

# „Durch den Raum“ konjugierte Cyclophanpolymere

Yasuhiro Morisaki und Yoshiki Chujo\*

## Stichwörter:

Cyclophane · Fluoreszenz · Konjugierte Polymere · Through-Space-Wechselwirkung

**K**onjugierte Polymere haben einzigartige optische und elektronische Eigenschaften, die zu vielfältigen Anwendungen als optoelektronische Materialien und molekulare Funktionseinheiten geführt haben. Während aber in der Chemie sowohl der Cyclophane als auch der konjugierten Polymere bemerkenswerte Fortschritte zu verzeichnen sind, wurden bislang nur wenige Beispiele für Synthesen von konjugierten Polymeren mit Cyclophaneinheiten in der Hauptkette beschrieben. Dieser Kurzaufsatz fasst aktuelle Entwicklungen bezüglich Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen von „durch den Raum“ konjugierten Polymeren auf Cyclophanbasis zusammen.

## 1. Einleitung

Die Synthese von konjugierten Polymeren<sup>[1]</sup> ist während der letzten dreißig Jahre intensiv erforscht worden. Auslöser für diese Arbeiten waren die faszinierenden Eigenschaften solcher Materialien wie elektrische Leitfähigkeit,<sup>[1,2]</sup> Elektrolumineszenz,<sup>[3]</sup> Flüssigkristallinität,<sup>[4]</sup> nichtlineare optische Eigenschaften dritter Ordnung<sup>[5]</sup> oder chemosensorische Eigenschaften.<sup>[6]</sup> Die bekanntesten Beispiele konjugierter Polymere sind die Poly(arylenvinylene) (PAVs), die, nach der erstmaligen Beschreibung von Poly(*p*-phenylvinylene) (PPVs) im Jahre 1990, in Leuchtdioden (LEDs) auf Polymerbasis für Displays und anderen Anwendungen eingesetzt werden.<sup>[7]</sup> Eine verwandte Klasse von Polymeren, die Poly(arylenethinylene) (PAEs),<sup>[8]</sup> sind vielversprechende Materialien für molekulare Drähte in elektronischen und photonischen Funktionseinheiten auf Polymerbasis. Die aktuelle Forschung auf diesem Gebiet konzentriert sich auf die Optimierung der spektralen und elektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere. Eine Strategie besteht darin, aromatische Gruppen in das Gerüst eines konjugierten Polymers einzubauen und die physikalischen Eigenschaften der Derivate zu untersuchen.

In der organischen Chemie sind Cyclophanderivate, insbesondere solche mit intramolekular parallel angeordneten Phenylringen („face-to-face“), eine weit verbreitete Verbin-

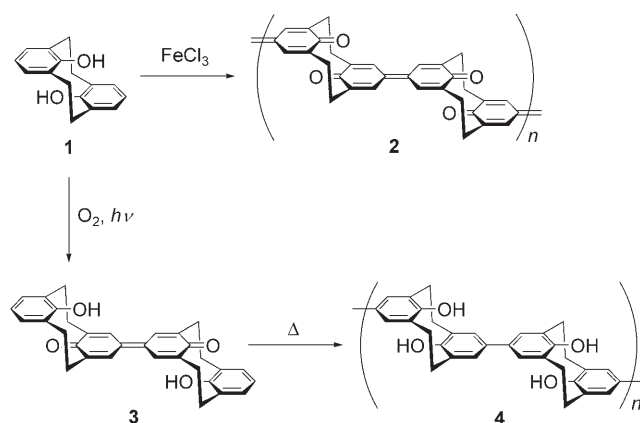
dungsklasse.<sup>[9]</sup> Im Zentrum der Studien stehen die [*n.n*]Cyclophane (*n* = 2 oder 3) mit überlappender  $\pi$ -Elektronenwolke, die in großer Zahl hergestellt worden sind. Ihre einzigartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften resultieren aus den charakteristischen Wechselwirkungen zwischen den beiden cofacialen  $\pi$ -Elektronensystemen.<sup>[9,10]</sup> Es sind aber nur wenige Fälle bekannt, in denen über die Synthese von konjugierten Polymeren mit Cyclophaneinheiten in der Hauptkette berichtet wurde.

In diesem Kurzaufsatz geben wir einen Überblick über aktuelle Entwicklungen bei den Synthesen, Untersuchungen und Anwendungsmöglichkeiten von longitudinal konjugierten Polymeren mit Cyclophaneinheiten in der Hauptkette. Polymere, die Cyclophaneinheiten in der Seitenkette tragen, werden nicht berücksichtigt.

## 2. [2.2]Metacyclophan-Polymere

Die ersten Beispiele für konjugierte Polymere mit Cyclophangruppen in der Hauptkette wurden 1985 von Mizogami und Yoshimura beschrieben.<sup>[11]</sup> Die oxidative Kupplung von 8,16-Dihydroxy[2.2]metacyclophan (**1**) lieferte das Polymer **2**, das eine Abfolge von Metacyclophan- und Diphenochinon-Bausteinen enthält (Schema 1).<sup>[11a]</sup> In einer anderen Reaktion von **1** führt die Polykondensation des oxidativen Dimers **3** zum Poly[2.2]metacyclophan **4** (Schema 1).<sup>[11b]</sup> Beide Polymere **2** und **4** wurden anhand ihrer IR-Spektren und durch Elementaranalyse charakterisiert. Das Polymer **4** wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dampf dotiert, wodurch die elektrische Leitfähigkeit von 10<sup>-9</sup> auf 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> erhöht werden konnte.<sup>[11b]</sup>

[\*] Dr. Y. Morisaki, Prof. Dr. Y. Chujo  
Department of Polymer Chemistry  
Graduate School of Engineering  
Kyoto University  
Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510 (Japan)  
Fax: (+81) 75-383-2605  
E-Mail: chujo@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp



Scheme 1.

### 3. [2.2]Paracyclophan-Polymere

Mit den nachfolgend beschriebenen drei Syntheseansätzen gelang es, konjugierte Polymere mit [2.2]Paracyclophan-Einheiten in der Hauptkette herzustellen.

#### 3.1. Elektrochemische Polymerisation

Die elektrochemische Polymerisation von Oligothiophenyl-substituierten [2.2]Paracyclophanen wurde von zwei Forschungsgruppen beschrieben (Tabelle 1).<sup>[12,13]</sup> Die substituierten Thiophenringe wurden elektrochemisch oxidiert und die konjugierten Polymere an der Elektrodenoberfläche abgeschieden. Das Cyclovoltammogramm (CV) der Polymere zeigt eine breite reversible Redoxwelle mit  $E_{1/2}$  bei ca. 1.0 V. Das Absorptionsmaximum eines dünnen Films des Polymers **12** ist gegenüber dem des Polymers **14** um 44 nm rotverschoben.<sup>[13b]</sup> Die Kopf-Kopf-Verknüpfung der Octylthiophene in **14** führt dazu, dass die Thiopheneinheiten eine verdrehte Form annehmen. Das Polymer **14** wurde auch durch chemische Oxidationspolymerisation mit  $\text{FeCl}_3$  in

$\text{CHCl}_3$  erhalten.<sup>[13b]</sup> Es ist in organischen Lösungsmitteln wie Hexan und  $\text{CHCl}_3$  löslich, und die mittlere Molmasse ( $M_w$ ) des in  $\text{CHCl}_3$  löslichen Anteils betrug nach Gelpermeationschromatographie  $50\,000\text{ g mol}^{-1}$ .

#### 3.2. Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation

Die palladiumkatalysierte Kupplung ist eine leistungsfähige Methode zur Herstellung von konjugierten Polymeren wie PAEs, PAVs und Polyarylenen (PAs). Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse unserer Synthesen der ersten wohldefinierten konjugierten [2.2]Paracyclophan-Polymere.<sup>[14,15]</sup> Das PAE-Copolymer **17** wurde durch Sonogashira-Kupplung<sup>[16]</sup> des pseudo-*p*-Dibrom[2.2]paracyclophans **15** mit 2,5-Didodecyloxy-1,4-diethynylbenzol (**16**) synthetisiert (Eintrag 1 in Tabelle 2).<sup>[14a]</sup> Ein andere Synthese von **17**, in der das pseudo-*p*-Diethynyl[2.2]paracyclophan **18**<sup>[14g,15,17]</sup> mit 2,5-Didodecyloxy-

Tabelle 1: Elektrochemische Polymerisation von Oligothiophen-funktionalisierten [2.2]Paracyclophanen.

Monomer	Polymer	$E_{1/2}$ [V]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Lit.
		1.0 <sup>[a]</sup>	398 <sup>[b]</sup>	[12a]
		2.0 <sup>[c]</sup>	–	[12b]
		1.0 <sup>[d]</sup>	–	[12b]
		1.0 <sup>[e]</sup>	380 <sup>[b]</sup>	[13a,b]
		1.0 <sup>[e]</sup>	336 <sup>[b]</sup>	[13b]

[a]  $1\text{ Vs}^{-1}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $0.1\text{ mol L}^{-1}$   $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ),  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . [b] Abscheidung an einer ITO-Elektrode. [c] Bestimmung von  $E_{1/2}$  ungenau wegen schlecht definierter Peaks. [d]  $2\text{ Vs}^{-1}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ), SCE. [e]  $0.1\text{ Vs}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0.1\text{ mol L}^{-1}$   $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ), SCE.



Yoshiki Chujo ist Professor für Polymerchemie an der Universität Kyoto. Seine Forschungsinteressen betreffen die Polymersynthese, anorganische Polymere und polymere Hybridmaterialien. Nach der Promotion an der Universität Kyoto (1980) wurde er zunächst Assistenzprofessor an der Universität Nagoya und wechselte 1983 als Postdoc in die Gruppe von Prof. J. McGrath an das Virginia Polytechnic Institute. 1986 kehrte er als Dozent an die Universität Kyoto zurück und wurde dort 1993 zum Associate Professor und 1994 zum Full Professor berufen.



Yasuhiro Morisaki, geboren in Osaka, promovierte an der Universität Kyoto unter der Anleitung von Prof. Take-aki Mitsudo (2000). Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Dr. Yoshie Souma am Osaka National Research Institute wurde er Assistenzprofessor bei Prof. Yoshiki Chujo. 2004 folgte ein weiterer Postdoc-Aufenthalt bei Prof. Rik R. Tykwinski an der Universität Alberta. Seine Forschungsinteressen betreffen die Polymersynthese und die organische Chemie.

**Tabelle 2:** Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation und optische Eigenschaften von konjugierten [2,2]Paracyclophan-Polymeren.

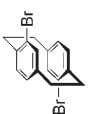
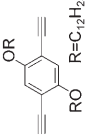
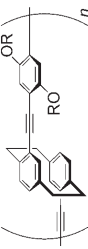
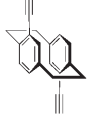
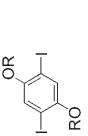

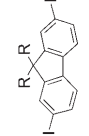
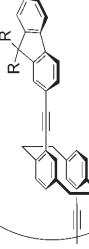

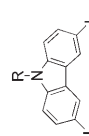
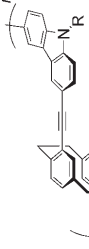

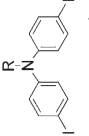
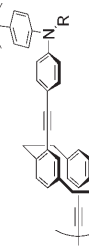
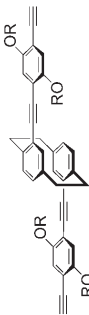
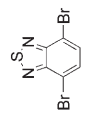
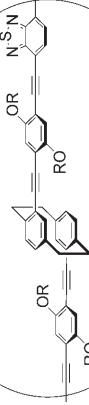


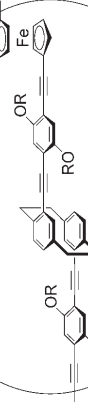

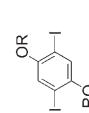
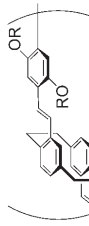
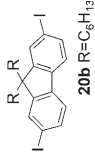
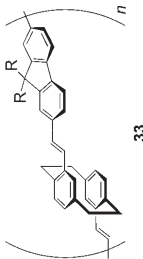
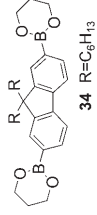
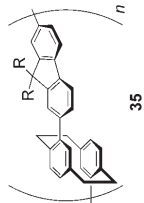
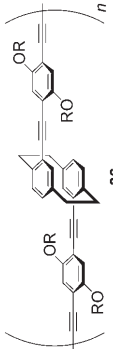
Nr.	Monomere	Kat. <sup>[a]</sup>	Polymer	Ausb. [%]	M <sub>n</sub> <sup>[b]</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>[b]</sup>	Abs. λ <sub>max</sub> [nm] <sup>[c]</sup>	PL λ <sub>max</sub> [nm] <sup>[c]</sup> (φ) <sup>[d]</sup>	Lit.
1	 15 Br-  16 R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	A	 17	98	8000	1.8	384	460 (0.30)	[14a]
2	 18  19a R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	B	<b>17</b>	95	14 500	2.4	387	–	[14b]
3	 18  20a R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	B	 21	76	26 400	2.5	370	415 (0.58) 418 (Film)	[14c]
4	 18  22 R=C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	B	 23	54	4400	1.9	353	413 (0.64) 450 (Film)	[14d]
5	 18  24 R=C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	B	 25	94	4300	3.1	373	410 (0.65)	[14e]
6	 26 R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>  27	B	 28	96	29 700	2.6	470	565 (0.13) 565 (Film)	[14f]
7	 26  29	B	 30	93	24 500	2.7	384	475 (0.04)	[14g]
8	 31  19b R=C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	C	 32	69	4200	2.0	398	462 (0.92) 507 (Film)	[14h]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Nr.	Monomere	Kat. <sup>[a]</sup>	Polymer	Ausb. [%]	$M_n^{[b]}$	$M_w/M_n^{[b]}$	Abs. $\lambda_{\max}^{[c]}$ [nm]	PL $\lambda_{\max}^{[c]}$ [nm] ( $\Phi$ ) <sup>[d]</sup>	Lit.
9		D		96	5200	1.9	372	426 (0.70) 484 (Film)	[14j]
10		E		89	2600	2.5	340	392 (0.81) 415 (Film)	[14j]
11	—	F		50	63 000	1.6	406	442 (0.45) 497 (Film)	[15]

[a] A:  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{PPh}_3/\text{CuI}$  in THF/HNIPr<sub>2</sub>; B:  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{PPh}_3/\text{CuI}$  in THF/ $\text{NET}_3$ ; C:  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{P}(\text{o-Tol})_3/\text{Bu}_3\text{N}$  in DMF; D:  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{P}(\text{o-Tol})_3/\text{Bu}_3\text{N}$  in DMF; E:  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Toluol; F:  $\text{CuCl}/\text{TMEDA}/\text{O}_2$  in PhCl. [b] GPC ( $\text{CHCl}_3$  oder THF, Polystyrol-Standard). [c] Verdünnte  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (ca.  $10^{-5}$  M). [d] Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung.

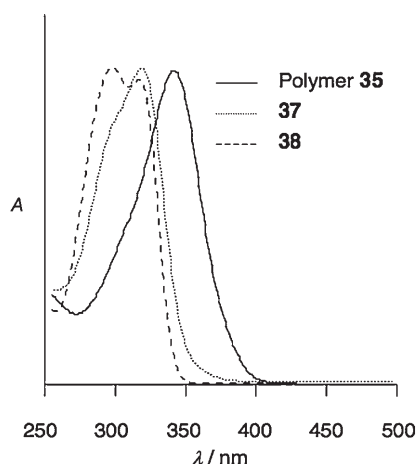
1,4-diiodbenzol (**19a**) umgesetzt wurde, verlief glatter und führte zu einer mittleren Molmasse ( $M_n$ ) von 14000  $\text{g mol}^{-1}$  (Eintrag 2).<sup>[14b]</sup> Das Dibrom-Substrat **15** hat den Nachteil, dass es in der oxidativen Addition an Palladium relativ inaktiv ist, was sich, neben den generell elektronenreichen Eigenschaften der Paracyclophan-Bausteine, auf eine stärkere sterische Hinderung zurückführen lässt. Fluoren,<sup>[14c]</sup> Carbazol,<sup>[14d]</sup> Phenylamin,<sup>[14e]</sup> Benzothiadiazol<sup>[14f]</sup> und Ferrocen<sup>[14g]</sup> (Einträge 3–7) konnten ebenfalls durch Sonogashira-Kupplung als Arylkomponenten in die [2.2]Paracyclophan-Polymere eingeführt werden, zum Teil in Kombination mit PAE-Einheiten.

Das pseudo-*p*-Divinyl[2.2]paracyclophan **31** wurde mit dem Diiodbenzol **19b** und dem Diiodfluoren **20b** durch Heck-Kupplung polymerisiert,<sup>[18]</sup> wobei die konjugierten PAV-Polymere **32**<sup>[14h]</sup> und **33**<sup>[14i]</sup> erhalten wurden (Einträge 8 und 9, Tabelle 2). Des Weiteren ergab die palladiumkatalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung<sup>[19]</sup> von **15** mit **34** das konjugierte Polyarylen **35** mit [2.2]Paracyclophan- und Fluoreneinheiten in der Hauptkette (Eintrag 10).<sup>[14j]</sup> Das konjugierte [2.2]Paracyclophan-Polymer **36**, das eine Butadiin-Einheit enthält, wurde durch kupferkatalysierte oxidative Polykondensation des Monomers **26** synthetisiert (Eintrag 11).<sup>[15]</sup>

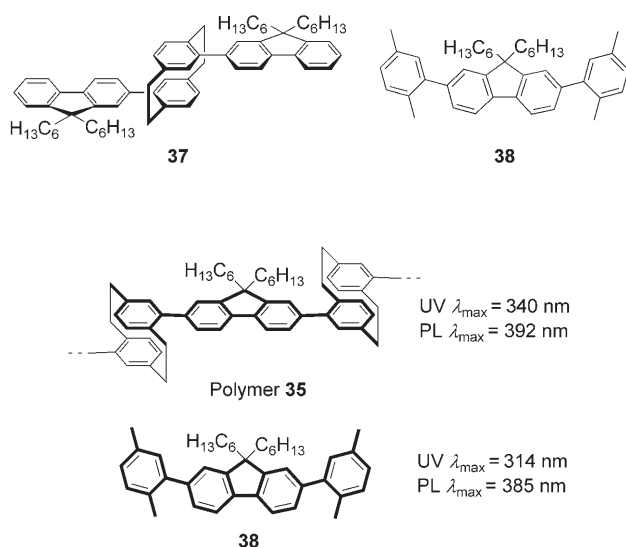
Die langen Alkylketten am Benzolring erleichtern zum einen die Strukturbestimmung des Polymers und bewirken außerdem eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, was die Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften ermöglicht. Alle in Tabelle 2 aufgeführten Polymere konnten durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie und GPC-Analyse charakterisiert werden. Die konjugierten [2.2]Paracyclophan-Polymere können durch Gießen oder Schleuderbeschichten aus einer Toluollösung zu dünnen Filmen verarbeitet werden, und sie erwiesen sich als stabil an der Luft sowie gegen Feuchtigkeit und Wärme. Zum Beispiel ist das Polymer **33** thermisch relativ stabil, wobei eine thermogravimetrische Analyse (TGA) bei 433 °C in Luft einen Gewichtsverlust von 10 % ergab.<sup>[14i]</sup>

Die parallele Anordnung der Phenylenringe des [2.2]Paracyclophans führt zu  $\pi$ -Wechselwirkungen „durch den Raum“ (Through-Space-Wechselwirkungen) und dadurch zu einer Verlängerung der  $\pi$ -Konjugationslängen. Als ein Beispiel ist das Absorptionsspektrum des Polymers **35** in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[14j]</sup> Bei Raumtemperatur in  $\text{CHCl}_3$  tritt eine starke Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 340$  nm auf, die gegenüber den Banden der Modellverbindungen **37** ( $\lambda_{\max} = 315$  nm) und **38** ( $\lambda_{\max} = 314$  nm) rotverschoben ist. Im Fluoreszenzemissionsspektrum zeigt das Polymer **35** in  $\text{CHCl}_3$  im sichtbaren purpur-bläulichen Bereich einen Emissionspeak bei 392 nm mit einer hohen Quantenausbeute von 0.81 (Eintrag 10 in Tabelle 2). Die Emission der Modellverbindung **38** ist gegenüber der von **35** nur schwach blauverschoben, während das Absorptionsmaximum von **38** eine relativ starke Blauverschiebung von ungefähr 25 nm aufweist. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass die Emission des Polymers **35** in erster Linie vom Chromophor und nicht von der Cyclophangruppe ausgeht (siehe fett markierte Molekülteile in Schema 2).<sup>[9c, 10a–c, 20]</sup>

Allerdings trägt die Konjugation „durch den Raum“ zur  $\pi$ -Elektronenendelokalisierung weniger bei als die Konjugation



**Abbildung 1.** UV/Vis-Spektren der Polymere **35** und der beiden Modellverbindungen **37** und **38** in  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur.



**Schema 2.**

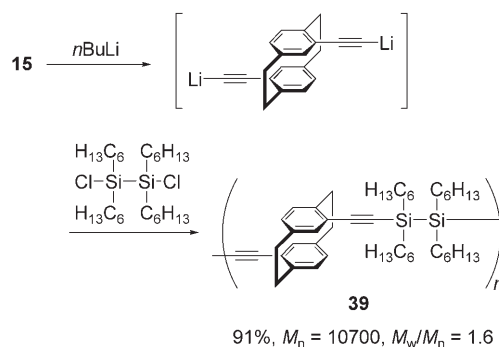
entlang der Bindungen. Dies äußert sich darin, dass z. B. das Polymer **17** ein Absorptionsmaximum bei 385 nm hat, während die Absorptionsmaxima der Poly(phenylenethynylene) (PPEs) gewöhnlich bei über 400 nm liegen.<sup>[8a]</sup>

Wir untersuchten die Elektrolumineszenzeigenschaften (EL) einer mehrschichtigen Funktionseinheit des Polymers **33**.<sup>[14]</sup> Das EL-Spektrum zeigt ein Maximum bei 490 nm mit einer Schulter bei 510 nm, sehr ähnlich zum Photolumineszenzspektrum des entsprechenden Polymerfilms. Die Anordnung emittierte bläulich-grünes Licht mit einer Einschaltspannung von 13 V, wenn die Dicke der emittierenden Polymerschicht ungefähr 110 nm betrug. Die Lumineszenzhelligkeit erreichte  $150 \text{ cd m}^{-2}$  bei einer Betriebsspannung von 19 V und einer Stromdichte von  $546 \text{ A m}^{-2}$ . Es wurde eine externe Quantenausbeute von 0.88 % bei  $38 \text{ cd m}^{-2}$  und einer Vorspannung von 14 V ermittelt. Das Schwellenpotential, die Helligkeit und die Quantenausbeute können sicher noch verbessert werden, indem man Parameter wie die Dicke der emittierenden Schicht, die Kombination der ladungstrans-

portierenden Schichten und die Art des Alkylsubstituenten am C9-Aom der Fluoreneinheit optimiert.

### 3.3. Polykondensation mit Butyllithium

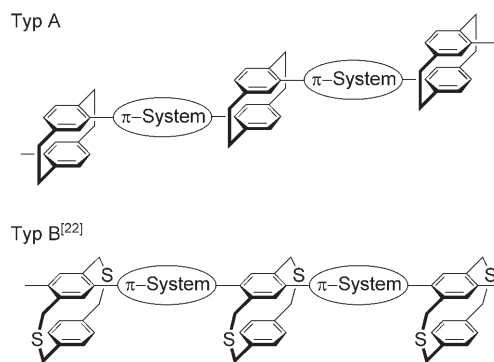
Das  $\sigma$ - $\pi$ -konjugierte Polymer **39**, das aus einer Organo-siliciumkomponente und [2.2]Paracyclophan besteht, wurde durch Polykondensation eines Dichlordisilans mit einem aus dem Paracyclophan **15** und Butyllithium hergestellten Lithiumacetylid synthetisiert (Schema 3) und auf seine optischen und thermischen Eigenschaften hin untersucht.<sup>[21]</sup> Es zeigte sich, dass das  $\pi$ -Elektron über die Si-Si-Bindungen und das [2.2]Paracyclophan delokalisiert ist, wenn auch nicht sehr effektiv.



**Schema 3.**

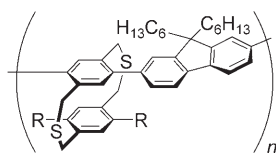
## 4. Lineare konjugierte Polymere mit aromatischen Ringen

Lai und Mitarbeiter entwarfen und synthetisierten einen neuen Typ von linearem konjugiertem Polymer, bei dem sich der zweite Phenylenring der Paracyclophangruppe außerhalb der Hauptkette befindet (Typ B in Schema 4).<sup>[22]</sup> Beispiele für diesen Polymertyp sind die Fluorendithia[3.3]paracyclophan-Polymere **40a-c**, die durch Suzuki-Miyaura-Kupplung hergestellt wurden.<sup>[22a]</sup> Die elektronischen und optischen Eigenschaften des Polymergerüsts können über die transannularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der externen Phenylgruppe moduliert werden. In einer verdünnten THF-Lösung emit-



**Schema 4.**

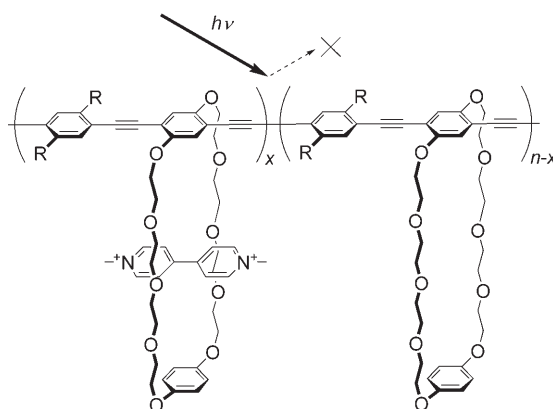
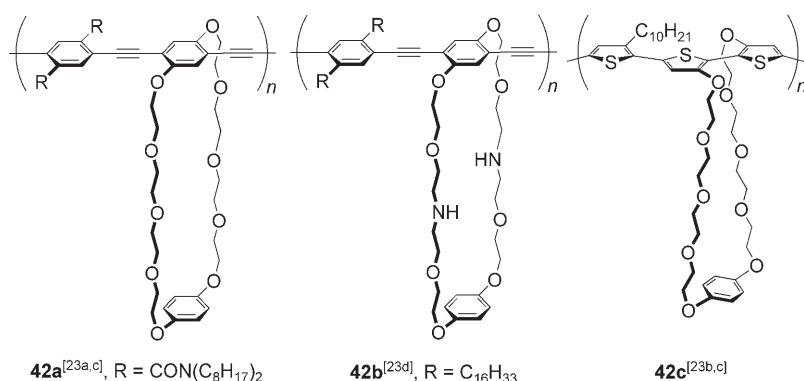
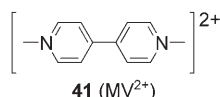




- 40a** R = H,  $M_n = 2320$ ,  $M_w/M_n = 1.39$ , Quantenausbeute = 75%\*  
**40b** R = OMe,  $M_n = 1700$ ,  $M_w/M_n = 1.35$ , Quantenausbeute = 36%\*  
**40c** R = CN,  $M_n = 2780$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ , Quantenausbeute = 0%\* \* in THF

tierte das Polymer **40a** blaues Licht mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 75 %, wohingegen die Photolumineszenz des Polymers **40c** vollständig gelöscht wurde. Dies wird darauf zurückgeführt, dass es über Wechselwirkungen „durch den Raum“ zu einem intramolekularen Elektronentransfer von der Hauptkette des Polymers zum Dicyanphenylenring kommt.

Richtungsweisende Studien zur Anwendung von PAEs als Chemo- und Biosensoren gehen auf Swager und Mitarbeiter zurück.<sup>[6,23]</sup> Ihr Ansatz bestand darin, Cyclophanmakrocyclen in ein konjugiertes Polymergerüst einzuführen und als Rezeptor für Methylviologen (**41**,  $MV^{2+}$ ) zu verwenden (Schema 5). Zum Beispiel bildete **42a** ein Pseudopolyrotaxan mit  $MV^{2+}$ , wodurch die Photolumineszenz um das 67fache un-



Schema 5.

terdrückt wurde.<sup>[23a,c]</sup> Der Bis(thiophen)cyclophan-Rezeptor **42c** bildet ebenfalls Pseudorotaxankomplexe mit  $MV^{2+}$ . Die Komplexbildung geht einher mit einer Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Leitfähigkeit.<sup>[23b,c]</sup> Swager und Mitarbeiter beschrieben noch weitere bemerkenswerte Studien zu Chemo- und Biosensoren, einschließlich der Signalverstärkung mit PAEs.<sup>[6b,c]</sup>

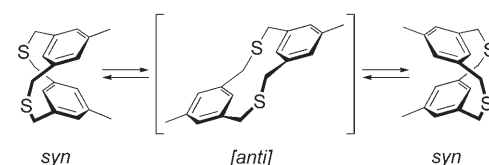
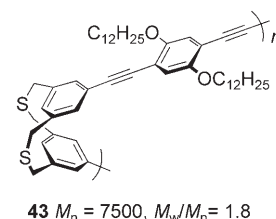
## 5. [3.3]Metaphan-Polymere

[3.3]Metacyclophane enthalten zwei aromatische Ringe, die jeweils an zwei *meta*-Positionen durch drei Atome verbrückt sind. Von besonderem Interesse sind die transannularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen sowie deren flexible Konformation.<sup>[9,24]</sup> Untersuchungen zur Struktur der [3.3]Metacyclophane in Lösung zeigen, dass die beiden aromatischen Ringe leicht eine *syn*-[*anti*]-*syn*-Isomerisierung eingehen und die Brückenstruktur zwischen Sessel- und Wannenkongformation äquilibriert.<sup>[24,25]</sup> In den Röntgenkristallstrukturen findet sich hingegen nur die *syn*-Konformation.

Im Folgenden beschreiben wir die Synthese und Charakterisierung der zickzackförmigen Dithia[3.3]metacyclophan-<sup>[26a]</sup> und Dithia[3.3]metapyridinophan-Polymere.<sup>[26b]</sup>

### 5.1. Dithia[3.3]metacyclophan-Polymer

In unseren Studien zur Cyclophanchemie haben wir das PAE **43** synthetisiert, das ein Dithia[3.3]metacyclophan in der konjugierten Polymerhauptkette enthält (Schema 6).<sup>[26a]</sup> Auch in diesem Fall führen Through-Space-Wechselwirkungen zu einer verlängerten  $\pi$ -Konjugation, und die Fluoreszenzemission von **43** liegt bei  $\lambda_{\max} = 439$  nm ( $\Phi = 0.51$  in  $CHCl_3$ -Lösung) im sichtbaren Blaubereich. Es wurde beobachtet, dass die Dithia[3.3]metacyclophane auch als Bestandteil der konjugierten Polymerhauptkette ihre Fähig-

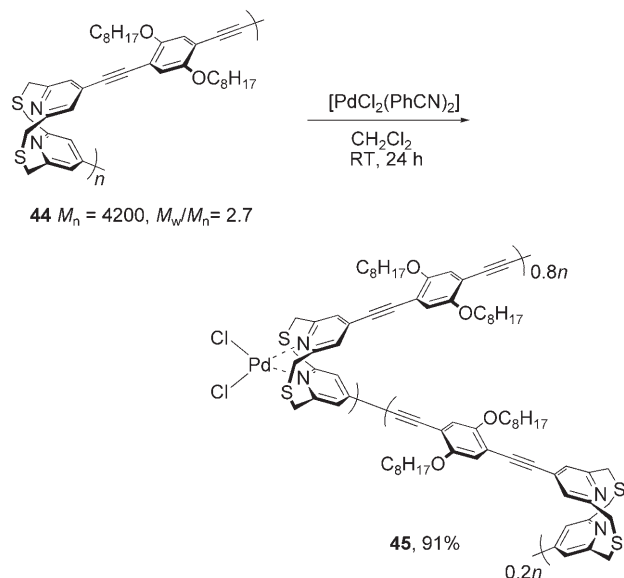


Schema 6.

keit behalten, schnelle *syn*-[*anti*]-*syn*-Konformationsänderungen in Lösung einzugehen, sogar bei  $-80^{\circ}\text{C}$  (Schema 6).

## 5.2. Dithia[3.3](2,6)pyridinophan-Polymer

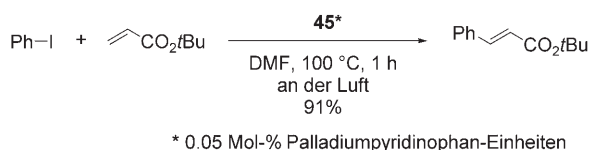
In einer Weiterentwicklung haben wir kürzlich das Dithia[3.3](2,6)pyridinophan-Polymer **44** erzeugt (Schema 7),



Schema 7.

bei dem die Phenylenringe in der [3.3]Metacyclophaneinheit von **43** durch Pyridinringe ersetzt sind.<sup>[26b]</sup> Es stellte sich heraus, dass das Polymer **44** ( $M_n = 4200$ ) in gleicher Weise wie das Polymer **43** eine schnelle *syn*-[*anti*]-*syn*-Isomerisierung eingeht.

**44** wirkt als zweizähliger Stickstoffligand und bildet mit  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  den Palladiumkomplex  $[\text{PdCl}_2(\text{44})]$  (**45**) in 91 % Ausbeute (Schema 7).<sup>[26b,27]</sup> Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **45** geht hervor, dass 80 % der Dithia[3.3](2,6)pyridinophan-Einheiten aufgrund der Komplexbildung eine bleibende *syn*-Konformation einnehmen. Weiterhin stellte sich heraus, dass **45** ein hochwirksamer Katalysator für Heck-Kupplungen an der Luft ist (Schema 8).<sup>[26b]</sup> Dieser Polymerkomplex konnte leicht durch einfaches Wiederausfällen zurückgewonnen und mehrfach wiederverwendet werden, ohne dass ein nennenswerter Verlust der katalytischen Aktivität auftrat.



Schema 8.

## 6. Schlussfolgerungen und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir die Synthesen, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten einer neuen Klasse von „durch den Raum“ konjugierten Polymeren mit Cyclophaneinheiten als Schlüsselkomponenten zusammengefasst. Trotz der bemerkenswerten Fortschritte im Bereich der konjugierten Polymere ist bislang nur wenig über diese spezielle Verbindungsklasse bekannt.  $\pi$ -Wechselwirkungen „durch den Raum“ ermöglichen einen wirksamen Ladungs- und Energietransfer, und man kann davon ausgehen, dass Polymere mit gestapelten  $\pi$ -Systemen in der Hauptkette zu hocheffizientem Ladungs-Hopping und Energietransfer in der Lage sind. In jüngster Zeit werden Synthesen von molekularen Drähten aus stäbchenförmigen  $\pi$ -konjugierten Oligomeren intensiv untersucht. Für solche Funktionseinheiten liefert die Konjugation „durch den Raum“ eine zusätzliche Komponente neben der sonst üblichen Konjugation entlang von Bindungen. Weitere Untersuchungen zum Entwurf und zur Synthese von Cyclophanpolymeren werden ohne Zweifel zu Anwendungen dieser Verbindungsklasse als optoelektronische Materialien und in molekularen Funktionseinheiten führen.

Eingegangen am 27. Februar 2006

Online veröffentlicht am 14. August 2006

Übersetzt von Katrin Harder, Birkenstein

- [1] *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [2] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- [3] a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402; b) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121; c) U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471; d) M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737; e) L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 875.
- [4] a) J. Nehring, H. Amstutz, P. A. Holmes, A. Nevin, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 1283; b) A. Moll, N. Siegfried, W. Heitz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 485; c) H. Witteler, G. Lieser, G. Wegner, M. Schulze, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 471.
- [5] a) *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers* (Hrsg.: J. Messier, F. Kajzar, P. N. Prasad, D. R. Ulrich), Kluwer, Dordrecht, **1989** (*NATO ASI Ser. Ser. E: Appl. Sci.*, Bd. 162); b) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, **1991**; c) J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 243.
- [6] a) D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537; b) Z. Juan, T. M. Swager, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 151; c) T. M. Swager in *Acetylene Chemistry* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 233–258.

- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [8] a) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605; b) *Poly(arylene ethynylene)s* (Hrsg.: C. Weder), Springer, Heidelberg, **2005** (*Adv. Polym. Sci.*, Bd. 177).
- [9] a) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley, New York, **1993**; b) J. Shultz, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 42; c) *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [10] Siehe z.B.: a) W. J. Oldham, Y. J. Miao, R. J. Laghacotte, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 419; b) G. C. Bazan, W. J. Oldham, Jr., R. J. Laghacotte, S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9188; c) S. Wang, G. C. Bazan, S. Tretiak, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1289; d) J. Zyss, I. Ledoux, S. Volkov, V. Chernyak, S. Mukamel, G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956; e) G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 30; f) G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *Synthesis* **2002**, 1245; g) G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5183; h) G. P. Bartholomew, M. Rumi, S. J. K. Pond, J. W. Perry, S. Tretiak, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11529; i) H. Y. Woo, J. W. Hong, B. Liu, A. Mikhailovsky, D. Korystov, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 820.
- [11] a) S. Mizogami, S. Yoshimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 427; b) S. Mizogami, S. Yoshimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1736.
- [12] a) L. Guyard, P. Audebert, *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 164; b) L. Guyard, P. Audebert, W. R. Dolbier, Jr., J.-X. Duan, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *537*, 189.
- [13] a) F. Salhi, B. Lee, C. Metz, L. A. Bottomley, D. M. Collard, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3195; b) F. Salhi, D. M. Collard, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 81.
- [14] Poly(arylenethynylene): a) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 587; b) Y. Morisaki, Y. Chujo, unveröffentlichte Ergebnisse; c) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Chem. Lett.* **2002**, 194; d) Y. Morisaki, N. Wada, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **2005**, *53*, 73; e) Y. Morisaki, N. Wada, Y. Chujo, *Polymer* **2005**, *46*, 5884; f) Y. Morisaki, T. Ishida, H. Tanaka, Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 5891; g) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9319; Poly(arylenvinylene): h) Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7872; i) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4099; Polyarylene: j) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 288.
- [15] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **2002**, *49*, 209.
- [16] a) Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1977**, 777; b) K. Sonogashira in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Hrsg.: E. Negishi), Wiley-VCH, New York, **2002**, S. 493–529.
- [17] Mehrere Ethinyl[2.2]paracyclophane wurden als Bausteine für kohlenstoffreiche Systeme hergestellt: L. Bondarenko, I. Dix, H. Hinrichs, H. Hopf, *Synthesis* **2004**, *16*, 2751.
- [18] a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518; b) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, New York, **1998**, S. 99–166.
- [19] a) N. Miyaara, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866; b) N. Miyaara, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [20] M. Leung, M. B. Viswanath, P.-T. Chou, S.-C. Pu, H.-C. Lin, B.-Y. Jin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3560.
- [21] Y. Morisaki, F. Fujimura, Y. Chujo, *Organometallics* **2003**, *22*, 3553.
- [22] a) W. Wang, J. Xu, Y.-H. Lai, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2765; b) W. Wang, J. Xu, Y.-H. Lai, F. Wang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3546.
- [23] a) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017; b) M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9832; c) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593; d) R. Deans, J. Kim, M. R. Machacek, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8565; e) A. Rose, C. G. Lugmair, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11298.
- [24] a) R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2352; b) M. F. Semmelhack, J. J. Harrison, D. C. Young, A. Gutiérrez, S. Raffi, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7508.
- [25] [3.3]Phane, die äquilibrierende Konformationen einnehmen können, wurden ausführlich untersucht. 2,11-Dithia[3.3]metacyclophan: Lit. [24a] und a) K. K. Laali, T. Okazaki, R. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 745; 2,11-Diaza[3.3](3,5)pyridinophan: b) T. Satou, T. Shinmyozu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 393; 9-Nitro- und 9-Amino-2,11-dithia[3.3]metacyclophan: c) T. Moriguchi, K. Sakata, A. Tsuge, *Chem. Lett.* **1999**, 167; d) T. Moriguchi, K. Sakata, A. Tsuge, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 934; [3.3]Metacyclophan-2,11-dione: e) T. Yamato, K. Tsuchihashi, N. Nakamura, M. Hirahara, K. Tanaka, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 510; f) H. Isaji, M. Yasutake, H. Takemura, K. Sako, H. Tatemitsu, T. Inazu, T. Shinmyozu, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2487; 2,11-Dithia[3.3](2,6)pyridinophan und 1,3,10,12-tetrathia[3.3](2,6)pyridinophan: g) G. R. Newkome, S. Pappalardo, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5152.
- [26] a) Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Polym. J.* **2003**, *35*, 501; b) Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1029.
- [27] T. Moriguchi, S. Kitamura, K. Sakata, A. Tsuge, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2315.