



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 824 T2 2006.05.18**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 275 651 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 824.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 013 425.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **13.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **31.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.05.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07D 495/14 (2006.01)**

**C07D 519/00 (2006.01)**

**C09K 19/34 (2006.01)**

**H01B 1/12 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:  
**01115742 09.07.2001 EP**

(73) Patentinhaber:  
**Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:  
**Farrand, Louise, Blandford Forum, Dorset DT11  
9ED, GB; Thompson, Marcus, Fordingbridge,  
Hampshire SP6 1RR, GB; Giles, Mark,  
Southampton SO15 2LE, GB; Heeney, Martin,  
Southampton SO14 6TQ, GB; Tierney, Steven,  
Southampton SO15 7QW, GB; Shkunov, Maxim,  
Southampton SO16 6SX, GB; Sparrowe, David,  
Bournemouth, Dorset BH6 5EJ, GB; McCulloch,  
Iain, Kings Somborne, Hampshire SO20 6PE, GB**

(54) Bezeichnung: **Thienothiophenderivate**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

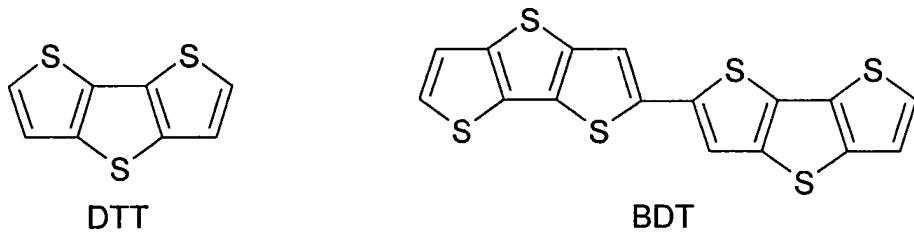
**[0001]** Die Erfindung betrifft neue Thienothiophenderivate. Die Erfindung betrifft weiterhin deren Verwendung als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen, wie beispielsweise organischen Feldeffekttransistoren (FET oder OFET) für Dünnfilmtransistor-Flüssigkristallanzeigen und Vorrichtungen mit integrierten Schaltungen wie RFID-Tags (Radio Frequency Identification), Elektrolumineszenzvorrichtungen in Flachbildschirmen, und in photovoltaischen oder Sensorvorrichtungen. Die Erfindung betrifft weiterhin einen Feldeffekttransistor, eine Lichtemittierzvorrichtung oder ein Identifizierungs-(ID-)Tag, welche die neuen Thienothiophenderivate enthalten.

## Hintergrund und Stand der Technik

**[0002]** Organische Materialien haben sich in der letzten Zeit als Aktivschicht in Dünnschichttransistoren auf organischer Basis und organischen Feldeffekttransistoren als vielversprechend erwiesen [siehe H. E. Katz, Z. Bao und S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 5, 359]. Für solche Vorrichtungen gibt es Anwendungsmöglichkeiten in Smart cards, Sicherheits-Tags und dem Schaltelement in Flachbildschirmen. Man geht davon aus, dass organische Materialien gegenüber ihren Siliziumgegenstücken erhebliche Kostenvorteile haben, wenn sie aus der Lösung abgeschieden werden können, da so ein schneller, großflächiger Herstellungsweg zugänglich wird.

**[0003]** Die Leistung der Vorrichtung hängt im wesentlichen von der Ladungsträgerbeweglichkeit des Halbleitermaterials und dem Strom-Ein/Aus-Verhältnis ab; der ideale Halbleiter sollte also eine geringe Leitfähigkeit im Aus-Zustand in Verbindung mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit ( $> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) aufweisen. Außerdem ist es wichtig, dass das Halbleitermaterial relativ oxidationsbeständig ist, d.h. ein hohes Ionisationspotential hat, da Oxidation zu einer geringeren Leistung der Vorrichtung führt.

**[0004]** Verbindungen, die aus dem Stand der Technik für die Verwendung als Halbleiter bekannt sind, sind das anellierte Dimer des Dithienothiophen (DTT) und  $\alpha,\alpha'$ -Bis(dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophen (BDT) mit den unten gezeigten Strukturen.



[0005] BDT und DDT sind beispielsweise in F. de Jong und M. J. Janssen, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 12, 1645; S. Inaoka und D. M. Collard, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1719; H. Sirringhaus et al., *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71 (26), 3871; X-C. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 2206, und in der internationalen Patentanmeldung WO 99/12989 beschrieben.

**[0006]** Insbesondere BDT, das ausführlich untersucht ist, hat sich als effektiver Halbleiter des p-Typs für organische FETs mit einer sehr hohen Ladungsträgermobilität von 0,02–0,05 cm<sup>2</sup>/V erwiesen. Ebenso zeigte sich, dass BDT in festem Zustand eine vollständig coplanare Formation besitzt und planarer ist als Oligomere des Thiophens.

**[0007]** Die im Stand der Technik beschriebenen Materialien haben jedoch verschiedene Nachteile. BDT besitzt einen hohen Schmelzpunkt und ist sehr unlöslich; bei der Verwendung als Aktivschicht in einem organischen Dünnpfilmtransistor kann es daher nicht ohne weiteres aus der Lösung verarbeitet werden.

**[0008]** Daher werden Materialien des Standes der Technik wie BDT für Anwendungen wie FETs gewöhnlich mittels Vakuumbedampfung als dünner Film abgeschieden, was eine teure Produktionstechnik ist, die für die Herstellung großflächiger Folien ungeeignet ist.

**[0009]** Es war ein Ziel der vorliegenden Erfindung, neue organische Materialien zur Verwendung als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien bereitzustellen, die leicht zu synthetisieren sind und hohe Ladungsbe-

weglichkeit und gute Verarbeitbarkeit besitzen. Die Materialien sollten einfach zu dünnen und großflächigen Folien zur Verwendung in Halbleitervorrichtungen verarbeitbar sein. Weitere Ziele der vorliegenden Erfindung sind dem Fachmann aus der folgenden Beschreibung sofort deutlich.

**[0010]** Es wurde gefunden, dass sich diese Ziele durch die Bereitstellung der unten beschriebenen Thienothiophene erreichen lassen.

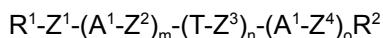
**[0011]** Die US 4 639 328 offenbart Verbindungen mit einer Thienothiophengruppe für die Verwendung als Komponenten von Flüssigkristallphasen, gibt jedoch keinen Hinweis bezüglich Halbleitermaterialien.

#### Definition der Ausdrücke

**[0012]** Der Ausdruck „flüssigkristallines oder mesogenes Material“ oder „flüssigkristalline oder mesogene Verbindung“ bezeichnet Materialien oder Verbindungen mit einer oder mehreren stab-, latten- oder scheibenförmigen mesogenen Gruppen, d.h. Gruppen, welche die Fähigkeit haben, Flüssigkristallphasenverhalten zu induzieren. Die Verbindungen oder Materialien, die mesogene Gruppen enthalten, brauchen nicht notwendig selber eine Flüssigkristallphase aufzuweisen. Es ist auch möglich, dass sie nur in Mischungen mit anderen Verbindungen Flüssigkristallphasenverhalten zeigen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0013]** Ein Gegenstand der Erfindung sind Thienothiophenderivate der Formel I



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert sein kann, wobei gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^0-$ ,  $-SiR^0R^{00}-$ ,  $-CO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-OCO-O-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-CH=CH-$  oder  $-C\equiv C-$  so ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

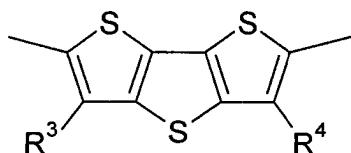
$R^0$  und  $R^{00}$  unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

$A^1$  und  $A^2$  unabhängig voneinander 1,4-Phenylen oder Thiophen-2,5-diyI bedeuten, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch L substituiert sein können und L Halogen, CN, SCN,  $NO_2$ ,  $SF_5$  oder eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl- oder Alkoxycarbonylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, worin ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls mit F oder Cl substituiert sind,

$Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$  und  $Z^4$  unabhängig voneinander  $-CH=CR^0-$ ,  $-CX^1=CX^2-$ ,  $-C-C-$  oder eine Einfachbindung bedeuten,

$X^1$  und  $X^2$  unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN bedeuten,

T eine Gruppe der Formel IIa



IIa

bedeutet,

$R^3$  und  $R^4$  H bedeuten oder eine der Bedeutungen von  $R^1$  besitzen,

m und o unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 bedeuten und

n 1 ist.

**[0014]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, insbesondere in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen, wie beispielsweise Komponenten integrierter Schaltungen, Feldeffekttransistoren (FET) z.B. als Dünnschichttransistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für RFID-Tags (Radio Frequency Identification), oder in Halbleiterkomponenten für Anwendungen mit organischen Leuchtdioden (OLED) wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtungen von Flachbildschirmen, für photovoltaische oder Sensorvorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter und für elektrophotographische Anwendungen.

**[0015]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Feldeffekttransistor, beispielsweise als Komponente einer integrierten Schaltung, als Dünnschichttransistor in Flachbildschirm-Anwendungen oder in einem RFID-Tag,

enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I.

**[0016]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Halbleiterkomponente, z.B. in OLED-Anwendungen wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtungen von Flachbildschirmen, in photovoltaischen oder Sensorvorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter oder für elektrophotographische Aufzeichnungsvorrichtungen, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I.

**[0017]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung enthaltend ein erfindungsgemäßes RFID- oder ID-Tag oder einen erfindungsgemäßen FET.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0018]** Die Verbindungen der Formel I bieten gegenüber den Materialien des Standes der Technik zahlreiche Vorteile

- durch Hinzufügen von Substituentenketten und anderen Gruppen können sie löslicher, also geeignet für Aufschleudern oder Beschichten aus Lösungen statt Vakuumbedampfung gemacht werden, um dünne Folien für die Verwendung z.B. in elektronischen Vorrichtungen wie Transistoren herzustellen,
- sie können mesogen oder flüssigkristallin gemacht werden und somit einen höheren Ordnungsgrad aufweisen, was zu besonders hoher Ladungsträgerbeweglichkeit führt, insbesondere wenn sie in ihrer Mesophase in makroskopisch uniforme Ausrichtung orientiert werden,
- sie verbinden die Eigenschaften eines Halbleitermaterials mit denen eines mesogenen Materials zu neuen Materialien mit einem steifen, planaren konjugierten Kern und einer flexiblen Kette, wodurch die Löslichkeit gesteigert und der Schmelzpunkt abgesenkt wird, und die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit zeigen, wenn sie in ihrer Mesophase orientiert werden.

**[0019]** Die Verbindungen der Formel I eignen sich als Ladungstransport-Halbleiter, da sie hohe Ladungsträgerbeweglichkeit besitzen. Insbesondere verbessert die Einführung von Alkyl-Seitenketten an den Thienothiophenkern die Löslichkeit und dementsprechend die Verarbeitbarkeit aus der Lösung der Verbindungen der Formel I.

**[0020]** Besonders bevorzugt sind mesogene oder flüssigkristalline Verbindungen der Formel I, worin T eine mesogene Gruppe bedeutet. Diese Verbindungen eignen sich daher insbesondere als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, da sie verarbeitet werden können, während sie sich in der hochgradig geordneten Mesophasenmorphologie befinden, und mit üblichen Verfahren einfach in eine Vorzugsrichtung orientiert werden können. Sowohl smektische als auch nematische Mesphasenordnung erlaubt ein dichtes Packen von molekularen pi-Elektronensystemen, was die intermolekulare Ladungsübertragung maximiert, die durch einen Sprungmechanismus zwischen benachbarten Molekülen stattfindet. Auf diese Weise werden Ladungsfangstellen an Körnergrenzen zwischen Regionen mit unterschiedlicher Ausrichtung reduziert.

**[0021]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Flüssigkristallmischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Verbindungen, worin mindestens eine der Verbindungen der Formel I und der weiteren Verbindungen mesogen oder flüssigkristallin ist.

**[0022]** Es ist auch möglich, Verbindungen der Formel I mit anderen aus dem Stand der Technik bekannten mesogenen oder Flüssigkristallmonomeren zu mischen, um Flüssigkristallphasenverhalten zu induzieren oder zu steigern.

**[0023]** Es ist auch möglich, Verbindungen der Formel I mit Flüssigkristallpolymeren oder mit polymerisierbaren Verbindungen, die eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen besitzen und die auch mesogen oder flüssigkristallin sein können, zu mischen. Mischt man die Verbindungen der Formel I beispielsweise mit einer oder mehreren polymerisierbaren mesogenen oder Flüssigkristallverbindungen, kann die oben beschriebene orientierte durch Polymerisieren der Mesogene permanent „eingefroren“ werden, was auch eine Struktur mit Fernordnung oder „Monodomäne“ erzeugen kann. Durch die Bildung einer Monodomäne wird auch die Ladungsübertragung maximiert, da Ladungsfangstellen an Körnergrenzen beseitigt werden, während die Polymerisation auch die mechanischen Eigenschaften der Folie verbessert. Zudem entsteht durch Vernetzung der Mesogene eine hochstabile Struktur, die als zusätzlichen Vorteil hat, dass sie für spätere Verarbeitungslösungsmittel bei der Herstellung von Vorrichtungen undurchlässig ist, wodurch es möglich ist, beim Abscheiden der folgenden Schicht der Vorrichtung mit Lösungsmitteltechniken ein breiteres Spektrum an Lösungsmitteln zu verwenden. Außerdem beobachtet man häufig, dass diese Vernetzung die Folie weiter verdichtet, was zu kleineren intermolekularen Abständen und verbessertem Ladungstransport führt.

**[0024]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine polymerisierbare Flüssigkristallmischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere weitere polymerisierbare Verbindungen, worin die weiteren polymerisierbaren Verbindungen auch mesogen oder flüssigkristallin sein können.

**[0025]** Polymerisierbare mesogene Verbindungen, die sich als Comonomere eignen, sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in WO 93/22397; EP 0 261 712; DE 195 04 224; WO 95/22586 und WO 97/00600 offenbart.

**[0026]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine anisotrope Polymerfolie mit ladungs-transportierenden Eigenschaften, erhältlich aus einer polymerisierbaren Flüssigkristallmischung wie oben definiert, die in ihrer Flüssigkristallphase in makroskopisch geordnete Ausrichtung orientiert und zur Fixierung des ausgerichteten Zustandes polymerisiert oder vernetzt ist.

**[0027]** Besonders bevorzugt sind Flüssigkristallverbindungen der Formel I, oder Flüssigkristallmischungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, die eine nematische und/oder smektische Flüssigkristallphase aufweisen. Für FET-Anwendungen werden smektische Materialien besonders bevorzugt. Für OLED-Anwendungen werden nematische oder smektische Materialien besonders bevorzugt.

**[0028]** Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin  $Z^1, A^1, Z^2, T, Z^3, A^2$  und  $Z^4$  ein konjugiertes System bilden. Hierin bedeuten  $A^1$  und  $A^2$  vorzugsweise Arylen oder Heteroarylen und  $Z^1, Z^2, Z^3$  und  $Z^4$  bedeuten vorzugsweise eine Einfachbindung oder eine konjugierte Verknüpfung wie z.B.  $-C\equiv C-$  oder  $-CX^1=CX^2-$ .

**[0029]** Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin

- $m$  und  $o$  1 oder 2 bedeuten,
- $n$  1 und  $Z^2$  eine Einfachbindung,  $-CX^1=CX^2-$  oder  $-C\equiv C-$  bedeutet.

**[0030]** Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen der folgenden Formeln

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-T-Z^3-A^2-Z^4-R^2$  I4

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-A^2-Z^4-R^2$  I8

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-A^1-Z^4-R^2$  I17

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-A^2-Z^4-A^2-Z^4-R^2$  I18

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-T-Z^3-A^2-Z^4-R^2$  I22

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-T-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-A^2-Z^4-R^2$  I23

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-T-Z^3-T-Z^3-A^2-Z^4-R^2$  I28

worin  $R^1, R^2, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, A^1, A^2$  und  $T$ , bei mehrfachem Auftreten unabhängig voneinander, eine der Bedeutungen der Formel I besitzen.

**[0031]**  $-CX^1=CX^2-$  bedeutet vorzugsweise  $-CH=CH-$ ,  $-CH=CF-$ ,  $-CF=CH-$ ,  $-CF=CF-$ ,  $-CH=C(CN)-$  oder  $-C(CN)=CH-$ .

**[0032]**  $R^1$  und  $R^2$  in Formel I bedeuten vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 25 C-Atomen, das gegebenenfalls fluoriert ist.

**[0033]** In den oben gezeigten Formeln sind  $R^1$  bis  $R^8$  vorzugsweise ausgewählt aus  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Fluoralkyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkinyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1-C_{20}$ -Thioether,  $C_1-C_{20}$ -Silyl,  $C_1-C_{20}$ -Ester und  $C_1-C_{20}$ -Amino.

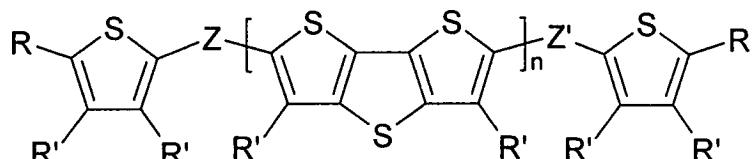
**[0034]** Bedeutet eines von  $R$  oder  $R^1$  bis  $R^8$  einen Alkyl- oder Alkoxyrest, d.h. wobei die  $CH_2$ -Endgruppe durch  $-O-$  ersetzt ist, kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und steht somit vorzugsweise z.B. für Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy, weiterhin Methyl, Nonyl, Decyl,

Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

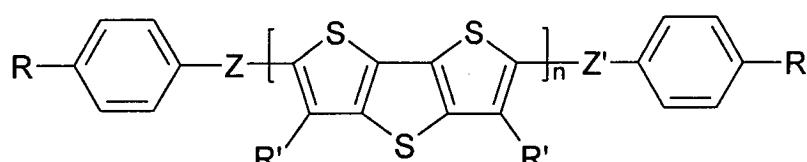
**[0035]** Oxaalkyl, d.h. wobei eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch -O- ersetzt ist, steht vorzugsweise z.B. für geradkettiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2- (=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

**[0036]** Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl.

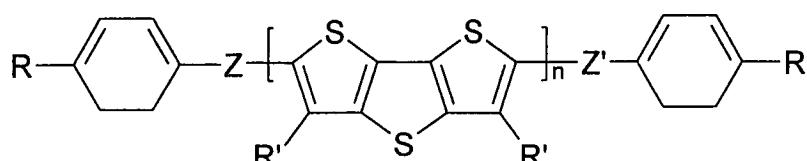
**[0037]** Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen



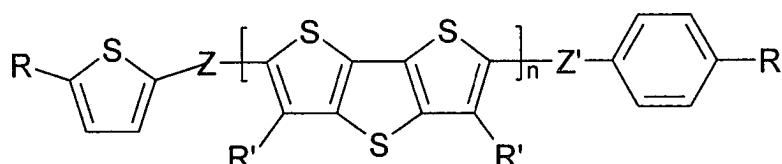
Ia



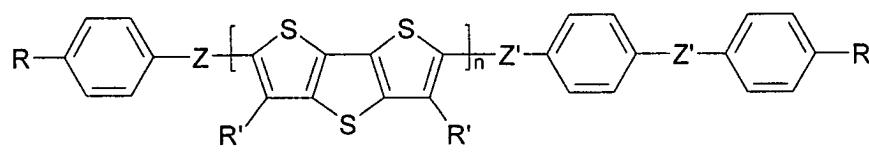
Ib



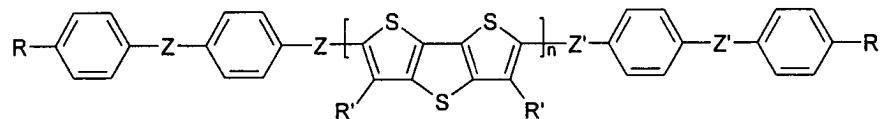
Ic



Ih



II



IIk

worin n die Bedeutung der Formel I besitzt,

Z und Z' unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von  $Z^1$  in Formel II besitzen und vorzugsweise  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CF}=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}=\text{CCl}-$ ,  $-\text{CCl}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CF}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  oder eine Einfachbindung bedeuten,

$Z''$  eine der Bedeutungen von  $Z^1$  in Formel II besitzt und vorzugsweise  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CF}=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}=\text{CCl}-$ ,  $-\text{CCl}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CF}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CCl}=\text{CCl}-$  oder  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  bedeutet,

R und R' unabhängig voneinander eine der oben angegebenen Bedeutungen von R' besitzen und vorzugsweise Halogen oder eine gegebenenfalls fluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten.

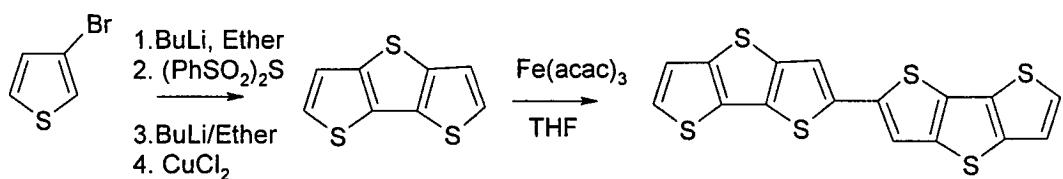
**[0038]** Erscheint eine der Gruppen  $A^{1-2}$ ,  $Z^{1-4}$ ,  $R^{1-8}$ , R, R', R<sup>0</sup>, R<sup>00</sup>, Z', Z'' und T<sup>1</sup> mehr als einmal in einer vor- und nachstehend gezeigten Formel, so können die mehrfachen Gruppen gleich oder verschieden sein, wenn

nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

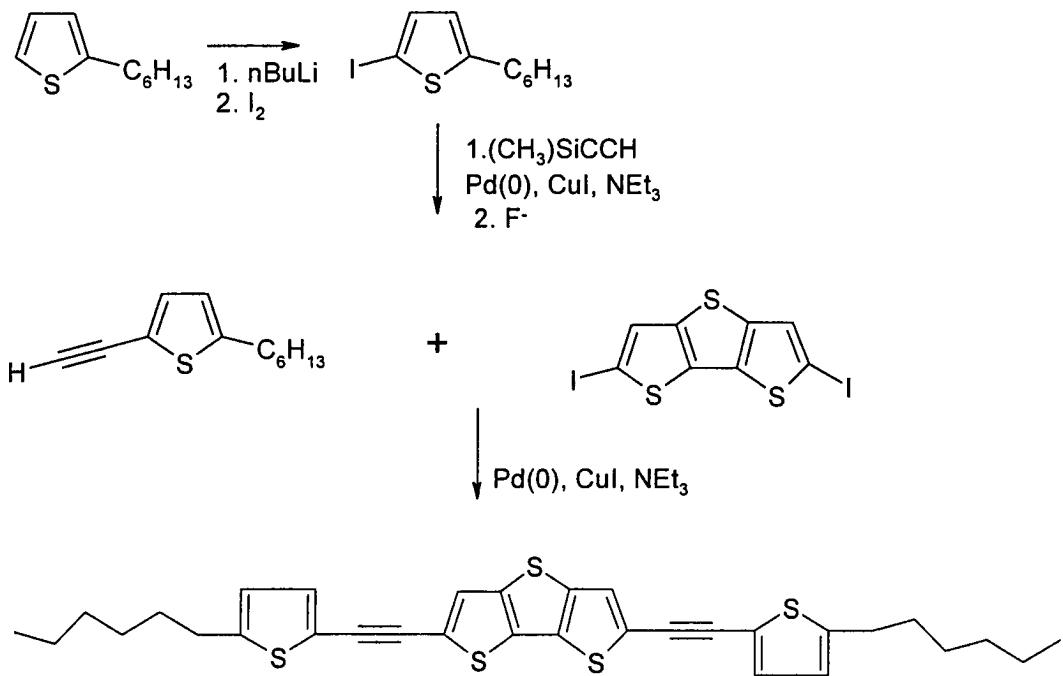
**[0039]** Die Verbindungen der Formel I können nach oder in Analogie zu dem Fachmann bekannten Verfahren synthetisiert werden, wie sie beispielsweise in F. de Jong und M. J. Janssen, J. Org. Chem., 1971, 36, 12, 1645; S. Inaoka und D. M. Collard, J. Mater. Chem., 1999, 9, 1719 oder WO 99/12989 beschrieben sind. Weiterhin können sie nach oder in Analogie zu den folgenden Reaktionsschemata hergestellt werden. DTT und BTT lassen sich nach Schema 1 herstellen.

**[0040]**

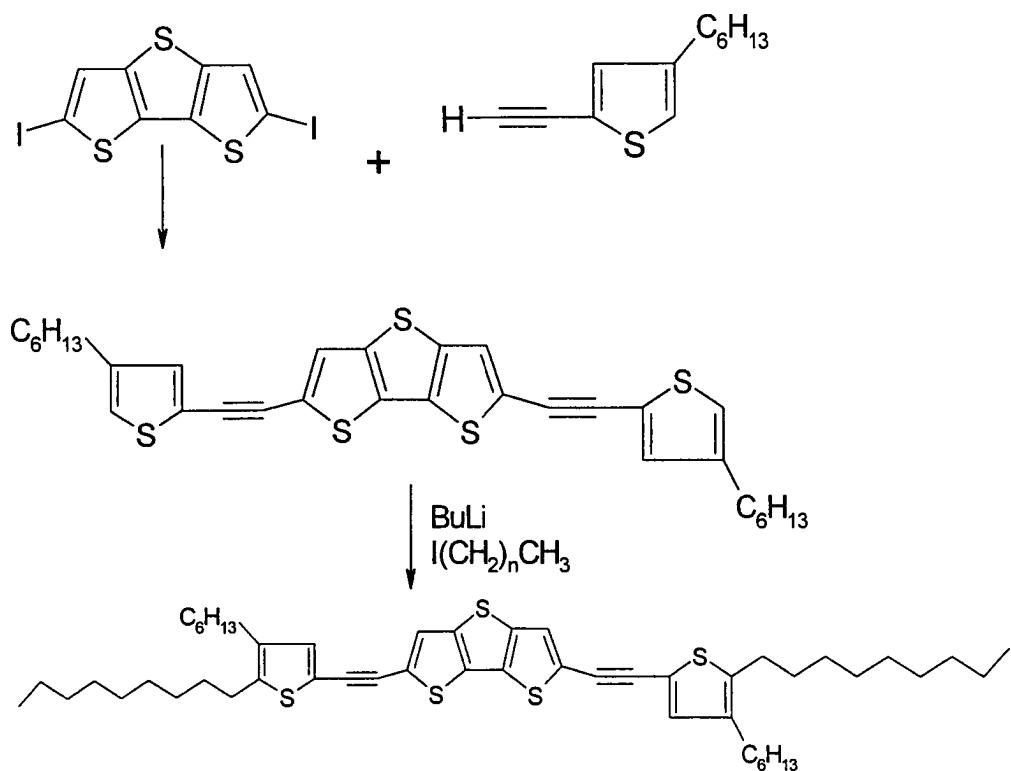
Schema 1



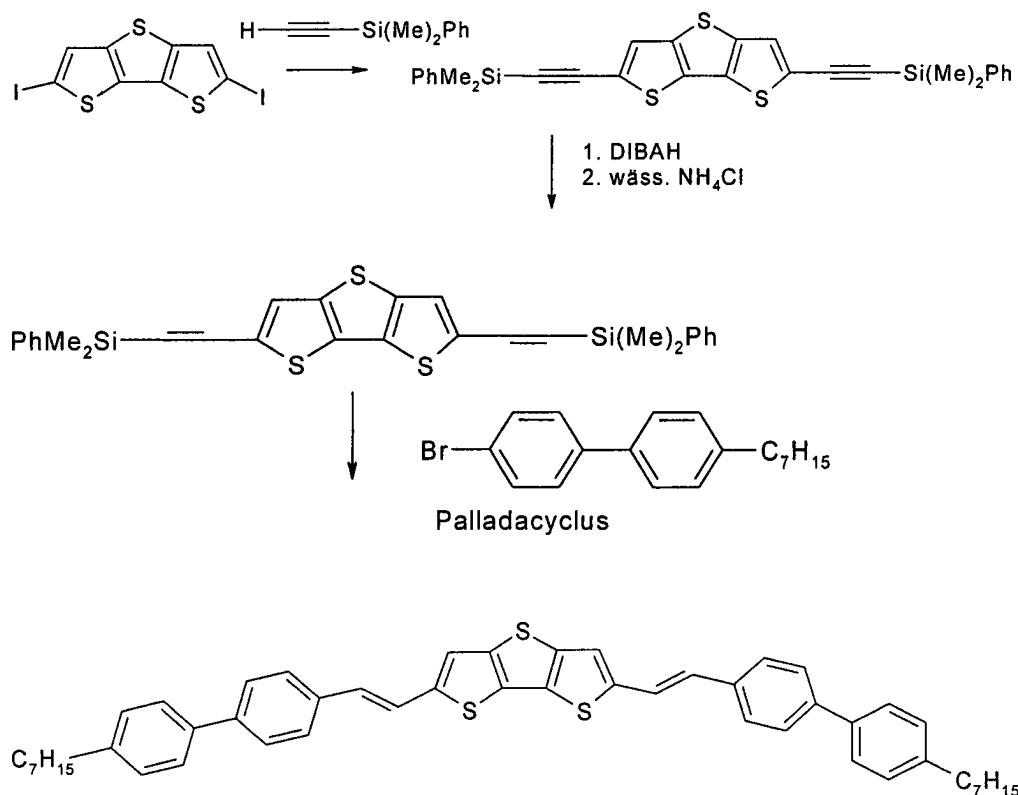
Schema 2



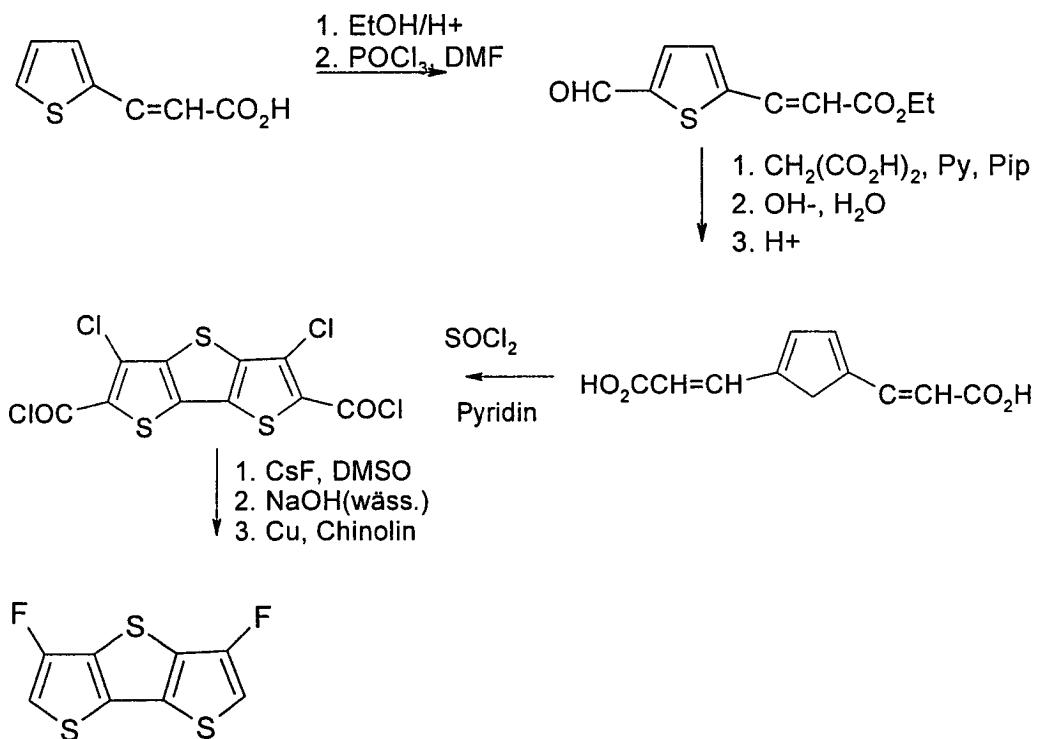
Schema 3



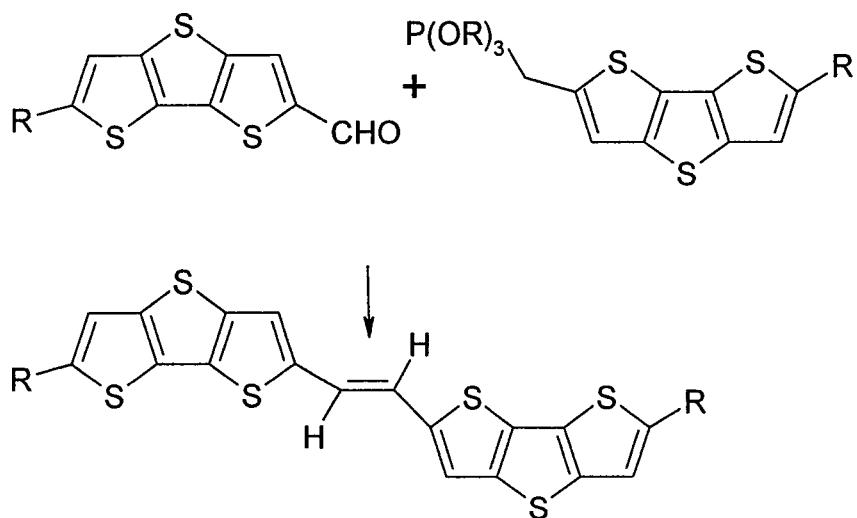
Schema 4



### Schema 5

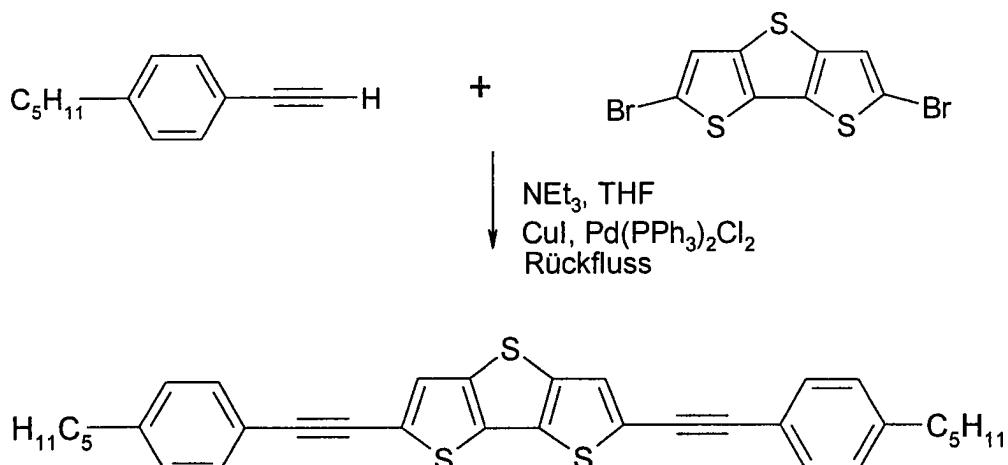


## Schema 6



worin  $R C_{1-20} H_{(1-20)2+1}$  bedeutet

### Schema 7



**[0041]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft sowohl die oxidierte als auch die reduzierte Form der erfindungsgemäßen Verbindungen und Materialien. Aufnahme oder Abgabe von Elektronen führt zur Bildung einer stark delokalisierten Ionenform mit hoher Leitfähigkeit. Dies kann durch Einwirkung üblicher Dotierstoffe stattfinden. Geeignete Dotierstoffe und -methoden sind dem Fachmann bekannt, z.B. aus EP 0 528 662, US 5 198 153 oder WO 96/21659.

**[0042]** Das Dotierverfahren sieht typischerweise die Behandlung des Halbleitermaterials mit einem Oxidations- oder Reduktionsmittel in einer Redoxreaktion vor, so dass sich im Material delokalisierte ionische Zentren bilden, wobei die entsprechenden Gegenionen aus den angewendeten Dotierstoffen stammen. Geeignete Dotiermethoden umfassen beispielsweise die Einwirkung eines dotierenden Dampfes unter atmosphärischem oder verminderter Druck, elektrochemische Dotierung in einer dotierstoffhaltigen Lösung, das in Kontakt bringen eines Dotierstoffes mit dem thermisch zu diffundierenden Halbleitermaterial, und Ionenimplantierung des Dotierstoffes in das Halbleitermaterial

**[0043]** Wenn Elektronen als Träger verwendet werden, sind geeignete Dotierstoffe beispielsweise Halogen (z.B.  $I_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $ICl$ ,  $ICl_3$ ,  $IBr$  und  $IF$ ), Lewissäuren (z.B.  $PF_5$ ,  $AsF_5$ ,  $SbF_5$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $BBr_3$  und  $SO_3$ ), Protonensäuren, organische Säuren oder Aminosäuren (z.B.  $HF$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCIO_4$ ,  $FSO_3H$  und  $CISO_3H$ ), Übergangsmetallverbindungen (z.B.  $FeCl_3$ ,  $FeOCl$ ,  $Fe(ClO_4)_3$ ,  $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $NbF_5$ ,  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $MoF_5$ ,  $MoCl_5$ ,  $WF_5$ ,  $WCl_6$ ,  $UF_6$  und  $LnCl_3$  (worin  $Ln$  ein Element der Lanthanreihe bedeutet), Anionen (z.B.  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $I_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ , und Anionen verschiedener Sulfonsäuren, wie  $Aryl-SO_3^-$ ). Wenn Löcher als Träger verwendet werden, sind beispielhafte Dotierstoffe Kationen (z.B.  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  und  $Cs^+$ ), Alkalimetalle (z.B.  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  und  $Cs$ ), Erdalkalimetalle (z.B.  $Ca$ ,  $Sr$  und  $Br$ ),  $O_2$ ,  $XeOF_4$ ,  $(NO_2^+)$  ( $SbF_6^-$ ),  $(NO_2^+)$  ( $SbCl_6^-$ ),  $(NO_2^+)$  ( $BF_4^-$ ),  $AgClO_4$ ,  $H_2IrCl_6$ ,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FSO_2OOSO_2F$ ,  $Eu$ , Acetylcholin,  $R_4N^+$  ( $R$  bedeutet eine Alkylgruppe),  $R_4P^+$  ( $R$  bedeutet eine Alkylgruppe),  $R_6As^+$  ( $R$  bedeutet eine Alkylgruppe) und  $R_3S^+$  ( $R$  bedeutet eine Alkylgruppe).

**[0044]** Die leitende Form der erfindungsgemäßen Verbindungen und Materialien kann als organisches „Metall“ in Anwendungen wie beispielsweise Ladungsinjektionsschichten und ITO-Planarisierungsschichten in organischen Leuchtdiodenanwendungen, Folien für Flach- und Tastbildschirme, Antistatikfolien, gedruckte leitende Substrate, Muster oder Leiterbahnen in Elektronikanwendungen wie Leiterplatten und Kondensatoren verwendet werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

**[0045]** Die mesogenen oder Flüssigkristallverbindungen der Formel I und die Flüssigkristallmischungen, die Verbindungen der Formel I enthalten, können in ihrem Flüssigkristallzustand in homeotrope Ausrichtung orientiert werden, wobei die konjugierten pi-Elektronensysteme orthogonal zur Richtung des Ladungstransportes stehen. Dadurch wird sichergestellt, dass die intermolekularen Abstände so gering wie möglich sind und somit die für den Transport von Ladung zwischen Molekülen erforderliche Energie so gering wie möglich ist.

**[0046]** Orientierung des Flüssigkristallmaterials lässt sich beispielsweise durch Behandlung des Substrates, auf welches das Material schichtförmig aufgetragen wird, durch Scheren des Materials während oder nach dem Auftragen, durch Anlegen eines magnetischen oder elektrischen Feldes an das aufgetragene Material, oder durch Zugabe von oberflächenaktiven Verbindungen zum Flüssigkristallmaterial erreichen. Übersichten von Orientierungstechniken finden sich beispielsweise bei J. Sage in „Thermotropic Liquid Crystals“. Hrsg. G.

W. Gray, John Wiley & Sons, 1987, Seite 75–77, und bei T. Uchida und H. Seki in „Liquid Crystals – Applications and Uses Vol. 3“, Hrsg. B. Bahadur, World Scientific Publishing, Singapur 1992, Seite 1–63. Eine Übersicht über Orientierungsmaterialien und -techniken gibt J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1 (1981), Seite 1–77.

**[0047]** Bei polymerisierbaren Materialien lässt sich die Polymerisation durch Einwirkung von Hitze oder aktinischer Strahlung erreichen. Unter aktinischer Strahlung wird Bestrahlung mit Licht, wie UV-Licht, IR-Licht oder sichtbarem Licht, Bestrahlung mit Röntgen- oder Gammastrahlen oder Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen, wie Ionen oder Elektronen, verstanden. Vorzugsweise wird die Polymerisation durch UV-Bestrahlung bei einer nicht absorbierenden Wellenlänge durchgeführt. Als Quelle für aktinische Strahlung lässt sich z.B. eine einzelne UV-Lampe oder ein Satz von UV-Lampen verwenden. Bei Verwendung einer hohen Lampenstärke kann die Härtungszeit verkürzt werden. Eine andere mögliche Quelle für aktinische Strahlung ist ein Laser, wie z.B. ein UV-Laser, ein IR-Laser oder ein sichtbarer Laser.

**[0048]** Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart eines Initiators durchgeführt, der bei der Wellenlänge der aktinischen Strahlung absorbiert. Beim Polymerisieren mit UV-Licht kann man beispielsweise einen Photoinitiator verwenden, der unter UV-Bestrahlung zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, welche die Polymerisationsreaktion starten. Beim Härteln polymerisierbarer Materialien mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen verwendet man vorzugsweise einen radikalischen, beim Härteln polymerisierbarer Materialien mit Vinyl-, Epoxid- und Oxetangruppen vorzugsweise einen kationischen Photoinitiator. Es ist auch möglich, einen Polymerisationsinitiator zu verwenden, der beim Erhitzen zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, welche die Polymerisation starten. Als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation lässt sich z.B. das handelsübliche Irgacure 651, Irgacure 184, Darocure 1173 oder Darocure 4205 (alle erhältlich bei Ciba Geigy AG) verwenden, während man bei kationischer Photopolymerisation das handelsübliche UVI 6974 (Union Carbide) verwenden kann.

**[0049]** Das polymerisierbare Material kann zusätzlich eine oder mehrere weitere geeignete Komponenten enthalten, wie beispielsweise Katalysatoren, Sensibilisierer, Stabilisatoren, Inhibitoren, Kettenübertragungsmittel, co-reagierende Monomere, oberflächenaktive Verbindungen, Schmier-, Netz-, Dispergier-, Hydrophobier- und Haftmittel, Fließverbesserer, Entschäumer, Entgasungs- und Verdünnungsmittel, reaktive Verdünnungsmittel, Hilfsstoffe, Farbmittel, Farbstoffe oder Pigmente.

**[0050]** Die Verbindungen der Formel I und die daraus erhaltenen Mischungen eignen sich als optische, elektronische und Halbleitermaterialien, insbesondere als Ladungstransportmaterialien in Feldeffekttransistoren (FETs), z.B. als Komponenten integrierter Schaltungen, ID-Tags oder TFT-Anwendungen. Alternativ können sie in organischen Leuchtdioden (OLEDs) in Elektrolumineszenzanzeigen-Anwendungen oder als Hintergrundbeleuchtung von z.B. Flüssigkristallanzeigen, als photovoltaische oder Sensormaterialien und für andere Halbleiteranwendungen, wie Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter und für elektrophotographische Anwendungen wie elektrophotographische Aufzeichnung verwendet werden.

**[0051]** FETs, die Verbindungen der Formel I oder diese enthaltende Mischungen oder Polymere enthalten, eignen sich beispielsweise als ID-Tags mit speziellen Informationen in Kleidung, Lebensmittelbehältern und anderen Konsumgütern. In Sicherheitsanwendungen eignen sie sich für die Verwendung in Feldeffekttransistoren für ID-Tags oder Sicherheitsmarkierungen zur Echtheitsüberprüfung und Fälschungssicherung von Wertpapieren wie Banknoten, Kreditkarten oder Ausweisen, nationalen Ausweispapieren, Berechtigungsscheinen oder beliebigen geldwerten Produkten, wie Briefmarken, Eintritts- und Fahrkarten, Lotteriescheinen, Aktien, Schecks usw..

**[0052]** Die Materialien der vorliegenden Erfindung eignen sich als optische, elektronische und Halbleitermaterialien, insbesondere als Ladungstransportmaterialien in Feldeffekttransistoren (FETs), als photovoltaische oder Sensormaterialien, für elektrophotographische Aufzeichnung und für andere Halbleiteranwendungen. Solche FETs, bei denen ein organisches Halbleitermaterial als Folie zwischen einem Gate-Dielektrikum und einer Drain- und einer Source-Elektrode angeordnet ist, sind allgemein bekannt, z.B. aus US 5 892 244, WO 00/79617, US 5 998 804, und aus den Literaturstellen, die im Kapitel über den Hintergrund und den Stand der Technik zitiert wurden. Aufgrund der Vorteile, wie kostengünstige Herstellung unter Ausnutzung der Löslichkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen und somit die Möglichkeit zur Herstellung großer Oberflächen, zählen zu den bevorzugten Anwendungen dieser FETs integrierte Schaltungen, TFT-Anzeigen und Sicherheitsanwendungen.

**[0053]** Alternativ lassen sich die erfindungsgemäßen Materialien in organischen Lichtemittervorrichtungen

oder -dioden (OLEDs), z.B. in Anzeige-Anwendungen oder als Hintergrundbeleuchtung von z.B. Flüssigkristallanzeigen verwenden. Übliche OLEDs werden mit Mehrschichtstrukturen erzeugt. Eine Emissionsschicht liegt üblicherweise zwischen einer oder mehreren Elektronentransport- und/oder Lochtransportschichten. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung bewegen sich Elektronen und Löcher als Ladungsträger zur Emissionsschicht, wo ihre Rekombination zur Erregung und damit Lumineszenz der in der Emissionsschicht enthaltenen Lumophoreinheiten führt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien und Folien können in einer oder mehreren der Ladungstransportschichten und/oder in der Emissionsschicht eingesetzt werden, entsprechend ihren elektrischen und/oder optischen Eigenschaften. Weiterhin ist ihre Verwendung in der Emissionsschicht besonders vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien und Folien selber Elektrolumineszenzeigenschaften zeigen oder elektrolumineszierende Gruppen oder Verbindungen enthalten. Die Auswahl, Charakterisierung sowie die Verarbeitung geeigneter monomerer, oligomerer und polymerer Verbindungen oder Materialien für die Verwendung in OLEDs ist dem Fachmann allgemein bekannt, siehe z.B. Meerholz, Synthetic Materials, 111–112, 2000, 31–34, Alcala, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124–7128 und die darin aufgeführte Literatur.

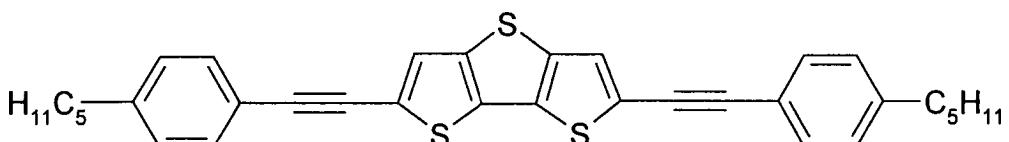
**[0054]** Nach einer anderen Anwendung kann man die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien oder Folien, insbesondere diejenigen, die Photolumineszenzeigenschaften zeigen, als Materialien für Lichtquellen, z.B. für Anzeigevorrichtungen wie in EP 0 889 350 A1 oder von C. Weder et al., Science, 279, 1998, 835–837 beschrieben verwenden.

**[0055]** Weiterhin eignen die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sich als Verbindungen mit hoher Doppelbrechung, die zu flüssigkristallinen Zusammensetzungen hinzugegeben werden, um die Doppelbrechung zu erhöhen. Zu diesem Zweck besitzen sie nicht notwendig selber eine Mesophase, sondern sind in der Form üblichen Flüssigkristallen ähnlich, so dass sie sich auflösen und nicht von den Flüssigkristalleigenschaften der Zusammensetzung ablenken.

**[0056]** Vorstehend und in den nachstehenden Beispielen sind alle Temperaturen, wenn nicht anders angegeben, unkorrigiert in Grad Celsius angegeben und bedeuten Teile und Prozente Gewichtsteile und -prozente. Die folgenden Abkürzungen werden verwendet, um das flüssigkristalline Phasenverhalten der Verbindungen darzustellen: K = kristallin; N = nematisch; S = smektisch; Ch = cholesterisch; I = isotrop. Die Zahlen zwischen den Symbolen geben die Phasenübergangstemperaturen in °C an.

#### Beispiel 1

**[0057]** 2,6-Bis-(4-pentyl-phenylethynyl)-dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophen (1) wurde nach Schema 7 und wie unten beschrieben hergestellt

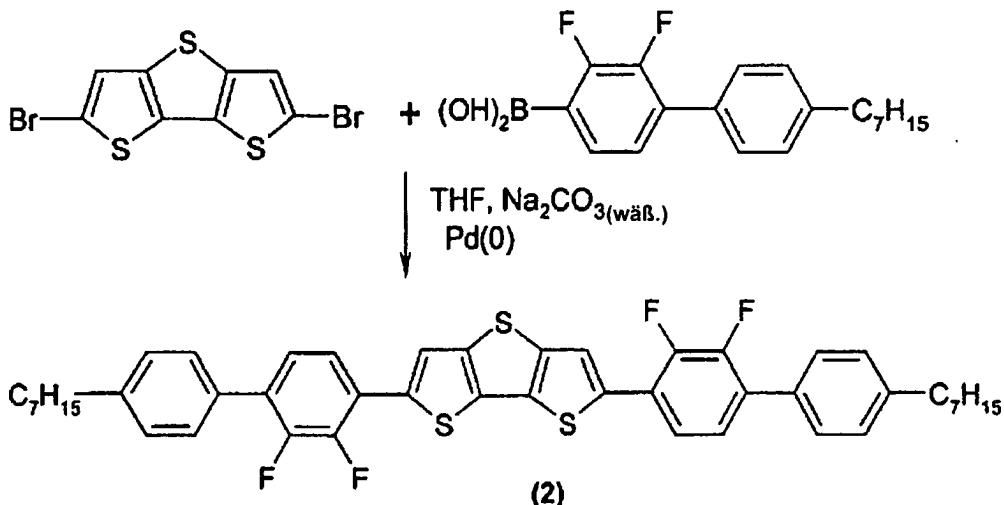


**[0058]** 2,6-Dibrom-dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophen wurde nach einem in G. F. Pedulli, M. Tiecco, M. Guera, G. Martelli und P. Zanirato, J. C. S. Perkin II, 1978, 212 beschriebenen Verfahren hergestellt. 2,6-Dibrom-dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophen (0,5 g, 1,4 mmol), Triethylamin (15 ml) sowie eine katalytische Menge Palladium-bis(triphenylphosphin)dichlorid und Kupferiodid wurden unter Stickstoff in Tetrahydrofuran eingerührt. Die Lösung wurde auf 60°C erwärmt und in Tetrahydrofuran (30 ml) gelöstes 4-Pentylphenylacetylen (1,1 g, 6,4 mmol) wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht am Rückfluss erhitzt. Die braune Lösung wurde in Dichlormethan eingegossen und mit Wasser gewaschen, die chlorierte Phase wurde entfernt, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie mit Petroleum (80–100) und dann mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Eindampfen der entsprechenden Fraktionen ergab (1) als leuchtend gelben Feststoff (320 mg). <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR zeigten die erwarteten Signale.

**[0059]** Unter einem optischen Mikroskop wurden die folgenden Übergänge und Phasen beobachtet:  
 K-134-N-235-I (erstes Erhitzen)  
 I-234-N-110-K (erstes Abkühlen)  
 K-134-N-234-I (zweites Erhitzen)

## Beispiel 2

[0060] Verbindung (2) wurde wie folgt hergestellt:

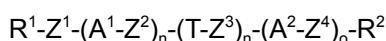


[0061] 2,6-Dibrom-dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen (1,0 g, 2,8 mmol) und 4'-Neptylphenyl-2,3-difluorophenylbenzoic acid (2,1 g), Natriumcarbonat (1,07 g, 10,1 mmol in 20 ml Wasser) sowie eine katalytische Menge Palladium-bis(triphenylphosphin)dichlorid wurden unter Rückfluss in Tetrahydrofuran eingerührt. Nach 16 h wurde die braune Lösung in Dichlormethan eingegossen und mit Wasser gewaschen, die chlorierte Phase wurde entfernt, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulen-chromatographie mit Petroleum (80–100) und dann mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Eindampfen der entsprechenden Fraktionen ergab (2) als leuchtend gelben Feststoff (430 mg).  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigten die erwarteten Signale.

[0062] Unter einem optischen Mikroskop wurden die folgenden Übergänge und Phasen beobachtet:  
 K-123-N-262-I (erstes Erhitzen)  
 I-256-N-112-K (erstes Abkühlen)

## Patentansprüche

## 1. Thienothiophene der Formel I



I

worin

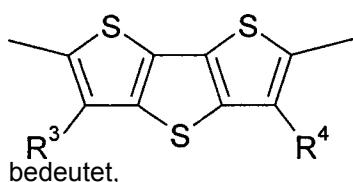
$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert sein kann, wobei gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{NR}^0-$ ,  $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{OCO-O-}$ ,  $-\text{S-CO-}$ ,  $-\text{CO-S-}$ ,  $-\text{CH=CH-}$  oder  $-\text{C}\equiv\text{C-}$  so ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

$\text{R}^0$  und  $\text{R}^{00}$  unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

$\text{A}^1$  und  $\text{A}^2$  unabhängig voneinander 1,4-Phenylen oder Thiophen-2,5-diyl bedeuten, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch L substituiert sein können und L Halogen, CN, SCN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SF}_5$  oder eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl- oder Alkoxy carbonylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, worin ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls mit F oder Cl substituiert sind,

$\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ ,  $\text{Z}^3$  und  $\text{Z}^4$  unabhängig voneinander  $-\text{CH=CR}^0-$ ,  $-\text{CX}^1=\text{CX}^2-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C-}$  oder eine Einfachbindung bedeuten,  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN bedeuten,

T eine Gruppe der Formel IIa



IIa

bedeutet,

$R^3$  und  $R^4$  H bedeuten oder eine der Bedeutungen von  $R^1$  besitzen,  
 m und o unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 bedeuten und  
 n 1 ist.

2. Thienothiophene nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie flüssigkristallin sind.

3. Thienothiophene nach Anspruch 1 oder 2, ausgewählt aus den folgenden Teilformeln

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-T-Z^3-A^2-Z^4-R^2$  I4

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-A^2-Z^4-R^2$  I8

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-A^1-Z^4-R^2$  I17

$R^1-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T-Z^3-A^2-Z^4-A^2-Z^4-R^2$  I18

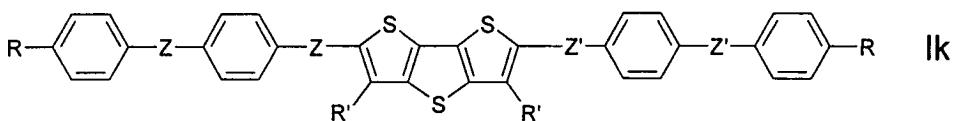
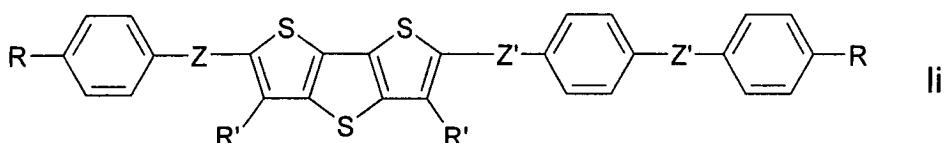
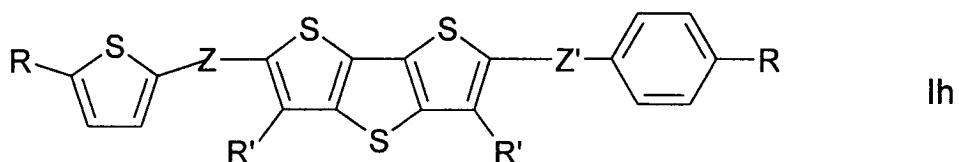
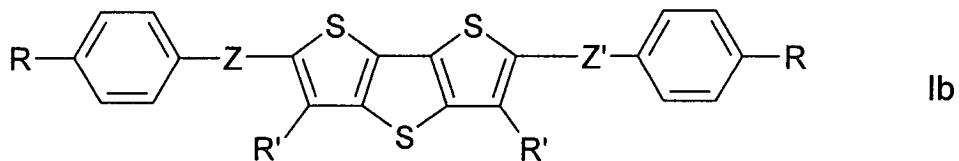
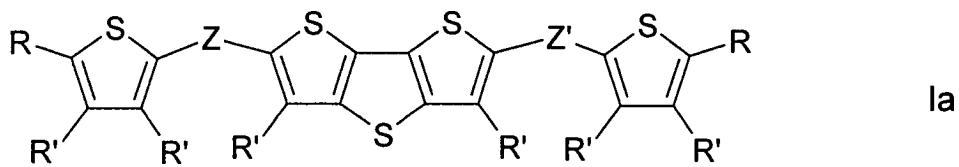
worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $A^1$ ,  $A^2$  und T, bei mehrfachem Auftreten unabhängig voneinander, eine der Bedeutungen der Formel I besitzen.

4. Thienothiophene nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^2$  Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 25 C-Atomen bedeuten, das gegebenenfalls fluoriert ist.

5. Thienothiophene nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $A^1$  und  $A^2$  1,4-Phenylen bedeuten, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch L substituiert ist.

6. Thienothiophene nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$  und  $Z^4$  -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten.

7. Thienothiophene nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus den folgenden Formeln



worin

Z und Z' unabhängig voneinander -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten,  
R unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> der Ansprüche 1 bis 5 besitzen,  
R' unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R<sup>3</sup> der Ansprüche 1 bis 5 besitzen.

8. Flüssigkristallmischung enthaltend ein oder mehrere Thienothiophene nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Flüssigkristallmischung oder Thienothiophen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie bzw. es eine nematische oder smektische Flüssigkristallphase aufweist.

10. Polymerisierbare Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Mischung oder ein Thienothiophen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin ein oder mehrere Flüssigkristallpolymere oder eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen enthält, die auch mesogen oder flüssigkristallin sein können.

11. Anisotrope Polymerfolie mit ladungstransportierenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich ist aus einer Mischung nach Anspruch 10, die in ihrer Flüssigkristallphase in makroskopisch geordnete Ausrichtung orientiert und zur Fixierung des ausgerichteten Zustandes polymerisiert oder vernetzt ist.

12. Flüssigkristallmischung, Thienothiophen oder Polymerfolie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, worin die mesogenen oder Flüssigkristallverbindungen in ihrem Flüssigkristallzustand in homeotrope Ausrichtung orientiert sind.

13. Verwendung von Mischungen, Polymerfolien oder Thienothiophenen der Ansprüche 1 bis 12 als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen, wie beispielsweise Komponenten integrierter Schaltungen, Feldeffekttransistoren (FET) z.B. als Dünnfilmtransistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für RFID-Tags (Radio Frequency Identification), und in Halbleiter-

komponenten für Anwendungen mit organischen Leuchtdioden (OLED), Elektrolumineszenzanzeigevorrichtungen, Hintergrundbeleuchtungen, photovoltaischen oder Sensorvorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter und für elektrophotographische Anwendungen.

14. Feldeffekttransistor, OLED, Elektrolumineszenzvorrichtung, RFID-Tag, Hintergrundbeleuchtung, photovoltaische oder Sensorvorrichtung, Photoleiter oder elektrophotographische Aufzeichnungsvorrichtung enthaltend eine Mischung, eine Polymerfolie oder ein Thienothiophen der Ansprüche 1 bis 12.

15. Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung enthaltend eine Mischung, eine Polymerfolie oder ein Thienothiophen der Ansprüche 1 bis 12, oder einen FET oder ein RFID nach Anspruch 14.

16. Flüssigkristallmischung, Polymerfolie oder Thienothiophen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Thienothiophene oxidativ oder reduktiv dotiert sind, so dass sie leitende Ionenspezies bilden.

17. Ladungsinjektionsschicht, Planarisierungsschicht, Antistatikfolie oder leitendes Substrat oder Muster für Elektronikanwendungen oder Flachbildschirme, enthaltend eine Mischung, eine Polymerfolie oder ein Thienothiophen nach Anspruch 16.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen