

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

meta-Phenyleneinheiten als Konjugationsbarrieren in Phenylvinylketten

Von Heike Gregorius, Martin Baumgarten, Ronald Reuter, Nikolai Tyutyulkov und Klaus Müllen*

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Einbau von *meta*-Phenyleneinheiten hat tiefgreifende Konsequenzen für die Eigenschaften konjugierter Oligomere und Polymere. Neben der vielfach beobachteten Erhöhung der Löslichkeit^[1] ist die Entstehung von „Nicht-Kekulé“-Strukturen zu nennen, welche in potentiellen Hochspinsystemen wie **1** die Spinpaarung verhindert^[2]. In Verbindungen mit Singulettzuständen erwartet man für *meta*-Systeme wie **2** und **3** auf den ersten Blick ebenso wie für die „*para*“-Analo-

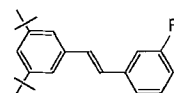
ga (z.B. **4**) eine ausgedehnte π -Konjugation. Wir können für die neutralen und ionischen (dotierten) Derivate von **2** und **3** aber nun zeigen, daß die *meta*-Phenyleneinheit konjugative Wechselwirkung unterbricht und Ladungslokalisation induziert. Als Folge davon erscheinen in den Absorptionsspektren der geladenen Spezies „Intervalence“-Banden bei extrem hohen Wellenlängen im Nah-IR-Bereich.

Das *meta*-Distyrylbenzol **3a** (= **2b**) sowie die homologen Oligo(*meta*-phenylvinylene) **3b**–**3d** wurden jeweils durch Wittig-Olefinierung hergestellt, wobei sich zur Steigerung der Löslichkeit ebenso wie bei den *para*-Analoga **4** die Verwendung von 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-Endgruppen bewährte^[3]. Aus **5**^[4] und 3-Methylbenzaldehyd erhält man in einer Wittig-Reaktion das um eine Styreinheit längere 3,5-Di-*tert*-butyl-3'-methylstilben, welches nach Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid sowohl das Phosphoniumsalz **6** als auch in einer Sommelet-Reaktion den entsprechenden Aldehyd **8** liefert. Oligomere mit geradzahligem *n*, **3b** und **3d**, entstehen bei der Umsetzung von Stilben-3,3'-bis(methyltriphenylphosphoniumbromid)^[5] mit den Aldehyden **7**^[6] bzw. **8**, Oligomere mit ungeradzahligem *n*, **3a** und **3c**, aus Isoterephthalaldehyd und den Phosphoniumsalzen **5** bzw. **6**. Anschließend Isomerisierung mit Iod liefert jeweils die entsprechenden all-*trans*-Verbindungen **3a**–**d**^[7].



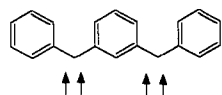
5: R=CH₂P⁺Ph₃ Br⁻

7: R=CHO

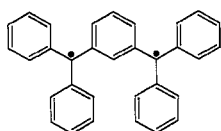


6: R=CH₂P⁺Ph₃ Br⁻

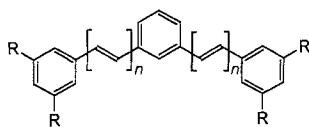
8: R=CHO



1a

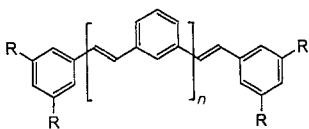


1b



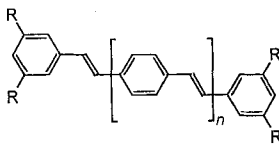
2

a: R=H
b: R=*tert*-Butyl, *n*=1



3

R=*tert*-Butyl
a: *n*=1
b: *n*=2
c: *n*=3
d: *n*=4



4

R=*tert*-Butyl
a: *n*=1
b: *n*=2
c: *n*=3
d: *n*=4
e: *n*=5

Die neuen Kohlenwasserstoffe wurden elektrochemisch und chemisch (mit Alkalimetallen) reduziert. Charakterisiert wurden die Elektronentransferprodukte durch Cyclovoltammetrie, Elektronenabsorptionsspektroskopie (Tabelle 1, Abb. 1) sowie ESR- und NMR-Spektroskopie.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] der neutralen und geladenen Oligo(*meta*-phenylvinylene).

Verbindung	λ_{max} (neutral) (CHCl ₃ , <i>T</i> = 300 K)		λ_{max} (Monoanion) (THF/K ⁺ , <i>T</i> = 300 K)		
Stilben	309		496	699	
3a	240	306	476	636	1810
3b	239	306	493	653	1864
3c	240	312	487	667	1984
3d	242	312	484	685	1983

Das *meta*-Distyrylbenzol **3a** ist deutlich redoxaktiver als das *para*-Distyrylbenzol **4a**: Während letzteres mit Alkalimetallen nur bis zum Dianion reduziert werden kann^[8], geht ersteres in ein Tetraanion über. Dieses kann durch Abfangen mit Dimethylsulfat chemisch nachgewiesen werden^[9]; im gut aufgelösten ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der olefinischen Protonen bei sehr hohem Feld (δ = 2.5–3.5).

Der cyclovoltammetrischen Charakterisierung zufolge ist das Erstreduktionspotential von **3a**–**3d** nahezu unabhängig

[*] Prof. Dr. K. Müllen, H. Gregorius, Dr. M. Baumgarten, R. Reuter
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz
Prof. Dr. N. Tyutyulkov
Akademie der Wissenschaften, Sofia (Bulgarien)

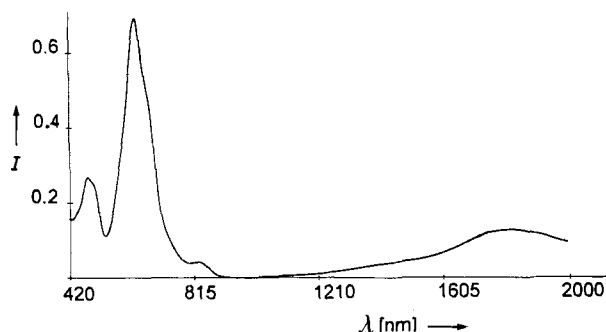


Abb. 1. Absorptionsspektrum von $3a^{\bullet-}$ (THF/ K^+ , $T = 300\text{ K}$). I = Intensität in beliebigen Einheiten.

von der Zahl der Repetitionseinheiten (**3a**: -2.41 ; **3b**: -2.29 ; **3c**: -2.29 ; **3d**: -2.34 V). Diese Werte sind ähnlich dem von Stilben, dessen Erstreduktionspotential bei -2.45 V liegt (zum Vergleich **4**^[13])^[10].

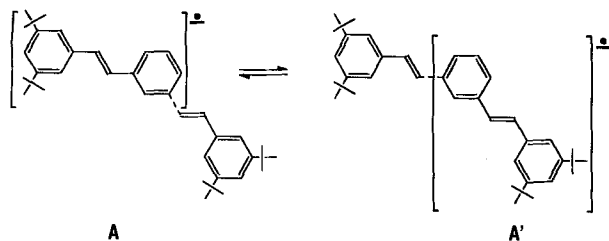
Als noch drastischer erweisen sich die Unterschiede von *meta*- und *para*-Systemen bei der absorptionsspektroskopischen Charakterisierung der Reduktionsprodukte:

Während das Radikalanion $4a^{\bullet-}/K^+$ eine längstwellige Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 1085\text{ nm}$ zeigt, absorbiert $3a^{\bullet-}/K^+$ bei $\lambda_{\text{max}} = 1810\text{ nm}$ (!), und während in der homologen Reihe der Radikalanionen der *para*-Reihe **4** eine zunehmend bathochrome Verschiebung mit Verlängerung der Kette zu beobachten ist^[11], sind die Bandenlagen in der *meta*-Reihe **3** weitgehend von der Kettenlänge unabhängig^[12]. Sieht man von den längstwelligen Banden ab, so stimmen die Spektren der Monoanionen der *meta*-Spezies jeweils mit dem Spektrum des Stilbenmonoanions ($\lambda_{\text{max}} = 496, 699\text{ nm}$) überein.

Diese Befunde sind zwanglos so zu erklären, daß es in den *meta*-Phenylenvinylenen zur Lokalisation der Ladung in einer Stilbeneinheit kommt. Das Ion $3a^{\bullet-}$ läßt sich durch Struktur **A** beschreiben, die eine geladene und eine ungeladene Einheit enthält. Die längstwellige Absorption von $3a^{\bullet-}$ bei 1810 nm ist somit als Intervallence- oder Charge-Transfer-Bande zu bezeichnen. Sowohl die starke Verbreiterung dieser Bande als auch die bathochrome Verschiebung um 140 nm bei Temperaturerniedrigung (200 K) stehen damit im Einklang.

Berechnet man das Absorptionsspektrum der paramagnetischen Spezies $3a^{\bullet-}$ mit einem Open-shell-PPP-SCF/CI-Verfahren^[13], so gelingt es nicht, die extrem langwellige Bande zusammen mit den zwei charakteristischen VIS-Übergängen bei ca. 500 und 700 nm zu reproduzieren. Legt man aber eine lokalisierte Struktur **A** (Schema 1) zugrunde und berücksichtigt eine Entkopplung (z.B. signifikante Verdrillung um die formale Einfachbindung) des ungeladenen Styrylrests, so ergibt die Berechnung eine Bande bei $\lambda = 1740\text{ nm}$ als Charge-Transfer-Übergang zwischen der geladenen Stilbenuntereinheit und dem ungeladenen Styrylrest.

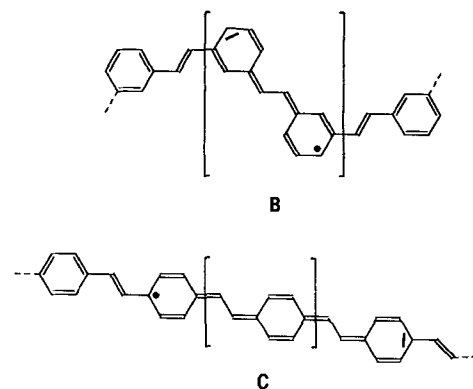
Die Art der Ladungs- und Spindichte Verteilung in $3^{\bullet-}$ kann auch ESR/ENDOR-spektroskopisch ermittelt werden.



Schema 1. Ladungslokalisierung in $3a^{\bullet-}$.

Für die Oligomere $3b^{\bullet-}$, $3c^{\bullet-}$ und $3d^{\bullet-}$ werden identische ESR/ENDOR-Spektren mit nur jeweils drei Hyperfeinkopplungen [0.540 (2 H) , 0.267 (4 H) , 0.137 mT (4 H)] gemessen. Die Hyperfeinkopplungskonstanten und ihre Multiplizität lassen keinen Zweifel daran, daß die Spindichte in einer zentralen Stilbeneinheit lokalisiert ist. Nur für das *meta*-Distyrylbenzol-Radikalanion $3a^{\bullet-}$ (K^+ , 2-Methyltetrahydrofuran, -78°C) wird eine Elektronendelokalisation nachgewiesen. Der Widerspruch zwischen den ESR- und VIS/Nah-IR-spektroskopischen Resultaten für $3a^{\bullet-}$ löst sich auf, wenn man die unterschiedlichen Zeitskalen beider Experimente berücksichtigt (10^{-7} s^{-1} bzw. 10^{-11} s^{-1})^[14]. Der ESR-Befund beruht also auf einer raschen Ladungsfluktuation zwischen **A** und **A'** (Schema 1).

Die Charakterisierung der neutralen und anionischen *meta*-Phenylenvinylene **3** steht im Einklang mit einer topologisch bedingten Konjugationsbarriere: Es können keine Resonanzstrukturen über die ganze Kette, sondern lediglich über jeweils eine Stilbeneinheit formuliert werden. Diese Resonanzform entspricht einem Polaron in einer Poly(*meta*-phenylenvinylene)-Kette (**B** in Schema 2). Im Gegensatz dazu kann die Polaronstruktur in Poly(*para*-phenylenvinylene)-Ketten mit unterschiedlich vielen chinoiden Benzolringen formuliert werden (**C**).



Schema 2. Polaronstrukturen von Poly(*meta*- und *para*-phenylenvinylene).

Die hier dokumentierte Sonderstellung von konjugierten Systemen mit *meta*-Phenyleneinheiten läßt weitere Konsequenzen erwarten: So dient die Art der Ladungsverteilung in dotierten Polymeren vielfach als Kriterium zur Beschreibung von geladenen Defekten wie Polaronen und Bipolaronen^[15], die als Ladungsträger beim Zustandekommen elektrischer Leitfähigkeit angesehen werden; weiterhin wurde postuliert, daß bei der Dotierung von *meta*-Phenylensystemen wie **2** Ferromagnetismus auftreten sollte, wenn die beiden Seitenketten eine ausreichende Länge für die Bildung von Polaronen aufweisen^[16]. Über das Verhalten höhermolekularer Verbindungen aus den Reihen **2** und **3** werden wir deshalb in Kürze berichten.

Eingegangen am 17. Juni 1992 [Z 5410]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 144084-15-1; $3a^{\bullet-}$, 144176-81-8; $3a^{4-}$, 144084-19-5; **3b**, 144084-16-2; $3b^{\bullet-}$, 144176-82-9; **3c**, 144084-17-3; $3c^{\bullet-}$, 144176-83-0; **3d**, 144177-76-4; $3d^{\bullet-}$, 144084-18-4; (Stilben) $^{\bullet-}$, 96295-17-9.

[1] S. Claesson, R. Gehm, W. Kern, *Makromol. Chem.* **1951**, 7, 46.

[2] H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179; A. Rajca, S. Utamapanya, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9235, 9241.

[3] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 701.

[4] J. M. A. Baas, H. van Berkum, M. A. Hoefnagel, B. M. Webster, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* **1969**, 88, 1110; G. W. Herne, T. W. Evans, V. W. Buls.

- C. G. Schwarzer, *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 2311; L. A. Paquette, W. D. Klobucar, R. A. Snow, *Synth. Commun.* **1976**, *6*, 575.
- [5] H.-H. Hörhold, A. Müller, R. Ozegowski, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 877.
- [6] M. S. Newman, L. F. Fee, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4468.
- [7] Ausgewählte spektroskopische Daten von **3b**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.75$ (s, 2H, H10), 7.54–7.34 (m, 12H, arom. H), 7.28, 7.16 (2d, 4H, $J = 16$ Hz, äußere olefin. H), 7.24 (s, 4H, innere olefin. H), 1.45 (s, 36H, *tert*-Butyl); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 151.6$ (C3, C5), 138.6, 138.2, 137.0 (C1, C9, C11), 137.0, 129.5, 129.4, 128.3 (C7, C8, C13, C15), 126.3, 126.1, 125.2 (C10, C12, C14), 122.7 (C4), 121.4 (C2, C6), 35.4, 32.0 (*tert*-Butyl); MS (EI, 70 eV): m/z 608 (M^+ , 90%), 57 (*tert*-Butyl, 100).
- [8] R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634.
- [9] Abfangreaktion von **3a** $^{4-}$ mit Dimethylsulfat (vierfache Methylierung): MS (EI, 70 eV): m/z 566 (M^+ , 8%), 57 (*tert*-Butyl, 70).
- [10] Die Meßapparatur wurde bereits ausführlich beschrieben: A. Bohnen, H. J. Räder, K. Müllen, *Synth. Met.* **1992**, *47*, 37. Alle Messungen wurden in THF bei -10°C mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitelektrolyt ($c = 10^{-2}$ M) durchgeführt, die Konzentration an elektroaktiver Substanz war 10^{-4} M. Als Arbeitselektrode wurde eine Goldscheibe von 1 mm Durchmesser, als Gegenelektrode ein konzentrisch darum gewickelter Platindraht verwendet. Ein Silberdraht diente als Quasireferenz, und die Kalibrierung wurde mit Ferrocen/Ferrocenium ($E_{1/2} = +0.310$ V gegen die Standardkalomelektrode) durchgeführt.
- [11] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 492.
- [12] Die optischen Absorptionen der Neutralverbindungen zeigen ebenfalls im Gegensatz zu den *para*-Analoga **4** keine Verschiebung der Wellenlänge λ_{max} mit zunehmender Kettenlänge ($\lambda_{\text{max}} \approx 309$ nm; siehe Tabelle 1). Die Berechnung der Absorptionsspektren nach einem Closed-shell-PPP-SCF/CI-Verfahren ergibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn alternierende Bindungslängen für die Doppel- und Einfachbindungen und eine leichte Verdrillung (30°) um die formalen Einfachbindungen zugrunde gelegt werden ($\lambda_{\text{max}}(\text{ber.}) = 306$ nm).
- [13] H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **1955**, *68*, 591.
- [14] Mit der Ladungsfluktuation ist auch eine Gegenionenwanderung verbunden, die bei Vorliegen von Kontaktionenpaaren am stärksten verlangsamte sein sollte. Obwohl die gewählten experimentellen Bedingungen (siehe zuvor) die Bildung von Kontaktionenpaaren begünstigen, gelingt es bei -78°C nicht, die Umwandlung zwischen A und A' einzufrieren.
- [15] R. Chance, D. S. Boudreaux, J.-L. Brédas, R. Silbey in *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2 (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, **1986**, S. 825.
- [16] H. Fukutome, A. Takahashi, M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 34.

Eine homologe Reihe stabiler Polyene: Synthese, Kristallstruktur und Redoxverhalten**

Von Alfred Kiehl, Anke Eberhardt, Martin Adam,
Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

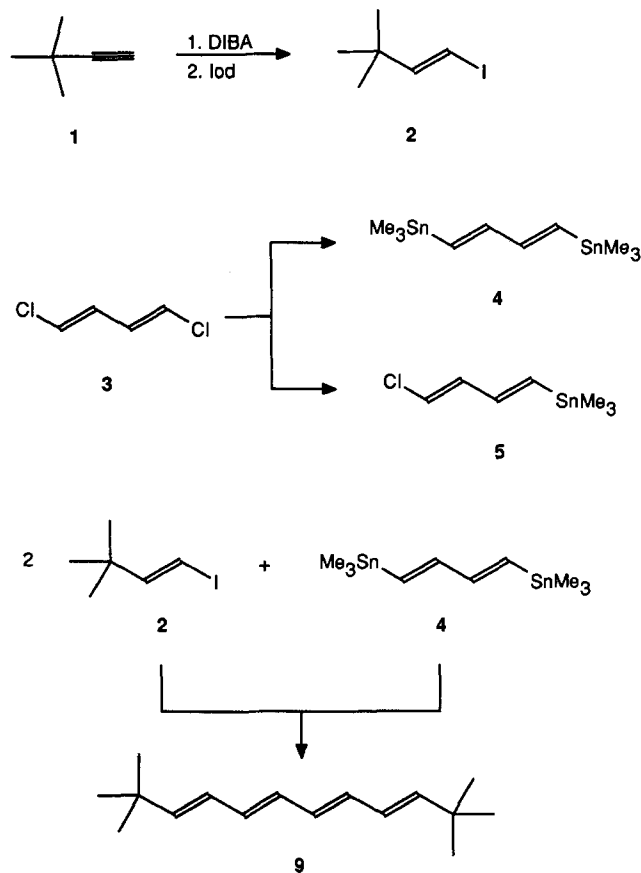
Professor Klaus Hafner zum 65. Geburtstag gewidmet

Lineare Polyene dienen einerseits in der MO-Theorie als Paradebeispiel zur Beschreibung des „Elektrons im eindimensionalen Kasten“^[1] und andererseits als defektfreie Modellverbindungen für elektrisch leitfähige Materialien wie Polyacetylen^[2]. Wir beschreiben einen einfachen Zugang zu einer homologen Reihe monodisperser Polyene, der auf der von Stille entwickelten palladiumkatalysierten Kupplung von Organozinnverbindungen mit Elektrophilen^[3] beruht. Es gelang uns zudem, cyclovoltammetrisch das Elektronentransferverhalten der Polyene zu verfolgen und kristallographisch für das Dodecahexaen all-(*E*)-**10** eine ungewöhnliche Schichtstruktur nachzuweisen.

Von Schrock und Knoll^[4] wurde kürzlich eine Synthese von Polyenen beschrieben, die auf der metathetischen Ringöffnung von Cyclobutenderivaten beruht und polydisperse

Gemische liefert; die Gewinnung definierter homologer Verbindungen muß durch chromatographische Trennung erfolgen. Wir haben einen „Bausatz“ von Olefinvorläufern hergestellt, der es ermöglicht, stabile und lösliche Polyene definierter Kettenlänge in guten Ausbeuten zu erhalten. Ein weiterer Vorteil unseres Verfahrens ist die wesentlich kleinere Katalysatormenge (2–5%), die die Gewinnung hochreiner Proben erleichtert^[5]. Die *tert*-Butyl-Endgruppen in den Titelverbindungen gewährleisten die sterische Abschirmung der Kettenenden und vermitteln gute Löslichkeit. Die Hauptkette der Polyene sollte im Gegensatz zu Carotinoiden unsubstituiert bleiben, um eine Verdrillung des π -Elektronensystems zu verhindern^[6].

Über die Hydroaluminierung von *tert*-Butylacetylen mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBA) und anschließende Iodspaltung gewinnt man das Iodid **2** als reines (*E*)-Isomer in 67% Ausbeute^[7]. Das Butadien **4** kann aus (*E,E*)-Dichlorbutadien **3**^[8] und zwei Äquivalenten Trimethylstannyl-lithium^[9] hergestellt werden. Man erhält so ein destillierbares Gemisch aus 65% (*E,E*)-, 31% (*E,Z*)- und 4% (*Z,Z*)-Isomer^[10].



Für die Kupplung des Vinyljodids **2** mit der bifunktionellen Sn-Verbindung **4** erwiesen sich $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/\text{DMF}$ und $[\text{Pd}(\text{tfp})_2]/\text{DMF}$ (tfp = Trifurylphosphan, DMF = Dimethylformamid) als Katalysatorsysteme der Wahl^[11]. Sie ermöglichen bei Reaktionszeiten von ca. 1 h die Gewinnung des Tetraens **9** in g-Mengen und befriedigenden Ausbeuten (42%). Man findet bei der Kupplung zu **9** auch etwa 20% an **10** und geringe Anteile an noch höheren, geradzahigen Oligomeren. Dieser Befund erklärt sich durch einen Austausch von Iod und Trimethylzinn als Katalysator, was beispielsweise zur Bildung von **8** führt.

Alle Kupplungsreaktionen verlaufen unter völliger Erhaltung der Olefinconfigurationen, d. h. die Isomerenverteilung

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. A. Kiehl, A. Eberhardt, Dipl.-Chem. M. Adam, Dr. habil. V. Enkelmann, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken der BASF AG für Cyclooctatetraen.