

Katalytische Reaktionen zu ungesättigten, ferrocenhaltigen Polymeren und Oligomeren

O. Nuyken, Ch. Hübsch, Technische Universität München

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching

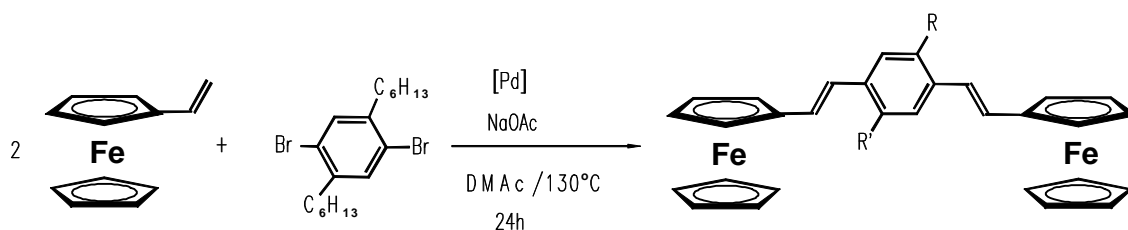
1. Synthese ferrocenhaltiger Analoga zu Distyrylbenzolen

Auf dem ersten Statusseminar war die Motivation zur Darstellung von 1,4-Divinylferrocenylbenzolen erläutert worden.

Die Idee der Synthese oligomerer Derivate von Poly(para-phenylenvinyl), besonders von Distyrylbenzolen, sollte auf ferrocenhaltige Systeme übertragen werden. In intensiver Zusammenarbeit mit Herrn Claus-Peter Reisinger aus dem Arbeitskreis von Prof. Herrmann wird hierbei die Anwendbarkeit der Heck-Reaktion mit dem Palladazyklus als Katalysator zum Aufbau der Verbindungen untersucht. Man erwartet von den Produkten und den damit hergestellten polymeren Materialien neue Perspektiven auf den Gebieten der Elektrolumineszenz, der nicht-linearen Optik und der Photoleitung.

Die paladiumkatalysierte Reaktion von 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol mit Vinylferrocen war in Kreuth vorgestellt worden (s. Abb. 1). In der Zwischenzeit sind weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert worden, von denen nur Verbindung **1d** in der Literatur beschrieben ist, allerdings dargestellt mittels Wittig-Reaktion.

Bei Katalysatorkonzentrationen von 0.5 - 1% wurden nach einer Reaktionszeit von 24h Ausbeuten von 40 -60% erzielt. Die Produkte sind anhand der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR Spektren sowie der Elementaranalysen eindeutig charakterisiert. Sie sind in allen organischen Lösungsmitteln hervorragend löslich.



Verbindung	R, R'
1a	R = R' = n-C ₆ H ₁₃
1b	R = phenyl, R' = H
1c	R = R' = n-OC ₈ H ₁₇
1d	R = R' = H

Abb. 1: Darstellung substituierter 1,4-Divinylferrocenylbenzole durch palladium-katalysierte Reaktion von Vinylferrocen mit Dibromaromaten

Erste Hinweise auf die optischen Eigenschaften der Produkte geben die UV-Spektren.

In Tabelle 1 sind die Absorptionsmaxima der langwelligsten π - π^* -Übergänge zusammengestellt.

Tab. 1: Absorptionsmaxima der langwelligsten π - π^* -Übergänge

Verbindung	$\lambda_{\text{MAX}} / \text{nm}$	
	in Hexan	in CH ₃ CN
1a	344	326
1b	353	362
1c	381	340
1d		

Die Werte sind mit denen der entsprechenden Distyrylbenzole vergleichbar. Auffallend bei den ferrocenhaltigen Systemen ist die wesentlich größere Zahl von Übergängen.

Entgegen unseren Erwartungen zeigen die Lösungen der Produkte bei Bestrahlung mit der UV-Lampe keine Fluoreszenz. In Abb. 2 ist exemplarisch das UV-Absorptionsspektrum von Verbindung **1c** (R = R' = n-OC₈H₁₇) dargestellt.

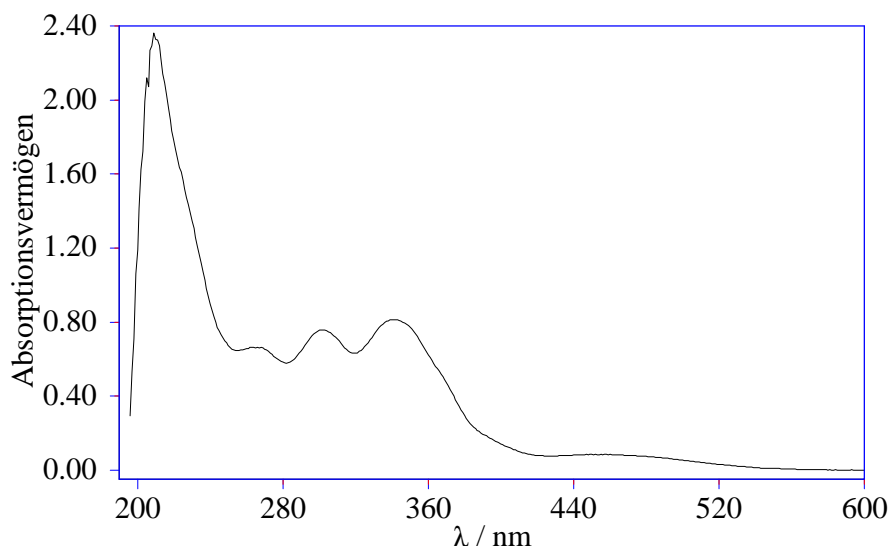


Abb.2: UV-Spektrum von **1c** in CH₃CN

Nach unserer Meinung ist der deutlich zu erkennende d-Übergang zwischen 420 nm und 500 nm für eine Eigenabsorption des emittierten Lichts und damit für das Ausbleiben der Fluoreszenz verantwortlich, so daß ein Einsatz der Verbindungen in Emitter-schichten organischer Leuchtdioden nicht in Frage kommt.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Verbindungen deutliche Solvatochromie zeigen. Dies kann als erster Hinweis auf einen ausgeprägten NLO-Effekt 3. Ordnung gewertet werden. Zur Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten γ wurden die Proben an die Universität Leuven (Belgien) geschickt. Die Ergebnisse liegen noch nicht vor.

Von großem Interesse sind weiterhin die Redoxeigenschaften der Verbindungen. Anhand der Cyclovoltammogramme kann festgestellt werden, inwieweit die Eisenzentren über das konjugierte System hinweg miteinander wechselwirken. Die Cyclovoltammogramme wurden an der FU Berlin aufgenommen. Sie zeigen lediglich eine reversible Oxidation bei ca. 0.46 V. Die Verbreiterung der Oxidationswelle läßt den Schluß zu, daß pro Molekül zwei Einelektronenübergänge unabhängig voneinander ablaufen. Wir vermuten, daß entweder der Abstand der Eisenzentren für eine Wechselwirkung bereits zu groß ist, oder daß einer der beiden Ferrocenylreste aus der Ebene herausgedreht ist, was allerdings im Widerspruch zu der beobachteten relativ langwelligen Absorption des π - π^* -Übergangs steht. Hier sind noch genauere Untersuchungen zur Aufklärung der tatsächlichen Verhältnisse erforderlich. Auf eine Substitution der Ferrocenylreste in der Form, daß der Einbau der Verbindungen in eine Polymerhauptkette ermöglicht wird,

wurde vorerst verzichtet. Stattdessen wird derzeit das Verhalten der Chromophore bei Dispersion in einer polymeren Matrix („blenden“) untersucht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Heck-Reaktion hervorragend zur Synthese derartiger Verbindungen geeignet ist. Neben der bereits bekannten, auf anderem Weg dargestellten Verbindung **1d** ($R = R' = H$) konnten weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse hergestellt werden. Auch im Fall von stark desaktivierten Dibromaromaten (siehe **1c**) sind die Ausbeuten befriedigend. Die Vorteile der Heck-Reaktion gegenüber anderen Syntheserouten wie z.B. der Wittig-Reaktion liegen u.a. in der 100%igen E/Z-Kontrolle, der einfachen Darstellung der Edukte und den relativ hohen Ausbeuten. Sobald die noch ausstehenden Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen vorliegen, werden detailliertere Aussagen zu möglichen Anwendungen auf dem Gebiet der Elektrooptik möglich sein.

2. Darstellung fünfkerniger, ferrocenhaltiger Phenylvinylene

Aufgrund theoretischer Berechnungen wird erwartet, daß die Verlängerung des konjugierten Systems der Verbindungen **1a-d** um zwei Phenylvinyleneinheiten zu Produkten mit außerordentlich hohen Photoleitfähigkeiten und nicht-linear optischen Koeffizienten dritter Ordnung führt^{2,3}). Auf dem ersten Statusseminar war die Heck-Reaktion von 1,4-Divinylbenzol mit 2-Amino-5-brombiphenyl, wiederum unter Zuhilfenahme des Palladazyklus aus dem AK Herrmann vorgestellt worden (s. Abb. 3).

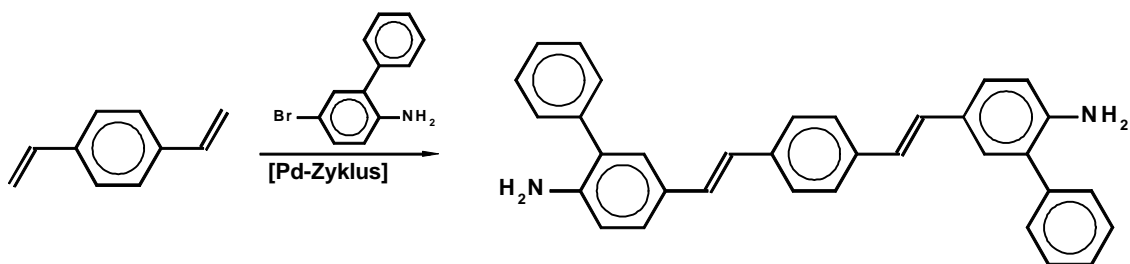


Abb. 3: Reaktion von 1,4-Divinylbenzol mit 2-Amino-5-brombiphenyl

Im Anschluß daran wurde nun die Möglichkeit untersucht, das Bisdiazoniumsalz des Reaktionsprodukts unter den Bedingungen einer Heck-Reaktion mit Vinylferrocen (VFc)

zum gewünschten fünfkernigen, ferrocenterminierten Oligophenylvinylen (OPV) zu koppeln. Als Katalysator diente Palladium-dibenzylidenacetone ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$).

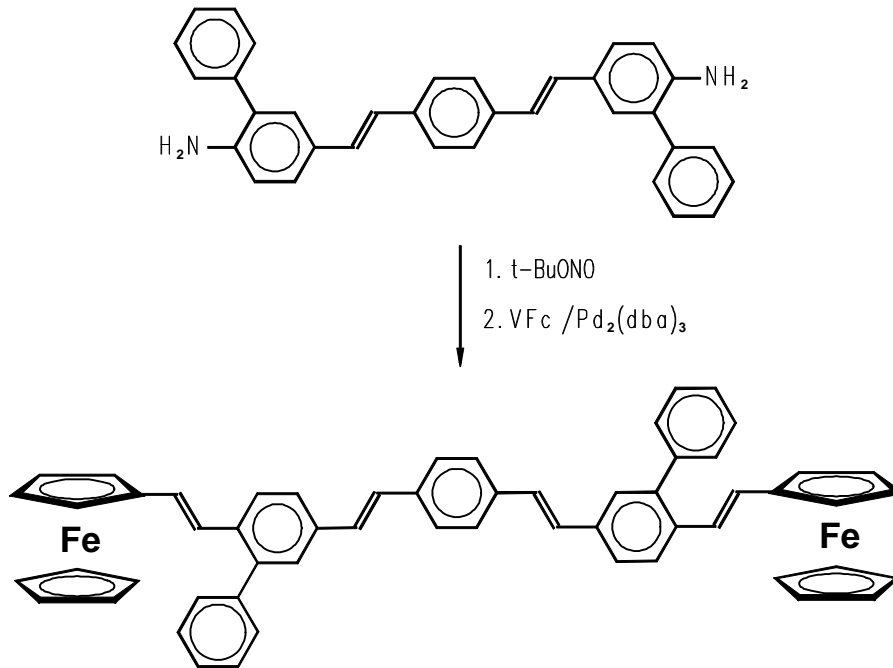


Abb. 4: Darstellung eines fünfkernigen, ferrocenterminierten OPVs

Bereits erste Modellreaktionen mit VFc und verschiedenen einfachen Aryldiazoniumsalzen zeigten, daß neben der gewünschten Kupplungsreaktion die Azokupplung am Ferrocengrundkörper und/oder eine Folgereaktion des Zerfalls des Diazoniumsalzes eine wesentliche Rolle spielen.

Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Synthesestrategie dahingehend modifiziert, daß nun als erster Schritt der Reaktionsfolge die Kupplung eines 4-Bromaryldiazonium-salzes an 1,4-Divinylbenzol erfolgen sollte.

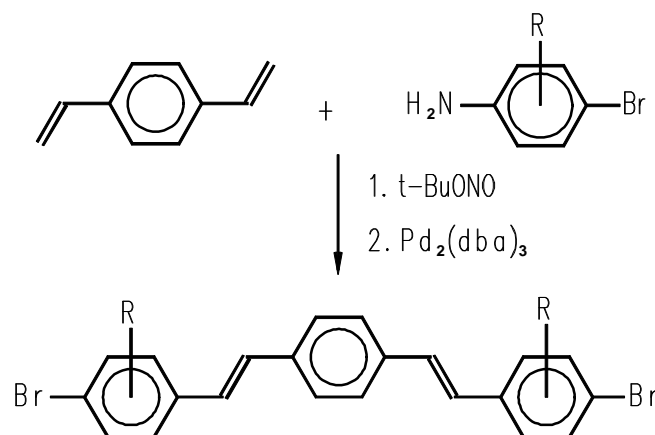


Abb. 5: Modifizierte Synthesestrategie zum Aufbau eines fünfkernigen, ferrocen-terminierten OPVs

Zur Vermeidung sterischer Behinderung am Bromaromaten wurde gleichzeitig nach Möglichkeiten gesucht, die löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen an dem divinylierten Kern anzubringen. Schließlich konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, das bereits zur Synthese von Verbindung **1a** eingesetzte 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol mit 0.5 - 1% Palladazyklus **quantitativ** zu 1,4-Divinyl-2,5-dihexylbenzol zu vinylieren.

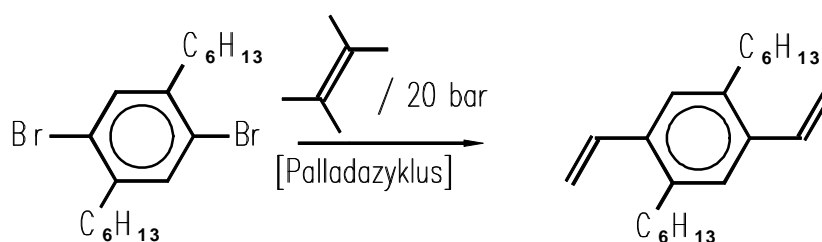


Abb. 6: Divinylierung von 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol

Diese bemerkenswerte Reaktion ermöglicht die Herstellung äußerst wertvoller Bausteine für die Synthese von Oligophenylvinylenen.

An die Divinylierungsreaktion schlossen sich umfangreiche Untersuchungen zur selektiven Heck-Reaktion von 4-Brombenzoldiazoniumsalzen mit dem divinylierten Kern an. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen ist noch nicht abgeschlossen. Als Katalysatoren wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und Palladiumkolloide eingesetzt. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalysiert die Reaktion nicht, da es offensichtlich von Divinylbenzol nicht zur katalytisch aktiven $\text{Pd}(0)$ -Spezies reduziert wird.

Auf Anraten von Prof. Beller wurde die Diazotierung mit tert.-Butylnitrit aufgegeben und stattdessen das Diazoniumtertrafluoroborat eingesetzt. Daneben werden noch Reaktionstemperatur und Lösungsmittel variiert.

In Abb. 7 sind die bisher synthetisierten 1,4-Bis(4-bromstyryl)benzole dargestellt.

Jedoch reichen die zur Verfügung stehenden Mengen nur zur Durchführung von Vorversuchen zur Kupplung mit Vinylferrocen aus. Die ^1H NMR Spektren der Produkte lassen den Schluß zu, daß die Kupplungen erfolgreich waren. Eine endgültige Bestätigung und weitere physikalische Untersuchungen werden erst möglich sein, wenn größere Mengen der Substanzen zur Verfügung stehen.

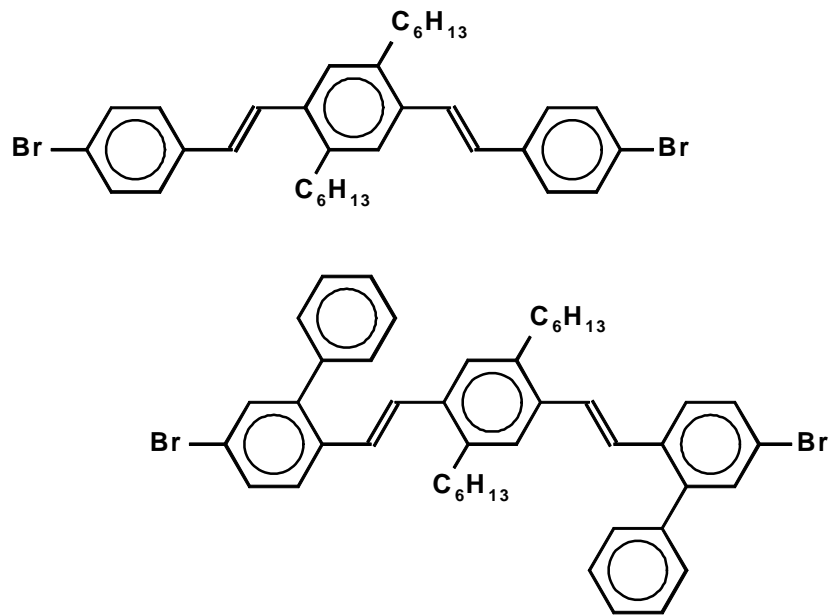


Abb. 7: Dargestellte 1,4-Bis-(4-bromstyryl)benzole

3. Funktionalisierte Distyrylbenzole als Emittter für organische Leuchtdioden

Neben Poly(para-phenylenvinylen) gehören Distyrylbenzole zu den meistuntersuchten Substanzen auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden. Die Verwendung von Distyrylbenzolen ermöglicht die Verschiebung des Emissionsmaximums in den blauen Bereich des Spektrums. Bereits 1988 wurde durch W. Heitz und A. Greiner in Marburg erstmals die palladiumkatalysierte Kupplung von Styrolderivaten an Dibromaromaten beschrieben.

Bis heute sind auf diese Weise lediglich Distyrylbenzole hergestellt worden, die entweder in einer polymeren Matrix dispergiert oder als Monomer in eine Polymer-hauptkette eingebaut werden können. Die wesentlich vorteilhaftere Anbindung der Chromophore als Seitengruppe an ein Polymerrückgrat erforderte bis jetzt sehr aufwendige, vielstufige Synthesen.

Im Rahmen unserer Versuche, dreikernige, ferrocenhaltige OPVs so zu funktionalisieren, daß eine Anbindung als Seitengruppe möglich ist, gelang es einen Reaktionsweg zu

eröffnen, der es erlaubt, in nur einem Schritt ein derartiges funktionalisiertes System aufzubauen. Obwohl die Konzeption des Projekts ursprünglich auf die ferrocenhaltigen Verbindungen ausgerichtet war, sollte das Konzept wegen der großen wirtschaftlichen Bedeutung organischer Leuchtdioden auch auf die Darstellung funktionalisierter Distyrylbenzole übertragen werden. Die Chromophoren werden durch eine zweifache Heck-Reaktion von Styrolderivaten an 2,5-Dibromanilin synthetisiert (s.Abb. 8).

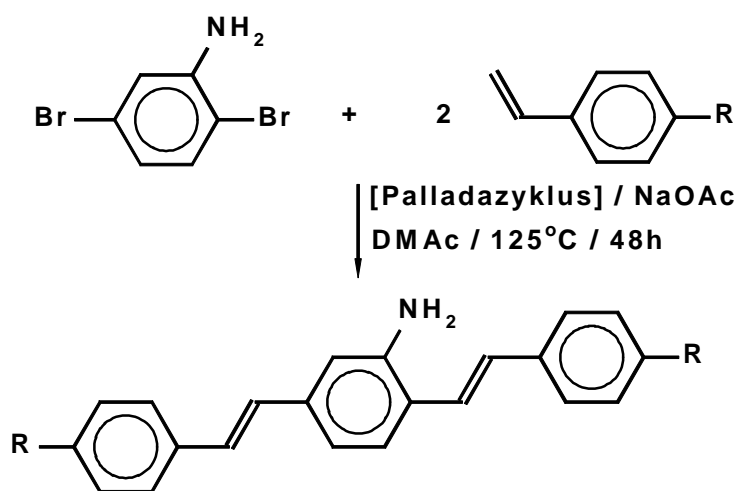


Abb. 9: Darstellung funktionalisierter Distyrylbenzole

Über die Reste R können Löslichkeit und Absorptions- bzw. Emissionsmaximum beeinflusst werden. Hier wird einer der großen Vorteile der Heck-Reaktion z.B. gegenüber der Wittig-Reaktion deutlich, die Kompatibilität zu fast allen funktionellen Gruppen. Bis jetzt wurden folgende Distyrylanilinderivate hergestellt.

Tab. 2: Dargestellte Distyrylanilinderivate

Verb.	R
3a	H
3b	tert-Bu
3c	phenyl

Darüberhinaus gelang auch die Synthese des ursprünglich angestrebten 2,5-Divinylferrocenylanilins.

Die Lösungen der Produkte **3a-c** zeigen eine sehr intensive blau-grüne Fluoreszenz.

Mit Verbindung **3b** (R = t-Bu) wurden polymeranaloge Reaktionen mit Poly(methacrylsäurechlorid) bzw. Poly(methacrylsäurechlorid-co-methacrylsäuremethylester)

durchgeführt. Die Produkte haben hervorragende Filmbildungseigenschaften bei Molmassen (Zahlenmittel) zwischen 35000 und 50000 g/mol.

Als Folge der reduzierten Elektronendichte im konjugierten System nach dem Übergang vom Amin zum Amid wird die Emissionswellenlänge von blau-grün nach blau verschoben.

Für den Bau von Versuchsdioden konnte die Firma Siemens in Erlangen gewonnen werden. Der schematische Aufbau eines derartigen Bauteils ist in Abb. 10 wiedergegeben.

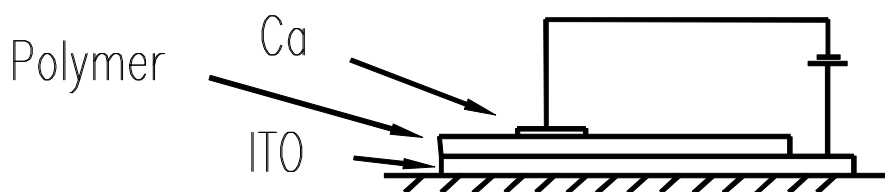


Abb. 11: Schematischer Aufbau einer organischen Einschichtleuchtdiode

Ein 70-100 nm dicker Film des Polymers wird mittels „spin coating“ aus einer ca. 1%igen Lösung auf einen mit ITO beschichteten Glasträger aufgebracht. Anschließend werden Ca-, Mg- oder Al-Elektroden aufgedampft.

Die aufgenommenen Diodenkennlinien zeigen, daß die Leitfähigkeit des Materials noch verbessert werden muß. Dies kann durch Erhöhung der Chromophorkonzentration und durch zusätzliches Anbringen von Oxadiazol- oder Carbazolseitentgruppen an das Polymerrückgrat erreicht werden.

Nach der ersten Versuchsreihe wurde festgestellt, daß eine zu hohe Restpalladiumkonzentration im Emittermaterial für die beobachteten, sehr niedrigen Quantenausbeuten verantwortlich ist. Momentan wird versucht, durch den Einsatz eines silicafixierten Palladiumabsorbers, der im Arbeitskreis von Prof. Schuster entwickelt wurde, den Palladiumgehalt bis in den ppt-Bereich zu verringern.

Zur Variation des Polymerrückgrats, mit dem Ziel Materialien mit höheren Glasübergangstemperaturen T_g herzustellen, wurde u.a. folgendes Norbornenderivat synthetisiert.

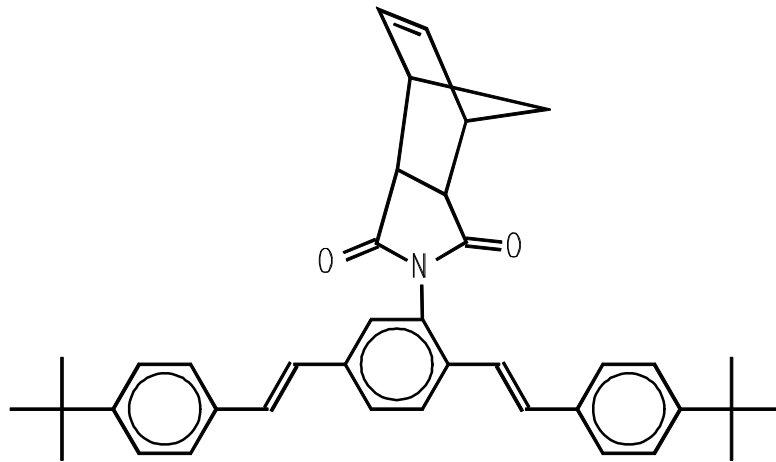


Abb. 12: Norbornendicarbonsäureimid mit Distyrylbenzolchromophor

In Zusammenarbeit mit Stefan Glander und Wolfgang Schattenmann (Projekt C2.4) wird nun versucht, das Imid mittel ROMP zu polymerisieren. Die Wahl eines geeigneten Comonomeren sollte die Herstellung von blau fluoreszierenden Polymeren mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 150°C ermöglichen.

Der von uns gefundene Weg zur Darstellung funktionalisierter Distyrylbenzole mit Hilfe des Palladazyklus stellt die bis heute bei weitem einfachste, effizienteste und variabelste Methode zur Herstellung polymerer Emittermaterialien für blaue organische Leuchtdioden mit kovalent gebundenen Chromophoren dar.

Derzeit laufen intensive Gespräche mit der Firma Siemens (Erlangen) über eine Erweiterung der Zusammenarbeit bei der Herstellung sowohl neuer Emitter- als auch neuer Transportschichten für organische Leuchtdioden mittels palladiumkatalysierter Reaktionen.