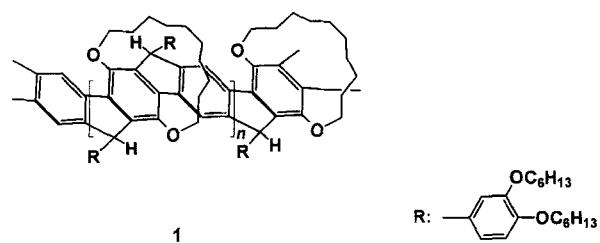


## Synthese eines optisch aktiven Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymers\*\*

Rainer Fiesel, Joachim Huber und Ullrich Scherf\*

Die Synthese optisch aktiver, konjugierter Polymere ist eine attraktive Herausforderung sowohl unter Synthese-Gesichtspunkten als auch für potentielle Anwendungen auf der Basis nichtlinearer optischer und chiroptischer Effekte<sup>[1]</sup>. Sind die Materialien zudem noch effiziente Luminophore, sind sie auch für die Realisierung einer polarisierten (Photo- bzw. Elektro-) Lumineszenz von Bedeutung. Derartige Verbindungen wurden bisher zumeist über die Einführung chiraler Seitengruppen synthetisiert, die eine helicale Schraubung der einsträngigen Polymerhauptkette induzieren<sup>[1, 2]</sup>. Wir beschreiben hier ein neues Konzept zur Herstellung optisch aktiver, konjugierter Polymere wie **1**, bei dem planare Chiralitätselemente (Cyclophan-Bausteine) in ebene, nichthelical aufgebaute Poly(*para*-phenylen)-PPP-Leiterpolymere eingebunden werden.

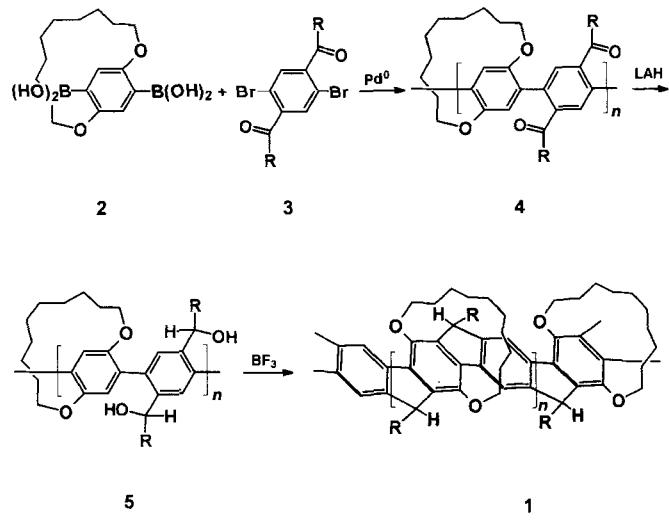


Die achiralen Analoga von **1** (PPP-Leiterpolymere LPPP mit zwei Alkyl- oder Alkoxy-substituenten statt der OC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O-Brücken) sind ausführlich beschrieben worden<sup>[3]</sup>. Sie zeichnen sich durch außergewöhnliche optische und elektronische Eigenschaften wie extrem kleine Stokes-Verschiebungen (ca. 30 meV<sup>[4]</sup>) und hohe Photolumineszenzquantenausbeuten<sup>[5]</sup> aus und können als Emittermaterial in lichtemittierenden Dioden verwendet werden<sup>[6]</sup>.

Entscheidend für die Realisierung unseres Konzeptes war die Verwendung der OC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O-überbrückten Diboronsäure **2** als eine der Monomerkomponenten. Die Synthese des OC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O-Brücken enthaltenden Leiterpolymers **1** soll zunächst ausgehend von racemischem **2** diskutiert werden (Schema 1). Die Diboronsäure **2** wird mit dem Terephthalophenon **3** in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki<sup>[7]</sup> zum einsträngigen PPP-Derivat **4** umgesetzt. Die Kupplung gelingt [Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-katalysiert in einem zweiphasigen Reaktionsmedium (THF/wäßrige Natriumcarbonat-Lösung). Die anschließende Cyclisierung zum Leiterpolymer wird durch eine zweistufige, polymeranaloge Reaktionssequenz erreicht, die aus der Reduktion der Keto-funktionen mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) unter Bildung von **5** und dessen Friedel-Crafts-analoge Ringschlußreaktion mit Bortrifluorid-Etherat zu **1** besteht<sup>[3]</sup>. Der Übergang vom offenkettigen, farblosen **5** zum tiefgelben Leiterpolymer **1** wird von einer drastischen bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums  $\lambda_{\max}$  begleitet<sup>[3]</sup>.

[\*] Dr. U. Scherf, R. Fiesel, J. Huber  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379100  
E-mail: scherf@max.mpi-mainz.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.  
Unser Dank gebührt Prof. Dr. K. Müllen für vielfältige und großzügige Unterstützung, Prof. Dr. G. Wulff für die Durchführung der CD-Messungen und Frau Dr. K. Cabrera für die Hilfe bei der Enantiomerentrennung.

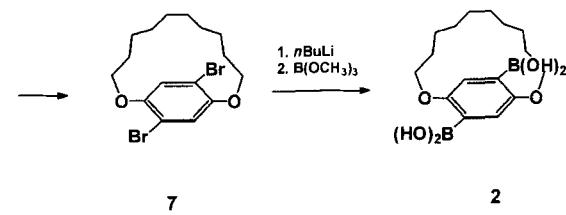
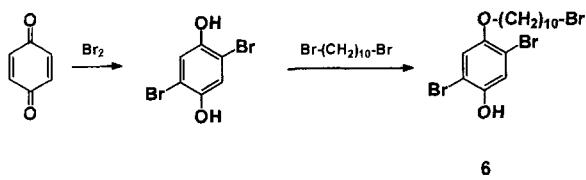


Schema 1. Herstellung des OC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O-überbrückten PPP-Leiterpolymers **1**.

Das definiert aufgebaute Leiterpolymer **1** ist in Ausbeuten >90 % und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 12 000 bis 13 000 (ca. 28 Phenyleneinheiten in der Hauptkette) herstellbar<sup>[8]</sup>. Der Verlauf der polymeranalogen Cyclisierung von **5** zu **1** wurde <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch verfolgt: Das Signal der sekundären Alkoholgruppe bei  $\delta = 72.5$  verschwindet vollständig, und bei  $\delta = 53.1$  tritt das Signal der neu gebildeten Methylenbrücke von **1** auf. Außerdem sechs Signale der aliphatischen Seitenketten sind die der ArOCH<sub>2</sub>-Methylenkohlenstoffatome ( $\delta = 69.8, 70.1$ ) charakteristisch. Darüber hinaus treten elf Signale für nichtäquivalente Arenekohlenstoffatome auf<sup>[8]</sup>.

Das Diboronsäuremonomer **2** wird in vier Stufen aus 1,4-Benzochinon hergestellt (Schema 2). Dessen reduktive Bromierung liefert 2,5-Dibromhydrochinon, das mit  $\alpha,\omega$ -Dibromdecan zum Halbether **6** umgesetzt wird. Dessen intramolekulare Cyclisierung (unter großer Verdünnung) liefert das Dibromcyclophane **7** in 58 % Ausbeute<sup>[9]</sup>, das nach zweifacher Metallierung mit Butyllithium mit Trimethylborat zu **2** reagiert<sup>[10]</sup>.

Da bei der Bildung von **2** aus enantiomerenreinem **7** ein Teil racemisiert<sup>[11]</sup>, mußten wir bei der Synthese der optisch aktiven



Schema 2. Herstellung der Cyclophan-Diboronsäure **2**.

Leiterpolymere (+)-**1** und (-)-**1**, deren *ansa*-Substituenten ( $\text{OC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ) sich durchweg auf einer Seite des Moleküls befinden, die Enantiomerentrennung auf der Stufe der Diboronsäure **2** durchführen. Allerdings führte die flüssigchromatographische Trennung an Celluloseacetat, wie für das Dibromid **7** möglich<sup>[11, 12]</sup>, mit **2** nicht zum Erfolg. Als geeignete chirale Phase erwies sich ein  $\beta$ -Cyclodextrin-modifiziertes Silicagel (Chiradex, Merck), mit dem die präparative Enantiomerentrennung von **2** überraschend effektiv möglich ist. Der hohe Trenneffekt ist durch die Bildung von Cyclodextrin/**2**-Einschlußverbindungen infolge von Wasserstoffbrückenbindungen zu verstehen<sup>[13]</sup>. Die beiden Enantiomere von **2** fallen in hohen optischen Reinheiten von 100 (+) und 97% (-) an (Abb. 1). Die Zuordnung der absoluten Konfigurationen von (+)-**2** und (-)-**2** ist anhand der bekannten, durch anomale Röntgendiffusion bestimmten Struktur von (+)-**7** möglich<sup>[14]</sup>.

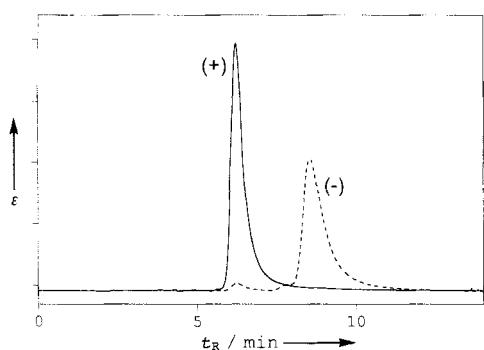


Abb. 1. Chromatogramme zur Bestimmung der Enantiomerenreinheiten von (+)-**2** und (-)-**2** (analytische Trennung; Säulenmaterial: Chiradex (Merck); Lösungsmittel: Methanol/Wasser (50/50)).  $t_R$  = Retentionszeit,  $\epsilon$  = Absorptionskoeffizient (310 nm).

Mit den reinen Enantiomeren von **2** wurden die chiralen Leiterpolymere (+)-**1** und (-)-**1** erhalten<sup>[15]</sup>. Abbildung 2 zeigt das optische Absorptions- und das CD-Spektrum von (+)-**1**. Auffällig ist die ausgesprochen hohe chiroptische Aktivität (molare Elliptizität  $\theta = 2.2 \times 10^6 \text{ rad cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) bei der längstwelligen  $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbande ( $\lambda_{\max} \approx 461 \text{ nm}$ )<sup>[16]</sup>. Der daraus resultierende Anisotropiefaktor  $g = \Delta\epsilon/\epsilon$  beträgt ca. 0.003 und liegt damit nur eine Größenordnung unter dem bisher publizierten Spitzenwert für chirale, konjugierte Polymere ( $g = 0.02$  für chirale Aggregate eines helical aufgebauten Polythiophens<sup>[17]</sup>). Die CD-Spektren von (+)-**1** und (-)-**1** sind spiegelbildsymmetrisch zueinander, geringe Unterschiede bestehen lediglich bezüglich der relativen Intensitäten der Banden.

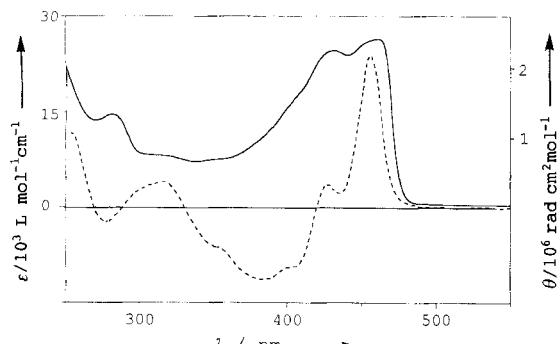


Abb. 2. UV/Vis- (durchgezogene Linie,  $\epsilon$  = Absorptionskoeffizient) und CD-Spektrum (gestrichelte Linie,  $\theta$  = molare Elliptizität) von (+)-**1** (in Dichlormethan).

Bemerkenswert ist, daß zum Erreichen derart hoher chiroptischer Aktivitäten bisher nur Verbindungen mit helicalen Strukturen sowie deren chirale Aggregate in Betracht gezogen wurden<sup>[1, 2, 17, 18]</sup>. Die Ursache für die überraschend hohe Aktivität des eindeutig nicht helical aufgebauten Leiterpolymers **1** soll durch temperaturabhängige CD-Messungen sowie durch Synthese und Charakterisierung von Modelloligomeren erkundet werden<sup>[19]</sup>.

Das Polymer **1** weist wie das achirale LPPP-Stammsystem<sup>[20]</sup> eine sehr intensive Photolumineszenz in Lösung sowie im Festkörper auf. Dies ist der Anknüpfungspunkt für Circular-Polarisierte-Lumineszenz(CPL)-Messungen sowohl nach Photo- als auch nach elektrischer Anregung. Der Nachweis einer polarisierten Elektrolumineszenz ist für organische Materialien bisher noch nicht beschrieben worden. Gerade **1** ist diesbezüglich ein sehr vielversprechender Kandidat.

Eingegangen am 31. Mai 1996 [Z9178]

**Stichworte:** Chiralität · Circulardichroismus · Polymere

- [1] a) R. L. Elsenbaumer, H. Eckardt, Z. Iqbal, J. Toth, R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *118*, 111; b) M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *ibid.* **1994**, *256*, 439; c) J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1704.
- [2] a) T. Aoki, M. Kokai, K. Shinohara, E. Oikawa, *Chem. Lett.* **1993**, 2009; b) M. Yamaguchi, K. Omata, M. Hirama, *ibid.* **1992**, 2261.
- [3] a) U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489; b) *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 1.
- [4] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 373.
- [5] J. Stampfl, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, *J. Lumin.* **1995**, *63*, 117.
- [6] J. Grüner, H. F. Wittmann, P. J. Hamer, R. H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 181.
- [7] a) M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513; b) A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 59.
- [8] **1**:  $^{13}\text{C-NMR}$  (1,1,2,2-C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 60 °C; 125 MHz):  $\delta = 14.4, 22.9, 26.1, 29.9, 32.0, 33.2, 53.1, 69.8, 70.1, 106.4, 115.7, 121.3, 129.9, 132.3, 134.1, 137.3, 139.4, 141.7, 148.5, 149.5$ ; C,H-Analyse ((C<sub>60</sub>H<sub>82</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>,  $n \times 899.31$ ): ber.: C 80.13, H 9.19; gef.: C 79.34, H 9.11; UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 461 nm (26400 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);  $M_n = 12200$ ,  $M_w = 24000$  für (+/-)-**1** (aus rac-**2** hergestellt);  $M_n = 12300$ ,  $M_w = 28000$  für (+)-**1**;  $M_n = 12200$ ,  $M_w = 24600$  für (-)-**1**.
- [9] A. Lüttringhaus, H. Gralheer, *Ann.* **1942**, *550*, 67.
- [10] J. Huber, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 897.
- [11] a) J. Huber, Dissertation, Universität Mainz, **1996**; b) R. Fiesel, Diplomarbeit, Universität Mainz, **1996**; c) J. Huber, R. Fiesel, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.*, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996.
- [13] Trennbedingungen: Chiradex (Merck); Säulenabmessungen: 250 × 50; Korngröße: 10 µm; Lösungsmittel: Methanol/Wasser (50/50); Fließgeschwindigkeit: 15 mL min<sup>-1</sup>; Aufgabe von ca. 50 mg **2** in 5 mL Methanol je Trennvorgang; bei automatisierter Trennung können pro Tag 1–2 g **2** getrennt werden [11].
- [14] (+)-**7** hat die absolute Konfiguration p(R) [11]. Da nur ein Teil von **2** bei der Umwandlung von **7** racemisiert, darf geschlossen werden, daß (-)-**2** und (+)-**2** p(R)- bzw. p(S)-konfiguriert sind.
- [15] Aus p(R)-(+)-**7** entsteht bei der Monomersynthese p(R)-(-)-**2** und daraus nach Polykondensation und polymeranaloger Cyclisierung (+)-**1**.
- [16] Der molare Drehwert von (+)-**1** beträgt 594 rad cm<sup>2</sup> damol<sup>-1</sup>.
- [17] B. M. V. Langenveld-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.
- [18] C. Nuckolls, T. J. Katz, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3767.
- [19] Dabei konzentrieren wir uns auf die Bestimmung der Konfiguration der neuen stereogenen Zentren der Methylenbrücken (ArCH<sub>2</sub>Ar'); ein diastereoselektiv verlaufender Ringschluß zu einer all-trans-Anordnung von R relativ zu den Cyclophanbrücken böte einen plausiblen Ansatz zur Erklärung der chiroptischen Aktivität.
- [20] Die PL-Quantenausbeuten bekannter LPPPs betragen je nach Substitutionsmuster der peripheren, solubilisierenden Seitengruppen 65–80% (gelöst in Dichlormethan) sowie 10–25% (im Festkörper (Film)) [5]. Die PL-Quantenausbeute von **1** wird derzeit bestimmt.