

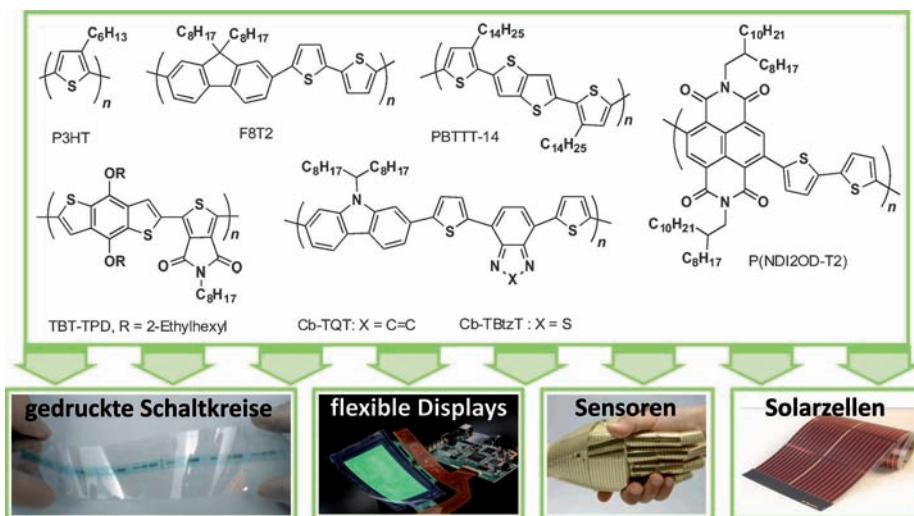
Durch direkte arylierende Polykondensation zu halbleitenden Polymeren

Antonio Facchetti,* Luigi Vaccaro und Assunta Marrocchi

Direkte arylierende Polykondensation · Nachhaltige
Chemie · Polymere · Solarzellen · Transistoren

π -konjugierte Polymere können für die Herstellung einer Vielzahl von optoelektronischen Bauteilen wie unipolaren abgestimmten Schaltkreisen, Solarzellen, Leuchtdioden und Transistoren, Sensoren und Displays eingesetzt werden.^[1,2] Die Erwartung ist nicht, dass mit diesen Polymeren das Leistungsniveau der etablierten Materialien erreicht oder übertroffen werden kann, sondern dass gewisse optoelektronische Bauteile zu geringeren Kosten (z. B. weniger Verarbeitungsschritte, weniger Abfall, niedrigere Temperaturen) zugänglich werden und/oder das Design komplett neuer Funktionalitäten eines Bauteils, die mit (kristallinem) Silizium schwer zu erreichen sind (z. B. mechanische Flexibilität, Schlagfestigkeit, optische Transparenz), möglich wird.^[3] Or-

ganische Halbleiter könnten auch zu einem viel besseren Verständnis für die elektronische Struktur und die Ladungs-transporteigenschaften sowie die Licht-Materie- und Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen in diesen Materialien beitragen.^[4] Die wichtigsten Familien konjugierter Polymere für die Optoelektronik (Schema 1) basieren auf Homo- und Copolymeren von fünfgliedrigen Heterocyclen und kondensierten (Hetero)arenen, z. B. auf Polythiophenen, Polycarbazolen, Polythienothiophenen, Polybenzodithiophenen und Polybenzothiadiazolen, sowie von Rylenen, z. B. auf Poly[naphthalinbis(dicarboxiimiden)]. Diese Materialien wurden vorwiegend durch metallkatalysierte stufenweise Polykondensation^[5] oder durch Kettenwachstumspolymerisati-

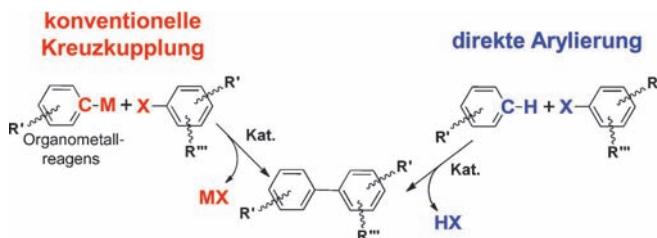


Schema 1. Beispiele π -konjugierter Polymere und mögliche Anwendungen.

[*] Prof. Dr. A. Facchetti
Department of Chemistry and the Materials Research Center
Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208 (USA)
und
Polyera Corporation
8045 Lamon Avenue, Skokie, IL 60077 (USA)
E-Mail: a-facchetti@northwestern.edu
Homepage: <http://faculty.wcas.northwestern.edu/~afa912/>
Prof. Dr. L. Vaccaro, Prof. Dr. A. Marrocchi
Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry
Università di Perugia (Italien)

on^[6] synthetisiert. Auch wenn sich diese Reaktionen durch große Vielseitigkeit und enorme Wahlmöglichkeiten auszeichnen, weisen sie doch auch Nachteile auf, z. B. viele Reaktionsschritte bei der Monomersynthese, Instabilität der Organometallreagentien und die Bildung von stöchiometrischen Mengen an toxischen Begleitprodukten.

Die direkte Arylierung bietet eine wirtschaftlich attraktive und ökologisch unbedenkliche Alternative zu den traditionellen Kreuzkupplungsmethoden^[7] (Schema 2). Dabei werden unfunktionalisierte (Hetero)arene direkt eingesetzt und über C-H-Bindungsspaltungen gekuppelt. Da jedoch



Schema 2. Synthese von π -konjugierten Polymeren durch konventionelle Kreuzkupplung und direkte Arylierung im Vergleich. M = SnR₃, B(OR)₂, MgX, ZnX, Cu etc.; X = Cl, Br, I, OSO₂R.

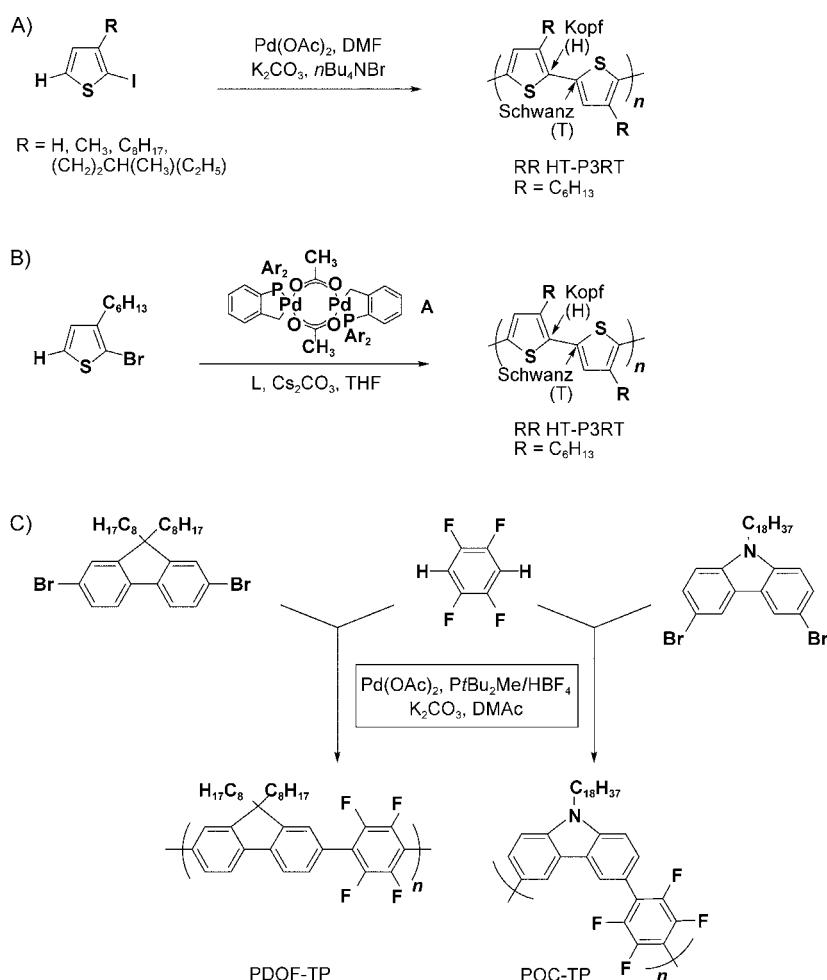
mehrere C-H-Bindungen ähnliche Dissoziationsenergien aufweisen, ist die große Herausforderung, regioselektive direkte Arylierungen und damit präparativ nützliche Umwandlungen zu erreichen. Die Regioselektivität der direkten Arylierung kann gesteuert werden, wenn die elektronische Struktur eines Arensubstrats dessen Reaktivität bestimmt. Mehrere (Hetero)arene weisen bevorzugt reagierende Positionen auf, und dies wurde in der hoch regioselektiven metallkatalysierten direkten Funktionalisierung elektronenreicher wie elektronenärmer Arene genutzt. Dagegen sind Reaktionen von Arenen mit gleichmäßiger Elektronendichte oft nicht selektiv, was zu unerwünschten Regiosomerenmischungen führt, die oft schwer zu trennen sind. Dies ist besonders kritisch, wenn regioreguläre π -konjugierte Polymere durch Polykondensation synthetisiert werden sollen (siehe unten), da schon wenige Fehler in der Hauptkette die elektronische Struktur und die Festkörpereigenschaften dieser Polymere stark beeinträchtigen können.

Bislang gibt es nur sehr wenige Studien zur Synthese von π -konjugierten Polymeren durch direkte Arylierung (Schema 3).^[8] Lemaire et al.^[8a] beschrieben die direkte arylierende Polykondensation von vier Thiophenderivaten, die die entsprechenden Poly(3-alkylthiophene) (P3RTs) lieferte (Schema 3 A). Dabei wurde das 2-Iodthiophenderivat mit katalytischen Mengen an Pd(OAc)₂, äquimolaren Mengen an Tetrabutylammoniumbromid und K₂CO₃ als

Base in DMF bei 80 °C umgesetzt. In allen Fällen wurden die Polymere in guten Ausbeuten, jedoch mit relativ niedrigen Molekulargewichten erhalten ($M_w \approx 6000$, Polydispersitätsindex (PDI) ≈ 2 , Polymerisationsgrad (DP) ≈ 15). Am ¹H-NMR-Signal bei $\delta = 6.98$ ppm lässt sich das Ausmaß der Kopf-Schwanz-Regioregularität (RR HT) ablesen, und obwohl einige weitere Signale in der aromatischen Region auftreten, behaupten die Autoren, RR HT-P3RTs erhalten zu haben.

Ozawa et al.^[8b] polymerisierten mit dem Herrmann-Katalysator **A** und Tris(2-dimethylaminophenyl)phosphan als Katalysatorvorstufe erfolgreich 2-Brom-3-hexylthiophen zu P3HT (R = Hexyl; Schema 3 B); RR HT-P3HT wurde mit hohem Molekulargewicht ($M_n = 30600$, $M_w/M_n = 1.60$) und hoher Regioregularität (98 %) quantitativ (99 %) erhalten.

Kanbara et al.^[8c] widmeten sich der Pd-katalysierten direkten arylierenden Polykondensation von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol mit 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (oder 3,6-Dibrom-N-octadecylcarbazol), die in Gegenwart von Pd(OAc)₂ (5 Mol-%), einem Phosphanliganden (10 Mol-%) und K₂CO₃ (2 Äquiv.) in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) durchgeführt wurde (Schema 3 C). Unter diesen Bedingungen wurde hochmolekulares PDOF-TP (bzw. POC-TP) in einem einzigen Schritt erhalten ($M_n = 17\,600$ – $31\,500$ bzw. 8300). Die Polykondensation, die PDOF-TP liefert, wurde unter mehreren



Schema 3. Frühere Synthesen von π -konjugierten Polymeren durch direkte Arylierung. L = verschiedene Arylphosphoranliganden.

Versuchsbedingungen durchgeführt. Als Ligand war $\text{PtBu}_2\text{Me}/\text{HBF}_4$ am effektivsten; ohne zugesetzten Phosphanliganden oder mit $\text{PtBu}_3/\text{HBF}_4$ und 2-Dicyclohexylphosphino-20,60-dimethoxybiphenyl (S-Phos) gelang die Reaktion nicht. Wurde die Menge an Katalysator verringert (auf 2.5 Mol-%), resultierte auch eine geringere Ausbeute. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde ebenfalls untersucht: In Toluol oder 1,2-Dichlorbenzol wurde kein polymeres Produkt erhalten. Im Hinblick auf die Ausbeute und das Molekulargewicht des Polymers erwies sich DMA als das beste Lösungsmittel für diese Polymerisation. Die Polymerisationszeit wurde zwischen 6 und 48 h gewählt, wobei sich 24 h als optimal herausstellte.

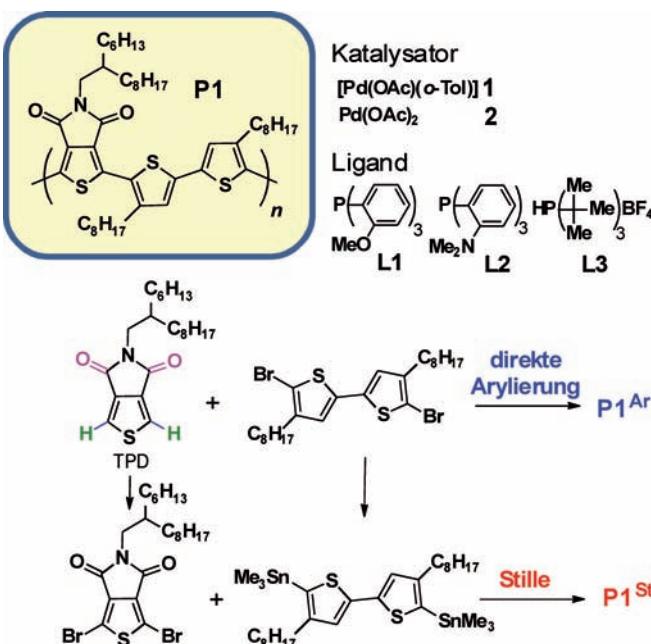
Die Leclerc-Gruppe ist führend in der Forschung über π -konjugierte Polymere für den Einsatz in Solaranlagen und Transistoren.^[9] Unter anderem gewann das Team das sehr interessante Copolymer TBT-TPD (Schema 1) durch Stille-Kupplung eines Thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dions (TPD)^[10] mit einem Alkoxybenzodithiophen (TBT).^[11] TPD ist eine sehr simple, einfach zu synthetisierende Verbindung mit einem planaren Kern, und TBT-TPD ergibt in Solarzellen eine Leistungswandlungseffizienz (PCE, eine Metrik für OPV-Leistung) von ungefähr 5.5 %. Weitere interessante Copolymeren wurden durch Polykondensation eines 2,7-Carbazolderivats mit Chinoxalin (Cz-TQT) oder Benzothiadiazol erhalten (Cb-TBzT; Schema 1).^[12]

In einer neuen Arbeit der Leclerc-Gruppe liegt der Schwerpunkt auf der Entwicklung einer direkten heteroarylierenden Polykondensation zur Synthese eines TPD-basierten Polymers (**P1**, Schema 4).^[13] Das TPD-Monomer wurde wegen der hervorragenden Leistung der entsprechenden Polymere in Solarzellen (PCEs bis 7.3 %)^[1] und Feldeffekttransistoren (Lochbeweglichkeiten bis $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ausge-

wählt;^[14] die Imidgruppe könnte zudem als dirigierende und aktivierende Gruppe^[15] für die C-H-Bindungen fungieren. Um ihre Überlegungen zu beweisen, synthetisierten die Autoren das Polymer **P1** sowohl durch Stille- (**P1St**) als auch durch direkte heteroarylierende Polymerisation (**P1^{Ar}**; Schema 4). Die Stille-Reaktion wurde wie früher beschrieben durchgeführt (71 % Ausbeute),^[13] und ein M_n -Wert von ca. 9 kDa wurde durch Größenausschlusschromatographie (Polystyrolstandard) bestimmt. **P1^{Ar}** wurde unter Verwendung unterschiedlicher Reaktionsparameter (Schema 4) synthetisiert, und die besten Ergebnisse wurden mit dem Liganden **L1** (8 Mol-%) und dem Katalysator **1** (4 Mol-%) erhalten. Das Molekulargewicht betrug 56 kDa (PDI = 2.6), und die Ausbeute war 96 %.

Die beiden Polymere wurden durch Absorptions- und ^1H -NMR-Spektroskopie, Thermoanalyse sowie Dünnfilm-Röntgenbeugung charakterisiert. Ihre UV/Vis-Absorptionsspektren sind sehr ähnlich, mit einem Absorptionsmaximum in CHCl_3 bei 464 nm (**P1St**) bzw. 474 nm (**P1^{Ar}**). Auch die Festkörper-UV/Vis-Absorptionsspektren sind ähnlich und zeigen eine Schwingungsfeinstruktur und eine Bandlücke von etwa 1.75 eV. Die ^1H -NMR-Spektren sind den früher beschriebenen ähnlich;^[13] sie unterscheiden sich nur bei den Signalen der Alkylseitenketten. Um die strukturelle Regelmäßigkeit dieser alternierenden Copolymeren weiter zu bestätigen, wurden Thermo- und Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die DSC-Thermogramme (DSC = differential scanning calorimetry, dynamische Differenzkalorimetrie) der beiden Polymere weisen gut definierte exotherme (Kristallisieren) und endotherme Übergänge (Schmelzen) auf. Die Kristallisations- (ΔH_c) und Schmelzenthalpien (ΔH_m) sind für **P1^{Ar}** ($\Delta H_c = 16.4$, $\Delta H_m = 15.4 \text{ J g}^{-1}$) etwas höher als für **P1St** ($\Delta H_c = 14.6$, $\Delta H_m = 14.3 \text{ J g}^{-1}$), was auf eine höhere Kristallinität von **P1^{Ar}** hinweist. Der höhere Schmelzpunkt von **P1^{Ar}** spricht auch für eine höhere Festkörperstabilität, was wahrscheinlich eine Folge des höheren Molekulargewichts ist. Die Röntgenbeugungsdiffraktogramme zeigen die gleichen Merkmale für beide Polymere, was eine ähnliche Anordnung von **P1^{Ar}** und **P1St** in der Festkörperstruktur annehmen lässt. Folglich ergibt sich das rotverschobene UV/Vis-Spektrum von **P1^{Ar}** aus dessen höherem Molekulargewicht, was darauf hinweist, dass dieses Syntheseverfahren auch zu einer Erhöhung des Molekulargewichts des Polymers führen kann.

Leclerc et al. haben somit in ihrer Studie belegt, dass die direkte arylierende Polykondensation dazu genutzt werden kann, wichtige π -konjugierte Homo- und Copolymeren herzustellen. Die entscheidende Frage, wie Selektivität und Regioregularität in Reaktionen einer breiteren Palette an Monomeren ohne dirigierende Gruppen erreicht werden kann, bleibt aber offen. Dennoch eröffnet diese Studie neue Möglichkeiten für eine effiziente, nachhaltige Synthese von halbleitenden Polymeren, was deren Zugang zum Optoelektronikmarkt erleichtern wird.



Schema 4. Chemische Struktur von **P1** und seine Synthese nach Leclerc et al. In der TPD-Struktur sind die dirigierenden Gruppen lila und die aktivierten Wasserstoffatome grün dargestellt.

Eingegangen am 9. Januar 2012
Online veröffentlicht am 22. März 2012

[1] a) A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733; b) T. J. Marks, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 1018.

[2] a) A. N. Sokolov, B. C-K. Tee, C. J. Bettinger, J. B.-H. Tok, Z. Bao, *Acc. Chem. Res.* **2012** ASAP; b) J. Sun, B. Zhang, H. E. Katz, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 29; c) P. Wolfer, M. L. Santarelli, L. Vaccaro, L. Yu, T. D. Anthopoulos, P. Smith, N. Stingelin, A. Marrocchi, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1886; d) J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. W. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876.

[3] a) R. Hamilton, M. Heeney, T. Anthopoulos, I. McCulloch, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 393; b) R. Gaudiana, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1288.

[4] a) P. Pingel, L. Zhu, P. Lingyun, S. Kue, J.-O. Vogel, S. Janietz, E.-G. Kim, J. P. Rabe, J.-L. Bredas, N. Koch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2037.

[5] a) B. Carsten, F. He, H.-J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493; b) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 431.

[6] a) V. Senkovskyy, R. Tkachov, H. Komber, M. Sommer, M. Heuken, B. Voit, W. T. S. Huck, V. Kataev, A. Petr, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19966; b) T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.

[7] a) F. Bellina, R. Rossi, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3850; b) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792.

[8] a) M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873; b) Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420; c) W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252.

[9] a) P.-L. T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456; b) N. Blouin, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1110.

[10] a) Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5065; b) M. Pomerantz, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1563; c) C. Nielsen, T. Bjornholm, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3381.

[11] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, R. A. Badrou, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.

[12] a) N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732; b) H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 297.

[13] P. Berrouard, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.

[14] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13685.

[15] a) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698; b) V. S. Thirunavukkarasu, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1436; c) F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826.