



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 038 449 A1** 2009.02.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 038 449.3**

(22) Anmeldetag: **14.08.2007**

(43) Offenlegungstag: **19.02.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 61/12** (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayer Technology Services GmbH, 51373
Leverkusen, DE**

(72) Erfinder:

**Henninger, Björn, Dr., 50677 Köln, DE; Rauscher,
Frank, 50968 Köln, DE; Mleczko, Leslaw, Prof. Dr.,
41542 Dormagen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Thiophenoligomeren**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Oligothiophensynthese bei erhöhten Temperaturen und niedrigen Katalysatorkonzentrationen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligothiophenen.

[0002] Das Feld molekularer Elektronik hat sich in den letzten 15 Jahren mit der Entdeckung organischer leitender und halbleitender Verbindungen rapide entwickelt. In dieser Zeit wurde eine Vielzahl von Verbindungen gefunden, die halbleitende oder elektrooptische Eigenschaften aufweisen. Es ist allgemeines Verständnis, dass die molekulare Elektronik nicht konventionelle Halbleiterbausteine auf der Basis von Silizium verdrängen wird. Stattdessen geht man davon aus, dass molekulare elektronische Bauelemente sich neue Anwendungsgebiete eröffnen werden, in denen die Eignung zur Beschichtung großer Flächen, strukturelle Flexibilität, Prozessierbarkeit bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Kosten benötigt werden. Halbleitende organische Verbindungen werden derzeit für Anwendungsgebiete wie organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET's), organische Lumineszenzioden (OLED's), Sensoren und photovoltaische Elemente entwickelt. Durch einfache Strukturierung und Integration von OFET's in integrierte organische Halbleiterschaltungen werden preiswerte Lösungen für intelligente Karten (smart cards) oder Preisschilder möglich, die sich bislang mit Hilfe der Silizium-Technologie aufgrund des Preises und der mangelnden Flexibilität der Siliziumbausteine nicht realisieren lassen. Ebenfalls könnten OFET's als Schaltelemente in großflächigen flexiblen Matrixanzeigen verwendet werden.

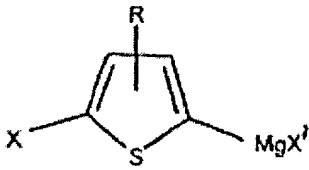
[0003] Sämtliche Verbindungen weisen fortlaufende konjugierte Einheiten auf und werden je nach Molekulargewicht und Aufbau in konjugierte Polymere und konjugierte Oligomere unterteilt. Dabei unterscheidet man in der Regel Oligomere von Polymeren dadurch, dass Oligomere meist eine enge Molekulargewichtsverteilung und ein Molekulargewicht bis etwa 10000 g/mol (Da) aufweisen, wohingegen Polymere in der Regel ein entsprechend höheres Molekulargewicht und eine breitere Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Sinnvoller ist jedoch eine Unterscheidung anhand der Anzahl der Wiederholungseinheiten, da eine Monomereinheit durchaus ein Molekulargewicht von 300 bis 500 g/mol erreichen kann, wie z. B. bei (3,3''''-Dihexyl)quartherthiophen. Im Falle einer Unterscheidung nach der Anzahl der Wiederholungseinheiten spricht man im Bereich von 2 bis etwa 20 noch von Oligomeren. Jedoch besteht ein fließender Übergang zwischen Oligomeren und Polymeren. Oft wird auch mit der Unterscheidung zwischen Oligomeren und Polymeren der Unterschied in der Verarbeitung dieser Verbindungen zum Ausdruck gebracht. Oligomere sind häufig verdampfbar und können über Aufdampfverfahren auf Substrate aufgebracht werden. Als Polymere werden häufig unabhängig von ihrer molekularen Struktur Verbindungen bezeichnet, die nicht mehr verdampfbar sind und daher in der Regel über andere Verfahren aufgebracht werden.

[0004] Eine wichtige Voraussetzung zur Herstellung hochwertiger organischer Halbleiterschaltungen sind Verbindungen extrem hoher Reinheit. In Halbleitern spielen Ordnungsphänomene eine große Rolle. Behinderung an einheitlicher Ausrichtung der Verbindungen und Ausprägungen von Korngrenzen führt zu einem dramatischen Abfall der Halbleitereigenschaften, so dass organische Halbleiterschaltungen, die unter Verwendung nicht extrem hochreiner Verbindungen gebaut wurden, in der Regel unbrauchbar sind. Verbleibende Verunreinigungen können beispielsweise Ladungen in die halbleitende Verbindung injizieren ("Dotierung") und damit das On/Off-Ratio verkleinern oder als Ladungsfallen dienen und damit die Mobilität drastisch herabsetzen. Weiterhin können Verunreinigungen die Reaktion der halbleitenden Verbindungen mit Sauerstoff initiieren und oxidierend wirkende Verunreinigungen können die halbleitenden Verbindungen oxidieren und somit mögliche Lager-, Verarbeitungs- und Betriebszeiten verkürzen.

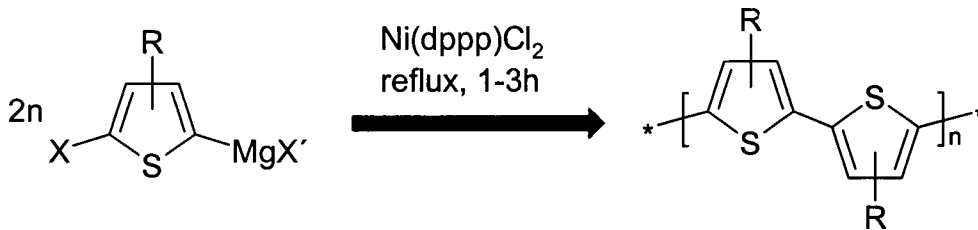
[0005] Zu den wichtigsten halbleitenden Poly- bzw. Oligomeren gehören die Oligothiophene, deren Monomereinheit z. B. 3-Hexylthiophen ist. Bei der Verknüpfung einzelner oder mehrerer Thiopheneinheiten zu einem Polymer bzw. Oligomeren muss prinzipiell in zwei Verfahren unterschieden werden – der einfachen Kupplungsreaktion und der mehrfachen Kupplungsreaktion im Sinne eines Polymerisationsmechanismus.

[0006] Bei der einfachen Kupplungsreaktion werden in der Regel zwei Thiophen-Derivate mit gleicher oder verschiedener Struktur in einem Schritt miteinander gekoppelt, so dass ein Molekül entsteht, welches dann aus jeweils einer Einheit der beiden Bausteine besteht. Nach einer Abtrennung, Aufreinigung und erneuten Funktionalisierung kann dieses neue Molekül seinerseits als Monomer dienen und so den Zugang zu länger-kettigen Molekülen eröffnen. Dieses Verfahren führt in der Regel zu exakt einem Oligomeren, dem Zielmolekül und somit zu einem Produkt ohne Molmassenverteilung, und wenigen Nebenprodukten. Sie bieten auch die Möglichkeit, durch die Verwendung unterschiedlicher Bausteine sehr definierte Block-Copolymere aufzubauen. Nachteilig hierbei ist es, dass Moleküle, die aus mehr als 2 Monomereinheiten bestehen, bereits aufgrund der Aufreinigungsschritte nur sehr aufwändig herzustellen sind und der wirtschaftliche Aufwand nur bei Verfahren mit sehr hohen Qualitätsanforderungen an das Produkt gerechtfertigt werden können.

[0007] Ein Verfahren zur Synthese von Oligothiophenen ist u. a. in der EP 1 026 138 beschrieben. Dabei wird in der eigentlichen Polymerisation eine regioselektiv hergestellte Grignard-Verbindung als Monomer eingesetzt (X = Halogen, R = Substituent),:



[0008] Für die Polymerisation wird nach der Kumada-Methode (cross coupling metathesis reaction) mit Hilfe eines Nickelkatalysators (vorzugsweise Ni(dppp)Cl₂) die Polymerisation in einem Katalysezyklus gestartet.

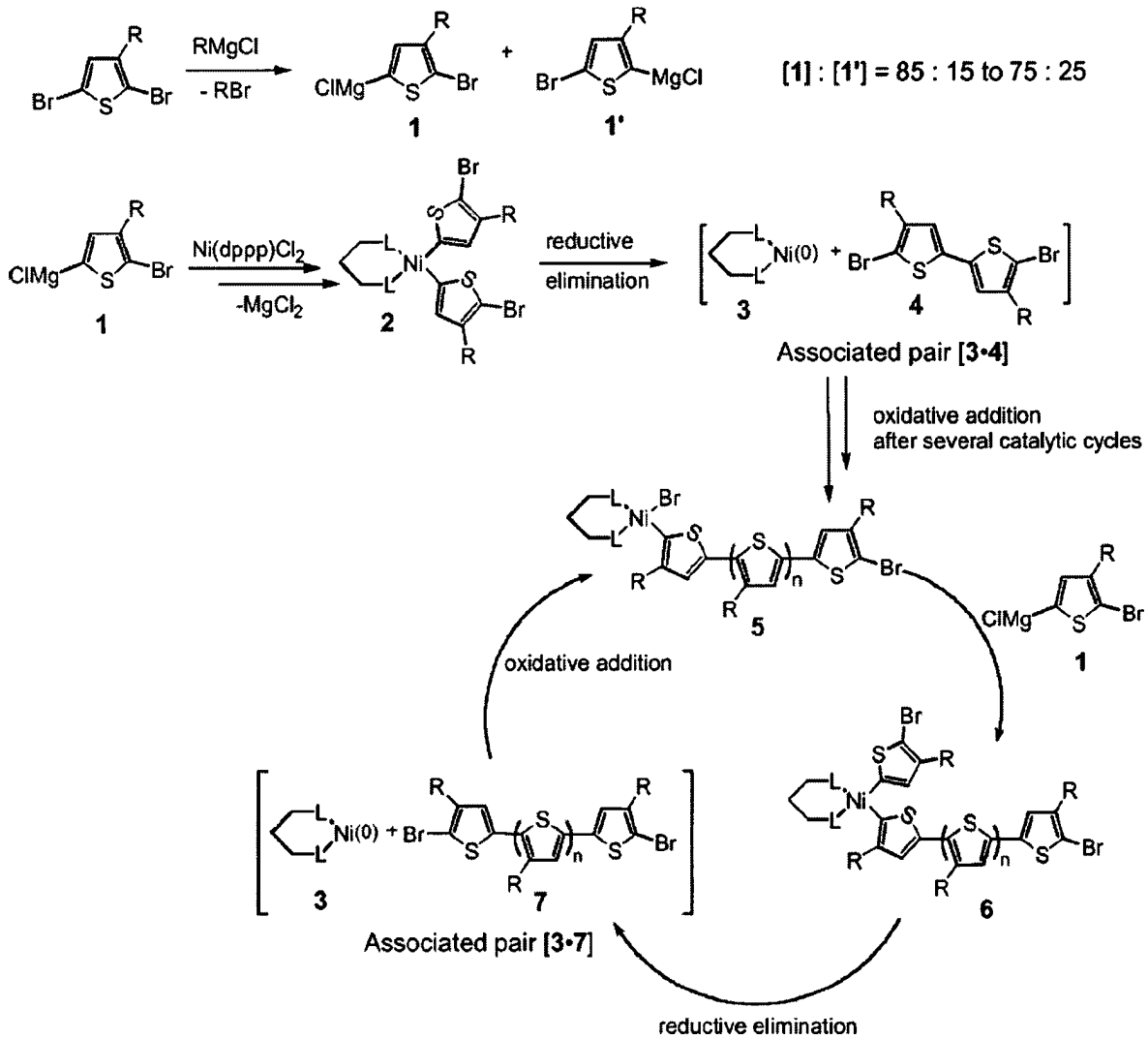


[0009] Die Polymere werden im Allgemeinen über Soxhlet-Aufreinigungen in der notwendigen Reinheit erhalten.

[0010] In der EP 1 026 138 erfolgt die Reaktion so, dass zunächst (möglichst quantitativ) das Grignard-Reagens hergestellt wird und anschließend durch Zugabe des Nickel-Katalysators unter C-C-Verknüpfung die Polymerisation des Thiophens erfolgt. Ähnliche Verfahren finden sich u. a. in der US 4,521,589 sowie bei Loewe et al., *Advanced Materials* 1999, 11, No. 3, S. 250–253 und Iraqi et al., *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(1), S. 25–29.

[0011] Der Reaktionsmechanismus der sog. „Kumada“-Reaktion ist nach gängiger Meinung der einer sogenannten „quasi-lebenden“ Grignard-Methathese-Reaktion. Hierzu sei auf zwei Dokumente von Richard D. McCullough et al, nämlich M. C. Iovly et al. *Macromolecules* 2005, 38, 8649–8656, sowie E. E. Sheina, *Macromolecules* 2004, 37, 3526–3528 verwiesen.

[0012] Demnach verläuft die Polymerisation insbesondere von 3-substituierten, 2-5-Dibromthiophenen vermutlich nach folgendem Mechanismus (Schema 1, aus *Macromolecules* 2005, 38, 8649–8656):



[0013] Somit hängt nach diesem Mechanismus die Kettenlänge weitestgehend von der Anzahl der aktiven Katalysatorzentren und der Menge an Monomer ab, wobei die Molmasse durch statistische Verteilung des Monomeren auf die wachsenden Ketten verbreitert wird. Die wachsende Kette ist vorwiegend an ein Nickel-Zentrum koordiniert.

[0014] Der Zusammenhang zwischen Molmasse und Katalysatorkonzentration wird auch an **Fig. 3** desselben Dokumentes deutlich:

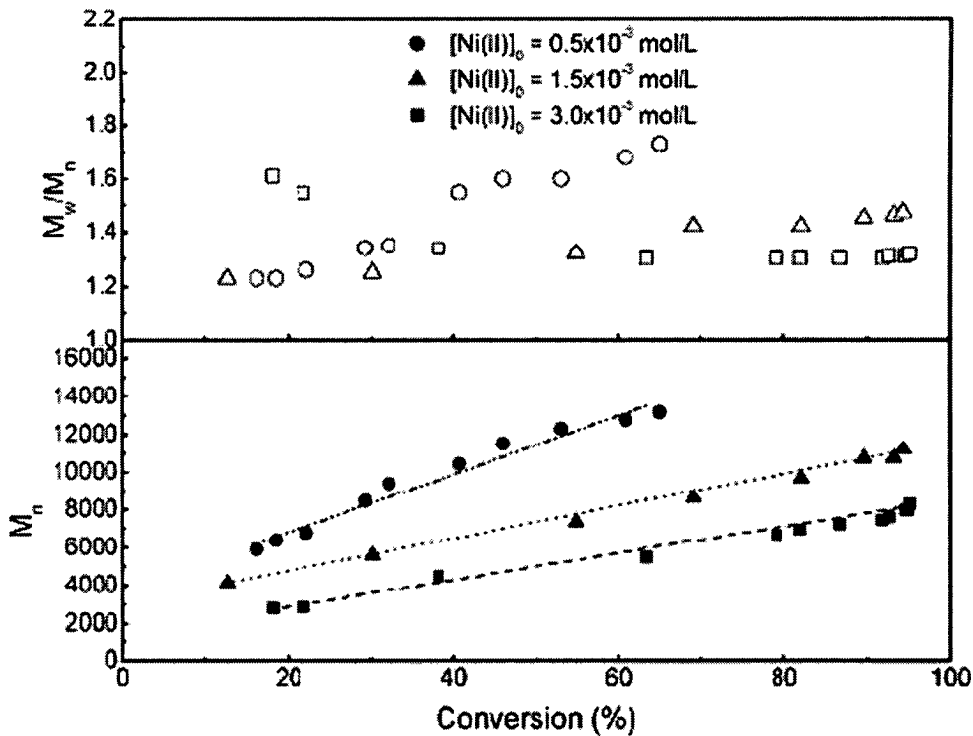


Figure 3 aus Macromolecules 2005, 38, 8649–8656

[0015] In diesem Schema ist jeweils die Molekulargewichtsverteilung sowie die durchschnittliche Molekularmasse von Oligo bzw. Polythiophenen in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration (Ni (II)) gezeigt. Deutlich ist zu sehen, dass bei einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration die Molmasse abnimmt, was in Einklang mit dem postulierten Mechanismus steht.

[0016] Für die gezielte Synthese von Oligomeren ist somit gemäß dem geschilderten Mechanismus eine hohe Katalysatormenge zwingend erforderlich. Jedoch ist – insbesondere bei einem großtechnischen Einsatz – eine hohe Katalysatormenge unerwünscht.

[0017] Ausgehend vom benannten Stand der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung daher darin, ein Verfahren bereitzustellen, welches die genannten Nachteile zumindest teilweise überwindet und die Herstellung, insbesondere die großtechnische Herstellung von Oligothiophenen bei möglichst geringer Katalysatorkonzentration ermöglicht.

[0018] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung gelöst. Demgemäß wird ein Verfahren zur Polymerisation mindestens eines Thiophen-Derivats mit mindestens zwei Abgangsgruppen zu Oligomeren vorgeschlagen, wobei die Polymerisation mittels einer Thiophen-Metallorganischen-Verbindung sowie mindestens eines Katalysators verläuft, dadurch gekennzeichnet dass das Verfahren bei einer Katalysatorkonzentration (bezogen auf die molare Menge des eingesetzten Thiophen-Derivats) von $\geq 0,01$ – $\leq 0,95$ mol-% sowie einer Temperatur von $\geq 105^\circ\text{C}$ – $\leq 155^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

[0019] Völlig überraschend wurde gefunden, dass bei diesen Bedingungen Oligomere mit definierter Kettenlänge und Molekulargewichtsverteilung erhalten werden, während bei größeren Katalysatormengen Polymere entstehen.

[0020] Der Begriff „Oligomere“ bedeutet dabei insbesondere Thiophenderivate mit einer Kettenlänge von Kettenlängen mit $n \geq 2$ bis ≤ 20 Monomereinheiten, bevorzugt von ≥ 3 bis ≤ 12 , besonders bevorzugt von ≥ 4 bis ≤ 10 sowie am meisten bevorzugt von ≥ 5 bis ≤ 8 . Demgemäß liegt das Molekulargewicht der durch das Verfahren erhaltbaren Oligothiophene von dem Molekulargewicht des monomeren Thiophen-Derivats von ≥ 800 bis ≤ 6000 , bevorzugt von ≥ 900 bis ≤ 5000 , besonders bevorzugt von ≥ 1000 bis ≤ 3000 , insbesondere bevorzugt von ≥ 1000 bis ≤ 2500 .

[0021] Die genauen Umstände dieser überraschenden Erkenntnis – insbesondere auf mechanistischer Ebene – sind nicht genau bekannt oder untersucht; jedoch scheint es so zu sein, als dass der bisher in der Fachwelt

angenommene Mechanismus in diesem engen Teilbereich nicht anwendbar ist.

[0022] Bevorzugt verläuft das Verfahren bei einer Katalysatorkonzentration (bezogen auf die molare Menge des eingesetzten Thiophen-Derivats) von $\geq 0,05$ – $\leq 0,85$ mol-%, bevorzugt $\geq 0,15$ – $\leq 0,75$ mol-%, ferner bevorzugt von $\geq 0,25$ – $\leq 0,55$ mol-%, sowie am meisten bevorzugt von $\geq 0,35$ – $\leq 0,45$ mol-%.

[0023] Bevorzugt verläuft das Verfahren bei einer Temperatur von $\geq 110^{\circ}\text{C}$ – $\leq 150^{\circ}\text{C}$, noch bevorzugt $\geq 115^{\circ}\text{C}$ – $\leq 145^{\circ}\text{C}$ sowie am meisten bevorzugt $\geq 120^{\circ}\text{C}$ – $\leq 140^{\circ}\text{C}$.

[0024] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Umsetzung bei erhöhten Drücken, bevorzugt bei ≥ 1 – ≤ 30 bar, insbesondere bei ≥ 2 – ≤ 15 bar und besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 4 – ≤ 10 bar.

[0025] Unter dem Begriff „Thiophen-Derivat“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl mono-, di- oder polysubstituiertes wie auch unsubstituiertes Thiophen verstanden. Bevorzugt sind Thiophen-Derivate, welche alkylsubstituiert sind, besonders bevorzugt 3-alkyl-substituierte Thiophen-Derivate.

[0026] Unter dem Begriff „Abgangsgruppe“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere jede Gruppe verstanden, welche mittels eines Metalls oder einer metallorganischen Verbindung unter Bildung einer Thiophen-Metallorganischen-Verbindung zu reagieren vermag. Besonders bevorzugte Abgangsgruppen sind Halogene, Sulfate, Sulfonate und Diazogruppen.

[0027] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das mindestens eine Thiophen-Derivat mindestens zwei unterschiedliche Abgangsgruppen. Dies kann zur Erzielung einer besseren Regioselektivität des Polymers bei vielen Anwendungen der vorliegenden Erfindung nützlich sein.

[0028] Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Abgangsgruppen des mindestens einen Thiophen-Derivats identisch.

[0029] Unter dem Begriff „Thiophen-Metallorganischen-Verbindung“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere eine Verbindung verstanden, bei der mindestens eine Metall-Kohlenstoff-Bindung zu einem der Kohlenstoff-Atome am Thiophen-Heterocyclus vorliegt.

[0030] Unter dem Begriff „metallorganische Verbindung“ wird insbesondere eine alkylmetallorganische Verbindung verstanden.

[0031] Bevorzugte Metalle innerhalb der mindestens einen Thiophen-Metallorganischen-Verbindung sind Zinn, Magnesium, Zink und Bor. Es sei darauf hingewiesen, dass innerhalb der vorliegenden Erfindung Bor ebenfalls als Metall angesehen wird. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Verfahren unter der Beteiligung von Bor verläuft, so ist bevorzugt die Abgangsgruppe ausgewählt aus der Gruppe enthaltend MgBr, MgI, MgCl, Li oder Mischungen daraus.

[0032] Bei den metallorganischen Verbindungen, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen handelt es sich bevorzugt um metallorganische Sn-Verbindungen, wie z. B. Tributylzinnchlorid, oder Zn-Verbindungen, wie z. B. aktiviertes Zink (Zn^*) oder Boran-Verbindungen, wie z. B. $\text{B}(\text{OMe})_3$ oder $\text{B}(\text{OH})_3$, oder Mg-Verbindungen, besonders bevorzugt um metallorganische Mg-Verbindungen, besonders bevorzugt Grignardverbindungen der Formel R-Mg-X , wobei R für Alkyl, ganz besonders bevorzugt C2-Alkyl steht, und X für Halogen, besonders bevorzugt für Cl, Br oder I und insbesondere bevorzugt für Br steht.

[0033] Unter dem Begriff „Katalysator“ wird insbesondere eine katalytisch wirksame Metallverbindung verstanden.

[0034] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der mindestens eine Katalysator Nickel und/oder Palladium. Dies hat sich bei vielen Anwendungsbeispielen der vorliegenden Erfindung als günstig herausgestellt.

[0035] Besonders bevorzugt enthält der mindestens eine Katalysator mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Nickel und Palladium-Katalysatoren mit Liganden ausgewählt aus der Gruppe Tri-tert-butylphosphin, Triadamantylphosphin, 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-Imidazolidiniumchlorid,

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-Imidazolidinium-chlorid oder 1,3-Diadamantylimidazolidiniumchlorid oder Mischungen davon; Bis-(triphenylphosphino)palladiumdichlorid ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$), Palladium-II-acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), Tetrakis(triphenylphosphino)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), Tetrakis(triphenylphosphino)nickel ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$), Nickel-II-acetylacetonat $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Dichloro(2,2'-bipyridin)nickel, Dibromobis-(triphenylphosphino)nickel ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$), Bis-(diphenylphosphino)propan-Nickeldichlorid ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) oder Bis-(diphenylphosphino)ethan-Nickeldichlorid $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ oder Mischungen davon

allgemeine Gruppendifinition: Innerhalb der Beschreibung und den Ansprüchen werden allgemeine Gruppen, wie z. B: Alkyl, Alkoxy, Aryl etc. beansprucht und beschrieben. Wenn nicht anders beschrieben, werden bevorzugt die folgenden Gruppen innerhalb der allgemein beschriebenen Gruppen im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet:

alkyl: lineare und verzweigte C1-C8-Alkyle,

langkettige Alkyle: lineare und verzweigte C5-C20 Alkyle

alkenyl: C2-C8-alkenyl,

cycloalkyl: C3-C8-cycloalkyl,

alkoxy: C1-C6-alkoxy,

langkettig Alkoxy: lineare und verzweigte C5-C20 Alkoxy

alkylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

methylene; 1,1-ethylene; 1,2-ethylene; 1,1-propylidene; 1,2-propylene; 1,3-propylene; 2,2-propylidene; butan-2-ol-1,4-diyl; propan-2-ol-1,3-diyl; 1,4-butylene; cyclohexan-1,1-diyl; cyclohexan-1,2-diyl; cyclohexan-1,3-diyl; cyclohexan-1,4-diyl; cyclopentane-1,1-diyl; cyclopentan-1,2-diyl; und cyclopentan-1,3-diyl, aryl: ausgewählt aus Aromaten mit einem Molekulargewicht unter 300 Da.

arylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: 1,2-phenylene; 1,3-phenylene; 1,4-phenylene; 1,2-naphtalenylen; 1,3-naphtalenylen; 1,4-naphtalenylen; 2,3-naphtalenylen; 1-hydroxy-2,3-phenylene; 1-hydroxy-2,4-phenylene; 1-hydroxy-2,5-phenylene; und 1-hydroxy-2,6-phenylene,

heteroaryl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: pyridinyl; pyrimidinyl; pyrazinyl; triazolyl; pyridazinyl; 1,3,5-triazinyl; quinolinyl; isoquinolinyl; quinoxalinyl; imidazolyl; pyrazolyl; benzimidazolyl; thiazolyl; oxazolindinyl; pyrrolyl; thiophenyl; carbazolyl; indolyl; und isoindolyl, wobei das Heteroaryl mit der Verbindung über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls verbunden sein kann.

heteroarylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: pyridindiyl; quinolindiyl; pyrazodiyl; pyrazoldiyl; triazolediyl; pyrazindiyl, thiophendiyl; und imidazolediyl, wobei das heteroarylene als Brücke in der Verbindung über ein beliebiges Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls fungiert, speziell bevorzugt sind: pyridin-2,3-diyl; pyridin-2,4-diyl; pyridin-2,5-diyl; pyridin-2,6-diyl; pyridin-3,4-diyl; pyridin-3,5-diyl; quinolin-2,3-diyl; quinolin-2,4-diyl; quinolin-2,8-diyl; isoquinolin-1,3-diyl; isoquinolin-1,4-diyl; pyrazol-1,3-diyl; pyrazol-3,5-diyl; triazole-3,5-diyl; triazole-1,3-diyl; pyrazin-2,5-diyl; und imidazole-2,4-diyl, thiophen-2,5-diyl, thiophen-3,5-diyl; ein -C1-C6-heterocycloalkyl, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: piperidiniyl; piperidin; 1,4-piperazine, tetrahydrothiophene; tetrahydrofuran; 1,4,7-triazacyclononane; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododecane; 1,4-diaza-7-thia-cyclononane; 1,4-diaza-7-oxa-cyclononane; 1,4,7,10-tetraazacyclododecane; 1,4-dioxane; 1,4,7-trithia-cyclononane; pyrrolidine; und tetrahydropyran, wobei das Heteroaryl mit dem C1-C6-Alkyl über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heteroaryls verbunden sein kann.

heterocycloalkylene: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: piperidin-1,2-ylyene; piperidin-2,6-ylyene; piperidin-4,4-ylidene; 1,4-piperazin-1,4-ylyene; 1,4-piperazin-2,3-ylyene; 1,4-piperazin-2,5-ylyene; 1,4-piperazin-2,6-ylyene; 1,4-piperazin-1,2-ylyene; 1,4-piperazin-1,3-ylyene; 1,4-piperazin-1,4-ylyene; tetrahydrothiophen-2,5-ylyene; tetrahydrothiophen-3,4-ylyene; tetrahydrothiophen-2,3-ylyene; tetrahydrofuran-2,5-ylyene; tetrahydrofuran-3,4-ylyene; tetrahydrofuran-2,3-ylyene; pyrrolidin-2,5-ylyene; pyrrolidin-3,4-ylyene; pyrrolidin-2,3-ylyene; pyrrolidin-1,2-ylyene; pyrrolidin-1,3-ylyene; pyrrolidin-2,2-ylidene; 1,4,7-triazacyclonon-1,4-ylyene; 1,4,7-triazacyclonon-2,3-ylyene; 1,4,7-triazacyclonon-2,9-ylyene; 1,4,7-triazacyclonon-3,8-ylyene; 1,4,7-triazacyclonon-2,2-ylidene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,4-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,8-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,3-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,5-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,2-ylyene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,2-ylidene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,4-ylyene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,7-ylyene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,2-ylyene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,3-ylyene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,2-ylidene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,4-ylyene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,7-ylyene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-2,3-ylyene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,2-ylyene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-2,2-ylidene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-1,4-ylyene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-1,2-ylyene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-2,3-ylyene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-6,8-ylyene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-2,2-ylidene; 1,4-diaza-7-oxacyclonon-1,4-ylyene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-1,2-ylyene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-2,3-ylyene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-6,8-ylyene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-2,2-ylidene; 1,4-dioxan-2,3-ylyene; 1,4-dioxan-2,6-ylyene; 1,4-dioxan-2,2-ylidene; tetrahydropyran-2,3-ylyene; tetrahydropyran-2,6-ylyene; tetrahydropyran-2,5-ylyene; tetrahydropyran-2,2-ylidene; 1,4,7-trithia-cyclonon-2,3-ylyene; 1,4,7-trithia-cyclonon-2,9-ylyene; und 1,4,7-trithia-cyclonon-2,2-ylidene,

heterocycloalkyl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: pyrrolinyl; pyrrolidinyl; morpholinyl; piperidinyl; piperazinyl; hexamethylene imine; 1,4-piperazinyl; tetrahydrothiophenyl; tetrahydrofuranlyl; 1,4,7-triazacyclononanlyl; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanyl; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododecanyl; 1,4-diaza-7-thiacyclononanlyl; 1,4-diaza-7-oxa-cyclononanlyl; 1,4,7,10-tetraazacyclododecanyl; 1,4-dioxanyl; 1,4,7-trithiacyclononanlyl; tetrahydropyranlyl; und oxazolidinyl, wobei das Heterocycloalkyl mit der Verbindung über jedes Atom im Ring des ausgewählten Heterocycloalkyls verbunden sein kann.

halogen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: F; Cl; Br und I,

halogenalkyl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend mono, di, tri-, poly und perhalogenated lineare und verzweigte C1-C8-alkyl,

pseudohalogen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend -CN, -SCN, -OCN, N₃, -CNO, -SeCN.

[0036] Soweit nicht anders erwähnt, sind die folgenden Gruppen mehr bevorzugte Gruppen innerhalb der allgemeinen Gruppensdefinition:

alkyl: lineare und verzweigte C1-C6-alkyl,

langkettige Alkyle: lineare und verzweigte C5-C10 alkyl, vorzugsweise C6-C8 alkyle,

alkenyl: C3-C6-alkenyl,

cycloalkyl: C6-C8-cycloalkyl,

alkoxy: C1-C4-alkoxy,

langkettig Alkoxy: lineare und verzweigte C5-C10 alkoxy, vorzugsweise lineare C6-C8 alkoxy,

Alkylen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: Methylene; 1,2-ethylene; 1,3-propylene; butan-2-ol-1,4-diyl; 1,4-butylene; cyclohexane-1,1-diyl; cyclohexan-1,2-diyl; cyclohexan-1,4-diyl; cyclopentane-1,1-diyl; und cyclopentan-1,2-diyl,

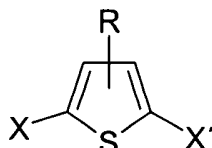
Aryl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: phenyl; biphenyl; naphthalenyl; anthracenyl; und phenanthrenyl,

Arylen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: 1,2-phenylene; 1,3-phenylene; 1,4-phenylene; 1,2-naphthalenylene; 1,4-naphthalenylene; 2,3-naphthalenylene und 1-hydroxy-2,6-phenylene,

Heteroarylen: Thiophen, Pyrrol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Indol, Thienothiophen,

Halogen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: Br und Cl, besonders bevorzugt Br.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das mindestens eine Thiophenderivat mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel:



wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Pseudohalogen, Formyl, Carboxy- und/oder Carbonyl derivaten, Alkyl, langkettiges Alkyl, Alkoxy, langkettiges Alkoxy, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl, Arylene, Halogenaryl, Heteroaryl, Heteroarylene, Heterocycloalkylene, Heterocycloalkyl, Halogenheteroaryl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl, Keto, Ketoaryl, Halogenketoaryl, Ketoheteroaryl, Ketoalkyl, Halogenketoalkyl, Ketoalkenyl, Halogenketoalkenyl, Phosphoalkyl, Phosphonate, Phosphate, Phosphin, Phosphine Oxid, Phosphoryl, Phosphoaryl, Sulphonyl, Sulphoalkyl, Sulphoarenyl, Sulphonate, Sulphate, Sulphone, Amine, Polyether, Silylalkyl, Silylalkyloxy, wobei bei geeigneten Resten eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR^o-, -SiR^oR^{oo}-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO₂-, -S-CO-, -CO-S-, -CY¹=CY² oder -C≡C- ersetzt sein können und zwar derart, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind (endständige CH₃-Gruppen werden wie CH₂-Gruppen im Sinne von CH₂-H verstanden).

[0038] und wobei X bzw. X' unabhängig voneinander für eine Abgangsgruppe, bevorzugt für Halogen, besonders bevorzugt für Cl, Br oder I und insbesondere bevorzugt für Br steht.

[0039] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erste und/oder die zweite Lösung ein Lösemittel, ausgewählt aus der Gruppe aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Alkane, insbesondere Pentan, Hexan, Cyclohexan oder Heptan, unsubstituierte oder substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol und Xylole, sowie Ethergruppen enthaltende Verbindungen, wie z. B. Diethylether, tert.-Butylmethylether, Dibutylether, Amylether, Dioxan und Tetrahydrofuran (THF) sowie Lösungsmittelgemische der vorgenannten Gruppen.

[0040] Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Lösemittel eingesetzt, die Ethergruppen enthalten. Ganz besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran. Es ist allerdings auch möglich und für zahlreiche Aus-

führungsbeispiele der vorliegenden Erfindung bevorzugt, als Lösungsmittel Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel einzusetzen. Beispielsweise können Mischungen aus dem bevorzugt verwendeten Lösungsmittel Tetrahydrofuran und Alkanen, z. B. Hexan (z. B. enthalten in kommerziell erhältlichen Lösungen von Ausgangsprodukten wie metallorganischen Verbindungen), verwendet werden. Wichtig im Sinne der Erfindung ist, dass das Lösungsmittel, die Lösungsmittel oder deren Gemische so gewählt werden, dass die eingesetzten Thiophen-Derivate bzw. die polymerisationsaktiven Monomere in der ersten Lösung in gelöster Form vorliegen. Für die Aufarbeitung sind weiterhin geeignet sind halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid und Chloroform.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zum Beenden der Reaktion („Quenchen“) ein hydrolisierendes Lösungsmittel zu der Polymerisationslösung zugegeben, bevorzugt ein Alkylalkohol, besonders bevorzugt Ethanol oder Methanol, ganz besonders bevorzugt Methanol.

[0042] Die Aufarbeitung erfolgt bevorzugt so, dass das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit dem Fällungsmittel gewaschen und anschließend in einem Lösungsmittel aufgenommen wird.

[0043] Alternativ und ebenso bevorzugt kann eine Aufreinigung im Soxhlet erfolgen, wobei bevorzugt unpolare Lösungsmittel wie z. B. Hexan als Extraktionsmittel verwendet werden.

[0044] Die verfahrensgemäß hergestellten Oligomere zeichnet sich bei vielen Ausführungsformen zudem durch das Vorhandensein einer bzw. zwei Abgangsgruppe am Kettenende aus, welche im weiteren Verlauf als Substitutionsstellen für Funktionalisierungen oder „end-capping“ Reaktionen dienen können.

[0045] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nach Durchführung der Polymerisation aber vor der Aufarbeitung (insbesondere dem Quenchen) mit einem Thiophen-Derivat mit nur einer Abgangsgruppe umgesetzt. Dadurch läßt sich ein sog. „End-Capping“ erreichen. Bevorzugt besitzt das Thiophen-Derivat mit nur einer Abgangsgruppe einen weiter funktionalisierbaren Rest, bevorzugt in der 5-Position, welcher bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe Phosphoalkyl, Phosphonate, Phosphate, Phosphin, Phosphine Oxid, Phosphoryl, Phosphoaryl, Sulphonyl, Sulphoalkyl, Sulphoarenyl, Sulphonate, Sulphate, Sulphone oder Mischungen daraus. Dies hat sich für viele Anwendungen der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft herausgestellt.

[0046] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere bei vielen Anwendungen durch die Möglichkeit der gezielten Einstellung einer gewünschten mittleren Kettenlänge als auch die Herstellung von Produkten mit einer engen Molekulargewichtsverteilung aus.

[0047] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren zugänglichen Oligothiophene.

[0048] Bevorzugt werden dabei Oligothiophene mit einer engen Molekulargewichtsverteilung mit einem Polydispersitätsindex PDI von ≥ 1 bis ≤ 3 , bevorzugt ≤ 2 , besonders bevorzugt $\geq 1,1$ bis $\leq 1,7$ erhalten.

[0049] Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Komponenten unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in dem Anwendungsbereich bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

[0050] Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der nachfolgenden Beschreibung des folgenden Ausführungsbeispiels.

Beispiel 1

[0051] Beispiel 1 ist rein illustrativ zu verstehen und stellt keine Beschränkung der vorliegenden Erfindung dar, welche rein durch die Ansprüche definiert wird.

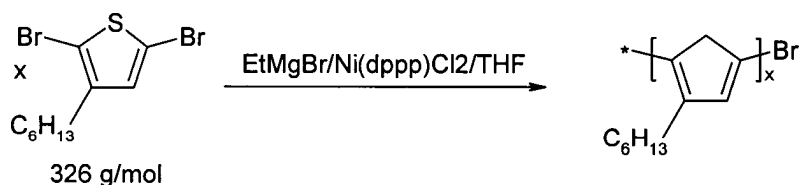
[0052] Im Beispiel wurden in einem Mikromischer zwei Dosierströme miteinander reagiert.

Dosierstrom 1

2,5-Dibrom-3-hexylthiophen	5 Gew.-%
Ni(dppp)Cl ₂ :	0,04 Gew.-%, entspricht 0.5 mol-%
THF	94,96 Gew.-%

Dosierstrom 2:

1 M Ethylmagnesiumbromid-Lösung in THF



[0053] Die Brutto-Reaktionsgleichung entspricht somit:

Versuchsaufbau:

[0054] Die Dosierung der beiden Eduktströme erfolgt getrennt voneinander über Kolbenspritzenpumpen. Zur intensiven Durchmischung werden beide Eduktströme durch die Verwendung eines μ -Mischer (Fm. Ehrfeld) vermischt und anschliessend durch eine Reaktionskapillare (1/16") so wie fortfolgend durch einen weiteren Verweilreaktor (Sandwichreaktor (Fm. Ehrfeld)) gefördert. Die Temperierung in der Kapillare erfolgt bei Raumtemperatur, im Verweilreaktor dagegen 140°C. Der Gesamtdruck beträgt 6 bar in der Anlage und wird über ein Druckhalteventil am Reaktorausgang gehalten. Die Verweilzeit beträgt in Summe 25 min, wobei sie sich aufteilt in ca. 7 min in der Reaktionskapillare und ca. 18 min im Verweilreaktor.

Aufarbeitung:

[0055] Die Reaktionslösung wird auf Methanol gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird anschliessend mit Hexan extrahiert. Aus der einrotierten Hexanphase wird das gewünschte Oligomer erhalten.

Mw = 1600 g/mol

Mn = 950 g/mol

Ausbeute 70%

Vergleichsbeispiel 1

[0056] Zum Vergleich wurde eine Polymerisation mit höherer, nicht erfindungsgemäßer Katalysatorkonzentration durchgeführt.

[0057] Der Aufbau sowie die Edukte entsprachen dabei dem erfindungsgemäßen Beispiel, nur dass eine Katalysatorkonzentration von 1-mol-% gewählt wurde.

[0058] Man erhielt ein Polymer mit folgenden Daten:

Mw = 13200 g/mol

Mn = 5300 g/mol

Ausbeute 71%

[0059] Im Vergleich zum erfindungsgemäßen Beispiel ist auffallend, dass trotz der höheren Katalysatorkonzentration statt kürzeren längere Ketten erhalten werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1026138 [0007, 0010]
- US 4521589 [0010]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Loewe et. al., Advanced Materials 1999, 11, No. 3, S. 250–253 [0010]
- Iraqi et al., Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(1), S. 25–29 [0010]
- Richard D. McCullough et al, nämlich M. C. Iovv et al. Macromolecules 2005, 38, 8649–8656 [0011]
- E. E. Sheina, Macromolecules 2004, 37, 3526–3528 [0011]
- Schema 1, aus Macromolecules 2005, 38, 8649–8656 [0012]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation mindestens eines Thiophen-Derivats mit mindestens zwei Abgangsgruppen zu Oligomeren, wobei die Polymerisation mittels einer Thiophen-Metallorganischen-Verbindung sowie mindestens eines Katalysators verläuft, **dadurch gekennzeichnet** dass das Verfahren bei einer Katalysatorkonzentration (bezogen auf die molare Menge des eingesetzten Thiophen-Derivats) von $\geq 0,01$ – $\leq 0,95$ mol-% sowie einer Temperatur von $\geq 105^\circ\text{C}$ – $\leq 155^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren bei einer Katalysatorkonzentration (bezogen auf die molare Menge des eingesetzten Thiophen-Derivats) von $\geq 0,05$ – $\leq 0,85$ mol-%, bevorzugt $\geq 0,15$ – $\leq 0,75$ mol-%, ferner bevorzugt von $\geq 0,25$ – $\leq 0,55$ mol-%, sowie am meisten bevorzugt von $\geq 0,35$ – $\leq 0,45$ mol-% durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Verfahren bei einer Temperatur von $\geq 110^\circ\text{C}$ – $\leq 150^\circ\text{C}$, noch bevorzugt $\geq 115^\circ\text{C}$ – $\leq 145^\circ\text{C}$ sowie am meisten bevorzugt $\geq 120^\circ\text{C}$ – $\leq 140^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Verfahren bei erhöhten Drücken, bevorzugt bei ≥ 1 – ≤ 30 bar, insbesondere bei ≥ 2 – ≤ 15 bar und besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 4 – ≤ 10 bar, durchgeführt wird.

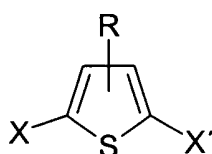
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Thiophen-Derivat mindestens eine Abgangsgruppe ausgewählt aus der Gruppe Halogene, Sulfate, Sulfonate und Diazogruppen enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgangsgruppen des mindestens einen Thiophen-Derivats identisch sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiophen-Metallorganische-Verbindung mindestens ein Metall enthält, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Magnesium, Zinn und Bor.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Katalysator Nickel und/oder Palladium enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Thiophen-Derivat mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel enthält:



wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Pseudohalogen, Formyl, Carboxy- und/oder Carbonyl derivaten, Alkyl, langkettiges Alkyl, Alkoxy, langkettiges Alkoxy, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl, Arylene, Halogenaryl, Heteroaryl, Heteroarylene, Heterocycloalkylene, Heterocycloalkyl, Halogenheteroaryl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Keto, Ketoaryl, Halogenketoaryl, Ketoheteroaryl, Ketoalkyl, Halogenketoalkyl, Ketoalkenyl, Halogenketoalkenyl, Phosphoalkyl, Phosphonate, Phosphate, Phosphin, Phosphine Oxid, Phosphoryl, Phosphoaryl, Sulphonyl, Sulphoalkyl, Sulphoarenyl, Sulphonate, Sulphate, Sulphone, Amine, Polyether, Silylalkyl, Silylalkyloxy, wobei bei geeigneten Resten eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^\circ-$, $-\text{SiR}^\circ\text{R}^\circ-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO-O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S-CO}-$, $-\text{CO-S}-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sein können und zwar derart, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind (endständige CH_3 -Gruppen werden wie CH_2 -Gruppen im Sinne von $\text{CH}_2\text{-H}$ verstanden).

und wobei X bzw. X' unabhängig voneinander für eine Abgangsgruppe, bevorzugt für Halogen, besonders bevorzugt für Cl, Br oder I und insbesondere bevorzugt für Br steht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Katalysator mindestens eine Verbindung enthält ausgewählt aus der Gruppe Nickel und Palladium-Katalysatoren mit Liganden ausgewählt aus der Gruppe Tri-tert-butylphosphin, Triadamantylphosphin, 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-Imidazolidiniumchlorid, 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-Imidazolidiniumchlorid oder 1,3-Diadamantylimidazolidiniumchlorid oder Mischungen davon; Bis(triphenylphosphino)palladiumdichlorid ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$),

Palladium-II-acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), Tetrakis(triphenylphosphine)nickel ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$), Nickel-II-acetylacetonat $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Dichloro(2,2'-bipyridin)nickel, Dibromobis(triphenylphosphin)nickel ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$), Bis-(diphenylphosphino)propan-Nickeldichlorid ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) oder Bis-(diphenylphosphino)ethan-Nickeldichlorid $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ oder Mischungen davon.

11. Oligothiophen, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Oligothiophen nach Anspruch 11 mit einem Polydispersitätsindex PDI von ≥ 1 bis ≤ 3 , bevorzugt $\text{PDI} \leq 2$, besonders bevorzugt $\text{PDI} \geq 1,1$ bis $\leq 1,7$

Es folgt kein Blatt Zeichnungen