

„Sequenzanalyse“ konjugierter, mikroporöser Polymere (CMPs): Defektstrukturen eines Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannan-Netzwerks

Andrea C. Uptmoor, Jan Freudenberger, S. Thimon Schwäbel, Fabian Paulus, Frank Rominger, Felix Hinkel und Uwe H. F. Bunz*

Professor Todd B. Marder zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Zwei konjugierte, mikroporöse Polymere (CMPs) auf Basis von Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannan als formaler Wiederholungseinheit wurden synthetisiert und hinsichtlich ihrer BET-Oberflächen sowie ihrer thermischen Eigenschaften untersucht. Wir beschreiben zum ersten Mal eine direkte Methode zur Evaluierung der Molekülstruktur der organischen Verstreben, welche die Zinnzentren in den CMPs miteinander verbinden. Die gezielte und milde Zersetzung der Zinn-CMPs erfolgt durch die Einwirkung von Chloressigsäure, wobei die Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gespalten und die überraschend diversen Strukturen der organischen Brücken gezielt evaluiert werden können.

In den Biowissenschaften ist die Sequenzanalyse das entscheidende Hilfsmittel für den Erhalt von Strukturinformationen über Biomakromoleküle; die Sequenzanalyse von DNA und Proteinen sowie die Identifizierung der resultierenden Bausteine zählen zu den großen Leistungen, die zum tieferen Verständnis der Struktur und Funktion von Biomolekülen führten.^[1–4] Bei künstlichen Polymeren bestehen die Molekülketten häufig aus C-C-Bindungen, die, mit wenigen Ausnahmen,^[5] kaum zur chemischen „Verdauung“ und Analyse der Zersetzungsprodukte geeignet sind; durch ein solches Verfahren könnte man allerdings Defektstrukturen und auch mögliche Verzweigungen in Polymeren erkennen.

Im letzten Jahrzehnt haben konjugierte mikroporöse Polymere (CMPs) immer mehr an Bedeutung gewonnen. Ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten bei der Speicherung von Gasen, in der heterogenen Katalyse und bei der Gas-trennung machen sie vielversprechend.^[5–9] Eigenschaften wie Porengröße und -dichte sowie spezifische Oberfläche sind durch die Wahl geeigneter organischer Monomere verschiedener Länge und Struktur anpassbar.^[10–12] Dennoch ist bislang nur wenig über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in

diesen Netzwerken bekannt, auch, da es an Methoden mangelt, um die Molekülstruktur der CMPs direkt zu untersuchen.^[13] Da CMPs unlöslich und unschmelzbar sind, ist es nicht möglich, Sequenz- oder Strukturinformationen direkt zu erhalten, es sei denn, speziell zum Aufschluss bestimmte Elemente werden von Beginn an in die Monomere eingebaut.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe mikroporöser Polymere durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung^[9] oder Alkin-Alkin-Homokupplungen erhalten.^[10,14] Mehrere Forschungsgruppen berichteten von konjugierten, mikroporösen Poly(phenylenbutadiinylene), die in einer Pd^{II}/Cu^I-Homokupplung ohne zusätzliche Oxidationsmittel erhalten wurden.^[15–17] Die Bestimmung der Molekülstruktur solcher Polymere ist aufgrund ihrer Unlöslichkeit schwierig, weshalb nur wenige Versuche unternommen wurden, diese CMPs im Detail zu untersuchen.^[15] Die Materialeigenschaften sind allerdings eine direkte Konsequenz ihrer molekularen Zusammensetzung, was die Analyse der Molekülstruktur für ein rationales Design neuartiger, spezialisierter oder genereller CMPs, auch von einem konzeptionellen, fundamentalen Blickwinkel aus, essenziell macht.

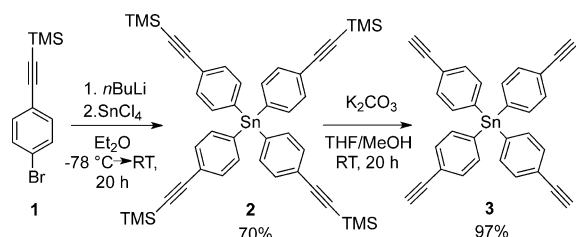
Hier berichten wir, wie sich Struktur- und Sequenzinformationen von CMPs durch gezielten chemischen Abbau erhalten lassen. Wir präsentieren die Synthese zweier CMPs, deren tetraedrische Module Zinnzentren enthalten, und untersuchen ihre Molekülstruktur. Quantitative Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung ermöglicht einen direkten Vergleich zweier formal identischer Materialien: **P1** wurde durch Homokupplung von Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannan (**3**) hergestellt, während **P2** unter Verwendung eines Monomers mit präkonfigurierter Diinstruktur, die nicht durch die gewählte Polymerisationsmethode beeinflusst wurde, erhalten wurde.

Für die Synthese des Bausteins **3** nutzten wir die Methode von Bräse et al., die den tetraedrischen Zinnbaustein in guten Ausbeuten zugänglich macht (Schema 1).^[18,19] **P1** wurde sodann durch eine Pd^{II}/Cu^I-katalysierte Homokupplung von **3** erhalten; dabei folgten wir einer gut ausgearbeiteten Vorschrift von Cooper et al., entwickelt für die Synthese ihrer HCMPs (homogekuppelte konjugierte mikroporöse Polymere); die Reaktion verläuft ohne ein externes Oxidationsmittel und unter Ausschluss von Luft und Wasser (Schema 2).^[15] Die Autoren vermuteten bereits, dass das Netzwerk massive Defektstrukturen aufweist und nicht nur Butadiineinheiten unter den Sonogashira-Hagihara-Bedingungen mit [Pd(PPh₃)₂Cl₂], Kupfer(I)-iodid und Triethylamin

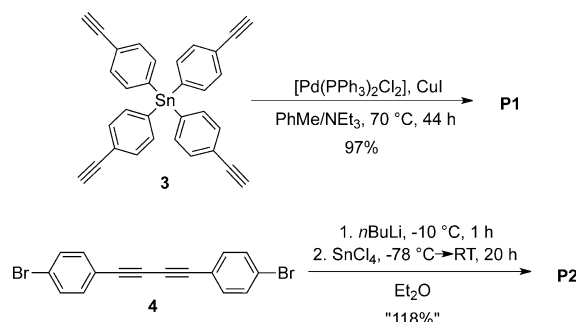
[*] M. Sc. A. C. Uptmoor, M. Sc. J. Freudenberger, M. Sc. S. T. Schwäbel, Dipl. Chem. F. Paulus, Dr. F. Rominger, Prof. U. H. F. Bunz
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de

Dr. F. Hinkel, Prof. U. H. F. Bunz
Centre of Advanced Materials (CAM)
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506905> zu finden.



Scheme 1. Synthese der Vorstufen von **P1**. TMS = Trimethylsilyl.



Scheme 2. Synthese der Polymere **P1** und **P2**.

entstehen. Es war jedoch schwierig, dies zu beweisen.^[16] Zur Untersuchung der Struktur solcher CMPs, die nach der Diin-Kupplungsmethode hergestellt wurden, führten wir Zinnzentren in die Polymere ein. Zinn-Kohlenstoff-Bindungen sind einfach zu spalten, wodurch die CMPs zersetzt und die Strukturen der freigesetzten Kupplungsprodukte untersucht werden können. Wir stellten ebenfalls das Kontroll-CMP **P2** her, das nur Diphenylbutadieneinheiten aufweisen sollte (Schema 2). Halogen-Metall-Austausch nach Kaskel et al. hat bereits die Synthese einiger elementorganischer, Zinn-haltiger CMPs, allerdings ohne Diinstrukturen, ermöglicht.^[5,19] Das Monomer **4** enthält ein Diphenylbutadiinmotiv, das stabil gegen BuLi und SnCl₄ ist und sich damit zur Synthese von **P2** eignet.

Im Unterschied zu **P1**, das als dunkelbrauner, körniger Feststoff anfällt, erhält man **P2** als feines, leuchtend orange-farbenes Pulver. Beide CMPs sind nichtfluoreszierend unter einer Schwarzlichtlampe. Der Farbunterschied lässt darauf schließen, dass es sich bei **P2** um ein Material mit besser definierter Struktur handelt. Dies wird durch Pulver-UV/Vis-Spektren ebenfalls belegt (siehe Hintergrundinformationen). Beide Polymere zeigen ein Signal bei $\lambda \approx 320$ nm, ein Beleg für ihre monomeren aromatischen Einheiten. **P2** weist jedoch eine gut ausgeprägte Charge-Transfer-Bande auf ($\lambda = 400$ – 650 nm), während das strukturell inhomogene **P1** zu einer strukturlosen Absorption neigt, die sich über das ganze sichtbare Spektrum erstreckt.

Die Ausbeute an **P2** wurde zu $> 100\%$ bestimmt. Dieses Ergebnis ist erklärbar durch Bromreste (5 %, wahrscheinlich als LiBr im CMP **P2** enthalten), die durch Elementaranalyse bestimmt wurden. Es ist aber ebenfalls wahrscheinlich, dass R₃SnOH- und R₂Sn(OR)₂-Defekte durch unvollständige Reaktion von SnCl₄ mit der Organolithiumverbindung (aus **4**) entstehen und somit die Überschussausbeute erklären.

Das IR-Spektrum von **P1** zeigt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 3300$ cm⁻¹, ein Hinweis auf nicht umgesetzte terminale Alkinprotonen im CMP. Solche IR-Banden wurden in **P2** nicht gefunden, eine Konsequenz seines alternativen Syntheseweges auf Grundlage des vorgefertigten Diin-Monomerbau- steins (siehe Hintergrundinformationen).

P1 und **P2** zeigen ähnliches thermogravimetrisches Verhalten und zersetzen sich in einem Temperaturbereich ab 370 °C, in guter Übereinstimmung mit den von Cooper et al. präparierten HCMPs. Die Messung der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen ergibt ähnliche Kurvenverläufe (Abbildung 1); für **P1** wird jedoch eine Hysterese beobachtet.

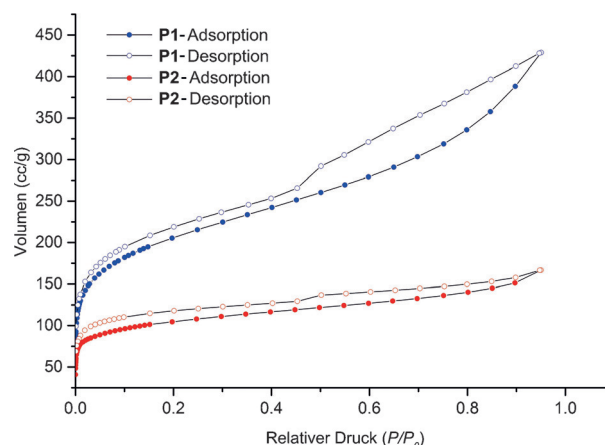
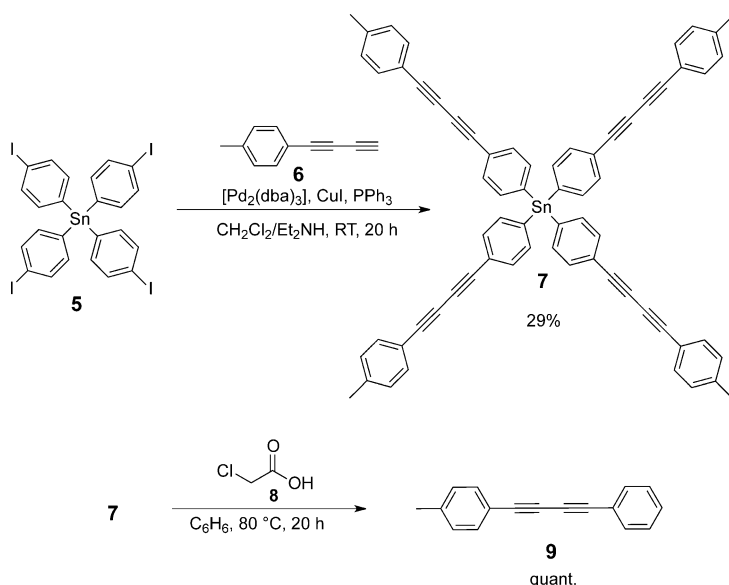


Abbildung 1. N₂-Adsorptions- und N₂-Desorptionsisothermen bei 77 K für **P1** (blau) und **P2** (rot).

Diese Abweichung wird wahrscheinlich durch die sehr kleinen Partikel des Materials hervorgerufen. Die BET-Oberflächen für **P1** und **P2** wurden zu 747 bzw. 385 m² g⁻¹ ermittelt. Cooper et al. hatten Oberflächen von ca. 800 m² g⁻¹ für ihre HCMPs gemessen. Die unterschiedlichen Oberflächen für **P1** und **P2** sind ein weiterer Hinweis auf die unterschiedlichen Molekülstrukturen beider Polymere.

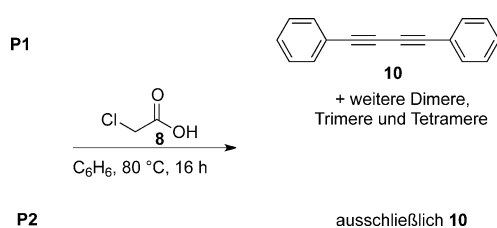
Um die Defektstrukturen in **P1** zu identifizieren, haben wir einen Prozess entwickelt, um die Zinn-Kohlenstoff-Bindung zu spalten; die Bedingungen lehnen sich an die von Srivastava et al. publizierten an: Die Modellverbindung **7** wird in wasserfreiem Benzol mit Chloressigsäure (**8**) umgesetzt, und man beobachtet die quantitative Bildung des Diins **9** (Schema 3).^[20] Es wurden Kontrollexperimente durchgeführt, bei denen die Verbindungen **3** und **4**, Phenylacetylen und Styrol in Gegenwart von Chloressigsäure erhitzt wurden, um Nebenreaktionen der Spaltungsprodukte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auszuschließen.

Wir zersetzten die Polymere **P1** und **P2** zur Analyse ihrer Struktur; die Reaktionssuspensionen wurden über Nacht mit Chloressigsäure in Benzol unter Rückfluss erhitzt und anschließend durch Säulenchromatographie aufgearbeitet. Die Zersetzung von **P2** ergab die erwartete Verbindung **10** ohne Nebenprodukte in quantitativer Ausbeute (siehe Hintergrundinformationen für GC/MS- und NMR-Spektren nach der Spaltungsreaktion). Die Spaltung von **P1** dagegen lieferte eine Reihe verschiedener Verbindungen; das erwartete Diin



Schema 3. Synthese und Spaltungsreaktion der Modellverbindung **7**.

10 wurde nur in 6 % gebildet; stattdessen fanden wir im GC/MS-Rohspektrum des Aufschlusses große Mengen an Phenylacetylen-abgeleiteten Eninologomeren (Schema 4).



Schema 4. Spaltungsreaktion von **P1** und **P2**.

Mehrere Dimere (m/z 204) und Trimere (m/z 304, m/z 306) sowie ein Tetramer (m/z 406) von Phenylacetylen wurden identifiziert. Die Dimer-, Trimer- und Tetramerfraktionen konnten durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden (Abbildung 2). Die drei Dimere **11–13** der ersten Fraktion wurden durch Vergleich mit literaturbekannten NMR-Spektren und einer GC/MS-Datensammlung identifiziert.^[21–24]

Das Verhältnis der Dimere **11/12/13** wurde zu 0.5:1.5:1.5 (NMR-Spektrum vor Aufreinigung; Tabelle 1) bestimmt. Wir konnten ebenfalls verschiedene Signale für Trimere von Phenylacetylen im GC/MS-Spektrum der zweiten Fraktion nachweisen, zwei mit m/z 304 und fünf mit m/z 306; dies ist ein Hinweis auf zwei Enine und fünf Dienine (Abbildung 2). Die Strukturen der Endiine **14** (rosa) und **15** (hellgrün) sowie des Dienins **16** (lila) wurden durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt.^[25–27] Es gibt jedoch keine publizierten NMR-Spektren der anderen möglichen

Tabelle 1: Verhältnis der identifizierten Dimere und Trimere.^[a]

| | Dimere | | | Trimere | | | |
|----------------|--------|-----|-----|---------|-----|-----|-------------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17a/b/c/d |
| NMR-Verhältnis | 0.5 | 1.5 | 1.5 | 0.35 | 0.8 | 2.2 | 1:1:0.8:0.8 |

[a] Bestimmt durch NMR-Spektroskopie (Rohlösung) mit Hexamethylbenzol als internem Standard.

Isomere. Die braun eingefärbten Signale in Abbildung 2 wurden daher auf Grundlage des charakteristischen Multipletts ($\delta = 5.0$ – 5.5 ppm), mit der Aufspaltung geminaler H-Atome, sowie durch unterstützende NMR-Spektrensimulation den beiden Isomeren von Hexa-3,5-dien-1-in-1,3,5-triyltribenzol (**17a,b**) zugeordnet.

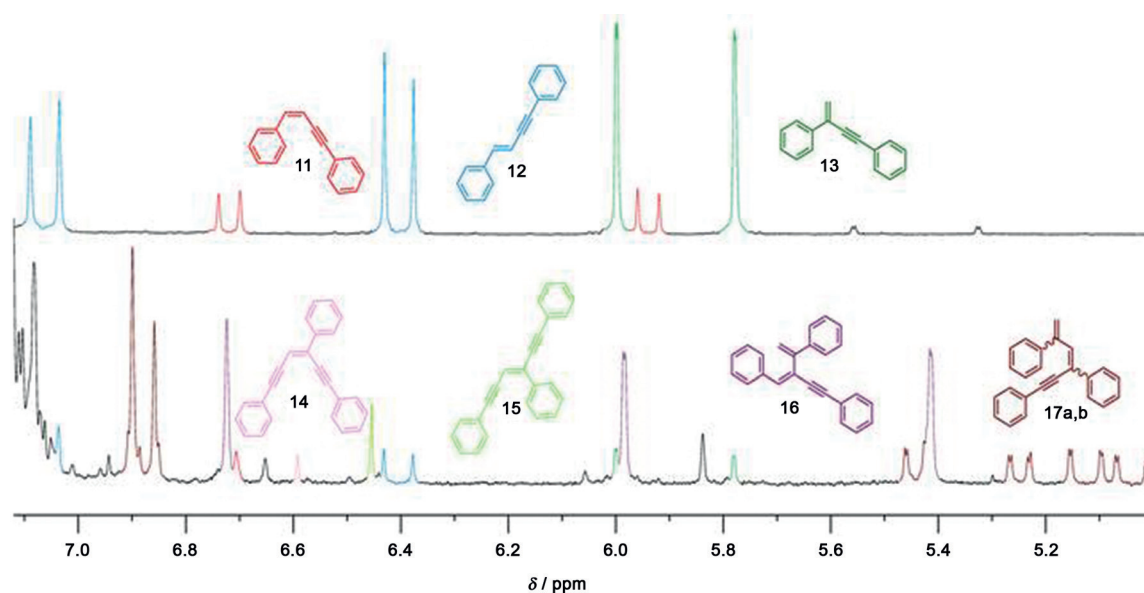


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren der isolierten Fraktionen nach der Säulenchromatographie. Oben: Fraktion 1 enthält die Dimere von Phenylacetylen. Unten: Fraktion 2 enthält verschiedene Phenylacetylen-trimere.

Zusammenfassend wurden zwei Zinn-haltige, spaltbare CMPs hergestellt und charakterisiert. Die organischen Brücken zwischen den Zinnzentren von **P1** wurden nach Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung identifiziert. Mit Ausnahme kleiner Mengen von Diphenylbutadiin (**10**) wurden meist Enin-basierte Dimere, Trimere und Tetramere von Phenylacetylen als Produkte der Spaltung von **P1** nachgewiesen. Das Auftreten einer Reihe von Eninen zeigt, dass unter den Polymerisationsbedingungen kaum Diine entstehen. Mit **P2** wurde dagegen ein Netzwerk synthetisiert, das ausschließlich Diinmotive enthält. Dieser Befund konnte ebenfalls durch die Spaltungsreaktion, die das CMP aufschließt, verifiziert werden. Wir können jetzt die Molekülstrukturen von CMPs genau evaluieren, was sich als wertvoll für weitere Untersuchungen von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen erweisen und es damit ermöglichen wird, gewünschte Eigenschaften für diese Materialien maßzuschneidern. Die Methode ist nicht auf Zinn-basierte CMPs limitiert, sondern kann auch auf Silicium-CMPs mit Fluorid als Spaltungsreagens ausgeweitet werden. Es sollte ebenfalls möglich sein, CMPs mit Ester-, Ether-, oder Amidfunktionalisierung zu untersuchen, wodurch das vorgestellte Konzept allgemein anwendbar sein sollte.

Danksagung

Wir danken Dr. Gang Zhang, M. Sc. Sven Elbert und Prof. Michael Mastalerz für die Ermittlung der BET-Oberflächen der Polymere.

Stichwörter: Defektstrukturen · Homokupplungen · Mikroporöse Materialien · Polymere · Strukturaufklärung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14673–14676
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14885–14888

- [1] J. Shendure, H. Ji, *Nat. Biotechnol.* **2008**, *26*, 1135–1145.
- [2] E. Pettersson, J. Lundberg, A. Ahmadian, *Genomics* **2009**, *93*, 105–111.
- [3] M. L. Metzker, *Genome Res.* **2005**, *15*, 1767–1776.
- [4] Z. Heng, M. Bilgin, M. Snyder, *Annu. Rev. Biochem.* **2003**, *72*, 783–812.
- [5] J. Fritsch, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Materials* **2010**, *3*, 2447–2462.
- [6] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621–9624.
- [7] J.-X. Jiang, A. Cooper in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Vol. 293 (Hrsg.: M. Schröder), Springer, Berlin, **2010**, S. 1–33.
- [8] T. Ishida, Y. Onuma, K. Kinjo, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Akita, T. Yokoyama, M. Tokunaga, M. Haruta, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6150–6155.
- [9] U. H. F. Bunz, K. Seehafer, F. L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly, J. Freudenberger, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1466–1496.
- [10] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710–7720.
- [11] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- [12] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453–455.
- [13] A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science* **2015**, *348*, 988–1000.
- [14] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291–1295.
- [15] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486–488.
- [16] I. J. S. Fairlamb, P. S. Bauerlein, L. R. Marrison, J. M. Dickinson, *Chem. Commun.* **2003**, 632–633.
- [17] A. S. Batsanov, J. C. Collings, I. J. S. Fairlamb, J. P. Holland, J. A. K. Howard, Z. Lin, T. B. Marder, A. C. Parsons, R. M. Ward, J. Zhu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 703–706.
- [18] O. Plietzsch, A. Schade, A. Hafner, J. Huuskonen, K. Rissanen, M. Nieger, T. Müller, S. Bräse, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 283–299.
- [19] B. Beele, J. Guenther, M. Perera, M. Stach, T. Oeser, J. Blumel, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2729–2731.
- [20] A. K. S. Chauhan, S. Mishra, R. Shma, R. C. Srivastava, *Synth. React. Inorg. Met.-O* **1999**, *29*, 255–264.
- [21] M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184–1185.
- [22] T. Wang, Y. Hu, S. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2312–2315.
- [23] K. Komeyama, T. Kawabata, K. Takehira, K. Takaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7260–7266.
- [24] N. Kakusawa, K. Yamaguchi, J. Kurita, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2956–2966.
- [25] K. D. Reichl, A. T. Radosevich, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9302–9305.
- [26] T. Kimura, Y. Nishimura, N. Ishida, H. Momochi, H. Yamashita, T. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1049–1051.
- [27] Y.-T. Wu, W.-C. Lin, C.-J. Liu, C.-Y. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1841–1849.

Eingegangen am 25. Juli 2015,
veränderte Fassung am 11. September 2015
Online veröffentlicht am 16. Oktober 2015