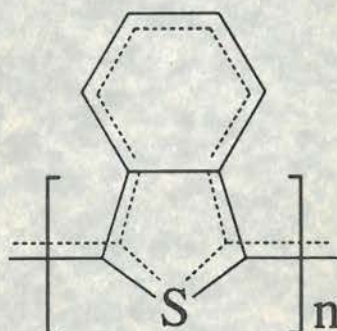


**Karakterisering van de π -elektronenstructuur in
poly(isothianafteen) met ^{13}C -NMR technieken**

Aromatische versus quinoidale structuur



Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad van Doctor in de
Wetenschappen aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door
IVAN HOOGMARTENS

Promotor : Prof. Dr. J. Gelan
Copromotor : Prof. Dr. D. Vanderzande

Diepenbeek 1992

Gift

541.64

*- conjugated
polymers*

- new materials

921416

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LIMBURG



03 04 0019909 4



22 OKT. 1992

541.64

H006

1992

u.bib.Limburg

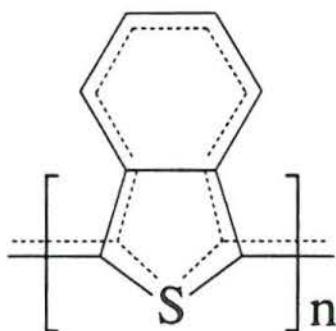


Faculteit Wetenschappen

**Karakterisering van de π -elektronenstructuur in
poly(isothianafteen) met ^{13}C -NMR technieken**

Aromatische versus quinoidale structuur

921416



22 OKT. 1992

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad van Doctor in de
Wetenschappen aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door
IVAN HOOGMARTENS

Promotor : Prof. Dr. J. Gelan
Copromotor : Prof. Dr. D. Vanderzande

Diepenbeek 1992

Dankwoord

In de afgelopen jaren heb ik tot mijn spijt moeten vernemen dat het grootste probleem van vele doctorandi niet wetenschappelijk van aard is, maar bepaald wordt door de omstandigheden waarin ze hun werk uitvoeren. Zelfstandig werken mag immers niet verward worden met alleen werken. Ik ben er mij dan ook zeer goed van bewust dat het voor mij een voorrecht geweest is om dit werk te kunnen voltooien in zeer benijdenswaardige omstandigheden. Het is mij dan ook een genoegen om iedereen te danken die hiertoe heeft bijgedragen.

Mijn ouders dank ik voor de studiemogelijkheden en zonder de financiële middelen van het Instituut tot Aanmoediging van Wetenschappelijk Onderzoek in Nijverheid en Landbouw (I.W.O.N.L.) zou dit verhaaltje veel korter geweest zijn.

Prof. Dr. J. Gelan ben ik dankbaar voor zijn wetenschappelijke begeleiding, zijn laaiend enthousiasme en de vrijheid die hij mij geboden heeft tijdens dit onderzoek.

Dirk (Prof. Dr. D. Vanderzande) dank ik voor het onuitputtelijke aanbod aan voorstellen en alternatieven om problemen op te lossen of te omzeilen. Tevens wil ik nog opmerken dat hij een zeer goede geleider is gebleken voor spanningen die opgewekt worden voor en tijdens de I.W.O.N.L.-verdedigingen. Maar ook de ontladingen achteraf heeft hij met ons gedeeld.

Rector Prof. Dr. H. Martens wens ik te danken voor de interesse die hij getoond heeft ondanks de beperkte tijd die hiervoor ter beschikking was.

Voor Dr. R. Carleer (Fonds voor Technologisch en Wetenschappelijk Onderzoek - FTO) was geen inspanning te veel om iedereen van de gewenste analyses te voorzien. De manier waarop hij de nodige evenwichten en overeenkomsten tracht te zoeken is niet onopgemerkt voorbijgegaan. In dit kader wens in ook Guy Reggers, Marleen Ruysen en Jan Czech te danken voor hun bijdrage.

Prof. Dr. L. Van Poucke en Prof. Dr. J. Mullens ben ik dankbaar voor hun hulp met betrekking tot FT-IR, FT-Raman en thermische analyse.

Bij de hulp van Dr. P. Adriaensens heb ik mij dikwijls afgevraagd of hij dacht nog steeds aan zijn doctoraat te werken. Goed was amper goed genoeg en de NMR-experimenten (Unity 400), waarvan de parameters niet 100% geoptimaliseerd waren, kenden een kort leven.

Prof. Dr. J.L. Brédas, Dr. R. Lazzaroni en C. Quattrocchi (Université de Mons-Hainaut) ben ik zeer dankbaar voor de aanvulling van dit onderzoek op theoretisch vlak. Deze samenwerking verliep op alle fronten gesmeerd en was voor ons een voorrecht.

Koen Van Vinckenroye, Christel Rappoort, Mark Withofs, Tonny Corthouts, Johnny Vierendeels en Jos Kaelen (deze laatste voor het ontwikkelen van vernuftig niet-commercieel glaswerk) dank ik voor de praktische hulp, daar waar ik het secretariaat van SBG erkentelijk ben voor de hulp bij de I.W.O.N.L.-verslagen.

Twee moordpogingen hebben de pret niet kunnen bederven aangezien Peter Adriaensens, Dirk Franco, Ben Majchrowicz, Johan Nouwen, Martine Scheepers, Koen Van den Langenbergh, Anniek Beerden, Frank Louwet, Ingrid Pollers en Raf Kiebooms een aangename werksfeer onderhielden. Zij die bijgedragen hebben tot de niet-wetenschappelijke sfeer zullen zich ongetwijfeld aangesproken voelen zonder dat ik hierbij namen vernoem.

Tenslotte, maar zeker niet in het minst wil ik Sonja nog bedanken voor het meedrijven in de *ups and downs* en de vrijstelling van alle diensten (behalve legerdienst) in de I.W.O.N.L.-voorbereidingsperiodes (dit zijn de periodes die in de volksmond ook wel eens zomervakantie genoemd worden).

Ivan Hoogmartens

Inhoud

Deel I

Algemene inleiding en situering van het onderzoekswerk

Hoofdstuk 1 : Moleculaire materialen voor elektronische toepassingen	1
Hoofdstuk 2 : Poly(isothianafteen) als intrinsiek geleidend polymeer	29

Deel II

Struktuuranalyse van PITN met behulp van modelverbindingen

Hoofdstuk 3 : Synthese en primaire karakterisering van PITN	57
Hoofdstuk 4 : ^{13}C -CP/MAS NMR karakterisering van PITN	83
Hoofdstuk 5 : Vergelijking met "eerste orde" modelverbindingen	109
Hoofdstuk 6 : Synthese en ^{13}C -NMR analyse van "tweede orde" modelverbindingen	123
Hoofdstuk 7 : Synthese en ^{13}C -NMR analyse van "derde orde" modelverbindingen	167

Deel III

Perspectieven

Hoofdstuk 8: Synthese en structuuranalyse van PITN-derivaten	215
Samenvatting en algemene conclusies	231
Summary and general conclusions	237
Lijst der publikaties	243

Deel I

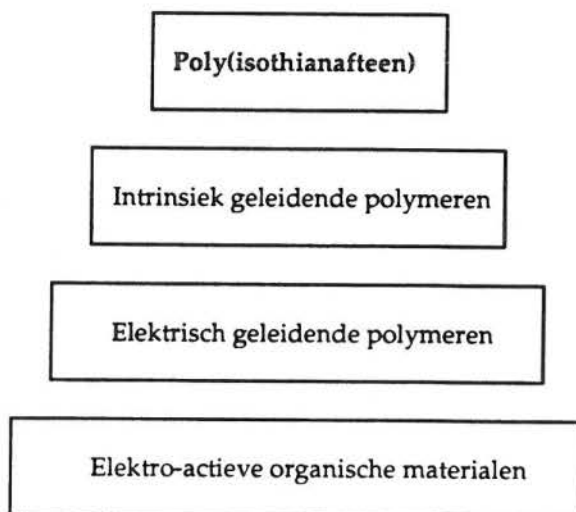
Algemene inleiding en situering van het onderzoekswerk

Dit onderzoekswerk omvat slechts een klein facet van een veel ruimer onderzoeksdomein. Onderstaande figuur geeft een schematisch overzicht ter situering van hoger genoemd domein. Het eerste deel van dit werk geeft een beschrijving van elk onderliggend niveau.

In het eerste hoofdstuk worden de *elektro-actieve organische materialen* in het algemeen behandeld. De *geleidende polymeren* vormen slechts een deel van deze groep.

In het tweede hoofdstuk komen de *intrinsiek geleidende polymeren* ter sprake. Hierbij wordt vooral aandacht besteed aan *poly(isothianafteen)* dat zich onderscheidt door een hoge intrinsieke geleidbaarheid. Een overzicht wordt gegeven van de literatuurgegevens in verband met PITN om een beeld te vormen van de kennis die ter beschikking was bij de aanvang van dit onderzoekswerk.

Deze structuur van de situering van het onderzoekswerk laat de lezer toe om op een gewenst stadium te starten al naargelang zijn/haar achtergronden.



Hoofdstuk 1

Moleculaire materialen voor elektronische toepassingen

1. Inleiding	3
2. Elektro-actieve organische materialen	5
2.1. Charge-transfer complexen	7
2.2. Ftalocyanines	8
2.3. Geleidende geconjugeerde polymeren	10
3. Potentiële toepassingen voor moleculaire elektronica	17
3.1. Elektrische toepassingen	17
3.2. Optische toepassingen	19
4. Besluit	22
5. Referenties	23

1. Inleiding

Moleculaire elektronika is een nieuw interdisciplinair onderzoeksdomein dat de laatste jaren heel wat aandacht verkrijgt vanuit de wetenschappelijke en technologische wereld [1-3]. Hoewel op dit moment geen algemene definitie wordt aangenomen, kan men dit domein heel algemeen omschrijven als de uitbouw van moleculaire materialen in de elektronika. Het laatste decennium werd een aanzienlijke vooruitgang geboekt op het gebied van de ontwikkeling en de synthese van moleculaire structuren die specifieke elektronische en optische eigenschappen vertonen. Hetzelfde geldt voor de theoretische modellen die vereist zijn om deze eigenschappen te begrijpen. De vooruitgang in dit domein verloopt zo snel dat we in de (nabije) toekomst devices kunnen verwachten waarin organische materialen een actieve rol spelen [4]. Momenteel kennen polymeren enkel passieve toepassingen in de elektronische industrie zoals omhullingsmateriaal, substraat en coating, of als litografisch hulpmiddel bij de fabricage van geïntegreerde schakelingen. Het actieve bestanddeel is dan opgebouwd uit metalen of anorganische materialen. Deze materialen zijn stabiel, reproduceerbaar en vertonen een hoge elektronische mobiliteit. Het onderzoek naar het gebruik van moleculaire materialen in de elektronika wordt niet alleen gedreven door de voordelige eigenschappen ervan, maar ook door het ontstaan van nieuwe toepassingen die slechts mogelijk zijn door specifieke moleculaire eigenschappen (vloeibaar kristallijne en niet-lineaire optische effecten). Specifieke voordelen afkomstig van het gebruik van moleculaire materialen zijn o.a.:

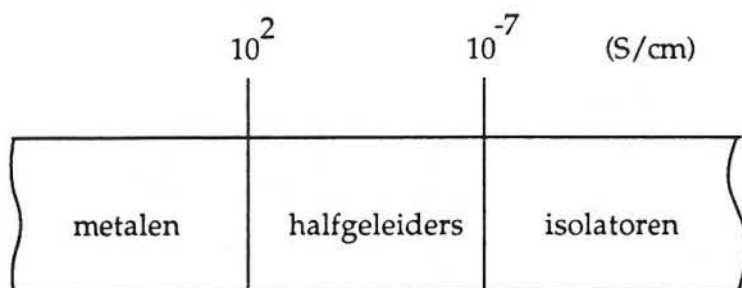
- ❑ Moleculaire materialen zijn zeer dikwijls relatief eenvoudig te synthetiseren en te verwerken. Hierdoor zal de kostprijs van de fabricage verlagen.
- ❑ Excellente mechanische eigenschappen van polymeren.
- ❑ Aan moleculaire materialen kan een enorm gamma aan chemische modificaties gebeuren waardoor de eigenschappen *getuned* kunnen worden en alzo beantwoorden aan specifieke functionele vereisten (*molecular engineering*).

- Sommige moleculaire materialen vertonen zeer ongewone, sterk anisotrope en potentieel bruikbare elektrische, optische en magnetische eigenschappen.

Eén domein van de moleculaire elektronika omvat de ontwikkeling en de synthese van moleculaire materialen voor elektrische en optische toepassingen. Hieronder zal een schematisch overzicht gegeven worden van verschillende types elektro-actieve organische materialen.

2. Elektro-actieve organische materialen

De elektrische eigenschappen van materialen worden in het algemeen ingedeeld in de volgende groepen :

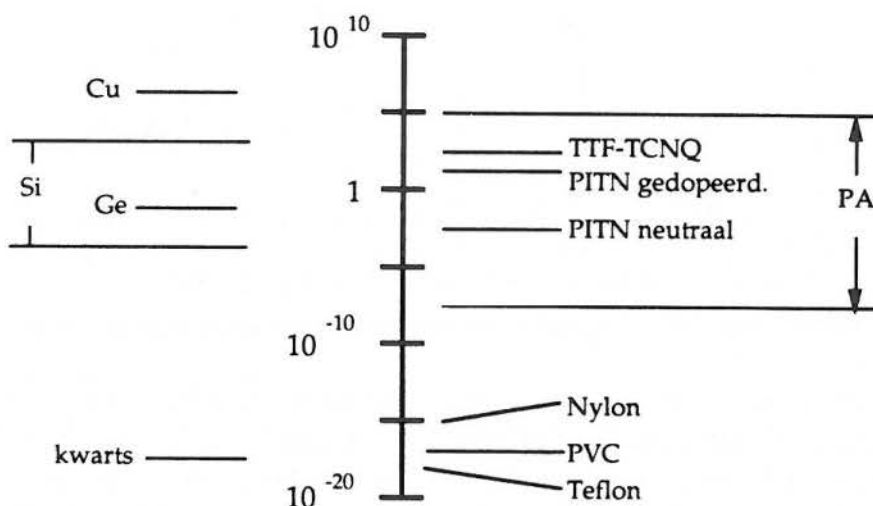


Figuur 1: Algemene indeling van materialen al naargelang de specifieke geleidbaarheid.

De (arbitraire) grenzen van deze groepen worden bepaald door de specifieke weerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$) of geleidbaarheid ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) van het materiaal [5]. De geleidbaarheid is afhankelijk van de structuur der elektronische energieniveaus. Wanneer atomen of moleculen in de vaste toestand verenigd worden zullen de gedegenerende energieniveaus differentiëren tot niet-gedegenerende energiebanden. De mate waarin atomen of moleculen met elkaar interageren weerspiegelt zich in de bandbreedte. Om een zekere elektrische stroom waar te nemen moet een aangelegd elektrisch veld de elektronen van kinetische energie voorzien voor de promotie naar hogere energiebandtoestanden.

In het geval van de **isolatoren** is er een energiekloof van verschillende elektron volts (eV) tussen de hoogst gevulde elektronische toestand in de *valentieband* (= hoogst bezette band) en de laagste niet-gevulde toestand in de *conductieband* (= laagst niet-bezette band). Door deze grote bandafstand (E_g) zijn niet-gevulde toestanden onbereikbaar voor de elektronen zowel door thermische excitatie als door het aanleggen van een elektrisch veld. **Halfgeleiders** hebben een bandafstand (E_g) die kleiner is dan ongeveer 2 eV waardoor thermische excitatie over de kloof heen mogelijk is. Het aantal ladingsdragers dat naar de conductieband wordt aangeslagen is echter klein. **Metallisch** gedrag wordt waargenomen wanneer de energiekloof tussen gevulde en niet-gevulde banden verdwijnt. Een aangelegd veld kan zelfs bij zeer lage temperaturen een stroom opwekken. De geleidbaarheid van halfgeleiders daalt bij lagere temperatuur door de vermindering van de

populatie van ladingsdragers in de conductieband. Bij de metalen daarentegen gebeurt het omgekeerde door de afname van thermische bewegingen van het rooster. Bij wijze van referentie worden in figuur 2 waarden van de specifieke geleidbaarheid van typische anorganische en organische materialen getoond.



Figuur 2: Specifieke geleidbaarheid van typische anorganische en organische materialen.

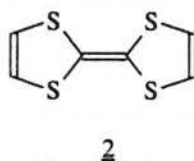
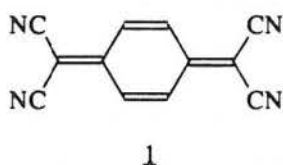
De anorganische materialen worden vertegenwoordigd door de isolator kwarts, de halfgeleiders silicium en germanium en de metallische geleider koper. In het gebied van de halfgeleiders is de laagste waarde van Si (10^{-4} S/cm) afkomstig van het materiaal in de zuiverste vorm. De hoogste waarde van 10^3 S/cm wordt bereikt door dopering met elektronendonors of -acceptoren die door middel van gedeeltelijk opgevulde banden extra ladingsdragers creëren.

Voor de organische materialen worden de laagste waarden waargenomen voor teflon en poly(vinylchloride) (respektievelijk 10^{-18} en 10^{-17} S/cm). De hoogste waarden zijn afkomstig van het polymeer polyacetyleen en het charge-transfer complex tetrathiafulvaleen-tetracyanoquinodimethaan (TTF-TCNQ). In de zuiverste (natieve) vorm is polyacetyleen slechts een halfgeleider, maar hoge geleidbaarheden kunnen bereikt worden door een doperingsproces (een chemische reactie met een oxydans of reductans). Hierdoor kan de geleidbaarheid toenemen met tien grootteordes en kunnen metallische niveaus bereikt worden.

Eén van de belangrijkste karakteristieken van elektro-actieve organische materialen is de ééndimensionaliteit van hun geleidbaarheid. Het feit dat deze materialen quasi ééndimensionale geleiders zijn is de voornaamste reden van sommige unieke elektrische en optische eigenschappen.

2.1. Charge-transfer complexen

Een eerste groep van organische halfgeleiders vormen de charge-transfer zouten (complexen) [6-8]. De eerste verbindingen van dit type (Du Pont - 1960) waren opgebouwd uit het tetracyanoquinodimethaan (TCNQ) **1** (acceptor) en een metaal (donor). Hierbij werden geleidbaarheden waargenomen van $\sim 10^{-2}$ S/cm. In 1973 werd het eerste synthetisch metaal van dit type ontwikkeld dankzij de synthese van het tetrathiafulvaleen molecule **2** [9].



Het TTF-TCNQ-complex vertoont een specifieke geleidbaarheid van de grootteorde van 10^3 S/cm. In dit complex transfereert TTF (donor) elektronen naar TCNQ (acceptor). Sindsdien zijn vele nieuwe synthetische metalen gesynthetiseerd en is er ook een theoretische interpretatie ontwikkeld voor de relatie tussen de moleculaire structuur en de geleidende toestand. De meest algemene karakteristiek die men terugvindt is dat het complex moet opgebouwd zijn uit een molecule met een benzeenring en een molecule met heteroatomen zoals zwavel of selenium.

Afhankelijk van de snelheid van afkoeling kunnen de moleculen van de charge-transfer complexen in een kristal gestapeld worden in de thermodynamisch stabiele vorm of in de niet-stabiele geleidende vorm [10]. Door deze complexen op elkaar te stapelen kunnen de elektronen bewegen via de overlappende orbitalen. De geleidbaarheid in de gestapelde richting is ~ 500

maal groter dan in de andere richtingen. Deze complexen kunnen dan ook als quasi één dimensionale geleiders beschouwd worden.

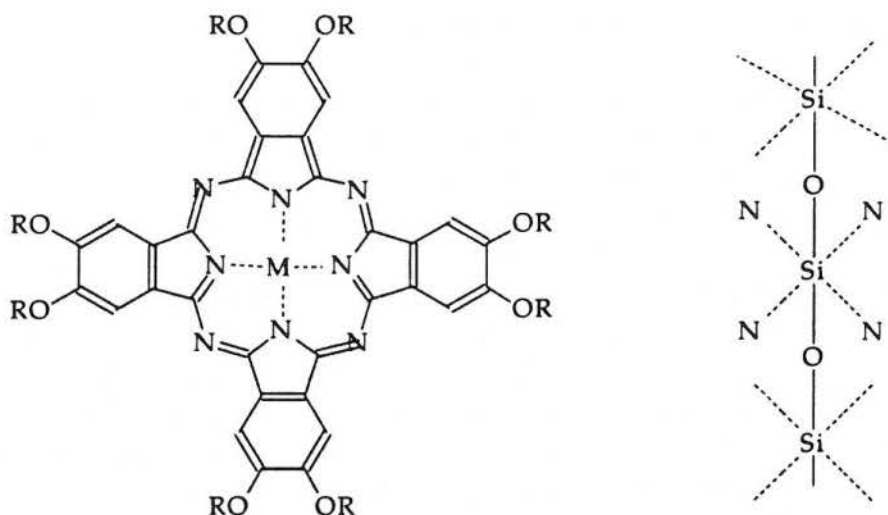
TCNQ-charge-transfer complexen vertonen optische en elektrische veranderingen door belichting of het aanleggen van een elektrisch veld. De zeer snelle reversibele veranderingen kunnen potentieel bruikbaar zijn in elektronische toepassingen.

2.2 Ftalocyanines

De ftalocyanines [11-13] vormen één voorbeeld uit de groep van materialen die opgebouwd zijn uit een metaal en een macrocyclische eenheid. In deze paragraaf zullen enkel de ftalocyanines ter sprake komen aangezien zij als het populairste lid van deze familie kunnen beschouwd worden.

Ftalocyanine en zijn derivaten zijn gekend als kleurstoffen en zijn structureel **verwant** met biologische moleculen zoals porfyryne M (metaal = Fe) en chlorofyl (metaal = Mg) (figuur 3a). Deze vlakke π -systemen zijn in hun kristallijne fase gestapeld. Voor praktisch gebruik is een kristallijn poeder echter minder geschikt. Er is dan eerder behoefte aan een dunne, homogene laag. Zo een laag kan worden gerealiseerd door gebruik te maken van vloeibaar-kristallijne derivaten. Verbindingen die bestaan uit vlakke, onverzadigde moleculen, vertonen dikwijls een vloeibaar-kristallijn karakter wanneer ze worden voorzien van een aantal betrekkelijk lange alkylketens. Een voorbeeld is het octa-n-dodecylftalocyanine [14]. Bij kamertemperatuur is de verbinding kristallijn; bij verwarmen gaat ze bij 83°C over in een vloeibaar-kristallijne fase. Dit wil zeggen dat het preparaat evenals andere vloeistoffen de vorm aanneemt van het vat waarin het zich bevindt, maar dat het op moleculaire schaal een zekere mate van ordening bezit.

Een andere manier om ftalocyanines te stapelen gebeurt via een polymerisatie [15-17]. Hierbij wordt in het centrum van elk ftalocyanine-molecule een Si-atoom geplaatst en worden deze Si-atomen door O-atomen gekoppeld [18-19]. Het resultaat is een kralensnoer met Si-O-Si-O als draad en de ftalocyanines als platte kralen (figuur 3b). Het optreden van geleiding in deze verbindingen kan niet worden verklaard met een overlapping van de p-orbitalen van de boven elkaar gelegen ftalocyanine-ringen. Hiervoor is de afstand tussen de ringen te groot. De ontwikkelde modellen schieten tot op heden te kort om dergelijk gedrag te verklaren.



Figuur 3: a) Algemene structuur van ftalocyanines.
b) Stapeling van ftalocyanines door het inbouwen in een polysiloxaan.

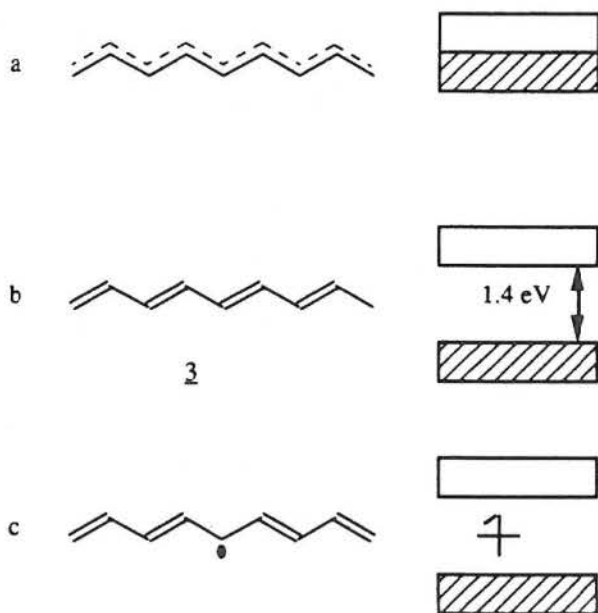
Tot voor kort waren de pogingen om van deze polymeren bruikbare materialen te maken weinig succesvol. De sterk kristallijne verbindingen ontleden voor het smeltpunt. Hierin kwam verandering toen een aantal polymeren in zuivere vorm oplosbaar bleken te zijn in organische solventen zoals cyclohexanon en N-methylpyrrolidon. Deze oplossingen kunnen vermengd worden met standaardpolymeren en verwerkt worden tot bruikbare vezels, films en *coatings*. Reeds bij zeer lage concentraties aan actief polymeer (± 1 gew. %) wordt de geleiding van het standaardpolymeer verhoogd met een factor 10^{12} . Door deze zeer lage concentratie aan polyftalocyanine in de polymere matrix en door de ruime keuze in standaardpolymeren kunnen geleidende gekleurde of transparante materialen gemaakt worden met een grote verscheidenheid in verwerkings- en materiaaleigenschappen. De tot nu toe bereikte maximale geleiding bedraagt 10^{-5} S/cm. Dit is slechts voldoende voor een beperkt aantal toepassingen. Een belangrijk deel van het huidig onderzoek is gericht op het verhogen van de geleiding en op het verkrijgen van meer inzicht in het geleidingsmechanisme van polyftalocyanines.

2.3. Geleidende geconjugeerde polymeren

Binnen de groep van geconjugeerde polymeren onderscheidt men twee subgroepen, nl. deze met en deze zonder een gedegenerende grondtoestand.

De polyenen vertegenwoordigen de meest eenvoudige polymeren met een geconjugeerde keten. Van deze groep werd het polyacetyleen (PA) ³ het meest uitvoerig bestudeerd [20-28]. PA is een voorbeeld van een geconjugeerd polymeer met een gedegenerende grondtoestand aangezien de enkelvoudige en de dubbele bindingen in elkaar kunnen overgaan zonder dat dit leidt tot een toename van de vrije energie van het systeem. Elk koolstofatoom van een PA-keten bevat een p-orbitaal met één elektron om de π -bindingen te vormen. Men verwachtte hiervan dat deze orbitalen gedelocaliseerd waren over heel de keten en aanleiding zouden geven tot een halfgevulde band en bijgevolg metallisch gedrag zouden vertonen (zie figuur 4a). Experimenteel blijkt PA een zekere bindingsalternatie te vertonen (figuur 4b) waardoor valentie -en conductieband van elkaar gescheiden worden (Peierls instabiliteit) [29]. De experimentele bandafstand van 1.4 eV voor trans-PA [30] resulteert in een intrinsieke geleidbaarheid van $\sim 10^{-6}$ S/cm [30]. De grote doorbraak in het domein van de geleidende polymeren werd in 1977 gerealiseerd toen men ontdekte dat de geleidbaarheid van PA fenomenaal kon verhoogd worden door "dopering" met een oxydans of reductans [31-37]. Op deze manier werden voor PA reeds geleidbaarheden waargenomen die vergelijkbaar zijn met koper bij kamertemperatuur nl. $1.5 \cdot 10^5$ S/cm [38-39]. Tijdens deze redoxreactie wordt het isolerende neutrale polymeer omgezet in een ionisch complex bestaande uit een polymeer-radicaalkation (of -anion) en een tegenion nl. de gereduceerde vorm van het oxydans (of de geoxydeerde vorm van het reductans). In de terminologie van de vaste toestand natuurkunde komt het gebruik van een oxydans overeen met p-type dopering (reductans $\rightarrow$ n-type dopering). De maximale dopant concentratie is van de grootte orde van enkele mol % per monomeereenheid (bv. 20 % in het geval van PA gedopeerd met I_2 ($[(CH)I_{0.2}]_x$) hetgeen veel hoger is dan bij de conventionele anorganische halfgeleiders. Aanvankelijk werd gedacht dat men de toename in geleidbaarheid door dopering kon toeschrijven aan de vorming van niet volledig gevulde elektronische banden. Er werd aangenomen dat bij p-type of n-type dopering elektronen werden verwijderd van de top van de valentieband of elektronen toegevoegd aan de conductieband. Dit gedrag werd in geleidende polymeren echter niet waargenomen. Later werd de geleidbaarheid in gedopeerd PA toegeschreven

aan solitons (radicalen) waardoor gelocaliseerde energie-niveaus ontstaan halfweg tussen de valentie -en de conductieband (figuur 4c).



Figuur 4: a) PA met gedelocaliseerde p-orbitalen- metallisch gedrag.
 b) PA met bindingsalternatie - bandafstand van 1.4 eV.
 c) Vorming van een soliton - gelocaliseerd niveau tussen de valentie -en conductieband

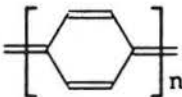
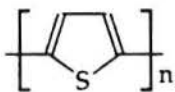
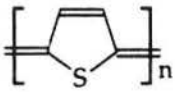
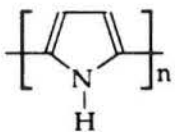
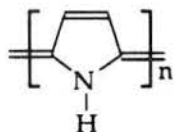
De geleidbaarheid van geleidende polymeren is afhankelijk van de dopantconcentratie (in mol %/monomeereenheid) [40]. Bij toenemende dopantconcentratie neemt de geleidbaarheid toe met vele grootteordes zonder dat er een scherpe overgang wordt waargenomen van een isolerende naar een metallische toestand. Reeds bij zeer lichte dopering beneden 0.1 mol % wordt een drastisch effect op de geleidbaarheid waargenomen. Voor dopantconcentraties tussen 0.1 en 10 mol % verandert de geleidbaarheid gemiddeld met de derde macht van dit gehalte aan dopant.

De temperatuursafhankelijkheid van de geleidbaarheid [40] blijkt veel meer uitgesproken te zijn voor licht gedopeerde materialen. Er wordt echter in geen enkel geval een typisch metallisch gedrag waargenomen nl. een dalende geleidbaarheid bij toenemende temperatuur.

Ondanks het feit dat reeds PA-films van zeer hoge kwaliteit en met zeer hoge geleidbaarheden werden gesynthetiseerd blijft de stabiliteit van de

geleidende (en geladen) vorm in vele gevallen problematisch hetgeen tal van beperkingen met zich meebrengt.

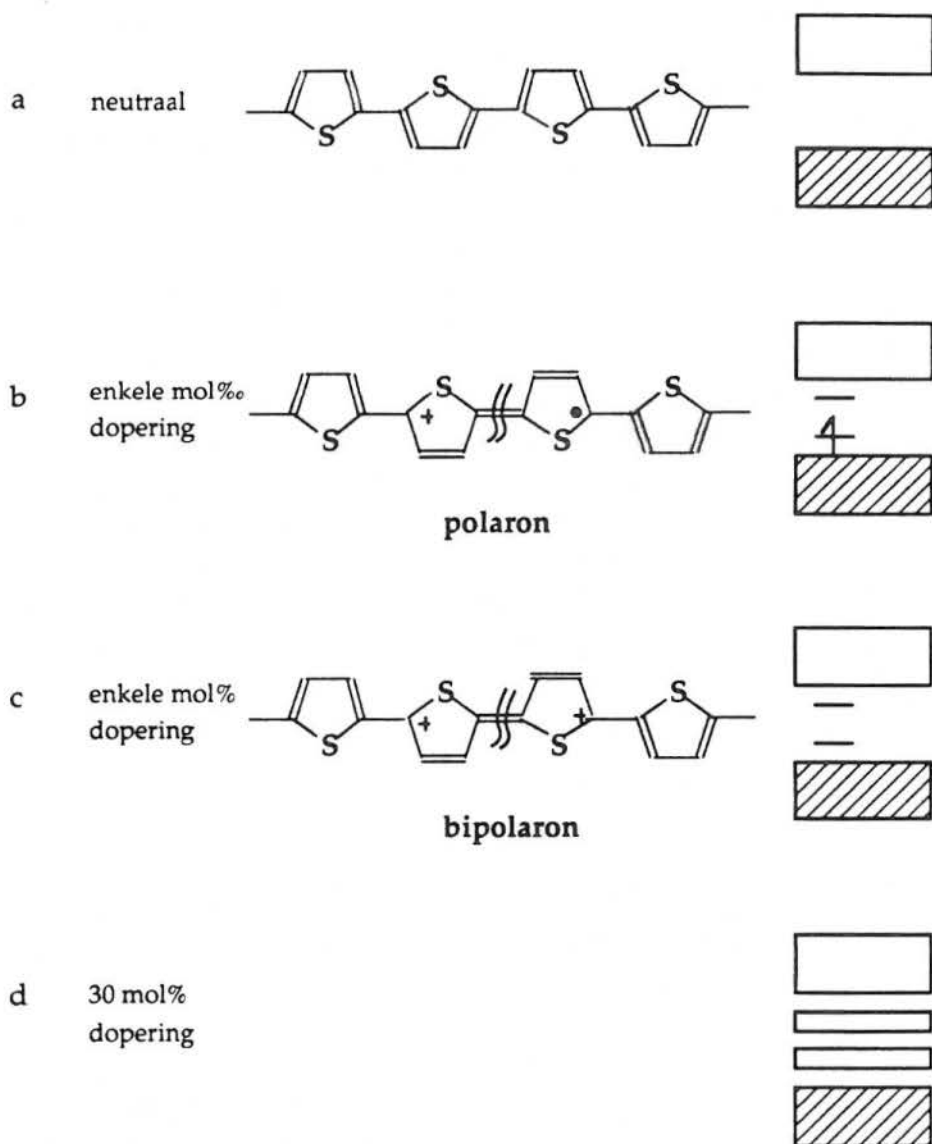
De tweede klasse van geconjugeerde polymeren vertonen een niet-gedegenerende grondtoestand. Voorbeelden van deze polyaromaten zijn o.a. poly-p-fenyleen **4** [41-43], polythiofeen **5** [44, 45] en polypyrrool **6** [46, 47] (figuur 5).

aromatisch	quinoidaal	E _g (eV)
 4a	 4b	3.6
 5a	 5b	2.0
 6a	 6b	3.0

Figuur 5: Experimentele bandafstanden [48] van enkele geconjugeerde polyaromaten met een niet-gedegenerende grondtoestand.

Deze polymeren vertonen een bandafstand die groter is dan 2 eV en zijn bijgevolg intrinsiek isolerend. Bijgevolg is ook hier een doperingsproces vereist om de geleidende vorm te bekomen. Wanneer men door bv. een oxydatie een elektron aan een geconjugeerde keten onttrekt zal deze een lading verkrijgen. Voor deze polymeren is het in zo'n geval energetisch gunstiger om die lading op de keten te lokaliseren en zal de geometrie lokaal relaxeren. Hierdoor ontstaan gelocaliseerde elektronische toestanden boven de hoogst bezette en beneden de laagst ledige band. De toestand die als

dusdanig ontstaat noemt men een polaron hetgeen structureel overeenstemt met een radicaal kation (of anion - figuur 6b).



Figuur 6: Invloed van dopering op de bandenstructuur

a) Neutraal polythiofeen - niet gedopeerd

b) Polaron (radicaal-kation) - bezette gelocaliseerde energieniveaus

c) Bipolaron (dikation) - ledige gelocaliseerde energieniveaus

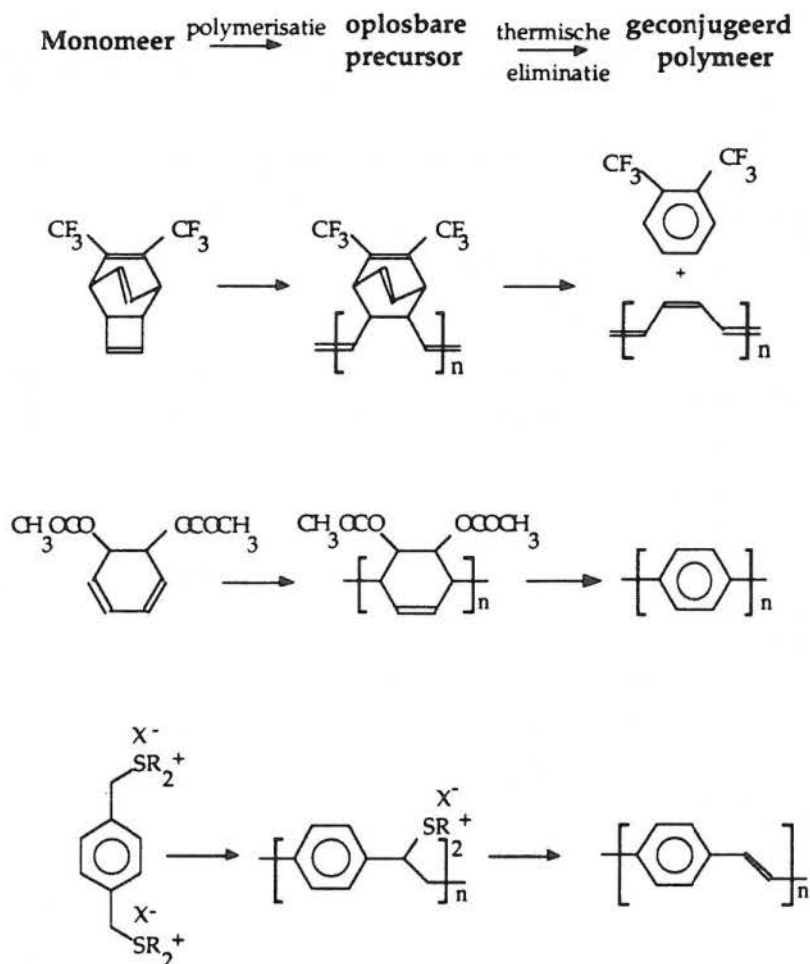
d) 30 mol% gedopeerd - vorming van intermediaire banden door overlap van de gelocaliseerde toestanden

Wanneer een volgend elektron wordt onttrokken, dan zal bij lichte dopering (mol %/monomeer) een nieuw polaron gevormd worden. Bij hogere doperingsgraden (mol %) zal een volgend elektron onttrokken worden van het polaron met vorming van het energetisch gunstiger bipolaron. De vorming van dit dikation (of dianion) gaat gepaard met een sterke roosterrelaxatie. Struktureel ontstaan hierbij quinoidale geometrieën (figuur 6c). Bij verdere dopering tot bv. 30 mol %/monomeereenheid zullen de bipolaron toestanden overlappen ter vorming van banden.

Gedopeerd polypyrrool **6** kan zowel op een chemische als op een elektrochemische wijze bekomen worden waarbij geleidbaarheden tot 100 S/cm werden waargenomen [30]. Dit materiaal vertoont in de geleidende vorm een betere thermische en chemische stabiliteit in de aanwezigheid van lucht dan polyacetyleen.

Voor gedopeerd polythiofeen werden geleidbaarheden waargenomen van 50-100 S/cm [30]. Ook dit polymeer kan zowel op een chemische als een elektrochemische wijze gesynthetiseerd en gedopeerd worden. Een belangrijk aspect van deze heterocyclische verbindingen is de mogelijke inbouw van substituenten in de 3-positie waardoor nieuwe polymeren met nieuwe eigenschappen gesynthetiseerd kunnen worden. Op deze manier werden reeds polythiofeen derivaten bekomen die oplosbaar zijn in organische solventen of in water en tevens een hoge geleidbaarheid vertonen. Hiermee is één methode gegeven om in te spelen op één van de grootste beperkingen voor praktische toepassing nl. de verwerking. Deze wordt sterk gehinderd door het feit dat deze materialen in het algemeen niet smelten en onoplosbaar zijn in de meest courante solventen. Naast het synthetiseren van een geconjugeerde polymeren met flexibele zijketens (bv. poly-3-hexylthiofeen) is er ook veel vooruitgang geboekt door gebruik te maken van van oplosbare precursor-routes. Hierbij leidt de polymerisatie van het monomeer in eerste instantie tot een oplosbaar, en dus verwerkbaar precursorpolymeer, dat niet over een keten-overspannend mesomeer systeem beschikt. Dit ontstaat pas in een tweede stap door een thermische eliminatie. Op deze wijze worden, in tegenstelling tot vroeger, hoog-moleculaire materialen verkregen, die een betere verwerking en in tweede instantie karakterisering toelaten via het precursorpolymeer. Dit conceptueel eenvoudig systeem blijkt in de praktijk niet altijd geleidende materialen op te leveren. De vereiste eliminatiereactie moet tot een hoge omzetting en zonder nevenreacties doorgaan. De dehydrohalogenering van polyvinylchloride (PVC) levert bv. geen geleidend polyacetyleen op. Op dit moment

zijn er slechts drie precursor systemen gekend die met succes na dopering hoog-geleidend materiaal opleveren [49-51]. Deze systemen zijn voorgesteld in figuur 7.

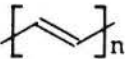
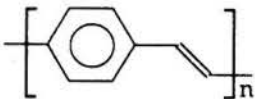
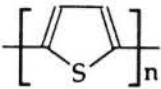
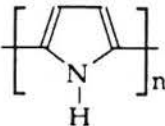


Figuur 7: Precursor systemen die met succes hoog geleidende materialen opleveren (na dopering).

Tenslotte wordt in tabel 1 een overzicht gegeven van de karakteristieken, zoals bandafstand, breedte van de hoogst bezette band en geleidbaarheid voor en na dopering, van een aantal standaard geconjugeerde polymeren. Hieruit blijkt dat de intrinsieke geleidbaarheid (zonder dopering) van een geconjugueerd polymeer afhankelijk is van de bandafstand. De geleidbaar-

heid na dopering daarentegen wordt bepaald door de breedte van de hoogst bezette band (aangezien deze het aantal ladingsdragers bepaalt). Dit laatste verband is echter minder éénduidig aangezien de geleidbaarheid (na dopering) ook nog afhankelijk is van o.a. de doperingsgraad, de aard van het dopant, de fysische toestand (poeder/film), kristalliniteit (door bv. strekking).

Tabel 1: Overzicht van een aantal karakteristieken zoals bandafstand, breedte van de hoogst bezette band, geleidbaarheid voor ($\rho_{\text{intrinsiek}}$) en na dopering ($\rho_{\text{gedopeerd}}$) van een aantal geconjugeerde polymeren.

Polymeer	Eg (exp. - eV)	$\rho_{\text{intrinsiek}}$ (S/cm)	bandbreedte [†] (eV)	$\rho_{\text{gedopeerd}}$ [‡] (S/cm)
	1.4 [30]	$5 \cdot 10^{-6}$ [30]	6.5 [48]	10^2 - 10^3 [54]
	3.6 [48]	10^{-10} - 10^{-15} [54]	3.5 [48]	10^2 [54]
	~ 3 [48]	10^{-10} [55]	2.8 [48]	10^2 [53]
	~ 2 [48]	10^{-7} [52]	2.6 [48]	10^2 [30]
	3.0 [48]	10^{-10} [30]	3.8 [48]	10^2 [30]

[†] Breedte van de hoogst bezette band.

[‡] Niet gestrekte stalen.

3. Potentiële toepassingen voor moleculaire elektronika

Elektro-actieve moleculaire materialen zijn goede kandidaten voor tal van toepassingen. Voor velen hiervan zullen deze organische materialen zich moeten bewijzen ten overstaande van de anorganische materialen. Voor andere nieuwe en unieke eigenschappen zullen er volledig nieuwe toepassingen en technologieën ontwikkeld moeten worden. Zoals de laatste twintig jaren gekarakteriseerd werden door de vervanging van metalen door kunststoffen in mechanische toepassingen, zo kunnen we in de toekomst een opkomst verwachten van moleculaire materialen in de elektronische industrie. Een aantal toepassingen die momenteel onderzocht worden zullen nu heel summier besproken worden [56]. De lijst is onderverdeeld in twee delen met betrekking tot elektrische en optische toepassingen.

3.1. Elektrische toepassingen

☐ *herlaadbare lichtgewicht batterijen*

Er is zeer veel aandacht besteed aan de ontwikkeling van lichtgewicht batterijen waarin één of beide elektroden bestaan uit een gedopeerd geleidend polymeer. Het patent voor de produktie van polyacetyleen elektrodes staat op naam van Allied Signal in de USA en BASF in Duitsland. Polyacetyleen wordt in het algemeen gebruikt als anode waarbij de kathode bestaat uit lithium, platina, nikkel of een andere polyacetyleenfilm. In zijn eenvoudigste vorm bestaat de batterij uit een PA-film (50 mm^2) gedompeld in een elektrolietoplossing van lithiumperchloraat (LiClO_4) in propyleencarbonaat als matrix. De andere elektrode bestaat doorgaans uit Li-metaal, en Cu-draden zorgen voor de verbindingen van of naar de batterij.

☐ *afscherming voor elektromagnetische straling*

In de micro-elektronika is het zeer wenselijk om de apparatuur te beschermen tegen elektrostatische ontladingen en elektromagnetische interferentie. Tot nu toe werden metalen of plastic-koolstof composieten gebruikt om elektromagnetische energie te absorberen. Dezelfde functie zou kunnen vervuld worden door geleidende polymeren met het voordeel dat ze lichter zijn en eenvoudiger gefabriceerd kunnen worden (geen opvulling vereist).

Aangezien de geleidbaarheid nog te laag is dan deze vereist voor de absorptie van hoge frekwenties, zouden ze wel reeds geschikt zijn voor lage frekwenties zoals radiogolven.

□ *component van geïntegreerde schakelingen*

In de technologie van de geïntegreerde schakelingen zijn materialen vereist waarop men een bepaald patroon kan aanbrengen dat op de SiO₂-laag geëtsd kan worden. Er bestaat een enorme evolutie van steeds kleiner wordende componenten in geïntegreerde schakelingen. De dimensies van die componenten zijn op dit moment van de grootteorde van 1.5 μm hetgeen de limiet van de fotolitografie benadert. Submicrometer resolutie vereist een overgang van fotolitografie naar elektronen-, ionen- of X-stralen litografie. Geleidende organische materialen werden in dit opzicht reeds onderzocht door IBM. Geleidende charge-transfer zouten van tetrathiafulvaleen-Br_x ($x = 0.59-0.76$) (TTF-Br_x) werden als films gesynthetiseerd [57]. De geleidbaarheid hiervan bevindt zich tussen 10 en 20 S/cm. Het materiaal is opaak gekleurd en oplosbaar in polaire solventen. Bij een behandeling met een elektronenbundel worden de halogenen verdreven waarbij de isolerende, transparante TTF-film achterblijft. Deze laatste is oplosbaar in apolaire solventen. Door de geleidbaarheid van het initiële materiaal kunnen geen statische ontladingen gebeuren tijdens de bestraling zoals bij de conventionele materialen. Deze statistische ladingen verhinderen de vorming van scherpe patronen.

□ *Chemische sensoren*

Het algemeen principe dat hierbij gehanteerd wordt is zeer eenvoudig. Bepaalde chemische verbindingen (zelfs neutronen) beïnvloeden de geleidbaarheid van een geconjugeerd polymeer. Door deze wijziging te registreren en te ijken kunnen die chemische verbindingen kwantitatief bepaald worden. Deze toepassingen werden uitvoerig onderzocht voor polypyrrool. Gedopeerd polypyrrool kan omgezet worden naar de neutrale vorm door reductie (dedopering) met bv. ammoniak of hydrazine. Door deze drastische veranderingen in geleidbaarheid kan het polymeer optreden als sensor voor deze gassen [58]. Tevens werden reeds sensoren ontwikkeld gebaseerd op hetzelfde polymeer, voor nitraat [59], ascorbaat [60] (potentiometrisch) en glucose (door het incorporeren van o.a. glucose oxydase) [61].

□ membranen voor het scheiden van gassen

Hierbij maakt men gebruik van het feit dat de permeabiliteit van een bepaald gas doorheen een polymeerfilm kan gevarieerd worden door dopering en dedopering met tegenionen van een gepaste grootte [62]. De permanente morfologische veranderingen die in het geconjugeerd polymeer worden geïntroduceerd bieden mogelijkheden voor de ontwikkeling van universele membranen voor het scheiden van gassen.

□ transparante dunne filmen

Een transparante geleidende polymeerfilm werd reeds door Honeywell ontwikkeld op basis van polypyrrool. Dit materiaal is vergelijkbaar met het anorganische indiumoxyde gedopeerd met tin (ITD). Deze nieuwe polymeren zouden toepassingen kunnen vinden als transparante elektrodes in elektro-chromatische schermen.

□ moleculaire elektronika

Hoewel toepassingen van moleculaire materialen in de micro-elektronika beschouwd worden als lange termijn toepassingen, werden in deze richting toch al enkele doorbraken gerealiseerd. Zo werd reeds een stabiele p-n verbinding ontwikkeld op basis van een p-type PA-film [63]. Tevens werd reeds een moleculaire transistor gefabriceerd met behulp van polypyrrool [64]. Voor een moleculaire computer zijn echter nog heel wat doorbraken vereist.

3.2. Optische toepassingen

□ elektrochromatische schermen

Polythiofeen en polyaniline [65] werden reeds bestudeerd voor het gebruik in elektrochromatische schermen. Hierbij verandert de kleur van deze materialen door een oxydatie of een reductie bekomen door het aanleggen van een spanning. Polythiofeenfilms veranderen op deze manier van diep blauw in de gedopeerde toestand naar rood in de neutrale vorm. Deze nieuwe schermen vereisen minder vermogen en vertonen een scherp optisch contrast.

☐ *opslaan van optische informatie*

Informatie kan opgeslaan worden door een patroon van gekleurde spots te creëren met behulp van een lichtbundel. Dit kan met een hoge dichtheid gebeuren aangezien de resolutie enkel bepaald wordt door de lichtbundel. Charge-transfer complexen van het type M-TCNQ (M=Cu, Ag) werden voorgesteld als kandidaten voor deze toepassing.

☐ *reproducen van beelden*

De polymeren die geleiding vertonen onder invloed van licht komen in aanmerking voor het reproducen van beelden (kopieermachines).

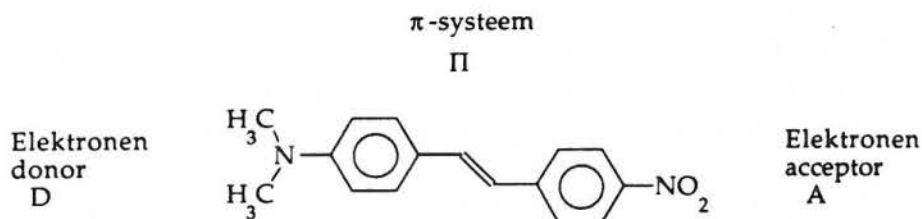
☐ *zonnecellen*

Bepaalde geconjugeerde polymeren kunnen ook gebruikt worden in zonnecellen om lichtenergie te transformeren naar elektrische energie.

☐ *schakelen van lichtsignalen*

Momenteel worden in vele communicatiecentrales de signalen elektrisch verwerkt. Wanneer een optisch signaal in de centrale aankomt, moet het eerst worden vertaald in een elektrisch signaal. Dit wordt geschakeld en terug omgezet in een optisch signaal. Het zou echter grote voordelen bieden wanneer het lichtsignaal zou geschakeld kunnen worden, door de richting van het licht te veranderen. Deze optische schakelaars zouden uit materialen moeten bestaan waarvan de brekingsindex kan variëren onder invloed van een extern elektrisch veld of als functie van de intensiteit van een tweede lichtbundel. Optisch niet-lineaire materialen [66] vertonen een brekingsindex die niet enkel afhankelijk is van de lineaire polariseerbaarheid, maar ook van bv. het aangelegd elektrisch veld of de lichtintensiteit. Organische materialen die een tweede orde niet-lineariteit vertonen (elektro-optisch) zijn in het algemeen opgebouwd uit een elektron-donor en -acceptor gescheiden door een geconjugeerd π -systeem. (bv. 4-dimethylamino-4'-nitrostilbeen). Deze D π A-moleculen kunnen als zijketens ingebouwd worden in een klassiek polymeer. Boven de glastemperatuur (T_g) worden de dipolen geordend in een elektrisch veld. Deze situatie wordt dan ingevroren beneden de glastemperatuur. Zulke polymeren kunnen in principe gemakkelijk worden

verwerkt tot grotere schakeleenheden en zijn in ontelbare variëteiten en mengsels met gewenste fysische en mechanische eigenschappen te maken.



In opto-optische materialen verandert de brekingsindex onder invloed van licht. Verbindingen die zo'n derde orde niet-lineariteit vertonen zijn lange geconjugeerde polymeren. Deze materialen werden echter nog niet zo uitgebreid bestudeerd als de elektro-optische materialen.

4. Besluit

In dit hoofdstuk werd een overzicht gegeven van de verschillende types van organische elektro-actieve materialen. Hierbij werd vooral aandacht besteed aan de geleidende (geconjugeerde) polymeren. Hoewel de moleculaire elektronika zich nog in een embryonaal stadium bevindt, krijgen we toch al een zeker inzicht in de mogelijke praktische toepassingen van deze moleculaire materialen.

Terwijl produkten als lichtgewicht batterijen en chemische sensoren op de markt komen zijn andere toepassingen op dit moment nog onderontwikkeld. Voor het systematisch uitbouwen van toepassingen en het ontwikkelen van nieuwe toepassingen is fundamenteel onderzoek van deze systemen echter onontbeerlijk. Een fundamentele kennis van het gedrag van deze materialen kan de ontwikkeling van toepassingen enkel ten goede komen.

5. Referenties

1. S. Yanchinski, *New Scientist*, 1982, 93, 68.
2. J.B. Tucker, *High Technology*, Feb. 1984, 36.
3. A.L. Robinson, *Science*, 1983, 220, 940.
4. E.W. Meyer and E.E. Havinga, *Chemisch Magazine*, mei 1989, 328.
5. *Comprehensive Polymer Science*, 1989, volume 2 - *Polymer properties*, 687.
6. J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 79.
7. G. Heywang, L. Born, H.G. Fitzky, T. Hassel, J. Hocker, H.-K. Müller, B. Pittel and S. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, 28(4), 483.
8. S. Hünig and P. Erk, *Adv. Mater.*, 1991, 3(5), 225.
9. J. Ferradis, D.O. Cowan, V. Walatka and J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 948.
10. E.M. Conwell, *Phys. Today*, June 1985, 46.
11. W. Drenth en R.J.M. Nolte, *Chemisch Magazine*, november 1989, 641.
12. E. Orki, M.C. Piqueras, R. Crespo and J.L. Brédas, *Chem. Mat.*, 1990, 2, 110.
13. T. Enokida, R. Hirohashi and N. Morohashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, 64, 279.
14. J.F. van der Pol, E. Neeleman, J.W. Zwikker and W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1988, 107, 615.
15. H.S. Nalwa, *Polymer Commun.*, 1990, 31, 232.
16. O. E. Sielcken, L.A. van de Kuil, W. Drenth, J. Schoonman and R.J.M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3086.
17. T. Sauer, W. Caseri and G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, 183, 387.
18. G. Pawlowski and M. Hanack, *Synthesis*, 1980, 287.
19. O.E. Sielcken, L.A. Van de Kuil, W. Drenth en R.J.M. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1232.
20. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11
21. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci.*, 1975, 13, 1943.
22. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 578.
23. H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda, *Macromol. Chem.*, 1978, 179, 1565.
24. W.P. Su, J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 42, 1698.
25. M.J. Rice, *Phys. Lett.*, 1979, 71A, 152.
26. A.J. Heeger and A.G. MacDiarmid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 77, 1.

27. S. Etemad, A.J. Heeger, and A.G. MacDiarmid, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1982, 33, 443.
28. C.R. Fincher, D. Moses, A.J. Heeger, and A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1983, 6, 243.
29. R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, 846.
30. A.O. Patil, A.J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.*, 1988, 88, 183.
31. C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 1013.
32. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, and A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39, 1098.
33. S.L. Hsu, A.J. Signorelli, G.P. Pez, and R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 1978, 69, 106.
34. T.C. Clarke, R.H. Geiss, W.D. Gill, P.M. Grant, H. Morawitz, G.B. Street, and D.E. Sayers, *Synth. Met.*, 1979, 1, 21.
35. T.C. Chung, A. Feldblum, A.J. Heeger, and A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 5504.
36. R.H. Baughman, J.L. Brédas, R.R. Chance, R.L. Elsenbaumer, and L.W. Shacklette, *Chem. Rev.*, 1982, 82, 209.
37. J.L. Brédas, and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, 309.
38. H. Naarman, *Synth. Met.*, 1987, 17, 223.
39. H. Naarman, and N. Theophilou, *Synth. Met.*, 1987, 22, 1.
40. S. Roth, H. Bleier and W. Pukacki, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1989, 88, 223.
41. G.K. Noren and J.K. Stille, *J. Polym. Sci. D. Macromol. Rev.*, 1971, 5, 385.
42. J.G. Speight, P. Kovacic, and F.W. Koch, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 1971, C5, 295.
43. E.E. Braunsteiner and H.F. Mark, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 1975, 9, 83.
44. T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 9.
45. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 135, 173.
46. G.B. Street, T.C. Clarke, M. Krounbi, K.K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J.C. Scott, and G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 83, 253.
47. A. Dall'olio, Y. Dascola, V. Varacco, and V. Bocchi, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 1968, 267, 433.
48. T.A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker, 1986, deel I, 267, 317 & deel II, 881-882, 900.

49. J.H. Edwards and W.J. Feast, *Polym. Commun.*, 1980, 21, 595.
50. D.G.H. Ballard, A. Courtis, I.M. Shirley and S.C. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 954.
51. R.A. Wesshing, *J. Polym. Sci. Polym. Sym. Ed.*, 1985, 72, 55.
52. T. Yamamoto, K. Sanackika and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 1497.
52. F.E. Karasz, J.D. Capistran, D.R. Gagnon and R.W. Lenz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 88, 327.
54. T.A. Skotheim, "*Handbook of Conducting Polymers*", Marcel Dekker, 1986, deel I, 223-226 en 48,49.
55. G.E. Wnek, J.C.W. Chien, F.E. Karasz and C.P. Lillya, *Polymer*, 1979, 20, 1441.
56. E. Tapuhi, *Interdisciplinary Science Reviews*, 1991, 16(1), 45.
57. K.F. Schoch, *IEEE Electrical Insulating Magazine*, 1986, 2(1), 20.
58. N.M. Ratcliffe, *Anal. Chim. Acta*, 1990, 239, 257.
59. S.C. Kang, K.-S. Lee, J.-D. Kim and K.-J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1990, 11(2), 124.
60. M.E.G. Lyons and W. Breen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87(1), 115.
61. Y. Kajiya, H. Sugai, C. Iwakura and H. Yoneyama, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 49.
62. M.R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, R.B. Kaner., *Science*, 1991, 252, 1412.
63. T. Wada, A. Takeno, M. Ikawa, H. Sasabe and Y. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 1194.
64. H.S. White, G.P. Kittlesen and M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5375.
65. R.B. Kaner and A.G. Mac Diarmid, *Scientific American*, 1988, 258, 60.
66. J. van den Broek, *Chemisch Magazine*, 1987, 787.

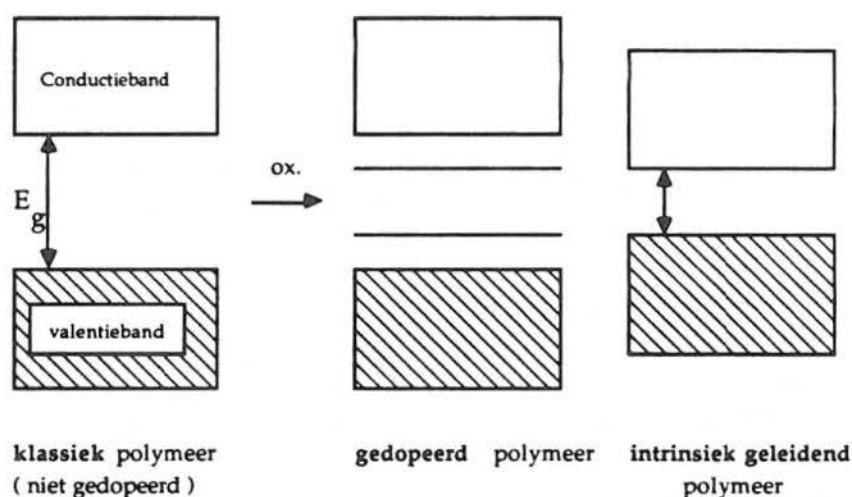
Hoofdstuk 2

Poly(isothianafteen) als "intrinsiek" geleidend polymeer

1. Intrinsiek geleidende polymeren	31
1.1. Ladderpolymeren	32
1.2. Polymeren met alternerend aromatische en quinoidale structuren	35
1.3. Polymeren afkomstig van monomeren met een kleine HOMO-LUMO afstand	36
1.4. Poly(isothianafteen)	37
2. Synthese en eigenschappen van PITN	39
2.1. Synthese	39
2.2. Eigenschappen	40
3. Theoretische berekeningen in verband met PITN	42
4. Doelstelling van het onderzoek	49
5. Inhoud van de thesis	50
6. Referenties	51

1. Intrinsiek geleidende polymeren

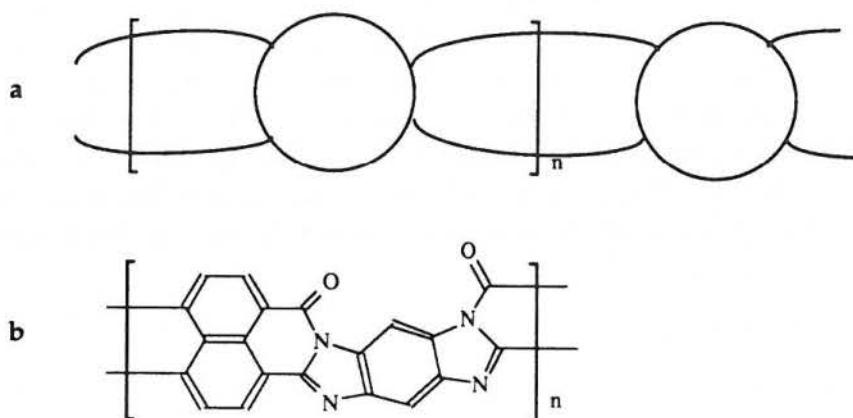
Het gebruik van geconjugeerde polymeren voor praktische toepassingen wordt belemmerd door de moeilijke verwerkbaarheid en door de dalende stabiliteit die zeer dikwijls gepaard gaat met dopering. Deze toenemende reactiviteit is toe te schrijven aan de vorming van geladen substanties (bipolaronen) tijdens de oxydatie of reductie. De laatste jaren zijn heel wat inspanningen geleverd, zowel op theoretisch als op synthetisch vlak om nieuwe geconjugeerde polymeren te ontwikkelen die door hun specifieke chemische structuur zeer kleine bandafstanden vertonen. Het bandenpatroon van deze materialen is vergelijkbaar met die van klassieke geleidende polymeren in de gedopeerde vorm (figuur 1). Hierdoor kunnen hoge geleidbaarheden bereikt worden zonder dopering (= intrinsieke geleidbaarheid). Tevens wordt de geleidende vorm bekomen zonder het creëren van geladen substanties waardoor de stabiliteit van het materiaal behouden blijft.



Figuur 1: Vergelijking van het bandenpatroon tussen intrinsiek geleidende polymeren en klassieke geleidende polymeren in de gedopeerde toestand.

1.1. Ladderpolymeren

Een eerste groep van geconjugeerde polymeren die door hun chemische structuur een kleine bandafstand vertonen zijn de ladderpolymeren [1]. Deze groep polymeren zijn opgebouwd uit cyclische sub-eenheden die door twee bruggen met elkaar verbonden zijn op verschillende plaatsen in de sub-eenheden. De algemene schematische voorstelling en een specifiek voorbeeld van een ladderpolymeer staan weergegeven in figuur 2.



Figuur 2: a) Algemene voorstelling van de structuur van ladderpolymeren met cyclische sub-eenheden en twee onafhankelijke bruggen.
b) Moleculaire structuur van een voorbeeld van een benzimidazobenzofenanthroline polymeer.

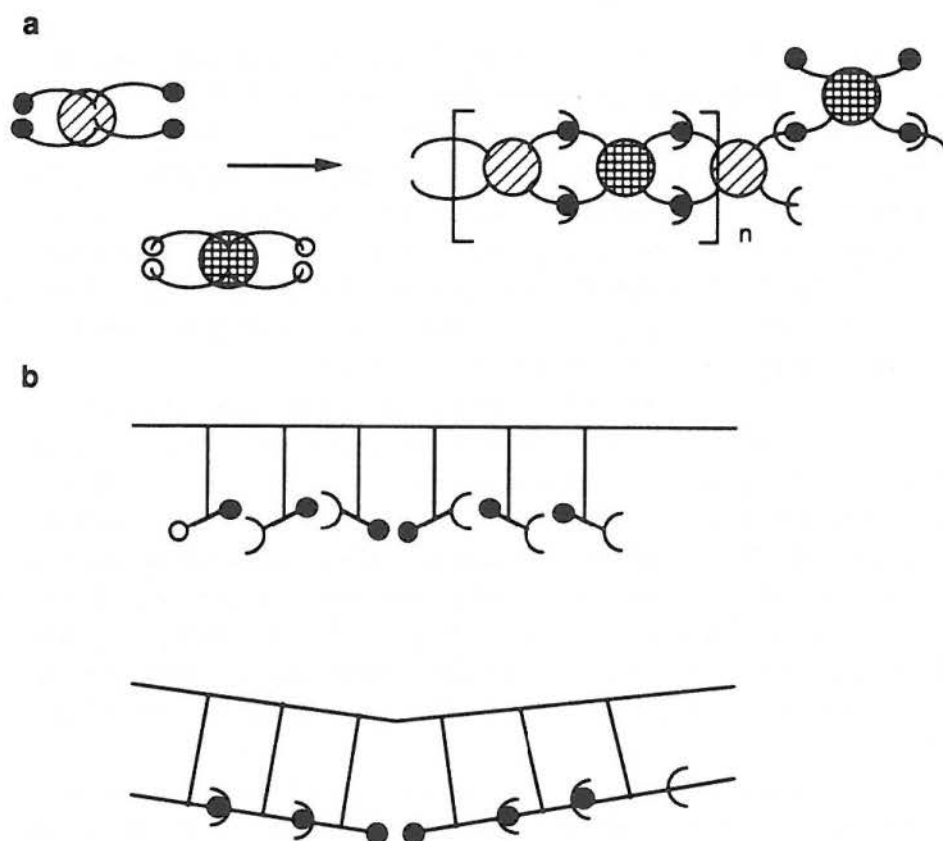
Door hun specifieke structuur verwachtte men van deze polymeren een hoge thermische, chemische en mechanische stabiliteit. Dit was gebaseerd op het feit dat het moleculair gewicht van ladderpolymeren behouden blijft indien één van beide bruggen zou doorbreken. Het werd echter vrij snel duidelijk dat aangezien deze materialen niet smelten en onoplosbaar zijn, de verwerking ervan vrijwel onmogelijk is. De eerste generatie ladderpolymeren waren dan ook van geen enkel industrieel belang. In het begin van de jaren zeventig werd poly(benzimidazobenzofenanthroline) (BBL) (figuur 2b) gesynthetiseerd. Dit polymeer kon verwerkt worden en een aantal varianten werden dan ook gebruikt voor toepassingen bij hoge temperaturen. Later werd achterhaald dat een aantal specifieke eigenschappen niet zo zeer afkomstig zijn van de ladderstructuur, maar van de stijve lineaire

ketenopbouw in het algemeen. De aandacht werd dan ook vooral gevestigd op deze rigide staafvormige polymeren en dit leidde o.a. tot Du Pont's Kevlar. Sinds de jaren tachtig is er vooral aandacht besteed aan de optisch niet-lineaire en elektrische eigenschappen van dit type polymeren. De ontwikkeling van de synthese van ladderpolymeren is echter niet zo snel geëvolueerd als het technologisch belang van deze materialen. De strategieën die vandaag gebruikt worden zijn nog steeds dezelfde als dertig jaar geleden. Er heeft geen enkele conceptuele ontwikkeling van goed gedefinieerde en volledig gekarakteriseerde polymeren plaatsgevonden.

De synthese van ladderpolymeren kan op twee manieren gebeuren. In een eerste methode zullen tetrafunctionele monomeren met elkaar reageren waarbij een dubbele keten gevormd wordt. Het is echter moeilijk te achterhalen welke factoren de monomeren dwingen te reageren zoals dit wordt gewenst. Eén verkeerde overbrugging zoals aangegeven in figuur 3a leidt tot *cross-linking* (hetgeen de oplosbaarheid zeker niet ten goede komt). Tevens is het zeer moeilijk om voor deze condensatiereacties een volledige omzetting te realiseren. Dit leidt niet enkel tot een laag moleculair gewicht, maar tevens tot structuren met onvolledig gecycliseerde repeterende eenheden.

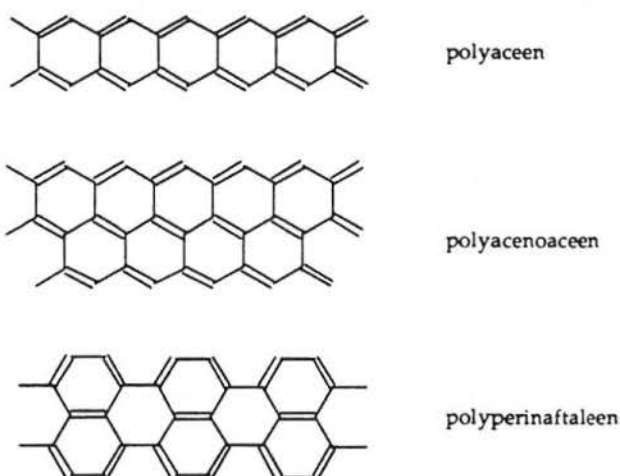
In een tweede synthesesmethode wordt er eerst een enkelvoudige keten gevormd met de vereiste functionele groepen op welbepaalde en regelmatige afstanden van elkaar. Deze functionele groepen worden dan gebruikt om de tweede keten te vormen. Hoewel deze methode zeer elegant lijkt op papier, is ze enkel succesvol indien de tweede stap (cyclisatie) niet *random* gebeurt, maar van het ene uiteinde naar het andere uiteinde van de keten. Aangezien dit om statistische redenen minder waarschijnlijk is, leidt ook deze methode tot heel wat structuurdefecten (figuur 3b).

De bandafstand van BBL bedraagt ongeveer 2 eV [2] en is vergelijkbaar met de waarde van polythiofeen. Er zijn echter voorbeelden van ladderpolymeren waarvoor men een zeer kleine of de afwezigheid van een bandafstand berekende zoals bv. polyaceen ($E_g = 0.3$ eV) [3], polyacenoaceen ($E_g = 0$ eV) [4] en polyperinaftaleen ($E_g = 0.29$ eV) [5]. De chemische structuren hiervan staan afgebeeld in figuur 4.



Figuur 3: Twee strategieën voor de synthese van ladderpolymeren:
a) Polycondensatie van tetrafunctionele monomeren.
b) Cyclisatie van enkelvoudige prepolymere met geschikte functionele groepen.
Voor beide methodes blijken structuurdefecten voor te komen.

De meeste ladderpolymeren werden echter enkel bestudeerd vanuit theoretisch standpunt. Slechts enkelen werden reeds gesynthetiseerd. De ladderpolymeren die wel reeds gesynthetiseerd werden, zijn helaas onvoldoende gekarakteriseerd zodanig dat de oorsprong van de eigenschappen onvoldoende gedefinieerd is. Het vastleggen van structuureigenschappen relaties voor deze ladderpolymeren is bijgevolg nog zeer moeilijk.



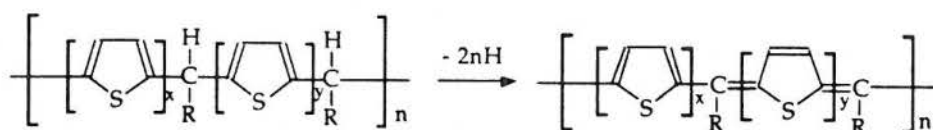
Figuur 4: Moleculaire structuren van enkele typische ladderpolymere.n

1.2. Polymeren met alternerend aromatische en quinoidale structuren[†]

Uit theoretische berekeningen is gebleken dat de berekende bandafstand van quinoidale polyheteroaromaten in het algemeen kleiner is dan die van de overeenkomstige aromatische structuren. De aromatische vormen zijn echter meestal de meest stabiele. Eén manier om de bandafstand van geconjugeerde polymeren te verkleinen bestaat erin het quinoidaal karakter te verhogen. Dit zou ondermeer kunnen gebeuren door polymeren te synthetiseren met alternerend aromatische en quinoidale structuren. Een voorbeeld hiervan staat afgebeeld in figuur 5. In dit polymeer worden de overgangen tussen de aromatische en de quinoidale sekwenties mogelijk gemaakt met behulp van een extra koolstofatoom. Jenekhe beweerde dit polymeer te kunnen synthetiseren uitgaande van een niet volledig geconju-

[†] Aromatische structuren van geconjugeerde polyaromaten met een niet-gedegenerende grondtoestand zijn gekarakteriseerd door α - β bindingen die aanzienlijk korter zijn (dubbel bindingskarakter) dan de β - β' en de α - α' interring bindingen (enkelvoudig bindingskarakter). Quinoidale structuren daarentegen vertonen een omgekeerde bindingsalternatie.

geerd precursorpolymeer [6,7]. Hierbij zouden afhankelijk van de x/y verhouding zelfs bandafstanden van 0.75 eV waargenomen zijn.



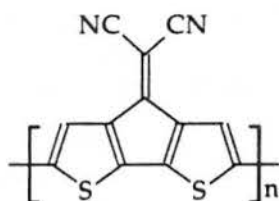
Figuur 5: Polythiofeen met alternerend aromatische en quinoidale structuren.

Deze opmerkelijke gegevens werden echter naar het rijk der fabelen gestuurd toen F. Wudl in 1988 de resultaten van een meer rigoureuze studie van de dehydrogenatie van het precursorpolymeer bekend maakte [8]. Hij constateerde dat het resultaat van de behandeling van de precursor met Br_2 sterk afhankelijk is van de toestand waarin dit gebeurt (vast of oplossing). Tevens bleek dat niet al de eenheden gedehydrogeneerd werden, maar dat ook broom covalent gebonden werd. De broomionen die nog aanwezig waren in de preparaten zorgden ervoor dat de bandafstand van 0.75 eV eigenlijk afkomstig is van de gedopeerde toestand. Na dedopering met hydrazine werd een bandafstand van 1.53 eV bekomen. Dit is opnieuw een illustratie van de wijze waarop een gebrekkige structurele karakterisering aanleiding geeft tot misleidende structuur-eigenschappen relaties. Toch blijven deze polymeren met alternerend aromatische en quinoidale structuren kandidaten om tot een kleine bandafstand en een hoge intrinsieke geleidbaarheid te komen. Een alternatieve manier om dergelijke polymeren te synthetiseren werd voorgesteld door Hanack en medewerkers [9]. Hierbij wordt getracht om welgedefinieerde monomeren, waarin zowel aromatische als quinoidale structuren reeds aanwezig zijn, op een chemische of elektrochemische manier te polymeriseren.

1.3. Polymeren afkomstig van monomeren met een kleine HOMO-LUMO afstand.

Een andere manier om te komen tot geconjugeerde polymeren met een kleine bandafstand werd gedemonstreerd door Ferraris en Lambert [10,11]. Hierbij wordt uitgegaan van monomeren met een gereduceerde aromaticiteit. De karakteristieke kleine HOMO-LUMO afstand wordt overgedragen op het

polymeer (kleine bandafstand). Dit onderzoek leidde tot de synthese van poly-4-dicyanomethyleen-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiofeen (PCDM).



Poly-4-dicyanomethyleen-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiofeen (PCDM)

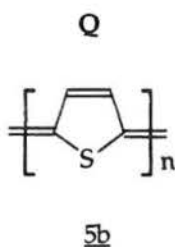
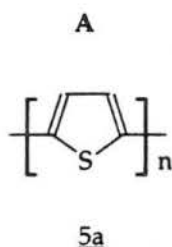
Dit polymeer vertoont een bandafstand van 0.8 eV. De oorsprong hiervan is terug te vinden in het partieel anti-aromatisch karakter van het monomeer. Een gedetailleerde structurele analyse werd echter tot op heden nog niet gepubliceerd.

1.4. Poly(isothianafteen)

Een laatste voorbeeld van intrinsieke geleiding is gebaseerd op de structurele modificatie van een reeds gekend polymeer met een relatief kleine bandafstand nl. polythiofeen 5. Dit polymeer vertoont twee alternatieve geometrieën met totaal verschillende elektronische structuren:

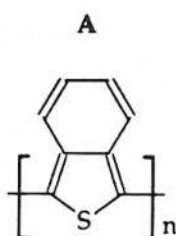
A : een aromatische structuur 5a met een berekende bandafstand van ongeveer 2 eV en

Q : een quinoidale structuur 5b met $E_g \approx 0.5$ eV (theoretisch berekend)



De experimentele bandafstand van polythiofeen bedraagt 2 eV waaruit blijkt dat de aromatische vorm 5a (die tevens de meest stabiele is) een goede beschrijving geeft van de elektronische structuur van polythiofeen 5.

Wanneer men de bandafstand van dit polymeer wil verkleinen zal men de quinoidale structuur moeten stabiliseren. Dit kan gebeuren door de C3-C4 binding van polythiofeen te bevroren als een dubbele binding door ze bv. in te bouwen in een aromatische ring. Op deze manier bekomt men poly(isothianafteen) (PITN) 7 dat een experimentele bandafstand van ongeveer 1 eV vertoont. Ook voor dit polymeer kunnen we een aromatische 7a en een quinoidale elektronenstructuur 7b beschouwen. De relatieve stabiliteit van deze laatste, 7b, zal groter zijn dan van 5b in het geval van polythiofeen.



7a

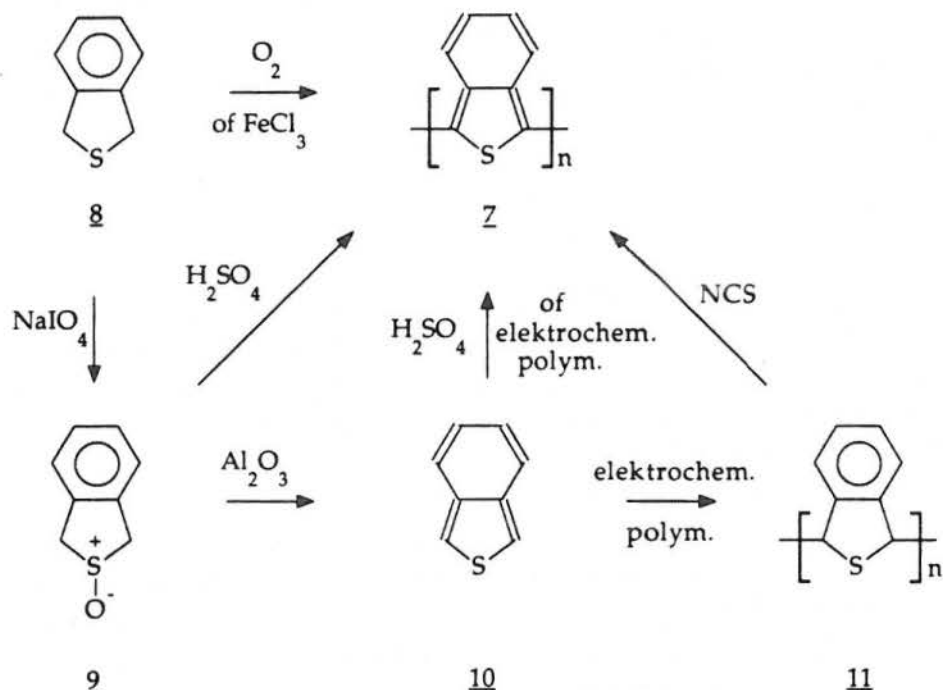


7b

2. Synthese en eigenschappen van PITN

2.1. Synthese

De verschillende manieren waarop poly(isothianafteen) 7 [12,13] kan gesynthetiseerd worden staan weergegeven in schema 1.



Schema 1

De eerste pogingen tot de synthese van poly(isothianafteen) 7 uitgaande van het monomeer isothianafteen 10 [14-16] gebeurde onder dezelfde omstandigheden als de elektrochemische polymerisatie van thiofeen. Dit resulteerde in de vorming van een wit poeder dat geïdentificeerd werd als poly(1,3-dihydroisothianafteen) 11. Men veronderstelt dat het initieel gevormd poly(isothianafteen) 7 optreedt als katalysator voor de kationische polymerisatie van het monomeer isothianafteen 10. Wanneer men gebruik maakt van Lewis zuren als kationische initiator bekomt men immers eveneens polymeer 11. Echter in geconcentreerd zwavelzuur wordt een blauw-zwart poeder bekomen waaraan de structuur van het

poly(isothianafteen) 7 werd toegewezen. Blijkbaar treedt het zuur (H_2SO_4) hier niet enkel op als katalysator maar ook als oxyderend reagens.

Verder werd vastgesteld dat het 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde 9 rechtstreeks kan omgezet worden tot 7 met behulp van geconcentreerd zwavelzuur zonder dat vooraf de dehydratatie tot het monomeer 10 wordt uitgevoerd (met bv. Al_2O_3).

Het polymeer 7 is zelfs rechtstreeks toegankelijk uitgaande van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen 8 door reactie met FeCl_3 of door contact met zuurstof.

Onder welbepaalde omstandigheden kan poly(isothianafteen) 7 echter ook bekomen worden door elektrochemische polymerisatie van het monomeer 10.

2.2. Eigenschappen

Door het inbouwen van een benzeenring op een thiofeen monomeer was het mogelijk om de bandafstand te verlagen van $E_g \approx 2$ eV (voor polythiofeen) tot $E_g \approx 1$ eV voor poly(isothianafteen) 7 [17]. Dit behoort tot de kleinste bandafstanden die tot nog toe experimenteel werden waargenomen voor een geconjugeerd polymeer.

Elektronenmicroscopische studies hebben aangetoond dat voor PITN de morfologie voorkomt als een relatief open honigraatachtig netwerk van staafvormige eenheden met een gemiddelde lengte van enkele honderden Å en een diameter van ongeveer 50 Å [18]. De polymeerketens zijn hierin gericht volgens de lengterichting van deze staafjes. Deze open microstructuur zorgt voor een snelle dopering en bijgevolg een snelle verandering van de optische eigenschappen. Deze laatste snelheid wordt immers gelimiteerd door de diffusiesnelheid van het dopant in de bulk van het polymeer.

Uit elektronendiffractie en X-stralen verstrooiing is gebleken dat PITN partieel kristallijn is en een typische partikelgrootte kent van 20 Å [19]. Deze dimensie is consistent met de diameter van de staafvormige eenheden die de honigraatstructuur opbouwen zoals bleek uit elektronenmicroscopische studies.

Uit elementaire analyse kan men besluiten dat zowel tijdens de chemische als de elektrochemische synthese van PITN 7 dit polymeer gedopeerd wordt tot ~ 5 mol % per monomeereenheid (PITN.X_{0,05}). Bij dergelijk lage dopantconcentraties (5 mol % voor PITN tegen 20 mol % voor andere geleidende polymeren) vertoont dit polymeer toch relatief hoge

geleidbaarheden ($1-10 \text{ S cm}^{-1}$). PITN onder deze vorm is zwart gekleurd. Bij verdere dopering (oxydatie) tot 20 mol % zal de geleidbaarheid toenemen tot $\sim 50 \text{ S.cm}^{-1}$ en de kleur met een groot contrast overgaan naar geel-groen [20]. De absorptiecoëfficiënt van dit gedopeerd PITN.X_{0,20} voor zichtbaar licht is zeer klein (verschuiving naar I.R.). Bijgevolg is PITN het eerste voorbeeld van een **transparant**, hoog geleidend polymeer.

Een derde vorm waaronder PITN Z kan voorkomen is de neutrale vorm. Deze kan bekomen worden door chemische (NH₃) of elektrochemische compensatie (reductie) van de gedopeerde vormen. De verschillende vormen van PITN met hun respectievelijke eigenschappen staan samengevat in tabel 1.

Tabel 1: Verschillende vormen van PITN met hun eigenschappen.

	specifieke geleid- baarheid (S.cm^{-1})	kleur	transparant
PITN	2.10^{-3}	blauw-zwart	-
PITN.X _{0,05}	1-10	blauw-zwart	-
PITN.X _{0,20}	50	groen-geel	+

3. Theoretische berekeningen in verband met PITN

Het feit dat dit polymeer over een relatief hoge intrinsieke geleidbaarheid beschikt heeft de laatste vijf jaar geleid tot een groot aantal theoretische berekeningen in verband met de optimale geometrie, de bandafstand, het bandenpatroon enz. Uit de literatuur blijkt dat de resultaten hiervan sterk afhankelijk zijn van de gebruikte methodes. Hieronder zal een kort overzicht gegeven worden van de gebruikte methodologie en de conclusies van die verschillende onderzoeksgroepen.

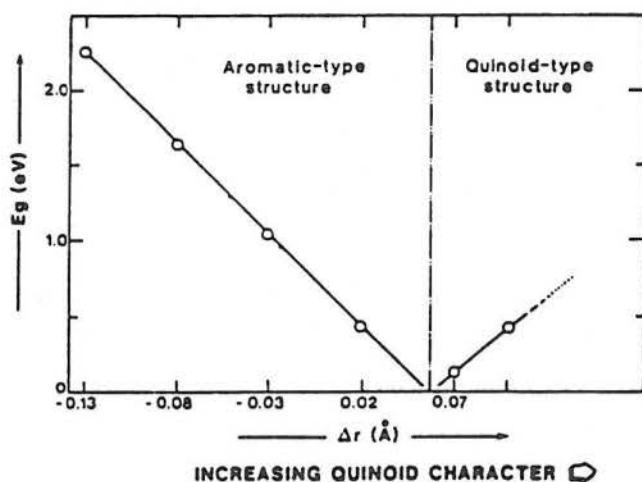
De eerste theoretische berekening die uitgevoerd werden op deze klasse (polythiofeenderivaten) van geconjugeerde polymeren zijn afkomstig van J.L. Brédas [21-26]. Hij bepaalde parameters zoals ionisatiepotentiaal, bandafstand enz. met behulp van de VEH (*Valence Effective Hamiltonian*) [27,28] bandstructuur berekeningen. Deze waren gebaseerd op semi-empirische MNDO (*modified neglect of differential overlap*) [29,30] geometrieoptimalisaties. Brédas bepaalde voor polythiofeen 5 de relatie tussen de bandafstand (E_g) en de bindingsalternatie (Δr). Dit is het grootste verschil in bindingslengte van de C-C-bindingen in de polymeerketen. Hierbij liet hij de geometrie van polythiofeen gradueel wijzigen met toenemend quinoidaal karakter (gebaseerd op de geometrieoptimalisatie van tetrathiofeen). Per definitie worden negatieve waarden voor Δr gebruikt voor sterk aromatische structuren en positieve waarden voor structuren met een hoog quinoidaal karakter. Uit figuur 6 blijkt dat de bandafstand daalt met toenemende bindingsalternatie. Wanneer Δr de waarde $+ 0,06 \text{ \AA}$ benadert wordt de bandafstand zeer klein. Voor Δr waarden groter dan $+ 0,06 \text{ \AA}$ neemt de bandafstand toe met Δr :

De V-vormige curve is bijgevolg in twee gebieden te verdelen :

- de linkerhelft ($\Delta r < + 0,06 \text{ \AA}$) die overeenkomt met aromatische structuren
- de rechterhelft ($\Delta r > + 0,06 \text{ \AA}$) voor quinoidale structuren.

Deze bandafstand-bindingsalternatie relatie kan gebruikt worden als een kwalitatieve gids voor de zoektocht naar nieuwe polymeren met een kleine bandafstand. Uit figuur 6 blijkt tevens dat een polymeer met een zekere bandafstand zowel een aromatische als een quinoidale structuur kan aannemen afhankelijk van de relatieve stabiliteit van beide vormen. De elektronische structuur van de meeste polymeren, opgebouwd uit

aromatische monomeren, blijft aromatisch. Voor PITN diende dit echter nog in detail onderzocht te worden.



Figuur 6: Relatie tussen de bandafstand (E_g) en de bindingsalternatie (Δr).

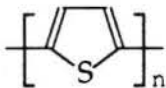
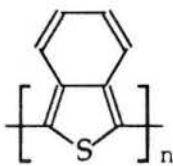
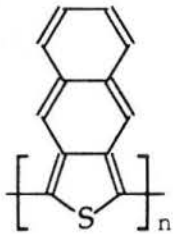
Brédas berekende het bandenpatroon voor poly(isothianafteen) 7 (PITN) en poly(isonaftothiofeen) 12 (PINT) gebaseerd op geometrieoptimalisaties van de overeenkomstige monomeren. Dit leidt tot geometrieën met sterk gelocaliseerde dubbele bindingen in de zesring van isothianafteen 10 en isonaftothiofeen (= aromatische structuur). Voor de polymeerberekeningen werden de ketens coplanair geacht. De monomeereenheden zijn zodanig georiënteerd dat de zwavelatomen in tegengestelde richting wijzen (deze conformatie is de meest stabiele gebleken in zowel bithiofeen [31] als polythiofeen [32]). De interring α - α' binding werd vastgelegd op $1.46 \text{ \AA}^\dagger$. Deze waarde is intermediair gelegen tussen berekeningen voor thiofeenoligomeren op het STO-3G ab initio ($1.480 \text{ \AA}$) en het MNDO niveau ($1.444 \text{ \AA}$). Voor PITN 7 werd een theoretische bandafstand van 0.54 eV bekomen ($E_g(\text{exp.}) \approx 1 \text{ eV}$). Dit is ongeveer 1.17 eV kleiner dan deze van polythiofeen 5 en komt vrij goed overeen met het verschil in experimentele bandafstand tussen deze

[†] Dit aangezien geen geometrieoptimalisatie van het isothianafteen dimeer werd uitgevoerd omwille van de beperkingen in het aantal atomen dat opgegeven kan worden in het gebruikte MNDO-programma.

polymeren. Deze daling in bandafstand wordt toegeschreven aan de verhoging van het quinoidaal karakter bij het toevoegen van een benzeenring aan het heterocyclisch basisskelet.

Wanneer we nog een benzeenring toevoegen verkrijgen we poly(isonaftothiofeen) 12. Voor dit polymeer zou het quinoidaal karakter nog groter worden, waardoor de bandafstand daalt tot 0.01 eV (zie tabel 2). Dit zou een voorbeeld zijn van een polymeer met een verwaarloosbare bandafstand en een zeer hoge intrinsieke geleidbaarheid.

Tabel 2: Bandafstand van PT 5, PITN 7 en PINT 12 met een aromatische structuur.

Eg (eV)			
	<u>5</u>	<u>7</u>	<u>12</u>
aromatisch	1.71	0.54	0.01

M. Kertesz [33-36] maakte gebruik van een MNDO-gebaseerde "band"-theorie [29,37] voor de geometrie optimalisaties van de polymeren. De bandenpatronen werden berekend binnen het kader van de Hückel-theorie. De MNDO geometrie optimalisatie voor PITN 7 convergeert altijd, onafhankelijk van de uitgangsgeometrie, naar een quinoidale structuur. Dit in tegenstelling tot polythiofeen 5 dat convergeert naar twee alternatieve structuren en poly(p-fenyleen) waarbij men enkel de aromatische structuur heeft waargenomen. In tabel 3 is de bandafstand (Eg) aangegeven voor de aromatische en quinoidale structuur van polythiofeen (PT) 5, poly(isothianafteen) (PITN) 7 en poly(isonaftothiofeen) (PINT) 12.

Tabel 3: Bandafstand voor de aromatische en de quinoidale structuur van PT 5, PITN 7 en PINT 12.

Eg (eV)	PT <u>5</u>	PITN <u>7</u>	PINT <u>12</u>
aromatisch	1.83 ^a	0.73 ^b	0.28 ^b
quinoidaal	0.47 ^a	1.16 ^a	1.50 ^c

Noot : de meest stabiele vorm is cursief (vet) gedrukt.

a) Eg gebaseerd op geoptimaliseerde geometrie.

b) Eg gebaseerd op de geoptimaliseerde geometrie van het dimeer.

c) Eg gebaseerd op geoptimaliseerde geometrie van quinoidaal PITN.

We zien dat voor een aromatische structuur de bandafstand (Eg) daalt met het toenemend aantal ringen dat toegevoegd wordt aan de thiofeeneenheid. De interactie van een butadieengroep met het aromatisch polythiofeen stabiliseert de LUMO en destabiliseert de HOMO-band (Eg ↓). Dit is in overeenstemming met de bevindingen van Brédas. Het omgekeerde doet zich voor, voor de quinoidale structuren. Nu blijkt uit de berekeningen dat voor polythiofeen 5 de aromatische structuur 5a de meest stabiele is. Dit verandert echter voor poly(isothianafteen) 7 en poly(isonafthothiofeen) 12 waar de quinoidale structuur (interring C-C binding bedraagt 1,362 Å) energetisch gunstiger is. Dit laatste polymeer zal daardoor een grotere bandafstand vertonen dan PITN 7 wat in tegenstelling is met de bevindingen van Brédas. Blijkbaar maakt de stabilisatie ten gevolge van delocalisatie van π -elektronen over de naburige ringen en de zesringen het energetisch gunstiger om een coplanaire structuur aan te nemen ondanks de sterische repulsies tussen zwavel enerzijds en waterstof op de naburige isothianafteenringen anderzijds. Deze sterische interactie leidt in het isothianafteen dimeer (aromatisch) tot een torsiehoek van $\sim 95^\circ$ tussen de twee eenheden.

Bij de interpretatie van deze resultaten dient men echter rekening te houden met de mogelijkheid tot overschatting van de stabiliteit van de quinoidale vorm door de MNDO polymeer geometrieoptimalisatie. Dezelfde

methode voorspelt immers dat de aromatische vorm van PT slechts 3.5 kcal/mol per repeterende eenheid stabiel is dan de quinoidale vorm. Ab initio en andere semi-empirische methodes voorspellen een verschil in stabiliteit dat minstens het dubbele bedraagt [38-40].

De hoger beschreven berekeningen waren bekend bij de aanvang van dit onderzoekswerk. De theoretische berekeningen die gepubliceerd werden tijdens het experimenteel werk worden in het kort hieronder beschreven.

K. Nayak en D.S. Marynick [38] maakten voor de geometrieoptimalisaties gebruik van de PRDDO-methode [41-44] (*partial retention of diatomic differential overlap*). Deze methode werd toegepast op de dimeren. Gebruik makend van een eenvoudige thermodynamische cyclus werden eindgroep effecten geëlimineerd. Op deze manier is het wel verantwoord om extrapolaties te maken naar een oneindige ketenlengte. Dit resulteert in een aromatische structuur voor polythiofeen 5. De aromatische vormen van poly(isothianafteen) 7 en poly(isonaftothiofeen) 12 kunnen omwille van sterische S-H interacties niet planair zijn. De planaire quinoidale vormen van deze polymeren zijn echter thermodynamisch stabiel. Dit stemt overeen met de bevindingen van Kertesz.

Tabel 4: Bandafstanden van de planaire en de niet-planaire aromatische vorm en de quinoidale vorm van PITN 7 en PINT 12

Eg	PITN	PINT
planair arom.	0.68	0.37
niet-planair aromatisch	1.64	1.03
Quinoidaal	0.8	1.1

De relatieve energieën van beide vormen liggen echter zo dicht bij elkaar dat beide structuren als een lokaal minimum in het reëel polymeersysteem [45,46] kunnen voorkomen. De bandenpatronen werden berekend binnen

het kader van de Hückel theorie. De bandafstanden (Eg) voor de planaire en de niet-planaire aromatische vorm, en de quinoidale vorm van PITN 7 en PINT 12 staan weergegeven in tabel 4.

J. Kürti en P.R. Surjan [47] bepaalde de optimale geometrie voor PITN als functie van de ketenlengte. Hieruit bleek de optimale geometrie voor korte ketens ($n < 8$) aromatisch te zijn. Voor langere ketens ($n > 9$) localiseert het aromatisch karakter zich op de keteneinden, terwijl in het midden een quinoidale geometrie terug te vinden is.

De Eg-waarden, berekend door Brédas blijken zeer goed de verschillen tussen de bandafstand van de verschillende polymeren weer te geven. De absolute waarden daarvan zijn echter kleiner dan de experimenteel waargenomen bandafstanden. Deze experimentele waarden worden echter zeer goed voorspeld door de berekeningen van Kertesz, en in mindere mate door Nayak en Marynick (zie tabel 5.).

Tabel 5: Vergelijking tussen de experimentele en de theoretisch berekende waarde voor de bandafstand van PITN 7 en PINT 12

Eg	PITN	PINT
experimenteel	1 [16]	1.5 [48]
Brédas	0.54	0.01
Kertesz	1.16	1.50
Nayak	0.8	1.1

Naast de quantummechanische berekeningen zijn er zeer weinig **experimentele** structurele gegevens van PITN ter beschikking. Omwille van de amorfe aard blijft structurele informatie afkomstig van X-stralen -of neutronendiffractie gelimiteerd. Het X-stralen fotoelektron spectroscopie (XPS) valentiespectrum van PITN komt goed overeen met de theoretisch berekende curve gebaseerd op een aromatische structuur [49]. De globale dichtheid van de valentietoestanden (die met XPS in beeld wordt gebracht) is echter gelijkaardig voor de aromatische en de quinoidale vorm zodat deze experimentele gegevens hierover geen uitsluitsel kunnen geven.

Op basis van Raman-spectroscopie van neutraal en gedopeerd PITN werd een quinoidale structuur voor de grondtoestand (aromatisch na dopering) voorgesteld [50,51]. Deze hypothese is gebaseerd op een vergelijking van de experimentele Raman-verschuivingen enerzijds en waarden berekend op basis van de krachtconstanten van thiofeen en benzeen anderzijds. De experimentele Raman-verschuivingen komen echter pas overeen met de theoretische waarden voor aromatisch polythiofeen en polypyrrool na een verfijningsprocedure. Wanneer deze procedure wordt toegepast op PITN zijn de waarden voor de aromatische en de quinoidale vorm dermate gelijkaardig dat hieruit geen algemene conclusie kan geformuleerd worden.

4. Doelstelling van het onderzoek

In het voorgaande kwam reeds tot uiting dat de gebrekkige oplosbaarheid en de dalende stabiliteit bij dopering de voornaamste belemmeringen zijn om geleidende polymeren te gebruiken voor praktische toepassingen. Het eerste probleem probeert men aan te pakken door het substitueren van mobiele zijketens op het hoofdskelet van het polymeer of door te werken via oplosbare precursorpolymeren. Het stabiliteitsprobleem probeert men te omzeilen door geconjugeerde polymeren met een kleine bandafstand te ontwikkelen. Deze intrinsiek geleidende polymeren zijn vooral bestudeerd vanuit theoretisch standpunt. De polymeren die men wel kan synthetiseren zijn zeer dikwijls onvoldoende gekarakteriseerd. Poly(isothianafteen) vormt wat dat betreft geen uitzondering. Dit eerste voorbeeld van een **transparant** (na dopering), hoog geleidend polymeer wordt gekenmerkt door een hoge intrinsieke geleidbaarheid en een opvallende stabiliteit onder atmosferische omstandigheden. De moleculaire structuur die aan de basis ligt van deze bijzondere eigenschappen is echter tot op heden nog niet gekend. De tegenstrijdige resultaten van theoretische berekeningen en het ontbreken van experimentele gegevens over de structuur van PITN heeft er ons toe aangezet om verder in te gaan op deze problematiek.

Een algemene uitdaging in het domein van de geleidende polymeren is het achterhalen van **structuur-eigenschappen** relaties om alzo te voorspellen welke chemische structuur vereist is om welbepaalde elektrische eigenschappen te bekomen. Om deze structuur-eigenschappen relaties te bekomen moeten in eerste instantie zowel de eigenschappen als de chemische structuur gekend zijn. Wij willen hierbij onze bijdrage leveren door op een experimentele wijze de structuur te onderzoeken van PITN. Omwille van de fysische eigenschappen van PITN moeten de experimentele technieken die aangewend worden voor de structuuranalyse van toepassing zijn in de vaste toestand en gevoelig zijn voor kleine elektronische veranderingen zoals tussen een aromatische en een quinoidale structuur. Omwille van deze beperkingen werd beroep gedaan op vaste toestand ^{13}C -NMR om de π -elektronenstructuur te bestuderen (aangezien deze in sterke mate de bandafstand bepaalt). De ^{13}C -NMR gegevens van PITN werden hiervoor vergeleken met die van modelverbindingen voor een aromatische en een quinoidale structuur.

5. Inhoud van de thesis

Er werd reeds een algemeen overzicht gegeven van moleculaire materialen voor elektronische toepassingen (*hoofdstuk 1*). Hieruit bleek dat naast de charge-transfer complexen en de ftalocyanines, de geleidende polymeren een belangrijk onderdeel vormen. Deze polymeren vertonen echter meestal geen geleidende eigenschappen in de neutrale vorm. Dit kan nochtans gerealiseerd worden door een doperingsproces. Hierdoor neemt de geleidbaarheid van het materiaal fenomenaal toe. In vele gevallen gaat dit echter gepaard met een dalende stabiliteit. Dit probleem stelt zich niet bij polymeren die reeds zonder dopering een zeer kleine bandafstand (en hoge geleidbaarheid) vertonen door hun specifieke chemische (elektronische) structuur. In *hoofdstuk 2* werd een overzicht gegeven van de literatuur-gegevens die beschikbaar waren bij de aanvang van dit onderzoek. Hieruit blijkt dat de structurele basis voor de bijzondere eigenschappen van PITN nog onvoldoende gekarakteriseerd is.

In *hoofdstuk 3* wordt een overzicht gegeven van de verschillende routes die aangewend en ontwikkeld werden voor de synthese van PITN. Tevens wordt een primaire karakterisering (FT-IR, FT-Raman en thermogravimetrische analyse) van deze materialen beschreven.

In *hoofdstuk 4* volgt dan een uitgebreide ^{13}C CP/MAS NMR analyse van PITN. Aangezien de verschillende signalen overlappen in een gebied van 125-140 ppm wordt vooral aandacht besteed aan de verschillende pulssequenties die aangewend werden om de selectiviteit te verhogen.

De ^{13}C -chemische shift van de verschillende koolstofatomen wordt vervolgens vergeleken met eerste (*hoofdstuk 5*), tweede (*hoofdstuk 6*) en derde orde (*hoofdstuk 7*) modelverbindingen (al naargelang de structuur van PITN beter benaderd wordt) voor een aromatische en een quinoidale structuur. Hierin wordt zowel de synthese, de NMR-karakterisering (1D, 2D en ^{13}C -CP/MAS NMR) als de vergelijking met PITN besproken. Op basis hiervan werd informatie bekomen omtrent de π -elektronenstructuur van PITN.

Tenslotte wordt nog een overzicht gegeven van de mogelijke perspectieven die uit dit werk voortvloeien (*hoofdstuk 8*).

6. Referenties

1. A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.*, 1991, 3(6), 282.
2. H.S. Nalwa, *Polymer*, 1991, 32(5), 802.
3. J.L. Brédas, in *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. by T.A. Skotheim, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2, 8.
4. K. Tanaka, T. Koike, K. Ueda, K. Ohzeki and T. Yamabe, *Synth. Met.*, 1985, 11, 61.
5. J.L. Brédas and R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 1985, 83(3), 1316.
6. S.A. Jenekhe, *Nature*, 1986, 322, 345.
7. S.A. Jenekhe, *Macromolecules*, 1986, 19, 2663.
8. A.O. Patil and F. Wudl, *Macromolecules*, 1988, 21, 540.
9. G. Hieber, M. Hanack, K. Wurst and J. Strähle, *Chem. Ber.*, 1991, 124, 1597.
10. J.P. Ferraris and T.L. Lamber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1268.
11. T.L. Lamber and J.P. Ferraris, *Polym. Materials Sci. Eng.*, 1991, 64, 332.
12. K.-Y. Jen, and R. Elsenbaumer, *Synth. Met.*, 1986, 16, 379.
13. F. Wudl, M. Kobayashi, and A.J. Heeger, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3382.
14. J.A. Gladysz, V.K. Wong, and B.S. Jick, *Tetrahedron.*, 1979, 35, 2239.
15. M.P. Cava, and A.A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 4266.
16. M.P. Cava, N.M. Pollak, O.A. Mammer, and M.J. Mitchell, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 3932.
17. N. Colaneri, M. Kobayashi, A.J. Heeger, and F. Wudl, *Synth. Met.*, 1986, 14, 45.
18. H. Yashima, M. Kobayashi, K.-B. Lee, D. Chung, A.J. Heeger, and F. Wudl, *J. Electrochem. Soc. : electrochemical science and technology*, 1987, 134, 46.
19. M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysol, F. Wudl, and A.J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 5717.
20. F. Wudl, M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, and A.J. Heeger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 118, 199.
21. J.L. Brédas, R. Silbey, D.S. Boudreaux, and R.R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6555.
22. J.L. Brédas, B. Themans, J.M. André, A.J. Heeger, and F. Wudl, *Synth. Met.*, 1985, 11, 343.
23. J.L. Brédas, A.J. Heeger, and F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, 1986, 85(8), 4673.
24. J.L. Brédas, *Synth. Met.*, 1987, 17, 115.

25. J.L. Brédas, M. Dory, B. Thémans, J. Delhalle, and J.M. André, *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials*, 1988, 971, 42.
26. J.L. Brédas, M. Dory, B. Thémans, J. Delhalle, and J.M. André, *Synth. Met.*, 1989, 28, D533.
27. J.M. André, L.A. Burke, J. Delhalle, G. Nicolas, and Ph. Durand, *Int. J. Quantum. Chem.*, 1979, S13, 283.
28. J.L. Brédas, R.L. Elsenbaumer, R.R. Chance, and R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, 1983, 78, 5656.
29. M.J.S. Dewar, and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4899.
30. M.J.S. Dewar, and M.L. McKee, *J. Comput. Chem.*, 1983, 4, 84.
31. J.L. Brédas, G.B. Street, B. Thémans and J.M. André, *J. Chem. Phys.*, 1985, 83, 1323.
32. Z. Mo, K.B. Lee, Y.B. Moon, M. Kobayashi, A.J. Heeger and F. Wudl, *Macromolecules*, 1985, 18, 1972.
33. M. Kertesz, and Y.S. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 2690.
34. Y.S. Lee, and M. Kertesz, *Int. J. Quant. Chem., Quantum. Chem. Symp.*, 1987, 21, 163.
35. Y.S. Lee, and M. Kertesz, *J. Chem. Phys.*, 1988, 88(4), 2609.
36. M. Kertesz, and Y.S. Lee, *Synth. Met.*, 1989, 28, C545.
37. J.J.P. Stewart, *QCPE Bull.*, 1985, 5, 62.
38. K. Nayak, and D.S. Marynick, *Macromolecules*, 1990, 23, 2237.
39. J.L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripiat, J.M. André and R.R. Chance, *Phys. Rev. B*, 1984, 29, 6761.
40. A. Karpfen and M. Kertesz, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 7680.
41. T.A. Halgren, and W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 1569.
42. D.S. Marynick, and W.N. Lipscomb, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 1982, 79, 1341.
43. D.S. Marynick, F.U. Axe, C.M. Kirkpatrick, and L. Throckmorton, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 99, 406.
44. D.S. Marynick, and R.D. Reid, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 124, 17.
45. M.H. Whangbo, and R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 6093.
46. M.H.W. Whangbo, R. Hoffmann and R.B. Woodward, *Proc. A. Soc. London, Ser. D*, 1979, 366, 23.
47. J. Kürti, and P.R. Surjan, *J. Chem. Phys.*, 1990, 92(5), 3247.
48. Y. Ikenoue, *Synth. Met.*, 1990, 35, 263.
49. R. Lazzaroni, J. Riga, J.J. Verbist, J.L. Brédas and F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 4257.

50. W. Wallnöfer, E. Faulques, H. Kuzmany, and K. Eichinger, *Synth. Met.*, 1989, 28, C533.
51. E. Faulques, W. Wallnöfer, and H. Kuzmany, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90(12), 7585.

Deel II

Struktuuranalyse van PITN met behulp van modelverbindingen

Hoofdstuk 3

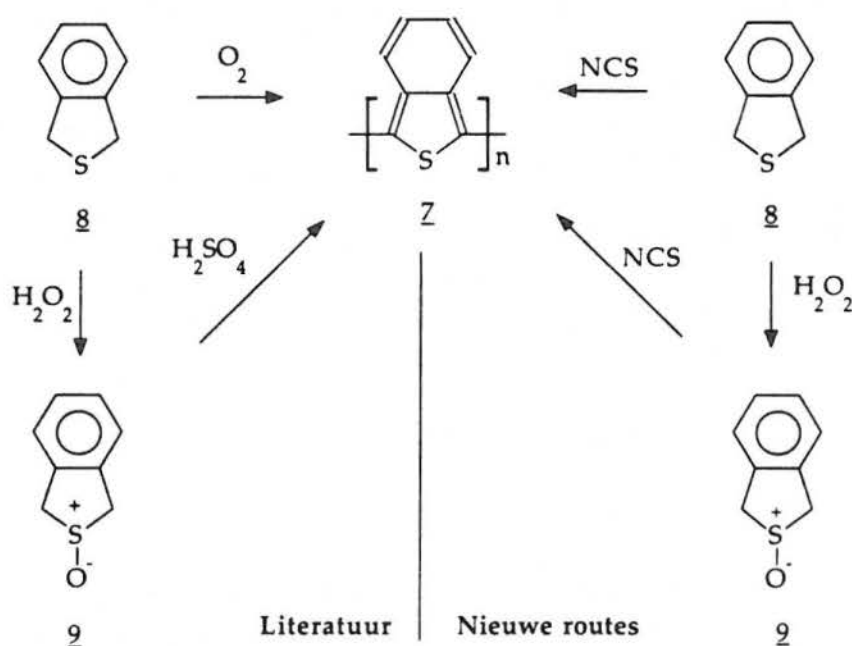
Synthese en primaire karakterisering van PITN

1. Inleiding	59
2. Experimentele gegevens	60
2.1. Analysetechnieken	60
2.2. Synthese van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen	60
2.3. Synthese van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde	62
2.4. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen met O ₂	63
2.5. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen met NCS	64
2.6. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde met H ₂ SO ₄	65
2.7. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde met NCS	66
3. Bespreking van de resultaten	68
3.1. Synthese van PITN uitgaande van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen	68
3.1.1. Synthese van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen	68
3.1.2. Polymerisatie	69
3.2. Synthese van PITN uitgaande van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde	70
3.2.1. Synthese van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde	70
3.2.2. Polymerisatie	71

3.3. Primaire karakterisering van PITN	73
3.3.1. Thermogravimetrische analyse	73
3.3.2. FT-IR	74
3.3.3. FT-Raman	75
3.3.4. Vaste toestand ^{13}C -NMR	76
4. Besluit	79
5. Referenties	80

1. Inleiding

In hoofdstuk 2 werd beschreven op welke verschillende manieren PITN 7 kan gesynthetiseerd worden. Dit kan zowel op een chemische als op een elektrochemische manier gebeuren. Voor de chemische polymerisatie van verschillende monomeren (sulfide **8** en sulfoxyde **9**) is de aanwezigheid van een oxydans noodzakelijk gebleken. Met deze algemene karakteristiek in het achterhoofd hebben we getracht om dezelfde monomeren te polymeriseren met N-chloorsuccinimide. Dit reagens (oxydans) werd immers reeds aangewend voor de omzetting van poly(1,3-dihydroisothianafteen) **11** in PITN **7**. De materialen die we op deze manier verkregen, werden gekarakteriseerd door vergelijking met PITN **7** gesynthetiseerd op basis van literatuurgegevens. Zowel de nieuwe (NCS), als de traditionele (literatuur) syntheseroutes voor PITN **7** die in het experimenteel gedeelte werden uitgevoerd, staan weergegeven in schema 1.



Schema 1

2. Experimentele gegevens

2.1. Analysetechnieken

De thermogravimetrische analyses (T.G.A.) werden uitgevoerd met behulp van een Du Pont 2000-951 toestel. T.G.A. werd gebruikt om de thermische stabiliteit van de polymeren onder verschillende omstandigheden te onderzoeken.

De infrarood en FT-infrarood spectra werden opgenomen met respectievelijk een Philips Pye Unicam SP-300 en een Bruker IFS 48 toestel. Voor de FT-Raman spectra werd gebruik gemaakt van een Bruker IFS 66 FT-IR spectrometer voorzien van een FRA 106 FT-Raman module. De golf-lengte van de gebruikte NIR ND:YAG laser bedraagt 1064 nm (vermogen van 100 mW). Deze Raman spectra vertonen een resolutie van 4 cm^{-1} . In het geval van PITN diende de stalen verdund te worden met KBr om thermische interferenties (achtergrond verstrooiing) te voorkomen.

De massa-spectra werden bekomen met behulp van een Finigan 1020 of een TSQ70 apparaat.

Voor de ^1H -en ^{13}C -NMR analyse in oplossing werd beroep gedaan op een Varian Unity 400 spectrometer. Voor het bekomen van de spectra werd gebruik gemaakt van de standaard 1D-pulssequentie met typische preparatie- en detectietijden van elk 1 s voor ^1H en respectievelijk 15 en 0.76 s voor ^{13}C . Voor de vaste toestand ^{13}C NMR spectra werd gebruik gemaakt van een Varian XL-200 spectrometer. De experimentele condities hiervan worden uitvoerig besproken in hoofdstuk 4.

2.2. Synthese van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen

□ via fase-transfer katalyse

α,α' -dibromo-o-xyleen **13b** (13.2 g ; 50 mmol) opgelost in CH_2Cl_2 (100 ml) wordt toegevoegd aan een oplossing van $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (30 g ; 125 mmol) in water (100 ml) dat CTAB (n-cetyl-N,N,N-trimethyl-ammoniumbromide) bevat (5 ml van een 50 % waterige oplossing). Het mengsel wordt in het donker geroerd bij kamertemperatuur gedurende 18 h. De organische laag wordt gescheiden, gewassen met water en geëxtraheerd met CH_2Cl_2 . Drogen en verwijderen van het solvent (CH_2Cl_2) levert het produkt dat gezuiverd

wordt door kolomchromatografie (silicagel ; n-hexaan). Dit resulteert in een kleurloze olie (45 %) nl. 8.

□ Via extractie van het chloride 13a

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (25.22 g ; 105 mmol) wordt eerst opgelost in 50 ml H_2O en vervolgens uitgegoten in een 500 ml kolf gevuld met 250 ml EtOH. Boven deze kolf wordt een aangepast Soxhlet-extractie apparaat bevestigd waarin zich het chloride 13a (12.5 g; 71 mmol) bevindt. De oplossing wordt (onder N_2 -atmosfeer) verwarmd tot reflux zodat het α, α' -dichloro-o-xyleen 13a in deze oplossing geëxtraheerd wordt. Wanneer het chloride 13a volledig is opgelost, wordt nog 45 minuten gerefluxeerd. Na afkoelen en grotendeels indampen wordt er 300 ml water toegevoegd en het produkt wordt met CH_2Cl_2 geëxtraheerd. De organische laag wordt gedroogd over MgSO_4 . Het reactiemengsel kan men scheiden door kolomchromatografie (silicagel ; n-hexaan). Dit resulteert in 80 % 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen 8. In de plaats van kolomchromatografie kan kan ook een stoomdestillatie uitgevoerd worden op het waterige reactiemengsel gevolgd door een extractie van het destillaat met CH_2Cl_2 en drogen over MgSO_4 .

□ Analyse

☛ smeltpunt : 20-22°C (lit.)

☛ I.R. (NaCl , v, cm^{-1})

3070 ($\nu = \text{C-H}$ arom.), 3040 ($\nu = \text{C-H}$ arom.), 2930 ($\nu_{\text{as}} - \text{CH}_2$), 2860 ($\nu_{\text{s}} - \text{CH}_2$), 2000-1600 (overtonen ortho-substitutie), 1600 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.), 1585 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.), 1490 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.) 1440 ($\delta_{\text{s}} - \text{CH}_2$), 750 (ortho-substitutie).

☛ M.S. (m/e, M^+ , r.a.)

136 (M^+ , 100%) ; 91 (C_7H_7 , 30%)

☛ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

4.24 (s, 2H, H_1 & H_3) ; 7.20 (m, 4H, Ar-H)

☛ ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

37.7 (C_1 & C_3) ; 124.3 (C_4) ; 126.3 (C_5) ; 140.0 (C_{3a})

2.3. Synthese van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde

☐ Modus

Aan een oplossing van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen **8** (3.405 g ; 25 mmol) in methanol (300 ml) wordt 6.8 ml H_2O_2 (30 %) toegevoegd. Deze oplossing wordt gedurende 24 h geroerd onder N_2 -atmosfeer. Dan wordt een verzadigde NaCl-oplossing toegevoegd en met CHCl_3 geëxtraheerd. De organische fase wordt gedroogd over MgSO_4 en ingedampt. Het bekomen produkt kan gezuiverd worden op een silicagelkolom met $\text{CHCl}_3/\text{EtAc}$ (90/10) als eluens. Bij het indampen van de juiste fracties, kristalliseert **9** langzaam uit als een wit poeder (80 % rendement).

☐ analyse

☛ smeltpunt : 87 - 89°C

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

3030 ($\nu =\text{C-H}$ arom.), 2970 ($\nu_{\text{as}}-\text{CH}_2$), 1580 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.), 1455 ($\delta_{\text{s}}-\text{CH}_2$), 1050 ($\nu \text{ S-O}$), 735 (ortho-substitutie).

☛ M.S. (m/e , M^+ , r.a.)

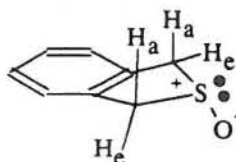
152 (M^+ , 100%) ; 135 ($\text{M}^+ -\text{OH}$, 12%) ; 104 ($\text{M}^+ -\text{SO}$, 70 %)

☛ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

4.13 (d, $^2J = 16$ Hz, 2H, H_a)

4.29 (d, $^2J = 16$ Hz, 2H, H_e)

7.33 (m, 4H, Ar-H)



☛ $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

59.1 (C_1 & C_3) ; 126.4 (C_4) ; 128.2 (C_5) ; 135.0 (C_{3a})

2.4. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen met O_2

☐ Modus

1,3-Dihydrobenzo[c]thiofeen **8** wordt uitgegoten over een vlak oppervlak. Na enkele weken blootstelling aan de lucht bekomen we een zwart produkt. Dit werd gezuiverd door Soxhlet-extractie met achtereenvolgens ethanol, tetrahydrofuran, chloroform en petroleumether. Dit resulteert in een blauw-zwart poeder dat gekarakteriseerd werd als PITN **7**. (Rendement op basis van de initiële hoeveelheid sulfide **8** : 2.5 % na twee weken en 8 % na vier en acht weken oxydatie).

Dedopering werd uitgevoerd door 0.35 g polymeer gedurende 24 h te roeren in 15 ml NH_4OH (25%) onder N_2 -atmosfeer. Na drogen onder vacuum werd 90% van het initiële gewicht gerecupereerd.

☐ analyse

☛ FT-IR (KBr, ν , cm^{-1})

748, 845, 872, 980, 1045, 1150, 1189, 1192, 1223, 1269, 1389, 1454, 1589, 1690[†]

[†] Deze waarden zijn geldig voor het staal zowel voor als na dedopering.

☛ FT-Raman (KBr, ν , cm^{-1})

Voor dedopering : 446, 465, 889, 988, 1057, 1166, 1198, 1302, 1440, 1461, 1592
Na dedopering: 445, 888, 990, 1063, 1166, 1303, 1440, 1463.

☛ ^{13}C -CP/MAS NMR

zie § 3.3.4. van dit hoofdstuk

2.5. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen met NCS

□ Modus

Een oplossing van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen **8** (0.49 g ; 3.6 mmol) en N-chloorsuccinimide (0.52 g ; 3.9 mmol) in 20 ml CCl_4 (p.a.) wordt gedurende 1 h gerefluxeerd onder N_2 -atmosfeer. Wanneer deze oplossing wordt ingedampt bekomen we een zwart poeder. Dit werd gezuiverd door Soxhlet-extractie met dezelfde solventen als beschreven in § 2.4. Dit resulteerde in 48 % PITN (op basis van de initiële hoeveelheid **8**). Wanneer de reactie wordt uitgevoerd met 9.0 mmol NCS (= 2.5 equivalenten) bekomen we 90% **7**.

Dedopering werd uitgevoerd zoals beschreven in § 2.4. waarbij 86% van het initiële gewicht werd gerecupereerd na dedopering.

□ analyse

☛ FT-IR. (KBr, ν , cm^{-1})

Voor dedopering: 737, 970, 1047, 1142, 1184, 1230, 1261, 1373.
Na dedopering : 737, 845, 874, 970, 1049, 1138, 1188, 1219, 1259, 1377,
1452, 1587, 1678.

☛ FT-Raman (KBr, ν , cm^{-1})

445, 888, 990, 1062, 1165, 1195 (w), 1300, 1443, 1459, 1590[†].

[†] Deze waarden zijn geldig voor het staal zowel voor als na dedopering.

☛ ^{13}C -CP/MAS NMR

zie § 3.3.4. van dit hoofdstuk.

☛ Elementaire analyse

Voor dedopering:

In absolute procent: C (67.09), H (2.89), S (21.13), O (2.90), Cl (3.94).

Dit komt het best overeen met: $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}(\text{O})_{0.26}(\text{Cl})_{0.16}$

Na dedopering:

In absolute procent: C (69.46), H (2.93), S (22.29), O (2.71), Cl (0.93).

Dit komt het best overeen met : $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}(\text{O})_{0.23}(\text{Cl})_{0.04}(\text{N})_{0.06}$

De ^{13}C CP/MAS NMR spectra van dit staal vertoonden echter nog opvallend brede signalen voor een gededopeerd staal. De reden hiervoor kan een onvolledige dedopering zijn of chemische veranderingen voor dedopering. Hierdoor kunnen we enkel besluiten dat de doperingsgraad van dit staal maximaal 16 mol%/repeterende eenheid bedraagt.

2.6. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde met H_2SO_4

☐ modus

H_2SO_4 (5 ml) wordt toegevoegd aan het monomeer 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde **2** (450 mg ; 2.96 mmol). De kleur van het monomeer verandert van wit naar purper. Na enkele dagen roeren aan de lucht wordt het mengsel in 400 ml methanol gegoten. Hierbij precipiteert **2** uit onder de vorm van een zwart poeder (25 % op basis van de initiële hoeveelheid sulfoxyde **2** en 67% wanneer gebruik gemaakt werd van een microfilter - 0.22 μm). Het poeder werd gezuiverd door middel van Soxhlet-extractie en gededopeerd met NH_4OH (cfr. § 2.4 - verlies van 18% tijdens de dedopering).

□ analyse

☛ FT-IR. (KBr, ν , cm^{-1})

744, 841, 872, 976, 1045, 1146, 1188, 1220, 1261, 1358, 1450, 1585, 1678[†].

☛ FT-Raman (KBr, ν , cm^{-1})

Voor dedopering : 446, 465, 892, 978, 1057, 1166, 1196, 1302, 1446, 1460, 1593

Na dedopering: 445, 888, 989, 1062, 1165, 1198, 1303, 1440, 1461.

☛ ^{13}C -CP/MAS NMR

zie § 3.3.4. van dit hoofdstuk.

2.7. Polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde met NCS

□ Modus

Een oplossing van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde **9** (3.29 g ; 21.6 mmol) en N-chloorsuccinimide (3.46 g ; 25.92 mmol - 1.2 equivalenten) in 120 ml CCl_4 (p.a.) wordt gedurende één uur gerefluxeerd onder N_2 -atmosfeer. Wanneer we deze oplossing indampen bekomen we een zwart poeder nl. PITN **7** (70 % op basis van de initiële hoeveelheid sulfoxyde **9**). De zuivering en de dedopering (12% verlies) gebeurde op een analoge manier als in § 2.4.

□ analyse

☛ FT-IR. (KBr, ν , cm^{-1})

736, 806*, 841, 872, 972, 1045, 1107*, 1138, 1188, 1220, 1261, 1377, 1450, 1585[†].

*: Enkel waargenomen in het staal voor dedopering.

[†] Deze waarden zijn geldig voor het staal zowel voor als na dedopering.

☛ FT-Raman (KBr, ν , cm^{-1})

445, 886, 989, 1061, 1165, 1198, 1300, 1444, 1460, 1607[†].

☛ ^{13}C -CP/MAS NMR

zie § 3.3.4. van dit hoofdstuk.

3.1.2. Polymerisatie

Wanneer het sulfide **8** gedurende enkele weken open aan de lucht bewaard wordt, vormt er zich geleidelijk een blauw-zwart poeder nl. PITN [3]. De opbrengst aan onoplosbaar materiaal kan verhoogd worden van 2.5% tot 8% door de reactietijd te verlengen van twee tot vier weken. Langere reactietijden (meer dan vier weken) leveren geen supplementaire opbrengst. In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de verdeling van het onoplosbaar gedeelte en de oplosbare fracties (de hoeveelheid produkt opgelost in petroleumether is verwaarloosbaar). Het grootste deel werd opgelost in ethanol. In deze fractie werden niet gereageerd sulfide **8** en het overeenkomstige sulfoxyde **2** teruggevonden. In de CHCl_3 -fractie werden massa's waargenomen die overeenstemmen met een trimeer (door één of twee carbonyl groepen getermineerd). De concentratie ervan was echter onvoldoende om de structuur met NMR te bevestigen. De hoge restwaarde (37.1%) kan mogelijk verklaard worden door het lage kookpunt van het uitgangsprodukt. De lage omzetting naar onoplosbaar PITN kan bijgevolg verklaard worden door het vervluchtigen en het niet reageren van het sulfide en door de oxydatie tot het sulfoxyde (nevenreactie).

Tabel 1: Verdeling van het onoplosbaar gedeelte en de oplosbare fracties van PITN gesynthetiseerd uitgaande van het sulfide en luchtzuurstof.

onoplosbaar	8.8%
oplosbaar	
EtOH	42.3%
THF	9.1%
CHCl_3	2.7%
rest	37.1%

Wanneer een oplossing van het sulfide **8** en NCS in CCl_4 gerefluxeerd wordt, kleurt deze onmiddellijk zwart. Indampen van deze oplossing levert een blauw-zwart poeder dat na zuivering gekarakteriseerd werd als PITN. Bij deze procedure wordt echter op een kortere tijd (1 h in plaats van enkele weken) een grotere hoeveelheid uitgangsprodukt omgezet tot polymeer **7** nl. 48 % met 1.2 equivalenten NCS (op basis van de initiële hoeveelheid sulfide

8) tegenover 8 % met O₂. NCS treedt in het mechanisme tweemaal op als oxydans. Dit is gebleken uit het hogere rendement van 90% wanneer gebruik gemaakt werd van 2.5 equivalenten NCS. In tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de verdeling van het onoplosbare gedeelte en de oplosbare fracties. Ook hier is het grootste deel opgelost in de ethanol-fractie. Hierin werd met MS, IR en NMR het succinimide gekarakteriseerd. Tevens werd een massaverlies (rest - 11.8%) tijdens de reactie vastgesteld hetgeen afkomstig is van het ontsnappen van HCl-gas. N-chloorsuccinimide wordt dus tijdens de oxydatieve polymerisatie gereduceerd tot HCl en succinimide. In de CHCl₃-fractie werden massa's waargenomen die overeenstemmen met een dimeer en een trimeer (getermineerd door twee carbonyl groepen). Ook hier was de concentratie echter onvoldoende om de structuur met NMR te bevestigen.

Tabel 2: Verdeling van het onoplosbaar gedeelte en de oplosbare fracties van PITN gesynthetiseerd uitgaande van het sulfide en 2.5 equivalenten NCS.

onoplosbaar	26.7% [†]	92% [‡]
oplosbaar		
EtOH	56.5%	
THF	2.6%	
CHCl ₃	2.4%	
rest	11.8%	

[†] Op basis van het totaal gewicht (sulfide + NCS).

[‡] Op basis van de initiële hoeveelheid sulfide.

3.2. Synthese van PITN uitgaande van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde

3.2.1. Synthese van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde

De meest algemene methode voor de synthese van sulfoxydes is via de oxydatie van het overeenkomstige sulfide. Hiervoor maakt men gebruik van methoden die over-oxydatie tot het sulfon vermijden. De literatuur [4] leert dat de volgende oxydantia voor deze reactie zeer geschikt zijn :



deze polymerisatie. Nadien is echter gebleken dat slechts een deel van het gevormde PITN werd afgefiltreerd omwille van de kleine deeltjesgrootte. Bij het gebruik van een microfilter (0.22 μm) voor de filtratie, werd 67% geïsoleerd. Een overzicht van de verdeling van het onoplosbaar gedeelte en de oplosbare fracties wordt weergegeven in tabel 3. Het grootste deel blijkt in THF opgelost te zijn. In deze fractie werd een massa waargenomen die overeenstemt met een trimeer getermineerd met één carbonyl groep en één CH_2 -groep. Ook hier betreft dit slechts zeer kleine concentraties.

Tabel 3: Verdeling van het onoplosbaar gedeelte en de oplosbare fracties van PITN gesynthetiseerd uitgaande van het sulfoxyde en H_2SO_4 .

onoplosbaar	67%
oplosbaar	
EtOH	9.8%
THF	15.8%
CHCl_3	7.4%
rest	0%

Het is gebleken dat het sulfoxyde **2** op dezelfde manier kan gepolymeriseerd worden met NCS als het sulfide **8**. Wanneer 1.2 equivalenten NCS wordt gebruikt, bedraagt de omzetting 70%. In tegenstelling tot de analoge polymerisatie van het sulfide, kon dit rendement niet verhoogd worden door gebruik te maken van 2.5 equivalenten NCS. In het geval van het sulfoxyde was met 2.5 equivalenten NCS de gevormde hoeveelheid PITN zelfs verwaarloosbaar. Dit is een aanwijzing voor een verschillend mechanisme voor de polymerisatie van het sulfide **8** en het sulfoxyde **2** met NCS. Het mechanisme werd echter niet in detail bestudeerd aangezien het buiten de doelstelling van dit werk valt. Een overzicht van de verdeling van het onoplosbaar gedeelte en de oplosbare fracties wordt weergegeven in tabel 4. Ook hier is het grootste deel opgelost in de ethanol-fractie. Hierin werd met MS, IR en NMR het succinimide gekarakteriseerd. Tevens werd ook hier een massaverlies tijdens de reactie vastgesteld hetgeen afkomstig is van het ontsnappen van HCl -gas. Zoals bij de polymerisatie van het sulfide met NCS wordt ook hier N-chloorsuccinimide gereduceerd tot HCl en succinimide.

Tabel 4: Verdeling van het onoplosbaar gedeelte en de oplosbare fracties van PITN gesynthetiseerd uitgaande van het sulfoxyde en 1.2 equivalenten NCS.

onoplosbaar	34.5% [†]	70% [‡]
oplosbaar		
EtOH	41.9%	
THF	3.8%	
CHCl ₃	3.7%	
rest	16.1%	

[†] Op basis van het totaal gewicht (sulfoxyde + NCS).

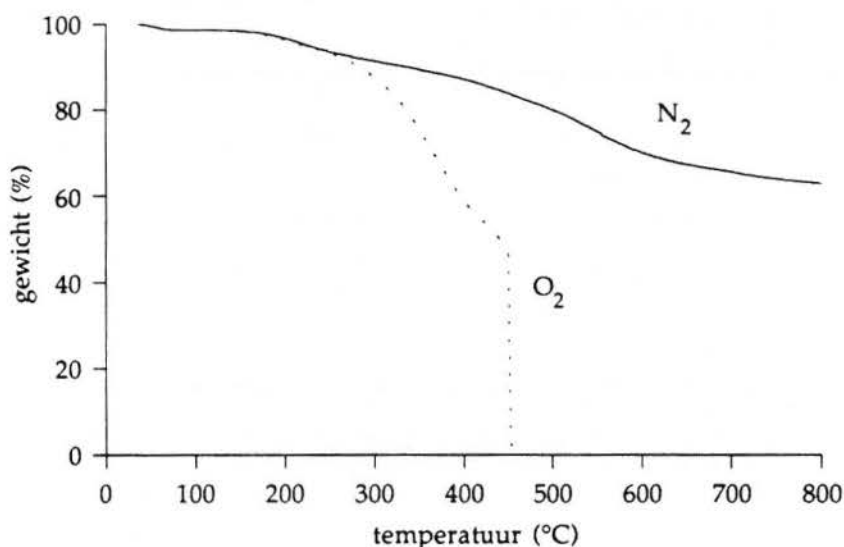
[‡] Op basis van de initiële hoeveelheid sulfoxyde.

3.3. Primaire karakterisering van PITN

In deze paragraaf zal getracht worden om de polymeren, die op de verschillende manieren (zoals hoger beschreven) gesynthetiseerd werden, te karakteriseren. De karakterisering gebeurde in die zin dat een aantal analytische technieken gebruikt werden om een **vingerafdruk** van de verschillende materialen te maken. Deze werden dan met elkaar vergeleken met de nadruk op eventuele verschillen tussen de nieuwe en de klassieke syntheseroutes.

3.3.1. Thermogravimetrische analyse (T.G.A.)

De thermogravimetrische analyses onder N₂-atmosfeer geven aan dat al deze materialen beginnen te degraderen vanaf ongeveer 200°C. Vanaf deze temperatuur evolueert de degradatie geleidelijk tot 60-65 % van het initieel gewicht bij 800 °C (zie figuur 1). Onder O₂-atmosfeer gebeurt de degradatie analoog tot ongeveer 250 °C. Boven deze temperatuur verloopt de degradatie sneller (vergeleken met onder N₂-atmosfeer) tot 450 °C (verbranding).

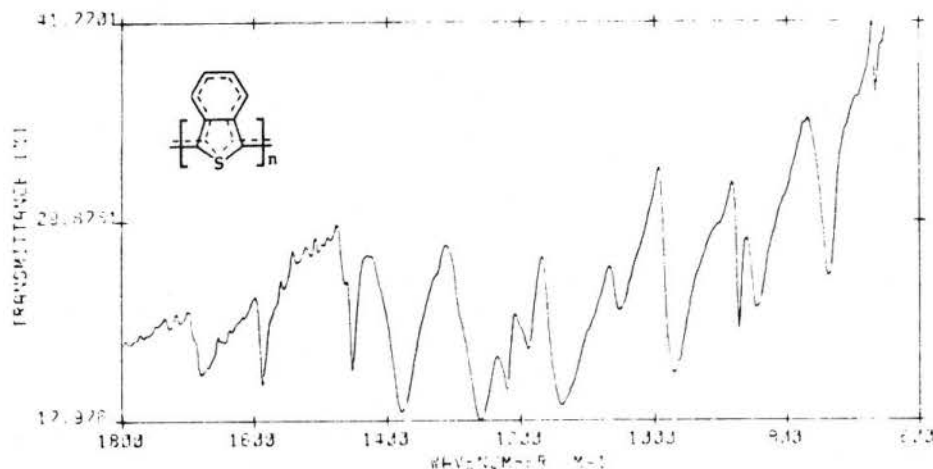


Figuur 1: Thermogravimetrische analyse van PITN (sulfide + 2.5 NCS gedopeerd) onder N₂-en O₂-atmosfeer.

3.3.2. FT-IR.

In de FT-IR spectra van de verschillende polymeren zijn relatief weinig signalen terug te vinden. Dit is enigszins te verwachten op basis van de symmetrische structuur. Wanneer we de spectra van de verschillende materialen met elkaar vergelijken kan enkel gezegd worden dat dezelfde resonanties voorkomen (enkel het signaal bij 1680-1690 is niet aanwezig in het staal waarin het sulfoxyde gepolymeriseerd werd met NCS). Deze komen tevens overeen met de waarden uit de literatuur [9]. Wanneer het sulfide gepolymeriseerd werd met 2.5 equivalenten NCS (zie figuur 2), werd wel een verschil waargenomen voor en na dedopering. In het FT-IR spectrum voor de dedopering zijn signalen bij 845, 874, 1452, 1587 en 1678 niet aanwezig. De andere signalen vertonen slechts kleine verschuivingen. Hieruit blijkt dat dit staal gedurende de synthese reeds werd gedopeerd. Op basis van elementaire analyse blijkt dit staal tijdens de synthese reeds voor 16 mol%/repeterende eenheid gedopeerd wordt (indien Cl⁻ als anion aanwezig is; het chloor gehalte werd immers door dedopering sterk gereduceerd). Aangezien

dergelijke verschillen (voor en na dedopering) niet werden waargenomen in de FT-IR spectra van PITN gesynthetiseerd volgens de andere routes lijken deze stalen weinig of niet gedopeerd tijdens de synthese.

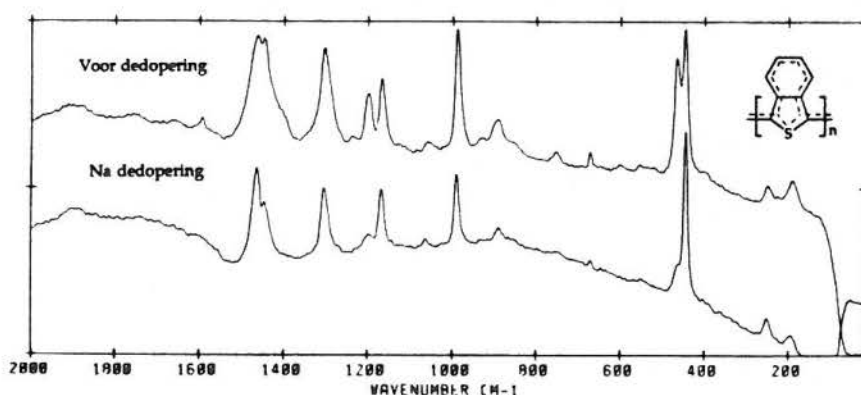


Figuur 2: FT-IR spectrum van PITN gesynthetiseerd uitgaande van het sulfide en 2.5 equivalenten NCS na dedopering.

3.3.3. FT-Raman

De FT-Raman spectra zijn voor alle syntheseroutes identiek (na dedopering). Enkel voor dedopering zijn in de stalen gesynthetiseerd zonder NCS (luchtoxydatie van het sulfide en oxydatieve polymerisatie van het sulfoxyde met H_2SO_4) nog twee extra signalen waar te nemen bij 465 en 1198 cm^{-1} (of alleszins veel intenser). Deze signalen verdwijnen echter weer na de dedopering (zie figuur 3). Nochtans heeft het omzetten van het gedopeerd staal, verkregen door reactie van het sulfide **8** en 2.5 equivalenten NCS, naar de neutrale vorm geen enkele invloed op het Raman-spectrum. Uit de FT-IR spectra is gebleken dat tijdens de synthese weinig of geen dopering plaatsvindt (behalve voor het sulfide dat met 2.5 equivalenten NCS werd gepolymeriseerd - 16 mol% gedopeerd). Bijgevolg kan het verdwijnen van de signalen door dedopering niet worden toegeschreven aan de vorming van de

gereduceerde vorm. Op dit ogenblik zijn echter te weinig gegevens voorhanden om dit fenomeen te verklaren.

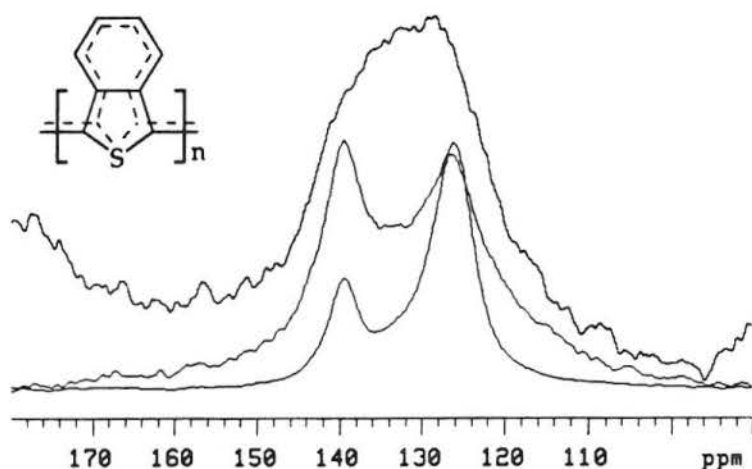


Figuur 3: FT-Raman spectra van PITN (gesynthetiseerd door lucht oxydatie van het sulfide) voor en na dedopering.

3.3.4. Vaste toestand ^{13}C -NMR

Het bepalen van de ^{13}C -chemische shift van de individuele koolstofatomen van PITN staat uitvoerig beschreven in hoofdstuk 4. Dit gebeurde aan de hand van het sulfide dat gepolymeriseerd werd met NCS (2.5 equivalenten) aangezien voor dit staal de beste resolutie werd waargenomen. Lucht-oxydatie van dit monomeer levert een materiaal op dat iets bredere banden vertoont. De breedste banden werden waargenomen in de spectra afkomstig van PITN gesynthetiseerd vanuit het sulfoxyde met behulp van NCS en H_2SO_4 . De bredere banden in de drie laatste gevallen bleef echter na dedopering ongewijzigd waardoor we eerder van mening zijn dat dit fenomeen afkomstig is van structuurdefecten. Door de verschillen in de bandbreedte was het niet mogelijk om voor elk staal de chemische shift van alle koolstofatomen te bepalen. Voor de atomen waarvoor dit wel kon gebeuren werd geen enkel verschil in chemische shift waargenomen tussen de verschillende syntheseroutes. Bijgevolg wordt in ieder geval dezelfde chemische entiteit gevormd (op de mogelijke structuurdefecten wordt verder ingegaan in hoofdstuk 7).

Wanneer het sulfide gepolymeriseerd werd met NCS (2.5 equivalenten) werden na dedopering de minst brede banden waargenomen in de ^{13}C -CP/MAS NMR spectra. Voor de dedopering is de bandbreedte dermate groot dat in dergelijke spectra geen enkele structurele informatie aanwezig. Dit is in tegenstelling tot de situatie waarbij 1.2 equivalenten NCS werden gebruikt. De waargenomen bandverbreding in het eerste geval is afkomstig van de dopering tijdens de synthese (16 mol%/repeterende eenheid volgens elementaire analyse). In figuur 4 staat een ^{13}C -CP/MAS spectrum afgebeeld van het staal dat gebruikt werd om de chemische shift van alle koolstofatomen te bepalen (onder) samen met deze van de stalen die volgens elementaire analyse 4 (midden) en 16 (boven) mol%/repeterende eenheid chloor bevatten. Hieruit blijkt zeer duidelijk de invloed van dopering op de bandbreedte. Het gededopeerd staal dat 4 mol%/repeterende eenheid chloor bevat vertoont echter nog opvallend brede signalen. Dit is mogelijk afkomstig van een onvolledige dedopering of chemische veranderingen voor de dedopering. Het gededopeerd staal dat de minst brede banden vertoont (geen elementaire analyse) zal bijgevolg een doperingsgraad vertonen die maximaal 4 mol% bedraagt.



Figuur 4: ^{13}C CP/MAS NMR spectra van PITN dat 16 mol% (boven), 4 mol% (midden) en een onbekend (onder) aantal mol% chloor bevat. In het laatste geval werden de minst brede banden waargenomen. Dit is bijgevolg het meest geschikte staal om een uitgebreide ^{13}C -CP/MAS NMR analyse op uit te voeren (selectieve pulssequenties).

Aangezien voor de drie andere syntheroutes geen verschil werd waargenomen in de bandbreedte voor en na dedopering kan besloten worden dat deze stalen tijdens de synthese weinig of niet gedopeerd werden (bevestiging van de FT-IR resultaten[†]).

[†] De verschillen tussen de gedopeerde en de gededopeerde materialen vallen het meest op in de vaste toestand ¹³C-NMR spectra. Dopering manifesteert zich in de FT-IR spectra veel minder in bandverbreding waardoor deze techniek eerder aangewezen is om structurele informatie over de gedopeerde vorm te bekomen.

4. Besluit

In dit hoofdstuk werden de gebruikte syntheseroutes voor de vereiste monomeren beschreven. De polymerisatie van deze monomeren met N-chloorsuccinimide werd vergeleken met PITN bekomen op basis van literatuurgegevens. De primaire karakterisering (TGA, FT-IR, FT-Raman, ^{13}C CP/MAS NMR) van deze materialen is vergelijkbaar na dedopering. Bijgevolg werden twee nieuwe routes ontwikkeld voor de synthese van PITN. Voor de dedopering werden verschillen waargenomen in de FT-Raman spectra van de stalen die niet met NCS gepolymeriseerd werden (echter niet toe te schrijven aan de vorming van de neutrale vorm). In de ^{13}C CP/MAS NMR spectra werden enkel verschillen in bandbreedte tussen gedopeerd en gededopeerd materiaal waargenomen voor PITN gesynthetiseerd uitgaande van het sulfide en 2.5 equivalenten NCS. Hieruit volgt dat PITN enkel tijdens deze laatste syntheseroute gedopeerd wordt (16 mol% Cl/repeterende eenheid volgens elementaire analyse).

De verschillende syntheseroutes geven bijgevolg aanleiding tot dezelfde bulkstructuur. Enkel subtiele structuurverschillen (structuurdefecten) zijn waar te nemen die o.a. aanleiding geven tot een verschillende bandbreedte in de vaste toestand ^{13}C -NMR spectra. Wanneer het sulfide gepolymeriseerd werd met 2.5 equivalenten NCS, werden na dedopering de minst brede banden waargenomen. Deze syntheseroute geeft dus aanleiding tot PITN in de kortste tijd (1 h), met het hoogste rendement (90%) en met het minste structuurdefecten. Voor een uitgebreide ^{13}C -CP/MAS NMR analyse (hoofdstuk 4) van PITN werd bijgevolg geopteerd voor deze laatste syntheseroute.

5. Referenties

1. J.F. King, A. Hawson, B.L. Huston, L.J. Danks, and J. Komery, *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 943.
2. T. Durst, M. Lancaster, and D.J.H. Smith, *J.C.S. Perkin I*, 1981, 1846.
3. K.-Y. Jen and R. Elsenbaumer, *Synth. Met.*, 1896, 16, 379.
4. T. Durst, "Comprehensive Organic Synthesis", 1978, 3, 121.
5. M.P. Cava, N.M. Pollack, O.A. Mamer, and M.J. Mitchell, *J. Org. Chem.*, 1971, 36 (25), 3932.
6. King, and Du Manoir "Isothianaphthenes", *Organic Sulfur Mechanisms*, 1980, 15, 4082
7. J. Drabowicz, and M. Mikolajczyk, *Synthesis Communications*, 1981, 11 (12), 1025.
8. P. Brougham, M.S. Cooper, D.A. Cummerson, H. Heaney, and N. Thompson, *Synthesis Communications*, 1987, 1015.
9. F. Wudl, M. Kobayashi, and A.J. Heeger, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3382

Hoofdstuk 4

^{13}C -CP/MAS NMR analyse van PITN

1. Inleiding	85
2. Basisbegrippen van ^{13}C -CP/MAS NMR	86
3. Pulssekwenties	90
3.1. Cross polarisatie pulssekwentie	90
3.2. Cross depolarisatie pulssekwentie	93
3.3. Proton dephasing pulssekwentie	95
3.4. Cross depolarisatie - Proton dephasing combinatie	97
3.5. Algemene experimentele omstandigheden	97
4. Bespreking van de resultaten	99
4.1. ^{13}C -CP/MAS spectra van PITN	99
4.2. Proton dephasing spectra van PITN	101
4.3. Cross depolarisatie - proton dephasing combinatie	102
4.4. Cross depolarisatie spectra van PITN	103
5. Besluit	105
6. Referenties	106

1. Inleiding

De reden voor de beperkte structuuranalyse van PITN kan gezocht worden in een aantal factoren die dit belemmeren.

- ❑ In de eerste plaats wordt een structurele analyse gebaseerd op X-stralen diffractie uitgesloten aangezien PITN hiervoor onvoldoende kristallijn is.
- ❑ Een tweede belemmering vormt het feit dat PITN niet smelt en onoplosbaar is. Dit brengt met zich mee dat de analytische technieken in de opgeloste of vloeibare toestand niet van toepassing kunnen zijn.
- ❑ De gebruikte analysetechniek moet tevens gevoelig zijn voor subtiele structuurverschillen, zoals die bestaan tussen een aromatische en een quinoidale structuur, om een uitspraak te kunnen doen over de structuur van PITN.

Om bovenstaande redenen werd onderzocht in welke mate vaste toestand ^{13}C -NMR hier een oplossing kan bieden.

2. Basisbegrippen van ^{13}C -CP/MAS NMR

^{13}C -CP/MAS-NMR [1-5] biedt ons de mogelijkheid om "liquid like" N.M.R.-spectra te bekomen van vaste materialen. Deze techniek geeft niet enkel informatie over de chemische structuur, maar ook over de intrinsieke eigenschappen van de vaste stof en de dynamica op atomair niveau. Toch is meer dan twee decennia intensief onderzoek nodig geweest om deze hoge resolutie ^{13}C -NMR-spectra van vaste materialen te kunnen bekomen. De problemen die hierbij opdoken en de bijhorende oplossingen zullen hieronder in het kort besproken worden.

□ dipool-dipool anisotropie

Het lokale veld, B_{loc} , aangevoeld door kern I en gegenereerd door kern S wordt gegeven door:

$$B_{\text{loc}} \approx \mu_S (r_{\text{IS}})^{-3} \cdot (3 \cos^2 \phi_{\text{IS}} - 1)$$

waarbij μ_S = magnetisch moment van S

r_{IS} = internucleaire afstand

ϕ_{IS} = de hoek tussen de internucleaire vector en het hoofdmagnetisch veld.

Het effect van deze dipolaire interactie tussen magnetische kernen is echter voor waterstof en koolstof totaal verschillend. Voor waterstof zijn de homonucleaire dipool-dipool interacties zeer belangrijk omwille van de grote concentratie aan waterstof in organische verbindingen en een hoge natuurlijke abundantie van bijna 100 %. Het spectrum van abundante spins is daardoor meestal breed en geeft weinig informatie. Deze sterke interactie samen met het kleine chemische shift bereik beperkte in het verleden de uitvoering van vaste toestand ^1H -N.M.R. als algemene analytische techniek. De situatie voor ^{13}C is echter verschillend. Door de geringe natuurlijke abundantie van ^{13}C (1.1 %) zijn deze kernen steeds verdund door ^{12}C . Hierdoor blijft de homonucleaire dipool-dipool interactie, zelfs bij hoge concentratie aan koolstof, beperkt tot lange afstandsinteracties en kan dus verwaarloosd worden. De ^{13}C -verbreding wordt echter hoofdzakelijk bepaald door de heteronucleaire (^1H - ^{13}C) dipool-dipool interacties. De verbreding die hiermee gepaard gaat kan voorkomen worden door waterstof-ontkoppeling.

Dit gebeurt op analoge manier als in de opgeloste toestand. De interactie in de vaste toestand kan echter tientallen kilohertz bedragen daar waar ze in oplossing beperkt blijft tot honderd of tweehonderd hertz. Dit vereist een groter vermogen van de zender bij het ontkoppelen.

□ chemische shift anisotropie

Zelfs wanneer de dipolaire verbreding door ontkoppeling verwijderd wordt, blijven ^{13}C -spectra van vaste producten in vele gevallen breder dan de overeenkomstige spectra van dezelfde materialen in oplossing. Dit is vooral het geval wanneer moleculaire orbitaalelektronen (vooral π -elektronen) bewegen volgens bepaalde voorkeursrichtingen. De afscherming van een kern door deze elektronen is dan verschillend voor verschillende oriëntaties ten opzichte van het hoofdmagneetveld; de chemische shift is anisotroop. Verschillende moleculaire oriëntaties ten opzichte van het hoofdmagneetveld leveren verschillende lokale magneetvelden op, en het spectrum is zelfs voor één enkele koolstofsoort een superpositie van deze oriëntatieafhankelijke shifts.

In oplossing kunnen deze anisotrope interacties uitgemiddeld worden tot een isotrope waarde door snelle beweging van de moleculen. De chemische shift anisotropie kent evenals de dipolaire interactie een $(3\cos^2\phi - 1)$ -afhankelijkheid. Deze interacties kunnen bijgevolg in de vaste toestand uitgemiddeld worden door gebruik te maken van het feit dat $3\cos^2\phi - 1 = 0$ wanneer $\phi = 54^\circ 44'$. Deze hoek noemt men in het algemeen de "*magic angle*" [6,7]. Experimenteel roteert men de vaste stof onder een hoek van $54^\circ 44'$ ten opzichte van het hoofdmagneetveld. Het gevolg hiervan is dat alle dipolen, die een zekere hoek maken ten opzichte van de *magic angle* richting, zullen resulteren in een vectoriële somdipool volgens de *magic angle* richting. Wanneer het sample rondom deze hoek geroteerd wordt met een snelheid die hoger is dan de anisotrope interactie, zal deze laatste herleid worden tot een isotrope waarde. Door de experimentele beperking op de spinsnelheid kan in vele gevallen de chemische shift anisotropie volledig, en de dipool-dipool anisotrope gedeeltelijk verwijderd worden. Indien de chemische shift anisotropie onvolledig wordt verwijderd ontstaan '*spinning side bands*' (SSB) op een afstand van de signalen die gelijk is aan de experimentele spinsnelheid.

□ relaxatie in de vaste toestand

Zowel de spin-rooster (T_1) als de spin-spin (T_2) relaxatie is afhankelijk van fluctuerende magnetische velden die door een kern aanvoeld worden. De efficiëntie van de relaxatie is afhankelijk van de frekwentie van deze fluctuaties. In oplossing zijn deze variërende magneetvelden afkomstig van moleculaire bewegingen ("tumbling"). Wanneer deze moleculaire bewegingen zeer traag verlopen, zoals in vaste stoffen, verlaagt de efficiëntie van de spin-rooster relaxatie. De relaxatie verloopt dan vooral door spindiffusie (T_2). In de vaste toestand zullen we dus vooral hoge T_1 en lage T_2 -waarden waarnemen. Dit heeft twee nadelen tot gevolg. Enerzijds zal een kortere T_2 aanleiding geven tot bredere signalen vermits de breedte van een signaal op halve hoogte gegeven wordt door :

$$b_{1/2} = (\pi \cdot T_2^*)^{-1}$$

bij T_2^ is rekening gehouden met de inhomogeniteiten van het magneetveld.*

Deze verbreding van de signalen heeft een verlies aan resolutie en gevoeligheid tot gevolg. Anderzijds is het bekend dat, om een kwantitatief N.M.R.-spectrum te bekomen, het nodig is een zekere preparatietijd te respecteren die ongeveer vijfmaal de langste T_1 bedraagt. Ook dit leidt tot een geringere gevoeligheid wegens het kleiner aantal accumulaties binnen eenzelfde tijd.

In het algemeen wordt de gevoeligheid van een ^{13}C -NMR-spectrum beperkt door de lage abundantie (1.1 %) en de kleine gyromagnetische verhouding van ^{13}C . In de vaste toestand wordt de gevoeligheid nog bijkomend verlaagd door de onefficiënte spin-rooster relaxatie (lange T_1 -waarden) en door de verbreding ten gevolge van de dipolaire koppeling met protonen. Diezelfde dipolaire ^{13}C - ^1H interactie geeft echter de mogelijkheid om de gevoeligheid te verhogen door middel van *cross polarisatie* [8,9]. In deze techniek worden interessante proton-eigenschappen zoals een grote gyromagnetische verhouding en kortere T_1 -relaxatietijden van waterstof overgebracht naar koolstof door een *cross polarisatie* mechanisme. De lage gevoeligheid van N.M.R. in het algemeen is afkomstig van het kleine energieverval tussen de energieniveaus. De populaties van de verschillende energieniveaus zullen bijgevolg weinig verschillen. Bij magnetisatietransfer wordt het populatieverschil voor koolstof vergroot door

proton-spins naar het hogere energieniveau over te brengen. Hierdoor vergroot de koolstofmagnetisatie en dus de gevoeligheid van koolstof. Deze magnetisatietransfer kan echter enkel gebeuren onder Hartmann-Hahn condities [10]. Het contact tussen het koolstof- en het waterstof spinsysteem wordt tot stand gebracht wanneer de koolstof- en waterstof magnetisatievectoren met dezelfde frekwentie rondom hun eigen Y'' - en Y' -as precesseren. Hierbij ontstaat een wisselend magneetveld in de Z-as van dezelfde frekwentie waardoor energie-uitwisseling kan gebeuren. Dit wordt in de volgende paragraaf verduidelijkt aan de hand van de gebruikte pulssequentie (figuur 1).

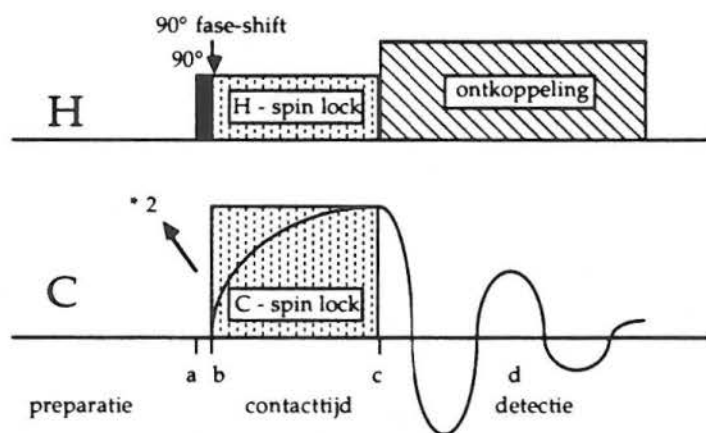
3. Pulssekwenties

Voor de opname in de vaste toestand werd naast de liquid like MAS NMR techniek voornamelijk beroep gedaan op verschillende ^{13}C -CP/MAS NMR technieken waarbij gebruik gemaakt werd van verschillende pulssekwenties. Hieronder zal eerst een kort overzicht gegeven worden van die pulssekwenties.

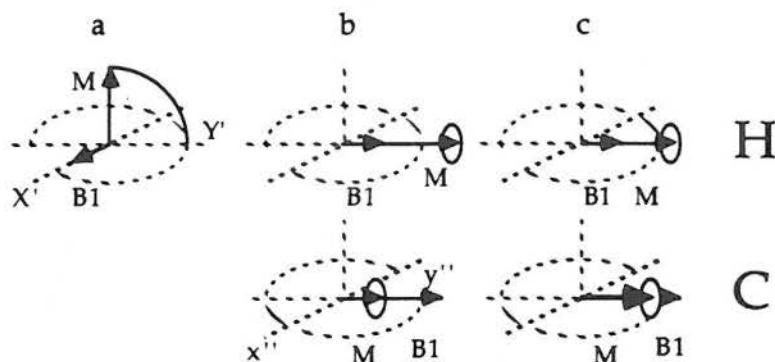
3.1. Cross polarisatie pulssekwentie

Na een preparatieperiode brengt men door middel van een ^1H - 90° -puls (a-b) de proton-magnetisatie volgens de y'-as van het proton roterend assenstelsel (zie ook figuur 2). Simultaan gebeurt er een proton 90° faseshift die de vector van de radiofrequent $B_{1\text{H}}$ eveneens in de y'-richting brengt. Deze magnetische situatie noemt men proton "spin-locking". Het gevolg hiervan is een precessie van de μ -vectoren rondom de y'-as die afhankelijk is van het vermogen van de protonzender

$$\omega_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} \cdot B_{1\text{H}}$$



Figuur 1: Cross polarisatie pulssekwentie.



Figuur 2: Vectoriële voorstelling van de H- en C-magnetisatievectoren gedurende het verloop van de cross polarisatie pulssequentie.

Op het moment (b) opent men de koolstofzender. Wanneer dit met het juiste vermogen gebeurt, zodanig dat geldt:

$$\omega_C = \gamma_C \cdot B_{1C} = \gamma_H \cdot B_{1H} = \omega_H \quad (\text{Hartmann - Hahn})$$

zal de koolstofmagnetisatie in de y'-richting exponentieel opgebouwd worden in spin-locking toestand gedurende de contacttijd (CT) (b-c). Op het moment (c) wordt de koolstofzender gesloten en start de detectie van de koolstofmagnetisatie terwijl het waterstofkanaal meestal op een maximaal ontkoppelend vermogen wordt gezet. De gevoeligheid van koolstof wordt onder deze voorwaarden verhoogd door twee fenomenen:

- de gyromagnetische verhouding van waterstof is ongeveer viermaal groter dan die van koolstof.
- De spin-rooster relaxatietijd van waterstof is veel korter dan die van koolstof hetgeen een veel kortere preparatietijd toelaat.

Het globaal verloop van de ^{13}C -magnetisatie als functie van de contacttijd wordt weergegeven door de vergelijking van Mehring [11].

$$M(\text{CT}) = M_0 \cdot \lambda^{-1} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\lambda \text{CT}}{T_{\text{CH}}}\right) \right\} \cdot \exp\left(-\frac{\text{CT}}{T_{1\rho\text{H}}}\right)$$

$$\text{met } \lambda = 1 + \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1\rho\text{C}}} - \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1\rho\text{H}}}$$

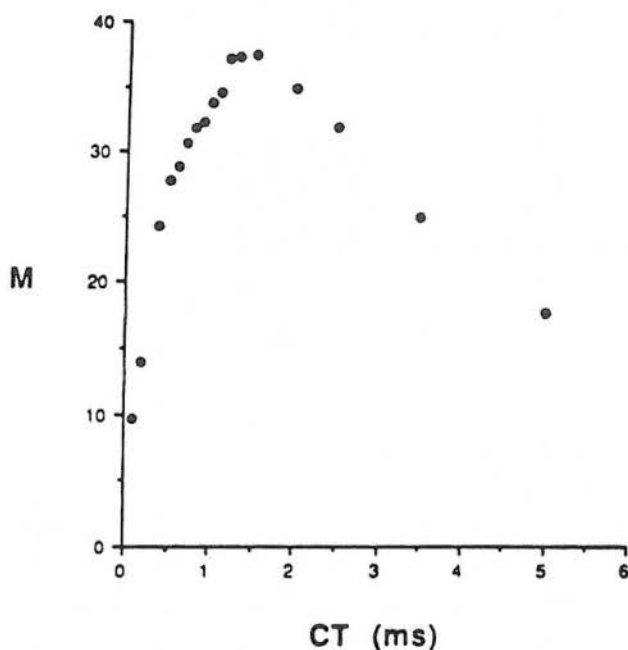
wanneer geldt dat $T_{1\rho H} \gg T_{CH}$ en $T_{1\rho C} \gg T_{CH}$ dan kan deze vergelijking benaderd worden door:

$$M(CT) = M_0 \cdot \left(1 - \exp \frac{CT}{T_{CH}} \right) \cdot \exp \left(- \frac{CT}{T_{1\rho H}} \right)$$

Hieruit blijkt dat de snelheid van magnetisatieoverdracht verschillend is voor verschillende koolstofatomen. De karakteristiek T_{CH} wordt in eerste instantie bepaald door de hoeveelheid waterstof die zich in de onmiddellijke omgeving bevindt en als reservoir voor 1H -magnetisatie optreedt. Dit betekent dat de snelheid van magnetisatietransfer toeneemt met het aantal gebonden waterstofatomen op dat bepaald koolstofatoom. De mobiliteit is echter ook van belang. De efficiëntie van magnetisatieoverdracht neemt af door partiële ontkoppeling afkomstig van een snelle rotatie (van bv. een methylgroep). Dit leidt tot onderstaande relatieve cross polarisatiesnelheden :



Dit verschillend gedrag kan men echter gebruiken om een onderscheid te maken tussen bv. koolstofatomen die al dan niet een waterstofatoom dragen. Voor zeer korte contacttijden zullen enkel geprotoneerde koolstofatomen in staat zijn om magnetisatie op te bouwen. Signalen afkomstig van kwaternaire koolstofatomen zullen slechts ingroeien bij langere contacttijden. Bij verschillende contacttijden zullen dus verschillende soorten koolstofatomen geaccentueerd worden. Het gevolg hiervan is dat men uit één enkel spectrum (bij één enkele contacttijd) geen kwantitatieve gegevens kan bekomen. Hiervoor zijn een reeks van spectra bij verschillende contacttijden vereist. Wanneer men de geïntegreerde intensiteiten uitzet als functie van de contacttijd bekomt men een verloop zoals aangegeven in figuur 3. Bij extrapolatie van het laatste deel van de curve naar $CT = 0$ bekomt men de theoretische intensiteit M_0 . Deze extrapolatie gebeurt bij voorkeur op een logaritmische curve. Deze theoretische intensiteiten (M_0) geven een veel betere weerspiegeling van de kwantitatieve gegevens.

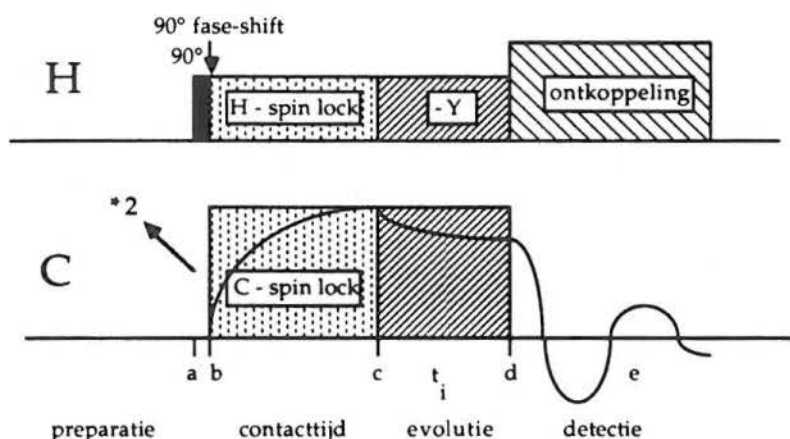


Figuur 3: Het verloop van de geïntegreerde intensiteit als functie van de contacttijd.

Zoals reeds werd vermeld kunnen spectra bij verschillende contacttijden gebruikt worden om de selectiviteit te verhogen. Dit kan echter ook gebeuren met andere pulssekwenties zoals cross depolarisatie, proton dephasing enz.

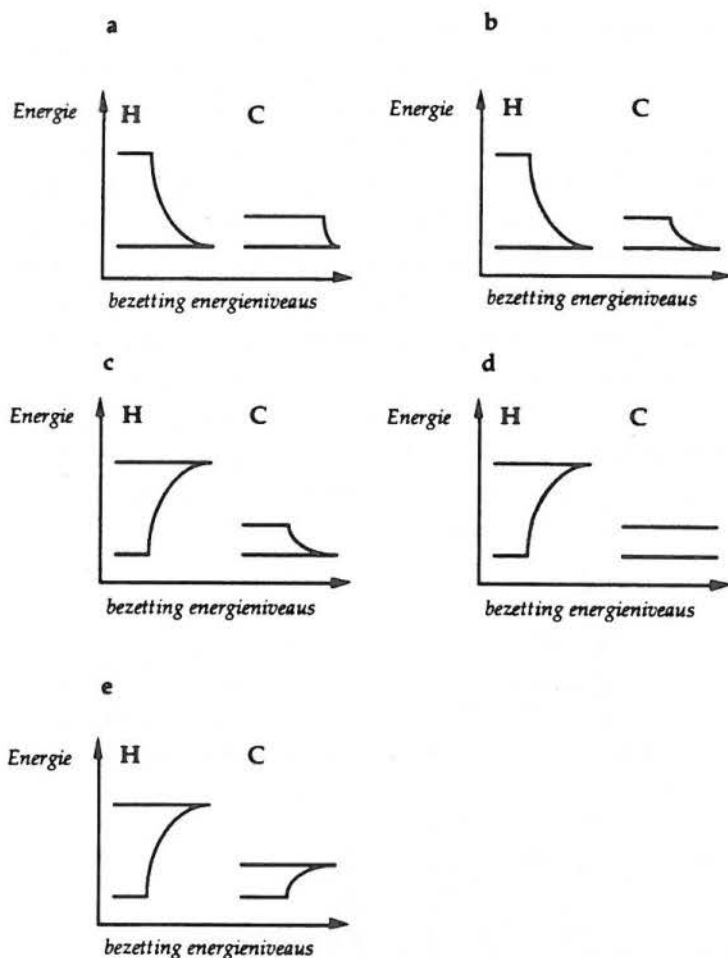
3.2. Cross depolarisatie pulssekwentie

De cross depolarisatie pulssekwentie werd in 1981 voor het eerst voorgesteld door Melchior (Exxon) [12]. Een gedetailleerde analyse werd in 1987 beschreven door Zumbulyadis (Eastman Kodak) [13]. Hierin werd de magnetisatieoverdracht tussen ^1H en ^{29}Si beschouwd. De overdracht tussen ^1H en ^{13}C werd toegepast door Xuwen en medewerkers [14].



Figuur 4: Cross depolarisatie pulssekwentie.

De pulssekwentie staat afgebeeld in figuur 4. Figuur 5 daarentegen geeft een schematische voorstelling van de veranderingen in populatiedistributie van H en C tijdens de pulssekwentie. Het eerste deel van de pulssekwentie (a-c) is identiek als de klassieke cross polarisatie pulssekwentie. Hierbij wordt vertrekkende van de situatie zoals aangegeven in figuur 5a door magnetisatietransfer de situatie 5b gecreëerd. Wanneer op het moment c de fase van de waterstofzender 180° wordt verschoven, zal de populatiedistributie voor waterstof omkeren (fig. 5c). Bijgevolg zal nu ook magnetisatietransfer van waterstof naar koolstof gebeuren, maar in omgekeerde richting (**cross depolarisatie**). Na het ingroeien van een welbepaald C-sigitaal, zal de intensiteit afnemen met toenemende depolarisatietijd (t_i). Na een zekere tijd t_i zullen de populaties van beide energieniveaus gelijk zijn (figuur 5d). Voor dit koolstofatoom zal bijgevolg geen signaal aanwezig zijn in het bijhorende spectrum. Bij verdere toename in depolarisatietijd zal dit signaal opnieuw ingroeien in de negatieve richting. De snelheid waarmee dit proces verloopt wordt voor elk koolstofatoom bepaald door de karakteristieke polarisatietransfersnelheid. Signalen afkomstig van geprotoneerde koolstofatomen zullen bijgevolg sneller geïnverteerd worden dan kwaternaire koolstofatomen. De resulterende spectra kunnen vergeleken worden met die van een DEPT of INEPT sekwentie in oplossing.

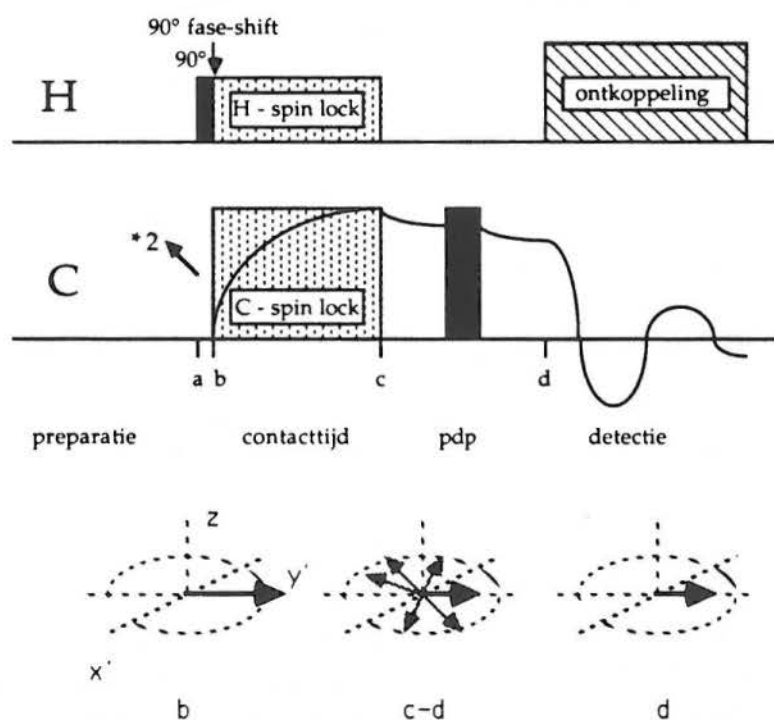


Figuur 5: Schematische voorstelling van de veranderingen in populatiedistributie van H en C tijdens de cross depolarisatie pulssequentie.

3.3. Proton dephasing pulssequentie

De amplitude van een ^{13}C -signaal in een CP-experiment is afhankelijk van de heteronucleaire ^{13}C - ^1H interactie. Deze interactie kent een $1/r^3$ -afhankelijkheid. De koppeling voor geprotoneerde koolstofatomen ($r \approx 1.1 \text{ \AA}$) zal dus veel groter zijn dan voor atomen waarvan enkel protonen op naburige koolstofatomen gebonden zijn ($r > 2.0 \text{ \AA}$). Dit verschil kan dus gebruikt worden om deze twee klassen van koolstofatomen te onderscheiden.

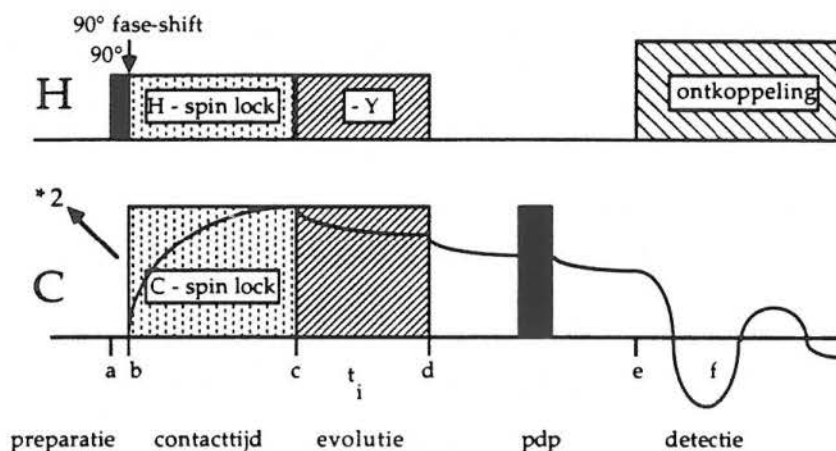
Experimenteel gebeurt dit door een korte wachttijd (c-d) zonder ^1H -ontkoppeling en zonder ^{13}C -spin locking in te lassen tussen het einde van de contacttijd en het begin van de detectie (zie figuur 6) [15]. Door de afwezigheid van de proton-ontkoppeling ontstaat er een sterke dipolaire interactie tussen ^{13}C en ^1H . Onder invloed van de geometrische afhankelijkheid van deze interactie zullen de vectoren defaseren. Hierdoor daalt de macroscopische magnetisatie. Dit zal echter minder het geval zijn voor niet-geprotoneerde koolstofatomen dan voor geprotoneerde. Bij vrij roterende methylgroepen treedt er partiële ont koppeling op waardoor ze zich analoog gedragen als kwaternaire koolstofatomen. Tenslotte kan nog vermeld worden dat een korte spin-echo (180° -puls in het midden van c-d) nodig is om de verschillende koolstofsignalen terug in fase te detecteren. Een PDP-spectrum bestaat dus hoofdzakelijk uit kwaternaire signalen en resonanties van vrij roterende methylgroepen.



Figuur 6: Proton dephasing (PDP) pulssequentie en het verloop van de magnetisatievectoren.

3.4. Cross depolarisatie - proton dephasing combinatie.

Het depolarisatiegedrag van kwaternaire koolstofatomen kan selectief in beeld worden gebracht door de resulterende magnetisatie van een depolarisatie-experiment gedurende een tijd (d-e) te laten defaseren. De pulssequentie van deze CDP-PDP combinatie staat afgebeeld in figuur 7.



Figuur 7: Cross depolarisatie - proton dephasing pulssequentie.

3.5. Algemene experimentele omstandigheden

De ^{13}C -CP/MAS NMR spectra werden opgenomen met behulp van een Varian XL-200 spectrometer voorzien van een hoog vermogen versterker en een vaste toestand probe met *magic angle spinning* mogelijkheden. Het toestel met een magneetveld van 4.7 Tesla opereert bij 50.3 MHz voor koolstof. De stalen (± 150 mg) werden overgebracht in rotors vervaardigd uit Si_3N_4 of uit zirconiumoxyde. Deze rotors werden dan met behulp van perslucht geroteerd met een spinsnelheid van 3000 - 6000 Hz. De homogeniteit en de pulsduur werden bepaald aan de hand van het referentiestaal adamantaan. Voor het afstellen van de *magic angle* is een referentiestaal met een grote chemische shift anisotropie vereist. Hiervoor werd gebruik gemaakt van hexamethylbenzeen. Hetzelfde staal werd aangewend om het vermogen van de waterstofzender zodanig af te stellen dat een optimale Hartmann-Hahn

situatie bereikt wordt. De chemische shift ten opzichte van tetramethylsilaan werd extern geijkt op basis van het aromatisch signaal van hexamethylbenzeen (132.1 ppm ten opzichte van TMS).

Voor de klassieke cross polarisatie experimenten werd de contacttijd gevarieerd van 25-5000 μ s. In de proton dephasing (PDP) pulssequentie werd gebruik gemaakt van een onderbroken ontkoppeling van 50 μ s. Voor de cross depolarisatie techniek werd een contacttijd van 25 en 300 μ s gekozen en de depolarisatietijd gevarieerd van 20-1000 μ s. Tijdens de CDP-PDP combinatie werd een contacttijd van 1000 of 5000 μ s gebruikt terwijl de depolarisatietijd gevarieerd werd van 10-5000 μ s. De experimentele omstandigheden van de verschillende experimenten staan samengevat in tabel 1.

Tabel 1: Experimentele omstandigheden van de verschillende ^{13}C -CP/MAS-experimenten.

Parameter	MAS	CP	CDP	PDP	CDP-PDP
spektrumbreedte (Hz)	16000	16000	16000	16000	16000
detectietijd (s)	0.128	0.128	0.128	0.128	0.128
preparatietijd (s)	2	2	2	2	2
pulsduur (μ s)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
aantal accumulaties	2000	2000	2000 - 3000	2000	2000
contacttijd (μ s)	/	25 - 5000	25 & 300	1000	1000 & 5000
evolutietijd (μ s)	/	/	25 - 1000	50	10-5000 50 (pdp)
spinsnelheid (kHz)	6	3-6	3-6	3-6	3-6

4. Bespreking van de resultaten

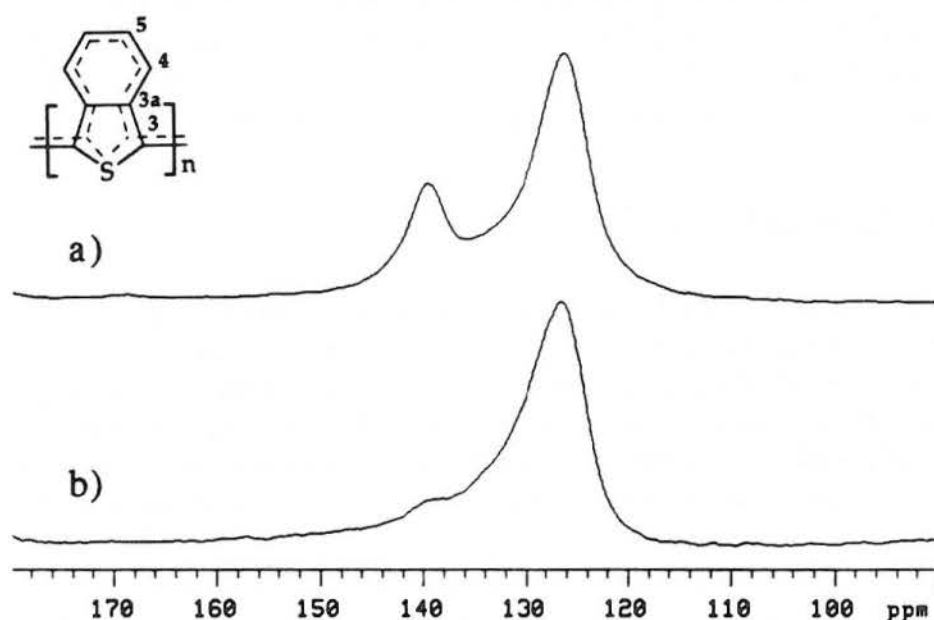
Uit de basisbegrippen van ^{13}C -CP/MAS NMR is gebleken dat de dipool-dipool en de chemische shift anisotropie afhankelijk zijn van de oriëntatie van de internucleaire vector ten opzichte van het hoofdmagneetveld. Hierdoor zullen vooral amorfe materialen brede banden vertonen. De chemische shift anisotropie zal vooral van belang zijn indien het beschouwde molecuul π -elektronen bevat. Geconjugeerde polymeren zijn opgebouwd uit π -elektronen en zijn over het algemeen amorf. Hierdoor zullen voor deze materialen zeker geen smalle banden te verwachten zijn. Daar komt nog bij dat geleidende polymeren zeer dikwijls opgebouwd zijn uit zeer gelijkaardige aromatische koolstofatomen waarvan de chemische shift dus weinig verschillend is. Door deze brede signalen, die dicht bij elkaar gelegen zijn, wordt men in ^{13}C -CP/MAS NMR spectra van geleidende polymeren zeer dikwijls geconfronteerd met sterk overlappende signalen. In het geval van PITN overlappen alle signalen in een klein gebied van 125-140 ppm. Om hieruit een maximum aan informatie te verkrijgen wordt beroep gedaan op de vaste toestand NMR pulssequenties die selectief bepaalde koolstofatomen accentueren of onderdrukken (cross depolarisatie, proton dephasing). Dergelijke vaste toestand ^{13}C -NMR spectra van PITN[†] zullen hieronder besproken worden al naargelang de gebruikte pulssequentie.

4.1. ^{13}C CP/MAS spectra van PITN

De cross polarisatie pulssequentie werd gebruikt omwille van de winst aan gevoeligheid en omdat met behulp van de variabele contacttijd reeds een zekere selectiviteit kan gerealiseerd worden. Zo werd reeds vermeld dat de snelheid van magnetisatieoverdracht verschillend is voor verschillende koolstofatomen. Aangezien de magnetisatie van waterstof afkomstig is zal de snelheid van overdracht het hoogst zijn voor geprotoneerde

[†] De ^{13}C -CP/MAS NMR spectra en de bespreking ervan zijn afkomstig van PITN dat gesynthetiseerd werd uitgaande van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen en 2.5 equivalenten NCS (na dedoering). Bij de andere syntheseroutes werden bredere banden geconstateerd waardoor niet altijd de shift van alle koolstofatomen kon bepaald worden. Voor de atomen waarvoor dit wel kon gebeuren werd echter geen verschil in chemische shift waargenomen tussen de verschillende syntheseroutes.

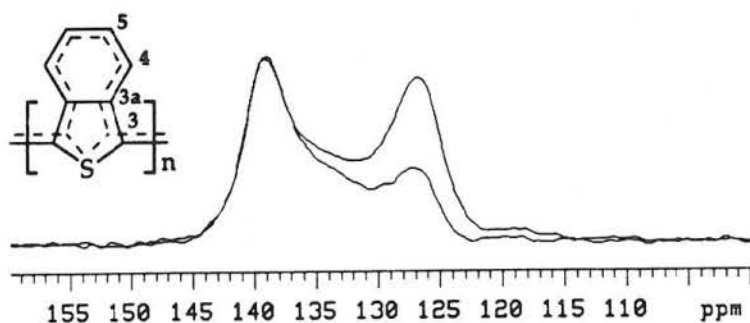
koolstofatomen. In figuur 8 bovenaan staat een ^{13}C -CP/MAS spectrum van PITN afgebeeld bij een contacttijd van 1 ms. Deze optimale contacttijd laat zowel geprotoneerde als kwaternaire koolstofatomen toe een zekere magnetisatie op te bouwen. Het spectrum onderaan werd daarentegen opgenomen bij een contacttijd van slechts 50 μs . Gedurende deze zeer korte contacttijd is het voor kwaternaire koolstofatomen onmogelijk een behoorlijke intensiteit te vertonen. Omwille van de korte afstand ten opzichte van de donor (waterstof) kunnen geprotoneerde koolstofatomen wel een behoorlijke magnetisatie opbouwen. Op deze manier kan door gebruik te maken van een zeer korte contacttijd selectief een beeld gevormd worden van de geprotoneerde koolstofatomen. In figuur 8b zien we één breed signaal bij een positie van ongeveer 127 ppm. Op basis van de structuur verwachten we echter twee verschillende geprotoneerde koolstofatomen (C_4 en C_5). Op dit moment kunnen we echter niet uitsluiten of deze beide gesitueerd zijn onder het signaal bij 127 ppm of dat bij deze specifieke contacttijd slechts één van beide koolstofatomen in beeld wordt gebracht.



Figuur 8: ^{13}C -CP/MAS spectra van PITN bij 1000 μs (a) en bij 50 μs (b).

4.2. Proton dephasing spectra van PITN

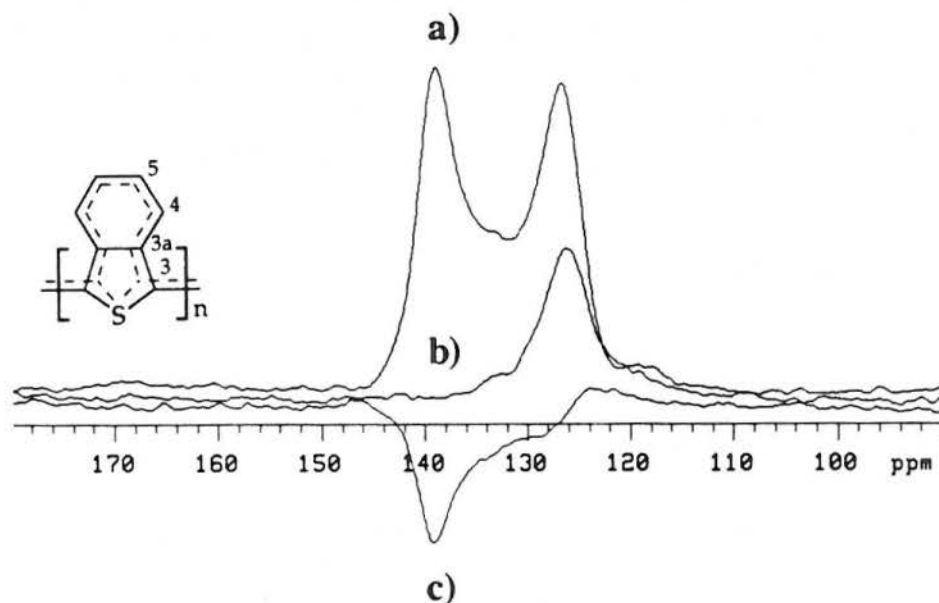
In deze pulssequentie werd een wachttijd van 50 μ s zonder ^1H -ontkoppeling en zonder ^{13}C -spin-lock gebruikt. Door het ontstaan van sterke dipolaire interacties tussen ^{13}C en ^1H zal de intensiteit van geprotoneerde koolstofatomen veel sneller afnemen dan die van kwaternaire koolstofatomen. In PDP-spectra zullen bijgevolg de signalen van geprotoneerde koolstofatomen onderdrukt worden. In figuur 9 onderaan staat een PDP spectrum van PITN bij een contacttijd van 1 ms. Hierin zien we bij ± 127 ppm nog steeds een signaal hoewel dit ook is waar te nemen bij een korte contacttijd van 50 μ s. Hierdoor werd aanvankelijk gedacht dat de onderdrukking van de geprotoneerde signalen onvolledig was. Het signaal bij 139 ppm en de schouder bij 134 ppm zouden dan afkomstig zijn van de twee kwaternaire koolstofatomen C_3 en C_{3a} van PITN. Wanneer echter een PDP spectrum werd opgenomen met een contacttijd van 5 ms (figuur 9 bovenaan) vertoonden de signalen bij 139 en 126 ppm een vergelijkbare intensiteit. Aangezien er geen enkele aanwijzing bestaat voor een minder goede onderdrukking van de geprotoneerde koolstofatomen bij een langere contacttijd kwam de bovenstaande toewijzing ter discussie. Het zou immers kunnen zijn dat het tweede kwaternaire koolstofatoom gesitueerd is bij 126 ppm en omwille van een tragere magnetisatieoverdracht slechts tot uiting komt bij langere contacttijden. Om deze hypothese te verifiëren werd een combinatie gemaakt van cross depolarisatie en proton dephasing.



Figuur 9: PDP spectra van PITN bij een contacttijd van 1 ms (onderaan) en 5 ms (bovenaan).

4.3. Cross depolarisatie - proton dephasing combinatie

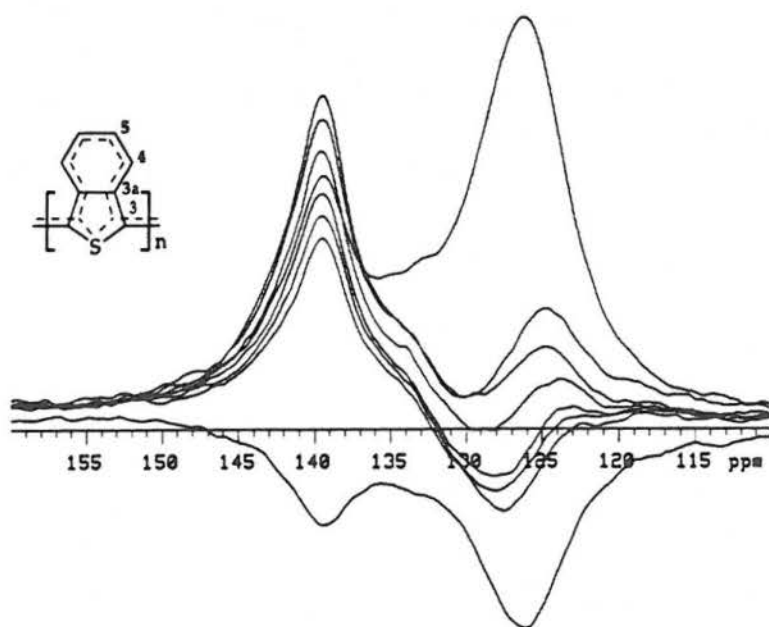
In deze pulssequentie wordt, na een depolarisatie gedurende een tijd t_i , de resulterende magnetisatie gedefaseerd in het PDP-gedeelte. Op deze manier kan het cross (de)polarisatiegedrag van kwaternaire koolstofatomen bestudeerd worden. In figuur 10 staan PDP spectra (CT= 5 ms) van PITN afgebeeld bij een depolarisatietijd van 0 (a), 800 μ s (b) en 2 ms (c). In spectrum (b) zien we dat het signaal bij 139 ppm verdwenen is terwijl de intensiteit van het signaal bij 126 ppm nog steeds positief is. Dit laatste signaal verdwijnt slechts bij een depolarisatietijd van 2 ms (c). Over het feit dat het signaal bij 139 ppm afkomstig is van een kwaternair koolstofatoom bestaat geen twijfel. Dat dit ook het geval is voor het signaal bij 126 ppm wordt met deze experimenten bevestigd aangezien de cross depolarisatie van dit signaal nog trager verloopt (hetgeen uitgesloten is voor geprotoneerde koolstofatomen). De tragere cross polarisatie suggereert ook een grotere afstand tot de waterstofatomen hetgeen een aanwijzing voor C₃ zou kunnen zijn. Het signaal (schouder) bij 134 ppm dat eerst werd toegewezen aan een kwaternair koolstofatoom van PITN moet bijgevolg afkomstig zijn van een structuurdefect.



Figuur 10: ^{13}C -CDP/PDP spectra van PITN bij een contacttijd van 5 ms en depolarisatietijden van 0 (a), 800 μ s (b) en 2 ms (c).

4.4. Cross depolarisatie spectra van PITN

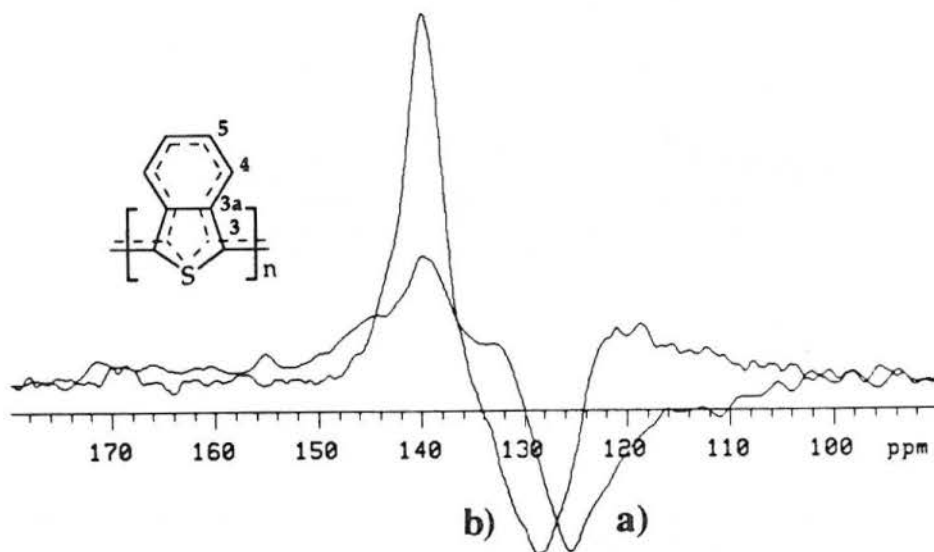
Klassieke cross depolarisatie experimenten werden uitgevoerd om te trachten een onderscheid te maken tussen de signalen van de geprotoneerde koolstofatomen C₄ en C₅. Dit is immers niet mogelijk gebleken op basis van ¹³C CP/MAS spectra bij een zeer korte contacttijd (figuur 8b). CDP/MAS spectra van PITN bij een contacttijd van 1 ms staan afgebeeld in figuur 11 ($t_i=0, 75, 100, 125, 150, 175, 200$, en $1000 \mu s$). Indien het signaal bij 126 ppm slechts één enkel type koolstofatoom betreft, moet de intensiteit dalen, nul en negatief worden bij dezelfde positie. De spectra in figuur 11 maken duidelijk dat dit niet het geval is. Het signaal dat we beschouwen is bijgevolg samengesteld.



Figuur 11: ¹³C-CDP/MAS spectra van PITN bij een contacttijd van 1 ms en depolarisatietijden van 0, 75, 100, 125, 150, 175, 200, en $1000 \mu s$.

Bij een contacttijd van 1 ms kan echter de bijdrage van het kwaternaire signaal bij 126 ppm (zie § 4.3.) niet uitgesloten worden. Dit kan wel gebeuren

bij een contacttijd van 50 μs . Bij deze contacttijd is de intensiteit van het signaal bij 139 ppm immers verwaarloosbaar (zie figuur 8b). Bijgevolg is dit zeker het geval voor het kwaternaire signaal bij 126 ppm omwille van de tragere cross polarisatie. Een CDP/MAS spectrum van PITN bij een contacttijd van 50 μs en een depolarisatietijd van 44 μs staat afgebeeld in figuur 12a. De positie van dit signaal vertoont echter nog kleine schommelingen bij verschillende depolarisatietijden waardoor we van mening zijn dat ook dit signaal nog voor een klein deel samengesteld is. Hierdoor kan de chemische shift van de geprotoneerde koolstofatomen minder accuraat (± 1 ppm) bepaald worden dan dit het geval was voor de kwaternaire koolstofatomen (± 0.5 ppm). De chemische shift van het signaal in figuur 12a bedraagt 125 ± 1 ppm. Het signaal van het tweede geprotoneerde koolstofatoom kan waargenomen worden bij een contacttijd van 300 μs en een depolarisatietijd van 50 μs (figuur 12b) en is gesitueerd bij 128.5 ± 1 ppm. Dit signaal kan in deze omstandigheden mogelijk beter in beeld gebracht worden door het feit dat het signaal bij 125 ppm vertraagd wordt door de simultane aanwezigheid van het kwaternaire signaal bij 126 ppm wanneer de contacttijd 300 μs bedraagt (ook waargenomen bij CT=1 μs - zie figuur 11).



Figuur 12: ^{13}C -CDP/MAS spectra van PITN:

a) CT= 50 μs en $t_1=44$ μs .

b) CT=300 μs en $t_1=50$ μs .

5. Besluit

Het grootste probleem bij de vaste toestand ^{13}C -NMR analyse van PITN (en van de geleidende polymeren in het algemeen) vormen de overlappende signalen. Dit verhindert zeer dikwijls het bepalen van de chemische shift van de individuele koolstofatomen. Omwille hiervan werd beroep gedaan op selectieve pulssekwenties. De posities van de kwaternaire koolstofatomen C_3 en C_{3a} werden bepaald met behulp van de proton dephasing pulssekwentie en de combinatie ervan met cross depolarisatie. De posities van de geprotoneerde koolstofatomen C_4 en C_5 konden bepaald worden (hetzij minder nauw-keurig) op basis van cross depolarisatie bij geschikte contacttijden. Het gebruik van CP/MAS spectra bij zeer korte contacttijden bleek hiervoor ontoereikend te zijn (gebrek aan selectiviteit). Dankzij deze hulpmiddelen kunnen we de chemische shifts van de verschillende koolstofatomen van PITN dan toch als volgt samenvatten (tabel 2):

Tabel 2: Chemische shifts van de koolstofatomen van PITN in de vaste toestand.

C	126.0 (± 0.5 ppm)	139.0 (± 0.5 ppm)
C-H	125.0 (± 1 ppm)	128.5 (± 1 ppm)

Voorlopig kan enkel een onderscheid gemaakt worden tussen de geprotoneerde en de kwaternaire koolstofatomen. Voor een éénduidige toewijzing van C_3 en C_{3a} enerzijds en C_4 en C_5 anderzijds zijn op dit moment onvoldoende gegevens voorhanden.

6. Referenties

1. J. Gelan, "Introduction to 1D and 2D NMR using the vectormodel", LUC, Diepenbeek, 1987.
2. C.S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.*, 1982, 15, 201.
3. C.A. Fyfe, "Solid State NMR for Chemists", CFC Press, Guelph, Canada, 1983.
4. R.A. Komoroski, "High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in bulk, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA 1986.
5. R. Voelkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1468.
6. I.J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2, 285.
7. E.R. Andrew, *Prog. Nucl. Magn. Reson. spectrosc.*, 1971, 8, 1.
8. A. Pines, M.G. Gibby, and J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 1973, 59, 569.
9. J. Schaefer, E.O. Stejskal, and R. Buchdahl, *Macromolecules*, 1975, 8, 291.
10. S.R. Hartmann and E.L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1962, 128, 2042.
11. M. Mehring, "Principles of High Resolution NMR in solids", Springer, Berlin 1983.
12. M.T. Melchior, Poster B-29, 22nd Experimental NMR Conference, Asilomar, CA (1981).
13. N. Zumbulyadis, *J. Chem. Phys.*, 1987, 86(3), 1162.
14. W. Xiaoling, Z. Schanmin and W. Xuewen, *J. Magn. Reson.* 1988, 77, 343.
15. S.J. Opella and M.H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 5854.

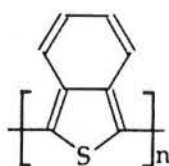
Hoofdstuk 5

Vergelijking met "eerste orde" modelverbindingen

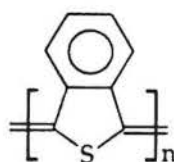
1. Inleiding	111
2. Syntheseroutes voor de "eerste orde" modelverbindingen	112
3. Vergelijking van de ^{13}C -NMR gegevens met PITN	114
4. Optimale geometrie berekend door J.L. Brédas	116
5. Besluit	118
6. Referenties	119

1. Inleiding

In hoofdstuk 4 werd beschreven hoe de chemische shift van de individuele koolstofatomen van PITN bepaald werd met selectieve pulssekwenties. Zo werden voor de kwaternaire koolstofatomen de posities 126 en 139 ppm (± 0.5) en voor de geprotoneerde koolstofatomen 125 en 128.5 (± 1) ppm bekomen. Met deze gegevens kan echter niet ondubbelzinnig bepaald worden of het signaal bij 139 ppm afkomstig is van het kwaternaire koolstofatoom C₃ of C_{3a}. Ook een toewijzing van de geprotoneerde koolstofatomen C₄ en C₅ kan op dit moment niet éénduidig gebeuren. In zo een situatie wordt zeer dikwijls gebruik gemaakt van oplosbare modelverbindingen. Deze laag moleculaire verbindingen die de beschouwde structuur goed benaderen worden in oplossing gekarakteriseerd met moderne 1D en 2D NMR technieken (die in de vaste toestand meestal niet kunnen gebruikt worden). Op deze manier kunnen dan toch nog toewijzingen in de CP/MAS spectra gebeuren door vergelijking met de gegevens uit de opgeloste toestand. Voor PITN stelt zich echter nog een bijkomend probleem. Het is immers zeer moeilijk om voor PITN één geschikte modelverbinding te bedenken. Bijgevolg zijn twee modelverbindingen vereist voor de twee alternatieve structuren nl. de aromatische 7a en de quinoidale 7b. Het voordeel hiervan zou echter kunnen zijn dat eventueel een uitspraak kan gedaan worden over de π -elektronenstructuur van PITN.



7a



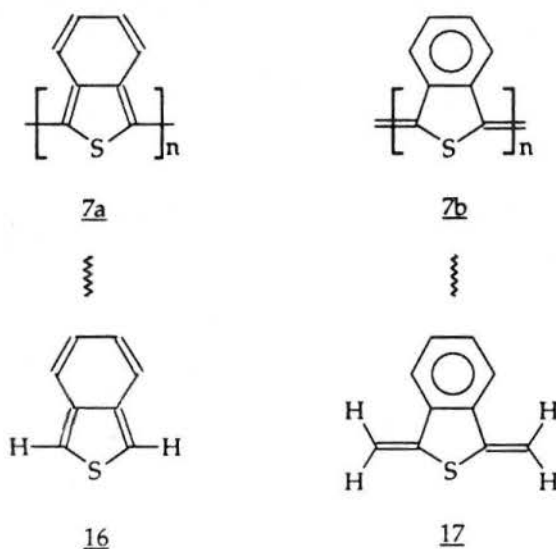
7b

2. Syntheseroutes voor de "eerste orde" modelverbindingen

In vele gevallen worden commerciële produkten gebruikt als modelverbindingen. Dit is echter niet mogelijk voor PITN. Een tweede beperking voor een optimale modelverbinding vormt het feit dat het beschouwde molecule synthetisch toegankelijk moet zijn. Zo zouden we ons kunnen voorstellen dat aromatische en quinoidale oligomeren zeer geschikte modelverbindingen zouden zijn. Vanuit synthetisch standpunt kan dit echter een behoorlijke uitdaging genoemd worden. Een geschikt model moet bijgevolg aan een aantal eisen voldoen zoals :

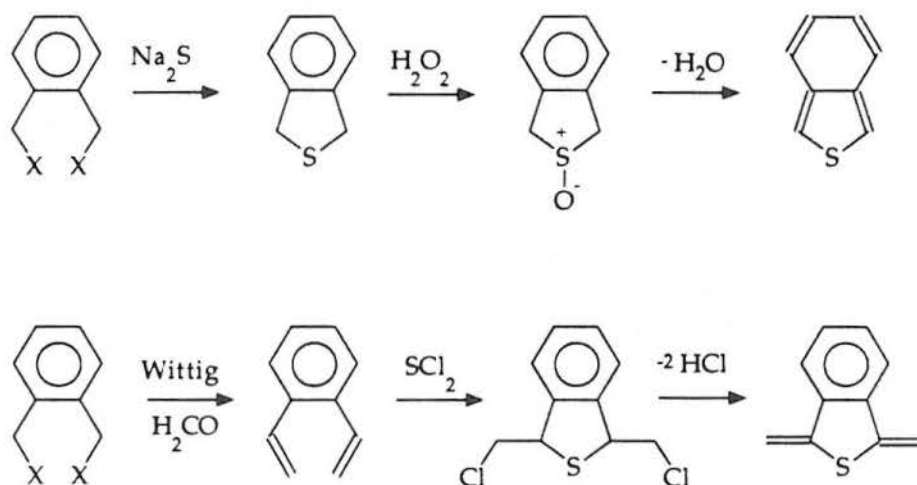
- ❑ De gewenste structuur zo dicht mogelijk benaderen.
- ❑ Synthetisch toegankelijk zijn.
- ❑ Stabiël zijn.
- ❑ Oplosbaar zijn in courante NMR solventen.
- ❑ Zo eenvoudig mogelijk zijn om de karakterisering niet onnodig te compliceren.

De eenvoudigste modelverbindingen voor een aromatische en een quinoidale structuur van PITN staan weergegeven in schema 1. Deze moleculen zullen we beschouwen als **eerste orde** modelverbindingen.



Schema 1

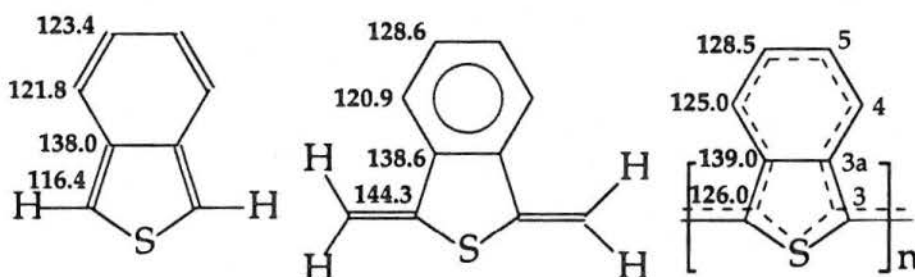
De ^{13}C -NMR gegevens van het eerste orde aromatische model 16 zijn in de literatuur [1,2] terug te vinden, daar waar die van 17 deel uit maken van het doctoraat van J. Nouwen [3]. Om aan te geven dat voor deze meest eenvoudige modelverbindingen behoorlijke syntheseroutes vereist zijn, werden ze weergegeven in schema 2. Aromatisch isothianafteen ontstaat door dehydratatie van het 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde hetgeen reeds aangewend werd als monomeer voor de synthese van PITN. Deze verbinding is zeer gevoelig voor zuurstof en functionaliseren in de 1 -en/of 3-positie leidt zeer dikwijls tot ontbinding waardoor het zeer moeilijk is om op deze manier aromatische oligomeren te synthetiseren. Het eerste orde quinoidale model 17 kan gesynthetiseerd worden door een dehydrohalogenering van 1,3-dihydro-1,3-bis(chloormethyl)benzo[c]thiofeen. Dit laatste ontstaat uit een zwavelchloride additie op O-divinylbenzeen. Dit quinoidale model is hanteerbaar in oplossing maar ontbindt bij concentratie (polymerisatie !).



Schema 2

3. Vergelijking van de ^{13}C -NMR gegevens met PITN

De ^{13}C -gegevens van isothianafteen **16** die we in de literatuur [1,2] terugvinden vertonen een klein verschil in chemische shift voor C_5 . In figuur 1 staan de gegevens weergegeven zoals bepaald door Kreher en Kalischko [1] samen met die van het eerste orde quinoidale model en PITN.



Figuur 1: Vergelijking van de ^{13}C -NMR gegevens van PITN met die van de eerste orde modelverbindingen.

Wanneer we de ^{13}C -NMR gegevens (CDCl_3) van de twee eerste orde modelverbindingen met elkaar vergelijken kunnen we nagaan in welke mate de ^{13}C -chemische shift gevoelig is voor subtiele structurele verschillen. Significante verschillen zijn waar te nemen voor de koolstofatomen C_5 en C_3 . In dit laatste geval vergelijken we echter de shift van een kwaternair met een geprotoneerd koolstofatoom zodat het effect van de verschillende elektronische structuur niet kan ingeschat worden. De gegevens van beide eerste orde modelverbindingen kunnen vervolgens vergeleken worden met de posities van de signalen van PITN in de vaste toestand (figuur 1). De resultaten van deze vergelijking staan samengevat in tabel 1. Uit de bevindingen van tabel 1 kan geen eenduidige conclusie getrokken worden met betrekking tot de π -elektronenstructuur van PITN.

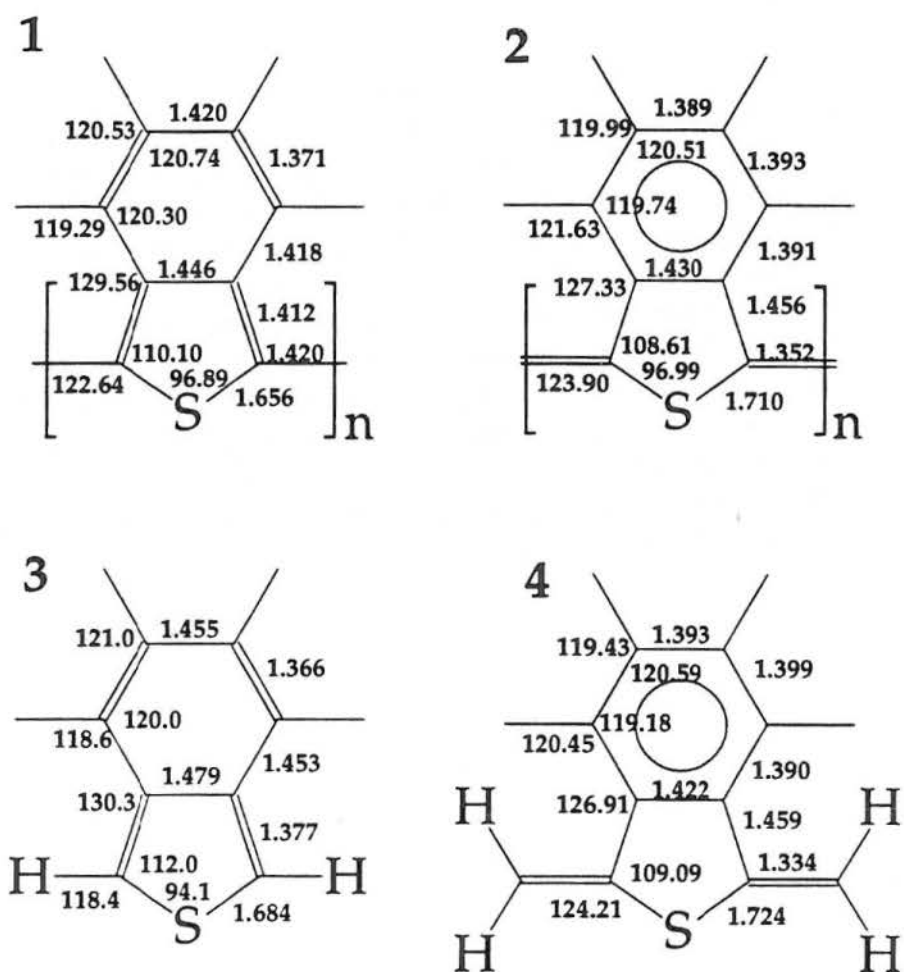
Tabel 1: Overzicht van de vergelijking van de ^{13}C -NMR gegevens van PITN met die van de eerste orde modelverbindingen.

Atoom	Vergelijking
C5	overeenkomst met het quinoidale model
C4	geen overeenkomst
C3a	overeenkomst met beide modellen
C3	geen overeenkomst

4. Optimale geometrie berekend door J.L. Brédas

De gezamenlijke interesse in PITN heeft geleid tot een samenwerking tussen onze onderzoeksgroep en die van Prof. Dr. J.L. Brédas (Université de Mons-Hainaut / C. Quattrocchi & R. Lazzaroni). Dit geeft ons de gelegenheid om optimale geometrieën voor te stellen van de gebruikte modelverbindingen. Op deze manier krijgen we een idee over de mate waarin de modelverbindingen de geometrie van het polymeer benaderen.

Daar waar vroeger de optimale geometrie van PITN gebaseerd werd op die van het monomeer [4-7] worden nu optimale geometrieën, gebaseerd op hexameren, weergegeven. Voor de quinoidale geometrie diende gebruik gemaakt te worden van alifatische CH₂-eindgroepen ! Deze optimale geometrieën samen met die van de eerste orde modelverbindingen staan weergegeven in figuur 2. We zien hierin dat zelfs deze eenvoudige modellen de geometrie van het polymeer vrij goed simuleren. (voor het aromatisch model is de bindingsalternatie meer uitgesproken dan voor aromatisch PITN het geval is). Dit betekent dat de ¹³C-chemische shift van een atoom (C₃, C_{3a}, C₄ of C₅) niet enkel bepaald wordt door de structuur waarvan het deel uitmaakt, maar ook door de zijgroepen hoewel de invloed van deze zijgroepen op de geometrie eerder beperkt is.



Figuur 2: Optimale geometriën van PITN en de eerste orde modelverbindingen.

- 1) Geometrie gebaseerd op de AM1-geoptimaliseerde geometrie van het aromatisch hexameer.
- 2) Geometrie gebaseerd op de AM1-geoptimaliseerde geometrie van het quinoidaal hexameer met CH_2 -eindgroepen (middelste eenheid)
- 3) MNDO geoptimaliseerde geometrie [4].
- 4) AM1-geoptimaliseerde geometrie.

5. Besluit

Wanneer we de ^{13}C -gegevens van beide eerste orde modelverbindingen met elkaar vergelijken wordt slechts voor twee van de vier koolstofatomen significante verschillen waargenomen. Vergelijking met PITN levert geen éénduidige conclusie met betrekking tot de structuur van het polymeer. Deze gegevens wijzen erop dat de eerste orde modelverbinding de aromatische en quinoidale structuur van PITN onvoldoende simuleren. Toch werden deze modelverbindingen in dit werk betrokken omdat ze later kunnen illustreren hoe de chemische shift van de koolstofatomen varieert binnen een reeks modelverbindingen van eenzelfde structuur. Op deze manier kan achterhaald worden welke koolstofatomen een representatieve chemische shift vertonen in minder goede modelverbindingen of voor welke koolstofatomen de shift ongewijzigd zal blijven naarmate ze deel uitmaken van betere modelverbindingen.

6. Referenties

1. R.P. Kreher and J. Kalischko, *Chem. Ber.*, 1991, 124, 645.
2. I.J. Anthony and D. Wege, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28(36), 4217.
3. J. Nouwen, *doctoraatsthesis*, 1992, *Limburgs Universitair Centrum*.
4. J.L. Brédas, B. Thémans and J.M. André, A.J. Heeger and F. Wudl, *Synth. Met.*, 1985, 11, 343.
5. J.L. Brédas, M. Dory, B. Thémans, J. Delhalle and J.M. André, *Synth. Met.*, 1989, 28, D533.
6. J.L. Brédas, *Synth. Met.*, 1987, 17, 115.
7. J.L. Brédas, A.J. Heeger and F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, 1986, 85(8), 4673.

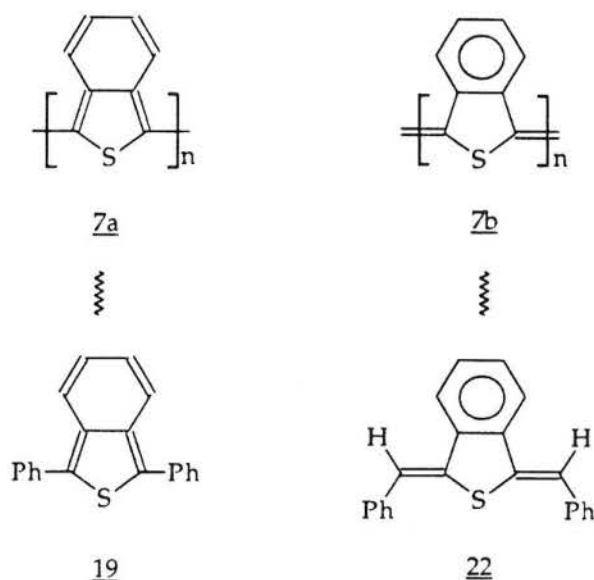
Hoofdstuk 6

Synthese en ^{13}C -NMR analyse van "tweede orde" modelverbindingen

1. Inleiding	125
2. Experimentele gegevens	127
2.1. Spectroscopie	127
2.2. Synthese	128
2.2.1. 1,3-difenyliothianafteen	128
2.2.2. 1,3-dibenzalthioftalan-2-oxyde	130
2.2.3. 1,3-dibenzalthioftalan	133
3. Bespreking van de resultaten	135
3.1. 1,3-difenyliothianafteen	135
3.2. 1,3-dibenzalthioftalan	142
3.3. Vergelijking tussen de modelverbindingen	149
3.4. Vergelijking tussen PITN en de modelverbindingen	154
4. Besluit	161
5. Referenties	162

1. Inleiding

Uit hoofdstuk 5 is gebleken dat de eerste orde modelverbindingen de aromatische en de quinoidale structuur van PITN onvoldoende simuleren. Een eerste opmerking die in dit verband kan gemaakt worden is het feit dat C₃ van isothianafteen 16 een waterstofatoom draagt daar waar dit in het polymeer niet het geval is, hetgeen natuurlijk zijn implicaties heeft op de chemische shift. In het algemeen geven de eerste orde modelverbindingen een simulatie van een aromatische en een quinoidale elektronenstructuur, maar de volgende monomeereenheid in het polymeer wordt niet nagebootst. Aangezien een isothianafteeneenheid in het polymeer deel uitmaakt van een geconjugeerd π -systeem moeten we trachten deze situatie in de betere modelverbindingen in te bouwen. **Tweede orde** modelverbindingen voor een aromatische en een quinoidale structuur van PITN staan weergegeven in schema 1.



Schema 1

We zien dat zowel voor 1,3-difenyliothianafteen 19 en 1,3-dibenzalthioftalan 22 de volgende monomeereenheid wordt gesimuleerd door een aromatische benzeenring. Hierdoor bestaan de modelverbindingen uit een

groter geconjugeerd π -systeem (2^e orde) zoals dit in PITN het geval is. In dit hoofdstuk wordt de synthese en NMR-karakterisering van deze tweede orde modelverbindingen beschreven. De ¹³C-chemische shift van de koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet (C₃, C_{3a}, C₄ en C₅) worden dan vergeleken met de waarden van PITN.

2. Experimentele gegevens

2.1. Spectroscopie

De hogere eisen die aan de modelverbindingen gesteld worden brengen in dit geval met zich mee dat ze opgebouwd zijn uit een groter aantal verschillende koolstofatomen. Daar waar de interpretatie van de ^{13}C -spectra van de eerste orde modelverbindingen kan gebeuren op basis van de koppelingspatronen (in gekoppelde ^{13}C -spectra) is dit niet meer mogelijk voor de tweede orde modelverbindingen. In deze laatste worden 4-5 nieuwe koolstofatomen geïntroduceerd die geen deel uitmaken van het centrale benzo[c]thiofeenskelet. Daarom werd voor de karakterisering van deze oplosbare modelverbindingen gebruik gemaakt van verschillende 2D-pulssequenties [1-3] zoals COSY [2, 4-7], DQCOSY [8-10], HETCOR [6, 11-21], en NOESY [1,2]. Het resultaat van de 2D-NOESY spectra werd bevestigd met behulp van 1D-NOE experimenten.

□ algemene experimentele omstandigheden

De 2D-NOESY spectra werden bekomen met behulp van een Varian XL-200 spectrometer (4.7 Tesla). De overige 1D -en 2D-spectra werden opgenomen met een Varian Unity 400 spectrometer (werkend bij 400 MHz voor waterstof en 100 MHz voor koolstof) in CDCl_3 bij 30 °C. Als interne standaard werd gebruik gemaakt van CHCl_3 en CDCl_3 waarvan de chemische shift van het waterstof -en koolstofatoom gelegen is bij respectievelijk 7.24 en 77.0 ppm ten opzichte van tetramethylsilaan (TMS). De voornaamste parameters die bij deze verschillende experimenten werden gebruikt staan samengevat in tabel 1.

Tabel 1: Experimentele omstandigheden van de verschillende 1D -en 2D-NMR technieken in oplossing.

Parameter	^{13}C	^1H	NOE	HETCOR
spektrumbreedte (Hz)	2128.5	608	608	2128.5 x 608
detectietijd (s)	1.007	1.0	3.536	1.007
preparatietijd (s)	10	1	5	1
pulsduur - 90° (μs)	7.0	7.0	7.0	7.0
aantal accumulaties	16	16	64	16
aantal verschillende evolutietijden (t_1)	/	/	/	64
$J_{\text{C-H}}$ (Hz)	/	/	/	140 & 8

2.2. Synthese

2.2.1. 1,3-difenylisothianafteen

□ modus

In een 250 ml-kolf voorzien van een magnetisch roersysteem en een 20-tal glaspapels wordt 150 ml CS_2 (gedroogd over CaH_2) en 2 g P_4S_{10} toegevoegd. P_4S_{10} wordt in CS_2 gedispergeerd door snel te roeren gedurende 1 h. Na toevoegen van 1,3-difenylisobenzofuran **18** (1,0 g; 3,7 mmol) wordt er 12 h geroerd in het donker bij kamertemperatuur (onder N_2 -atmosfeer). Daarna wordt er nog een portie van 2 g P_4S_{10} toegevoegd en opnieuw 12 h geroerd. Het produkt wordt dan geïsoleerd volgens de methode van Dufrasse. Het reactiemengsel wordt afgefiltreerd en het filtraat ingedampt. Hierna volgt een extractie met twee porties benzeen (100 ml). Het extract wordt gedurende 4 h gerefluxeerd met 100 ml NaOH-oplossing (10 %) om anorganische sulfides te verwijderen. De heldere benzeenlaag wordt gescheiden en gedroogd over Na_2SO_4 . Het resterende uitgangsprодукт **18** wordt verwijderd door de benzeenlaag te behandelen met een oplossing van 500 mg maleïnezuuranhydride in 5 ml benzeen gedurende 30 seconden (Diels-Alder reactie). Daarna wordt deze oplossing gewassen met drie porties 50 ml NaOH oplossing (5 %).

De organische laag wordt opnieuw gedroogd over Na_2SO_4 en ingedampt. Herkristallisatie van het residu uit ethanol levert 0.5 g (47 %) 1,3-difenylisothianafteen 19 op als gele naalden.

□ analyse

☛ smeltpunt : 119-120°C (lit.)

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

3060 ($\nu_{\text{C-H arom.}}$), 1590 ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 1480 ($\nu_{\text{C=C arom.}}$), 690 (mono-substitutie).

☛ M.S. (m/e , M^+ , r.a.)

286 (M^+ , 100%); 252 ($M^+ - \text{H}_2\text{S}$, 20%)

☛ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

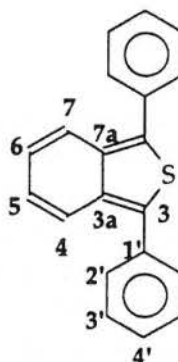
7.13 (dxd, $^3J=6.9$ & $^4J=3.0$ Hz, 2H, H_5 & H_6)

7.41 (t, $^3J=7.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{4'}$)

7.52 (t, $^3J=7.3$ Hz, 4H, $\text{H}_{3'}$)

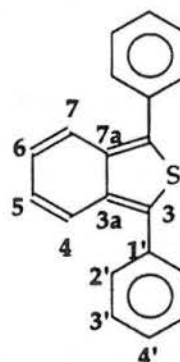
7.74 (d, $^3J=7.3$ Hz, 4H, H_2)

7.88 (dxd, $^3J=6.9$ & $^4J=3.0$ Hz, 2H, H_4 & H_7)



☛ ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

121.2	(C_4 , $^1J=162$ Hz)
124.2	(C_5 , $^1J=160$ & $^3J=8.6$ Hz)
127.4	(C_4' , $^1J=160$ & $^3J=7.6$ Hz)
129.0	(C_3)
129.3	(C_2' , $^1J=160$ Hz)
134.2	(C_3)
134.4	(C_1' , $^3J=7.8$ Hz)
135.3	(C_{3a} , $^3J=5.6$ & 3.7 Hz & $^2J=1.2$ Hz)



2.2.2. 1,3-dibenzalthiofalan-2-oxyde

a) Met behulp van een anorganische base

☐ modus :

Aan een oplossing van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde 2 (1.52 g ; 10 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wordt n-cetyl-N,N,N-trimethylammonium-bromide (0.7 g) en 20 ml NaOH-oplossing (50 %) toegevoegd en geroerd gedurende 15 minuten. Daarna wordt langzaam benzaldehyde (6.37 g; 60 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) toegedruppeld. De bekomen oplossing wordt ingedampt, geëxtraheerd met CH_2Cl_2 en gedroogd over MgSO_4 . Het bekomen produkt wordt gezuiverd met behulp van kolomchromatografie (neutrale alumina/ CHCl_3 (70 %)/hexaan (30 %)). Op deze manier werd 66 % 1,3-dibenzalthiofalan-2-oxyde 20 bekomen.

b) Met behulp van een organische base

□ modus :

In een droge driehalskolf brengt men 35 ml droge tertiair-butanol (gedroogd over CaH_2). Hierin wordt langzaam fijn gesneden (onder xyleen gedroogd over P_2O_5) kalium (1.56 g) toegevoegd. Wanneer het kalium is weggereageerd (3-4 h bij 50 °C) wordt nog 12 ml droge THF (gedroogd over CaH_2 en Na) toegevoegd. Vervolgens wordt de oplossing gekoeld tot 0°C. Dan wordt er langzaam een oplossing van het sulfoxyde **2** (1.52 g ; 10 mmol) en benzaldehyde[†] (6.37 g; 60 mmol) in 20 ml droge tertiair butanol en 12 ml droge THF toegedruppeld. Na een nacht roeren wordt het reactiemengsel ingedampt, water toegevoegd en geëxtraheerd met CH_2Cl_2 . De organische laag wordt gedroogd over MgSO_4 . Het poeder dat men op deze manier bekomt wordt over silicagel geëluëerd met $\text{CHCl}_3/\text{EtAc}$ (95/5). Dit produkt kan eventueel nog geherkristalliseerd worden uit tolueen/chloroform (90/10). Het rendement (voor herkristallisatie) van dit oranje kristallijn produkt **20** bedraagt 90 %.

□ analyse :

☛ smeltpunt : 196°C (ontbinding)

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

3060 (ν =C-H arom.), 3000 (ν =C-H arom.), 1610 (ν C=C arom.), 1575 (ν C=C arom.), 1490 (ν C=C arom.), 1020 (ν S-O), 760 (ortho-substitutie), 700 (monosubstitutie).

[†] Het benzaldehyde werd vooraf gezuiverd door het te wassen met een NaOH-oplossing (10 %) en daarna met een verzadigde Na_2SO_3 -oplossing en water. Vervolgens werd het benzaldehyde gedroogd over CaCl_2 en gedestilleerd onder N_2 en verminderde druk.

1

328 (M^+ , 25%); 312 ($M^+ - O$, 85%); 237 ($M^+ - C_7H_7$, 100%); 221 ($M^+ - C_7H_7 - O$, 30%); 189 ($M^+ - C_7H_7 - SO$, 15%)

7.38 (t, $^3J=7.5$ Hz, 2H, H_{5'})

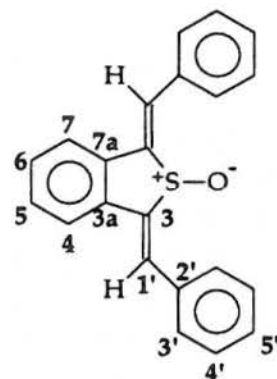
7.40 (dxd, $^3J=5.8$ & $^4J=3.1$ Hz, 2H, H₅ & H₆)

7.45 (t, $^3J=7.5$ Hz, 4H, H_4')

7.61 (s, 2H, H₁)

7.68 (dxd, $^3J=5.8$ & $^4J=3.1$ Hz, 2H, H₄ & H₇)

7.86 (d, $^3J=7.5$ Hz, 4H, H_{3'})



1

122.0 (C₄, ¹J=160 Hz)

129.0 (C_{4'}, ¹J=161 & ³J=7.7 Hz)

129.6 (C_{5'}, ¹J=161 & ³J=7.4 Hz)

130.0 (C_{3'}, ¹J=160 & ³J=6.5 Hz)

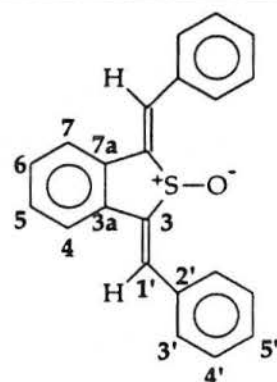
130.1 (C₅, ¹J=161 & ³J=7.6 Hz)

132.8 (C_{1'}, ¹J=154 & ³J=5.0 Hz)

134.6 (C_{2'}, ³J=7.7 Hz)

136.1 (C_{3a} , $^3J=6.3$ & $^2J=1.2$ Hz)

143.8 (C₃ ³J=2.0 Hz)



2.2.3. 1,3-dibenzalthioftalan

a) Met behulp van P₄S₁₀

☐ Modus :

Een oplossing van 1,3-dibenzalthioftalan-2-oxyde 20 (0.328 g ; 1 mmol) en P₄S₁₀ (0.444 g ; 1 mmol) in 3 ml CS₂ (gedroogd over CaH₂) wordt 10 minuten geroerd bij 0°C. Daarna wordt de oplossing ingedampt onder N₂-atmosfeer. Het produkt wordt geëxtraheerd in CH₂Cl₂. Deze organische fase wordt ingedampt en gedroogd over MgSO₄. Het residu wordt geherkristalliseerd uit diëthylether. Dit resulteert in een oker-geel poeder (rendement 40 %) nl. 22.

b) Met behulp van 2-chloro-1,3,2-benzodioxafosfol 21

☐ Modus :

In een droge driehalskolf wordt 6 ml benzeen (gedroogd over P₂O₅) gebracht. Hieraan wordt het sulfoxyde 20 (1.97 g ; 6 mmol) en pyridine (0.47 g ; 6 mmol) toegevoegd. Vervolgens wordt langzaam 2-chloro-1,3,2-benzodioxafosfol 21 (1.05 g ; 6 mmol) toegedruppeld. Na 90 minuten roeren wordt er NaOH (2N) toegevoegd en geëxtraheerd met benzeen. De benzeenlaag wordt gedroogd over Na₂SO₄ en ingedampt. Het produkt wordt in CHCl₃ zeer snel (vacuum) over silicagel gefiltreerd. Hierbij wordt 22 bekomen met een opbrengst van 75 %.

☐ analyse

☛ Smeltpunt : 199-200°C (ontbinding)

☛ I.R. (KBr, ν, cm⁻¹)

3060 (ν =C-H arom.), 3020 (ν =C-H arom.), 1600 (ν C=C arom.), 1570 (ν C=C arom.), 1490 (ν C=C arom.), 765 (ortho-substitutie), 685 (monosubstitutie).

☛ M.S. (m/e, M⁺, r.a.)

312 (M⁺, 100%) ; 234(M⁺ -C₆H₆, 15%) ; 221 (M⁺ -C₇H₇, 5%)

☛ ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

7.25 (s, 2H, H₁)

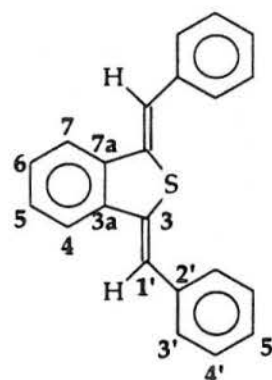
7.26 (t, ³J=7.5 Hz, 2H, H₅)

7.40 (dxd, ³J=6.0 & ⁴J=3.2 Hz, 2H, H₅ & H₆)

7.44 (t, ³J=7.5 Hz, 4H, H₄)

7.66 (d, ³J=7.5 Hz, 4H, H₃)

7.83 (dxd, ³J=6.0 & ⁴J=3.2 Hz, 2H, H₄ & H₇)



☛ ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

116.9 (C₁, ¹J=154 & ³J=5.0 Hz)

120.8 (C₄, ¹J=159 Hz)

127.0 (C₅, ¹J=162 & ³J=7.5 Hz)

128.5 (C₅, ¹J=160 Hz)

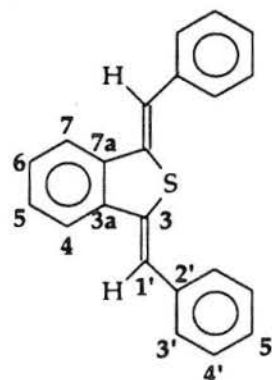
128.7 (C₄, ¹J=160 Hz)

128.8 (C₃, ¹J=161 & ³J=7.5 Hz)

136.7 (C₂, ³J=7.9 Hz)

136.8 (C₃)

139.1 (C_{3a}, ³J=6.1 & ²J=3.3 Hz)

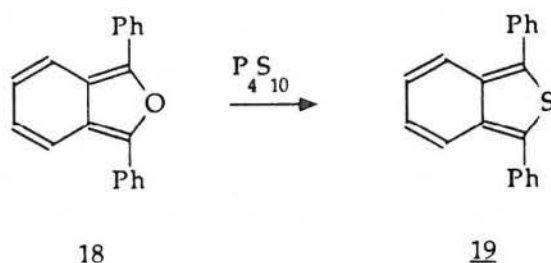


3. Bespreking van de resultaten

3.1. 1,3-difenyloisothianafteen

□ Synthese

1,3-difenyloisothianafteen 19 is toegankelijk uitgaande van het commercieel verkrijgbare 1,3-difenyloisobenzofuran 18 en fosforpentasulfide (P_4S_{10}) [22] (schema 2).



Schema 2

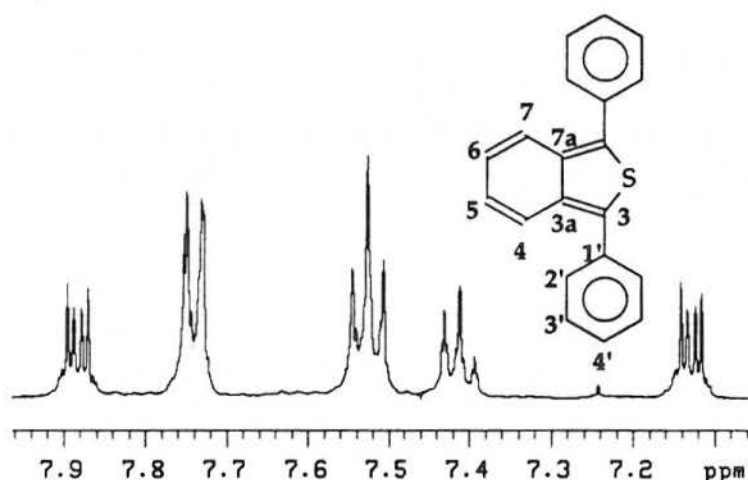
De isolatie van het produkt 19 gebeurt volgens de methode van Dufraisse [23]. Hierbij worden anorganische sulfides verwijderd door middel van refluxeren met een NaOH-oplossing. Het resterende uitgangsprодукт 18 wordt geëlimineerd door reactie met maleïnezuuranhydride.

□ 1H -NMR analyse

De signalen in het ^{13}C -spectrum van 1,3-difenyloisothianafteen kunnen niet éénduidig worden toegewezen met behulp van een gekoppeld ^{13}C -NMR spectrum. De 2D-NMR technieken (HETCOR) die hiervoor vereist zijn doen beroep op de gegevens van het 1H -spectrum. Dit laatste zal bijgevolg eerst besproken worden.

In figuur 1 staat het 1H -NMR spectrum afgebeeld van 19. Het doublet bij 7.74 ppm kan enkel afkomstig zijn van proton H_2' aangezien dit slechts één vicinale (3J) koppeling van 7.3 Hz met H_3' vertoont. De twee tripletten (afkomstig van twee vicinale koppelingen van 7.3 Hz) kunnen enkel afkomstig zijn van H_3' en H_4' . Op basis van de dubbele intensiteit wordt het

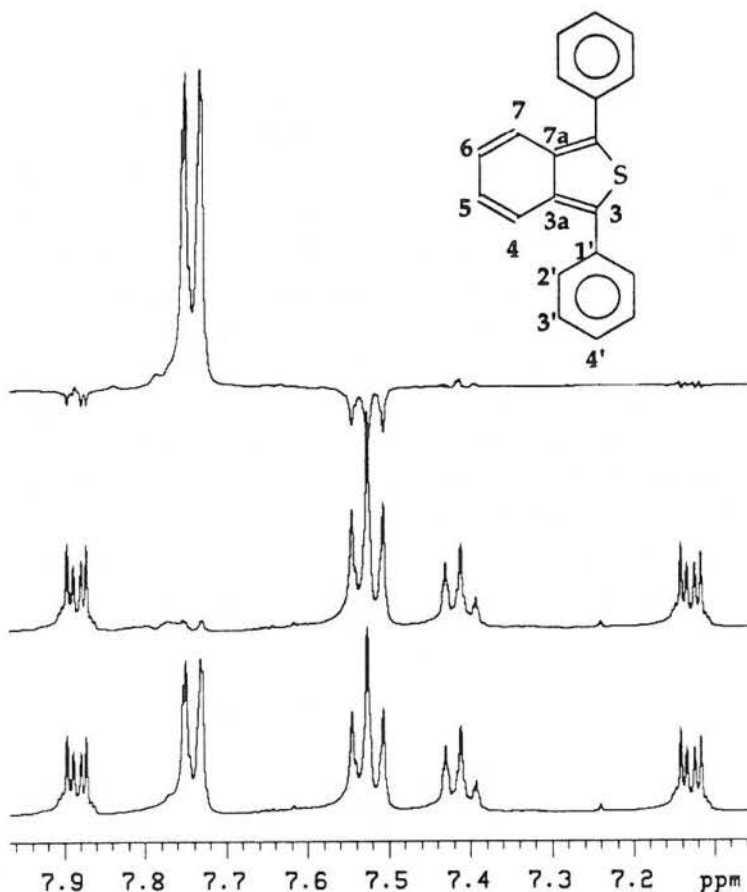
triplet bij 7.52 ppm toegewezen aan H₃'. Deze protonen komen in het molecule immers tweemaal meer voor dan H₄'. Dit laatste proton H₄' resoneert bijgevolg bij 7.41 ppm.



Figuur 1: ^1H -NMR spectrum van 1,3-diphenylisothianafteen 19.

Hetgeen resteert zijn twee dubbel doubletten bij 7.13 en 7.88 ppm afkomstig van de protonen H₄ en H₅. Op basis van dit spectrum kan echter geen éénduidig onderscheid gemaakt worden tussen beide signalen. Dit is echter van belang voor de toewijzing van C₄ en C₅ in het ^{13}C -spectrum. Een onderscheid tussen H₄ en H₅ werd gemaakt op basis van een homonucleair 1D-NOE-experiment. Hierin wordt de populatiedistributie van een welbepaalde overgang van een spinsysteem geperturbeerd (door saturatie - dubbele bestraling) hetgeen resulteert in een NOE-effect voor de overgangen die hiermee een dipool-dipool interactie vertonen. Omwille van de r^{-6} -afhankelijkheid van deze interactie (die de relaxatie bepaalt) zijn NOE-effecten enkel waar te nemen voor protonen (in dit homonucleaire geval) die in de onmiddellijke ruimtelijke omgeving gelegen zijn van het proton dat bestraald werd. In figuur 2 (midden) staat een ^1H -NMR spectrum van 1,3-diphenylisothianafteen 19 waarbij H₂' (doublet bij 7.74 ppm) selectief bestraald werd gedurende de preparatieperiode (5 s). Wanneer een verschillenspectrum (figuur 2 bovenaan) gemaakt wordt met een klassiek ^1H -NMR spectrum (figuur 2 onderaan), kan nagegaan worden welke resonanties van intensiteit zijn veranderd door het NOE-effect. Het dubbel doublet dat een NOE-effect

vertoont kan éénduidig worden toegewezen aan H_4 aangezien dit proton in de ruimtelijke omgeving van $H_{2'}$ gelegen is. In figuur 2 bovenaan zien we dat dit het geval is voor het dubbel doublet bij 7.88 ppm[†]. Het waargenomen NOE-effect is relatief zwak omwille van de mogelijke rotatie rondom de $C_3-C_{1'}$ (= $C_1-C_{1'}$) binding waardoor de ruimtelijke afstand vergroot. Het dubbel doublet bij 7.13 ppm vertoont echter geen significante intensiteitsverandering. Dit signaal komt bijgevolg overeen met H_5 . Deze resultaten werden bevestigd met een 2D-NOESY-experiment. Een overzicht van alle 1H -shifts en de koppelingsconstanten van **19** staan weergegeven in § 2.2.1.



Figuur 2: Verschilspectrum (bovenaan) tussen een klassiek 1H -NMR spectrum (onderaan) en één met dubbele bestraling (midden) van 1,3-diphenylisothiantheen van **19**.

[†] Tevens blijkt ook het meta-proton $H_{3'}$ een NOE-effect te vertonen.

De chemische shift van de waterstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet zijn bijgevolg :

$$\delta \text{H4} : 7.88 \text{ ppm}$$

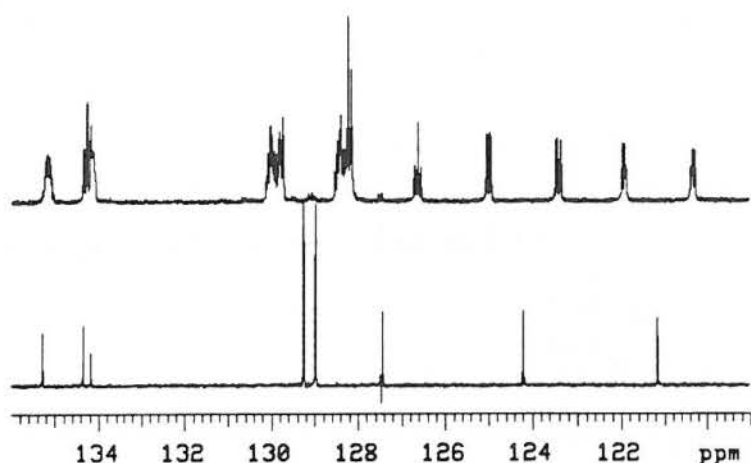
$$\delta \text{H5} : 7.13 \text{ ppm}$$

□ ^{13}C -NMR analyse

In figuur 3 staan een ontkoppeld (onderaan) en een gekoppeld (bovenaan) ^{13}C -spectrum van 19 in CDCl_3 afgebeeld. De drie signalen die het meest *downfield* gelegen zijn, zijn afkomstig van de kwaternaire koolstofatomen C_1 , C_3 en C_{3a} . In het gekoppeld spectrum zijn voor deze signalen immers geen rechtstreekse C-H koppelingen van ongeveer 160 Hz waar te nemen. Deze signalen zullen ook minder intens zijn bij kortere preparatietijden omwille van langere spin-rooster relaxatietijden (T_1). Verder valt in het ontkoppeld spectrum op dat twee signalen (van de geprotoneerde koolstofatomen) een dubbele intensiteit bezitten. Deze zullen bijgevolg afkomstig van C_2 en C_3 die in het molecule ook tweemaal meer voorkomen. Op basis van het koppelingspatroon (triplet) kan ook met zekerheid het signaal van C_4 worden toegewezen (127.4 ppm). Verdere ontrafeling van de koppelingspatronen is gebaseerd op de veronderstelling dat voor lange afstandskoppelingen geldt dat :

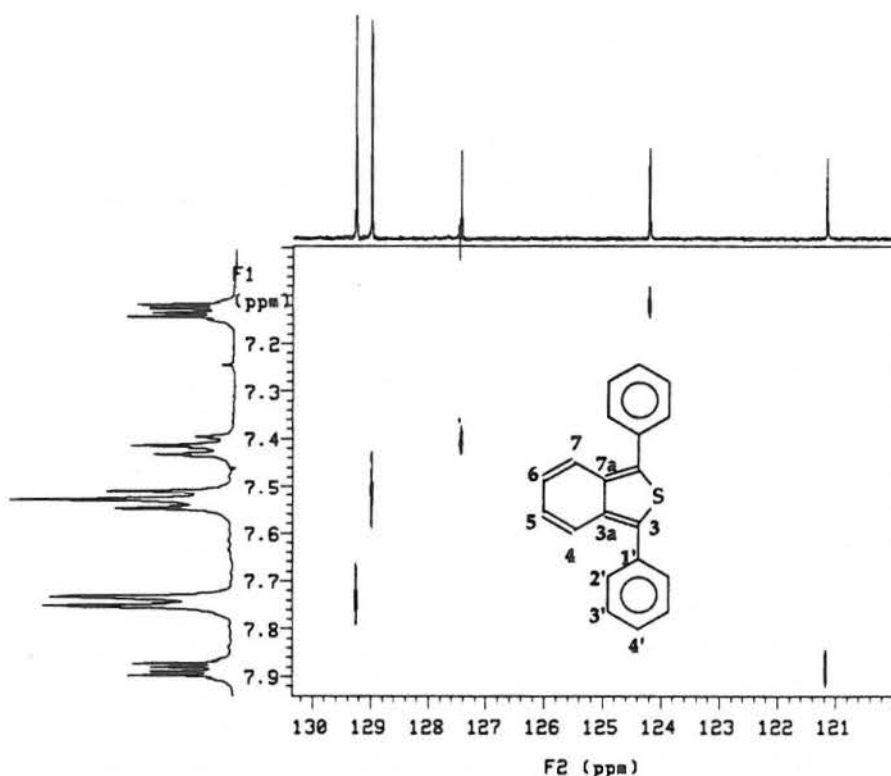
$$^3J_{\varphi=180^\circ} > ^2J_{\text{C-H}} > ^3J_{\varphi=0^\circ}$$

Voor de vergelijking met PITN is het natuurlijk van uiterst belang dat we de koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet (van de modelverbindingen) beschouwen en niet van de zijgroepen. Karakterisering van de modelverbindingen, enkel gebaseerd op gekoppelde ^{13}C -spectra, kunnen we vergelijken met het opbouwen van een touw bestaande uit verschillende schakels. Het touw zal breken wanneer één der individuele schakels breekt. Wij verkozen echter een touw met een vezelstructuur.



Figuur 3: Ontkoppeld (onderaan) en gekoppeld (bovenaan) ^{13}C -spectrum van 1,3-difenylisothiantheen **19** in CDCl_3 .

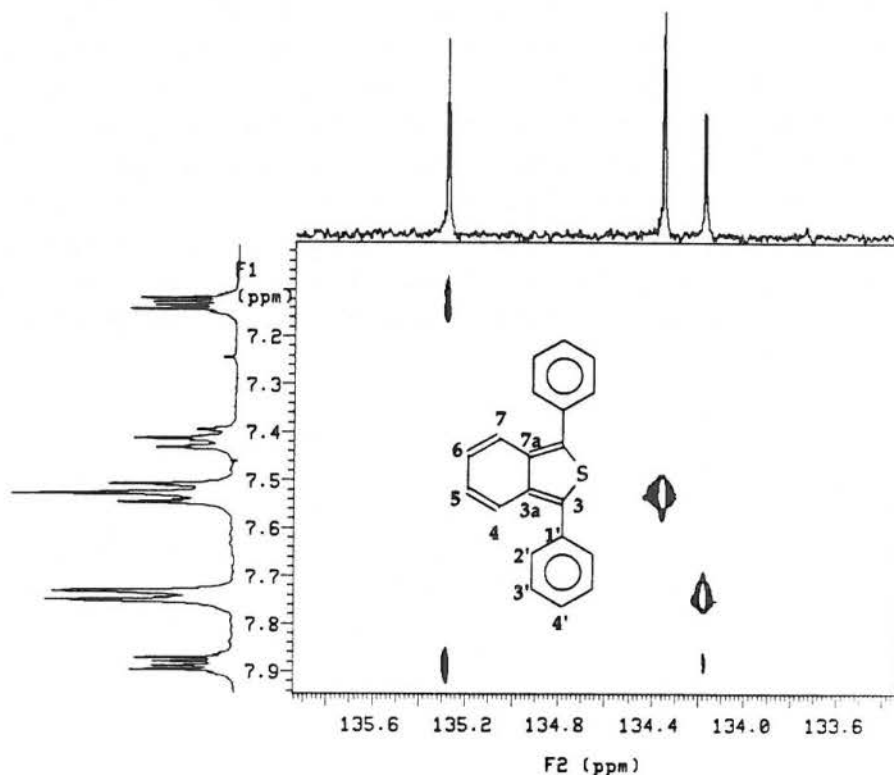
De toewijzing van de ^{13}C -spectra gebeurde bijgevolg aan de hand van 2D-NMR technieken met éénduidige resultaten. Wanneer het ^1H -spectrum volledig geanalyseerd is, dan kunnen de signalen van de "geprotoneerde" koolstofatomen in het ^{13}C -spectrum éénduidig worden toegewezen op basis van heteronucleaire correlatie spectroscopie (HETCOR). Zo een 2D-spectrum bevat correlatiesignalen tussen koolstofatomen en waterstofatomen die daar rechtstreeks op gebonden zijn ($J \approx 140 \text{ Hz}$). Het 2D-HETCOR ($^1\text{J}_{\text{C-H}} = 140 \text{ Hz}$) spectrum van **19** staat afgebeeld in figuur 4. Hieruit blijkt dat inderdaad de C-signalen met dubbele intensiteit (129.0 & 129.3 ppm) afkomstig zijn van de koolstofatomen C_3' en C_2' van de fenylgroep. We zijn echter vooral geïnteresseerd in de geprotoneerde koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet (C_4 en C_5). Uit het NOESY-spectrum is reeds gebleken dat H_4 en H_5 behoren bij de dubbel doubletten bij respectievelijk 7.88 en 7.13 ppm. De bijhorende koolstofatomen C_4 en C_5 zijn bijgevolg gesitueerd bij 121.2 en 124.2 ppm. Het resterende signaal bij 127.4 ppm is afkomstig van het para-koolstofatoom C_4' .



Figuur 4: Heteronucleair correlatiespectrum van 1,3-diphenylisothianafteen **19** met $J=140$ Hz.

Aangezien de kwaternaire koolstofatomen $\text{C}_{1'}$, C_3 en C_{3a} geen waterstofatomen dragen, zijn ze niet waar te nemen in dergelijke heteronucleaire correlatiespectra (gebaseerd op de rechtstreekse heteronucleaire koppeling). Voor de toewijzing van deze koolstofatomen werd een HETCOR-spectrum opgenomen, gebaseerd op de geminale ($^2\text{J}_{\text{C-H}}$) en de vicinale ($^3\text{J}_{\text{C-H}}$) heteronucleaire koppeling (figuur 5). Er werd gebruik gemaakt van dezelfde pulssequentie met het verschil dat $\text{J}_{\text{C-H}}$ gelijk gesteld werd aan 8 Hz in plaats van 140 Hz. Dit leidt tot correlatiesignalen tussen koolstofatomen en waterstofatomen die op naburige (of twee koolstofatomen verder) gebonden zijn. Deze techniek is bijgevolg zeer geschikt voor de toewijzing van kwaternaire koolstofatomen. In sommige gevallen kunnen op basis hiervan ook de signalen van de geprotoneerde koolstofatomen toegewezen worden (zonder dat hiervoor een HETCOR $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 140$ Hz vereist is). In figuur 5 zien we dat het signaal bij 135.3 ppm correleert met de waterstofatomen H_4 en H_5 .

Hieraan kan enkel C_{3a} voldoen aangezien enkel ²J en ³J (en geen ⁴J) koppelingen waarneembaar zijn. C₃ werd toegewezen op basis van de correlaties met H_{2'} (7.74 ppm) en met H₄ (7.88 ppm). C_{1'} kan enkel correleren met H_{3'} (7.52 ppm) dank zij de anti-koppeling ³J_{C1'-H3'}. Dit koolstofatoom kent bijgevolg een chemische shift van 134.4 ppm.



Figuur 5: Heteronucleair correlatiespectrum van 1,3-difenyliisothianafteen 19 met J=8 Hz.

Op deze manier zijn al de signalen van 19 toegewezen. De resultaten hiervan werden samengevat in § 2.2.1. De chemische shift van de koolstofatomen van het isothianafteenskelet van 19 zijn bijgevolg :

δ C₃ : 134.2

δ C₄ : 121.2

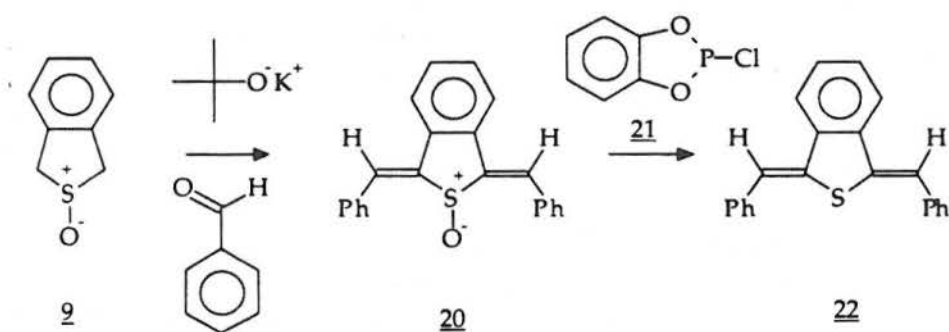
δ C_{3a} : 135.3

δ C₅ : 124.2

3.2. 1,3-dibenzalthioftalan

□ synthese

De synthese van 1,3-dibenzalthioftalan 22 werd beschreven door Omran en Harb [24] door een Grignard reactie van benzylmagnesiumchloride met thioftaalzuuranhydride. In dit artikel worden echter geen ^{13}C -NMR shifts weergegeven. Aangezien het rendement en de zuiverheid in onze experimenten ontoereikend zijn gebleken, hebben we een nieuwe synthese-route voor 22 ontwikkeld. Hierbij werd eerst het overeenkomstige sulfoxyde 20 gesynthetiseerd door een Claisen-Schmidt condensatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde 9 met benzaldehyde (schema 3). Deze synthesemethode laat mogelijk toe een grotere variëteit aan quinoidale benzo[c]thiofeenstructuren te synthetiseren. De modelverbinding 22 ontstaat door reductie van de sulfoxyde groep in 20.



Schema 3.

In normale omstandigheden gebeuren gemengde aldolcondensaties weinig selectief. Aangezien echter het aldehyde (benzaldehyde) in dit geval geen α -waterstof draagt kan het alleen als elektrofiel optreden. De enige bron voor carbanionen is bijgevolg het sulfoxyde 9. We hebben in eerste instantie getracht deze condensatie uit te voeren in een twee-fasensysteem. De "relatief" zure protonen op koolstof 1 en 3 van het sulfoxyde 9 kunnen dan geabstraheerd worden met behulp van natriumhydroxyde. N-cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromide zorgt hierbij voor de transfer van OH^- . In dit geval werd echter de Cannizzaro-reactie als nevenreactie waargenomen. Dit

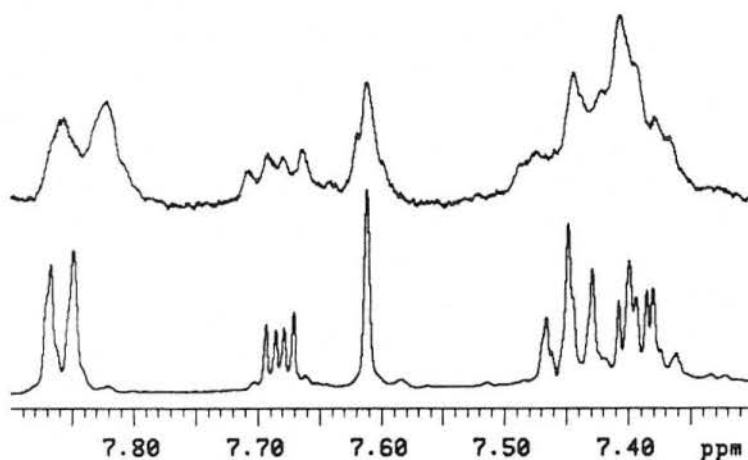
kon voorkomen worden door gebruik te maken van een sterisch gehinderde base nl. kalium tertiair-butoxyde. Het is voor de hand liggend dat deze reactie in uiterst droge omstandigheden dient uitgevoerd te worden. Verder is het van essentieel belang dat bij de vorming van de carbanionen het elektrofiel reeds in het reactiemengsel aanwezig is. In andere gevallen werden enkel nevenreacties waargenomen. Om deze laatsten te vermijden werd tevens de reactie uitgevoerd bij 0°C. Hiervoor diende THF als cosolvent toegevoegd te worden. Over de stand van de fenylingen in het bekomen sulfoxyde 22 wordt dieper ingegaan tijdens de karakterisering van deze verbinding. Het rendement van deze Claisen-Schmidt condensatie bedraagt 90 %.

Fosforpentasulfide werd in het verleden reeds gebruikt voor de omzetting van fosforyl (P=O) in thiofosforyl (P=S) groepen [25]. Een gelijkaardige omzetting van sulfoxydes (S=O) in thiosulfoxydes (S=S) kan van dit reagens verwacht worden. Behandeling van een serie van sulfoxydes met fosforpentasulfide resulteerde echter in een volledige deoxygenatie, zonder dat hierbij andere produkten (thiosulfoxydes) gedetecteerd werden [26]. Het blijkt dat thiosulfoxydes in deze reactie wel optreden als intermediair, maar dan zeer snel ontbinden in de overeenkomstige sulfides en elementaire zwavel. Fosforpentasulfide is dus eveneens een geschikt reagens voor de reductie van sulfoxydes tot sulfides. Inwerking van P₄S₁₀ op sulfoxyde 20 levert reeds na tien minuten het sulfide 22 op. Dit produkt ontbindt onmiddellijk op silicagel en alumina. Zuivering door middel van herkristallisatie resulteert in een rendement van slechts 40 %. Tevens blijven nog onzuiverheden aanwezig die ervoor zorgen dat we geen goede resolutie in ¹³C-NMR en geen respons in het I.R. bekomen.

Een ander reagens dat geschikt is voor de reductie van sulfoxydes tot sulfides is het 2-chloro-1,3,2-benzodioxafosfol 21 [27]. Deze reactie geeft naast het sulfide 22, ook nog onzuiverheden die in polariteit sterk verschillen van 22. Dit sulfide 22 kan gezuiverd worden door een zeer snelle (vacuum) filtratie over silicagel (omwille van de beperkte stabiliteit). Aangezien 22 in zuivere toestand, en met een hogere opbrengst (75 %) dan voorgaande reductie (P₄S₁₀) kan bekomen worden, werd aan deze reactie de voorkeur gegeven.

□ ^1H -NMR analyse van 1,3-dibenzalthioftalan-2-oxyde 20

Deze verbinding werd eerst geanalyseerd bij een magneetveld van 4.7 Tesla (200 MHz). Op basis van dit spectrum (figuur 6 bovenaan) kunnen enkel de signalen van het ortho-waterstofatoom (van de fenytring) H_3 (7.86 ppm; doublet) en het olefinisch waterstofatoom H_1 (7.61 ppm; singulet) worden toegewezen. Het geresolveerde dubbel doublet bij 7.68 ppm werd toegewezen aan H_4 met behulp van een 1D-NOE-experiment. De signalen van H_5 , H_4' en H_5' overlappen in een gebied van 7.35-7.50 ppm. Dit patroon werd in een tweede dimensie uitgerokken met behulp van dubbel quantum homonucleaire correlatie spectroscopie DQCOSY. Hieruit kunnen de posities van H_5 , H_4' en H_5' bepaald worden. Dit laatste kan ook gebeuren door een spectrum op te nemen bij 400 MHz. In figuur 6 onderaan zien we een vereenvoudiging in het gebied van 7.35-7.50 ppm (400 MHz). Hier kunnen de posities van H_5 , H_4' en H_5' bepaald worden op basis van het koppelingspatroon. Een overzicht van de ^1H -shifts en koppelingsconstanten is terug te vinden in § 2.2.2.



Figuur 6: 200 MHz (bovenaan) en 400 MHz (onderaan) ^1H -NMR spectrum van 1,3-dibenzalthioftalan-2-oxyde 20.

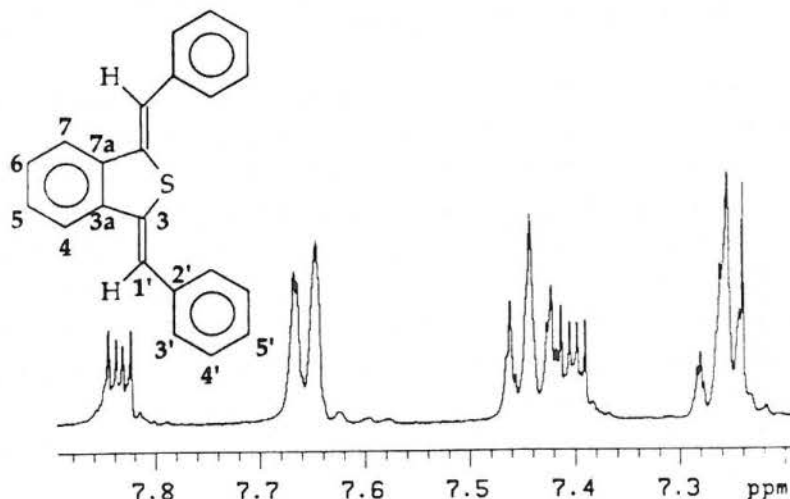
□ ^{13}C -NMR analyse van 1,3-dibenzalthioftalan-2-oxyde 20

Het ^{13}C -NMR spectrum van 20 werd toegewezen op basis van de waterstof analyse met behulp van twee HETCOR-spectra nl. $J = 140\text{ Hz}$ en $J = 8\text{ Hz}$. Een overzicht hiervan is terug te vinden in § 2.2.2. Toch worden hier bij wijze van inlichting de chemische shifts van de koolstofatomen C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 weergegeven.

$\delta \text{C}_3 : 143.8$	$\delta \text{C}_4 : 122.0$
$\delta \text{C}_{3a} : 136.1$	$\delta \text{C}_5 : 130.1$

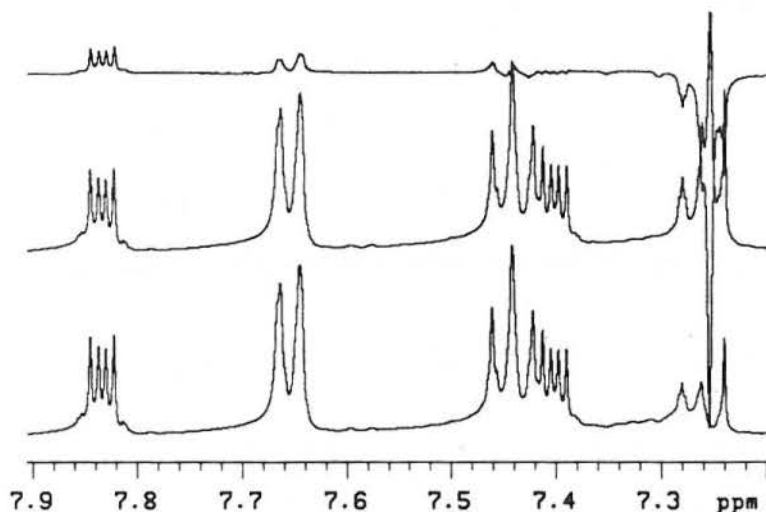
□ ^1H -NMR analyse van 1,3-dibenzalthioftalan 22

Het ^1H -NMR spectrum van 22 staat afgebeeld in figuur 7. Hierin is één signaal (singulet) terug te vinden zonder vicinale koppeling nl. het olefinisch waterstofatoom H_1 (7.25 ppm). Het enige doublet (7.66 ppm) is afkomstig van het ortho-waterstofatoom $\text{H}_{3'}$. De twee tripletten bij 7.26 en 7.44 ppm kunnen op basis van de intensiteit toegewezen worden aan respectievelijk H_5 en H_4 .



Figuur 7: ^1H -NMR spectrum van 1,3-dibenzalthioftalan 22.

Hetgeen resteert zijn opnieuw twee dubbel doubletten bij 7.40 en 7.83 ppm. De toewijzing van deze signalen gebeurde opnieuw op basis van een 1D-NOE-experiment. Hierbij werd selectief het olefinisch proton H_1 (singulet bij 7.25 ppm) bestraald. Aangezien H_4 in de onmiddellijke omgeving van dit proton gelegen is, zal het dubbel doublet dat hiermee overeenstemt een NOE-effect vertonen.



Figuur 8: Verschilspectrum (bovenaan) tussen een klassiek 1H -NMR spectrum (midden) en één met dubbele bestraling (onderaan) van 1,3-dibenzalthiofalan 22.

In het verschilspectrum (figuur 8 bovenaan) tussen een klassiek 1H -NMR spectrum (midden) en één met dubbele bestraling (onderaan) zien we dat dit het geval is voor het dubbel doublet bij 7.83 ppm[†]. De intensiteit van het dubbel doublet bij 7.40 ppm blijft ongewijzigd en wordt bijgevolg toegewezen aan H_5 . Deze toewijzing werd bevestigd met een 2D-NOESY experiment. Met deze NOE-experimenten wordt eveneens aangetoond dat tijdens de Claisen-Schmidt condensatie (synthese van het sulfoxyde 20) het sterisch minst gehinderde produkt gevormd wordt. Beide fenylingen staan verwijderd van de benzo[c]thiofeen-zesring. Indien dit niet het geval was zou er ook geen correlatiesignaal tussen H_4 en H_1 waar te nemen zijn, maar eerder tussen H_4

[†] Tevens vertoont het ortho-proton H_3 een NOE-effect.

en bv. H_{3'} van de fenyling. Het hoger vermelde regio-isomeer wordt selectief gevormd. De aanwezigheid van andere isomeren zou immers resulteren in een meer complex ¹H-NMR-spectrum. Een overzicht van de ¹H-shifts en de koppelingsconstanten staan weergegeven in § 2.2.3. De chemische shift van H₄ en H₅ van 22 zijn bijgevolg :

$\delta \text{H}_4 : 7.83 \text{ ppm}$

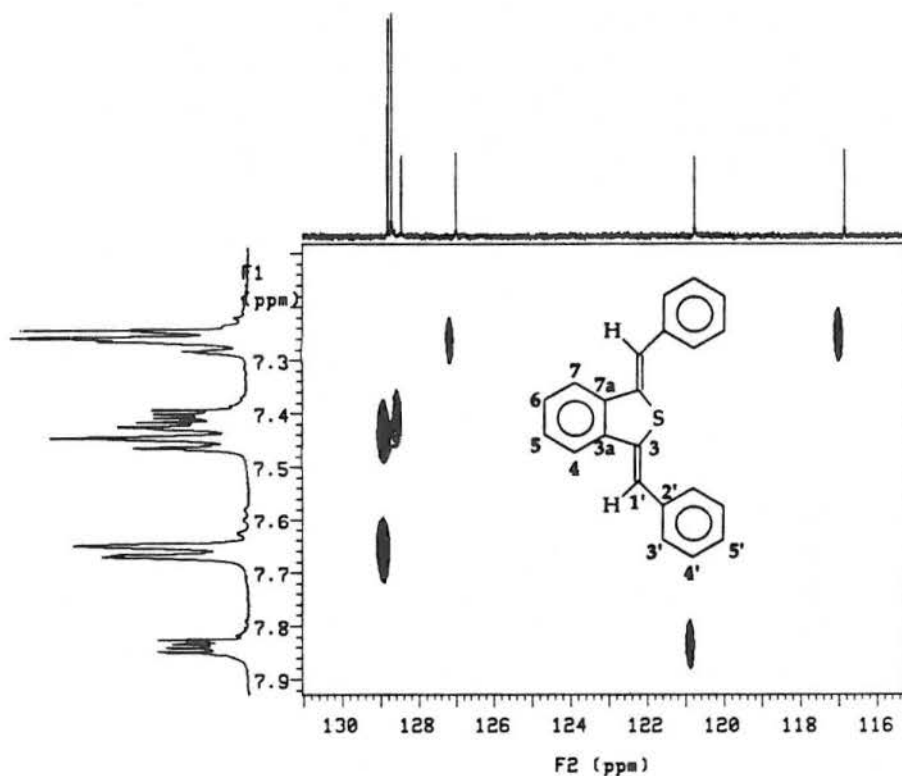
$\delta \text{H}_5 : 7.40 \text{ ppm}$

□ ¹³C-NMR analyse van 1,3-dibenzalthioftalan

Voor de analyse van het ¹³C-NMR spectrum werd opnieuw gebruik gemaakt van dezelfde strategie als voor de voorgaande moleculen nl. eerst een volledige analyse van het ¹H-spectrum gevolgd door een heteronucleair correlatiespectrum met J = 140 en met J = 8 Hz.

Het eerste HETCOR-spectrum staat afgebeeld in figuur 9. Het olefinisch koolstofatoom C_{1'} heeft de laagste chemische shift nl. 116.9 (correleert met het singulet bij 7.25 ppm). Tevens is in dit spectrum terug te vinden dat, daar waar de chemische shift van H₄ > H₅, voor de overeenkomstige koolstofatomen geldt $\delta_{\text{C}_5} > \delta_{\text{C}_4}$ (respectievelijk 128.5 en 120.8 ppm). De overige signalen zijn afkomstig van de koolstofatomen van de fenylingen.

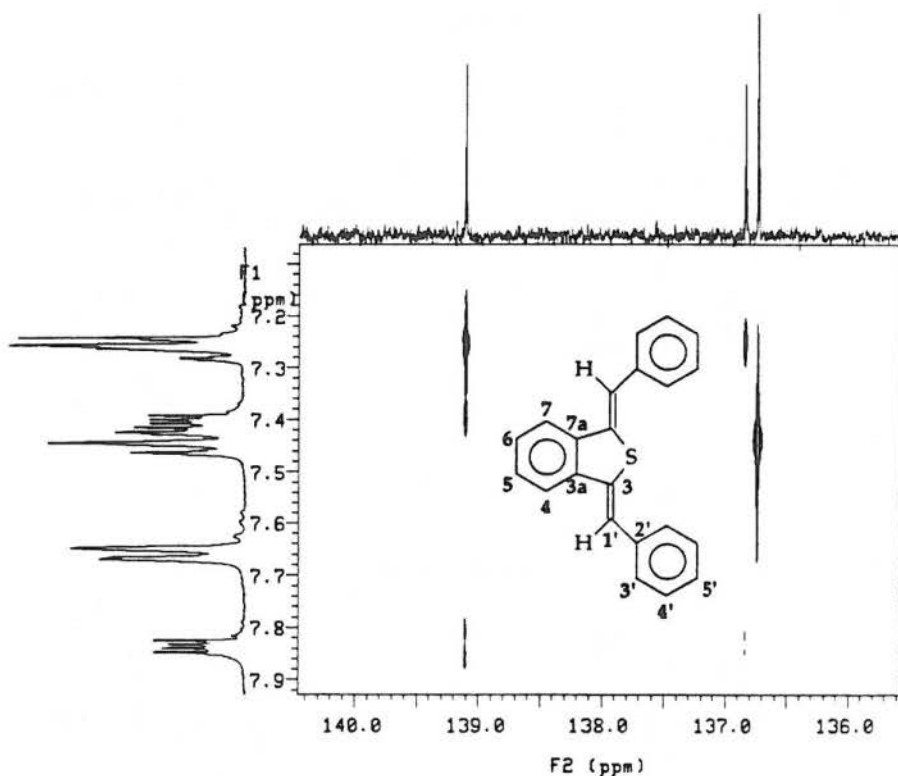
Het HETCOR-spectrum van 22 met J = 8 Hz staat weergegeven in figuur 10. We zien dat het signaal bij 139.1 ppm correleert met H_{1'} (7.25 ppm), H₄ (dxd bij 7.83 ppm) en H₅ (dxd bij 7.40 ppm). Het enige koolstofatoom dat hieraan kan voldoen is C_{3a}. Het signaal bij 136.7 ppm correleert met H_{4'} (triplet bij 7.44 ppm). Enkel C_{2'} kan hieraan voldoen op basis van de anti ³J_{C-H}. Het resterende signaal bij 136.8 ppm is bijgevolg afkomstig van C₃. Dit wordt bevestigd door de geminale koppeling met H_{1'} en de vicinale koppeling met H₄.



Figuur 9: Heteronucleair correlatiespectrum van 1,3-dibenzalthiofalan 22 met $J=140$ Hz.

Hieronder wordt een overzicht gegeven van de chemische shift van de koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet. De volledige analyse staat beschreven in § 2.2.3.

δC_3 : 136.8	δC_4 : 120.8
δC_{3a} : 139.1	δC_5 : 128.5

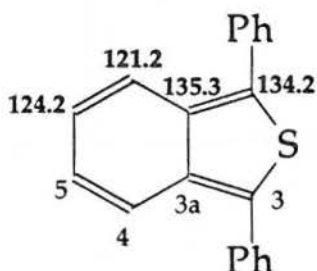


Figuur 10: Heteronucleair correlatiespectrum van 1,3-dibenzalthiofalan 22 met $J=8$ Hz.

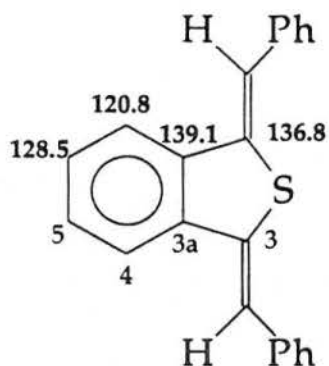
3.3. Vergelijking tussen de modelverbindingen

De ^{13}C -chemische shift van de koolstofatomen van 19 en 22 die van belang zijn voor de karakterisering van PITN (nl. de atomen van het benzo[c]thiofeenskelet C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5) staan weergegeven in figuur 11. Wanneer we de tweede orde modelverbindingen met elkaar vergelijken zien we vooral significante verschillen voor de koolstofatomen C_{3a} en C_5 ($135.3 \leftrightarrow 139.1$ en $124.2 \leftrightarrow 128.5$), in mindere mate voor C_3 ($134.2 \leftrightarrow 136.8$) en quasi geen verschil voor C_4 ($121.2 \leftrightarrow 120.8$). Het doel van deze vergelijking is een idee te verkrijgen welke atomen het meest geschikt zijn voor de vergelijking met het polymeer.

Tweede orde

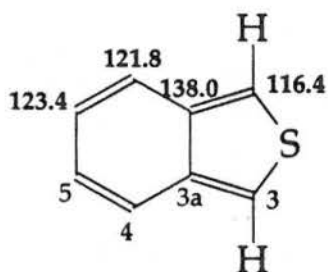


19

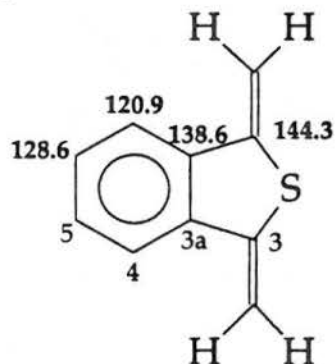


22

Eerste orde



16



17

Figuur 11: Vergelijking van de ^{13}C -NMR gegevens van de eerste en de tweede orde modelverbindingen.

Dit geschikt zijn wordt bepaald door :

- De grootte van het verschil in chemische shift van een bepaald koolstof-atoom in een aromatische en in een quinoidale structuur. Koolstof-atomen met een groot verschil zoals C_{3a} en C_5 zijn natuurlijk meer geschikt. Het is echter niet onmogelijk dat zich dit slechts voordoet voor

enkele koolstof-atomen. Wanneer een koolstofaatom zowel in de aromatische en in de quinoidale structuur dezelfde chemische shift vertoont die gelijk is aan de waarde van het polymeer is het natuurlijk onmogelijk om op basis hiervan een uitspraak te doen over de structuur van het polymeer.

- Een tweede factor die het geschikt zijn van een atoom bepaalt vormt het feit of de chemische shift afhankelijk is van de orde van de modelverbindingen. Koolstofatomen waarvan de chemische shift weinig afhankelijk is van de mate waarin de structuur van het polymeer benaderd wordt (= mate waarin de zijgroepen ook een isothianafteenstructuur benaderen) zijn natuurlijk meer geschikt. De chemische shift wordt in deze gevallen dan vooral bepaald door de structuur waarvan ze deel uitmaken (aromatisch of quinoidaal) en is quasi onafhankelijk van structurele veranderingen buiten deze structuur. Hierin komt de functie van de eerste orde modelverbindingen tot uiting.

Wanneer we het eerste en het tweede orde *aromatisch* model 16 en 19 met elkaar vergelijken (schema 4) zien we dat het invoeren van een fenylgroep op de 1- en 3-positie zeer weinig invloed heeft op de chemische shift van C₄ en C₅. We constateren een groot verschil voor C₃ (hetgeen we verwachtte) en in mindere mate voor C_{3a}. Dit betekent dat de chemische shift van C₄ en C₅ vooral bepaald wordt door de structuur waarvan het deel uitmaakt (aromatisch of quinoidaal) en in mindere mate door de zijgroepen. Zulk een convergentie van de chemische shift als functie van de orde van de modelverbinding bepaalt dus of het geoorloofd is een bepaald atoom te gebruiken voor de vergelijking met PITN. De convergentie van de chemische shift van C₃ en C_{3a} kan slechts tot uiting komen in derde orde modelverbindingen (bv. een aromatisch isothianafteen-trimeer).

Wanneer we de *quinoidale* modellen met elkaar vergelijken zien we quasi geen verschil in chemische shift voor de koolstofatomen C_{3a}, C₄ en C₅. Het verschil dat zich voordoet voor C₃ is niet onverwacht aangezien de structurele veranderingen zich het dichtst bij C₃ voordoen.

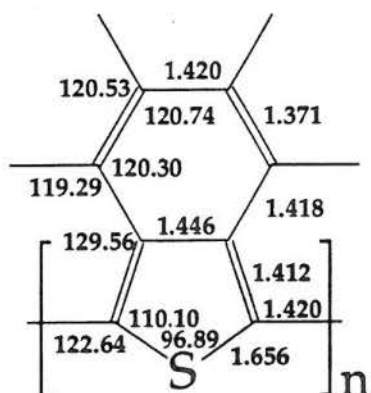
Met deze criteria (verschil in δ_A en δ_Q en convergentie) kunnen de koolstofatomen van de tweede orde modellen gerangschikt worden volgens de geschiktheid dat ze vertonen voor de vergelijking met PITN.



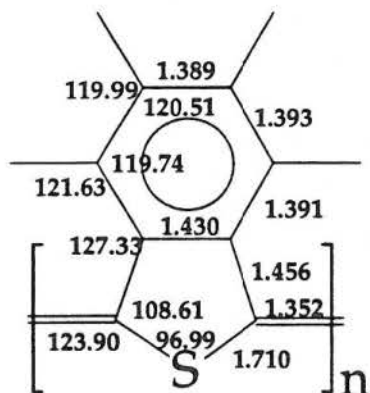
Hieruit blijkt dat vooral de atomen C₅ en C_{3a} een belangrijke rol zullen spelen in de vergelijking met PITN. C₃ en C₄ zijn voor deze modelverbindingen van minder belang aangezien $\delta_A \approx \delta_Q$ of omdat die shift in een beter model een andere waarde kan aannemen.

Ook wordt opnieuw een vergelijking gemaakt tussen de geoptimaliseerde geometrieën van deze modellen (berekend door J.L. Brédas) met die van het polymeer (figuur 12). Door het introduceren van de aromatische zijgroepen wordt de bindingsalternatie van het aromatische model minder uitgesproken ten opzichte van het eerste orde model. Hierdoor wordt de geometrie van aromatisch PITN zeer goed benaderd. De geometrie van het quinoidale model is quasi onveranderd gebleven (door het invoeren van de aromatische zijgroepen) en blijft in overeenstemming met quinoidaal PITN.

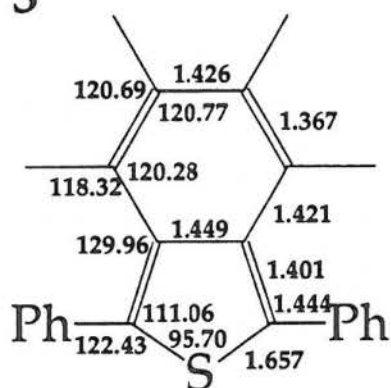
1



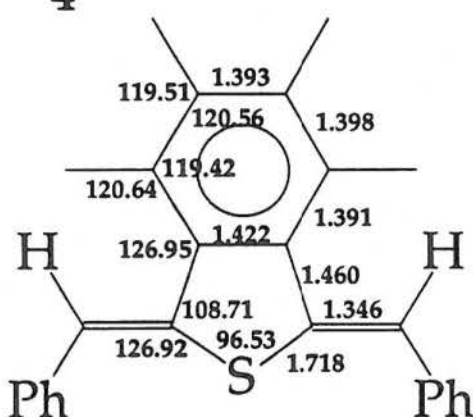
2



3



4

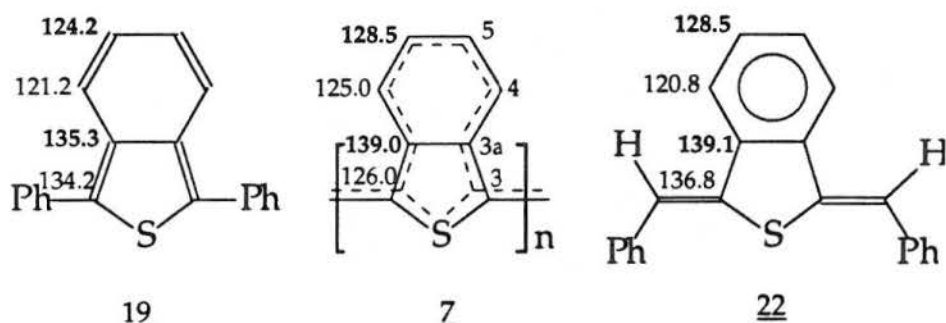


Figuur 12: Optimale geometrieën van PITN en de tweede orde modelverbindingen.

- 1) Geometrie gebaseerd op de AM1-geoptimaliseerde geometrie van het aromatisch hexameer.
- 2) Geometrie gebaseerd op de AM1-geoptimaliseerde geometrie van het quinoidaal hexameer met CH_2 -eindgroepen (middelste eenheid).
- 3) AM1-geoptimaliseerde geometrie van 19.
- 4) AM1-geoptimaliseerde geometrie van 22.

3.4. Vergelijking tussen PITN en de modelverbindingen

In figuur 13 staan de chemische shifts van zowel de modelverbindingen als van PITN weergegeven.

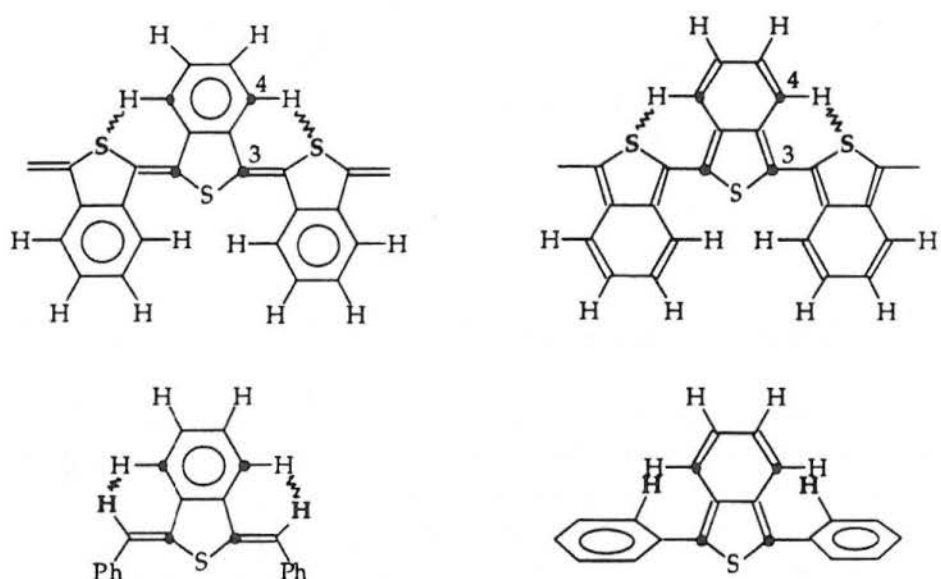


Figuur 13: Vergelijking van de ^{13}C -NMR gegevens van PITN (vaste toestand) met die van de tweede orde modelverbindingen **19** en **22** (oplossing - CDCl_3).

Zoals reeds eerder werd aangehaald, zijn voor deze tweede orde modelverbindingen vooral de atomen C_{3a} en C_5 van belang voor de vergelijking met PITN. Voor het aromatisch model zien we voor deze atomen een significant verschil van 4 ppm ten opzichte van het polymeer[†] ($135.3 \leftrightarrow 139.0$ & $124.2 \leftrightarrow 128.5$). Het quinoidale model vertoont voor C_{3a} en C_5 echter een zeer goede overeenkomst met PITN ($139.1 \leftrightarrow 139.0$ & $128.5 \leftrightarrow 128.5$). Voor de atomen C_3 en C_4 bedraagt het verschil ten opzichte van PITN respectievelijk 8 (-10) en 4 ppm voor zowel het aromatische als het quinoidale model. De reden hiervoor is terug te vinden in structurele verschillen tussen PITN en deze tweede orde modelverbindingen (figuur 14). Het S-atoom in de volgende isothianafteenring van PITN kan door zijn elektronische invloed (doorheen de bindingen) de chemische shift van C_3 beïnvloeden. In de modelverbindingen vinden we echter een H-atoom (quinoidaal) en een $\text{C}_2\text{-H}_2$ eenheid (aromatisch) terug in plaats van een S-atoom hetgeen een andere invloed op de chemische shift veroorzaakt. De chemische shift van C_4 wordt mede bepaald door elektronische interacties (door de ruimte) tussen H_4 en het S-atoom van de naburige eenheid. Aangezien de modelverbindingen

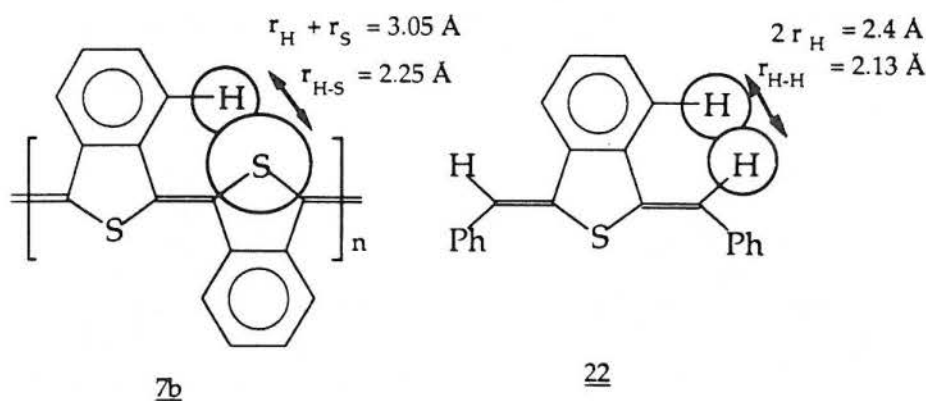
[†] Gebaseerd op de hypothese dat voor het PITN geldt dat $\delta_{\text{C}4} > \delta_{\text{C}3}$ en $\delta_{\text{C}3a} > \delta_{\text{C}3}$ zoals dit het geval is voor de modelverbindingen (zowel aromatisch als quinoidaal).

geen zijgroepen bevatten met een S-atoom, wordt deze situatie ook niet gesimuleerd.



Figuur 14: Schematische voorstelling van de structurele verschillen tussen PITN (naburige eenheden) en de tweede orde modelverbindingen (zijgroepen).

Het grootste verschil in interactie die op H_4 wordt uitgeoefend tussen PITN en het quinoidale model is afkomstig van het verschil in de van der Waals straal tussen zwavel en waterstof (zie figuur 15). Voor de aromatische structuren kan dit verschil in S- H_4 interactie ook nog bepaald worden door een verschillende gemiddelde torsiehoek over de interring binding (tussen PITN en het model).

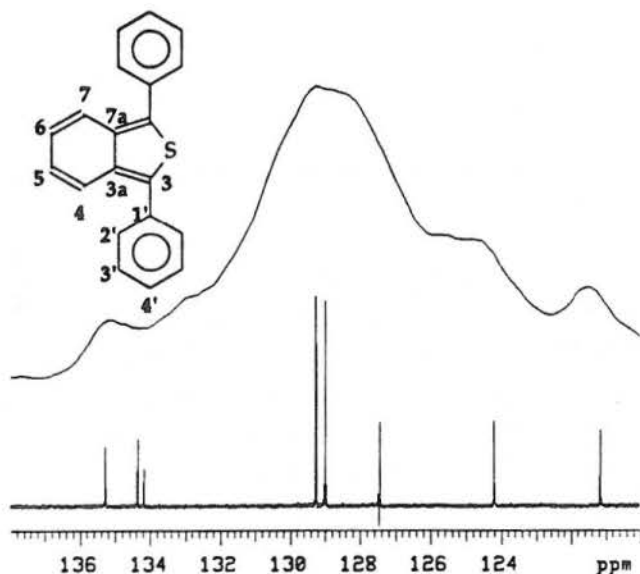


Figuur 15: Schematische voorstelling van het verschil in interactie die op H_4 wordt uitgeoefend tussen quinoidaal PITN **7b** en de modelverbinding **22**.

De waarden van de chemische shift van de koolstofatomen van PITN werden bepaald in de vaste toestand. Aangezien het polymeer onoplosbaar is kan dit niet gebeuren in de opgeloste toestand. Nochtans kan deze verschillende situatie nl. substraat-solvent $\leftrightarrow$ substraat-substraat interactie leiden tot verschillen in chemische shift[†]. Daarom is het goed de chemische shift van de modellen te bepalen in de vaste toestand en de vergelijking met PITN te maken op basis van deze vaste toestand gegevens. De resolutie vormt hierbij echter een probleem omwille van de bandverbredingsverschijnselen in de vaste toestand. Om dit te illustreren tonen we van de modelverbindingen zowel spectra in de vaste toestand als in oplossing ($CDCl_3$). Voor 1,3-difenyliisothianafteen **19** is dit weergegeven in figuur 16. Hieruit blijkt opnieuw dat de brede banden in ^{13}C -CP/MAS spectra vooral bepaald worden door de vaste toestand karakteristieken en in mindere mate door het moleculair gewicht. In het ^{13}C -CP/MAS NMR spectrum van **19** zijn de signalen van de geprotoneerde koolstofatomen C_4 en C_5 gesitueerd bij respectievelijk 121.5 en 125.0 ppm (schouder).

[†] Anderzijds dient erop gewezen te worden dat dergelijke substraat-substraat interacties in kristallijne modelverbindingen niet noodzakelijk gelijkaardig zijn als in het amorphe polymeer.

De kwaternaire koolstofatomen C_3 en C_{3a} zijn terug te vinden bij 132.5 en 134.5 ppm[†]. Een overzicht van de chemische shift van de atomen van het benzo[c]thiofeenskelet in de opgeloste en in de vaste toestand staat weergegeven in tabel 2. Hieruit blijkt dat in het algemeen de positie van de signalen maximaal 1 ppm (behalve bijna 2 ppm voor C_3) verschilt tussen de opgeloste ($CDCl_3$) en de vaste toestand.



Figuur 16: ^{13}C -CP/MAS (bovenaan - $CT=1$ ms) en ^{13}C -spectrum in $CDCl_3$ (onderaan) van 1,3-diphenylisothianafteen 19.

[†] Hierbij wordt verondersteld dat de sekwentie van de chemische shift van de koolstofatomen in de vaste toestand gelijk is aan die in oplossing. Tevens dient opgemerkt te worden dat de shift in de vaste toestand niet enkel bepaald werd aan de hand van het spectrum afgebeeld in figuur 16, maar ook op basis van spectra opgenomen onder andere omstandigheden (contacttijd, PDP) zodanig dat de gewenste signalen het best geresolveerd waren.

Tabel 2: Overzicht van de ^{13}C -chemische shift van de koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet van 1,3-difenyliothianafteen 19 in de opgeloste (CDCl_3) en in de vaste toestand.

atoom	δCDCl_3	$\delta\text{vaste toestand}$
C ₃	134.2	132.5
C _{3a}	135.3	134.5
C ₄	121.2	121.5
C ₅	124.2	125.0 ^s

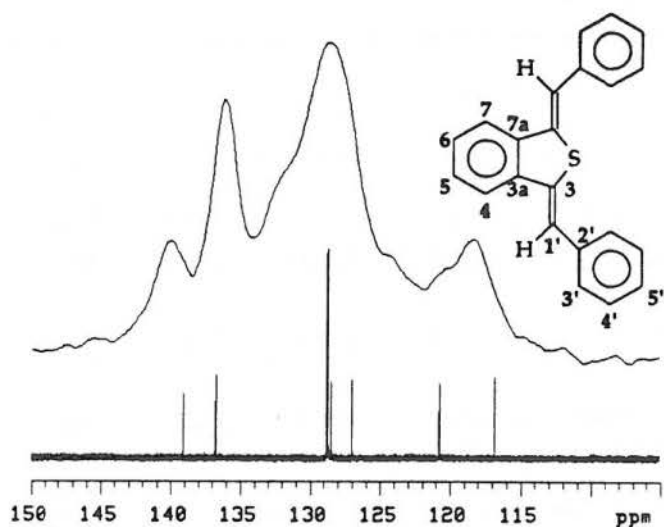
s: schouder

Een analoge vergelijking tussen de opgeloste en de vaste toestand voor 1,3-dibenzalthioftalan 22 staat afgebeeld in figuur 17. Voor de geprotoneerde koolstofatomen kan enkel de shift van C₄ voldoende nauwkeurig bepaald worden (120.0 - schouder). Het signaal dat overeenkomt met C₅ overlapt met de signalen afkomstig van de aromatische zijgroep. De kwaternaire koolstofatomen C₃ en C_{3a} zijn gelegen bij respectievelijk 136.0 en 140.0 ppm. Tabel 3 geeft een overzicht van de chemische shifts van 22 in de opgeloste (CDCl_3) en in de vaste toestand. Ook hieruit blijkt weer dat de veranderingen in chemische shift beperkt blijven tot 1 ppm.

Tabel 3: Overzicht van de ^{13}C -chemische shift van de koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet van 1,3-dibenzalthioftalan 22 in de opgeloste (CDCl_3) en in de vaste toestand.

atoom	δCDCl_3	$\delta\text{vaste toestand}$
C ₃	136.8	136.0
C _{3a}	139.1	140.0
C ₄	120.8	120.0 ^s
C ₅	128.5	/

s: schouder



Figuur 17: ^{13}C -CP/MAS (bovenaan - $\text{CT}=500 \mu\text{s}$) en ^{13}C -spectrum in CDCl_3 (onderaan) van 1,3-dibenzalthiofalan **22**.

Alle ^{13}C -gegevens van de koolstofatomen C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 , van PITN en de tweede orde modelverbindingen **19** en **22** worden samengevat in tabel 4. Hieruit blijkt dat de conclusies, gebaseerd op de gegevens in de opgeloste toestand, onveranderd blijven.

Tabel 4: ^{13}C -NMR gegevens van PITN en de tweede orde modelverbindingen 19 en 22.

		C3	C3a	C4	C5
aromatisch	a	134.2	135.3	121.2	124.2
model <u>19</u>	b	132.5	134.5	121.5	125.0 ^s
PITN	b	126.0	139.0	125.0	128.5
quinoidaal	a	136.8	139.1	120.8	128.5
model <u>22</u>	b	136.0	140.0	120.0 ^s	/

a : Bepaald in CDCl_3 .

b : Bepaald in de vaste toestand.

s : Schouder.

4. Besluit

In dit hoofdstuk werden de tweede orde modelverbindingen besproken. Het essentiële verschil ten opzichte van de eerste orde modelverbindingen bestaat erin dat de volgende monomeereenheid in het polymeer gesimuleerd wordt door een aromatische fenylgroep. Dit groter geconjugeerd systeem leidt voor sommige koolstofatomen tot een andere chemische shift. Allereerst werd voor 1,3-difenylothianafteen 19 en 1,3-dibenzalthioftalan 22 de gebruikte syntheseroute voorgesteld. Vervolgens werden deze verbindingen met 1D-, 2D- en vaste toestand NMR technieken gekarakteriseerd. Er is gebleken dat bepaalde koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet meer geschikt zijn voor de vergelijking met PITN. Juist voor deze koolstofatomen (C_{3a} en C₅) wordt een zeer goede overeenkomst waargenomen tussen PITN en het **quinoidale** model. Voor het aromatische model bestaat er voor deze koolstofatomen een significant verschil (4 ppm) ten opzichte van de waarden van PITN. Voor het gebruik van de andere koolstofatomen (C₃ en C₄) zou echter de structuur van PITN nog beter benaderd moeten worden (aromatische zijgroepen met een S-atoom). Deze experimentele gegevens wijzen op een quinoidale structuur voor PITN in de neutrale vorm.

5. Referenties

1. J. Gelan, "Introduction to 1D and 2D NMR using the vectormodel", LUC, Diepenbeek, 1987.
2. J.K.M. Sanders en B.K. Hunter, "Modern N.M.R. spectroscopy", Oxford University Press, 1987.
3. H. Kessler, M. Gehrke, and C. Griesinger, *Angew. Chem.*, 1988, 27, 490.
4. A. Bax, and R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, 1981, 44, 542.
5. A. Bax, R. Freeman, and G. Morris, *J. Magn. Reson.*, 1981, 42, 164.
6. G.E. Martin, and H.S. Zektzer, "Two-dimensional NMR methods for establishing molecular connectivity", 1988.
7. J. Jeener, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 4546.
8. U. Piantini, O.W. Sørensen, and R.R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 6800.
9. A.J. Shaka, and R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, 1983, 51, 169.
10. N. Müller, R.R. Ernst, and K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6482.
11. G. Bodenhausen, and R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 320.
12. G. Bodenhausen, and R. Freeman, *J. magn. reson.*, 1977, 28, 471.
13. A. Bax, and G.A. Morris, *J. magn. reson.*, 1981, 42, 501.
14. A. Bax, and S.K. Sarkar, *J. magn. reson.*, 1984, 60, 170.
15. A. Bax, *J. magn. reson.*, 1983, 53, 517.
16. H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, and H.R. Loosli, *J. Magn. Reson.*, 1984, 57, 331.
17. H. Kessler, C. Griesinger, and J. Lautz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 444.
18. H. Kessler, C. Griesinger, and J. Lautz, *Angew. Chem.*, 1984, 96, 434.
19. W.F. Reynolds, D.W. Hughes, M. Perpich-Dumont and R.G. Enriquez, *J. Magn. Reson.*, 1985, 63, 413.
20. W.F. Reynolds, D.W. Hughes, and M. Perpich-Dumont, *J. Magn. Reson.*, 1985, 63, 413.
21. W.F. Reynolds, S. McLean, M. Perpich-Dumont, and R.G. Enriquez, *Magn. Reson. Chem.*, 1989, 27, 162.
22. M.P. Cava, M.J. Mitchell, and A.A. Deana, *J. Org.Chem.*, 1960, 25, 1481.
23. C. Dufraisse, and D. Daniel, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2063.
24. S.M.A.R. Omran, and N.S. Harb, *J. prakt. Chem.*, 1973, 315, 353.
25. L.J. Szafraniec, L.P. Reiff and H.S. Aaron, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6391.

26. R.D. Baechler and S.K. Daley, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2, 101.
27. D.W. Chasar and T.M. Pratt, *Synthesis*, 1976, 262.

Hoofdstuk 7

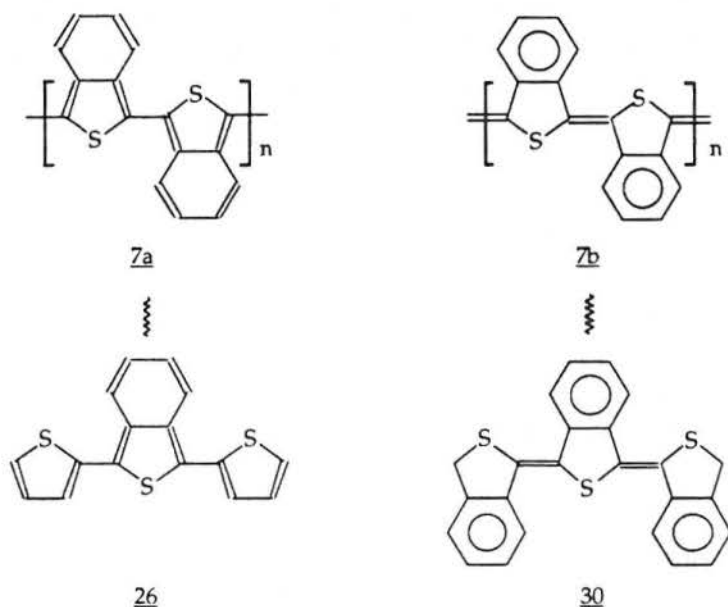
Synthese en ^{13}C -NMR analyse van "derde orde" modelverbindingen

1. Inleiding	169
2. Experimentele gegevens	170
2.1. Spectroscopie	170
2.2. Synthese van een derde orde aromatisch model	170
2.2.1. 2-Thioftaalzuuranhydride	170
2.2.2. O-Dithienoylbenzeen	171
2.2.3. 1,3-Dithienylisothianafteen	173
2.2.4. Aromatisch tetrameer	174
2.3. Poging tot synthese van een quinoidaal trimeer	175
2.3.1. Condensatie van 2-thioftaalzuuranhydride met twee equivalenten 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde.	175
2.3.2. 2-(benzylmercaptomethyl)benzoëzuur	175
2.3.3. 2-Thioftalide	176
2.3.4. Condensatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde met twee equivalenten 2-thioftalide.	178
2.4. Synthese van een quinoidaal dimeer	178
2.4.1.. trans-3,3'-bibenzo[c]thienylideen-1,1'-dion	178
2.4.2. trans-3,3'-bibenzo[c]thienylideen	180

3. Bespreking van de resultaten	182
3.1. Derde orde aromatische modelverbindingen	182
3.1.1. 1,3-Dithienylisothianafteen	182
3.1.2. Aromatisch tetrameer	186
3.2. Derde orde quinoidale modelverbindingen	188
3.2.1. Quinoidaal trimeer	188
3.2.2. Quinoidaal dimeer	192
3.3. Vergelijking tussen de modelverbindingen	195
3.4. Vergelijking tussen PITN en de modelverbindingen	199
3.5. Vergelijking tussen PITN en de modelverbindingen op basis van FT-Raman spectroscopie	200
3.6. Vergelijking met theoretische berekeningen van J.L. Brédas	204
3.7. Beschouwingen in verband met eindgroepen van PITN	206
4. Besluit	210
5. Referenties	211

1. Inleiding

Uit hoofdstuk 6 is gebleken dat ondanks de inspanningen om betere (2^e orde) modelverbindingen te synthetiseren de ideale situatie nog niet bereikt is. Er zijn immers slechts twee koolstofatomen (C_{3a} en C₅) bruikbaar voor de vergelijking met PITN. Voor de koolstofatomen C₃ en C₄ is de situatie van het polymeer onvoldoende gesimuleerd. In het polymeer beïnvloedt het zwavelatoom van de naburige eenheid, door elektronische interacties (doorheen de bindingen en de ruimte), de chemische shift van C₃ en C₄. Aangezien de zijringen (fenylringen) van de tweede orde modellen geen zwavelatoom bevatten kan deze situatie ook niet nagebootst worden. Indien we dus gebruik willen maken van C₃ en C₄ voor de vergelijking met PITN moeten we kunnen beschikken over nieuwe modelverbindingen. Deze **derde orde** modelverbindingen moeten in de zijgroepen een zwavelatoom bevatten dat een gelijkaardige invloed uitoefent op de shift van C₃ en C₄ zoals in het polymeer. In schema 1 staan twee voorbeelden van derde orde modelverbindingen voor een aromatische en een quinoidale structuur nl. 1,3-dithienylisothianafteen 26 en een quinoidaal trimeer met CH₂-eindgroepen 30.



Schema 1

2. Experimentele gegevens

2.1. Spectroscopie

De spectroscopische technieken en de algemene omstandigheden van de experimenten die in dit hoofdstuk beschreven worden zijn identiek als voor de tweede orde modelverbindingen (hoofdstuk 6). Voor de experimentele gegevens van de FT-Raman spectra wordt verwezen naar hoofdstuk 3.

2.2. Synthese van een derde orde aromatisch model

2.2.1. 2-Thioftaalzuuranhydride

□ modus

Ftaalzuuranhydride (geherkristalliseerd uit chloroform - 30 g; 0.2 mol) wordt in een mortier gedurende 5 h gemengd met $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (60 g; 0.25 mol). Daarna wordt eenzelfde volume water toegevoegd en nog 0.5 h geroerd. Deze oplossing wordt toegedruppeld aan 1.5 l verdund zoutzuur (5 %). Na 1 h wordt het gevormde neerslag afgefiltreerd en opgelost in chloroform. Na wassen met een verzadigde NaHCO_3 -oplossing en met water wordt de CHCl_3 -fase gedroogd over MgSO_4 en ingedampt. Dit levert 75 % 2-thioftaalzuuranhydride op (wit-licht geel kristallijn produkt).

□ analyse

☛ smeltpunt : 114°C (lit.)

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

$\nu_{\text{COS}} = 1685$ (lit. 1689)

$\nu_{\text{COS}} = 1655$ (lit. 1658)

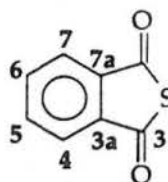
☛ MS (m/e , M^+ , r.a.)

164 (M^+ , 85 %); 136 ($M^+ - \text{CO}$, 10 %); 104 ($M^+ - \text{COS}$, 84 %); 76 ($M^+ - (\text{CO})_2\text{S}$, 100 %)

☛ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ t.o.v. TMS)

7.79 (dxd, $^3J=5.6$ & $^4J=3.0$ Hz, 2H, H_5 en H_6)

7.95 (dxd, $^3J=5.6$ & $^4J=3.0$ Hz, 2H, H_4 en H_7)



☛ $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ t.o.v. TMS)

123.8 (C_5 & C_6) ; 135.0 (C_4 & C_7) ; 138.7 (C_{3a} & C_{7a}) ; 189.8 ($\text{C}_3=\text{O}$)

2.2.2. *O*-Dithienoylbenzeen

☐ modus

In een 250 ml kolf wordt 2-thioftaalzuuranhydride (4.5 g; 27.4 mmol) opgelost in 100 ml diethylether (gedroogd over LiAlH_4). Het Grignard reagens wordt gevormd door 2-broomthiofeen (13.17 g; 80.8 mmol) opgelost in 40 ml diethylether toe te druppelen aan Mg (1.96 g; 80.8 mmol) in 25 ml diethylether. Het Grignard reagens wordt vervolgens toegedruppeld aan het 2-thioftaalzuuranhydride bij kamertemperatuur. Na 2 h wordt het reactiemengsel opgewerkt door toevoeging van 20 ml water en 50 ml H_2SO_4 (10%). Na extractie met diethylether en drogen over MgSO_4 wordt het bekomen mengsel gescheiden over een silicagelkolom (chloroform/hexaan; 60/40). Het bekomen produkt (60%) kan nog verder gezuiverd worden door herkristallisatie uit een methanol/chloroform mengsel.

☐ analyse

☛ smeltpunt : 146°C

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

$\nu_{\text{CO}} = 1620$

☛ MS (m/e , M^+ , r.a.)

298 (M^+ , 40 %); 215 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, 20 %); 187 ($M^+ - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, 15 %); 111 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{S} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4$, 100 %); 104 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{S} - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, 20%); 83 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, 20%)

☛ ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

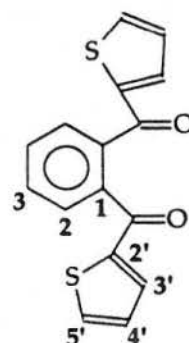
7.03 (dxd, $^3J=5.0$ & $^3J=4.0$ Hz, 2H, H_4')

7.44 (d, $^3J=4.0$ Hz, 2H, H_3')

7.60 (dxd, $^3J=5.7$ & $^4J=3.4$ Hz, 2H, H_3)

7.63 (d, $^3J=5.0$ Hz, 2H, H_5')

7.70 (dxd, $^3J=5.7$ & $^4J=3.4$ Hz, 2H, H_2)



☛ ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

128.0 (C_4' , $^1J=170$ & $^2J=4.5$ Hz)

129.2 (C_2 , $^1J=161$ Hz)

130.6 (C_3 , $^1J=164$ & $^3J=7.5$ Hz)

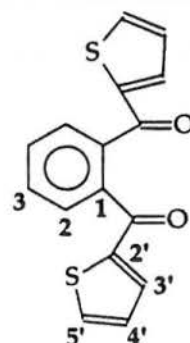
134.9 (C_5')

135.1 (C_3')

139.3 (C_1)

144.0 (C_2')

188.3 ($\text{C}=\text{O}$)



2.2.3. 1,3-dithienylisothianafteen

□ modus

Een mengsel van O-dithienoylbenzeen 25 (1.0 g; 3.4 mmol) en fosforpenta-sulfide (P_4S_{10} - 3.0 g; 6.8 mmol) in 40 ml pyridine wordt gedurende 15 minuten opgewarmd onder een N_2 -atmosfeer. Na afkoelen kristalliseert ruw 1,3-dithienylisothianafteen 26 uit hetgeen verder gezuiverd kan worden door herkristallisatie uit een $CHCl_3$ /EtOH mengsel (50% rendement).

□ analyse

☛ 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ t.o.v. TMS)

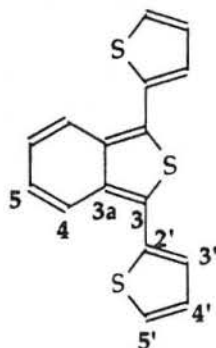
7.13 (dxd, $^3J=6.9$ & $^4J=3.0$ Hz, 2H, H_5 & H_6)

7.14 (dxd, $^3J=5.2$ & $^3J=3.6$ Hz, 2H, H_4)

7.34 (d, $^3J=3.6$, 2H, $H_{3'}$)

7.36 (d, $^3J=5.2$ Hz, 2H, $H_{5'}$)

7.94 (dxd, $^3J=6.9$ & $^4J=3.0$ Hz, 2H, H_4 & H_7)



☛ ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ t.o.v. TMS)

121.5 (C_4 , $^1J=163$)

124.8 (C_5 , $^1J=160$ & $^3J=8.8$ Hz)

125.5 (C_5)

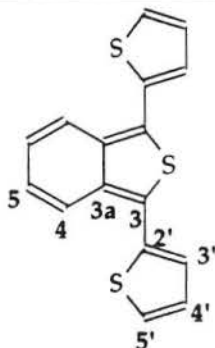
125.6 ($C_{3'}$)

126.5 (C_3)

127.9 ($C_{4'}$, $^1J=167$ Hz)

135.4 (C_{3a})

135.7 ($C_{2'}$)



2.2.4. Aromatisch tetrameer

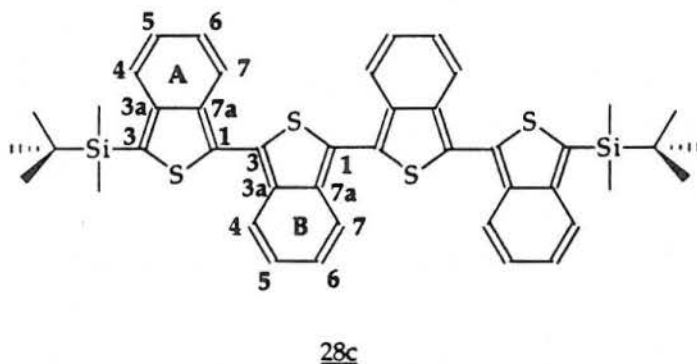
□ modus

Aan een oplossing van 1,3-bis(tert.-butyldimethylsilyl)isothianafteen 27 (0.36 g; 1 mmol) in 2 ml dichloormethaan wordt titaantetrachloride (2 ml van een 1 M oplossing in CH_2Cl_2 - 2 mmol) toegevoegd en geroerd gedurende 10 h bij kamertemperatuur. Daarna wordt het reactiemengsel uitgegoten over ijs en geëxtraheerd met ether. De verschillende oligomeren worden geïsoleerd met behulp van kolomchromatografie (silicagel/n-hexaan).

□ analyse

➡ ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

121.9 (A-C7 & B-C7) ; 122.0 (B-C4) ; 123.8 (A-C5) ; 123.9 (A-C6) ; 124.0 (A-C4) ; 124.9 (B-C5) ; 125.0 (B-C6) ; 126.1 (B-C1) ; 127.0 (B-C3) ; 130.0 (A-C3) ; 131.5 (A-C1) ; 136.6 (B-C3a) ; 136.7 (B-C7a) ; 137.7 (A-C7a) ; 145.6 (A-C3a).



2.3. Poging tot synthese van een quinoidaal trimeer (CH₂-getermineerd)

2.3.1. *Condensatie van 2-thioftaalzuuranhydride met twee equivalenten 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde*

□ modus

Aan 17 ml tertiair butanol (gedroogd over CaH₂) wordt 0.24 g (6.1 mmol) fijn gesneden (onder xyleen gedroogd over P₂O₅) kalium toegevoegd. Wanneer het kalium is weggereageerd wordt 7 ml THF (gedroogd over CaH₂ en Na) toegevoegd en gekoeld tot 0 °C (en zelfs tot -78 °C) en een oplossing van 2-thioftaalzuuranhydride 0.20 g; 1.22 mmol) en 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde (0.95 g; 6.2 mmol) in 10 ml tert.-butanol en 10 ml THF toegedruppeld. Na opwarmen tot kamertemperatuur wordt nog 2 h gerefluxeerd. De opwerking gebeurt door na overnacht roeren het reactiemengsel in te dampen, water toe te voegen en te extraheren met CH₂Cl₂.

2.3.2. *2-(Benzylmercaptomethyl)benzoëzuur*

□ modus

Natriumhydride (4.0 g van een 60% dispersie in nujol; 0.1 mol) wordt gewassen met hexaan onder N₂-atmosfeer. Na decanteren van de hexaan wordt aan het residu druppelsgewijs benzylmercaptaan (12.4 g; 0.1 mol) in 33 ml DMF toegevoegd (afkoelen met ijs). Vervolgens wordt hieraan een oplossing van ftalide (5.37 g; 0.04 mol) in 33 ml DMF toegedruppeld. Deze oplossing wordt gedurende 24 h gerefluxeerd onder N₂-atmosfeer. Na afkoelen wordt het reactiemengsel uitgegoten over ijs dat 33 ml HCl (20%) bevat en geëxtraheerd met ether. De ether laag wordt gewassen met K₂CO₃ (10%). Aanzuren van dit waswater met HCl (20%) bij 0 °C levert een licht bruin kristallijn produkt (90% rendement).

□ analyse

☛ I.R. (KBr, ν , cm⁻¹)

3450 (ν_{OH}) ; 1670 (ν_{CO}) ; 1580 ($\nu_{C=C}$ arom)

☛ MS (m/e, M⁺, r.a.)

258 (M⁺, 10 %); 167 (M⁺-C₇H₇, 25 %); 122 (M⁺-C₇H₇-CO₂H, 70 %); 91 (tropyliumion, 100 %); 77 (C₆H₅, 30%)

☛ ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

3.65 (s, 2H, H_{1'} of H_{2'})

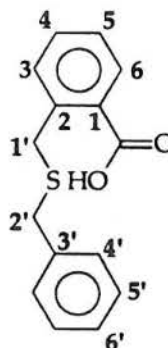
4.08(s, 2H, H_{2'} of H_{1'})

7.20 - 7.30 (m, 6H, H₃ + H_{4'}, H_{5'} & H_{6'})

7.33 (t, ³J=7.6 Hz, 1H, H₅ of H₄)

7.46 (t, ³J=7.6 Hz, 1H, H₄ of H₅)

8.05 (d, ³J=7.6 Hz, 1H, H₆)



☛ ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

34.2 (C_{1'} of C_{2'}) ; 36.4 (C_{2'} of C_{1'}) ; 127.0 ; 127.1 ; 128.3 ; 128.5 ; 129.0 ; 131.2 ; 132.0 ; 132.7 ; 138.1 (C₂) ; 141.3 (C₁) ; 171.2 (C=O)

2.3.3. 2-Thioftalide

☐ *modus*

Aan 2-(benzylmercaptomethyl)benzoëzuur (4.75 g; 18.4 mmol) wordt langzaam 6 ml trifluoroazijnzuuranhydride toegedruppeld. Na 0.5 h roeren wordt er 0.5 h gerefluxeerd en na afkoelen wordt het reactiemengsel uitgegoten over ijs. Het ruw produkt wordt geëxtraheerd met ether en gewassen met K₂CO₃ (5 %) tot het waswater basisch is. De ether laag wordt gedroogd over

MgSO₄ en ingedampt. Dit levert een rood-oranje kristallijn produkt op (59 %), dat nog verder gezuiverd kan worden door herkristallisatie uit EtOH.

□ analyse

☛ smeltpunt : 58-60 °C

☛ I.R. (KBr, ν , cm⁻¹)

1685 (ν_{CO}) ; 1600 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.) ; 1580 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.) ; 1445 (δ_{s} , CH₂-C=C)

☛ MS (m/e , M⁺, r.a.)

150 (M⁺, 100 %); 121 (M⁺-CHO, 90 %); 105 (M⁺-CHS, 10 %); 91 (tropyliumion, 20 %); 77 (C₆H₅, 20%)

☛ ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

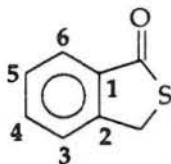
4.42 (s, 2H, alif. CH₂)

7.42 (t, ³J=7.5 Hz, 1H, H₄ of H₅)

7.49 (d, ³J=7.5 Hz, 1H, H₃)

7.58 (t, ³J=7.5 Hz, 1H, H₅ of H₄)

7.76 (d, ³J=7.5 Hz, 1H, H₆)



☛ ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

34.5 (alif. CH₂) ; 123.6 ; 126.3 ; 127.9 ; 133.0 (C₆) ; 135.6 (C₂) ; 146.9 (C₁) ; 197.8 (C=O)

2.3.4. *Condensatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde met twee equivalenten 2-thioftalide*

□ *modus*

In een droge driehalskolf brengt men 3.5 ml tertiair butanol (gedroogd over CaH_2). Hieraan wordt langzaam fijn gesneden kalium (0.16 g, 4 mmol) toegevoegd. Wanneer het kalium is weggereageerd wordt nog 1.2 ml THF toegevoegd. Vervolgens wordt gekoeld tot 0 °C en wordt langzaam een oplossing van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde (0.15 g; 1 mmol) en 2-thioftalide (0.9 g, 6 mmol) in 2 ml tert.-butanol en 2 ml THF toegedruppeld. Na een nacht roeren wordt het reactiemengsel ingedampt, water toegevoegd en geëxtraheerd met CH_2Cl_2 . De organische laag wordt gedroogd over MgSO_4 . Het gewenste produkt werd onder deze omstandigheden niet gevormd, zelfs niet na enkele uren refluxeren.

2.4. *Synthese van een quinoidaal dimeer.*

2.4.1. *trans-3,3'-bibenzo[c]thienylideen-1,1'-dion*

□ *modus*

2-Thioftaalzuuranhydride (gedroogd onder vacuum - 6 g; 36.5 mmol) en triethylfosfiet (gedroogd over Na en vacuumgedestilleerd - 45 ml) worden gedurende 20 minuten gerefluxeerd. Na afkoelen wordt het gevormde neerslag afgefiltreerd. Herkristallisatie uit xyleen (met actieve kool) levert 35-40 % bruin kristallijn produkt op dat gekarakteriseerd werd als trans-3,3'-bibenzo[c]thienylideen-1,1'-dion.

□ *analyse*

☛ sublimatiepunt : 350°C (literatuur : smeltpunt bij 350°C)

In tegenstelling tot de literatuurgegevens blijkt de faseovergang bij 350 °C geen smeltpunt maar een sublimatiepunt te zijn aangezien:

- * werd afgekoeld na de fysische overgang bij 350°C (DSC). Bij terug opwarmen tot 350°C werd geen DSC-sigitaal meer waargenomen.

- * uit de thermogravimetrische analyse (TGA) blijkt dit produkt gewicht te verliezen vanaf 300°C met een maximum bij 350°C. Bij een smeltovergang treedt echter geen massaverlies op.

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

$\nu_{\text{C=O}}$: 1690

☛ M.S. (m/e , M^+ , r.a.)

296 (M^+ , 100 %); 280 ($M^+ - \text{O}$, 5 %); 268 ($M^+ - \text{CO}$, 15 %); 252 ($M^+ - \text{CO}_2$, 5 %), 240 ($M^+ - (\text{CO})_2$, 40 %), 236 ($M^+ - \text{COS}$, 10 %); 208 ($M^+ - (\text{CO})_2\text{S}$, 10 %)

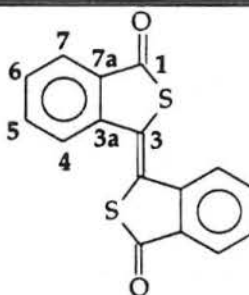
☛ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ - δ_{H} = 5.98 ppm, δ t.o.v. TMS)

7.61 (t, $^3J=7.5$ Hz, 2H, H_5)

7.82 (t, $^3J=7.5$ Hz, 2H, H_6)

8.00 (d, $^3J=7.5$ Hz, 2H, H_7)

8.34 (d, $^3J=7.5$ Hz, 2H, H_4)



☛ $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ - δ_{C} = 73.7 ppm, δ t.o.v. TMS)

124.4 (C_7 , $^1J=165$ & $^3J=8$ Hz)

126.9 (C_4 , $^1J=161$ & $^3J=8$ Hz)

128.3 (C_3)

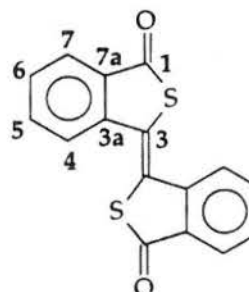
129.4 (C_5 , $^1J=161$ Hz)

133.8 (C_6 , $^1J=161$ Hz)

134.3 (C_{3a} , $^3J=7.3$ Hz)

142.3 (C_{7a} , $^3J=6.9$ Hz)

190.1 ($\text{C}_1=\text{O}$)



2.4.2. *Trans*-3,3'-bibenzo[*c*]thienylideen

□ Modus

Aan een oplossing van NaBH₄ (0.54 g; 14.3 mmol) in 7.5 ml diglyme (gedroogd over CaH₂) wordt langzaam *trans*-3,3'-bibenzo[*c*]thienylideen-1,1'-dion (1.18 g; 4 mmol) toegevoegd onder N₂-atmosfeer. Vervolgens wordt zeer langzaam (over 30 minuten) een oplossing van BF₃·(Et₂O) (2.72 g of 2.36 ml; 19.2 mmol) in 3 ml diglyme toegedruppeld. Na 2 h roeren op kamertemperatuur wordt het reactiemengsel uitgegoten over ijs. Het gevormde neerslag wordt afgefiltreerd en gedroogd onder vacuum. Het bekomen produkt kan nog verder gezuiverd worden met behulp van kolomchromatografie (silicagel/chloroform). De opbrengst aan quinoïdaal dimeer 36 (rood kristallijn produkt) bedraagt 45 %.

□ analyse

☛ Smeltpunt : 138-140 °C

☛ I.R. (KBr, ν, cm⁻¹)

3040 (ν_{C-H} arom.) ; 2920 (ν_{as}-CH₂) ; 1590 (ν_{C=C} arom.) ; 1470 (ν_{C=C} arom.) ;
1440 (δ_s-CH₂-C=C)

☛ M.S. (m/e, M⁺, r.a.)

268 (M⁺, 100 %) ; 235 (M⁺-HS, 70 %) ; 221 (M⁺-CH₃S, 35 %) ; 202 (M⁺-2
[HS], 55 %) ; 189 (M⁺-HS-CH₂S, 20 %) ; 134 (C₈H₆S, 45 %)

☛ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

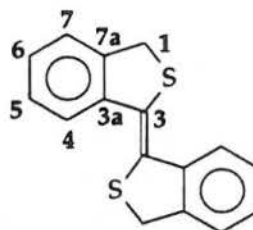
4.51 (s, 4H, CH_2S)

7.25 (t, $^3J=7.6$ Hz, 2H, H_5 of H_6)

7.35 (d, $^3J=7.6$ Hz, 2H, H_7)

7.39 (t, $^3J=7.6$ Hz, 2H, H_6 of H_5)

8.24 (d, $^3J=7.6$ Hz, 2H, H_4)



☛ $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

38.0 (alif. CH_2)

125.0 (C_7)

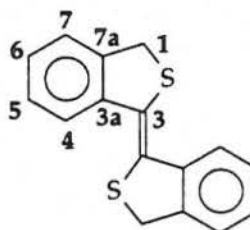
125.2 (C_4)

126.9 (C_5 & C_6)

127.4 (C_3)

140.4 (C_{3a})

141.6 (C_{7a})



3. Bespreking van de resultaten

3.1. Derde orde aromatische modelverbindingen

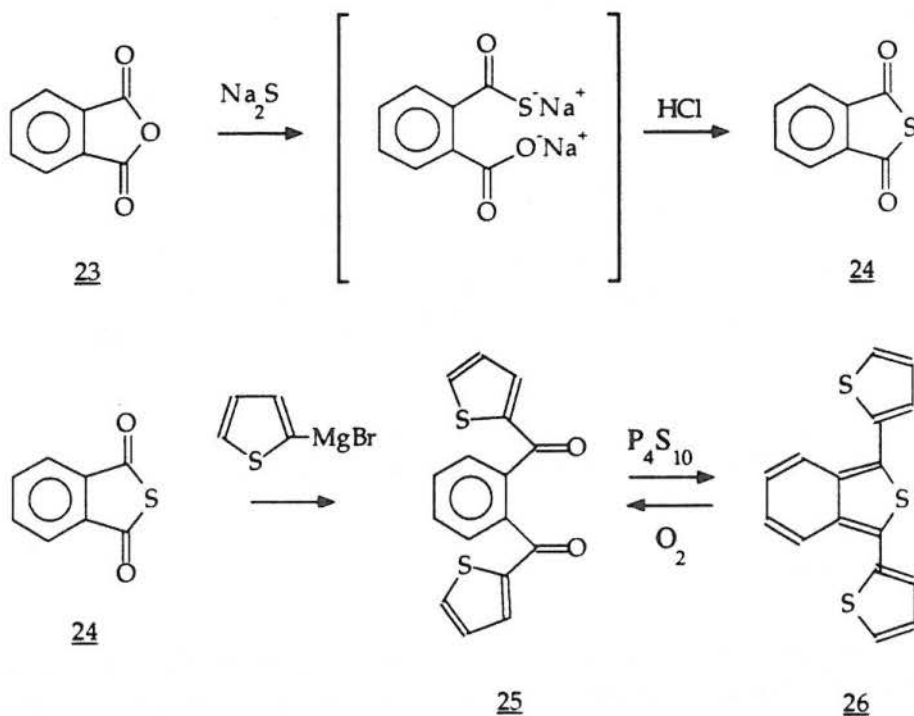
3.1.1. 1,3-dithienylisothianafteen

□ Synthese

Als derde orde aromatisch model werd in eerste instantie geopteerd voor het 1,3-dithienylisothianafteen 26. De gevolgde syntheseroute staat weergegeven in schema 2. Allereerst werd het ftaalzuuranhydride 23 omgezet tot 2-thioftaalzuuranhydride [1]. Hiervoor wordt 23 gemengd met $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ waarbij een dinatriumzout (carboxylaat + thiocarboxylaat) ontstaat. Wanneer een waterige oplossing hiervan wordt toegedruppeld aan een verdunde zoutzuur oplossing, precipiteert het 2-thioftaalzuuranhydride 24. Vervolgens wordt hierop een Grignard reactie [2] uitgevoerd met 2-thienylmagnesiumbromide. Hierbij diende de reactieomstandigheden geoptimaliseerd te worden zodanig dat introductie van slechts één thiofeengroep (+ thiocarbonzuur) of meer dan twee (met vorming van tertiaire alcoholen) thiofeengroepen geminimaliseerd werd. Na optimalisatie werd verkozen om het Grignard reagens toe te druppelen aan het thioftaalzuuranhydride in diethylether bij kamertemperatuur (reactietijd = 2 h). Het gevormde dithienoylbenzeen 25 kan tenslotte met behulp van fosforpentasulfide gecycliseerd worden tot het gewenste 1,3-dithienylisothianafteen 26. Dit produkt is echter zeer reactief gebleken ten opzichte van luchtzuurstof. Opmerkelijk is dat de degradatie van 26 selectief naar twee produkten gebeurt waarvan één gekarakteriseerd (TLC, ^1H -NMR) werd als 2-thienoylbenzeen 25. Blijkbaar addeert zuurstof op het π -systeem van de vijftring van isothianafteen. Deze ring wordt geopend met vorming van twee keton functies en uitstoten van elementaire zwavel waardoor men terug het produkt 25 bekomt van waaruit 26 gesynthetiseerd werd.

□ ^1H -NMR analyse

Allereerst wordt het ^1H -NMR spectrum toegewezen om daarna via heteronucleaire correlatiespectroscopie de toewijzingen in het koolstofspectrum te doen. Het ^1H -NMR spectrum van 1,3-dithienylisothianafteen 26 staat afgebeeld in figuur 1. Hierin zien we twee dubbel doubletten bij 7.13 (overlapt gedeeltelijk met één van de signalen van de thiofeenring) en 7.94 ppm.

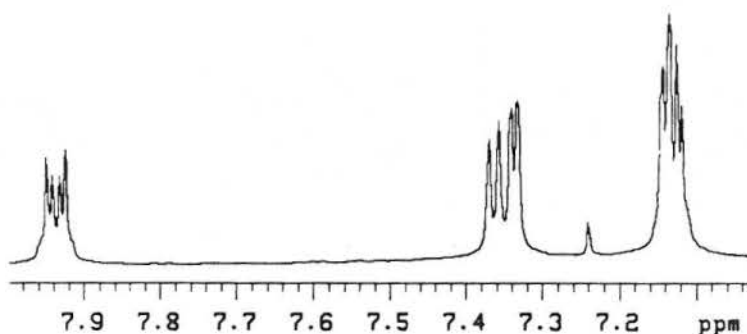


Schema 2

Op basis van vergelijking met het tweede orde aromatisch model 1,3-difenyliothiafteen 19[†] worden deze signalen toegewezen aan respectievelijk de protonen H₅ en H₄. De twee dubletten bij 7.34 en 7.36 ppm zijn afkomstig van de protonen H₃' en H₅' van de thiofeenring. Een onderscheid hiertussen werd gemaakt op basis van de vicinale koppelingsconstante met H₄' (tevens bevestigd met HETCOR met J=8 Hz). Dit laatste proton resoneert bij 7.14 ppm. De chemische shift van de waterstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet van 26 zijn bijgevolg:

$$\begin{aligned} \delta \text{H}_4 &: 7.94 \text{ ppm} \\ \delta \text{H}_5 &: 7.13 \text{ ppm} \end{aligned}$$

[†] Zowel de signalen van H₄ en H₅ als C₄ en C₅ zijn in het tweede en het derde orde aromatische model quasi identiek.

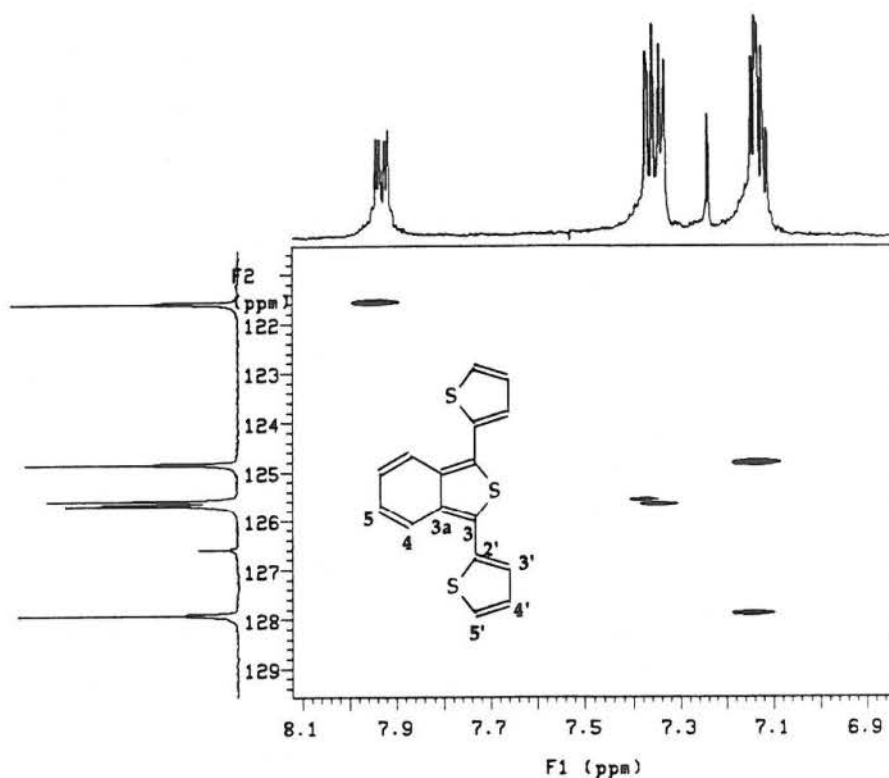


Figuur 1: ^1H -NMR spectrum van 1,3-dithienylisothianafteen 26.

□ ^{13}C -NMR analyse

De geprotoneerde koolstofatomen van 1,3-dithienylisothianafteen 26 kunnen éénduidig worden toegewezen op basis van een heteronucleair correlatiespectrum (HETCOR) met $J=140$ Hz (figuur 2). De protonen H_4 en H_5 corresponderen met de signalen bij 121.5 en 124.8 ppm hetgeen zeer goed overeenstemt met de chemische shift van C_4 en C_5 in het tweede orde model 19. De overige signalen in figuur 2 zijn afkomstig van de zijgroepen.

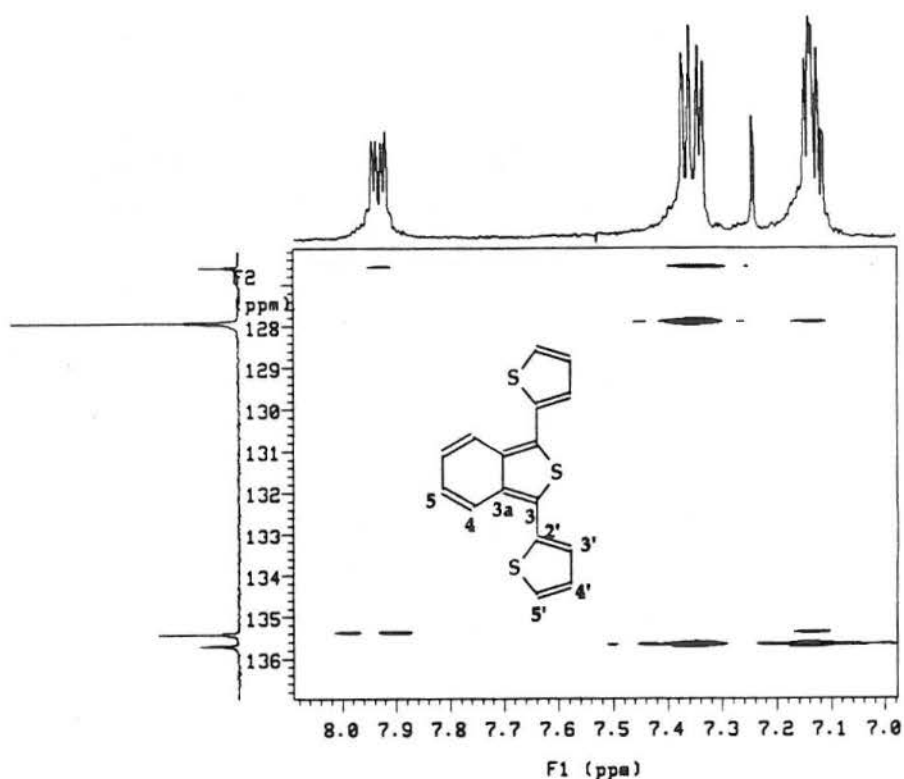
Voor de toewijzing van de kwaternaire koolstofatomen wordt opnieuw beroep gedaan op een HETCOR-spectrum met $J=8$ Hz (figuur 3). Het signaal bij 126.5 ppm correleert met H_4 en $\text{H}_{3'}$. Het enige kwaternaire koolstofatoom dat hieraan kan voldoen is C_3 . Deze correlatiesignalen bevestigen tevens de toewijzing van H_4 en $\text{H}_{3'}$ in het ^1H -NMR spectrum. Immers indien we zouden veronderstellen dat het dubbel doublet bij 7.94 ppm afkomstig zou zijn van H_5 (in plaats van H_4), dan moet het signaal bij 126.5 ppm (in figuur 3) afkomstig zijn van C_{3a} (aangezien C_3 en C_2' meer dan drie bindingen verwijderd zijn van H_5). Voor C_{3a} is het echter niet mogelijk om een lange afstandskoppeling (2J of 3J) te vertonen met één van de protonen van de thiofeenring. Bijgevolg stemt het beschouwde dubbel doublet overeen met H_4 . Aangezien het signaal bij 126.5 ppm een correlatie vertoont met zowel H_4 als één doublet van de thiofeenring, moet dit laatste proton $\text{H}_{3'}$ zijn (afstand tot H_5 is te groot) hetgeen de voorgaande toewijzing bevestigt.



Figuur 2: Heteronucleair correlatiespectrum van 1,3-dithienylisothianafteen 26 met $J=140$ Hz.

Ook het kwaternaire signaal bij 135.7 ppm correleert met een doublet van de thiofeenring. Dit moet bijgevolg afkomstig zijn van $C_{2'}$. Het resterend signaal bij 135.4 ppm (C_{3a}) correleert met H_4 en H_5 . De chemische shift van de koolstofatomen van het benzo[*c*]thiofeenskelet van 1,3-dithienylisothianafteen 26 zijn bijgevolg:

δC_3 : 126.5	δC_4 : 121.5
δC_{3a} : 135.4	δC_5 : 124.8



Figuur 3: Heteronucleair correlatiespectrum van 1,3-dithienylisothianafteen 26 met $J=8$ Hz.

Omwille van de beperkte stabiliteit werden van dit model geen vaste toestand ^{13}C -NMR spectra opgenomen.

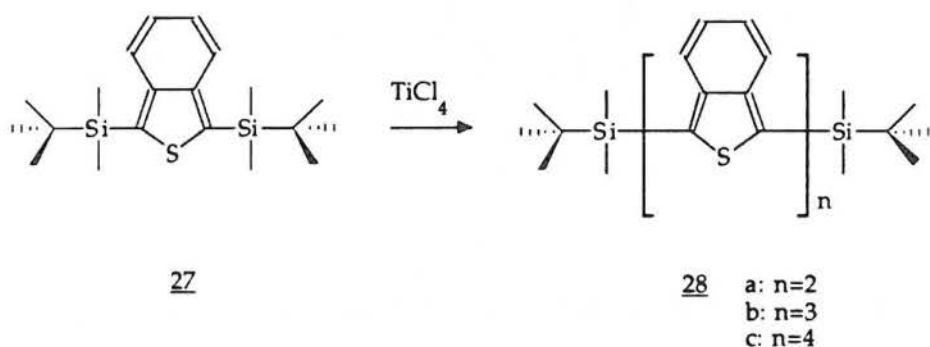
3.1.2. Aromatisch tetrameer

Onderstaande gegevens maken deel uit van het onderzoekswerk van Raf Kiebooms [3]. Hierin worden spectroscopische gegevens van tert.-butyldimethylgesilyleerde oligomeren van isothianafteen met een aromatische π -elektronenstructuur bestudeerd in functie van de ketenlengte. De ^{13}C -NMR gegevens van het tetrameer worden hieronder weergegeven aangezien 28c kan beschouwd worden als een ultieme modelverbinding voor PITN in een

aromatische structuur en daardoor een fundamentele bijdrage levert tot de structuuranalyse van dit polymeer.

□ Synthese

Het aromatisch gesilyleerd tetrameer 28c werd gesynthetiseerd door een oligomerisatie van het 1,3-bis(tert.-butyldimethylsilyl)isothianafteen 27 met titaantetrachloride zoals beschreven door Cava [4] (schema 3). De verschillende oligomeren werden geïsoleerd door middel van kolomchromatografie.



Schema 3

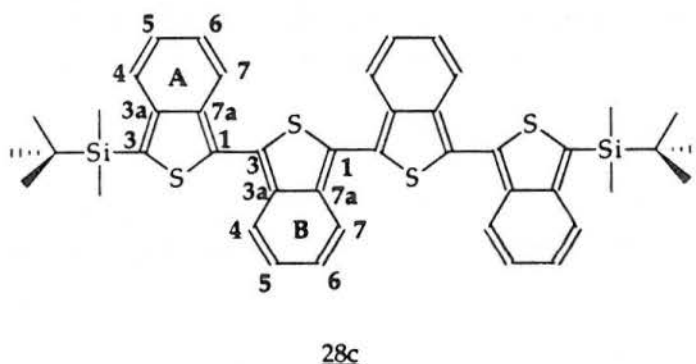
□ ^{13}C -NMR analyse

De NMR analyse van deze verbinding gebeurde op analoge wijze als voor de voorgaande modellen. Een volledige toewijzing kon echter pas gebeuren door een onderlinge vergelijking tussen de verschillende oligomeren 28. De ^{13}C -chemische shift van de centrale isothianafteenring blijkt te convergeren vanaf het trimeer. Dit betekent dat het tetrameer een ultiem model voor een aromatische π -elektronenstructuur betreft. De ^{13}C -gegevens van de koolstofatomen van de centrale isothianafteenring (B) staan weergegeven[†] in figuur 4.

[†] In analogie met de voorgaande modelverbindingen worden de symbolen C3, C3a, C4 en C5 gehanteerd hoewel het handelt over de koolstofatomen C1, C7a, C7 en C6 van de B-ring.

δC_3 : 126.1 (=B₁) δC_4 : 121.9 (=B₇)

δC_{3a} : 136.7 (=B_{7a}) δC_5 : 125.0 (=B₆)

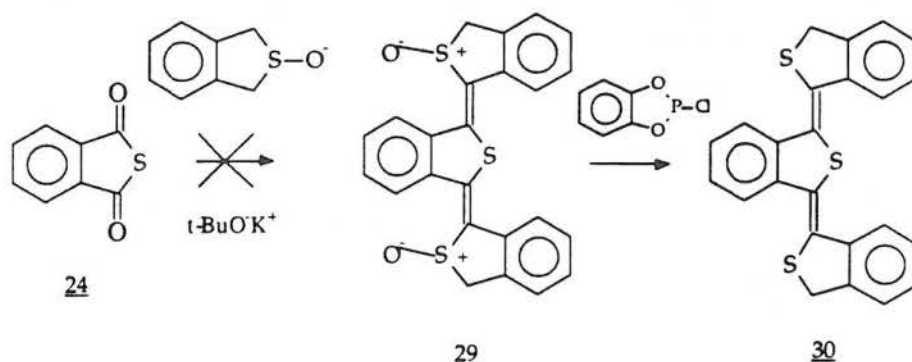


Figuur 4: ^{13}C -NMR gegevens van het centrale gedeelte van het aromatisch tetrameer 28c.

3.2. Derde orde quinoidale modelverbindingen

3.2.1. Quinoidaal trimeer

Zoals reeds in de inleiding van dit hoofdstuk werd vermeld is het quinoidaal trimeer 30 met CH_2 -eindgroepen een waardevolle modelverbinding voor een quinoidale π -elektronenstructuur. De vooropgestelde syntheseroute hiervoor staat weergegeven in schema 4. Hierin wordt eerst een condensatie uitgevoerd van 2-thioftaalzuuranhydride 24 met twee equivalenten 1,3-dihydrobenzo[*c*]thiofeen-2-oxyde 9. Wanneer de twee sulfoxyde groepen in het gevormde condensatieproduct 29 gereduceerd worden tot de overeenkomstige sulfides, wordt het gewenste quinoidale trimeer 30 bekomen. De reductie van 29 tot 30 kan mogelijk op een analoge manier gebeuren als de reductie van 20 naar 22 (hoofdstuk 6 schema 3) nl. met benzodioxafosfol.



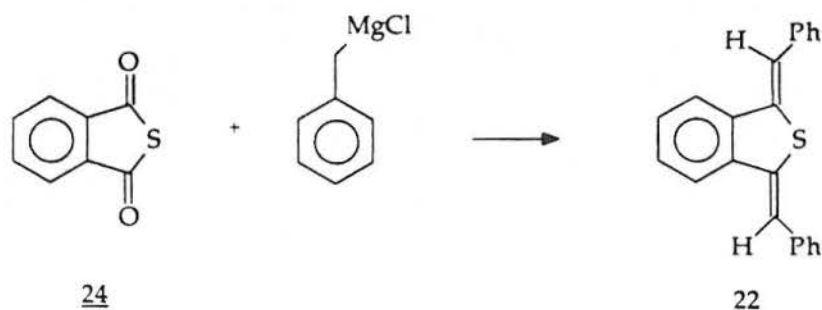
Schema 4

Voor de condensatiereactie werden analoge condities gekozen als voor de reactie van het 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen-2-oxyde **9** met twee equivalenten benzaldehyde (synthese van het sulfoxyde **20** in hoofdstuk 6). Een oplossing van 2-thioftaalzuuranhydride **24** met (experimenteel) vijf equivalenten (om polycondensatie te vermijden) sulfoxyde **9** werd toegedruppeld aan kalium tertiair-butoxyde in tert.-butanol. De vorming van **29** werd hierbij echter niet waargenomen. Het thioanhydride **24** reageerde hierbij nochtans zeer snel weg. Bij de opwerking bleek echter in de organische fase enkel het sulfoxyde **9** aanwezig te zijn. Het thioanhydride **24** moet bijgevolg een water-oplosbare verbinding[†] gevormd hebben. Het blijkt echter dat **24** ook wegreaageert in kalium tert.-butoxyde wanneer geen sulfoxyde **9** aanwezig is. Het gevormde water-oplosbare produkt kan bijgevolg een ontbindingsprodukt van **24** zijn in dit basisch medium. (wanneer echter gebruik gemaakt werd van NaH (minder nucleofiel) in ether of THF in plaats van kalium tert.-butoxyde blijkt dat het thioanhydride **24** slechts zeer langzaam wegreaageert, maar de vorming van de gewenste verbinding **29** werd niet waargenomen).

De eerste hypothese die vooropgesteld werd voor de vorming van een water-oplosbare verbinding omvatte de mogelijkheid dat **24** wegreaageert met één equivalent sulfoxyde **9** met vorming van een thiocarboxylaat groep. In dit geval zou de thioanhydride groep zich gedragen als een functionele groep van de derde klasse ($\text{C=O} + \text{leaving groep}$). Dat dit niet altijd het geval is

[†] Aanzuren van de waterige fase leidt tot de vorming van een neerslag die niet nader gekarakteriseerd werd.

blijkt uit de Grignard reactie van benzylmagnesiumchloride met 24. Hierbij wordt het 1,3-dibenzalthioftalan gevormd [2] (schema 5).

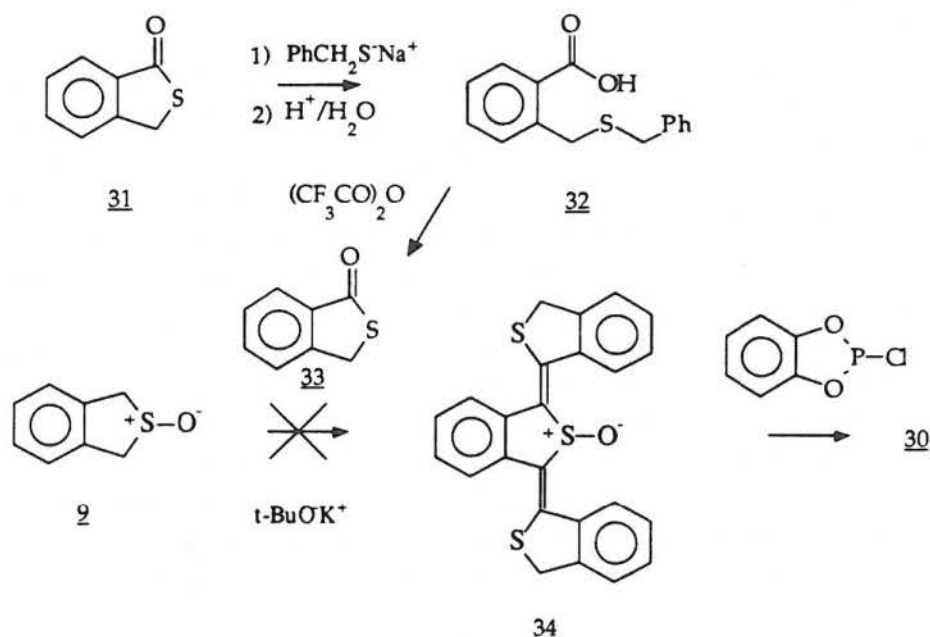


Schema 5

Dit betekent dat 2-thiothaalzuuranhydride 24 zich in bepaalde omstandigheden gedraagt als een keton hetgeen ons aanmoedigde om de route in schema 4 op te stellen voor de synthese van 30.

Het uittreden van zwavel bij de aanval van het carbanion van het sulfoxyde 9 wordt aangemoedigd door de stabilisatie ervan in de thiocarboxylaat groep. Deze stabilisatie is niet meer mogelijk indien de aanval zou gebeuren op 2-thioftalide (schema 6). Op deze manier kan door condensatie van het sulfoxyde 9 met twee equivalenten 2-thioftalide (geen polycondensatie mogelijk) een analoge precursor 34 gevormd worden. Reductie van 34 met 1,3,2-benzodioxafosfol leidt tot hetzelfde quinoidaal trimeer 30.

In de eerste plaats dient het elektrofiel 2-thioftalide 33 gesynthetiseerd te worden via het intermediaire benzoëzuur 32. Wanneer voor de synthese van dit laatste (uitgaande van ftalide 31 en het Na-zout van benzylmercaptan) gebruik gemaakt werd van NaOEt in EtOH (3 h reflux) [5] werd de vorming van 32 niet waargenomen. Pogingen om eerst het carboxylaat te isoleren en vervolgens aan te zuren leidden ook niet tot de gewenste resultaten. Pas wanneer gebruik gemaakt werd van NaH in DMF (24 h reflux) [6] kon het 2-(benzylmercaptomethyl)benzoëzuur 32 probleemloos gesynthetiseerd worden. Cyclisatie van 32 met trifluoroazijnzuuranhydride [6] leidde tot het gewenste 2-thioftalide 33.



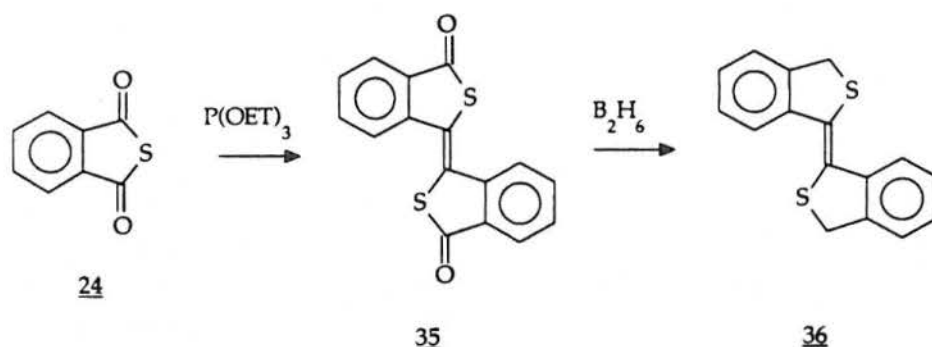
Schema 6

Condensatie van het sulfoxyde **9** met (experimenteel 6 equivalenten) 2-thiothalide **33** (kalium tert.-butoxyde in tert.-butanol) leidde echter tot het wegreageren van het sulfoxyde **9** met vorming van een water-oplosbare verbinding. Ook hier is echter gebleken dat het elektrofiel 2-thiothalide niet stabiel is in het basisch midden (kalium tert.-butoxyde). Het falen van de condensatiereacties voor de synthese van het trimeer **30** kan bijgevolg eerder worden toegeschreven aan de beperkte stabiliteit van het elektrofiel in het gebruikte basisch milieu dan aan het openbreken van de vijfring bij de aanval van een carbanion.

Het beperkte succes om een quinoidaal trimeer te synthetiseren via hoger beschreven condensatiereacties creëerde een gevoel van: "Een quinoidaal dimeer zou ook al zeer mooi zijn". Vandaar dat de aandacht werd gevestigd op het creëren van een dubbele binding tussen twee quinoidale benzo[c]thiofeeneenheden.

3.2.2. Quinoidaal dimeer

Eén manier om dubbele bindingen te creëren tussen twee benzo[c]thiofeen-structuren bestaat uit de condensatie van twee carbonyl groepen. Op deze manier leidt dimerisatie van 2-thioftaalzuuranhydride met triethylfosfiet [7] tot het trans-3,3'-bibenzo[c]thienylideen-1,1'-dion 35 (schema 7). Aangezien de analoge reactie met ftaalzuuranhydride trager verloopt en N-methyl- en N-fenylftalimides geen reactie vertonen bestaat de eerste stap van deze reactie uit een nucleofiele aanval van het fosfiet op het carbonyl koolstofatoom van het thioanhydride 24 [8]. Het gevormde adduct fragmenteert onmiddellijk in triethylfosfaat en ftalylideencarbeen. Dit laatste wordt gevangen door triethylfosfiet met vorming van een fosforaan dat reageert met een tweede equivalent 2-thioftaalzuuranhydride. De dubbele binding wordt tenslotte gecreëerd door eliminatie van triethylfosfaat. Het bithioftalylideen 35 is het eerste beschikbare molecule waarin de invloed van een naburig zwavelatoom (op de chemische shift) kan bestudeerd worden.



Schema 7

Uit de ^{13}C -NMR analyse is gebleken dat 35 reeds zeer geschikt is om te illustreren wat de implicaties zijn van een dergelijke interactie met een naburig zwavelatoom. Om in aanmerking te kunnen komen voor de karakterisering van PITN dienen echter de carbonylgroepen verwijderd te worden aangezien deze ook een invloed uitoefenen op de chemische shift van de koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet. Aangezien diboraan reeds aangewend werd voor de reductie van 1,8-naftalide tot 2,1,3-perinaftopyraan [9] werd voor dit reagens geopteerd om 35 te reduceren tot het quinoidaal dimeer met CH_2 -eindgroepen 36. Het diboraan wordt hiertoe in

situ gegenereerd uitgaande van NaBH_4 en $\text{BF}_3 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (boortrifluoride etheraat) volgens de reactie :



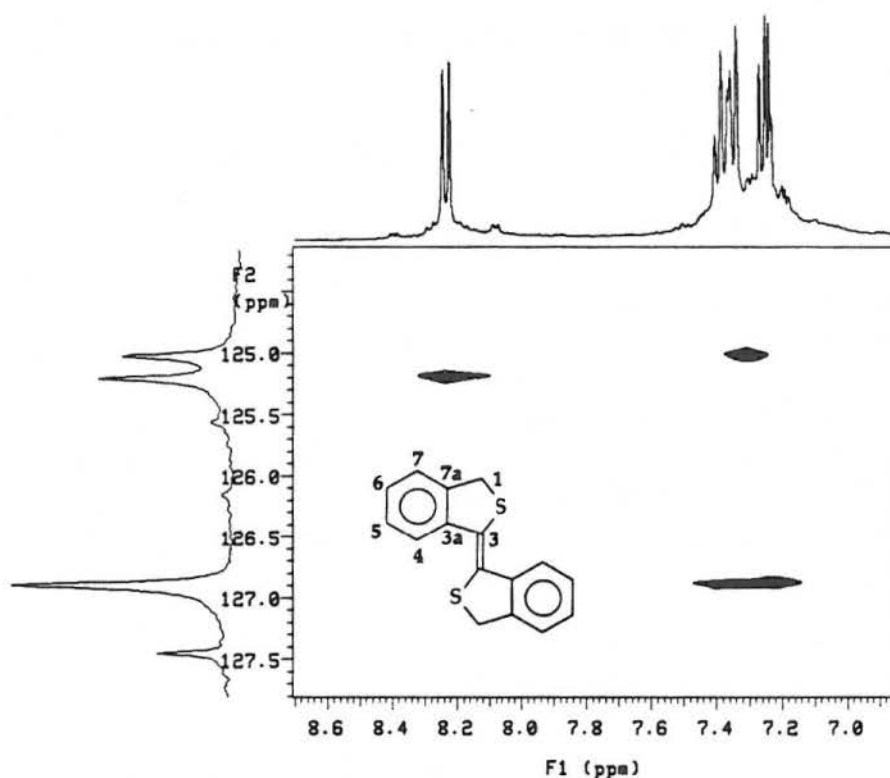
□ ^1H -NMR analyse van het dimeer 36

Het aromatisch gebied van het ^1H -NMR spectrum (F1-as in figuur 5) vertoont twee doubletten en twee tripletten. De twee tripletten bij 7.25 en 7.39 ppm zijn afkomstig van de protonen H_5 en H_6 (een éénduidig onderscheid hiertussen kon echter niet gemaakt worden). Het doublet bij 8.24 ppm wordt toegewezen aan H_4 op basis van de hoge chemische shift (door de interactie met het naburige zwavelatoom) en een lange afstandskoppeling met C_3 (in het HETCOR spectrum met $J=8$ Hz). Het resterende doublet bij 7.35 ppm is bijgevolg afkomstig van H_7 .

□ ^{13}C -NMR analyse van het dimeer 36

De geprotoneerde koolstofatomen werden toegewezen op basis van een heteronucleair correlatiespectrum met $J=140$ Hz (figuur 5). Hierin zien we dat C_5 en C_6 samenvallen bij 126.9 ppm. C_4 en C_7 resoneren bij respectievelijk 125.2 en 125.0 ppm.

Voor de toewijzing van de kwaternaire koolstofatomen werd gebruik gemaakt van een HETCOR spectrum met $J=8$ Hz (figuur 6). Aangezien de signalen bij 140.4 en 141.6 ppm correleren met een triplet in het ^1H -gedeelte kunnen deze signalen niet afkomstig zijn van C_3 aangezien dit koolstofatoom te ver verwijderd ligt van H_5 en H_6 . Dit koolstofatoom C_3 behoort bijgevolg bij het signaal bij 127.4 ppm en vertoont een correlatie met het doublet bij 8.24 ppm (hetgeen dus afkomstig is van H_4 en hiermee de toewijzing in het ^1H -NMR spectrum bevestigt). Een onderscheid tussen C_{3a} en C_{7a} op basis van figuur 6 kan slechts gemaakt worden indien H_5 en H_6 éénduidig kunnen worden toegewezen. Toch kon nog een onderscheid gemaakt worden tussen C_{3a} en C_{7a} op basis van de kortere spin-rooster relaxatietijd (T_1) van C_{7a} (drie protonen in zijn onmiddellijke omgeving). Hierdoor kunnen C_{3a} en C_{7a} toegewezen worden aan de signalen bij respectievelijk 140.4 en 141.6 ppm.



Figuur 5: Heteronucleair correlatiespectrum van het quinoidaal dimeer 36 met $J=140$ Hz.

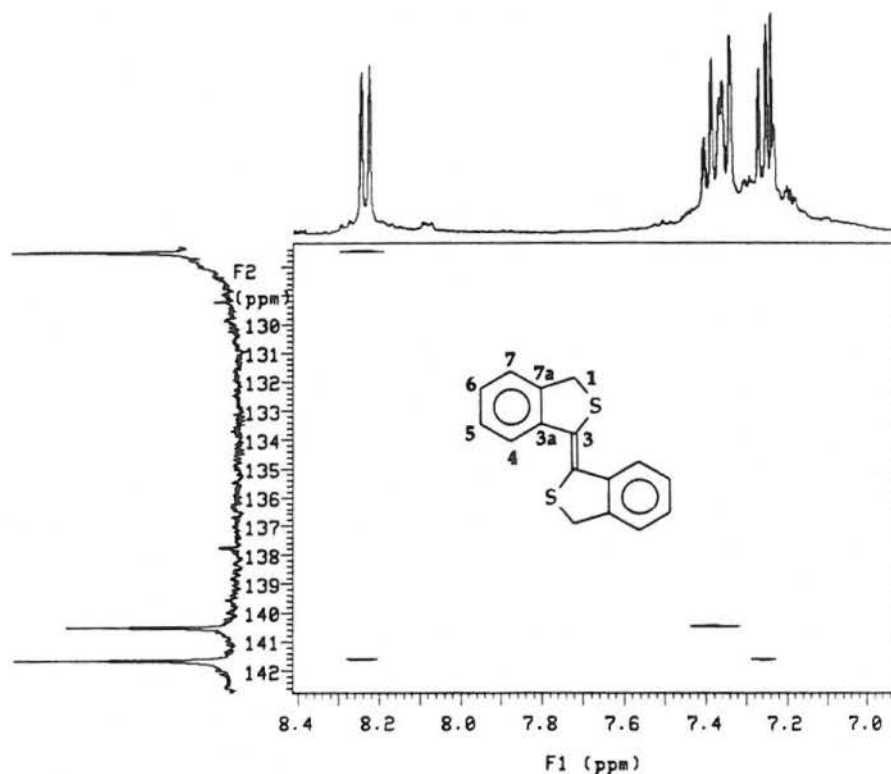
Hieronder worden de ^{13}C chemische shifts van de centrale koolstofatomen van het benzo[c]thiofeenskelet van het dimeer 36 samengevat.

δC_3 : 127.4

δC_4 : 125.2

δC_{3a} : 140.4

δC_5 : 126.9



Figuur 6: Heteronucleair correlatiespectrum van het quinoïdaal dimeer **36** met $J=8$ Hz.

Uit de vaste toestand ^{13}C -NMR spectra van het dimeer **36** is gebleken dat alle signalen van de geprotoneerde koolstofatomen overlappen. Het is bijgevolg niet mogelijk om een chemische shift van C_4 en C_5 in de vaste toestand weer te geven. Met behulp van proton dephasing kan dit wel gebeuren voor C_3 en C_{3a} . Deze atomen resoneren bij respectievelijk 128.5 en 140.5 ppm. Dit is opnieuw een aanwijzing dat het verschil in chemische shift tussen de opgeloste en de vaste toestand beperkt blijft tot 1 ppm.

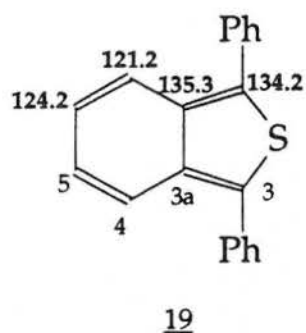
3.3. Vergelijking tussen de modelverbindingen

De ^{13}C chemische shift van de centrale koolstofatomen (C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5) van de derde orde modelverbindingen staan weergegeven in figuur 7. Om de invloed van de structurele veranderingen (ten opzichte van de tweede orde

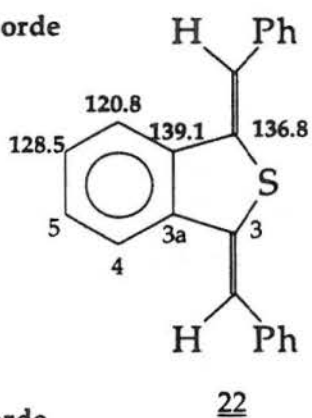
modellen) op de chemische shift te kunnen beoordelen worden ook deze gegevens ondergebracht in figuur 7. Wanneer we de tweede en de derde orde aromatische modelverbindingen met elkaar vergelijken, zien we dat de verschillen voor C_{3a}, C₄ en C₅ beperkt blijven. Aangezien het introduceren van aromatische zijgroepen met zwavelatomen de chemische shift van C₄ niet significant verandert, betekent dit dat de sterische interactie tussen S en H₄ verwaarloosbaar is omwille van de mogelijke rotatie rondom de interring binding. De chemische shift van C₃ daarentegen wordt zeer sterk beïnvloed door het naburige zwavelatoom (~ 8 ppm). Dit betekent dat het voor het tweede orde aromatisch model niet gerechtvaardigd is om gebruik te maken van δC_3 voor de vergelijking met PITN (wel voor C_{3a}, C₄ en C₅).

Ook voor de quinoidale modelverbindingen valt onmiddellijk op in welke mate δC_3 beïnvloed wordt door een naburig zwavelatoom (~ 9 ppm). In 35 komt reeds tot uiting dat dit niet enkel geldt voor C₃, maar ook voor C₄ (interactie S-H₄). De invloed van de carbonyl groepen op de chemische shift zorgt ervoor dat 35 echter niet als een volwaardige modelverbinding kan beschouwd worden. Deze invloed werd geëlimineerd in 36. Hierin wordt duidelijk dat het verschil tussen het tweede en het derde orde model gesitueerd is bij de atomen C₃ en C₄. De chemische shift van C₄ verhoogt ~ 4 ppm door het vervangen van een H-atoom (in 22) door een S-atoom (in 36). Dit effect is dus in de vlakke quinoidale structuren veel meer uitgesproken dan in het geval van de aromatische structuren.

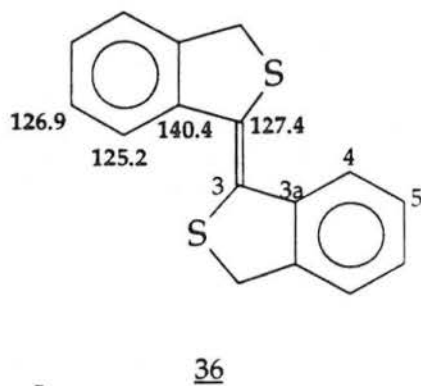
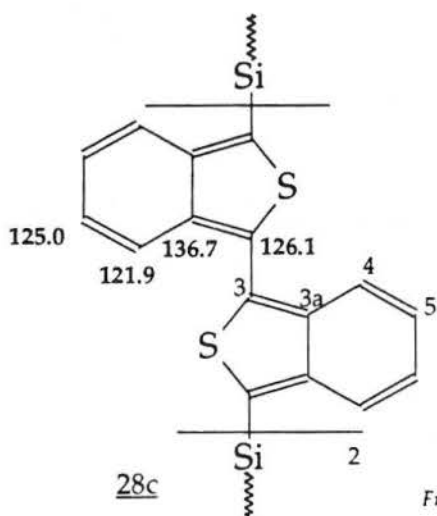
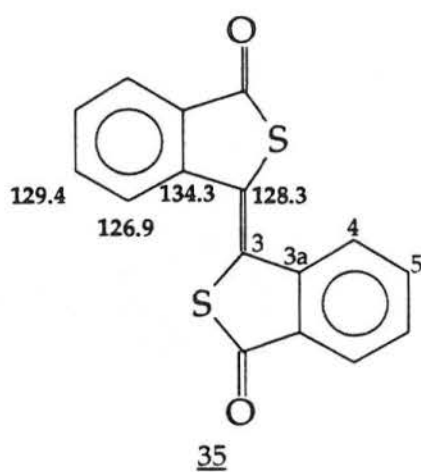
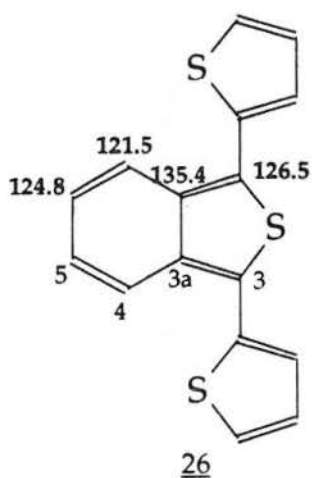
Ook wordt opnieuw een vergelijking gemaakt tussen de optimale geometrie (berekend door J.L. Brédas) van de derde orde modelverbindingen en PITN (figuur 8). Hierbij valt enkel op dat de interring bindingsafstanden beter worden benaderd dan dit voor de tweede orde modelverbindingen het geval was. De rest van de geometrie blijft quasi ongewijzigd en komt zeer goed overeen met PITN.



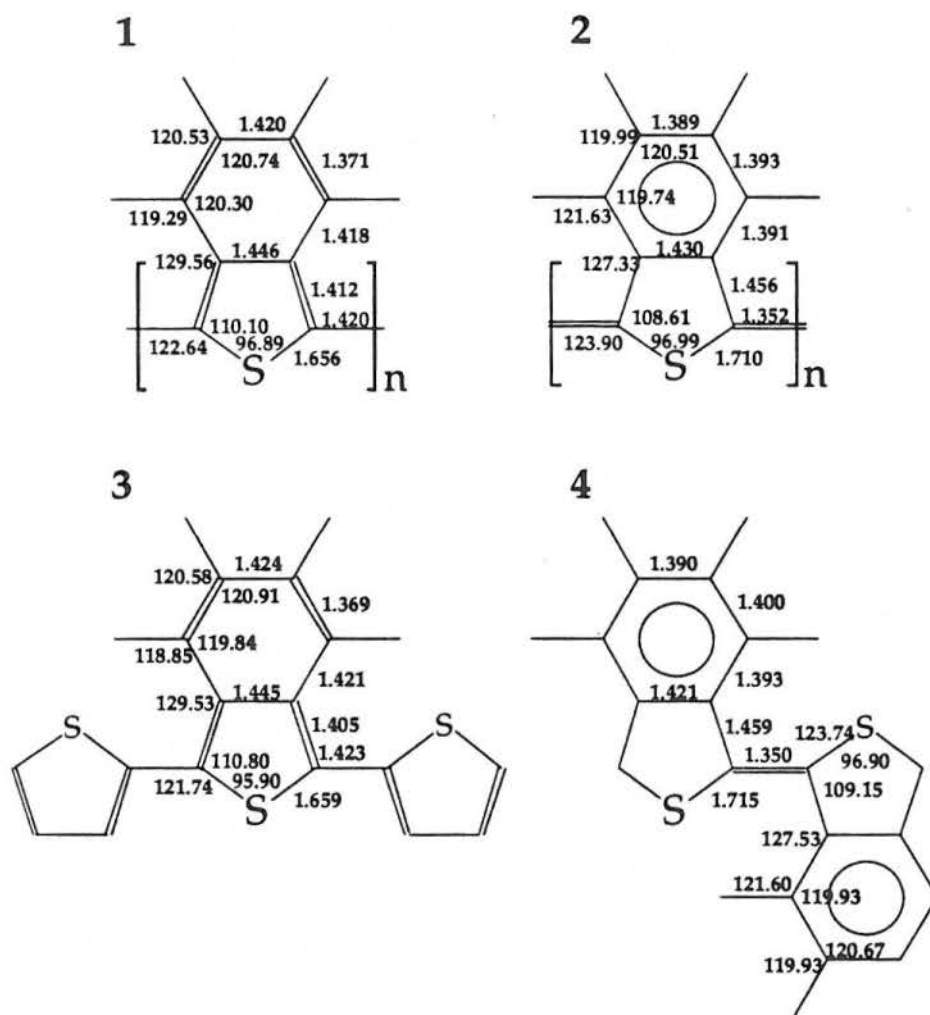
Tweede orde



Derde orde



Figuur 7

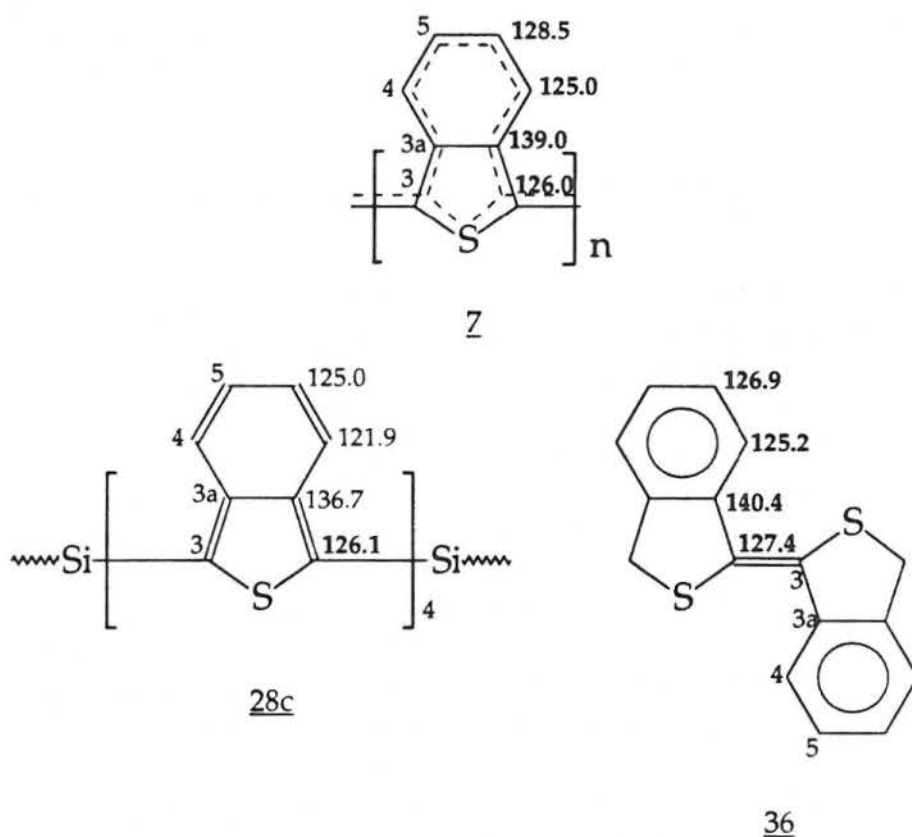


Figuur 8: Optimale geometrieën van PITN en de derde orde modelverbindingen.

- 1) Geometrie gebaseerd op de AM1-geoptimaliseerde geometrie van het aromatisch hexameer.
- 2) Geometrie gebaseerd op de AM1-geoptimaliseerde geometrie van het quinoïdaal hexameer met CH_2 -eindgroepen (middelste eenheid).
- 3) AM1-geoptimaliseerde geometrie van 26.
- 4) AM1-geoptimaliseerde geometrie van 36.

3.4. Vergelijking tussen PITN en de modelverbindingen

De ^{13}C -NMR gegevens van PITN en de modelverbindingen staan weergegeven in figuur 9. Hieruit blijkt dat C_3 ongeveer dezelfde chemische shift vertoont in PITN als in beide modellen. De gegevens van dit atoom zijn bijgevolg niet bruikbaar om een uitspraak te doen over de π -elektronenstructuur van PITN.



Figuur 9: Vergelijking tussen de ^{13}C -NMR gegevens van PITN en de derde orde modelverbindingen 28c en 36.

Voor de overige koolstofatomen C_{3a} , C_4 en C_5 is er een significant verschil waar te nemen tussen PITN en het aromatisch tetrameer 28c, daar waar het quinoidaal dimeer 36 zeer goed overeenstemt met PITN. Deze bevindingen zullen gelijkaardig zijn wanneer beroep gedaan wordt op de ^{13}C -NMR gegevens in de vaste toestand. In het voorgaande is immers reeds tot uiting

gekomen dat de verschuivingen (van de ^{13}C -chemische shift) tussen de opgeloste en de vaste toestand beperkt blijft tot 1 ppm. Dit is kleiner dan de verschillen waargenomen tussen de shift van een koolstofatoom in een aromatische of in een quinoidale structuur.

Rekening houdend met de nauwkeurigheid op de shift van de geprotoneerde koolstofatomen van PITN, wijzen deze gegevens erop dat de inspanningen om alsnog een quinoidaal trimeer te synthetiseren beloond zullen worden met zeer weinig extra informatie. De waarde van δC_3 zou dan mogelijk die van PITN nog beter benaderen[†], maar dit atoom wordt niet betrokken in de vergelijking met PITN (aangezien $\delta\text{C}_3[\text{arom.}] \approx \delta\text{C}_3[\text{quin.}]$).

3.5. Vergelijking tussen PITN en de modelverbindingen op basis van FT-Raman spectroscopie.

In de klassieke Raman-spectroscopie gebeurt de excitatie met zichtbaar licht (± 600 nm) en wordt voor de detectie gebruik gemaakt van een mono-chromator (dispersief) en een fotomultiplier (UV-VIS detectie). Voor vele verbindingen met geconjugeerde π -elektronen (zoals geleidende polymeren) wordt in dit geval het Raman-effect gemaskeerd door fluorescentie. Dit probleem stelt zich veel minder wanneer men gebruik maakt van FT-Raman spectroscopie. De excitatie gebeurt hier immers met een nabij IR-laser (1064 nm). Deze techniek is tevens gevoeliger (hogere signaal/ruis verhouding) aangezien men voor de IR-detectie beroep kan doen op een interferometer (en geen monochromator).

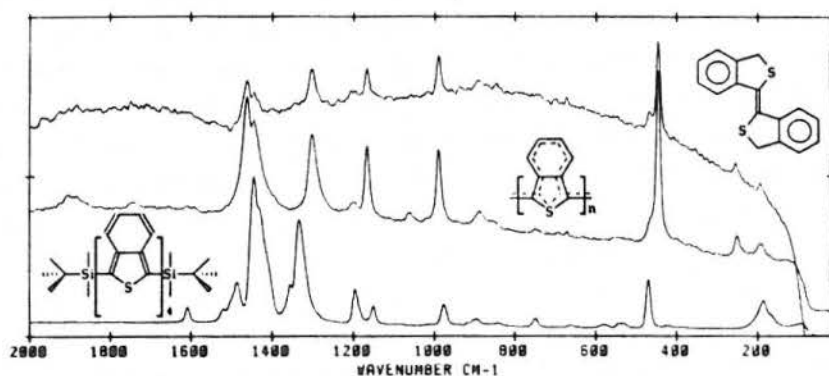
FT-Raman spectra van PITN kwamen reeds ter sprake in hoofdstuk 3. Hieruit bleek dat de spectra van PITN na dedopering identiek zijn voor alle syntheseroutes. Voor dedopering zijn echter twee extra signalen (465 en 1198 cm^{-1}) terug te vinden in de spectra van PITN dat gesynthetiseerd werd zonder NCS (hoewel deze stalen tijdens de synthese weinig of niet gedopeerd worden?). Bijgevolg zal gebruik gemaakt worden van de Raman-verschuivingen na dedopering. In hoofdstuk 3 werden de FT-Raman spectra als *fingerprint* gebruikt om verschillende stalen met elkaar te vergelijken. Op zichzelf leveren ze echter relatief weinig structurele informatie op aangezien het zeer

[†] Uit de ^{13}C -NMR analyse van de verschillende aromatische oligomeren 28 is gebleken dat de eindgroepen het meeste invloed vertonen op δC_3 . Dit kan ook hier mogelijk het geval zijn.

moeilijk is om de verschillende signalen toe te wijzen. Daarom wordt getracht om meer structurele informatie te verkrijgen door deze spectra te vergelijken met FT-Raman spectra van modelverbindingen. Dit in tegenstelling tot Kuzmany [10-12] die de experimentele Raman-verschuivingen van neutraal en gedopeerd PITN vergeleek met "theoretisch berekende" verschuivingen voor aromatisch en quinoidaal PITN. Wanneer echter gebruik gemaakt wordt van een verfijningsprocedure (die noodzakelijk is gebleken voor polythiofeen en polypyrrool) zijn de verschillen tussen aromatisch en quinoidaal PITN zo minimaal dat op basis hiervan geen algemene conclusies kunnen geformuleerd worden.

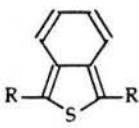
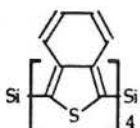
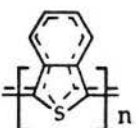
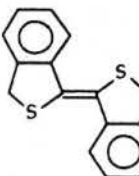
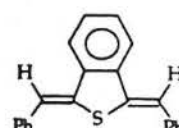
Voor de vergelijking met PITN werd beroep gedaan op de tweede en de derde orde modelverbindingen. Er werd nagegaan of een verzameling van verschuivingen kon opgesteld worden die karakteristiek is voor benzo[c]-thiofeen in een aromatische of een quinoidale vorm. Om een onderscheid te maken tussen de signalen van het benzo[c]thiofeenskelet en de zijgroepen werden de spectra van 1,3-difenyliisothianafteen 19 en 1,3-dithienyliisothianafteen 26 vergeleken met respectievelijk bifenyl en terthienyl. In dit laatste geval zouden echter ook de signalen van het thiofeen gedeelte van isothianafteen geëlimineerd kunnen worden. Vandaar dat de gemeenschappelijke verschuivingen van 19 en 26 bepaald werden (tabel 1). De Raman verschuivingen van het tweede orde quinoidale model 22 staan ook weergegeven in tabel 1. Hierin werden echter enkel de verschuivingen opgenomen die vergelijkbaar zijn met PITN (hoewel de tweede orde modellen 19 en 22 - en ook 26 - veel meer signalen vertoonden). Op basis van de gegevens van de tweede orde modelverbindingen blijkt dat vier signalen (998, 1162, 1314 en 1567 cm^{-1}) van het quinoidale model 22 beter overeenkomen met PITN dan het aromatische model 19. Wanneer we de derde orde modelverbindingen 28c en 36 in deze vergelijking betrekken (tabel 1) valt in de eerste plaats op dat deze moleculen veel minder signalen vertonen (voor 28c, 36 en PITN zijn alle signalen weergegeven in het beschouwde gebied) dan de reeds besproken verbindingen 19, 22 en zelfs het derde orde model 26. Tevens zijn de overeenkomsten tussen de tweede en de derde orde (zowel aromatisch als quinoidaal) modelverbindingen zeer beperkt. Deze drastische verschillen kunnen mogelijk afkomstig zijn van het feit dat enkel in 28c, 36 en PITN een inversiecentrum aanwezig is. Uit de gegevens van tabel 1 (en uit figuur 10) blijkt dat het FT-Raman spectrum van PITN veel beter overeenkomt met het quinoidale model 36 dan dat dit het geval is voor het aromatische model 28c. Deze FT-Raman gegevens vormen dus een bevestiging van de ^{13}C -NMR

resultaten. Voor beide technieken zijn de derde orde modelverbindingen een absolute noodzaak.



Figuur 10: FT-Raman spectrum van PITN en de modelverbindingen 28c (aromatisch) en 36 (quinoidaal).

Tabel 1 : Overzicht van de verschillende signalen in de FT-Raman spectra van PITN (sulfide + 2.5 NCS na dedopering), de tweede en de derde orde modelverbindingen.

 R=Ph, Th    				
<u>19 & 26</u>	<u>28c</u>	<u>7</u>	<u>36</u>	<u>22</u>
450 (w)		445 (s)	445 (s)	447 (w)
471 ^a (w)	470 (m)			
740 ^b (w)	749 (w)			
839 ^a (w)				
	892 (w)	888 (w)	888 (w)	
				942 (w)
965 (w)	977 (m)	990 (s)	990 (s)	998 ^e (w)
1008 ^c (w)				
		1062 (w)		1037 (w)
1151 (w)	1151 (m)	1165 (s)	1166 (s)	1162 (w)
1183 (w)				1185 (w)
1197 (w)	1197 (m)	1195 (w)		1195 ^c (w)
				1230 (w)
		1300 (s)	1301 (s)	1314 (m)
	1333 (s)			
	1355 (m)			
1452 (s)	1444 (s)	1443 (s)	1440 (m)	1447 ^d (w)
		1459 (s)	1460 (m)	
	1486 (m)			
1510 (m)	1520 (w)	1590 (vw)		1567 (m)

a: ook in terthienyl
b: ook in terthienyl en bifenyl
c: enkel in 26
d: ook in stilbeen
e: ook in stilbeen en bifenyl

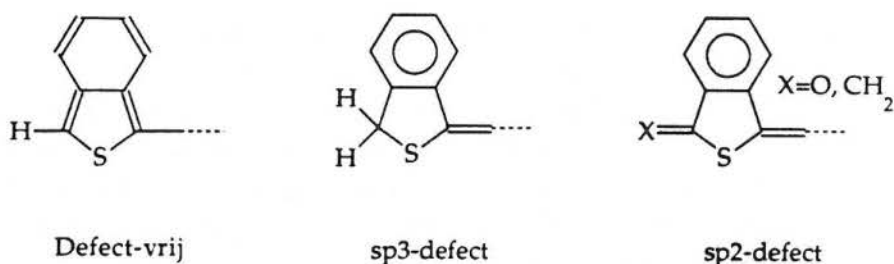
s: strong
m: medium
w: weak
vw: very weak

3.6. Vergelijking met theoretische berekeningen van J.L. Brédas

Zoals reeds eerder vermeld gebeurde dit onderzoekswerk in samenwerking met de groep (C. Quattrocchi & R. Lazzaroni) van Prof. Brédas (Mons) [13]. Hierin werd de elektronenstructuur van PITN grondig bestudeerd op theoretisch vlak. In deze paragraaf wordt een beknopt overzicht gegeven van de belangrijkste resultaten van dit werk.

De geometrie van PITN werd gebaseerd op de geometrieoptimalisaties van oligomeren (hexameren) op basis van de AM1-methode [14]. Deze methode geeft ten opzichte van MNDO een veel betere beschrijving van interacties die plaatsvinden tussen niet gebonden atomen. Deze interacties zijn voor gecon-jugeerde systemen zeer belangrijk aangezien ze de planariteit en bijgevolg de π -elektronconjugatie bepalen. In geval van defect-vrij PITN (zie figuur 11) is de optimale geometrie aromatisch (onafhankelijk van de startgeometrie). De alternatie van de C-C bindingsafstanden is slechts de helft (0.03 Å) in vergelijking met de waarde berekend met MNDO [15] en PRDDO [16]. De bindingsalternatie blijft echter constant binnen een reeks oligomeren (van variabele ketenlengte). Dit is in tegenstelling tot de Hückel resultaten [17] waarin gesuggereerd werd dat de structuur quinoidaal werd vanaf het octameer (hetgeen zich reeds zou manifesteren in de centrale eenheden van kortere oligomeren). De interring bindingslengte is relatief kort (1.42 Å) ten opzichte van voorgaande berekeningen (door het gebruik van de AM1-methode) en werd vervangen door de experimentele interring bindingsafstand van thiofeen-oligomeren (1.45 Å) [18,19]. De sterische interactie tussen H₄ en het S-atoom van de naburige ring voorkomt een planaire structuur voor aromatisch PITN. De AM1-berekende torsiehoek bedraagt 27° hetgeen kleiner is dan de waarden berekend met MNDO [20] en PRDDO [16] (respectievelijk 85° en 59°). De optimale geometrie blijkt echter quasi identiek te zijn voor een torsiehoek van 0° en 27°.

De optimale geometrie van de oligomeren met een sp³-defect (CH₂-eindgroep) is quinoidaal. De bindingsalternatie is omgekeerd en de interring bindingsafstand bedraagt slechts 1.35 Å. Door het dubbel bindingskarakter van de interring binding zijn deze oligomeren planair ondanks de S-H₄ interactie. De oligomeren met een sp²-defect (=CH₂ of C=O eindgroep) vertonen een analoog gedrag.



Figuur 11: Illustratie van de keteneinden in de oligomeren (de onderbroken lijn geeft aan waarlangs de keten evolueert).

De relatieve stabiliteit van de twee vormen van PITN werd berekend op basis van het verschil in vormingswarmte van twee opeenvolgende oligomeren (dit verschil convergeert zeer snel met toenemende ketenlengte). Op basis hiervan is de quinoidale vorm slechts 2.7 kcal/mol per repeterende eenheid stabielere dan de planaire aromatische vorm. Wanneer voor de aromatische vorm de torsie van 27° in rekening wordt gebracht bedraagt dit verschil slechts 2.2 kcal/mol. In het geval van polythiofeen is de aromatische vorm 8.7 kcal/mol stabielere dan de quinoidale vorm.

Valence Effective Hamiltonian (VEH) bandstructuur berekeningen werden gebruikt (op basis van de geometrie van de hexameren) om de bandafstand (Eg) van aromatisch en quinoidaal PITN te bepalen (tabel 2).

Tabel 2: VEH-berekende bandafstand van aromatisch en quinoidaal PITN (gebaseerd op de optimale geometrie van de hexameren).

	Eg (eV)
PITN aromatisch*: planair	0.21
$\tau = 27^\circ$	0.61
PITN quinoidaal	1.19

*: Interring bindingsafstand = 1.45 Å.

Planair aromatisch PITN vertoont een bandafstand van slechts 0.21 eV. Deze waarde neemt toe tot 0.61 eV wanneer de torsie van 27° in rekening wordt gebracht. De bandafstand van de quinoidale vorm is groter en bedraagt 1.19

eV. De overeenkomst met de experimentele bandafstand (~ 1 eV [21]) is opnieuw een aanwijzing voor een quinoidale structuur.

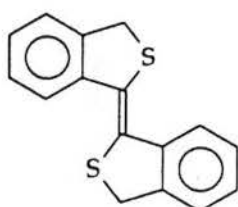
Wanneer we deze theoretische resultaten van PITN vergelijken met polythiofeen (PT) blijkt dat in dit laatste geval de relatieve stabiliteit van quinoidale oligomeren snel afneemt bij toenemende ketenlengte omwille van het relatief groot verschil (ten opzichte van PITN) in stabiliteit (8.7 kcal/mol/repeterende eenheid) in vergelijking met de aromatische vorm. Vanaf een zekere ketenlengte kan men dus verwachten dat het energetisch gunstiger wordt om een aromatische structuur met twee ongepaarde elektronen aan te nemen. Dit diradicaal kan als een intermediair beschouwd worden in de transformatie van quinoidale naar aromatische structuur. De aromatische structuur van PT kan dus hoofdzakelijk worden toegeschreven aan het grote verschil in stabiliteit tussen de twee vormen. In het geval van PITN zijn deze vormen echter bijna isoenergetisch en veel stabielere dan het hypothetisch diradicalair intermediair. In dit geval wordt de structuur eerder bepaald door de experimentele omstandigheden (aard van het monomeer, polymerisatiemechanisme, ...) waarin het polymeer gevormd wordt. In het experimenteel gedeelte van dit werk werd PITN gesynthetiseerd door een oxydatieve polymerisatie van 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen (of het overeenkomstige sulfoxide). Onder deze omstandigheden zouden de eindgroepen CH_2 en $\text{C}=\text{O}$ kunnen zijn hetgeen sterk gecorreleerd is met een quinoidale structuur. Wanneer gebruik gemaakt wordt van de gepaste experimentele omstandigheden kan mogelijk aromatisch PITN gesynthetiseerd worden. Dit werd onlangs gedemonstreerd door de synthese van aromatische oligomeren (tot en met tetrameer) met tert.-butyldimethylsilyl eindgroepen [4]. Investeren in de synthese van aromatisch PITN lijken wel verantwoord aangezien uit de theoretische berekeningen volgt dat een bandafstand kleiner dan 1 eV kan bekomen worden door voor PITN de aromatische structuur te handhaven en niet door het toevoegen van een extra zesring op PITN (experimentele bandafstand van poli(isonaftothiofeen) bedraagt 1.5 eV [22]).

3.7. Beschouwingen in verband met eindgroepen van PITN

In de vorige paragraaf werd reeds aangehaald dat bepaalde eindgroepen geassocieerd zijn met een bepaalde elektronenstructuur. Een defect-vrije keten is geassocieerd met een aromatische structuur daar waar een CH_2 (of een exo $=\text{CH}_2$ of $\text{C}=\text{O}$) eindgroep aanleiding geeft tot een quinoidale

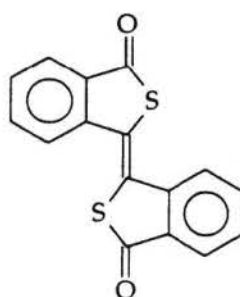
structuur. In het geval van PITN kunnen de eindgroepen op zichzelf afhankelijk zijn van de experimentele omstandigheden van de synthese zoals hoger vermeld. Bijgevolg werd onderzocht in welke mate aanwijzingen terug te vinden zijn voor welbepaalde eindgroepen in de FT-IR en vaste toestand ^{13}C -NMR spectra van PITN dat op verschillende manieren gesynthetiseerd werd. De toewijzing van spectrale gegevens aan bepaalde eindgroepen gebeurde op basis van onderstaande modelverbindingen:

$\delta \text{C}_1 = 38.0 \text{ ppm}$
 $\nu \text{CH}_2 = 2920 \text{ cm}^{-1}$



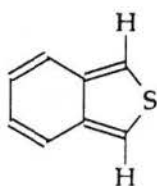
36

$\delta \text{C}_1 = 190.1 \text{ ppm}$
 $\nu \text{CO} = 1690 \text{ cm}^{-1}$



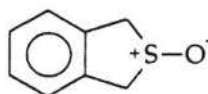
35

$\delta \text{C}_1 = 116.4 \text{ ppm}$



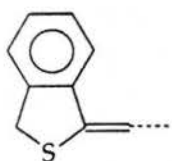
16

$\delta \text{C}_1 = 59.1 \text{ ppm}$
 $\nu \text{CH}_2 = 2970 \text{ cm}^{-1}$

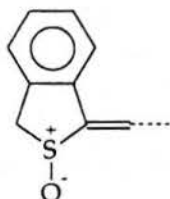


9

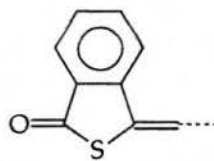
☐ *Luchtoxydatie van het sulfide*



$\delta C_1 = 38.0 \text{ ppm}$

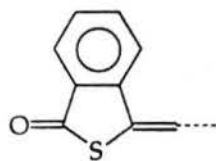


$\delta C_1 = 59.1 \text{ ppm}$



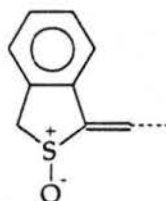
$\delta C_1 = 190.1 \text{ ppm}$
 $\nu_{CO} = 1690 \text{ cm}^{-1}$

☐ *Sulfide + 2.5 NCS*



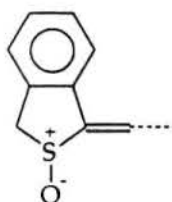
$\nu_{CO} = 1678 \text{ cm}^{-1}$

☐ *Sulfoxyde + 1.2 NCS*

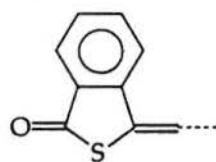


$\nu_{CH_2} = 2970 \text{ cm}^{-1}$

☐ *Sulfoxyde + H₂SO₄*



$\delta C_1 = 59.1 \text{ ppm}$
 $\nu_{CH_2} = 2970 \text{ cm}^{-1}$



$\delta C_1 = 190.1 \text{ ppm}$
 $\nu_{CO} = 1678 \text{ cm}^{-1}$

De aanwezigheid van bovenstaande eindgroepen vormt opnieuw een bevestiging van een quinoidale structuur. Tenslotte zou ik in deze context nog willen opmerken dat het verschil in het FT-Raman spectrum van het quinoidaal dimeer 36 en het analoog met carbonyl groepen 35 nl. het meer of minder intens zijn van de signalen bij 465 en 1198 cm^{-1} zich weerspiegelt in het verschil in FT-Raman van PITN na en voor dedopering voor de syntheseroutes waarbij geen gebruik gemaakt werd van NCS. Hiervan werd reeds geïnsinueerd dat deze verschillen niet afkomstig zouden zijn van de vorming van de neutrale vorm (aangezien deze materialen tijdens de synthese weinig of niet gedopeerd worden). De enige hypothese die compatibel is met deze beperkte gegevens bestaat eruit dat tijdens de dedopering van PITN (gesynthetiseerd door luchttoxydatie van het sulfide of oxydatieve polymerisatie van het sulfoxyde met H_2SO_4) het aantal C=O eindgroepen (die voor deze routes experimenteel werden waargenomen) sterk gereduceerd worden (in de ^{13}C -CP/MAS NMR spectra werd na dedopering een verminderde intensiteit waargenomen van het signaal bij 190 ppm). Er zijn echter supplementaire experimentele gegevens vereist om deze hypothese te bevestigen.

4. Besluit

In dit hoofdstuk werden derde orde modelverbindingen besproken. Uit de ^{13}C -NMR gegevens van 1,3-dithienylisothianafteen **26** en het aromatisch tetrameer **28c** is gebleken dat het introduceren van zijgroepen met een S-atoom enkel (maar zeer sterk) de chemische shift van C_3 beïnvloedt. Aangezien dit niet het geval is voor C_4 , is er voor aromatische structuren geen sprake van een S-H_4 interactie (omwille van de mogelijke rotatie rondom de interring binding). De ^{13}C -NMR gegevens van deze derde orde aromatische modelverbindingen verschillen echter significant vergeleken met deze van PITN (behalve voor C_3).

We zijn er niet in geslaagd om een quinoidaal trimeer te synthetiseren. De spectrale gegevens van het quinoidaal dimeer **36** zijn reeds voldoende om aan te geven dat het introduceren van een naburig zwavelatoom een sterke invloed vertoont op de chemische shift van C_3 en C_4 . Bij de vlakke quinoidale structuren bestaat er dus wel een uitgesproken S-H_4 interactie. De ^{13}C -NMR gegevens van dit dimeer **36** komen zeer goed overeen met die PITN. Deze gegevens wijzen erop dat PITN een quinoidale π -elektronenstructuur vertoont. Deze conclusie werd bevestigd met FT-Raman spectroscopie en door de recente berekeningen van J.L. Brédas. Uit deze berekeningen blijkt o.a. dat:

- ❑ De quinoidale vorm (hetzij slechts weinig) thermodynamisch stabiel is dan de aromatische vorm.
- ❑ PITN met CH_2 of C=O eindgroepen (die experimenteel werden waargenomen) geassocieerd is met een quinoidale structuur.
- ❑ De bandafstand berekend voor quinoidaal PITN zeer goed overeenstemt met de experimenteel waargenomen bandafstand ($E_g \approx 1 \text{ eV}$)

5. Referenties

1. A. Reissert and H. Holle, *Chem. Ber.*, 1911, 21, 3029.
2. S.M.A.R. Omran and N.S. Harb, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2063.
3. R. Kiebooms, Jaarverslag 1^e I.W.O.N.L.-mandaat, *Limburgs Universitair Centrum*, 1992.
4. Y. Okuda, M.V. Lakshmikanthan and M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 6024.
5. M. Protiva, M. Rajsner, E. Adlerova, V. Seidlova and Z.J. Vejdeck, *Collection. Czech. Chem. Commun.*, 1964, 29, 2161.
6. W.C. Lumma Tr., G.A. Dutru and C.A. Voeker, *J. Org. Chem.*, 1970, 35(10), 3442.
7. J.H. Markgraf, C.I. Heller and N.L. Avery, *J. Org. Chem.*, 1970, 35(5), 1588.
8. C.W. Bird and D.Y. Wong, *Organomet. Chem. Syn.*, 1972, 1, 421.
9. J. Cason, D.M. Lynch, A. Weiss, *J. Org. Chem.*, 1973, 38(10), 1944.
10. E. Faulques, W. Wallnöfer and H. Kuzmany, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90(12), 7585.
11. H. Kuzmany, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1990, 37, 81.
12. W. Wallnöfer, E. Faulques, H. Kuzmany and K. Eichinger, *Synth. Met.*, 1989, 28, C533.
13. I. Hoogmartens, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, C. Quattocchi, R. Lazzaroni and J.L. Brédas, *Macromolecules*, submitted for publication.
14. M.J.S. Dewar, E.J. Zuebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 109, 3902.
15. J.L. Brédas, B. Themans, J.M. André, A.J. Heeger, and F. Wudl, *Synth. Met.*, 1985, 11, 343.
16. K. Nayak, and D.S. Marynick, *Macromolecules*, 1990, 23, 2237.
17. J. Kürti, and P.R. Surjan, *J. Chem. Phys.*, 1990, 92(5), 3247.
18. F. Vanbolhuis, H. Weynberg, E.E. Havinga, E.W. Meyer and E.G.J. Staring, *Synth. Met.*, 1989, 30, 381.
19. S. Hotta and K. Haragai, *J. Mater. Chem.*, 1991, 1, 835.
20. Y.S. Lee, and M. Kertesz, *J. Chem. Phys.*, 1988, 88(4), 2609.
21. M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysol, F. Wudl, and A.J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 5717.
22. Y. Ikenoue, *Synth. Met.*, 1990, 35, 263.

Deel III

Perspectieven

Hoofdstuk 8

Synthese en structuuranalyse van PITN-derivaten

1. Inleiding	217
2. Experimentele gegevens	218
2.1. Synthese van 3,4-dimethoxyftalide	218
2.2. Synthese van 4,5-dimethoxyftalylalcohol	219
2.3. Synthese van 1,2-bisbroommethyl-4,5-dimethoxybenzeen	220
2.4. Synthese van 5,6-dimethoxy-1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen	221
2.5. Synthese van poly(5,6-dimethoxyisothianafteen)	222
3. PITN derivaten	224
3.1. Poly(isonaftothiofeen)	224
3.2. Aromatisch PITN	224
3.3. Copolymeren van isothianafteen en thiofeen	225
3.4. Poly(5,6-dimethoxyisothianafteen)	227
4. Besluit	228
5. Referenties	228

1. Inleiding

De structurele informatie over PITN die in deel II werd opgebouwd kan nu als basis gebruikt worden voor een efficiënte zoektocht naar nieuwe materialen met nog betere fysische en elektronische eigenschappen. Dit zou kunnen gebeuren door PITN structureel te modificeren zoals men in het verleden deed met o.a. polythiofeen (hetgeen leidde tot poly(3-alkylthiofeen) en PITN). Deze structurele modificaties kunnen onderverdeeld worden al naargelang het beoogde doel :

- ❑ modificaties met het oog op de verbetering van de elektronische eigenschappen zoals het realiseren van een bandafstand kleiner dan 1 eV (waardoor de intrinsieke geleidbaarheid verhoogt) of het verhogen van de stabiliteit van de gedopeerde toestand.
- ❑ modificaties met het oog op de verbetering van de oplosbaarheid en de verwerkbaarheid van het materiaal zonder dat de gunstige elektronische eigenschappen verloren gaan.

In dit hoofdstuk zal een overzicht gegeven worden van een aantal PITN-derivaten. Deze nieuwe materialen zullen beoordeeld worden op basis van de experimentele structuur van PITN en theoretische berekeningen.

2. Experimentele gegevens

2.1. Synthese van 3,4-dimethoxyftalide

□ modus

Formaldehyde (690 ml, 37 % in water) wordt verzadigd met HCl-gas bij 15-20°C ($\pm$ 4.5 h). Vervolgens wordt 96 g 3,4-dimethoxybenzoëzuur 39 toegevoegd en opgewarmd tot 60-70 °C gedurende 7 h (terwijl nog langzaam HCl-gas wordt toegevoegd). Het reactiemengsel wordt overnacht afgekoeld en ingedampt. Dan wordt 300 ml water toegevoegd en geneutraliseerd met NH₄OH (2/3 verdund). De gevormde vaste stof wordt afgefilterd, gewassen met water en gedroogd (vacuum). Dit produkt 40 (93 %) werd niet geherkristalliseerd voor de volgende stap.

□ analyse

☛ smeltpunt : 154-156°C (lit.)

☛ I.R. (KBr, ν , cm⁻¹)

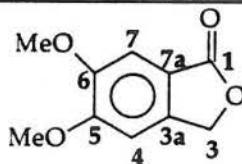
3030 (ν =C-H arom.) ; 3020 (ν =C-H arom.) ; 2970 (ν _{as}-CH₃) ; 2940 (ν _{as}-CH₂) ; 2840 (ν _s-CH₂) ; 1750 (ν _{C=O}) ; 1600 (ν _{C=C} arom.) ; 1490 (ν _{C=C} arom.) ; 1450 (δ _s-CH₂) ; 765 (substitutiepatroon).

☛ M.S. (m/e, M⁺, r.a.)

194 (M⁺, 100%) ; 165 (M⁺ -CHO, 65%).

☛ ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

3.90 (s, 3H, -OCH₃)
3.94 (s, 3H, -OCH₃)
5.19 (s, 2H, H₃)
6.87 (s, 1H, H₄)
7.29 (s, 1H, H₇)



40

☛ ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

57.0 ($\text{C}_6\text{-OCH}_3$) ; 69.8 ($\text{C}_5\text{-OCH}_3$) ; 104.1 (C_4) ; 106.8 (C_7) ; 118.3 (C_{3a}) ; 141.7 (C_{7a}) ; 151.1 (C_6) ; 155.6 (C_5) ; 172.1 ($\text{C}_1=\text{O}$).

2.2. Synthese van 4,5-dimethoxyftalylalcohol

☐ modus

Een warme oplossing van 3,4-dimethoxyftalide 40 (14 g; 72 mmol) in 150 ml droge THF wordt toegevoegd aan een suspensie van 7.5 g LiAlH_4 in 80 ml THF en het mengsel wordt gedurende 4 h gerefluxeerd. Na afkoelen in een ijsbad wordt de overmaat LiAlH_4 ontbonden door het toedruppelen van 7.5 ml water, 7.5 ml NaOH (15 %) en 22.5 ml water. De neerslag wordt afgefilterd en gewassen met warme THF. Deze THF-fracties worden samen met het filtraat ingedampt en opgelost in CHCl_3 . Na drogen over MgSO_4 wordt het oplosmiddel verwijderd en bekomt men 85 % van het ftalylalcohol 41 als een wit kristallijn produkt.

☐ analyse

☛ smeltpunt : 110-111°C (lit.)

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

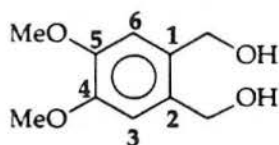
3460 ($\nu_{\text{O-H}}$) ; 3350 ($\nu_{\text{O-H}}$) ; 1600 ($\nu_{\text{C=C arom.}}$) ; 1510 ($\nu_{\text{C=C arom.}}$) ; 1110 ($\nu_{\text{C-O}}$) ; 760 (substitutiepatroon).

☛ MS (m/e , M^+ , r.a.)

198 (M^+ , 100%) ; 180 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 60%).

☛ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

3.75 (s, 2H, OH)
3.80 (s, 6H, OCH_3)
4.54 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$)
6.80 (s, 2H, H_3 & H_6)



41

☛ $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

55.9 (C-OH) ; 63.5 (OCH_3) ; 113.1 (C_3 & C_6) ; 131.9 (C_1 & C_2) ; 148.3 (C_4 & C_5).

2.3. Synthese van 1,2-bisbroommethyl-4,5-dimethoxybenzeen

☐ modus

HBr (200 ml, 48 %) wordt toegevoegd aan 4,5-dimethoxyftalylalcohol 41 (6.4 g) en geroerd gedurende 17 h. De gevormde neerslag wordt afgefiltreerd, drie-maal gewassen met water en gedroogd onder vacuum. Dit produkt kan eventueel snel gezuiverd worden op een silicagelkolom (20 g silicagel/1 g produkt) met chloroform. Herkristallisatie uit pentaan/dichloormethaan (85%/15%) levert 80% van het bromide 42.

☐ analyse

☛ smeltpunt : 110 - 111 $^\circ\text{C}$ (lit.)

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

3020 ($\nu=\text{C-H}$ arom.) ; 3000 ($\nu=\text{C-H}$ arom.) ; 2940 ($\nu_{\text{as}}\text{-CH}_3$) ; 2920 ($\nu_{\text{as}}\text{-CH}_2$) ;
1600 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.) ; 1520 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ arom.) ; 740 (substitutiepatroon) ; 670 ($\nu_{\text{C-Br}}$)

☛ MS (m/e, M⁺, r.a.)

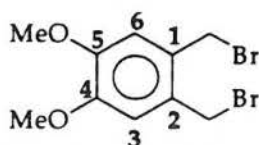
326 (M+2⁺, 8%) ; 324 (M⁺, 18%) ; 246 (M+2⁺ -Br, 10%) ; 245 (M+1⁺ -Br, 100%) ; 244 (M⁺ -Br, 90%) ; 164 (M⁺ -2Br, 50%).

☛ ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

3.87 (s, 6H, OCH₃)

4.60 (s, 4H, CH₂Br)

6.81 (s, 2H, H₃ & H₆)



42

☛ ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ t.o.v. TMS)

31.3 (CH₂-Br) ; 56.7 (OCH₃) ; 114.2 (C₃ & C₆) ; 129.7 (C₁ & C₂) ; 150.1 (C₄ & C₅).

2.4. Synthese van 5,6-dimethoxy-1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen

☐ modus

1,2-broommethyl-4,5-dimethoxybenzeen 42 (1 g; 3.08 mmol) wordt opgelost in 8 ml zuivere aceton en toegedruppeld aan een oplossing van 1.13 g Na₂S·9 H₂O in 25 ml aceton. Na drie uren roeren wordt het oplosmiddel verwijderd en voegt men 30 ml dichloormethaan en 30 ml water toe. De waterige fase wordt nog driemaal geëxtraheerd met 50 ml dichloormethaan. Na drogen over MgSO₄ en indampen wordt het bekomen residu gezuiverd op een silicagelkolom (30 g silicagel/1 g produkt) met dichloormethaan/pentaan (60% / 40%). Uit de eerste fractie werd 60% sulfide 43 geïsoleerd.

□ analyse

☛ smeltpunt : 113-114 °C (lit.)

☛ I.R. (KBr, ν , cm^{-1})

3000 ($\nu_{\text{C-H arom.}}$) ; 2950 ($\nu_{\text{as-CH}_3}$) ; 2900 ($\nu_{\text{as-CH}_2}$) ; 2840 ($\nu_{\text{s-CH}_2}$) ; 1600 ($\nu_{\text{C=C arom.}}$) ; 1510 ($\nu_{\text{C=C arom.}}$) ; 730 (substitutiepatroon).

☛ MS (m/e , M^+ , r.a.)

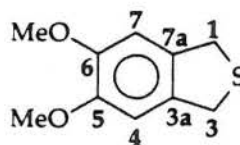
197 ($M+1^+$, 70%) ; 196 (M^+ , 100%) ; 165 ($M+1^+ -S$, 95%) ; 151 ($M^+ -CHS$, 25%).

☛ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

3.82 (s, 6H, OCH_3)

4.17 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-S}$)

6.69 (H_4 & H_7)



43

☛ $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ t.o.v. TMS)

38.1 ($\text{CH}_2\text{-S}$) ; 55.9 (OCH_3) ; 107.1 (C_4 & C_7) ; 131.9 (C_{3a} & C_{7a}) ; 148.2 (C_5 & C_6).

2.5. Synthese van poly(5,6-dimethoxyisothianafteen)

□ modus

Aan een oplossing van 5,6-dimethoxy-1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen 43 (1.64g; 8.36 mmol) in 27.6 ml CH_3NO_2 (gedroogd over CaCl_2) wordt FeCl_3 (1.62g; 10 mmol) in 27.6 ml CH_3NO_2 toegedruppeld bij 0 °C. De resulterende bruin-

rode oplossing wordt gedurende 30 minuten geroerd bij kamertemperatuur aan de lucht. Vervolgens wordt overnacht geroerd bij 50 °C onder N₂-atmosfeer. De gevormde blauw-zwarte neerslag wordt afgefiltreerd en gewassen met CH₃NO₂ en aceton. Dit materiaal wordt gezuiverd door Soxhlet-extractie met THF gedurende twee dagen en gedroogd onder vacuum. Dit levert 85% poly(5,6-dimethoxyisothianafteen) 44.

□ analyse

☛ I.R. (KBr, ν , cm⁻¹)

995, 1165, 1215, 1300, 1385, 1497, 1693, 2924, 2961

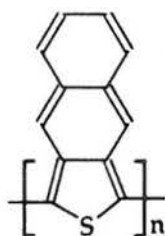
☛ ¹³C-CP/MAS NMR

60 ; 133 & 151 ppm.

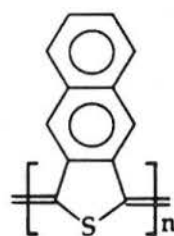
3. PITN-derivaten

3.1. Poly(isonaftothiofeen)

PITN werd opgebouwd door het toevoegen van een aromatische zesring aan polythiofeen en leidde tot een reductie van de bandafstand van 2 naar 1 eV. Wanneer aan PITN nog een extra zesring wordt toegevoegd ontstaat poly(isonaftothiofeen) (PINT) 37. Hiervan zou verwacht kunnen worden dat het nog een kleinere bandafstand dan 1 eV vertoont. Uit theoretische berekeningen [1,2] wordt duidelijk dat de reductie van de bandafstand met toenemend aantal zesringen enkel geldt voor de aromatische vorm. Aangezien de experimentele structuur van PITN quinoidaal is, zal dit zeker het geval zijn (indien gelijkaardige syntheseroutes worden gebruikt) voor PINT aangezien het verschil in stabiliteit tussen beide vormen enkel vergroot (met toenemend aantal zesringen) in het voordeel van de quinoidale vorm. Dit betekent dat de toevoeging van een extra zesring aan PITN enkel kan leiden tot een bandafstand kleiner dan 1 eV indien men PINT in de aromatische vorm 37a kan synthetiseren, hetgeen werd bevestigd door de experimentele bandafstand van 1.5 eV voor 37 [3].



37a



37b

3.2. Aromatisch PITN

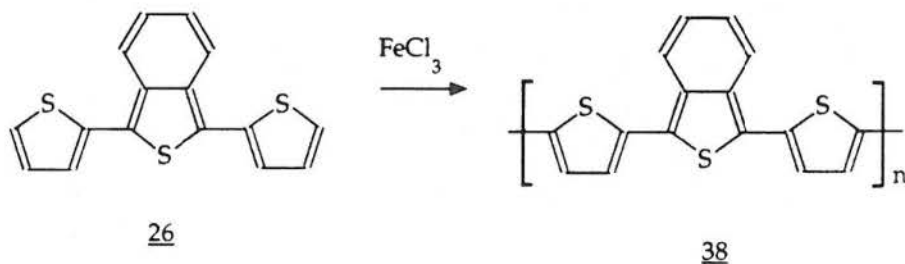
Op basis van de recente berekeningen van J.L. Brédas [4] bedraagt de bandafstand van PITN in de aromatische structuur 0.21-0.61 eV. Deze π -elektronenstructuur is sterk gecorreleerd met de eindgroepen. In het geval van PITN (met een zeer klein verschil in thermodynamische stabiliteit tussen de aromatische en de quinoidale vorm) kunnen deze eindgroepen

bepaald worden door de experimentele omstandigheden van de synthese. Het lijkt bijgevolg niet onmogelijk om PITN in een aromatische vorm te synthetiseren indien men de gepaste chemie kan hanteren. Zo werd reeds door Cava [5] een aromatisch tetrameer gesynthetiseerd met tert.-butyldimethylsilyl eindgroepen.

3.3. Copolymeren van isothianafteen en thiofeen

Wanneer we een alternerend copolymeer van isothianafteen en thiofeen beschouwen, kunnen we verwachten dat beide heterocyclische ringen dezelfde π -elektronenstructuur vertonen (aromatisch of quinoidaal). Combinaties van aromatische en quinoidale structuren vereisen immers de aanwezigheid van een kation (of anion) of een extra koolstofatoom. Op basis van Hückel berekeningen wordt voor dit copolymeer een quinoidale structuur verwacht (stabilisatie van benzo[c]thiofeen > destabilisatie van thiofeen). Wanneer we echter copolymeren beschouwen met twee thiofeenringen per isothianafteenring wordt verwacht dat een aromatische structuur de meest stabiele is. Het creëren van een aromatische isothianafteen-eenheid kan op deze manier mogelijk de bandafstand verlagen (ten opzichte van PITN).

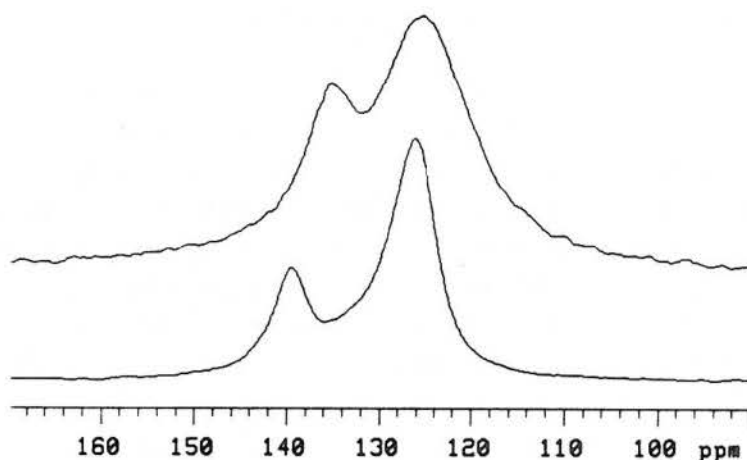
Experimenteel werd het derde orde aromatische model 1,3-dithienyl-isothianafteen 26 gepolymeriseerd (schema 1) met FeCl_3 (op een analoge manier als voor de synthese van PITN uitgaande van 1,3-dihydrobenzo[c]-thiofeen).



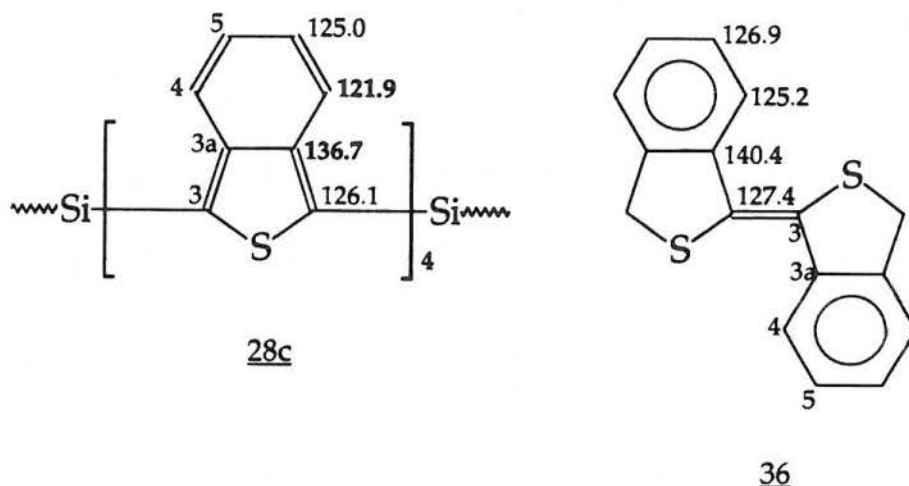
Schema 1

De experimentele bandafstand van het gevormde polymeer 38 werd nog niet bepaald. Wel laat dit polymeer toe om te illustreren hoe de ^{13}C -NMR gegevens van PITN en de modelverbindingen aangewend kunnen worden

voor de structuuranalyse van PITN-derivaten. In het ^{13}C -CP/MAS NMR spectrum van gededopeerd 38 zien we dat in vergelijking met PITN (figuur 1) geen signaal is waar te nemen bij 139 ppm. Tevens vertoont dit polymeer een veel grotere intensiteit bij ongeveer 122 ppm. Wanneer we de ^{13}C -NMR gegevens van de derde orde modelverbindingen raadplegen (figuur 2), blijken dit karakteristiek te zijn die overeenstemmen met een aromatische structuur.



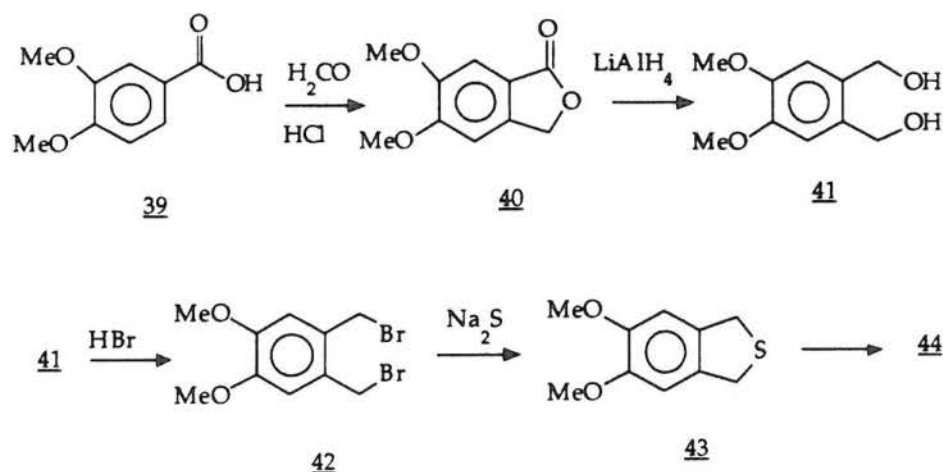
Figuur 1: ^{13}C -CP/MAS NMR spectrum (CT=1 ms) van PITN (onderaan) en het materiaal 38 bekomen door polymerisatie van 1,3-dithienylisothianafteen 26 (bovenaan).



Figuur 2: Overzicht van de ^{13}C -chemische shifts van de centrale eenheden van de derde orde modelverbindingen.

3.4. Poly(5,6-dimethoxyisothianafteen)

Chemisch modificeren van PITN door het invoeren van substituenten kan het best gebeuren op de 5- en/of 6-positie. Volgens theoretische berekeningen [6] vertonen substituenten op deze plaatsen quasi geen effect op de bandafstand. Dit wordt bevestigd door de experimentele bandafstand van poly(5,6-dioxymethyleenisothianafteen) [7] die vergelijkbaar is met het niet-gesubstitueerde PITN ($E_g \approx 1$ eV). De route die werd aangewend voor de synthese van poly(5,6-dimethoxyisothianafteen) **44** staat weergegeven in schema 2. Allereerst wordt 3,4-dimethoxybenzoëzuur **39** met formaldehyde omgezet tot het overeenkomstig ftalide **40** [8]. Dit wordt met behulp van LiAlH_4 gereduceerd tot het overeenkomstige ftalylalcohol **41** [8]. Dit laatste, **41**, kan met HBr zeer eenvoudig worden omgezet tot het bromide **42** [9]. Reactie van het bromide **42** met Na_2S in een water/ EtOH [10] mengsel leidde tot de vorming van verschillende nevenprodukten door solvolyse. Daarom werd de synthese van het gesubstitueerde sulfide **43** uitgevoerd in aceton. Dit sulfide **40** is echter veel minder stabiel gebleken dan het niet-gesubstitueerde sulfide **8**. De polymerisatie werd uitgevoerd met FeCl_3 .



Schema 2

De stabiliteit van de gedopeerde vorm werd nog niet in detail bestudeerd. Wel is gebleken uit de bandbreedte van de signalen in de ^{13}C -CP/MAS NMR

spectra dat dit polymeer minder goed gededopeerd wordt in NH_4OH dan PITN. Het gesubstitueerde **44** vertoont ook een betere thermische stabiliteit (onder N_2 -atmosfeer) ten opzichte van PITN. Indien men echter de oplosbaarheid wenst te verhogen zullen lange (mobiele) alkoxytaarten geïntroduceerd moeten worden op de 5- en/of 6-positie (op deze manier werden ook oplosbare polythiofeen-derivaten bekomen).

4. Besluit

In dit hoofdstuk werden een aantal PITN-derivaten beschreven met het oog op betere fysische en elektronische eigenschappen. Voor de beoordeling en de structuuranalyse ervan kan gebruik gemaakt worden van de structuuranalyse van het klassieke PITN (uitvoerig beschreven in deel II).

5. Referenties

1. J.L. Brédas, *Synth. Met.*, 1987, **17**, 115.
2. Y.S. Lee and M. Kertesz, *Int. J. Quant. Chem., Quantum. Chem. Symp.*, 1987, **21**, 163.
3. Y. Ikenoue, *Synth. Met.*, 1990, **35**, 263.
4. I. Hoogmartens, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, C. Quattrocchi, R. Lazzaroni and J.L. Brédas, *Macromolecules*, submitted for publication.
5. Y. Okuda, M.V. Lakshmikanthan and M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 6024.
6. J.L. Brédas, A.J. Heeger and F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(8), 4673.
7. Y. Ikenoue, F. Wudl and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 1991, **40**, 1.
8. D. Bhattacharjee and F.D. Popp, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1980, **69**(1), 120.
9. O. Abou-Teim, R.B. Jansen, J.F. McOmie and D. H. Perry, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1980, 1841.
10. J.F. King, A. Hawson, B.L. Huston, L.J. Danks, and J. Komery, *Can. J. Chem.*, 1971, **49**, 943.

Samenvatting en algemene conclusies

Een algemene uitdaging in het domein van de geleidende polymeren is het achterhalen van structuur-eigenschappen relaties teneinde te voorspellen welke chemische structuur vereist is voor welbepaalde elektrische eigenschappen. Poly(isothianafteen) (PITN) is het eerste voorbeeld van een transparant (na dopering) hoog geleidend polymeer en wordt gekenmerkt door een hoge intrinsieke geleidbaarheid. Deze eigenschappen zijn toe te schrijven aan de kleine bandafstand ($E_g \approx 1$ eV). Bovendien vertoont dit polymeer een opvallende stabiliteit onder atmosferische omstandigheden. Aangezien de bandafstand sterk gecorreleerd is met de π -elektronenstructuur werd deze in dit werk op een experimentele wijze onderzocht.

In eerste instantie werden twee nieuwe routes ontwikkeld voor de synthese van PITN (*hoofdstuk 3*). Hierbij werd het monomeer 1,3-dihydrobenzo[c]thiofeen **8** (of het overeenkomstige sulfoxyde **9**) gepolymeriseerd met N-chloorsuccinimide (NCS) in CCl_4 . Deze nieuwe materialen vertoonden vergelijkbare karakteristieken als PITN dat gesynthetiseerd werd volgens literatuurprocedures. De meest interessante route (voor onze doeleinden) bleek deze te zijn waarin het sulfide **8** gepolymeriseerd werd met 2.5 equivalenten NCS. Hierbij werd in een korte tijd (1 h) een materiaal bekomen met een hoge opbrengst (90 %) dat tevens de minst brede banden vertoonde (na dedopering) in de ^{13}C -CP/MAS NMR spectra. Tijdens de synthese werd dit materiaal echter gedopeerd (16 mol%/repererende eenheid) zodanig dat het voor de structuuranalyse van de neutrale vorm van PITN gededopeerd (NH_4OH) diende te worden.

De experimentele techniek die kan aangewend worden om de π -elektronenstructuur van PITN te onderzoeken diende van toepassing te zijn in de vaste toestand (aangezien PITN onoplosbaar is in de meest courante solventen) en diende tevens gevoelig te zijn voor subtiele elektronische veranderingen zoals tussen een aromatische **7a** en een quinoidale structuur **7b**. Omwille van deze beperkingen werd beroep gedaan op vaste toestand ^{13}C -NMR. Aangezien PITN enkel opgebouwd is uit zeer gelijkaardige aromatische koolstofatomen, vormde overlapping van de verschillende signalen het belangrijkste probleem. Omwille hiervan werd beroep gedaan op verschillende selectieve pulssequenties (*hoofdstuk 4*). De chemische shift van de kwaternaire koolstofatomen (C_3 en C_{3a}) werd bepaald met behulp van de *proton dephasing* pulssequentie en de combinatie ervan met *cross depolarisatie*. De posities van de geprotoneerde koolstofatomen (C_4 en C_5)

konden bepaald worden (hetzij minder nauwkeurig) met behulp van cross depolarisatie bij geschikte contacttijden. De chemische shift van de individuele koolstofatomen van PITN staan samengevat in tabel 1.

Tabel 1: ^{13}C -chemische shift van de kwaternaire (C) en de geprotoneerde koolstofatomen (C-H) van PITN in de vaste toestand.

C	126.0 (± 0.5 ppm)	139.0 (± 0.5 ppm)
C-H	125.0 (± 1 ppm)	128.5 (± 1 ppm)

Een éénduidige toewijzing van de geprotoneerde signalen aan C₄ en C₅ en van de kwaternaire signalen aan C₃ en C_{3a} kan met deze gegevens echter nog niet gebeuren. Tevens geven deze chemische shifts op zichzelf geen enkele informatie omtrent de π -elektronenstructuur van PITN. Afhankelijk van de eindgroepen zal deze laatste aromatisch 7a of quinoidaal 7b zijn. Deze structuren werden gesimuleerd in (oplosbare) modelverbindingen zodanig dat de ^{13}C -NMR gegevens hiervan vergeleken kunnen worden met die van PITN. De verschillende modelverbindingen voor een aromatische en een quinoidale structuur die aangewend werden voor de vergelijking met PITN staan samengevat in schema 1.

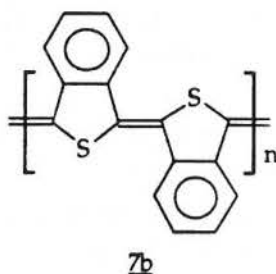
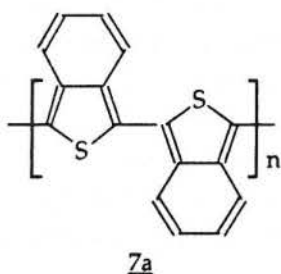
Uit de ^{13}C -NMR gegevens van de eerste orde modelverbindingen 16 en 17 (hoofdstuk 5) blijkt dat de structuur van PITN onvoldoende gesimuleerd werd.

In de tweede orde modelverbindingen 19 en 22 (synthese en NMR analyse in hoofdstuk 6) is de benzo[c]thiofeen-eenheid geconjugeerd met aromatische fenylringen. Deze zijgroepen simuleren de naburige eenheden in het polymeer. Aangezien de ^{13}C -chemische shift van C₃ en C₄ beïnvloed kan worden door het S-atoom van de naburige eenheid (elektronische interacties door de bindingen en door de ruimte S-H₄) is het voor deze tweede orde modelverbindingen aangewezen om enkel beroep te doen op de gegevens van C_{3a} en C₅ voor de vergelijking met PITN. De tweede orde modelverbindingen 19 en 22 bevatten immers geen zijgroepen met een S-atoom zodanig dat de invloed van dit laatste op δC_3 en δC_4 ook niet gesimuleerd wordt.

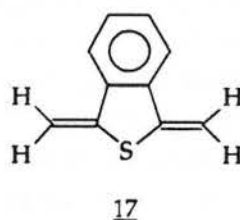
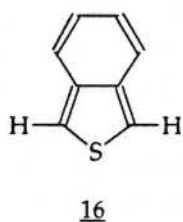
Aromatisch

PITN

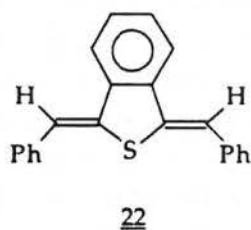
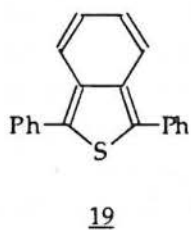
Quinoidaal



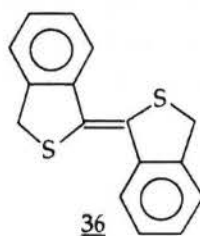
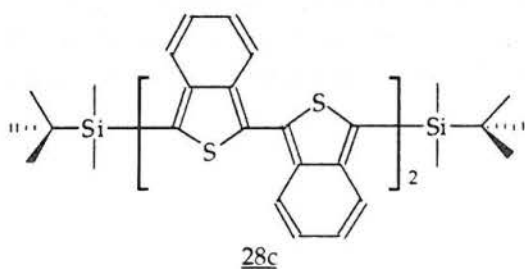
Eerste orde modelverbindingen



Tweede orde modelverbindingen



Derde orde modelverbindingen



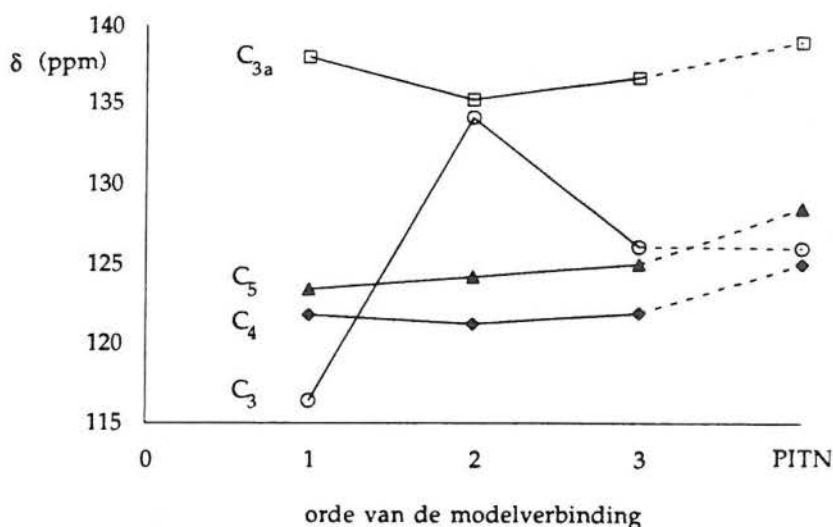
Schema 1

In de **derde orde** modelverbindingen (synthese en NMR analyse in *hoofdstuk 7*) kan men voor de vergelijking met PITN beroep doen op alle koolstofatomen (C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5) aangezien alle interacties, die de chemische shift van de koolstofatomen in PITN bepalen, in deze modellen worden gesimuleerd. De evolutie van de ^{13}C -chemische shift van de koolstofatomen C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 als functie van de orde van de modelverbindingen wordt samengevat in figuur 1 voor de aromatische modellen en in figuur 2 voor de quinoidale structuren. Tevens worden de waarden van PITN hierin weergegeven.

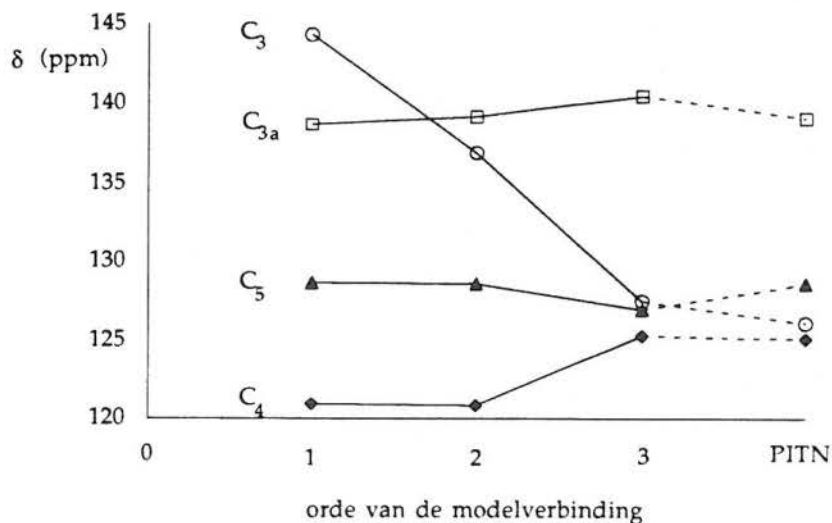
Voor de aromatische modelverbindingen is enkel de shift van de kwaternaire koolstofatomen C_{3a} en vooral van C_3 gevarieerd, terwijl die van de geprotoneerde koolstofatomen quasi onafhankelijk is van de structurele veranderingen in de zijgroepen. Aangezien δC_4 in het tweede en het derde orde model bijna gelijk is, is er van een sterische S-H₄ interactie in dit geval geen sprake. Dit kan verklaard worden door de mogelijke conformationele rotatie rondom de interring binding in aromatische structuren.

Voor de quinoidale structuren heeft een overgang van de eerste naar de tweede orde enkel een belangrijke invloed op δC_3 . Van de tweede naar de derde orde zijn het vooral δC_3 en δC_4 die variëren. Dit betekent dat voor de quinoidale structuren zowel δC_3 en δC_4 beïnvloed worden door het naburig zwavelatoom. Naast de interactie door de bindingen (invloed op C_3) bestaat er dus ook een uitgesproken sterische interactie (door de ruimte) tussen H₄ en het naburig S-atoom (invloed op C_4) omwille van het sterk dubbel bindingskarakter van de interring binding in planaire quinoidale structuren.

Uit de vergelijking van de ^{13}C -NMR gegevens van de derde orde modelverbindingen met die van PITN blijkt dat δC_3 in beide structuren gelijkaardig is. Voor de andere koolstofatomen is er voor het aromatisch model 28c een significant verschil waar te nemen, daar waar de gegevens van het quinoidale model 36 zeer goed overeenstemmen met die van PITN. Deze gegevens wijzen op een quinoidale π -elektronenstructuur voor PITN. Deze conclusie werd bevestigd met FT-Raman spectroscopie en theoretische berekeningen van J.L. Brédas.



Figuur 1: Evolutie van de ^{13}C -chemische shift van de koolstofatomen C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 als functie van de orde van de aromatische modelverbindingen. De onderbroken lijn geeft een vergelijking met PITN weer.



Figuur 2: Evolutie van de ^{13}C -chemische shift van de koolstofatomen C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 als functie van de orde van de quinoidale modelverbindingen. De onderbroken lijn geeft een vergelijking met PITN weer.

Summary and general conclusions

A principal goal in the field of conducting polymers is to achieve a more fundamental understanding of the relationship between chemical structure and the resulting electronic properties. Poly(isothianaphthene) (PITN) is the first example of a transparent (after doping) highly conducting polymer. This conjugated polymer shows a high intrinsic conductivity due to its very small bandgap ($E_g \approx 1$ eV) and is environmentally stable. In this work, the π -electronic structure of PITN is investigated since it has a strong influence on the bandgap.

First of all, we designed two new routes for the chemical synthesis of PITN (*chapter 3*). Herein, N-chlorosuccinimide (NCS) was used in order to polymerize the monomer 1,3-dihydrobenzo[c]thiophene **8** (or the corresponding sulfoxide **9**) in CCl_4 . Structural characterization of these new materials was carried out by comparing them with PITN, synthesized by literature procedures. The smallest bandwidth in the ^{13}C -CP/MAS NMR spectra was obtained when the sulfide **8** was polymerized with 2.5 equivalents NCS. This route yielded PITN (90%) in the doped state (16 mol%/repeating unit) in only 1 h. This chemical route seemed for our purposes the most interesting, but the sample had to be dedoped (NH_4OH) in order to study the neutral state of PITN.

The proper experimental technique to study the π -electronic structure of PITN must be applicable in the solid state (since PITN is insoluble) and should be sensitive to small electronic changes such as those between an aromatic and a quinoid structure. With these constraints in mind, we focussed on solid state ^{13}C -NMR. A straightforward determination of the chemical shift of the inequivalent carbons is, however, hindered by overlap. For that reason we had to make use of several selective solid state pulse sequences (*chapter 4*). The chemical shift of the quaternary carbons (C_3 and C_{3a}) was determined with the aid of proton dephasing with and without cross depolarization. The chemical shift of the protonated carbons (C_4 and C_5) was estimated (although less accurate) based on cross depolarization experiments. The chemical shift of the inequivalent carbons of PITN are summarized in table 1.

Table 1: ^{13}C -chemical shift of the quaternary carbons (C) and the protonated carbons (C-H) of PITN determined in the solid state.

C	126.0 (± 0.5 ppm)	139.0 (± 0.5 ppm)
C-H	125.0 (± 1 ppm)	128.5 (± 1 ppm)

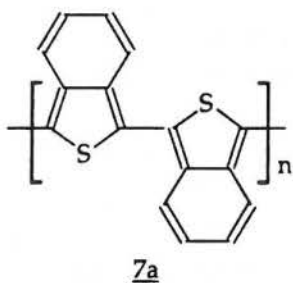
An unambiguous assignment of the protonated signals to C_4 and C_5 and the quaternary carbons to C_3 and C_{3a} , however, cannot be carried out with these data. No information about the π -electronic structure of PITN is available from these chemical shift data. Depending on the end groups, the electronic structure will be aromatic **7a** or quinoid **7b**. These structures were simulated in (soluble) model compounds in order to compare their ^{13}C -NMR data with those of PITN. The model compounds for an aromatic and a quinoid structure discussed in this thesis are shown in scheme 1.

From the ^{13}C -NMR data of the **first order** model compounds (*chapter 5*), it seems that the structure of PITN is insufficiently simulated.

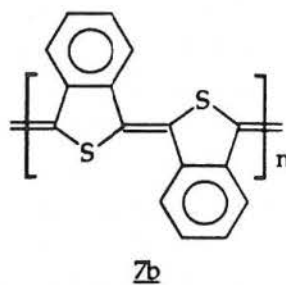
In the **second order** model compounds (synthesis and NMR analysis in *chapter 6*), the benzo[c]thiophene unit is conjugated with aromatic phenyl rings. These side groups simulate the neighbouring unit in the polymer. The ^{13}C -chemical shift of C_3 and C_4 of PITN could be influenced by the sulfur atom of the neighbouring unit (based on electronic interactions through space S-H₄ and through the bonds). Since this structural feature is not simulated in the second order model compounds, it is not allowed to use the data of these carbons (C_3 and C_4) for the comparison with PITN.

All the interactions influencing the chemical shift of the carbons of PITN are simulated by the **third order** model compounds (synthesis and NMR analysis in *chapter 7*). Therefore, it is allowed to use the data of all the carbons (C_3 , C_{3a} , C_4 and C_5) for the comparison with PITN. The evolution of the ^{13}C -chemical shift of the carbons C_3 , C_{3a} , C_4 and C_5 as a function of the order of the model compounds is shown in figure 1 (for the aromatic compounds) and in figure 2 (for the quinoid structures). The chemical shifts of PITN are also incorporated.

Aromatic

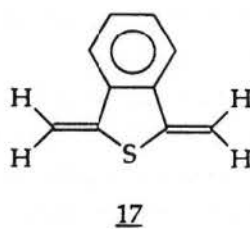
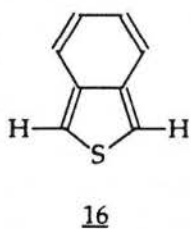


Quinoid

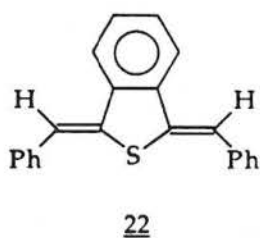
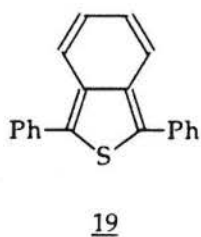


PITN

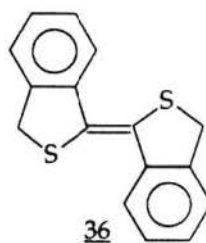
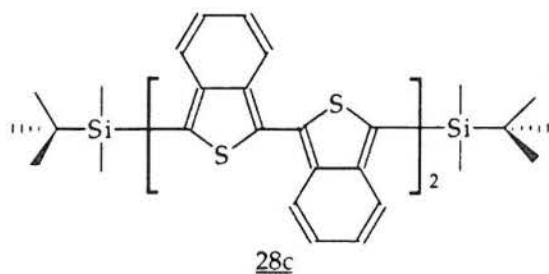
First order model compounds



Second order model compounds



Third order model compounds



Scheme 1

In the aromatic case, only the shift of the quaternary carbons C_{3a} and especially C₃ depends on the order of the model compound while the protonated carbons C₄ and C₅ are independent on structural changes in the side groups. There is no steric interaction between H₄ and the S-atom of the neighbouring ring (side group) since δC_4 is almost the same in the second and the third order model compound. This can be explained by the rotation around the interring bond in aromatic structures.

Going from the first to the second order model compounds for a quinoid structure has only an influence on δC_3 . Both δC_3 and δC_4 are influenced by the S-atom of the neighbouring unit (side group) since these carbons show significant different shifts in the second and the third order model compound. Consequently, there is a steric interaction between S and H₄ in planar quinoid structures because of the double bond character of the interring bond.

Comparing the ¹³C-NMR data of the third order model compounds to those of PITN shows that δC_3 is similar in both structures. However, for the other carbons, a significant difference can be observed between PITN and the aromatic model compound 28c, while the data of the quinoid model compound 36 match very well with the values of PITN. These data point to a quinoid π -electronic structure for PITN. This conclusion was confirmed with FT-Raman spectroscopy and theoretical calculations by J.L. Brédas.

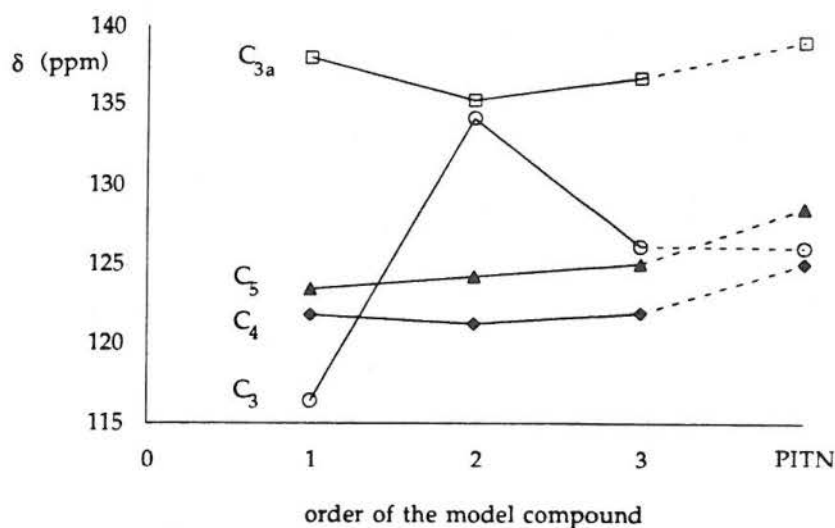


Figure 1: Evolution of the ^{13}C -chemical shift of the carbons C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 as a function of the order of the aromatic model compounds. The dashed line illustrates the comparison to PITN.

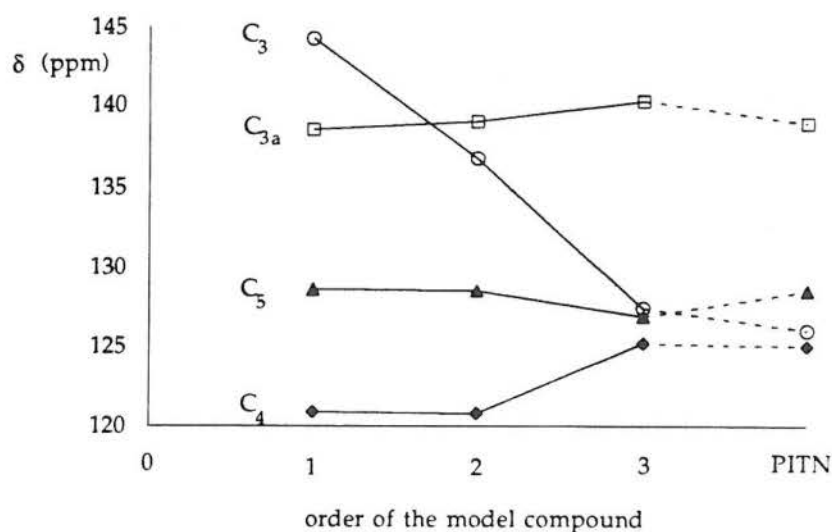


Figure 2: Evolution of the ^{13}C -chemical shift of the carbons C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 as a function of the order of the quinoid model compounds. The dashed line illustrates the comparison to PITN.

Lijst der publikaties

Wetenschappelijke artikels

1. I. Hoogmartens, D. Vanderzande, H. Martens and J. Gelan, "A ^{13}C CP/MAS NMR investigation of poly(isothianaphthene).", *Synth. Met.*, 1991, 41, 513.
2. I. Hoogmartens, D. Vanderzande, H. Martens and J. Gelan, "Novel chemical syntheses of poly(isothianaphthene).", *Synth. Met.*, 1992, 47, 367.
3. I. Hoogmartens, P. Adriaenssens, R. Carleer, D. Vanderzande, H. Martens and J. Gelan, "An investigation into the electronic structure of poly(isothianaphthene).", *Synth. Met.*, 1992, 51, 219.
4. R. Kiebooms, I. Hoogmartens, P. Adriaenssens, D. Vanderzande and J. Gelan, " ^{13}C -NMR analysis of 'Cava'-poly(isothianaphthene)-oligomers", *Synth. Met.*, accepted for publication.
5. I. Hoogmartens, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, C. Quattrocchi, R. Lazzaroni and J.L. Brédas, "Low bandgap conjugated polymers. A joint experimental and theoretical study of the structure of polyisothianaphthene.", *Macromolecules*, submitted for publication.
6. G. Defieuw, R. Samijn, I. Hoogmartens, D. Vanderzande and J. Gelan, "Antistatic polymer layers based on polyisothianaphthene applied from aqueous compositions", *Synth. Met.*, submitted for publication.

Mondelinge presentatie

7. I. Hoogmartens, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, C. Quattrocchi, R. Lazzaroni and J.L. Brédas, *Experimental and theoretical investigation of the structure of polyisothianaphthene*, mondelinge voordracht gehouden op het International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals te Göteborg (Zweden, 12-18 augustus 1992).

Poster presentaties

8. I. Hoogmartens, D. Vanderzande, J. Gelan and H. Martens, *A ^{13}C CP/MAS NMR investigation of poly(isothianaphthene)*, poster gepresenteerd op het 10th European Experimental NMR Conference te Veldhoven (Nederland, 28 mei-1 juni 1990).
9. I. Hoogmartens, D. Vanderzande, J. Gelan and H. Martens, *A ^{13}C CP/MAS NMR investigation of poly(isothianaphthene)*, poster gepresenteerd op het International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals te Tübingen (Duitsland 2-7 september 1990).
10. I. Hoogmartens, D. Vanderzande, J. Gelan and H. Martens, *A ^{13}C CP/MAS NMR investigation of poly(isothianaphthene)*, poster gepresenteerd op het 10th Meeting on NMR spectroscopy te St-Andrews (Schotland, 8-12 juli 1991).
11. I. Hoogmartens, R. Kiebooms, P. Adriaensens, D. Vanderzande and J. Gelan, *Dependence of the electronic structure of PITN on the synthetic route. Analysis of Wudl-PITN versus Cava-PITN-oligomers*, poster gepresenteerd op het International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals te Göteborg (Zweden, 12-18 augustus 1992).

Wetenschappelijke prijs

12. Tweede prijs in de DSM-prijs voor Chemie en Technologie 1991 voor het werk "*Synthese en structuuranalyse van poly(isothianafteen)*".

