierte Amin als Nukleophil den Nitrilkohlenstoff angreifen und die Amidinstruktur **74** bilden. Bei höheren Temperaturen konnte diese Nebenreaktion besser unterdrückt werden.

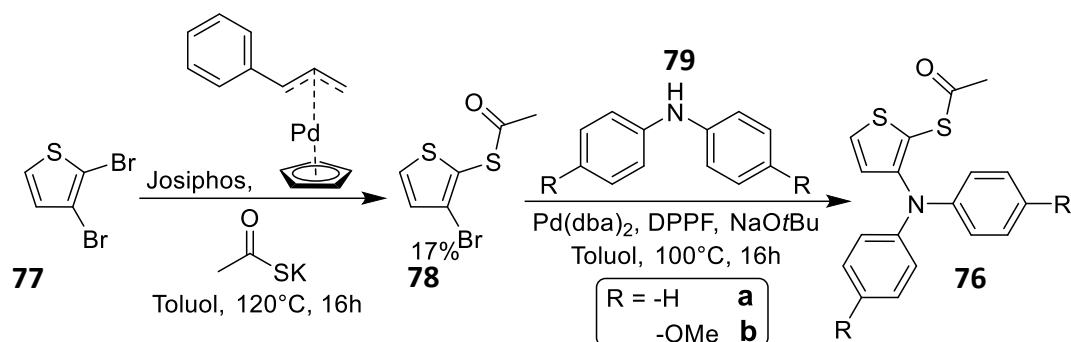
Im Anschluss wurden die Triarylamine **72a-d** mit NBS in Essigsäure und THF zunächst einfach bromiert. Dabei verliefen die Reaktionen laut GC-MS-Kontrollen quantitativ. Probleme traten allerdings bei der Isolation der Produkte auf, da die bromierten Spezies temperaturempfindlich sind. Nachdem das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt wurde, wurde das Lösungsmittel bei 60 °C am Rotationsverdampfer entfernt, wobei sich das Produkt zersetzte und nur schwarzer Feststoff erhalten wurde. Dieses Problem konnte für das Diphenylderivat **75a** umgangen werden, indem das Lösungsmittel bei Raumtemperatur entfernt wurde und das Produkt durch Umkristallisation isoliert wurde. Das Produkt konnte so in einer Ausbeute von 96 % erhalten werden. Die Bromierung wurde ebenfalls für das Nitril- und das Methoxyderivat durchgeführt. Das CF₃-Derivat **72b** wurde aufgrund der Verunreinigungen im Produkt nicht weiter umgesetzt. Das Nitrilderivat **75c** konnte direkt nach der wässrigen Aufarbeitung bereits in guter Reinheit und in einer Ausbeute von 71 % erhalten werden. Die Methoxyverbindung **75d** wurde in einer Ausbeute von 77 % synthetisiert, zersetzte sich allerdings während der Lagerung über Nacht bei Raumtemperatur. Für die weiteren Schritte wurde bisher nur mit der bromierten Diphenylverbindung **75a** weitergearbeitet. Die Reaktion zum Thioacetatderivat **76** wurde wie zuvor für die EDOT-Verbindung über die Reaktion mit *n*-BuLi, elementarem Schwefel und Acetylchlorid durchgeführt (Schema 33). Eine Kupplungsreaktion mit Kaliumthioacetat war nicht möglich.



Schema 33: Synthese des Thioacetatderivats **76**

Mithilfe von Reversed-Phase-Säulenchromatographie konnte das Produkt in einer Ausbeute von 50 % erhalten werden.

Um die Instabilität des einfach bromierten Produktes nach dem ersten Syntheseschritt zu umgehen, wurde zusätzlich ein weiterer Syntheseweg untersucht. Dabei wurde zunächst das Thioacetat substituierte Thiophen **78** hergestellt und im Anschluss die BUCHWALD-HARTWIG-Aminierung durchgeführt (Schema 34).



Schema 34: Alternative Syntheseroute zur Herstellung der Diphenylthiophenamine

Das Thiophenderivat **78** konnte in einer Ausbeute von 17 % erhalten werden. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen nicht optimiert. Zusätzlich könnte es zu Produktverlusten beim Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum gekommen sein. Die anschließende BUCHWALD-HARTWIG Aminierung wurde mit dem Diphenyl- und dem Bis-*para*-methoxyphenylamin **79a** bzw. **b** durchgeführt. Hierbei konnte keine Umsetzung festgestellt werden und mittels GC-MS wurde lediglich Startmaterial detektiert. In einer Testreaktion von 3-Bromthiophen und Diphenylamin unter denselben Bedingungen konnte in der GCMS nur das Produkt und der Überschuss an Diphenylamin detektiert werden.

Um aus dem Triarylamin **76**, das durch die Reaktion von **75a** mit *n*-BuLi und Schwefel zuvor erhalten wurde, das Monomer für die Polymerisation zu synthetisieren, musste noch einmal bromiert werden. Dazu wurde wieder NBS in Essigsäure/THF verwendet. Nach der Aufreinigung durch Umkristallisation konnte durch NMR-Spektroskopie allerdings nicht das Produkt identifiziert werden, sondern es wurde festgestellt, dass nicht wie gewünscht am Thiophen, sondern in *para*-Stellung an einem der Phenylringe bromiert wird (Abbildung 24).

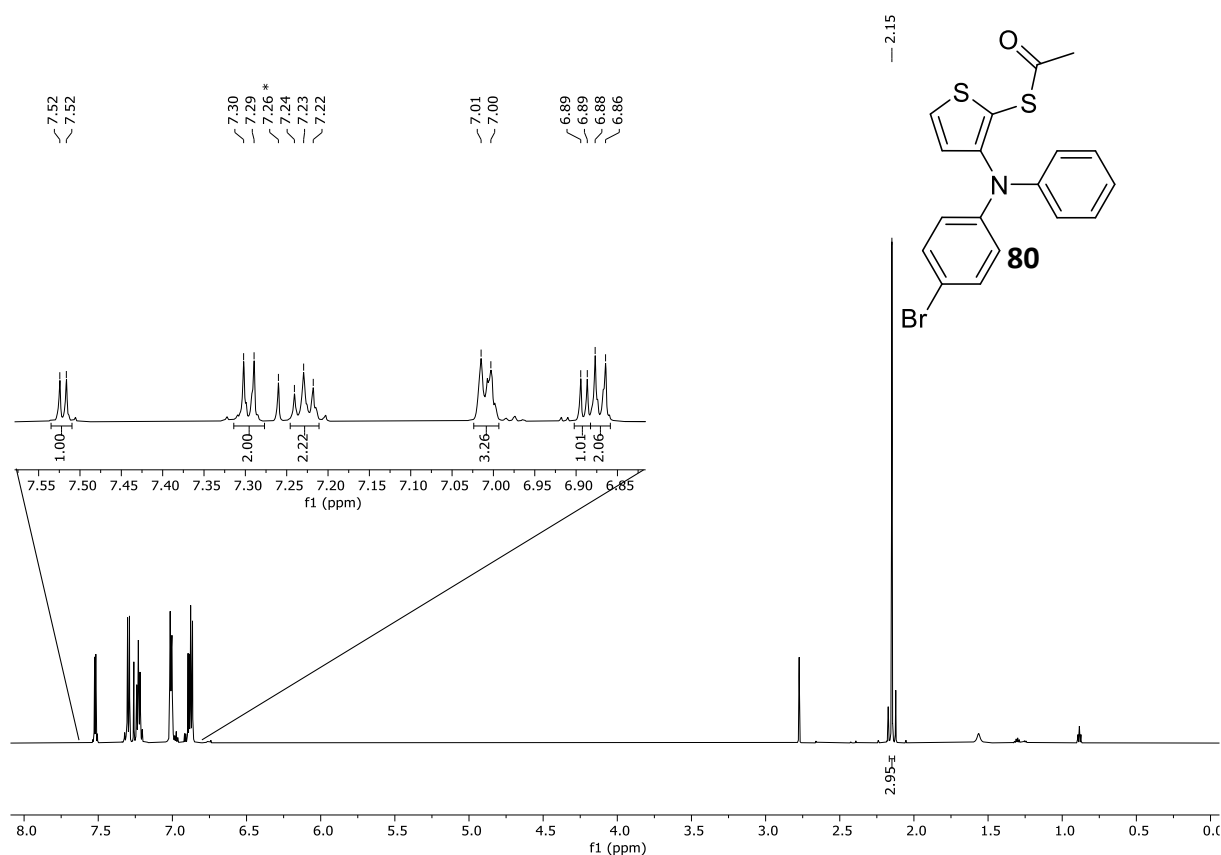


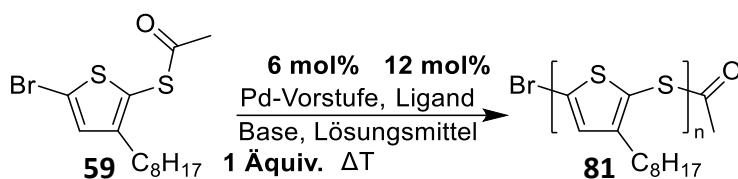
Abbildung 24: ^1H -NMR-Spektrum (500 Hz, CDCl_3) des falsch bromierten Produktes **80** im letzten Schritt der Monomersynthese der Triarylamine

Dies ist einfach im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen, da im aromatischen Bereich kein erwartetes Singulett des letzten Thiophenprotons zu sehen ist. Stattdessen gibt es weiterhin zwei Dubletts bei 7.52 und 6.89 ppm, die den beiden Thiophenprotonen von **80** zuzuordnen sind. Zusätzlich treten bei 7.30 und 6.87 ppm zwei weitere Dubletts mit jeweils einem Integral von zwei auf, die dem *para*-substituierten Phenylring zugeordnet werden können. Das Triplett bei 7.23 ppm und das Multiplett bei 7.01 ppm gehören zu den Wasserstoffen des anderen Phenylrings. Alle Zuordnungen wurden durch 2D-NMR-Spektren bestätigt. Da das gewünschte Produkt nicht erhalten wurde, wurde an den Thiophen-Diphenylaminverbindungen zunächst nicht weitergearbeitet.

In Zukunft könnte zunächst untersucht werden, ob die Bromierung mit den bereits *para*-substituierten Derivaten wie gewünscht abläuft. Anschließend könnte versucht werden, weiter an der Optimierung der BUCHWALD-HARTWIG Aminierung zu arbeiten, um nach Schema 34 auf einfache Weise verschiedene Triarylaminderivate zu synthetisieren. Schließlich muss natürlich untersucht werden, ob und wie gut die Polymerisation abläuft.

3.2.5 Polymerisation von S-(5-Brom-3-Octylthiophen-2-yl)-Thioacetat

Da die Polymerisation bisher noch nicht zu zufriedenstellenden Polymerisationsgraden geführt hat, wurden in dieser Arbeit die Reaktionsbedingungen optimiert (Schema 35).

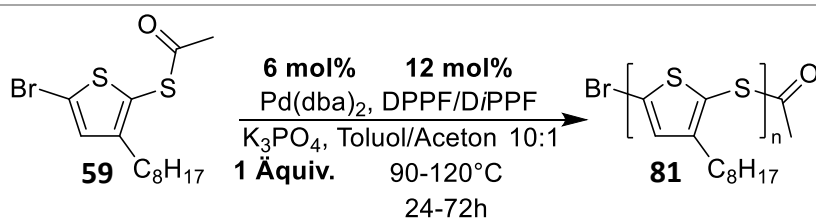


Schema 35: Kupplungspolymerisation vom AB-Monomer (**59**)

Für die Polykondensation wurden verschiedene Pd-Vorstufen, Liganden, Basen und Lösungsmittel untersucht und die erhaltenen Polymere mithilfe von GPC analysiert. Um die Polymere besser miteinander vergleichen zu können, ohne diese vollständig isolieren zu müssen, wurde die massenmittlere Molmasse M_w mithilfe der GPC-Messungen bestimmt. Im Gegensatz zur zahlenmittleren Molmasse M_n , die üblicherweise verwendet wird, sind dabei niedermolekulare Verbindungen weniger von Bedeutung und die vorhandenen Eduktreste in der Polymerprobe konnten vernachlässigt werden.

Begonnen wurde die Optimierung mit der Variation von Temperatur und Reaktionszeit unter den zuvor in der Arbeitsgruppe erarbeiteten besten Bedingungen. Zusätzlich wurden die beiden Liganden DPPF bzw. DiPPF verwendet (Tabelle 5).

Tabelle 5: Spezifische Reaktionsbedingungen der ersten Polymerisationsversuche und Zusammenfassung der durchgeführten Experimente zu Temperatur und Reaktionszeit



Eintrag	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ligand	M_w [g/mol]	Polymerisationsgrad P_n^a
1	120	24	DPPF	1600	6
2	90	24	DPPF	2100	8
3	90	72	DPPF	1500	6
4	120	72	DiPPF	1100	4
5	90	72	DiPPF	2800	11

^aBestimmt aus M_w

Eine Verringerung der Temperatur führte zu einer höheren Molmasse, unabhängig davon welcher Ligand verwendet wurde (Tabelle 5, Eintrag 1 und 2 bzw. 4 und 5). Eine Ursache

könnte eine instabile Komplexzwischenstufe während der Katalyse sein, die bei erhöhten Temperaturen zerfällt und den Katalysator unwirksam macht. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 24 auf 72 h führte im Falle von DPPF als Ligand zu einer leichten Verschlechterung des Polymerisationsgrades P_n (Tabelle 5, Eintrag 2 und 3). Allerdings liegt dieser für beide Reaktionszeiten im Bereich von Oligomeren ($P_n = 8$ nach 24 h und $P_n = 6$ nach 72 h). Da die Reaktionen nicht mehrfach durchgeführt wurden, könnte es sich um einen statistischen Fehler handeln. Im Vergleich der beiden Liganden, konnte mit dem DiPPF eine höhere Molmasse erzielt werden (Tabelle 5, Eintrag 3 und 5). Im Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.1 ist dies überraschend. Der deutlich größere sterische Anspruch der Polymerketten im Vergleich zum einzelnen Thiophenderivat könnte ausschlaggebend für die bessere Reaktion mit DiPPF als Ligand sein. Die normierten GPC-Kurven weisen alle im Bereich niedermolekularer Massen einen Peak auf, welcher dem nicht reagierten Monomer mit einer Molmasse von 349 g/mol zugeordnet werden kann (Abbildung 25). Die Abweichung der Molmasse kann durch die Kalibrierung über einen Polystyrol-Standard erklärt werden, da dieser ein anderes Elutionsverhalten aufweist als das synthetisierte Polysulfid. Somit sind die erhaltenen Molmassen nicht absolut und dienen nur zum Vergleich untereinander.

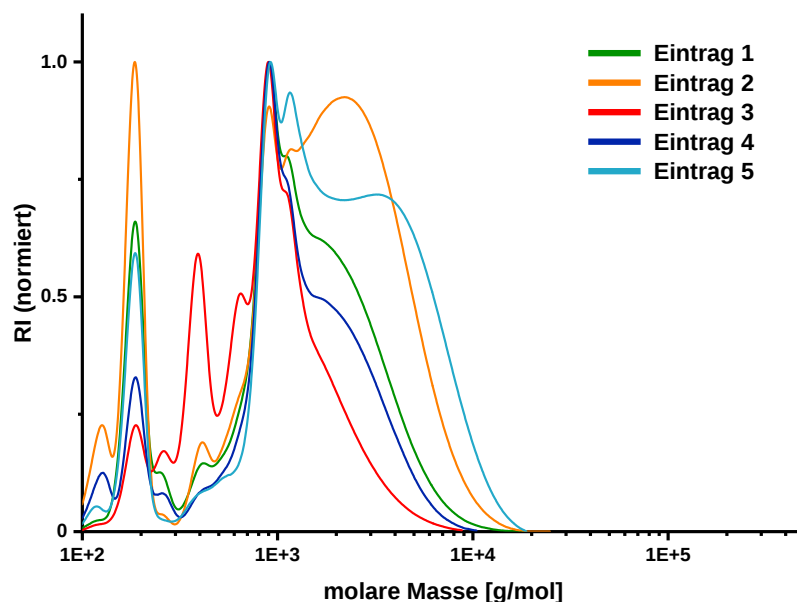
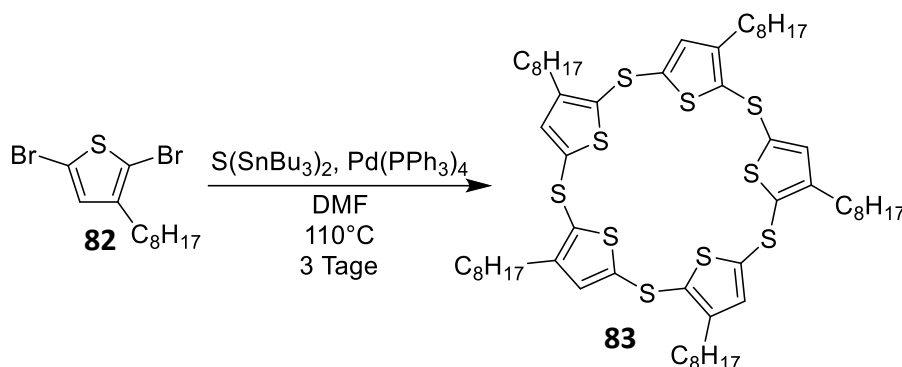


Abbildung 25: GPC-Resultate der ersten Polymerisationsversuche aus Tabelle 5 (Elutionsmittel: Chloroform; Kalibrierung: Polystyrol)

Zusätzlich zeigen alle Proben unabhängig von den Reaktionsbedingungen einen Peak bei ca. 1000 g/mol. Hierbei könnte es sich um die zyklische Verbindung **83** aus mehreren Monomereinheiten handeln, die aufgrund der fehlenden reaktiven funktionellen Gruppen nicht weiter reagiert. Bisher konnte diese Verbindung nicht isoliert und weiter analysiert

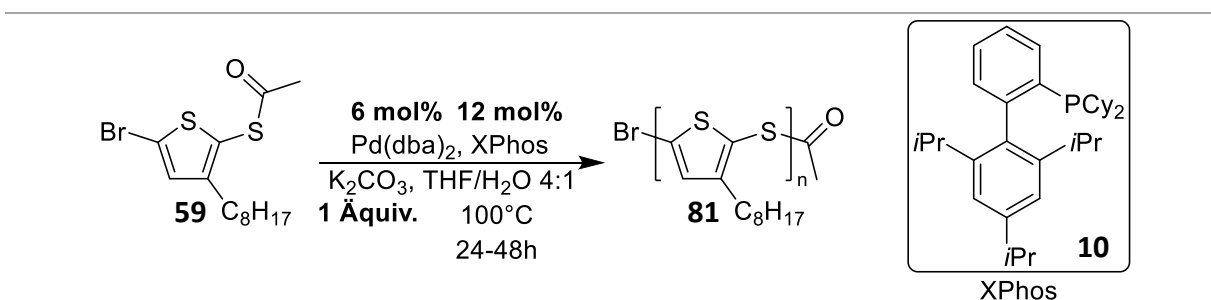
werden. Dabei wurde versucht durch Fällung, die Verbindung vom Polymer zu trennen und auch nach der Vorschrift von HASEGAWA *et al.* zu synthetisieren (Schema 36).^[84]



Schema 36: Synthese des zyklischen potentiellen Nebenproduktes nach HASEGAWA *et al.*^[84]

Die anschließenden Untersuchungen der erhaltenen Produkte per 1H -NMR-Spektroskopie, ESI-MS und MALDI-TOF konnten allerdings keinen Nachweis für die gezeigte Struktur geben. Zumindest in der GPC wurden nach der Synthese Peaks in demselben Bereich wie in den Polymerproben gefunden.

Die Kurven von Eintrag 2 und 5 (Abbildung 25) zeigen deutliche Molmassenverteilungen im Bereich um 2300 bzw. 3500 g/mol. Bei allen anderen Einträgen, bei denen auch der Wert für M_w nicht sehr hoch war, ist lediglich eine Schulter im höhermolekularen Bereich zu erkennen. Da diese Molmassen nicht zufriedenstellend waren, wurden im Anschluss komplett neue Reaktionsbedingungen nach der Literatur von WAGER und DANIELS^[85] getestet. Zwar wurden in der Literatur nur Benzylthioacetate mit Arylhaliden zu Thioethern gekuppelt, die optimierten Reaktionsbedingungen konnten allerdings direkt für die Polymerisation übernommen werden. Im Vergleich zu vorher wurde XPhos als Ligand, Kaliumcarbonat als Base und ein Gemisch aus THF und Wasser (4:1) für die Synthese verwendet. Der Einfluss dieser Reaktionsbedingungen auf die massenmittlere Molmasse wurde untersucht (Tabelle 6).

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen nach Literatur von WAGER und DANIELS^[85] und Ergebnisse der durchgeführten Experimente

Eintrag	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ligand	M_w [g/mol]	Polymerisationsgrad P_n^c
1	100	24	XPhos	5800	25
2 ^a	120	24	XPhos	1100	4
3	100	24	DPPF	1700	6
4	100	48	XPhos	7000	30
5 ^b	100	24	XPhos	3700	16

^aVerwendung der alten Reaktionsbedingungen aus Schema 35 mit XPhos als Ligand; ^bSynthese mit 10 mol% $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und 20 mol% XPhos; ^cBestimmt aus M_w

Die erste Synthese unter den neuen Bedingungen verlief, im Vergleich zu vorher sehr erfolgreich ($M_w = 5800$ g/mol, Tabelle 6, Eintrag 1). Daher wurde XPhos als Ligand ebenfalls unter den alten Bedingungen eingesetzt (Tabelle 6, Eintrag 2). Hierbei konnte allerdings kein hoher Polymerisationsgrad erzielt werden. Außerdem wurde DPPF als Ligand unter den neuen Bedingungen getestet (Tabelle 6, Eintrag 3). Der Polymerisationsgrad war allerdings vergleichbar mit den Ergebnissen zuvor (Tabelle 5, Eintrag 1). Damit konnte ausgeschlossen werden, dass von den durchgeführten Änderungen der Reaktionsbedingungen nur eine Einzelne für die Verbesserung der Polymerisation verantwortlich gemacht werden kann. Vielmehr scheint es eine Kombination aus der anderen Base, dem anderen Lösungsmittelgemisch und dem Liganden zu sein.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 24 h auf 48 h führte zu einer weiteren Erhöhung der Molmasse (Tabelle 6, Eintrag 4). Dagegen resultiert ein Anstieg der Katalysatorbeladung von 6 mol% auf 10 mol% nicht zu einer Steigerung des Polymerisationsgrades (Tabelle 6, Eintrag 5). Bei den gemessenen GPC-Elugrammen wurden bei allen Proben wieder die Peaks für das nicht umgesetzte Monomer und der Peak bei ca. 1000 g/mol beobachtet (Abbildung 26).

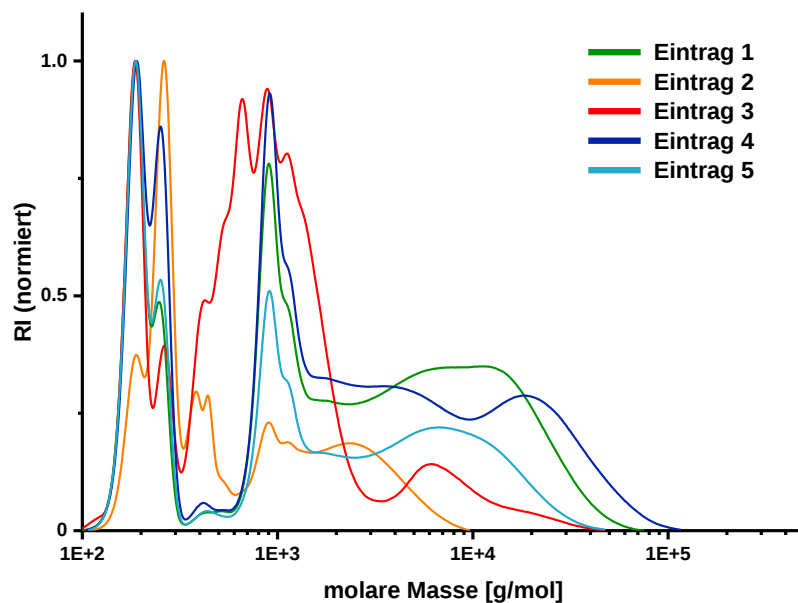


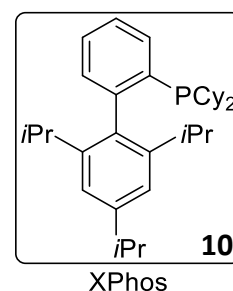
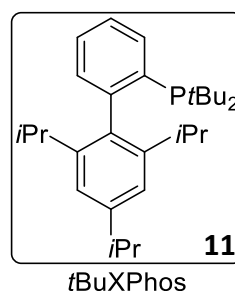
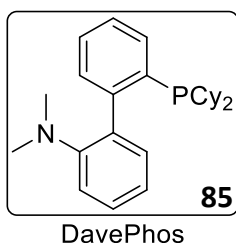
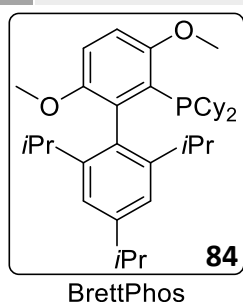
Abbildung 26: GPC-Resultate der Polymerisationsversuche aus Tabelle 6 (Elutionsmittel: Chloroform; Kalibrierung: Polystyrol)

Im Vergleich zu den vorherigen Chromatogrammen (vgl. Abbildung 25) können besonders für die Einträge 1, 4 und 5 (Abbildung 26, Kurven 1, 4 und 5; vgl. Tabelle 6) deutliche Verschiebungen der Molmassenverteilung in höhermolekulare Bereiche festgestellt werden. Allerdings sind die Verteilungen breiter als zuvor, was für eine schlechtere Polydispersität spricht.

Nach den ersten erfolgsversprechenden Versuchen wurden im Anschluss weitere Bedingungen, wie längere Reaktionszeiten oder andere Liganden zur Optimierung getestet (Tabelle 7).

Tabelle 7: Optimierung der Polymerisation durch Variation von Ligand und Reaktionszeit nach den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 6 (6 mol% Pd(dba)₂, 12 mol% Ligand, 1 Äq. K₂CO₃, THF/H₂O 4:1)

Eintrag	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ligand	M _w [g/mol]	Polymerisationsgrad P _n ^d
1 ^a	100	48	XPhos	6400	27
2 ^{a,b}	100	2	XPhos	6400	27
3	100	24	BrettPhos	2900	12
4	100	24	DavePhos	3500	14
5	100	24	^t BuXPhos	1200	4
6 ^c	100	72	XPhos	11600	50



^aPolymer zur Aufarbeitung gefällt; ^bDurchführung in der Mikrowelle; ^cVerringerung der Lösungsmittelmenge auf ein Viertel;

^dBestimmt aus M_w

Es wurde versucht, das Polymer zur Aufarbeitung aus Ethanol zu fällen (Tabelle 7, Einträge 1 und 2). Dabei wurde das Produkt zwar nicht als Feststoff gefällt, aber als hochviskose Flüssigkeit von den niedermolekularen Verbindungen getrennt. Durch Erwärmen in der Mikrowelle konnte die Reaktionszeit für dieselbe Molmasse von 2 Tagen auf 2 h reduziert werden (Tabelle 7, Eintrag 2). Eine verdoppelte Reaktionszeit konnte die massenmittlere Molmasse von 5800 g/mol auf 6400 g/mol erhöhen (Tabelle 6, Eintrag 1 und Tabelle 7, Eintrag 1). Es wurden im Anschluss weitere Liganden getestet, die eine ähnliche Struktur zum XPhos aufweisen. Dabei konnte allerdings keiner dieser Liganden dieselben oder bessere Ergebnisse erzielen (Tabelle 7, Einträge 3-5). Zuletzt wurde noch untersucht, welchen Einfluss die Konzentration des Reaktionsgemisches auf die Molmasse des Polymers hat (Tabelle 7, Eintrag 6). Hierzu wurde eine Reaktion mit einem Viertel der üblichen Lösemittelmenge für 72 h durchgeführt, wodurch eine Molmasse von 11600 g/mol erreicht werden konnte, welches einem Polymerisationsgrad von 50 entspricht. Durch die Erhöhung der Konzentration von 0,14M auf 0,56M konnte somit der Polymerisationsgrad erhöht werden, da bei einer Reaktionszeit von 72 h unter den regulären Lösungsmittelmengen ein M_w von 9400 g/mol erhalten wurde.

In den GPC-Chromatogrammen fällt auf, dass bei den durch Fällung aufgearbeiteten Produkten (Abbildung 27, Kurven 1 und 2; vgl. Tabelle 7 Einträge 1 und 2) der Anteil an niedermolekularen Substanzen im Vergleich zu den anderen Kurven deutlich reduziert ist, da diese im Lösungsmittel löslich sind.

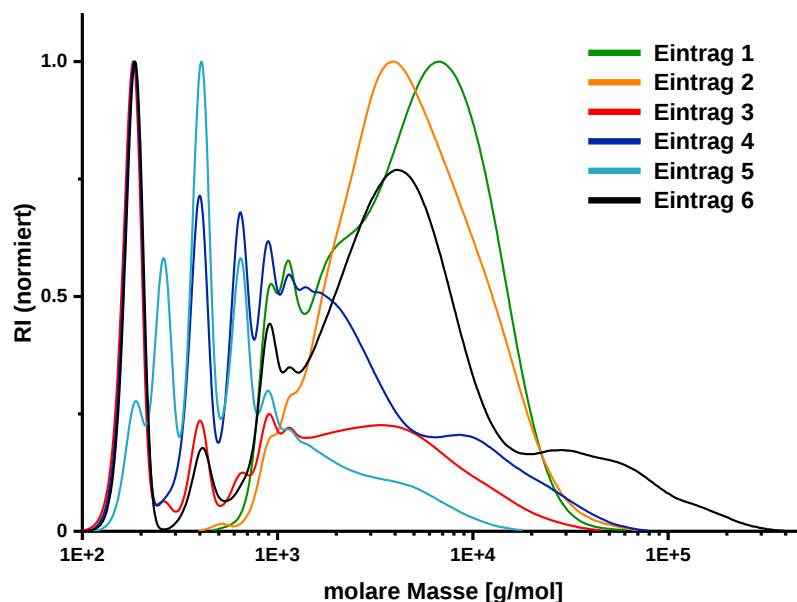


Abbildung 27: GPC-Resultate der Polymerisationsversuche aus Tabelle 7 (Elutionsmittel: Chloroform; Kalibrierung: Polystyrol)

Der Einsatz der verschiedenen Liganden (BrettPhos **84**, DavePhos **85**, *t*BuXPhos **11**, Abbildung 27, Kurven 3-5; vgl. Tabelle 7 Einträge 3-5) zeigt in den Elugrammen ähnliche Verläufe wie den Experimenten zuvor (Abbildung 26). Der Monomerpeak bei 200 g/mol ist bei der Reaktion mit *t*BuXPhos als Ligand (Abbildung 27, Kurve 5; vgl. Tabelle 7, Eintrag 5) nicht sehr ausgeprägt, dafür treten diverse andere Peaks im Bereich der niedermolekularen Substanzen auf. Es konnten kaum länger-kettige Moleküle detektiert werden. Die Reaktionen mit BrettPhos und DavePhos (Abbildung 27, Kurven 3 und 4; vgl. Tabelle 7, Einträge 3 und 4) zeigen sehr breite Peaks im höhermolekularen Bereich, aber der Umsatz ist nicht sehr hoch, da der normierte Peak bei 200 g/mol im Verhältnis sehr groß ist. Die relativ hohe Molmasse der 72 h Reaktion kann auch in der Molmassenverteilung wiedergefunden werden (Abbildung 27, Kurve 6; vgl. Tabelle 7, Eintrag 6). Nach der Verteilung im Bereich um 4300 g/mol konnten noch weitere höhermolekulare Polymere bis zu einer Masse von ca. 30000 g/mol detektiert werden.

Schlussendlich wurde die Palladium-Vorstufe variiert und $\text{Pd}(\text{dba})_2$ wurde gegen $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ getauscht, das *in situ* zum katalytisch aktiven $\text{Pd}(0)$ -Komplex reduziert wird (Tabelle 8).^[86,87]

Tabelle 8: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ anstelle von $\text{Pd}(\text{dba})_2$ als Pd-Vorstufe (Reaktionsbedingungen: (6 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 12 mol% Ligand, 1 Äq. K_2CO_3 , THF/ H_2O 4:1)

Eintrag	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ligand	M_w [g/mol]	Polymerisationsgrad P_n^e
1	100	24	XPhos	20200	88
2 ^a	100	24	XPhos	15700	69
3	100	72	XPhos	7400	32
4 ^{b,c}	100	3	XPhos	8300	36
5 ^{b,c,d}	100	3	XPhos	6300	27

^a6fache Menge Ligand; ^bDurchführung in der Mikrowelle; ^cPolymer gefällt; ^dVerringerung der Lösungsmittelmenge auf ein Viertel; ^eBestimmt aus M_w

Die Molmasse konnte mithilfe des Palladium-Acetats auf bis zu 20200 g/mol (Polymerisationsgrad 88) erhöht werden (Tabelle 8, Eintrag 1). Dabei war im Vergleich zur Durchführung der Reaktion mit $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (Tabelle 7, Eintrag 6) nur eine Reaktionszeit von 24 und nicht 72 h notwendig. Da $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ vermutlich durch das Phosphin zum $\text{Pd}(0)$ reduziert wird, wurde im nächsten Schritt ein größerer Überschuss von sechs Äquivalenten XPhos eingesetzt (Tabelle 7, Eintrag 2).^[86] Dies führte allerdings nicht zu einer Erhöhung der massenmittleren Molmasse. Ebenso hatte diesmal eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 h keine positiven Auswirkungen auf die Polymerkettenlänge (Tabelle 7, Eintrag 3). In der Mikrowelle konnten zwar ebenfalls keine hohen Molmassen erreicht werden (Tabelle 7, Einträge 4 und 5), nach dem Fällern des Polymers wurden allerdings Polydispersitäten von 2.09 bzw. 1.66 erreicht, die vergleichbar zu ähnlichen Polykondensationen in der Literatur sind (Abbildung 28).^[88]

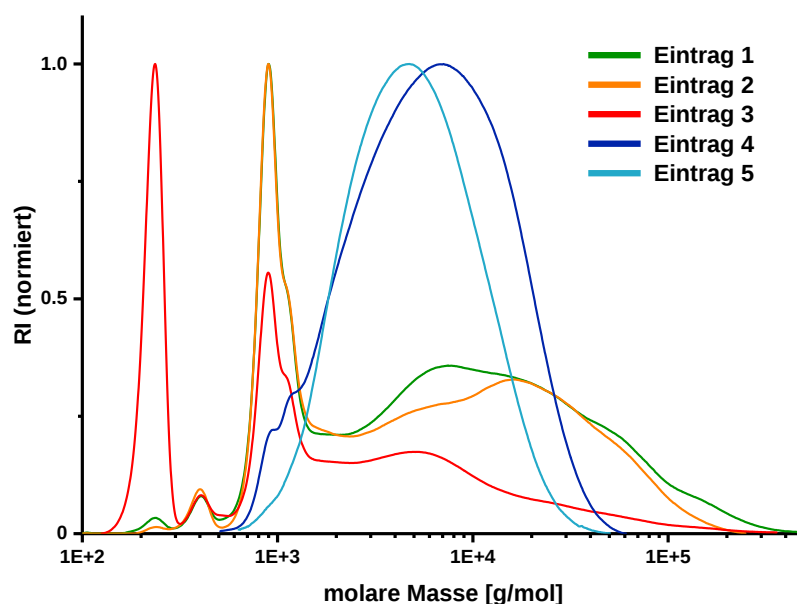
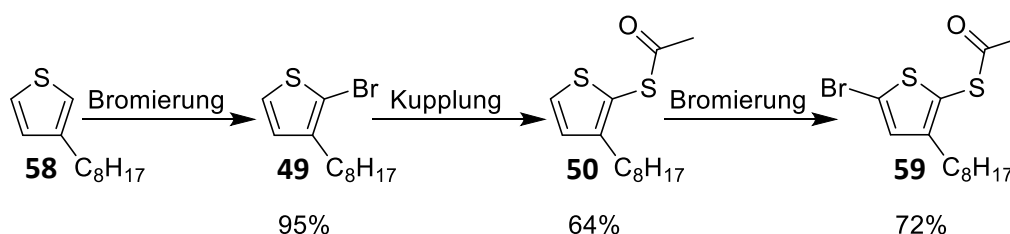


Abbildung 28: GPC-Resultate der finalen Polymerisationsversuche aus Tabelle 8 (Elutionsmittel: Chloroform; Kalibrierung: Polystyrol)

Auffällig ist, dass für die Reaktion über 72 h (Abbildung 28, Kurve 3; vgl. Tabelle 8, Eintrag 3) noch ein Großteil des gemessenen Gemisches aus niedermolekularen Verbindungen besteht. Auch der Peak bei 1000 g/mol kann wieder gefunden werden. Dasselbe gilt für die ersten beiden durchgeführten Reaktionen mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Abbildung 28, Kurve 1 und 2; vgl. Tabelle 8, Einträge 1 und 2), bei denen dieser Peak sehr ausgeprägt ist. Es kann allerdings auch erkannt werden, dass die Molmassenverteilung insgesamt weit in den höher molekularen Bereich verschoben ist.

3.2.6 Fazit

In diesem Teil der Arbeit konnten C-S-Kreuzkupplungsreaktionen angewendet werden, um zum einen verschiedene Monomere herzustellen und zum anderen diese Monomere dann zu polymerisieren. Dabei konnte das Hauptmonomer **59** in einer Gesamtausbeute von 44 % hergestellt werden (Schema 37).



Schema 37: Syntheseweg und Ausbeuten der Reaktion zum AB-Monomer **59**

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde versucht ähnliche Thiophenderivate als Monomere herzustellen (Abbildung 29).

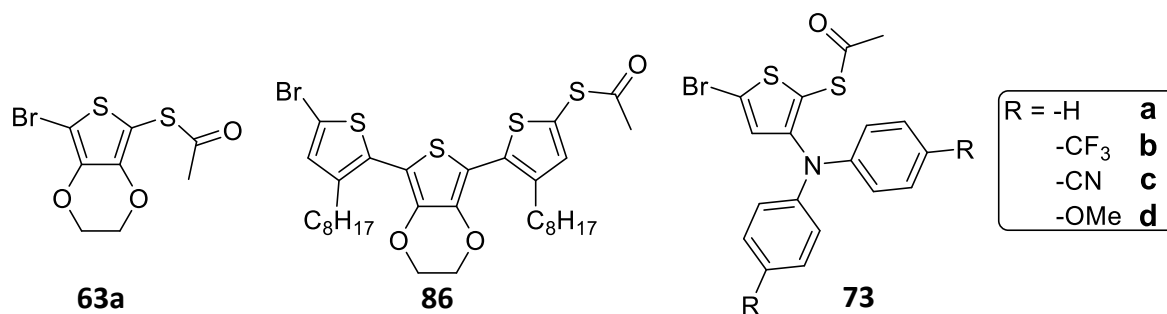


Abbildung 29: Monomerstrukturen der weiteren Thiophenderivate

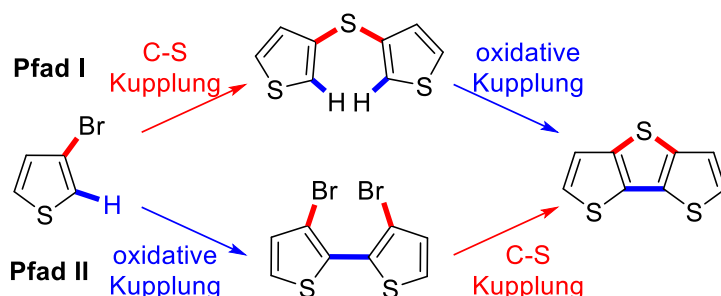
Dabei konnte für das 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) **63a** aufgrund der Instabilität des Moleküls das finale Produkt nicht isoliert, sondern nur in Lösung nachgewiesen werden. Zur Stabilisierung des Produktes sollte das EDOT anschließend mit zwei Octylthiophenringen (**86**) substituiert werden. Dabei konnte nur die dibromierte Spezies erhalten werden. Die Instabilität der Thiophenderivate wurde auch für die Triarylamine **73a-d** bestätigt. Bisher konnte noch keins der gezeigten Monomere isoliert werden.

Für die Optimierung der Polymerisation von Monomer **59** wurden verschiedene Palladiumvorstufen, Liganden, Lösungsmittel und Basen getestet. Dabei konnte der Polymerisationsgrad von 7 aus den Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe auf bis zu 88 erhöht werden. Als beste Bedingungen stellte sich die Reaktion in THF/Wasser (Verhältnis 4:1) mit 6 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 12 mol% XPhos als Katalysatorsystem heraus. Die Reaktion wurde in der Mikrowelle durchgeführt, wodurch die Reaktionszeit von bis zu drei Tagen auf 3 h reduziert werden konnte.

3.3 Anwendung von C-S-Kupplungen zur Synthese von Thienoacenen

3.3.1 Vorarbeiten

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für die in dieser Arbeit untersuchte Palladium-katalysierte C-S Kreuzkupplung ist die Synthese von Thienoacenen. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Synthese von Dithienothiophen (DTT) Derivaten, da diese einen großen Anwendungsbereich in organisch elektronischen Bauteilen wie OLEDs, OFETs oder Solarzellen besitzen.^[89] Für die Synthese dieser Strukturen sowie größerer Thienoacene sind zum einen oxidative Kupplungen und zum anderen C-S-Kupplungen notwendig. In vorherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe PARADIES wurde zunächst an einer Synthesestrategie zur Herstellung von DTT gearbeitet (Schema 38).^[67]



Schema 38: Synthesestrategien zur Herstellung von DTT, bearbeitet übernommen von OECHSLE und PARADIES^[67]

Hierbei wurde untersucht, welchen Einfluss die Reihenfolge der beiden Kupplungsreaktionen auf die Gesamtausbeute hat. Es wurde herausgefunden, dass beide Pfade zum gewünschten Produkt führen, aber der zweite Pfad (Schema 38, unten) zumindest in den untersuchten Beispielen eine bessere Ausbeute liefert. Da durch diese Methode allerdings nur interne Thiophenringe gebildet werden können, wurde im Anschluss noch die Synthese von peripheren Thiophenringen genauer betrachtet. Die Thiophenringe wurden dabei durch eine gleichzeitige C-S-Kupplung mit 5-*endo*-dig-Zyklisierung mithilfe einer Halogen- und einer Acetylenfunktion gebildet. Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen insbesondere hinsichtlich des Lösungsmittels, der Konzentration und des Katalysatorsystems aus Palladiumvorstufe und Ligand optimiert. Durch diese Synthesen konnten komplizierte Strukturen in nur wenigen Schritten aufgebaut werden, unter anderem die Thienoacenstrukturen **87** und **88** (Abbildung 30).

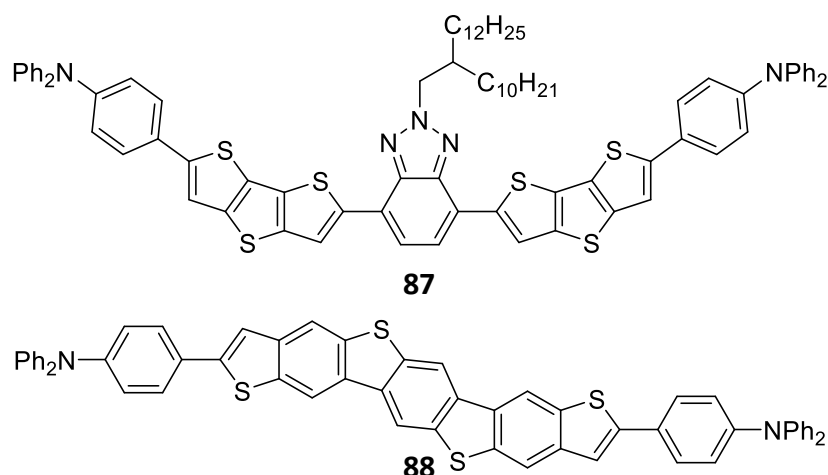


Abbildung 30: Zwei Beispiele aus den Arbeiten von OECHSLE und PARADIES für die Synthese komplizierter Thienoacenstrukturen^[68,69]

Im oberen Beispiel konnte das Molekül **87** in nur vier Syntheseschritten hergestellt werden. Für die untere Struktur **88** wurden im letzten Schritt gleichzeitig acht neue C-S-Bindungen geknüpft. Nachfolgend wurden verschiedene Thienoacene mit quinoiden Strukturen synthetisiert. Dabei sollte der Einfluss der Anzahl der anellierten Thiophenringe und die Kombination der Thiophenringe mit Benzolringen untersucht werden. Es wurden bereits einige Strukturen mit unterschiedlichen Thioacenkernen von PENG HOU hergestellt (Abbildung 31).^[90]

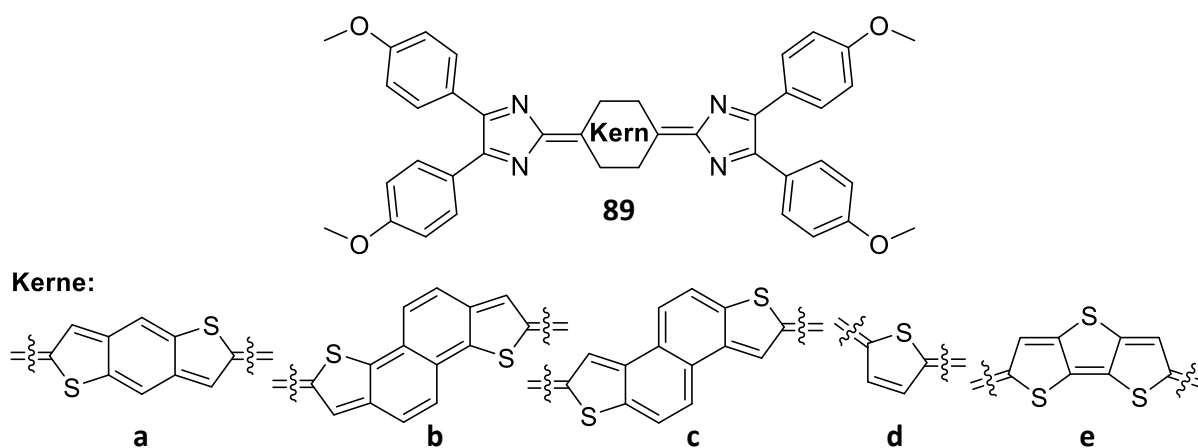
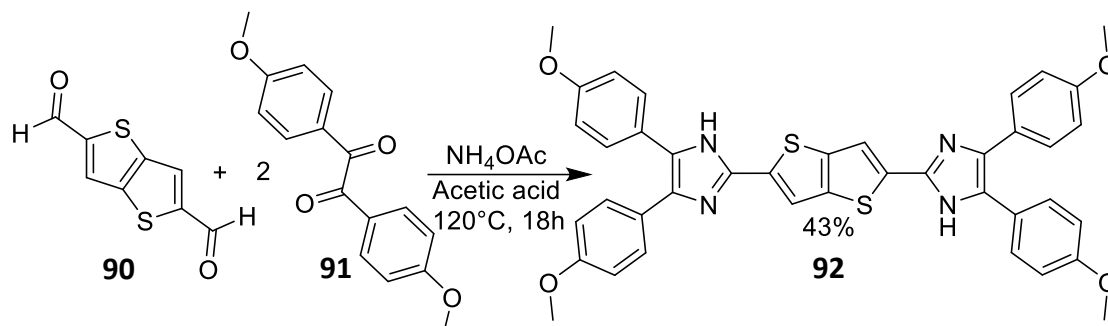


Abbildung 31: Bereits hergestellte quinoide Thioacene^[90]

Aufbauend auf den Strukturen **89d** und **e** sollten in dieser Arbeit die beiden Quinoide mit zwei bzw. vier anellierten Thiophenringen synthetisiert werden. Dadurch sollte eine homologe Reihe aufgebaut werden, um den Einfluss der Kerneinheit auf die Eigenschaften der Thienoacene zu untersuchen. Hierzu mussten die Imidazole hergestellt werden und auch die zuvor entwickelte C-S-Kupplung mit 5-*endo*-dig-Zyklisierung konnte angewendet werden. Im Folgenden werden zunächst die Synthesen und anschließend die Charakterisierung dieser Moleküle diskutiert.

3.3.2 Synthese der Thienoacene

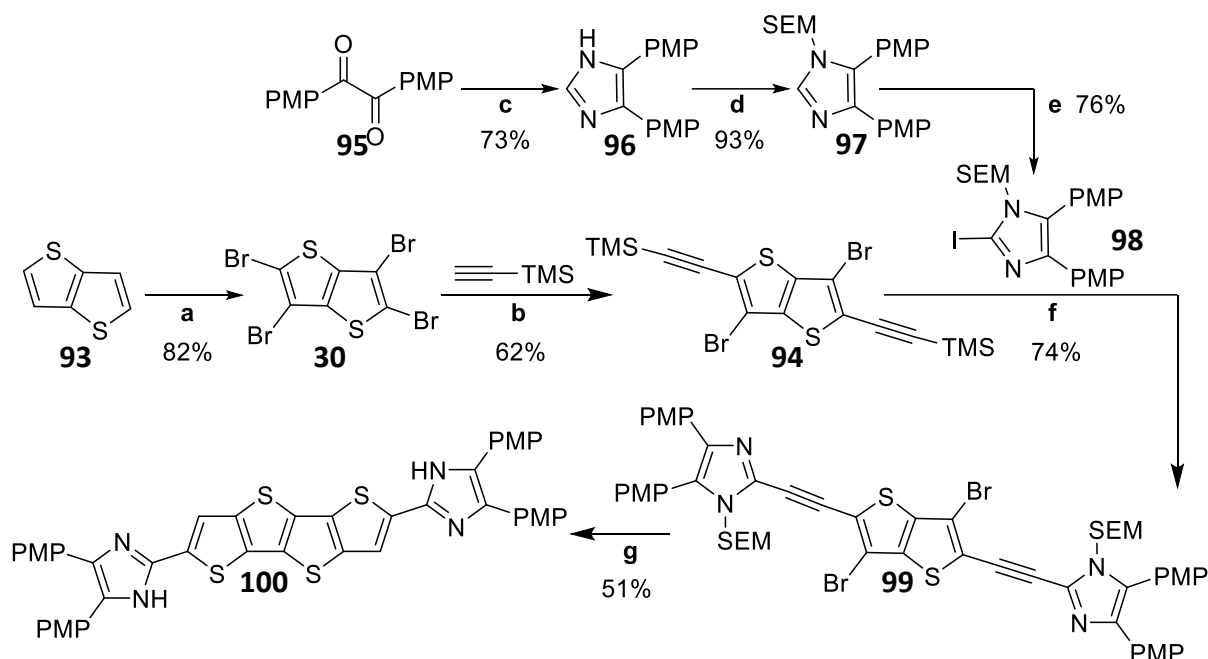
Die Synthese der Quinoidvorstufe mit dem zweifach anellierten Thiophenkern erfolgte in einer einstufigen Synthese nach der Methode, die von NAKAMURA *et al.* beschrieben wurde (Schema 39).^[91] Mechanistisch verläuft sie dabei nach der DEBUS-RADZISZEWSKI-Imidazolsynthese.^[92]



Schema 39: Reaktionsbedingungen zur Synthese des Thienoacens **92**

Das Ammoniumacetat dient dabei als Ammoniakquelle. Das *p*-Anisil **91** wird zunächst unter zweifacher Wasserabspaltung zum Diimin umgesetzt, das anschließend unter weiterer Wasserabspaltung mit dem Dialdehyd **90** zum gewünschten Imidazol reagiert. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Produktes stellte die Aufarbeitung ein Problem dar. Nach der Addition von Eiswasser und dem Neutralisieren mit NaOH konnte der ausgefallene Feststoff abfiltriert werden. Da aufgrund der geringen Löslichkeit kein passendes Lösemittel für eine Umkristallisation gefunden werden konnte, wurde das Rohprodukt mit heißem DCM gewaschen. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnte die Zielstruktur bestätigt werden. Die Ausbeute von 43 % könnte durch die Verwendung von weniger DCM zum Waschen des Rohproduktes noch erhöht werden.

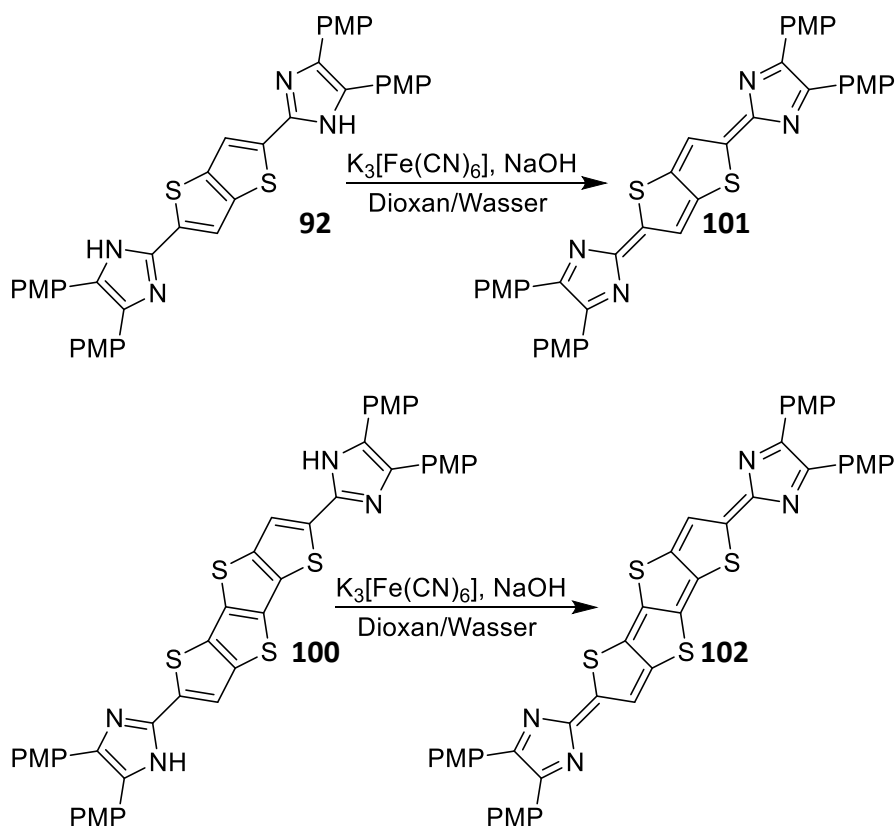
Für die Synthese des Thienoacens **100** mit vier anellierten Thiophenringen im Kern waren deutlich mehr Reaktionsschritte notwendig (Schema 40).



Schema 40: Syntheseroute zur Herstellung von Thienoacen **100** (TMS = Trimethylsilyl, SEM = 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl, PMP = *p*-Methoxyphenyl); Reaktionsbedingungen: ^a Br₂, CHCl₃, 40-60 °C, 18 h; ^b CuI, Pd(PPh₃)₄, NEt₃, THF, 40 °C, 18 h; ^c 1) Formamid, 150 °C, 6 h; 2) NH₄OAc, EtOH, 80 °C, 6 h; ^d NaH, SEM-Cl, THF, -10 °C-RT, 18 h; ^e *n*-BuLi, I₂, THF, -78 °C-RT, 18 h; ^f KF, CuI, Pd(PPh₃)₄, NEt₃, THF, 40 °C, 18 h; ^g 1) K₃PO₄, Pd(dba)₂, DiPPF, KSAc, Toluol/Aceton 5:1, 130 °C, 18 h; 2) THF, konz. HCl, 70 °C, 4 h

Hierzu wurde zunächst das perbromierte Thienothiophen **30** synthetisiert, indem Thienothiophen (**93**) mit Brom am Rückfluss gekocht wurde. Das Produkt konnte in 82 % Ausbeute erhalten werden. Es konnte aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit über ¹H-NMR-Spektroskopie nur ausgeschlossen werden, dass sich irgendwelche protonenhaltigen Verunreinigungen im Produkt befinden. Im nächsten Schritt folgte eine zweifache SONOGASHIRA-Kupplung mit Trimethylsilyl (TMS) geschützten Acetylen. Das deutlich besser lösliche Bisalkin **94** konnte in 62 % Ausbeute hergestellt werden. Das anschließend eingesetzte Imidazol **98** musste zunächst erst synthetisiert werden. Dazu wurde *p*-Anisil (**95**) bei 150 °C mit Formamid und Ammoniumacetat umgesetzt und das Imidazol **96** wurde in einer Ausbeute von 73 % erhalten. Danach erfolgte erst die Einführung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl (SEM)-Schutzgruppe in einer exzellenten Ausbeute von 93 %, indem SEM-Cl zusammen mit Natriumhydrid und dem Imidazol umgesetzt wurde. Anschließend wurde eine Iodierung mit elementarem Iod und *n*-BuLi durchgeführt und das Imidazol **98** wurde in einer Ausbeute von 76 % erhalten. Im Syntheseverlauf konnte dieses nun in einer weiteren SONOGASHIRA-Kupplung mit dem Bisalkin **94** umgesetzt werden. Hierbei wird das Alkin *in situ* mit Kaliumfluorid als

Fluoridquelle entschützt und kann anschließend direkt in der Kreuzkupplung abreagieren, sodass das gekuppelte Produkt **99** in einer Ausbeute von 74 % erhalten wurde. Im folgenden Schritt wurden durch die in der Arbeitsgruppe entwickelte simultane C-S-Kupplung mit 5-*endo*-dig-Zyklisierung die letzten beiden Thiophenringe aufgebaut. Dazu wurde Kaliumthioacetat als H₂S Surrogat eingesetzt. Eine Aufreinigung per Säulenchromatographie war nicht möglich, sodass das Rohprodukt nach der Zyklisierung durch den Einsatz von THF und Salzsäure zum freien Amin **100** entschützt wurde. Der ausfallende rote Feststoff konnte durch Zentrifugieren bzw. Abfiltrieren und Waschen mit Wasser und DCM in einer Ausbeute von 51 % isoliert werden. Eine vollständige Analytik war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich, allerdings konnte die Molekülmasse per ESI-MS bestätigt werden und auch die Integrale und Resonanzen aus dem ¹H-NMR-Spektrum bei 7.50 ppm, 7.45 ppm, 7.05 ppm und 3.80 ppm passten zu den erwarteten vom Produkt. Die synthetisierten Thienoacene **92** und **100** wurden im letzten Schritt zu **101** und **102** oxidiert. Dabei wurde Kaliumhexacyanoferrat unter basischen Bedingungen als mildes Oxidationsmittel und ein Lösungsmittelgemisch aus Dioxan und Wasser verwendet (Schema 41).



Schema 41: Reaktionsgleichung zur Oxidation der zuvor hergestellten Thienoacene **92** und **100**

Die Aminfunktionen werden durch das Natriumhydroxid deprotoniert und ein Elektron wird an das Kaliumhexacyanoferrat übertragen. Die Herausforderung bei der Reaktion war, die

sehr schlecht löslichen Thienoacene möglichst fein in Dioxan zu suspendieren. Da eine spätere Auftrennung von Edukt und Produkt aufgrund der Ähnlichkeit und der ebenfalls schlechten Löslichkeit des Produktes nicht möglich ist, musste eine vollständige Oxidation erreicht werden. Dies wurde über eine Behandlung der Suspension in einem Ultraschallbad versucht. Es konnten Ausbeuten von 81 % (**101**) bzw. 72 % (**102**) erreicht werden. Die NMR-Analytik war aufgrund der schlechten Löslichkeit und des paramagnetischen Charakters des Produktes erschwert. Auffällig sind für das Quinoid **101** dabei die breiten Resonanzen im aromatischen Bereich, insbesondere die Resonanz bei 8.40 ppm, welche den beiden Wasserstoffatomen am Thienothiophenkern zugeordnet werden kann. Außerdem werden die Resonanzen der außenliegenden Phenylringe bei 7.76 bzw. 6.94 ppm und die Resonanz der Methoxygruppen bei 3.88 ppm beobachtet (Abbildung 32).

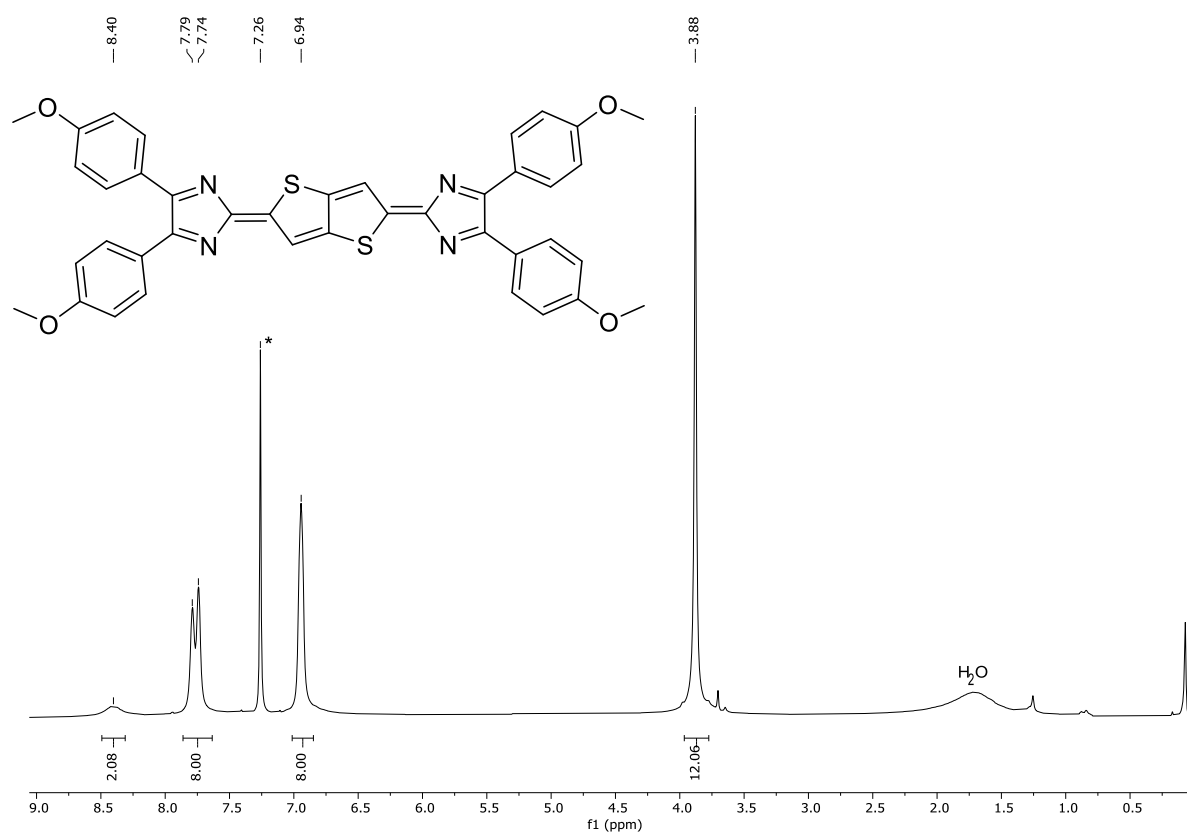


Abbildung 32: ¹H-NMR-Spektrum vom Quinoid **101** (* Restprotonensignal von CHCl₃)

Für das andere Quinoid **102** war eine Analyse mit NMR-Spektroskopie nicht möglich, da die Löslichkeit zu gering war. Hierbei erfolgte die Bestätigung der erfolgreichen Synthese nur über ESI-Massenspektrometrie. Zusätzlich konnte bei beiden Quinoiden in den UV/VIS-Spektren anhand der spezifischen Banden der Thienoacenvorstufen und der oxidierten Spezies einfach erkannt werden, ob das Produkt noch mit nicht oxidierten Vorstufe verunreinigt ist, was im folgenden Kapitel diskutiert wird.

3.3.3 Charakterisierung der Thienoacene und Quinoide

Für die Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften wurden UV-VIS- bzw. Fluoreszenzspektren und Cyclovoltagramme der Thienoacene **92** und **100** und der Quinoide **101** und **102** aufgenommen. Die schlechte Löslichkeit der Substanzen beeinflusst die aufgenommenen Spektren (Abbildung 33) nicht, da Lösungen mit einer Konzentration von etwa 10 μM in DCM angesetzt wurden.

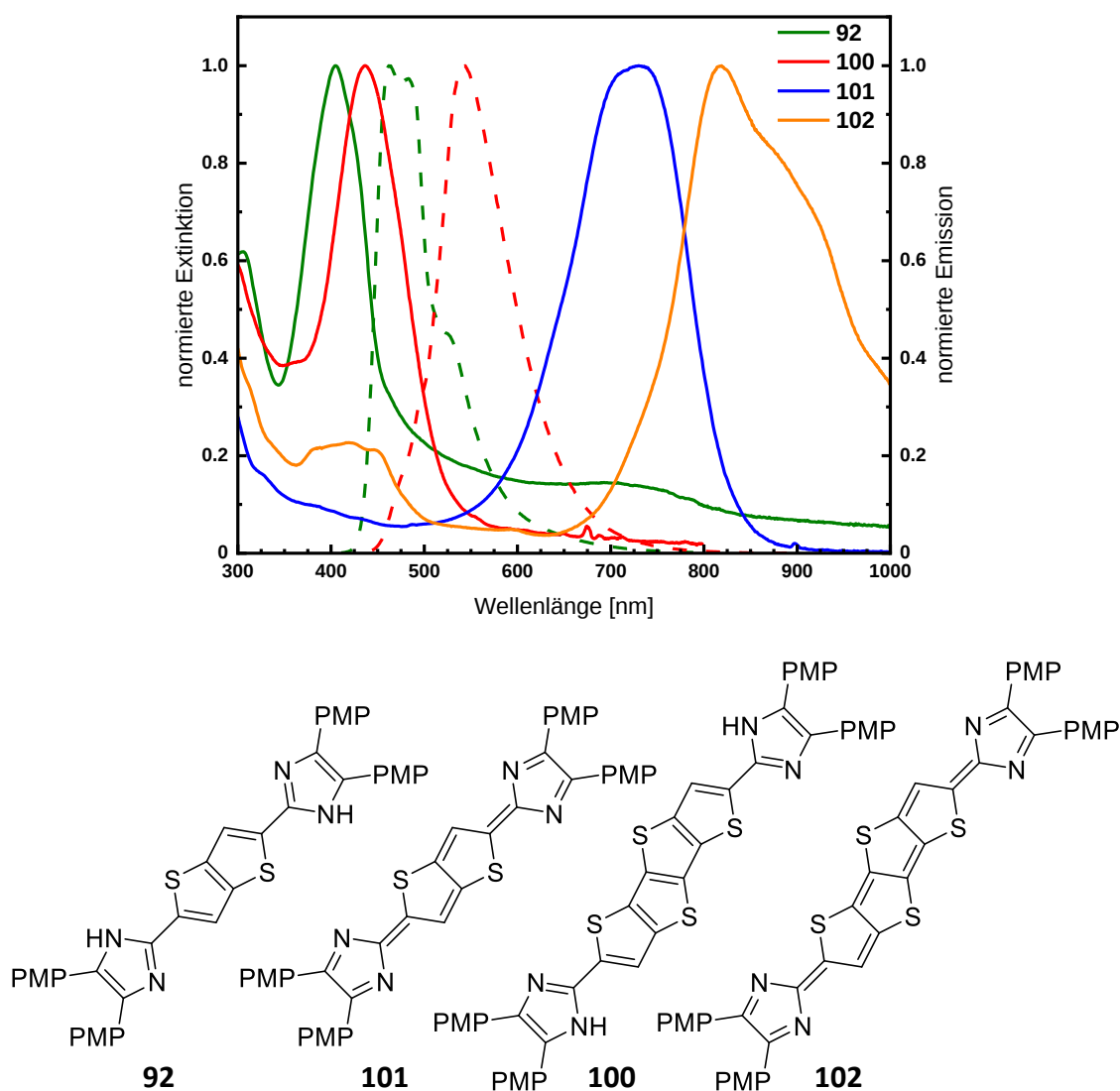


Abbildung 33: UV-VIS-Spektren (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) der synthetisierten Strukturen **92**, **101**, **100** und **102**

Werden zunächst die Thienoacene **92** und **100** (Abbildung 33, grün und rot) mit den jeweiligen oxidierten Spezies **101** und **102** (Abbildung 33, blau und orange) verglichen, fällt auf, dass die Quinoide stark bathochrom verschoben sind. Dies konnte schon anhand der farblich deutlich unterschiedlichen Feststoffe gesehen werden. Die Thienoacene sind orange-rot, wohingegen die Quinoide sehr dunkel-grün sind. Aufgrund des größeren π -Systems wird eine leichte Blauverschiebung des Tetrathienoacens **100** im Vergleich zum Thienoacen **92** beobachtet.

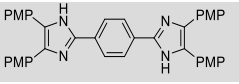
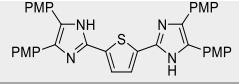
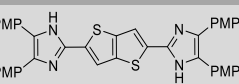
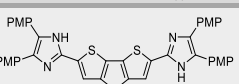
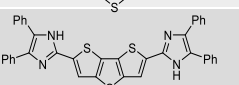
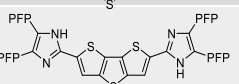
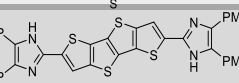
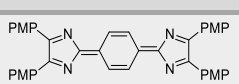
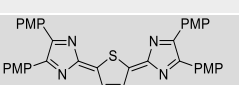
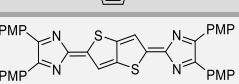
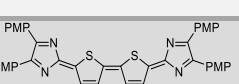
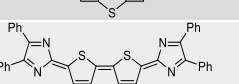
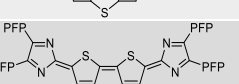
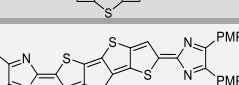
Analog verhält es sich bei den oxidierten Spezies **101** und **102**. Durch die Oxidation verändert sich die elektronische Struktur signifikant, weshalb die Fluoreszenz verloren geht und somit nur von den Thienoacenen Fluoreszenzspektren aufgenommen werden konnten. Der Stokes-Shift der Emission liegt im Wellenlängenbereich von 80-100 nm, was darauf schließen lässt, dass der strukturelle Unterschied des Grundzustandes und des angeregten Zustandes nicht so groß ist.

Im Folgenden wurde mithilfe der UV-VIS-Spektren nach Gleichung (2) der HOMO-LUMO Abstand berechnet (ΔE_{opt}). Dafür wurde die *Onset*-Wellenlänge (λ_{ons}) der energieniedrigsten Maxima verwendet. Sie beschreibt dabei die Wellenlänge, bei der die Absorbanz im hohen Wellenlängenbereich zu steigen beginnt. Da die *Onset*-Wellenlänge des Spektrums des oxidierten Tetrathienoacens **102** außerhalb des Messbereiches lag, wurde mithilfe einer angelegten Tangente die Wellenlänge extrapoliert.

$$\Delta E_{opt} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{ons}} \quad (2)$$

Es wurden die selbst synthetisierten Moleküle (blaue Zeilen) mit weiteren ähnlichen Verbindungen, die bereits zuvor in der Arbeitsgruppe hergestellt wurden, verglichen (Tabelle 9). Es ist zunächst ersichtlich, dass der HOMO-LUMO-Abstand der oxidierten Spezies (Tabelle 9, Einträge 8-14) in jedem Fall geringer ist als der der zugehörigen Thienoacene (Tabelle 9, Einträge 1-7). Beim molaren Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon$ wurde hingegen beobachtet, dass dieser für die Quinoide etwas größer ist als für die Thienoacene. Es fällt außerdem auf, dass die Energiedifferenz ΔE_{opt} tendenziell mit steigender Anzahl an Thiophenringen im Kern abnimmt. Die Verschiebung der Emission in der Fluoreszenzspektroskopie befindet sich bei allen Acenverbindungen zwischen 60 und 100 nm. Es wurden zusätzlich drei verschiedene DTT-Derivate miteinander verglichen (Tabelle 9, Einträge 4-6). Dabei wurden die Phenylsubstituenten außen am Imidazolrest variiert mit einer elektronenschiebenden Gruppe (p-OMe-C₆H₄), einer neutralen Gruppe (C₆H₅) und einer elektronenziehenden Gruppe (p-F-C₆H₄). In dieser Reihenfolge ist eine minimale Blauverschiebung von 402 nm bis zu 391 nm zu erkennen. Ein größerer Unterschied ist bei den oxidierten DTT-Verbindungen zu erkennen (Tabelle 9, Einträge 11-13). Die Phenyl- und p-Fluorphenyl-Derivate weisen bis auf den Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon = 4,77$ für Ph und $\log \epsilon = 4,89$ für PFP) fast identische optische Eigenschaften auf. Im Gegensatz dazu ist das Absorptionsmaximum der PMP-Struktur um 50 nm zu höheren Wellenlängen verschoben.

Tabelle 9: Zusammenfassung aller ermittelten Daten aus den UV-VIS- und Fluoreszenzspektren; Zusätzlich Vergleich mit ähnlichen im Arbeitskreis synthetisierten Acenverbindungen (PFP = *p*-Fluorophenyl).

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [nm]	$\log \epsilon (\lambda_{\max})$ [1/(M·cm)]	$\lambda_{\max\text{-FL}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [nm]	λ_{ons} [nm]	ΔE_{opt} [eV]
1 ^a		373	4,53	450	421	3,0
2 ^a		412	4,42	470	440	2,8
3 ^b		404	4,65	483	492	2,5
4 ^a		402	4,48	484	461	2,7
5 ^a		395	4,66	476	458	2,7
6 ^a		391	4,28	472	453	2,7
7 ^b		436	4,65	544	543	2,3
8 ^a		678	4,95	–	778	1,6
9 ^a		688	4,96	–	780	1,6
10 ^b		737	4,69	–	875	1,4
11 ^a		797	4,99	–	958	1,3
12 ^a		750	4,77	–	904	1,4
13 ^a		749	4,89	–	907	1,4
14 ^b		819	4,84	–	1090	1,1

^aIn dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen; ^bVon PENG HOU in der Arbeitsgruppe synthetisierte Verbindungen

Für die weitere Charakterisierung wurden die synthetisierten Moleküle außerdem mit Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 34). Dazu wurden Lösungen in DCM angesetzt und in einem Aufbau mit einer Platin-Arbeitselektrode, Silberdraht-Referenzelektrode und einem Platindraht als Gegenelektrode gemessen. Als Referenzsubstanz wurde Ferrocen verwendet, dass während der Messung zugegeben wurde. Aus den Halbpotentialen bzw. den *Onset*-Potentialen der Oxidationswellen konnten die HOMO-Energien der jeweiligen Moleküle

abgeschätzt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanzen fallen die Peaks allerdings sehr klein aus.

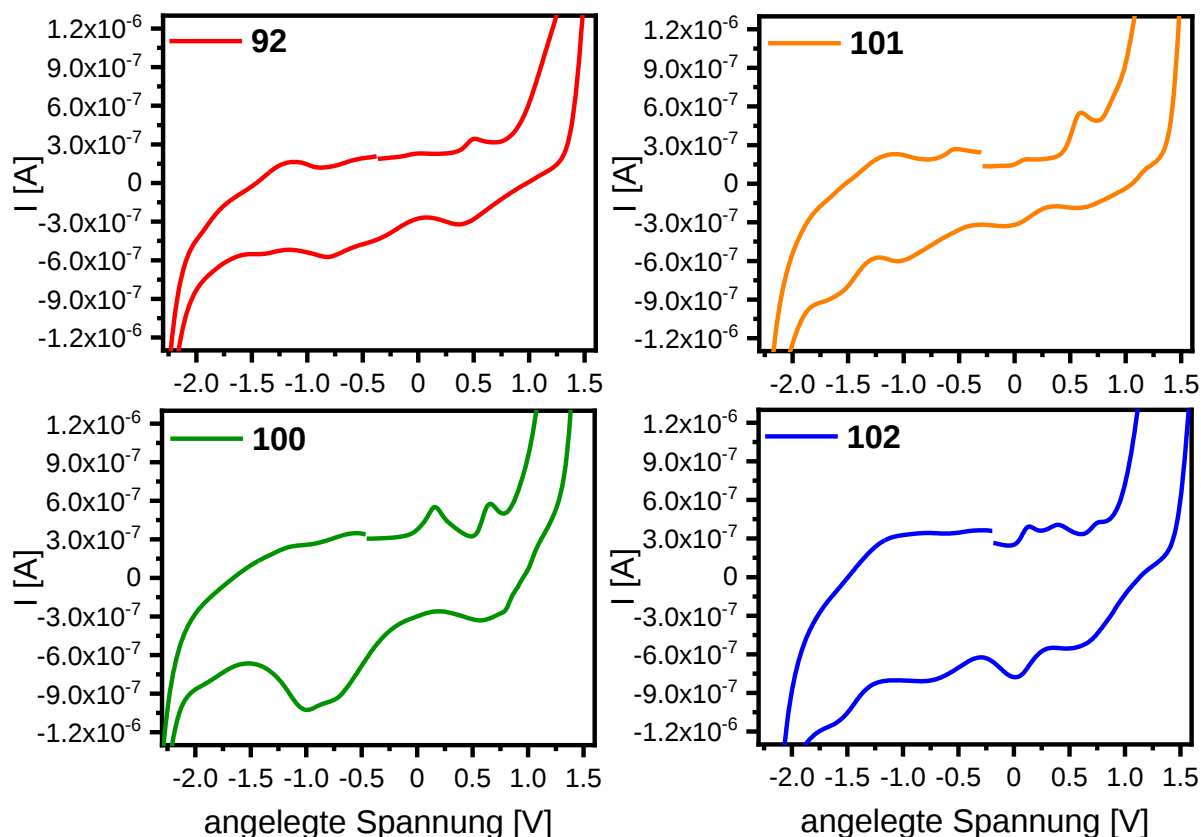


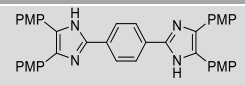
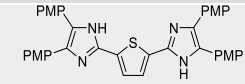
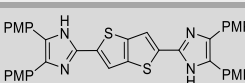
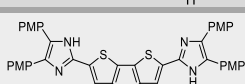
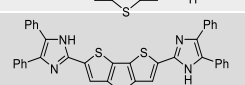
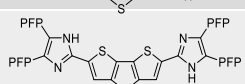
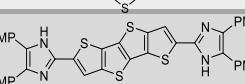
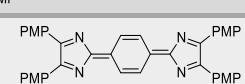
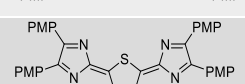
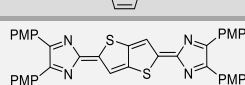
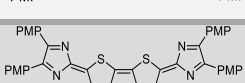
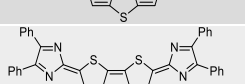
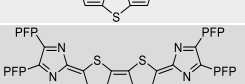
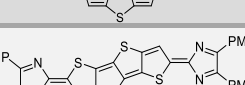
Abbildung 34: Cyclovoltammogramme der synthetisierten Moleküle **92**, **101**, **100** und **102**

Hierbei konnten reversible Redoxpotentiale, aus denen sich die erforderlichen Halbpotentiale ergeben, nur für die Moleküle **92** und **102** ermittelt werden. Für die Substanzen **100** und **101** wurden für die weiteren Berechnungen die *Onset*-Potentiale aus den Cyclovoltammogrammen entnommen. Nach Gleichung (3) wurden die HOMO-Energien (E_{HOMO}) berechnet. Als Referenz dient dabei die HOMO-Energie des Ferrocens ($E_{HOMO, Ferrocen}$) von -5.1 eV. Für U_{ox} wurden die entsprechenden Halb- bzw. *Onset*-Potentiale eingesetzt und die Elementarladung e dient nur zur Umrechnung in eV.

$$E_{HOMO} = E_{HOMO, Ferrocen} - U_{ox} \cdot e \quad (3)$$

Im Vergleich der jeweiligen Thienoacene und ihrer oxidierten Spezies fällt auf, dass sich die HOMO-Energielevel kaum unterscheiden (Tabelle 10). Dadurch, dass sich allerdings die HOMO-LUMO-Bandlücke nach der Oxidation deutlich verringert, sind die LUMO-Energien auch niedriger.

Tabelle 10: Zusammenfassung aller ermittelten Daten aus den Cyclovoltagrammen; Zusätzlich Vergleich mit ähnlichen im Arbeitskreis synthetisierten Acenverbindungen (PFP = *p*-Fluorophenyl)

Eintrag	Verbindung	ΔE_{opt} [eV]	U_{ox} [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
1 ^a		3.0	−0.35	−4.8	−1.8
2 ^a		2.8	0.52	−5.6	−2.8
3 ^b		2.5	0.43	−5.5	−3.0
4 ^a		2.7	0.40	−5.5	−2.8
5 ^a		2.7	0.54	−5.6	−2.9
6 ^a		2.7	0.71	−5.8	−3.1
7 ^b		2.3	0.00	−5.1	−2.8
8 ^a		1.6	−0.44	−4.7	−3.1
9 ^a		1.6	0.66	−5.8	−4.2
10 ^b		1.4	0.40	−5.5	−4.1
11 ^a		1.3	0.25	−5.4	−4.1
12 ^a		1.4	0.47	−5.6	−4.2
13 ^a		1.4	0.61	−5.7	−4.3
14 ^b		1.1	0.07	−5.1	−4.1

^aIn dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen; ^bVon PENG HOU in der Arbeitsgruppe synthetisierte Verbindungen

Werden die synthetisierten Substanzen (Tabelle 10, Einträge 3, 7, 10 und 14) mit den entsprechenden Thienoacen- bzw. Quinoiden mit einem und drei Thiophenringen im Kern verglichen (Tabelle 10, Einträge 2, 4, 9 und 13), ist zu erkennen, dass mit steigender Anzahl an Thiophenringen das Halbpotential kleiner wird und somit auch die HOMO-Energieniveaus. Auf die Energielevel der LUMO hat die Erhöhung des konjugierten Systems kaum einen Einfluss. Bei der Betrachtung des Einflusses der Endgruppen in den drei DTT-Derivaten (Tabelle 10, Einträge 4-6 und 11-13) ist zu sehen, dass je elektronenziehender die Gruppe wird, auch das Halbpotential ansteigt. Somit steigen auch die HOMO-Energien an. Da sich wie zuvor ermittelt

die HOMO-LUMO-Bandlücken nicht unterscheiden, steigen auch die LUMO-Energieniveaus in denselben Energieabständen an. Zuletzt fällt noch auf, dass sich das Halbpotential von der Benzolverbindung sehr drastisch zu den Thiophenverbindungen unterscheidet (Tabelle 10, Einträge 1 und 8). Es liegt 0,87 V unterhalb des Potentials des entsprechenden Thioacens (Tabelle 10, Eintrag 2) und sogar 1,10 V unterhalb der quinoiden Verbindung (Tabelle 10, Eintrag 9). Damit ergibt sich für die HOMO- und LUMO-Level eine Verschiebung in ca. 1 eV höhere Energiebereiche.

Mithilfe von X-Band-EPR-Spektroskopie wurde der diradikale Charakter der Quinoide untersucht, der für ähnliche Verbindungen bereits literaturbekannt ist.^[93] Dabei konnte für das Tetrathiophen-Quinoid **102** ein Anstieg des Signals bei erhöhten Temperaturen erkannt werden (Abbildung 35).

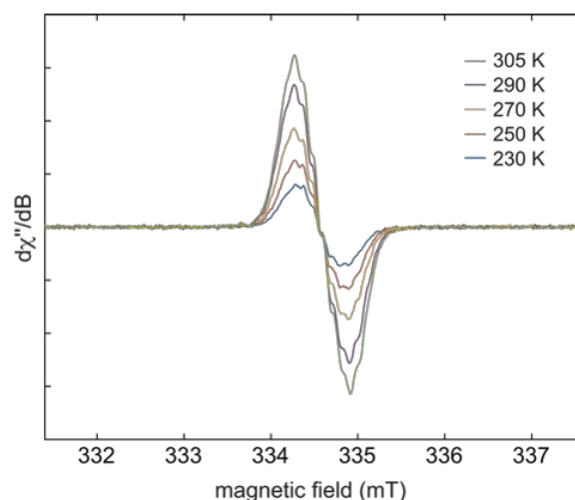


Abbildung 35: Temperaturabhängige X-Band-EPR Spektren von **102** in THF zwischen 230 und 305 K

Der diradikale Zustand des Moleküls ist somit bei höheren Temperaturen ausgeprägter aber auch bei Temperaturen von 230 K immer noch vorhanden. Die Spektren der anderen Quinoide zeigten ähnliche Kurven. Auch DFT-Berechnungen von JAN PARADIES bestätigten dieses Ergebnis. Für alle Verbindungen ist der open-shell-Singulett-Zustand der bevorzugte. Dabei verringert sich die Energie für den Übergang in den Triplett-Zustand mit erhöhter Anzahl an annelierten Thiophenringen im Kern. Auch der Vergleich der berechneten Bindungslängen zeigt einen aufsteigenden diradikalen Charakter für die Verbindungen **92**, **101**, **100** und **102**.

3.3.4 Vergleich mit Benzo- und Naphtodithiophenacenen

Ebenfalls in der Arbeitsgruppe wurden durch PENG HOU Imidazol-substituierte Benzo- und Naphtodithiophene synthetisiert (Abbildung 36).^[90] Die Synthese dieser Acenverbindungen verlief analog zu den in Kapitel 3.3.2 besprochenen Synthesen und wird hier nicht weiter diskutiert.

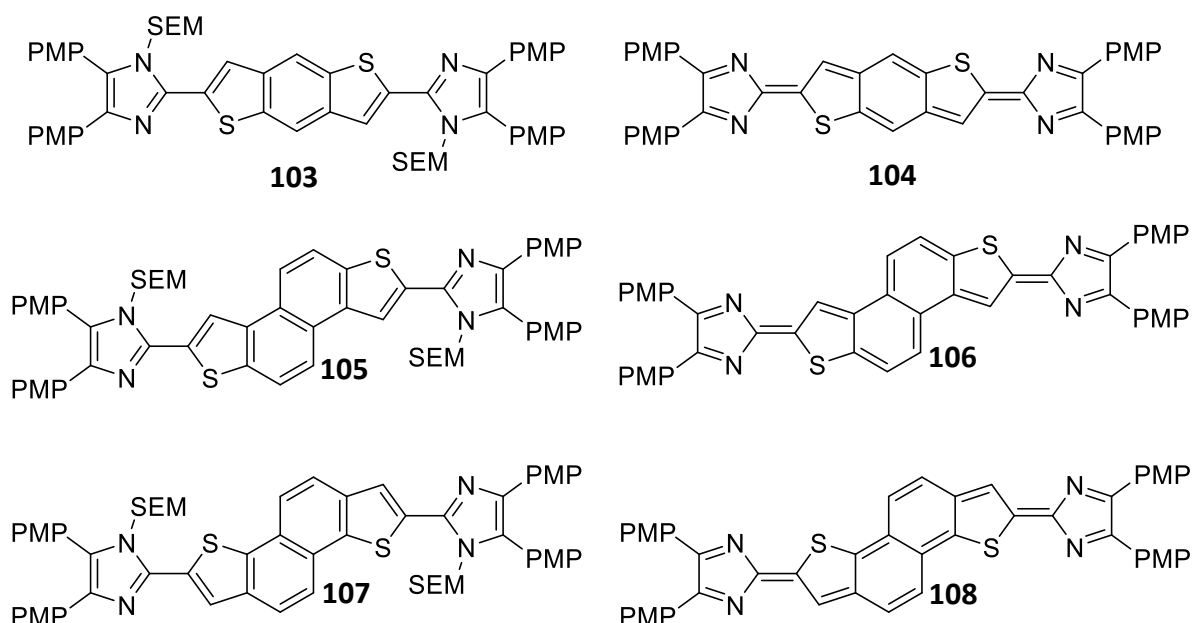


Abbildung 36: Strukturen der von PENG HOU synthetisierten Acenverbindungen^[90]

Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden ebenso UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektren aufgenommen (Abbildung 37). Wie in den Spektren der Thienoacene liegt der Stokes-Shift der Emission für die Acene **103**, **105** und **107** bei ca. 70 nm (Abbildung 37, oben). Des Weiteren können zwischen den einzelnen Verbindungen in den Spektren kaum Unterschiede erkannt werden. Die Extinktionsmaxima liegen zwischen 380 und 389 nm und somit etwas unterhalb der der Thienoacene **92** und **100** mit zweifach bzw. dreifach anellierten Thiophenkernen (404 bzw. 402 nm; vgl. Tabelle 9, Eintrag 3 und 4).

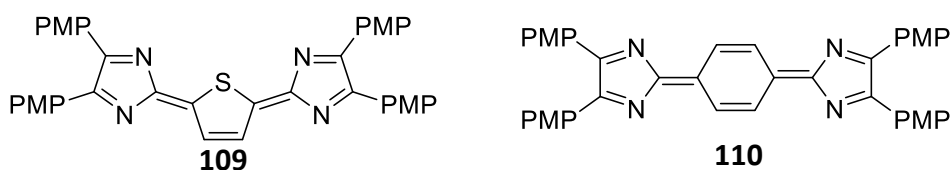
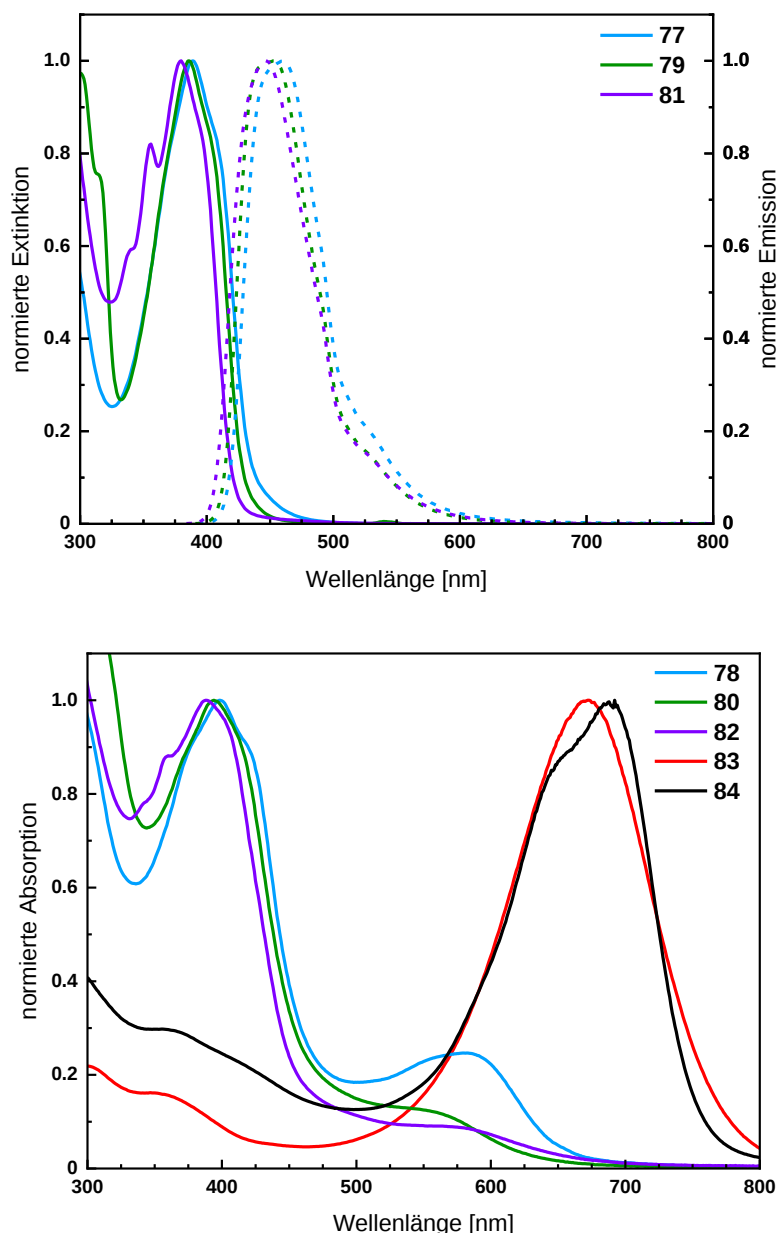


Abbildung 37: UV-VIS-Spektren (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien); oben: Spektren der von PENG HOU synthetisierten Acene; unten: Spektren der oxidierten Quinoide inklusive Vergleich mit den beiden Literaturverbindungen **109** und **110**

Größere Unterschiede treten erst bei den quinoiden Verbindungen **104**, **106** und **108** auf (Abbildung 37, unten). Im Vergleich zu den oxidierten Thienoacenen, die maximale Absorptionen im Bereich von 680 bis 820 nm zeigten (Tabelle 9, Einträge 8-14), liegen diese bei den hier untersuchten Verbindungen zwischen 388 und 398 nm (Tabelle 11, Einträge 4-6). Beim Benzodithiophenderivat **104** ist im Bereich von 590 nm eine weitere Bande zu sehen, die

bei den Derivaten **106** und **108** noch kleiner ausfällt. Der Grund dafür ist, dass die durch Oxidation erhaltenen open-shell-Quinoide Dimere, Oligomere oder Polymere Strukturen bilden und dadurch ihre NIR-Absorptionseigenschaften verlieren.

Tabelle 11: Zusammenfassung aller ermittelten Daten aus den UV-VIS- und Fluoreszenzspektren

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [nm]	$\log \varepsilon (\lambda_{\max})$ [1/(M·cm)]	$\lambda_{\max\text{-FL}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [nm]	λ_{ons} [nm]	ΔE_{opt} [eV]
1	77	389	4,87	461	437	2,8
2	79	386	4,98	453	448	2,8
3	81	380	4,94	447	435	2,9
4	78	398	4,69	-	482	2,6
5	80	394	4,78	-	495	2,5
6	82	388	4,76	-	490	2,5
7	83	688	4,96	-	780	1,6
8	84	678	4,95	–	778	1,6

Das lässt sich auch anhand von EPR-Messungen bestätigen (beispielhaft für Quinoid **104**, Abbildung 38). Das Dublett-Signal repräsentiert eine Diradikalspezies, bei der einzelne Moleküle agglomerieren und ist in der Literatur als „Diradikal Paradox“ bekannt.^[94] Die Spektren der Quinoide **106** und **108** zeigen ein ähnliches Signal.

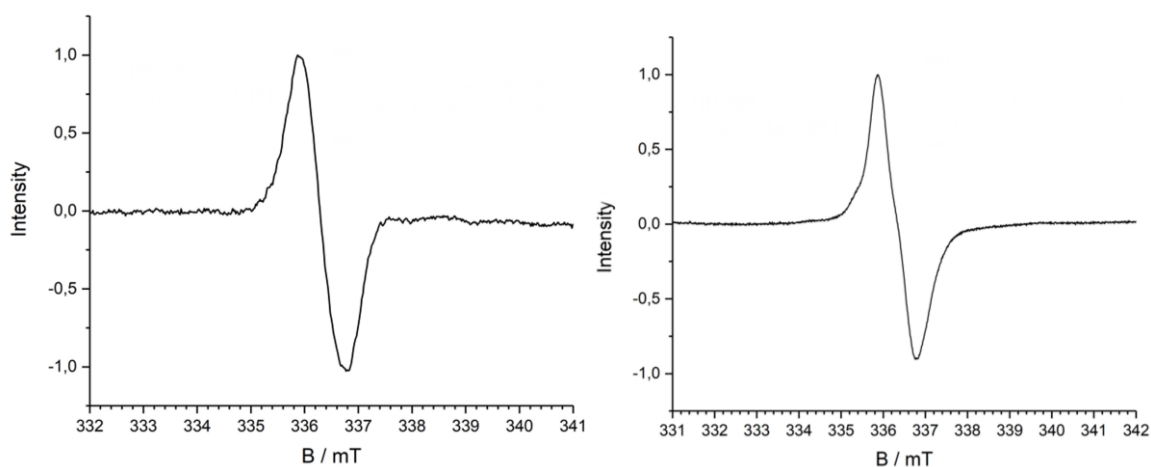
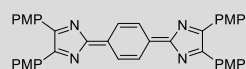
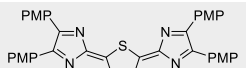
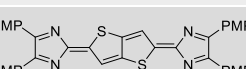
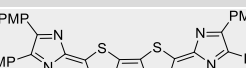
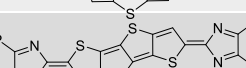
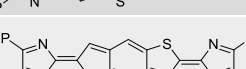
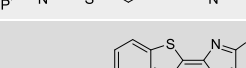
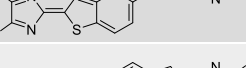


Abbildung 38: X-Band EPR-Spektrum von Struktur **104** in Toluol bei 270 K (links) und bei 90 K (rechts)

Auch diese Quinoide zeigen einen energetisch bevorzugten open-shell-Singulett-Zustand. Die Umwandlungsenergie in den Triplett Zustand ist dabei im Vergleich zu den Thienoverbindungen niedriger (Tabelle 12, vgl. Einträge 2-5 mit Einträge 6-8).

Tabelle 12: Zusammenfassung der berechneten relativen Energien der closed-shell Singulett und open-shell Triplett Zustände im Vergleich zum energetisch günstigsten open-shell Singulett Zustand in kJ/mol

Eintrag	Verbindung	closed-shell Singulett	open-shell Triplett	Diradikal- charakter ^a
1		6,0	26,1	0,41
2		0,1	42,5	0,15
3		1,7	31,3	0,23
4		6,4	20,2	0,53
5		12,7	13,5	0,74
6		15,0	14,1	0,71
7		31,5	6,2	0,79
8		45,9	2,5	0,94

^aErhalten durch „complete active space self-consistent field“-Berechnungen (CASSCF) der LUMO-Besetzungen der open-shell Singulett Geometrien (0 $\triangleq$ Kein Diradikalcharakter; 1 $\triangleq$ 100 % Diradikalcharakter)

Zusätzlich sind die closed-shell-Zustände der Benzo- und Naphtothiophenverbindungen energetisch deutlich ungünstiger. Das unterstreicht den starken Diradikalcharakter dieser Verbindungen, der durch die Berechnung der LUMO-Besetzungen in der open-shell-Singulett-Geometrie bestätigt wurde. Die Thienoverbindungen zeigen zwar mit Erhöhung der Anzahl an Thiophenringen auch einen höheren Diradikalcharakter, allerdings erreicht nur das Tetrathiophenderivat **102** einen ähnlichen Wert von 74 % LUMO-Besetzung im Vergleich zu 71-94 % LUMO-Besetzung der Benzo- und Naphtothiophenderivate. Dieser hohe Radikalcharakter und die niedrigen energetischen Abstände zum open-shell-Triplett-Zustand führen zu sehr reaktiven Spezies, die schnell polymerisieren.

3.3.5 Fazit

In diesem Teil der Arbeit konnten erfolgreich Syntheserouten für zwei Thienoacene und ihre jeweils oxidierten Spezies entwickelt werden (Abbildung 39). Diese ergänzten dabei mit zwei und vier Thiophenringen eine homologe Reihe von Thienoacenen mit unterschiedlich vielen annelierten Thiophenringen im Kern, die im Arbeitskreis bereits synthetisiert wurden.

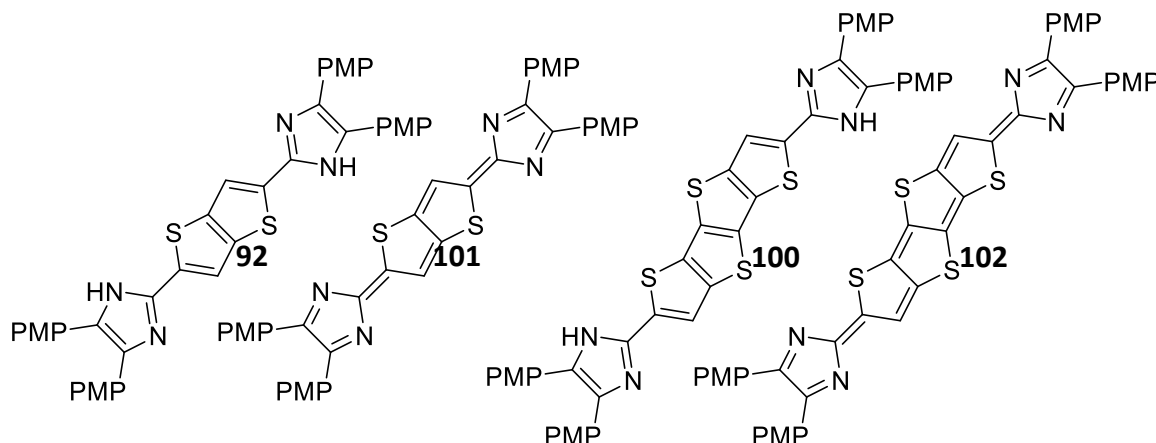


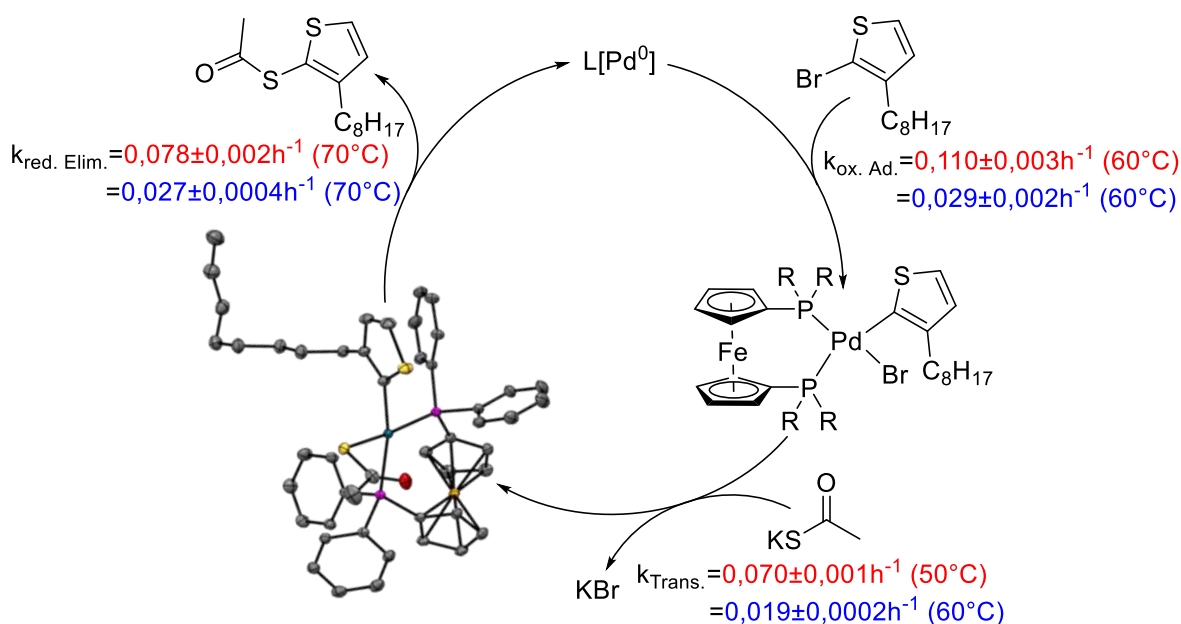
Abbildung 39: Strukturen der synthetisierten Thienoacene und Quinoide

Thienoacen **92** konnte in einem einzelnen Syntheseschritt in einer Ausbeute von 43 % hergestellt werden. Für das Thienoacen **100** waren vier Syntheseschritte notwendig, zusätzlich drei Schritte zur Herstellung einer Vorstufe. Dieses iodierte und geschützte Imidazol **98** konnte dabei in einer Gesamtausbeute von 52 % erhalten werden. Die Gesamtausbeute zur Synthese des Thienoacens **100** lag nach den vier Schritten bei 19 %. Beide erhaltenen Thienoacene wurden im Anschluss in 81 bzw. 72 % Ausbeute zu den entsprechenden Quinoiden oxidiert. Alle Produkte wurden mit UV-VIS-, Fluoreszenzspektroskopie und Cyclovoltammetrie auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht. Dabei konnten für die quinoiden Strukturen starke Nah-Infrarot-Absorptionen von 737 bzw. 819 nm festgestellt werden. Diese Absorptionen passen gut in die homologe Reihe der weiteren Quinoide. Es konnte außerdem festgestellt werden, dass sich durch die Oxidation der HOMO-LUMO-Abstand deutlich verringert. Dabei bleiben die Energieniveaus der HOMO-Energien konstant und die LUMO-Niveaus werden abgesenkt. Je größer der annelierte Thiophenkern ist, desto geringer wird auch das Halbpotential in der Cyclovoltammetrie. Die beobachteten HOMO-LUMO Übergänge konnten durch TDDFT-Berechnungen (**T**ime-**D**ependent **D**ensity **F**unctional **T**heory) von JAN PARADIES bestätigt werden. Zusätzlich konnte durch EPR-Spektroskopie und weiteren Berechnungen der Diradikalcharakter der Verbindungen bestimmt werden. Im Vergleich zu ähnlichen Benzo- und Naphtothiophenderivaten ist dieser etwas weniger ausgeprägt.

4 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von palladiumkatalysierten C-S-Kupplungen und die Anwendung in der Synthese von Thiophen basierten Polysulfiden, sowie in der Synthese von Thienoacenen.

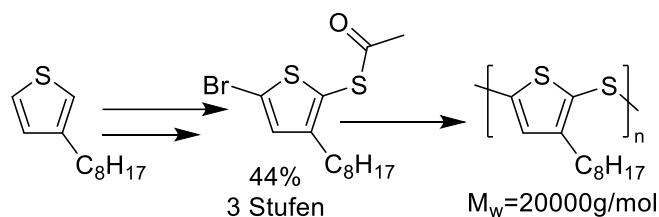
Im ersten Teil der Arbeit wurde dafür die Kupplung von 2-Brom-3-Octylthiophen und Kaliumthioacetat mit 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen (D $\mathbf{i}$ PPF) bzw. 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (DPPF) als Ligand kinetisch untersucht (Schema 42).



Schema 42: Katalysezyklus und Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Untersuchung der C-S-Kupplung von 2-Brom-3-Octylthiophen und Kaliumthioacetat (Werte für DPPF (R = Ph) in rot und D $\mathbf{i}$ PPF (R = i Pr) in blau)

Nach den einzelnen Katalyseschritten wurden alle entstandenen Komplexe in hervorragenden Ausbeuten isoliert. Für beide Reaktionen konnte die reduktive Eliminierung, die erst bei $70^\circ C$ abläuft, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt werden. Zusätzlich ist das DPPF dem D $\mathbf{i}$ PPF in Bezug auf die Geschwindigkeit in allen Schritten überlegen.

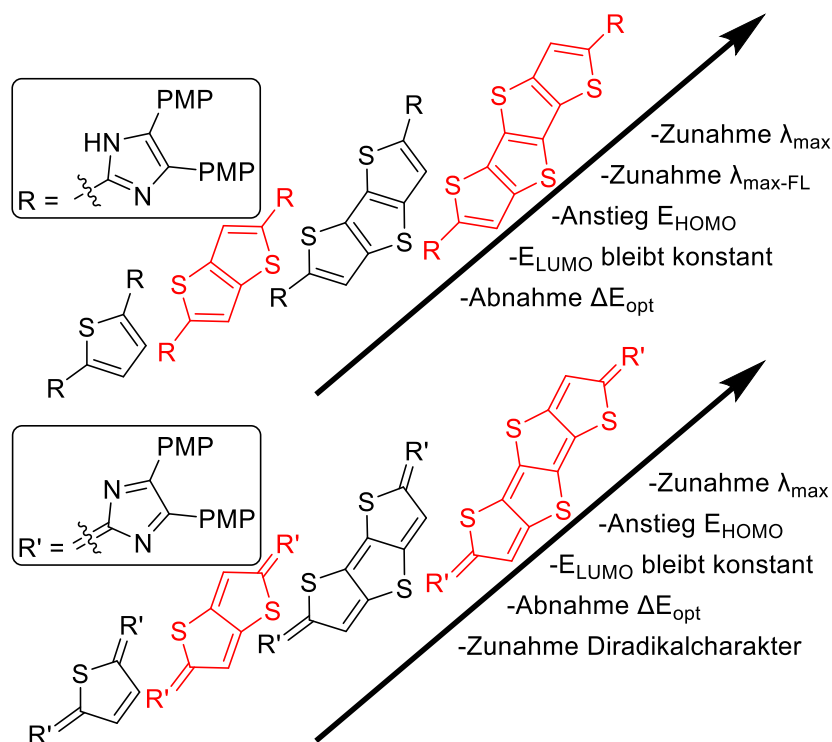
Durch die erste Anwendung der untersuchten Kupplung wurde ein bifunktionelles AB-Monomer über 3 Stufen in einer Gesamtausbeute von 44 % synthetisiert (Schema 43).



Schema 43: Synthese des Polythiophensulfids ausgehend von 3-Octylthiophen

Die Synthese weiterer Thiophenderivate konnte nicht bis zum fertigen Brom-Thioacetat-Monomer durchgeführt werden, da sich die Produkte vor der Isolation zersetzten. Durch die Optimierung der Polymerisation in Schema 43 wurde der Polymerisationsgrad von 7 aus den Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe auf bis zu 88 erhöht. Die Durchführung der Reaktion in der Mikrowelle reduzierte zusätzlich die Reaktionszeit von drei Tagen auf 3 h.

Im letzten Teil wurden zwei neue Thienoacene und ihre oxidierten quinoiden Strukturen synthetisiert und auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht (Schema 44).



Schema 44: Strukturen der untersuchten homologen Reihe an Thioacenen mit unterschiedlich vielen annelierten Thiophenringen (selbst synthetisierte in rot)

Im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen konnte ermittelt werden, dass mit steigender Anzahl an annelierten Ringen das Absorptions- und Emissionsmaximum zunimmt. Die Quinoide zeigen zudem Nah-Infrarot-Absorptionen im Bereich von 688-819 nm und verlieren ihre Fluoreszenz. Mit steigender Größe steigen auch die HOMO-Energien, wohingegen die LUMO-Energien konstant bleiben. Dadurch nimmt folglich auch der HOMO-LUMO-Abstand ab. Mithilfe von EPR-Messungen konnte ein diradikaler Charakter der quinoiden Strukturen nachgewiesen werden. Auch dieser nimmt mit Erhöhung der annelierten Ringe zu. Alle Ergebnisse wurden außerdem anhand von DFT-Berechnungen durch JAN PARADIES bestätigt.

4.1 Ausblick

Durch die in dieser Arbeit vorgestellten kinetischen Ergebnisse der C-S-Kupplung konnte bereits die Polymerisation eines Polythiophensulfids optimiert werden. Da die Synthese weiterer ähnlicher Derivate bisher nicht zum finalen Produkt geführt haben, könnte hier versucht werden die instabilen Substanzen durch die Einführung von Resten zu stabilisieren. Der Hauptgrund der Instabilität sind vermutlich die elektronenschiebenden Reste des 3,4-Ethylenedioxythiophen (EDOT) bzw. Diphenylthiophenamin, die einen sehr elektronenreichen Thiophenkern erzeugen. Dieser ist zwar erwünscht, allerdings könnte der Elektronenüberschuss durch elektronenziehende Reste so weit reduziert werden, dass ein möglichst elektronenreiches aber immer noch stabiles Thiophenmonomer synthetisiert werden kann. Eine weitere Variante wäre die Synthese eines unsubstituierten Polythiophensulfids, das nachträglich noch mit Diphenylamingruppen funktionalisiert wird. In Bezug auf die kinetische Untersuchung der C-S-Kupplung, bei denen sowohl sterische als auch elektronische Effekte für die überlegene Reaktion des DPPF im Vergleich zum DiPPF ausschlaggebend waren, könnten sterische Effekte minimiert werden, indem substituierte DPPF-Derivate untersucht werden. So könnte die Einführung von *para*-CF₃- oder Methoxygruppen an den Phenylringen die elektronischen Eigenschaften am Phosphor stark beeinflussen, ohne den sterischen Anspruch groß zu verändern. Im Hinblick auf die Thienoacene wurden bereits viele Strukturen miteinander verglichen, sodass weitere Vergleiche nicht notwendig sind. Vielmehr könnte hier der Fokus auf interessante Anwendungen gelegt werden. Dazu zählen zum Beispiel die Anwendung in elektronischen Bauteilen wie organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) oder organische Solarzellen. Zusätzlich könnten die quinoiden Diradikalstrukturen als Liganden in Komplexen eingesetzt werden, die einen einfachen Zugang zu freien Elektronen benötigen.

5 Experimental Section

5.1 General Information

5.1.1 Synthesis and Techniques

All preparations involving air and/or moisture sensitive compounds were carried out in oven dried (120 °C) glassware (round-bottom-flask or vial) and were performed under dry and inert Argon (Argon 5.0, WÖHNING) atmosphere with SCHLENK line techniques or in an argon filled glovebox by GLOVEBOX SYSTEMS. Liquids were transferred with a plastic syringe connected to a steel cannula (120 mm, Ø 0.8 mm). The monitoring of the reactions was indicated on thin-layer-chromatography using silica gel on aluminium sheet (MERCK silica gel 60, F₂₅₄). The purifications by flash column chromatography were carried out on silica gel (Si 60) under constant excess pressure of 0.8 bar of nitrogen gas or by using an automated chromatography system by BÜCHI (Pure C-810 Flash). Eluents for flash column chromatography were pre-distilled under reduced pressure with a rotary evaporator (water bath, temperature at 60 °C). The rotary evaporator was also utilized for the removal of solvents and volatiles. For NMR scale experiments Teflon cap sealed J. YOUNG NMR tubes were used.

5.1.2 Reagents and Materials

All commercially available starting materials, reagents and solvents were used as received without further purification unless specially mentioned otherwise. The chemical compounds were purchased from SIGMA ALDRICH, ABCR, TCI CHEMICALS and BLD PHARM. Deuterated solvents were degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles and stored over 3 Å resp. 4 Å molecular sieves. Solvents for the reactions were bought as HPLC-Grade ($\geq 99\%$ purity) from CARL ROTH, dispensed into STRAUS flasks equipped with YOUNG-type Teflon valve stop-cocks and degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles as well. They were also stored over 3 Å resp. 4 Å molecular sieves. Molecular sieves were activated at 300 °C under vacuum and stored under inert atmosphere. The following abbreviations for solvents were used: cyclohexane (CH), ethylacetate (EE), dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF), acetonitrile (MeCN). Solutions of inorganic salts or aqueous soluble substances were used as solution in distilled water as solvent.

5.1.3 Characterization

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

NMR spectra were recorded on a BRUKER Avance 300 (300 MHz), a BRUKER Avance 500 (500 MHz) or a BRUKER Ascend 700 (700 MHz) spectrometer as solution in deuterated solvents. Standard NMR tubes were measured in spinning mode and J. YOUNG NMR tubes in non-spinning mode. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ) referred to the residual proton and carbon signal of CDCl_3 (7.26 ppm for ^1H NMR, 128.06 ppm for ^{13}C NMR), C_6D_6 (7.16 ppm for ^1H NMR, 128.06 ppm for ^{13}C NMR), $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (2.50 ppm for ^1H NMR, 39.52 ppm for ^{13}C NMR). ^{31}P NMR spectra are referenced to H_3PO_4 (85%). The coupling constants (J) are given in absolute values in Hertz (Hz). The description of ^1H NMR signals multiplicity involved are: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, dd = doublet of doublets, etc. Assignment of all signals was done with the use of ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC and DEPT135 spectra. The data are reported as followed: chemical shift, multiplicity, absolute values of coupling constant in Hz, integration, assignment. The following abbreviations were used: CH_3 = primary (RCH_3), CH_2 = secondary (R_2CH_2), CH = tertiary (R_3CH), Cq = quaternary (R_4C), H_{Ar} = aromatic hydrogen, H_{Cp} = cyclopentadiene hydrogen. All measurements were performed at 298 K if not stated otherwise.

Mass spectrometry (MS)

The mass spectrometry was recorded on a THERMO SCIENTIFIC DFS mass-spectrometer (electron ionization, EI) or a WATERS Synapt 2G mass-spectrometer (electrospray ionization, MeCN as solvent, ESI). GC-MS measurements were recorded on a SHIMADZU QP2010SE in ethylacetate. Molecular fragments are observed as mass-to-charge ratio (m/z) and the abbreviation [M] refers to neutral molecule while $[\text{M}^+]$ refers to the molecule-ion.

Size exclusion chromatography (SEC)

The size exclusion chromatography measurements were performed in CHCl_3 using polystyrene standards for calibration. A system operating at $0.75 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ equipped with four consecutive columns (PSS-SDV, $10^6 \text{ \AA}$, $10^5 \text{ \AA}$, $10^3 \text{ \AA}$ and $10^2 \text{ \AA}$) and a Shodex RI 101 refraction index detector was employed.

X-ray single crystal structure analysis

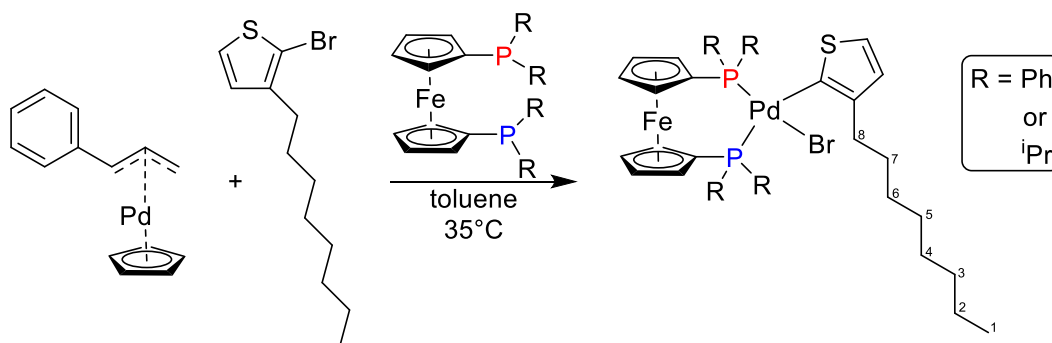
The presented X-ray single crystall data were collected on a BRUKER Venture D8 three-cycle diffractometer equipped with a Mo K_α μ -source ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), an INCOATEC multilayer monochromator and a Photon III area detector at 120 K. Processing of the data was carried

out with the BRUKER APEX III package. The data were integrated with SAINT and afterwards a multi-scan absorption correction was applied using SADABS.^[95] Structure solution was achieved by direct methods in SHELXT^[96] and structure refinement was conducted using full-matrix least squares refinement based on F^2 .

All non-H-atoms were refined anisotropically, while non-methyl H-atoms were refined at calculated positions riding on the carbon atoms with isotropic displacement parameters $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$, $d(\text{C-H}) = 0.95 \text{ \AA}$. Methyl-H-atoms were located from difference Fourier maps and refined with $1.5U_{\text{eq}}$ and $d(\text{C-H}) = 0.98 \text{ \AA}$. All methyl H-atoms were allowed to rotate but not to tip.

5.2 Kinetic investigations

5.2.1 Synthesis of bromo-octylthiophene-phosphinoferrocene complexes (53/54)



(η^5 -2,4-Cyclopentadien-1-yl)-[(1,2,3- η)-1-phenyl-2-propenyl]-palladium (94 mg, 0.33 mmol, 1.0 equiv.), 2-bromo-3-octylthiophene (**49**) (540 mg, 2.00 mmol, 6.0 equiv.) and 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (**7**, DPPF) (181 mg, 0.33 mmol, 1.0 equiv.) or 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocene (**8**, DⁱPPF) (137 mg, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) respectively were dissolved in 10 ml toluene. The mixture was stirred for 2 h at 35 °C. The toluene was removed under reduced pressure until 0.5 ml of reaction mixture was left. A 4 cm pad of silica was prepared and the sample was rinsed through it. Firstly, with cyclohexane to remove the excess of the 2-bromo-3-octylthiophene and then with dichloromethane to rinse the product. The solvents were removed under reduced pressure and the product was obtained as a yellow solid in 88% (**53**: 269 mg, 0.29 mmol) or 89% (**54**: 235 mg, 0.29 mmol) yield respectively.

53:

¹H NMR (700 MHz, 298 K, C₆D₆): δ [ppm] = 8.37 – 8.34 (m, 2H, H_{ArP}); 8.33 – 8.29 (m, 2H, H_{ArP}); 7.93 – 7.86 (m, 2H, H_{ArP}); 7.29 (td, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H, H_{ArP}); 7.22 – 7.17 (m, 4H,

$^1\text{H}_{\text{ArP}}$, 2H_{ArP} und 1H_{thio}); 7.12 – 7.08 (m, 3H, H_{ArP}); 7.02 – 6.99 (m, 1H, H_{ArP}); 6.94 – 6.88 (m, 3H, H_{ArP}); 6.80 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H, H_{ArP}); 6.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, H_{thio}); 4.98 (br, 1H, H_{CpP}); 4.26 (br, 1H, H_{CpP}); 4.09 (m, 1H, H_{CpP}); 3.92 (m, 1H, H_{CpP}); 3.69 (m, 1H, H_{CpP}); 3.67 (m, 1H, H_{CpP}); 3.63 (m, 1H, H_{CpP}); 3.55 (m, 1H, H_{CpP}); 3.00 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 1H, H_{C8}); 2.40 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, H_{C8}); 2.22 – 2.14 (m, 1H, H_{C7}); 1.86 – 1.78 (m, 1H, H_{C7}); 1.67 – 1.57 (m, 2H, H_{C6}); 1.52 – 1.46 (m, 2H, H_{C5}); 1.43 – 1.28 (m, 6H, $\text{H}_{\text{C4,C3,C2}}$); 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H_{C1}).

^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, C_6D_6): δ [ppm] = 142.0 (dd, $J_1 = 4.1$ Hz, $J_2 = 5.1$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{q,thio}}$); 140.2 (dd, $J_1 = 148.3$ Hz, $J_2 = 8.6$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{q,thio}}$); 136.3 (d, $J = 12.6$ Hz, 1C, C_{ArP}); 136.1 (d, $J = 13.9$ Hz, 1C, C_{ArP}); 136.0 (d, $J = 11.1$ Hz, 1C, C_{ArP}); 135.1 (d, $J = 58.4$ Hz, 1C, C_{qArP}); 134.0 (d, $J = 60.2$ Hz, 1C, C_{qArP}); 133.8 (d, $J = 63.4$ Hz, 1C, C_{qArP}); 133.3 (d, $J = 53.7$ Hz, 1C, C_{qArP}); 132.9 (d, $J = 9.7$ Hz, 1C, C_{ArP}); 131.4 (d, $J = 1.8$ Hz, 1C, C_{ArP}); 130.6 (d, $J = 2.0$ Hz, 1C, C_{ArP}); 130.3 (d, $J = 2.0$ Hz, 1C, C_{ArP}); 129.6 (d, $J = 2.1$ Hz, 1C, C_{ArP}); 129.4 – 129.3 (m, 1C, C_{thio}); 129.0 (d, $J = 11.6$ Hz, 1C, C_{thio}); 128.5 – 128.2 (m, 3C, 2C_{ArP} , 1C_{ArP}); 127.4 (d, $J = 10.6$ Hz, 1C, C_{ArP}); 77.7 (d, $J = 18.3$ Hz, 1C, C_{CpP}); 77.6 (dd, $J_1 = 47.4$ Hz, $J_2 = 7.3$ Hz, 1C, C_{qCpP}); 76.6 (dd, $J_1 = 38.6$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 1C, C_{qCpP}); 75.4 (d, $J = 5.3$ Hz, 1C, C_{CpP}); 74.9 (d, $J = 4.4$ Hz, 1C, C_{CpP}); 74.8 (d, $J = 11.5$ Hz, 1C, C_{CpP}); 74.3 (d, $J = 9.0$ Hz, 1C, C_{CpP}); 73.2 (d, $J = 5.3$ Hz, 1C, C_{CpP}); 72.9 (d, $J = 5.5$ Hz, 1C, C_{CpP}); 71.4 (d, $J = 3.9$ Hz, 1C, C_{CpP}); 34.9 (s, 1C, C_8); 32.5 (s, 1C, C_3); 31.5 (s, 1C, C_7); 31.1 (s, 1C, C_6); 30.4 (s, 1C, C_5); 30.2 (s, 1C, C_4); 23.2 (s, 1C, C_2); 14.5 (s, 1C, C_1).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (284 MHz, 298 K, CDCl_3): δ [ppm] = 29.0 (d, $J = 24.4$ Hz, 1P); 10.5 (d, $J = 24.6$ Hz, 1P).

MS (ESI) m/z : calc. for complex without Br $[\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{SFePd}]^+ = 855.1258$, found: 855.1271

54:

^1H NMR (700 MHz, 298 K, C_6D_6): δ [ppm] = 7.58 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, H_{thio}); 7.22 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, H_{thio}); 4.26 – 4.22 (m, 2H, 1H_{CpP} , 1H_{CpP}); 4.05 (m, 1H, H_{CpP}); 4.02 (m, 1H, H_{CpP}); 3.96 (m, 1H, H_{CpP}); 3.92 (m, 1H, H_{CpP}); 3.91 – 3.88 (m, 2H, 1H_{CpP} , 1H_{CpP}); 3.55 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H, H_{C8}); 3.35 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H_{iPrCHP}); 3.12 – 3.06 (m, 1H, H_{C8}); 2.91 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, H_{iPrCHP}); 2.64 (dhept, $^2J_{\text{HP}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, H_{iPrCHP}); 2.44 – 2.36 (m, 1H, H_{C7}); 2.02 – 1.93 (m, 2H, 1H_{C7} , $1\text{H}_{\text{iPrCHP}}$); 1.77 – 1.59 (m, 11H, $6\text{H}_{\text{iPrCH3P}}$, $3\text{H}_{\text{iPrCH3P}}$, 2H_{C6}); 1.57 – 1.51 (m, 2H, H_{C5}); 1.46 – 1.32 (m, 12H, 2H_{C4} , 2H_{C3} , 2H_{C2} , $3\text{H}_{\text{iPrCH3P}}$, $3\text{H}_{\text{iPrCH3P}}$,); 0.97 – 0.89 (m, 6H,

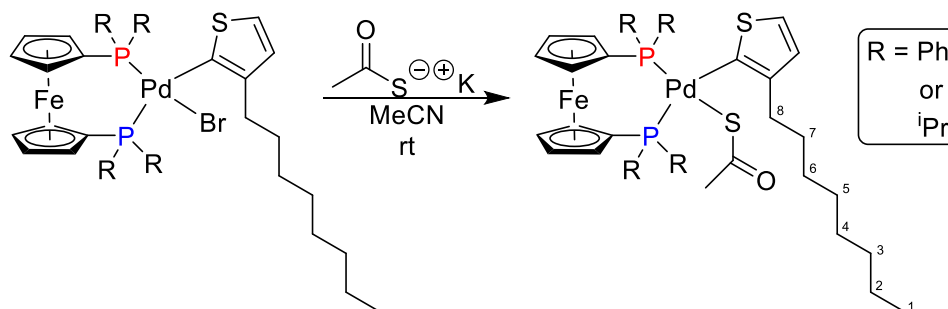
3H_{C1} , $3\text{H}_{\text{iPrCH3P}}$; 0.74 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, $\text{H}_{\text{iPrCH3P}}$); 0.50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{H}_{\text{iPrCH3P}}$).

^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, C_6D_6): δ [ppm] = 145.2 (d, $J = 3.6$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{q,thio}}$); 135.0 (dd, $J_1 = 146.8$ Hz, $J_2 = 12.2$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{q,thio}}$); 129.2 (d, $J = 6.0$ Hz, 1C, C_{thio}); 127.9 (d, $J = 10.8$ Hz, 1C, C_{thio}); 79.2 (dd, $J_1 = 33.3$ Hz, $J_2 = 11.3$ Hz, 1C, C_{qCpP}); 75.6 (dd, $J_1 = 24.0$ Hz, $J_2 = 4.4$ Hz, 1C, C_{qCpP}); 73.9 (d, $J = 11.3$ Hz, 1C, C_{CpP}); 73.7 (d, $J = 3.5$ Hz, 1C, C_{CpP}); 73.6 (d, $J = 9.7$ Hz, 1C, C_{CpP}); 72.9 (s, 1C, C_{CpP}); 72.6 (d, $J = 5.4$ Hz, 1C, C_{CpP}); 72.1 (d, $J = 5.9$ Hz, 1C, C_{CpP}); 70.5 (d, $J = 2.8$ Hz, 1C, C_{CpP}); 70.0 (d, $J = 4.1$ Hz, 1C, C_{CpP}); 36.8 (s, 1C, C_8); 32.5 (s, 1C, C_3); 31.3 (s, 2C, C_7 , C_6); 30.4 (s, 1C, C_5); 30.1 (s, 1C, C_4); 27.5 (d, $J = 23.3$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CHP}}$); 27.3 (d, $J = 29.1$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CHP}}$); 26.6 (d, $J = 27.5$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CHP}}$); 26.6 (d, $J = 20.3$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CHP}}$); 23.2 (s, 1C, C_2); 22.2 (d, $J = 5.1$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CH3P}}$); 21.6 – 21.6 (m, 2C, $2\text{C}_{\text{iPr,CH3P}}$); 21.4 (d, $J = 3.5$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CH3P}}$); 20.8 (d, $J = 3.4$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CH3P}}$); 18.3 (d, $J = 5.1$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CH3P}}$); 18.1 (s, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CH3P}}$); 17.1 (d, $J = 5.1$ Hz, 1C, $\text{C}_{\text{iPr,CH3P}}$); 14.5 (s, 1C, C_1).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (284 MHz, 298 K, CDCl_3): δ [ppm] = 40.8 (d, $J = 17.3$ Hz, 1P); 31.0 (d, $J = 17.3$ Hz, 1P).

MS (ESI) m/z : calc. for complex without Br $[\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{SFePd}]^+ = 719.1884$, found: 719.1896

5.2.2 Synthesis of thioacetate-octylthiophene-phosphinoferrocene complexes (56/57)



53 (150 mg, 0.16 mmol, 1.0 equiv.) or **54** (120 mg, 0.15 mmol, 1.0 equiv.) and the according amount of potassium thioacetate (**6**, KSAc) (10 equiv.) were suspended in 3 ml of acetonitrile and stirred for 3 h at rt. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was suspended in DCM and rinsed through a pad of silica to remove the excess of thioacetate. The DCM was again removed under reduced pressure and the product was obtained as a yellow solid in 89% yield for **56** (133 mg, 0.14 mmol) and **57** (106 mg, 0.13 mmol).

56:

¹H NMR (500 MHz, 303 K, C₆D₆): δ [ppm] = 8.60 – 8.47 (m, 2H, H_{ArP}); 8.32 – 8.25 (m, 2H, H_{ArP}); 7.76 – 7.69 (m, 2H, H_{ArP}); 7.32 – 7.26 (m, 5H, 1H_{thio}, 2H_{ArP}, 2H_{ArP}); 7.24 – 7.19 (m, 1H, H_{ArP}); 7.15 – 7.12 (m, 1H, H_{ArP}); 7.11 – 6.94 (m, 6H, 3H_{ArP}, 3H_{ArP}); 6.89 (td, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 2H, H_{ArP}); 6.79 (dd, ³J_{HH} = 4.8, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, H_{thio}); 5.03 (br, 1H, H_{CpP}); 4.63 (br, 1H, H_{CpP}); 3.96 – 3.94 (m, 1H, H_{CpP}); 3.89 – 3.85 (m, 3H, 2H_{CpP}, 1H_{CpP}); 3.82 – 3.77 (m, 2H, 1H_{CpP}, 1H_{CpP}); 2.76 – 2.68 (m, 1H, H_{C8}); 2.23 – 2.14 (m, 1H, H_{C8}); 1.84 – 1.73 (m, 1H, H_{C7}); 1.80 (s, 3H, H_{thioacetate}); 1.60 – 1.42 (m, 3H, H_{C7,C6}); 1.41 – 1.18 (m, 8H, H_{C5,C4,C3,C2}); 0.89 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, H_{C1}).

¹³C NMR (176 MHz, 298 K, C₆D₆): δ [ppm] = 203.5 (s, 1C, C_{q,thioacetate}); 143.0 (dd, J₁ = 4.1 Hz, J₂ = 4.0 Hz, 1C, C_{q,thio}); 142.7 (dd, J₁ = 143.2 Hz, J₂ = 12.8 Hz, 1C, C_{q,thio}); 137.5 (d, J = 13.8 Hz, 1C, C_{ArP}); 137.3 (d, J = 13.7 Hz, 1C, C_{ArP}); 135.4 (d, J = 41.2 Hz, 1C, C_{qArP}); 135.0 (d, J = 48.8 Hz, 1C, C_{qArP}); 134.9 (d, J = 9.7 Hz, 1C, C_{ArP}); 134.4 (d, J = 40.6 Hz, 1C, C_{qArP}); 132.9 (d, J = 50.9 Hz, 1C, C_{qArP}); 132.7 (d, J = 10.0 Hz, 1C, C_{ArP}); 131.6 (d, J = 2.0 Hz, 1C, C_{ArP}); 131.3 (d, J = 1.7 Hz, 1C, C_{ArP}); 129.4 (d, J = 5.6 Hz, 1C, C_{thio}); 129.2 (d, J = 2.1 Hz, 1C, C_{ArP}); 129.1 (d, J = 10.8 Hz, 1C, C_{thio}); 128.7 (d, J = 11.0 Hz, 1C, C_{ArP}); 128.5 (d, J = 10.0 Hz, 1C, C_{ArP}); 128.4 (br, 1C, 1C_{ArP}); 127.3 (d, J = 9.8 Hz, 1C, C_{ArP}); 126.9 (d, J = 9.4 Hz, 1C, C_{ArP}); 77.3 (d, J = 19.9 Hz, 1C, C_{CpP}); 76.9 (dd, J₁ = 40.5 Hz, J₂ = 7.1 Hz, 1C, C_{qCpP}); 76.5 (d, J = 17.9 Hz, 1C, C_{CpP}); 74.8 (dd, J₁ = 35.3 Hz, J₂ = 3.7 Hz, 1C, C_{qCpP}); 74.5 (br, 1C, C_{CpP}); 74.4 (d, J = 8.0 Hz, 1C, C_{CpP}); 74.0 (d, J = 8.0 Hz, 1C, C_{CpP}); 73.5 (s, 1C, C_{CpP}); 71.8 (d, J = 3.4 Hz, 1C, C_{CpP}); 71.7 (d, J = 4.2 Hz, 1C, C_{CpP}); 34.4 (s, 1C, C₈); 33.4 (d, J = 6.7 Hz, 1H, C_{CH3,Thioacetat}); 32.4 (s, 1C, C₃); 31.7 (s, 1C, C₇); 30.8 (s, 1C, C₆); 30.4 (s, 1C, C₅); 30.0 (s, 1C, C₄); 23.2 (s, 1C, C₂); 14.4 (s, 1C, C₁).

³¹P{H} NMR (284 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 17.5 (d, J = 24.2 Hz, 1P); 15.1 (d, J = 24.4 Hz, 1P).

MS (ESI) *m/z*: calc. for complex without thioacetate [C₄₆H₄₇P₂SFePd]⁺ = 855.1258, found: 855.1268; calc. for complex without octyl-thiophene [C₃₆H₃₁P₂OSFePd]⁺ = 734.9955, found: 734.9969

57:

¹H NMR (700 MHz, 298 K, C₆D₆): δ [ppm] = 7.58 (dd, ³J_{HH} = 4.6 Hz, ⁴J_{HH} = 3.6 Hz, 1H, H_{thio}); 7.22 (dd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, H_{thio}); 4.38 (m, 1H, 1H_{CpP}); 4.20 (m, 1H, H_{CpP}); 4.06 (m, 1H, H_{CpP}); 4.02 (m, 1H, H_{CpP}); 3.98 (m, 1H, H_{CpP}); 3.95 (m, 1H, 1H_{CpP}); 3.92 (m, 2H, 1H_{CpP}, 1H_{CpP});

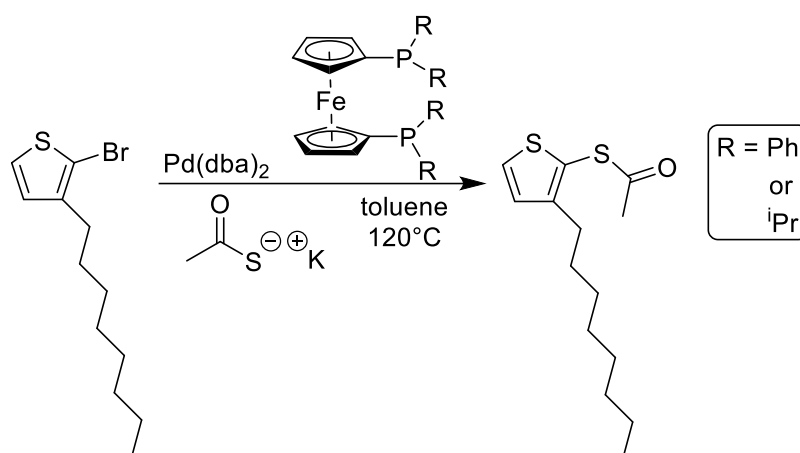
3.36 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1H, H_{C8}); 3.10 – 3.03 (m, 2H, 1H_{C8}, 1H_{iPrCHP}); 2.99 – 2.92 (m, 1H, H_{iPrCHP}); 2.47 (dhept, $^2J_{\text{HP}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, H_{iPrCHP}); 2.30 (s, 3H, H_{thioacetate}); 2.27 – 2.19 (m, 1H, H_{C7}); 2.00 – 1.92 (m, 2H, 1H_{C7}, 1H_{iPrCHP}); 1.97 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 18.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H_{iPrCH3P}); 1.69 – 1.62 (m, 2H, 2H_{C6}); 1.54 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H_{iPrCH3P}); 1.52 – 1.50 (m, 2H, H_{C5}); 1.49 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H_{iPrCH3P}); 1.47 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H_{iPrCH3P}); 1.44 – 1.40 (m, 2H, 2H_{C4}); 1.36 – 1.32 (m, 4H, 2H_{C3}, 2H_{C2}); 1.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 16.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H_{iPrCH3P}); 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, H_{C1}); 0.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H_{iPrCH3P}); 0.73 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, H_{iPrCH3P}); 0.62 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, H_{iPrCH3P}).

¹³C NMR (176 MHz, 298 K, C₆D₆): δ [ppm] = 202.3 (d, $J = 3.9$ Hz, 1C, C_{q,thioacetate}); 144.4 (dd, $J_1 = J_2 = 2.7$ Hz, 1C, C_{q,thio}); 139.3 (dd, $J_1 = 146.2$ Hz, $J_2 = 14.2$ Hz, 1C, C_{q,thio}); 128.5 (d, $J = 6.4$ Hz, 1C, C_{thio}); 127.5 (d, $J = 9.9$ Hz, 1C, C_{thio}); 78.5 (dd, $J_1 = 28.3$ Hz, $J_2 = 9.4$ Hz, 1C, C_{qCpP}); 76.6 (dd, $J_1 = 23.7$ Hz, $J_2 = 5.4$ Hz, 1C, C_{qCpP}); 74.1 (d, $J = 3.7$ Hz, 1C, C_{CpP}); 74.1 (s, 1C, C_{CpP}); 73.0 (d, $J = 2.8$ Hz, 1C, C_{CpP}); 72.9 (s, 1C, C_{CpP}); 72.4 (d, $J = 5.5$ Hz, 1C, C_{CpP}); 71.9 (d, $J = 5.6$ Hz, 1C, C_{CpP}); 70.2 (d, $J = 2.6$ Hz, 1C, C_{CpP}); 69.9 (d, $J = 3.3$ Hz, 1C, C_{CpP}); 36.6 (s, 1C, C₈); 34.9 (d, $J = 6.0$ Hz, 1C, C_{CH3,thioacetate}); 32.5 (s, 1C, C₃); 31.7 (s, 1C, C₇); 31.2 (s, 1C, C₆); 30.4 (s, 1C, C₅); 30.1 (s, 1C, C₄); 26.8 (d, $J = 25.8$ Hz, 1C, C_{iPr,CHP}); 26.4 (d, $J = 20.7$ Hz, 1C, C_{iPr,CHP}); 26.2 (d, $J = 23.6$ Hz, 1C, C_{iPr,CHP}); 25.5 (d, $J = 22.5$ Hz, 1C, C_{iPr,CHP}); 23.2 (s, 1C, C₂); 21.8 (d, $J = 6.5$ Hz, 1C, C_{iPr,CH3P}); 20.9 (d, $J = 3.9$ Hz, 1C, 1C_{iPr,CH3P}); 20.9 (d, $J = 3.9$ Hz, 1C, 1C_{iPr,CH3P}); 20.8 (d, $J = 4.1$ Hz, 1C, C_{iPr,CH3P}); 20.3 (d, $J = 3.0$ Hz, 1C, C_{iPr,CH3P}); 18.1 (s, 1C, C_{iPr,CH3P}); 17.9 (d, $J = 4.4$ Hz, 1C, C_{iPr,CH3P}); 17.3 (d, $J = 5.0$ Hz, 1C, C_{iPr,CH3P}); 14.5 (s, 1C, C₁).

³¹P{¹H} NMR (284 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 34.9 (d, $J = 19.8$ Hz, 1P); 28.7 (d, $J = 20.0$ Hz, 1P).

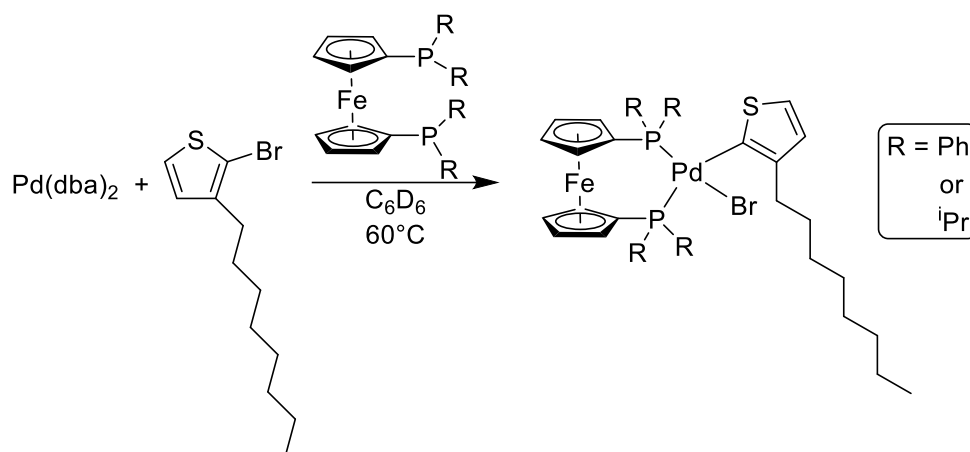
MS (ESI) m/z : calc. for complex without thioacetate [C₃₄H₅₅P₂SFePd]⁺ = 719.1884, found: 719.1876; calc. for complex without octyl-thiophene [C₂₄H₃₉P₂OSFePd]⁺ = 599.0581, found: 599.0594

5.2.3 General procedure of the kinetic investigation of the overall reaction



In an argon filled glovebox a vial was charged with 2-bromo-3-octylthiophene (**49**) (27.5 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (5.8 mg, 0.01 mmol, 0.1 equiv.), the ligand **7** or **8** (0.02 mmol, 0.2 equiv.), potassium thioacetate (**6**) (45.7 mg, 0.4 mmol, 4 equiv.) and 5 ml of toluene. The vial was sealed with a crimp cap and removed from the glovebox. The mixture was heated to 120 °C in an oil bath and cooled down in an ice bath before every measurement. The relative concentration decrease of the educt was determined by GC-MS spectrometry. For every sample 0.5 ml of reaction mixture was diluted with 0.5 ml of a solution of dodecane as internal standard in ethylacetate (31.6 $\mu\text{mol}/\text{ml}$) and 9 ml of ethylacetate. This solution was rinsed through a small pad of silica and diluted 1:1 with ethylacetate again.

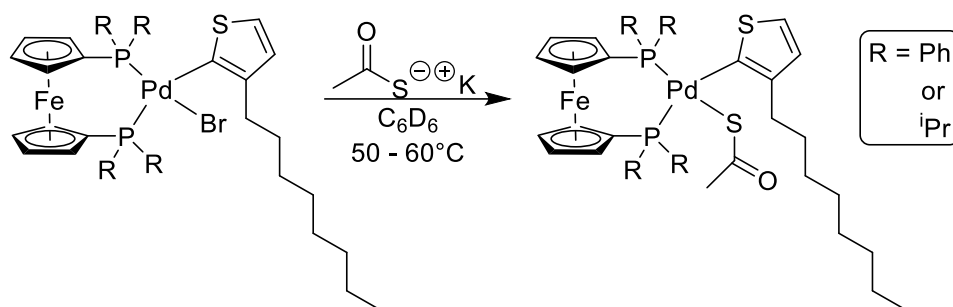
5.2.4 General procedure of the kinetic investigation of the oxidative addition



In an argon filled glovebox the Pd Precursor $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (14 mg, 25 μmol , 1 equiv.), the ligand **7** or **8** (25 μmol , 1 equiv.) and 2-bromo-3-octylthiophene (**49**) (69 mg, 250 μmol , 10 equiv.) were dissolved in 0.7 ml C_6D_6 in a Teflon cap sealed J Young NMR tube. The tube was removed from the glovebox and shaken until everything was dissolved. The mixture was heated to 60 °C inside of the spectrometer and the relative concentration decrease of the instantly formed

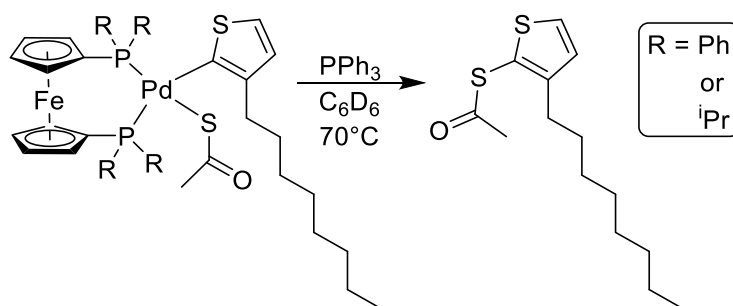
ligand-Pd(0)-species was determined by proton decoupled ^{31}P -NMR spectroscopy. The samples were not removed from the spectrometer during the investigation, so all measurement parameters stayed the same and no internal standard was necessary. The experiment was done in triple determination.

5.2.5 General procedure of the kinetic investigation of the transmetalation



In an argon filled glovebox a Teflon cap sealed J. YOUNG NMR tube was charged with the respective Pd complex (**53** or **54**) (25 μmol , 1 equiv.), potassium thioacetate (**6**) (29 mg, 250 μmol , 10 equiv.) and 0.7 ml of C_6D_6 . The tube was removed from the glovebox and shaken until the Pd-complex was dissolved. The mixture was heated to 50 or 60 $^\circ\text{C}$ respectively inside of the spectrometer and the relative concentration decrease of the halogenated Pd(II)-species was determined by proton decoupled ^{31}P -NMR spectroscopy. The samples were not removed from the spectrometer during the investigation, so all measurement parameters stayed the same and no internal standard was necessary. The experiment was done in triple determination.

5.2.6 General procedure of the kinetic investigation of the reductive elimination

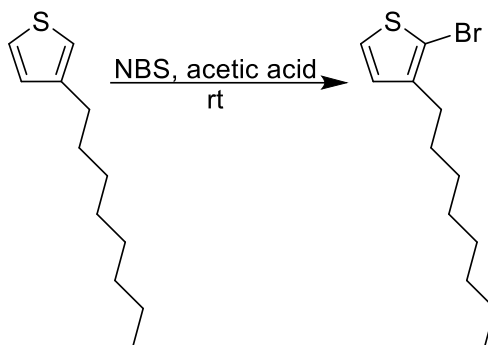


In an argon filled glovebox a Teflon cap sealed J Young NMR tube was charged with the respective Pd complex (**56** or **57**) (25 μmol , 1 equiv.), triphenylphosphine (7 mg, 25 μmol , 1 equiv.), 0.7 ml of C_6D_6 and di-*tert*-butyl-chlorophosphine as an internal standard in a glass capillary. The tube was removed from the glovebox and shaken until everything was dissolved. The mixture was heated to 70 $^\circ\text{C}$ in an oil bath and cooled down in an ice bath before every

measurement. The relative concentration decrease of the Pd(II)-species was determined by proton decoupled ^{31}P -NMR spectroscopy. The experiment was done in triple determination.

5.3 Polymerization of S-(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate

5.3.1 Synthesis of 2-bromo-3-octylthiophene (49)



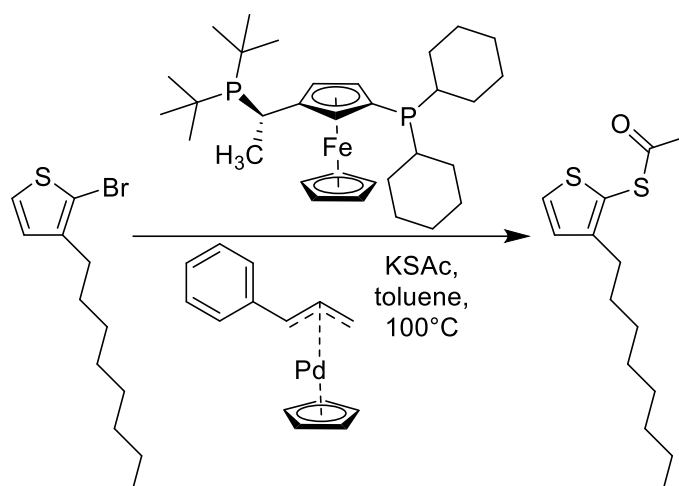
3-octylthiophene (10.2 g, 52 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 25 ml acetic acid and NBS (9.2 g, 52 mmol, 1 equiv.) was added over a period of 3 h at ambient temperature. The mixture was stirred for further 16 h, diluted with around 100 ml water and neutralized with a sodium hydroxide solution. The aqueous layer was extracted with DCM (three times, each with 200 ml), the combined organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated after purification by column chromatography (100% CH). The product was obtained as clear to light yellow liquid in 95 % yield (13.6 g, 49 mmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3): δ [ppm] = 7.18 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.80 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.58 - 2.54 (m, 2H, first CH_2 oct.), 1.58 (m, 2H, second CH_2 oct.), 1.38 – 1.22 (m, 10H, remaining CH_2 oct.), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_3 oct.)

^{13}C NMR (126 MHz, 303 K, CDCl_3): δ [ppm] = 142.2 ($\text{C}_{\text{q,thio}}$), 128.4 ($\text{C}_{\text{H,thio}}$), 125.3 ($\text{C}_{\text{H,Thio}}$), 109.0 ($\text{C}_{\text{q,thio}}$), 32.0 ($\text{C}_{\text{CH}_2,\text{oct}}$), 29.9 ($\text{C}_{\text{CH}_2,\text{oct}}$), 29.6 ($\text{C}_{\text{CH}_2,\text{oct}}$), 29.5 ($\text{C}_{\text{CH}_2,\text{oct}}$), 29.4 (2C, $\text{C}_{\text{CH}_2,\text{oct}}$), 22.8 ($\text{C}_{\text{CH}_2,\text{oct}}$), 14.2 ($\text{C}_{\text{CH}_3,\text{oct}}$)

MS (EI) m/z : calc. [$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BrS}$] = 276.0370, found: 276.0364

5.3.2 Synthesis of S-(3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate (**50**)



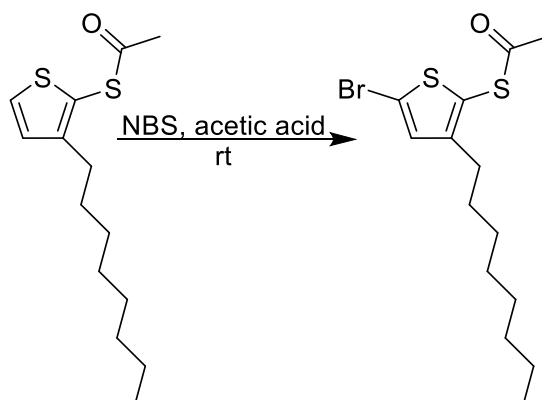
2-bromo-3-octylthiophene (**49**) (600 mg, 2.2 mmol, 1.0 equiv.), (η⁵-2,4-Cyclopentadien-1-yl)-[(1,2,3-η)-1-phenyl-2-propenyl]-palladium (**60**) (44 mg, 0.15 mmol, 7 mol%) the Josiphos-ligand **13** (85 mg, 0.15 mmol, 7 mol%) and potassium thioacetate (**6**) (274 mg, 2.4 mmol, 1.1 equiv.) were charged under an argon atmosphere in the glovebox into a vial. 2.4 ml toluene were added and the vial was sealed. The reaction was stirred at 100 °C overnight and poured into a saturated NH₄Cl solution and extracted with DCM (three times, each with 50 ml). The organic layer was gathered, dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (cyclohexane:ethylacetate 30:1) and obtained as light yellow liquid in 64 % yield (376 mg, 1.4 mmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.02 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.59 – 2.54 (m, 2H, first CH₂ oct.), 2.39 (s, 3H, CH₃ thioacetate), 1.59 – 1.51 (m, 2H, second CH₂ oct.), 1.33 – 1.23 (m, 10H, remaining CH₂ oct.), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃ oct.)

¹³C NMR (126 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 194.6 (C_{q,thioacetate}), 149.8 (C_{q,thio}), 130.3 (C_{thio}), 129.2 (C_{thio}), 119.5 (C_{q,thio}), 32.0 (C_{CH₂,oct}), 30.4 (C_{CH₂,oct}), 29.6 (C_{CH₃,thioacetate}), 29.5 (C_{CH₂,oct}), 29.4 (C_{CH₂,oct}), 29.3 (C_{CH₂,oct}), 29.1 (C_{CH₂,oct}), 22.8 (C_{CH₂,oct}), 14.2 (C_{CH₃,oct})

MS (ESI) *m/z*: calc. [C₁₄H₂₃OS₂]⁺ = 271.1190, found: 271.1195

5.3.3 Synthesis of S-(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate (59)



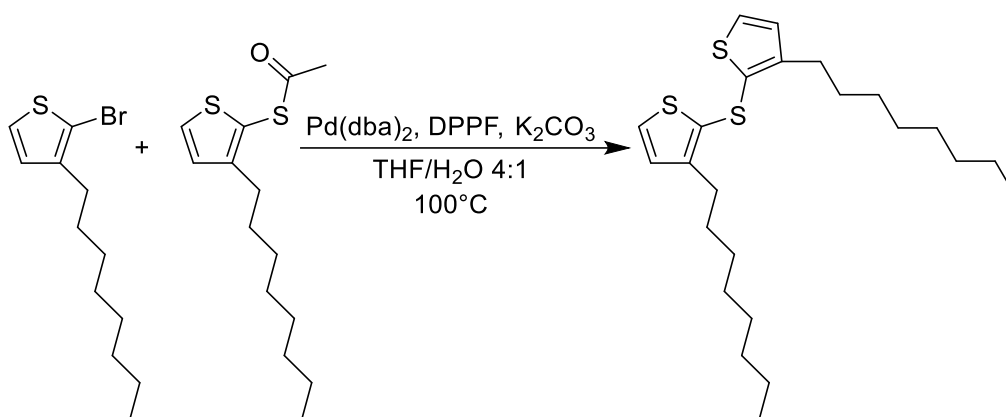
S-(3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate (**50**) (2.0 g, 7.4 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 10 ml acetic acid and NBS (1.3 g, 7.4 mmol, 1 equiv.) was added over a period of 30 min. During the addition, the reaction was cooled with cold water to 7 °C. The mixture was stirred for further 16 h at ambient temperature, diluted with around 50 ml Et₂O and washed with water. The organic layer was treated with a 1 M NaOH solution and the combined aqueous layer was extracted with Et₂O (two times, each with 50 ml), the combined organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated after purification by column chromatography (cyclohexane:ethylacetate 30:1) and obtained as yellow to orange liquid in 72 % yield (1.9 g, 5.3 mmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 6.98 (s, 1H, H_{Ar}), 2.53 – 2.48 (m, 2H, first CH₂ oct.), 2.39 (s, 3H, CH₃ thioacetate), 1.55 – 1.47 (m, 2H, second CH₂ oct.), 1.33 – 1.21 (m, 1H, remaining CH₂ oct.), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃ oct.)

¹³C NMR (126 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 193.7 (C_q,thioacetate), 150.7 (C_q,thio), 132.1 (C_{thio}), 120.6 (C_q,thio), 116.7 (C_q,thio), 32.0 (C_{CH2},oct), 30.3 (C_{CH2},oct), 29.6 (C_{CH3},thioacetate), 29.4 (C_{CH2},oct), 29.33 (C_{CH2},oct), 29.30 (C_{CH2},oct), 29.1 (C_{CH2},oct), 22.8 (C_{CH2},oct), 14.2 (C_{CH3},oct)

MS (ESI) m/z: calc. [C₁₄H₂₂BrOS₂]⁺ = 349.0295, found: 349.0297

5.3.4 Synthesis of bis(3-octylthiophen-2-yl)sulfane (E1)



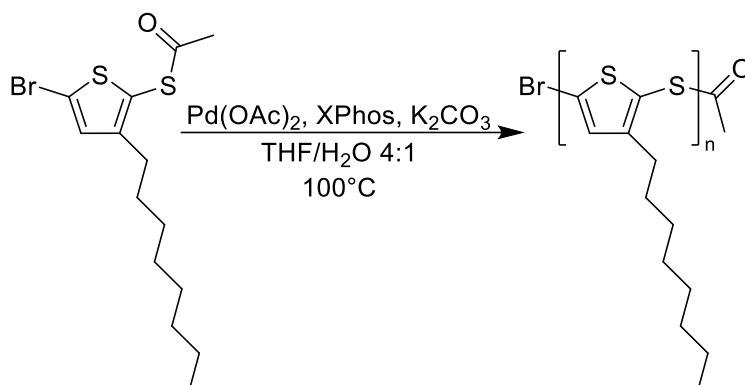
In an argon filled glovebox S-(3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate (**50**) (500 mg, 1.8 mmol, 1 equiv.), 2-bromo-3-octylthiophene (**49**) (509 mg, 1.8 mmol, 1 equiv.), Pd(dba)₂ (**52**) (53.2 mg, 0.09 mmol, 5 mol%), DPPF (**7**) (103 mg, 0.18 mmol, 10 mol%) and K₂CO₃ (256 mg, 1.8 mmol, 1 equiv.) were charged into a vial. After the addition of 8 ml of degassed THF and 2 ml degassed water the vial was sealed and the mixture was stirred at 100 °C for 20 h. The reaction was poured into a saturated solution of NH₄Cl and extracted with DCM (two times, each with 50 ml). The organic layer was gathered, dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (100 % cyclohexane) and obtained as colorless liquid in 76 % yield (593 mg, 1.4 mmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 7.23 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.86 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.81 – 2.75 (m, 2H, first CH₂ oct.), 1.63 – 1.54 (m, 2H, second CH₂ oct.), 1.40 – 1.23 (m, 10H, remaining CH₂ oct.), 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃ oct.)

¹³C NMR (176 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 146.4 (C_{q,thio}), 129.7 (C_{q,thio}), 128.8 (C_{thio}), 127.7 (C_{thio}), 32.1 (C_{CH₂,oct}), 30.7 (C_{CH₂,oct}), 29.6 (2C_{CH₂,oct}), 29.4 (C_{CH₂,oct}), 29.2 (C_{CH₂,oct}), 22.8 (C_{CH₂,oct}), 14.3 (C_{CH₃,oct})

MS (ESI) m/z: calc. [M+H]⁺: [C₂₄H₃₉S₃]⁺ = 423.2214, found: 423.2195; calc. [M=O+H]⁺: [C₂₄H₃₉S₃O]⁺ = 439.2163, found: 439.2154; calc. [2M+H]⁺: [C₄₈H₇₅S₆]⁺ = 843.4193, found: 843.4198; calc. [2M=O+H]⁺: [C₄₈H₇₇S₆O]⁺ = 877.4248, found: 877.4263

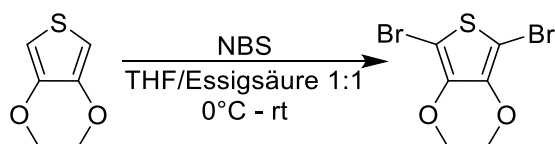
5.3.5 Synthesis of Polythiophenesulfide (81)



In an argon filled glovebox S-(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-thioacetate (**59**) (1.5 g, 4.3 mmol, 1 equiv.), Pd(OAc)₂ (58 mg, 0.3 mmol, 6 mol%), XPhos (246 mg, 0.5 mmol, 12 mol%) and K₂CO₃ (593 mg, 4.3 mmol, 1 equiv.) were charged into a Schlenk-flask. After the addition of 24 ml of degassed THF and 6 ml degassed water the mixture was stirred at 100 °C for 20 h. The reaction was filtered through a pad of silica, rinsed with DCM and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was diluted in 1 ml of DCM and precipitated from methanol. The solution was decanted from the highly viscous polymer which was washed with methanol (three times, each with 20 ml). The product was dried under high vacuum and a sticky dark red mass was obtained in 75 % yield (1.1 g).

5.4 Synthesis of further thiophene monomers

5.4.1 Synthesis of 2,5-Dibromo-3,4-Ethylenedioxythiophene (62a)



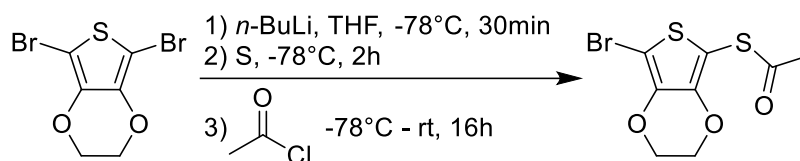
3,4-Ethyldioxythiophene (**61**) (2.0 g, 14.1 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 25 ml acetic acid and 25 ml THF. After cooling to 0 °C, NBS (5.26 g, 29.5 mmol, 2.1 equiv.) was added over a period of 30 min. The mixture was stirred for further 2 h at that temperature and warmed to room temperature afterwards. The reaction was added dropwise into water and the precipitated solid was filtrated. The residue was firstly washed with a 5 % solution of NH₃ and then with water. The product was dried under vacuum für 6 h and obtained as light greyish solid in 93 % yield (3.93 g, 13.1 mmol).

¹H NMR (700 MHz, 303 K, d⁶-DMSO): δ [ppm] = 4.29 (s, 4H)

¹³C NMR (176 MHz, 303 K, d⁶-DMSO): δ [ppm] = 140.2 (C_{Ar}), 84.3 (C_{Ar}), 64.8 (CH₂)

MS (EI) m/z : calc. $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}] = 299.8278$, found: 299.8276

5.4.2 Synthesis of 2,5-Dibromo-3,4-Ethylenedioxythiophene (63a)



2,5-Dibromo-EDOT (**62a**) (100 mg, 0.33 mmol, 1 equiv.) was dissolved under argon in a Schlenk flask in 4.5 ml dry THF and cooled to -78 °C. *n*-buthyllithium (2.5 M solution in hexane, 0.13 ml, 0.33 mmol, 1 equiv.) was added dropwise and the reaction was stirred for further 30 min. The sulfur (12.8 mg, 0.40 mmol, 1.2 equiv.) was added under argon and the mixture was stirred for another 2 h at -78 °C. After that the acetylchloride (35.7 μl , 0.50 mmol, 1.5 equiv.) was added and the reaction mixture was warmed slowly to room temperature. GC-MS control showed just a single peak of the product (Figure 1), but it could not be isolated due to temperature sensitivity of the undissolved compound even at room temperature.

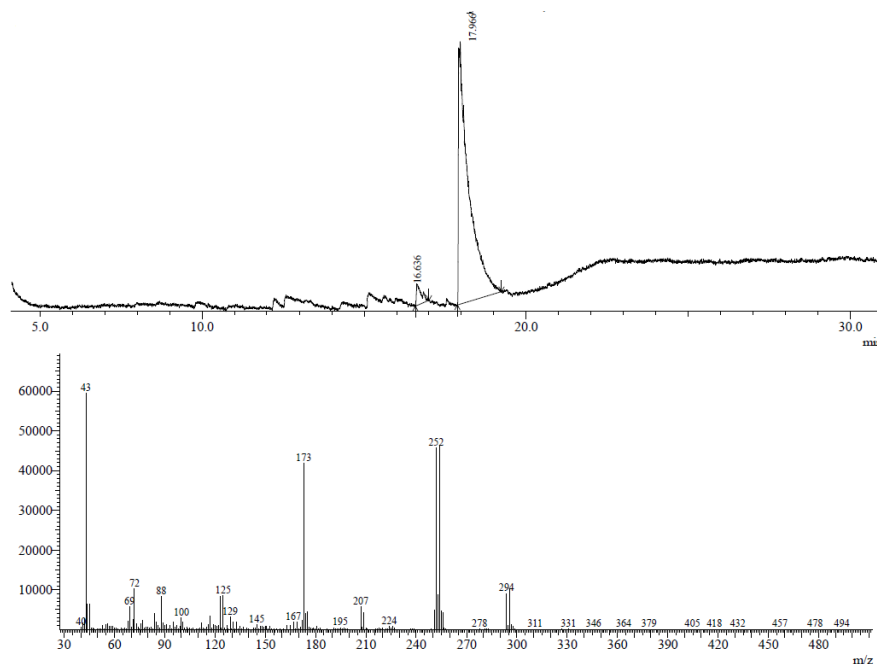
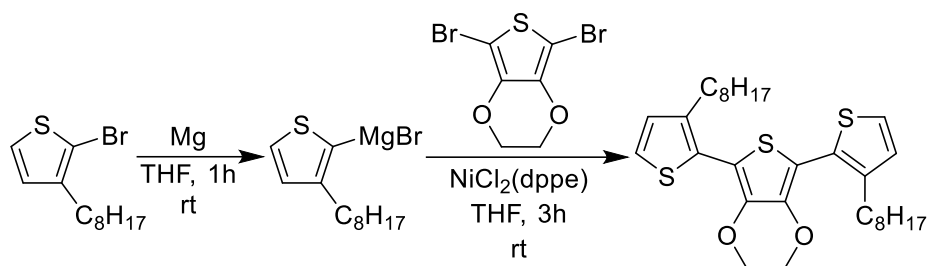


Figure 1: top: GC-chromatogram of the reaction mixture after stirring over night; bottom: mass spectra from the peak at 18.0 min

The peak at 18.0 min can be assigned to the product because of the belonging mass spectra (molecular weight depending on the bromine isotope 294 or 296 g/mol). The other marked peak at 16.6 min shows residues of the dibrominated starting material.

5.4.3 Synthesis of 2,5-Bis-(3-octylthiophen-2-yl)-3,4-Ethylenedioxythiophene (69)



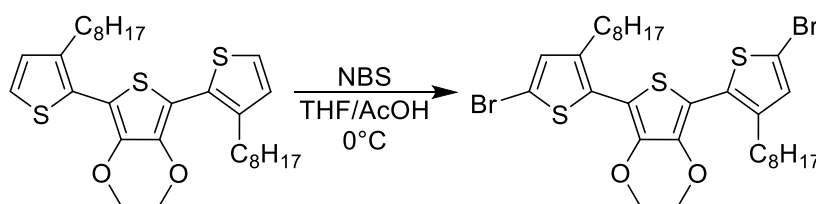
2-Bromo-3-octylthiophene (**49**) (2.11 g, 7.67 mmol, 2.3 equiv.) was dissolved in an argon atmosphere in 3 ml dry THF. Also 243 mg magnesium shavings (10 mmol, 3.0 equiv.) were dissolved in another 3 ml THF. The heteroaryl bromide solution was added dropwise into the magnesium suspension. After the initiation of the Grignard reaction, the mixture was stirred for one more hour. Another mixture of EDOT **62a** (1.00 g, 3.33 mmol, 1.0 equiv.) and NiCl₂(dppe) (150 mg, 0.28 mmol, 8.5 mol%) in 10 ml dry THF was prepared. The Grignard solution was added dropwise at room temperature to the EDOT solution and was stirred for 3 h. The reaction mixture was diluted with 100 ml pentane and the insoluble salt residues were filtered off. The solvents were removed under reduced pressure and the crude mixture was purified by column chromatography (pentane/ethylacetate 40:1) and obtained as dark yellow oil in 61 % yield (1.08 g, 2.03 mmol).

¹H NMR (700 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.93 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.30 (s, 4H, H_{EDOT}), 2.76 - 2.70 (m, 4H, first CH₂ oct.), 1.67 - 1.59 (m, 4H, second CH₂ oct.), 1.39 - 1.20 (m, 20H, remaining CH₂ oct.), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃ oct.)

¹³C NMR (176 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 141.1 (C_{q,thio}), 137.9 (C_{q,EDOT}), 129.4 (C_{thio}), 126.9 (C_{q,thio}), 125.0 (C_{thio}), 109.7 (C_{q,EDOT}), 64.8 (C_{CH₂,EDOT}), 32.1 (C_{CH₂,oct}), 30.8 (C_{CH₂,oct}), 29.8 (C_{CH₂,oct}), 29.6 (2C, C_{CH₂,oct}), 29.5 (C_{CH₂,oct}), 22.8 (C_{CH₂,oct}), 14.3 (C_{CH₃,oct})

MS (ESI) m/z : calc. [C₃₀H₄₂O₂S₃]⁺ = 530.2352, found: 530.2350

5.4.4 Synthesis of 2,5-Bis-(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-3,4-Ethylenedioxythiophene



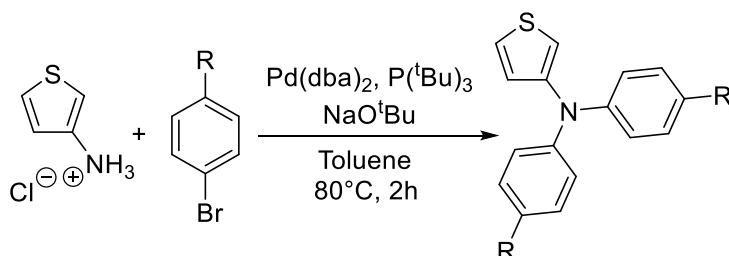
The starting material (**69**) (500 mg, 0.94 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 10 ml acetic acid and 10 ml THF. After cooling to 0 °C, NBS (360 mg, 2.03 mmol, 2.15 equiv.) was added over a period of 60 min. The mixture was stirred for further 30 min at that temperature and warmed to room temperature afterwards. The reaction was poured into a diluted solution of NaOH and extracted with DCM (two times, each with 50 ml). The organic layer was gathered, dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (cyclohexane/ethylacetate 40:1) and obtained as dark yellow solid in 83 % yield (537 mg, 0.78 mmol).

¹H NMR (700 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 6.88 (s, 2H, H_{Ar}), 4.30 (s, 4H, H_{EDOT}), 2.69 - 2.64 (m, 4H, first CH₂ oct.), 1.63 – 1.57 (m, 4H, second CH₂ oct.), 1.37 – 1.21 (m, 20H, remaining CH₂ oct.), 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 6H, CH₃ oct.)

¹³C NMR (176 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 141.4 (C_{q,thio}), 138.1 (C_{q,EDOT}), 132.1 (C_{thio}), 128.4 (C_{q,thio}), 111.8 (C_{q,thio}), 109.0 (C_{q,EDOT}), 64.9 (C_{CH2,EDOT}), 32.0 (C_{CH2,oct}), 30.6 (C_{CH2,oct}), 29.7 (C_{CH2,oct}), 29.7 (C_{CH2,oct}), 29.6 (C_{CH2,oct}), 29.4 (C_{CH2,oct}), 22.8 (C_{CH2,oct}), 14.3 (C_{CH3,oct})

MS (ESI) m/z : calc. [C₃₀H₄₀O₂S₃Br₂]⁺ = 688.0537, found: 688.0530

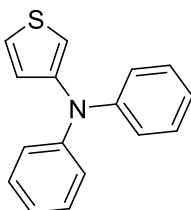
5.4.5 General procedure of the synthesis of Thiophene-Diarylamine (**72a-d**)



3-Thiopheneamine hydrochloride (**70**) (1 g, 7.7 mmol, 1.0 equiv.), Pd(dba)₂ (68 mg, 0.12 mmol, 1.6 mol%), tri(*tert*-Butyl)phosphine (30 mg, 0.15 mmol, 2 mol%), NaO^{*t*}Bu (2.8 g, 26.6 mmol, 3.6 equiv.) and the respective bromobenzene (**71a-d**) (15.5 mmol, 2.1 equiv.) were mixed in 20 ml degassed toluene and stirred for 2 h at 80 °C. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with DCM and washed with water. The

aqueous layer was extracted with DCM two times and the combined organic layer was dried over MgSO_4 . All products were purified by column chromatography.

5.4.5.1 Synthesis of *N,N*-diphenylthiophen-3-amine (**72a**)



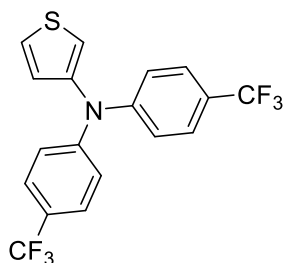
According to general procedure 5.4.5, column chromatography with pentane/diethylether 40:1. Yield: 47 % white crystals (706 mg, 3.6 mmol)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27-7.23 (m, 5H, 1H_{thio} , 4H_{Ph}), 7.11-7.09 (m, 4H, H_{Ph}), 7.02-6.99 (m, 2H, H_{Ph}), 6.88 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, H_{thio}), 6.67 (s, 1H, H_{thio})

^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 148.0, 146.8, 129.4, 125.1, 125.1, 123.3, 122.8, 113.1

MS (ESI) m/z : calc. $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}]^+ = 251.0769$, found: 251.0794

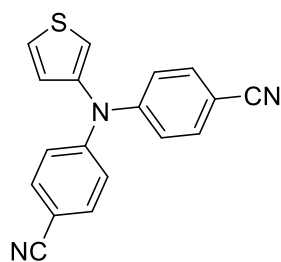
5.4.5.2 Synthesis of *N,N*-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)thiophen-3-amine (**72b**)



According to general procedure 5.4.5 with 500 mg 3-Thiopheneamine hydrochloride (**70**) (3.7 mmol), column chromatography with cyclohexane/ethylacetate 50:1. Yield: 16 % (233 mg, 0.6 mmol). The product was not obtained purely, so only ^1H NMR was carried out.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.50 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_{Ph}), 7.35 (dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 3.3$ Hz, 1H, H_{thio}), 7.16 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_{Ph}), 6.90-6.86 (m, 2H, H_{thio})

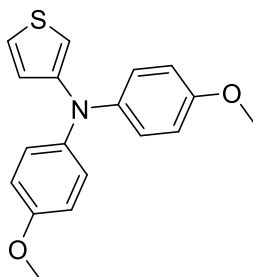
5.4.5.3 Synthesis of 4,4'-(thiophen-3-ylazanediyl)dibenzonitrile (**72c**)



According to general procedure 5.4.5 with 20 mg 3-Thiopheneamine hydrochloride (**70**) (0.15 mmol), column chromatography with cyclohexane/ethylacetate 10:1. Yield: 25 % (11 mg, 0.04 mmol). The product was not obtained purely, so only ^1H NMR was carried out.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.56-7.51 (m, 4H, H_{Ph}), 7.40 (dd, $J = 5.2$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1H, H_{thio}), 7.15-7.11 (m, 4H, H_{Ph}), 6.97 (dd, $J = 3.2$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_{thio}), 6.86 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, H_{thio})

5.4.5.4 Synthesis of *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)thiophen-3-amine (**72d**)



According to general procedure 5.4.5, column chromatography with cyclohexane/ethylacetate 40:1. Yield: 57 % colorless liquid (1300 mg, 4.4 mmol)

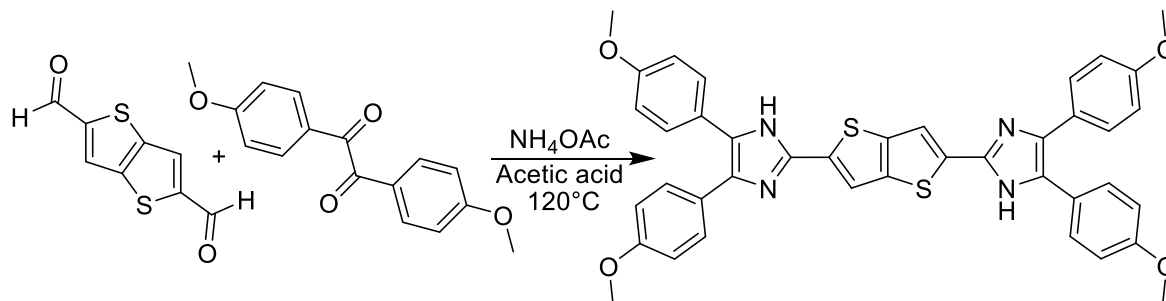
^1H NMR (700 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.17 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_{thio}), 7.06-7.01 (m, 4H, H_{Ph}), 6.84-6.78 (m, 5H, 1 H_{thio} , 4 H_{Ph}), 6.37 (br, 1H, H_{thio}), 3.79 (s, 6H, H_{OMe})

^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 155.7, 148.2, 141.9, 125.3, 124.8, 123.9, 114.7, 108.4, 55.7

MS (ESI) m/z : calc. $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}]^+ = 311.0980$, found: 311.0967

5.5 Synthesis of thienoacenes

5.5.1 Synthesis of 2,5-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1H-imidazol-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (92)

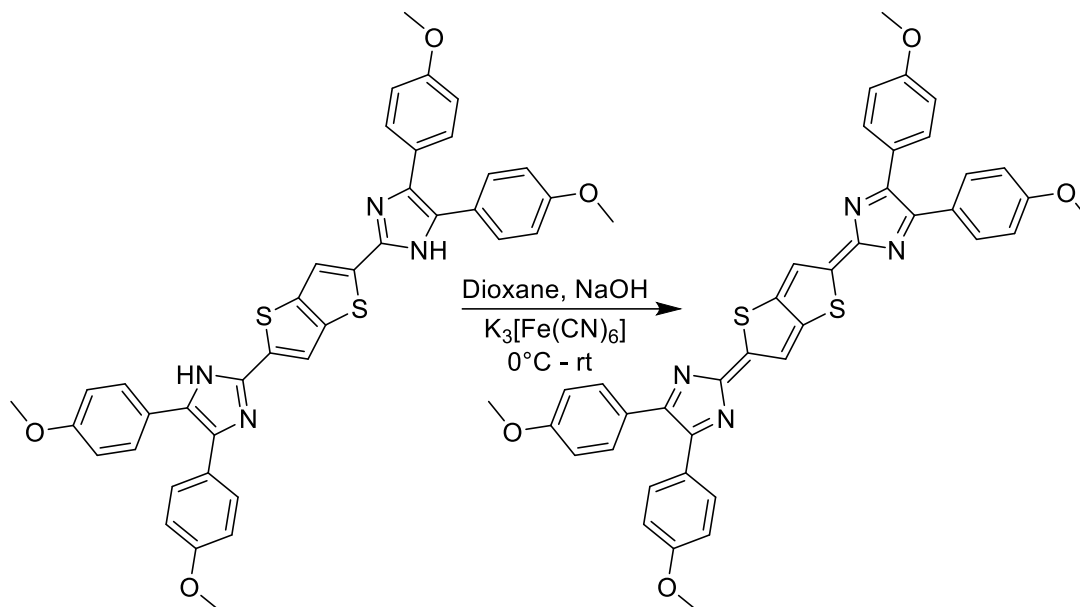


Thieno[3,2-b]thiophene-2,5-dicarboxaldehyde (**90**) (200 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv.), *p*-anisil (**91**) (550 mg, 2.0 mmol, 2.0 equiv.) and ammonium acetate (1.57 g, 20.4 mmol, 20.0 equiv.) were solved in 16 mL acetic acid under an argon atmosphere. The mixture was heated to 120 °C for 18 h. After adding ice cold water, it was neutralised with sodium hydroxide and the precipitated solid was filtrated and washed with water. The product was isolated by solving all by-products in boiling DCM. After drying the product was obtained as a yellow solid in 43 % yield (304 mg, 0.43 mmol). ¹³C-NMR could not be measured because of the poor solubility.

¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 12.79 (s, 2H, NH), 7.92 (s, 2H, H_{thio}), 7.48 - 7.38 (m, 8H, H_{Ar}), 7.09 - 6.81 (m, 8H, H_{Ar}), 3.78 (s, 12H, H_{OMe})

MS (ESI) m/z : calc. [C₄₀H₃₃N₄O₄S₂]⁺ = 697.1943, found m/z : 697.1936

5.5.2 Synthesis of 2,5-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2H-imidazol-2-ylidene)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophene (101)

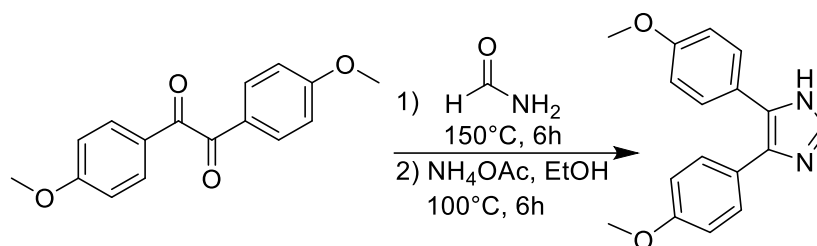


Thienoacene (**92**) (100 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in dioxane (85 mL/mmol) in an ultrasonic bath for 5 mins. After cooling to 0°C , an aqueous solution of sodium hydroxide (1 M, 18.0 equiv.) was added and the mixture was stirred for 15 mins. An aqueous solution of potassium hexacyanoferrate(III) (0.2 M, 18.0 equiv.) was prepared and added dropwise. The reaction was slowly warmed to ambient temperature and stirred overnight. The solid was filtrated and washed with water. After drying under reduced pressure, 80.0 mg (0.12 mmol) of a dark green powder were obtained in 81 % yield. Analytical investigation was not completely possible because of poor solubility.

^1H NMR (700 MHz, 303 K, CDCl_3): δ [ppm] = 8.40 (s, 2H, H_{thio}), 7.88 - 7.65 (m, 8H, H_{Ar}), 7.04 - 6.84 (m, 8H, H_{Ar}), 3.88 (s, 12H, H_{OMe})

MS (ESI) m/z : calc. $[\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2]^+$: 695.1787, found m/z : 695.1774

5.5.3 Synthesis of 4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1H-imidazole (96)



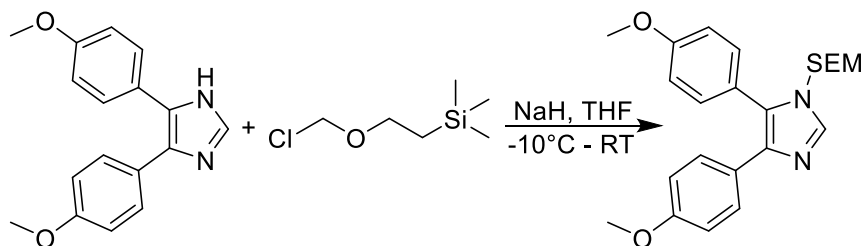
4,4'-Dimethoxybenzoin (**95**) (3.26 g, 12.0 mmol, 1.0 equiv.) and formamide (7.2 ml, 0.18 mmol, 15.0 equiv.) were added to a flask and heated at 150°C for 6 h. The mixture was cooled, added into a 5 % aqueous solution of HCl and then extracted with DCM. After drying over MgSO_4 and removal of the solvent, the residue was mixed with NH_4OAc (5.60 g, 72.0 mmol, 6.00 equiv.) in EtOH and refluxed for another 6 h. After cooling to room temperature the solvent was removed, the residue was dissolved in DCM and washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. After purification with column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH} = 3:2:0.8$) the product was obtained as a white solid in 73% yield (2.46 g, 8.8 mmol).

^1H NMR (700 MHz, 303 K, DMSO): δ [ppm] = 12.26 (s, 1H, H_{NH}), 7.68 (s, 1H, H_{NCHN}), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.26$ Hz, 2H, H_{Ph}), 7.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.26$ Hz, 2H, H_{Ph}), 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.12$ Hz, 2H, H_{Ph}), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.15$ Hz, 2H, H_{Ph}), 3.77 (s, 3H, H_{OMe}), 3.74 (s, 3H, H_{OMe}).

^{13}C NMR (125 MHz, 303 K, DMSO): δ [ppm] = 158.5 (1C), 157.8 (1C), 135.2 (1C), 134.8 (1C), 129.1 (2C), 128.2 (1C), 128.1 (2C), 125.2 (1C), 123.8 (1C), 114.1 (2C), 113.6 (2C), 55.1 (1C), 55.0 (1C).

MS (ESI) m/z : calc. $[\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2]^+ = 281.1290$, found: 281.1300, calc. $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2+\text{Na}]^+ = 303.1109$, found: 303.1117

5.5.4 Synthesis of 4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (97)



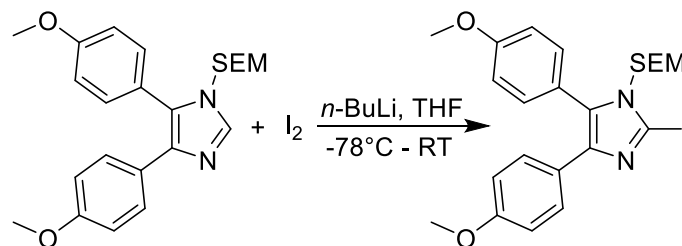
The imidazole (**96**) (1.96 g, 7.0 mmol, 1.0 equiv.) and a dispersion of 60 % sodium hydride in mineral oil (303 mg, 7.7 mmol, 1.1 eq) were submitted under an argon atmosphere and THF was added at -10 °C. After stirring for one hour at -10 °C 2-(trimethylsilyl)ethoxymethylchloride (1.4 ml, 7.7 mmol, 1.1 eq) was added dropwise. The mixture was stirred over night at ambient temperature, diluted with DCM and washed with water. After further extraction with DCM the combined organic layers were dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. After purification with column chromatography (SiO₂, CH:EE = 1:1) the product was obtained as a white solid in 93 % yield (2.67 g, 6.5 mmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 7.69 (s, 1H, H_{NCHN}), 7.45 (d, ³J_{HH} = 8.82 Hz, 2H, H_{Ph}), 7.32 (d, ³J_{HH} = 8.82 Hz, 2H, H_{Ph}), 6.96 (d, ³J_{HH} = 8.77 Hz, 2H, H_{Ph}), 6.77 (d, ³J_{HH} = 8.86 Hz, 2H, H_{Ph}), 5.08 (s, 2H, H_{NCH₂O}), 3.86 (s, 3H, H_{OMe}), 3.77 (s, 3H, H_{OMe}), 3.46 (t, ³J_{HH} = 8.25 Hz, 2H, H_{OCH₂CH₂TMS}), 0.88 (t, ³J_{HH} = 8.30 Hz, 2H, H_{OCH₂CH₂TMS}), -0.02 (s, 9H, H_{TMS}).

¹³C NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 159.9 (1C), 158.5 (1C), 138.5 (1C), 137.8 (1C), 132.5 (2C), 128.1 (2C), 127.5 (1C), 127.5 (1C), 122.5 (1C), 114.5 (2C), 113.7 (2C), 73.9 (1C), 66.3 (1C), 55.4 (1C), 55.3 (1C), 17.9 (1C), -1.3 (3C).

MS (ESI) *m/z*: calc. [C₂₃H₃₁N₂O₃Si]⁺ = 411.2104, found: 411.2128, calc. [C₂₃H₃₀N₂O₃Si+Na]⁺ = 433.1923, found: 433.1924

5.5.5 Synthesis of 2-iodo-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole (98)



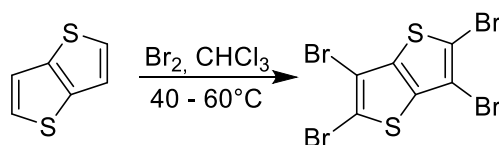
The protected imidazole (**97**) (2.7 g, 6.5 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in 60 ml of dry THF in an oven-dried Schlenk-flask and cooled to -78 °C. *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 1.1 equiv.) was added to the flask over 30 min and the mixture was stirred for another 30 min at -78 °C. Iodine (2.5 g, 9.8 mmol, 1.5 equiv.) was dissolved in 40 ml dry THF and slowly added to the reaction mixture. The reaction was stirred overnight at room temperature. Then the mixture was poured into saturated aqueous NaHSO₃ solution and extracted with DCM three times. The combined organic layer was collected and dried over MgSO₄. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO₂, CH:EE = 5.5:1) and obtained as a white solid in 76 % yield (2.64 g, 4.9 mmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39 (d, ³*J*_{HH} = 8.93 Hz, 2H, *H*_{Ph}), 7.29 (d, ³*J*_{HH} = 8.76 Hz, 2H, *H*_{Ph}), 6.96 (d, ³*J*_{HH} = 8.74 Hz, 2H, *H*_{Ph}), 6.75 (d, ³*J*_{HH} = 8.95 Hz, 2H, *H*_{Ph}), 5.06 (s, 2H, *H*_{NCH₂O}), 3.86 (s, 3H, *H*_{OMe}), 3.76 (s, 3H, *H*_{OMe}), 3.49 (t, ³*J*_{HH} = 8.66 Hz, 2H, *H*_{OCH₂CH₂TMS}), 0.88 (t, ³*J*_{HH} = 8.31 Hz, 2H, *H*_{OCH₂CH₂TMS}), -0.01 (s, 9H, *H*_{TMS}).

¹³C NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃): δ [ppm] = 160.2 (1C), 158.7 (1C), 141.9 (1C), 132.6 (2C), 131.7 (1C), 128.1 (2C), 126.6 (1C), 122.4 (1C), 114.5 (2C), 113.7 (2C), 90.8 (1C), 66.6 (1C), 55.4 (1C), 55.30 (1C), 18.1 (1C), -1.2 (3C).

MS (ESI) *m/z*: calc. [C₂₃H₃₀N₂O₃Si]⁺ = 537.1070, found: 537.1051

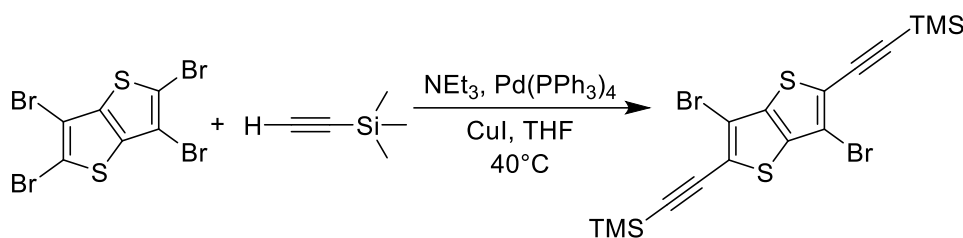
5.5.6 Synthesis of perbromothieno[3,2-*b*]thiophene 30



Thienothiophene (**93**) (2.0 g, 14.3 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in 16 mL of chloroform and a solution of bromine (11.4 g, 71.3 mmol, 5.0 equiv.) in 16 mL chloroform was added dropwise at ambient temperature. The mixture was heated to 60 °C for 5 h and stirred at 40 °C

overnight. After TLC control the suspension was dissolved with DCM and treated with saturated Na_2SO_3 solution. The product was filtrated and dried under reduced pressure. The isolated pale yellow solid (5.30 g, 82%) was used without further analysis because of the poor solubility and applied directly in the next synthesis. An ^1H -NMR showed no significant signals.

5.5.7 Synthesis of ((3,6-dibromothieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(trimethylsilane) (94)



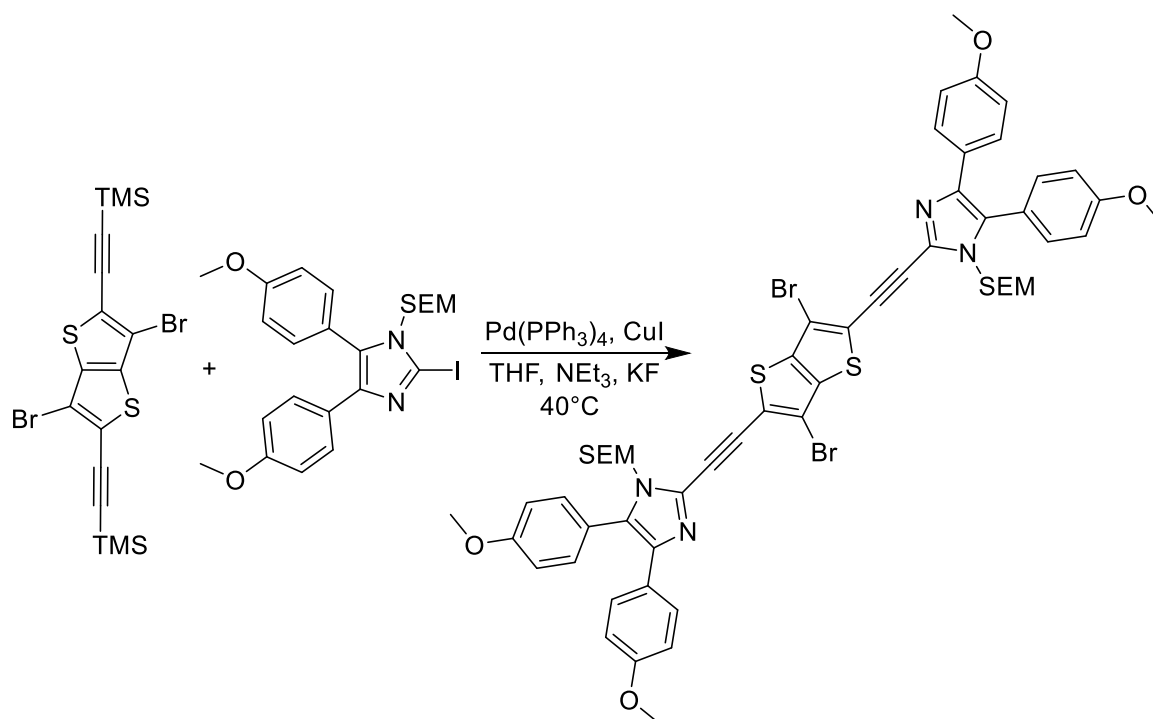
Tetrabromothienothiophene (**30**) (1.0 g, 2.2 mmol, 1.0 equiv.), copper(I) iodide (42 mg, 0.2 mmol, 10 mol%) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (127 mg, 0.1 mmol, 5 mol%) were dissolved in 7 mL of triethylamine and 14 mL of THF under an argon atmosphere. TMS-acetylene (431 mg, 4.4 mmol, 2.0 equiv.) was added dropwise and the mixture was stirred overnight at 40°C . The suspension was diluted with DCM and poured into a saturated aqueous solution of NH_4Cl . The aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water, dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography (SiO_2 , pure CH) to afford a red solid in 62 % yield (661 mg, 1.4 mmol).

^1H NMR (700 MHz, 303 K, DMSO): δ [ppm] = 0.29 (s, 18H, H_{TMS})

^{13}C NMR (176 MHz, 303 K, CDCl_3): δ [ppm] = 137.8, 124.1, 109.4, 107.5, 95.7, -0.1

MS (ESI) m/z : calc. $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Si}_2\text{S}_2\text{Br}_2]^+ = 488.8833$, found m/z : 488.8824

5.5.8 Synthesis of 2,2'-((3,6-dibromothieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazole) (99)



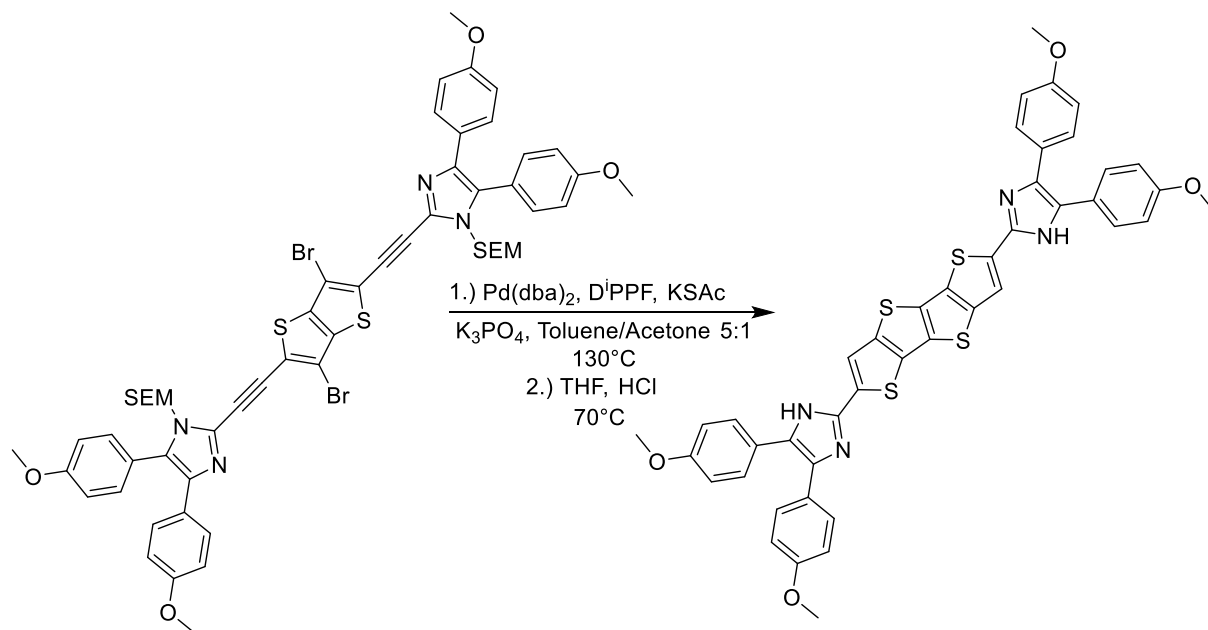
The thienothiophene (**94**) (85 mg, 0.17 mmol, 1.0 equiv.), the imidazole (**98**) (186 mg, 0.35 mmol, 2.0 equiv.), potassium fluoride (30 mg, 0.52 mmol, 3.0 equiv.), tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (16 mg, 0.01 mmol, 8 mol%) and copper(I) iodide (5.3 mg, 0.03 mmol, 16 mol%) were dissolved in 0.6 mL triethylamine and 1.1 mL THF under an argon atmosphere. The mixture was stirred overnight at 40 °C. The solution was diluted with DCM and poured into a saturated aqueous solution of NH_4Cl . The aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water, dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The product was isolated by column chromatography (SiO_2 , $\text{DCM}:\text{CH}:\text{EE} = 10:5:1$) to afford a red solid in 74 % yield (148 mg, 0.13 mmol).

^1H NMR (700 MHz, 303 K, DMSO): δ [ppm] = 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 4H, H_{Ph}), 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H, H_{Ph}), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 4H, H_{Ph}), 6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 4H, H_{Ph}), 5.35 (s, 4H, $\text{H}_{\text{NCH}_2\text{O}}$), 3.87 (s, 6H, $\text{H}_{\text{CH}_3\text{O}}$), 3.78 (s, 6H, $\text{H}_{\text{CH}_3\text{O}}$), 3.72 – 3.68 (m, 4H, H_{OCH_2}), 0.96 – 0.92 (m, 4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Si}}$), -0.04 (s, 18H, H_{SiCH_3})

^{13}C NMR (176 MHz, 303 K, CDCl_3): δ [ppm] = 160.3, 158.9, 140.0, 139.0, 132.4, 130.6, 130.4, 128.5, 126.4, 123.3, 121.6, 114.5, 113.8, 109.6, 90.2, 85.4, 73.6, 67.1, 55.4, 55.3, 18.2, -1.25

MS (ESI) m/z : calc. $[\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2\text{S}_2\text{Br}_2]^+ = 1161.1781$, found m/z : 1161.1721

2.3.1. Synthesis of 2,6-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1-((2-(trimethylsilyl)ethoxy)methyl)-1H-imidazol-2-yl)thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]thieno[2,3-d]thiophene (100)

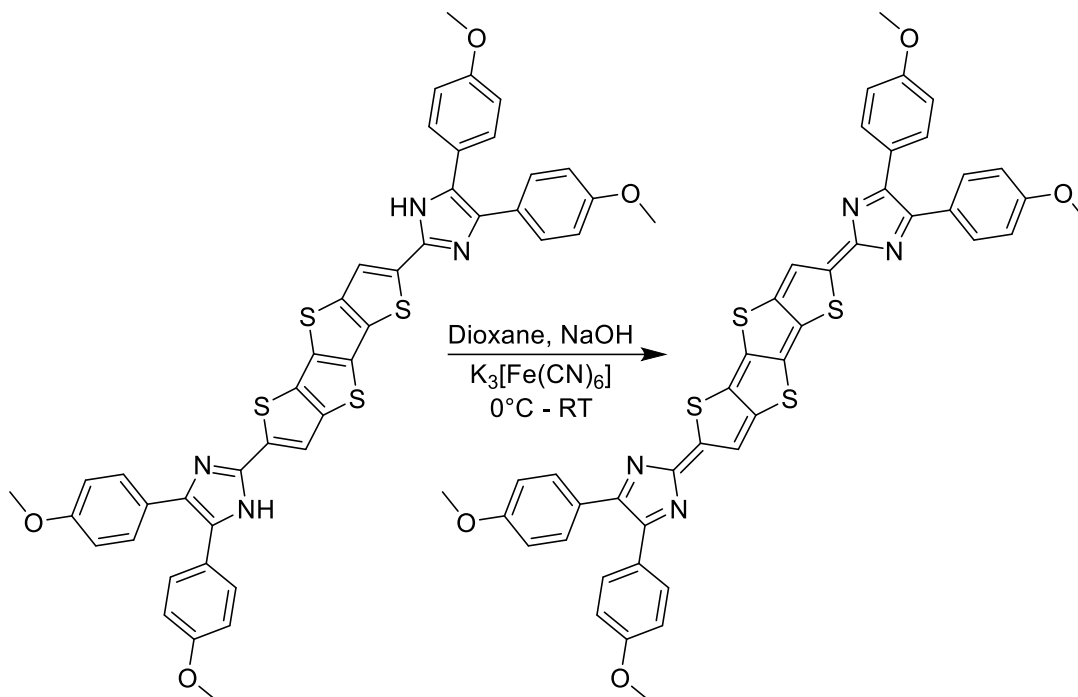


The alkyne (**99**) (170 mg, 0.15 mmol, 1.0 equiv.), K_3PO_4 (87 mg, 0.41 mmol, 2.8 equiv.), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (8.4 mg, 0.02 mmol, 10 mol%), DiPPF (7.3 mg, 0.02 mmol, 12 mol%) and KSac (40 mg, 0.35 mmol, 2.4 equiv.) were suspended in 3.4 mL of a 5:1 mixture of toluene/acetone under an argon atmosphere. The suspension was heated to 130 °C and stirred overnight. It was filtered through a layer of celite which was rinsed with DCM. The solvents were removed under reduced pressure and the raw residue was dissolved in 6 mL THF and 3 mL concentrated hydrochloric acid. The mixture was heated to 70 °C for 4 h. The resulting precipitate was filtrated and washed with water and DCM. After drying under reduced pressure, the product was obtained as a red solid in 51 % yield (61 mg, 0.8 mmol). ^{13}C -NMR could not be measured because of the poor solubility.

^1H NMR (700 MHz, 303 K, CDCl_3): δ [ppm] = 7.53 – 7.47 (m, 8H, H_{Ar}), 7.47 – 7.43 (m, 2H, $\text{H}_{\text{thiophene}}$), 7.07 – 7.02 (m, 8H, H_{Ar}), 3.80 (s, 12H, H_{OMe})

MS (ESI) m/z : calc. $[\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4] = 809.1385$ $[\text{M}]^+$, found m/z : 809.1378

5.5.9 Synthesis of 2,6-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2H-imidazol-2-ylidene)-2,6-dihydrothieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]thieno[2,3-d]thiophene (102)



Thienoacene (**100**) (50 mg, 0.06 mmol, 1.0 equiv.) was suspended in dioxane (85 mL/mmol) in an ultrasonic bath for 5 mins. After cooling to 0 °C, an aqueous solution of sodium hydroxide (1 M, 18.0 equiv.) was added and the mixture was stirred for 15 mins. An aqueous solution of potassium hexacyanoferrate(III) (0.2 M, 18.0 equiv.) was prepared and added dropwise. The reaction was slowly warmed to ambient temperature and stirred overnight. The solid was filtrated and washed with water. After drying under reduced pressure, 36 mg (0.04 mmol) of a dark green powder were obtained in 72 % yield. Analytical investigation was not completely possible because of poor solubility.

MS (ESI) m/z : calc. $[C_{44}H_{31}N_4O_4S_4]^+ = 807.1228$, found m/z : 807.1215

6 Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
AcOH	Essigsäure
Äquiv. / equiv.	Äquivalent(e)
Ar	aromatisch
br	verbreitertes Signal
CH	Cyclohexan
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
EA	Ethylacetat
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	Isopropyl
K	Kelvin
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
M	molar
m	Multiplett
mAh	Milliamperstunden
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz

mL	Milliliter
mmol	Millimol
min	Minute(n)
μmol	Mikromol
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
nm	Nanometer
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
R	Rest
rt	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
TLC	<i>thin layer chromatography</i>
TMS	Trimethylsilyl
UV	ultraviolet
V	Volt
vgl.	Vergleiche
z.B.	zum Beispiel

7 Anhang

7.1 Kurzfassung der Dissertation

Die Entwicklung neuer elektroaktiver organischer Materialien ist ein wichtiges Forschungsgebiet für den Einsatz in Batterien für Energiespeicher oder Elektromobilität. Diese Arbeit befasst sich daher mit der Untersuchung palladiumkatalysierter C-S-Kreuzkupplungen zur Synthese von Thienoacenen und Polysulfiden.

Im ersten Teil wurde durch die kinetische Untersuchung der C-S-Kupplung eines Thiophenderivates mit Kaliumthioacetat die reduktive Eliminierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Katalysezyklus erhalten. Zusätzlich stellte sich ein elektronenärmerer Ligand als überlegen heraus. Im zweiten Teil wurde mithilfe der C-S-Kupplung ein bifunktionelles AB-Monomer synthetisiert, das anschließend auch in der Mikrowelle erfolgreich polymerisiert wurde. Im dritten Teil wurden mithilfe von C-S-Kupplungen zwei neue Thienoacene und ihre oxidierten quinoiden Strukturen synthetisiert und auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht. Dabei passten die erhaltenen Daten gut in eine Reihe ähnlicher Verbindungen. Mithilfe von EPR-Messungen wurde ein diradikaler Charakter der quinoiden Strukturen festgestellt.

The development of new electroactive organic materials is an important field of research for the use in batteries for energy storage or electromobility. This work therefore deals with the investigation of palladium-catalyzed C-S-cross-coupling reactions for the synthesis of thienoacenes and polysulfides.

In the first part, the kinetic investigation of the C-S-coupling of a thiophene derivative with potassium thioacetate showed the reductive elimination as the rate-determining step of the catalytic cycle. In addition, a ligand with fewer electrons proved to be superior. In the second part, C-S-coupling was used to synthesize a bifunctional AB-monomer, which was subsequently polymerized successfully also in the microwave. In the third part, two new thienoacenes and their oxidized quinoid structures were synthesized using C-S-couplings and investigated for their optoelectronic properties. The data obtained fitted well into a series of similar compounds. EPR measurements revealed a diradical character of the quinoid structures.

7.2 Erklärung

Anerkennung der Promotionsordnung

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn vom 31. März 2021 an. Erlassen von der Universität Paderborn aufgrund des § 2 Absatz 4 und des § 67 Absatz 3 des Gesetzes über die Hochschulen des Landes Nordrhein-Westfalen (Hochschulgesetz – HG) vom 16. September 2014 (GV.NRW. S. 547), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 1. Dezember 2020 (GV. NRW. S. 1110).

(Sebastian Peschtrich)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe an keiner anderen Stelle eine Eröffnung des Promotionsverfahrens beantragt und die vorliegende Dissertation wurde von keinem anderen Fachbereich bzw. keiner anderen Fakultät zurückgewiesen

(Sebastian Peschtrich)

7.3 Wissenschaftliche Beiträge

7.3.1 Publikationen

- [3] A Comparative Kinetic and Computational Investigation of the Carbon-Sulfur Cross Coupling of Potassium Thioacetate and 2-Bromo Thiophene Using Palladium/Bisphosphine Complexes
S. Peschtrich, Dr. R. Schoch, Prof. Dr. D. Kuckling, Prof. Dr. J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 26, e202301207
- [2] Imidazolyl-Substituted Benzo- and Naphthodithiophenes as Precursors for the Synthesis of Transient Open-Shell Quinoids
P. Hou, S. Peschtrich, Dr. W. Feuerstein, Dr. R. Schoch, Prof. Dr. S. Hohloch, Prof. Dr. F. Breher, Prof. Dr. J. Paradies, *ChemistryOpen* **2023**, 12, e202300003
- [1] Impact of Heterocycle Annulation on NIR Absorbance in Quinoid Thioacene Derivatives
P. Hou, S. Peschtrich, N. Huber, Dr. W. Feuerstein, Dr. A. Bihlmeier, Dr. I. Krummenacher, Dr. R. Schoch, Prof. Dr. W. Kloppe, Prof. Dr. F. Breher, Prof. Dr. J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202200982

7.3.2 Posterbeiträge

- [2] *Kinetic studies and applications of palladium-catalyzed carbon-sulfur cross-coupling*
S. Peschtrich, J. Paradies, D. Kuckling, "A. Corbella" International Summer School on Organic Synthesis (ISOS) **2023**, Gargnano, Italy.
- [1] *Palladium catalyzed synthesis of polythioether*
S. Peschtrich, J. Paradies, D. Kuckling, *JCF Bring-your-own-poster-session* **2022**, Paderborn.

7.4 Danksagung

Zunächst möchte ich mich besonders bei Prof. Dr. Jan Paradies für die ausgezeichnete Betreuung meiner Arbeit danken. Durch die vielen Diskussionen entwickelten sich oft gute Ideen. Auch Prof. Dr. Dirk Kuckling danke ich für seinen Rat, vor allen Dingen im Bereich der Polymerchemie. Als jemand, der zuvor nur kleine Moleküle hergestellt hat, war die Unterstützung sehr hilfreich. Es war großartig ein Teil von beiden Arbeitsgruppen zu sein.

Prof. Dr. Thomas Werner danke ich für seine Bereitschaft das dritte Mitglied in meiner Prüfungskommission zu sein.

Weiterhin danke ich der NMR-Abteilung um Karin Stolte und PD Dr. Hans Egold für ihre unzählig gemessenen Spektren. Durch ihre rasche Bearbeitung meiner Proben war eine schnelle Fertigstellung dieser Arbeit möglich.

Auch bei dem Team der Massenspektrometrie bestehend aus Dr. Adam Neuba, Mariola Zukowski und Christiane Gloger bedanke ich mich.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Laura Köring für die schnelle und besonders ausführliche Korrektur einer Arbeit.

Meinen beiden Bachelorstudenten Franziska Lux und Yingkai Ma möchte ich für ihren motivierten Einsatz und Beitrag zu dieser Arbeit danken.

Ich bedanke mich besonders für die unfassbar tolle Zeit beim gesamten AKP bestehend aus den ehemaligen Peng Hou, Nikolai Sitte, Benedikt Sieland, Arne Stepen und Garrit Wicker und den aktuellen Laura Köring, Axel Hoppe, Rundong Zhou, Zoleykha Pirhadi Tavandashti und Priksha Rana. Die Mischung aus guter Stimmung und hilfreichen Diskussionen über die Arbeit war perfekt. Auch wenn ich manchmal in den Rundmails vergessen wurde, danke ich auch der Arbeitsgruppe Kuckling. Ich habe mich immer als vollständiges Mitglied gefühlt.

Ein weiterer Dank gilt sowohl den Jungs aus der Spinnerbande als auch den vielen Freunden, die im Verlauf des Studiums dazu gekommen sind. Durch eure Ablenkungen im Alltag war die Promotion nur halb so schwer.

Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie und dabei vor allen Dingen bei meinen Eltern. Ohne eure bedingungslose Unterstützung, egal ob finanziell oder emotional wäre ich nicht so weit gekommen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] P. Poizot, J. Gaubicher, S. Renault, L. Dubois, Y. Liang, Y. Yao, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6490.
- [2] M. L. Vera, W. R. Torres, C. I. Galli, A. Chagnes, V. Flexer, *Nat. Rev. Earth Environ.* **2023**, *4*, 149.
- [3] L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10038.
- [4] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442.
- [5] C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027.
- [6] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [7] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [8] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [9] A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683.
- [10] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- [11] N. Miyauchi, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- [12] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969.
- [13] K. H. Shaughnessy, *Isr. J. Chem.* **2020**, *60*, 180.
- [14] a) L. Li, S. Zhao, A. Joshi-Pangu, M. Diane, M. R. Biscoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14027; b) X. Ma, B. Murray, M. R. Biscoe, *Nature Reviews Chemistry* **2020**, *4*, 584; c) X. Ma, H. Zhao, M. Binayeva, G. Ralph, M. Diane, S. Zhao, C.-Y. Wang, M. R. Biscoe, *Chem* **2020**, *6*, 781.
- [15] I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov, *Chemical reviews* **2011**, *111*, 1596.
- [16] M. Kosugi, T. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1978**, *7*, 13.
- [17] E. J. Emmett, M. C. Willis, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 602.
- [18] J. Kim, J. A. Ashenhurst, M. Movassaghi, *Science* **2009**, *324*, 238.
- [19] M. Kosugi, T. Ogata, M. Terada, H. Sano, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3657.
- [20] M. Kuhn, F. C. Falk, J. Paradies, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4100.
- [21] J. C. Arnould, M. Didelot, C. Cadilhac, M. J. Pasquet, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4523.
- [22] N. Park, K. Park, M. Jang, S. Lee, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4371.
- [23] a) L. J. Hoyos, M. Primet, H. Pralaid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 113; b) Ma, Yuan, Jiang, Zhu, Lu, Li, *Catalysts* **2019**, *9*, 410.
- [24] M. Murata, S. L. Buchwald, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7397.
- [25] J. Xu, R. Y. Liu, C. S. Yeung, S. L. Buchwald, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6461.

- [26]J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534.
- [27]A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [28]W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- [29]J. L. Farmer, M. Pompeo, A. J. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15790.
- [30]D. Mecerreyes, N. Casado, I. Villaluenga, M. Forsyth, *Macromolecules* **2024**, *57*, 3013.
- [31]F. Yin, L. Wang, X. Yang, M. Liu, H. Geng, Y. Liao, Q. Liao, H. Fu, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 17552.
- [32]R. Cao, Y. Chen, F. Cai, H. Chen, W. Liu, H. Guan, Q. Wei, J. Li, Q. Chang, Z. Li et al., *J. Cent. South Univ.* **2020**, *27*, 3581.
- [33]R. Namitha, S. Elakkiya, G. Selvi, *Materials Today: Proceedings* **2021**, *40*, S107-S116.
- [34]H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [35]N. K. C. S. Rout, *RSC advances* **2021**, *11*, 5659.
- [36]F. Zou, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*.
- [37]F. Bénérière, D. Boils, H. Cánepa, J. Franco, A. Le Corre, J. P. Louboutin, *J. Phys. Colloques* **1983**, *44*, C3-567-C3-572.
- [38]a) H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11378; b) L. Zhan, Z. Song, J. Zhang, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, C. Zhan, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 8319.
- [39]K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 222.
- [40]T. Yokoji, Y. Kameyama, N. Maruyama, H. Matsubara, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5457.
- [41]a) N. Sano, W. Tomita, S. Hara, C.-M. Min, J.-S. Lee, K. Oyaizu, H. Nishide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1355; b) X. Dong, H. Yu, Y. Ma, J. L. Bao, D. G. Truhlar, Y. Wang, Y. Xia, *Chem. Mater.* **2017**, *23*, 2560; c) B. Esser, *Organic Materials* **2019**, *01*, 63.
- [42]A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- [43]N. Goujon, N. Casado, N. Patil, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *122*, 101449.
- [44]T. Suga, S. Sugita, H. Ohshiro, K. Oyaizu, H. Nishide, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 751.
- [45]Z. Cai, M. A. Awais, N. Zhang, L. Yu, *Chem* **2018**, *4*, 2538.
- [46]R. Ali, R. Siddiqui, *RSC advances* **2022**, *12*, 36073.
- [47]X. Zhang, A. P. Côté, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502.

- [48] L. S. Fuller, B. Iddon, K. A. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3465.
- [49] a) V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chemical reviews* **2007**, *107*, 926; b) T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11055; c) W. Wu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1489.
- [50] M. J. Janssen, F. de Jong, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645.
- [51] M.-C. Chen, Y.-J. Chiang, C. Kim, Y.-J. Guo, S.-Y. Chen, Y.-J. Liang, Y.-W. Huang, T.-S. Hu, G.-H. Lee, A. Facchetti et al., *Chem. Commun.* **2009**, 1846.
- [52] L. San Miguel, W. W. Porter, A. J. Matzger, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1005.
- [53] J. Frey, A. D. Bond, A. B. Holmes, *Chem. Commun.* **2002**, 2424.
- [54] T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5301.
- [55] S. Yamaguchi, C. Xu, T. Okamoto, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 721.
- [56] M. Feofanov, V. Akhmetov, R. Takayama, K. Y. Amsharov, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 14759.
- [57] K. Mitsudo, R. Matsuo, T. Yonezawa, H. Inoue, H. Mandai, S. Suga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7803.
- [58] S. Liu, D. Xia, J. Wang, C. Ge, S. Hao, J. Zhang, P. Wang, K. Lin, S. Dong, E. Tretyakov et al., *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 6089.
- [59] K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347.
- [60] a) Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108; b) D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, D. G. Schlom, *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 87.
- [61] S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88.
- [62] a) R. Li, L. Jiang, Q. Meng, J. Gao, H. Li, Q. Tang, M. He, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4492; b) K. Yamada, T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90.
- [63] E.-G. Kim, V. Coropceanu, N. E. Gruhn, R. S. Sanchez-Carrera, R. Snoeberger, A. J. Matzger, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13072.
- [64] B. Wex, B. R. Kaafarani, R. Schroeder, L. A. Majewski, P. Burckel, M. Grell, D. C. Neckers, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1121.
- [65] Z. Li, Y.-F. Lim, J. B. Kim, S. R. Parkin, Y.-L. Loo, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7617.
- [66] K. Niimi, M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3430.
- [67] P. Oechsle, J. Paradies, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4086.

- [68] P. Oechsle, P. Hou, U. Flörke, J. Paradies, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 3770.
- [69] P. Oechsle, U. Flörke, H. Egold, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 18559.
- [70] P. Hou, P. Oechsle, D. Kuckling, J. Paradies, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, 41, e2000067.
- [71] C. Valente, M. Pompeo, M. Sayah, M. G. Organ, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18, 180.
- [72] Y. C. Neo, J. J. Vittal, T. Hor, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 757.
- [73] J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1417.
- [74] A. Kurbangalieva, D. Carmichael, K. K. M. Hii, A. Jutand, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1116.
- [75] J. F. Hartwig, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1936.
- [76] G. Mann, D. Baranano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9205.
- [77] W. Lövenich, *Polym. Sci. Ser. C* **2014**, 56, 135.
- [78] J. Ham, I. Yang, H. Kang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3236.
- [79] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3333.
- [80] a) L. Jedinák, R. Zátoková, H. Zemánková, A. Šustková, P. Cankař, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 157; b) S. HANDY, H. BREGMAN, J. LEWIS, X. ZHANG, Y. ZHANG, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 427; c) Z. Ahmadi, J. S. McIndoe, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11488.
- [81] K. L. Vikse, Z. Ahmadi, C. C. Manning, D. A. Harrington, J. S. McIndoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8304.
- [82] A. Iwan, D. Sek, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1277.
- [83] M. Ouyang, Y. Yang, X. Lv, Y. Han, S. Huang, Y. Dai, C. Su, Y. Lv, M. Sumita, C. Zhang, *New J. Chem.* **2015**, 39, 5329.
- [84] M. Hasegawa, Y. Honda, R. Inoue, Y. Mazaki, *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 674.
- [85] K. M. Wager, M. H. Daniels, *Org. Lett.* **2011**, 13, 4052.
- [86] C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1995**, 14, 1818.
- [87] a) F. Proutiere, M. Aufiero, F. Schoenebeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 606; b) E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13978.
- [88] a) W. Li, Y. Han, B. Li, C. Liu, Z. Bo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, 46, 4556; b) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16012; c) R. J. Ono, S. Kang, C. W. Bielawski, *Macromolecules* **2012**, 45, 2321; d) A. Sui, X. Shi, H. Tian, Y. Geng, F. Wang, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 7072.

- [89]a) M. Ans, F. Manzoor, K. Ayub, F. Nawaz, J. Iqbal, *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, 222; b) R. Isci, E. Tekin, K. Kaya, S. Piravadili Mucur, S. F. Gorkem, T. Ozturk, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 7908; c) S. Vegiraju, X.-L. Luo, L.-H. Li, S. N. Afraj, C. Lee, D. Zheng, H.-C. Hsieh, C.-C. Lin, S.-H. Hong, H.-C. Tsai et al., *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 1422.
- [90]P. Hou, S. Peschtrich, W. Feuerstein, R. Schoch, S. Hohloch, F. Breher, J. Paradies, *ChemistryOpen* **2023**, *12*, e202300003.
- [91]E. Ay, S. Furukawa, E. Nakamura, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 988.
- [92]S. Saxer, C. Marestin, R. Mercier, J. Dupuy, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1927.
- [93]L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6004.
- [94]D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2932.
- [95]L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3.
- [96]G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 3.