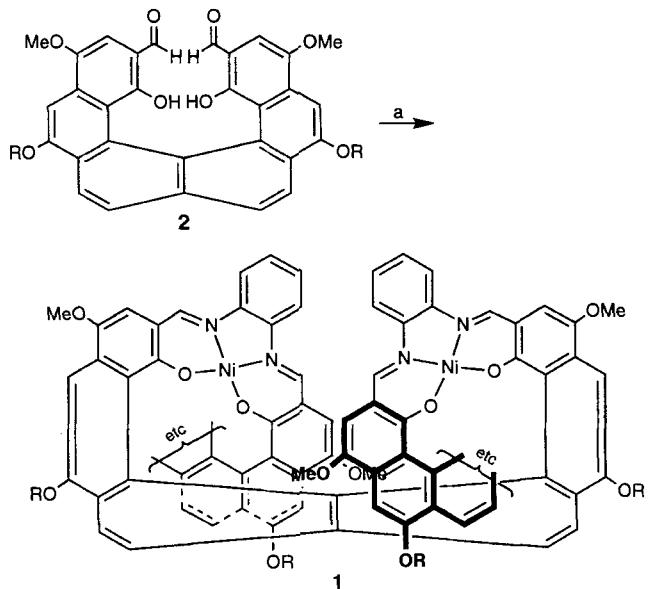


- Colloids Surf.* **1982**, *5*, 209; N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245; M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 163; K. Meguro, M. Toriyuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 341; J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1988**, *76*, 271; N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1758; H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 400.
- [5] M. T. Reetz, R. Breinbauer, M. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, *267*, 367.
- [7] J. A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J. H. Wendorff, J. Pebler, S. A. Quaiser, W. Helbig, M. T. Reetz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2520.
- [8] Es ist auch möglich, eine Partialoxidation der Co-Cluster mit substöchiometrischen Mengen an O₂ gezielt durchzuführen.
- [9] Wir danken C. Herwig, H. Petersen, S. Zahn und M. Becker (Universität Marburg) für die Durchführung der Messungen.
- [10] Eine geringfügige Vergrößerung der Teilchen (um etwa 18%, abgeschätzt anhand der Eigenschaften von Bulk-Co und CoO) ist zu erwarten, doch konnten im Rahmen der Ungenauigkeit der TEM-Analyse derartige kleine Unterschiede nicht eindeutig nachgewiesen werden.
- [11] N. C. Trombs, H. P. Rooksby, *Nature* **1950**, *165*, 412.
- [12] Beim Bulk-CoO liegt das Cobalt in der Regel infolge von Gitterdefekten substöchiometrisch vor, wobei der erforderliche Ladungsausgleich durch eine partielle Erhöhung der Oxidationsstufe einiger weniger Cobaltionen im Gitter von +2 nach +3 erreicht wird. Es handelt sich also um einen homöotopen Mischkristall aus CoO und wenig (grünem) Co₃O₄ (N. Viberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, der Gruyter, Berlin, 91–100. Aufl., **1985**, S. 127, 1148). Wir können bei den CoO-Clustern das Vorliegen geringer Mengen an Co₃O₄ nicht ausschließen. Interessanterweise zeigen die bei partieller Oxidation (z. B. 50%) [8] erhaltenen Proben bei den Beugungsaufnahmen sowohl das Vorliegen von Co und CoO als auch von Co₃O₄ (Korundstruktur, hexagonal dichte Packung).
- [13] Einige tensidstabilisierte Metalloxide in Mikroemulsionen sind bekannt: J. B. Nagy, A. Claerbout in *Surfactants in Solution*, Vol. 11 (Hrsg.: K. L. Mittal, D. O. Shah), Plenum, New York, **1991**, S. 363; J. B. Nagy, *Colloids Surfaces* **1989**, *35*, 201; A. Claerbout, J. B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *63*, 705; siehe auch N. Moumen, M. P. Pilini, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1128, zit. Lit.
- [14] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, R. Breinbauer, B. Tesche, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2728.
- [15] E. F. Gallei, H.-P. Neumann, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 924.



Schema 1. Synthese des helicalen, konjugierten Leiterpolymers **1**. a) *o*-Phenylenediamin, Ethanol, Rückfluß, dann Ni(OAc)₂, THF/EtOH, Rückfluß (95%). R = CH₂CH₂OnBu.

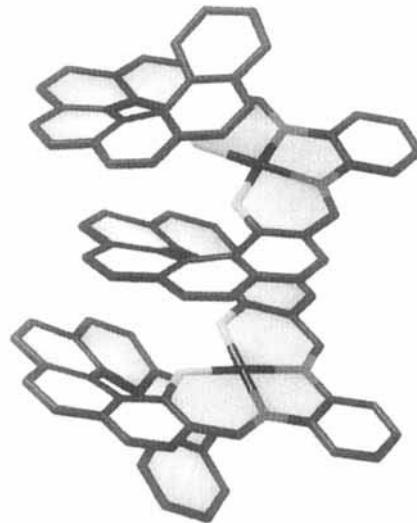


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von **1** mit drei Helicenen und zwei Salopheneinheiten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Seitenketten verzichtet.

nen^[10] bleibt hier die helicale Struktur unaggregierter Moleküle in Lösung erhalten.

Der zur Synthese von **1** verwendete helicale Bis(salicylaldehyd) **2** wurde aus dem optisch aktiven helicalen Bis(chinon) **3**^[11] hergestellt (Schema 2). In Schema 2 sind insbesondere die Selektivität der HBr-Addition bei der Umsetzung von **3** nach **4**^[12, 13] als auch die der Abspaltung der Acetatgruppen in **5**^[4] zu beachten. Das nach Schema 1 erhaltene dunkelrote Polymer **1** wurde gereinigt, indem es aus CH₂Cl₂ durch Zugabe von Hexan ausgefällt wurde. Es ist in CHCl₃, CH₂Cl₂, THF, Benzol, Aceton und Methanol löslich. Damit besteht hier das Problem der schlechten Löslichkeit nicht, das ein grundlegender Nachteil bei vielen planaren Leiterpolymeren ist^[9].

Als Beweise für die Struktur von **1** wurden die folgenden Sachverhalte herangezogen: 1) Die Reaktionsbedingungen sind für die Synthese von Verbindungen wie **1** typisch^[6, 7a–c]. 2) Das

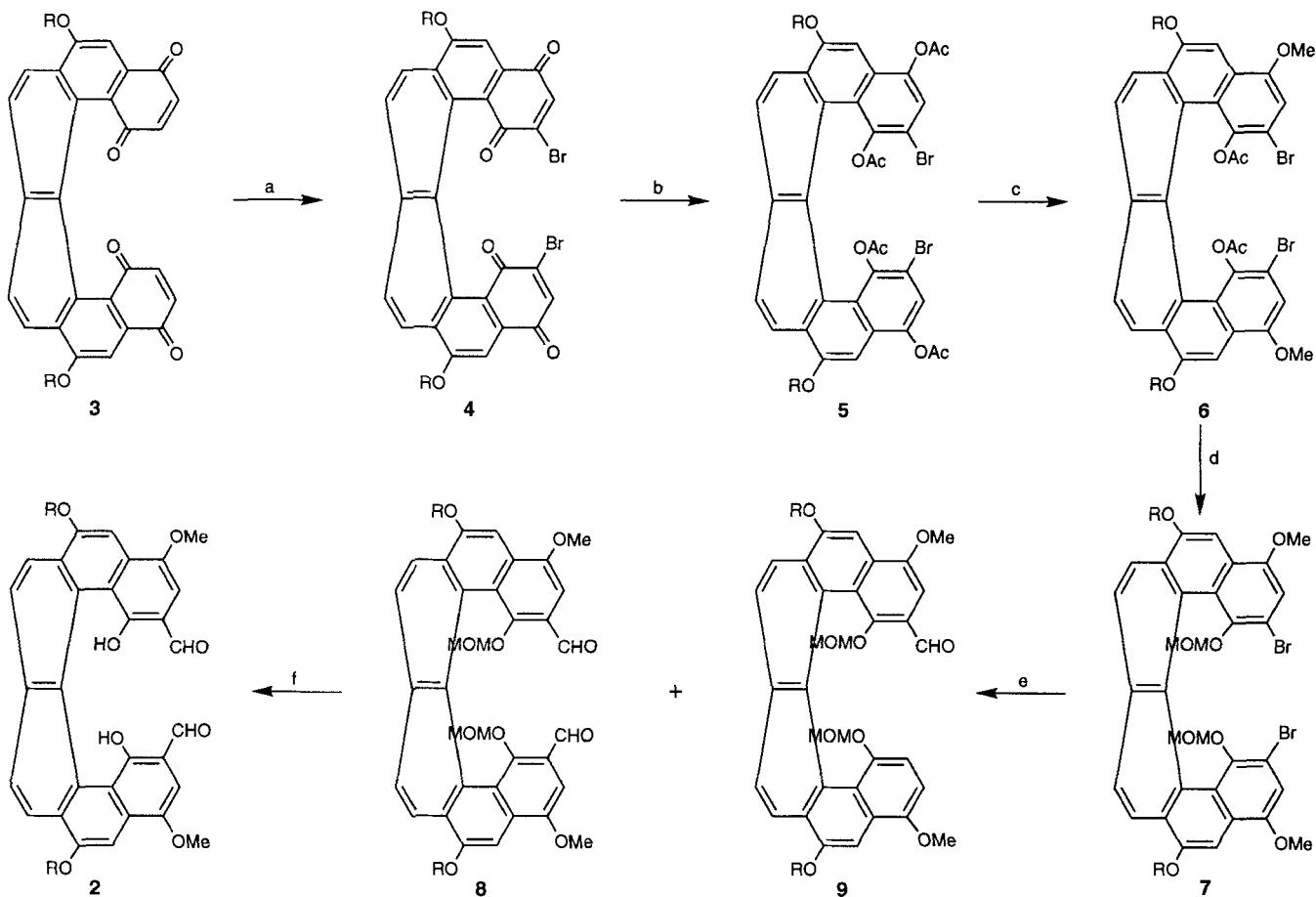
Synthese eines helicalen, konjugierten Leiterpolymers**

Yujia Dai, Thomas J. Katz* und David A. Nichols

Wir berichten hier über die Synthese des ersten Polymers (**1**) mit einem ununterbrochenen Netz konjugierter Doppelbindungen und einer einheitlichen helicalen Verdrillung^[1, 2]. Der Schlüsselschritt der Synthese ist die Reaktion eines [6]Helicens, das an beiden Enden Salicylaldehyd-Funktionalitäten trägt, mit 1,2-Phenylenediamin und Nickelacetat (Schema 1). „Nickel-salophen“-Einheiten^[5, 6] werden so mit Helicenen^[7] zu durchgehend konjugierten Ringsystemen verknüpft, wobei die p-Orbitale der miteinander verbundenen Ringe annähernd parallel angeordnet sind (Abb. 1)^[8]. Im Unterschied zu anderen Leiterpolymeren^[9] ist **1** chiral, und anders als in den bekannten optisch aktiven konjugierten Polymeren wie den Polythiophene-

[*] Prof. T. J. Katz, Dr. Y. Dai, D. A. Nichols
Department of Chemistry, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)
Telefax: Int. + 212/932-1289
E-mail: TJK1@COLUMBIA.EDU

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE92-24634) und der Kanagawa Academy of Science and Technology gefördert. Wir danken Dr. Y. Itagaki (Suntory Institute for Bioorganic Research, Osaka, Japan) für das Massenspektrum, Dr. James C. Carnahan (General Electric Co., Schenectady, New York) für die GPC-Analyse von **1** und Dr. Ulrich Scherf dafür, daß er uns über seine Ergebnisse mit Leiterpolymeren vorab informiert hat.



Schema 2. Synthese von 2. a) HBr, EtCO_2H , dann Tetrachloro-1,4-benzochinon (25–30%); b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, dann Ac_2O , Et_3N , CH_2Cl_2 (78–82%); c) K_2CO_3 , MeOH , 25°C , dann MeI , K_2CO_3 , Aceton, Rückfluß (81%); d) $\text{KO}^\ddagger\text{Bu}$, THF , 25°C , dann MeOCH_2Cl (MOMCl), THF , 25°C (92%); e) $n\text{BuLi}$, THF , -78°C , dann Me_2NCHO , $-78^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$ (80% 8, 16% 9); f) H_2SO_4 , HOAc , H_2O , 60°C (100%). R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OnBu}$.

^1H -NMR-Spektrum von 1 in CDCl_3 zeigt vier eindeutig zuzuordnende, breite Signale, wobei die Verbreiterung wahrscheinlich auf die Viskosität von 1 zurückzuführen ist. Die Signalintensitäten sind mit der Struktur in Einklang^[14]. Die Signallagen sind mit Ausnahme derer der äußersten Abschnitte der Seitenketten^[15] gegenüber denen von 2 und Nickelsalophen um ca. $\Delta\delta = 1$ zu höherem Feld verschoben, was wahrscheinlich auf Ringströme in der Nachbarschaft zurückzuführen ist^[16]. Die Signale, die den CHO- und OH-Signalen in 2 entsprechen, sind fast nicht zu erkennen. 3) Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 1 in CDCl_3 besteht aus breiten Multipletts, vermutlich weil 1 als Oligomerengemisch vorliegt und weil sich in Oligomeren die Kohlenstoffatome in Rand- und Mittellagen unterscheiden. Die Signallagen stimmen im wesentlichen mit denen von 2 überein, mit folgenden Unterschieden: Das Aldehydsignal, das bei 2 bei $\delta = 193.7$ liegt, ist äußerst schwach, und eines der Tieffeldsignale im Spektrum von 2, das dem Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zum Phenolat ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}^-$) zugeordnet werden kann, ist verschoben^[17]. Die Signale bei $\delta = 124$ und 143 werden der Phenyleneinheit zugeordnet. 4) Das IR-Spektrum von 1 (KBr) zeigt eine Bande bei 1596 cm^{-1} für die C=N-Streckschwingung der Nickelsalopheneinheiten^[18]. Es treten weder Banden für Carbonyl- noch OH-Streckschwingungen auf. 5) Das Massenspektrum (matrixunterstützte Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie)^[19] besteht aus einer Serie von Peakpaaren mit einem Abstand von 90.0 ± 0.2 Da, die in Intervallen von 837.6 ± 0.2 Da mit abnehmender Intensität zehnmal

auftreten. Dieser Wert entspricht exakt der Masse einer Wiederholungseinheit von 1 ($\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NiO}_8$).

Anhand des Massenspektrums lassen sich auch die Endgruppen identifizieren: Die paarweise auftretenden Signale sind zwei Reihen von Polymeren zuzuordnen. Das Signal für das leichteste Ion der einen Reihe entspricht $(2 + \text{NiO} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$, was darauf schließen läßt, daß ein Molekülende dieses Ions noch die o -Hydroxybenzaldehyd-Funktionalität von 2 aufweist, das andere hingegen als Hydroxynickelsalz vorliegt. Die Ionen der zweiten und wahrscheinlich vorherrschenden Reihe^[20] enthalten zusätzlich eine Phenyldiamin-Einheit (abzüglich eines Moleküls Wasser), was auf eine Schiff-Base hinweist. Zwei schwache, aber auffällige Signale im ^1H -NMR-Spektrum der Oligomere bei $\delta = 4.5$ und 4.6 sind gegenüber den anderen OCH_2 -Signalen zu tieferem Feld verschoben, so daß ihre Lagen denen der OCH_2 -Protonen in Nachbarschaft zum Aren im Edukt 2 entsprechen. Ihre Intensität läßt auf ein Zahlennittel der Molekülmasse M_n von ca. 7000 schließen^[21]. Dieser Befund deckt sich mit dem Ergebnis der gelpermationschromatographischen Analyse einer Lösung von 1 in THF, wodurch M_n etwa 7400 beträgt. Die Werte wurden anhand eines schon früher publizierten Zusammenhangs der Molekülmasse starrer langgestreckter Polymere und Polystyrole korrigiert^[24, 25].

Die optischen Eigenschaften von 1 (Abb. 2) unterscheiden sich von denen einfacherer Verbindungen. Das Merkmal im langwelligen Bereich des UV-Spektrums ist eine Bande bei

594 nm mit $\epsilon = 9300$. Zwar entspricht die Signallage den d-d-Übergängen in einfachen Salophenen^[26], doch ist die Intensität (bezogen auf eine Monomericinheit im als unendlich angesehnen Polymer^[27]) etwa sechzigmal höher. Dementsprechend ver-

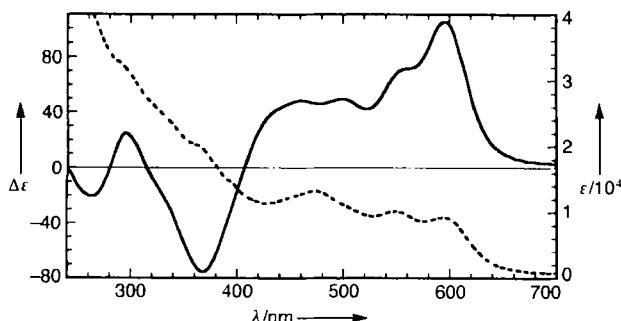


Abb. 2. CD- (---) und UV-Spektrum (- - -) von I in CH_2Cl_2 .

muten wir, daß es sich hierbei um die Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande der Nickelsalophen-Einheit handelt, die verglichen mit der der Ausgangsverbindung (480 nm)^[26b, 28] um 114 nm zu größeren Wellenlängen verschoben ist, möglicherweise weil die Energie des HOMO durch elektronenliefernde Substituenten erhöht ist. Der Circulardichroismus (CD) ist bei dieser Wellenlänge außerordentlich groß. Am längstwelligen Maximum (595 nm, keine Exciton-Aufspaltung) beträgt $\Delta\epsilon = 105$ ^[27] und ist damit deutlich größer als bei einfacheren Metall-Schiff-Base-Komplexen ($\Delta\epsilon \approx 3$)^[26b, 29, 30].

Eingegangen am 29. April 1996 [Z 9074]

Stichworte: Helicale Strukturen · Polymere · Schiff-Base-Komplexe

- [1] Ein weiteres wurde von Fiesel, Huber und Scherf beschrieben: R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 18.
- [2] Verwandte Materialien wie polymere helicale Metallocene [3] und Aggregate helicaler Moleküle [4] sind bereits synthetisiert worden.
- [3] T. J. Katz, A. Sudhakar, M. F. Teasley, A. M. Gilbert, W. E. Geiger, M. P. Robben, M. Wuensch, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3182.
- [4] C. Nuckolls, T. J. Katz, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3767.
- [5] Nickel-N,N'-bis(o-phenylen)phenylenlamin, (N,N'-disalicylidene-1,2-phenylen diaminato)nickel(II) oder N,N',O,O'-[2,2'-[1,2-Phenylenbis(nitrilo-methylidin)]bis(phenolato)](2-)nickel.
- [6] a) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsunaki, *Ann. Chem.* **1933**, *503*, 84; b) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr., A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, *7*, 83; c) J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 67.
- [7] Verknüpfungen von Metallen mit Salophenen, anderen Schiff-Basen oder Salicylaldehyd-Oximen zum Aufbau von Polymeren sind bereits untersucht worden: a) H. Chen, J. A. Cronin, R. D. Archer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2306, zit. Lit.; b) R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 49; c) R. Müller, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 2241; d) M. J. S. Dewar, A. M. Talati, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1592.
- [8] A. Radha, M. Seshasayee, K. Ramalingam, G. Aravamudan, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *C41*, 1169, zit. Lit.
- [9] a) U. Scherf, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 1; b) A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282; c) L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 649.
- [10] a) M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *256*, 439; b) B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4908; c) G. Bidan, S. Guillerez, V. Sorokin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 157; d) J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1704; e) Q.-S. Hu, D. Vitharana, G.-Y. Liu, V. Jain, M. W. Wagaman, L. Zhang, T. R. Lee, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1082.
- [11] a) N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1093; b) N. D. Willmore, Dissertation, Columbia University, **1994**.
- [12] Die Bromaddition mit HBr in EtCO_2H findet selektiv an C-2 des 6-Methoxy-naphthochinons statt. Die Verwendung von Luft als Oxidationsmittel war in unserem Fall unbefriedigend. D. W. Cameron, G. I. Feutrill, P. G. Griffiths, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 1513.
- [13] Im Fall des Bis(chinons) 3 konnten N. D. Willmore [11 b] und A. L. Rheingold zeigen, daß Prolinol unter Bildung des Stickstoff-Analogs von **4** selektiv an den „inneren“ Kohlenstoffatomen addiert wird.
- [14] Die Signale bei $\delta = 8.3\text{--}6.6, 6.4\text{--}5.0, 4.7\text{--}2.3$ und $2.0\text{--}0.6$ (Intensitätsverhältnis $4.0\text{:}3.0\text{:}8.3\text{:}7.7$) entsprechen den Protonen an sechs aromatischen Positionen und einem $\text{CH}=\text{N}$ -Proton sowie den Protonen an neun aliphatischen Positionen in Nachbarschaft zu Sauerstoff und an sieben anderen aliphatischen Positionen.
- [15] Die Propylsignale sind gegenüber denen von **2** um $\Delta\delta < 0.2$ verschoben.
- [16] Da die Signale alle zu höherem Feld verschoben werden, kommt die Wechselwirkung mit ungepaarten Spins als Ursache nicht in Betracht: a) D. R. Eaton, W. D. Phillips, D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 397; b) Lit. [6 b].
- [17] Wahrscheinlich um $\Delta\delta \approx 4$ zu höherem Feld.
- [18] Der von uns gemessene Wert für Nickelsalophen beträgt 1609 cm^{-1} . a) M. R. Mahmoud, S. A. Ibrahim, N. M. Ismail, *Monatsh. Chem.* **1985**, *116*, 167; b) R. Nagar, R. C. Sharma, R. K. Parashar, *Spectrochim. Acta Part A* **1990**, *46*, 401.
- [19] Als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoësäure verwendet. Beobachtet wurden M^+ -Ionen. Siehe F. Hellenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193 Å.
- [20] Dies läßt sich aus dem Ergebnis der Elementaranalyse für Stickstoff schließen: ber. für $\text{C}_{37.8}\text{H}_{36.8}\text{N}_{14}\text{Ni}_6\text{O}_{6.6}$ (entsprechend der ersten Reihe, $M_r = 6664$): C 68.12, H 5.57, N 2.94, Ni 6.95%; gef. C 64.51, H 5.24, N 3.89, Ni 7.99%; ber. für $\text{C}_{38.2}\text{H}_{37.4}\text{N}_{14}\text{Ni}_6\text{O}_{6.7}$ (entsprechend der zweiten Reihe, $M_r = 6755$): C 68.28, H 5.58, N 3.32, Ni 6.95%. Die C, H, N-Analysen wurden von Desert Analytics, Tucson, AZ, durchgeführt, die Nickelanalysen von Galbraith Laboratories, Knoxville, TN. Daß die gemessenen C-Werte bei hoch ungesättigten Polymeren häufig zu niedrig sind, zeigen die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse von fünf anderen Beispielen, bei denen die C-Werte um $3.2 \pm 1.3\%$ (absolute Werte) zu klein waren [21, 22].
- [21] J. J. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723.
- [22] M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *ibid.* **1994**, *116*, 7895.
- [23] Wenn die chemische Verschiebung dieser OCH_2 -Signale in den Oligomeren eine Folge der Position dieser Gruppen in den äußeren Bereichen der Endgruppen ist, wo sie sich nicht in Nachbarschaft eines Helicens befinden und es eine solche Gruppe an jedem Ende gibt, deutet die Intensität (0.24 Protonen pro [6]Heliceneinheit) auf eine durchschnittliche Kettenlänge hin, die 8.3 Heliceneinheiten enthält. Wenn beide ArOCH_2 -Gruppen an jedem Ende zu diesem Signal beitragen, wäre die durchschnittliche Kettenlänge doppelt so groß, und M_n läge dann bei etwa 14000.
- [24] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360.
- [25] Absorptionsdetektor (254 nm). Die Gewichtsverteilung ist bimodal: Man findet einen intensiven Peak mit $M_n = 29000$ (korrigiert, $M_w/M_n = 8.3$) und einen nunmal kleineren mit $M_n = 1000$ (korrigiert, $M_w/M_n = 1.2$).
- [26] a) S. M. Crawford, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 255; b) B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 627.
- [27] Dabei wurde angenommen, daß die Gewichtskonzentration von 0.0189 g L^{-1} einer molaren Konzentration von $2.26 \times 10^{-5} \text{ M}$ entspricht.
- [28] S. Di Bella, I. Fragalà, I. Ledoux, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9481.
- [29] a) R. S. Downing, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5861; b) J. P. Costes, J. M. Dominguez-Vera, J. P. Laurent, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2179; c) A. Pasini, M. Guillotti, R. Ugo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 346; d) R. D. Peacock, B. Stewart, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 129.
- [30] $[\chi]_D = +490 \text{ d Grad cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ($c = 8.6 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$ in CH_2Cl_2).