

# $\alpha$ -Oligofurane: eine aufstrebende Klasse konjugierter Oligomere für die organische Elektronik

Ori Gidron\* und Michael Bendikov†

Fluoreszenz · Heterocyclen · Konjugation ·  
Oligomerisierung · Organische Elektronik

*In memoriam Michael Bendikov*

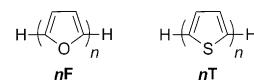
**O**bwohl sich der Bereich der organischen Elektronik im Laufe der letzten Jahre erheblich weiterentwickelt hat, wird er noch immer durch die Zahl verfügbarer Materialien beschränkt. Ein weiterer Ausbau erfordert die Einführung neuartiger  $\pi$ -konjugierter Rückgrate, geeignete Kandidaten hierfür werden aber nur sehr selten entdeckt. Die Einführung einer neuen Klasse konjugierter Materialien – der langen  $\alpha$ -Oligofurane – wurde daher vor kurzem mit großem Interesse begrüßt.  $\alpha$ -Oligofurane weisen viele Eigenschaften auf, die für Anwendungen in organischen elektronischen Materialien erforderlich sind, und sollen biologisch abbaubar sein. Dieser Kurzaufsatz bietet eine Beschreibung langer Oligofurane aus der Perspektive ihrer Synthese, molekularen Eigenschaften, chemischen Reaktivität und Verwendung in elektronischen Bauelementen.

## 1. Einleitung

Die organische Elektronik, ein Forschungsgebiet, das hauptsächlich  $\pi$ -konjugierte Materialien umfasst, hat sich seit der erstmaligen Entdeckung der Leitfähigkeit in organischen Kristallen<sup>[1]</sup> und Polymeren<sup>[2]</sup> rasch weiterentwickelt. In den letzten Jahren war ein rasantes Wachstum für Anwendungen organischer Materialien in elektronischen Bauelementen zu beobachten, beispielsweise in organischen Solarzellen,<sup>[3]</sup> organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)<sup>[4]</sup> und organischen Leuchtdioden (OLEDs),<sup>[5]</sup> ebenso wie in hocheffizienten organischen Leuchtransistoren (OLETs),<sup>[6]</sup> flexiblen Displays und spezifischen chemischen Sensoren.

Die wichtigsten Anforderungen an organische elektronische Materialien sind ein geringer Energieunterschied zwischen dem HOMO und dem LUMO (was auch zu einer Absorption/Emission im sichtbaren oder NIR-Bereich führt), eine gute Stabilität, Festkörperpackung, Löslichkeit (die wichtig für ihre Verarbeitbarkeit ist) und Steifigkeit/Planarität sowie eine hohe Lumineszenz (für Anwendungen als Lichtemitter). Trotz intensiver Forschungen wurde nur eine begrenzte Zahl an Materialklassen gefunden, die diesen An-

forderungen entsprechen. Unter den Arbeitsmodellen auf diesem Gebiet befinden sich  $\alpha$ -Oligothiophene (**nT**, insbesondere das  $\alpha$ -Sexithiophen **6T**)<sup>[7]</sup> und Oligoacene (vor allem Pentacen),<sup>[8]</sup> die ausführlich untersucht und in organischen



elektronischen Bauelementen eingesetzt wurden. Die Verbindung **6T** ist allerdings nahezu unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln.<sup>[9]</sup> Ein weiterer Nachteil von Oligothiophenen ist die geringe Steifigkeit (hohe Flexibilität) ihrer  $\pi$ -konjugierten Rückgrate: Während **6T** im Festkörper planar ist, deuteten Messungen in der Gasphase darauf hin, dass Bithiophen mit einem Torsionswinkel von etwa 20–35° verdrillt ist.<sup>[10]</sup> Die geringe Steifigkeit der Thiophen-Thiophen-Bindung schränkt die Konjugation entlang der Oligothiophenkette ein und begrenzt so die Funktionalisierung des Rückgrats (daher werden diese Moleküle durch die Addition solubilisierender Gruppen, insbesondere auf Kopf-Kopf-Weise, häufig deplanarisieren, was ihrer Konjugation schaden kann).<sup>[11]</sup> Es besteht folglich akuter Bedarf an neuartigen konjugierten Materialien mit herausragenden Eigenschaften.

Furan ist eine der einfachsten heteroaromatischen Verbindungen und wurde 1870 entdeckt.<sup>[12]</sup> Es ist weniger aromatisch als Thiophen,<sup>[13]</sup> was zu seiner höheren Reaktivität

[\*] Dr. O. Gidron, Prof. Dr. M. Bendikov

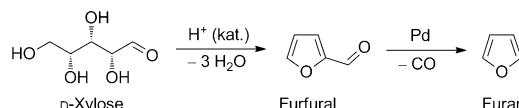
Department of Organic Chemistry

Weizmann Institute of Science, 76100 Rehovot (Israel)

E-Mail: ogidron@ethz.ch

[†] Verstorben am 2. Juli 2013.

beiträgt. Beispielsweise kann Furan als Dien in Diels-Alder-Cycloadditionen dienen, wohingegen Thiophen sich in solchen Reaktionen so gut wie inert verhält. Anders als auf Thiophen oder Acenen basierende Materialien kann Furan vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden (wie D-Xylose; Schema 1).<sup>[14]</sup> Tatsächlich wurde Furfural,



Schema 1. Synthese von Furan aus D-Xylose.<sup>[14d, 24]</sup>

eine Hauptvorstufe für Furan, 1922 industriell von der Quaker Oats Company aus biologischen Abfällen hergestellt.<sup>[15]</sup> Darüber hinaus ist Furan selbst ebenso wie viele seiner Derivate im Gegensatz zu den meisten anderen Bausteinen organischer elektronischer Materialien biologisch abbaubar.<sup>[16]</sup>

Kurze Oligofurane bis zu **4F** wurden bereits vor etwa 30 Jahren beschrieben,<sup>[17]</sup> und es war nur ein Beispiel eines substituierten, aus fünf Ringen bestehenden  $\alpha$ -Oligofurans bekannt,<sup>[18]</sup> bevor 2010 die Synthese eines langen  $\alpha$ -Oligofurans **nF** gelang.<sup>[19–22]</sup> Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, wei-

dem typischen Bereich für organische Halbleiter liegt).<sup>[23]</sup> Daher war die Synthese von Oligofuranen mit  $n \geq 6$  eine unumgängliche Voraussetzung für deren Anwendung als organische elektronische Materialien.

In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir beginnend mit deren Synthese und Charakterisierung aktuelle Fortschritte bei der Untersuchung von  $\alpha$ -Oligofuranen. Im Anschluss daran vergleichen wir die molekularen Eigenschaften von Oligofuranen mit denjenigen anderer Materialien (insbesondere Oligothiophenen) und konzentrieren uns somit auf Eigenschaften wie die molekulare Ordnung, Planarität und Aromatizität sowie photophysikalische Eigenschaften, Konjugation und Ladungsdelokalisierung, die alle als wichtig für  $\pi$ -konjugierte Systeme erachtet werden. Außerdem befassen wir uns mit der Reaktivität von Oligofuranen in Diels-Alder-Cycloadditionen, die als Testfall für die Reaktivität langer, linearer konjugierter Systeme im Allgemeinen dienen können. Abschließend werden die ersten Schritte in Richtung der Verwendung von Oligofuranen und Oligofuran-haltiger Polymere in konkreten elektronischen Bauelementen diskutiert, wie OFETs, Solarzellen und OLETs.

## 2. Synthese und molekulare Eigenschaften

### 2.1. Synthese von Oligofuranen

Die Gruppe von Kaufmann beschrieb als erste die Synthese von **2F** und **4F** mithilfe der Ullmann-Reaktion (Schema 2)<sup>[17]</sup> und setzte später eine Negishi-Kupplung zur Her-

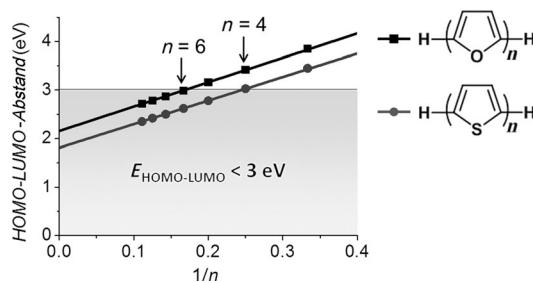


Abbildung 1. Berechnete Energieunterschiede zwischen dem HOMO und dem LUMO (B3LYP/6-31G(d)) vs.  $1/n$  ( $n$  = Zahl an Ringen) für **nF** und **nT**.<sup>[23]</sup>

sen Oligofurane einen um 0.3–0.4 eV größeren Energieunterschied zwischen dem HOMO und dem LUMO auf als Oligothiophene. Hieraus folgt, dass nur Oligofurane mit sechs oder mehr Furanringen einen Energieunterschied unter 3 eV zwischen dem HOMO und dem LUMO aufweisen (was in

Schema 2. Synthese von **2F** und **4F** mithilfe der Ullmann-Reaktion.<sup>[17]</sup>

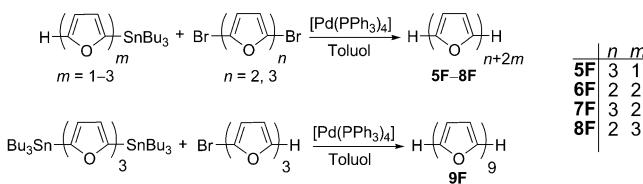
stellung des substituierten **5F** ein).<sup>[18]</sup> Ishida et al. verwendeten eine Stille-Kupplung zur Synthese von **3F**.<sup>[25]</sup> Versuche zur Gewinnung langer Oligofurane führten zu instabilen und nicht trennbaren Gemischen.<sup>[26]</sup> Im Jahr 2010 fanden wir heraus, dass die Stille-Kupplung von  $\alpha, \omega$ -Dibromoligofuranen mit Monostannyloligofuranen in guten Ausbeuten die langen Oligofurane **5F**–**8F** ergeben (Schema 3).<sup>[19]</sup> Zusätzlich



Michael Bendikov erwarb seinen B.A., M.Sc. und Ph.D. in Chemie am Technion – Israel Institute of Technology unter der Anleitung von Prof. Y. Apeloig. Im Jahr 2001 wurde er als Postdoktorand bei Prof. F. Wudl an der UCLA tätig. 2004 begann er seine Arbeit am Weizmann Institute of Science, wo er 2011 zum Associate Professor befördert wurde. Seine Forschungsarbeiten konzentrierten sich auf das Design neuartiger organischer elektronischer Materialien und Anwendungen physikalisch-organischer Hilfsmittel zum Verständnis der Eigenschaften optoelektronischer Materialien. Michael Bendikov verstarb während des Verfassens dieses Kurzaufsatzes.

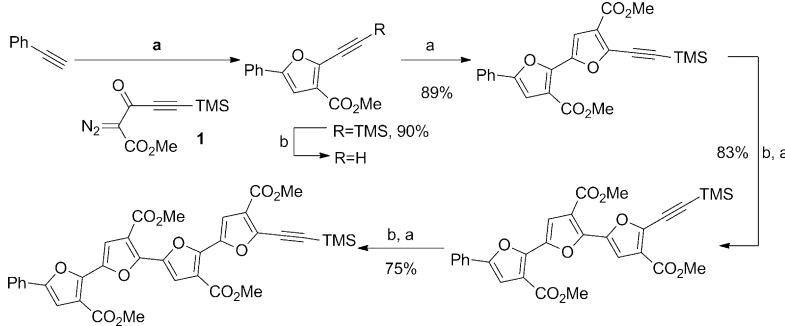


Ori Gidron erwarb seinen M.Sc. in Chemie am Weizmann Institute of Science (2007) unter der Anleitung von Prof. M. van der Boom. Im Anschluss wechselte er in den Arbeitskreis von Prof. M. Bendikov am Weizmann Institute of Science. Seine Doktorarbeit (2012) wurde mit dem Dov-Elad Prize for Excellence in Chemical Research ausgezeichnet. Unterstützt durch ein Marie-Curie-Stipendiat (IEF) begann er im Juni 2013 als Postdoktorand im Arbeitskreis von Prof. F. Diederich an der ETH Zürich zu forschen.



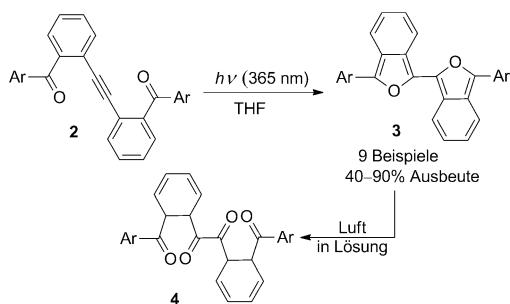
Schema 3. Syntheseweg für lange  $\alpha$ -Oligofurane.<sup>[19]</sup>

ermöglicht die höhere Löslichkeit der Reaktionsintermediate die Synthese sehr langer unsubstituierter Oligofurane wie **9F** (Schema 3), während das unsubstituierte Thiophenanalagon **9T** unbekannt ist. Ein anderer Weg zu substituierten Oligofuranen, den Zhang und Mitarbeiter vor kurzem beschrieben, sieht eine neuartige radikalische Tandemcyclisierung von Acetylenen mit substituierten Diazoreagentien durch einen  $\text{Co}^{II}$ -Metalloradikalkatalysator vor (Schema 4).<sup>[27]</sup> Nach dieser Methode gelang insbesondere die Synthese funktionalisierter Oligofurane mit bis zu vier Ringen.



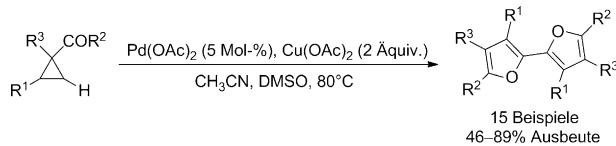
Schema 4. Aufbau funktionalisierter  $\alpha$ -Oligofurane durch iterative radikalische Metallocyclisierung von **1**. Reaktionsbedingungen: a) **1**, Cobaltkatalysator, *o*-Dichlorbenzol, 80°C; b)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Methanol.<sup>[27]</sup> TMS = Trimethylsilyl.

Mehrere Gruppen entwickelten unterschiedliche Synthesewege für substituierte kürzere Bifuraneinheiten. Im Arbeitskreis von Yamaguchi wurde 3,3'-Diaryl-1,1'-bis(isobenzofuran) (**3**) durch eine photochemische exocyclische [2+2+2]-Cycloaddition aus dem Acetylen **2** mit diversen Arylgruppen in guten Ausbeuten synthetisiert (Schema 5).<sup>[28]</sup> Trotz der Instabilität dieser Verbindungen, die leicht zu **4** oxidiert werden, war es möglich, Einkristalle zu erhalten, die eine



Schema 5. Synthese von **3** durch photochemische exocyclische [2+2+2]-Cycloaddition und spontane Oxidation zu **4** in Lösung.<sup>[28]</sup>

gute Festkörperpackung offenbarten. Vor kurzem wurde eine neue Synthesemethode für mehrfach substituierte Bifurane durch Dimerisierung von Cyclopropenon beschrieben, die über eine Kaskade aus Kupfer-vermittelter Cycloisomerisierung und Palladium-katalysierter Dimerisierung verlief (Schema 6).<sup>[29]</sup>



Schema 6. Kupfer-/Palladium-katalysierte oxidative Dimerisierung von Cyclopropenon zu Bifuranen.<sup>[29]</sup> DMSO = Dimethylsulfoxid.

## 2.2. Stabilität, Löslichkeit und Festkörperpackung

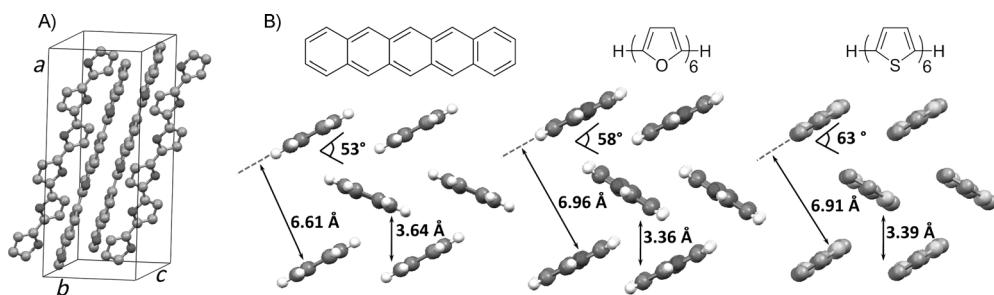
Lange  $\alpha$ -Oligofurane sind im Dunkeln sowohl im Festkörper als auch in Lösung relativ stabil.<sup>[19]</sup> Sie zersetzen sich allerdings leicht, sofern sie einer Kombination aus Licht und Sauerstoff ausgesetzt werden.<sup>[19]</sup>

Die Löslichkeit von Oligofuranen ist deutlich höher als die der entsprechenden Oligothiophene (die Löslichkeit von **6F** in Chloroform beträgt  $0.7 \text{ mg mL}^{-1}$  im Vergleich zu  $<0.05 \text{ mg mL}^{-1}$  für **6T**) und ist für die Verarbeitung dieser Materialien in Lösung von Bedeutung.<sup>[19]</sup> Dieser Unterschied kann durch die geringere Schmelzwärme von Oligofuranen erklärt werden (beispielsweise beträgt die Schmelzwärme für **4F** und **4T**  $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  beziehungsweise  $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), was auf schwächere Wechselwirkungen im Festkörper hindeutet.<sup>[30]</sup>

Eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **6F** zeigt, dass das Oligomer vollständig planar ist und jeder Furanring *trans* zu seinem Nachbarring angeordnet ist (Abbildung 2a).<sup>[19]</sup> Das Ausmaß der molekularen Organisation (Packung) im Festkörper beeinflusst die Ladungstransport-eigenschaften deutlich.<sup>[31]</sup> In dieser Hinsicht ist es interessant, die Kristallpackung von Oligofuranen mit der von Standardmolekülen in der organischen Elektronik zu vergleichen. Abbildung 2b zeigt die Anordnungen von Pentacen,<sup>[32]</sup> **6F**<sup>[19]</sup> und **6T**<sup>[9]</sup> in der Kristallpackung. Alle drei Moleküle bilden sehr ähnliche Fischgrätmotive, die Moleküldichte ist in **6F** allerdings um 17% höher als in **6T**. Ein solcher Unterschied sollte zu starken intermolekularen Wechselwirkungen in Oligofuranen beitragen, was gute Ladungstransport-eigenschaften zur Folge hat.

## 2.3. Planarität und Aromatizität

In konjugierten Systemen ist Planarität eine Grundvoraussetzung für eine gute Überlappung der  $\pi$ -Orbitale und eine effektive Elektronendelokalisierung. Nichtanellierte Systeme haben indes ein sehr flexibles  $\pi$ -konjugiertes Rückgrat, was auf eine mögliche Rotation um die Ring-Ring-



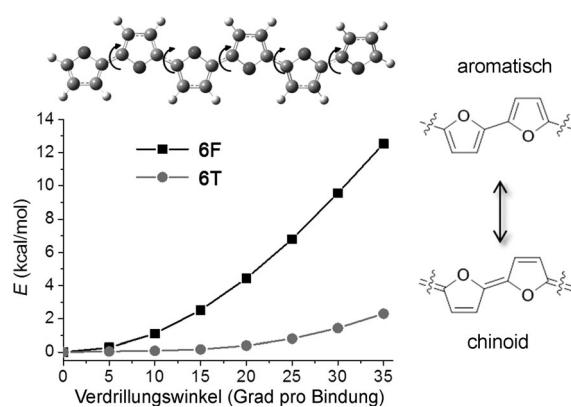
**Abbildung 2.** A) Elementarzelle von **6F**. B) Packungen von Pentacen<sup>[32]</sup> (links), **6F**<sup>[19]</sup> (Mitte) und **6T**<sup>[9]</sup> (rechts) mit Fischgrätstrukturen. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [19]. Copyright (2010) American Chemical Society.

(Einzel-)Bindungen zurückzuführen ist. Hierin liegt wahrscheinlich einer der größten Unterschiede zwischen Oligofuranen und den meisten anderen konjugierten Systemen, einschließlich Oligothiophenen – Oligofurane haben einen steiferen Rückgrat.<sup>[33]</sup> Die berechnete Verdrillungsenergie von **6F** verläuft deutlich steiler als die von **6T** (Abbildung 3, links): Die Verdrillung jeder Ring-Ring-Bindung in **6F** um einen Winkel von  $35^\circ$  erfordert  $12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , wohingegen eine ähnliche Verdrillung in **6T** nur  $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  benötigt.<sup>[19,34]</sup> Da Furane weniger aromatisch sind als Thiophene,<sup>[13]</sup> kann der Unterschied in den Verdrillungsenergien durch den

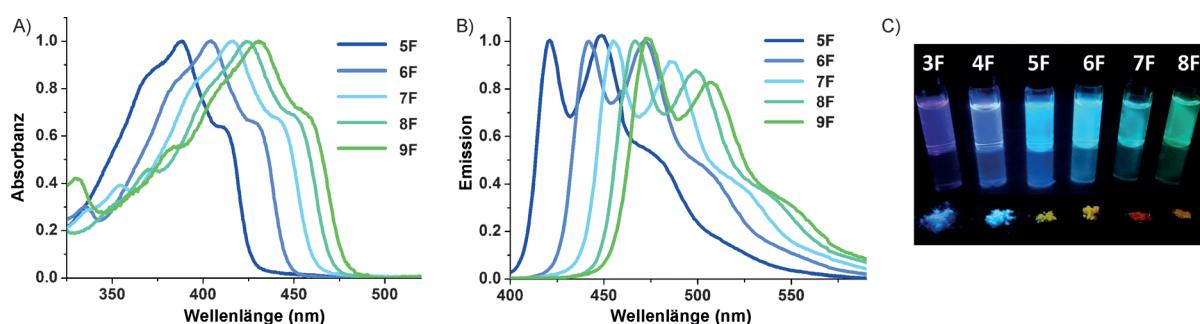
stärker ausgeprägten chinoiden Charakter von Oligofuranen erklärt werden (Abbildung 3, rechts). Dieser Unterschied wird sowohl durch die berechneten Modelle für das Alternieren der Bindungslängen (BLA) von Oligofuranen<sup>[23]</sup> als auch durch die kürzeren mittleren Ring-Ring-C-C-Bindungslängen (ermittelt aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse) bewiesen; diese beträgt  $1.433 \text{ \AA}$  für **6F** verglichen mit  $1.442 \text{ \AA}$  für **6T**. Die geringere Größe des Sauerstoffatoms im Vergleich zu dem Schwefelatom kann ebenfalls zu der deutlich unterschiedlichen Steifigkeit beitragen, da hierdurch die sterische Abstoßung zwischen dem Heteroatom und dem  $\beta$ -Wasserstoffatom des benachbarten Rings verringert wird.

#### 2.4. Photophysikalische Eigenschaften

Das steife  $\pi$ -konjugierte Rückgrat von Oligofuranen hat Einfluss auf deren photophysikalische Eigenschaften. Im Unterschied zu Oligothiophenen sind in den UV/Vis-Spektren sogar bei Raumtemperatur eindeutig vibronische Schultern zu beobachten (Abbildung 4 a). Die Werte für ihre Stokes-Verschiebung sind deutlich kleiner als die von Oligothiophenen (ungefähr  $0.25 \text{ eV}$  für **3F–9F** und ungefähr  $0.40 \text{ eV}$  für **3T–9T**), wobei beide Größen auf ihre größere Steifigkeit hindeuten. Die Arbeitsgruppe von Becker beschrieb erstmals verbesserte Fluoreszenzquantenausbeuten für kürzere Oligofurane (78 % in **3F**) verglichen mit denjenigen der entsprechenden Oligothiophene (6.6 % in **3T**).<sup>[35,36]</sup> Lange Oligofurane fluoreszieren außerdem stark (Abbildung 4 b,c und Tabelle 1),<sup>[19]</sup> was wichtig für ihre Anwendung in optoelektronischen Bauelementen ist. Die höhere Quantenausbeute kann anhand der unterschiedlichen Geschwindigkeiten für nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse ( $k_{\text{NR}}$ ) erklärt werden, die für Oligothiophene um eine Größenordnung höher ist als diejenige der entsprechenden Oligofurane.<sup>[35]</sup> Beispielsweise beträgt  $k_{\text{NR}}$   $0.17 \text{ ns}^{-1}$  für **4F** und



**Abbildung 3.** Auftragung der berechneten (B3LYP/6-31G(d)) relativen Energie gegen den Verdrillungswinkel für die spiralförmige Verdrehung von **6F** und **6T** (links) sowie aromatische und chinoide Resonanzstrukturen von Oligofuran (rechts). Mit Genehmigung übernommen



**Abbildung 4.** a) Normierte Absorptions- und b) Fluoreszenzspektren von **5F–9F** in 1,4-Dioxan.<sup>[19]</sup> c) Photographie bestrahlter Proben von **3F–8F** als Lösungen in 1,4-Dioxan und als Pulver. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [19]. Copyright (2010) American Chemical Society.

aus Lit. [19]. Copyright (2010) American Chemical Society.

**Tabelle 1:** Photophysikalische und elektrochemische Daten für Oligofuranen.<sup>[19]</sup>

	$\varepsilon_{\text{max}}^{[a]}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ [nm]	$\lambda_{\text{flu}}^{[a]}$ [nm]	$\Phi_f^{[a,b]}$	$E_{\text{ox}}^{[c]}$ [V]
<b>3F</b>	–	331	–	0.78 (0.07)	0.91
<b>4F</b>	37 900 <sup>[30]</sup>	364	391, 413	0.80 (0.18)	0.78
<b>5F</b>	51 000	388	421, 449	0.74 (0.36)	0.71
<b>6F</b>	53 000	404	442, 472	0.69 (0.41)	0.67
<b>7F</b>	56 000	417	455, 485	0.67	0.66
<b>8F</b>	56 000	423	467, 499	0.66	0.67
<b>9F</b>	–	430	473, 507	0.58	–

[a] Gemessen in 1,4-Dioxan. [b] In Klammern sind die Fluoreszenzquantenausbeuten für die entsprechenden nTs angegeben (übernommen aus Lit. [36]). [c] Oxidationspotentiale gemessen in Propylencarbonat mit 0.1 M Tetra-n-butylammoniumtetrafluorborat, Bezugselektrode Ag/AgCl, Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.34 V gegen Kalomelelektrode unter diesen Bedingungen, Scangeschwindigkeit: 100 mVs<sup>-1</sup>.

1.77 ns<sup>-1</sup> für **4T** in Acetonitril. Dieser Unterschied ist größtenteils auf die größere Steifigkeit von Oligofuranen gegenüber Deformationsschwingungen aus der Ebene verglichen mit denen von Oligothiophenen zurückzuführen.<sup>[30]</sup>

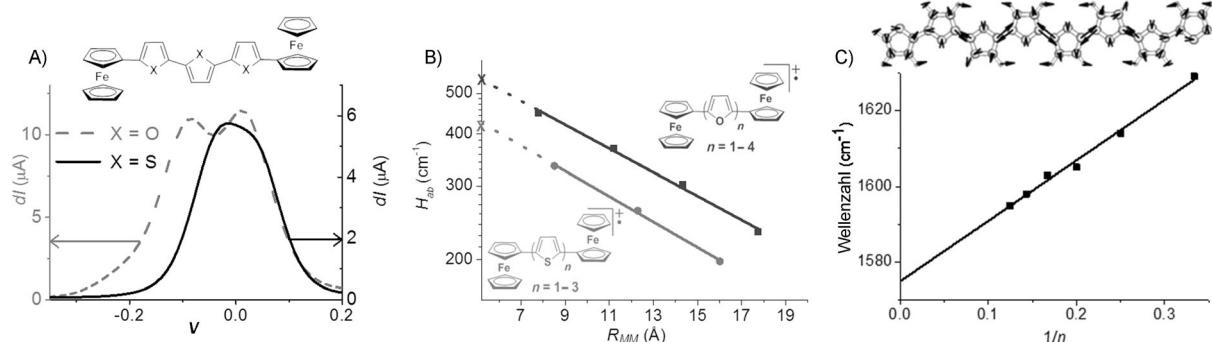
## 2.5. Konjugation und Ladungsdelokalisierung

Das Ausmaß der Ladungsdelokalisierung und Konjugation in Oligofuranen hat direkte Auswirkungen auf ihre elektronischen und elektrischen Eigenschaften und ist daher von entscheidender Bedeutung für ihre Anwendungen als aktive Materialien in optoelektronischen Bauelementen. Durch die oben aufgeführte niedrige Aromatizität und hohe Steifigkeit von Oligofuranen sollte eine beträchtliche Konjugation und Ladungsdelokalisierung bevorzugt werden, und zwar trotz des größeren Energieunterschieds zwischen dem HOMO und dem LUMO im Vergleich zu dem von Oligothiophenen.

Die Ladungsdelokalisierung in Oligofuranen wurde mithilfe eines gemischtvalenten Systems untersucht, in dem die Oligofurane zu beiden Seiten von Ferrocenylresten flankiert

sind, und mit den entsprechenden Oligothiophenen verglichen (Abbildung 5).<sup>[37]</sup> Elektrochemische Experimente zeigten eine bessere elektronische Kommunikation zwischen Oligofuran-verbrückten Systemen, was durch die größeren Unterschiede zwischen den Oxidationspotentialen der beiden terminalen Ferrocene belegt wird (Abbildung 5a). Spektroskopische Untersuchungen offenbarten, dass das Integral der elektronischen Kopplung ( $H_{\text{ab}}$ ) für Oligofuran-verbrückte Systeme um 30–50% größer ist als das für Oligothiophen-verbrückte Systeme, was eine bessere energetische Übereinstimmung zwischen den Ferrocenresten und den Oligofuranen anzeigt (Abbildung 5b). Während sowohl der Unterschied in den Oxidationspotentialen als auch  $H_{\text{ab}}$  von der energetischen Übereinstimmung zwischen den terminalen Ferrocenresten und der konjugierten Brücke abhängen, wird der abstandsabhängige Abschwächungsfaktor  $\beta$  als unabhängig von dem Einfluss der terminalen Ferrocenreste angesehen. Der  $\beta$ -Wert von Oligofuranen (0.066 Å<sup>-1</sup>) ähnelt dem von Oligothiophenen (0.070 Å<sup>-1</sup>) und deutet damit, trotz des größeren Energieunterschieds zwischen dem HOMO und dem LUMO in Oligofuranen, auf eine weniger ausgeprägte Delokalisierung hin. Der erhaltene  $\beta$ -Wert für Oligofuran ist klein im Vergleich zu anderen konjugierten Systemen und bezeugt dadurch eine starke Delokalisierung in Oligofuranen. Rechnerische Untersuchungen ließen im Vergleich zu Thiophen-verbrückten Systemen eine geringfügig stärker ausgeprägte Delokalisierung in Furan-verbrückten Systemen erkennen.<sup>[37]</sup>

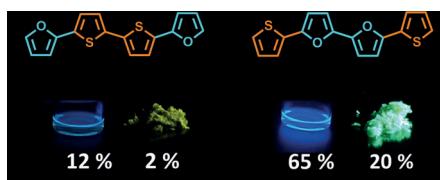
Die Konjugation in den Oligofuranen **3F–8F** sowie Polyfuran wurde mit Raman-Spektroskopie untersucht, indem die  $\text{J}(\text{,},\text{Ya}\text{,})$ -Mode gemessen wurde, die der C–C/C=C-Streckung des  $\pi$ -konjuguierten Rückgrats entspricht (Abbildung 5c).<sup>[38]</sup> Das am stärksten ausgeprägte Raman-Merkmal geht auf die kollektive „Atmungs“- $\text{J}$ -Mode zurück und verschiebt sich mit steigender Kettenlänge in Richtung niedrigerer Wellenzahlen. Die experimentellen Daten deuten darauf hin, dass die  $\pi$ -Konjugation in dieser Serie mit Kettenlängen bis hin zu mindestens dem Octamer keine Sättigung erreicht und sich in dem Polymer über etwa 14–15 Furan-einheiten erstreckt.<sup>[38]</sup>



**Abbildung 5.** a) Rechteck-Voltammetrie der mit zwei Ferrocenylresten abgeschlossenen **3F** und **3T**. b) „Hush“-Kopplungskonstante  $H_{\text{ab}}$  als Funktion des Metall-Metall-Abstands ( $R_{\text{MM}}$ ) für Oligofuran- und Oligothiophen-verbrückte Systeme. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [37]. c) Oben: mit dem am stärksten ausgeprägten Raman-Merkmal von **8F** assoziierter Eigenvektor (berechnet auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau). Unten: experimentelle Abhängigkeit der  $\text{J}$ -Mode von der reziproken Kettenlänge in Oligofuranen. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen aus Lit. [38].

## 2.6. Oligofuranane als Bausteine in konjugierten Systemen

Angesichts der zuvor diskutierten vorteilhaften molekularen Eigenschaften von Oligofuranen sowie des wachsenden Interesses an Oligofuran-haltigen Materialien, ist es wichtig, den kleinsten Oligofurananteil zu identifizieren und zu untersuchen, der diese Eigenschaften hervorbringt. Ein Vergleich von zwei Strukturisomeren (Abbildung 6)<sup>[30]</sup> ergab,



**Abbildung 6.** Mit  $\lambda = 365$  nm bestrahlte Proben von Bithiophen- (links) und Bifuran-haltigen Molekülen (rechts) in 1,4-Dioxan-Lösungen und in fester (kristalliner) Form. Die Quantenausbeuten sind unter jeder Probe angegeben. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen aus Lit. [30].

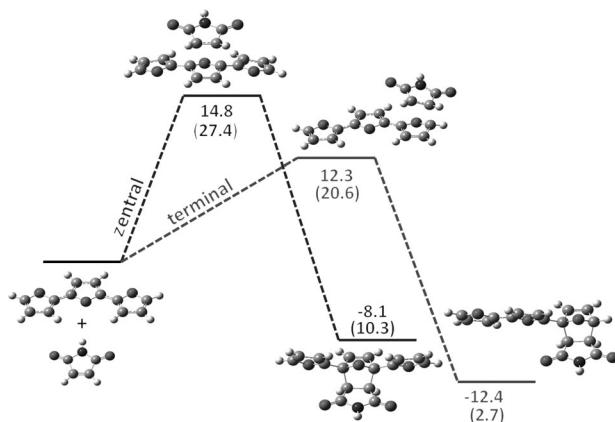
dass ein Oligofurananteil bestehend nur aus Bifuran für die gesteigerte Fluoreszenz, die bessere Löslichkeit und die höhere Steifigkeit verantwortlich ist, die zuvor in langen Oligofuranen beobachtet wurde.<sup>[19]</sup> Entscheidend ist, dass ein einzelner Furanring nicht ausreicht, um diese Eigenschaften hervorzurufen. Infolgedessen sollte der Einbau der kurzen Bifuraneinheit in organische elektronische Materialien beim Design strukturell komplexer maßgeschneiderter  $\pi$ -konjugierter organischer elektronischer Materialien in Betracht gezogen werden.<sup>[30]</sup>

## 2.7. Reaktivität in Diels-Alder-Cycloadditionen

Betrachtet man eine klassische Lehrbuchreaktion, so handelt es sich bei der Reaktivität von Furan gegenüber Dienophilen um eine der ersten Cycloadditionen, die vor mehr als 80 Jahren von Diels und Alder untersucht wurde.<sup>[39]</sup> Die Reaktivität langer konjugierter Systeme wurde indes aufgrund ihrer eingeschränkten Verfügbarkeit und geringen Löslichkeit wenig erforscht.<sup>[40]</sup> Vor kurzem wurde die Reaktivität von Oligofuranen gegenüber Dienophilen (sowohl experimentell als auch rechnerisch) als Testfall für die Reaktivität langer konjugierter Systeme erforscht (Schema 7).<sup>[41]</sup> Interessanterweise wird die Bildung von Cycloaddukten an

einem terminalen Ring von Oligofuranen (wie **3F** und **5F**) sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt. So ergibt die Reaktion von Terfuran (**3F**) und Maleimid bei Raumtemperatur ausschließlich das terminale Cycloaddukt **5**, das wiederum zu dem thermodynamischen Produkt **6** aromatisiert (Schema 7).<sup>[41]</sup>

DFT-Rechnungen zeigen, dass die terminale Cycloaddition sowohl kinetisch als auch thermodynamisch gegenüber einer Cycloaddition an den zentralen Ring bevorzugt wird (Abbildung 7). Interessanterweise bleibt die Reaktivität von



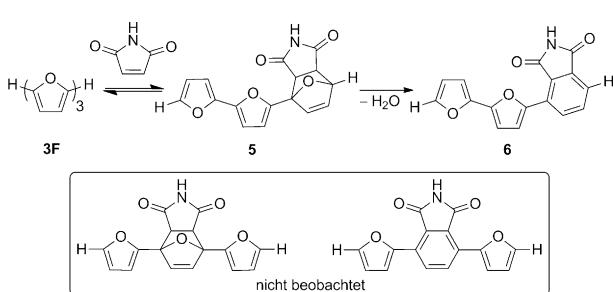
**Abbildung 7.** Verlauf der Reaktion von **3F** mit Maleimid, berechnet auf dem M06-2X/6-31G(d)-Niveau (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; die Werte für das B3LYP/6-31G(d)-Niveau sind in Klammern angegeben). mit Genehmigung nachgedruckt aus Lit. [41]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Oligofuranen und Oligothiophenen mit steigender Kettenlänge konstant (und es ist anzunehmen, dass derselbe Trend in anderen konjugierten heterocyclischen Systemen zu beobachten ist) und könnte die relative Stabilität sehr langer konjugierter Oligomere und Polymere erklären.<sup>[41]</sup> Hier stößt man auf einen Gegensatz zu anderen aromatischen Systemen, wie Oligoacenen, in denen die Reaktivität mit steigender Kettenlänge zunimmt und der zentrale Ring der reaktivste ist.<sup>[42]</sup>

## 3. Elektronische und optoelektronische Bauelemente auf Oligofuranbasis

### 3.1. Theoretische Aspekte

Oligofuranane verschiedener Längen wurden mit DFT-Methoden rechnerisch untersucht, einschließlich mehrerer Forschungen zu ihren Ladungstransport-eigenschaften.<sup>[23, 43-46]</sup> Hutchison et al. befassten sich mit der Bedeutung des Heteroatoms in Oligothiophenen, Oligofuranen und Oligopyrrolen.<sup>[43]</sup> Ihre Rechnungen deuteten auf einen stärker ausgeprägten Lochtransfer für Oligofuranane verglichen mit demjenigen von Oligothiophenen hin, trotz ihrer geringeren intermolekularen Überlappung der  $\pi$ -Wolken.<sup>[43b]</sup> In zwei Beiträgen wurde die in Lit. [19] beschriebene Kristallstruktur zur rechnerischen Vorhersage der FET-Mobilität von Oli-



**Schema 7.** Diels-Alder-Cycloaddition von **3F** und Maleimid.<sup>[41]</sup>

gofuranen genutzt.<sup>[45,46]</sup> Mohakud et al. errechneten, dass die Loch- und die Elektronenmobilität von **6F** beinahe fünfmal größer ist als die von **6T** (mit  $\mu_h$ -Werten von 0.153 und  $0.035 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  für **6F** bzw. **6T**).<sup>[45,47]</sup> Huang et al. berechneten die effektive elektronische Kopplung sowie die Reorganisationsenergien in Oligofuranen.<sup>[46]</sup> Sie betrachteten auch die möglichen Ladungsträgerbewegungen im Kristallgitter und folgerten, dass die Ladungsmobilität in **6F** stärker von der Richtung abhängen sollte als in **6T**, da **6F** in eine Richtung kürzere Abstände zwischen den Ebenen aufweist als **6T**, während sich andere Abstände zwischen den Ebenen ähneln. Tatsächlich ist die berechnete maximale Lochmobilität in die Richtung der *b*-Achse in **6F** nahezu 17-mal größer als in **6T** ( $0.167 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  bzw.  $0.009 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), während in die Richtung der *c*-Achse die berechnete Mobilität von **6F** nur geringfügig größer ist als die von **6T** ( $0.010 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  beziehungsweise  $0.006 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).<sup>[46]</sup> Demnach sagt die Theorie voraus, dass die Ladungsträgermobilitäten in Oligofuranen denen von Oligothiophenen ähneln oder sogar höher sein sollten.

### 3.2. Bauelemente auf der Basis langer Oligofurane und Oligofuran-haltiger Polymere

In Tabelle 2 sind repräsentative Beispiele für Bauelemente mit Furan-haltigen Oligomeren und Polymeren aufgelistet (OFETs und organische Solarzellen). Vor kurzem haben wir die Charakteristika der OFETs und die Morphologie der Filme von Oligofuranen beschrieben und diese mit ihren Thiophenanaloga verglichen.<sup>[48,49]</sup> Im Allgemeinen waren die Werte der FET-Mobilität für Oligofurane in beiden Materialklassen ähnlich, sofern sie unter gleichen Bedingungen gemessen wurden (mit einem typischen Bereich von ca.  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  und einem An/Aus-Verhältnis von ca.  $10^5$  für polykristalline Filme). Die Leistungskurven für OFETs auf Oligofuranbasis (Abbildungen 8a und b) zeigen einen guten (Ohmschen) Kontakt mit den Elektroden. Oligofurane weisen höhere HOMO-Energien auf und zeichnen sich demzufolge durch niedriger Kontaktwiderstände mit den Goldelektroden aus (z.B. HOMO =  $-4.55 \text{ eV}$  für **6F** und  $-4.80 \text{ eV}$  für **6T** auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau). Diese Arbeiten<sup>[48,49]</sup> lieferten den Beweis dafür, dass, entgegen der akzeptierten Ansicht,<sup>[43b,50]</sup> die Gegenwart eines schweren polarisierbaren Elements wie Schwefel keine Grundvoraussetzung für erfolgreiche OFET-Materialien auf der Basis konjugierter heterocyclischer Moleküle ist.

Bei OFET-Bauelementen, die **DH-6F** und **DH-7F** als aktive Schicht enthalten, war beim Anlegen einer Gatterspannung an die Bauelemente eine grünlich-gelbe Elektrolumineszenz zu erkennen.<sup>[48,49]</sup> Diese Beobachtung in Kombination mit einem großen An/Aus-Verhältnis und einer niedrigen Schwellenspannung in OFETs auf Oligofuranbasis bildet einen Ausgangspunkt für zukünftige Entwicklungen von OLETs.<sup>[48,51,52]</sup> Zu diesem Zweck untersuchte die Gruppe von Tanigaki vor kurzem die durch Biphenylreste abgeschlossenen Furanoligomere BPFF und BPFT (Tabelle 2).<sup>[53]</sup> Einkristall-FET-Bauelemente aus sowohl BPFF als auch BPFT wiesen eine gute Lochmobilität auf (Tabelle 2), wäh-

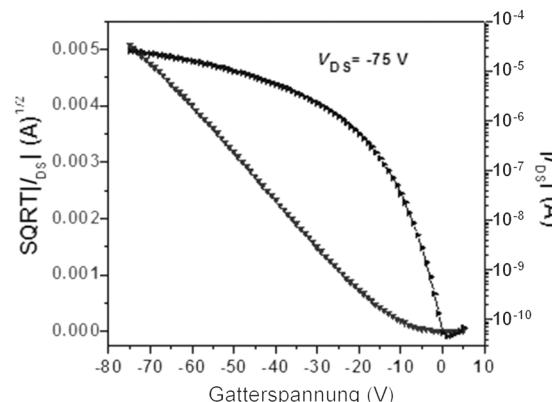
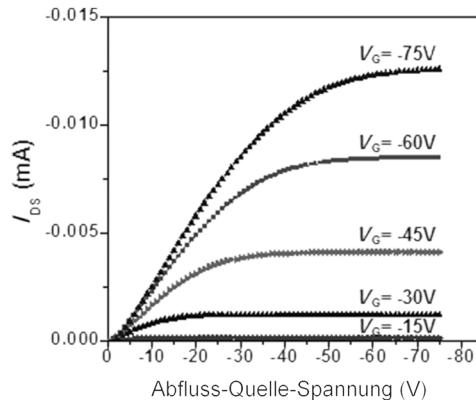
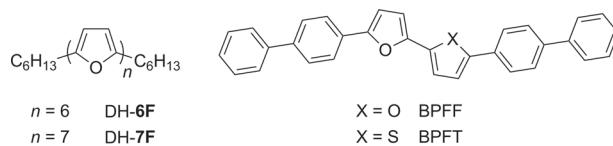


Abbildung 8. a) Leistung und b) Transfercharakteristika von auf DH-6F basierenden OFETs.<sup>[48]</sup>

rend sich das BPFT-Bauelement durch eine gute Elektronenmobilität und Elektrolumineszenz auszeichnete.

Kürzlich setzten mehrere Arbeitskreise Oligofuran-haltige Polymere als aktive Materialien in Solarzellen und OFET-Bauelementen ein.<sup>[54–58]</sup> Die erhöhte Löslichkeit von Oligofuranen bildet einen der Vorteile für ihre Anwendungen in Solarzellen. Die Gruppe von Fréchet stellte ein Oligofuran-Diketopyrrol-Copolymer (PDPP3F-D) her und nutzte dieses in Solarzellen mit einer Effizienz von bis zu 3.8% (Tabelle 2).<sup>[55]</sup> Die Gruppe von Janssen verwendete ebenfalls ein Oligofuran-Polymer, PDPP3F-H, um Solarzellen mit Effizienzen bis 1.9% zu produzieren.<sup>[56]</sup> Das Furan-haltige Polymer PDBFBT verfügte über eine hohe Mobilität von  $1.54 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .<sup>[56b]</sup> Diese Berichte demonstrieren, dass der Einbau eines Furanrests in verschiedenste konjugierte Polymere ein geeignetes Mittel dafür ist, ihre Eigenschaften maßzuschneidern.

**Tabelle 2:** Strukturen und Eigenschaften von Oligofuranen und Furan-haltigen Oligomeren und Polymeren, die in OFETs und organischen Solarzellen eingesetzt wurden. Die in Klammern angegebenen Werte gelten für die entsprechenden Oligothiophenanaloga.

OFETs	Verbindung	Name	$\mu_h$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	An/Aus-Verhältnis	$V_T$ [V]	Lit.	Anmerkungen		
	<b>6F</b>		$6.4 \times 10^{-4}$ (0.04)	$10^5$ ( $4 \times 10^5$ )	-14 (-12)	[48] ([48])	„drahtförmige“ Filmmorphologie		
	<b>DH-6F</b>		0.05 (0.098)	$2 \times 10^5$ ( $5 \times 10^5$ )	-15 (-10)	[48] ([48])	elektrolumineszierend		
	<b>8F</b>		0.066	$8 \times 10^5$	-14	[48]			
	<b>DH-SOSOS</b>		$1.4 \times 10^{-2}$	$10^4$	-26	[20c]			
	<b>SOSOSOS</b>		$1.3 \times 10^{-3}$	$10^4$	-23	[20b]			
	<b>BPFT</b>		0.27	-	-45	[53a]	$\mu_e = 0.013$ elektrolumineszierend		
	<b>BPFF</b>		0.32	-	-7	[53a]			
	<b>DSH-4F</b>		0.07 (0.05–0.075)	$10^4$ ( $10^3$ – $10^4$ )	-3 (-10–15)	[49] ([60])			
	<b>2F-Ant</b>		0.025	$10^4$	-12	[49]			
	<b>NDF</b>		0.6	$4 \times 10^6$	-2.7	[61a]			
	<b>BNF</b>		0.21	-	-	[61b]			
	<b>PDPP-FBF</b>	R = 2-Octyl-1-dodecyl R = 2-Octyl-1-dodecyl	0.20	ca. $10^3$	-	[62]	Ausglühen bei 200 °C $\mu_e = 0.56$		
	<b>PDBFBT</b>	R = 2-Octyl-1-dodecyl	1.54	$10^6$	-	[57b]	Ausglühen bei 200 °C		
	<b>PDPP-FAF</b>	R = 2-Octyl-1-dodecyl	0.07	$10^5$	-16.3	[57d]			
	<b>PDPP3 F-H</b>	R = 2-Hexyldecyl	$3 \times 10^{-3}$ ( $4 \times 10^{-2}$ )	-	-	[56]	$\mu_e = 8 \times 10^{-5}$ ( $\mu_e = 1 \times 10^{-2}$ )		
Organische Solarzellen	Verbindung	R	Name	$V_{oc}$	$J_{sc}$ [mAcm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Lit.	Anmerkungen
	2-Ethylhexyl 2-Hexydecyl	PDPP3 F-H PDPP3 F-D	0.66 0.73	5.4 9.1		0.54 0.58	1.9 3.8	[56] [55]	1:1 Polymer/[70]PCBM 1:3 Polymer/[70]PCBM
	<b>PBTTTDFTT</b>		0.83	7.67		0.48	3.06	[63]	1:1 Polymer/[70]PCBM
	<b>PDPP-FAF</b>	2-Octyl-1-dodecyl	0.69	7.8		45	2.5	[57d]	1:2 Polymer/[70]PCBM

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir die wichtigen Eigenschaften der vor kurzem eingeführten Familie langer  $\alpha$ -Oligofuranane erläutert. Verglichen mit anderen  $\pi$ -konjugierten Materialien (insbesondere Oligothiophenen) verfügen sie über einige bedeutende Vorteile für das Design neuer organischer elektronischer Materialien: a) Die hohe Steifigkeit des  $\pi$ -konjugierten Rückgrats ermöglicht durch die Erhaltung der Planarität des Rückgrats eine gute Konjugation. Diese Steifigkeit wird durch DFT-Rechnungen vorhergesagt und experimentell durch das Auftreten vibronischer Schultern in ihren Absorptionsspektren sowie ihren geringen Stokes-Verschiebungen bestätigt. b) Die starke Fluoreszenz kann die Effizienz optoelektronischer Bauelemente wie OLEDs und OLETs erhöhen und sollte auch für Sensoren von Vorteil sein. c) Die ausgeprägte Konjugation und Ladungsdelokalisierung ist ein bedeutender Faktor für den Ladungstransport in molekularen und polymeren Filmen ebenso wie für mögliche Anwendungen von Oligofuranen als molekulare Drähte. d) Die gute Feldeffektmobilität ist wichtig für Anwendungen in OFETs und Solarzellen. e) Die bessere Löslichkeit ermöglicht die Verarbeitung von Oligofuranen aus der Lösung und die Durchführung chemischer Reaktionen mit relativ langen Oligofuranen. f) Die Verfügbarkeit aus nachwachsenden Rohstoffen und die potenzielle biologische Abbaubarkeit sind unter ökonomischen Gesichtspunkten und Nachhaltigkeitsaspekten wichtig für eine mögliche Massenproduktion.

Die Suche nach möglichen Anwendungen von Oligofuranen steckt noch immer in der Anfangsphase. Oligofuranane und Oligofuran-haltige Polymere erscheinen aber bereits vielversprechend als aktive Materialien in OFETs und organischen Solarzellen. Zukünftig sind weitere Anwendungen zu erwarten. Die neuerliche Untersuchung von Polyfuranen<sup>[59]</sup> und die Erforschung der Kationradikale langer  $\alpha$ -Oligofuranane bilden den nächsten Schritt, der für das Verständnis dieser neuen Verbindungsreihe und die Erforschung ihrer Anwendungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik erforderlich ist.

*Wir danken der Minerva Foundation für die finanzielle Unterstützung. M.B. war Mitglied ad personam des Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry.*

Eingegangen am 18. September 2013  
Online veröffentlicht am 27. Januar 2014

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] F. Wudl, D. Wobeschal, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670–672.
- [2] a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578; b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098–1101.
- [3] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245–4272.
- [4] *Organic Field Effect Transistors* (Hrsg.: Z. Bao, J. Locklin), CRC, Boca Raton, **2007**.

- [5] a) I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng in *Handbook of Thiophene-Based Materials*, Wiley, Hoboken, **2009**, S. 695–756; b) S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234–238.
- [6] a) A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 157406; b) R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, M. Muccini, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 496.
- [7] a) D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141–1276; c) *Handbook of Thiophene-Based Materials* (Hrsg.: I. F. Perepichka, D. F. Perepichka), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [8] a) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452; b) D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380; c) B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013.
- [9] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J. L. Fave, F. Garnier, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1337–1341.
- [10] a) S. Samdal, E. J. Samuelsen, H. V. Volden, *Synth. Met.* **1993**, *59*, 259; b) M. Takayanagi, T. Gejo, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12893.
- [11] G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini, L. Antolini, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 834.
- [12] H. Limpricht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, *3*, 90–91.
- [13] a) J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5. Aufl., Blackwell Publishing, **2010**, Kap. 15; b) M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333; c) A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883.
- [14] a) M. N. Belgacem, A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, **2008**, Kap. 6; b) A. Gandini, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491–9504; c) J. B. Binder, R. T. Ronald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1979–1985; d) A. Gandini, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1061–1083.
- [15] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, P. A. Jacobs in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [16] a) M. Okada, K. Tachikawa, K. Aoi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 3342–3350; b) F. Koopman, N. Wierckx, J. H. de Winde, H. J. Ruijsenaars, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 4919–4924; c) „Agricultural and Synthetic Polymers. Biodegradability and Utilization“: A. Gandini, *ACS Symp. Ser.* **1990**, *433*, 195.
- [17] T. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3667.
- [18] J. M. Kauffman, G. Moyna, *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 981–988.
- [19] O. Gidron, Y. Diskin-Posner, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2148.
- [20] Highlights zu Oligofuranen: U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5037.
- [21] Alternierende Furan-Thiophen-Oligomere mit bis zu sieben Ringen wurden ebenfalls beschrieben: a) Y. Miyata, T. Nishinaga, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1147–1153; b) Y. Miyata, M. Terayama, T. Minari, T. Nishinaga, T. Nemoto, S. Isoda, K. Komatsu, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1492; c) F.-T. Luo, A. C. Bajji, *J. Chin. Chem. Soc.* **2000**, *47*, 257.
- [22] Vor kurzem wurde eine weitere interessante Klasse an Oligofuranen beschrieben, nämlich lange  $\beta$ -Oligofuranane (T. Fallon, A. C. Willis, A. D. Rae, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2133–2137). Diese Verbindungen sind nicht planar und weisen mit steigender Länge keine wesentliche Zunahme der Konjugation auf. Leider würde eine Diskussion über den Rahmen dieses Kurzaufsatzes hinausgehen.
- [23] S. Sharma, M. Bendikov, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13127–13139.
- [24] a) K. J. Jung, A. Gaset, J. Molinier, *Biomass* **1988**, *16*, 89–96.

- [25] H. Ishida, K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2828.
- [26] G. Distefano, D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, G. Mengoli, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9746.
- [27] X. Cui, X. Xu, L. Wojtas, M. M. Kim, X. P. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19981–19984.
- [28] H. Zhang, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3591–3594.
- [29] C. Song, D. Sun, X. Peng, J. Bai, R. Zhang, S. Hou, J. Wang, Z. Xu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9167–9169.
- [30] O. Gidron, N. Varsano, L. J. W. Shimon, G. Leitus, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6256–6258.
- [31] M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4833–4856.
- [32] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399.
- [33] Zuvor merkten Curtis et al. an, dass chemisch hergestelltes regioreguläres Poly(3-octylfuran) eine planare Konformation annimmt, während regiorirreguläres Poly(3-acetyl furan) nicht planar sind: J. K. Politis, J. C. Nemes, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2537–2547.
- [34] Wir stellen fest, dass die Berechnung der Verdrillungsenergien auf einem höheren Niveau der Theorie zu ähnlichen Trends für die Steifigkeit führen. Beispielsweise beträgt die Energie, die für einen Ring-Ring-Verdrillungswinkel von  $35^\circ$  erforderlich ist, berechnet auf dem MP2/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau 8.17 kcal mol $^{-1}$  für **6F** und 1.25 kcal mol $^{-1}$  für **6T**.
- [35] Die photophysikalischen Eigenschaften von **2F–4F** wurden detailliert untersucht: J. Seixas de Melo, F. Elisei, C. Gartner, G. G. Aloisi, R. S. Becker, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6907.
- [36] R. S. Becker, J. S. deMelo, A. L. Macanita, F. Elisei, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18683–18695.
- [37] O. Gidron, Y. Diskin-Posner, M. Bendikov, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13140–13150.
- [38] C. C. Ferrón, M. C. R. Delgado, O. Gidron, S. Sharma, D. Sheberla, Y. Sheynin, M. Bendikov, J. T. L. Navarrete, V. Hernández, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6732.
- [39] a) O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 554; b) eine Übersicht zu Diels-Alder-Reaktionen mit Furan: O. C. Kappe, S. S. Murphree, A. Padwa, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14179.
- [40] K. Alder, M. Schumacher, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *570*, 178.
- [41] O. Gidron, L. J. W. Shimon, G. Leitus, M. Bendikov, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 502–505.
- [42] W. C. Herndon, M. L. Ellzey, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6631–6642.
- [43] a) G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2339–2350; b) G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16866–16881; c) G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3126–3138.
- [44] S. S. Zade, M. Bendikov, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5243–5246.
- [45] S. Mohakud, A. P. Alex, S. K. Pati, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20436.
- [46] J.-D. Huang, S.-H. Wen, W.-Q. Deng, K.-L. Han, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2140.
- [47] Man beachte, dass die in Lit. [45] beschriebenen Ergebnisse von der Tatsache beeinträchtigt sein könnten, dass die Geometrien der oxidierten und reduzierten Strukturen auf dem B3LYP/6-31G++(d,p)-Niveau optimiert wurden, während die Geometrien der neutralen Moleküle aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse übernommen und mit Ausnahme der Wassersstoffatome nicht optimiert wurden.
- [48] O. Gidron, A. Dadvand, Y. Sheynin, M. Bendikov, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1976–1978.
- [49] O. Gidron, A. Dadvand, E. W.-H. Sun, I. Chung, L. J. W. Shimon, M. Bendikov, D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4358–4367.
- [50] K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Konda, N. Niihara, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5084.
- [51] a) A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 157406; b) F. Cicora, C. Santato, A. Dadvand, C. Harnagea, A. Pignolet, P. Bellutti, Z. Xiang, F. Rosei, H. Meng, D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 158.
- [52] Vor kurzem wurden Anordnungen (mehrlagige Schichten) von Oligofuran- oder Oligothiophen-Molekülen erstellt, die mit Pd $^{II}$ -Komplexen an ITO-Substrate koordinierten. Es wurde festgestellt, dass beide Strukturen ähnliche Eigenschaften aufweisen, die Oligofuran-Anordnungen sich im Vergleich zu auf Oligothiophen basierenden Anordnungen aber durch eine geringere Dichte und Blauverschiebung auszeichnen. Siehe: A. Hayoun Barak, G. de Ruiter, M. Lahav, S. Sharma, O. Gidron, G. Eymeneko, P. Dutta, M. Bendikov, M. E. van der Boom, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8821–8831.
- [53] a) K. Oniwa, T. Kanagasekaran, T. Jin, M. Akhtaruzzaman, Y. Yamamoto, H. Tamura, I. Hamada, H. Shimotani, N. Asao, S. Ikeda, K. Tanigaki, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4163–4170; b) H. Tamura, I. Hamada, H. Shang, K. Oniwa, M. Akhtaruzzaman, T. Jin, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Kanagasekaran, H. Shimotani, S. Ikeda, K. Tanigaki, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8072–8078.
- [54] Eine Übersicht zu Polymeren mit Furaneinheiten: B. C. Streifel, J. D. Tovar, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, Hoboken, **2013**, DOI: 10.1002/0471440264.pst578.
- [55] C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15547–15549.
- [56] J. C. Bijleveld, B. P. Karsten, G. J. M. Simon, M. M. Wien, D. M. de Leeuw, R. A. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1600–1606.
- [57] Vor kurzem wurden weitere Arbeiten publiziert, die den Nutzen von Furan-haltigen Polymeren für OFETs und Solarzellen demonstrieren: a) L. Dou, J. Gao, E. Richard, J. You, C.-C. Chen, K. C. Cha, Y. He, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10071–10079; b) Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, W. Zeng, M. S. Soh, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10829; c) S. Qu, B. Wang, F. Guo, J. Li, W. Wu, C. Kong, Y. Long, J. Hua, *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1384–1393; d) P. Sonar, S. P. Singh, E. L. Williams, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4425–4435.
- [58] Außerdem wurden elektrochrome Bauelemente Bifuran-haltiger Polymere beschrieben: a) M. Icli-Ozkut, H. Ipek, B. Karabay, A. Cihaner, A. M. Onal, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2457–2463; b) N. Akbaşoğlu, A. Balan, D. Baran, A. Cirpan, L. Toppare, *J. Polym. Sci. Part A* **2010**, *48*, 5603–5610.
- [59] a) S. Kaur, N. J. Findlay, F. C. Coomer, R. Berridge, P. J. Skabara, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1330–1334; b) eine Übersicht zu Polyfuranen: M. J. González-Tejera, E. S. de La Blanca, I. Carrillo, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 165–189.
- [60] C. Videlot-Ackermann, H. Brisset, J. Ackermann, J. Zhang, P. Raynal, F. Fages, G. H. Mehl, T. Tnanisawa, N. Yoshimoto, *Org. Electron.* **2008**, *9*, 591–601.
- [61] Anellierte Acenofurane wurden hinsichtlich ihrer FET-Eigenschaften untersucht. Aktuelle Beispiele: a) M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 190; b) K. Niimi, H. Mori, E. Miyazaki, I. Osaka, H. Kakizoe, K. Takimiya, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5892–5894.
- [62] P. Sonar, T. R. B. Foong, S. P. Singh, Y. Li, A. Dodabalapur, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8383–8385.
- [63] C. Hu, Z. Wu, K. Cao, B. Sun, Q. Zhang, *Polymer* **2013**, *54*, 1098–1105.