

- [13] 8: Fp = 104–105 °C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.67 (4 H, t, J = 2.0 Hz), 2.76 (4 H, br. s), 1.67 (2 H, dt, J = 6.6, 1.5 Hz), 1.65 (2 H, d, J = 6.6 Hz), 1.17 (4 H, d, J = 1.5 Hz), 0.41 (2 H, t, J = 1.5 Hz); Hochauflösung des Massenspektrums für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$: ber. 210.1408, gef. 210.1407.
- [14] I. J. Landheer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 1975, 349, zit. Lit.
- [15] 9: $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.35 (d, 2 H, J = 1.3 Hz), 6.43 (t, 1 H, J = 1.8 Hz), 2.57 (t, 1 H, J = 1.3 Hz), 0.79 (d, 2 H, J = 1.8 Hz); in 57% Ausbeute als Diels-Alder-Addukt von Cyclopentadien isoliert.
- [16] Derivate von 9: A. Padwa, M. J. Pulwer, R. J. Rosenthal, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 856.

Polypyrrolketten in Zeolithkanälen **

Von Thomas Bein* und Patricia Enzel

Grundlegende Untersuchungen der Elektronenstruktur und des Leitungsmechanismus von leitfähigen Polymeren^[1–3] würden erheblich erleichtert, wenn die niedrigdimensionalen Verbindungen als entkoppelte, strukturell wohldefinierte Einheiten vorlägen. Der Aufbau molekular isolierter, leitender oder halbleitender^[4–6] Strukturen (mit modifizierten elektronischen Eigenschaften) könnte möglicherweise die Größe elektronischer Schaltungen auf molekulare Dimensionen reduzieren^[7, 8].

Wir berichten hier über die erste Synthese von Polypyrrrol als potentiellem „molekularem Draht“ innerhalb der Kristallkanalsysteme von Zeolith-Y- und Mordenit(M)-Molekularsieben (Abb. 1)^[9]. Zeolith Y ist aus Sodalithkäfigen

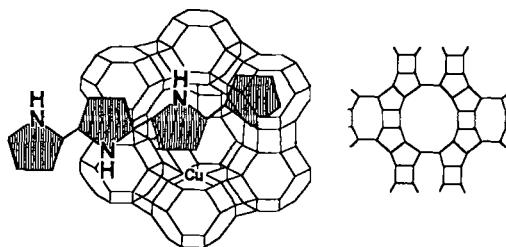
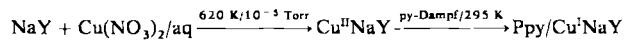


Abb. 1. Strukturen von Zeolith Y mit Polypyrrolkette (links) und Mordenit (rechts), entlang der (001)-Achse betrachtet.

(0.3 nm-Fenster), die durch doppelte Si/Al-Sechsringe miteinander verbunden sind, und aus „Superkäfigen“ mit 0.8 nm-Fenstern aufgebaut, die zusammen ein dreidimensionales, offenes Gerüst mit der typischen Elementarzellenzusammensetzung $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ bilden. Mordenit mit der Elementarzellenzusammensetzung $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}$ weist pseudo-eindimensionale Zwölfringkanäle auf. Die Polypyrrrol(Ppy)/Zeolith-Hybridmaterialien unterscheiden sich grundlegend von bisherigen Systemen in Wirtstrukturen größerer Abmessungen^[10, 11], da die Zeolithwirte einzelne Molekülketten in ihren Kanalsystemen molekularer Abmessungen isolieren können^[12].

Wenn Pyrrol (py) in großporige Zeolithe, die Fe^{III} - oder Cu^{II} -Ionen^[13] enthalten, hineindiffundiert, ändert sich die Farbe der resultierenden Addukte (z. B. $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$ 1 oder $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}(\text{py})_{0.75}$ 2) langsam von gelblich oder blaß-

grün nach verschiedenen Türkisschattierungen oder schwarz (1); Na- oder Fe^{II} -Formen reagieren nicht. Die Polymerisation verläuft in den Zeolithwirten um ein bis zwei Größenordnungen langsamer als in homogener Lösung, was auf eine begrenzte Diffusion des Pyrrols im Kanalsystem deutet.



Die IR-Banden des im Zeolith enthaltenen Polypyrrols ähneln den charakteristischen Banden für freies Polypyrrrol^[14], jedoch lassen sich je nach Wirtsystem und Herstellungsbedingungen unterschiedliche Verschiebungen beobachten. So liegen charakteristische Schwingungsmoden für 1 bei 1573 (1540), 1460 (1450–1470) und 1312 (1280–1300) cm^{-1} ; die Werte für freies Polypyrrrol sind in Klammern angegeben (B bzw. D in Abb. 2)^[15]. Während der

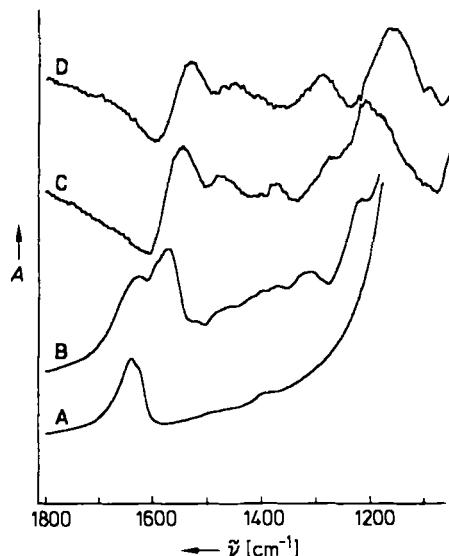


Abb. 2. FT-IR-Spektren (KBr-Preßlinge) von Zeolith NaY (A), $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$ 1 (B), aus 1 extrahiertem Polypyrrrol (C) und freiem Polypyrrrol (D). A = Absorption.

Polymerisation sollten Protonen frei werden, jedoch finden sich in den FT-IR-Spektren keine klaren Hinweise auf Hydroxygruppen, wahrscheinlich wegen starker Elektronenabsorption^[16]. Das Resonanz-Raman-Spektrum von 1^[17] zeigt schwache, aber aufgelöste Banden bei 1598 und 1418 cm^{-1} , die denen von Polypyrrolfilmen ähneln^[18].

Elektronenmikroskopisch konnte keinerlei Polymerablagerung auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle nachgewiesen werden. Da die Polymerisation von einer Redoxreaktion mit den im Zeolith enthaltenen Cu^{II} - oder Fe^{III} -Ionen abhängt, muß sich der größte Teil des Polymers in den Zeolithkanälen bilden. Wie aufgrund der Molekularsieb-Eigenschaften der Zeolithe zu erwarten, ergab die Umsetzung von Zeolith $\text{Cu}_8\text{Na}_{80}\text{A}$ (Elementarzellenzusammensetzung von Zeolith A: $(\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})_8$; Poren Durchmesser 0.41 nm, kleiner als Pyrrol) mit Pyrrol kein Polymer (vgl. A in Abb. 3). Die Aufnahme des Monomers in Zeolith Y und Mordenit ist um ungefähr zwei Größenordnungen größer, als im Falle einer monomolekularen Bedeckung der Zeolithkristalloberfläche zu erwarten wäre^[19]. Aus dem optimalen Verhältnis von Oxidans zu Pyrrol von 2.4^[14c] und dem Gehalt des Zeoliths an Oxidans folgt, daß in Zeolith Y ca. sechs Moleküle Pyrrol pro Elementarzelle und in Zeolith

[*] Prof. Dr. T. Bein, P. Enzel

Department of Chemistry, University of New Mexico
Albuquerque, NM 87131 (USA)

[**] Wir danken F. Beuneu und L. Zuppiroli (Ecole Polytechnique, Paris) für die ESR-Untersuchungen sowie B. Crawford (UNM) für die Raman-Messungen.

M ca. ein Molekül Pyrrol pro Elementarzelle polymerisiert werden können. Dies macht ca. 13% des Pyrrolgehalts in Y und ca. 100% in M aus und entspricht annähernd der Menge an Polymer, die nach Auflösung von 1 in HF (4 Pyrroleinheiten/Elementarzelle) erhalten wird^[20]. Der Monomerüberschuss in den Zeolithen lag unterhalb der Nachweisgrenze der FT-IR-Messungen.

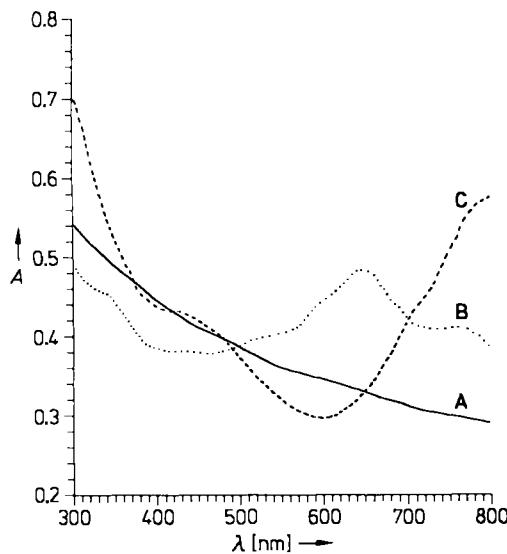


Abb. 3. UV/VIS-Spektren der Proben $\text{Cu}_8\text{Na}_{40}\text{A}(\text{py})_{0.3}$ 3 (A), $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}(\text{py})_{0.75}$ 2 (B) und $\text{Cu}_{1.5}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$ 1 (C) (Dispersionsen in Glycerin). A = Absorption.

Das UV/VIS-Spektrum von 1 zeigt Absorptionsen bei 400–500 nm (ca. 2.7 eV) und unterhalb 650 nm (ca. 1.9 eV; C in Abb. 3). Das von Mordenit abgeleitete $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}(\text{py})_{0.75}$ 2 absorbiert auch bei 650 und 330 nm (1.9 und 3.8 eV; B in Abb. 3). Die Absorptionsmaxima von elektrochemisch gebildetem, hochdotiertem Polypyrrol bei ungefähr 2.3 und 0.7 eV wurden Bipolaron-Zuständen zugeordnet; die energetisch höherliegende Bande verschob sich zu niedrigeren Werten bei niedrigeren Oxidationsgraden^[21]. Die UV/VIS-Spektren spiegeln wahrscheinlich einen höheren Oxidationsgrad des Polypyrrols in Zeolith Y als in Mordenit wider. ESR-Spektren dieser Proben bestätigen den für eine Bipolaron-Bildung erwarteten low-spin-Zustand^[22], und große Linienbreiten^[23] (ca. 10 G) weisen auf starke dipolare Wechselwirkungen mit dem Wirt hin. Vorläufige Leitfähigkeitsmessungen^[24] an Polypyrrol/Zeolith-Proben zeigen drastische Unterschiede im Vergleich zu freiem Polypyrrol. Gepreßte Zeolithproben, die mit einem dünnen Polymerfilm überzogen wurden, zeigen immer noch Leitfähigkeiten von ungefähr $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ vs. $1-10 \text{ S cm}^{-1}$ für freies Ppy. Dagegen läßt sich für Zeolithe mit eingeschlossenen Polymerketten keine Leitfähigkeit nachweisen (Nachweisgrenze $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). Das Agglomerat, das man beim Lösen von 1 in HF erhält, hat ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie freies Ppy (vgl. C in Abb. 2) und eine Leitfähigkeit in der Größenordnung von $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die heteroaromatischen Polymerketten im Inneren des Zeoliths voneinander und/oder von der Kristalloberfläche entkoppelt sind und daß sie wahrscheinlich drastisch veränderte Transporteigenschaften haben. Noch ist unbekannt, ob sich einige Ketten in Zeolith Y in den geräumigen „Superkäfigen“ (Durchmesser 1.3 nm) kreuzen; in den eindimensionalen Kanälen des Mordenits wird auf jeden Fall

eine Ausrichtung entlang der (001)-Achsen erzwungen. Derzeit werden NMR-Studien zur Bestimmung der Polymerkettenlänge durchgeführt.

Weitere Untersuchungen an Polypyrrol und anderen leitfähigen Polymeren im Inneren von Zeolithen beschäftigen sich mit den Auswirkungen unterschiedlicher Porengrößen und Topologien des Wirtes auf die Polymerkettenlänge und mit den Transporteigenschaften der resultierenden niedrigdimensionalen Systeme.

Eingegangen am 14. Juli 1989 [Z 3443]

- [1] M. Aldissi (Hrsg.): *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met.* (ICSM 1988); *Synth. Met.* 28 (1989) Nr. 1–3; *ibid.* 29 (1989) Nr. 1.
- [2] T. A. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*, Marcel Dekker, New York 1986.
- [3] L. Alcacer (Hrsg.): *Conducting Polymers. Special Applications*, Reidel, Dordrecht 1987.
- [4] J. B. Parisi, J. E. MacDougall, N. Herron, R. D. Farlee, A. W. Sleight, Y. Wang, T. Bein, K. Moller, L. M. Moroney, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 221.
- [5] N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 530.
- [6] K. Moller, M. M. Eddy, G. D. Stucky, N. Herron, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2564.
- [7] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, B. N. Beratan, *Science (Washington DC)* 241 (1988) 817.
- [8] F. L. Carter (Hrsg.): *Molecular Electronic Devices I, II*, Marcel Dekker, New York 1982 bzw. 1987.
- [9] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, R. E. Krieger Publishing Co., Malabar, FL, 1984.
- [10] a) Monomolekulare Polypyrrolfilme wurden zwischen Schichten von FeOCl und V_2O_5 eingelagert; b) M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3797; c) M. G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *ibid.* 111 (1989) 4139.
- [11] Polypyrrolfibrillen mit Durchmessern zwischen ca. 0.03 und 1 μm bei 10 μm Länge wurden in „Nuclepore“-Membranen synthetisiert: a) R. M. Penner, C. R. Martin, *J. Electrachem. Soc.* 133 (1986) 2206; b) Z. Cai, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4138.
- [12] Über die in-situ-Polymerisation von Pyrrol in Kanälen von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ mit 0.68 nm Durchmesser wurde kürzlich berichtet: P. Brandt, R. D. Fischer, E. Sanchez Martinez, R. Diaz Calleja, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1265.
- [13] Cu^{II} -Formen von Zeolith Y (LZ-Y52; Alfa), Mordenit (M; LZ-M5; Union Carbide) und Zeolith A (Alfa 5A) wurden durch Ionenaustausch mit 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und Dehydratisierung bei 620 K/10⁻⁵ Torr erhalten; es entstanden $\text{Cu}_{1.5}\text{Na}_{26}\text{Y}$, $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}$ und $\text{Cu}_8\text{Na}_{40}\text{A}$ (15, 2.5 bzw. 8 Cu-Atome pro Elementarzelle). Die trockenen Zeolithe wurden mit Pyrroldampf (1 Torr) 1 h bei 295 K äquilibriert und 1 h im Vakuum behandelt. Gehalte wurden gravimetrisch bestimmt. Die Polymerisation von Pyrrol konnte auch bei Fe^{III} -haltigen Zeolithen oder bei der Einführung des Monomers aus Lösungsmitteln wie Wasser, Toluol oder Hexan beobachtet werden.
- [14] a) Durch chemische Oxidation von Pyrrol mit FeCl_3 in Wasser hergestellt; b) R. E. Myers, *J. Electron. Mater.* 15 (1986) 61–69; c) S. P. Armes, *Synth. Met.* 20 (1987) 365–371; d) S. Rapi, V. Bocchi, G. P. Gardini, *ibid.* 24 (1988) 217–221.
- [15] a) K. G. Neoh, T. C. Tan, E. T. Kang, *Polymer* 29 (1988) 553; b) M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant, Z. Kucharski, J. Suwalski, P. Bernier, *Synth. Met.* 18 (1987) 43.
- [16] Ähnliche Beobachtungen wurden beim System Polypyrrol/ FeOCl gemacht: M. G. Kanatzidis, persönliche Mitteilung; vgl. [10].
- [17] Durch Anregung mit einem Ar-Ionen-Laser bei 457.9 nm/5 mW erhalten.
- [18] C. H. Olk, C. P. Beetz, Jr., J. Heremans, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 984.
- [19] Die geschätzte Oberflächenkapazität für 1 μm-Kristalle beträgt 0.2 (Y) und 0.05 (M) Pyrrol/Elementarzelle unter Annahme eines Pyrroldurchmessers von 0.6 nm.
- [20] Pyrolyse-Massenspektren (bis zu 560 K) aller Proben zeigten lediglich Desorption einer geringen Menge von überschüssigem Monomer, hingen keine Anzeichen für kurzkettige, oligomere Produkte.
- [21] J. H. Kaufman, N. Colaneri, J. C. Scott, K. K. Kanazawa, G. B. Street, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 171.
- [22] Durchschnittlich wurden ca. 0.001 Spins vom Curie-Typ pro adsorbiertem Monomer beobachtet.
- [23] J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi, G. B. Street, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 2140.
- [24] a) Bei 295 K mit gepreßten Scheiben des freien Polymers und des Zeolithpulvers unter Anwendung der Vierpunkt-Technik; b) F. M. Smits, *Bell Syst. Tech. J.* 37 (1958) 711.