

α -Oligofurane: planar und nicht verdrillt**

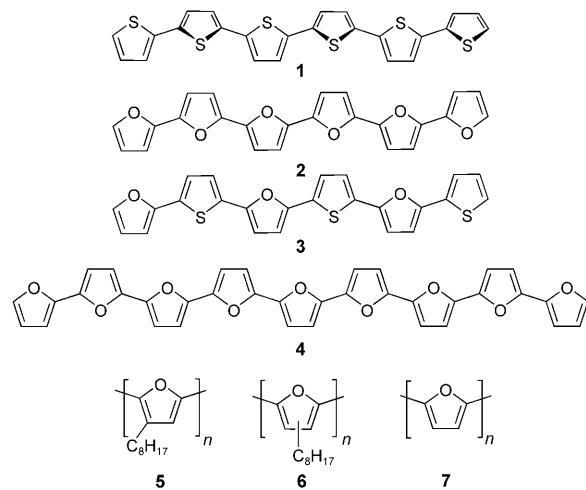
Uwe H. F. Bunz*

Heterocyclen · Konjugation · Oligomere ·
 π -Systeme · Polymere

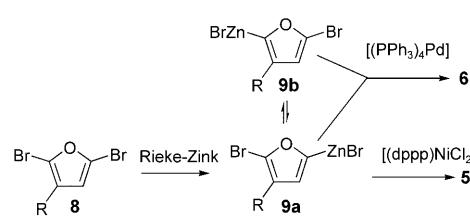
Organische Elektronik, die Wissenschaft π -konjugierter Materialien und ihrer Anwendung, bildet eine Grenzfläche zwischen organischer Chemie, Materialwissenschaften und Elektrotechnik. Und obwohl im Laufe der letzten Jahre bereits Tausende verschiedener π -konjugierter Verbindungen synthetisiert wurden, bleibt die Entwicklung neuer Materialien wichtig, da erwünschte Eigenschaftsprofile (Stabilität, Löslichkeit, hohe Reinheit, perfekte Molekülpakung zur Maximierung intermolekularer Kontakte im festen Zustand, korrekte Lage der Grenzorbitale usw.) oft nur schwierig in der entsprechenden Kombination zu erhalten sind. Eine erhöhte Löslichkeit durch die Einführung von Alkyl- oder Alkoxyketten beeinflusst sowohl die Konformation als auch die Packung und kann π - π -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen stören, während die Einführung von Donor- oder Akzeptorsubstituenten die elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiters stark verändert.

Substituierte α -Oligo- und α -Polythiophene^[1-3] sowie Pentazen^[4,5] und C₆₀-Derivate^[6] sind wichtig für die Herstellung organischer Dünnschichttransistoren oder Solarzellen.^[7] Im Falle der Thiophenmaterialien sind Syntheserouten zu Oligomeren fast jeder beliebigen Größe und zu Polymeren mit allen erdenklichen Variation in der Seitenkettendichte, Konfiguration und Regiochemie bekannt. Allerdings ist schon der Grundkörper **1**, das Sexithiophen, fast völlig unlöslich in organischen Lösungsmitteln.^[8] Einkristalle von **1** konnten nur durch Hochvakuum-/Hochtemperatursublimation erhalten werden.^[9] Das Hexamer **1** ist planar im festen, kristallinen Zustand, jedoch liegen Oligo- und Polythiophene in Lösung kettenverdrillt vor, wie anhand ihrer verbreiterten und unstrukturierten UV-Spektren gezeigt werden konnte.^[10-12] Bisher sind mehr als 1000 Arbeiten auf dem Oligothiophen- und über 4600 auf dem Polythiophengebiet publiziert worden. Die entsprechenden Polyfurane haben hingegen wesentlich weniger Aufmerksamkeit erfahren. Die meisten

Publikationen über Polyfurane beschäftigen sich mit der elektrochemischen Synthese des Grundkörpers durch Elektrolyse des Terfuryl-Monomers. Da die Oxidationspotentiale von Furan, Bifuryl und Terfuryl sehr unterschiedlich sind, ist die Synthese von Polyfuran durch Elektrolyse von Furan nicht sonderlich erfolgreich.^[13] Allerdings sind selbst die aus dem Terfuryl erhaltenen Polymerfilme unlöslich in organischen Lösungsmitteln und können daher nicht durch die klassischen polymerchemischen Analysenverfahren (Gelpermeationschromatographie, NMR-Spektroskopie, Lichtstreuung) charakterisiert werden.



Die ersten löslichen und charakterisierten Polyfurane (**5**, **6**) wurden von Curtis et al. 2001 synthetisiert. Wie Schema 1 zeigt, werden zunächst die Zinkintermediate **9a,b** aus 2,5-Dibrom-3-octylfuran mit Rieke-Zink erhalten. Umsetzen mit dem Nickelkatalysator [(dppp)NiCl₂] (dppp = 1,3-Bis(diphe-



Schema 1. Nickel- und palladiumkatalysierte Synthese der löslichen Polyfurane **5** und **6**; R = Octyl.^[14]

[*] Prof. U. H. F. Bunz^[+]

School of Chemistry and Biochemistry
Georgia Institute of Technology
901 Atlantic Drive, Atlanta GA 30332 (USA)
Fax: (+1) 404-385-1795

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de

[**] Ich danke der NSF (CHE 0750275 und CHE 0848833) für großzügige Unterstützung.

nylphosphanyl)propan) oder dem Palladiumkatalysator $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ ergibt das regioreguläre Polyfuran **5** bzw. das regioirreguläre Polyfuran **6**.^[14] Der Unterschied in der Regiochemie ist nicht unüblich bei solchen Kupplungsreaktionen und kann durch die sterische Hinderung im intermediären Difurylnickelkomplex erklärt werden, die nur die reduktive Eliminierung zum regioregulären Kopf-Schwanz-Produkt zulässt, während im Falle des größeren Palladiumzentrums alle möglichen Difurylpalladiumspezies gebildet werden und die reduktive Eliminierung sowohl zu Kopf-Schwanz- als auch zu Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Diaden problemlos möglich ist.

Die beiden Polyfurane **5** und **6** unterscheiden sich sowohl in ihren NMR- als auch in ihren Absorptionsspektren, obwohl sie dasselbe Polymergerüst haben. Curtis et al. konnten die Unterschiede in den optischen Eigenschaften als Konsequenz der (ungewöhnlichen) Planarisierung der regioregulären Polyfurane **5** erklären, die anscheinend im regioirregulären Polymer **6** wegen der sterisch gehinderten Kopf-Kopf-Dyade, die zu einer signifikanten Alkylketten-induzierten Verdrillung benachbarter Furangruppen führt, nicht möglich ist. Das Absorptionsmaximum von **5** liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 537$ nm in Lösung und das von **6** bei 372 nm. Das UV-Spektrum von **5** ist scharf strukturiert, das von **6** hingegen breit und strukturlos, ähnlich den Spektren regioregulärer Polythiophene in guten Lösungsmitteln. Wo ist der Unterschied zwischen Furan und Thiophen, und was ist der Grund für die unterschiedlichen optischen Eigenschaften ihrer Polymere? Beide Heterocyclen haben eine ähnlich große Aromatizität gemäß den von Schleyer et al. berechneten kernunabhängigen Verschiebungen, NICS(I). Furan hat einen NICS(I)-Wert von -9.4 , während Thiophen einen NICS(I)-Wert von -10.2 aufweist, also ein wenig, aber nicht sonderlich viel aromatischer als Furan ist.^[15] In den berechneten Strukturen der Dimere **10** und **11** (Abbildung 1) ist die zentrale Bindung im Bifuryl **10** kürzer als jene im Bithiophen **11**. Die dichtefunktionaltheoretischen (DFT)-Rechnungen zeigen auch, dass die beiden Thiophenringe in **11** um 22.6° zueinander verdrillt sind, während die Ringe im Bifuryl **10** planar vorliegen. Die Verdringung in **11** ist der sterischen Wechselwirkung zwischen dem großen Schwefelatom und dem 3'-Wasserstoffatom am benachbarten Ring zuzuschreiben; in **10** ist diese Wechsel-

wirkung anscheinend schwächer, da das Sauerstoff- kleiner als das Schwefelatom ist. **11** ist elektronenärmer als **10**, hat aber wegen des stabilisierten LUMO dennoch eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke. Ähnliche Resultate werden erhalten, wenn Rechnungen zu Thiophen selbst durchgeführt werden. Im Falle der Oligo-/Polythiophene und Oligo-/Polyfurane werden qualitativ ähnliche Resultate erhalten, d.h., die Furane sind elektronenreicher als die entsprechenden Thiophene, aber die Thiophene haben kleinere HOMO-LUMO-Lücken.

Die geringere Aromatizität des Furans führt auch zu einer kürzeren Interringbindung mit einer etwas höheren Bindungsordnung in **10**. In Kombination mit der geringeren sterischen Hinderung zwischen dem Sauerstoffatom und dem 3'-Wasserstoffatom des benachbarten Rings ist die planare Form in Oligo- und Polyfuranen stabiler als die verdrillte Form, die in den Oligo- und Polythiophenen vorherrscht, wenn sich diese in guten Lösungsmitteln befinden. Im festen Zustand jedoch sind sowohl die Oligothiophene als auch die Oligofurane planar, da Kristallpackungseffekte die sterische Abstoßung auch in Oligo- und Polythiophenen anscheinend energetisch kompensieren können.

Polyfurane wurden bereits beschrieben, und es liegen auch einige Rechnungen zu oligomeren Furanen vor; Oligofurane bis hin zum Tetramer wurden von Kauffmann und Lexy hergestellt.^[16-18] Erst unlängst wurden jedoch auch längere, unsubstituierte Oligofurane (**2**, **4**) und gemischte Oligothiophene-/furane (**3**) von Bendikov et al. bzw. Komatsu et al. synthetisiert. Komatsu et al. bemerkten 2005, dass **3** in organischen Lösungsmitteln deutlich löslicher ist als das fast unlösliche Sexithiophen (**1**).^[8,9] Die Synthese unsubstituierter Oligofurane (Tetramer bis Nonamer) wurde erst 2010 von Bendikov et al. publiziert.^[19] Eine Kombination von Metallierung und nachfolgender Stille-Reaktion liefert das Nonamer **4** im letzten Schritt, indem **12** mit zwei Äquivalenten **13** in der Gegenwart von $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ gekuppelt wird (Schema 2). Das Nonamer **4** ist immer noch ein wenig löslich und überraschend stabil.

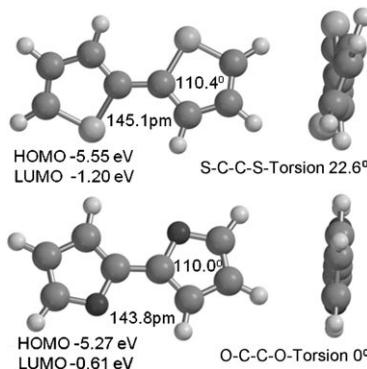
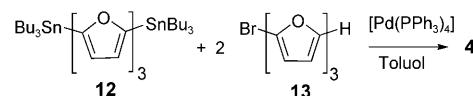
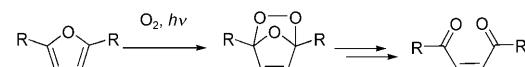


Abbildung 1. Berechnete Geometrie von 2,2'-Bithiophen (oben; **11**) und 2,2'-Bifuryl (unten; **10**). Die Strukturen wurden mit Spartan für Windows berechnet (B3LYP 6-31G***/B3LYP 6-31G**).



Schema 2. Palladiumkatalysierte Synthese des unsubstituierten Nonafurans **4**.^[19]

Alle Oligofurane können als Pulver oder in Lösung bei Raumtemperatur in Dioxan ohne Zersetzung einige Wochen lang aufbewahrt werden. Thermogravimetrischen Untersuchungen zufolge zersetzt sich Hexamer **2** ab 250°C. Allerdings photooxidieren die Oligofurane in der Gegenwart von Luft und Licht zu Dicarbonylverbindungen (Schema 3). Alle Oligofurane fluoreszieren stark und zeigen eine strukturierte



Schema 3. Photooxidation von Oligofuranen.^[19]

Absorption, selbst in guten Lösungsmitteln, was auf die planare Konformation dieser Materialien (in Lösung) schließen lässt (Abbildung 2). Die Fluoreszenzquantenausbeuten der

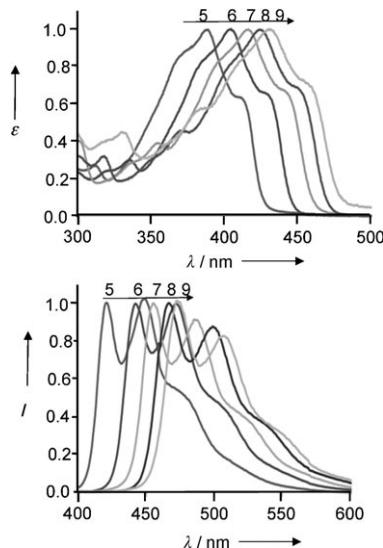


Abbildung 2. Absorptions- (oben) und Emissionsspektren (unten) der Oligofuran. Die Zahl über den Spektren entspricht der Zahl der Furanringe im Oligomer (Wiedergabe mit Genehmigung von M. Bendikov).^[19]

Oligofuran sind beeindruckend und liegen, soweit sie bekannt sind, deutlich höher (um Faktoren von 2–10) als jene der entsprechenden unsubstituierten Oligothiophene (bis zum Hexamer **1**).

Abbildung 3 zeigt die Packung von **1**, **2** und Pentazen im Kristall. Die Oligomere **1** und **2** gleichen einander, weshalb ihre Packung ebenfalls ähnlich ist. Es gibt subtile, aber wichtige Unterschiede im Packungsverhalten von **1** und **2**. So hat das Oligofuran **2** eine dichtere Packung: Der Abstand zwischen den nächsten Nachbarn beträgt 257 pm in **2**, aber 282 pm in **1**. Der Winkel zwischen zwei nichtparallelen Molekülen von **2** ist 58° und damit kleiner als der zwischen zwei Molekülen von **1** mit 63°. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Packungen von **1** und **2** im Vergleich zu denjenigen von Pentazen. Es ist zu erwarten, dass der einfache Zugang zu **2–4** größtes Interesse nach sich ziehen wird, wenn man bedenkt, dass **1** ein wichtiges Molekül für die organische Elektronik ist, das in Transistoren wie auch in Leuchtdioden Anwendung gefunden hat,^[20–22] und dass die Struktur von **1** bereits auf allen erdenklichen Oberflächen studiert wurde.^[23] Mit **2–4** hergestellte organische Halbleiterbauteile könnten Bauteile, die mit entsprechenden Oligothiophenen wie **1** fabriziert wurden, erfolgreich Konkurrenz machen, da die Oligofuran eine dichtere Molekülpackung mit einem niedrigeren Oxidationspotential und höherer Lumineszenzquantenausbeute kombinieren. Die dichtere Molekülpackung könnte einen erhöhten Ladungstransport ermöglichen. Man kann sich **2–4** daher als aktive Elemente in Leuchtdioden und Dünnschichttransistoren vorstellen.

Der teilweise oder vollständige Ersatz des Schwefels in Oligothiophenen durch Sauerstoff bringt überraschende

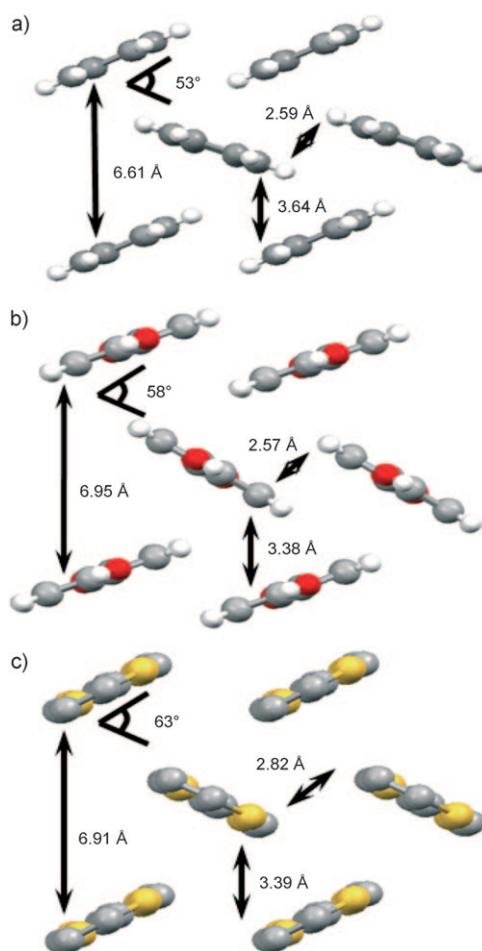


Abbildung 3. Vergleich der Kristallstrukturen und der Packung von a) Pentazen, b) dem Oligofuran **2** und c) dem Oligothiophen **1** mit wichtigen Strukturdetails; grau C, weiß H, rot O, gelb S (Wiedergabe mit Genehmigung von M. Bendikov).^[19]

Änderungen der Reaktivität wie auch der spektroskopischen und physikalisch-organischen Eigenschaften mit sich:

- Furanmaterialien bevorzugen andere Konformationen als Thiophene. Sie sind selbst in Lösung planar und nicht verdrillt.
- Oligo- und Polyfurane sind elektronenreicher als die jweiligen Thiophene und werden deshalb einfacher oxidiert, zugleich sind ihre optischen Übergänge aber gegenüber jenen der Oligothiophene blauverschoben.
- Die unsubstituierten Oligofuran sind deutlich löslicher als ihr Oligothiophen-Gegenstücke.

Dank ihrer hier beschriebenen Eigenschaften können die Oligofuran als komplementär zu den Oligothiophenen angesehen werden. Wie die Thiophenmaterialien sollten auch Furanmaterialien ein beträchtliches, bisher allerdings noch ungenutztes Potenzial auf dem Gebiet der organischen Elektronik haben.

Eingegangen am 25. April 2010
Online veröffentlicht am 22. Juni 2010

-
- [1] Siehe Heft 11 der *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42.
- [2] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711–738.
- [3] M. Jeffries-El, G. Sauve, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, 38, 10346–10352.
- [4] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93–107.
- [5] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028–5048.
- [6] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452–483.
- [7] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4891–4945.
- [8] Y. Miyata, T. Nishinaga, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1147–1153.
- [9] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J. L. Fave, F. Garnier, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1337–1341.
- [10] S. Hotta, D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules* **1987**, 20, 212–215.
- [11] S. S. Zade, M. Bendikov, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3688–3700.
- [12] P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bindlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 335–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 303–307.
- [13] S. Glenis, M. Benz, E. LeGoff, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12519–12525.
- [14] J. K. Politis, J. C. Nemes, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2537–2547.
- [15] Z. F. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842–3888.
- [16] Y. Luo, K. Ruud, P. Norman, D. Jonsson, H. Agren, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1710–1712.
- [17] G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3126–3138.
- [18] T. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3367–3673.
- [19] O. Gidron, Y. Diskin-Posner, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2148–2150.
- [20] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365–377.
- [21] F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 209–215.
- [22] F. Ciciora, C. Santato, M. Melucci, L. Favaretto, M. Gazzano, M. Muccini, G. Barbarella, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 169–175.
- [23] H. Glowatzki, S. Duhm, K. F. Braun, J. P. Rabe, N. Koch, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 125425.
-