



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 11 2006 002 690 T5 2008.10.23

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der

(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/059849**

in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 002 690.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2006/010421**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.10.2006**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **31.05.2007**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **23.10.2008**

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

(30) Unionspriorität:

05025621.3 24.11.2005 EP

(71) Anmelder:

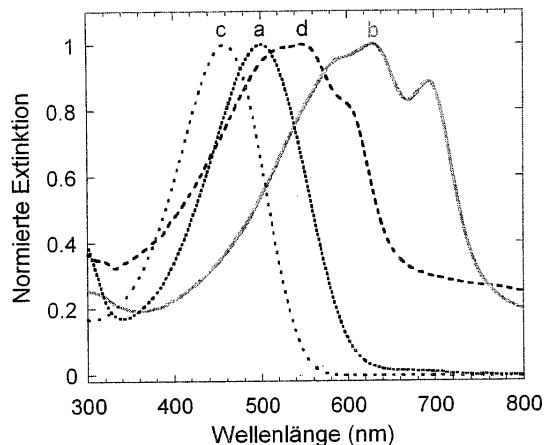
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Heeney, Martin, Dr., Southampton, GB; Duffy, Warren, Dr., Southampton, GB; McCulloch, Iain, Dr., Southampton, GB; Higgins, Simon, Liverpool, GB; Crouch, David, Dr., Sheffield, GB; Skabara, Peter, Prof. Dr., Bury, GB

(54) Bezeichnung: **Regioreguläre Polyselenophene**

(57) Hauptanspruch: Regioreguläre Polymere des 2,5-Selenophens, das gegebenenfalls in 3- und/oder 4-Position substituiert ist.



Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft regioreguläre Polyselenophene, deren Verwendung als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen und diese enthaltende optische, elektrooptische oder elektronische Vorrichtungen.

Hintergrund und Stand der Technik

[0002] In den letzten Jahren hat das Interesse an der Verwendung von Polymeren für elektronische Anwendungen zugenommen. Ein besonders wichtiges Gebiet ist die organische Photovoltaik (OPV). Polymere finden in der OPV Verwendung, da sie die Herstellung von Vorrichtungen durch Verarbeitungstechniken aus der Lösung, wie Aufschleudern, Tauchbeschichtung oder Tintenstrahldruck ermöglichen. Die Verarbeitung aus der Lösung lässt sich verglichen mit den Verdampfungstechniken, die zur Herstellung anorganischer Dünnschichtvorrichtungen verwendet werden, preiswerter und in einem größeren Maßstab durchführen. Polymerbasierte Vorrichtungen erzielen derzeit Wirkungsgrade bis zu 4–5% (siehe beispielsweise K. M. Coakley und M. D. McGehee, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533–4542). Dies ist merklich geringer als die Nutzungsgrade, die mit anorganischen Vorrichtungen erreichbar sind und typischerweise bis zu 25% betragen.

[0003] Die Polymerklasse, die derzeit die höchsten Wirkungsgrade in OPV-Vorrichtungen erzielt, ist die der Poly(3-alkyl-thiophene) (P3AT). Das am meisten verwendete Beispiel ist Poly(3-hexyl-thiophen) (P3HT), aufgrund seiner breiten Verfügbarkeit und guten Absorptionsmerkmale. P3HT absorbiert stark im Bereich von 480 bis 650 nm, mit einer Peak-Maximumabsorption bei 560 nm. Dies bedeutet, dass ein erheblicher Anteil des von der Sonne emittierten Lichtes nicht absorbiert wird.

[0004] Zur Verbesserung des Nutzungsgrades von OPV-Vorrichtungen sind Polymere erforderlich, die mehr Licht aus dem längeren Wellenlängenbereich (650 bis 800 nm) der Sonnenspektren absorbieren. Zu diesem Zweck sind Polymere erwünscht, die eine kleine Energielücke, vorzugsweise weniger als 1,9 eV, aufweisen, während P3HT beispielsweise eine Energielücke von ~2,0 eV besitzt.

[0005] Neben OPV-Vorrichtungen haben sich organische Materialien auch als aktive Schicht in Dünnschichttransistoren auf organischer Basis und organischen Feldeffekttransistoren (TFT, OFET) 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 Silizium-Analoga erhebliche Kostenvorteile haben, wenn sie aus der Lösung abgeschieden werden können, da so ein schneller, großflächiger Fertigungsweg zugänglich wird.

[0006] Die Leistung der Vorrichtung hängt im Wesentlichen von der Ladungsträgerbeweglichkeit des Halbleitermaterials und dem Ein/Aus-Verhältnis des Stromes 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 Ionisierungspotential hat, da Oxidation zu einer Leistungsminderung bei der Vorrichtung führt.

[0007] Es wurde regioreguläres Kopf-Schwanz-P3HT mit Ladungsträgerbeweglichkeit zwischen 1×10^{-5} und $4,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{s}^{-1}$, aber recht niedrigem Ein/Aus-Verhältnis des Stromes zwischen 10 und 10^3 beschrieben [siehe Z. Bao et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 4108]. Dieser geringe Ein/Aus-Strom ist zum Teil auf das niedrige Ionisierungspotential des Polymers zurückzuführen, das zur Sauerstoffdotierung des Polymers unter Umgebungsbedingungen führen kann, und nachfolgend einem hohem Aus-Strom [siehe H. Sirringhaus et al., *Adv. Solid State Phys.*, 1999, 39, 101].

[0008] Eine hohe Regioregularität führt zu verbessertem Packen und optimierter Mikrostruktur, was zu verbesserter Ladungsträgerbeweglichkeit führt [siehe H. Sirringhaus et al., *Science*, 1998, 280, 1741–1744; H. Sirringhaus et al., *Nature*, 1999, 401, 685–688; und H. Sirringhaus et al., *Synthetic Metals*, 2000, 111–112, 129–132]. Im Allgemeinen zeigen P3AT verbesserte Löslichkeit und lassen sich aus der Lösung zu großflächigen Folien verarbeiten. P3AT besitzen jedoch relativ niedrige Ionisierungspotentiale und sind an der Luft anfällig für Dotierung.

[0009] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, neue Materialien für die Verwendung als Halbleiter oder La-

dungstransportmaterialien, insbesondere für die Verwendung in OPV- und OFET-Vorrichtungen, bereitzustellen, die leicht zu synthetisieren sind und hohe Ladungsbeweglichkeit, gute Verarbeitbarkeit und Oxidationsbeständigkeit besitzen. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung neuer Halbleiter- und Ladungstransportbauteile und neuer und verbesserter elektrooptischer, elektronischer und Lumineszenzvorrichtungen, welche diese Bauteile enthalten. Weitere Ziele der Erfindung sind dem Fachmann aus der folgenden Beschreibung sofort deutlich.

[0010] In der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass diese Ziele durch die Bereitstellung der in der vorliegenden Erfindung beanspruchten regioregulären Polyselenophene erreicht werden können. Insbesondere wurde gefunden, dass regioreguläres Poly(3-alkyl)selenophen (P3AS) und andere Polymere, die Selenophen ausschließlich im Rückgrat enthalten, Energielücken von weniger als 1,9 eV aufweisen, während die erwünschten Eigenschaften hoher Lochträgertransport, Verarbeitbarkeit aus der Lösung und hohe optische Absorptionskoeffizienten erhalten bleiben.

[0011] Regiostatistisches Poly(3-alkyl)selenophen wurde bereits durch elektrochemische Polymerisation eines 3-Alkylselenophen-Vorläufers (C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41) oder auf oxidationschemischem Wege unter Verwendung von FeCl_3 hergestellt (Y. Katsumi et al Japanese Journal Appl. Physics. Teil 2, 1989, 28, L138–L140; C. G. Andrieu et al, Sulfur Letters, 1996, 19, 261–266). Beide Herstellungen lieferten Material mit geringer Regioregularität bezüglich der Anordnung der Alkylseitenketten. Für das von Katsumi und Mitarbeitern (Y. Katsumi et al Japanese Journal Appl. Physics. Teil 2, 1989, 28, L138–L140) beschriebene regiostatistische Poly(3-alkyl)selenophen wurde eine Energielücke angegeben, die größer als die des regiostatistischen Poly(3-alkyl)thiophens war (2,4 eV gegenüber 2,2 eV). Dies wurde mit den erhöhten sterischen Wechselwirkungen zwischen den Alkylseitenketten und dem größeren Ionenradius des Selens im Vergleich zum Schwefel begründet, was die Planarität und damit die Energielücke des Polymerrückgrates verringert. Über die Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Materialien in Feldeffekttransistoren oder die Leistung in organischen Photovoltaik-Vorrichtungen wurde bis jetzt nichts gesagt.

[0012] EP-A-1 439 590 offenbart Mono-, Oligo- und Poly-bis(thienyl)arylene, jedoch nicht die Polymere der vorliegenden Erfindung. S. Tierney, M. Heeney und I. McCulloch, Synth Met., 148(2), 195–198, (2005) offenbart Poly-bis(3-octyl-thiophen-2-yl)selenophen, jedoch nicht die Polymere der vorliegenden Erfindung.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0013] Die Erfindung betrifft regioreguläre Polymere des 2,5-Selenophens, das gegebenenfalls in 3- und/oder 4-Position substituiert ist.

[0014] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung als Halbleiter-, Ladungstransport- oder Lichtemittermaterialien.

[0015] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Halbleiter-, Elektrolumineszenz- oder Ladungstransportmaterial oder -bauteil oder eine Halbleiter-, Elektrolumineszenz- oder Ladungstransportvorrichtung enthaltend mindestens ein Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0016] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung als Ladungstransport-, Halbleiter-, elektrisch leitendes, Photoleiter- oder Lichtemittermaterial in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Bauteilen oder Vorrichtungen, organischen Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors – OFET), integrierten Schaltungen (integrated circuitry – IC), Dünnschichttransistoren (thin film transistors – TFT), Flachbildschirmen, RFID-Tags (radio frequency identification – RFID), Elektrolumineszenz- oder Photolumineszenzvorrichtungen oder -bauteilen, organischen Leuchtdioden (organic light emitting diodes – OLED), Hintergrundbeleuchtungen für Anzeigen, Photovoltaik- oder Sensorvorrichtungen, Ladungsinjektionsschichten, Schottky-Dioden, Planarisierungsschichten, Antistatikfolien, leitenden Substraten oder Strukturen, Elektrodenmaterialien in Batterien, Photoleitern, elektrophotographischen Anwendungen, elektrophotographischer Aufzeichnung, organischen Speichervorrichtungen, Orientierungsschichten, kosmetischen oder pharmazeutischen Zusammensetzungen, Biosensoren, Biochips, oder zum Nachweis und zur Unterscheidung von DNA-Sequenzen.

[0017] Die Erfindung betrifft weiterhin eine optische, elektrooptische oder elektronische Vorrichtung, einen FET, eine integrierte Schaltung (IC), einen TFT, eine OLED oder eine Orientierungsschicht enthaltend ein Polymer, Halbleiter- oder Ladungstransportmaterial oder -bauteil oder eine Halbleiter- oder Ladungstransportvorrichtung gemäß der Erfindung.

[0018] Die Erfindung betrifft weiterhin einen TFT oder eine TFT-Anordnung für Flachbildschirme, RFID-Tag, Elektrolumineszenzanzeige oder Hintergrundbeleuchtung enthaltend ein Polymer, Halbleiter- oder Ladungs- transportmaterial oder -bauteil oder eine Halbleiter- oder Ladungstransportvorrichtung oder einen FET, eine IC, einen TFT oder eine OLED gemäß der Erfindung.

[0019] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung enthaltend einen FET oder ein RFID-Tag gemäß der Erfindung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0020] Es zeigen

[0021] [Fig. 1](#) ein Festkörper-UV-Spektrum eines regioregulären Poly(3-hexyl)selenophens (P3HS) gemäß der vorliegenden Erfindung in Chlorbenzol (a) und als dünne Folie (b), im Vergleich mit einem regioregulären Poly(3-hexyl)thiophen (P3HT) in Chlorbenzol (c) und als dünne Folie (d),

[0022] [Fig. 2](#) das Festkörper-UV-Spektrum eines regioregulären P3HS gemäß der vorliegenden Erfindung

[0023] [Fig. 3](#) die Strom(I)-Spannungs(V)-Übertragungskennlinie ([Fig. 3a](#)) und die Ausgangskennlinie ([Fig. 3b](#)) einer Transistorvorrichtung enthaltend ein P3HS gemäß der vorliegenden Erfindung.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0024] Der Ausdruck „regioregulär“ bezeichnet ein Polymer mit einer Regioregularität von mindestens 85%. „Regioregularität“ bezeichnet die Anzahl der Kopf-Schwanz-Kupplungen von Monomereinheiten im Polymer geteilt durch die Anzahl der Kupplungen insgesamt, ausgedrückt in Prozent. Besonders bevorzugt sind Polymere mit einer Regioregularität von 90% oder mehr, sehr bevorzugt 95% oder mehr, besonders bevorzugt von 96% bis 100%, insbesondere bevorzugt 98% bis 100%.

[0025] Wenn nicht anders angegeben, ist das Molekulargewicht als zahlenmittleres Molekulargewicht M_n oder gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w angegeben, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards. Der Polymerisationsgrad (n) bezeichnet den zahlenmittleren Polymerisationsgrad, gegeben durch $n = M_n/M_u$, worin M_u das Molekulargewicht der einzelnen wiederkehrenden Einheit ist (normalerweise ohne Berücksichtigung der Endgruppen des Polymers, die keinen Teil der wiederkehrenden Einheit ausmachen, wie die Gruppen R^9 und R^{10} in Formel I1).

[0026] Die Polymere der vorliegenden Erfindung bestehen ausschließlich aus 2,5-Selenophen-diyl-Einheiten, die gegebenenfalls in 3- und/oder 4-Position substituiert sind.

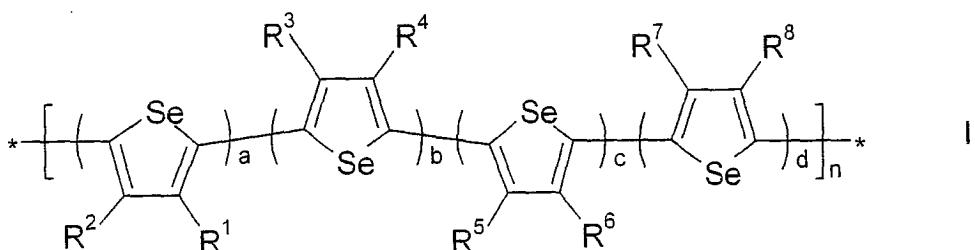
[0027] Im Gegensatz zu den im Stand der Technik beschriebenen Polymeren zeigte sich, dass regioreguläres P3AS gemäß der vorliegenden Erfindung verglichen mit regioregulärem P3AT eine verringerte Energielücke aufweist. Hierdurch sind die Polyseleophene der vorliegenden Erfindung attraktive Kandidaten für Halbleitermaterial, insbesondere zur Verwendung in Photovoltaik-Vorrichtungen. Dieses Ergebnis war überraschend und nach dem Stand der Technik nicht zu erwarten, da der Stand der Technik lehrt, dass regiostatistisches P3HS eine größere Energielücke aufweist als regiostatistisches P3HT (siehe Y. Katsumi et al Japanese Journal Appl. Physics. Teil 2, 1989, 28, L138–L140). Es wäre daher also zu erwarten, dass regioreguläres P3AS ebenfalls eine größere Energielücke aufweisen würde als regioreguläres P3AT und damit kein attraktiver Kandidat für die Photovoltaik wäre. Diese unerwartet große Verringerung der Energielücke bei Verbesserung der Regioregularität war nicht vorhersehbar.

[0028] Zudem reduziert die hohe Regioregularität in den Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung die sterischen Wechselwirkungen, die durch Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Kupplungen verursacht werden, und ermöglicht es den Polymeren, eine hochgradig planare, geordnete Lamellenstruktur anzunehmen. Die Polymer der vorliegenden Erfindung sind weiterhin vorteilhaft, weil sie im Vergleich mit den analogen reinen Thiophensystemen höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen. Der größere Atomradius des Selens (103 pm (Pikometer)) gegenüber Schwefel (88 pm) verbessert die Molekülüberlappungen zwischen Polymerketten und begünstigt den Ladungssprungprozess.

[0029] Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere als Ladungstransport- oder Halbleitermaterialien, insbesondere in OPV- oder OFET-Vorrichtungen. Die Einführung von Alkylseitenketten in die Se-

lenophengruppe verbessert die Löslichkeit der Polymere und deren Verarbeitbarkeit aus der Lösung.

[0030] Bei den Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung kann es sich um Homopolymere oder Copolymeren handeln. Besonders bevorzugt sind Polymere ausgewählt aus der Formel I



worin

R^{1-8} unabhängig voneinander, und bei mehrfachem Auftreten untereinander unabhängig H, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl, P^* -Sp-, P^* -Sp- oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 40 C-Atomen bedeuten, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist und worin gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-O-CO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-CX^1=CX^2-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

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

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

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

P^* eine Gruppe bedeutet, die in eine polymerisierbare Gruppe P umgewandelt oder durch eine solche substituiert werden kann,

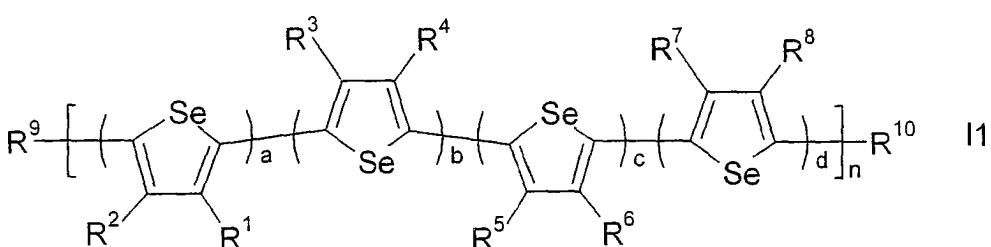
Sp eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung bedeutet,

a, b, c und d unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, wobei $a + b + c + d \geq 1$ ist,

n eine ganze Zahl > 1 bedeutet,

worin die wiederkehrenden Einheiten gleich oder verschieden sind.

[0031] Besonders bevorzugt sind Polymere der Formel I1



worin R^{1-8} , a, b, c, d und n die Bedeutungen der Formel I besitzen,

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^1 besitzen oder $-Sn(R^0)_3$, $-B(OR')(OR'')$, $-CH_2Cl$, $-CHO$, $-CH=CH_2$ oder $-SiR^0R^{00}R^{000}$ bedeuten,

R^0 , R^{00} , R^{000} unabhängig voneinander H, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

R' und R'' unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten oder OR und OR'' zusammen mit dem Boratom eine cyclische Gruppe mit 2 bis 20 C-Atomen bilden.

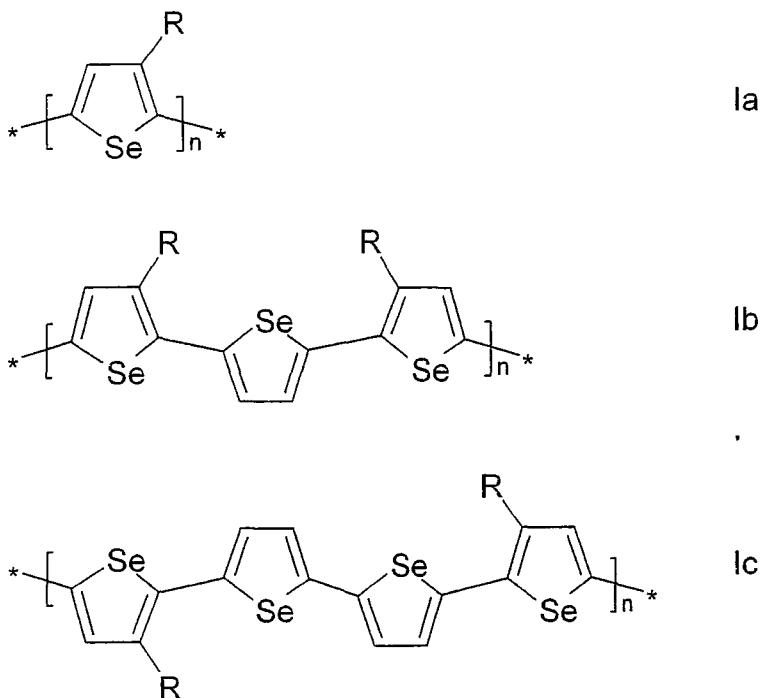
[0032] Besonders bevorzugt sind Polymere der Formel I und I1, worin

- n eine ganze Zahl von 2 bis 5.000, vorzugsweise von 10 bis 5.000, sehr bevorzugt 100 bis 1000 bedeutet,
- das Molekulargewicht (Mw), bestimmt durch GPC gegen Polystyrolstandards 5.000 bis 300.000, insbesondere 20.000 bis 200.000 beträgt,
- $a = 1, b = c = d = 0$,
- $a = 1, b = c = d = 0$ und eines oder beide von R^1 und R^2 von H verschieden sind,
- $a = b = c = 1, d = 0$,
- $a = b = c = 1, d = 0$, R^1 und R^5 von H verschieden sind und R^2, R^3, R^4, R^6 H bedeuten,
- $a = b = c = d = 1$,
- $a = b = c = d = 1$, R^1 und R^7 von H verschieden sind und $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^8$ H bedeuten,
- R^{1-8} unabhängig voneinander Halogen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl, P -Sp-, P^* -Sp-

oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist und worin gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CX¹=CX²- oder -C≡C ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

- R¹⁻⁸ ausgewählt sind aus C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Thioalkyl, C₁-C₂₀-Silyl, C₁-C₂₀-Ester, C₁-C₂₀-Amino, C₁-C₂₀-Fluoralkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl oder Heteroaryl, sehr bevorzugt C₁-C₂₀-alkyl oder C₁-C₂₀-Fluoralkyl,
- P* -OH oder -O-SiR⁰R⁰⁰R⁰⁰⁰ bedeutet, worin vorzugsweise R⁰, R⁰⁰ und R⁰⁰⁰ gleiche oder verschiedene Gruppe ausgewählt aus gegebenenfalls substituiertem Aryl oder C₁₋₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert-Butyl oder Phenyl, bedeuten,
- R⁹ und R¹⁰ ausgewählt sind aus H, Halogen, Sn(R⁰)₃, B(OR')(OR''), CH₂Cl, CHO, CH=CH₂, SiR⁰R⁰⁰R⁰⁰⁰ und gegebenenfalls substituiertem Aryl oder Heteroaryl,
- mindestens eines von R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ P-Sp- bedeutet,
- eines oder beide von R⁹ und R¹⁰ P-Sp- oder P*-Sp- bedeuten.

[0033] Besonders bevorzugt sind Polymere der folgenden Formeln



worin n die Bedeutung der Formel I besitzt und R eine der Bedeutungen von R¹ in Formel I oder wie oben angegeben besitzt, die von H verschieden ist.

[0034] Bedeutet eines von R¹⁸ Aryl oder Heteroaryl, so handelt es sich vorzugsweise um eine mono-, bi- oder tricyclische aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit bis zu 25 C-Atomen, worin die Ringe anelliert sein können. Heteroaromatische Gruppen enthalten mindestens ein Heteroringatom, vorzugsweise ausgewählt aus N, O und S. Die aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen sind gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen L substituiert.

[0035] L bedeutet F, Cl, Br, I, CN oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I, -CN oder -OH substituiert ist und in dem gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

[0036] Besonders bevorzugte Aryl- und Heteroarylgruppen sind Phenyl, fluoriertes Phenyl, Pyridin, Pyrimidin, Biphenyl, Naphthalin, gegebenenfalls fluoriertes oder alkyliertes oder fluoralkyliertes Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen, gegebenenfalls fluoriertes oder alkyliertes oder fluoralkyliertes Thieno[3,2-b]thiophen, gegebenenfalls fluoriertes oder alkyliertes oder fluoralkyliertes 2,2-Dithiophen, Thiazol und Oxazol, die alle unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit L wie oben definiert sind.

[0037] Bedeutet eines von R^{1-8} 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, weist 2 bis 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.

[0038] Fluoralkyl oder fluoriertes Alkyl oder Alkoxy bedeutet vorzugsweise geradkettiges $(O)C_iF_{2i+1}$, worin i eine ganze Zahl von 1 bis 20, insbesondere 1 bis 15 bedeutet, sehr bevorzugt $(O)CF_3$, $(O)C_2F_5$, $(O)C_3F_7$, $(O)C_4F_9$, $(O)C_5F_{11}$, $(O)C_6F_{13}$, $(O)C_7F_{15}$ oder $(O)C_8F_{17}$, insbesondere bevorzugt $(O)C_6F_{13}$.

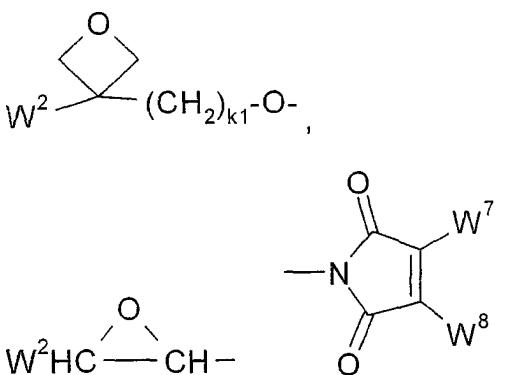
[0039] $CX^1=CX^2$ bedeutet vorzugsweise $-CH=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CH-$, $-CF=CF-$, $-CH=C(CN)-$ oder $-C(CN)=CH-$.

[0040] Halogen bedeutet vorzugsweise F, Br oder Cl.

[0041] Heteroatome sind vorzugsweise aus N, O und S ausgewählt.

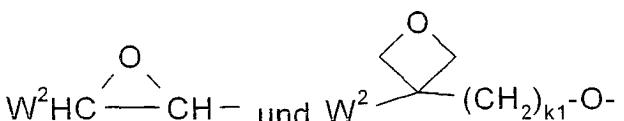
[0042] Die polymerisierbare Gruppe P ist eine Gruppe, die an einer Polymerisationsreaktion, wie radikalischer oder ionischer Kettenpolymerisation, Polyaddition oder Polykondensation, teilnehmen kann oder die beispielsweise durch Kondensation oder Addition in einer polymeranalogen Reaktion auf ein Polymerrückgrat aufgepflanzt werden kann. Besonders bevorzugt sind polymerisierbare Gruppen für Ketten polymerisationsreaktionen, wie radikalische, kationische oder anionische Polymerisation. Sehr bevorzugt sind polymerisierbare Gruppen, die eine C-C-Doppel- oder -Dreifachbindung enthalten, und polymerisierbare Gruppen, die zur Polymerisation durch eine Ringöffnungsreaktion, wie Oxetane oder Epoxide, befähigt sind.

[0043] Sehr bevorzugt ist die polymerisierbare Gruppe P ausgewählt aus $CH_2=CW^1-COO-$, $CH_2=CW^1-CO-$,



$CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$, $CH_3-CH=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$, $HO-CW^2W^3-$, $HS-CW^2W^3-$, HW^2N- , $HO-CW^2W^3-NH-$, $CH_2=CW^1-CO-NH-$, $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, $CH_2=CH-(CO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, $Phe-CH=CH-$, $HOOC-$, OCN und $W^4W^5W^6Si-$, wobei W^1 H, Cl, CN, CF_3 , Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, Cl oder CH_3 , bedeutet, W^2 und W^3 unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl, bedeuten, W^4 , W^5 und W^6 unabhängig voneinander Cl, Oxaalkyl oder Oxacarbonylalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, W^7 und W^8 unabhängig voneinander H, Cl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, Phe 1,4-Phenylen bedeutet, das gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen L wie oben definiert substituiert ist, und k_1 und k_2 unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

[0044] Besonders bevorzugte Gruppen P sind $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-COO-$, $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$,



[0045] Sehr bevorzugt sind Acrylat- und Oxetangruppen. Oxetane ergeben bei der Polymerisation (Vernetzung) weniger Schrumpf, was in den Folien zu einer geringeren Spannungsentwicklung führt, wodurch die Ordnung besser erhalten bleibt und weniger Defekte auftreten. Auch erfordert Oxetanvernetzung einen kationischen Initiator, der anders als ein radikalischer Initiator gegen Sauerstoff inert ist.

[0046] Als Spacergruppe Sp lassen sich alle Gruppen verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Die Spacergruppe Sp besitzt vorzugsweise die Formel Sp'-X, so dass P-Sp- für P-Sp'-X- und P*-Sp- für P*-Sp'-X- steht, worin

Sp' Alkylen mit bis zu 20 C-Atomen bedeutet, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert sein kann, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, X -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-NR⁰-, -NR⁰-CO-, -CO-NR⁰-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CX¹=CX²-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeutet und R⁰, R⁰⁰ und X¹ und X² eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0047] X bedeutet vorzugsweise -O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CX¹=CX²-, -C≡C- oder eine Einfachbindung, insbesondere -O-, -S-, -C≡C-, -CX¹=CX²- oder eine Einfachbindung, ganz bevorzugt eine Gruppe, die in der Lage ist, ein konjugiertes System zu bilden, wie -C≡C- oder -CX¹=CX²- oder eine Einfachbindung.

[0048] Typische Gruppen Sp' sind beispielsweise -(CH₂)_p, -(CH₂CH₂O)_q-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂- oder -(SiR⁰R⁰⁰-O)_p-, wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 12 und q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und R⁰ und R⁰⁰ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0049] Bevorzugte Gruppen Sp sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylen-thioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

[0050] Weiter bevorzugt sind Verbindungen mit einer oder zwei Gruppen P-Sp- oder P*-Sp-, worin Sp eine Einfachbindung bedeutet.

[0051] Bei Verbindungen mit zwei Gruppen P-Sp bzw. P*-Sp- kann jede der Gruppen P oder P* und der Spacergruppen Sp gleich oder verschieden sein.

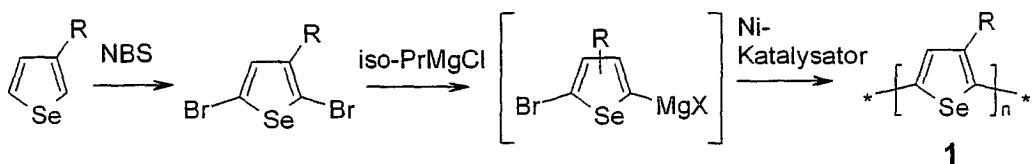
[0052] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Gruppen P*-Sp-, worin P* eine Gruppe bedeutet, die in eine polymerisierbare Gruppe P wie oben beschrieben umgewandelt oder durch eine solche substituiert werden kann. Vorzugsweise bedeutet P* eine Gruppe, die weniger reaktiv als P ist, beispielsweise gegenüber spontaner Polymerisation. Diese Verbindungen können beispielsweise als Zwischenprodukte in der Synthese von polymerisierbaren Verbindungen der Formel I mit einer oder mehreren Gruppen P oder als Vorläufermaterial für polymerisierbare Verbindungen, die zu reaktiv sind, um längerfristig gelagert oder transportiert zu werden, verwendet werden. Die Gruppe P* wird vorzugsweise so gewählt, dass sie leicht mittels bekannter Verfahren in eine Gruppe P überführt oder durch eine solche substituiert werden kann. Es kann sich beispielsweise um eine geschützte Form der Gruppe P handeln. Weitere bevorzugte Gruppen P* sind beispielsweise -OH oder Silylgruppen wie -O-Si-R⁰R⁰⁰R⁰⁰⁰, z. B. -O-Si(CH₃)₃, -O-Si-(Isopropyl)₃, -O-Si-(Phenyl)₃, -O-Si-(CH₃)₂(Phenyl), -O-Si(CH₃)₂(tert-Butyl) oder dergleichen, die z. B. zu polymerisierbaren (Meth)acrylat-Endgruppen umgesetzt werden können.

[0053] Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Gemischen durch Polymerisation oder Copolymerisation erhaltene SCLCPs besitzen ein Rückgrat, das durch die polymerisierbare Gruppe P gebildet wird.

[0054] Die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung lassen sich nach oder in Analogie zu Verfahren herstellen, die dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben sind. Weitere Herstellungsverfahren sind den Beispielen zu entnehmen. Einige bevorzugte Verfahren sind untenstehend beschrieben (worin R eine der Bedeutungen von R¹ und X eine der Bedeutungen von X¹, wie oben angegeben, besitzt).

[0055] Die Herstellung von regioregulärem Poly(3-alkyl)selenophen ist beispielhaft in Schema 1 dargestellt.

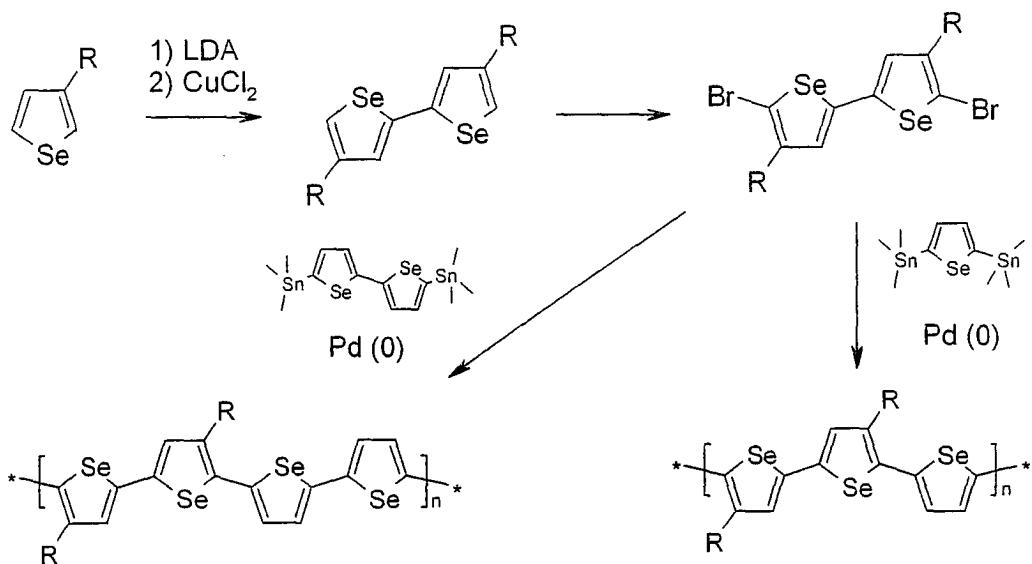
Schema 1:



[0056] 3-Hexylselenophen wird nach dem Literaturverfahren hergestellt (C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41). Das Material wird in den 2,5-Positionen durch Behandeln mit NBS in THF bromiert. Das entstandene 2,5-Dibrom-3-hexylselenophen wird mit 1 Äquivalent eines Alkyl-Grignardreagens (z. B. Isopropylmagnesiumchlorid) versetzt, um über eine Grignard-Wechselumsetzung ein Gemisch aus 2-Brom-5-chlormagnesium-3-hexylselenophen und 2-Chlormagnesium-5-brom-3-hexylselenophen in Lösung zu erzeugen. Das entstandene Gemisch wird direkt durch Zugabe eines Übergangsmetallkatalysators polymerisiert, was regioreguläres Poly(3-hexyl)selenophen liefert. Bevorzugte Übergangsmetallkatalysatoren sind Ni(II)-Salze wie $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (1,3-Bis(diphenylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid), $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-nickel(II)-chlorid) oder $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ {Dichlor[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]-nickel(II)}, oder Ni(0)-Katalysatoren, z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, in Gegenwart eines zweizähnigen Liganden, beispielsweise eines Phosphin-Liganden wie 1,3-Diphenylphosphinopropan (dppp).

[0057] Die Herstellung von Ter- und Tetraselenophen-Polymeren ist beispielhaft in Schema 2 dargestellt.

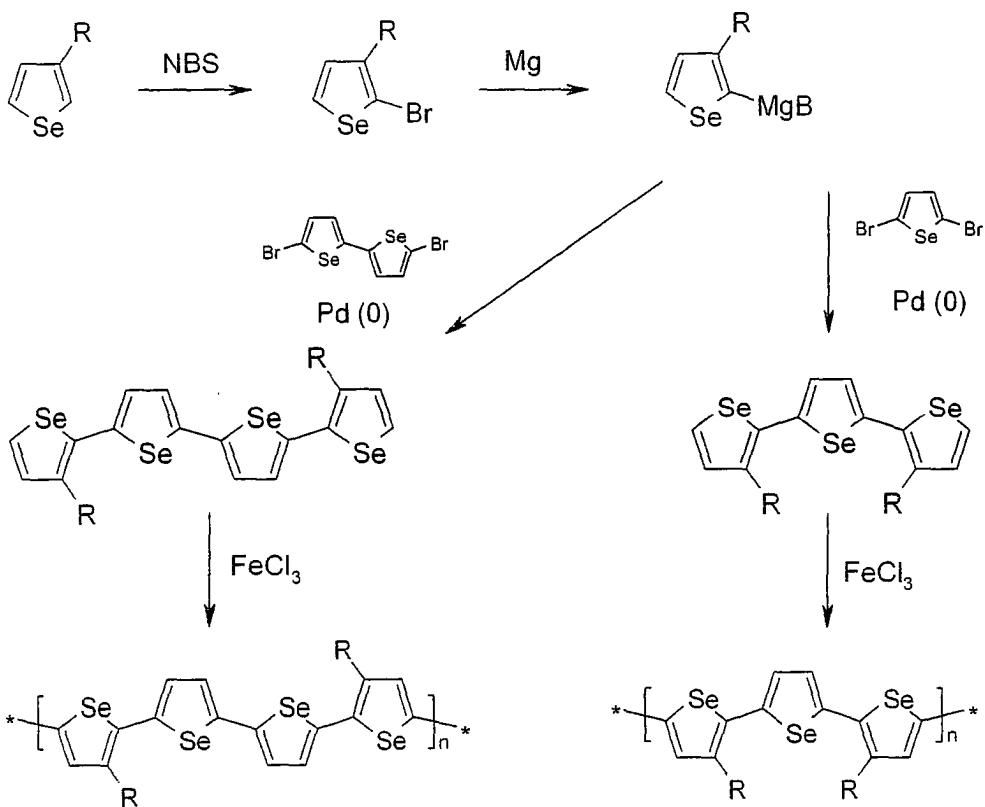
Schema 2:



[0058] 3-Alkylselenophen wird mit einer gehinderten Lithiumbase (z. B. Lithiumdiisopropylamid) in der 5-Position lithiiert und das entstandene Organolithium-Zwischenprodukt oxidativ durch Behandlung mit einem Oxidationsmittel wie Kupfer(II)-chlorid dimerisiert, was ein 4,4'-Dialkyl-2,2'-biselenophen liefert. Dieses wird durch Behandlung mit NBS in THF bromiert. Das entstandene Biselenophen lässt sich dann auf einem von zwei Wegen polymerisieren. Umsetzung mit entweder 2,5-Bis(trimethylstannyl)selenophen oder 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-[2,2']biselenophen in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators (bevorzugte Katalysatoren sind Palladium(0)-Katalysatoren wie $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)) oder $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)) oder Palladium(II)-Vorläufer wie $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II)) oder $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (Dichlor[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)), gegebenenfalls in Gegenwart zusätzlicher Phosphinliganden) liefert die gewünschten Polymere. Alternativ lassen sich solche Polymere durch Umsetzung von 5,5'-Dibrom-4,4'-dialkyl-2,2'-biselenophen mit den Bis(boron)säuren oder -estern des Selenophens und Biselenophens (Suzuki-Polymerisation) in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators und einer Base herstellen.

[0059] Die Polymere können auch durch Polymerisation eines vorgebildeten Tri- oder Tetraselenophen-Monomers mittels oxidativer Kupplung, wie in Schema 3 beispielhaft dargestellt, hergestellt werden.

Schema 3:



[0060] Bromierung von 3-Alkylthiophen mit einem Äquivalent NBS liefert 2-Brom-3-alkylselenophen. Umsetzung hiervon mit Magnesiummetall liefert das Grignardreagenz, das dann entweder mit 2,5-Dibromselenophen oder 5,5'-Dibrom-2,2'-biselenophen in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators zum jeweiligen Tri- und Tetraselenophen kreuzgekuppelt werden kann. Behandlung dieser Monomer mit Eisen(III)-chlorid in einem Lösungsmittel ergibt die Polymeren.

[0061] Die neuen Verfahren zur Herstellung von regioregulärem Polyselephen wie vor- und nachstehend beschrieben bilden einen weiteren Aspekt der Erfindung.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] Wenn Elektronen als Träger verwendet werden, sind geeignete Dotierstoffe beispielsweise Halogene (z. B. I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr und IF), Lewissäuren (z. B. PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ und SO₃), Protonensäuren, organische Säuren oder Aminosäuren (z. B. HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H und CISO₃H), Übergangsmetallverbindungen (z. B. FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MOCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ und LnCl₃ (worin Ln ein Element der Lanthanreihe bedeutet), Anionen (z. B. Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻ und Anionen verschiedener Sulfonsäuren, wie Aryl-SO₃⁻). 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 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄,

H_2IrCl_6 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, Eu , Acetylcholin, R_4H^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe), R_4P^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe), R_6As^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe) und R_3S^+ (R bedeutet eine Alkylgruppe).

[0065] Die leitende Form der Verbindungen und Materialien der vorliegenden Erfindung kann als organisches „Metall“ in Anwendungen wie beispielsweise Ladungsinjektionsschichten und ITO-Planarisierungsschichten in Anwendungen mit organischen Leuchtdioden, Folien für Flach- und Tastbildschirme, Antistatikfolien, gedruckten leitenden Substraten, Strukturen oder Leiterbahnen in Elektronikanwendungen wie Leiterplatten und Kondensatoren verwendet werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

[0066] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I und I1 und ihrer bevorzugten Unterformeln, die mesogen oder flüssigkristallin sind und sehr bevorzugt eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthalten. Sehr bevorzugte Materialien dieser Art sind Oligomere der Formel I oder I1 und ihrer bevorzugten Unterformeln, worin n eine ganze Zahl von > 1 bis 15 bedeutet und R^9 und/oder R^{19} P-Sp- bedeuten.

[0067] Diese Materialien eignen sich besonders als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, da sie in ihrer Flüssigkristallphase mit bekannten Verfahren in eine uniforme hochgradig geordnete Ausrichtung orientiert werden können und so einen höheren Ordnungsgrad aufweisen, was zu besonders hoher Ladungsträgerbeweglichkeit führt. Der hochgradig geordnete Flüssigkristallzustand kann durch In-situ-Polymerisation oder -Vernetzung über die Gruppen P fixiert werden, so dass sich Polymerfolien mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit und hoher thermischer, mechanischer und chemischer Beständigkeit ergeben.

[0068] Wird beispielsweise eine Vorrichtung durch In-situ-Polymerisation aus einem polymerisierbaren Flüssigkristallmaterial hergestellt, so enthält das Flüssigkristallmaterial vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Formel I1 und ihrer bevorzugten Unterformeln, worin eines oder beide von R^9 und R^{10} P-Sp- bedeuten. Wird zuerst ein Flüssigkristallpolymer hergestellt, beispielsweise durch Polymerisation in der Lösung, und das isolierte Polymer zur Herstellung der Vorrichtung verwendet, so wird das Polymer vorzugsweise aus einem Flüssigkristallmaterial hergestellt, das eine oder mehrere Verbindungen der Formel I1 und ihrer bevorzugten Unterformeln enthält, worin eines von R^9 und R^{10} P-Sp- bedeutet.

[0069] Die polymerisierbaren Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können auch mit anderen aus dem Stand der Technik bekannten polymerisierbaren mesogenen oder Flüssigkristallverbindungen copolymerisiert werden, um Flüssigkristallphasenverhalten zu induzieren oder zu verstärken.

[0070] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft daher ein polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der vorliegenden Erfindung wie vor- und nachstehend beschrieben enthaltend mindestens eine polymerisierbare Gruppe, und gegebenenfalls enthaltend eine oder mehrere weitere polymerisierbare Verbindungen, worin mindestens eine der polymerisierbaren Verbindungen der vorliegenden Erfindung und/oder der weiteren polymerisierbaren Verbindungen mesogen oder flüssigkristallin ist.

[0071] Besonders bevorzugt sind Flüssigkristallmaterialien mit einer nematischen und/oder smektischen Phase. Für FET-Anwendungen sind smektische Materialien besonders bevorzugt. Für OLED-Anwendungen sind nematische oder smektische Materialien besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind smektische A-Phasen (S_A -Phasen), weiterhin hochgradig geordnete smektische Phasen wie die S_B^- , S_E^- , S_G^- und S_F -Phase.

[0072] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine anisotrope Polymerfolie mit Ladungstransporteigenschaften erhältlich aus einem polymerisierbaren Flüssigkristallmaterial wie oben definiert, das in seiner Flüssigkristallphase in makroskopisch uniforme Ausrichtung orientiert und polymerisiert oder vernetzt wird, um den ausgerichteten Zustand zu fixieren.

[0073] Die Polymerisation wird vorzugsweise als in-situ-Polymerisation einer aufgetragenen Schicht des Materials durchgeführt, vorzugsweise während der Fertigung der das erfindungsgemäße Halbleitermaterial enthaltenden elektronischen oder optischen Vorrichtung. Bei Flüssigkristallmaterialien werden diese vorzugsweise vor der Polymerisation in ihrem Flüssigkristallzustand in homöotrope Ausrichtung orientiert, 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. Die Moleküle werden dann polymerisiert oder vernetzt, um die uniforme Ausrichtung des Flüssigkristallzustandes zu fixieren. Orientierung und Härtung werden in der Flüssigkristall- oder Mesophase des Materials durchgeführt. Diese Technik ist im Stand der Technik bekannt und allgemein beschrieben, beispielsweise in D. J. Broer et al., Angew. Makromol. Chem.

183, (1990), 45–66.

[0074] Orientierung des Flüssigkristallmaterials lässt sich beispielsweise durch Behandeln des Substrates, auf welches das Material 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 Orientierungs-techniken finden sich beispielsweise bei I. 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.

[0075] Die Polymerisation findet durch Einwirkung von Hitze oder aktinischer Strahlung statt. 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.

[0076] 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 Härteten von polymerisierbaren Materialien mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen verwendet man vorzugsweise einen radikalischen, beim Härteten von polymerisierbaren 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.

[0077] Das polymerisierbare Material kann zusätzlich eine oder mehrere weitere geeignete Komponenten oder Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise aus gewählt aus Katalysatoren, Sensibilisierern, Stabilisatoren, Inhibitoren, Kettenreglern, co-reagierenden Monomeren, oberflächenaktiven Verbindungen, Schmier-, Netz-, Dispergier-, Hydrophobier- und Haftmitteln, Fließverbesserern, Entschäumern, Entgasungs- und Verdünnungsmitteln, Reaktivverdünnern, Hilfsstoffen, Farbmitteln, Farbstoffen, Pigmenten oder Nanopartikeln.

[0078] Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Gruppen P-Sp- können auch mit polymerisierbaren mesogenen Verbindungen copolymerisiert werden, um Flüssigkristallphasenverhalten zu induzieren oder zu verstärken. 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.

[0079] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein durch Polymerisation oder polymeranaloge Reaktion aus einem polymerisierbaren Flüssigkristallmaterial wie oben definiert erhaltenes Flüssigkristall-Seitenkettenpolymer (liquid crystal side chain polymer – SCLCP). Besonders bevorzugt sind SCLCPs, die man aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I1 und ihrer bevorzugten Unterformeln erhält, worin n eine ganze Zahl von > 1 bis 15 bedeutet und eines oder beide, vorzugsweise eines von R⁹ und R¹⁰ eine polymerisierbare oder reaktive Gruppe bedeuten, oder aus einem polymerisierbaren Gemisch, das eine oder mehrere der Verbindungen enthält.

[0080] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein SCLCP, das man durch Copolymerisation oder polymeranaloge Reaktion zusammen mit einem oder mehreren zusätzlichen mesogenen oder nicht mesogenen Comonomeren aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I1 und ihrer bevorzugten Unterformeln, worin n eine ganze Zahl von > 1 bis 15 bedeutet und eines oder beide von R⁹ und R¹⁰ eine polymerisierbare Gruppe bedeuten, oder aus einem polymerisierbaren Flüssigkristallgemisch wie oben definiert, das eine oder mehrere der Verbindungen enthält, erhält.

[0081] Seitenketten-Flüssigkristallpolymere oder -copolymere (SCLCPs), in denen die Halbleiterkomponente

als Seitengruppe angeordnet ist, die von einem flexiblen Rückgrat durch eine aliphatische Spacergruppe getrennt ist, bieten die Möglichkeit, eine hochgradig geordnete, lamellenartige Morphologie zu erhalten. Diese Struktur besteht aus dicht gepackten konjugierten aromatischen Mesogenen, in denen sehr dichte (typischerweise < 4 Å) Pi-Pi-Stapelung stattfinden kann. Diese Stapelung sorgt dafür, dass intermolekularer Ladungs-transport leichter stattfinden kann, was zu hoher Ladungsträgerbeweglichkeit führt. SCLCPs sind für spezifische Anwendungen vorteilhaft, da sie einfach vor der Verarbeitung synthetisiert und dann z. B. aus der Lösung in einem organischen Lösungsmittel verarbeitet werden können. Wenn SCLCPs in Lösungen verwendet werden, können sie sich spontan ausrichten, wenn sie bei ihrer Mesophasentemperatur auf eine entsprechende Oberfläche aufgetragen werden, was zu großflächigen, hochgradig geordneten Domänen führen kann.

[0082] SCLCPs lassen sich aus den erfindungsgemäßen polymerisierbaren Verbindungen oder Gemischen nach den oben beschriebenen Verfahren oder nach herkömmlichen Polymerisationsverfahren, die dem Fachmann bekannt sind, herstellen, darunter beispielsweise radikalische, anionische oder kationische Kettenpolymerisation, Polyaddition oder Polykondensation. Die Polymerisation kann beispielsweise als Polymerisation in Lösung, ohne die Notwendigkeit des Auftragens und der vorherigen Orientierung, oder als In-situ-Polymerisation durchgeführt werden. Es ist auch möglich, SCLCPs zu bilden, indem man erfindungsgemäße Verbindungen mit einer geeigneten reaktiven Gruppe oder Gemische davon in einer polymeranalogen Reaktion auf zuvor synthetisierte isotrope oder anisotrope Polymerrückgrate pfließt. So kann man beispielsweise Verbindungen mit einer Hydroxy-Endgruppe an Polymerrückgrate mit Carbonsäure- oder Ester-Seitengruppen anlagern, Verbindungen mit Isocyanat-Endgruppen an Rückgrate mit freien Hydroxygruppen addieren, Verbindungen mit Vinyl- oder Vinyloxy-Endgruppen z. B. an Polysiloxanrückgrate mit Si-H-Gruppen addieren. Es ist auch möglich, SCLCPs durch Copolymerisation oder polymeranaloge Reaktion aus den erfindungsgemäßen Verbindungen zusammen mit herkömmlichen mesogenen oder nicht mesogenen Comonomeren zu bilden. Geeignete Comonomere sind dem Fachmann bekannt. Im Prinzip ist es möglich, alle üblichen, im Stand der Technik bekannten Comonomere zu verwenden, die eine reaktive oder polymerisierbare Gruppe tragen, die zu der gewünschten polymerbildenden Reaktion befähigt ist, wie beispielsweise eine polymerisierbare oder reaktive Gruppe P wie oben definiert. Typische mesogene Comonomere sind beispielsweise die in den WO 93/22397, EP 0 261 712, DE 195 04 224, WO 95/22586, WO 97/00600 und GB 2 351 734 genannten. Typische nicht mesogene Comonomere sind beispielsweise Alkylacrylate oder -methacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, wie Methylacrylat oder -methacrylat.

[0083] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eignen sich als optische, Elektronik- und Halbleitermaterialien, insbesondere als Ladungstransportmaterialien in Feldeffekttransistoren (FETs), z. B. als Komponenten von integrierten Schaltungen, ID-Tags oder TFT-Anwendungen. Alternativ können sie in organischen Leuchtdioden (OLEDs) in Elektrolumineszenzanzeige-Anwendungen oder als Hintergrundbeleuchtung von z. B. Flüssigkristallanzeigen, als Photovoltaik- oder Sensormaterialien, für elektrophotographische Aufzeichnung und für andere Halbleiteranwendungen verwendet werden.

[0084] Insbesondere die erfindungsgemäßen Oligomere und Polymere zeigen vorteilhafte Löslichkeitseigenschaften, die Herstellungsverfahren mit Lösungen dieser Verbindungen ermöglichen. Somit lassen sich Folien, einschließlich Schichten und Beschichtungen, durch kostengünstige Herstellungsverfahren, z. B. Aufschleudern erzeugen. Geeignete Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische enthalten Alkane und/oder Aromaten, insbesondere ihre fluorierten Derivate.

[0085] Die Materialien der vorliegenden Erfindung eignen sich als optische, Elektronik- und Halbleitermaterialien, insbesondere als Ladungstransportmaterialien in Feldeffekttransistoren (FETs), als Photovoltaik- 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 den im Kapitel zum Hintergrund und Stand der Technik genannten und unten aufgeführten Literaturstellen. Aufgrund der Vorteile, wie kostengünstige Herstellung unter Ausnutzung der Löslichkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen und somit der Möglichkeit zur Herstellung großer Oberflächen, zählen zu den bevorzugten Anwendungen dieser FETs integrierte Schaltungen, TFT-Anzeigen und Sicherheitsanwendungen.

[0086] In Sicherheitsanwendungen kann man Feldeffekttransistoren und andere Vorrichtungen mit Halbleitermaterialien, wie Transistoren oder Dioden, für ID-Tags oder Sicherheitsmarkierungen zur Echtheitsüberprüfung und Fälschungssicherung von Wertdokumenten wie Banknoten, Kreditkarten oder Ausweisen, nationalen Ausweispapieren, Berechtigungsscheinen oder beliebigen geldwerten Produkten, wie Briefmarken, Eintritts- und Fahrkarten, Lotteriescheinen, Aktien, Schecks usw. verwenden.

[0087] Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Licht emittierenden Vorrichtungen oder Leuchtdioden (OLEDs) verwendet werden, z. B. in Anzeigeanwendungen oder als Hintergrundbeleuchtung von z. B. Flüssigkristallanzeigen. Übliche OLEDs werden mit Mehrschichtstrukturen erzeugt. Eine Emissionsschicht liegt im Allgemeinen 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.

[0088] Gemäß einer anderen Verwendung kann man die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien oder Folien, insbesondere diejenigen, die Photolumineszenzeigenschaften zeigen, als Materialien für Lichtquellen, z. B. für Anzeigevorrichtungen wie in der EP 0 889 350 A1 oder von C. Weder et al., Science, 279, 1998, 835–837 beschrieben einsetzen.

[0089] Gemäß einer anderen Verwendung kann man die erfindungsgemäßen Verbindungen, Materialien oder Folien allein oder zusammen mit anderen Materialien in oder als Orientierungsschichten in LCD- oder OLED-Vorrichtungen, wie beispielsweise in der US 2003/0021913 beschrieben, verwenden. Die Verwendung von Ladungstransportverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung kann die elektrische Leitfähigkeit der Orientierungsschicht erhöhen. Bei Verwendung in einer LCD kann diese erhöhte elektrische Leitfähigkeit ungünstige Restgleichstromeffekte in der schaltbaren LCD-Zelle herabsetzen und Einbrennen unterdrücken oder, beispielsweise in ferroelektrischen LCDs, die durch das Schalten der spontanen Polarisationsladung der ferroelektrischen LCs erzeugte restliche Ladung herabsetzen. Bei der Verwendung in einer OLED-Vorrichtung mit einem auf der Orientierungsschicht angebrachten Licht emittierenden Material kann diese erhöhte elektrische Leitfähigkeit die Elektrolumineszenz des Licht emittierenden Materials verstärken. Die Verbindungen oder Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung mit mesogenen oder flüssigkristallinen Eigenschaften können ausgerichtete anisotrope Folien wie oben beschrieben bilden, die sich insbesondere als Orientierungsschichten zur Induzierung oder Verstärkung der Orientierung in einem auf der anisotropen Folie angebrachten Flüssigkristallmedium eignen. Die Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung können auch mit photoisomerisierbaren Verbindungen und/oder Chromophoren zur Verwendung in oder als Photoorientierungsschichten kombiniert werden, wie in der US 2003/0021913 beschrieben.

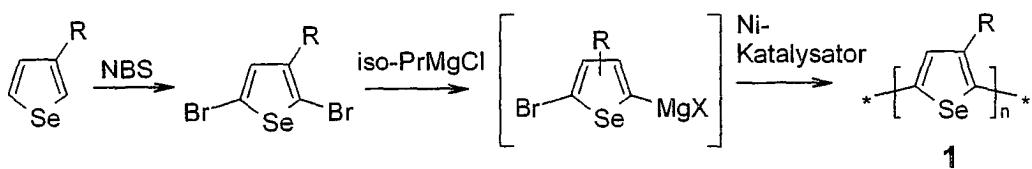
[0090] Gemäß einer anderen Verwendung können die Verbindungen und Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung, insbesondere ihre wasserlöslichen Derivate (beispielsweise mit polaren oder ionischen Seitengruppen) oder ionisch dotierten Formen, als chemische Sensoren oder Materialien zum Nachweis und zur Unterscheidung von DNA-Sequenzen eingesetzt werden. Derartige Verwendungen sind z. B. in L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl und D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 1999, 96, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan und A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze und J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537 beschrieben.

[0091] Die Verbindungen und Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung können auch in kosmetischen oder pharmazeutischen Zusammensetzungen, beispielsweise in kosmetischen Zusammensetzungen für die Haarbehandlung, wie in EP 1 498 112 A2 offenbart, verwendet werden.

[0092] Die unten stehenden Beispiele dienen dazu, die Erfindung zu erläutern, ohne sie einzuschränken. Vorstehend und im Folgenden sind alle Temperaturen in Grad Celsius angegeben und bedeuten Prozente Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben.

Beispiel 1

[0093] Polymer 1 wird wie nachstehend beschrieben hergestellt:



2,5-Dibrom-3-hexylselenophen:

[0094] Eine Lösung von 3-Hexylselenophen (hergestellt wie bei C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41 beschrieben; 1,0 g, 4,64 mmol) in THF (20 ml) wird bei 0°C im Laufe von 40 min mit N-Bromsuccinimid (1,66 g, 9,3 mmol) in sechs Portionen versetzt. Die entstandene Lösung wird im Dunkeln bei einer Temperatur zwischen 16°C und 18°C 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und der entstandene Rückstand in Essigester (50 ml) gelöst und mit Wasser (2 × 30 ml) gewaschen. Die wässrigen Waschflüssigkeiten werden vereinigt und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigtem Natriumchlorid gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat), filtriert und unter verminderter Druck eingeengt. Das entstandene schwach gelbe Öl wird durch Kieselgel filtriert (Laufmittel: Benzin 40–60°C), was ein farbloses Öl (1,39 g, 80%) liefert. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6,98 (s, 1H), 2,48 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz), 1,53 (m, 2H), 1,29 (m, 6H), 0,89 (t, 3H, $J = 6,6$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 144,9, 134,2, 113,5, 111,0, 31,6, 30,7, 29,5, 28,8, 22,6, 14,1. MS (EI) 374 (t). Gefunden C, 32,4; H, 3,9. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Se}_1$ C, 32,2; H, 3,78.

Poly(3-hexyl)selenophen (1):

[0095] Eine Lösung von 2,5-Dibrom-3-hexylselenophen (0,75 g, 2 mmol) in trocknem THF (10 ml) wird bei 18°C mit Isopropylmagnesiumchlorid (1,05 ml einer 2M-Lösung in THF, 2,1 mmol) versetzt. Die entstandene Lösung wird 20 min bei 18°C gerührt und dann 20 min zum Rückfluss erhitzt. Festes 1,3-Bis(diphenylphosphinopropan)-nickel(II)-chlorid (10,8 mg, 0,02 mmol) wird auf einmal zugegeben und die Reaktion 6 h am Rückfluss erhitzt. Die heiße Lösung wird in gut gerührtes Methanol gefällt und die entstandene Suspension 20 min gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Methanol (8 h), Aceton (16 h) und Isohexan (16 h) gewaschen (Soxhlet). Der Rückstand wird in heißem Chloroform gelöst, filtriert und in Methanol von 60°C gefällt. Filtration liefert das Polymer als dunkles Pulver (0,24 g). GPC ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 60°C) Mn 55.000, Mw 108.000 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 50°C) δ 7,11 (s, 1H), 2,73 (t, 1,9H), 2,55 (br m, 0,1H) 1,69 (m, 2H), 1,5-1,25 (m, 6H), 0,91 (t, 3H) (Regioregularität = 95%). λ_{max} (Feststofffolie) 630, 695 (sh) nm. λ_{max} (CHCl_3) 499 nm.

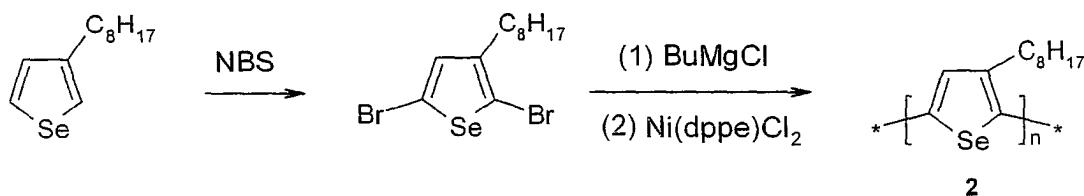
Alternative Herstellung von Poly(3-hexyl)selenophen (1):

[0096] Eine Lösung von 2,5-Dibrom-3-hexylselenophen (5,22 g, 14 mmol) in trocknem THF (50 ml) wird bei RT mit n-Butylmagnesiumchlorid (6,3 ml einer 2M-Lösung in THF, 12,6 mmol) versetzt. Die entstandene Lösung wird 50 min bei RT gerührt und dann 1 h zum Rückfluss erhitzt. Die Heizquelle wird entfernt und festes 1,2-(Bis(diphenylphosphino)ethan)dichlornickel(II) (41 mg, 0,078 mmol) auf einmal zugegeben. Sobald die entstehende Exothermie abgeklungen ist, wird die Reaktion 21 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird auf RT abgekühlt und in Methanol gefällt und die entstandene Suspension 20 min gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Methanol (20 h), Aceton (24 h) und THF (24 h) gewaschen (Soxhlet). Der Rückstand wird in heißem Chlorbenzol gelöst, filtriert und in Methanol gefällt. Filtration liefert das Polymer als tiefrotes Pulver (2,51 g). GPC ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 60°C) Mn 81.000, Mw 147.000 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 70°C) δ 7,27 (s, 1H), 2,79 (t, 2H), 1,70 (quint, 2H), 1,41 (m, 2H), 1,29 (br m, 4H), 0,87 (t, 3H) (Regioregularität > 97%). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 70°C) δ 141,61, 140,28, 138,48, 132,46, 31,72, 30,84, 30,66, 29,33, 22,61, 13,87. Gefunden C, 56,5; H, 6,6. Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Se})_n$ C, 56,3; H, 6,6.

[0097] [Fig. 1](#) zeigt UV-Vis-Spektren des Polymers 1 (hergestellt nach dem ersten Verfahren) in Chlorbenzol (a) und als dünne Folie (b). Zum Vergleich ist regioreguläres Poly(3-hexyl)thiophen in Chlorbenzol (c) und als dünne Folie (d) gezeigt. Das P3HT weist eine Regioregularität von 96% auf und ist bei der Chemikalienfirma Aldrich erhältlich. Verglichen mit P3HT zeigt P3HS eine Rotverschiebung sowohl bei der maximalen Extinktion und beim Beginn der Absorption, was angibt, dass P3HS eine kleinere Energielücke besitzt als P3HT.

Beispiel 2

[0098] Polymer 2 wird wie folgt hergestellt:



Schritt 2-1: 2,5-Dibrom-3-octylselenophen

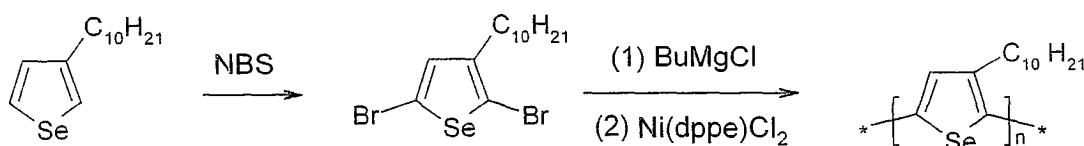
[0099] Eine Lösung von 3-Octylselenophen (hergestellt wie bei C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41 beschrieben; 7,43 g, 30,5 mmol) in THF (80 ml) wird bei 0°C portionsweise im Laufe von 1 h mit N-Bromsuccinimid (10,88 g, 61,1 mmol) versetzt. Die entstandene Lösung wird im Dunkeln bei einer Temperatur zwischen 16°C und 18°C 16 h gerührt. Dann wird mit Wasser versetzt und das Gemisch mit Essigester (3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzin als Laufmittel gereinigt, was ein farbloses Öl ergibt (11,38 g, 93%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6,95 (s, 1H, Ar-H), 2,47 (t, J = 7,6 Hz, 2H, CH_2), 1,51 (m, 2H, CH_2), 1,27 (m, 10H, CH_2), 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 144,8, 134,1, 113,6, 111,0, 31,9, 30,6, 29,5, 29,4, 29,2, 29,1, 22,7, 14,2. MS (EI) 402 (t, M^+).

Schritt 2-2: Poly-3-octylselenophen

[0100] Eine gerührte Lösung von 2,5-Dibrom-3-octylselenophen (5,98 g, 14,9 mmol) in wasserfreiem THF (60 ml) wird bei 16–18°C langsam mit n-Butylmagnesiumchlorid (7,3 ml einer 2,0M-Lösung in THF, 14,6 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch weitere 30 min gerührt, dann 1 h am Rückfluss erhitzt. Die Heizquelle wird entfernt und festes 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-nickelchlorid (27 mg, 0,05 mmol) zugegeben. Das entstandene Reaktionsgemisch wird 21 h am Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und durch langsame Zugabe in gerührtes Methanol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen, was einen violetten Feststoff ergibt. Dieses Rohprodukt wird durch Waschen durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol 22 h lang, mit Aceton 20 h lang und mit THF 20 h lang weiter gereinigt, dann in heißem Chlorbenzol gelöst. Diese Lösung wird in Methanol getropft und der gebildete Niederschlag durch Filtration gesammelt, mit Aceton gewaschen und dann im Vakuum getrocknet, was ein violettes Polymer ergibt (3,30 g, 91%). GPC ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 60°C): $\text{Mn} = 138.000$, $\text{Mw} 218.000$ g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{C}$, 70°C) δ (ppm) 7,28 (s, 1H), 2,80 (t, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,45 (m, 2H), 1,25 (m, 8H), 0,88 (t, 3H). RR (Regioregularität) > 97%.

Beispiel 3

[0101] Polymer (3) wird wie folgt hergestellt:



Schritt 3.1: 2,5-Dibromselenophen:

[0102] 3-Decylselenophen (0,92 g, 3,4 mmol) wird in THF (20 ml) gelöst, gefolgt durch portionsweise Zugabe von N-Bromsuccinimid (1,2 g, 6,7 mmol) bei 0°C im Laufe von 10 min. Nach beendeter Zugabe lässt man das Gemisch auf 16–18°C erwärmen und röhrt im Dunkeln unter Stickstoff über Nacht (–16 h). Dann wird Wasser zugegeben und das Gemisch mit Essigester (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzin als Laufmittel gereinigt, was ein schwach gelbes Öl ergibt (1,27 g, 87%). MS (EI) 430 (t, M^+). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6,95 (s, 1H), 2,47 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 1,51 (m, 2H), 1,26 (m, 14H), 0,88 (t, 3H).

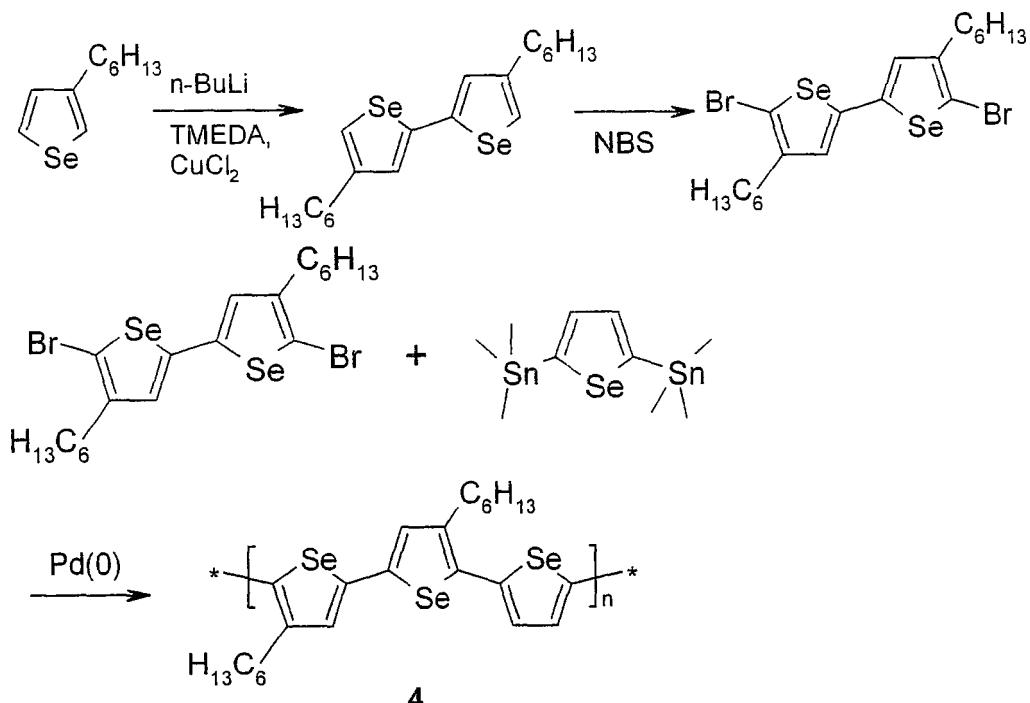
Schritt 3.2: Poly(3-decyl)selenophen:

[0103] Eine gerührte Lösung von 2,5-Dibrom-3-decylselenophen (0,98 g, 2,3 mmol) in wasserfreiem THF (10 ml) wird bei 16–18°C langsam mit n-Butylmagnesiumchlorid (1,0 ml einer 2,0M-Lösung in THF, 14,6 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch weitere 50 min gerührt, dann 1 h am Rückfluss erhitzt. Die

Heizquelle wird abgeschaltet und festes 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-nickelchlorid (5 mg, 0,01 mmol) zu gegeben. Das entstandene Reaktionsgemisch wird 22 h am Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und durch langsame Zugabe in gerührtes Methanol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen, was einen violetten Feststoff ergibt. Dieses Rohprodukt wird durch Waschen durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol 18 h lang, mit Aceton 8 h lang und mit Isohexan 24 h lang weiter gereinigt, dann in heißem Chlorbenzol gelöst. Diese Lösung wird in Methanol getropft und der gebildete Niederschlag durch Filtration gesammelt, mit Aceton gewaschen und dann im Vakuum getrocknet, was ein violettes Polymer ergibt (0,48 g, 77%). GPC (C_6H_5Cl , 60°C): Mn 90.000, Mw 131.000 g/mol. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_5Cl): δ (ppm) 7,28 (s, 1H), 2,81 (t, 2H, J = 7,1 Hz), 1,73 (m, 2H), 1,44 (m, 2H) 1,28 (m, 12H), 0,88 (t, 3H). RR (Regioregularität) > 96%.

Beispiel 4

[0104] Polymer 4 wird wie nachstehend beschrieben hergestellt:



4.1 2,5-Bis(trimethylstannyl)selenophen:

[0105] Zu einer Lösung von Selenophen (7,4 g, 56,5 mmol) in wasserfreiem Hexan (90 ml) und TMEDA (17,4 g, 150 mmol) wird bei 0°C unter Stickstoff im Laufe von 5 min eine Lösung von n-BuLi (55 ml einer 2,5M-Lösung in Hexan 137,5 mmol) getropft. Die entstandene Lösung wird 30 min am Rückfluss erhitzt und dann auf 0°C abgekühlt und auf einmal mit festem Trimethylzinnchlorid (25,6 g, 129 mmol) versetzt. Die entstandene Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird mit Wasser (100 ml) abgeschreckt und mit Essigester (100 ml) versetzt. Die Schichten werden getrennt und die organische Schicht wird mit weiterem Wasser (4 × 100 ml) und Kochsalzlösung (100 ml) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und unter verminderter Druck eingeengt. Der entstandene Feststoff wird vier Mal aus Acetonitril umkristallisiert, was das Produkt als weiße Nadeln liefert (25,8 g, 83%). M/Z-Cluster zentriert auf 456 (M^+). Gefunden C, 26,3; H, 4,6. Ber. für $C_{10}H_{20}SeSn_2$ C, 26,3; H, 4,2, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,68 (s, 2H), 0,37 (s, 18H). ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 150,2, 138,7, -7,7.

4.2. 4,4'-Bis(hexyl)-2,2'-biselenophen:

[0106] Eine Lösung von 3-Hexylselenophen (4,30 g, 20 mmol) und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (2,44 g, 21 mmol) in wasserfreiem THF (25 ml) wird bei -40°C mit n-BuLi (8,5 ml einer 2,5M-Lösung in Hexan, 21,3 mmol) versetzt. Die Lösung wird im Laufe von 30 min auf 25°C erwärmen gelassen und 45 min bei 25°C gerührt. Die entstandene Lösung wird auf -20°C abgekühlt und festes Kupfer(II)-chlorid (2,96 g, 22 mmol) auf einmal zugegeben. Die Reaktion wird bei 25°C weitere 16 h gerührt und durch Zugabe von 5%igem HCl (50 ml) abgeschreckt. Die organischen Phasen werden mit Essigester (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%igem HCl (2 × 50 ml), Wasser (50 ml) und gesättigtem Natriumchlorid (50 ml)

gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und unter verminderterem Druck eingeengt. Das entstandene Öl wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Benzin 40–60°C) weiter gereinigt. Die erste Fraktion enthielt 3-Hexylselenophen und die zweite Fraktion enthielt das Produkt. Umkristallisieren aus THF/Acetonitril bei -70°C liefert das Produkt als weißen Feststoff (2,1 g, 49%). Smp 34–35,5°C. M/Z 430 (M⁺). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,36 (s, 2H), 7,11 (s, 2H), 2,52 (t, 4H), 1,60 (quint, 4H), 1,30 (m, 12H), 0,89 (t, 6H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145,9, 144,0, 128,3, 122,9, 32,3, 31,7, 30,2, 29,0, 22,7, 14,2. Gefunden C, 56,3; H, 7,2. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Se}_2$ erfordert C, 56,1; H, 7,1.

4.3 5,5'-Dibrom-4,4'-bis(hexyl)-2,2'-biselenophen:

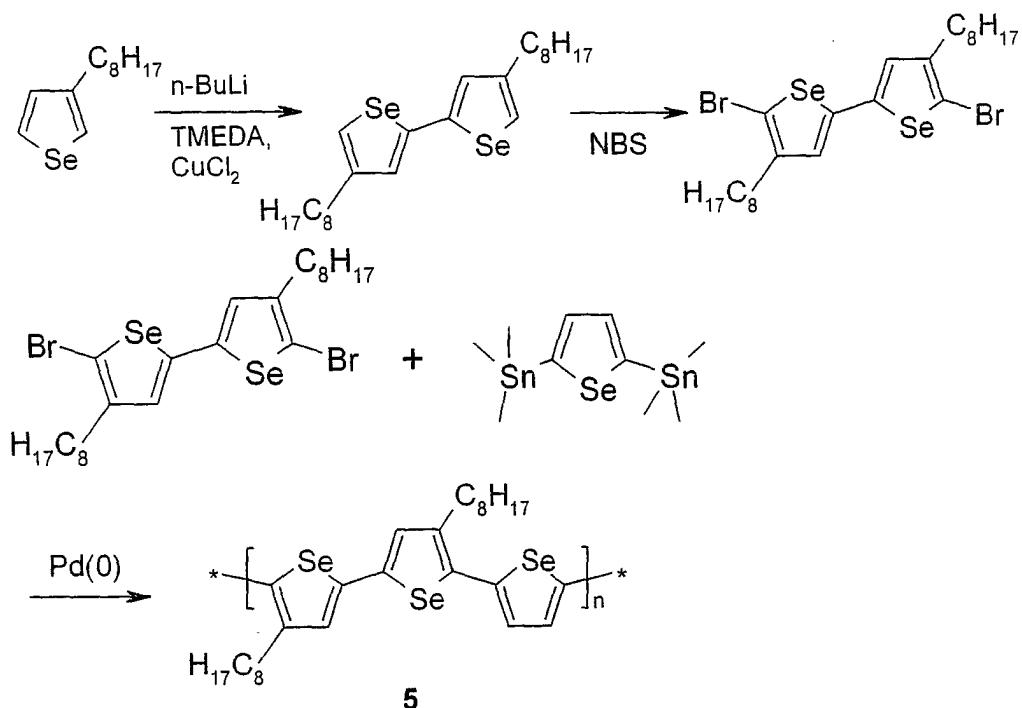
[0107] Eine Lösung von 4,4'-Bis(hexyl)-2,2'-biselenophen (1,0 g, 2,33 mmol) in Tetrahydrofuran (25 ml) wird bei 25°C im Dunkeln im Laufe von 30 min mit N-Bromsuccinimid (0,84 g, 4,72 mmol) in zwei Portionen versetzt. Die entstandene Lösung wird 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderterem Druck entfernt und der Rückstand in Essigester (50 ml) gelöst, mit Wasser (2 × 30 ml) und gesättigtem Natriumchlorid (30 ml) gewaschen, filtriert und unter verminderterem Druck eingeengt. Das entstandene Rohprodukt wird durch einen Kieselgelpropfen (Laufmittel: Benzin 40–60°C) filtriert und unter verminderterem Druck eingeengt. Umkristallisieren aus Ethanol liefert das Produkt (0,75 g, 55%) als weiße Kristalle. Smp. 57–58°C. M/Z-Triplett zentriert auf 456 (M⁺). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6,84 (s, 2H), 2,48 (1, 4H), 1,55 (quint, 4H), 1,3 (m, 12H), 0,89 (t, 6H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145,3, 142,9, 127,7, 110,3, 31,6, 30,9, 29,7, 29,6, 22,6, 14,2. Gefunden C, 41,1; H, 4,7. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Se}_2\text{Br}_2$ erfordert C, 41,0; H, 4,8.

Poly(2,5-bis(3-hexylselenophen-2-yl)selenophen) [4]:

[0108] In einem 10-ml-Glasfläschchen werden ein Rühranker, 5,5'-Dibrom-4,4'-bis(hexyl)-2,2'-biselenophen (150 mg, 0,256 mmol), 2,5-Bis(trimethylstannyl)selenophen (116,9 mg, 0,256 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (4,7 mg, 0,005 mmol, 4 mol-% Pd), Tri(o-tolyl)phosphin (6,2 mg, 0,02 mmol, 8 mol-%) und Chlorbenzol (5 ml) vorgelegt. Das Glasfläschchen wird mit Stickstoff gespült und fest verschlossen. Das Glasfläschchen wird in einen Mikrowellenreaktor (Emrys Creator, Personal Chemistry Ltd) gestellt und nacheinander 2 min auf 140°C, dann 2 min auf 160°C und schließlich 15 min auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Methanol (50 ml) und 37%iger Salzsäure (5 ml) gefällt und 14 h gerührt. Das Polymer wird filtriert und mit Methanol (6 h), Aceton (24 h) und Isohexan (24 h) gewaschen (durch Soxhlet-Extraktion). Das entstandene Polymer wird in heißem Chloroform gelöst und in Methanol gefällt, was das Produkt (90 mg) liefert. GPC (Chlorbenzol, 60°C) Mn (10.500 g/mol), Mw (26.000 g/mol). λ_{max} (Feststofffolie) 564, 596, 659 (sh) nm. λ_{max} ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_1$, 60°C) 508 nm. ¹H-NMR (300 MHz, 60°C, 1,2- $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$) δ 7,26 (s, 2H), weitere aromatische Protonen durch Lösungsmittel-Peak verdeckt, 2,79 (br t, 4H), 1,73 (m, 4H), 1,40 (m, 4H), 1,27 (m, 8H), 0,89 (t, 6H).

Beispiel 5

[0109] Polymer 5 wird wie nachstehend beschrieben hergestellt:



5.1. 4,4'-Bis(octyl)-2,2'-biselenophen:

[0110] Eine Lösung von 3-Octylselenophen (7,30 g, 30 mmol) und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (3,72 g, 32 mmol) in wasserfreiem THF (40 ml) wird bei -40°C mit n-BuLi (12,8 ml einer 2,5M-Lösung in Hexan, 32 mmol) versetzt. Die Lösung wird im Laufe von 30 min auf 25°C erwärmen gelassen und 30 min bei 25°C gerührt. Die entstandene Lösung wird auf -20°C abgekühlt und festes Kupfer(II)-chlorid (4,57 g, 34 mmol) auf einmal zugegeben. Die Reaktion wird bei 25°C weitere 16 h gerührt und durch Zugabe von 5%igem HCl (50 ml) abgeschreckt. Die organischen Phasen werden mit Essigester (3×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%igem HCl (2×80 ml), Wasser (80 ml) und gesättigtem Natriumchlorid (80 ml) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und unter verminderter Druck eingeengt. Das entstandene Öl wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Benzin 40–60°C) weiter gereinigt. Die erste Fraktion enthielt 3-Octylselenophen und die zweite Fraktion enthielt das Produkt. Umkristallisieren aus Diethylether liefert das Produkt als weißen Feststoff (2,92 g, 40%). M/Z 486 (M $^{+}$). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,35 (s, 2H), 7,11 (s, 2H), 2,52 (t, 4H), 1,60 (quint, 4H), 1,30 (m, 20H), 0,88 (t, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 146,0, 144,0, 128,4, 122,9, 32,3, 31,9, 30,3, 29,5, 29,4, 29,3, 22,7, 14,2. Gefunden C, 59,1; H, 8,1. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Se}_2$ erfordert C, 59,5; H, 7,9.

5.2: 5,5'-Dibrom-4,4'-bis(octyl)-2,2'-biselenophen:

[0111] Eine Lösung von 4,4'-Bis(octyl)-2,2'-biselenophen (2,5 g, 5,16 mmol) in Tetrahydrofuran (40 ml) wird bei 0°C im Dunkeln im Laufe von 1 h portionsweise mit N-Bromsuccinimid (1,84 g, 10,32 mmol) versetzt. Die entstandene Lösung wird 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand in Essigester (100 ml) gelöst, mit Wasser (2×30 ml) und gesättigtem Natriumchlorid (30 ml) gewaschen, filtriert und unter verminderter Druck eingeengt. Das entstandene Rohprodukt wird durch einen Kieselgelpropfen (Laufmittel: Benzin 40–60°C) filtriert und unter verminderter Druck eingeengt. Umkristallisieren aus Ethanol liefert das Produkt (2,1 g, 63%) als weiße Kristalle. M/Z-Triplett zentriert auf 642 (M $^{+}$). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6,84 (s, 2H), 2,48 (t, 4H), 1,56 (quint, 4H), 1,3 (m, 20H), 0,88 (t, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 145,3, 142,9, 127,7, 110,3, 31,9, 30,9, 29,6, 29,4, 29,3 (3C), 22,7, 14,2. Gefunden C, 44,8; H, 5,7. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Se}_2\text{Br}_2$ erfordert C, 44,9; H, 5,7.

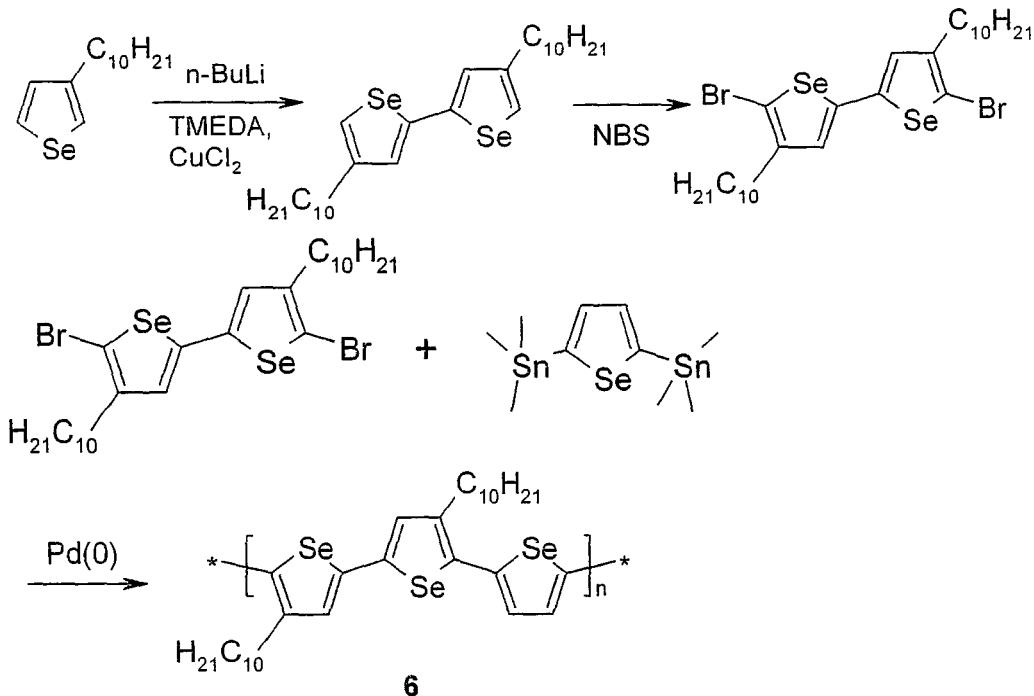
5.3 Poly(2,5-bis(3-octylselenophen-2-yl)selenophen) [5]:

[0112] In einem 10-ml-Glasfläschchen werden ein Rühranker, 5,5'-Dibrom-4,4'-bis(hexyl)-2,2'-biselenophen (328,7 mg, 0,512 mmol), 2,5-Bis(trimethylstannyl)selenophen (233,7 mg, 0,512 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (9,37 mg, 0,01 mmol, 4 mol-% Pd), Tri(o-tolyl)phosphin (12,46 mg, 0,04 mmol, 8 mol-%) und Chlorbenzol (8 ml) vorgelegt. Das Glasfläschchen wird mit Stickstoff gespült und fest verschlossen. Das Glasfläschchen wird in einen Mikrowellenreaktor (Emrys Creator, Personal Chemistry Ltd) gestellt und nacheinan-

der 2 min auf 140°C, dann 2 min auf 160°C und schließlich 15 min auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Methanol (50 mL) und 37%iger Salzsäure (5 mL) gefällt und 14 h gerührt. Das Polymer wird filtriert und mit Methanol (6 h), Aceton (24 h) und Isohexan (24 h) gewaschen (durch Soxhlet-Extraktion). Das entstandene Polymer wird in heißem Chloroform gelöst und in Methanol gefällt, was das Produkt (180 mg) liefert. GPC (Chlorbenzol, 60°C) Mn (17.200 g/mol), Mw (38.700 g/mol). λ_{\max} (Feststofffolie) 600, 655 (sh) nm. λ_{\max} ($C_6H_5Cl_1$) 514 nm. 1H -NMR (300 MHz, 60°C, 1,2- $C_6D_4Cl_2$) δ 7,27 (s, 2H), weitere aromatische Protonen durch Lösungsmittel-Peak verdeckt, 2,77 (br t, 4H), 1,74 (m, 4H), 1,40 (m, 4H), 1,27 (m, 16H), 0,88 (t, 6H).

Beispiel 6

[0113] Polymer 6 wird wie nachstehend beschrieben hergestellt:



6.1. 4,4'-Bis(decyl)-2,2'-biselenophen:

[0114] 3-Decylselenophen wird nach dem veröffentlichten Verfahren (C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41; 1,0 g, 4,64 mmol) hergestellt. Eine Lösung von 3-Decylselenophen (5,0 g, 18,4 mmol) und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (2,56 g, 22 mmol) in wasserfreiem THF (25 ml) wird bei -40°C mit n-BuLi (8 ml einer 2,5M-Lösung in Hexan, 20 mmol) versetzt. Die Lösung wird im Laufe von 45 min auf 25°C erwärmen gelassen und 10 min bei 40°C gerührt. Die entstandene Lösung wird auf -20°C abgekühlt und festes Kupfer(II)-chlorid (2,96 g, 22 mmol) auf einmal zugegeben. Die Reaktion wird bei 25°C weitere 16 h gerührt und durch Zugabe von 5%igem HCl (50 ml) abgeschreckt. Die organischen Phasen werden mit Essigester (3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%igem HCl (2 × 80 ml), Wasser (80 ml) und gesättigtem Natriumchlorid (80 ml) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und unter verminderter Druck eingeengt. Das entstandene Öl wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Benzin 40–60°C) weiter gereinigt. Die erste Fraktion enthielt 3-Decylselenophen und die zweite Fraktion enthielt das Produkt. Umkristallisieren aus Diethylether liefert das Produkt als weißen Feststoff (2,6 g, 52%). Smp 56,5–57,0°C. M/Z 542 (M+). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,35 (s, 2H), 7,10 (s, 2H), 2,52 (t, 4H), 1,60 (quint, 4H), 1,30 (m, 28H), 0,88 (t, 6H). ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 145,9, 144,0, 128,4, 122,9, 32,3, 32,0, 30,3, 29,7, 29,65, 29,5, 29,4, 29,35, 22,7, 14,2. Gefunden C, 62,2; H, 9,0. $C_{28}H_{46}Se_2$ erfordert C, 62,2; H, 8,6.

6.2: 5,5'-Dibrom-4,4'-bis(decyl)-2,2'-biselenophen:

[0115] Eine Lösung von 4,4'-Bis(decyl)-2,2'-biselenophen (2,4 g, 4,44 mmol) in Tetrahydrofuran (40 ml) wird bei 0°C im Dunkeln im Laufe von 1 h portionsweise mit N-Bromsuccinimid (1,84 g, 10,32 mmol) versetzt. Die entstandene Lösung wird 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand in Essigester (100 ml) gelöst, mit Wasser (2 × 30 ml) und gesättigtem Natriumchlorid (30 ml) gewaschen, filtriert und unter verminderter Druck eingeengt. Das entstandene Rohprodukt wird durch einen Kieselgel-

propfen (Laufmittel: Benzin 40–60°C) filtriert und unter verminderterem Druck eingeengt. Umkristallisieren aus Diethylether liefert das Produkt (2,92 g, 94%) als weiße Kristalle. M/Z-Triplett zentriert auf 698 (M^+). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6,84 (s, 2H), 2,48 (t, 4H), 1,56 (quint, 4H), 1,3 (m, 28H), 0,88 (t, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 145,3, 142,9, 127,7, 110,3, 31,9, 30,9, 29,7, 29,6 (2C), 29,5, 29,4, 29,3, 22,7, 14,2. Gefunden C, 48,1; H, 6,4. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Se}_2\text{Br}_2$ erfordert C, 48,2 H, 6,4.

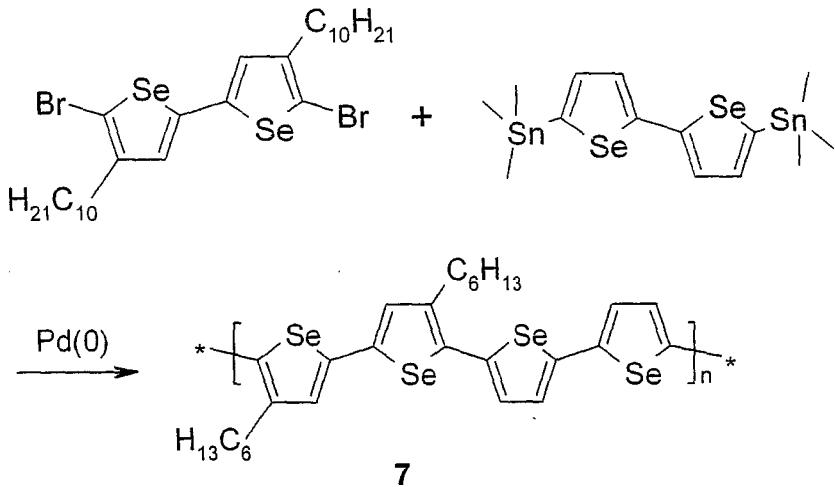
6.3 Poly(2,5-bis(3-decylselenophen-2-yl)selenophen) [6]:

[0116] In einem 10-ml-Glasfläschchen werden ein Rühranker, 5,5'-Dibrom-4,4'-bis(decyl)-2,2'-biselenophen (400 mg, 0,573 mmol), 2,5-Bis(trimethylstannyl)selenophen (261,5 mg, 0,573 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (10,5 mg, 0,011 mmol, 4 mol-% Pd), Tri(o-tolyl)phosphin (13,95 mg, 0,046 mmol, 8 mol-%) und Chlorbenzol (7 ml) vorgelegt. Das Glasfläschchen wird mit Stickstoff gespült und fest verschlossen. Das Glasfläschchen wird in einen Mikrowellenreaktor (Emrys Creator, Personal Chemistry Ltd) gestellt und nacheinander 2 min auf 140°C, dann 2 min auf 160°C und schließlich 15 min auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 50°C wird das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Methanol (80 mL) und 37%iger Salzsäure (20 mL) gefällt und 2 h gerührt. Das Polymer wird filtriert und mit Methanol (16 h), Aceton (16 h) und Isohexan (16 h) gewaschen (durch Soxhlet-Extraktion). Das entstandene Polymer wird in heißem Chlorbenzol gelöst, über 0,4 g Kieselgel gerührt und in Aceton filtriert, was das Produkt (380 mg) liefert. GPC (Chlorbenzol, 60°C) Mn (30.000 g/mol), Mw (67.600 g/mol). λ_{max} (Feststofffolie) 610, 670 (sh) nm. λ_{max} ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_1$, 60°C) 514 nm. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 60°C, 1,2- $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$) δ 7,25 (s, 2H), weitere aromatische Protonen durch Lösungsmittel-Peak verdeckt, 2,77 (br t, 4H), 1,72 (m, 4H), 1,40 (m, 4H), 1,27 (m, 24H), 0,89 (t, 6H). Gefunden C, 57,4; H, 6,9. Ber. für ($\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Se}_3$)_n C, 57,8; H, 7,0.

[0117] [Fig. 2](#) zeigt das Festkörper-UV-Spektrum des Polymers 6.

Beispiel 7

[0118] Polymer 7 wird wie nachstehend beschrieben hergestellt:



7.1 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-biselenophen:

[0119] Eine Lösung von BuLi in Hexan (10,6 ml einer 1,6M-Lösung, 17 mmol) wird zu einer gekühlten (-78°C) Lösung von 2,2'-Biselenophen (2,00 g, 7,7 mmol) in THF (50 ml) und TMEDA (1,98 g, 17 mmol) getropft. Bei Zugabe des BuLi ist eine sofortige Farbänderung zu sehen (dunkelrot). Nach 20 min Rühren erschien das Reaktionsgemisch dunkelgelb. Das Gemisch wird 6 h gerührt und dabei auf 16–18°C erwärmen gelassen. Beim Erwärmen änderte sich das Aussehen des Reaktionsgemisches zu einer grünen Suspension. Dann wird das Reaktionsgemisch auf -70°C abgekühlt. Festes Trimethylstannylchlorid (3,38 g, 17 mmol) wird zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Nach 10 min erschien das Reaktionsgemisch braun. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die Reaktion wird mit Wasser (100 mL) abgeschreckt und das Gemisch 1 h gerührt. Das Gemisch wird mit Essigester (100 mL) versetzt. Die Schichten werden getrennt. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen und dann getrocknet (Na_2SO_4). Nach Filtration wird das Rohprodukt zu einem braunen Öl eingeengt. MeCN wird zugegeben und das Gemisch 5 min gerührt. Das Gemisch wird drei Mal aus Acetonitril umkristallisiert. Das Material wird ohne weitere Reinigung verwendet. MS (EI) 588 (M^+)

7.2 Poly[4,4'-didecyl-(2, 2'; 5', 2"; 5", 2") quaterselenophen] 7:

[0120] In einem 10-ml-Glasfläschchen werden ein Rühranker, 5,5'-Dibrom-4,4'-bis(decyl)-2,2'-biselenophen (298,2 mg, 0,427 mmol), 5,5-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-biselenophen (250,0 mg, 0,427 mmol), Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (7,82 mg, 0,01 mmol, 4 mol-% Pd), Tri(o-tolyl)phosphin (10,40 mg, 0,034 mmol, 8 mol-%) und Chlorbenzol (5 ml) vorgelegt. Das Glasfläschchen wird mit Stickstoff gespült und fest verschlossen. Das Glasfläschchen wird in einen Mikrowellenreaktor (Emrys Creator, Personal Chemistry Ltd) gestellt und nacheinander 2 min auf 140°C, dann 2 min auf 160°C und schließlich 15 min auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Methanol (50 mL) und 37%iger Salzsäure (5 mL) gefällt und 1,5 h gerührt. Das Polymer wird filtriert und mit Aceton (6 h) und Isohexan (24 h) gewaschen (durch Soxhlet-Extraktion). Das entstandene Polymer wird in heißem Chloroform gelöst und in Methanol gefällt, was das Produkt (120 mg) liefert. GPC (Chlorbenzol, 60°C) Mn (10.000 g/mol), Mw (16.500 g/mol). λ_{\max} (Folie) 605, 665 (sh) nm.

Beispiel 8 – Anwendungsbeispiel

Transistorfertigung und Messung:

[0121] Auf hochdotierten Siliziumsubstraten mit thermisch gezüchteter Siliziumoxid(SiO_2)-Isolierschicht werden organische Dünnschicht-Feldeffekttransistoren (OFETs) gefertigt, wobei das Substrat als gemeinsame Gate-Elektrode dient. Transistor-Source-Drain-Goldelektroden werden mittels Photolithographie auf der SiO_2 -Schicht definiert. Vor der Abscheidung des organischen Halbleiters werden FET-Substrate mit einem Sillylierungsmittel Hexamethyldisilazan (HMDS) oder Octyltrichlorsilan (OTS) behandelt. Durch Aufschleudern von Polymerlösungen in Chloroform, Xylool, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol (0,4–1,0 Gew.-%) auf FET-Substrate werden dann dünne Halbleiterfolien abgeschieden. Die elektrische Charakterisierung der Transistorvorrichtungen wird unter Stickstoffatmosphäre mit einem computergesteuerten Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyser durchgeführt.

[0122] Die Transistorkennwerte werden an durch Aufschleudern hergestellten Folien gemessen. Die Folien werden unter Stickstoff 10 min auf 100°C erhitzt, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Transistorkennwerte zu messen.

[0123] [Fig. 3a](#) zeigt die Strom(I)-Spannungs(V)-Übertragungskennlinie des Polymers 1 (hergestellt nach dem ersten Verfahren in Beispiel 1) in einer Transistorvorrichtung mit 20 Mikron Kanallänge und 20.000 Mikron Kanalbreite. Die Gate-Spannung des Transistors (V_g) wird zwischen 40 und –60 Volt für zwei verschiedene Einstellungen der Source-Drain-Spannung (V_{sd}) variiert. Der I_{sd} ist gegen die V_g für $V_{sd} = -5\text{V}$ (Linie a) bzw. –60 V (Linie b) aufgetragen. Das Kurvenbild zeigt den Durchlauf vor und zurück. [Fig. 3b](#) zeigt die Ausgangskennlinie für den gleichen Transistor, wobei die Gate-Spannung in 15-Volt-Schritten zwischen 0 V und –60 V variiert und eine Source-Drain-Spannung zwischen 0 und –60 V bestrichen wird.

[0124] Die Vorrichtungen zeigen ein typisches Verhalten des p-Typs mit guter Strommodulation und deutlich definierten linearen und Sättigungsbereichen. Die Feldeffektbeweglichkeit wird im Sättigungsbereich ($V_d > (V_g - V_0)$) über die Gleichung (1) berechnet:

$$\left(\frac{dI_d^{\text{sat}}}{dV_g} \right)_{V_d} = \frac{WC_i}{L} \mu^{\text{sat}} (V_g - V_0) \quad (1)$$

wobei W die Kanalbreite, L die Kanallänge, C_i die Kapazität der Isolierschicht, V_g die Gate-Spannung, V_d die Drain-Spannung, I_d den Drain-Strom, V_0 die Einschaltspannung und μ^{sat} die gesättigte Ladungsträgerbeweglichkeit bedeutet. Die Einschaltspannung (V_0) wird bestimmt als der Beginn des Source-Drain-Stromes ([Fig. 1](#)). Die Beweglichkeitswerte für die Verbindungen 1, 2, 3 & 6 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Verbindung	μ^{sat} (cm ² /Vs)	μ^{lin} (cm ² /Vs)	Ein/aus
1	1,8 ⁻²	1,52	10 ⁶
2	2,0 ⁻²	1,42	10 ⁶
3	3,0 ⁻²	2,22	10 ⁶
6	6,0 ⁻²	4,22	10 ⁶

Tabelle 1. Zusammenfassung der elektrischen Daten für die Polymere 1, 2, 3 & 6.

Zusammenfassung

[0125] Die Erfindung betrifft regioreguläre Polyselenophene, deren Verwendung als Halbleiter oder Ladungstransportmaterialien, in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Vorrichtungen, und diese enthaltende optisch, elektrooptische oder elektronische Vorrichtungen.

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 1439590 A [[0012](#)]
- EP 0528662 [[0062](#)]
- US 5198153 [[0062](#)]
- WO 96/21659 [[0062](#)]
- WO 93/22397 [[0078](#), [0082](#)]
- EP 0261712 [[0078](#), [0082](#)]
- DE 19504224 [[0078](#), [0082](#)]
- WO 95/22586 [[0078](#), [0082](#)]
- WO 97/00600 [[0078](#), [0082](#)]
- GB 2351734 [[0082](#)]
- US 5892244 [[0085](#)]
- WO 00/79617 [[0085](#)]
- US 5998804 [[0085](#)]
- EP 0889350 A1 [[0088](#)]
- US 2003/0021913 [[0089](#), [0089](#)]
- EP 1498112 A2 [[0091](#)]

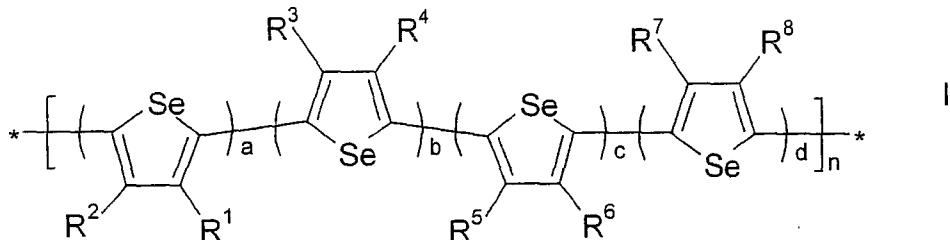
Zitierte Nicht-Patentliteratur

- K. M. Coakley und M. D. McGehee, Chem. Mater. 2004, 16, 4533–4542 [[0002](#)]
- H. E. Katz, Z. Bao und S. L. Gilat, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 5, 359 [[0005](#)]
- Z. Bao et al., Appl. Pys. Lett., 1996, 69, 4108 [[0007](#)]
- siehe H. Sirringhaus et al., Adv. Solid State Phys., 1999, 39, 101 [[0007](#)]
- siehe H. Sirringhaus et al., Science, 1998, 280, 1741–1744 [[0008](#)]
- H. Sirringhaus et al., Nature, 1999, 401, 685–688 [[0008](#)]
- H. Sirringhaus et al., Synthetic Metals, 2000, 111–112, 129–132 [[0008](#)]
- C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41 [[0011](#)]
- Y. Katsumi et al Japanese Journal Appl. Physics. Teil 2, 1989, 28, L138–L140 [[0011](#)]
- C. G. Andrieu et al, Sulfur Letters, 1996, 19, 261–266 [[0011](#)]
- Y. Katsumi et al Japanese Journal Appl. Physics. Tail 2, 1989, 28, L138–L140 [[0011](#)]
- S. Tierney, M. Heeney und I. McCulloch, Synth Met., 148(2), 195–198, (2005) [[0012](#)]
- Y. Katsumi et al Japanese Journal Appl. Physics. Teil 2, 1989, 28, L138–L140 [[0027](#)]
- C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41 [[0056](#)]
- D. J. Broer et al., Angew. Makromol. Chem. 183, (1990), 45–66 [[0073](#)]
- I. Sage in „Thermotropic Liquid Crystals“, Hrsg. G. W. Gray, John Wiley & Sons, 1987, Seite 75–77 [[0074](#)]
- T. Uchida und H. Seki in „Liquid Crystals-Applications and Uses Vol. 3“, Hrsg. B. Bahadur, World Scientific Publishing, Singapur 1992, Seite 1–63 [[0074](#)]
- J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1 (1981), Seite 1–77 [[0074](#)]
- Meerholz, Synthetic Materials, 111–112, 2000, 31–34 [[0087](#)]
- Alcala, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124–7128 [[0087](#)]
- C. Weder et al., Science, 279, 1998, 835–837 [[0088](#)]
- L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl und D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 1999, 96, 12287 [[0090](#)]
- D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan und A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002, 99, 49 [[0090](#)]
- N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze und J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785 [[0090](#)]
- D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537 [[0090](#)]
- C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41 [[0094](#)]
- C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41 [[0099](#)]
- C. Mahatsekake et al, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, 47, 35–41 [[0114](#)]

Patentansprüche

1. Regioreguläre Polymere des 2,5-Selenophens, das gegebenenfalls in 3- und/oder 4-Position substituiert ist.

2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus der Formel I



worin

R¹⁻⁸ unabhängig voneinander, und bei mehrfachem Auftreten untereinander unabhängig H, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl, P-Sp-, P*-Sp- oder geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 40 C-Atomen bedeuten, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist und worin gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CX¹=CX²- oder -C≡C ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, R⁰ und R⁰⁰ unabhängig voneinander H, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

X¹ und X² unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN bedeuten,

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

P* eine Gruppe bedeutet, die in eine polymerisierbare Gruppe P umgewandelt oder durch eine solche substituiert werden kann,

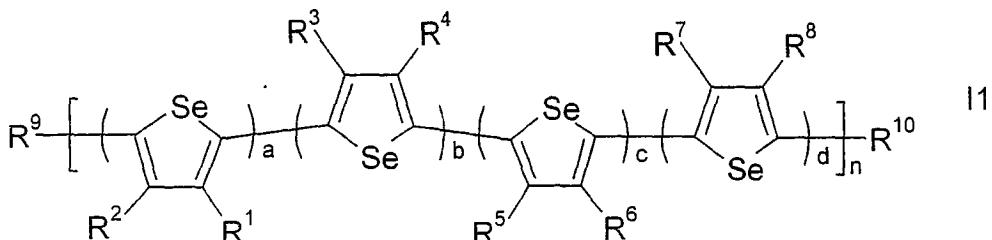
Sp eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung bedeutet,

a, b, c und d unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, wobei a + b + c + d ≥ 1 ist,

n eine ganze Zahl > 1 bedeutet,

worin die wiederkehrenden Einheiten gleich oder verschieden sind.

3. Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus der Formel I1



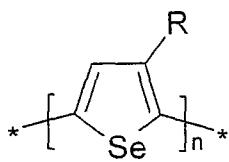
worin R¹⁻⁶, a, b, c, d und n die Bedeutungen der Formel I besitzen,

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R¹ besitzen oder -Sn(R⁰)₃, -B(OR')₂(OR'')₁, -CH₂Cl, -CHO, -CH=CH₂ oder -SiR⁰R⁰⁰R⁰⁰⁰ bedeuten,

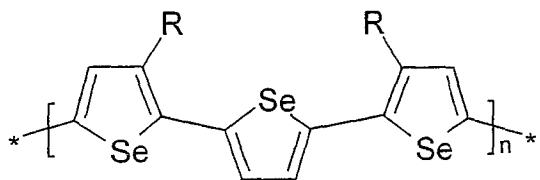
R⁰, R⁰⁰, R⁰⁰⁰ unabhängig voneinander H, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

R' und R'' unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten oder OR' und OR'' zusammen mit dem Boratom eine cyclische Gruppe mit 2 bis 20 C-Atomen bilden.

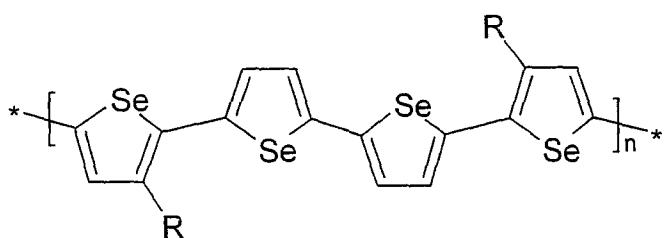
4. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den folgenden Formeln ausgewählt sind



Ia



Ib



Ic

worin n die Bedeutung des Anspruchs 2 besitzt und R eine der Bedeutungen von R¹ in Anspruch 2 besitzt, die von H R¹⁻⁸ verschieden ist.

5. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R¹⁻⁸ aus C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Thioalkyl, C₁-C₂₀-Silyl, C₁-C₂₀-Ester, C₁-C₂₀-Amino oder C₁-C₂₀-Fluoralkyl ausgewählt sind.

6. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl von 2 bis 5000 bedeutet.

7. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eines oder beide von R⁹ und R¹⁰ Halogen, -Sn(R⁰)₃, -B(OR')(OR''), -CH₂Cl, -CHO, -CH=CH₂ oder -SiR⁰R⁰⁰R⁰⁰⁰ bedeuten.

8. Halbleiter- oder Ladungstransportmaterial oder -bauteil oder Halbleiter- oder Ladungstransportvorrichtung enthaltend ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

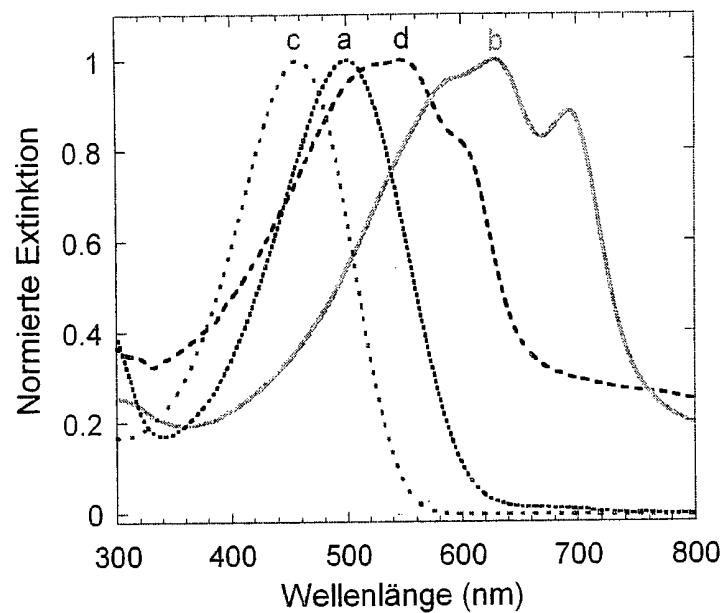
9. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Ladungstransport-, Halbleiter-, elektrisch leitendes, Photoleiter- oder Lichtemittermaterial in optischen, elektrooptischen oder elektronischen Bauteilen oder Vorrichtungen, organischen Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors – OFET), integrierten Schaltungen (integrated circuitry – IC), Dünnschichttransistoren (thin film transistors – TFT), Flachbildschirmen, RFID-Tags (radio frequency identification – RFID), Elektrolumineszenz- oder Photolumineszenzvorrichtungen oder -bauteilen, organischen Leuchtdioden (organic light emitting diodes – OLED), Hintergrundbeleuchtungen für Anzeigen, Photovoltaik- oder Sensorvorrichtungen, Ladungsinjektionsschichten, Schottky-Dioden, Planarisierungsschichten, Antistatikfolien, leitenden Substraten oder Strukturen, Elektrodenmaterialien in Batterien, Photoleitern, elektrophotographischen Anwendungen, elektrophotographischer Aufzeichnung, organischen Speichervorrichtungen, Orientierungsschichten oder zum Nachweis und zur Unterscheidung von DNA-Sequenzen.

10. Optische, elektrooptische oder elektronische Vorrichtung, FET, IC, TFT, OLED oder RFID-Tag enthaltend ein Polymer, Halbleiter- oder Ladungstransportmaterial oder -bauteil oder eine Halbleiter- oder Ladungstransportvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

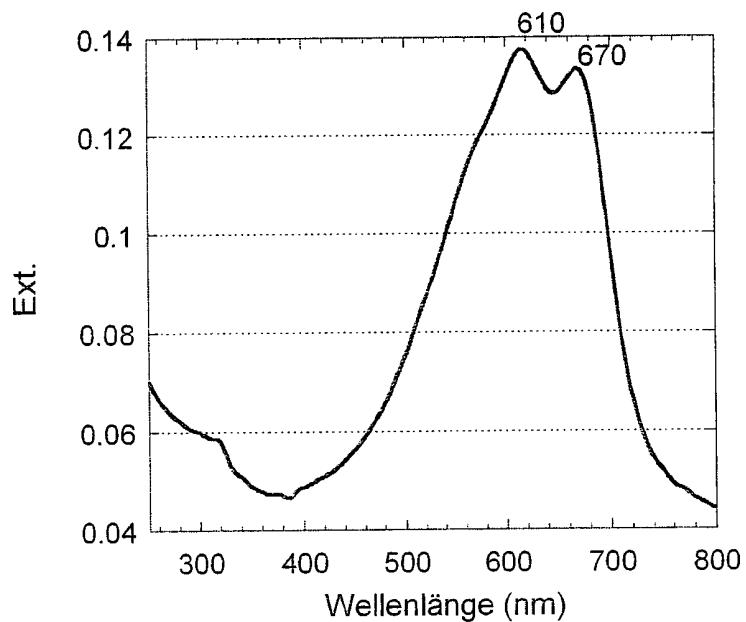
11. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch Behandeln eines 2,5-Dihalo-3-substituierten Selenophens mit einem Alkyl-Grignardreagenz und Polymerisieren des erhaltenen Gemisches von Zwischenprodukten durch Zugabe eines Übergangsmetallkatalysators.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

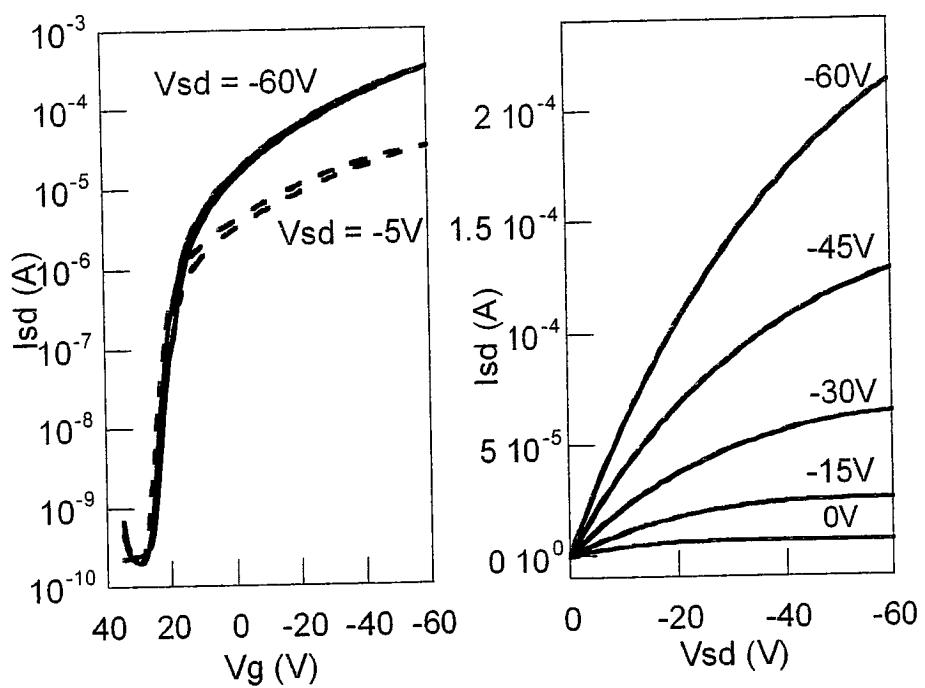
Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2



Figur 3a

Figur 3b