

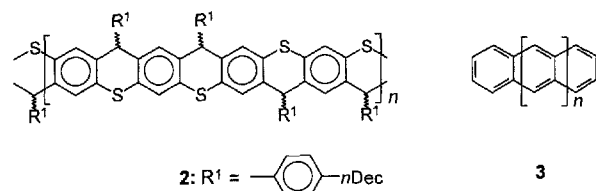
## Leiterpolymere mit Heteroacen-Gerüst\*\*

Torsten Freund, Ullrich Scherf und Klaus Müllen\*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese makromolekularer Leiterstrukturen des Typs **1** ist eine besondere Herausforderung für die Polymerchemie. Mit Leiterpolymeren ist es möglich, Form und Formstabilität von doppelsträngigen Polymeren im Vergleich zu ihren linearen Analoga zu untersuchen<sup>[1]</sup>. Beim Vorliegen einer ausgedehnten  $\pi$ -Konjugation haben zweidimensionale Strukturen auch elektronische Vorteile, z. B. eine niedrige Bandlücke<sup>[2]</sup>.

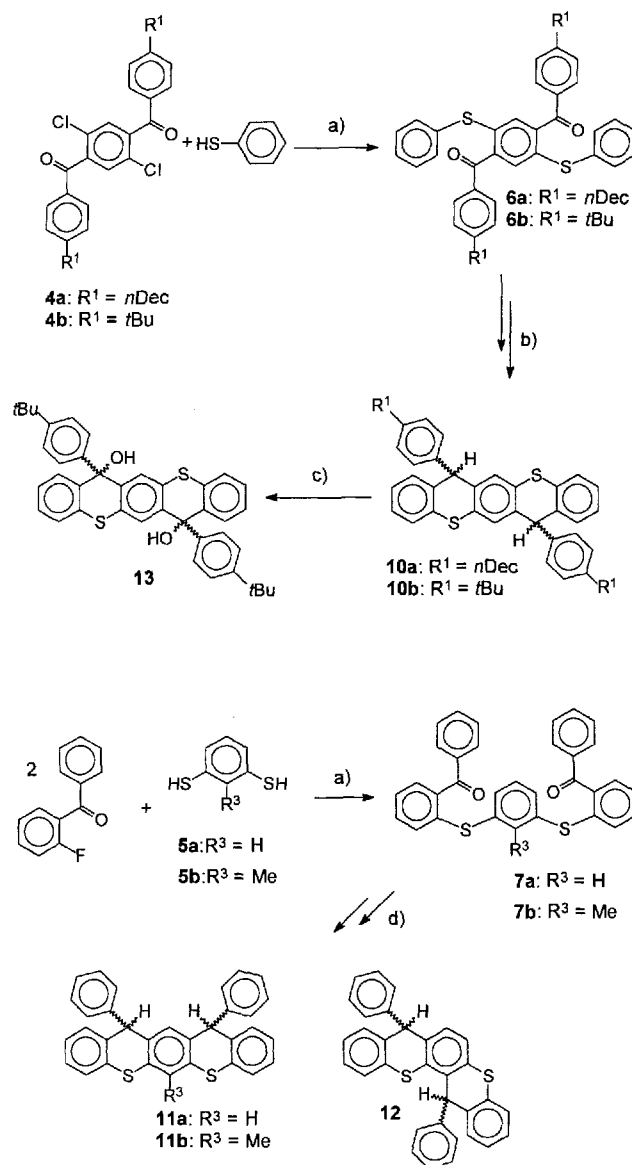
Im folgenden beschreiben wir die Synthese des hochmolekularen Heteroacens **2** ( $n$ Dec =  $n$ -Decyl), das in organischen Solventien vollständig löslich ist und spektroskopischen Untersuchungen zufolge eine defektfreie Leiterstruktur aufweist. Für den Polymeraufbau, aber auch für die nachfolgende Erzeugung ausgedehnter  $\pi$ -Konjugation im Acen, sind Studien an oligomeren Modellverbindungen von zentraler Bedeutung.



Für die Synthese doppelsträngiger Polymere bieten sich prinzipiell zwei Verfahren an: Ein „konzertierter“ Weg durch repetitive Cycloadditionen und ein mehrstufiger Weg, bei dem lineare Vorläufer polymeranalog cyclisiert werden. Im Falle von Acenen **3** ist die repetitive Diels-Alder-Cycloaddition die Synthesemethode der Wahl<sup>[3]</sup>. Auf dem Wege zum schwefelhaltigen „Polyhydroacen“ **2** verfolgten wir eine mehrstufige Syntheseroute. Ausgangsverbindung ist das Terephthalophenon **4a** (siehe Schema 2)<sup>[4]</sup>, das durch nucleophile aromatische Substitution mit 1,3-Benzoldithiol („Dithioresorcin“) **5a** oder 2-Methyl-1,3-benzoldithiol **5b** in einsträngige Polyphenylensulfide mit Benzoylsubstituenten überführt werden soll. Anschließende Cyclisierung in einer Sequenz von Friedel-Crafts-Reaktionen soll dann Leiterstrukturen hervorbringen. Die Phenylsubstituenten von **4** verbleiben als stabilisierende Substituenten am Acenperimeter, während die  $n$ -Alkylgruppen zur Erzielung einer ausreichenden Löslichkeit des starren Polymergerüsts unerlässlich sind.

In Modellreaktionen (Schema 1) können **4a** und **4b** mit Thiophenolat zu **6a** bzw. **6b** (jeweils 95% Ausbeute) umgesetzt werden. Analog erhält man aus 2-Fluorbenzophenon und den Dithioresorcin **5a** und **5b**<sup>[5,6]</sup> die Diketone **7a** bzw. **7b**.

Die ohne erkennbare Nebenreaktion verlaufende Phenylen-sulfidbildung zu **6** legt eine Polykondensation von **4a** mit **5a**



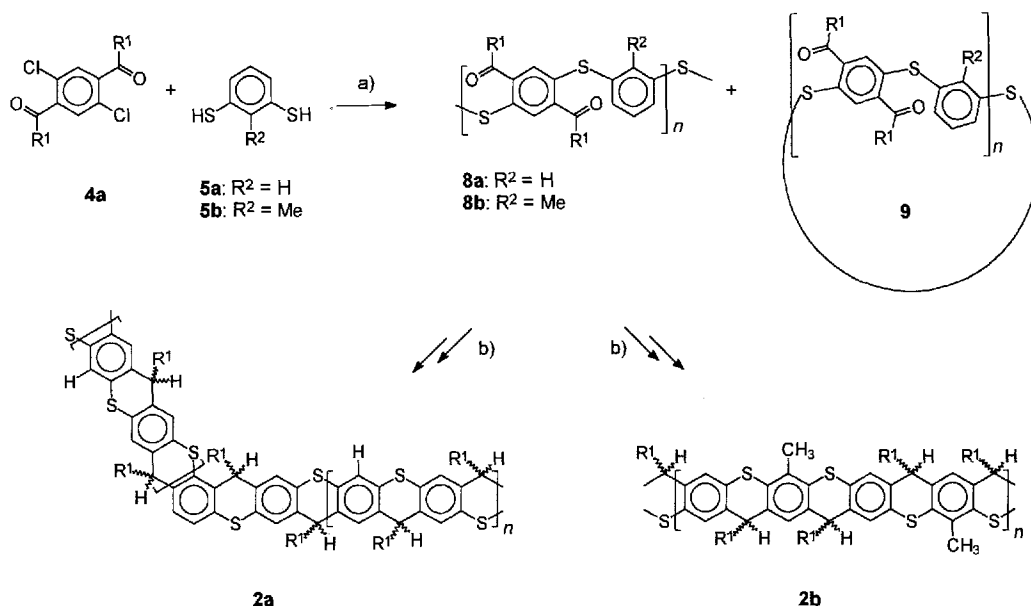
Schema 1. a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Dimethylacetamid, 120 °C; b) 1. LiAlH<sub>4</sub>/THF; 2. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; c) DDQ/THF/0.5% H<sub>2</sub>O; d) 7a: 1. LiAlH<sub>4</sub>/THF; 2. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 7b: 1. LiAlH<sub>4</sub>/THF; 2. SnCl<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

nahe (Schema 2). Dabei substituiert das durch Deprotonierung mit Kaliumcarbonat in Dimethylacetamid entstehende Dithiolat bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C beide Chloratome von **4**. Auf diese Weise ist z. B. das Polyphenylensulfid **8a** mit mittleren Molmassen  $M_n = 150\,000$  und  $M_w = 670\,000$ , bestimmt durch Membranosmometrie bzw. Lichtstreuung, zugänglich.

Fällt man das Polymer **8a** durch Eingießen der Reaktionsmischung in 10proz. Essigsäure aus, so zeigen die Elugramme der Gelpermeationschromatographie eine bimodale Verteilung. Das Maximum im niedermolekularen Bereich geht auf die Bildung cyclischer Oligomere **9** zurück, die sich FD-massenspektrometrisch mit bis zu acht Repetitionseinheiten nachweisen lassen. Die makrocyclischen Oligomere **9** lassen sich jedoch leicht aus dem in Dichlormethan gelösten Rohmaterial durch fraktionierendes Fällern mit Aceton abtrennen, wodurch außerdem Polymerproben von **8a** mit enger Molmassenverteilung und Zahlenmitteln der Molmassen von  $M_n = 50\,000$  bis  $M_n = 110\,000$  erhältlich sind; diese Proben können zur Untersuchung der

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. T. Freund, Dr. U. Scherf  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379-350

[\*\*] T. F. dankt dem Verband der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.



Schema 2. a)  $K_2CO_3$ /Dimethylacetamid,  $120^\circ C$ ; b) 1.  $LiAlH_4$ /THF; 2.  $SnCl_4$ /CHCl<sub>3</sub>.  $R^1 = p-C_6H_4-n-C_{10}H_{21}$ .

Molmassenabhängigkeit der nachfolgenden polymeranalogen Friedel-Crafts-Reaktionen genutzt werden.

Mit dem Diketon **4a** reagiert das Dithiol **5b** zum Polyphenylensulfid **8b**. Im Gegensatz zu **8a** lassen sich hierbei weder eine bimodale Verteilung im GPC-Eluogramm noch FD-massenspektrometrisch cyclische Oligomere nachweisen. Auch zeigt das isolierte Material niedrigere Molmassen sowie eine geringere Polydispersität ( $M_n = 65000$ ,  $M_w = 140000$ ) als **8a**.

Die Friedel-Crafts-Cyclisierung zu Leiterstrukturen wurde zunächst für die Modellverbindungen **6a**, **6b**, **7a** und **7b** untersucht (siehe Schema 1). Dabei zeigt sich, daß die Cyclisierung der Diketone der analogen Reaktion der Dialkohole weit unterlegen ist. Dieser Befund bestätigt Beobachtungen bei der Synthese von leiterförmigen Polyphenylenen<sup>[7]</sup>. Die Reaktion der aus **6a** und **6b** gewonnenen Dialkohole (Lithiumaluminiumhydrid in THF) mit Bortrifluorid-Etherat in Dichlormethan liefert in quantitativer Ausbeute **10a** und **10b** als Gemische der jeweiligen Diastereomere.

Anders als bei der Cyclisierung von **6** können bei der Cyclisierung von **7** prinzipiell Regioisomere entstehen: Das nach Reduktion von **7a** und anschließender Friedel-Crafts-Alkylierung mit  $BF_3 \cdot OEt_2$  in Dichlormethan anfallende Isomerengemisch enthält den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren zufolge zwar keine uncyclisierten Diarylmethanol-Einheiten mehr, weist aber neben den linear anellierten Systemen **11a** auch die gewinkelten Strukturen **12** (als Diastereomerengemisch) auf, die durch Friedel-Crafts-Alkylierung in der 2-Position der Benzoldithiol-Einheit entstehen. Nach Säulenchromatographie (Alox,  $CH_2Cl_2$ /Petroether 4:1) und Kristallisation ( $CH_2Cl_2$ /Hexan) konnte ein *cis*-Isomer von **12** rein erhalten und seine Struktur kristallographisch bestimmt werden. Es wird somit verständlich, daß 2-Methyl-1,3-benzoldithiol **5b** stets anstelle von 1,3-Benzoldithiol **5a** als bifunktionelles Nucleophil eingesetzt wurde, um die Ausbildung gewinkelter Substrukturen beim Ringschluß zu Acenen zu unterbinden. Setzt man nun das aus **7b** erhältliche Diol mit  $SnCl_4$  in Dichlormethan um, so entsteht in der Tat ein *cis-trans*-Diastereomerengemisch der linear anellierten Strukturen **11b** (siehe Schema 1)<sup>[8]</sup>.

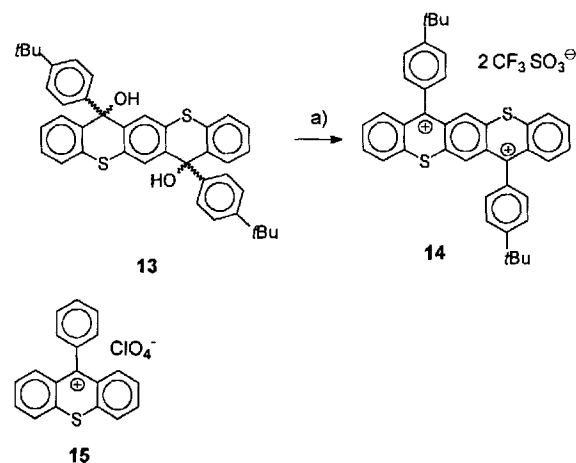
Die Reduktion der Polymere **8a** und **8b** zu den entsprechenden Polyalkoholen verläuft mit  $LiAlH_4$  in THF jeweils quantitativ. Die Cyclisierung (siehe Schema 2) wird auch hier mit drei

Äquiv.  $SnCl_4$  für jede reaktive Gruppe, jedoch in Chloroform, durchgeführt. Diese Reaktion kann im Gramm-Maßstab erfolgen, wobei Polymerkonzentrationen von ca. 4 g Polyalkohol pro Liter Chloroform gewählt wurden. Dies gewährleistet, daß die Reaktion in homogener Phase ablaufen kann. Ein Polymerabbau findet weder bei der Reduktion noch beim anschließenden Ringschluß statt. Unabhängig von der Molmasse der Probe erhält man der NMR-spektroskopischen Analyse zufolge Cyclisierungsprodukte ähnlicher Struktur. Als von besonderem diagnostischen Wert erweisen sich, wie schon bei den Modellreak-

tionen zu **10**, **11** und **12**, die NMR-Signale der Methinbrücken. Man erhält jedoch keinen Hinweis auf einen unvollständigen Ablauf der polymeranalogen Cyclisierung<sup>[9, 10]</sup>.

Die beschriebene mehrstufige Synthesesequenz führt somit zum hochmolekularen, vollständig cyclisierten und löslichen Leiterpolymer **2b**. Dieses Produkt sollte nun den angestrebten Vergleich des Formverhaltens und der Persistenzlänge von ein- und zweidimensionalen Strukturen, z. B. anhand von Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen ermöglichen<sup>[11]</sup>.

Darüber hinaus stehen mit dem Polymer **2b** und der Modellverbindung **10** geeignete Vorläufer zur Darstellung von ausgehenden konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen des Heteropolyacen-Typs durch Dehydrierung oder Ionisierung zur Verfügung. Bei der Reaktion von **10b** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) in THF in Gegenwart von 0.5 Vol.-% Wasser entsteht das Diol **13** (96 % Ausbeute) (siehe Schema 1). Dessen Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure in Dichlormethan oder Acetonitril (Schema 3) liefert innerhalb von Sekunden quantitativ das stabile Dikation **14**, das NMR- und elektronenabsorptionsspektroskopisch (Abb. 1) charakterisiert werden kann (siehe Experimentelles). Eine enge Verwandtschaft dieses Dikations **14** mit dem isoelektronischen Pentacen läßt sich am



Schema 3. a) Trifluormethansulfonsäure/ $CH_2Cl_2$  oder  $H_3CCN$ .

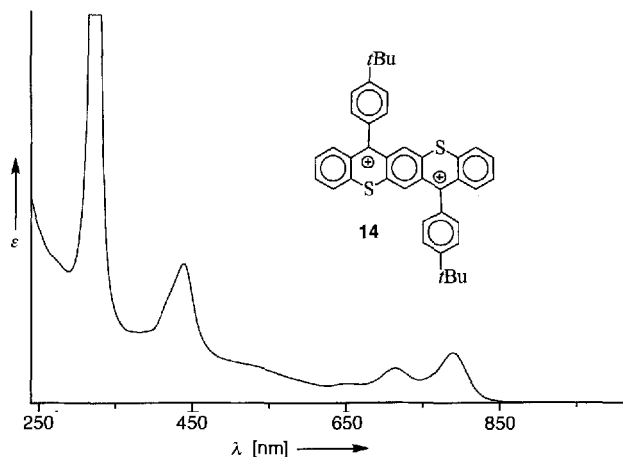
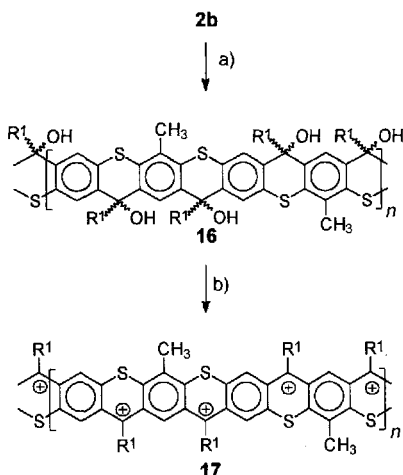


Abb. 1. UV/VIS-Spektrum des Dikations 14.

Habitus der Elektronenabsorptionsspektren feststellen<sup>[11]</sup>. Die längstwellige Absorption von **14** ist gegenüber der von 9-Phenylthioxanthenyliumperchlorat **15** ( $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$ )<sup>[12]</sup> stark bathochrom verschoben, was auf die geringere Bandlücke des höheren Homologen **14** hinweist.

Entsprechend der Bildung von **13** wird das Polymer **2b** durch Behandlung mit DDQ in THF/0.5 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in den Polyalkohol **16** überführt (Schema 4). Das Fehlen des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei  $\delta = 5.27$ , das von der Methinbrücke in **2b** herrührt,



Schema 4. a) DDQ/THF/0.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ; b) 1. Trifluormethansulfonsäure/ $\text{H}_3\text{CCN}$ ; 2. Waschen mit wasserfreiem  $\text{H}_3\text{CCN}$ .  $\text{R}^1 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ .

belegt die vollständige Umsetzung. Die Charakterisierung des zu **14** analogen Polykations **17** wird durch dessen geringe Löslichkeit (z. B. in Dichlormethan, Acetonitril, Nitromethan oder Trifluoressigsäure) sehr erschwert. Deshalb wurde **16** aus THF-Lösung zu einem dünnen Film gegossen und dieser zur Ionisierung mit Trifluormethansulfonsäure in Acetonitril behandelt. Nach dem Waschen mit trockenem Acetonitril erhält man ein Elektronenabsorptionsspektrum, das anhand des längstwelligen Absorptionsmaximums bei 978 nm eine ausgedehnte  $\pi$ -Konjugation kationischer Untereinheiten erkennen läßt. Die Überprüfung auf die Vollständigkeit der Umsetzung in der immobilisierten Phase sowie die nähere Charakterisierung der ionischen Polyacenstruktur **17** werden an anderer Stelle beschrieben werden.

## Experimentelles

Dikation **14**: 10 mg eines Diastereomerengemisches von Diol **13** werden in 1 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit einem Tropfen Trifluormethansulfonsäure versetzt.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263 K):  $\delta = 9.72$  (s, 2H), 8.75 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H), 8.57 (m, 4H), 8.18 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H), 7.94 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$ , 4H), 7.67 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$ , 4H), 1.54 (s, 18H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263 K):  $\delta = 175.2, 157.8, 154.1, 142.8, 139.4, 138.8, 137.8, 132.9, 131.7, 131.5, 131.2, 130.6, 128.3, 127.0, 35.6, 30.9$ . UV/VIS-Spektrum von **14**:  $c(\text{14}) = 2.9 \times 10^{-5} \text{ M}$  in 0.05 M Trifluormethansulfonsäure in Acetonitril;  $\lambda_{\max} (\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]) = 323 (64200), 439 (12100), 648 (1280), 706 (2920), 778 (4530)$ .

Eingegangen am 15. Juli 1994 [Z 7121]

- [1] a) S. A. Jenekhe, P. O. Johnson, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4419; b) C. P. Wong, G. C. Berry, *Polymer* **1979**, *20*, 229; c) T. F. Helminiak, G. C. Berry, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1978**, *65*, 107; d) C. P. Wong, H. Ohnuma, G. C. Berry, *ibid.* **1978**, *65*, 143; e) U. Scherf, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.*, im Druck.
- [2] a) L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 649; b) L. Yu, D. W. Polis, F. Xiao, L. S. Sapochak, M. R. McLean, L. R. Dalton, C. W. Spangler, T. J. Hall, K. O. Havelka, *Polymer* **1992**, *33*, 3239; c) K. Müllen, U. Scherf, *Synthesis* **1992**, *23*; d) H. Naarmann, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 345.
- [3] a) A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282; b) M. Löffler, A. D. Schlüter, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, 1101; c) J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 215; d) S. Wegener, K. Müllen, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3037; e) S. Wegener, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2101.
- [4] Die Diketone **4a** und **4b** werden analog Lit. [7] ausgehend von 2,5-Dichlor-*p*-xylol hergestellt. Dieses wird durch  $\text{KMnO}_4$  in Pyridin zu 2,5-Dichlorterephthalsäure oxidiert (72% Ausbeute). Das mit  $\text{SOCl}_2$  in Benzol erhältliche Bisäurechlorid (85%) liefert dann in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit 1-Phenyldecan oder *tert*-Butylbenzol **4a** (69% Ausbeute) bzw. **4b** (75% Ausbeute).
- [5] Verbindung **6b** wird analog zu Lit. [6] ausgehend von 2-Methylresorcin synthetisiert.
- [6] H.-J. Kurth, U. Kraatz, F. Korte, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2419.
- [7] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- [8] Die Tritylprotonen von **11b** ergeben Signale bei  $\delta = 5.55$  und  $\delta = 5.50$ . Das Signal des entsprechenden Kohlenstoffatoms erscheint bei  $\delta = 53.5$  und ist trotz der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachteten Diastereomerenbildung nicht aufgespalten.
- [9] Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** ergeben die Protonen der Methinbrücken das für eine Triphenylmethanstruktur erwartete Signal bei  $\delta = 5.25$ , aber auch ein weiteres Signal bei  $\delta = 5.95$ . Dieser Befund ist jedoch nicht auf uncyclisierte Diphenylmethanol-Einheiten zurückzuführen, denn im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Alkoholstrukturen bei  $\delta = 72.8$  vollständig verschwunden, und neue Signale bei  $\delta = 52.0$  und  $\delta = 49.0$  sind erschienen. Berücksichtigt man, daß das Proton der durch Cyclisierung in die 2-Position der Dithioresorcin-Untereinheit entstandenen Methinbrücke in der Modellverbindung **12** ein Resonanzsignal bei  $\delta = 6.0$  ergibt, so wird offenkundig, daß die Cyclisierung des Polyalkohols zu einem Produkt **2a** führt, in dem auch gewinkelte Substrukturen vorkommen. Dagegen liefert die Cyclisierung des aus **8b** erhältlichen Polyalkohols erwartungsgemäß ein ausschließlich linear anelliertes Produkt **2b**, dessen NMR-Spektrum nur ein einziges Signal der Tritylprotonen bei  $\delta = 5.27$  und das entsprechende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta_c = 52.9$  enthält. Auch bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von  $S/N = 150$  des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals der Methinbrücken werden im Bereich von  $5.8 < \delta < 6.3$  keine Signale detektiert, wie sie für unvollständig cyclisierte Diphenylmethanolstrukturen erwartet werden. Allerdings wird im Elektronenabsorptionsspektrum eine Absorption geringer Intensität bei  $\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$  gefunden, die auf eine schon während der Cyclisierung erfolgende teilweise Dehydrierung zu Chinodimethan-Untereinheiten zurückzuführen ist. Diese Zuordnung beruht auf dem Vergleich mit entsprechenden Modellverbindungen und verwandten Polymeren [10]. Der Anteil solcher Strukturen, die in den NMR- und IR-Spektren nicht erkennbar sind, liegt unter 1%.
- [10] a) U. Scherf, K. Müllen, *Polymer* **1992**, *33*, 2443; b) U. Scherf, *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 767.
- [11] *DMS-UV-Atlas Organischer Verbindungen*, Vol. 3, Butterworth, London, und Verlag Chemie, Weinheim, **1966**, Spektrum E4/1.
- [12] a) C. C. Price, M. Hori, T. Parasaran, M. Polk, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2278; b) O. Convert, J.-P. Le Roux, P.-L. Desbene, A. Defoin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2023.