

Molekulare Polymerdrähte

Synthese von molekularen submikrometerlangen Polythiophen-Drähten im Gramm-Maßstab in mesoporösen Silicat-Matrices**

Guangtao Li, Sheshanath Bhosale, Tianyu Wang, Yang Zhang, Hesun Zhu und Jürgen-Hinrich Fuhrhop*

Das mesoporöse Silicat MCM-41 enthält Kanäle in einer hexagonalen Anordnung, deren Durchmesser im Bereich von 2 bis 10 nm durch die Syntheseführung eingestellt werden kann. Seine Oberfläche beträgt etwa $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[1,2] Das Material ist nicht nur als selektives Sorbens, Träger von Katalysatoren und Trennmaterial attraktiv,^[3–7] sondern diente auch als Matrix bei der Herstellung weitgehend unidisperser Polymerstränge.^[8–13]

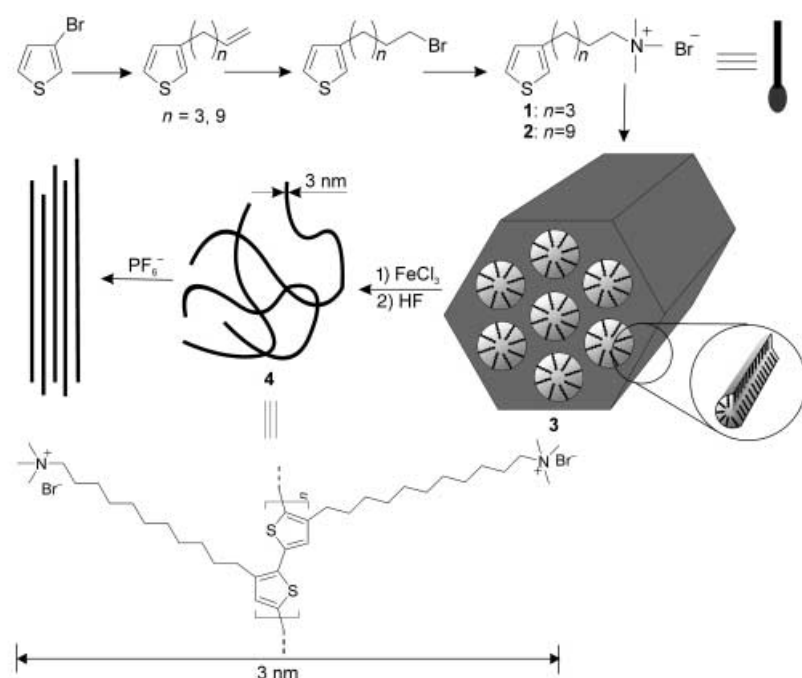


Abbildung 1. Schema der Herstellung und Organisation der molekularen Polythiophen-Drähte in MCM-41.

[*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, Dr. G. Li, S. Bhosale, Dr. T. Wang
Institut für Organische Chemie
Freie Universität Berlin
Takustraße 3, 14195-Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3835-5589
E-mail: fuhrhop@chemie.fu-berlin.de
Dr. G. Li, Dr. Y. Zhang, Prof. H. Zhu
Department of Chemistry
Tsinghua University
Beijing (China)

[**] Die Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 448 „Mesoskopisch strukturierte Verbundsysteme“), dem Fonds der chemischen Industrie und der Förderkommission der Freien Universität Berlin finanziert.

Polyanilin- und Polyacryl-Fasern waren die ersten Polymere, die in MCM-41 hergestellt wurden.^[8,9] Kontaktlose Messungen mit Mikrowellen belegten eine hohe Leitfähigkeit des eingekapselten Polymers gegenüber dem Volumenpolymer. Ähnliche Polymerisationen mit Styrol, Alkinen, Ethylen und Methylmethacrylat folgten.^[3–13] Die genannten Prozesse verlaufen in zwei Stufen: 1) Beladung der Poren durch chemische Dampfabcheidung (CVD) oder Gefrier-Schmelz-Zyklen und 2) Polymerisation durch Bestrahlung oder Oxidation.

Es erschien uns nun als plausibler Ansatz, das Monomer schon bei der Bildung des porösen Silicats einzusetzen. Ein analoges Verfahren wurde von Aida und Tajima zur Synthese von Polyacetylen beschrieben, führte aber nur zu wenigen makroskopischen Stäben mit Durchmessern von 15 bis $25 \mu\text{m}$.^[13] Wir setzten anstelle des meist verwendeten Cetyltrimethylammoniumbromids keine steifen Diacetylene ein, sondern ein bewegliches polymerisierbares Thiophen mit

entweder einer Pentyl- oder einer Undecylammonium-Seitenkette. Im zweiten Fall erhielten wir lange konjugierte Polythiophen-Drähte im Gramm-Maßstab (Abbildung 1). Das gleichermaßen als Templat und Monomer geeignete Detergens Trimethyl(5-thiophen-3-yl-undecyl)ammoniumbromid (**2**) und das zum Vergleich hergestellte Pentyl-Homologe **1** waren durch Standardmethoden zugänglich.^[14] Die mesostrukturierten Silicate wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Ozin et al. erhalten, die die Poren mit funktionellen organischen Gruppen versehen hatten.^[15] In einer typischen Synthese wurde 1.0 g Tetraethylorthosilicat (TEOS) unter Rühren zu einer ammoniakalischen wässrigen Lösung von 200 mg des Monomers **2** gegeben. Das molare Verhältnis war $1.0\text{Si}:114\text{H}_2\text{O}:8.0\text{NH}_4\text{OH}$ (28 %): $0.12\text{Thiophen } 2$. Es wurde 60 min bei Raumtemperatur gerührt und die Mischung dann 5 Stunden bei 90°C in einer Polyethylen-Flasche aufbewahrt. Das Produkt wurde in Form eines weißen Pulvers abfiltriert, mit Millipore-Wasser gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet. Etwa 1 g MCM-41 wurde so erhalten. Wir

vermuten, dass **2** nahezu vollständig eingeschlossen wird, weil das eingeeingte Filtrat als detergentienfrei erschien. Das Homologe **1** war als Templat nicht geeignet, wahrscheinlich weil es keine Micellen bildet.

Abbildung 2 A zeigt das Pulver-Röntgendiffraktogramm (PXRD) des resultierenden Materials **3**. Drei aufgelöste Signale wurden (100)-, (110)- und (200)-Reflexen zugeordnet, die typisch für hexagonale mesoporöse Festkörper sind. Die Lage der intensiven (100)-Spitze weist auf einen *d*-Abstand von 3.6 nm hin, der wesentlich größer ist als bei der Verwendung von Tetradecylammoniumbromid, das etwa gleich lang ist. Komplementär zu den XRD-Daten zeigte eine Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahme ebenfalls eine durchgängig hexagonale Symmetrie des Mate-

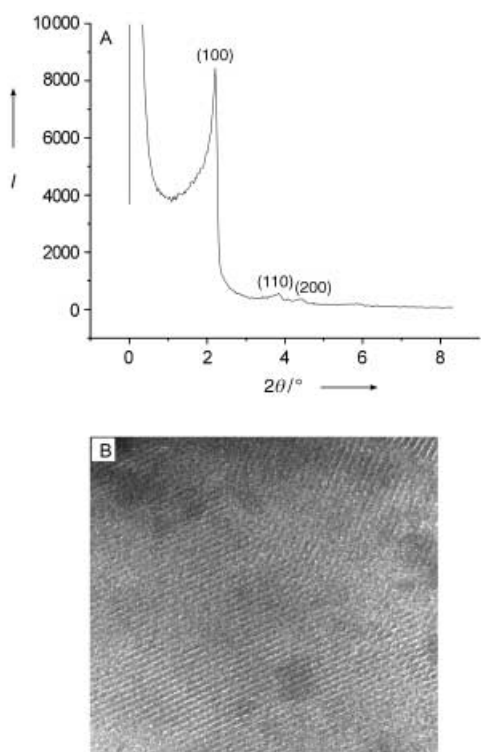


Abbildung 2. A) Pulver-XRD- und B) TEM-Bild des mesoporösen Silicats mit Thiophen 2 als strukturbildendem Agens.

rials mit Abständen von 3,4 bis 3,8 nm zwischen den Hexagon-Zentren (Abbildung 2B). FT-IR-Spektren wiesen Banden für Streckschwingungen des Thiophenrings nahe 1500 cm^{-1} (1490, 1479 und 1467 cm^{-1}) auf.

Die Polymerisation des im MCM-41 dicht gepackten Thiophen-Monomers wurde in 10 mL einer Dichlormethan-Suspension von 2 g des Silicats und 8 g FeCl_3 ausgeführt.^[16,17] Diese Mischung wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 10 mL 0,3 M HF versetzt. Es bildete sich ein orangefarbener Festkörper 4, der abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Aus einem 2-Gramm-Ansatz von TEOS isolierten wir 240 mg des Polymers; ein fünfmal größerer Ansatz ergab 1 g Polymer.

Das Polymer war in Wasser gut löslich und zeigte breite Banden im UV/Vis-Spektrum bei 465 nm und im Fluoreszenzspektrum bei 610 nm, was bei Bildung eines Polythiophen-Konjugationssystems zu erwarten ist. In der MCM-Matrix lagen die Banden des gleichen Polymers bei 505 nm und 640 nm, d. h., sie sind stark rotverschoben. Wir führen das auf eine Fixierung der gestreckten Konformation des Polythiophen-Chromophors in der Pore zurück. Dieser Effekt wurde auch bei anderen halbleitenden Polymerchromophoren nachgewiesen, die in vorhandene Poren eingeschleust worden waren.^[18,19] Das IR-Spektrum zeigte die gleichen Thiophen-Banden wie beim Monomer (1490, 1485 und 1467 cm^{-1}).

Die Polythiophen-Drähte wurden mit TEM visuell charakterisiert. Abbildung 3A zeigt ein mit 1 % Phosphorwolframsäure bei pH 7 angefärbtes Präparat. Massive und stark

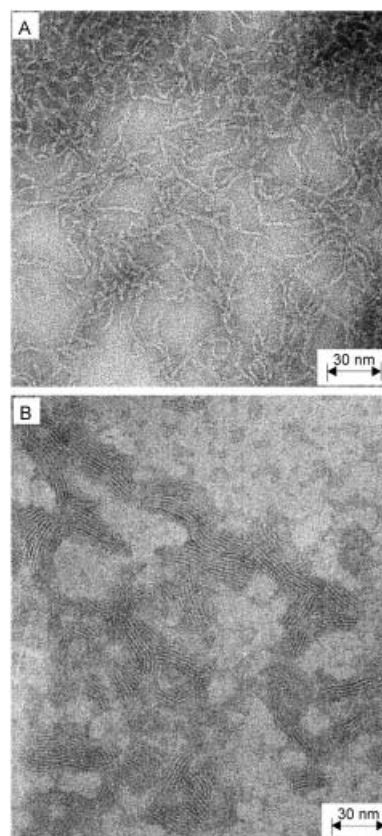


Abbildung 3. TEM-Bilder des molekularen Drahts aus der Polymerisation von Thiophen 2 (A) und nach Addition von PF_6^- -Ionen (B).

geknäuelte Stränge verteilen sich über große Areale und verwinden sich miteinander. Versuche, diese Bündel durch Verdünnung zu entwirren oder die Länge der Einzelstränge zu bestimmen, verliefen erfolglos. Die Dicke der Stränge beträgt durchweg 3 nm (Abbildung 3A) und entspricht damit der eines micellaren Doppelstrangs aus Undecylammoniumthiophen-Einheiten in der all-trans-Konformation (siehe Abbildung 1). Die In-situ-Polymerisation hat somit zu gut aufzulösenden, individuellen Moleküldrähten geführt. Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von anderen Arbeiten, in denen analoge Reaktionen in porösen Membranen zu Nanostäben oder -röhren mit Durchmessern im Submikrometer-Maßstab führten.^[20–22] Die aus den TEM-Bildern abzuleitende Länge der konjugierten Ketten liegt wenigstens bei 100 nm, entsprechend 330 Thiophen-Einheiten. Versuche, MALDI-TOF-Massenspektren zu erhalten, verliefen erfolglos (Matrix: Terthiophen).^[23] Das Polymer enthielt offensichtlich keine niedermolekularen Anteile. Die Addition von PF_6^- -Gegenionen zur Neutralisation der Ammoniumgruppen überführte die geknäuelten Strukturen in einen halbgeordneten Zustand. Stränge von 150 nm Länge wurden jetzt sichtbar (Abbildung 3B).

Dünne Filme wurden durch Spin-Coating von 10 mg des Polymers in 1 mL Wasser auf glatte Substrate und Elektroden übertragen. Abbildung 4 zeigt Cyclovoltammogramme der Polymerfilme in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten. Das für Polythiophen typische Potential liegt bei 1,0 V (Ag/AgCl), die gemessene

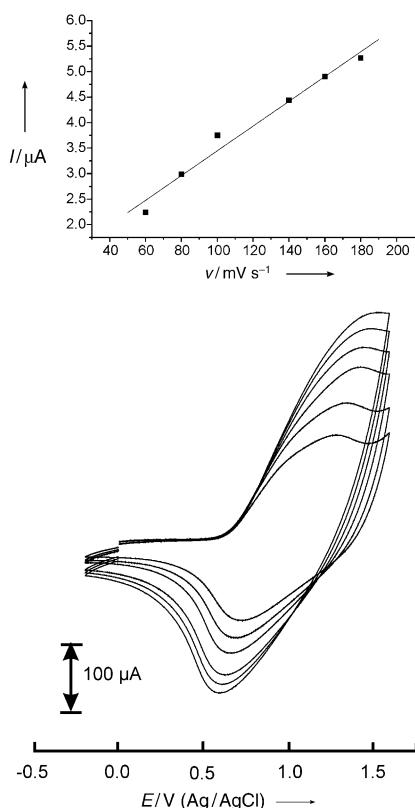


Abbildung 4. Cyclovoltammogramme des durch Spin-Coating erhaltenen Films des Polymers aus Thiophen **2** auf einer ITO-Elektrode in 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit.

Stromstärke im oxidierten Zustand war der Vorschubgeschwindigkeit proportional (Abbildung 4), was den Kontakt des Polymers mit der Elektrode belegt. Das System war außergewöhnlich stabil: Nach 20 Zyklen wurde keine Abnahme der Stromstärke beobachtet. Interdigitierte Elektroden ergaben sigmoidale Kurven mit einem Maximum bei 250 mV, was der maximalen Leitfähigkeit entspricht. Ähnliche Werte wurden bei Polyalkylthiophenen gemessen.^[23]

Abbildung 5 A zeigt die optoelektrochemischen Spektren des Polymers auf einer ITO-Elektrode. Der Übergang vom reduzierten (420 nm) zum oxidierten Zustand (780 nm) ist von einem Farbumschlag von Rotviolett nach Blau begleitet. Dieser Vorgang ist vollkommen reversibel. Die Fluoreszenz des Polymers wird durch negativ geladene Anthrachinon-Moleküle effektiv gelöscht (Abbildung 5 B).

Zusammengefasst konnten sowohl photolumineszierendes Komposit-Material als auch 100-nm-Polymerdrähte erstmals in Gramm-Mengen zugänglich gemacht und geordnet werden. Auf gleiche Weise wie Cetyltrimethylammoniumbromid durch andere Detergentien bei der MCM-41-Synthese ersetzt werden konnte,^[24–26] können natürlich auch die Thiophen-Bolaamphiphile mit unterschiedlichen Endgruppen, z. B. PEG und Phosphonat, modifiziert werden, wodurch vielfältig kombinierbare leitende Systeme zugänglich werden.

Eingegangen am 11. Februar 2003,
veränderte Fassung am 2. Mai 2003 [Z51158]

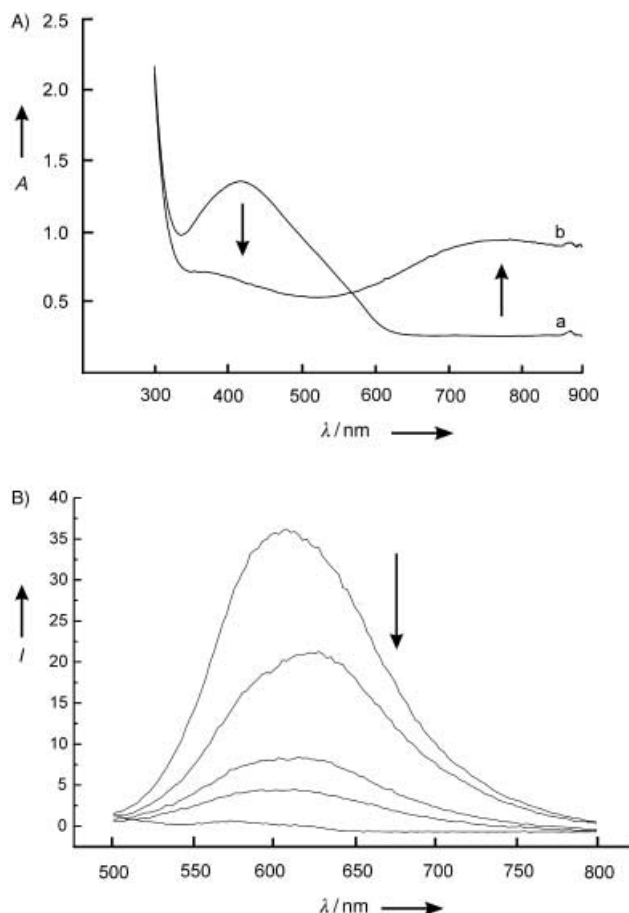


Abbildung 5. A) UV/Vis-Spektren des durch Spin-Coating erhaltenen Polymer-Films aus **2** auf ITO: a) im neutralen und b) im oxidierten Zustand. B) Fluoreszenzlösung durch 9,10-Anthrachinon-2,6-disulfonsäure (je 5 µL einer 0.1 M Lösung).

Stichwörter: Mesoporöse Materialien · Molekulare Drähte · Polythiophen · Silicate · Templatsynthesen

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10835.
- [3] F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 629.
- [4] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 161.
- [5] K. Möller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2950.
- [6] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.
- [7] G. A. Ozin, E. Chomski, D. Khushalani, M. J. MacLachlan, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, 3, 181.
- [8] Y. Lu, Y. Yang, A. Sellinger, M. Lu, J. Huang, H. Fan, R. Haddad, G. Lopez, A. R. Burns, D. Y. Sasaki, J. Shelton, C. J. Brinker, *Nature* **2001**, 410, 913.
- [9] C. G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, 266, 1013.
- [10] S. A. Johnson, D. Khushalani, N. Coombs, T. E. Mallouk, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1998**, 10, 1841.
- [11] M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Mannes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 144.

- [12] K. Kageyama, J. Tamazawa, T. Aida, *Science* **1999**, 285, 2113.
- [13] T. Aida, K. Tajima, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3803.
- [14] G. Li, G. Koßmehl, W. Kautek, W. Plieth, H. Zhu, S. C. Ng, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 21.
- [15] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 402, 867.
- [16] M. Leclerc, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1491.
- [17] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93.
- [18] T. Q. Nguyen, J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, *Science* **2000**, 288, 652.
- [19] T. Q. Nguyen, J. Wu, V. Doan, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 609.
- [20] S. D. Vito, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1738.
- [21] C. Jérôme, R. Jérôme, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2488.
- [22] M. Gao, S. Huang, L. Dai, G. Wallace, R. Gao, Z. Wang, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3664.
- [23] *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [24] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [25] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, 396, 152.
- [26] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2068.