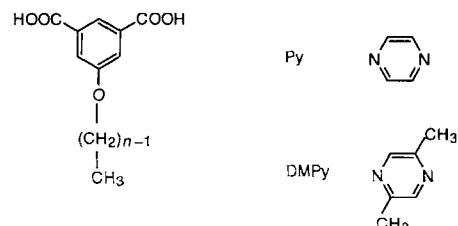


**Selbstorganisation eines Zweikomponentensystems über Wasserstoffbrückenbindung in zwei und drei Dimensionen:  
Vergleich von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen und Röntgenstrukturanalysen\*\***

Katrin Eichhorst-Gerner, Andreas Stabel,  
Georg Moessner, Dries Declercq, Suresh Valiyaveettil,  
Volker Enkelmann, Klaus Müllen\* und  
Jürgen P. Rabe\*

Frau Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Selbstorganisation von Molekülen zu definierten supramolekularen Strukturen unter dem Einfluß „schwacher“ Wechselwirkungs Kräfte (H-Brückenbindung, elektrostatische und Hydrophob-hydrophob-Wechselwirkungen) ist sowohl im Festkörper<sup>[1]</sup> als auch in Lösung<sup>[2]</sup> detailliert untersucht worden. Das Studium supramolekularer Phänomene in Monoschichten auf Graphit mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) beschränkte sich bisher auf wasserstoffbrückengebundene Netzwerke von Einkomponentensystemen aus niedermolekularen<sup>[3]</sup> oder polymeren<sup>[4]</sup> Bausteinen. RTM-Aufnahmen stöchiometrischer Assoziate aus *zwei oder mehr* Komponenten konnten in molekularer Auflösung noch nicht erhalten werden. Die Überstrukturen von 5-Alkoxyisophthalsäuren der allgemeinen Formel  $C_nIsA$  (Schema 1) in kristalliner und flüssigkristalliner Phase haben



$C_nIsA, n = 12, 16$

Schema 1. Links: Allgemeine Formel der im Text diskutierten Isophthalsäure-Derivate.  $n$  gibt die Zahl aller C-Atome des Alkoxy-substituenten an. Rechts: Formeln von Pyrazin und 2,5-Dimethylpyrazin.

wir bereits charakterisiert<sup>[5–7]</sup>. Hier berichten wir über RTM-Aufnahmen von Monoschichten dieser Verbindungen und ihrer 2:1-Komplexe mit den difunktionellen aromatischen Basen Pyrazin (Py) und 2,5-Dimethylpyrazin (DMPy) in submolekularer Auflösung. Die Strukturdaten der zweidimensionalen (2D) Kristalle vergleichen wir mit denen, die aus Röntgenstrukturanalysen dreidimensionaler (3D) Kristalle derselben Assoziate erhalten wurden.

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. A. Stabel, Dipl.-Chem. G. Moessner, Dr. D. Declercq, Dr. S. Valiyaveettil, Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann Max-Planck-Institut für Polymerforschung Postfach 31 48, D-55021 Mainz Telefax: Int. + 6131/379100

Prof. Dr. J. P. Rabe, Dipl.-Phys. K. Eichhorst-Gerner Institut für Physik der Humboldt-Universität Invalidenstraße 110, D-10115 Berlin Telefax: Int. + 30/2803232 E-mail: rabe@physik.hu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom BMBF-Projekt „Molekulare Elektronik“ gefördert. A. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Promotionsstipendium, S. V. dankt für die finanzielle Unterstützung durch ein Stipendium der Max-Planck-Gesellschaft.

Submolekular aufgelöste RTM-Aufnahmen von hochgeordneten Monoschichten der Säure  $C_{16}IsA$  sowie der Komplexe  $C_{12}IsA \cdot 0.5$  Py und  $C_{16}IsA \cdot 0.5$  DMPy sind in den Abbildungen 1 oben bzw. 2 gezeigt.

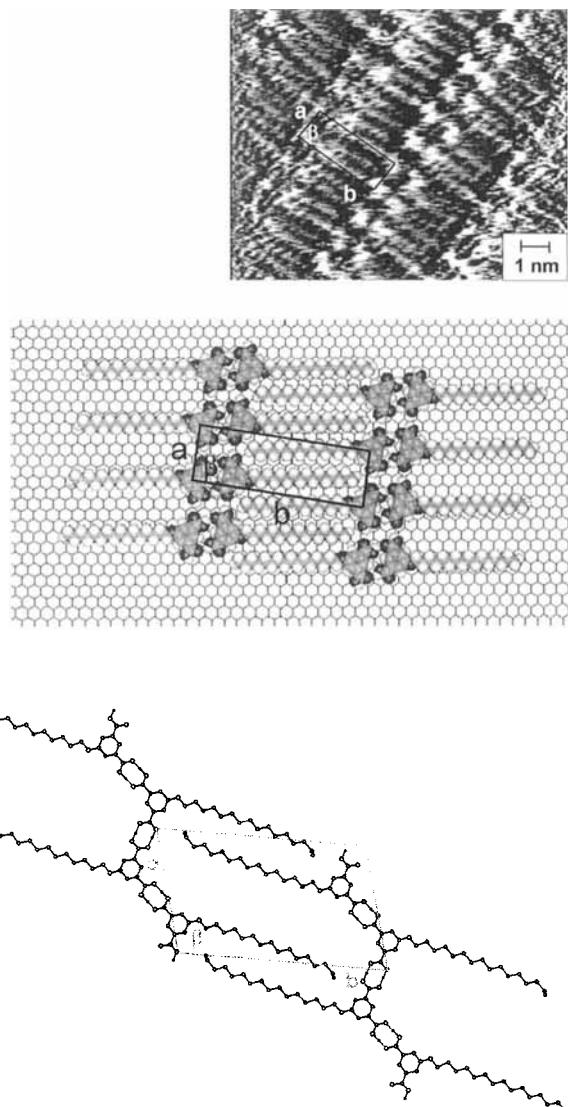


Abb. 1. Oben: RTM-Aufnahme der geordneten Monoschicht von  $C_{16}IsA$  auf Graphit mit Elementarzelle;  $U_T = 0.6$  V,  $I_T = 1.5$  nA. Mitte: Aus dem oberen Bild abgeleitete schematische Darstellung des 2D-Kristallgitters von  $C_{16}IsA$ . Unten: 2D-Projektion der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten 3D-Struktur auf die Ebene der wasserstoffbrückengebundenen Stränge.

Die Parameter der Elementarzelle, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, konnten durch In-situ-Vergleich mit dem darunterliegenden Graphitgitter erhalten werden, dessen Gitterkonstanten bekannt sind, und durch Auswertung des Moiré-Musters verfeinert werden<sup>[8]</sup>. Um einen direkten Vergleich zwischen 3D- und 2D-Strukturen zu ermöglichen, wurden für 2D-Schnitte durch die 3D-Kristallstrukturen neue Elementarzellen mit den Parametern  $a$ ,  $b$  und  $\beta$  definiert.

Sowohl in der Monoschicht als auch im 3D-Gitter bildet die reine Säure  $C_{16}IsA$  eine dicht gepackte Bandstruktur mit ineinander verzahnten Alkylketten. Die 3D-Struktur kann man sich aus zwei unterschiedlichen Ebenenscharen zusammengesetzt denken: Die erste enthält die wasserstoffbrückengebundenen Stränge und ist identisch mit der Zeichenebene in Ab-

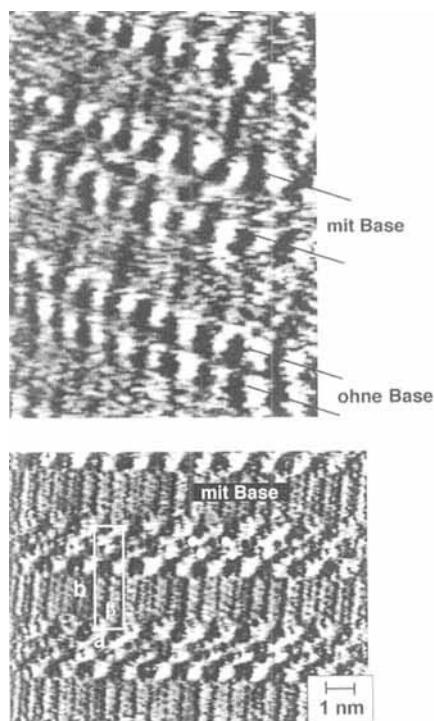


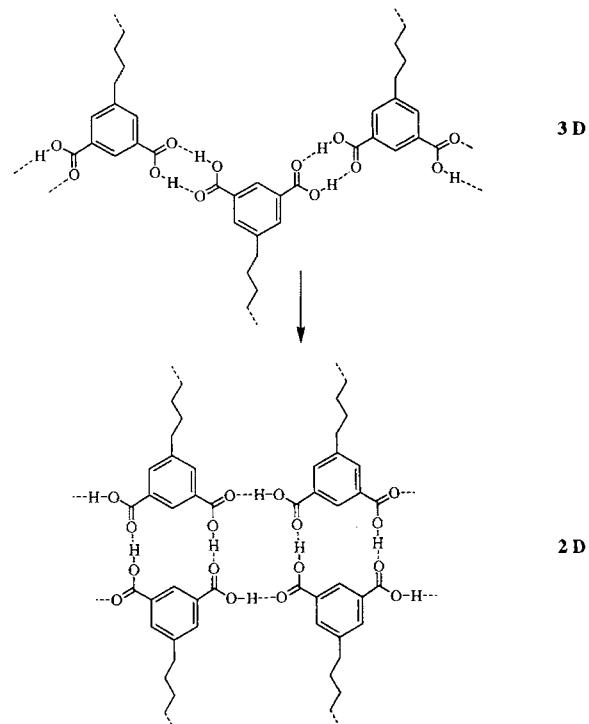
Abb. 2. Oben: RTM-Aufnahme von  $C_{12}IsA \cdot 0.5Py$  auf Graphit;  $U_T = 0.7$  V,  $I_T = 1$  nA. Wegen der geringfügigen Verzerrung des Bildes in horizontaler Richtung (siehe Text) ist keine Längenskala angegeben. Unten: RTM-Aufnahme der geordneten Monoschicht von  $C_{16}IsA \cdot 0.5DMPy$  auf Graphit mit Elementarzelle;  $U_T = 0.6$  V,  $I_T = 0.7$  nA.

Tabelle 1. 2D- und 3D-Elementarzellen der untersuchten Systeme.

	2D-Struktur	2D-Schnitt durch 3D-Struktur [a]
$C_{16}IsA$		
$a$	$0.93 \pm 0.015$ nm	1.572 nm [b]
$b$	$3.3 \pm 0.2$ nm	2.654 nm
$\beta$	$90 \pm 2^\circ$	104°
$C_{12}IsA \cdot 0.5Py$		
$a$	$0.93 \pm 0.015$ nm	0.88 nm
$b$	$3.44 \pm 0.3$ nm	3.36 nm
$\beta$	$90 \pm 2^\circ$	93°
$A$	$3.20 \text{ nm}^2$	$2.95 \text{ nm}^2$
$C_{16}IsA \cdot 0.5DMPy$		
$a$	$0.93 \pm 0.015$ nm	[c]
$b$	$3.77 \pm 0.2$ nm	
$\beta$	$90 \pm 2^\circ$	

[a] Bestimmt aus Röntgenstrukturanalysen [5] (siehe Abb. 3 oben). [b] Im 3D-Gitter sind die Ebene der wasserstoffbrückengebundenen Stränge und die der dichten Packung der Alkylketten nicht identisch, sondern stehen in einem Winkel von  $51^\circ$  zueinander. Kein 2D-Schnitt durch das 3D-Gitter beinhaltet also die gesamte Strukturinformation. [c] Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, daß  $C_{16}IsA \cdot 0.5Py$  und  $C_{16}IsA \cdot 0.5DMPy$  ( $n = 12, 14, 16, 18, \dots$ ) auch strukturell eine homologe Reihe bilden, in der sich die Gitterparameter für jede hinzukommende  $CH_2\text{-}CH_2$ -Einheit um gleiche Inkremente verändern [12].

bildung 1 unten, eine zweite wird durch die Alkylketten aufgespannt; sie schließt mit der ersten einen Winkel von  $51^\circ$  ein. Eine solche Anordnung ist in der Monoschicht unmöglich: Hier muß eine Struktur entstehen, in der sowohl die wasserstoffbrückengebundenen Stränge als auch die Alkylketten in derselben Ebene dicht gepackt sind. Daraus ergibt sich, daß das Wasserstoffbrückenbindungs muster der Monoschicht ein anderes ist als das des 3D-Kristallgitters. Ein Vorschlag für die 2D-Anordnung der Säuremoleküle ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2.

Eine Umorganisation der Struktur tritt auf, wenn man die Säure mit einer difunktionellen aromatischen Base wie Pyrazin 2D- oder 3D-kristallisiert. Es bilden sich stabile H-Brücken zwischen den Carbonsäuregruppen und den Stickstoffatomen<sup>[9]</sup>.

Für den Komplex  $C_{12}IsA \cdot 0.5Py$  führt das zu dem bekannten wasserstoffbrückengebundenen Netzwerk<sup>[5]</sup>. Ein Schnitt durch den 3D-Kristall zeigt, daß dieser sich aus fast planaren, nicht ganz dicht gepackten Ebenen zusammensetzt (siehe Abb. 3 oben). Die RTM-Aufnahme der entsprechenden Monoschicht auf Graphit (siehe Abb. 2 oben) ist einer solchen Ebene strukturell sehr ähnlich (siehe auch Tabelle 1). Aus der Breite der Lamellen muß man jedoch schließen, daß es auch Bänder gibt, die keine Pyrazin-Acceptoren enthalten. Diese Koexistenz zweier ähnlicher 2D-Kristallstrukturen kann mit der Tatsache erklärt werden, daß sich die Monoschicht in einem dynamischen Gleichgewicht mit der darüberstehenden Lösung befindet, die beide Komponenten – Säure und Base – enthält. Die relativ schlechte Auflösung der Abbildung 2 oben kann einer gewissen Mobilität des Assoziats zugeschrieben werden, die dadurch zu stande kommt, daß die Ebene entlang der Reihe der Pyrazin-Moleküle nicht ganz dicht gepackt ist. Eine dieser Struktur analoge zweidimensionale Packung kann also nicht so stabil sein wie eine wirklich dicht gepackte Anordnung. Die Bildung einer Monoschicht ist deshalb energetisch nicht sehr begünstigt und tritt in diesem System erst bei Verwendung von fast gesättigten Lösungen auf. Die Löslichkeit der polaren Carbonsäure in den verwendeten unpolaren Lösungsmitteln ist aber nicht sehr hoch und ein ungewolltes Ausfällen des Komplexes aus der Lösung leicht möglich. Bei einer solchen beginnenden Fällung wird die Tunnelspitze durch das immer viskoser werdende Medium gezogen, was ihre Bewegung verzögert und das RTM-Bild in schneller Scan-Richtung (hier von rechts nach links) verzerrt.

Aus dem Studium des 2D-Packungsverhaltens des Komplexes mit Kalottenmodellen erkennt man, daß die in der Projektionsebene des 3D-Gitters vorhandenen Freiräume weitgehend geschlossen werden können, wenn man anstelle von Pyrazin die in

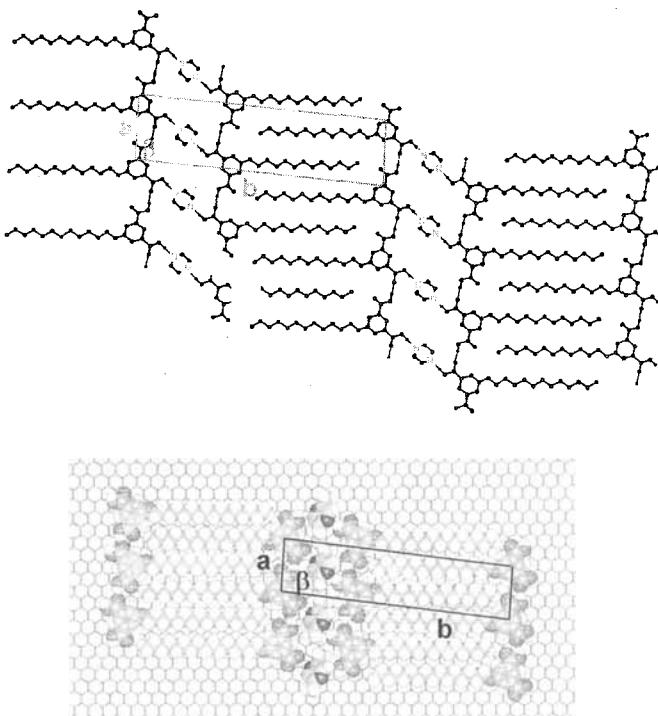


Abb. 3. Oben: 2D-Schnitt der 3D-Kristallstruktur von  $C_{12}\text{IsA} \cdot 0.5\text{Py}$ , der die Ebene des zweidimensionalen Molekülverbandes zeigt. Unten: Aus der RTM-Aufnahme (Abb. 2 unten) abgeleitete schematische Darstellung des 2D-Kristallgitters von  $C_{16}\text{IsA} \cdot 0.5\text{DMPy}$ .

den Positionen 2 und 5 methyierte Base verwendet. Man sollte so stabilere Monoschichten und damit höher aufgelöste RTM-Aufnahmen erhalten. Aus anderen rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen von Monoschichten aus Bausteinen mit langen Alkylketten ist außerdem bekannt, daß die Verlängerung der Alkylkette das Assoziat stabilisiert<sup>[10, 11]</sup>. Das System, das diese beiden Erkenntnisse berücksichtigt,  $C_{16}\text{IsA} \cdot 0.5\text{DMPy}$ , weist tatsächlich eine höhere Stabilität der Monoschicht und eine bessere Auflösung der RTM-Aufnahmen auf (siehe Abb. 2 Mitte). Die so erhaltenen Assoziate sind auch deutlich stabiler als die der reinen Säure  $C_{16}\text{IsA}$ . Hier macht sich die größere Bindungsstärke der Säure-Base-Wasserstoffbrückenbindung im Vergleich zu denjenigen zwischen zwei Säuremolekülen bemerkbar, die sie ersetzt<sup>[2c]</sup>.

Die 2D-Struktur von  $C_{16}\text{IsA} \cdot 0.5\text{DMPy}$  besteht aus wasserstoffbrückengebundenen Strängen von Säuremolekülen, die Alkylseitenketten zweier benachbarter Stränge sind ineinander verzahnt, wobei die sich so ergebenden Lamellen durch Diazin-Moleküle vernetzt sind. Diese Struktur ist analog zu einer Projektionsebene der 3D-Kristallstruktur von  $C_{16}\text{IsA} \cdot 0.5\text{Py}$ . In Abbildung 3 sind die 2D-Struktur von  $C_{16}\text{IsA} \cdot 0.5\text{DMPy}$  und eine Projektionsebene der 3D-Struktur von  $C_{12}\text{IsA} \cdot 0.5\text{Py}$  schematisch dargestellt. Man kann die beiden Bilder direkt miteinander vergleichen, da Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, daß  $C_{16}\text{IsA} \cdot 0.5\text{Py}$  isostruktuell zu  $C_{12}\text{IsA} \cdot 0.5\text{Py}$  ist<sup>[12]</sup>. Eine ähnliche Analogie zwischen 2D- und 3D-Kristallstrukturen ist schon von langkettigen Alkanen<sup>[13]</sup> und aliphatischen Alkoholen und Diolen bekannt<sup>[14]</sup>. Im Fall des Komplexes  $C_{16}\text{IsA} \cdot 0.5\text{DMPy}$  besetzen die Methylsubstituenten der Base wie erwartet die zuvor noch vorhandene freie Fläche, ansonsten bleibt die Struktur unverändert. Man kann die Methylgruppen im RTM-Bild erkennen; in Abbildung 2 Mitte sind sie in vier Fällen durch weiße Punkte hervorgehoben.

Erstmals konnten wir also zeigen, daß 5-Alkoxyisophthalsäuren mit difunktionellen aromatischen Basen auf Graphit stabile Monoschichten ihrer 2:1-Donor-Acceptor-Komplexe bilden, die in der Rastertunnelmikroskopie Bilder in submolekularer Auflösung liefern. Anhand von Daten aus der Röntgenstrukturanalyse konnte die Stabilität der Monoschicht durch Verbesserung der Raumerfüllung der als Acceptor zugegebenen Base erhöht werden. Während die 2D-Struktur der reinen Säure nur wenig Ähnlichkeit mit ihrer 3D-Struktur aufweist, ist der zweidimensionale Molekülverband des 2:1-Komplexes identisch mit einer Projektionsebene des entsprechenden 3D-Kristalls. Das beschriebene Konzept der Donor-Acceptor-Komplexbildung auf Graphit möchten wir in Zukunft ausnutzen, um definierte zweidimensionale molekulare Muster maßzuschneidern und z.B. auch Monoschichten zu erzeugen, die in zwei Dimensionen durch Wasserstoffbrückenbindung verknüpft sind.

### Experimentelles

Die Synthese von  $C_n\text{IsA}$  ist bereits beschrieben worden [5]. Als Substrat für die RTM-Aufnahmen wurde hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) verwendet, der von Advanced Ceramics, Cleveland, USA, geliefert wurde ( $12 \times 12 \times 2\text{ mm}$ , Qualität ZYB). Ein Tropfen einer Lösung von  $C_n\text{IsA}$  in Phenyloctan (2 mM) wurde mit einer Pasteur-Pipette auf ein vertikal gestelltes Plättchen von frisch gespaltenem HOPG aufgetragen. Der Tropfen lief am Substrat herab und hinterließ einen ca. 20 µm dicken Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche [14], in den die Tunnelspitze eingetaucht wurde. Die physisorbierten zweidimensionalen Kristalle wurden *in situ* an der Fest-Flüssig-Grenzfläche mit einem selbstgebauten Rastertunnelmikroskop [15] untersucht. Die Tunnelspitzen wurden aus einem 0.25 mm dicken Pt/Ir-Draht (80:20) elektrochemisch geätzt (2 N KOH + 6 N NaCN). Es wurde zunächst die reine  $C_n\text{IsA}$ -Lösung untersucht, dann wurde ein Tropfen Py oder DMPy hinzugefügt. Nach wenigen Minuten konnten Bilder vom stöchiometrischen Komplex erhalten werden. Die RTM-Bilder wurden bei konstantem Abstand der Tunnelspitze vom Substrat unter Umgebungsbedingungen aufgenommen (Scan-Geschwindigkeit: 0.3 Hz pro Bild, positive Spannung der Spitze,  $U_T = 0.1$  bis 1.0 V,  $I_T = 0.5$  bis 1.5 nA), in Echtzeit auf Video aufgenommen und später digitalisiert. Hier wurden die RTM-Bilder ohne nachträgliche digitale Bildverarbeitung wiedergegeben.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten aus THF-Lösungen erhalten. Kristallstrukturanalysen wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer unter Verwendung von Graphit-monochromatischer  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt ( $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$ ). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (verwendete Programme: SIR88, Molen) und mit voller Matrix gegen kleinste Fehlerquadrate bei anisotropen Temperaturfaktoren für C, N und O verfeinert. Die H-Atome wurden im „riding mode“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Eingegangen am 23. November 1995 [Z 8585]

**Stichworte:** Kristall-Engineering · Isophthalsäuren · Rastertunnelmikroskopie · Wasserstoffbrücken

- [1] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; c) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120; d) G. F. Persico, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 95; e) S. C. Zimmerman, B. F. Duerr, *ibid.* **1992**, *57*, 2215; f) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- [2] a) G. M. Whitesides, J.-P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312; b) J.-P. Mathias, E. E. Simanek, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 157; c) Y. Ikeura, K. Kurihara, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7342.
- [3] a) S. Buchholz, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 189; b) R. Heinz, J. P. Rabe, W.-V. Meister, S. Hoffmann, *Thin Solid Films* **1995**, *264*, 246; c) N. J. Tao, Z. J. Shi, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1464; d) R. Heinz, Dissertation, Universität Mainz, 1995.
- [4] M. Sano, M. O. Sandberg, S. Yoshimura, *Langmuir* **1994**, *10*, 3815.
- [5] S. Valiyaveettil, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2097.
- [6] V. Enkelmann, S. Valiyaveettil, G. Moessner, K. Müllen, *Supramolecular Science* **1995**, *2*, 3.
- [7] M. Pfaadt, G. Moessner, D. Pressner, S. Valiyaveettil, C. Boeffel, K. Müllen, H. W. Spiess, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2265.
- [8] A. Stabel, R. Heinz, F. C. De Schryver, J. P. Rabe, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8690.

- [9] a) J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2426; b) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1989**, *111*, 8533; c) T. Kato, J. M. J. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneko, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1094.
  - [10] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6213.
  - [11] S. Buchholz, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.
  - [12] G. Moessner, S. Valiyaveettil, unveröffentlichte Ergebnisse.
  - [13] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424.
  - [14] R. Heinz, A. Stabel, J. P. Rabe, G. Wegner, F. C. De Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Süling, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2080.
  - [15] J. P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A. A. Kalatchev, *J. Microsc. (Oxford)* **1988**, *152*, 573.

**Poly(phenylensulfidphenylenamin) (PPSA)** – die „Verbindung“ von **Polyphenylensulfid mit Polyanilin**

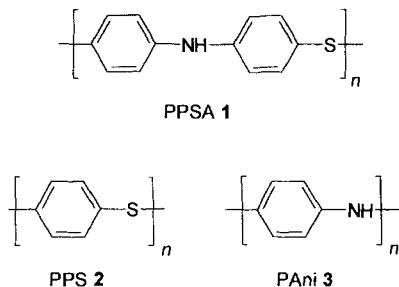
Lixiang Wang, Thomas Soczka-Guth,  
Edsko Havinga und Klaus Müllen\*

Zwei herausragende Polymere mit aromatischen Bausteinen sind das Polyphenylensulfid (PPS) **2<sup>[1]</sup>** und das Polyanilin (PAni, Pseudoleucoemeraldin-Form) **3<sup>[2]</sup>**.

Während PPS durch seine chemische Beständigkeit auffällt, steht beim PAni die Bildung elektrisch leitfähiger Filme im Vordergrund. Die weite Verbreitung beider Materialien ist neben den besonderen Eigenschaften auf ihre leichte Zugänglichkeit zurückzuführen: PPS lässt sich nach dem Philips-Prozeß aus 1,4-Dichlorbenzol und Natriumsulfid herstellen<sup>[1]</sup>, PAni durch anodische oder chemische Oxidation von Anilin<sup>[2]</sup>. Wir kombinieren PAni und PPS durch die einfache Synthese des Poly(phenylensulfidphenylenamins) (PPSA) 1, das unter elektronischen, mechanischen und optischen Aspekten vielversprechende Eigenschaften hat.

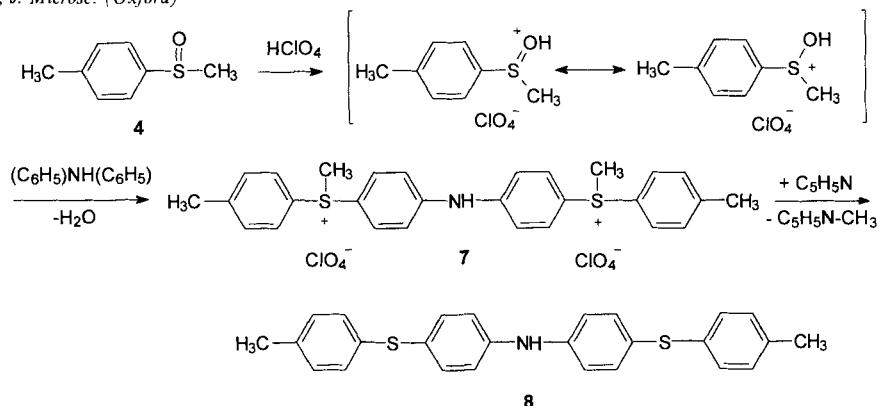
1 kann prinzipiell über die Bildung von Amino- oder Sulfidbrücken synthetisiert werden, wobei der letztere Weg erfahrungsgemäß Vorteile aufweist<sup>[3]</sup>. Besonders attraktiv zum Aufbau von Diphenylsulfideinheiten erscheint jedoch die Kondensation von Methylsulfoxylarenen mit einem weiteren Aren unter intermediärer Bildung eines Sulfoniumkations<sup>[4]</sup>.

Die Tauglichkeit dieser Reaktion für die Kondensation mit Diphenylamineinheiten haben wir zunächst an der Synthese der



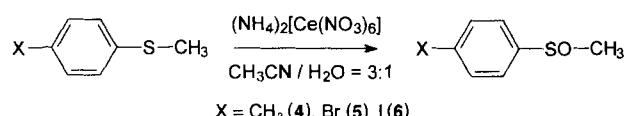
[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. L. X. Wang, Dipl.-Chem. T. Soczka-Guth  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 31 48, D-55021 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379-100

Dr. E. Havinga  
Philips Research Laboratories  
Prof. Hostlaan 4, NL-5600 AA Eindhoven (Nederland)



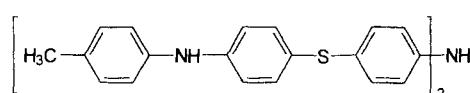
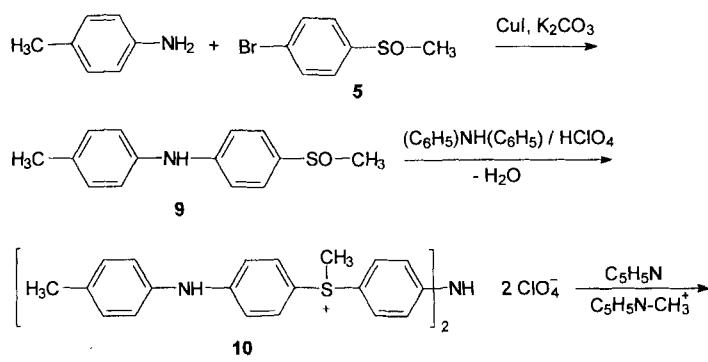
Schema 1. Synthese von 8 aus 4.

Eine weitere Modellverbindung, 4,4'-Di(4'-methyldiphenylamin-4-sulfanyl)diphenylamin **11**, ist analog zu **8** durch Umsetzung von 4-Methylsulfinyl-4'-methyldiphenylamin **9**<sup>[6]</sup> mit



Schema 2. Synthese von **4**, **5** und **6**.

Diphenylamin über das Sulfoniumsalz **10** und dessen Demethylierung in 91 % Ausbeute zugänglich (Schema 3). Die Herstellung des zur Polymer synthese nötigen Monomers **12** kann durch Cu<sup>1</sup>-katalysierte Reaktion von 4-Iod-methylsulfinylbenzo<sup>[5, 7]</sup> oder von 4-Brom-methylsulfinylbenzo<sup>[5]</sup> mit Anilin **10** analog zu **9**<sup>[6]</sup> erfolgen (Schema 4).



Scheme 3. Synthese von 11