



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 033 343 A1** 2009.01.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 033 343.0**

(22) Anmeldetag: **16.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **15.01.2009**

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

(66) Innere Priorität:
10 2007 031 992.6 09.07.2007

(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**

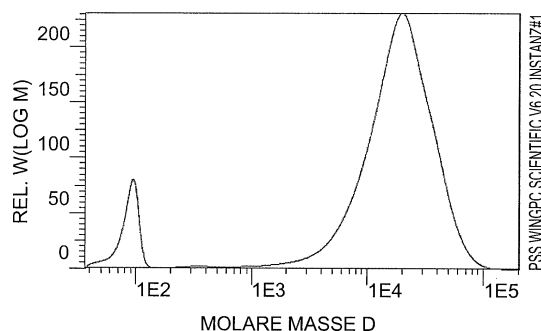
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 45 21 589 A
EP 10 28 136 B1
WO 05/0 14 691 A2
Chen et al. "Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc, their characterization and solid-state properties", J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 233-244;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Synthese von Oligo/Polythiophenen nach einem "Eintopf"-Syntheseweg**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein "Eintopf-Syntheseverfahren" zur Herstellung von Thiophenen aus Thiophenmonomeren mit zwei Abgangsgruppen unter Metallkatalyse.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligo/Polythiophenen.

[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.

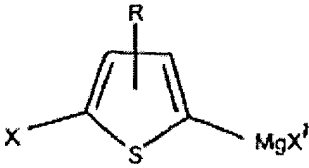
[0003] Sämtliche Verbindungen weisen fortlaufende konjugierte Einheiten auf und werden je nach Molekulargewicht und Aufbau in konjugierte Polymere und konjugierte Oligomere unterteilt. Dabei unterscheidet man in der Regel Oligomere von Polymeren dadurch, dass Oligomere meist eine enge Molekulargewichtsverteilung 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)-quarterthiophen. 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.

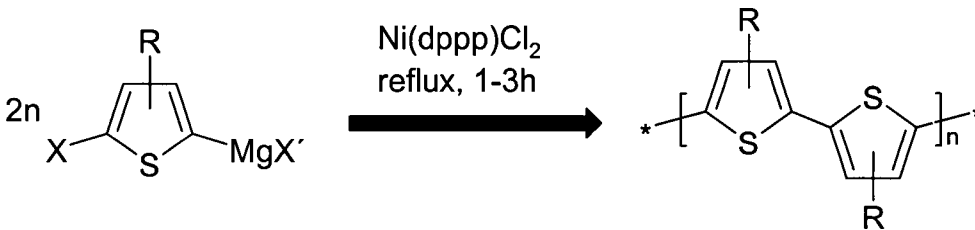
[0005] Zu den wichtigsten halbleitenden Poly- bzw. Oligomeren gehören die Poly/Oligothiophene, deren Monomereinheit z. B. 3-Hexylthiophen ist. Bei der Verknüpfung einzelner oder mehrerer Thiopheneinheiten zu einem Polymer bzw. Oligomeren muss prinzipiell in zwei Verfahren unterschieden werden – der einfachen 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 Oligo/Polythiophenen 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 ebenfalls 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. Bei der Verwendung metallischen Magnesiums beschreibt US4521589, dass hier eine Umsetzung des dihalogenierten Thiophen-Derivates mit Magnesium in Gegenwart von dem Nickel-Katalysator möglich ist. Ausgehend von dem Stand der Technik sollte dieses jedoch nur möglich sein, wenn keine Organometallischen Intermediate entstehen können, die selbst ein Kupplungsreagenz für die Kumada-Kupplungsreaktion darstellen. So sind insbesondere Alkylmagnesiumhalogenide, wie sie in EP1028136 eingesetzt werden, als Kupplungsreagenz geeignet, wie in WO2006076150 beschrieben. Demzufolge wäre bei der Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden oder mit Magnesium in Gegenwart von Alkylhalogeniden ein breites Nebenproduktspektrum zu erwarten.

[0011] Den Verfahren aus dem Stand der Technik ist somit gemein, dass bei dem Einsatz von Alkylmagnesiumhalogeniden bzw. Magnesium mit katalytischen Mengen Alkylbromid immer erst in einer ersten Reaktion eine reaktive Vorstufe (z. .B. bei der Kumada-Reaktion ein Grignard-Reagens) dargestellt wird und anschließend in einer zweiten Reaktion, unter Zugabe eines Katalysators, die eigentliche Polymerisation erfolgt.

[0012] Eine solche Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, dass sie insbesondere in industriellen Prozessen häufig schlecht einsetzbar ist, da eine kontinuierliche Reaktionsführung schwer oder nicht möglich ist und durch die Zweistufigkeit immer Nachteile daraus entstehen, dass der Katalysator im Nachhinein zugegeben wird und sich somit Kontaminationsmöglichkeiten oder Nebenreaktionen ergeben können.

[0013] 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 von Polythiophenen bzw. Oligothiophenen mit definierten mittleren Kettenlängen und einer engen Molekulargewichtsverteilung ermöglicht.

[0014] 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 vorgeschlagen, wobei die Polymerisation mittels einer Thiophen-Metallorganischen-Verbindung sowie mindestens eines Katalysators verläuft, dadurch gekennzeichnet dass eine Mischung, welche das mindestens eine Thiophen-Derivat und den mindestens einen Katalysator enthält, mit mindestens einem Metall und/oder mindestens einer metallorganischen Verbindung versetzt wird.

[0015] Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass bei derartigen Polymerisationen von Thiophenderivaten mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellen lässt. Störende Nebenprodukte werden nicht beobachtet. Hierdurch eröffnet sich bei vielen Anwendungen der vorliegenden Erfindung die Möglichkeit, Polythiophene in einer echten Eintopfsynthese technisch deutlich vereinfacht darzustellen.

[0016] 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.

[0017] 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 Diazgruppen.

[0018] 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.

[0019] Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Abgangsgruppen des mindestens einen Thiophen-Derivats identisch.

[0020] 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.

[0021] Unter dem Begriff „metallorganische Verbindung“ wird insbesondere eine alkylmetallorganische Verbindung verstanden.

[0022] 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.

[0023] 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. $B(OMe)_3$ oder $B(OH)_3$, 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.

[0024] Für den Fall, dass metallorganische Mg-Verbindungen verwendet werden, erfolgt die Zugabe bevorzugt mittels Dosierung einer Lösung dieser Verbindung, wobei das Lösungsmittel nicht dem im weiteren Prozess entsprechen muss.

[0025] Wie beschrieben, kann beim erfindungsgemäßen Verfahrens statt Zugabe mindestens einer metallorganischen Verbindung mindestens ein Metall verwendet werden, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Zink, Magnesium, Zinn und Bor. Für den Fall, dass metallisches Magnesium verwendet wird, werden der Reaktionsmischung katalytische Mengen an mindestens einem Organohalogenid zugegeben. Es wurde überraschender- und vorteilhafterweise gefunden, dass die aus der Kenntnis des Standes der Technik zu erwartenden Nebenprodukte ausbleiben und ein Polymer mit einer sehr hohen Regioselektivität und engen Molmassenverteilung erhalten wird.

[0026] Dabei kann das mindestens eine Metall beispielsweise und insofern bevorzugt in Form von Spänen, Körnern, Partikel oder Flittern zugegeben und nachfolgend beispielsweise durch Filtration abgetrennt werden oder aber dem Reaktionsraum in starrer Form zur Verfügung gestellt werden, so z. B. – aber nicht darauf beschränkt – durch temporäres Eintauchen von Drähten, Gittern, Netzen oder Vergleichbarem in die Reaktionslösung oder aber in Form einer im Innenraum mit Metall ausgerüsteten durchfließbaren Kartusche oder aber als Festbett in einer Säule, in der das Metall in Spänen vorliegt und mit Lösungsmittel überschichtet ist, wobei das bzw. die Thiophen-Derivate beim Durchfließen der Kartusche bzw. der Säule umgesetzt wird. Entsprechende Details zur kontinuierlichen Führung der Reaktion über Säulen und bevorzugte Apparaturen sind der Patentschrift DE 10304006 B3 oder auch der Veröffentlichung von Reimschüssel, Journal of Organic Chemistry, 1960, 25, 2256-7 zu entnehmen, deren Ausführungsformen oder bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung der Grignardreagenzien auch für das hier beschriebene erfindungsgemäße Verfahren gelten und auf

die hiermit per Inbezugnahme verwiesen („incorporated by reference“) wird.

[0027] Alternativ kann die kontinuierliche Umsetzung zum Grignardreagenz auch unter hoher Turbulenz in mit Statikmischern ausgerüsteten Rohrreaktoren, wobei die Flüssigkeitssäule Pulsationen ausgesetzt wird, wie aus den Patentschriften DD260276, DD260277 und DD260278 bekannt ist, auf die hiermit per Inbezugnahme verwiesen („incorporated by reference“) wird. Die darin bevorzugten Ausführungsformen zur Herstellung der Grignardreagenzien sind ebenfalls bevorzugte Ausführungsformen auch für das hier beschriebene erfindungsgemäße Verfahren.

[0028] Bei der Verwendung elementaren Magnesiums zur Herstellung der metallorganischen Thiophen-Verbindung erfolgt bevorzugt die Umsetzung mit innerhalb des Prozesses bereitgestelltem Magnesium und in Gegenwart von katalytischen Mengen mindestens eines Organohalogenids, bevorzugt Alkylhalogenid, besonders bevorzugt Alkylbromid, ganz besonders bevorzugt Ethylbromid. Eine Abtrennung nicht umgesetzten Magnesiums erfolgt bevorzugt durch geeignete Rückhaltevorrückungen wie z. B. Metall- oder Glasfritten.

[0029] Unter dem Begriff „Katalysator“ wird insbesondere eine katalytisch wirksame Metallverbindung verstanden.

[0030] 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.

[0031] 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)-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(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

[0032] Die Menge des zugesetzten Katalysators ist oftmals abhängig von dem Zielmolekulargewicht und liegt üblicherweise im Bereich von $\geq 0,1$ – ≤ 20 mol%, bevorzugt im Bereich von ≥ 1 – $\leq 17,5$ mol%, besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 2 – ≤ 15 mol%, jeweils bezogen auf die molare Menge des eingesetzten Thiophen-Derivats.

[0033] 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; cyclohexane-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-naphtalenylylene; 1,3-naphtalenylylene; 1,4-naphtalenylylene; 2,3-naphtalenylylene; 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; oxazolidinyl; 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; triazo-

lediyl; pyrazindiyl, thiophendiyl; und imidazole-diyl, 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: piperidinyll; piperidine; 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-trithiacyclononane; 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-ylylene; piperidin-2,6-ylylene; piperidin-4,4-ylylene; 1,4-piperazin-1,4-ylylene; 1,4-piperazin-2,3-ylylene; 1,4-piperazin-2,5-ylylene; 1,4-piperazin-2,6-ylylene; 1,4-piperazin-1,2-ylylene; 1,4-piperazin-1,3-ylylene; 1,4-piperazin-1,4-ylylene; tetrahydrothiophen-2,5-ylylene; tetrahydrothiophen-3,4-ylylene; tetrahydrothiophen-2,3-ylylene; tetrahydrofuran-2,5-ylylene; tetrahydrofuran-3,4-ylylene; tetrahydrofuran-2,3-ylylene; pyrrolidin-2,5-ylylene; pyrrolidin-3,4-ylylene; pyrrolidin-2,3-ylylene; pyrrolidin-1,2-ylylene; pyrrolidin-1,3-ylylene; pyrrolidin-2,2-ylylene; 1,4,7-triazacyclonon-1,4-ylylene; 1,4,7-triazacyclonon-2,3-ylylene; 1,4,7-triazacyclonon-2,9-ylylene; 1,4,7-triazacyclonon-3,8-ylylene; 1,4,7-triazacyclonon-2,2-ylylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,4-ylylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,8-ylylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,3-ylylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,5-ylylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-1,2-ylylene; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-2,2-ylylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,4-ylylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,7-ylylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-1,2-ylylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,3-ylylene; 1,4,7,10-tetraazacyclododec-2,2-ylylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,4-ylylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,7-ylylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-2,3-ylylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-1,2-ylylene; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododec-2,2-ylylene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-1,4-ylylene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-1,2-ylylene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-2,3-ylylene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-6,8-ylylene; 1,4-diaza-7-thia-cyclonon-2,2-ylylene; 1,4-diaza-7-oxacyclonon-1,4-ylylene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-1,2-ylylene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-2,3-ylylene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-6,8-ylylene; 1,4-diaza-7-oxa-cyclonon-2,2-ylylene; 1,4-dioxan-2,3-ylylene; 1,4-dioxan-2,6-ylylene; 1,4-dioxan-2,2-ylylene; tetrahydropyran-2,3-ylylene; tetrahydropyran-2,6-ylylene; tetrahydropyran-2,5-ylylene; tetrahydropyran-2,2-ylylene; 1,4,7-trithia-cyclonon-2,3-ylylene; 1,4,7-trithia-cyclonon-2,9-ylylene; und 1,4,7-trithia-cyclonon-2,2-ylylene,

heterocycloalkyl: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: pyrrolinyl; pyrrolidinyl; morpholinyl; piperidinyl; piperazinyl; hexamethyleneimine; 1,4-piperazinyl; tetrahydrothiophenyl; tetrahydrofuranyl; 1,4,7-triazacyclononyl; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanyl; 1,4,7,10,13-pentaazacyclododecanyl; 1,4-diaza-7-thiacyclononyl; 1,4-diaza-7-oxa-cyclononyl; 1,4,7,10-tetraazacyclododecanyl; 1,4-dioxanyl; 1,4,7-trithiacyclononyl; tetrahydropyranyl; 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

[0034] Soweit nicht anders erwähnt, sind die folgenden Gruppen mehr bevorzugte Gruppen innerhalb der allgemeinen Gruppendifinition:

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,

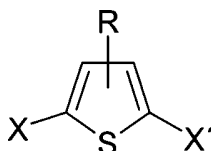
Arylen: ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: 1,2-phenylene; 1,3-phenylene; 1,4-phenylene; 1,2-naphthalenylene; 1,4-naphthalenylene; 2,3-naphthalenylene und 1-hydroxy-2,6-phenylene,

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

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

[0035] 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, Heteroarylen, 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 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.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mischung des Thiophen-Derivats und des mindestens einen Katalysators und/oder des Metalls bzw. der metallorganischen Verbindung ein Lösemittel.

[0037] Geeignete Lösemittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Alkane, insbesondere Pentan, Hexan, Cyclohexan oder Heptan, unsubstituierte oder substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol und Xylol, sowie Ethergruppen enthaltende Verbindungen, wie z. B. Diethylether, tert.-Butylmethylether, Dibutylether, Amylether, Dioxan und Tetrahydrofuran (THF) sowie Lösungsmittelgemische der vorgenannten Gruppen, wie z. B. ein Gemisch aus THF und Toluol. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Lösemittel eingesetzt, die Ethergruppen enthalten. Ganz besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran. Es ist allerdings auch möglich und für zahlreiche Ausführungsbeispiele 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 vor Zugabe des Katalysators die eingesetzten Thiophen-Derivate bzw. die polymerisationsaktiven Monomere in gelöster Form vorliegen. Für die Aufarbeitung sind weiterhin geeignet sind halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid und Chloroform.

[0038] 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.

[0039] Die Aufarbeitung erfolgt bevorzugt so, dass das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit dem Fällungsmittel gewaschen und anschließend in einem Lösungsmittel aufgenommen wird.

[0040] Alternativ und ebenso bevorzugt kann eine Aufreinigung im Soxhlet erfolgen, wobei bevorzugt unpolare Lösungsmittel wie z. B. Hexan als Extraktionsmittel verwendet werden.

[0041] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren zur Herstellung von Co- und/oder Blockpolymeren eingesetzt.

[0042] Für die Herstellung von Co- und/oder Blockpolymeren, aber auch für größere einheitliche Polymere wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zunächst die Mischung des Thiophen-Derivats und des mindestens einen Katalysators und/oder des Metalls bzw. der metallorganischen Verbindung umgesetzt, anschließend erfolgt eine Zudosierung mindestens einer weiteren Lösung bestehend aus polymerisationsaktiven Thiophen-Monomer und/oder zweier Lösungen bestehend aus a) mindestens einem Thiophen-Monomer mit zwei Abgangsgruppen und b) eines Metalls oder einer metallorganischen Verbindung mit dem

Zweck einer Kettenverlängerung auf Grundlage des gleichen Thiophen-Derivats und/oder mindestens eines anderen Thiophen-Derivats zu Herstellung von Blockcopolymeren bzw. Copolymeren.

[0043] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren batch-weise durchgeführt.

[0044] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren kontinuierlich durchgeführt.

[0045] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung der Polythiophene erfolgt dadurch, dass in-situ das polymerisationsaktiven Monomere durch Mischung eines metallorganischen Reagenzes mit dem mindestens einen Thiophen-Derivat mit zwei Abgangsgruppen oder durch Umsetzung des Thiophen-Derivats mit zwei Abgangsgruppen mit Metall auf einer Säule wie beschrieben in DE 10304006 B3 oder von Reimschüssel, Journal of Organic Chemistry, 1960, 25, 2256-7, in einer entsprechenden Kartusche oder in einem mit Statikischern versehenen Rohrreaktor wie beschrieben in DD260276, DD260277 und DD260278 in Gegenwart des polymerisationsaktiven Katalysators in einem ersten Modul polymerisiert.

[0046] In einem zweiten Modul wird mindestens einmal weiteres – gleiches oder mindestens ein verschiedenes – Monomeres nachdosiert. Bevorzugt wird die Förderung zweier Dosierströme, jeweils einen für die Lösung bestehend aus dem Thiophen-Derivat mit zwei Abgangsgruppen und einer Lösung bestehend aus der organometallischen Verbindung durchgeführt. Die Eduktströme werden durch einen Mischer schnell vermischt. Nach Durchmischung und Polymerisation in einem Modul wird bevorzugt in einem weiteren Modul entsprechend mindestens einmal weiteres – gleiches oder mindestens ein verschiedenes – Monomeres nachdosiert und polymerisiert.

[0047] Die kontinuierliche Reaktionsführung ist bei vielen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung von besonderem Vorteil, da sie im Vergleich zur absatzweisen Reaktionsführung des Standes der Technik oftmals höhere Raumzeitausbeuten ermöglicht und zu definierten Poly- und Oligothiophenen mit enger Molekulargewichtsverteilung führt. So werden oftmals auf überraschend einfache Art und Weise kostengünstige wohldefinierte Poly- und Oligothiophene zugänglich.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von Poly- und Oligothiophenen.

[0049] Bevorzugt ist die Herstellung von Polymerisationsgraden bzw. Zahl der Wiederholungseinheiten n in der Kette von ≥ 2 bis ≤ 5000 , insbesondere von ≥ 5 bis ≤ 2500 , noch bevorzugt von ≥ 100 bis ≤ 1000 .

[0050] Das Molekulargewicht liegt abhängig von dem Molekulargewicht des monomeren Thiophen-Derivats von ≥ 1000 bis ≤ 300000 , bevorzugt von ≥ 2000 bis ≤ 100000 , besonders bevorzugt von ≥ 5000 bis ≤ 80000 , insbesondere bevorzugt von ≥ 10000 bis ≤ 60000 .

[0051] Im Falle von Oligothiophenen ist bevorzugt die Herstellung von Kettenlängen mit $n \geq 2$ bis ≤ 20 Monomereinheiten, bevorzugt von ≥ 3 bis ≤ 10 , besonders bevorzugt von ≥ 4 bis ≤ 8 .

[0052] Weiterhin bevorzugt ist eine engen Molekulargewichtsverteilung mit einem Polydispersitätsindex PDI von ≥ 1 bis ≤ 3 , bevorzugt PDI ≤ 2 , besonders bevorzugt PDI $\geq 1,1$ bis $\leq 1,7$.

[0053] Das vorliegende Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass bei vielen Anwendungen das mittlere Molekulargewicht bzw. die mittlere Kettenlänge sich durch die einstufige Umsetzung von Thiophen-Derivat, Katalysator und Alkylmagnesiumbromid technisch deutlich einfacher und genau definiert durch die Menge des Katalysators einstellen lässt.

[0054] Desweiteren zeichnet sich das vorliegende Verfahren bei vielen Anwendungen dadurch aus, dass die kontinuierliche Führung der Reaktion zu höheren Raumzeitausbeuten führt als vergleichbare absatzweise geführte Polymerisationen des Standes der Technik.

[0055] Die Tatsache, dass aufwändige Aufreinigungen etwaiger Zwischenstufen nicht notwendig sind, erhöht die wirtschaftliche Attraktivität des Verfahrens erheblich und erleichtert auch die technische Durchführung.

[0056] Die verfahrensgemäß hergestellten Poly- und 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.

[0057] 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.

[0058] Für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Temperaturen liegen im Allgemeinen im Bereich von $\geq +20$ bis $\leq +200^{\circ}\text{C}$, bevorzugt im Bereich von $\geq +80$ bis $\leq +160^{\circ}\text{C}$ und insbesondere bei $\geq +100$ bis $\leq +140^{\circ}\text{C}$. Aufgrund der niedrigen Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel 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.

[0059] Die Dosiergeschwindigkeiten hängen in erster Linie von den gewünschten Verweilzeiten bzw. zu erreichenden Umsätzen ab.

[0060] Typische Verweilzeiten liegen im Bereich von ≥ 5 min bis ≤ 120 min. Vorzugsweise beträgt die Verweilzeit zwischen ≥ 10 und ≤ 40 min, bevorzugt im Bereich von ≥ 20 – ≤ 40 min.

[0061] Besonders vorteilhaft und insofern bevorzugt innerhalb der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Mikroreaktionstechnik.

[0062] Durch den Einsatz eines Mikromischers (μ -Mischer) werden die Reaktionslösungen sehr schnell miteinander vermischt, wodurch eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung aufgrund möglicher radialer Konzentrationsgradienten vermieden wird. Desweiteren ermöglicht die Mikroreaktionstechnik (μ -Reaktionstechnik) in einem Mikroreaktor (μ -Reaktor) eine meist deutlich engerer Verweilzeitverteilung als in konventionellen kontinuierlich geführten Apparaten, was ebenfalls eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung unterbindet.

[0063] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich unter der Verwendung μ -reaktionstechnischer Apparate durchgeführt.

[0064] Im Anschluss an die Umsetzung der Mischung des Katalysators und des Thiophenderivats mit der metallorganischen Verbindung oder des Metalls erfolgt bevorzugt erneut eine Zudosierung eines in-situ oder im Vorfeld hergestellten metallorganischen Thiophen-Derivates mit Hilfe eines μ -Mischers und die Umsetzung zum gewünschten Produkt in einer geeigneten, temperierten Verweilstrecke.

[0065] 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. Zusätzlich ermöglicht eine kontinuierliche Führung der Polymerisation bei vielen Anwendungen eine deutliche Erhöhung der Raumzeitausbeute.

[0066] Die erfindungsgemäße Verwendung einer zweistufigen Dosierstrategie für die Polymerisation des metallorganischen Thiophen-Derivats erlaubt es bei vielen Anwendungen, hinsichtlich der gewünschten mittleren Kettenlänge bzw. Molekulargewichte die notwendigen Mengen des Katalysator sehr deutlich zu reduzieren bzw. die mittlere Molekulargewichte bei einer vorgegebenen Menge an Katalysator deutlich zu erniedrigen.

[0067] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren zugänglichen Oligothiophene.

[0068] 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 Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

[0069] Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnungen, in denen – beispielhaft – ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt ist. In den Zeichnungen zeigt:

[0070] [Fig. 1](#) die Molmassenverteilung eines Polythiophens gemäß Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung

[0071] [Fig. 2](#) einen Ausschnitt eines NMR-Spektrums des Polythiophens gemäß Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung etwa im Bereich von $\delta = 7.4$ bis $\delta = 6.8$; sowie

[0072] [Fig. 3](#) einen Ausschnitt eines NMR-Spektrums des Polythiophens gemäß Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung etwa im Bereich von $\delta = 3.0$ bis $\delta = 2.4$; sowie

[0073] Die [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) beziehen sich auf ein Polythiophen, welches gemäß Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde.

[0074] Beispiel 1 ist rein illustrativ zu verstehen und stellt keine Beschränkung der vorliegenden Erfindung dar, welche rein durch die Ansprüche definiert wird.

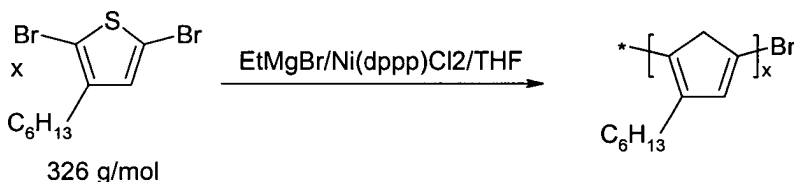
Beispiel 1: Herstellung von Poly-3-hexylthiophen:

[0075]

Edukte:

2,5-Dibrom-3-hexylthiophen	4,92 g (15 mmol)
EtMgBr-Lösung in Hexan	15,1 ml (15,1 mmol)
Ni(dppp)Cl ₂ :	86 mg (0,16 mmol)
THF	90 ml

Reaktionsgleichung:



Versuchsaufbau:

Kleiner 3-Halskolben, Rückflußkühler, Schlenk-Technik
 Reaktionstemperatur 50°C, Dauer: 4h

[0076] Im Reaktionskolben wurden unter Inertgasbedingungen 2,5-Dibromo-3-Hexylthiophen, 90 ml THF sowie Nickel-Katalysator vorgelegt sowie anschließend das EtMgBr in Hexan unter Schlenktechnik zugegeben. Das Gemisch wird für etwa 4 h bei 50°C gerührt.

[0077] Zur Beendigung der Reaktion wurde zum Quenchen eine ca. 5-10fache Volumenmenge Methanol zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde über Nacht stehen gelassen und abfiltriert.

[0078] Der angefallene Feststoff wurde mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktion mit Hexan gereinigt (Oligomerentfernung) und anschließend in Methylenchlorid aufgenommen. Man erhielt 1,8 g Feststoff (72% Ausbeute).

[0079] [Fig. 1](#) zeigt die Molmassenverteilung nach der Soxhlet-Extraktion in einem GPC-Spektrum. Man erkennt deutlich eine enge Molmassenverteilung mit dem Peak bei etwa 18500 Da (Gemessen gegen Polystyrolstandards, THF als Eluent).

[0080] [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) zeigen Ausschnitte des ¹H-NMR-Spektrums des Reaktionsproduktes, einmal etwa

im Bereich von $\delta = 7.4$ bis $\delta = 6.8$ (d. h. im Bereich des 4-H Ringprotons des Thiophens), einmal etwa im Bereich von $\delta = 3.0$ bis $\delta = 2.4$ (d. h. im Bereich der an das Thiophen angrenzenden CH_2 -Gruppe). (aufgenommen in CDCl_3 bei 400 MHz und TMS als internem Standard).

[0081] Wie aus [Fig. 2](#) und insbesondere aus [Fig. 3](#) deutlich zu sehen ist, konnte eine hohe Regioselektivität erzielt werden, die bei $> 90\%$ liegt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

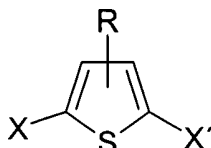
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1026138 [0007, 0010]
- US 4521589 [0010]
- EP 1028136 [0010]
- WO 2006076150 [0010]
- DE 10304006 B3 [0026, 0045]
- DD 260276 [0027, 0045]
- DD 260277 [0027, 0045]
- DD 260278 [0027, 0045]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation mindestens eines Thiophen-Derivats mit mindestens zwei Abgangsgruppen, wobei die Polymerisation mittels einer Thiophen-Metallorganischen-Verbindung sowie mindestens eines Katalysators verläuft, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Mischung, welche das mindestens eine Thiophen-Derivat und den mindestens einen Katalysator enthält, mit mindestens einem Metall und/oder mindestens einer metallorganischen Verbindung versetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Thiophen-Derivat mindestens eine Abgangsgruppe ausgewählt aus der Gruppe Halogene, Sulfate, Sulfonate und Diazogruppen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgangsgruppen des mindestens einen Thiophen-Derivats identisch sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Thiophen-Metallorganische-Verbindung mindestens ein Metall enthält, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Magnesium, Zinn und Bor.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung, welche das mindestens eine Thiophen-Derivat und den mindestens einen Katalysator enthält, mit mindestens einem Metall, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Magnesium, Zinn und Bor, versetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen Metall um Magnesium in Gegenwart mindestens eines Organohalogenids handelt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Katalysator Nickel und/oder Palladium enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 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, 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 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.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, 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 Tertiär-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.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren batch-weise durchgeführt wird
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Verfahren bei $\geq +20$ bis $\leq +200^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Verfahren bei ≥ 1 – ≤ 30 bar durchgeführt wird.
14. Poly/Oligothiophen, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Oligothiophen gemäß Anspruch 14 mit einer Kettenlänge von $n \geq 2$ bis ≤ 20 Monomereinheiten.
16. Oligothiophen gemäß Anspruch 14 oder 15 mit einem Polydispersitätsindex PDI von ≥ 1 bis ≤ 3 .
17. Polythiophen gemäß Anspruch 14 mit einem Molekulargewicht von ≥ 1000 bis ≤ 300000

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

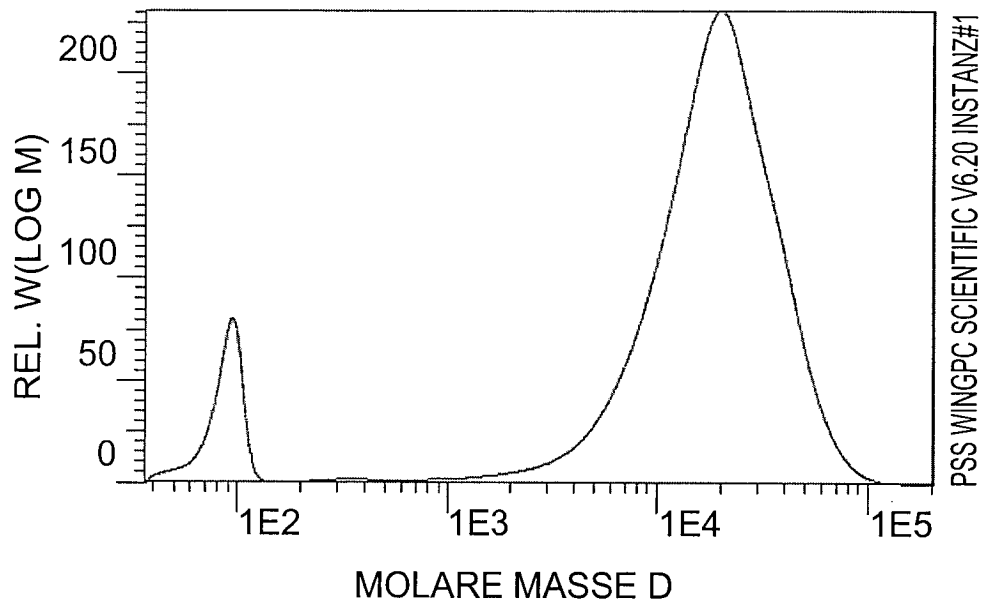


FIG. 1

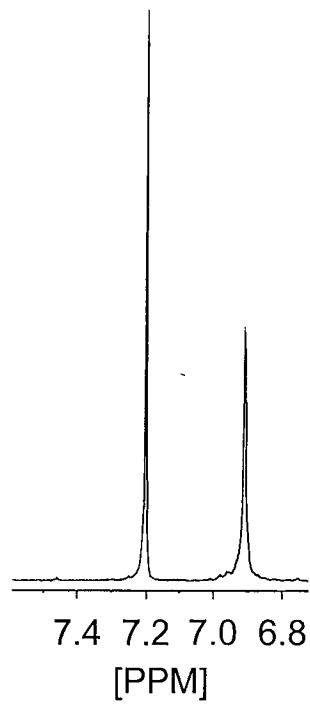


FIG. 2

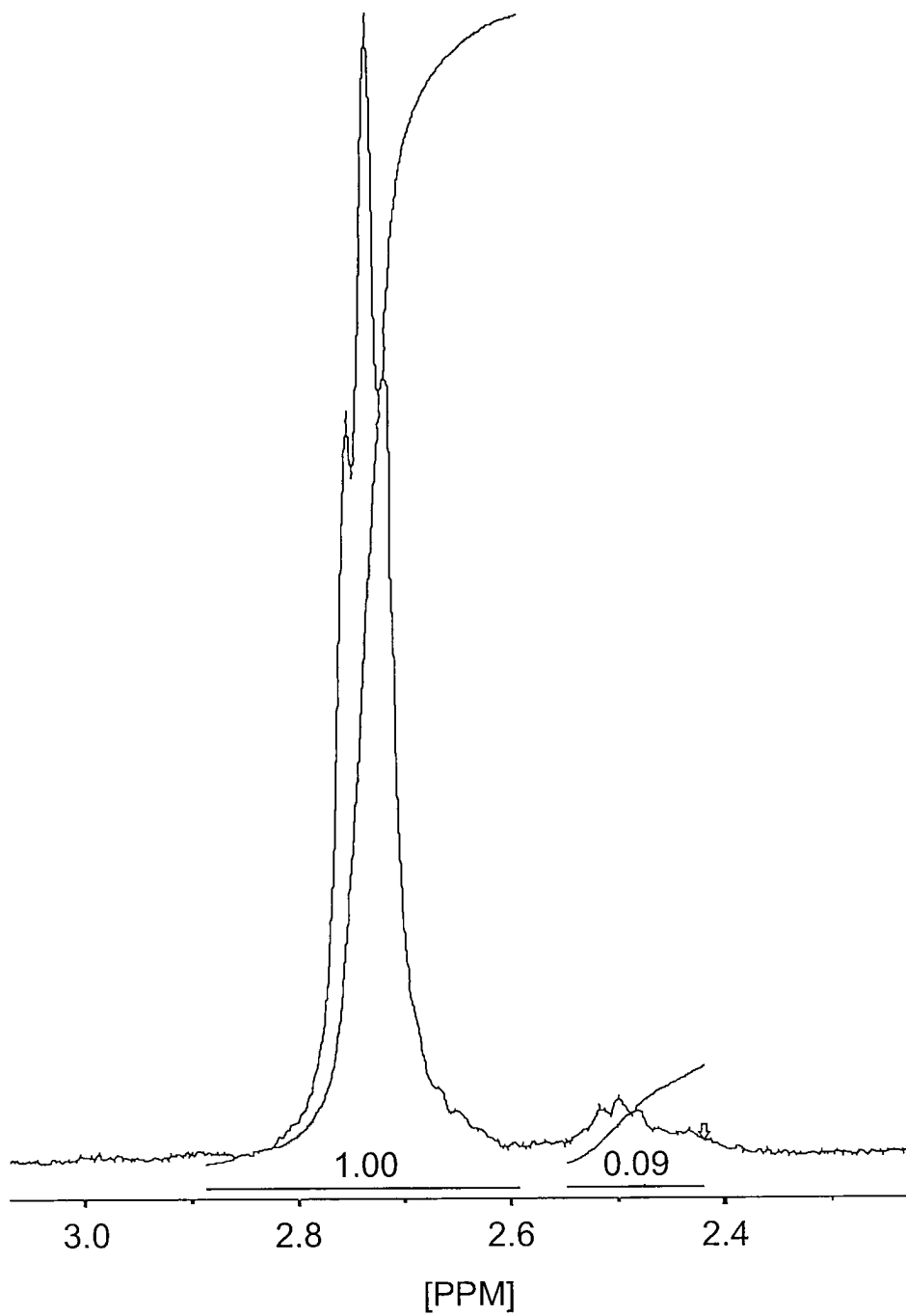


FIG. 3