



INSTITUUT VOOR MATERIAALONDERZOEK



Faculteit Wetenschappen

Het gebruik van ftaalzuuranhydride-derivaten in de synthese van poly(isothianafteen)

Mechanisme en perspectieven

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van

Doctor in de Wetenschappen

aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door

Harald PAULUSSEN

Promotoren: Prof. Dr. J. Gelan
Prof. Dr. D. Vanderzande

Diepenbeek 1996

541.64

- conductive polymers

- synthesis of

- low band gap

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK LUC



03 04 00579733

970060



14 JAN. 1997



541.64

PAUL

1996

.luc.luc.luc.

000078



140078



INSTITUUT VOOR MATERIAALONDERZOEK



Faculteit Wetenschappen

Het gebruik van ftaalzuuranhydride-derivaten in de synthese van poly(isothianafteen)

Mechanisme en perspectieven

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van

Doctor in de Wetenschappen

970060

aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door

Harald PAULUSSEN

Promotoren: Prof. Dr. J. Gelan
Prof. Dr. D. Vanderzande

Diepenbeek 1996



14 JAN. 1997

1000



1000

Dankwoord

Bij het schrijven van een dankwoord besef je meer dan ooit dat je nooit echt alleen stond met je problemen, ook al leek dit soms anders. De combinatie van een fijne werksfeer en toffe collega's heeft dan ook een zeer groot aandeel gehad in dit werk. Het is mij dan ook een voorrecht om iedereen te bedanken die hiertoe zijn steen(tje) heeft bijgedragen.

In de eerste plaats wil ik mijn ouders bedanken voor hun niet-aflatende steun en voor de mogelijkheid die ze mij geboden hebben om te studeren.

Ook mijn oma ben ik dankbaar voor de voortdurende interesse die ze betoond heeft, ook al zijn moleculen net chinese tekens voor haar.

Prof. Dr. Jan Gelan ben ik dankbaar voor de wetenschappelijke begeleiding, de geboden vrijheid in het onderzoek en voor zijn creativiteit die niet alleen op het werk tot uiting kwam, maar ook bij het organiseren van de tuinfeestjes.

Prof. Dr. Dirk Vanderzande wil ik bedanken voor het vertrouwen dat hij steeds heeft gesteld in mij, voor de hulp in wetenschappelijk uitzichtloze situaties en voor de tijd die hij vrijgemaakt heeft voor de bespreking van dit werk en/of andere resultaten.

Tevens wens ik mijn beide promotoren nog te bedanken voor de mogelijkheid die ze me geboden hebben om, reeds vóór het behalen van mijn doctoraatsdiploma, de universitaire wereld te ruilen voor die van de industrie.

Dr. Robert Carleer van het Fonds voor Technologisch Onderzoek (FTO) is niet alleen een uitstekend onderzoeker, maar ook een goede raadgever gebleken. Hier ben ik hem dan ook erg dankbaar voor. Ook de andere medewerkers van FTO, Gerd, Greet, Guy, Marleen, Linda, Ivo, Johan, Natacha, Elke en in het bijzonder Martine Van Hamel en Jan Czech wens ik in dit kader te bedanken.

Prof. Dr. L. Van Poucke wil ik danken voor zijn medewerking aan de uitvoering van de FTIR en FT-Raman metingen.

Naar Dr. Peter Adriaensens' streven naar perfect geoptimaliseerde NMR parameters gaat mijn grote bewondering uit. Verder wil ik hem danken voor zijn hulp bij het analyseren van de NMR-

spectra, voor zijn enthousiasme en voor de tijd die hij voor mij kon vrijmaken ondanks zijn drukke programma.

Prof. Dr. J.L. Brédas (Université de Mons-Hainaut) ben ik niet alleen dankbaar voor de wetenschappelijke discussies, maar ook voor het in het leven roepen van het "Polymer Indoor Soccer Tournament", hetgeen een goede gelegenheid blijkt om collega's van andere universiteiten in andere omstandigheden te ontmoeten.

Ook Prof. Dr. G. Zerbi (Politecnico di Milano) ben ik dankbaar voor zijn wetenschappelijke bijdrage aan de wondere spectroscopische wereld van poly(isothianafteen). Tevens wil ik hem bedanken voor de uitnodiging om deze discussie verder uiteen te zetten in Milaan.

Bovendien zou ik het secretariaat SBG, Christel, Koen, Jos, Sali, Jean, Tony, Johnny, Magda, Mark en Mieke onrecht aandoen als ik hen niet zou bedanken voor de technische hulp en Eugène, Erik, Willy en Ludo voor de voetbalmaandagavonden.

Verder wens ik al mijn collega's, Ivan, Frank, Anniek, Martine, Raf, Ingrid, Dino, Monique, Mik, Margreet, Albert, Wim, Duncan, Henk, Dirk, Henk, An, Ann, Ria, Els, Inge, Kristien, Bob, Steven, Joke, Heidi, Inge, Wanda, Sonja te bedanken voor de toffe werksfeer, de koffiekamer-roddels en de fijne labo-uitstapjes. Ben Ottenbourgs (voor de opname van de vaste stof spectra) en Rob van Asselt (voor zijn hulp op het gebied van de vloeibaar kristallijne polymeren) wens ik te bedanken voor hun wetenschappelijke bijdrage aan artikels en hun sportieve samenwerking in de zaal. Bovendien zou ik ook mijn thesisstudenten Edith en in het bijzonder Pascal Mylle willen bedanken voor hun inzet en hun bijdrage tot dit werk.

Voor de financiële steun ben ik het I.W.O.N.L. (periode '92-'94) en het I.W.T. (periode '94-'96) erg dankbaar.

Tenslotte, maar nog het meest van al, wens ik Marlies te bedanken voor haar katalytische invloed op mijn labo-werk, voor haar vertrouwen en vooral voor het geduld dat ze in deze toch vrij stresserende periode heeft getoond.

Harald Paulussen

Samenstelling van dit werk

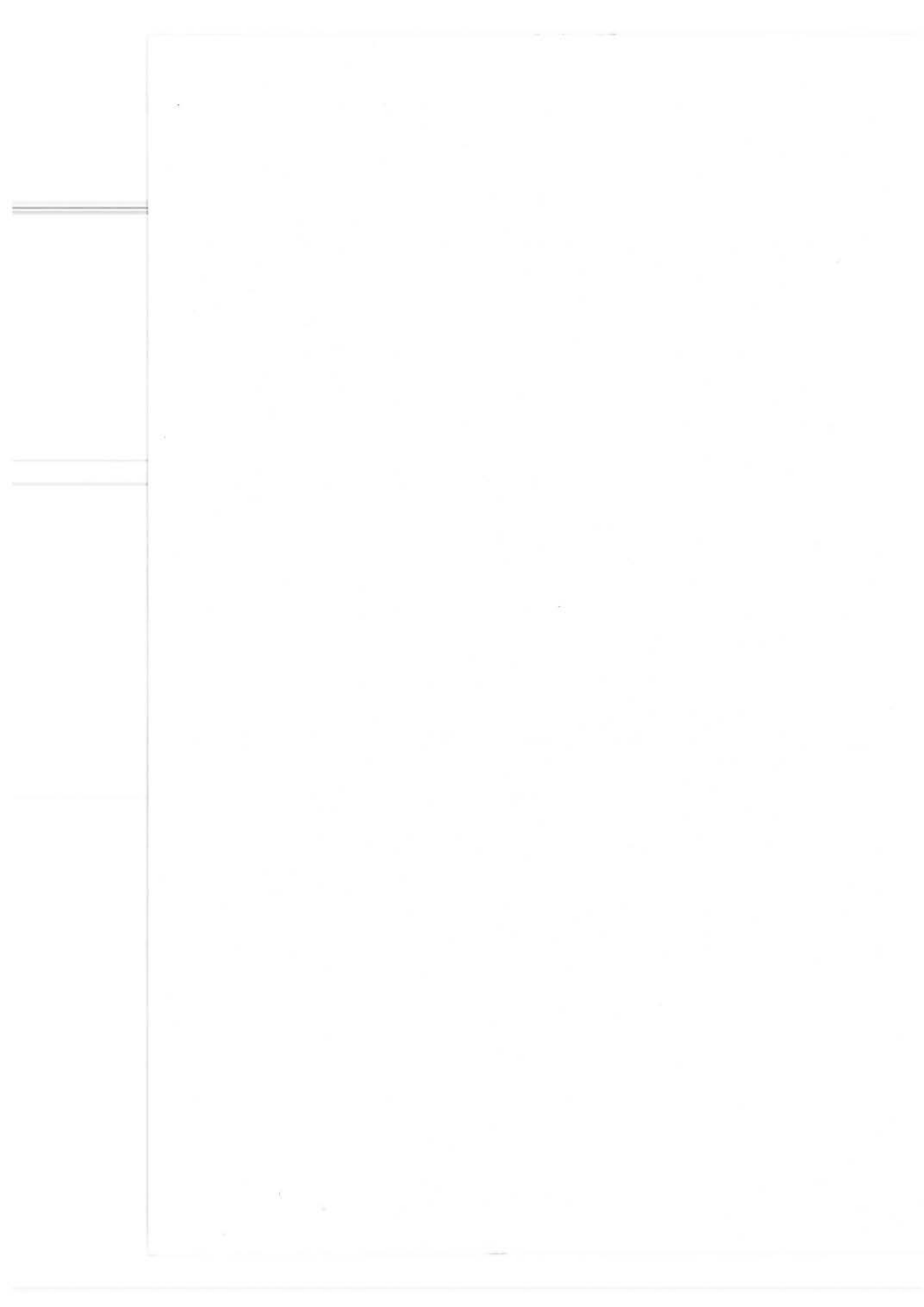
In *hoofdstuk 1* wordt een algemeen overzicht gegeven van het ontstaan van elektrisch geleidende polymeren, de voordelen van low bandgap polymeren en hun toepassing in de wereld van de elektro-actieve materialen. Verder wordt een nieuwe syntheroute voor poly(isothianafteen) (PITN) besproken die toelaat om PITN via een polycondensatiereactie te verkrijgen uit ftaalzuuranhydride-derivaten. Uit vroeger experimenteel onderzoek op basis van aromatische en quinoïdale modelverbindingen is gebleken dat PITN een quinoïdale geometrie heeft, wat meteen een oplossing gaf voor het theoretisch dilemma hierrond. Toch blijkt er noodzaak te zijn aan een universele chemie die toelaat om betere quinoïdale modelverbindingen te maken.

In *hoofdstuk 2* wordt de ontwikkeling van een 'ketenstopper' besproken. Deze zou de polycondensatiereactie moeten blokkeren. Op deze manier zouden hogere quinoïdale oligomeren verkregen kunnen worden.

Uit het feit dat deze ketenstopper zelf blijkt te polymeriseren, kan afgeleid worden dat het polymerisatiemechanisme toch ingewikkelder zou kunnen zijn dan een klassiek polycondensatieproces. Dit mechanistisch onderzoek is weergegeven in *hoofdstuk 3*.

In *hoofdstuk 4* wordt de kennis van het polymerisatiemechanisme toegepast, wat resulteert in de synthese van PITN-analogen en (oplosbare) PITN-derivaten.

Tenslotte worden in *hoofdstuk 5* de onderzoeksperspectieven weergegeven. Uit het onderzoek naar het polymerisatiemechanisme blijkt immers dat het mogelijk zou moeten zijn om hogere quinoïdale modelverbindingen te verkrijgen. Deze chemie zou universeel toegepast kunnen worden voor alle PITN-derivaten en PITN-analogen



Inhoud

Hoofdstuk 1

<i>Algemene inleiding en doel van het onderzoek</i>	1
---	---

Hoofdstuk 2

<i>Synthese van nieuwe quinoïdale modelverbindingen</i>	18
---	----

Hoofdstuk 3

<i>Onderzoek naar het polymerisatiemechanisme</i>	46
---	----

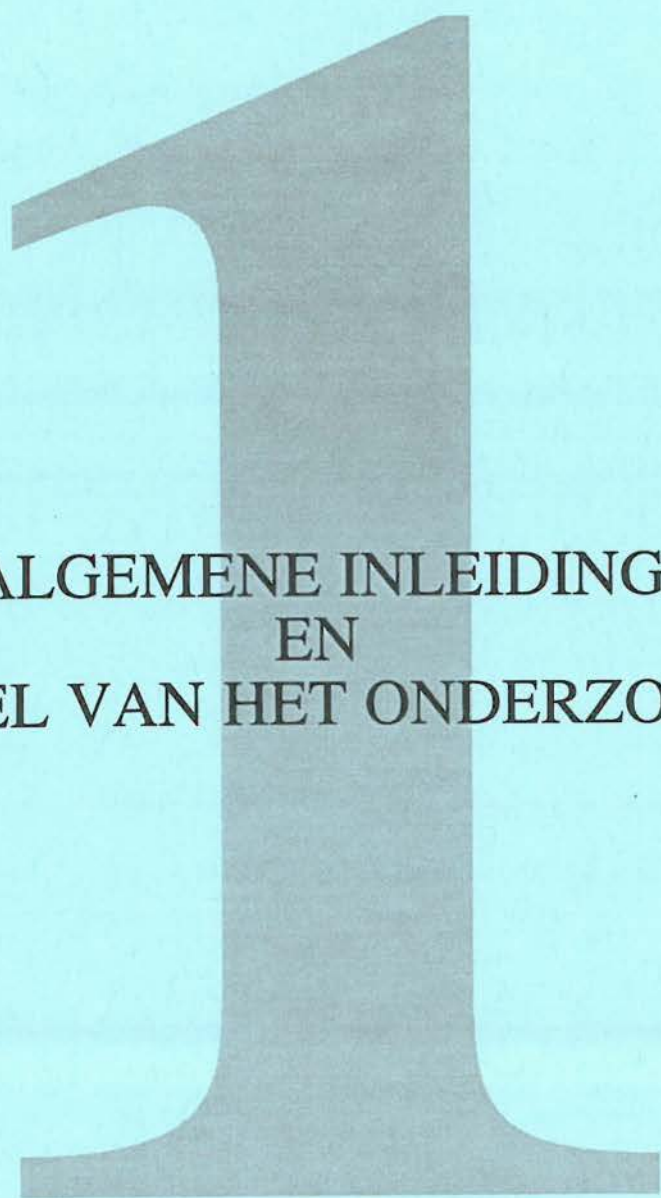
Hoofdstuk 4

<i>Synthese en karakterisatie van PITN-derivaten en PITN-analogen</i>	77
---	----

Hoofdstuk 5

<i>Synthese en perspectieven</i>	129
----------------------------------	-----

Algemeen besluit / General conclusions	139
---	-----



ALGEMENE INLEIDING
EN
DOEL VAN HET ONDERZOEK

Hoofdstuk 1

Algemene inleiding en doel van het onderzoek

1. Intrinsiek geleidende geconjugeerde polymeren	2
1.1. Algemeen	
1.2. Elektrisch geleidende geconjugeerde polymeren	
1.3. Intrinsiek geleidende polymeren	4
2. Poly(isothianafteen)	7
2.1. Synthese en eigenschappen	
2.2. Quinoïdaal versus aromatisch: theoretisch dilemma	8
2.3. Structurele analyse aan de hand van modelverbindingen	9
3. Een nieuwe syntheseroute voor PITN	11
3.1 Algemeen	
3.2 Reactiemechanisme van de nieuwe polymerisatieroute	12
4. Doelstelling van het onderzoekswerk	14
5. Referenties	16

1. Intrinsiek geleidende geconjugeerde polymeren

1.1 Algemeen

Over het algemeen beschouwd onderscheiden organische polymeren zich van de metalen door hun onvermogen om elektriciteit te geleiden. De meeste toepassingen van polymeren zijn overigens gebaseerd op hun isolerende eigenschappen. Denken we bijvoorbeeld al maar aan de coating die elektrische draden tegen kortsluiting beschermt. Tijdens de afgelopen twee decennia zijn polymeren meer en meer een actieve rol gaan spelen in de wereld van de elektro-actieve materialen. Toen werd namelijk een nieuwe klasse van organische polymeren ontdekt die wel elektrisch geleidende eigenschappen bezitten, de zogenaamde "synthetic metals".

De grote voordelen van deze organische materialen ten opzichte van de anorganische zijn:

- ☐ relatief eenvoudige synthese en verwerking.
- ☐ zeer goede mechanische eigenschappen van polymeren.
- ☐ 'molecular engineering' is mogelijk door chemische modificaties.
- ☐ lagere dichtheid.

Als illustratie van deze mogelijkheden kunnen toepassingen als herlaadbare batterijen, LEDs (Light Emitting Diodes), 'smart windows', sensoren etc. optreden.

1.2 Elektrisch geleidende geconjugeerde polymeren

Dit nieuwe concept dat plastics tot elektrische draden, filmen of andere vormen vervaardigd kunnen worden, heeft voor een interdisciplinaire samenwerking gezorgd tussen synthetici, theoretici en physici met als gemeenschappelijk doel: het controleren van de elektrische en mechanische eigenschappen van deze materialen.

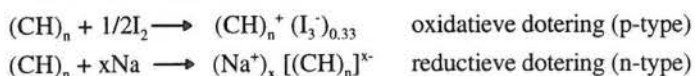
Kenmerkend voor deze polymeren is dat zij allemaal een (lang) geconjugeerd π -elektronen systeem bevatten, bestaande uit enkele en dubbele bindingen die alterneren langs de polymeerketen. In deze optiek is het dus nuttig om de relatie tussen de chemische structuur van de repeterende eenheid van het polymeer en de elektrische eigenschappen te weten, omdat, op deze manier, het begrijpen van de elektronische en mechanische eigenschappen van deze materialen op moleculair niveau afgestemd kan worden. Een eerste vraag, die opgelost diende te worden, was hoe de elektrische stroom doorheen de polymeren migreert.

Voor polymeren kan -net zoals bij anorganische materialen- de klassieke 'band theorie' hierop een antwoord geven. Deze banden ontstaan doordat in de vaste toestand de overlap van de atomaire

orbitalen van elk atoom met zijn buur-atomen aanleiding geeft tot moleculaire orbitalen die op hun beurt combineren tot energiebanden.

De mate waarin atomen of moleculen met elkaar interageren, weerspiegelt zich in de bandbreedte. De energiekloof tussen de hoogst bezette band (= valentieband, VB) en de laagst niet-bezette band (=conductieband, CB) wordt de 'band gap' (E_g) genoemd en bepaalt het onderscheid tussen isolatoren ($E_g > 2$ eV), halfgeleiders ($E_g \leq 2$ eV) en metalen ($E_g = 0$ eV). De elektrische eigenschappen van de klassieke anorganische materialen worden bepaald door de wijze waarop de banden gevuld zijn. Volledig gevulde of volledig lege banden geven geen geleiding, terwijl partieel gevulde conductiebanden en partieel lege valentiebanden dit wel doen.

Geleidende polymeren zijn in die zin eigenaardig dat ze een elektrisch geleidend vermogen hebben, terwijl ze geen gedeeltelijk gevulde of gedeeltelijk lege banden hebben. Een verklaring hiervoor werd in 1977 door Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid en Alan J. Heeger gevonden. Door polyacetyleen (PA) te oxideren met jood (I_2), ontdekten ze dat het geleidend vermogen van polyacetyleen (PA) 10^9 keer groter werd. Ook andere oxidantia en reductantia bleken dit te kunnen^[1]. Het proces waarbij een geconjugeerd polymeer via een chemische reactie (oxidatie of reductie) omgezet wordt in zijn elektrisch geleidende vorm, wordt dotering genoemd. Tijdens deze redoxreactie wordt het isolerende neutrale polymeer omgezet in een ionisch complex bestaande uit een polymeer-radicaalkation (of -anion) en een tegenion, namelijk de gereduceerde vorm van het oxidans (of de geoxideerde vorm van het reductans) (figuur 1.2.1). In de terminologie van de vaste stof fysica komt het gebruik van een oxidans overeen met p-type dotering en het gebruik van een reductans met n-type dotering.



Figuur 1.2.1: oxidatieve en reductieve dotering van PA

Uit onderzoek blijkt nu dat de elektrische geleiding bij de geconjugeerde polymeren toegeschreven moet worden aan solitonen, polaronen en bipolaronen^[2]. Als men door een oxidatie een elektron onttrekt aan de top van de valentieband, ontstaat hierdoor een "gat" of radicaal kation dat in tegenstelling tot de anorganische materialen niet volledig gedelokaliseerd wordt. Voor geconjugeerde polymeren is het immers energetisch gunstiger om deze lading te lokaliseren. Hierdoor ontstaan gelokaliseerde elektronische toestanden tussen de valentieband en de conductieband. Dit is logisch aangezien de top van de valentieband een verzameling is van hoogst bezette bindende moleculaire orbitalen. Indien nu een elektron onttrokken wordt, ontstaat er een gedestabiliseerd bindend molecuair orbitaal dat hoger in energie is dan de energieniveaus in de

valentieband. Als vervolgens een tweede elektron aan de keten onttrokken wordt, ontstaat een bipolaron. Lage dotant-concentratie (enkele mol%) geeft aanleiding tot polaron vorming, hogere dotant-concentratie (enkele mol%) tot bipolaronen en vanaf 20 à 30 mol% dotering ontstaan nieuwe energiebanden door overlap van de gelokaliseerde toestanden. Door deze nieuwe energiebanden wordt de bandgap verkleind, waardoor elektronen uit de nieuwe "valentieband" toch door excitatie kunnen overgaan naar de nieuwe "conductieband". Op deze manier ontstaat er dus elektrische geleiding.

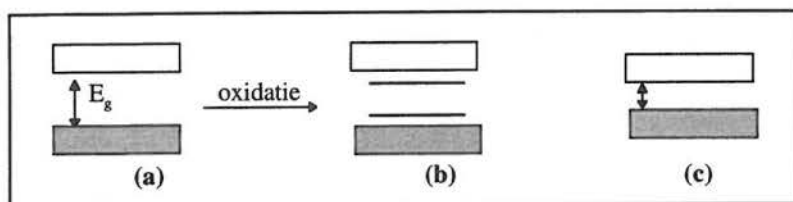
Karakteristiek voor deze organische elektro-actieve materialen is dat ze -in tegenstelling tot de anorganische materialen- een ééndimensionale geleidbaarheid vertonen.

1.3. Intrinsiek geleidende polymeren

Uit de vorige paragraaf blijkt dat de elektrische geleidbaarheid van geconjugeerde polymeren fenomenaal verhoogd kan worden tot het halfgeleider of metallische niveau door het toevoegen van oxidantia of reductantia (van 10^{-7} tot 10^6 Scm^{-1}). Een nadeel van de dotering is evenwel dat de zo verkregen geoxideerde of gereduceerde polymeerstructuren erg instabiel zijn ten opzichte van luchtzuurstof en vochtigheid, wat niet erg interessant is met het oog op toepassingen^[3]. Bovendien zijn vaak erg toxische dotanten vereist om de gewenste geleidbaarheden te verkrijgen. Er bleek dus noodzaak te zijn aan materialen die uit zichzelf elektrisch geleidende eigenschappen vertoonden en die bovendien chemisch stabiel zijn, de zogenaamde intrinsiek geleidende geconjugeerde polymeren^[4].

Met de intrinsieke geleidbaarheid van geconjugeerde polymeren bedoelt men de elektrische geleidbaarheid die ze bezitten zonder de toevoeging van dotanten. In die zin zijn polymeren met een zeer kleine bandgap wel interessant. De elektrische geleidbaarheid zou dan voortkomen van de thermische excitatie van elektronen van de valentieband naar de conductieband, net zoals in de klassieke halfgeleiders. Een bijkomend voordeel van deze low bandgap polymeren is dat ze ook doteerbaar zijn waardoor een metallisch geleidingsniveau bereikt kan worden en dat, door het ontstaan van dotantbanden, de bandgap nog verkleind wordt waardoor het polymeer licht absorbeert in het nabije infrarood in plaats van in het visuele gebied van het spectrum. Met andere woorden: geconjugeerde polymeren met een kleine bandsafstand zouden na dotering optische transparantie kunnen vertonen^[4]. Dit impliceert ondermeer toepassingen als anti-statische laag voor bijvoorbeeld fotografische films.

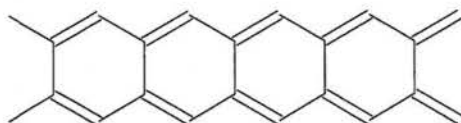
Het bandenpatroon van deze materialen is vergelijkbaar met dat van klassiek geleidende polymeren in de gedoteerde vorm (figuur 1.3.1).



Figuur 1.3.1: vergelijking van het bandenpatroon tussen een klassiek geleidend polymeer niet-gedoteerd (a), gedoteerd (b) en een low bandgap polymeer (c)

□ = CB, ■ = VB

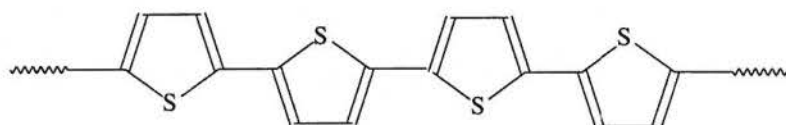
De laatste jaren zijn er heel wat inspanningen geleverd aangaande de ontwikkeling en de synthese van deze polymeren met een kleine bandafstand^[5-10]. Tot deze groep horen onder meer de zogenaamde ladderpolymeren^[11]. Dit zijn polymeren die opgebouwd zijn uit cyclische subeenheden die door twee bruggen met elkaar verbonden zijn op verschillende plaatsen in de subeenheden (figuur 1.3.2). De specifieke structuur van deze polymeren zou een hoge mechanische, thermische en chemische stabiliteit moeten garanderen. Uit later onderzoek bleek bovendien dat de specifieke eigenschappen van ladderpolymeren eerder afkomstig zijn van de stijve lineaire ketenopbouw in het algemeen dan specifiek van de ladderstructuur.



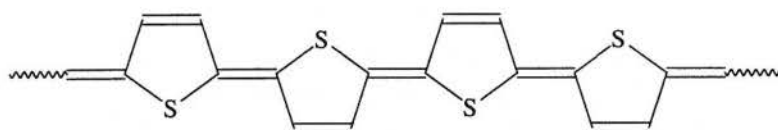
Figuur 1.3.2: voorbeeld van een ladderpolymeer, namelijk polyaceen

Polymeren met een alternerende aromatische en quinoïdale structuur behoren ook tot de klasse van de low bandgap polymeren zoals blijkt uit recent onderzoek van Chen et al.^[12]

Ook de theoretici hebben hun steentje bijgedragen aan de ontwikkeling van de polymeren met een kleine bandafstand. Uit theoretische studies van J.L. Brédas et al over polyhetero-arylenen zoals polythiofeen (PT) blijkt dat de bandgap (E_g) sterk afhankelijk is van de moleculaire geometrie^[13]. Zij toonden aan dat de berekende bandgap-waarde voor *aromatisch* polythiofeen 2 eV is, wat de experimentele waarde goed benadert. Voor *quinoïdaal* polythiofeen werd via analoge berekeningen een E_g van 0.47 eV verkregen. Per definitie komt *aromatisch* polythiofeen overeen met de structuur waarbij de thiofeenringen verbonden zijn door enkelvoudige bindingen, terwijl de *quinoïdale* geometrie deze is waarbij de inter-ringbinding een dubbele binding is (figuur 1.3.3).



A-PT

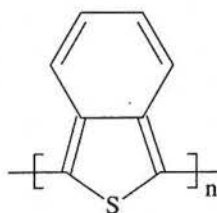


Q-PT

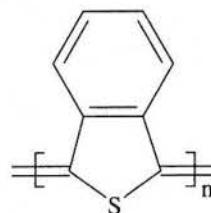
Figuur 1.3.3: aromatisch polythiofeen (A-PT) en quinoïdaal polythiofeen (Q-PT)

Recentere berekeningen geven aan dat de bandgap voor Q-PT zelfs 0.26 eV zou zijn^[14].

Deze studies hebben geleerd dat, om de bandafstand van aromatisch polythiofeen te verlagen, men de bijdrage van de quinoïdale structuur zou moeten stabiliseren. Dit zou kunnen door de C₃-C₄ binding van PT in te bouwen in een bijkomende ring, waardoor poly(isothianafteen) (PITN) ontstaat. Ook voor dit polymeer kunnen we een aromatische en een quinoïdale elektronenstructuur beschouwen (figuur 1.3.4).



A-PITN



Q-PITN

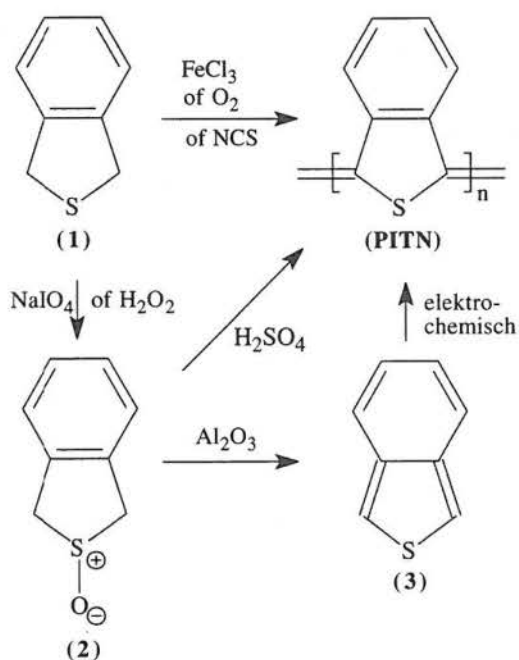
Figuur 1.3.4: aromatisch poly(isothianafteen) (A-PITN) en quinoïdaal poly(isothianafteen) (Q-PITN)

2. Poly(isothianafteen)

2.1 Synthese en eigenschappen

Het gevolg van het inbouwen van de zesring op het thiofeen monomeer was dat de bandgap drastisch daalde: van 2 eV voor polythiofeen naar 1.13 eV voor PITN^[15,16]. Bij 5 mol% dotering worden bovendien al geleidbaarheden bereikt van 1-10 Scm⁻¹. Verdere dotering tot 20 mol% verhoogt niet alleen de geleidbaarheid (50 Scm⁻¹), maar gaat ook gepaard met een kleurverandering van blauw-zwart naar groen-geel^[17]. Het absorptiemaximum (λ_{max}) verschuift naar het infrarode gebied van het spectrum wat dus met zich meebrengt dat PITN een voorbeeld is van een hoog geleidend transparant polymeer. Het blijkt dus dat PITN aan alle theoretische verwachtingen voor polymeren met een kleine bandafstand voldoet.

Voor de synthese van poly(isothianafteen) zijn verschillende routes bekend (figuur 2.1.1).



Figuur 2.1.1: verschillende syntheseroutes voor poly(isothianafteen)

Zoals uit de bovenstaande figuur blijkt, kan poly(isothianafteen) elektrochemisch gepolymeriseerd worden uit het isothianafteen-monomeer (3)^[18-20]. Het isothianafteen-monomeer kan uit het 1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide (2) gesynthetiseerd worden, dat op zijn beurt verkregen wordt door het 1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen (1) te oxideren met NaIO₄ of H₂O₂^[20-22]. Het is evenwel ook mogelijk om (1) en (2) rechtstreeks te polymeriseren tot PITN. Door (2) met zwavelzuur te behandelen wordt dit in feite gedehydrateerd tot (3) wat op zijn beurt via een oxidatief kationisch polymerisatie-mechanisme gepolymeriseerd kan worden. Deze syntheseroutes kunnen we als de klassieke syntheseswegen voor poly(isothianafteen) beschouwen.

In onze onderzoeksgroep werd bovendien ook een nieuwe syntheseroute voor poly(isothianafteen) ontwikkeld (zie verder)^[23].

2.2 Quinoïdaal versus aromatisch: theoretisch dilemma

De vraag of poly(isothianafteen) nu een aromatische dan wel een quinoïdale geometrie vertoont, heeft heel wat theoretische onderzoeksgroepen bezig gehouden. De resultaten van de theoretische bandgap berekeningen van Brédas et al.^[24,25,14], Kertesz et al.^[26] en Nayak et al.^[27] zijn samengevat in de onderstaande tabel.

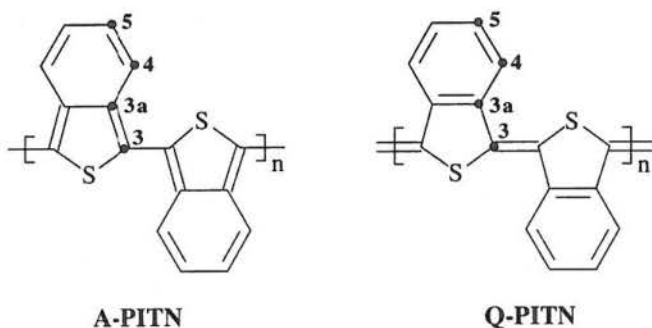
E _g (eV)	Experimenteel	Brédas ^[24,25]	Brédas ^[14]	Kertesz ^[26]	Nayak ^[27]
PT	2.2	1.71 (arom.)	1.68 (arom.) 0.26 (quin.)	1.83 (arom.) 0.47 (quin.)	1.76 (arom.)
PITN	1.13	0.54 (arom.)	0.61 (arom.) 1.19 (quin.)	0.73 (arom.) 1.16 (quin.)	1.64 (arom.) 0.80 (quin.)

Tabel 2.2.1: experimentele en berekende bandgap waarden (E_g) voor PT en PITN

Door de experimentele bandgap waarde van PT te vergelijken met de theoretisch berekende, kan men besluiten dat PT een aromatische geometrie heeft. Voor PITN is dit niet ondubbelzinnig te bepalen. Hiervoor wijken de resultaten van de verschillende onderzoeksgroepen te sterk af van elkaar, hoewel de quinoïdale geometrie het meest waarschijnlijk lijkt. Er is dus duidelijk behoefte aan experimenteel bewijs dat klaarheid zou moeten scheppen in dit theoretische dilemma.

2.3 Structurele analyse aan de hand van modelverbindingen

Kennis van de elektronische structuur voor poly(isothianafteen) is niet alleen vanuit fundamenteel standpunt belangrijk, maar heeft ook zijn belang bij de ontwikkeling van nieuwe PITN-derivaten met verbeterde eigenschappen. In deze optiek bestudeerde Hoogmartens et al. de structuur van PITN in een deels experimentele en deels theoretische benadering^[14,28]. Voor deze experimentele structuuranalyse werd gebruik gemaakt van hoge resolutie ^{13}C vaste stof NMR om de chemische shift van de vier koolstofatomen (C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5) van PITN te bepalen (figuur 2.3.1). Door gebruik te maken van selectieve pulssequenties komen de shiften bij 126 ppm en 139 ppm overeen met de twee kwaternaire koolstofatomen (C_3 en C_{3a}) en bij de geprotoneerde koolstofatomen (C_4 , C_5) horen de ^{13}C -shiften van 125 ppm en 128.5 ppm.

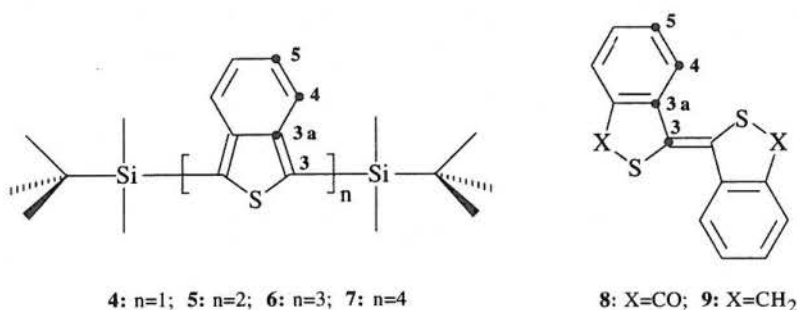


Figuur 2.3.1: chemische structuren van aromatisch poly(isothianafteen) (A-PITN) en quinoidaal poly(isothianafteen) (Q-PITN)

Met deze gegevens kan echter geen ondubbelzinnige toewijzing gedaan worden. Met andere woorden: het is op basis van deze gegevens onmogelijk om te zeggen of de shift bij 139 ppm nu aan C_3 of aan C_{3a} toegewezen moet worden in een aromatische of quinoidale geometrie. Hetzelfde probleem geldt voor de geprotoneerde koolstoffen. Vaak wordt in zo'n geval dan gebruik gemaakt van oplosbare modelverbindingen. Dat welgedefinieerde oligomeren dikwijls als modelsystemen gebruikt worden om zo de chemische en fysische eigenschappen van (intrinsiek) geleidende polymeren te onderzoeken, blijkt uit het werk van onder andere K. Müllen, A.-D. Schlüter en F. Garnier.^[29-31]

Het spreekt vanzelf dat zulke laagmoleculaire modelverbindingen aan een aantal vereisten moeten voldoen. Ze moeten ondermeer een vrij toegankelijke syntheseseweg vertonen, goed karakteriseerbaar zijn en vooral de beschouwde structuur goed benaderen. In dit specifieke geval

dienen ze bovendien nog oplosbaar te zijn in de klassieke NMR-solventen omdat voor hun karakterisatie moderne 1D en 2D-technieken gebruikt worden. Door deze gegevens te vergelijken met de CP/MAS shiften uit de vaste toestand, is het toch mogelijk om toewijzingen te doen. Voor PITN moeten echter twee typen modelverbindingen beschouwd worden omdat dit polymeer twee alternatieve structuren kan vertonen, namelijk de aromatische en de quinoïdale, zoals figuur 1.3.4 op pagina 6 toont. Een quinoïdale modelverbinding voor PITN werd door Hoogmartens et al. gesynthetiseerd terwijl Kiebooms et al. een aromatische oligomere reeks gaande van monomeer tot tetrameer beschrijven (figuur 2.3.2)^[32,33].



Figuur 2.3.2: aromatische modelverbinding (4-7) en quinoïdale modelverbinding (8,9)

Met behulp van 1D en 2D NMR technieken is het mogelijk om voor zowel de aromatische als de quinoïdale modelverbindingen een éénduidige proton en koolstof toewijzing te doen. Door de C₃, C_{3a}, C₄ en C₅ shiften van het aromatische tetrameer (7) en die van het quinoïdale model (9) te vergelijken met die van het polymeer, blijkt dat er enkel een goede overeenkomst is tussen de shiften van PITN en die van de quinoïdale modelverbinding. Hieruit mag besloten worden dat poly(isothianafteen) een quinoïdale geometrie bezit. Deze experimentele gegevens bevestigen dus de theoretische berekeningen van Brédas^[14] en Kertesz^[26]. NMR blijkt dus een goede techniek te zijn om de elektronische structuur van PITN te achterhalen. Ook met behulp van FT-Raman werd de quinoïdale geometrie voor PITN bevestigd^[34,6].

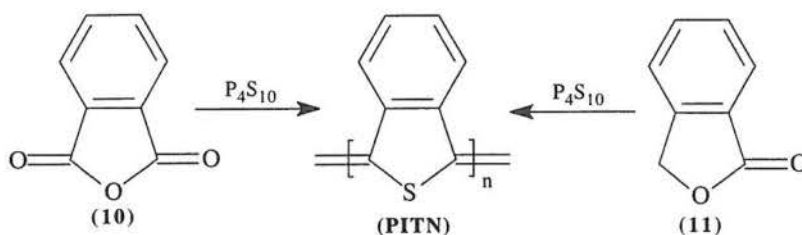
Toch dient opgemerkt te worden dat deze theoretische berekeningen slechts een zeer klein energieverval tussen de quinoïdale en de aromatische vorm van PITN weergeven. De quinoïdale geometrie zou volgens deze berekeningen 2 kcal/mol per repeteereenheid stabiel zijn dan de aromatische vorm, hetgeen de mogelijkheid niet uitsluit dat de elektronische structuur van PITN eerder bepaald wordt door de gebruikte chemie dan door het energieverval tussen beide structuren, zoals onder meer blijkt uit het feit dat het mogelijk is om aromatische oligomeren te synthetiseren.

3. Een nieuwe syntheseroute voor PITN

3.1 Algemeen

De diverse klassieke syntheseroutes voor poly(isothianafteen) werden reeds besproken in paragraaf 2.1. Het gebruik van PITN met zijn bandafstand van 1 eV in toepassingen is tot nog toe beperkt omwille van het feit dat de klassieke synthese vrij arbeidsintensief is, dat het syntheseproces te duur is om toe te passen op industriële schaal en dat de monomeren bovendien onstabiel zijn.

Vrij recent is in onze onderzoeksgroep een alternatieve syntheseroute voor PITN ontwikkeld die het voordeel heeft dat nu uitgegaan wordt van commercieel verkrijgbare monomeren die bovendien stabiel zijn en die toelaten dat PITN in één stap verkregen wordt met een vrij goede opbrengst. De polymerisatieroute omvat de reactie van ftaalzuur anhydride (**10**) of ftalide (**11**) met fosfor pentasulfide (P_4S_{10}) in refluxerende xyleen (140-145°C) of in de smelt (figuur 3.1.1)^[23].



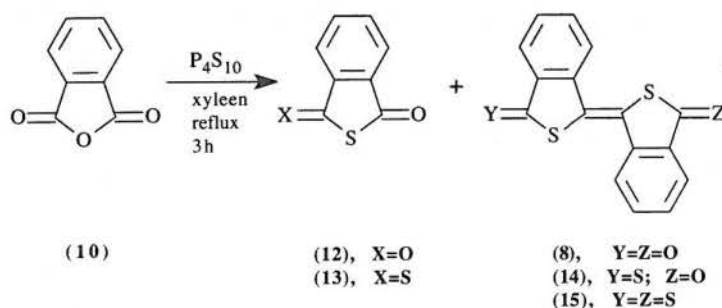
Figuur 3.1.1: nieuwe polymerisatieroute voor PITN vanuit ftaalzuur anhydride (**10**) en ftalide (**11**)

De zuivering van het polymeer gebeurt in twee stappen: ten eerste wordt het verkregen poeder gerefluxeerd met methanol om de fosfor-bevattende bestanddelen uit het systeem te verwijderen en ten tweede wordt een soxhlet extractie uitgevoerd met THF en chloroform om zo de oplosbare (lagere) oligomeren te verwijderen. Alle experimentele data (element analyses, FT-Raman, FT-IR, ^{13}C vaste stof NMR en de geleidbaarheid) zijn vergelijkbaar met die van PITN verkregen via de klassieke routes.

In wat volgt wordt enkel de polymerisatieroute voor ftaalzuur anhydride en zijn derivaten beschreven omdat dit zeer sterk bij dit onderzoekswerk aanleunt.

3.2 Reactiemechanisme van de nieuwe polymerisatieroute

Door de reactietijd te verkorten en het reactiemengsel telkens te analyseren, kan inzicht verworven worden in de reacties die plaatsvinden tijdens de synthese van poly(isothianafteen) via deze nieuwe polymerisatieroute met P_4S_{10} [35]. Van Asselt et al. beschrijven dat de reactie van ftaalzuur anhydride (10) met P_4S_{10} in refluxerende xyleen na 20h 40-50% PITN oplevert. Indien de reactie nu na 3h gestopt wordt, blijkt het dat er quasi geen PITN gevormd wordt. Uit analyse met massaspectrometrie blijkt dat het reactiemengsel vooral ongereageerd beginproduct bevat. Verder is het voorkomen aangetoond van thioftaalzuur anhydride (12), thiothionoftaalzuur anhydride (13) en dimeren die twee (8), drie (14) of vier (15) zwavelatomen bevatten (figuur 3.2.1).

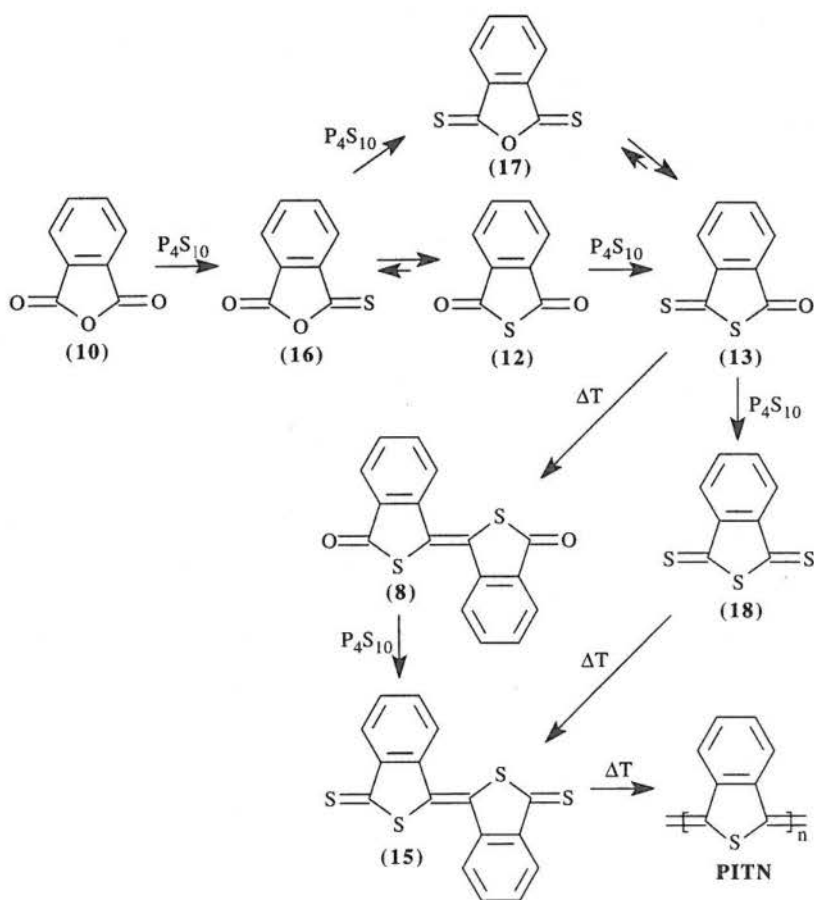


Figuur 3.2.1: producten bepaald met massaspectrometrie na 3h reactietijd

Om na te gaan of thioftaalzuur anhydride (12) echt een intermediair zou zijn in deze reactie, werd het via een andere syntheseroute gesynthetiseerd^[36]. Reactie van (12) met P_4S_{10} zou dan ook PITN moeten geven. Poly(isothianafteen) wordt verkregen met een rendement van 60-80% en op basis van de hogere opbrengst mogen we besluiten dat thioftaalzuur anhydride (12) een grotere reactiviteit heeft ten opzichte van P_4S_{10} dan het ftaalzuur anhydride (10). Alle analytische, spectroscopische en geleidbaarheids gegevens zijn gelijkaardig aan die van PITN verkregen vanuit het ftaalzuur anhydride (10).

Uit massa spectroscopie bleek bovendien dat er ook dimeren aanwezig waren in het reactiemengsel. Om dit na te gaan werd het trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (8) gesynthetiseerd uit thioftaalzuur anhydride (12) en triethyl fosfiet $[P(OEt)_3]$ ^[37]. Reactie van dit dithio-dimeer (8) met P_4S_{10} onder dezelfde voorwaarden als de andere polymerisatiereacties (ftaalzuur anhydride, thioftaalzuur anhydride) levert 80% PITN op. Voorwaarde is wel dat de

Op basis van alle geobserveerde intermediären kan nu een mechanisme voorgesteld worden voor de synthese van PITN uit ftaalzuur anhydride en P_4S_{10} . Dit polymerisatieproces bestaat uit thionerings-, isomerisatie- en polymerisatiereacties (figuur 3.2.2).



Figuur 3.2.2: Voorgesteld mechanisme voor de polymerisatie van ftaalzuur anhydride (10) en P_4S_{10} tot PITN

De eerste stap is een substitutie reactie waarbij een carbonyl (C=O) omgezet wordt in een thiocarbonyl (C=S) (**16**). P_4S_{10} wordt wel vaker als thioneringreagens gebruikt^[38-40]. Het produkt dat zo gevormd wordt, kan enerzijds verdere thionering ondergaan (**17**) en vervolgens isomeriseren tot het thiotionoftaalzuur anhyride (**13**) of anderzijds eerst isomeriseren tot het

stabielere thioftaalzuur anhydride (12). Verder thionering met P_4S_{10} levert eerst het thiothionoftaalzuur anhydride (13) op en vervolgens het trithioftaalzuur anhydride (18). Nu gebeurt het eigenlijke polymerisatieproces dat in feite een klassieke polycondensatie is. Het trithioftaalzuur anhydride (18) wordt vrij snel verbruikt ten gunste van de vorming van het tetrathio-dimeer (15). Dat het trithioftaalzuur anhydride (18) zeer reactief is, blijkt bovendien uit het feit dat het in geen enkel stadium van de reactie afgezonderd kan worden. De hoge reactiviteit wordt bovendien bevestigd door literatuurgegevens^[41]. Het tetrathio-dimeer (15) kan nu met zichzelf reageren of met eventueel het nog aanwezige monomeer trithioftaalzuur anhydride (18) en met de andere gevormde verbindingen (trimeer, tetrameer, etc.). Dit lijkt de meest logische weg voor de polymerisatie van ftaalzuur anhydride (10) met P_4S_{10} .

Het is echter niet uitgesloten dat het thiothionoftaalzuur anhydride (13) eerst dimeriseert tot het trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (8) en dat dit laatste vervolgens thionering ondergaat tot (15). Het is immers bekend in de literatuur dat thiothionoftaalzuur anhydride (13) bij hoge temperaturen snel dimeriseert tot (8)^[42]. Het tetrathio-dimeer (15) kan dan weer een polycondensatie ondergaan.

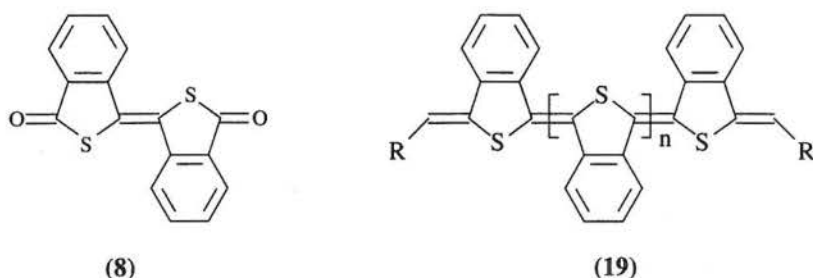
4. Doelstelling van het onderzoekswerk

In onze onderzoeksgroep zijn we naast de ontwikkeling van nieuwe syntheseroutes voor poly(isothianafteen) ook in sterke mate geïnteresseerd in een verdere, diepere uitbouw van de fundamentele kennis over PITN. Dit is bijvoorbeeld belangrijk als men tot een dieper inzicht in de eigenschappen van goed gedefinieerd PITN en zijn derivaten wil komen. In deze optiek zijn modelverbindingen onontbeerlijk.

Vooraf op het gebied van de studie voor aromatische modelverbindingen is de afgelopen jaren heel wat vooruitgang geboekt. Deze PITN-achtige oligomeren kunnen terecht beschouwd worden als ultieme aromatische modelverbindingen.

Ondanks het feit dat op basis van vergelijking van de CP/MAS ^{13}C NMR gegevens van zowel de aromatische modellen als het quinoïdale diketon (8) met deze van PITN besloten mag worden dat PITN een quinoïdale structuur heeft, blijkt er toch noodzaak te zijn aan betere quinoïdale modelverbindingen. Zeker als we, naar analogie met de aromatische modelverbindingen, de fundamentele kennis over de quinoïdale geometrie verder willen onderzoeken met onder andere UV-VIS, FT-RAMAN en FTIR-spectroscopie. Immers, als we het FT-RAMAN spectrum van het diketon vergelijken met dat van PITN, blijkt dat er een zeer frapante overeenkomst bestaat tussen beide. De vraag over het waarom van deze gelijkenis kan pas beantwoord worden als we

beschikken over deze nieuwe modellen. Verder vertoont het IR spectrum van het polymeer karakteristieken die moeilijk verklaarbaar zijn. Geavanceerde quinoïdale modelverbindingen zouden ook hier een bijdrage kunnen leveren tot een dieper inzicht. De nieuwe modellen (19) zijn samen met het quinoïdale diketon (8) voorgesteld in figuur 4.1 en kunnen gedefinieerd worden als verbindingen die op zijn minst over één echte poly(isothianafteen)-eenheid beschikken; dit in tegenstelling tot het diketon.



Figuur 4.1: vergelijking tussen het quinoïdaal diketon (8) en het verbeterde quinoïdale model (19)

Het onderzoek naar synthesewegen voor deze geavanceerde quinoïdale modelverbindingen werd reeds eerder in voorgaande doctoraten aangevat, echter zonder succes. Recent werd binnen de onderzoeksgroep een chemie blootgelegd die mogelijk nieuwe perspectieven biedt voor het realiseren van hogere doelstelling. Het polymerisatiemechanisme is, zoals uit paragraaf 3.2 blijkt, een polycondensatiereactie waarbij telkens een difunctionele eenheid reageert met een andere difunctionele eenheid onder afsplitsing van zwavel. Indien nu een soortgelijke monofunctionele verbinding toegevoegd wordt aan het reactiemengsel zal deze de polymerisatie stoppen. Op deze manier zouden hogere quinoïdale oligomeren verkregen kunnen worden.

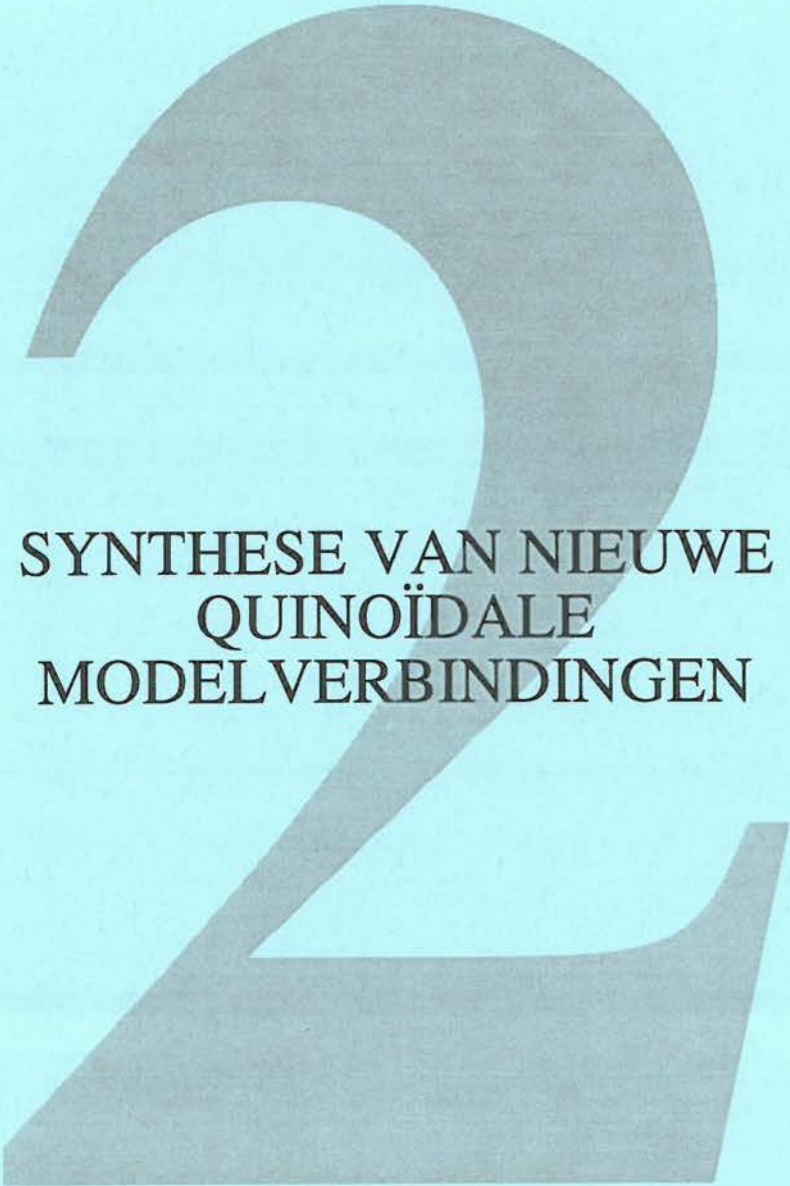
Het doel van dit onderzoekswerk is dan ook tweeledig. Een eerste doelstelling is de ontwikkeling van een geschikte “ketenstopper” (zie hoofdstuk 2) en het gebruik van deze ketenstopper om zo verbeterde quinoïdale modelverbindingen te verkrijgen. Op deze manier wensen we een universele chemie voor quinoïdale modelverbindingen te ontwikkelen, zodat deze ook toegepast kan worden op PITN-derivaten en PITN-analogen.

Dit zal een nieuw licht werpen op de structurele aspecten van PITN en derivaten en ze zal het inzicht verdiepen tussen structurele parameters en de waargenomen eigenschappen van deze klasse van geconjugeerde polymeren.

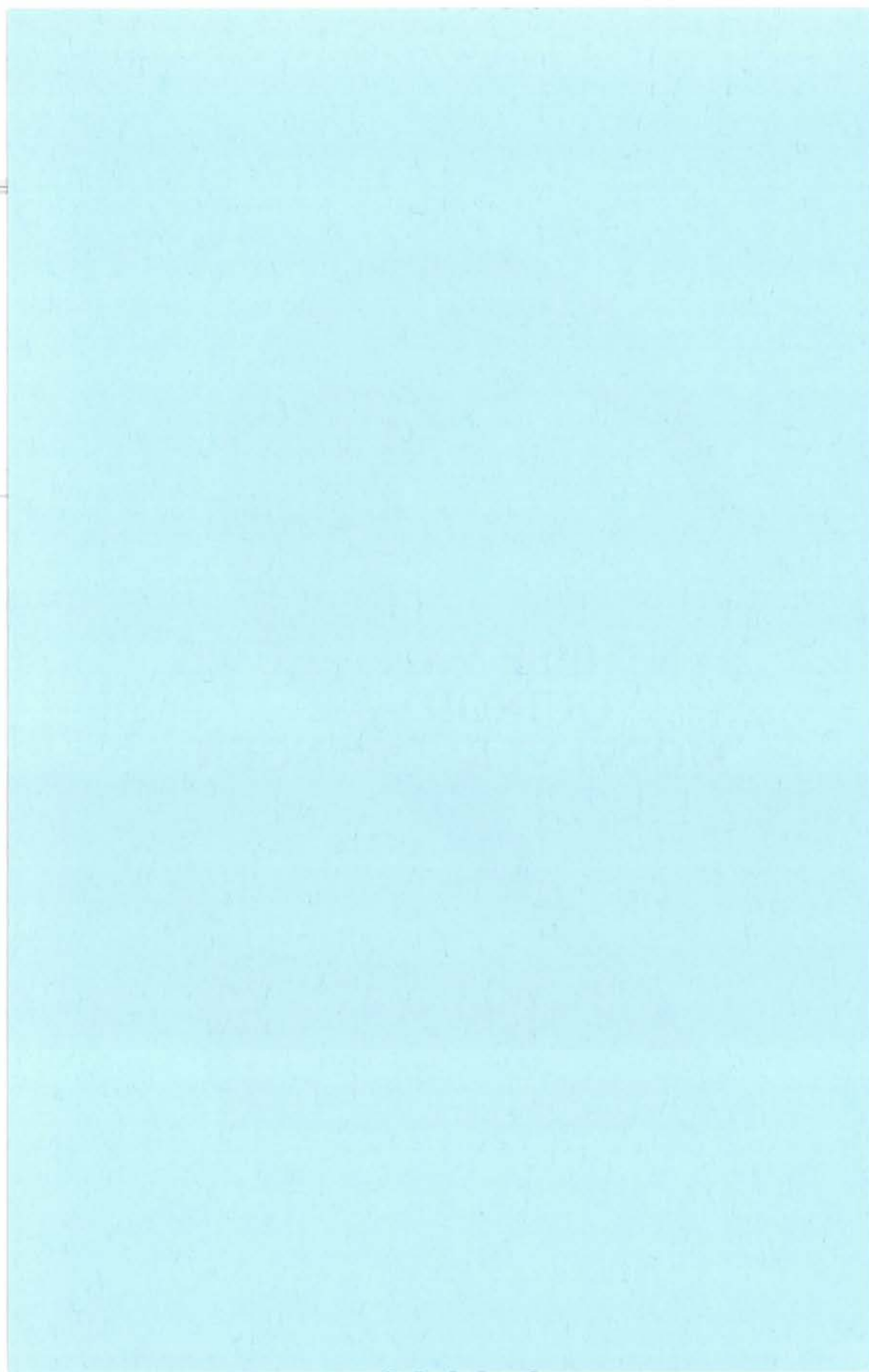
5. Referenties

- [1] P. Yam, *Scientific American*, **1995**, 74.
- [2] J.L. Brédas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**, **1985**, 309.
- [3] C.-C. Han, R.L. Elsenbaumer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **189**, **1990**, 183.
- [4] S.A. Jenekhe, *Nature*, **322**, **1986**, 345.
- [5] M. Hanack, K.-M. Mangold, U. Röhring, C. Maichle-Mössner, *Synth. Met.*, **60**, **1993**, 199.
- [6] W. Wallnöffer, E. Faulques, H. Kuzmany, K. Eichinger, *Synth. Met.*, **28**, **1989**, C533.
- [7] J. Kürti, P.R. Surjan, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, **1991**, 9865.
- [8] H. Kuzmany, J. Kastner, *Macromolecules*, **1992**, 333.
- [9] M. Pomerantz, B. Chaloner-Gill, L.O. Harding, J.J. Tseng, W.J. Pomerantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 16721.
- [10] J. Kastner, H. Kuzmany, S. Curran, S. Davey, W. Blau, H. Bräunling, *Condens. Matter Mater. Commun.*, **1**, **1994**, 812.
- [11] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.*, **3**(6), **1991**, 282.
- [12] W.-C. Chen, S.A. Jenekhe, *Macromolecules*, **28**, **1995**, 465.
- [13] J.L. Brédas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, **1985**, 49.
- [14] I. Hoogmartens, P. Adriaensens, D. Vanderzande, J. Gelan, C. Quattrocchi, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, *Macromolecules*, **25**, **1992**, 7347.
- [15] N. Colaneri, M. Kobayashi, A.J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, **14**, **1986**, 45.
- [16] M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A.J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **82**, **1985**, 5717.
- [17] F. Wudl, M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, A.J. Heeger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, **1985**, 199.
- [18] J.A. Gladysz, V.K. Wong, B.S. Jick, *Tetrahedron*, **35**, **1979**, 2239.
- [19] M.P. Cava, A.A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, **1959**, 4266.
- [20] M.P. Cava, N.M. Pollack, O.A. Mammer, M.J. Mitchell, *J. Org. Chem.*, **36**, **1971**, 3922.
- [21] King, Du Manoir, "Isothianaphthenes", *Organic Sulfur Mechanisms*, **15**, **1980**, 4082.
- [22] J. Drabowicz, M. Mikolajczyk, *Synthesis Communications*, **11**(12), **1981**, 1025.
- [23] R. van Asselt, I. Hoogmartens, D. Vanderzande, J. Gelan, P.E. Froehling, M. Aussems, O. Aagaard, R. Schellekens, *Synth. Met.*, **74**, **1995**, 65.
- [24] J.L. Brédas, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **85**(5), **1986**, 4673.
- [25] J.L. Brédas, *Synth. Met.*, **17**, **1987**, 115.

- [26] Y.S. Lee, M. Kertesz, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.*, **21**, **1987**, 163.
- [27] K. Nayak, D.S. Marynick, *Macromolecules*, **23**, **1990**, 2237.
- [28] I. Hoogmartens, D. Vanderzande, H. Martens, J. Gelan, *Synth. Met.*, **47**, **1992**, 367.
- [29] K. Müllen, *Adv. Mater.*, **4**, **1992**, 67.
- [30] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.*, **4**, **1992**, 798.
- [31] F. Garnier, *Adv. Mater.*, **4**, **1992**, 490.
- [32] I. Hoogmartens, *doctoraatsthesis*, **1992**.
- [33] R. Kiebooms, *doctoraatsthesis*, **1995**.
- [34] L. Cuff, M. Kertesz, J. Geisselbrecht, J. Kürti, H. Kuzmany, *Synth. Met.*, **55-57**, **1993**, 564.
- [35] R. van Asselt, D. Vanderzande, J. Gelan, P.E. Froehling, O. Aagaard, *J. Pol. Sci.:part A: Pol. Chem.*, **34**, **1996**, 1553.
- [36] A. Reissert, H. Holle, *Chem. Ber.*, **21**, **1911**, 3027.
- [37] J.H. Markgraf, C.I. Heller, N.L. Avery, III, *J. Org. Chem.*, **35**, **1970**, 1588.
- [38] J.W. Scheeren, P.H.J. Ooms, R.J.F. Nivard, *Synthesis*, **1973**, 149.
- [39] K.T. Potts, D. McKeough, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, **1974**, 4276.
- [40] W.M. McGregor, D.C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 199.
- [41] M.P. Cava, M.V. Lakshmikantham, *Phosphor. Sulfur Silica*, **1991**, 95.
- [42] M.S. Raasch, N.Z. Huang, M.V. Lakshmikantham, M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, **53**, **1988**, 891.

A large, dark grey, stylized number '2' is positioned in the background, spanning most of the page width and height. It has a thick, rounded top and a sharp, angled bottom.

SYNTHESE VAN NIEUWE QUINOÏDALE MODELVERBINDINGEN



Hoofdstuk 2

Synthese van nieuwe quinoïdale modelverbindingen

1. Ontwikkeling van de “ketenstopper”

1.1 Algemeen

1.2 Synthese van arylideen- en alkylideendithioftalide

1.3 Volledige ^1H en ^{13}C chemische shift toewijzing

1.3.1 Algemeen

1.3.2 3-Hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide

1.3.3 Benzylideen-2-thioftalide

1.3.4 Benzylideendithioftalide

1.3.5 Pentylideen-2-thioftalide en pentylideendithioftalide

1.4 Dimerisatie van benzylideendithioftalide

1.5 Conclusies

1.6 Referenties

1.7 Experimentele gegevens

1.7.1 Analysetechnieken

1.7.2 Synthese van benzylideen-2-thioftalide

1.7.3 Synthese van benzylideendithioftalide

1.7.4 Synthese van pentylideen-2-thioftalide

1.7.5 Synthese van pentylideendithioftalide

1.7.6 Dimerisatie van benzylideendithioftalide en pentylideendithioftalide

1. Ontwikkeling van de ketenstopper

1.1 Algemeen

Het onderzoek naar synthesesewegen voor deze modelverbindingen werd reeds eerder in voorgaande doctoraten aangevat, echter zonder succes^[1]. Recent werd binnen de onderzoeksgroep een chemie blootgelegd die mogelijk nieuwe perspectieven biedt voor het realiseren van hogere doelstelling. Wij wensen een reeks van nieuwe verbindingen te synthetiseren waardoor het mogelijk wordt om extrapolaties te maken naar perfect quinoïdaal PITN. Omdat gesynthetiseerd PITN structuurdefecten zou kunnen vertonen, kan de invloed hiervan nagegaan worden door vergelijking met het geëxtrapoleerde PITN model. Anders gezegd: aan de hand van deze modelverbindingen zou het mogelijk moeten zijn te voorspellen hoe bijvoorbeeld het FT-RAMAN, FT-IR-spectrum van PITN er zou moeten uitzien. Een voorbeeld van zo'n geavanceerde modelverbinding (19) is weergegeven in figuur 1.1.1.

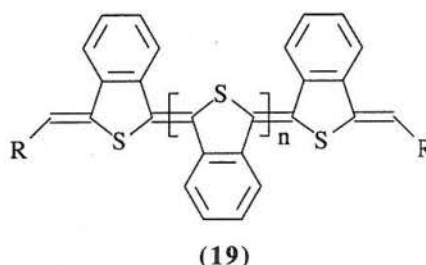


Fig. 1.1.1: verbeterde quinoïdale modelverbindingen. ($n=0,1,2,\dots$)

Uit mechanistische studies^[2] in verband met de polymerisatieroute waarbij ftaalzuur anhydride met P_4S_{10} omgezet wordt tot PITN, blijkt dat dit polymerisatieproces een polycondensatiereactie is (figuur 1.1.2). De keten groeit doordat telkens een difunctionele eenheid reageert met een andere difunctionele eenheid onder afsplitsing van zwavel. Als we nu aan het reactiemengsel een overmaat van een monofunctionele soortgelijke verbinding (20) toevoegen, zou de polymerisatiereactie moeten stoppen. Op deze manier zouden oligomeren (19) geïsoleerd kunnen worden die uitstekende quinoïdale modelverbindingen zouden zijn.

In wat volgt wordt de synthese van zo'n monofunctionele ketenstopper (20) besproken. In eerste instantie hebben we ons vooral bezig gehouden met de synthese van het benzyliedeenderivaat ($R=\text{fenyl}$). De bedoeling was om eerst de syntheseroute voor dit derivaat op punt te stellen en

daarna andere zijgroepen in te bouwen (R=n-pentyl, tert.-butyl,...) om zo de oplosbaarheid van de oligomeren te verbeteren.

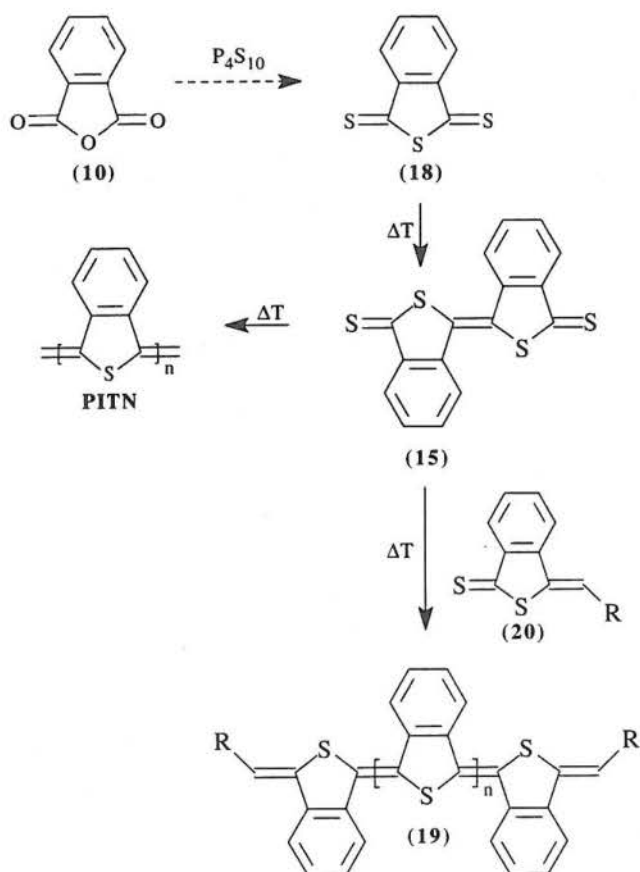


Fig. 1.1.2: syntheseseweg voor de verbeterde quinoïdale modelverbindingen

1.2 Synthese van arylideen- en alkylideendithiofthalide

Benzylideendithiofthalide (20, $R=C_6H_5$) zou gesynthetiseerd kunnen worden uit het benzylideen-2-thiofthalide (21) volgens de methode van Scheerer et al.^[3], waarbij P_4S_{10} als thioneringsreagens gebruikt wordt. Dit is een gekende universele methode voor de omzetting van een carbonyl ($C=O$) naar thiocarbonyl functionele groep ($C=S$). Bijgevolg is benzylideen-2-

thioftalide (**21**) dus het cruciale intermediair in de synthese van deze dithioftalide derivaten (**20**). De verschillende synthesesewegen die we gevolgd hebben om het benzylideen-2-thioftalide (**21**) te verkrijgen, zijn weergegeven in figuur 1.2.1

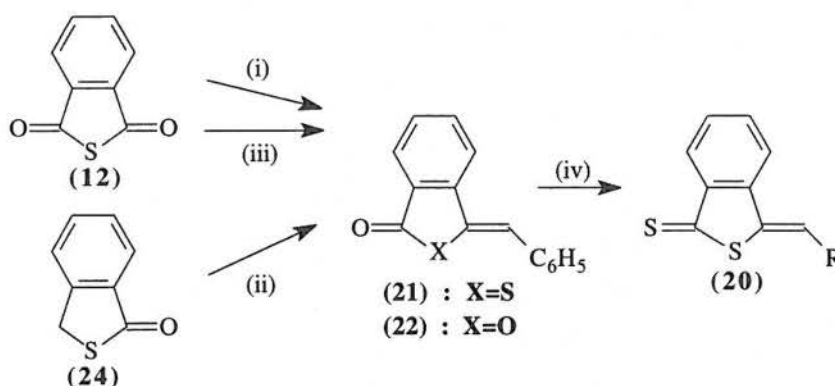


Fig. 1.2.1: (i) $C_6H_5CH_2CO_2H$, CH_3CO_2Na , ΔT ; (ii) C_6H_5CHO , *tert*.-BuOH, *tert*.-BuOK; (iii) $C_6H_5CH_2Cl$, Mg, Et_2O ; (iv) P_4S_{10} , CH_3CN , $NaHCO_3$; ($R=C_6H_5$)

De syntheseseweg die we uitgetest hebben, is route (i) waarbij uitgegaan wordt van thioftaalzuuranhydride (**12**), fenylazijnzuur en natriumacetaat (figuur 1.2.2). Deze route is bekend in de literatuur^[4] en wordt ondermeer ook gebruikt om het commercieel verkrijgbare benzylideenftalide (**22**) te synthetiseren. Thioftaalzuuranhydride (**12**) is niet commercieel verkrijgbaar, maar kan verkregen worden uit reactie van ftaalzuur anhydride met $Na_2S \cdot 9H_2O$. Hierbij ontstaat een dinatriumzout (carboxylaat en thiocarboxylaat). Als een waterige oplossing van dit laatste toegedruppeld wordt aan een verdunde zoutzuuroplossing wordt 70-75% wit kristallijn thioftaalzuuranhydride (**12**) bekomen^[5].

Figuur 1.2.2 toont het reactieschema voor de vorming van (**21**) hetgeen via een dehydratatie van het ontstane 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (**23**) gevormd zou worden.

Analyse van het reactiemengsel met GC/MS leert dat slechts 8% benzylideen-2-thioftalide (**21**) gevormd is. Helemaal in tegenstelling met de literatuur^[4] blijkt benzylideenftalide (**22**) het hoofdprodukt te zijn.

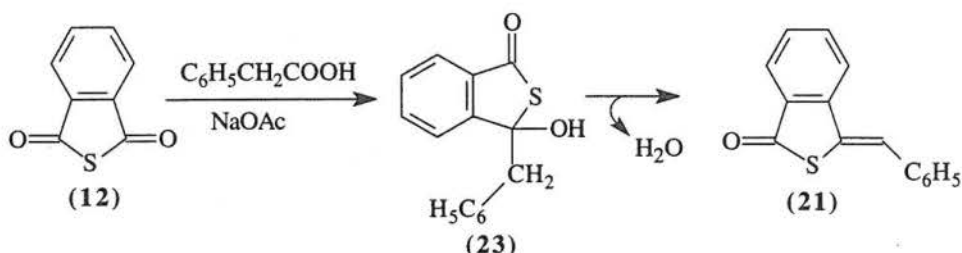


Fig. 1.2.2: reactieschema en voor de synthese van benzylideen-2-thiofthalide (21) uit reactie van thiofthaalzuur anhydride (12) met fenylazijnzuur en natriumacetaat

Omdat route (i) niet echt geschikt bleek voor de synthese van benzylideen-2-thiofthalide (21), hebben we een alternatieve syntheseseweg gezocht, namelijk route (ii) (figuur 1.2.1). Hier wordt vertrokken van 2-thiofthalide (24), benzaldehyde en kalium tert. butoxide (tBuO^-K^+) als base. Deze reactie is eigenlijk een soort van Claisen-Schmidt condensatie. Het benzaldehyde treedt hier enkel op als elektrofiel vermits het zelf geen α -waterstof draagt. Bovendien blijkt het belangrijk dat het substraat bij de vorming van de carbanionen reeds in het reactiemengsel aanwezig is en dat de reactie bij 0°C uitgevoerd wordt omdat anders nevenreacties zich voordoen.

Het substraat, namelijk (24), is niet verkrijgbaar maar wordt bekomen door het commerciële fthalide eerst te behandelen met natriumhydride, dan benzylmercaptaan toe te voegen en vervolgens het zo verkregen 2-(benzylmercaptomethyl)benzoëzuur te laten reageren met trifluoroazijnzuuranhydride. Deze twee stappen leveren het 2-thiofthalide (24) op met 50-55% opbrengst^[6].

Reactie van het 2-thiofthalide (24) met kalium tert.-butoxide levert het overeenkomstige carbanion op (figuur 1.2.3). Nucleofiele additie van dit carbanion op het benzaldehyde gevolgd door aanzuren en dehydratatie zou het benzylideen-2-thiofthalide (24) op moeten leveren. Uit massaspectroscopie en NMR-analyse blijkt evenwel dat niet (24) gevormd wordt, maar een produkt dat gekarakteriseerd werd als 2-((E)-Alk-1'-fenyl)benzoëzuur (25). Dit houdt dus in dat het 2-thiofthalide (24) een isomerisatie en ringopeningsproces ondergaan moet hebben, resulterend in een trans-episulfide. Ontzwaveling geeft dan het 2-((E)-Alk-1'-fenyl)benzoëzuur (25). Het is geweten dat episulfides zelfs bij kamertemperatuur elementaire zwavel kunnen verliezen^[7].

De vorming van het 2-((E)-Alk-1'-fenyl)-benzoëzuur (25) werd bevestigd door dit te behandelen met natriumhydride en vervolgens methyljodide toe te voegen aan het zo ontstane carboxylaat. NMR-analyse van het reactieprodukt geeft aan dat het methyl-2-((E)-Alk-1'-fenyl)-benzoaat inderdaad gevormd is. Vrij recent werd in de literatuur een identiek mechanisme voorgesteld door Mal^[8].

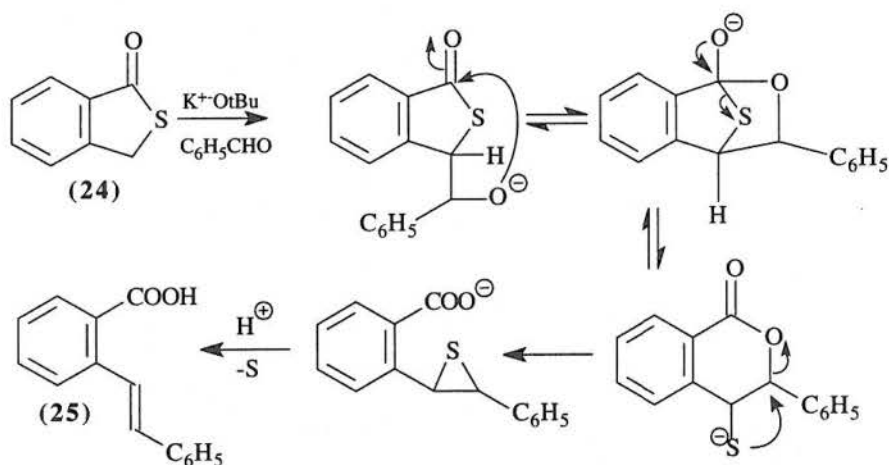


Fig. 1.2.3: reactie van 2-thioftalide (24), benzaldehyde en kalium tert. butoxide

Omdat het benzylideen-2-thioftalide (21) niet bereikbaar is via route (ii), hebben we geprobeerd (21) te synthetiseren uitgaande van 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) (figuur 1.2.1, route (iii)). 3-Hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) kan gesynthetiseerd worden via een Grignard reactie van benzylmagnesiumchloride met thioftaalzuuranhydride (12)^[4]. Dehydratatie van (23) zou dan het benzylideen-2-thioftalide (21) moeten opleveren (figuur 1.2.4). Toch blijkt deze dehydratatie helemaal niet zo eenvoudig. Door het reactiemengsel te verwarmen, wordt het benzylideenftalide (22) verkregen in plaats van het benzylideen-2-thioftalide (21).

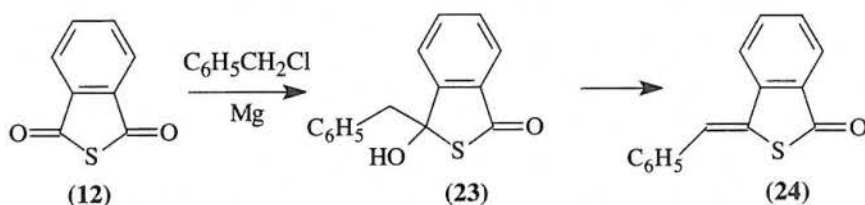


Fig. 1.2.4: synthese van benzylideen-2-thioftalide (24) via 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23)

Omdat door het reactiemengsel te verwarmen geen ontwatering werd vastgesteld, hebben we dit op een andere manier proberen te doen. Hanack^[9] beschrijft een synthese procedure waarbij een

alcohol-functie eerst omgezet wordt in een jodine-functie en deze ondergaat dan eliminatie door toevoeging van een waterige HI-oplossing (57%) en natriumdithioniet. Als we deze zelfde procedure toepassen op het 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) wordt evenwel benzylideenftalide (22) verkregen in plaats van benzylideen-2-thioftalide (21). Het gebruik van een fase-transfer katalysator (aliquat) in deze reactie maakte geen verschil uit. Door (21) te behandelen met kalium tert. butoxide in tert. butanol wordt eveneens het benzylideenftalide (22) verkregen. Uit deze resultaten blijkt dat het thiohemi-acetaal (23) bij voorkeur omlegt tot het benzylideenftalide (22) en dit zowel in zure als basische omstandigheden en bij verwarmen van het reactiemengsel. Een mogelijke verklaring hiervoor is weergegeven in figuur 1.2.5.

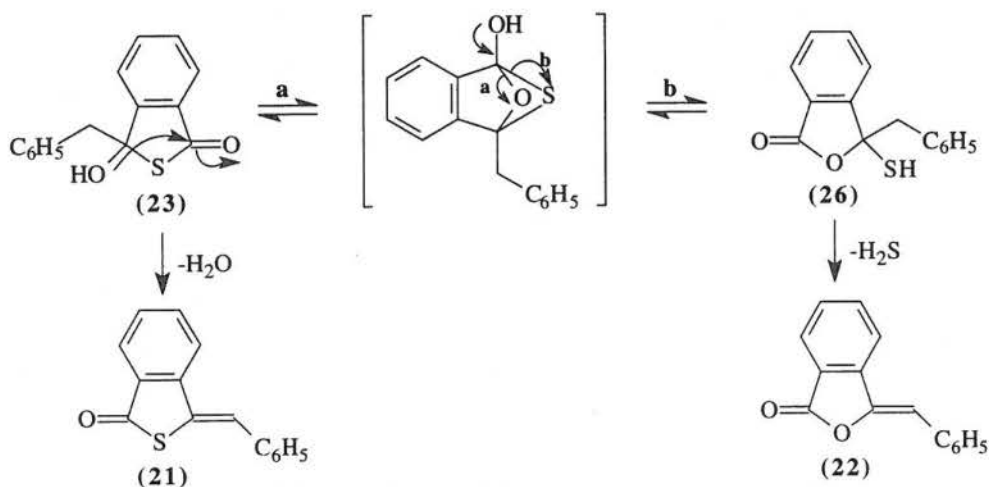


Fig. 1.2.5: twee routes (a en b) voor reacties met 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23)

Aanval van een vrij elektronenpaar van de hydroxy groep van (23) op het elektrofile carbonyl koolstofatoom resulteert in de vorming van een intermediair dat zowel route a als route b zou kunnen volgen. Route a is in feite een terugreactie naar het beginprodukt (23) en na dehydratatie zou het het benzylideen-2-thioftalide (21) verkregen kunnen worden, terwijl route b aanleiding geeft aan (26) dat na het verlies van H₂S het benzylideenftalide (22) oplevert. In zuur midden kan de carbonyl functie bovendien geprotoneerd worden wat het elektrofile karakter van het carbonyl koolstofatoom nog verhoogt, terwijl in basisch midden het nucleofiel karakter versterkt wordt door het feit dat de OH-groep van (23) zijn proton kan verliezen. Omdat H₂S, omwille van de polariseerbaarheid van de zwavel, een betere leaving groep is dan H₂O, is het te verwachten dat onder de beschreven omstandigheden route b de voorkeur krijgt en dat dus benzylideenftalide (22) gevormd wordt.

Dit zelfde mechanisme kan ook beschouwd worden bij de reactie tussen ftaalzuuranhydride (12) en fenylazijnzuur als nucleofiel (route I, figuur 1.2.2). Dit zou verklaren waarom ook in dit geval het benzylideenftalide (22) verkregen wordt in plaats van het gewenste benzylideen-2-thioftalide (21).

Een mogelijkheid om de aanval van het vrije elektronenpaar van de hydroxy groep van (23) tegen te gaan, is de substitutie van de OH-groep door een leaving groep met minder nucleofiele eigenschappen waardoor het hoger beschreven intermediair (figuur 1.2.5) niet gevormd zou kunnen worden. In dit kader hebben we 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) laten reageren met p-tolueensulfonyl chloride om daarna via een E₂-eliminatie van de gevormde tosylaatgroep het benzylideen-2-thioftalide (21) te verkrijgen. De omzetting van het alcohol tot de tosylaatgroep gaat echter niet op. Een mogelijke oorzaak hiervoor zou sterische hinder kunnen zijn.

Als alternatief hebben we het 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) behandeld met thionyl-chloride (SOCl₂). Refluxeren (79°C) van het reactiemengsel tot alle gasontwikkeling (HCl & SO₂) stopt, geeft een mengsel van twee produkten, namelijk benzylideenftalide (22) en benzylideen-2-thioftalide (21). Massa spectroscopie, NMR en vooral infra-rood [1762 cm⁻¹, (22); 1667 cm⁻¹, (21)] geven de bevestiging hiervoor. Herhaling van dit experiment -nu echter uitgevoerd bij kamertemperatuur- leverde weer een produktenmengsel op, maar nu bleek de IR-piek bij 1667 cm⁻¹ groter in vergelijking met het voorgaande experiment. Omdat de temperatuur bij deze experimenten blijkbaar een belangrijke rol speelt, hebben we nog twee andere experimenten uitgevoerd: het eerste bij -10°C waarvoor op het IR-spectrum de ftalide piek (1762 cm⁻¹) bijna verdwenen is en het andere experiment bij -25 à -35°C waarbij uitsluitend het gewenste benzylideen-2-thioftalide (21) gevormd wordt. Het blijkt dus dat kinetische controle van de reactie noodzakelijk is om selectief het benzylideen-2-thioftalide (21) te vormen. In figuur 1.2.6 wordt een overzicht van de IR-spectra gegeven bij de verschillende temperaturen, waaruit duidelijk het verdwijnen van de ftalide piek (1762 cm⁻¹) blijkt.

De volgende stap in het synthese proces is de omzetting van het benzylideen-2-thioftalide (21) tot het benzylideendithioftalide (20, R = C₆H₅) ((iv), figuur 1.2.1 pagina 25). Voor dit proces hebben we ons gebaseerd op de methode van Scheerer^[3]. NMR- en massaspectroscopie bevestigen de vorming van het benzylideendithioftalide (20, R = C₆H₅) (65%). Lawessons' Reagens gebruiken in plaats van P₄S₁₀ als thioneringsreagens levert geen andere resultaten op.

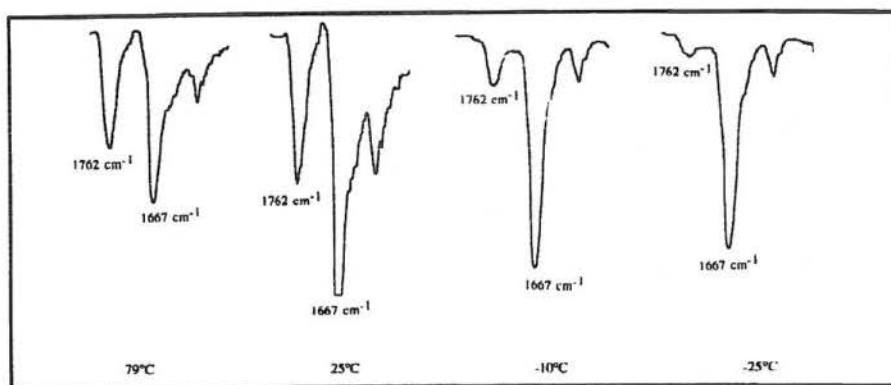


Fig. 1.2.6: correlatie tussen de temperatuur en het verdwijnen van de fthalide piek (1762 cm^{-1}) en het overblijven van de thiofthalide piek (1667 cm^{-1}) op basis van infrarood spectroscopie

Om beter oplosbare modelverbindingen te krijgen, hebben we ook een ketenstopper gesynthetiseerd die in plaats van een aryl-staart (zoals benzylideendithiofthalide) een alkyl staart heeft, namelijk pentylideendithiofthalide. Pentylideendithiofthalide [(20), $R=C_5H_{11}$, figuur 1.1.2] wordt op een analoge manier gesynthetiseerd. Grignard reactie van hexyl magnesium bromide op thioftaalzuur anhydride (12) geeft 3-hydroxy-3-hexyl-2-thiofthalide. Als we dit laatste bij -25 à -35°C met thionyl chloride behandelen, ontstaat er echter geen gas-ontwikkeling en treedt er dus geen reactie op. Het pentylideen-2-thiofthalide (68%) wordt enkel verkregen als de reactie uitgevoerd wordt bij -5°C . Reactie van het pentylideen-2-thiofthalide met P_4S_{10} resulteert uiteindelijk in het gewenste pentylideendithiofthalide (60%).

1.3 Volledige ^1H en ^{13}C chemische shift toewijzing

1.3.1 Algemeen

Om de structuur van de hierboven beschreven verbindingen te analyseren, is een volledige proton en koolstof chemische shift toewijzing onontbeerlijk.

Wij hebben hiervoor gebruik gemaakt van *1D-* (APT) en *2D-NMR technieken* (HETCOR, COSY,...). Door combinatie van deze technieken is het mogelijk om op ondubbelzinnige wijze een onderscheid te maken tussen protonen en koolstof atomen, ook al liggen hun NMR signalen zeer dicht bij elkaar. Voor zo'n volledige toewijzing begint men altijd met een koolstof of een proton waarvoor de chemische shift gekend of ondubbelzinnig bepaald is. Dit kan gebaseerd zijn

op het onderscheid in chemische shift (bijvoorbeeld het shift-verschil tussen een carbonyl koolstof atoom en een aromatische koolstof), de integratie, het J -koppelingspatroon^[10] etc.). De shift-waarde van dit atoom is dan het startpunt voor de toewijzing van de chemische shiften van de andere atomen. In de meeste gevallen bestaat een volledige proton en koolstof chemische shift toewijzing uit een "direct" ^1H - ^{13}C heteronucleair correlatie spectrum (geoptimaliseerd voor $J_{\text{CH}} = 140$ Hz) gebaseerd op de directe C-H koppeling en een "long range" ^1H - ^{13}C heteronucleair correlatie spectrum (geoptimaliseerd voor $J_{\text{CH}} = 8$ Hz) voornamelijk gebaseerd op de vicinale (= over drie bindingen) C-H koppeling. Voor situaties waarbij geen volledige chemische shift toewijzing gedaan kan worden via deze tweedimensionale ^1H - ^{13}C heteronucleair correlatie technieken (HETCOR) alleen, kunnen extra 2D-NMR technieken (bijvoorbeeld COSY) mogelijk een oplossing bieden. COSY is vooral interessant als de molecule langere alifatische ketens bezit.

De volledige chemische shift bepaling gebaseerd op deze ^1H - ^{13}C heteronucleaire technieken van 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (**23**), benzylideen-2-thioftalide (**21**) en benzylideen-dithioftalide (**20**) en op de 1D-APT (Attached Proton Test) techniek worden gedetailleerd beschreven. In deze eendimensionale APT NMR techniek zijn kwaternaire en methyleen koolstof atomen bij conventie negatief, terwijl methyl en methine koolstof atomen positieve signalen geven.

De atomaire nummering van deze verbindingen wordt in de onderstaande figuur weergegeven (figuur 1.3.1.1)

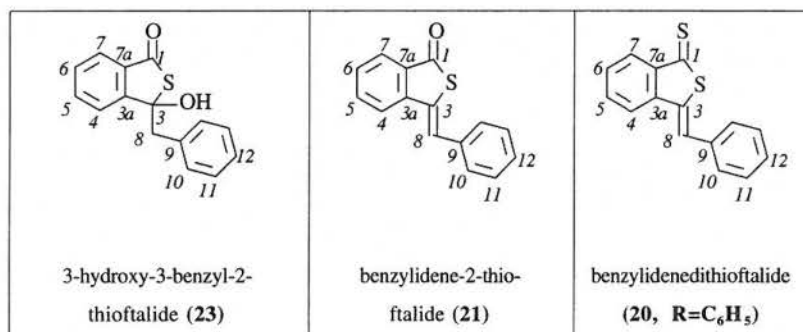


Fig. 1.3.1.1: atomaire nummering van de beschreven benzylideen-verbindingen

1.3.2 3-Hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23)

Het ^1H -NMR vertoont dat twee triplet-signalen bij 7.48 en 7.66 ppm die afkomstig zijn van H_5 of H_6 . Het triplet bij 7.66 ppm overlapt gedeeltelijk met de twee doubletten van H_4 en H_7 , waartussen geen onderscheid gemaakt kan worden. Bovendien blijkt op basis van integratie dat het signaal bij 7.26 ppm afkomstig is van zowel H_{10} , H_{11} en H_{12} . H_8 bij 3.48 ppm is het enige proton dat ondubbelzinnig bepaald is.

Het startpunt hier, en ook in de andere verbindingen, is het carbonyl koolstof signaal bij 194.78 ppm (C_1). Dit koppelt enkel vicinaal met H_7 (7.63 ppm) (figuur 1.3.2.1). Omdat H_7 en H_4 samenvallen, is H_4 bijgevolg ook gekend: 7.63 ppm. Uit het directe HETCOR experiment ($J_{\text{CH}} = 140 \text{ Hz}$) zien we dat het proton signaal bij 7.63 ppm met twee koolstofatomen (123.45 en 124.37 ppm) correleert (figuur 1.3.2.2). Deze signalen komen overeen met C_4 en C_7 , maar op dit moment kunnen we nog geen onderscheid maken tussen beide.

Het andere signaal dat ondubbelzinnig toegewezen kan worden, is H_8 (3.48 ppm). Uit figuur 1.3.2.2 kennen we dus ook C_8 : 48.94 ppm. H_8 kan vicinaal koppelen met C_{3a} en C_{10} en geminaal (= over twee bindingen) met C_3 en C_9 . Het long range spectrum (figuur 1.3.2.1) toont deze vier koppelingen waarvan we op basis van het verschil in intensiteit het signaal bij 130.85 ppm kunnen toewijzen aan C_{10} . Het andere signaal met dubbele intensiteit is dus afkomstig van C_{11} (128.30 ppm). Omdat H_{10} , H_{11} en H_{12} samenvallen bij 7.26 ppm kennen we uit de directe HETCOR ook C_{12} (127.61 ppm) aangezien dit de enige overblijvende correlatievlek geeft met het proton signaal bij 7.26 ppm. Omdat H_{11} een vicinale koppeling ondergaat met C_9 is dit laatste ook bepaald, namelijk 135.41 ppm. De benzyllische staart is dus volledig toegewezen.

Het signaal bij 94.85 ppm kan eveneens eenduidig toegewezen worden aan C_3 . Dit kan enkel vicinaal koppelen met H_4 en geminaal met H_8 . Deze geminale koppeling met H_8 is duidelijk te zien in het long range HETCOR spectrum (figuur 1.3.2.1). Dus de overblijvende correlatievlek moet afkomstig zijn van de vicinale koppeling tussen H_8 en C_{3a} , waardoor C_{3a} (152.30 ppm) toegewezen is (figuur 1.3.2.1). Uit het APT-spectrum (figuur 1.3.2.3) blijkt dat het signaal bij 135.00 ppm afkomstig is van C_{7a} , vermits dit het enige kwaternaire koolstofatoom is dat nog overblijft. C_{7a} kan zowel met H_6 als met H_4 vicinaal koppelen. Omdat H_4 gekend is, kunnen we dus op deze manier H_6 (7.48 ppm) bepalen. Uit de directe C-H koppeling (figuur 1.3.2.2) halen we dan de chemische shift van C_6 : 130.10 ppm. Het andere triplet bij 7.66 ppm kan bijgevolg alleen afkomstig zijn van H_5 en zo is ook C_5 (134.09 ppm) bepaald. Uit de vicinale koppeling van H_5 met C_7 kan de shift van C_7 bepaald worden, namelijk 123.45 ppm. Het resterende koolstof signaal (124.37 ppm) is dus afkomstig van C_4 . De overige koppelingen (C_4 - H_6 ; C_6 - H_4 ; C_5 - H_7 ; C_{7a} - H_4) bevestigen deze toewijzingen.

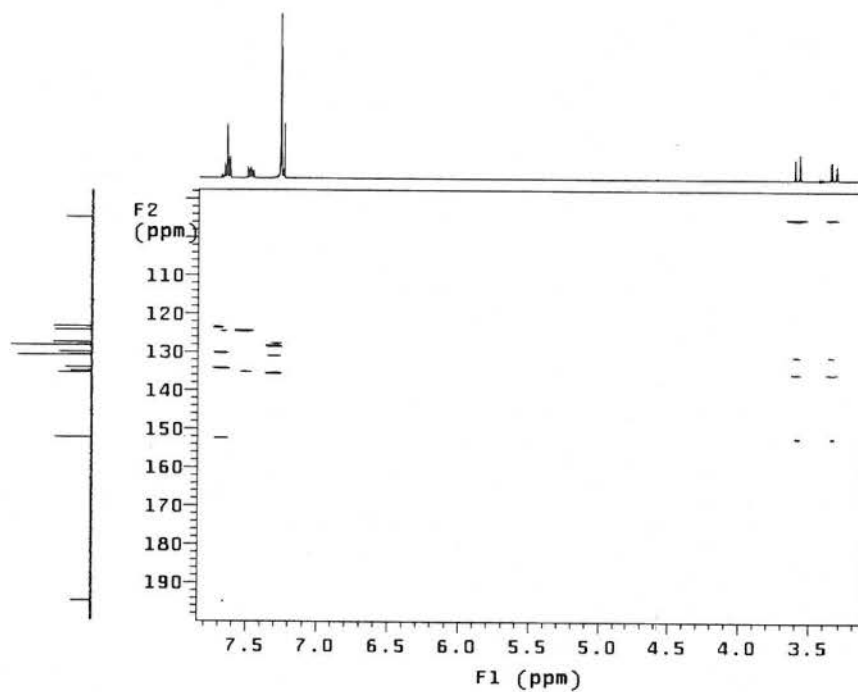


Fig. 1.3.2.1: Long range ^1H - ^{13}C heteronuclear correlation spectrum van 3-hydroxy-3-benzyl-2-thiothalide (23)

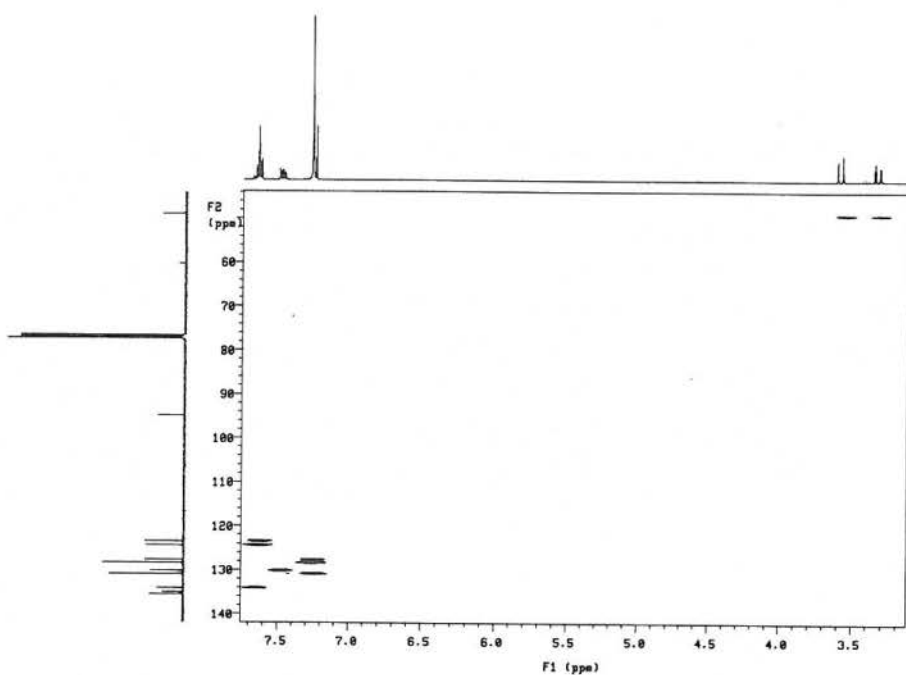


Fig. 1.3.2.2: Direct ^1H - ^{13}C heteronuclear correlation spectrum van 3-hydroxy-3-benzyl-2-thiothalide (23)

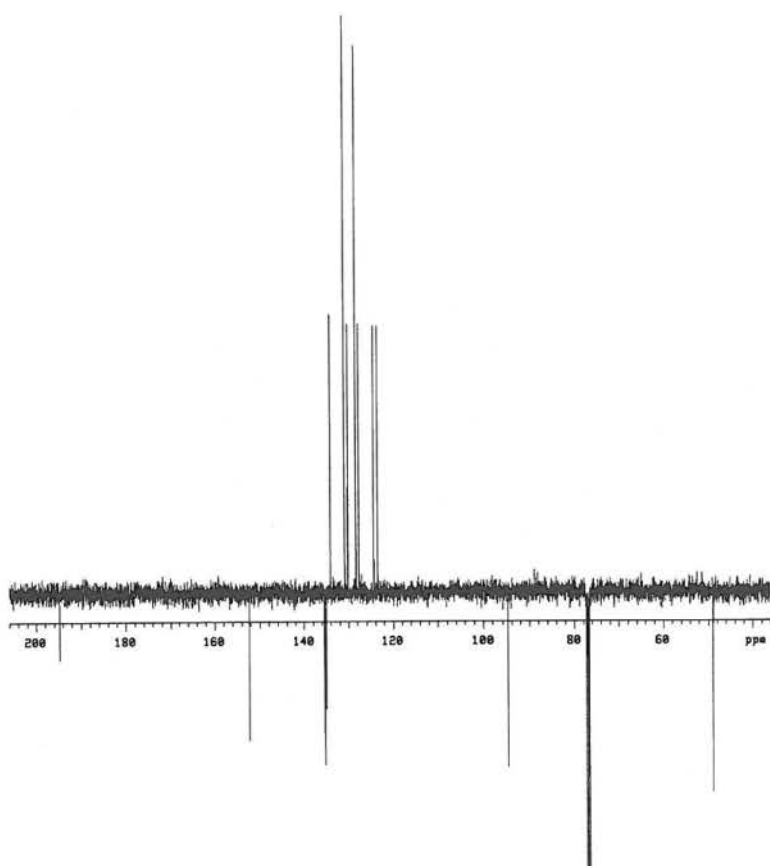


Fig. 1.3.2.3: APT of Attached-Proton-Test spectrum van 3-hydroxy-3-benzyl-2-thiofthalide (23) ($S = CDCl_3$)

1.3.3 Benzylideen-2-thiofthalide (21)

Het 1H -proton spectrum toont twee doubletten die enkel met H_4/H_7 kunnen overeenkomen. Verder zien we drie tripletten bij 7.67, 7.48 en 7.33 ppm die bij $H_5/H_6/H_{12}$ behoren. Het singlet bij 7.60 ppm kan op ondubbelzinnige wijze aan H_8 toegeschreven worden. Bovendien kunnen de signalen bij 7.59 en 7.43 ppm op basis van hun intensiteit toegeschreven worden aan H_{10}/H_{11} .

We starten opnieuw van het carbonyl koolstofatoom bij 193.67 ppm. Bovendien is nu ook H_8 (7.60 ppm) een mogelijk vertrekpunt. Uit de directe HETCOR (figuur 1.3.3.3) en op basis van de integratie kan C_8 toegeschreven worden aan het signaal bij 124.91 ppm. Omdat C_1 enkel vicinaal koppelt met H_7 kennen we H_7 : 7.85 ppm (figuur 1.3.3.2). Het overblijvende doublet bij 7.98 ppm moet dus behoren bij C_4 . Op basis van de directe C-H koppeling (figuur 1.3.3.3) zijn C_7 (123.73 ppm) en C_4 (120.85 ppm) ook ondubbelzinnig bepaald. Figuur 1.3.3.2 toont een

long range koppeling tussen H_7 en een geprotoneerd koolstofatoom (figuur 1.3.3.1, positief APT signaal) bij 133.56 ppm en een kwaternair koolstofatoom (figuur 1.3.3.1, negatief APT signaal) bij 144.48 ppm. Omdat het long range HETCOR spectrum, geoptimaliseerd voor $J_{CH} = 8$ Hz, (figuur 1.3.3.2) voornamelijk vicinale koppelingen toont, kunnen C_5 en C_{3a} respectievelijk aan de signalen bij 133.56 en 144.48 ppm toegeschreven worden. Als we C_5 kennen, is H_5 op basis van de directe HETCOR ook gekend, namelijk 7.67 ppm. De toewijzing van C_{3a} wordt bovendien bevestigd door zijn vicinale koppelingen met H_8 en H_5 (figuur 1.3.3.2).

H_4 koppelt naast de twee kwaternaire koolstoffen, C_{7a} en C_3 , ook met het geprotoneerde koolstofatoom C_6 . Door vergelijking van de long range HETCOR, de directe HETCOR en het APT-spectrum kunnen we het signaal bij 129.07 ppm aan C_6 toeschrijven en dat bij 7.48 ppm aan H_6 . Door de vicinale koppeling tussen H_6 en C_{7a} hoort het signaal bij 133.04 ppm bij C_{7a} . Uit het APT spectrum (figuur 1.3.3.1) blijkt dat C_3 het resterende kwaternaire C-atoom is en dit is dus bepaald: 131.14 ppm.

Nu moet enkel nog de tweede aromatische ring toegewezen worden. H_{12} (7.33 ppm) is het enige overblijvende triplet. Uit de directe HETCOR (figuur 1.3.3.3) is dus C_{12} (128.80 ppm) ook gekend. Omdat H_{12} enkel vicinaal koppelt met C_{10} , kennen we eveneens dit koolstofatoom: 129.75 ppm en dus ook H_{10} (7.59 ppm). Op basis van de intensiteit kunnen C_{11} (129.00 ppm) en H_{11} (7.43 ppm) ook toegewezen worden. Deze toewijzing wordt bovendien bevestigd door de vicinale koppeling tussen H_{11} en C_9 (135.38 ppm).

Ook de andere (ongebruikte) vicinale koppelingen bevestigen deze toewijzingen.

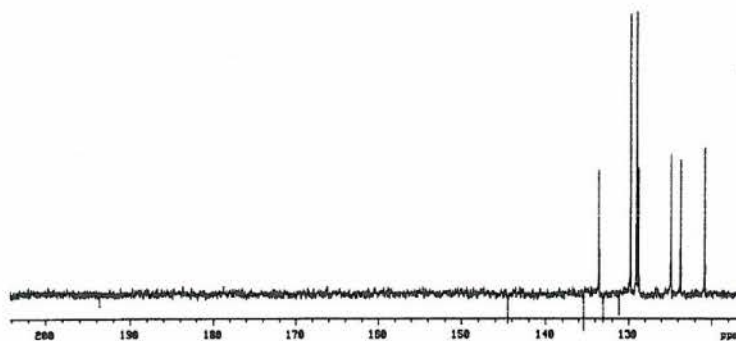


Fig. 1.3.3.1: APT of Attached-Proton-Test spectrum van benzyliden-2-thiofuralide (21).

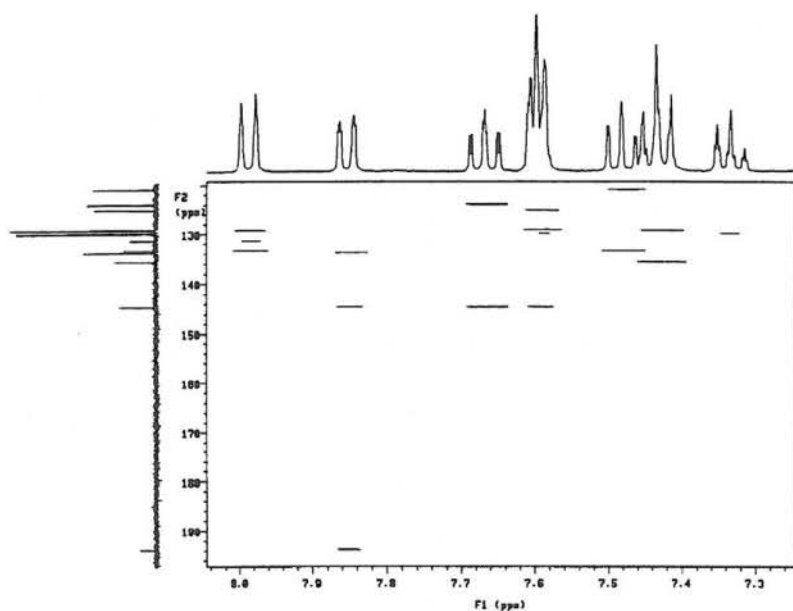


Fig. 1.3.3.2: Long range ^1H - ^{13}C heteronuclear correlatie spectrum van benzylideen-2-thiofthalide (21).

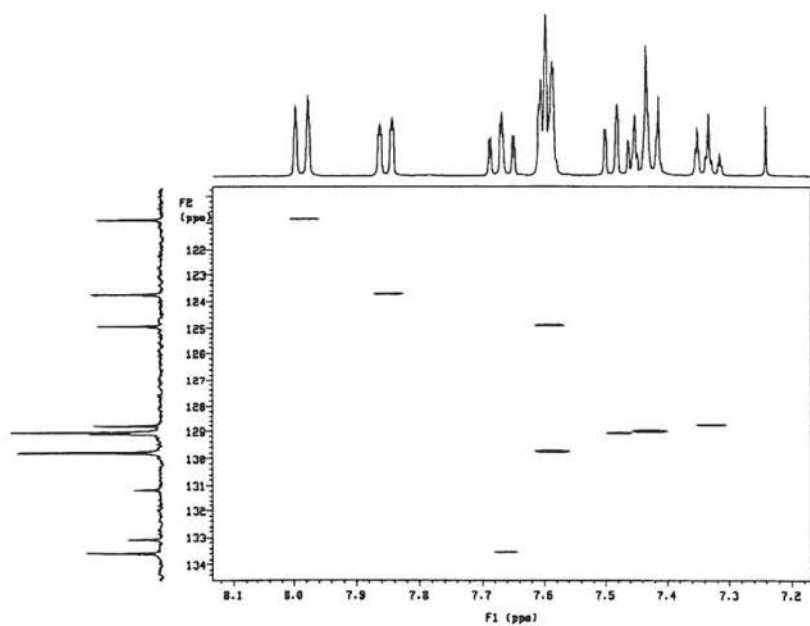


Fig. 1.3.3.3: Direct ^1H - ^{13}C heteronuclear correlatie spectrum van benzylideen-2-thiofthalide (21).

1.3.4 Benzylideendithioftalide (20, $R = C_6H_5$)

Het 1H proton spectrum vertoont drie doublet signalen bij 8.10 ppm, 7.94 ppm en 7.61 ppm die afkomstig zijn van $H_4/H_7/H_{10}$. Op basis van het verschil in intensiteit weten we al dat het doublet bij 7.61 ppm afkomstig is van H_{10} . Verder zien we vier tripletten bij 7.70 ppm, 7.50 ppm, 7.45 ppm en 7.36 ppm die behoren bij $H_5/H_6/H_9/H_{11}$. Ook hier kunnen we gebruik maken van het verschil in intensiteit om H_{11} toe te wijzen aan het signaal bij 7.45 ppm. Verder is er ook nog een singlet dat enkel aan H_8 (7.52 ppm) toegeschreven kan worden.

Uit de directe C-H koppeling (figuur 1.3.4.1) kennen we dus C_3 (122.95 ppm), C_{10} (129.88 ppm) en C_{11} (129.08 ppm).

We gebruiken voor de verdere toewijzing weer C_1 (219.32 ppm) als vertrekpunt. Het enige proton waar C_1 vicinaal mee koppelt is H_7 (8.10 ppm) (figuur 1.3.4.2). Voor de long range HETCOR wordt nu gebruik gemaakt van de FLOCK techniek. Deze techniek benadrukt de vicinale koppelingen nog meer dan de klassieke long range HETCOR techniek. Vermits H_7 een directe koppeling ondergaat met C_7 is de shift van deze laatste ook bepaald: 123.90 ppm. Het resterende doublet bij 7.94 ppm in het proton spectrum kan dus enkel afkomstig zijn van H_4 en uit de directe HETCOR (figuur 1.4.3.1) volgt C_4 (120.42 ppm). H_7 koppelt vicinaal met C_{3a} en C_5 (figuur 1.3.4.3). Op basis van het APT spectrum (figuur 1.3.4.3) kan een onderscheid tussen het negatieve signaal van de kwaternaire C_{3a} (143.31 ppm) en het positieve signaal van C_5 (132.62 ppm) gemaakt worden. Uit figuur 1.3.4.1 kennen we dan ook H_5 (7.70 ppm). Voor H_4 kunnen we een analoge werkwijze handhaven; H_4 koppelt namelijk vicinaal met C_6 , C_{7a} en C_3 . Het APT spectrum laat ook hier weer toe een onderscheid te maken tussen de kwaternaire koolstoffen, C_{7a} en C_3 , en het geprotoneerde koolstofatoom C_6 (129.15 ppm). Bijgevolg is ook H_6 (7.50 ppm) gekend. Het onderscheid tussen C_{7a} en C_3 kan eenduidig bepaald worden op basis van hun vicinale koppeling met H_6 , namelijk enkel C_{7a} (141.64 ppm) koppelt met H_6 . Hierdoor ligt de chemische shift van C_3 ook vast: 136.81 ppm.

Het enige overblijvende triplet is afkomstig van H_{12} (7.36 ppm) en uit de directe HETCOR (figuur 1.3.4.1) is dus ook C_{12} (128.92 ppm) gekend. Uit het APT spectrum (figuur 1.3.4.3) blijkt dat C_9 (135.31 ppm) het enige overblijvende kwaternaire signaal is en is bijgevolg ook bepaald. Dit wordt ondermeer bevestigd door de vicinale koppeling tussen C_9/H_{11} (figuur 1.3.4.2).

Deze toewijzingen worden bovendien nog eens bevestigd door de extra koppelingen tussen C_6-H_4 en $C_{3a}-H_8$.

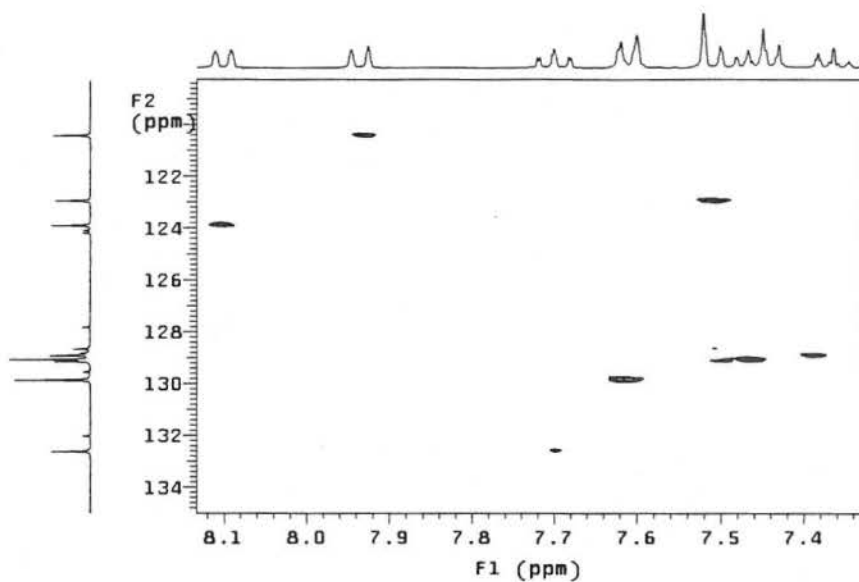


Fig. 1.3.4.1: Direct ^1H - ^{13}C heteronuclear correlatie spectrum van benzylideendithiofthalide (20)

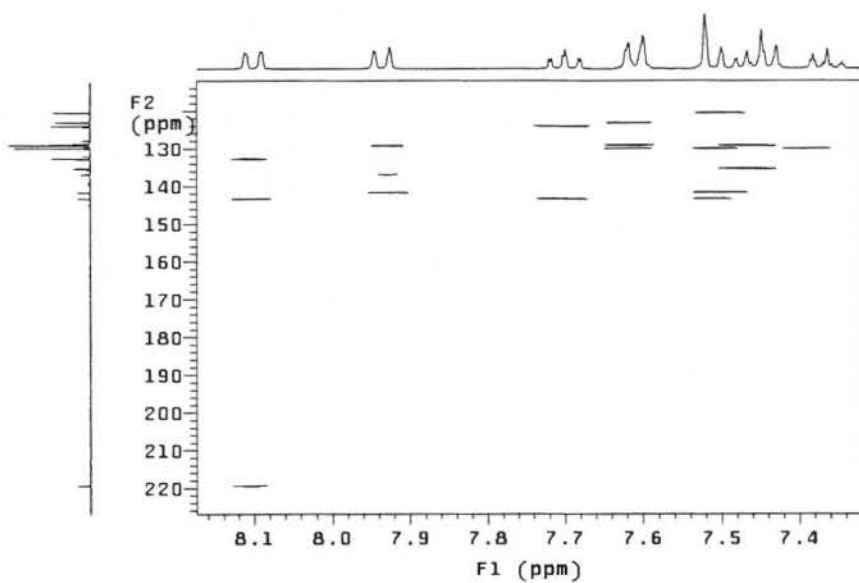


Fig. 1.3.4.1: Long range ^1H - ^{13}C heteronuclear correlatie spectrum van benzylideendithiofthalide (20)

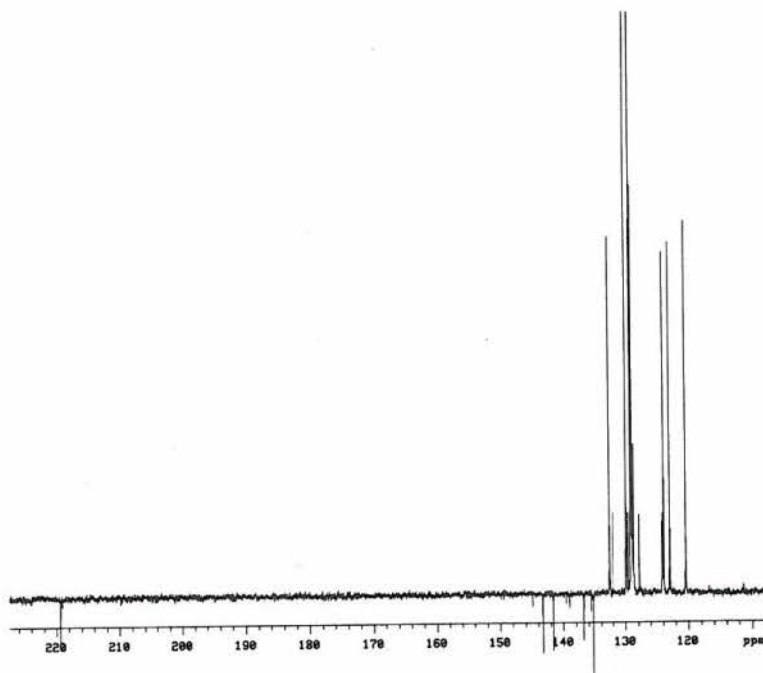


Fig. 1.3.4.3: APT of Attached-Proton-Test van benzylideendithiofthalide (20)

1.3.5 Pentylideen-2-thiofthalide en pentylideendithiofthalide

Ook van deze ketenstoppermoleculen is een volledige ^1H - ^{13}C chemische shift bepaling uitgevoerd en de waarden van de chemische shiften zijn beschreven in het experimenteel gedeelte (paragraaf 1.7). De atomaire nummering van deze verbindingen waarop deze toewijzingen gebaseerd zijn, is weergegeven in onderstaande figuur (figuur 1.3.5.1). Omdat de bespreking van deze resultaten analoog is aan de benzylideen-derivaten, worden de directe en long range heteronucleaire spectra hier niet weergegeven. Figuur 1.3.5.2 toont wel het 2D-COSY spectrum dat de toewijzing van de alifatische pentyl-staart vergemakkelijkt.

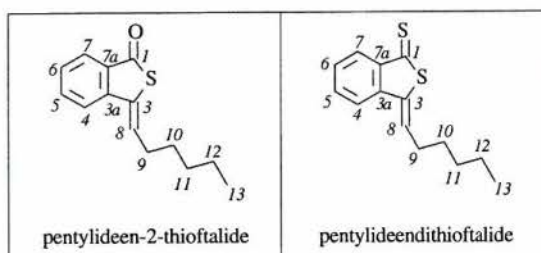


Fig. 1.3.5.1: atomaire nummering van de pentylideen-derivaten

Bij deze 2D-homonucleaire correlatietechniek liggen alle eigencorrelaties (H_9-H_9 , $H_{10}-H_{10}$ etc.) op de diagonaal. Verder zien we een correlatievlek tussen het signaal bij 2.37 ppm (H_9) en dat bij 1.55 ppm. H_9 kan enkel met H_{10} een vicinale koppeling ondergaan, dus het signaal bij 1.55 ppm is afkomstig van H_{10} . Analooft zijn er correlatievlekken te zien tussen H_{10} en H_{11} (1.33 ppm) en H_{12} en H_{13} (0.87 ppm). De koppeling tussen H_{11} en H_{12} is niet zichtbaar omdat beide signalen samenvallen. Het signaal bij 1.22 ppm is waarschijnlijk afkomstig van water.

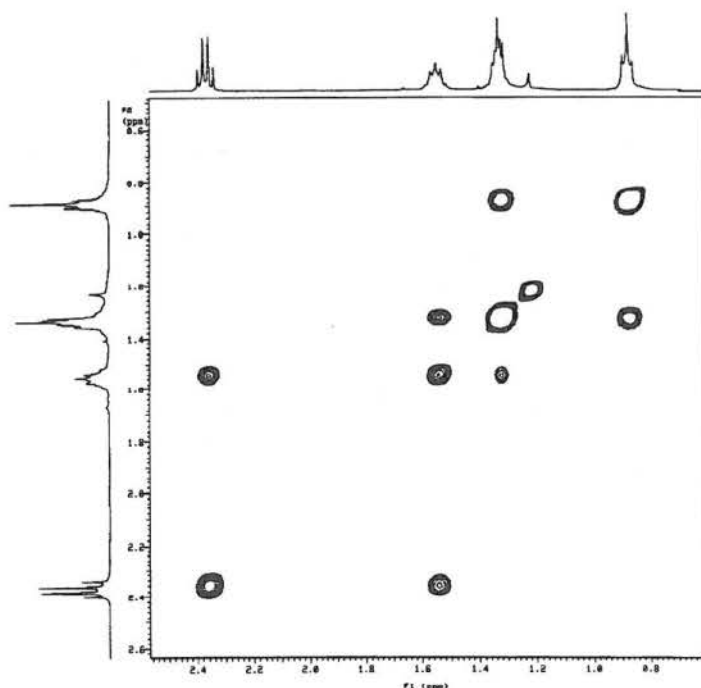


Fig. 1.3.5.2: 2D-COSY spectrum voor de toewijzing van de pentyl-staart

1.4 Dimerisatie van benzylideendithioftalide (20, $R=C_6H_5$)

Zoals uit paragraaf 1.1 blijkt is het de bedoeling om deze ketenstoppers aan het polymerisatiereactiemengsel toe te voegen zodat de groei van de keten afgebroken wordt. Het polymerisatiemechanisme is een polycondensatiereactie waarbij het monomeer (18) snel omgezet wordt tot het tetrathio-dimeer (15) (figuur 1.1.2, pagina 20). Dit tetrathiodimeer (15) zou dan

thermisch verder reageren tot het PITN. In dit opzicht hebben wij eerst de thermische dimerisatie van het benzylideendithioftalide (**20**, $R=C_6H_5$) getest. Dit is gebaseerd op literatuurgegevens van Cava et al.^[11], waarbij thiothionftaalzuur anhydride (**13**) thermisch blijkt te dimeriseren tot het trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) (figuur 1.4.1).

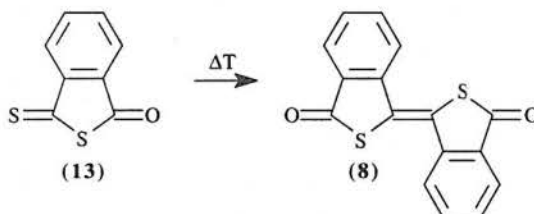


Fig. 1.4.1: thermische dimerisatie van thiothionftaalzuur anhydride (**13**)

Als we een 0.3 M oplossing (dit is dezelfde concentratie als bij de polymerisatie) van benzylideendithioftalide (**20**, $R=C_6H_5$) in xyleen gedurende 20h refluxeren onder stikstofatmosfeer, treedt echter geen dimerisatie op. TLC geeft naast het ongereageerde benzylideendithioftalide als hoofdpduct nog twee nieuwe spots weer, namelijk zwavel en benzylideen-2-thioftalide. Dit werd ondermeer bevestigd door massa spectroscopie na isoleren van deze produkten met kolomchromatografie. Reactie in de smelt leverde hetzelfde resultaat op.

Het feit dat er puur thermisch geen dimeer gevormd werd, deed ons vermoeden dat het gebruikte thioneringsreagens, fosfor pentasulfide of Lawessons' Reagens, mogelijk een cruciale rol zou kunnen spelen in deze koppelingsreacties. Daarom werd het hierboven beschreven experiment nogmaals uitgevoerd, maar nu in aanwezigheid van P_4S_{10} in een 1:1-verhouding met het benzylideendithioftalide (**20**, $R=C_6H_5$). Na 20h reactie werd geen beginproduct meer waargenomen, maar een blauw-zwart onoplosbaar poeder. Groot was onze verbazing toen na een volledige analyse, dit produkt geen dimeer maar een polymeer was, namelijk poly(isothianafteen) in een rendement van 36%. Ook met het Lawessons' Reagens werd PITN gevormd, maar nu is het rendement lager (25%). De pentylideen-derivaten gedragen zich onder deze omstandigheden gelijkaardig (reactie met P_4S_{10} geeft 28% terwijl die met Lawessons' Reagens 15% geeft). De vaste stof NMR data toont buiten de typische PITN signalen bij 139 en 126 ppm bovendien nog signalen in het gebied tussen 40 en 15 ppm. Deze signalen komen overeen met de pentylideen staart wat er op wijst dat de groeiende polymeerketen kan reageren met de ketenstopper.

Het feit dat de door ons ontwikkelde ketenstopper die normaal de polymerisatie moet stoppen, zelf blijkt te polymeriseren, geeft aan dat we hier niet te maken hebben met een klassieke

polycondensatiereactie en dat we eerst het polymerisatiemechanisme moeten begrijpen vooraleer we aan verbeterde quinoïdale modelverbindingen kunnen beginnen te werken.

In het volgende hoofdstuk zal het onderzoek naar dit polymerisatiemechanisme weergegeven worden.

1.5 Conclusies

Uit deze resultaten blijkt dat het invoeren van een dubbele binding in verbindingen van het type van 3-hydroxy-3-alkyl-2-thioftalide (**23**) gepaard gaat met een onverwachte omlegging. In zuur of basisch midden of door verwarmen van het reactiemengsel vindt er immers een isomerisatie van de thiolacton functionele groep naar een lactonfunctie plaats. De enige manier om dit tegen te gaan is bij lage temperatuur de hydroxy groep van dit type verbindingen (**23**) te vervangen door een minder nucleofiele leaving groep, waardoor na eliminatie van deze nieuwe leaving groep de dubbele binding geïntroduceerd kan worden. Op deze manier werd benzylideen-2-thioftalide (**21**) gesynthetiseerd. Dit is een cruciaal intermediair in de synthese van benzylideendithioftalide (**20**, $R=C_6H_5$). Dit laatste zou de groei van de polymeerketen moeten stoppen indien hij toegevoegd wordt aan het polymerisatiemengsel dat volgens een polycondensatiereactie verloopt. Het blijkt echter dat enerzijds deze ketenstopper thermisch niet dimeriseert en dat anderzijds hij tot PITN *polymeriseert* in aanwezigheid van een thioneringsreagens zoals P_4S_{10} . Dit geeft duidelijk aan dat het polymerisatiemechanisme meer in detail bestudeerd dient te worden.

De pentylideen-derivaten gedragen zich analoog.

1.6 Referenties

- [1] I. Hoogmartens, *doctoraatsthesis*, **1992**.
- [2] R. van Asselt, D. Vanderzande, J. Gelan, P.E. Froehling, O. Aagaard, *J. Pol. Sci.:part A: Pol. Chem.*, **34**, **1996**, 1553.
- [3] J.W. Scheerer, P.H.J. Ooms, R.J.F. Nivard, *Synthesis*, **1973**, 149.
- [4] S.M.A.R. Omran, N.S. Harr, *J. Prakt. Chem., Band 315*, **1973**, 353.
- [5] A. Reissert, H. Holle, *Chem. Ber.*, **21**, **1911**, 3028.
- [6] M. Protiva, M. Rajsner, E. Adlerova, V. Seidlova, Z. Vejdelek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **29**, **1964**, 2161.
- [7] A.I. Meyers, M.E. Ford, *J. Org. Chem.*, **41**, **1976**, 1735.
- [8] D. Mal, G. Majumdar, R. Pal, *J. Chem. Soc. Perkin trans.*, **1**, **1994**, 1115.
- [9] M. Hanack, U. Schmid, S. Echinger, F. Teichert, J. Hieber, *Synthesis*, **1993**, 635.

- [10] M. Zanger, *Organic Magnetic Resonance*, **4**, 1972, 4.
[11] M.P. Cava, M.V. Lakshmikantham, *Phosphor. Sulfur Silica*, **1991**, 95.

1.7 Experimentele gegevens

1.7.1 Analysetechnieken

Alle syntheses werden uitgevoerd onder N₂-atmosfeer en commercieel verkrijgbare producten werden gebruikt zonder verdere zuivering.

Smeltpunten werden bepaald met een Electrothermal IA9000 Digital Melting Point apparaat. IR spectra werden verkregen met een Philips Pye Unicam SP-300 spectrophotometer, terwijl massa spectroscopie via een Finigan 1020 or a TSQ70 apparaat bekomen werden. ¹H- and ¹³C-NMR analyses werden uitgevoerd met een Varian Unity 400 spectrometer in CDCl₃, met TMS als interne standaard. Chemische shifts worden in δ (ppm) uitgedrukt.

1.7.2 Synthese van benzylideen-2-thioftalide (21)

1.7.2.1 Uit thioftaalzuuranhydride (12), fenylazijnzuur en natriumacetaat (route (i))

5g (30.5 mmol) thioftaalzuuranhydride en 4.95g (36.4 mmol) fenylazijnzuur en 0.12g (1.46 mmol) natriumacetaat wordt snel verwarmd tot 230°C. Dan wordt er gedurende 2 uren van 230-240°C gegaan en wordt de reactie bij 240°C gehouden tot de destillatie van water stopt. Tenslotte wordt afgekoeld tot 100°C en dan wordt het mengsel in ethanol gedumpt. Hierbij werd een geel neerslag afgefiltreerd dat als zwavel gekarakteriseerd werd. De ethanol wordt onder verlaagde druk ingedampt en het residu werd opgelost in chloroform. De organische fase wordt gewassen met een 10% NaOH-oplossing om ongereageerd fenylazijnzuur te verwijderen. Massa spectroscopie geeft aan dat benzylideenftalide (M⁺ = 222) het hoofdproduct is (83%).

Een overmaat fenylazijnzuur (91.2 mmol) gebruiken leverde ook geen benzylideen-2-thioftalide op.

Thioftaalzuur anhydride (12): Ftaalzuuranhydride (geherkristalliseerd uit chloroform -30g; 0.2 mol) wordt in een mortier gedurende 5h gemengd met Na₂S₉H₂O (60g; 0.25 mol). Daarna wordt eenzelfde volume water toegevoegd en 0.5h geroerd. Deze oplossing wordt toegedruppeld aan 1.5 liter verdund zoutzuur (5%). Na 1h wordt het gevormde neerslag afgefiltreerd en opgelost in chloroform. Na wassen met een verzadigde NaHCO₃-oplossing en met water wordt de chloroformfase gedroogd over MgSO₄ en ingedampt. Dit levert 75% thioftaalzuuranhydride op.

mp: 114°C; IR (KBr, cm^{-1}): 1685 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1655 ($\nu_{\text{C=O}}$); MS (m/e): 164 (M^+ , 85%), 136 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 10%), 104 ($\text{M}^+ - \text{COS}$, 84%), 76 ($\text{M}^+ - (\text{CO})_2\text{S}$, 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.79 (dxd, $^3\text{J}=5.6$ & $^4\text{J}=3.0$, 2H), 7.95 (dxd, $^3\text{J}=5.6$ & $^4\text{J}=3.0$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 123.8, 135.0, 138.7 (quat. C), 189.8 (C=O)

1.7.2.2. Uit 2-thioftalide (24), benzaldehyde en kalium tert-butoxide (route (ii))

1.25g (11 mmol) kalium tert.-butoxide in 45 mL THF wordt gekoeld bij 0°C. Aan deze oplossing wordt langzaam een oplossing van 2-thioftalide (1.5g; 10 mmol) en benzaldehyde (1.6ml.; 15 mmol) in 8 mL THF toegedruppeld. Na 1 nacht roeren wordt het reactiemengsel ingedampt onder verlaagde druk. Dan wordt water toegevoegd en aangezuurd met HCl. Tenslotte wordt geëxtraheerd met CHCl_3 en wordt de organische laag gedroogd over MgSO_4 . Ook hier werd het benzylideen-2-thioftalide niet bekomen, maar een produkt dat gekarakteriseerd werd als 2-((E)-Alk-1'-fenyl)benzoëzuur (25) (52%).

mp: 159-160 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1595 ($\nu_{\text{C=C, arom}}$), 755 ($\nu_{\text{C=C, arom}}$); MS (m/e): 224 (M^+ , 100%), 179 ($\text{M}^+ - \text{COOH}$, 10%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 8.09 (d, $^3\text{J}=10$ Hz, 1H), 8.06 (d, $^3\text{J}=19.16$ Hz, 1H, HC=CH), 7.75 (d, $^3\text{J}=10$ Hz, 1H), 7.56 (t, $^3\text{J}=8.11$ Hz, 1H), 7.55 (d, $^3\text{J}=10.55$ Hz, 2H: ortho) 7.35 (t, $^3\text{J}=8.11$ Hz, 3H: 2H meta + 1H), 7.27 (t, $^3\text{J}=7.54$ Hz, 1H: para), 7.02 (d, $^3\text{J}=19.16$ Hz, 1H, HC=CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 172.28 (C=O), 140.32, 137.43, 133.22, 131.96, 131.72, 128.79, 128.04, 127.42, 127.35, 127.03, 112.90

Methyl-2-((E)-Alk-1'-fenyl)benzoaat: Aan een suspensie van 0.88g NaH (60% dispersie in nujol; 22 mmol) in 8.5 mL THF wordt een oplossing van 0.5g 2-((E)-Alk-1'-fenyl)benzoëzuur in 17 mL THF gevoegd. Na 30 minuten wordt een overmaat methyljodide (2.5ml.) toegevoegd en het mengsel wordt gedurende 16 uren geroerd bij 35°C, resulterend in 85% methyl-2-((E)-Alk-1'-fenyl)benzoaat.

IR (KBr, cm^{-1}): 2940 (ν_{CH_3}), 2850 (ν_{CH_3}), 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1445 (ν_{CH_3}), 1370 (ν_{CH_3}); MS (m/e): 238 (M^+ , 100%), 207 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 65%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.99 (d, $^3\text{J}=18.96$ Hz, 1H, HC=CH), 7.91 (d, $^3\text{J}=9.48$ Hz, 1H), 7.71 (d, $^3\text{J}=9.48$ Hz, 1H), 7.52 (d, $^3\text{J}=9.48$ Hz, 2H: ortho), 7.50 (t, $^3\text{J}=9.48$ Hz, 1H) 7.36 (t, $^3\text{J}=7.48$ Hz 1H), 7.35 (t, $^3\text{J}=9.48$ Hz, 2H: meta), 7.27 (t, $^3\text{J}=9.48$ Hz, 1H: para), 7.00 (d, $^3\text{J}=18.96$ Hz, 1H, HC=CH), 3.91 (s, 3H, OCH_3)

2-Thioftalide (24): NaH (4g van een 60% dispersie in nujol; 0.1 mol) wordt onder N_2 -atmosfeer gewassen met droge hexaan (de hexaan telkens decanteren). Daarna wordt aan het residu druppelsgewijs benzymercaptaan (12.5 mL; 0.1 mol) in 33 mL DMF toegevoegd (koelen met ijs). Dan wordt een oplossing van ftalide (5.37g; 0.04 mol) in 33 mL DMF toegedruppeld. Deze

oplossing wordt gedurende 24 uren gerefluxeerd onder N₂-atmosfeer. Na afkoelen wordt het mengsel in een beker gegoten die 300 mL ijs bevat en 18 mL HCl(gec.). Vervolgens wordt geëxtraheerd met ether. De etherlaag wordt gewassen met K₂CO₃ (10%-oplossing) en het waswater wordt bij 0°C aangezuurd met 20% HCl en dit levert 95-99% 2-(benzylmercaptomethyl)benzoëzuur op.

mp: 108.1-109.7 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3450 (ν_{OH}), 1670 (ν_{C=O}), 1580 (ν_{C=C arom}); MS (m/e): 258 (M⁺, 10%), 176 (M⁺-C₇H₇, 25%), 122 (M⁺-C₇H₇-CO₂H, 70%), 91 (tropyliumion, 100%), 77 (C₆H₅, 30%); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 8.05 (d, ³J=7.6 Hz, 1H), 7.46 (t, ³J=7.6 Hz, 1H), 7.33 (t, ³J=7.6 Hz, 1H), 7.20-7.30 (m, 6H), 4.08 (s, 2H, CH₂), 3.65 (s, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 171.2 (C=O), 141.3, 138.1, 132.7, 132.0, 131.2, 129.0, 128.5, 128.3, 127.1, 127.0, 36.4 (CH₂), 34.2 (CH₂)

Aan 2-(benzylmercaptomethyl)benzoëzuur (9.5g; 37 mmol) wordt langzaam 12 mL trifluoroazijnzuuranhydride toegedruppeld. Na 0.5 uur roeren en 0.5 uur refluxeren wordt het mengsel -na afkoelen- uitgegoten over ijs. Het ruw produkt wordt geëxtraheerd met ether en gewassen met een 5% K₂CO₃-oplossing tot het waswater basisch is. De etherlaag wordt gedroogd op MgSO₄ en ingedampt onder verlaagde druk. Dit levert het 2-thioftalide op (oranje-rood kristallijn produkt, 50-55%). herkristallisatie uit ethanol.

mp: 58-60 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 1685 (ν_{C=O}), 1600 (ν_{C=C arom}), 1580 (ν_{C=C arom}), 1455 (δs, CH₂-C=C); MS (m/e): 150 (M⁺, 100%), 121 (M⁺-CHO, 90%), 105 (M⁺-CHS, 10%), 91 (tropyliumion), 77 (C₆H₅, 20%); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.76 (d, ³J=7.5 Hz, 1H), 7.58 (t, ³J=7.5 Hz, 1H), 7.49 (d, ³J=7.5 Hz, 1H), 7.42 (t, ³J=7.5 Hz, 1H), 4.42 (s, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 197.8 (C=O), 146.9, 135.6, 133.0, 127.9, 126.3, 123.6, 34.5 (CH₂)

1.7.2.3 Uit 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23), Na₂S₂O₄ en waterstoffsodide

0.5g (2 mmol) 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide wordt opgelost in 30 mL toluen. 1.74g (10 mmol) Na₂S₂O₄ in 10 mL H₂O en 0.75 mL (5eq) van een 57% HI-oplossing wordt hieraan toegevoegd. Het reactiemengsel wordt overnacht geroerd. Met massa spectroscopie werd echter aangetoond dat niet benzylideen-2-thioftalide (21) gevormd is, maar het benzylideenthioftalide (22).

Herhalen van dit experiment met nu extra 0.18g (0.44 mmol) aliquat als fase transfer katalysator gaf geen verbetering.

1.7.2.4 Uit 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) en kalium tert. butoxide

0.5g (2 mmol) 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide en 0.22g (2 mmol) kalium tert. butoxide worden opgelost in 30 mL tert. butanol en overnacht geroerd bij kamertemperatuur. In dit geval wordt enkel benzylideenftalide gevormd, zoals TLC en massa spectroscopie aantonen.

1.7.2.5 Uit 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) en kalium tert. butoxide

0.5g (2 mmol) 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide en 0.38g (2 mmol) p-tolueensulfonylchloride worden opgelost in toluen en overnacht geroerd. TLC gaf aan dat er geen reactie opgetreden is. Refluxeren van het reactiemengsel resulteerde ook niet in het 3-tosylaat-3-benzyl-2-thioftalide.

1.7.2.6 Uit 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23) en thionyl chloride (route (iii))

0.5g (2 mmol) 3-hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide, 15 mL thionyl chloride en een druppel DMF worden bij -35°C geroerd tot dat de gasontwikkeling (HCl en SO_2) stopt. Daarna wordt de oplossing ingedampt onder verlaagde druk terwijl telkens wat toluen toegevoegd wordt. Zuivering via kolomchromatografie (silica, $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (90/10)) levert 79% benzylideen-2-thioftalide op.

mp: $99.7\text{--}101.9^{\circ}\text{C}$; IR (KBr, cm^{-1}): 1667 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1575 ($\nu_{\text{C=C arom}}$); MS (m/e): 239 (MH^+ , 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.98 (d, $^3J=8.41$ Hz, H_4), 7.85 (d, $^3J=8.41$ Hz, H_7), 7.67 (t, $^3J=7.46$ Hz, H_5), 7.60 (s, H_8), 7.59 (d, $^3J=7.54$ Hz, 2H, H_{10}), 7.48 (t, $^3J=7.54$ Hz, H_6), 7.43 (t, $^3J=7.54$ Hz, 2H, H_{11}), 7.33 (t, $^3J=7.54$ Hz, H_{12}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 193.67 (C_1), 144.48 (C_{3a}), 135.38 (C_9), 133.56 (C_5), 133.04 (C_{7a}), 131.14 (C_3), 129.75 (C_{10}), 129.07 (C_6), 129.00 (C_{11}), 128.80 (C_{12}), 124.91 (C_8), 123.73 (C_7), 120.85 (C_4)

3-Hydroxy-3-benzyl-2-thioftalide (23): Het Grignard reagens wordt gevormd door 2.56 mL (22mmol) benzylchloride in 10 mL ether bij 0°C toe te druppelen aan 0.53g (22 mmol) magnesium in 10 mL ether. Na 1 à 2 uren wordt het Grignard reagens toegedruppeld aan een oplossing van 3g (18.3 mmol) thioftaalzuur anhydride in 68 mL ether. Dan wordt gedurende 2 uren gerefluxeerd en na een nacht bij kamertemperatuur wordt het Grignard reagens vernietigd door 13.5 mL water en 36 mL 10% H_2SO_4 toe te voegen. Na scheiding van de water/ether-fasen wordt het water geëxtraheerd met ether en wordt dit gedroogd over MgSO_4 en ingedampt onder verlaagde druk. Na kolommen (silica/chloroform) wordt het 3-benzyl-3-hydroxy-2-thioftalide bekomen met 60% opbrengst.

mp: $127\text{--}128^{\circ}\text{C}$; IR (KBr, cm^{-1}): 3378 (ν_{OH}), 2910 ($\nu_{\text{as-CH}_2}$), 1655 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1585 ($\nu_{\text{C=C arom}}$); MS (m/e): 257 (MH^+ , 5%), 239 ($\text{MH}^+\text{-H}_2\text{O}$, 48%), 223 ($\text{MH}^+\text{-H}_2\text{S}$, 46%), 179 ($\text{MH}^+\text{-H}_2\text{O-COS}$,

25%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.66 (t, $^3J=7.71$ Hz, H_5), 7.63 (d, $^3J=7.71$ Hz, H_7 , H_4), 7.48 (t, $^3J=6.89$ Hz, H_6), 7.26 (5H, $\text{H}_{10,11,12}$), 3.48 (H_a/H_b , $^2J=16.15$ Hz, 2H, H_8); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 194.78 (C_1), 152.30 (C_{3a}), 135.41 (C_9), 135.00 (C_{7a}), 134.09 (C_5), 130.85 (C_{10}), 130.10 (C_6), 128.30 (C_{11}), 127.61 (C_{12}), 124.37 (C_4), 123.45 (C_7), 94.85 (C_3), 48.94 (C_8)

1.7.3 Synthese van benzylideendithioftalide (20, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) (route (iv))

0.29g (1.2 mmol) benzylideen-2-thioftalide, 0.22g (0.5 mmol) fosfor pentasulfide (P_4S_{10}) en 0.048g NaHCO_3 worden opgelost in 10 mL acetonitrile (CH_3CN). Dit mengsel wordt dan gedurende 30h gereageerd bij 40°C . Daarna wordt ingedampt, opgelost in chloroform en over een korte silicakolom gefiltreerd. Het oranje-rode filtraat wordt ingedampt en gekolomd over silica met een hexaan/ CHCl_3 -mengsel (80/20). Na indampen van de geel-oranje fractie wordt 60 à 65% benzylideendithioftalide bekomen.

mp: 122-122.8 $^\circ\text{C}$; IR (KBr, cm^{-1}): 1572 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{arom}}$), 1445 ($\nu_{\text{C}=\text{S}}$), 1244 ($\nu_{\text{C}=\text{S}}$); MS (m/e): 255 (MH^+ , 13%), 221 ($\text{MH}^+-\text{H}_2\text{S}$, 100%), 179 (MH^+-CS_2 , 10%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 8.10 (d, $^3J=7.70$ Hz, H_7), 7.94 (d, $^3J=7.70$ Hz, H_4), 7.70 (t, $^3J=7.46$ Hz, H_5), 7.61 (d, $^3J=7.46$ Hz, 2H, H_{10}), 7.52 (s, H_8), 7.50 (t, $^3J=7.46$ Hz, H_6), 7.45 (t, $^3J=7.46$ Hz, 2H, H_{11}), 7.36 (t, $^3J=7.46$ Hz, H_{12}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 219.32 (C_1), 143.31 (C_{3a}), 141.64 (C_{7a}), 136.81 (C_3), 135.31 (C_9), 132.62 (C_5), 129.88 (C_{10}), 129.15 (C_6), 129.08 (C_{11}), 128.92 (C_{12}), 123.90 (C_7), 122.95 (C_8), 120.42 (C_4)

1.7.4 Synthese van pentylideen-2-thioftalide

Het Grignard reagens wordt gevormd door 27.2 mL (0.19 mol) 1-bromohexaan in 67 mL ether bij 0°C toe te druppelen aan 4.86g (0.2 mol) magnesium in 77 mL ether. Na 2 uren wordt het Grignard reagens toegedruppeld aan een oplossing van 20g (0.12 mol) thioftaalzuuranhydride in 450 mL ether. Dan wordt gedurende 2 uren gerefluxeerd en na een nacht bij kamertemperatuur wordt het Grignard reagens vernietigd door 90 mL water en 240 mL 10% H_2SO_4 toe te voegen. Na scheiding van de water/ether-fasen wordt het water geëxtraheerd met ether en wordt dit gedroogd over MgSO_4 en ingedampt onder verlaagde druk wat resulteert in 3-alkyl-3-hydroxy-2-thioftalide. Hieraan wordt dadelijk 300 mL thionyl chloride toegevoegd en een druppel DMF en dan wordt het mengsel gedurende 2h geroerd bij -5°C . Na opwarmen tot kamertemperatuur wordt het mengsel ingedampt aan de rotavapor en gekolomd (silica, $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (90/10)) wat 68% pentylideen-2-thioftalide oplevert (bruin-rode olie).

IR (KBr, cm^{-1}): 2965 ($\nu_{\text{as CH}_3/\text{CH}_2$), 2860 ($\nu_{\text{s CH}_3/\text{CH}_2$), 1660 (ν_{COS}), 1600 ($\nu_{\text{C=C, arom}}$), 1465 ($\delta_{\text{as CH}_2/\text{CH}_3$); MS (m/e): 232 (M^+ , 20%), 162 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$, 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.95 (d, $^3J=8.50$ Hz, $\text{H}_{4/7}$), 7.59 (t, $^3J=7.50$ Hz, H_5), 7.42 (t, $^3J=7.50$ Hz, H_6), 6.68 (t, $^3J=7.50$ Hz, H_8), 2.37 (q, $^3J=7.77$ Hz, 2H, H_9), 1.55 (m, 2H, H_{10}), 1.33 (m, 4H, $\text{H}_{11/12}$), 0.87 (t, $^3J=6.66$ Hz, 3H, H_{13}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 192.79 (C_1), 144.48 (C_{3a}), 134.63 (C_{7a}), 133.14 (C_5), 132.44 (C_3), 128.45 (C_6), 127.80 (C_8), 123.37 (C_7), 120.74 (C_4), 32.06 (C_9), 31.35 (C_{11}), 28.52 (C_{10}), 22.40 (C_{12}), 13.94 (C_{13})

1.7.5. Synthese van pentylideendithioftalide (20, $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$)

4.0g (16 mmol) pentylideen-2-thioftalide, 6.22g (14 mmol) fosfor pentasulfide (P_4S_{10}) en 1.34g NaHCO_3 worden opgelost in 140 mL acetonitrile (CH_3CN). Dit mengsel wordt dan gedurende 30h gereageerd bij 40°C . Daarna wordt ingedampt, opgelost in chloroform en over een korte silicakolom gefiltreerd. Het oranje-rode filtraat wordt ingedampt en gekolomd over silica met een hexaan/ CHCl_3 -mengsel (80/20). Na indampen van de geel-oranje fractie wordt 60 à 65% benzylideendithioftalide bekomen (geel-oranje olie).

IR (KBr, cm^{-1}): 2935 ($\nu_{\text{as CH}_3/\text{CH}_2$), 2860 ($\nu_{\text{s CH}_3/\text{CH}_2$), 1610 ($\nu_{\text{C=C, arom}}$), 1590 ($\nu_{\text{C=C, arom}}$), 1455 ($\nu_{\text{C-S}}$), 1260 ($\nu_{\text{C=S}}$); MS (m/e): 249 (MH^+ , 5%), 173 ($\text{MH}^+ - \text{CS}_2$, 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 8.05 (d, $^3J=8.20$ Hz, H_7), 7.75 (d, $^3J=8.20$ Hz, H_4), 7.62 (t, $^3J=7.46$ Hz, H_5), 7.43 (t, $^3J=7.46$ Hz, H_6), 6.63 (t, $^3J=7.80$ Hz, H_8), 2.37 (q, $^3J=8.40$ Hz, 2H, H_9), 1.58 (m, 2H, H_{10}), 1.35 (m, 4H, $\text{H}_{11/12}$), 0.89 (t, $^3J=7.00$ Hz, 3H, H_{13}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 219.04 (C_1), 143.11 (C_{7a}), 141.52 (C_{3a}), 138.49 (C_3), 132.46 (C_5), 128.77 (C_6), 126.58 (C_8), 123.90 (C_7), 120.46 (C_4), 32.41 (C_9), 31.37 (C_{11}), 28.51 (C_{10}), 22.40 (C_{12}), 13.93 (C_{13})

1.7.6 Dimerisatie van benzylideendithioftalide en pentylideendithioftalide

1.7.6.1 thermisch

0.5g (1.96 mmol) benzylideendithioftalide wordt onder stikstofatmosfeer gedurende 20h gerefluxeerd in 6.56 mL xyleen (0.3 M). Het benzylideendithioftalide blijkt evenwel ongereageerd te zijn.

1.7.6.2 P_4S_{10} -reacties

0.5g (1.96 mmol) benzylideendithioftalide of 0.47g (1.96 mmol) pentylideendithioftalide wordt onder stikstofatmosfeer gedurende 20h samen met 0.87g (1.96 mmol) P_4S_{10} gerefluxeerd in 6.56 mL xyleen (0.3 M). Een blauw-zwart poeder (36% in het geval van benzylideendithioftalide; 28%

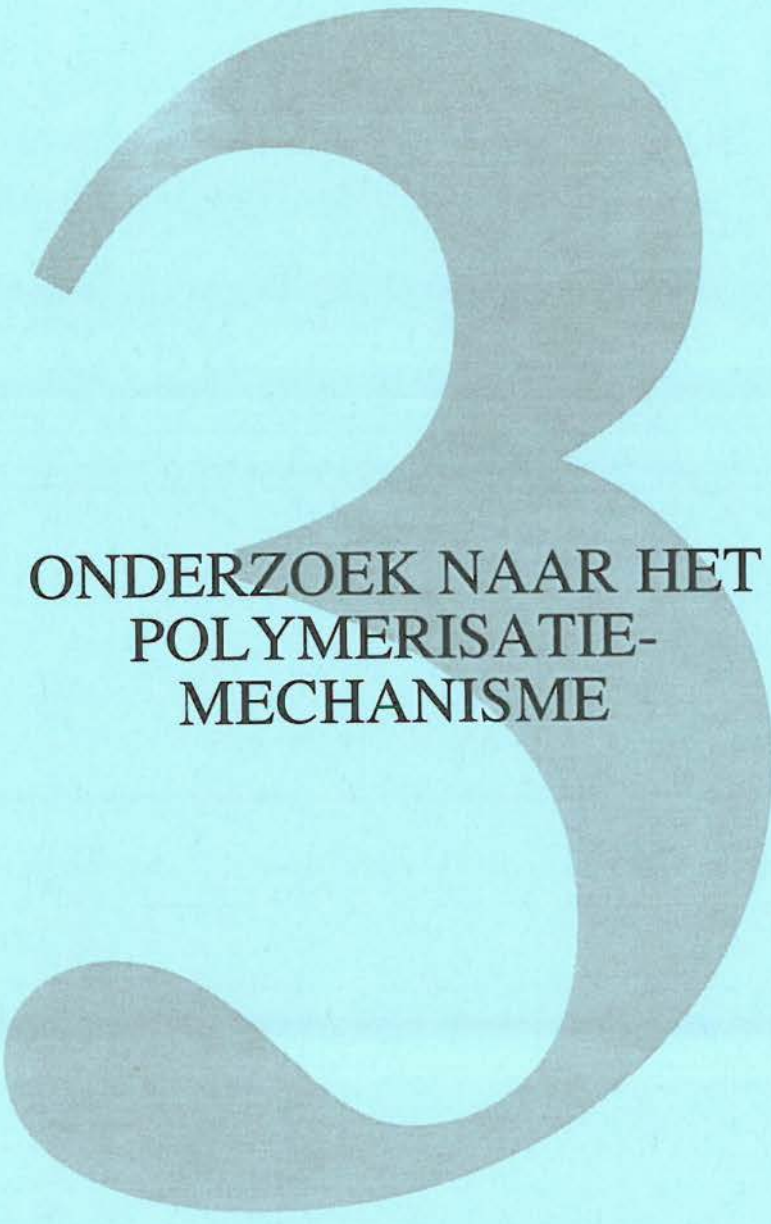
in het geval van pentylideendithioftalide) wordt afgefiltreerd en blijkt, na zuivering door Soxhlet extractie met eerst THF en daarna met chloroform, poly(isothianafteen) te zijn. De TLC van het filtraat is zeer complex en bovendien zijn de produkten niet stabiel waardoor geen verdere karakterisatie mogelijk is.

PITN: FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1585, 1453, 1263, 1124, 1041, 978, 875, 844, 734; FT-Raman (KBr, ν , cm^{-1}): 1463, 1447, 1302, 1231, 1194, 1166, 1053, 988, 885, 446; Solid state NMR (ppm, relative to TMS): 139 (C_{3a}), 126 (C_3 , C_4 and C_5).

1.7.6.3 Lawessons' Reagens-reacties

0.5g (1.96 mmol) benzylideendithioftalide of 0.47g (1.96 mmol) pentylideendithioftalide wordt onder stikstofatmosfeer gedurende 20h samen met 0.80g (1.96 mmol) Lawessons' Reagens gerefluxeerd in 6.56 mL xyleen (0.3 M). Ook hier wordt poly(isothianafteen) (28% in het geval van benzylideendithioftalide; 15% in het geval van pentylideendithioftalide) bekomen. Het filtraat blijkt ook hier een complex mengsel van onstabiele produkten.

PITN: FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1584, 1453, 1265, 1124, 1041, 978, 875, 843, 734; FT-Raman (KBr, ν , cm^{-1}): 1463, 1445, 1302, 1231, 1191, 1167, 1053, 989, 885, 447; Solid state NMR (ppm, relative to TMS): 139 (C_{3a}), 126 (C_3 , C_4 and C_5), 40-15 ppm (pentyl staart / eindgroep).

A large, dark grey, stylized number '3' is centered on the page, serving as a background for the title text.

ONDERZOEK NAAR HET POLYMERISATIE- MECHANISME

Hoofdstuk 3

Onderzoek naar het polymerisatiemechanisme

1. Voorstelling van een cyclisch polymerisatieproces	47
1.1 Algemeen	
1.2 Mogelijkheid van het cyclische koppelingsmechanisme	50
2. Synthese van PITN uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan	52
2.1 Algemeen	
3. Klassieke polycondensatiereactie?	57
3.1 Probleemstelling	
3.2 Hoe verloopt de condensatiereactie?	
4. Vaste stof ^{13}C -CP/MAS NMR	60
4.1 Pulssequenties	62
4.2 ^{13}C -CP/MAS NMR en poly(isothianafteen)	66
5. Conclusie	70
6. Referenties	71
7. Experimentele gegevens	72
7.1 Analysetechnieken	
7.2 Synthese van t-stilbeen	
7.3 Synthese van tetrafenyleen ethyleen	73
7.4 Synthese van PITN uit trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion	
7.5 Synthese van 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan	74
7.6 Synthese van PITN uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan	
7.7 Synthese van dibenzylideendithioftalide en 1,1-difenyl methyl tert.-butyl thioether	75
7.8 Synthese van PITN uit trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon	76

1. Voorstelling van een cyclisch polymerisatieproces

1.1 Algemeen

Uit het vorige hoofdstuk blijkt dat de ketenstopper (20) (benzylideen- of pentylideen-dithioftalide) thermisch niet dimeriseert. Mogelijk is dit een aanwijzing dat het thioneringsreagens (P_4S_{10} of Lawessons' Reagens (L.R.)) noodzakelijk is voor deze dimerisatie. Reactie van de ketenstopper (20) met het thioneringsreagens leverde echter PITN op in plaats van het verwachte dimeer.

Het feit dat de ketenstopper (20) polymeriseert ter vorming van PITN door reactie met het thioneringsreagens impliceert dat er een reactie moet plaatsgrijpen tussen de benzylideen of pentylideen dubbele binding en het thioneringsreagens.

In de literatuur is het gekend dat het L.R. in oplossing het volgende evenwicht kan vertonen^[1] (Fig. 1.1.1). Ook voor P_4S_{10} zou zo'n monomeer-dimeer evenwicht kunnen bestaan.

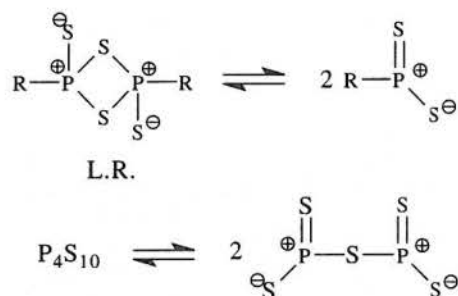


Fig. 1.1.1: dimeer-monomeer evenwicht voor P_4S_{10} en L.R. ($R=PhOCH_3$)

Het bestaan van zo'n monomere entiteit van het thioneringsreagens blijkt bovendien uit het werk van Selzer^[2]. In dit werk wordt beschreven dat door de reactie van difenylacetaldehyde (27) met Lawessons' Reagens niet het verwachte 2,2-difenyletheen-1-thiol (28) gevormd wordt, maar wel het 1-(p-methoxyfenyl)-2,4,6-trithia-1-fosfo-3,5-bis(difenyilmethyl)-1-thiocyclohexaan (29) (Fig. 1.1.2).

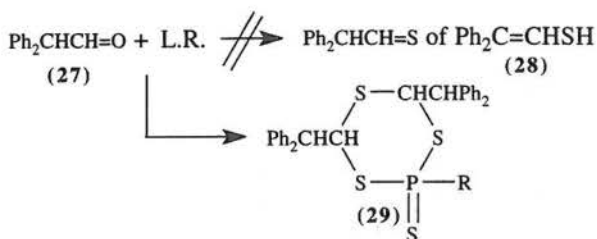


Fig. 1.1.2: reactie van difenylacetaldehyde (27) met Lawessons' Reagents

De aanname dat een dergelijke monomere eenheid betrokken kan zijn bij de doorbraak van de dubbele binding, leidt tot het volgende "afbraak"mechanisme voor de ketenstopper (20) (Fig. 1.1.3). Reactie van de monomere entiteit van het thioneringsreagens met de C₃-C₈-dubbele binding geeft via een vier-ring aanleiding tot een fosfonium ylide (30) en trithioftaalzuur anhydride (18). Van dit laatste weten we dat het als monomeer kan optreden in de synthese van PITN.

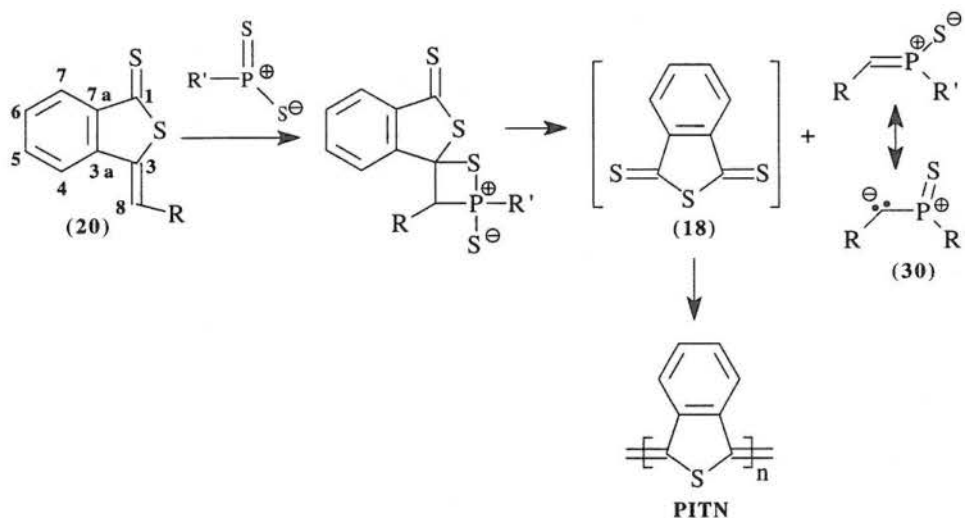


Fig. 1.1.3: "afbraak"mechanisme voor de ketenstopper (20) ($R = \text{C}_6\text{H}_5$ of C_5H_{11})

Deze sequentie kan beschouwd worden als de teruggaande reactie van een proces waarbij een fosfonium ylide reageert met een thiocarbonyl functionele groep. Dat fosfonium ylide inderdaad met thiocarbonyl functionele groepen kunnen reageren, blijkt uit het werk van

Johnson^[3]. Dit proces is analoog aan de klassieke Wittig reactie (hier reageert een carbonylverbinding met een fosfonium ylide tot een olefine, waarbij de positie van de dubbele binding éénduidig voorspelbaar is).

Deze verklaring voor de PITN-vorming uit de ketenstopper (20) en het soort chemie dat hieruit ontstaat, leidt tot de vraag of, in de vorming van PITN uit ftaalzuur anhydride derivaten, een actieve rol is weggelegd voor het thioneringsreagens. Aanval van de monomere eenheid van het thioneringsreagens op een thiocarbonyl functionele groep kan via intermediair (c) na S₂-expulsie inderdaad leiden tot een fosfonium ylide (d) (Fig. 1.1.4).

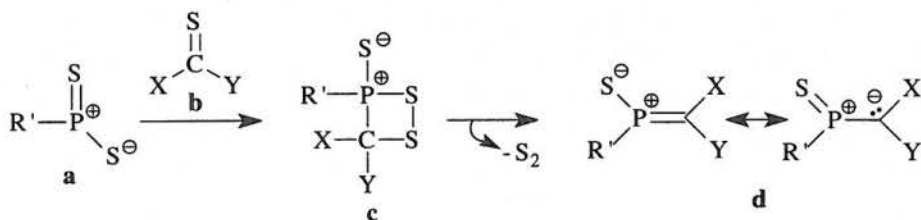


Fig. 1.1.4: reactie tussen de monomere thioneringsentiteit (a) en een thiocarbonyl functionele groep (b)

Dit fosfonium ylide (d) kan dan op zijn beurt aanvallen op een thiocarbonyl functionele groep (b) ter vorming van intermediair (e), dat vervolgens ontbonden kan worden tot een dubbele C-C-binding, met vrijstelling van opnieuw de monomere eenheid (a) (Fig. 1.1.5).

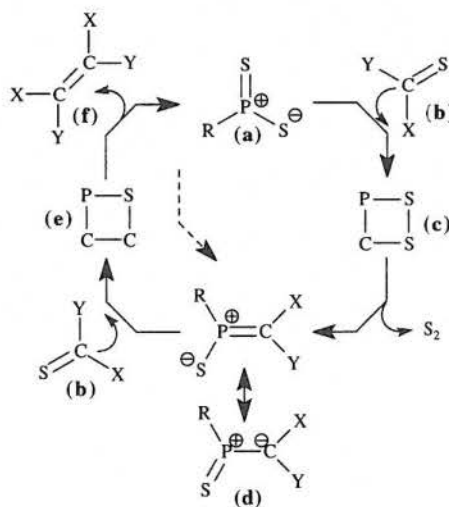


Fig. 1.1.5: cyclisch polymerisatiemechanisme voor de synthese van PITN

De rol van de monomere eenheid van P_4S_{10} of L.R. zou dan wijzen op een katalytische betrokkenheid in het reactieproces. Op deze wijze kan de chemie, die leidt tot de splitsing van de dubbele binding in de ketenstopper, bovendien -via het schema in figuur 1.1.5- een hypothese leveren die de potentiële rol van het thioneringsreagens in de polymerisatie van ftaalzuur anhydride derivaten toelicht.

1.2 Mogelijkheid van het cyclische koppelingsmechanisme

Om na te gaan of het cyclische proces, zoals het in figuur 1.1.5 voorgesteld is, inderdaad koppelingsproducten kan opleveren als het in wijzerzin doorlopen wordt, hebben we twee experimenten uitgevoerd: ten eerste hebben we benzaldehyde (31) bij 150°C in xyleen gedurende 20h met P_4S_{10} laten reageren, hetgeen stilbeen (32) op zou moeten leveren en ten tweede hebben we een analoge procedure toegepast op thiobenzofenon (33), hetgeen in tetrafenyl ethyleen (34) zou moeten resulteren (Fig. 1.2.1).

Hierbij dient opgemerkt te worden dat thiobenzofenon (33) niet commercieel verkrijgbaar is en gesynthetiseerd kan worden uit benzofenon^[4].

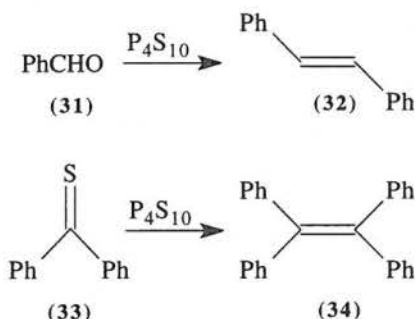


Fig. 1.2.1: reactie van benzaldehyde (31) en thiobenzofenon (33) met P_4S_{10} tot respectievelijk t-stilbeen (32) en tetrafenyl ethyleen (34)

Uit spectroscopische analyses (FTIR, massa spectroscopie) van de onderzoeksresultaten blijkt dat inderdaad t-stilbeen (32) en tetrafenyl ethyleen (34) gevormd worden. De opbrengst - bepaald na zuivering met kolomchromatografie- bedraagt respectievelijk 5% en 15%. De lagere rendementen kunnen verklaard worden door het feit dat het gevormde thiobenzaldehyde zeer reactief is hetgeen vele nevenproducten oplevert. Het thiobenzofenon (33) kan op zijn beurt vrij

snel terugreactie geven tot het benzofenon. Dat inderdaad tetrafenyl ethyleen verkregen wordt blijkt uit vergelijking van de FTIR spectra van commercieel tetrafenyl ethyleen (Fig. 1.2.2, a) en gesynthe-tiseerd tetrafenyl ethyleen (Fig. 1.2.2, b).

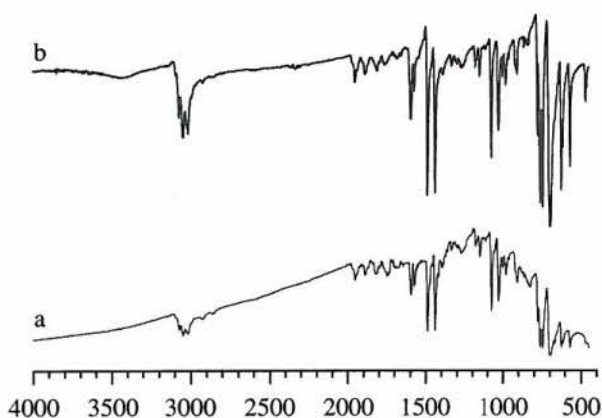


Fig. 1.2.2: vergelijking tussen het FTIR spectrum van commercieel (a) en gesynthetiseerd (b) tetrafenyl ethyleen (34)

Om volledige zekerheid te krijgen omtrent de rol van het thioneringsreagens werd de volgende reactie uitgevoerd. Thiobenzofenon (33) wordt gedurende 20h gerefluxeerd in xyleen (140°C) onder stikstofatmosfeer. In dit geval blijkt geen tetrafenyl ethyleen gevormd te worden en wordt enkel ongereageerd thiobenzofenon (en benzofenon) teruggevonden in het reactiemengsel.

Om na te gaan of dit cyclische proces ook een rol kan spelen in de synthese van poly(isothianafteen), hebben we trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion^[5] (8) bij 150°C gedurende 20h in xyleen gerefluxeerd met P₄S₁₀ hetgeen resulteerde in 48% PITN volgens (FT-Raman, FTIR, vaste stof ¹³C NMR) (Fig. 1.2.3).

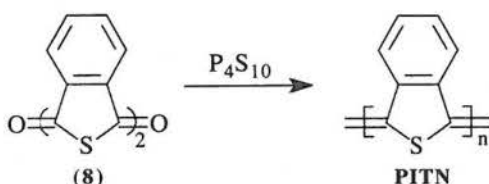


Fig. 1.2.3: reactie van *trans*-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (8) met P_4S_{10} tot PITN

De vorming van PITN kan in dit geval verklaard worden door het cyclische proces in wijzerzin te doorlopen alhoewel de mogelijkheid open blijft dat het proces in tegenwijzerzin via afbraak tot trithioftaalzuur anhydride (18) eveneens PITN zou kunnen opleveren.

Alleszins lijkt het er dus op dat het thioneringsreagens (P_4S_{10} of L.R.) mogelijk essentieel is in deze koppelingsreacties. Het feit dat mechanistische studies omtrent de synthese van poly(isothianafteen) uitgaande van ftaalzuur anhydride en een thioneringsreagens (zie hoofdstuk 1) hebben aangetoond dat trithioftaalzuur anhydride (18) zeer waarschijnlijk een intermediair is in de synthese van PITN, geeft aanleiding tot de volgende vraag: geeft trithioftaalzuur anhydride (18) nu rechtstreeks aanleiding tot PITN of is het thioneringsreagens zelf bij de polymerisatie reactie betrokken?

Om deze vraag te kunnen beantwoorden, is het nodig om (18) via een meer rechtstreekse benadering te bestuderen.

2. Synthese van PITN uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan

2.1 Algemeen

Cava et al. zijn de enigen in de literatuur die het trithioftaalzuur anhydride (18) beschreven hebben. Bovendien slaagden zij er niet in het trithioftaalzuur anhydride (18) te isoleren door thionering van het thiothionoftaalzuur anhydride met Lawessons' Reagent^[6]. Daarentegen werd een zwart, onoplosbaar en niet verder gekarakteriseerd product verkregen samen met 30% *trans*-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (15). Vermits Cava in dit werk aantoont dat geminale dihalides tot thioketonen omgezet kunnen worden door reactie met 2-methyl-2-propaanthiol (tert.-butyl mercaptaan) in aanwezigheid van een katalysator zoals trifluoroazijnzuur, een in de literatuur gekende methode^[7], hebben we geprobeerd om (18) uitgaande van 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35)^[8] te verkrijgen, gebruik makend van de hierboven beschreven procedure. (Fig. 2.1.1).

Alhoewel Cava het verkregen zwarte product noch gekarakteriseerd heeft, noch de experimentele omstandigheden beschrijft waarin deze reactie werd uitgevoerd, is het -gebaseerd op onze ervaring met de reactie van ftaalzuur anhydride en P_4S_{10} - aanvaardbaar dat dit zwarte neerslag poly(isothianafteen) zou zijn. Omdat substantiële hoeveelheden van PITN enkel verkregen worden als de monomeer concentratie minstens 0.3 M is, hebben we ons experiment uitgevoerd met 0.3 M 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35) en een reactietijd van 20h. Op die manier werd 52% zwart neerslag geïsoleerd. Karakterisatie met behulp van element analyse, spectroscopie en geleidbaarheidsmetingen toonden aan dat dit neerslag inderdaad PITN is. De IR, Raman en vaste stof NMR spectra die via deze methode verkregen worden zijn immers identiek aan deze van de gedeponeerde samples verkregen via andere syntheseroutes^[9]. Wij hebben deze reactie uitgevoerd in methyleen chloride, benzeen and 1,1,2,2-tetrachloroethaan. In methyleen chloride ($T = 39-40^\circ\text{C}$) als solvent wordt een wat hoger rendement (52%) verkregen vergeleken met de andere processen (respectievelijk 23%, $T = 80^\circ\text{C}$; $T = 147^\circ\text{C}$, 27%). De geleidbaarheden van de materialen na synthese ($\sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) zijn in overeenkomst met deze van PITN verkregen via andere synthesesewegen.

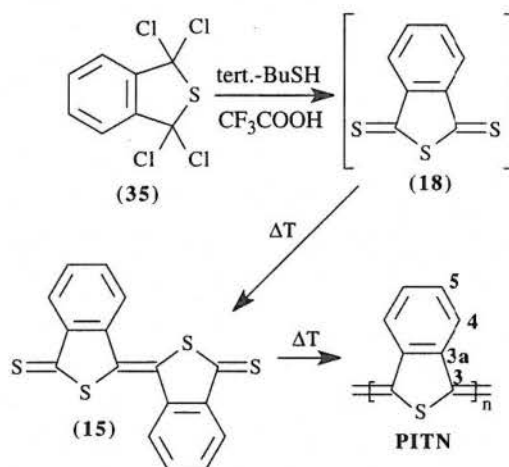


Fig. 2.1.1: synthese van PITN uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35) via de in situ vorming van het trithioftaalzuur anhydride (18)

Al deze resultaten wijzen op een condensatie mechanisme waarbij trithioftaalzuur anhydride (18) polymeriseert met uitstoot van zwavel (S_2) zonder de aanwezigheid van een thioneringsreagens. Dit type van condensatiereactie zou ook tussen het intermediair (18) en andere thiocarbonyl functionele groepen kunnen optreden. Op deze manier kan de aanwezigheid

van het trithioftaalzuur anhydride (18) bewezen worden door het te capteren met bijvoorbeeld thiobenzofenon (33). Als we de polymerisatie reactie in methyleen chloride uitvoeren in aanwezigheid van 3 equivalenten thiobenzofenon (33)^[4] blijkt inderdaad dat een condensatie product gevormd wordt, namelijk het dibenzylideendithioftalide (36) met een opbrengst van 25%. Dit laatste zou overigens als nieuwe ketenstopper kunnen functioneren (zie hoofdstuk 5). Bovendien blijkt ook dat er in dit geval geen PITN vorming optreedt. Naast dibenzylideendithioftalide (36) wordt eveneens een nevenproduct verkregen met een opbrengst van 19%. Na isolering met kolomchromatografie werd dit product gekarakteriseerd als 1,1-difenyl methyl tert.-butyl thioether (37) (Fig. 2.1.2). Het ontstaan van (37) zou als volgt verklaard kunnen worden: aanval van het tert. butyl mercaptaan op thiobenzofenon levert het difenyl methyl bis(tert.-butyl thioether) (38) op. Aangezien de C-S-binding gemakkelijk homolytisch doorbreekt, zou een radicalaire doorbraak kunnen plaatsvinden. Zo wordt een stabiel radicaal gevormd op de 1-positie van (38). Bovendien is het gekend dat thiolen als radicalvangers kunnen optreden met vorming van het overeenkomstige disulfide^[10] tot gevolg. De vorming van het tert.-butyl disulfide werd aangetoond met massa spectroscopie ($M^+ = 178$).

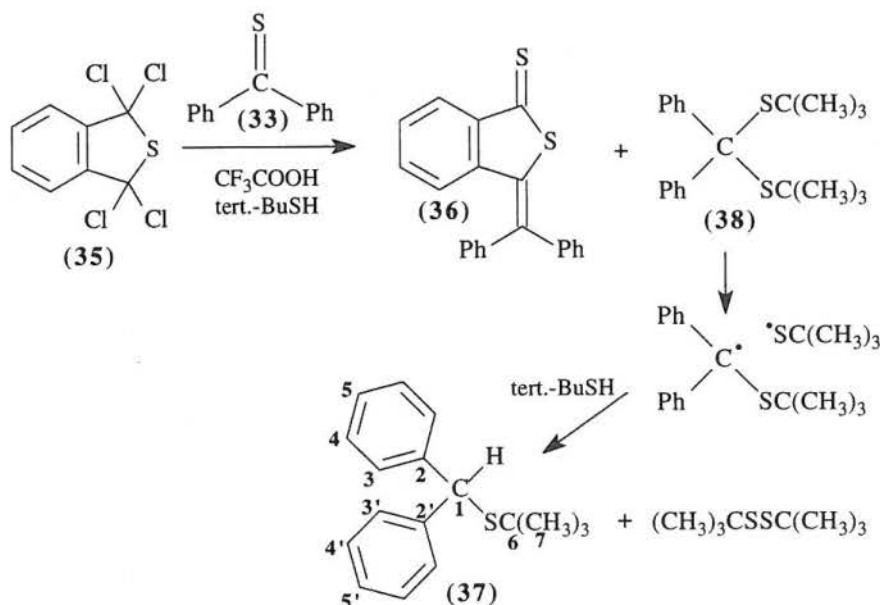


Fig. 2.1.2: synthese van dibenzylideendithioftalide (36) en 1,1-difenyl methyl tert.-butyl thioether (37)

Omdat de vorming van het disulfide impliceert dat de radicaalvorming gepaard gaat met de transfer van een waterstofatoom van de overmaat thiol (tert.-butyl mercaptaan) aanwezig in het reactiemengsel, wordt op deze manier de synthese van het 1,1-difenyl methyl tert.-butyl thioether (37) verklaard.

De structurele karakterisatie van dit nevenproduct werd uitgevoerd met ^1H and ^{13}C vloeistof NMR. Omdat deze nog nuttig zal zijn bij de bespreking van de vaste stof NMR resultaten van het PITN dat bij 40°C gesynthetiseerd wordt, worden deze analyses hier volledig weergegeven. Figuur 2.1.3 toont het ^1H proton spectrum van (37). De chemische shift resonantie bij 5.22 ppm komt overeen met het proton op C_1 . Bovendien leert de integratie van de proton signalen dat het doublet bij 7.39 ppm en het triplet bij 7.32 ppm elk overeenkomen met vier protonen, het triplet bij 7.25 ppm met 2 protonen terwijl de singletten bij 5.22 ppm en 1.32 ppm respectievelijk voor één en negen protonen integreren.

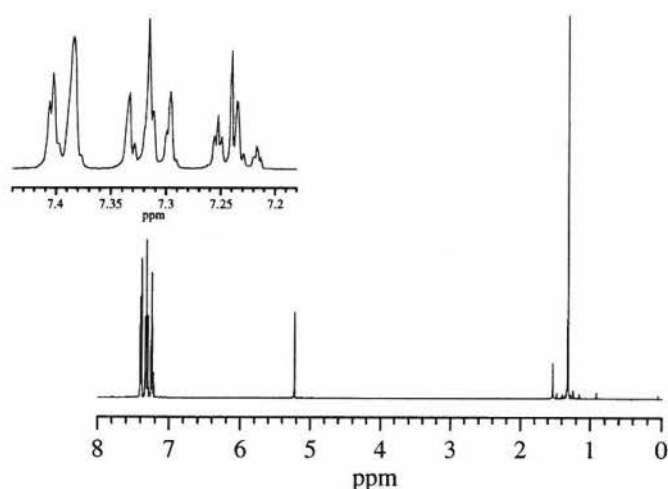


Fig. 2.1.3: ^1H NMR spectrum van 1,1-difenyl methyl tert.-butyl thioether (37)

Verdere structurele informatie wordt verkregen via ^{13}C vloeistof NMR (Fig. 2.1.4; s = solvent). Het APT spectrum (Fig. 2.1.4, a) laat toe onderscheid te maken tussen de geprotoneerde (positieve signalen) en de niet-geprotoneerde (negatieve signalen) koolstof resonanties. Op die manier kunnen we de signalen bij 140.60 en 48.36 ppm toewijzen aan respectievelijk het kwaternaire aromatische koolstofatoom C_2 en aan het alifatische koolstofatoom

ton (15)
de (18), voldoende reactief
reactie hebben in de klassieke
polyadditiereactie, een situatie
ende keten. Toch is dit een
ke koppeling tussen twee thiocarbonyl
esteld wordt, namelijk zwavel.

de kennen, is het ook van belang te weten hoe deze
gaan. Dit is geschetst in figuur 3.2.1.

3. Klassieke polycondensatiereactie?

3.1 Probleemstelling

Nu we met zekerheid weten dat PITN via het trithioftaalzuur anhydride intermediair (**18**) via een condensatiereactie onder expulsie van zwavel (S_2) gevormd kan worden, blijft de vraag of we hier te maken hebben met een klassieke polycondensatiereactie zoals ze voorgesteld is in figuur 2.1.1. Indien dit het geval is zou er geen reactiviteitsverschil mogen zijn tussen de thiocarbonyl functionele groepen van het trithioftaalzuur anhydride (**18**) en die van de hogere oligomeren (dimeer (**15**), trimeer, etc.). Om dit na te gaan hebben we het trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (**15**) gesynthetiseerd door het trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) in chlorobenzeen te behandelen met Lawessons' Reagents^[4] (Fig. 3.1.1). Door (**15**) gedurende 20h onder stikstofatmosfeer te refluxeren in xyleen (140°C) zouden we hierover uitsluitsel moeten krijgen. Er werd echter geen oligomerisatie of polymerisatie waargenomen in dit geval.

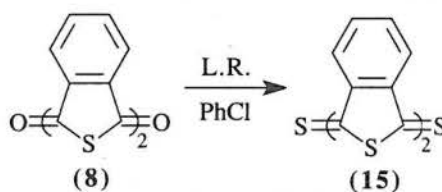


Fig. 3.1.1: synthese van trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (**15**)

Dit wijst er op dat enkel het monomeer, trithioftaalzuur anhydride (**18**), voldoende reactief is om te kunnen polymeriseren en dat we dus geen polycondensatiereactie hebben in de klassieke zin van het woord. In dit geval hebben we, net zoals bij een polyadditiereactie, een situatie waarbij het monomeer (**18**) telkens addeert aan de groeiende keten. Toch is dit een polycondensatiereactie en geen polyadditie omdat er bij elke koppeling tussen twee thiocarbonyl functionele groepen telkens een (kleine) molecule vrijgesteld wordt, namelijk zwavel.

3.2 Hoe verloopt de condensatiereactie?

Nu we het type polycondensatiereactie kennen, is het ook van belang te weten hoe deze condensatie nu in zijn werk zou kunnen gaan. Dit is geschetst in figuur 3.2.1.

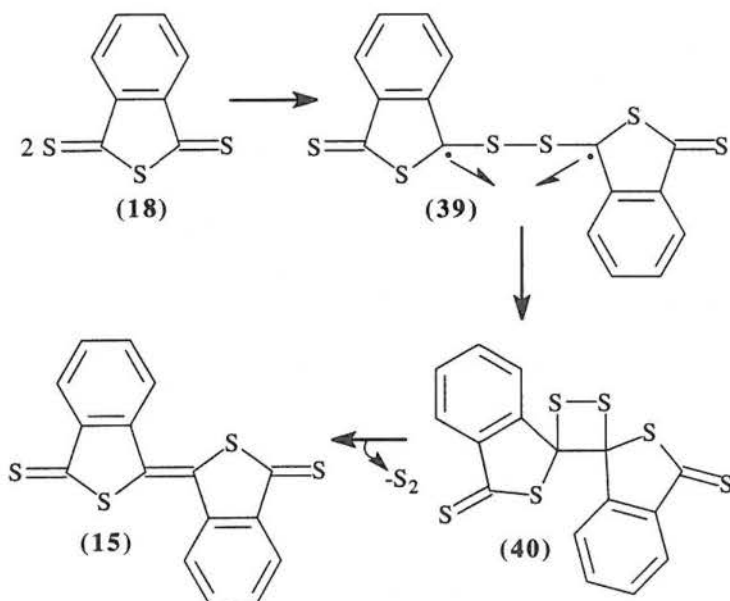


Fig. 3.2.1: condensatieproces voor trithiofthaalzuur anhydride (18)

Vermits de C=S groep van (18) ook een radicalair karakter heeft, kan (18) via (39) aanleiding geven tot het gekoppelde intermediair (40). Na zwavel expulsie wordt de dubbele binding gevormd (15). Het telkens herhalen van dit proces levert uiteindelijk poly(isothianafteen) op.

Een ander probleem dat nog niet opgelost is tot nu toe, is waar de hoge reactiviteit van het trithiofthaalzuur anhydride (18) vandaan komt. Een mogelijke verklaring hiervoor zou de bijdrage van de de diradicalaire resonantievorm (43) kunnen zijn. In figuur 3.2.2 wordt deze diradicalaire bijdrage voor het trithiofthaalzuur anhydride (18) vergeleken met die van het trithiomaleïnezuur anhydride (41) en het trithionafthaalzuur anhydride (44). Deze laatste zijn gekend in de literatuur^[6]. Als we (41), (18) en (44) onderling vergelijken, zien we dat het aromatisch karakter toeneemt in de richting van de pijl. Dit verhoogde aromatische karakter (en dus verhoogde stabiliteit) zorgt ervoor dat het trithionafthaalzuur anhydride (44) wél geïsoleerd kan worden in tegenstelling tot (41) en (18), zoals blijkt uit het werk van Cava^[6]. De bijdrage van de diradicalaire vorm (45) is hier immers veel minder groot dan bij de andere produkten. Dit blijkt als we de diradicalaire resonantievormen (42), (43) en (45) onderling vergelijken. De bijdrage van deze vorm neemt af volgens de richting van de pijl. Een mogelijke verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat de thiofeen-aromaciteit telkens “verdund” wordt van (42) naar

(45). Het feit dat het trithiomaleïnezuur anhydride (41) ook niet geïsoleerd kan worden, bevestigt deze hypothese. Meer nog, uit de literatuur blijkt dit te polymeriseren tot een macromolecule waarbij de thiofeenringen telkens door disulfide bruggen verbonden zijn^[6b].

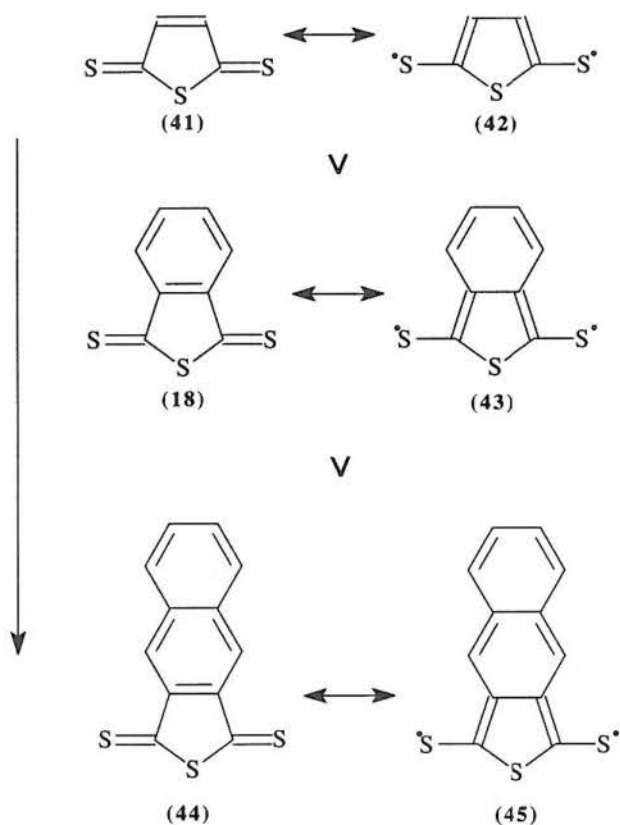


Fig. 3.2.2: vergelijking van de reactiviteit van verschillende trithioanhydride derivaten

4. Vaste stof ^{13}C -CP/MAS NMR

Uit het onderzoekswerk van I. Hoogmartens is gebleken dat ^{13}C -CP/MAS NMR de aangewezen techniek is voor de structuuranalyse van poly(isothianafteen). Omdat ook in dit onderzoekswerk gebruik gemaakt zal worden van vaste stof ^{13}C NMR, lijkt het ons aangewezen om even dieper in te gaan op enkele basisbegrippen van deze techniek. De ^{13}C -CP/MAS NMR-techniek heeft als voordeel dat we zo "liquid-like" NMR-spectra bekomen van vaste materialen^[11-16]. Tevens wordt informatie verkregen over de chemische structuur, de intrinsieke eigenschappen van de vaste stof en de dynamica op atomair niveau. Een beperking is evenwel dat de resolutie in vaste stof NMR veel kleiner is dan in oplossings-NMR. Dit blijkt voornamelijk zijn oorzaak te hebben in het feit dat er in de vaste toestand een aantal fenomenen zijn die de 'hoge resolutie'-NMR bemoeilijken.

Dipool-dipool interactie

Dipool-dipool interactie is een belangrijk relaxatiemechanisme. In vloeibare toestand echter wordt het lokale veld B_L , dat door de magnetische dipool van een naburige spin opgewekt wordt, volledig uitgemiddeld omwille van de snelle moleculaire bewegingen ($\langle B_L \rangle = 0$). In de vaste toestand daarentegen wordt dit niet meer uitgemiddeld. Dit heeft voor gevolg dat het effectieve magneetveld (B_{eff}) verschillende waarden kan aannemen in de verschillende moleculen. Hierdoor kan een bandverbreding van enkele tientallen kHz ontstaan. Deze bandverbreding is voornamelijk het gevolg van ^{13}C - ^1H heteronucleaire dipolaire interacties omdat de homonucleaire ^{13}C - ^{13}C dipolaire interacties beperkt zijn omwille van de zeer lage natuurlijke abundantie van ^{13}C (~1.1%).

De dipool-dipool bijdrage is onafhankelijk van het hoofdmagneetveld B_0 .

Chemical Shift Anisotropy (CSA)

De chemische shift van een kern heeft een richtingsafhankelijk karakter. Deze chemische verschuiving wordt bepaald door de elektronische afscherming van de kern t.o.v. het hoofdmagneetveld. Vermits de afscherming van een kern door de elektronen verschillend is voor verschillende oriëntaties ten opzicht van het hoofdmagneetveld, zegt men dat de chemische shift anisotroop is. In opgeloste toestand wordt deze richtingsafhankelijkheid uitgemiddeld ten gevolge van de snelle moleculaire bewegingen. Dit heeft voor gevolg dat we scherpe signalen krijgen met een isotrope chemische verschuiving. Dit alles geeft aanleiding tot een hogere resolutie. In de vaste toestand daarentegen worden de verschillende moleculaire oriëntaties t.o.v. het

hoofdmagneetveld niet uitgemiddeld (er is namelijk geen snelle moleculaire beweging). Dit resulteert weer in een bandverbreding. CSA is echter wel afhankelijk van de sterkte van het hoofdmagneetveld B_0 .

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 gevoeld worden. In oplossing zijn deze variërende magnetische velden afkomstig van de moleculaire bewegingen. 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 bandbreedte op halve hoogte evenredig is met T_2^{-1} :

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

Deze verbreding van de signalen heeft een verlies aan resolutie en gevoeligheid tot gevolg. Anderzijds is het bekend dat, om een kwantitatief NMR spectrum te bekomen, het nodig is een wachttijd te respecteren die vijftienmaal de langste T_1 bedraagt. Ook dit leidt tot een geringere gevoeligheid wegens het kleiner aantal accumulaties binnen eenzelfde tijd.

Om het probleem van de lage resolutie op te lossen, werden een drietal technieken aangewend.

Dipolaire ont koppeling

Dit houdt vooral de ont koppeling in van de heteronucleaire ^{13}C - ^1H dipolaire interacties, omdat deze verantwoordelijk zijn voor de dipolaire bandverbreding. Hierbij dienen de niet-geobserveerde protonen met hoog vermogen ont koppeld te worden.

Magic Angle Spinning (MAS)

Deze techniek werd voor het eerst ingevoerd in 1976 door Schaefer en Stejskal. Hiermee kan de chemical shift anisotropie en een bepaald gedeelte van de dipolaire interactie opgeheven worden. Het staal wordt immers onder een hoek van $54^\circ 44'$ (*magic angle*) ten opzichte van het hoofdmagneetveld B_0 zeer snel mechanisch geroteerd. Het gevolg hiervan is dat alle dipolen, die een zekere hoek maken ten opzichte van de *magic angle* richting, nu zullen resulteren in een vectoriële som dipool volgens de *magic angle* richting. In feite komt dit neer op het mechanisch

imiteren van de snelle moleculaire bewegingen zoals die in de vloeibare toestand voorkomen. Indien de chemische shift anisotropie onvolledig verwijderd wordt, ontstaan spinning side bands (SSB) op een afstand van de signalen die gelijk is aan de experimentele spinsnelheid.

Cross Polarisation (CP)

Deze techniek werd in 1973 o.a. door Pines ontwikkeld om de problemen met de lage intrinsieke gevoeligheid (lage natuurlijke abundantie en kleine gyromagnetische verhouding) en de lange spin-rooster relaxatietijdsconstante (T_1) van de ^{13}C -kern te overbruggen. Hierbij tracht men een kunstmatig thermisch contact te realiseren tussen de weinig abundante ^{13}C -spins en de abundante ^1H -spins. Dit proces wordt *cross polarisation* genoemd. Op deze manier worden interessante ^1H -eigenschappen zoals een grote gyromagnetische verhouding en kortere T_1 -relaxatietijden van waterstof naar koolstof overgebracht. Zo ontstaat er dus met andere woorden een andere relaxatieweg voor het ^{13}C -spinsysteem.

De lage gevoeligheid van ^{13}C vaste stof NMR in het algemeen is afkomstig van het kleine energieverval tussen de energieniveaus. De populaties van de verschillende energieniveaus zullen bijgevolg weinig verschillen. Bij magnetisatietransfer van waterstof naar koolstof wordt het populatieverschil voor koolstof vergroot door proton-spins naar hogere energieniveaus over te brengen. Hierdoor vergroot de koolstofmagnetisatie en dus de gevoeligheid van koolstof. Deze magnetisatietransfer kan enkel gebeuren onder de zogenaamde *Hartmann-Hahn* condities^[17].

4.1 Pulssequenties

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 gebruikt gemaakt werd van verschillende pulssequenties. In wat volgt wordt een overzicht gegeven van deze pulssequenties.

De cross polarisatie vaste stof (CP/MAS) basissequentie is weergegeven in onderstaande figuren (4.1.1 & 4.1.2). Ten eerste wordt een proton 90° puls gegeven die de waterstofmagnetisatievector langs de y' -as brengt (**a**).

Dit wordt onmiddellijk gevolgd door een 90° fase shift van de zender $B_{1\text{H}}$ naar de y' -as. Hierdoor komt de protonmagnetisatie in een *spin-lock* veld terecht (**b**).

Hierbij precederen de waterstof μ -vectoren rond de y' -as met een frequentie $\omega_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} B_{1\text{H}}$, afhankelijk van het zendervermogen, $B_{1\text{H}}$ en ze relaxeren met een tijdsconstante $T_{1\rho\text{H}}$. Tijdens deze spin-locking wordt de koolstofzender geopend met het juiste vermogen zodat aan de Hartmann-Hahn condities voldaan wordt.

$$\omega_H = \gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} = \omega_C$$

Op deze manier wordt de koolstofmagnetisatie in de y'' -richting exponentieel opgebouwd.

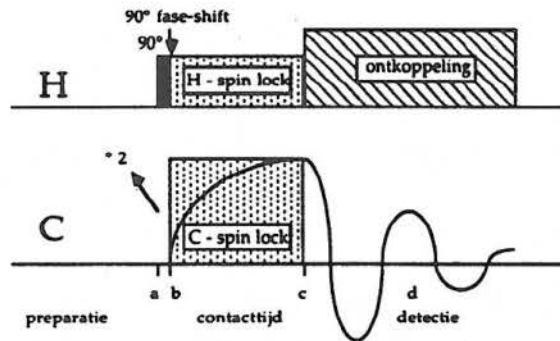


Fig. 4.1.1: cross polarisatie pulssequentie

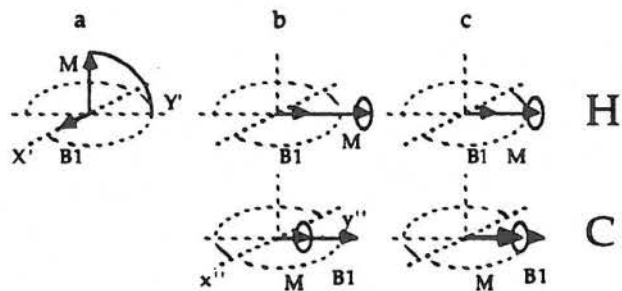


Fig. 4.1.2: vectoriële voorstelling van de H- en C-magnetisatievectoren gedurende het verloop van de cross polarisatie pulssequentie

Dit alles dient te gebeuren binnen de zogenaamde contacttijd, CT. Gedurende deze contacttijd precesseren zowel de proton- als koolstofmagnetisatievectoren rond hun respectievelijke y' -as maar met dezelfde frequentie (c).

Omdat de verticale componenten met dezelfde frequentie oscilleren, kan er een magnetisatie-overdracht optreden van waterstof naar koolstof. Dit verloopt met een tijdsconstante T_{CH} .

Na de contacttijd wordt de koolstofzender gesloten en wordt het ^{13}C -FID gedetecteerd. Tijdens de detectieperiode wordt een maximaal protonontkoppelingsvermogen door de ontvanger aangewend om de ^{13}C - ^1H dipolaire interacties optimaal uit te schakelen (d).

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.

Cross Depolarisation (CDP/MAS)

De cross depolarisatie pulssequentie werd in 1981 voor het eerst voorgesteld door Melchior^[18]. De overdracht tussen ^1H en ^{13}C werd voor het eerst toegepast door Xuwen et al.^[19]. Figuur 4.1.3 geeft een schematische voorstelling van de veranderingen in de populatiedistributie van H en C tijdens de pulssequentie. Het eerste deel van de pulssequentie (a-c) is identiek aan de cross polarisatie pulssequentie. Hierbij wordt -vertrekkende van figuur 4.1.3a- door magnetisatieoverdracht de situatie van figuur 4.1.3b verkregen. Als de fase van de waterstofzender 180° verschoven wordt, zal de populatiedistributie voor waterstof omkeren (Fig. 4.1.3c). Dit heeft tot gevolg dat de magnetisatietransfer van waterstof naar koolstof in omgekeerde richting zal gebeuren (*cross depolarisatie*).

Na het ingroeien van een welbepaald C-sigitaal, zal de intensiteit afnemen met toenemende depolarisatietijd (t_d). Na een zekere tijd t_d zullen de populaties van beide energieniveaus gelijk zijn (Fig. 4.1.3d). Voor dit koolstofatoom zal bijgevolg geen signaal meer aanwezig zijn in het bijbehorende spectrum. Bij verdere toename in de depolarisatietijd zal dit signaal opnieuw ingroeien zij het in negatieve richting. De snelheid waarmee dit proces verloopt, wordt voor elke koolstof bepaald door de karakteristieke polarisatietransfersnelheid. Signalen afkomstig van geprotoneerde koolstofatomen zullen bijgevolg sneller geïnverteerd worden dan kwaternaire koolstofatomen.

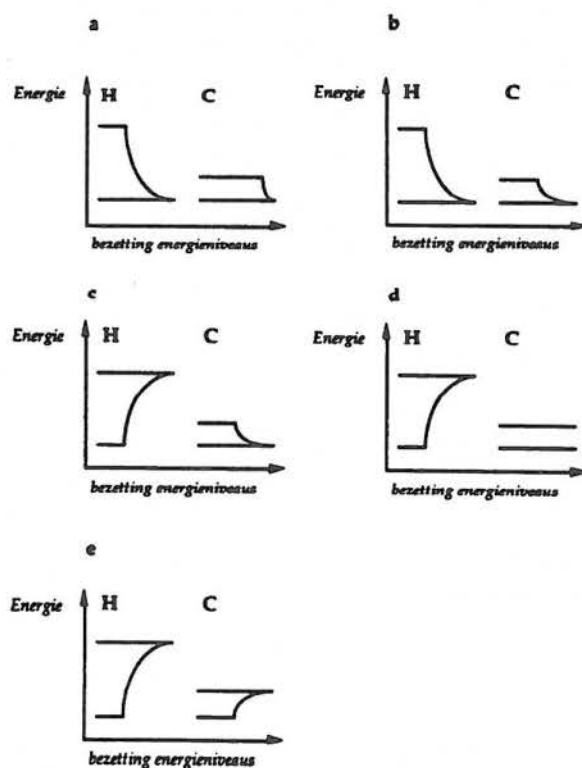


Fig. 4.1.3: schematische voorstelling van de veranderingen in populatiedistributie van H en C tijdens de cross depolarisatie pulssequentie

Proton Dephasing (PDP)

De proton dephasing pulssequentie is een andere techniek die toelaat om geprotoneerde en kwaternaire koolstofatomen te onderscheiden. Experimenteel gebeurt dit door een korte wachttijd zonder ^1H -ontkoppeling en ^{13}C -spin locking in te lassen tussen het einde van de contacttijd en het begin van de detectie^[20]. Door de afwezigheid van de proton-ontkoppeling ontstaat er een sterke dipolaire interactie tussen ^{13}C en ^1H . Onder invloed van deze interactie zullen de vectoren snel defaseren. Hierdoor daalt de magnetisatie. Voor niet-geprotoneerde koolstofatomen is deze daling trager dan voor geprotoneerde. Bij vrij roterende methylgroepen is de dipolaire koppeling minder efficiënt waardoor ze zich analoog gedragen als kwaternaire koolstofatomen. Een PDP-

spectrum bestaat dus hoofdzakelijk uit kwaternaire signalen en resonanties van vrij roterende methylgroepen.

Door combinatie van de cross depolarisatie en de proton dephasing pulssequentie kunnen de kwaternaire koolstofatomen selectief benadrukt worden.

4.2 ^{13}C -CP/MAS NMR en poly(isothianafteen)

Een volledige analyse van de structuur van PITN met vaste stof NMR werd al eerder uitgevoerd in onze onderzoeksgroep^[21,22]. De toewijzingen van de chemische shifts is gebeurd op basis van chemische shift vergelijkingen met modelverbindingen en door combinatie van de hoger beschreven pulssequenties. In het gebied tussen 125 en 140 ppm kunnen vier overlappende resonanties onderscheiden worden, namelijk twee geprotoneerde (C_4 and C_5) en twee niet-geprotoneerde koolstofatomen (C_3 and C_{3a}) respectievelijk. Het signaal bij $139.0 \text{ ppm} \pm 0.5 \text{ ppm}$ werd toegewezen aan het niet-geprotoneerde koolstofatoom, C_{3a} . De brede piek rond 126.0 ppm is een superpositie van drie signalen, afkomstig van het tweede kwaternaire koolstofatoom, C_3 bij $126.0 \text{ ppm} \pm 0.5 \text{ ppm}$ en van de geprotoneerde koolstofatomen, C_4 en C_5 bij 128.5 en $125.0 \text{ ppm} \pm 1 \text{ ppm}$ respectievelijk. Deze chemische shift waarden vinden we ook terug voor het PITN verkregen uit 1,1,3,3-tetrachlorothiofalan, tert.-butyl mercaptaan en trifluoroazijnzuur met methyleen dichloride als solvent ($39\text{--}40^\circ\text{C}$). De magic angle spinsnelheid voor deze vaste stof opname werd op 7 kHz ingesteld. Naast de klassieke PITN signalen zijn er in dit geval ook nog drie kleine signalen zichtbaar bij respectievelijk 209.86 ppm , 189.03 ppm en 31.41 ppm . (Fig. 4.2.1, a). Deze resonanties zouden toegewezen kunnen worden aan mogelijke eindgroepen voor dit PITN, namelijk een thiocarbonyl functionele groep ($\text{C}=\text{S}$) (209.86 ppm), hetgeen de verwachte eindgroep is in deze condensatie reactie, en een carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) eindgroep (189.03 ppm), hetgeen het resultaat zou kunnen zijn van de hydrolyse van een $\text{C}=\text{S}$ eindgroep. Het signaal bij 31.41 ppm zou kunnen overeenkomen met een tert.-butyl thioether eindgroep. Een verklaring voor deze hypothese zou kunnen liggen in het feit dat tert.-butyl mercaptaan kan reageren met thiocarbonyls zoals al eerder aangetoond werd bij de vorming van 1,1-difenyl methyl tert.-butyl thioether (**37**). Omdat de polymerisatiereactie ook in een overmaat tert.-butyl mercaptaan gebeurt, zou hier een gelijkaardige reactie zich kunnen voordoen. Om nu na te gaan of de polymeerketen in dit geval eindigt in twee tert. butylthioether groepen ($>\text{C}(\text{StBu})_2$) of in één tert. butylthioether groep en een waterstofatoom ($>\text{HCStBu}$), zouden we het vaste stof spectrum van dit PITN, gesynthetiseerd in CH_2Cl_2 , kunnen vergelijken met het ^{13}C vloeistof NMR spectrum van het 1,1-diphenyl methyl tert. butyl thioether (**37**).

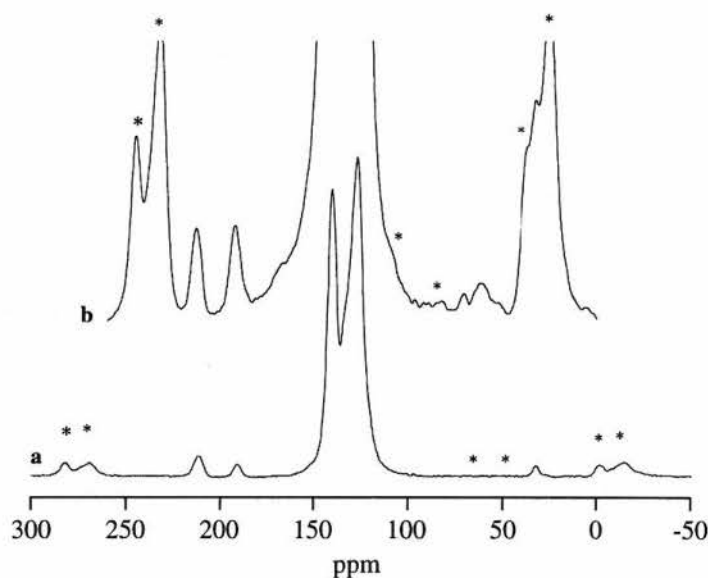


Fig. 4.2.1: CP/MAS ^{13}C NMR spectrum van PITN gesynthetiseerd bij 40°C (de signalen gemarkeerd met een * zijn spinning side bands) (a: spinsnelheid = 7kHz; b: spinsnelheid = 5kHz)

Bij een spinsnelheid van 7000 Hz kan enkel het CH_3 -signaal bij 31.41 ppm waargenomen worden omdat de mogelijke signalen bij 62.00 and 48.36 ppm verdoezeld worden door de spinning side bands van de $\text{C}=\text{S}$ & $\text{C}=\text{O}$ eindgroepen. Daarom hebben we hetzelfde experiment herhaald zij het bij een lagere spinsnelheid van 5000 Hz (Fig. 4.2.1, **b**, verticale schaal is opgeblazen). Omdat het signaal bij 62.00 ppm (hetgeen overeenkomt met een HCStBu eindgroep) nu wel zichtbaar is, mogen we besluiten dat de polymeerketen eindigt in één tert.-butyl thioether groep en een waterstofatoom.

De aanwezigheid van deze eindgroepen laat bovendien de bepaling toe van het aantal gemiddelde moleculaire gewicht (M_n) van dit PITN met eindgroep analyse via vaste stof NMR.

Eindgroep analyse

De bepaling van de polymerisatiegraad kan gebeuren met behulp van hoge resolutie ^{13}C CP/MAS vaste toestand NMR. Omdat een kwantitatieve bepaling van de intensiteiten gewoonlijk niet mogelijk is bij één enkele contacttijd^[22], wordt een contacttijd studie uitgevoerd met

contacttijden (CT) die variëren tussen 1 en 9ms. De magnetisatietransfer van waterstof naar koolstof wordt gekenmerkt door de cross polarisatietijd (T_{CH}) van het waargenomen koolstof atoom en door de spin-rooster relaxatie tijdsconstante (T_{1pH}) van de protonen in het roterend assenstelsel. Over het algemeen is T_{CH} veel korter dan T_{1pH} . De evolutie van de geïntegreerde intensiteit (M) wordt bij de contacttijd T_{CT} gedomineerd door T_{CH} bij korte T_{CT} en door T_{1pH} bij lange T_{CT} :

$$M = M_0 [1 - \exp(-T_{CT}/T_{CH})] \exp(-T_{CT}/T_{1pH}) \quad (1)$$

Voor een kwantitatieve analyse wordt de staart van de variabele contacttijd curve ($T_{CT} > 5T_{CH}$) met een exponentieel dalende functie gefit. Door deze mono-exponentiële functie naar $T_{CT} = 0$ (logaritmische schaal) te fitten, kan de kwantitatieve M_0 waarde, evenredig met het aantal koolstofatomen, verkregen worden.

Figuur 4.2.2 toont de kleinste kwadraten fit voor de geïntegreerde eindgroepen (M_{0Eind}) en voor de aromatische intensiteiten (M_{0Arom}) voor $T_{CT} \geq 3.5$ ms en geëxtrapoleerd naar $T_{CT} = 0$. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de totale eindgroep intensiteit een combinatie is van de intensiteit van de C=S eindgroep, de C=O eindgroep en 1/3 van de intensiteit van het CH_3 signaal.

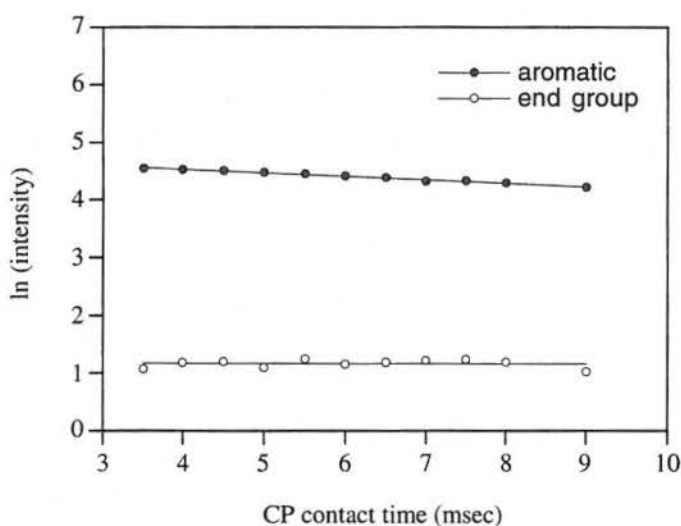


Fig. 4.2.2: kleinste kwadraten fit van de geïntegreerde eindgroepen (○) en de aromatische intensiteiten (●) voor $T_{CT} \geq 3.5$ ms en geëxtrapoleerd naar $T_{CT} = 0$

De verhouding tussen de geëxtrapoleerde intensiteiten van de eindgroepen ($M_{0\text{Eind}}$) en de andere aromatische koolstofatomen ($M_{0\text{Arom}}$) kan nu bepaald worden. De experimentele waarde is 1/39. Als we deze experimentele waarde vergelijken met een model (44) (Fig. 4.2.3), kunnen we een idee krijgen over de polymerisatiegraad. Voor $n=8$ in dit model hebben we net een verhouding van 2/78 of 1/39 ($M_{0\text{Eind}}/M_{0\text{Arom}}$) hetgeen in overeenstemming is met de gemeten waarde.

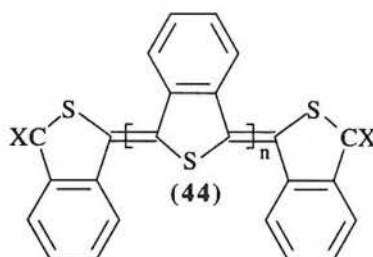


Fig. 4.2.3: model gebruikt voor de berekening van het aantal gemiddelde moleculaire gewicht van PITN gesynthetiseerd bij 40°C

Omdat voor $n=8$ de polymerisatiegraad 10 is, kan het aantal gemiddelde moleculaire gewicht voor PITN berekend worden.

$$M_n = (DP \times MW(r.u.)) + X \quad (2)$$

DP is de polymerisatiegraad, $MW(r.u.)$ is het moleculaire gewicht van de repeterende eenheid en X is een constante die het moleculaire gewicht van de eindgroepen weergeeft. Na uitrekenen vinden we dan voor het aantal gemiddelde moleculaire gewicht een M_n waarde van $(10 \times 132) + X$. Rekening houdend met de relatieve bijdragen van elke eindgroep afzonderlijk, vinden we uiteindelijk een M_n van 1380.

Een andere mogelijke eindgroep voor dit PITN zou $>CCl_2$ kunnen zijn. Dit blijkt uit de element analyse waar in dit geval 3.36% Cl gevonden wordt. Het overeenstemmende koolstofatoom, dat bij 92.6 ppm verwacht wordt, is niet zichtbaar in het CP/MAS spectrum. Rekening houdend met deze vierde eindgroep verandert de DP waarde verkregen uit de CP/MAS experimenten niet substantieel.

Omdat er geen eindgroepen waargenomen worden in de CP/MAS NMR experimenten uitgevoerd op de PITN polymeren verkregen bij hogere polymerisatietemperaturen, zouden we kunnen besluiten dat het moleculaire gewicht in dit geval nog hoger is.

5. Conclusie

Uit dit hoofdstuk blijkt dat de reactie van 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (**35**) met 2-methyl-2-propaanthiol (tert.-butyl mercaptaan) en trifluoroazijnzuur als katalysator poly(isothianafteen) geeft. De chemie die hiervoor nodig is impliceert dat dit gebeurt via het trithioftaalzuur anhydride (**18**) intermediair. Dit laatste kan echter omwille van zijn hoge reactiviteit niet geïsoleerd worden. Toch hebben we de vorming van het trithioftaalzuuranhydride kunnen aantonen door het te capteren met thiobenzofenon. Het feit dat PITN via deze route verkregen wordt bevestigt dat (**18**) ook het essentiële monomeer is in de vorming van PITN via het ftaalzuur anhydride en een thioneringsreagens. Bovendien blijkt dat het thioneringsreagens niet strikt noodzakelijk is in de synthese van PITN en dat de rol van het thioneringsreagens in dit geval enkel bestaat uit de omzetting van C=O- tot C=S-groepen tot uiteindelijk het trithioftaalzuur anhydride (**18**) gevormd wordt.

Het cyclische koppelingsproces verklaart waarom PITN verkregen kan worden uit de reactie van benzylideen- of pentylideendithioftalide met fosfor pentasulfide of Lawessons' Reagens. Door dit proces in omgekeerde richting te doorlopen, wordt immers ook het trithioftaalzuur anhydride (**18**) verkregen, hetgeen op zijn beurt aanleiding geeft tot PITN. Enerzijds leert dit cyclisch mechanisme dat het thioneringsreagens inderdaad (thio)ketonen kan koppelen zoals blijkt uit de experimenten met benzaldehyde en thiobenzofenon. Dit zou ook verklaren waarom de reactie van het trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) met een thioneringsreagens resulteert in PITN, hoewel het niet uitgesloten is dat in dit geval het omgekeerde cyclische proces (via het trithioftaalzuur anhydride (**18**)) gevolgd wordt.

Bovendien wordt in dit hoofdstuk met behulp van kwantitatieve ^{13}C -CP/MAS NMR een aanduiding gegeven over de polymerisatiegraad (en dus over het aantal gemiddelde moleculaire gewicht) van PITN gesynthetiseerd bij 40°C uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (**35**), namelijk $DP = 10$ en $M_n = 1380$. Omdat voor de PITNs gesynthetiseerd bij hogere reactietemperaturen geen eindgroepen zichtbaar zijn, mogen we besluiten dat in dit geval het moleculaire gewicht hoger is.

6. Referenties

- [1] M. Meisel, In *Multiple Bond en Low Coordination in Fosfor Chemistry*, chap. 6, M. Regitz, O.J. Scherer Eds.; Thieme: Stuttgart **1990**, 434.
- [2] T. Selzer, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.*, **61**, **1996**, 5462.
- [3] A.W. Johnson, *Ylides en imines of Fosfor*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., **1993**, 202-203.
- [4] J.W. Scheerer, P.H.J. Ooms, R.J.F. Nivard, *Synthesis*, **1973**, 149.
- [5] J.H. Markgraf, C.I. Heller, N.L. Avery, *J. Org. Chem.*, **35**(5), **1970**, 1588.
- [6] M.P. Cava, M.V. Lakshmikantham, *Fosfor, Sulfur en Silica*, **43**, **1991**, 95.
- [6b] Z.V. Todres, N.G. Furmanova, S.P. Avagyan, Y.T. Struchkov, D.N. Kursanov, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, **1979**, 309.
- [7] B.S. Pedersen, S. Scheibye, N.H. Nilson, S.O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87**, **1978**, 223.
- [8] R. van Asselt, D. Venerzene, J. Gelan, P.E. Froehling en O. Aagaard, *Synthetic Metals*, (submitted).
- [9] R. van Asselt, I. Hoogmartens, D. Venerzene, J. Gelan, P.E. Froehling, M. Aussems, O. Aagaard, R. Schellekens, *Synth. Met.*, **74**, **1995**, 65.
- [10] E.J. Corey, D.A. Clark, *Tetrahedron Lett.*, **31**, **1979**, 1777.
- [11] J. Gelan, *Introduction to 1D en 2D NMR using the vectormodel*, LUC, Diepenbeek, **1987**.
- [12] C.S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.*, **15**, **1982**, 201.
- [13] C.A. Fyfe, *Vaste stof NMR for chemists*, CFC Press, Guelph, Canada, **1983**.
- [14] R.A. Komoroski, *High resolution NMR spectroscopy of synthetic polymers in bulk*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA, **1986**.
- [15] R. Voelkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, **1988**, 1468.
- [16] B. Blümich, H.W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, **1988**, 1655.
- [17] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.*, **128**, **1962**, 2042.
- [18] M.T. Melchior, *Poster B-29, 22nd Experimental NMR Conference*, Asilomar, CA, **1981**.
- [19] W. Xiaoling, Z. Schanmin, W. Xuewen, *J. Magn. Reson.*, **77**, **1988**, 343.
- [20] S.J. Opella, M.H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, **1979**, 5854.
- [21] I. Hoogmartens, *karakterisering van de π -elektronenstructuur in poly(isothianafteen) met ^{13}C -NMR technieken, aromatisch versus quinoïdale structuur*, LUC, Diepenbeek, **1992**.
- [22] I. Hoogmartens, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Anal. Chim. Acta*, **283**(3), **1993**, 1025.

7. Experimentele gegevens

7.1 Analysetechnieken

Alle syntheses werden uitgevoerd onder N_2 -atmosfeer en commercieel verkrijgbare producten werden gebruikt zonder verdere zuivering.

Smeltpunten werden bepaald met een Electrothermal IA9000 Digital Melting Point apparaat. FTIR spectra werden verkregen met een Perkin Elmer 1600 series FTIR, FT-Raman spectra via een IFS 66 FTIR spectrometer verbonden met een Bruker computer (ASPECT 1000) uitgerust met een Raman FRA 106 module, terwijl massa spectroscopie via een Finigan 1020 or a TSQ70 apparaat bekomen werden. 1H - en ^{13}C -NMR analyses in $CDCl_3$ werden uitgevoerd met een Varian Unity 400 spectrometer. Chemische shifts worden in δ (ppm) uitgedrukt (interne shift referentie voor chloroform bij respectievelijk 7.24 en 77.0 ppm). Geleidbaarheidsmetingen na synthese werden uitgevoerd via de vierpuntsmethode met een afstand van 1.5 mm tussen de binnenste elektroden. APT (attached proton test) spectra werden uitgevoerd om onderscheid te kunnen maken tussen methyl en methine (positieve signalen) en niet-geprotoneerde en methyleen (negatieve signalen) koolstof resonanties.

^{13}C -CP/MAS NMR spectra werden bij kamertemperatuur opgenomen op een Varian XL-200 toestel bij 50.3 MHz. De ^{13}C cross polarisatie spectra werden opgenomen met contacttijden variërend van 1 tot 9 ms, high-power (44 kHz) 1H - ^{13}C ontkoppeling en een wachttijd van 2s, een acquisitietijd van 0.0307s, een 90° puls van 8.4 μs en een spectrale breedte van 23980 Hz. Magic angle spinning werd uitgevoerd bij 5 of 7 kHz. KBr werd gebruikt om de magic angle (54.7°) in te stellen.

7.2 Synthese van *t*-stilbeen (32)

1g (9.4 mmol) benzaldehyde (**31**) en 4.19g (9.4 mmol) P_4S_{10} worden gedurende 20h in 31 mL xyleen (0.3 M) onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd (oliebadtemperatuur = $160^\circ C$). Zuivering van het reactiemengsel gebeurt met kolomchromatografie (silica/hexaan) en dit levert 5% *t*-stilbeen op.

mp: 121.6 - $122.8^\circ C$ (lit: 122 - $124^\circ C$); FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3019 ($\nu_{CH\text{ arom}}$), 2000-1600 (substitutiepatroon), 1596 ($\nu_{C=C\text{ arom}}$), 1494 ($\nu_{C=C\text{ arom}}$), 1450 ($\nu_{C=C\text{ arom}}$), 962 ($\nu_{C=C\text{ trans alkeen}}$), 764 (arom., monosubst.), 692 (arom., monosubst.); MS (EI, m/e): 180 (M^+ , 100%)

7.3 Synthese van tetrafenyl ethyleen (34)

a) via fosfor pentasulfide: 2g (10.1 mmol) thiobenzofenon (**33**) en 4.48g (10.1 mmol) P_4S_{10} worden gedurende 20h in 34 mL xyleen (0.3 M) onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd (oliebadtemperatuur = 160°C). Zuivering van het reactiemengsel gebeurt met kolomchromatografie (silica; hexaan/chloroform (90/10)) en dit levert 15% tetrafenyl ethyleen op.

mp: 226.4-227.6°C (lit: 227-228°C); FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3048 ($\nu_{CH-arom}$), 2000-1600 (substitutiepatroon), 1594 ($\nu_{C=C arom}$), 1489 ($\nu_{C=C arom}$), 1441 ($\nu_{C=C arom}$), 746 (arom., monosubst.), 699 (arom., monosubst.); MS (EI, m/e): 332 (M^+ , 100%)

thiobenzofenon (33): 5g (27.4 mmol) benzofenon wordt samen met 18.3 g (1.5 mol equiv.) P_4S_{10} en 13.84g (6 mol equiv.) $NaHCO_3$ in 125 mL CH_3CN opgelost en gedurende 4h bij 30°C onder stikstofatmosfeer gereageerd. Daarna wordt ether toegevoegd en dan wordt er afgefiltreerd. Het filtraat wordt 3x gewassen met 100 mL 5% $NaHCO_3$ -oplossing en 3x met water. Vervolgens worden de organische fasen gecombineerd en gedroogd over $MgSO_4$. Zuivering gebeurt via kolomfiltratie (silica; hexaan/chloroform (75/25)). Indampen aan de rotavapor levert 71% blauw kristallijn thiobenzofenon op.

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3030 ($\nu_{CH-arom}$), 2000-1600 (substitutiepatroon), 1583 ($\nu_{C=C arom}$), 1441 ($\nu_{C=C arom}$), 1265 ($\nu_{C=S}$), 1225 ($\nu_{C=S}$), 1046 ($\nu_{C=S}$), 777 (arom., monosubst.), 758 (arom., monosubst.), 690 (arom., monosubst.); MS (EI, m/e): 198 (M^+ , 100%); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 7.70 (d, 4H, $^3J=7.27$ Hz), 7.55 (t, 2H, $^3J=7.27$ Hz), 7.38 (t, 4H, $^3J=8.18$ Hz)

b) thermisch: 0.35g (1.76 mmol) thiobenzofenon (**33**) wordt gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd in 5.9 mL xyleen (0.3 M). Analyse van het reactiemengsel leert dat geen tetrafenyl etheen (**34**) gevormd wordt; enkel ongereageerd thiobenzofenon (**33**) wordt teruggevonden.

7.4 Synthese van PITN uit trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (8)

1g (3.36 mmol) trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) wordt samen met 1.48g (3.36 mmol) P_4S_{10} in 11.2 mL xyleen (0.3 M) gedurende 20h gerefluxeerd. Na indampen aan de rotavapor wordt het zwarte residu gedurende 1h gerefluxeerd in MeOH. Zuivering van het neerslag gebeurt via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Na drogen aan de oliepomp wordt 48% PITN verkregen.

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1583, 1451, 1260, 1131, 1040, 977, 872, 841, 729; FT-Raman (KBr, ν , cm^{-1}): 1463, 1451, 1302, 1228, 1197, 1164, 1058, 991, 885, 446; Vaste stof NMR (ppm, relatief t.o.v. TMS): 139 (C_{3a}), 126 (C_3 , C_4 en C_5)

7.5 Synthesis of 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35)

Een intiem mengsel van 24.6g (0.15 mol) thioftaalzuur anhydride en 78.0g (0.37 mol) fosfor pentachloride wordt in een oliebad (150°C) gedurende 15h verwarmd. Het hierbij gevormde fosforoxychloride wordt afgedampt onder verlaagde druk. Vervolgens wordt tweemaal 10 mL toluen toegevoegd en telkens ingedampt aan de rotavapor. Het residu wordt opgelost in chloroform en gewassen met NaHCO₃ (1M) en water. De gecombineerde organische fasen worden gedroogd over MgSO₄ en de verkregen witte kristallen worden geherkristalliseerd uit n-hexaan. (90%)

mp 111.5°C; FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 1475 (ν_{C=C arom}), 806 (ν_{C-Cl}), 706 (ν_{C-Cl}), 636 (ν_{C-S}), 622 (ν_{C-S}); MS (EI, m/e): 237 (M⁺-Cl), 202 (M⁺-2Cl), 167 (M⁺-3Cl); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 7.78 (dd, 2, J=3.1/6.0 Hz), 7.63 (dd, 2, J=3.1/6.0 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 142.0 (C), 131.5 (CH), 123.8 (CH), 92.6 (CCl₂)

7.6 Synthese van PITN uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35)

Aan een oplossing van 1g (3.7 mmol) 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35) in 12.24 mL CH₂Cl₂ (0.3 M) wordt 4.36 mL (39 mmol) 2-methyl-2-propanethiol en 0.15 mL (1.95 mmol) trifluoroazijnzuur toegevoegd. Het reactiemengsel wordt gedurende 20h gerefluxeerd (39-40°C) waarbij het steeds donkerder wordt van kleur. Na 20h wordt het mengsel afgekoeld tot kamertemperatuur, ingedampt onder verlaagde druk, gedurende 1h gerefluxeerd in 30 mL methanol en tenslotte afgefilterd. Zuivering van het neerslag gebeurt via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Na drogen onder vacuüm wordt 52% PITN verkregen.

Na herhaling van dit experiment, maar nu met een reactietijd van 50h, blijft het rendement onveranderd.

Element analyse : C_{8.0}H_{4.03}S_{1.06}Cl_{0.13} (C: 68.39%; H: 2.87%; S: 24.23%; Cl: 3.36%; rest 1.15%) (theoretisch: C_{8.0}H_{4.0}S_{1.0} (C: 72.7%; H: 3.1%; S: 24.3%); FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 1586, 1452, 1263, 1126, 1040, 978, 872, 845, 734; FT-Raman (KBr, v, cm⁻¹): 1464, 1447, 1304, 1230, 1194, 1167, 1058, 990, 885, 447; Vaste stof NMR (ppm, relatief t.o.v. TMS): 209.86 (C=S-end group), 189.03 (C=O-eindgroep), 139 (C_{3a}), 126 (C₃, C₄ en C₅), 31.41 (CH₃); Geleidbaarheid: σ = 5 · 10⁻³ Scm⁻¹.

De polymerisatie in benzeen (0.3 M) (refluxtemperatuur 80°C) gebeurt op dezelfde manier en resulteert in 23% PITN.

Element analyse : C_{8.0}H_{4.1}S_{1.02}Cl_{0.14} (C: 67.96%; H: 2.91%; S: 23.08%; Cl: 3.35%; rest 2.7%); FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 1584, 1451, 1376, 1261, 1136, 967, 730; FT-Raman (KBr, v, cm⁻¹):

1458, 1443, 1304, 1229, 1195, 1167, 1057, 989, 884, 446; Vaste stof NMR (ppm, relatief t.o.v. TMS): 139 (C_{3a}), 126 (C₃, C₄ en C₅); Geleidbaarheid: $\sigma = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$.

De polymerisatie in 1,1,2,2-tetrachloroethaan (0.3 M) (refluxtemperatuur 147°C) gebeurt analoog en levert 27% PITN op.

Element analyse : C_{8.0}H_{4.3}S_{0.99}Cl_{0.04} (C: 70.72%; H: 3.19%; S: 23.36%; Cl: 1.13%; rest 1.60%); FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 1586, 1452, 1376, 1260, 1136, 968, 730; FT-Raman (KBr, v, cm⁻¹): 1458, 1442, 1305, 1230, 1195, 1167, 1058, 990, 884, 446; Vaste stof NMR (ppm, relatief t.o.v. TMS): 139 (C_{3a}), 126 (C₃, C₄ en C₅); Geleidbaarheid: $\sigma = 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$.

7.7 Synthese van dibenzylideendithioftalide (36) en 1,1-difenyl methyl tert.-butyl thioether (37)

0.29 g (1.06 mmol) 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35), 0.63g (3.18 mmol) thiobenzofenon (33), 1.27 mL (11.25 mmol) tert.-butyl mercaptaan en 0.043 mL (0.56 mmol) trifluoroazijnzuur worden gedurende 20h gerefluxeerd in methylene chloride (3.55 mL) (0.3 M). Zuivering van het reactiemengsel gebeurt via kolomchromatografie (silica, hexaan/chloroform (70/30)) en levert 25% dibenzylideendithioftalide (36) (rendement bepaald t.o.v. 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan) en 19% 1,1'-difenyl methyl tert.-butyl thioether (37) op (rendement bepaald t.o.v. thiobenzofenon) als nevenproduct.

dibenzylideendithioftalide: mp: 152.7-153.9°C; FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 1588 (v_{C=C arom}), 1458 (v_{C-S}), 1263 (v_{C-S}), 1217 (v_{C=S}), 1047 (v_{C=S}), 763 (v_{C=C arom}), 702 (v_{C=C arom}); MS (*m/e*): 330 (M⁺, 100%), 254 (M⁺-CS₂, 18%); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 8.09 (d, ³J=4 Hz, 1H, H₇), 7.44 (t, ³J=5.33 Hz, 1H, H₅), 7.36 (m, 10H, H₁₀₋₁₂ & H_{10'-12'}), 7.27 (t, ³J=5.33 Hz, 1H, H₆), 6.84 (d, ³J=4 Hz, 1H, H₄); ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 219.58 (C₁), 144.27, 142.25, 141.18, 140.79, 131.68, 129.84 (2C), 129.70 (2C), 129.20 (2C), 129.11, 129.08, 129.06, 128.72, 128.46 (2C), 124.73, 123.87

1,1-difenyl methyl tert. butyl thioether: mp: 82.8-83.4°C; FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 3023 (v_{CH arom}), 2957 (v_{as CH3}), 1598 (v_{C=C arom}), 1494 (v_{C=C arom}), 1467 (δ_{as CH3}), 702 (v_{C=C arom}); MS (EI, *m/e*): 257 (MH⁺, 10%), 168 (MH⁺-SC(CH₃)₃, 100%); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 7.39 (d, ³J=7.76 Hz, 4H, H₃&H_{3'}), 7.32 (t, ³J=7.46 Hz, 4H, H₄&H_{4'}), 7.25 (t, ³J=7.22 Hz, 2H, H₅&H_{5'}), 5.22 (s, 1H, H₁), 1.32 (s, 9H, H₇); ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 140.60 (C₂&C_{2'}), 128.76 (C₃&C_{3'} or C₄&C_{4'}), 128.48 (C₃&C_{3'} or C₄&C_{4'}), 127.40 (C₅&C_{5'}), 62.00 (C₁), 48.36 (C₆), 30.02 (C₇)

7.8 Synthese van PITN uit *trans*-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (15)

0.43g (1.31 mmol) *trans*-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (15) wordt gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd in 4.4 mL xyleen (0.3 M). Er bleek geen reactie plaats te vinden en bijgevolg wordt enkel ongereageerd *trans*-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (15) teruggevonden.

trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (15): 1g (3.4 mmol) *trans*-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (8) en 1.37g (3.4 mmol) Lawessons' Reagens worden gedurende 2h gerefluxeerd (131°C) in 200 mL chlorobenzeen. Na concentratie aan de rotavapor wordt 0.47g *trans*-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dithioketon (15) bekomen (41%).

MS (EI, *m/e*): 328 (M^+ , 100%), 264 ($M^+ - 2S$, 76%).

A large, bold, grey number '4' is positioned in the background, centered vertically and horizontally. The title text is overlaid on the middle part of this number.

SYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN PITN-DERIVATEN EN PITN-ANALOGEN

Hoofdstuk 4

Synthese en karakterisatie van PITN-derivaten en PITN-analogen

1. Algemeen	79
2. Synthese en karakterisatie van PITN-derivaten	
2.1 Algemeen	
2.2 Synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen)	
2.3 Synthese van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen)	89
<u>2.3.1</u> Algemeen	
<u>2.3.2</u> Synthese van t-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion	
<u>2.2.3</u> Synthese van 5,6-dihexoxyftalide en 5,6-dihexoxy PITN	99
3. Synthese en karakterisatie van PITN-analogen	106
3.1 Algemeen	
3.2 Synthese van poly(2,3-dihydro-1H-indeen)	
3.3 Synthese van poly(isoindool)	109
4. Vergelijking van de CP/MAS NMR gegevens van PITN-derivaten en PITN-analogen met PITN	111
4.1 Algemeen	
4.2 5-tert.-butyl poly(isothianafteen)	
4.3 poly(5,6-dihexoxyisothianafteen)	113
4.4 poly(2,3-dihydro-1H-indeen)	114
4.5 poly(isoindool)	
5. Conclusie	115
6. Referenties	116

7. Experimentele gegevens	117
7.1 Analysetechnieken	
7.2 Synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen)	
<u>7.2.1</u> Synthese van 4-tert.-butyl-1,2-benzeen	
<u>7.2.2</u> Synthese van 4-tert.-butylftaalzuur	118
<u>7.2.3</u> Synthese van 6-tert.-butylftaalzuur anhydride	
<u>7.2.4</u> Synthese van 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride	119
<u>7.2.5</u> Synthese van 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen	
<u>7.2.6</u> Synthese van 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen	120
<u>7.2.7</u> Synthese van 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide	
<u>7.2.8</u> Synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen)	121
7.3 Synthese van t-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion	
<u>7.3.1</u> Synthese van 3,4-dimethoxyftalide	
<u>7.3.2</u> Synthese van 4,5-dimethoxyftalylalcohol	122
<u>7.3.3</u> Synthese van 4,5-dimethoxyftaalzuur	
<u>7.3.4</u> Synthese van 5,6-dimethoxyftaalzuur anhydride	123
<u>7.3.5</u> Synthese van 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride	124
<u>7.3.6</u> Synthese van t-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion	
7.4 Synthese van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen)	125
<u>7.4.1</u> Synthese van 3,4-dihexoxybenzaldehyde	
<u>7.4.2</u> Synthese van 3,4-dihexoxybenzoëzuur	
<u>7.4.3</u> Synthese van 5,6-dihexoxyftalide	126
<u>7.4.4</u> Synthese van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen)	127
7.5 Synthese van poly(2,3-dihydro-1H-indeeen)	
7.6 Synthese van poly(isoindool)	128

1. Algemeen

Nu we een beter inzicht hebben in het polymerisatiemechanisme, kunnen we deze kennis gebruiken voor de ontwikkeling van nieuwe materialen met betere fysische en elektronische eigenschappen. Naar analogie met polythiofeen zou men ook PITN structureel kunnen modificeren. Deze modificaties zouden tot doel moeten hebben om:

1. de oplosbaarheid te verbeteren en bijgevolg ook de verwerkbaarheid
2. de elektronische eigenschappen te verbeteren

Wij hebben ons vooral gericht op de ontwikkeling van oplosbare derivaten omdat dit erg interessant is zowel op het gebied van structuuranalyse (hoge resolutie vloeistof NMR in plaats van vaste stof NMR) als op het verwerkingsvlak (bijvoorbeeld spincoating).

Verder hebben we ons ook bezig gehouden met de ontwikkeling van nieuwe derivaten, namelijk poly(2,3-dihydro-1H-indeeen) en poly(isoindool).

2. Synthese en karakterisatie van PITN-derivaten

2.1 Algemeen

PITN chemisch modificeren zonder de gunstige elektronische eigenschappen te verliezen door het inbouwen van substituenten, is het best mogelijk op de 5- en/of 6-positie omdat volgens theoretische berekeningen de substituenten dan quasi geen invloed hebben op de bandafstand^[1]. Poly(5,6-dioxymethyleenisothianafteen)^[2] met een experimentele bandafstand die vergelijkbaar is met die van niet-gesubstitueerd PITN ($E_g \approx 1$ eV) bevestigt deze berekeningen.

Als substituenten hebben wij geopteerd voor alkyl- en alkoxystaarten, meer specifiek een tert.-butyl groep op de 5-positie en een hexoxygroep op de 5- en 6-positie.

2.2 Synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen)

Burbridge^[3] et al. hebben dit low bandgap polymeer (47) al gesynthetiseerd en beschrijven dat het oplosbaar is in organische solventen zoals chloroform en THF. Voor de synthese van (47) hebben ze gebruik gemaakt van de klassieke syntheseroute voor PITN^[4a,b], namelijk uitgaande van 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen (1). Wij hebben nagegaan of

het ook mogelijk is om 6-tert.-butyl PITN (47) te synthetiseren via de eerder beschreven P_4S_{10} -route voor de synthese van PITN uit ftaalzuur anhydride derivaten. Allereerst moeten we een geschikte synthese route ontwikkelen voor 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (51) en 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (52). Deze monomeren zijn stabiel in vergelijking met die van de klassieke synthese route.

De algemene synthese weg voor 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (51) en 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (52) is weergegeven in figuur 2.2.1.

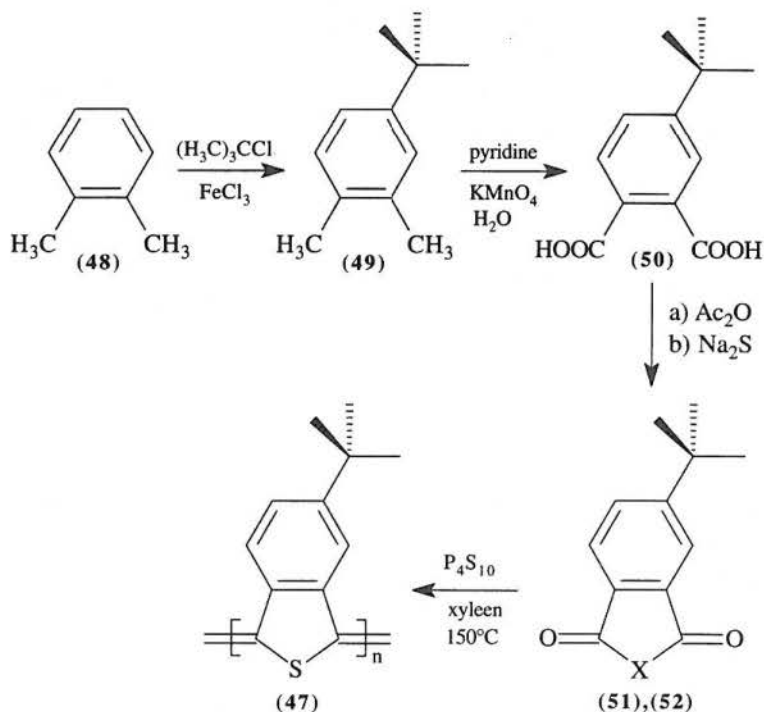


Fig. 2.2.1: algemene synthese weg voor 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (51, $X=O$) en 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (52, $X=S$)

4-Tert.-butyl-1,2-benzeen (49) wordt verkregen (70%) via een Friedel-Crafts alkyleringsreactie van ortho-xyleen met tert.-butylchloride^[5]. Hierbij wordt het Lewis-zuur $FeCl_3$ als katalysator gebruikt. Omwille van sterische hindering zal er geen poly-substitutie ontstaan, hoewel de tert.-butyl groep een goede ortho-para-richter is. Figuur 2.2.2 geeft deze Friedel-Crafts alkylering weer.

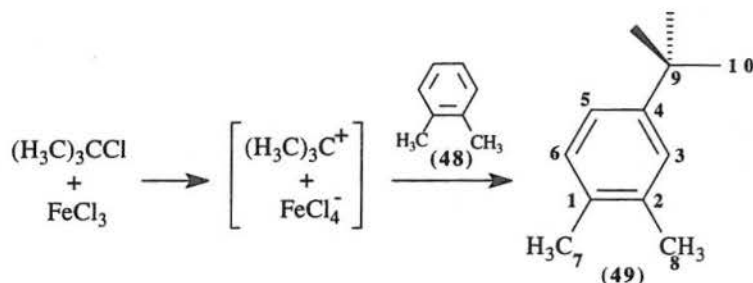


Fig. 2.2.2: synthese van 4-tert.-butyl-1,2-benzeen (49)

De volgende synthesestap omvat de oxidatie van het 4-tert.-butyl-1,2-dimethyl-benzeen (49) tot het 5-tert.-butylftaalzuur (50). In eerste instantie hebben we ons gebaseerd op een methode beschreven door Perry et al.^[6] waarbij ortho-xyleen derivaten in basisch waterig midden geoxideerd worden tot hun ftaalzuur-analogen. Als we deze methode toepassen op het 4-tert.-butyl-1,2-benzeen (49) levert dit, na een reactietijd van drie à vier uren, 25% 5-tert.-butylftaalzuur (50) op. Een verhoging van de reactietijd gaf geen aanleiding tot rendementsverbetering. Een andere methode die in de literatuur beschreven wordt bestaat erin het 4-tert.-butyl-1,2-benzeen (49) te behandelen met KMnO_4 in pyridine en H_2O (Fig. 2.2.3)^[7]. Na twaalf uren bij 80-90°C wordt ethanol toegevoegd aan het reactiemengsel om de overmaat KMnO_4 te vernietigen. Het gevormde MnO_2 wordt afgefilterd en gewassen met een basisch waterige oplossing. Het filtraat wordt geconcentreerd onder verlaagde druk tot $\pm 1/3$ van het oorspronkelijke volume en vervolgens wordt het aangezuurd met geconcentreerd zoutzuur. Het 5-tert.-butylftaalzuur (50) slaat hierbij neer als witte naalden met een opbrengst van 50-55%.

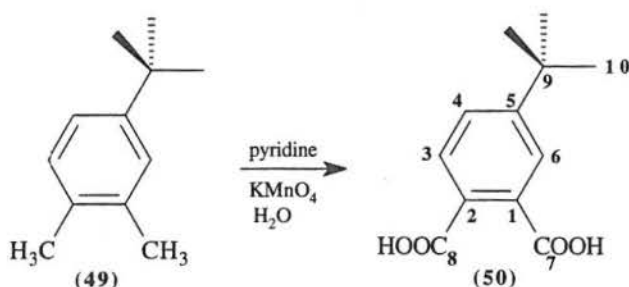


fig. 2.2.3: oxidatie van 4-tert.-butyl-1,2-benzeen (49) tot 4-tert.-butylftaalzuur (50)

Door dit 5-tert.-butylftaalzuur (**50**) te refluxeren in azijnzuuranhydride bekomen we het 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (**51**) met een rendement van 90% (Fig. 2.2.4)^[8]. Dit ontstaat door een nucleofiele substitutiereactie van het ftaalzuur op het azijnzuuranhydride waarbij azijnzuur afgesplitst wordt. Het gevormde azijnzuur wordt samen met de overmaat azijnzuuranhydride afgedampt onder verlaagde druk. Na herkristallisatie wordt het produkt bekomen als wit-gele kristallen.

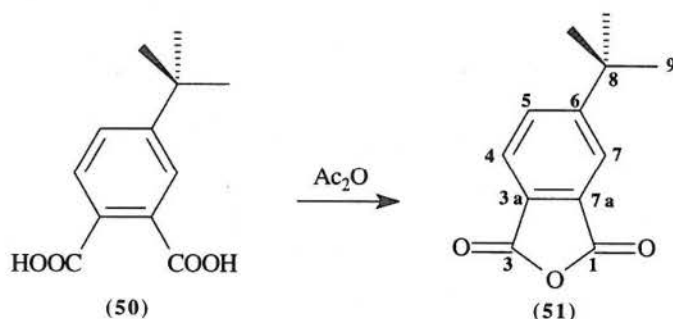


Fig. 2.2.4: syntheseroute voor 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (**51**)

De volgende stap is de vorming van het 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (**52**) (Fig. 2.2.5). Dit produkt ontstaat door het 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (**51**) in een mortier intiem te mengen met $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ^[9]. Het sulfide voert een nucleofiele aanval uit op de carbonylfunctie waardoor de anhydride-ring opengebroken wordt. Na aanzuren van het zo gevormde intermediair wordt dan het 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (**52**) bekomen. Kolomchromatografie (silica; hexaan/chloroform (80/20)) levert 49% 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (**52**).

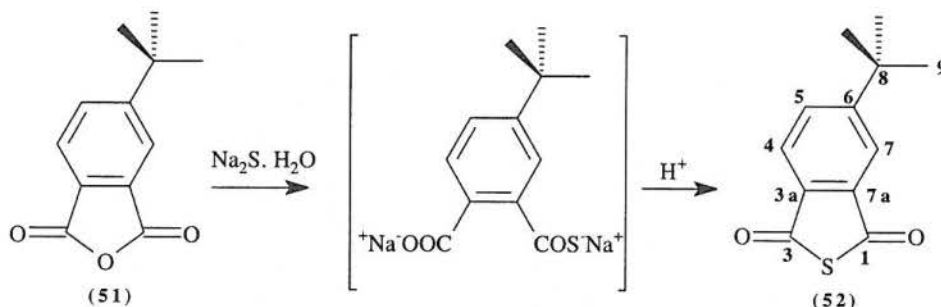


Fig. 2.2.5: synthese van 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (**52**) uit 6-tert.-butylftaalzuuranhydride (**51**)

Zowel het 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (**51**) als het thioftaalzuur anhydride derivaat (**52**) kunnen als uitgangsubstant gebruikt worden om het 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (**47**) te synthetiseren (Fig. 2.2.6). Hiervoor wordt 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (**51**) of 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (**52**) gedurende 20h samen met fosfor pentasulfide (P_4S_{10}) onder stikstof atmosfeer in xyleen gerefluxeerd (150°C , 0.3M). Na afkoelen van het reactiemengsel tot kamertemperatuur wordt de xyleen afgedampt onder verlaagde druk. Het residu wordt gerefluxeerd met methanol om de overmaat P_4S_{10} te vernietigen. In tegenstelling tot de literatuur^[3] blijkt slecht een fractie oplosbaar te zijn in chloroform of THF, de rest is een zwart onoplosbaar poeder. Na de zuivering van dit neerslag via Soxhlet extractie met THF en chloroform werd het neerslag met verschillende technieken (CP-MAS NMR, FTIR, FT-Raman, element analyse) geanalyseerd als het 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (**47**) (zie experimenteel gedeelte voor de analyseresultaten). Reactie vanuit het 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (**51**) of vanuit het 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (**52**) levert respectievelijk 79% en 96% 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (**47**) op.

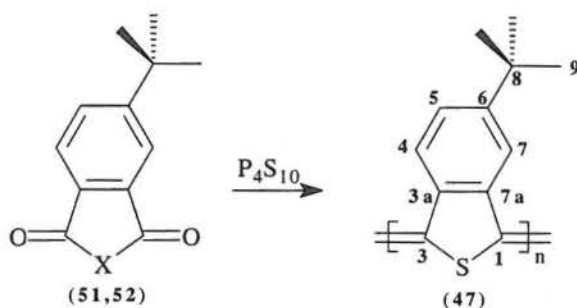


Fig 2.2.6: synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (**47**) ($X=O$ of S)

De waarneming dat het 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (**47**), gesynthetiseerd uit ftaalzuur anhydride derivaten via de P_4S_{10} -route, slechts gedeeltelijk oplosbaar is, terwijl in de literatuur geen melding gemaakt wordt van een zwart onoplosbaar poeder, doet vermoeden dat dit mogelijk een gevolg zou kunnen zijn van de gebruikte chemie voor de synthese van het tert.-butyl gesubstitueerde polymeer. Om hierover uitsluitsel te krijgen, hebben we de syntheseroute die Burbridge^[3] weergeeft ook uitgevoerd.

Een overzicht van het volledige reactieschema is weergegeven in onderstaande figuur (Fig. 2.2.7).

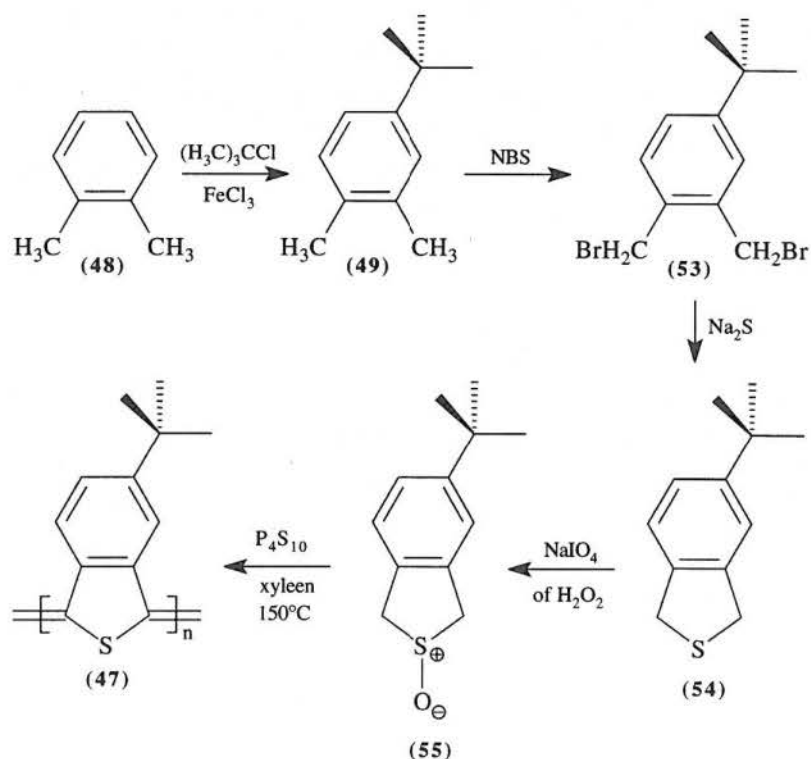


Fig. 2.2.7: 'klassieke' syntheseroute voor 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (47)

De eerste stap in dit syntheseproces, de synthese van het 4-tert.-butyl-1,2-dimethylbenzeen (49) uit het commerciële o-xyleen (48), is reeds beschreven. Het 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen (53) kan verkregen worden door (49) in CCl_4 met N-bromosuccinimide te behandelen^[10] (Fig. 2.2.8). Zuivering door middel van een vacuümdestillatie levert 68% 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen (53) op.

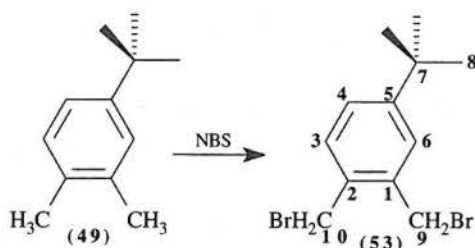


Fig. 2.2.8: synthese van 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen (53)

Het 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen (**54**) kan bekomen worden uitgaande van het 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen (**53**) en natriumsulfide^[3] (Fig. 2.2.9) (**55**). Burbridge et al. hebben dit sulfide derivaat gepolymeriseerd met FeCl_3 .

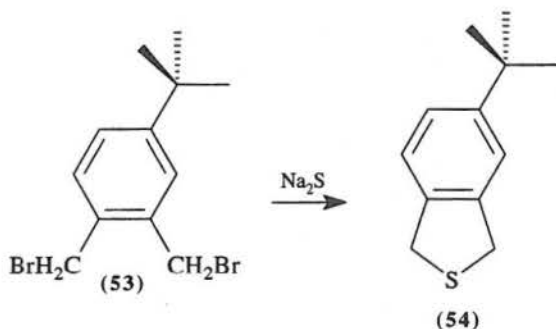


Fig. 2.2.9: synthese van 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen (**54**)

Omdat 1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen derivaten minder stabiel zijn vergeleken met hun overeenkomstige sulfoxides, hebben we geopteerd om (**54**) tot zijn overeenkomstige sulfoxide derivaat (**55**) te oxideren. NaIO_4 en H_2O_2 ^[12a,b] zijn oxidantia die hiervoor zeer geschikt zijn omdat ze over-oxidatie tot het sulfon vermijden. Beide reacties werden uitgevoerd met respectievelijk 40% en 73% rendement.

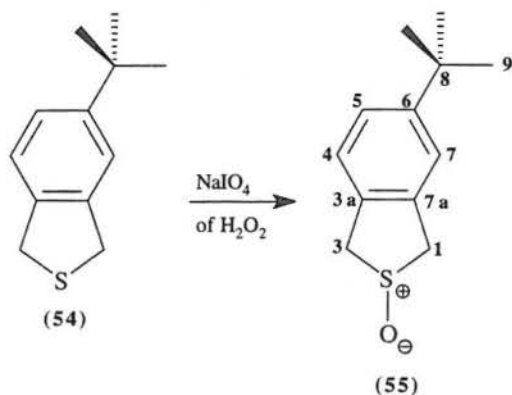


Fig. 2.2.10: synthese van 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide (**55**)

De polymerisatie van (55) wordt in analoge omstandigheden uitgevoerd als die van de ftaalzuur anhydride derivaten en resulteert in 13% 6-tert.-butyl poly(isothianafteen). In tegenstelling tot de literatuur^[3] wordt ook hier een zwart, onoplosbaar poeder verkregen waarvan slechts een zeer kleine fractie oplosbaar is. Dit neerslag werd op analoge wijze gezuiverd (Soxhlet extractie) als het 6-tert.-butyl PITN dat verkregen wordt uit de ftaalzuur anhydride derivaten. De CP/MAS-NMR, de FTIR en FT-Raman spectra van dit gezuiverde neerslag zijn identiek aan het 6-tert.-butyl PITN dat via de P_4S_{10} -route gesynthetiseerd wordt.

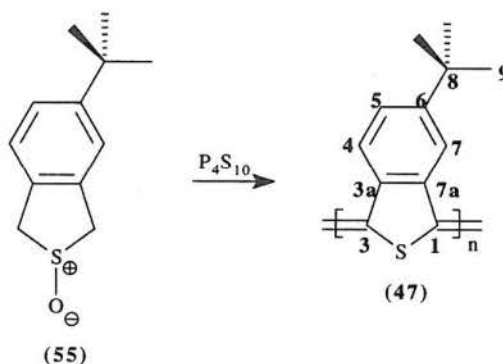


Fig. 2.2.11: synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (47) uit 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide (55)

Van de oplosbare fracties van het 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (47) (gesynthetiseerd uit de ftaalzuur anhydride derivaten en uit het 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide (55)) hebben we het moleculaire gewicht bepaald via GPC, relatief ten opzichte van polystyreen en met THF als solvent (Fig. 2.2.12).

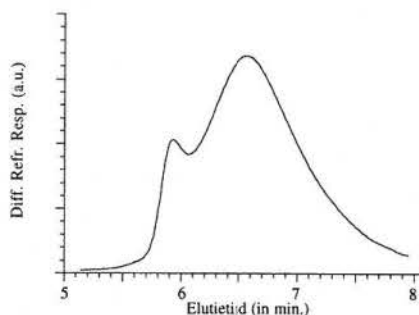


Fig. 2.2.12: GPC chromatogram van de oplosbare fractie van 6-tert.-butyl PITN (47) uit (55)

We zien dat het GPC-chromatogram duidelijk een bimodaal karakter vertoont. Voor de oplosbare fracties van het 6-tert.-butyl PITN uit de tert.-butyl gesubstitueerde ftalzuur anhydride derivaten is dit zelfs multimodaal. Dit wijst erop dat deze oplosbare fracties bestaan uit (hogere) oligomere ketens. De gemiddelde moleculaire gewichten voor deze oplosbare fracties zijn weergegeven in onderstaande tabel (Tabel 2.2.1). De resultaten van deze moleculaire gewichtsbepalingen komen vrij goed overeen met de waarden die in de literatuur beschreven worden^[3].

Monomer	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
(51)	2922	1.75
(52)	1508	1.69
(55)	3696	1.79

Tabel 2.2.1: gewichts gemiddeld moleculair gewicht en polydispersiteit van de oplosbare fractie van 6-tert. butyl poly(isothianaphthene) (47)

Dat we inderdaad te maken hebben met een distributie van (hogere) oligomeren blijkt zeer goed uit het UV-vis spectrum (Fig. 2.2.13). We hebben te maken met een asymmetrische curve met een absorptiemaximum in het zichtbare deel van het spectrum bij 788 nm.

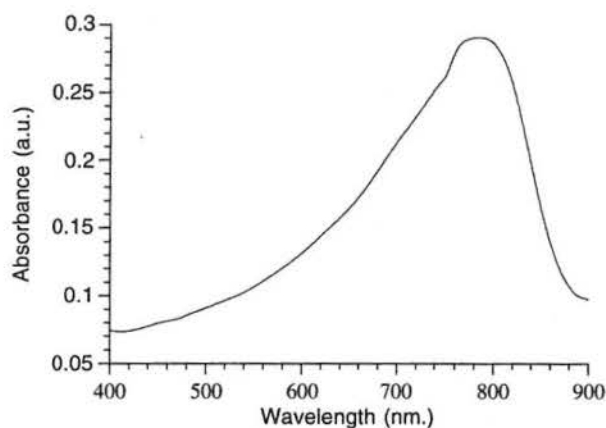


Fig. 2.2.13: UV-vis spectrum van de oplosbare fractie van het 6-tert.-butyl PITN (47)

In onderstaande figuur wordt het CP/MAS spectrum van 6-tert.-butyl PITN weergegeven (Fig. 2.2.14). Het signaal bij 148.93 ppm is afkomstig van het kwaternaire C-atoom dat de tert.-butyl groep draagt (C_6). Vervolgens kan de koolstof resonantie bij 137.73 ppm toegeschreven worden aan de kwaternaire koolstofatomen C_{3a} en C_{7a} . Het signaal bij 124.99 ppm is afkomstig van de resterende kwaternaire C-atomen, C_3 en C_1 , en van de drie geprotoneerde koolstofatomen, C_4 , C_5 en C_7 . Door combinatie van verschillende pulssequenties kunnen de exacte shift-waarden voor C_1/C_3 en die van $C_4/C_5/C_7$ bepaald worden, namelijk respectievelijk 125.67 ppm en 124.37 ppm. Het signaal bij 32.03 ppm is afkomstig van de tert.-butyl CH_3 's.

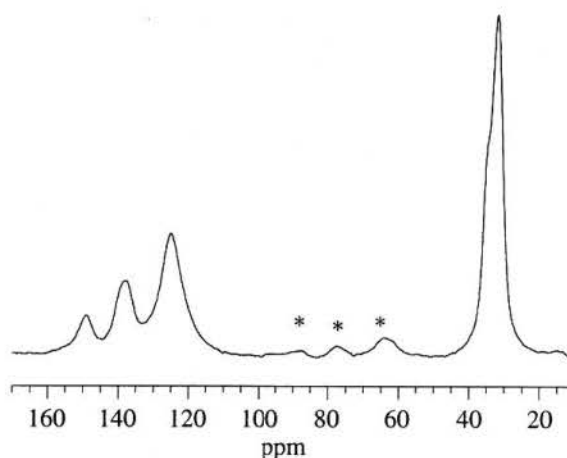


Fig. 2.2.14: CP/MAS spectrum van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (**47**) (CT=2 ms) (* = SSB)

Verder blijkt dat het FT-Raman spectrum van 6-tert.-butyl PITN (**47**) hetzelfde patroon vertoont als PITN zelf, zij het dat sommige pieken wat verschoven zijn.

Alle tert.-butyl gesubstitueerde derivaten die een rol spelen in de synthese van 6-tert.-butyl(thio)ftaalzuur anhydride (**51,52**) of 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide (**55**) zijn gekarakteriseerd met behulp van 2D heteronucleaire correlatie NMR-spectroscopie. Deze techniek werd reeds besproken in hoofdstuk 2. Voor de toewijzing van de H- en C-shift waarden verwijs ik naar het experimentele gedeelte. De nummering is telkens weergegeven in de hoger beschreven figuren.

De elektrische geleidbaarheid van deze polymeren op basis van de vier-punts methode werd na synthese gemeten en varieert van 10^{-5} - 10^{-4} S/cm (cfr. PITN: 10^{-3} S/cm).

2.3 Synthese van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen)

2.3.1 Algemeen

In onze onderzoeksgroep werd reeds een syntheseroute ontwikkeld voor poly(5,6-dimethoxyisothianafteen)^[13]. Dit bleek een blauw-zwart onoplosbaar poeder te zijn dat wel een betere thermische stabiliteit vertoont dan PITN zelf. Om de oplosbaarheid te verhogen zullen lange (mobiele) alkokystaarten geïntroduceerd moeten worden op de 5 en 6-positie. Alkoxy-PITN heeft naast het voordeel dat het oplosbaar zou zijn ook het voordeel dat het introduceren van alkoxygroepen leidt tot een verlaging van de ionisatiepotentiaal, zodanig dat dopering efficiënt kan zijn en eventueel leidt tot een hogere waarde voor de geleidbaarheid en stabiliteit. De hogere oplosbaarheid maakt het bovendien mogelijk om hoge resolutie ¹³C oplossings NMR te gebruiken voor structuuridentificatie, hetgeen ons meer details zal geven omtrent de gedetailleerde geometrie van PITN).

2.3.2 Synthese van *t*-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion

Omdat, op basis van vergelijking van het FT-Raman spectrum van het poly(5,6-dimethoxyisothianafteen) met dat van PITN, besloten mag worden dat het ook een quinoïdale geometrie vertoont, hebben wij de chemie die nodig is voor de ontwikkeling van de monomeer synthese van poly(5,6-dimethoxyisothianafteen) aangewend voor de synthese van *t*-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**56**). Dit kan immers ook als quinoïdale modelverbinding gebruikt worden voor poly(5,6-dihexoxyisothianafteen) (**57**).

Als modelverbinding opteren we hier voor de dimethoxy derivaten omdat we van mening zijn dat de lengte van de alkoxyketen toch geen belangrijke invloed zal uitoefenen op de chemische verschuiving van de ¹³C-NMR signalen van de aromatische kern en omdat in dit geval ook de oplosbaarheid voldoende hoog is, zodat het niet nodig is om lange alkoxy substituenten in te bouwen.

De syntheseroute voor *t*-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**56**) is hieronder weergegeven (Fig. 2.2.2.1) alsook de problemen die deze synthese met zich meebracht en de oplossingen hiervoor. Tevens werd een nieuwe syntheseroute ontdekt die een verkorting van het globale syntheseproces inhoudt.

Omdat in onze onderzoeksgroep reeds de synthese-ervaring voor het 4,5-dimethoxy-italylalcohol (**60**) aanwezig was en omdat het mogelijk is om een alcohol te oxideren tot een carbonzuur, werd voor deze route geopteerd^[13]. Bhattacharjee en Popp beschrijven de synthese van (**60**)^[14,15].

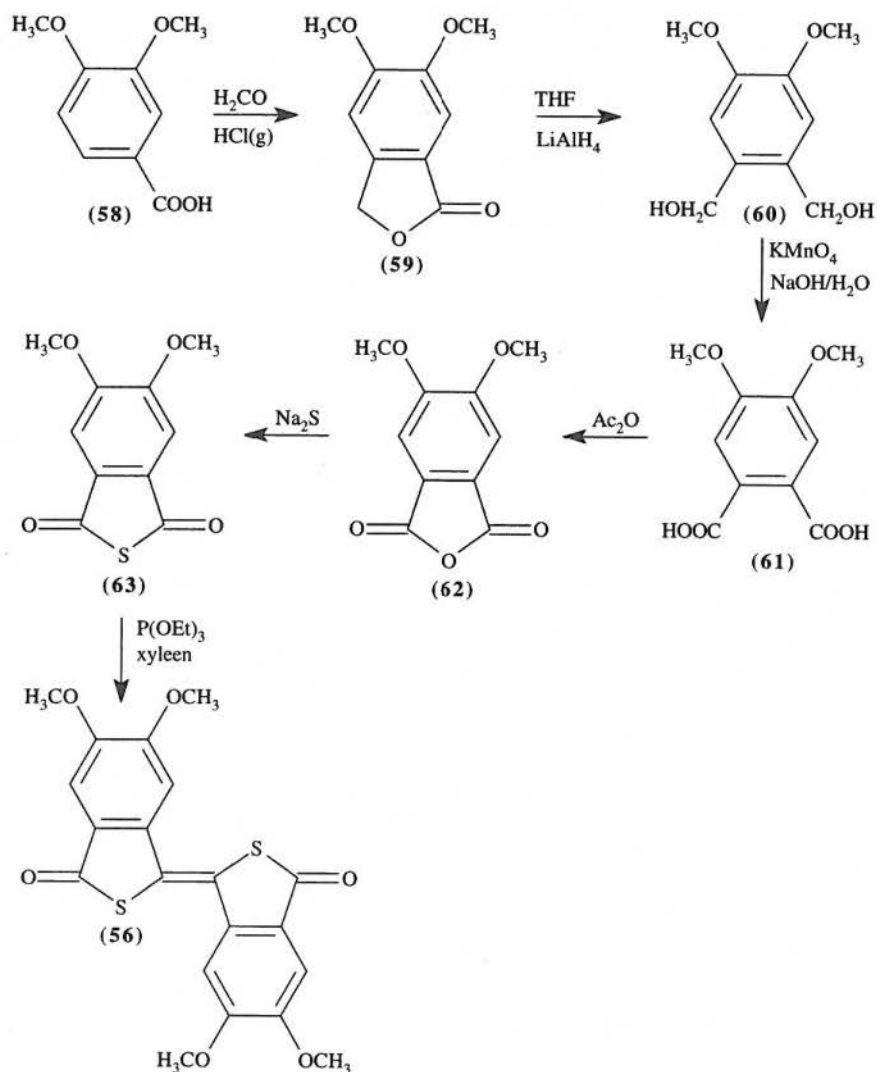


Fig. 2.2.2.1: synthesesroute voor t-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (56)

Hiervoor wordt het commercieel verkrijgbare 3,4-dimethoxybenzoëzuur (58) omgezet in het 3,4-dimethoxyftalide (59). Deze elektrofile substitutie gaat vrij vlot (rendement = 76%). Daarna wordt (59) gereduceerd met LiAlH_4 in droge THF en wordt het 4,5-dimethoxyftalylalcohol (60) bekomen met een opbrengst van 80-85%.

Omdat in de literatuur de omzetting van alcoholen tot carbonzuren in zuur midden

beschreven is met behulp van het Jones' reagens, werd besloten om volgens deze methode te werken^[16]. Het Jones' reagens werd toegedruppeld aan een mengsel van 4,5-dimethoxyftalylalcohol (**60**) en aceton. Na vernietigen van de overmaat oxidans en affiltreren van het gevormde neerslag, werd het filtraat ingedampt onder verlaagde druk. De zo gevormde kristallen bleken echter terug het ftalide (**59**) te zijn. Blijkbaar kan door reactie met het Jones' reagens het monocarbonzuur gevormd worden. In zuur midden kan dan door waterafsplitsing (interne verestering) inderdaad terug het dimethoxyftalide (**59**) ontstaan (Fig. 2.2.2.2)

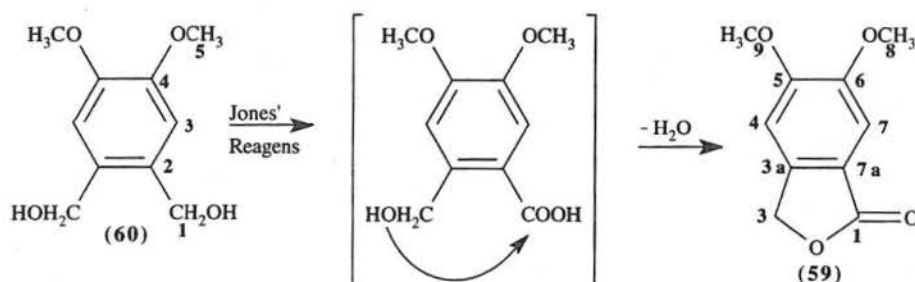


Fig. 2.2.2.2: oxidatie van het 4,5-dimethoxyftalylalcohol (**60**) in zuur midden (Jones' reagens)

Daarom moet aangenomen worden dat voor de oxidatie van het ftalylalcohol (**60**) basische condities vereist zijn. Hiervoor is er geen beschreven werkwijze te vinden in de literatuur. Daarom werd besloten dezelfde modus te gebruiken waarmee cyclohexanon geoxideerd werd tot 1,4-butaandicarbonzuur^[17]. Het ftalylalcohol (**60**) wordt toegevoegd aan een waterige oplossing van KMnO₄ en na verwarmen tot 30°C en toevoegen van NaOH verdwijnt de paarse kleur en MnO₂ slaat neer. Na affiltreren en aanzuren wordt het mengsel ingedampt tot ±1/3 van het oorspronkelijk volume en verschijnen er witte kristallen die gekarakteriseerd werden als 4,5-dimethoxyftaalzuur (**61**). Het rendement bedraagt ± 50%.

Door dit 4,5-dimethoxyftaalzuur (**61**) te refluxeren in azijnzuuranhydride bekomen we het 5,6-dimethoxyftaalzuur anhydride (**62**)^[18]. Dit ontstaat door een nucleofiele substitutiereactie van het di-zuur (**61**) op het azijnzuuranhydride waarbij azijnzuur afgesplitst wordt (Fig. 2.2.2.3).

Het gevormde azijnzuur wordt samen met de overmaat azijnzuuranhydride ingedampt onder verlaagde druk. Na herkristallisatie wordt het produkt bekomen als fijne, witte naalden. De opbrengst is ± 90%.

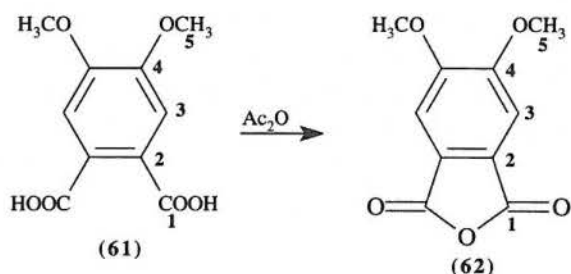


Fig. 2.2.2.3: synthese van 4,5-dimethoxyftaalzuur anhydride (62)

De volgende stap is de vorming van het 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63). Dit produkt ontstaat door het 5,6-dimethoxyftaalzuur anhydride (62) in een mortier intiem te mengen met $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{[9]}$. Het sulfide voert een nucleofiele aanval uit op de carbonyl-functie waardoor de anhydridering opengebroken wordt. Na aanzuren van het zo gevormde intermediair wordt dan het 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63) bekomen (Fig. 2.2.2.4).

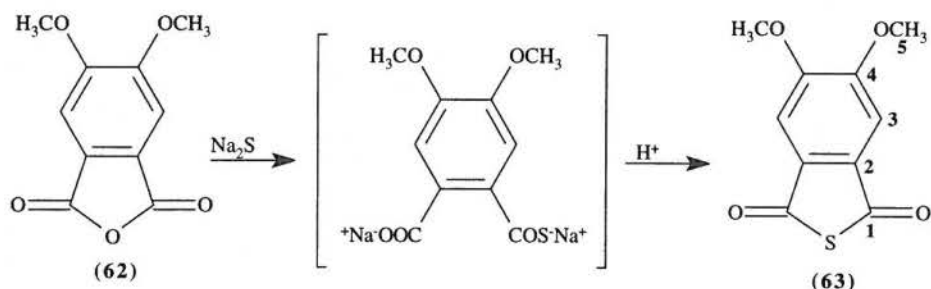


Fig. 2.2.2.4: synthese van 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63)

Het quinoïdale dimeer ontstaat vervolgens door het 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63) en $\text{P}(\text{OEt})_3$ gedurende twaalf uren te refluxeren in xyleen^[19]. Deze reactie is vergelijkbaar met de klassieke Wittig-reactie en een mogelijk reactiemechanisme wordt weergegeven in figuur 2.2.2.5. In eerste instantie reageert het thioftaalzuurderivaat (63) met $\text{P}(\text{OEt})_3$ tot een carbeen-intermediair (b). Zo wordt dan een ylide gevormd (c). De rest van de gebeurtenissen sluit nauw aan bij deze van de Wittig-reactie. Het ylide reageert met de carbonylgroep van het 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63) tot het zogenaamde betaïne (d). Door de aanval van één van de vrije elektronenparen van zuurstof op het positief geladen fosforatoom ontstaat de zogenaamde fosfetaanring (e). Deze ontbindt uiteindelijk tot het quinoïdale dimeer (56) en het fosforoxide. Dit laatste is oplosbaar in heet water en kan dus gemakkelijk afgescheiden worden van het oranje reactieprodukt.

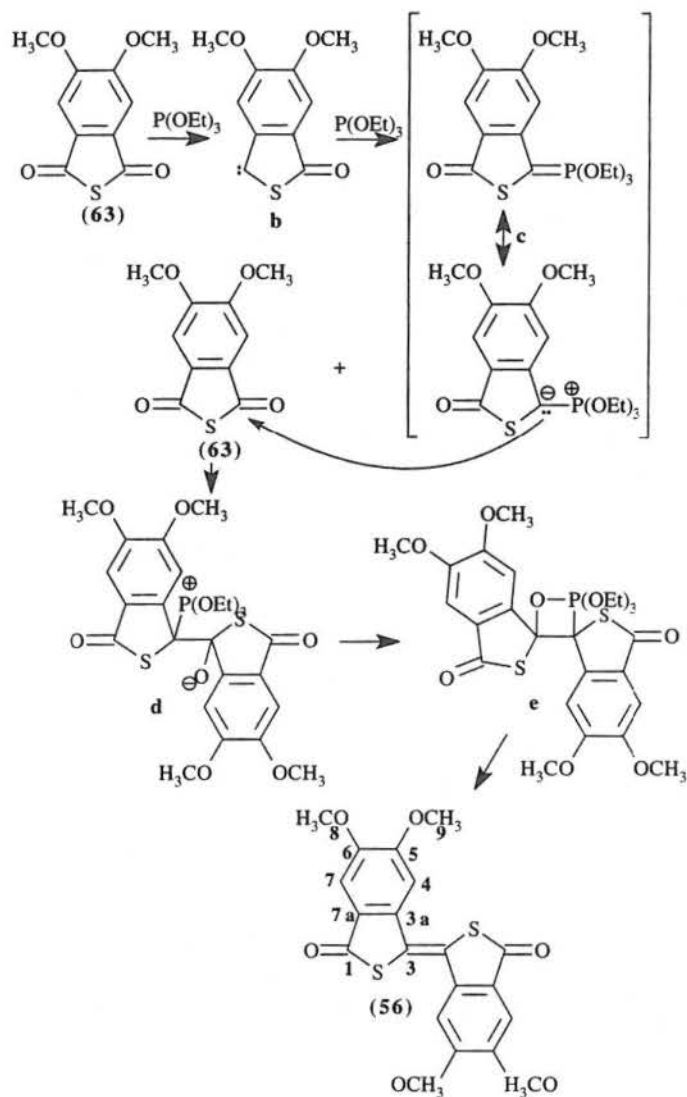


Fig. 2.2.2.5: voorstelling van de synthesesweg voor het quinoïdaal dimeer (56)

In wat volgt wordt de NMR-analyse van het t-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (56) beschreven. Allereerst wordt het ^1H -NMR spectrum toegewezen om daarna via heteronucleaire correlatiespectroscopie de toewijzingen in het koolstof spectrum te doen. Met deze ^{13}C - ^1H 2D heteronucleaire correlatietechniek of kortweg HETCOR is het mogelijk de geprotoneerde koolstofatomen éénduidig toe te wijzen op basis van de directe

koppeling ($J = 140\text{ Hz}$), terwijl de vicinale of lange afstandskoppeling ($J = 8\text{ Hz}$) toelaat de kwaternaire koolstofatomen toe te wijzen zonder dat enige shift-veronderstelling gemaakt dient te worden. De HETCOR-spectra zijn weergegeven in figuur 2.2.2.6 ($J = 140\text{ Hz}$) en figuur 2.2.2.7 ($J = 8\text{ Hz}$).

¹H-NMR analyse van het dimeer (56)

Het ¹H-NMR spectrum toont zoals verwacht vier singuletten, waarvan die bij 4.01 en 4.09 ppm afkomstig zijn van de methoxyprotonen H₈ & H₉. De signalen in het aromatisch gedeelte bij 7.38 en 7.77 ppm zijn afkomstig van H₄ & H₇. Een eenduidig onderscheid voor zowel de methoxy als de aromatische signalen kan nog niet gemaakt worden.

¹³C-NMR analyse van het dimeer (56)

De geprotoneerde koolstofatomen werden toegewezen op basis van een heteronucleair correlatiespectrum met $J = 140\text{ Hz}$ (Fig. 2.2.2.6). Hierin zien we dat de methoxykoolstoffen (C₈, C₉) een resonatiesignaal geven bij 56.27 en 56.44 ppm, terwijl C₄ en C₇ dit bij 105.65 en 109.17 ppm doen. Ook hier kan nog geen eenduidige toewijzing gedaan worden.

In HETCOR-NMR-spectroscopie wordt steeds uitgegaan van een vast bepaald signaal. Het enige signaal dat hier als gekend beschouwd kan worden, is het kwaternaire koolstofatoom C₁ bij 188.83 ppm. Omdat C₁ vicinaal koppelt met H₇, blijkt op basis van figuur 2.2.2.7 dat het signaal bij 7.38 ppm afkomstig is van H₇. Door de directe koppeling H₇-C₇ kennen we ook C₇, namelijk 105.65 ppm. Op die manier zijn natuurlijk ook H₄ (7.77 ppm) en C₄ (109.17 ppm) gekend. Uit Fig. 2.2.2.7 blijkt bovendien nog dat C₅ en C_{3a} ook vicinaal koppelen met H₇. Omdat C₅ ook nog vicinaal koppelt met H₉, kan C₅ op basis van de correlatievlek tussen H₇ & C₅ en H₉ & C₅ eenduidig bepaald worden, namelijk 154.62 ppm. Ook C_{3a} (137.17 ppm) en H₉ (4.09 ppm) zijn zo bepaald. Door de directe koppeling ($J = 140\text{ Hz}$) tussen H₉ en C₉ kennen we ook de shift van C₉ met zekerheid: 56.44 ppm. Bijgevolg liggen ook C₈ (56.27 ppm), H₈ (4.01 ppm) en omwille van de vicinale koppeling met H₈ ($J = 8\text{ Hz}$) ook C₆ (151.01 ppm) vast.

De overblijvende signalen bij 126.46 ppm en 127.78 ppm moeten toegewezen worden aan de kwaternaire atomen C_{7a} en C₃. Deze koppelen beiden vicinaal met H₄. Omdat de vicinale koppelingen tussen C₆-H₄, C₅-H₇ en C_{3a}-H₇ intense correlatievlekken geven (Fig. 2.2.2.7) en omdat C_{7a}-H₄ een analoog systeem is als C_{3a}-H₇, kunnen we concluderen dat het intense signaal bij 127.78 ppm afkomstig is van C_{7a}. Hier uit volgt dat het resterende signaal bij C₃ hoort. Bovendien geeft de C₃-H₄ koppeling een weinig intense correlatievlek hetgeen overeenstemt met het analoge systeem C₁-H₇, dat ook een weinig intens signaal geeft. Dit levert vier chemische shift waarden op voor C₃, C₄, C_{3a} en C₅ die als referenties beschouwd kunnen worden voor een quinoïdale geometrie voor alkoxy gesubstitueerde PITN-derivaten.

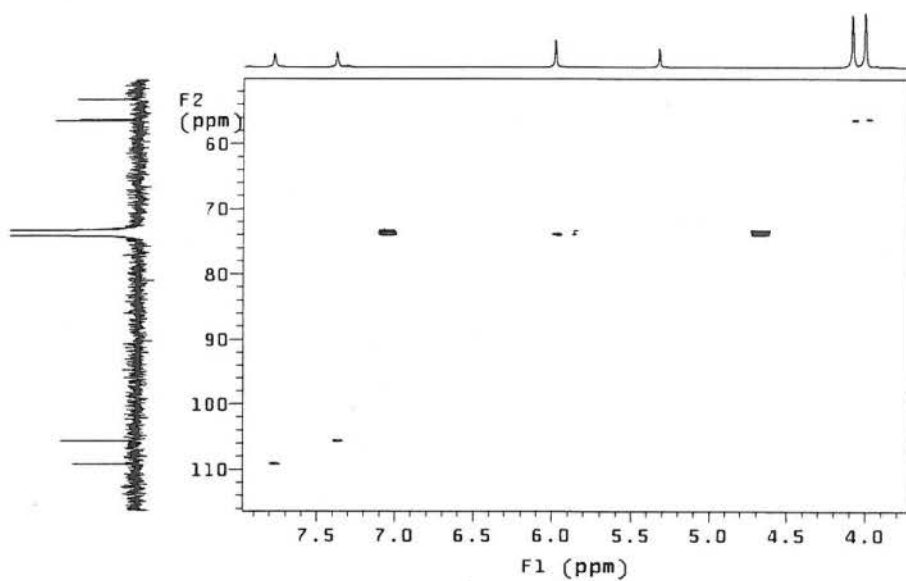


Fig. 2.2.2.6: Directe HETCOR van *t*-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**56**)

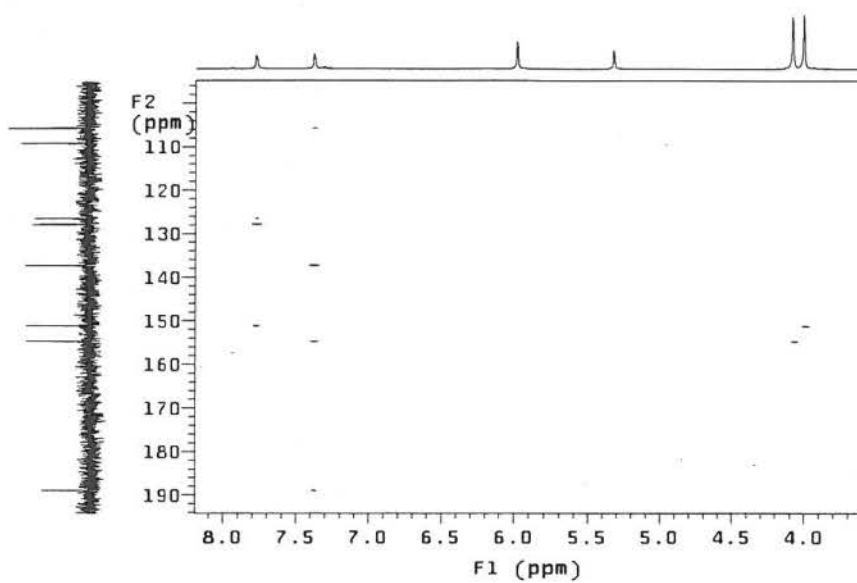


Fig. 2.2.2.7: Long Range HETCOR van *t*-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**56**)

Optimalisatie van de syntheseroute voor 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63)

Hier worden enkele synthese-ontwikkelingen besproken, waardoor het 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63) -het uitgangspunt voor de quinoïdale methoxy gesubstitueerde modelverbinding (56)- sneller verkregen kan worden.

Zo blijkt het onder andere toch mogelijk te zijn om 4,5-dimethoxyftaalzuur (61) rechtstreeks te verkrijgen uit 3,4-dimethoxyftalide (59). Barfield et. al beschrijven de synthese van 4,5-dimethoxyftaalzuur door oxidatie van (59) met een waterige oplossing van KMnO_4 en Na_2CO_3 ^[18]. In tegenstelling tot de literatuur lukte ons dit niet. Ook verwarmen of werken met een overmaat Na_2CO_3 leverde niets op. Het principe achter deze rechtstreekse omzetting berust op de openbraak van de ftalide-ring (59). Dit kan gebeuren in zuur of in basisch midden. Door de aanwezigheid van Na_2CO_3 ontstaan er OH^- -ionen in de oplossing. Deze kunnen de ring openbreken zoals onderstaande figuur laat zien (Fig. 2.2.2.8). Hierdoor ontstaat structuur (f1) die via een intramoleculair zuur-base evenwicht omgezet wordt naar structuur (f2). Deze structuur kan reageren met KMnO_4 tot (g). Na aanzuren bekomt men dan het 4,5-dimethoxyftaalzuur (61).

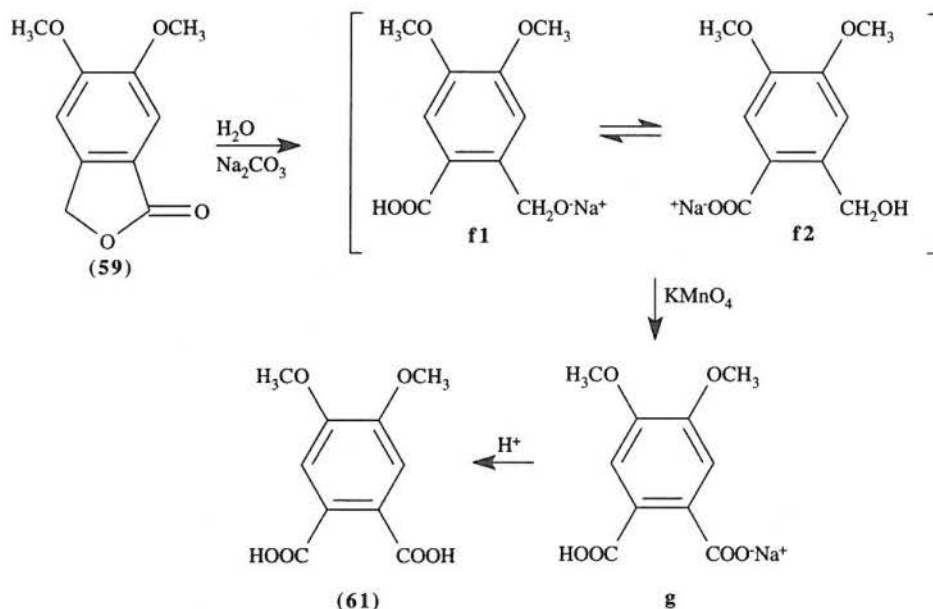


Fig. 2.2.2.8: rechtstreekse omzetting van 3,4-dimethoxyftalide (59) tot 4,5-dimethoxyftaalzuur (61)

Dat deze aanpak kan werken, wordt geïllustreerd door het werk van Finkelstein en Kraus^[20,21]. Hier wordt het 6,7-dimethoxy-3-isochromanon (**64**) met behulp van HBr-gas en EtOH omgezet tot het ethyl-2-broommethyl-4,5-dimethoxyfenylacetaat (**65**). Vervolgens levert een oxidatie met $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in CHCl_3 het desbetreffende aldehyde (**66**) op (Fig. 2.2.2.9).

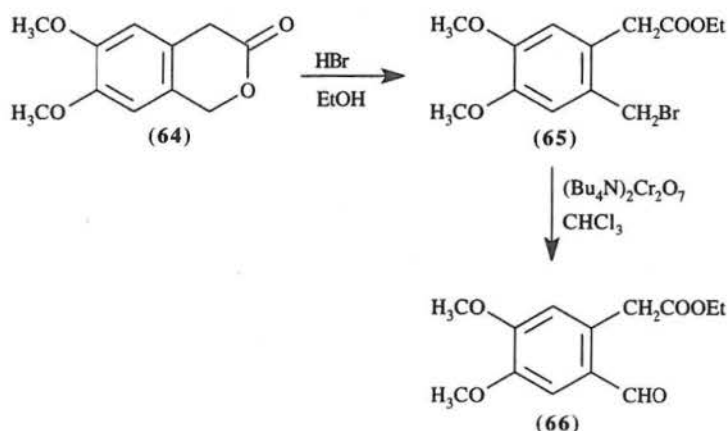


Fig. 2.2.2.9: openbraak van de ftalidering (**64**) in zuur midden

Een alternatief is het ftalide (**59**) oplossen in een pyridine/water-mengsel bij 80-90°C en dan gedurende een drietal uren kaliumpermanganaat toe te voegen en dit overnacht laten reageren. Zo wordt (**61**) toch bekomen met een opbrengst van 45%. Dit alles is gebaseerd op het werk van Perry die de oxidatie van iodo-o-xyleen (**67**) tot het overeenkomstige ftaalzuur (**68**) op deze manier beschrijven (figuur 2.2.2.10)^[22].

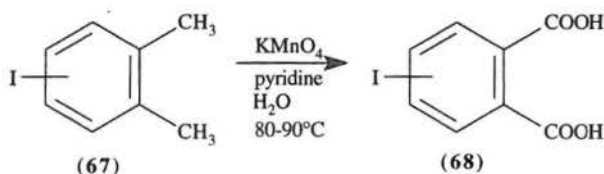


Fig. 2.2.2.10: oxidatie van iodo-o-xyleen (**67**) tot het overeenkomstige ftaalzuur(**68**)

Verder hebben we een syntheseroute ontwikkeld die het mogelijk maakt om al dan niet gesubstitueerde ftalides om te zetten in de overeenkomstige thioftaalzuuranhydrides^[23]. Dit is mogelijk door zwavel als oxiderend reagens te gebruiken. Deze nieuwe route heeft het voordeel van 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (**63**) rechtstreeks in twee stappen te synthetiseren uit

het commerciële 3,4-dimethoxybenzoëzuur (**58**) met voorlopig een rendement van 10-15%, terwijl de langere syntheseseweg een totaal rendement haalt van 20-25% (Fig. 2.2.2.11). De lage opbrengst van deze zwavel-oxidatie-methode kan verklaard worden door het feit dat (**59**) slechts gedeeltelijk omgezet wordt. Ook wordt vorming van 3,4-dimethoxythioftalide waargenomen, wat doet veronderstellen dat (**63**) gereduceerd wordt door H_2S . Dit zorgt op zijn beurt voor een verdere daling van het rendement. Dat H_2S reducerende eigenschappen kan vertonen, is bekend in de literatuur^[24].

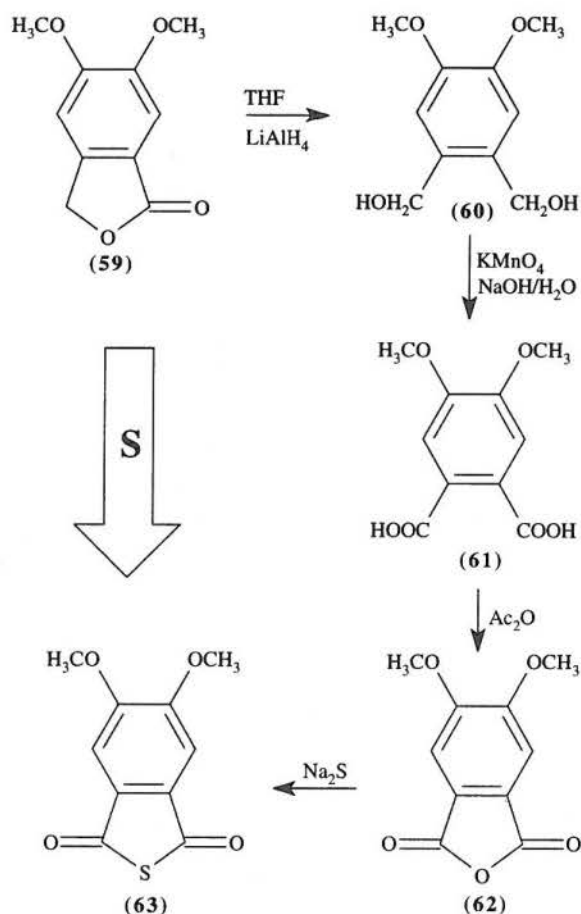


Fig. 2.2.2.11: synthese van 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (**63**) door S-oxidatie van (**59**)

Ook de oxiderende eigenschappen van zwavel zijn gekend. In 1887 beschrijft Willgerodt een reactie waarbij de carbonyl groep gereduceerd wordt tot een methyleen groep tegelijkertijd met de oxidatie van een eindstandige methyl. Deze oxidatie reacties werden uitgevoerd met zwavel en water, bij hoge temperatuur en bij autogene druk^[25].

De tot nu toe meest interessante modificatie van deze Willgerodt reactie werd gedaan door Kindler. Hij ontdekte dat de reactie van alkyl/aryl ketonen (69) met zwavel en primaire of secundaire amines bij verhoogde temperaturen maar atmosferische druk konden gebeuren. Een voorbeeld is weergegeven in figuur 2.2.2.12.

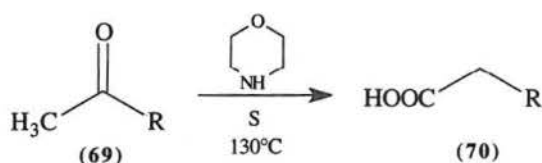


Fig. 2.2.2.12: simultane oxidatie van de methyl- en reductie van de carbonylgroep.

Dit nieuwe oxidatieproces kan ook gebruikt worden om niet-gesubstitueerd thioftaalzuur-anhydride te maken. In tegenstelling tot het methoxy derivaat verkrijgen we hier maar één produkt en dit met een opbrengst van 60-70%. Toch is deze route bijzonder interessant voor de gesubstitueerde derivaten waarvoor het ftaalzuuranhydride niet commercieel verkrijgbaar is en waarvoor het ftalide direct uit het overeenkomstige benzoëzuur gesynthetiseerd kan worden. Het voorlopig lage rendement voor het dimethoxyderivaat kan mogelijk verbeterd worden door optimalisatie van de reactieomstandigheden.

2.3.3 Synthese van 5,6-dihexoxyftalide en 5,6-dihexoxy PITN

In hoofdstuk 1 werd al beschreven dat PITN niet alleen gesynthetiseerd kan worden uit ftaalzuur derivaten maar ook door het ftalide (11) te refluxeren in xyleen in aanwezigheid van P_4S_{10} .

Uit onze ervaring met de synthese van het t-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)-thienylideen-1,1'-dion (56) weten we dat dergelijke (gesubstitueerde) ftalides verkregen worden uit hun overeenkomstige benzoëzuur derivaten. Voor dit specifieke geval is het 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74) niet commercieel verkrijgbaar. Het kan echter verkregen worden door oxidatie van het 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73). Dit laatste kan op zijn beurt gesynthetiseerd worden uit het

commerciële 3,4-dihydroxybenzaldehyde. Figuur 2.3.3.1 toont het globale syntheseproces voor poly(5,6-dihexoxyisothianafeen) (71) uit het 5,6-dihexoxyftalide (75).

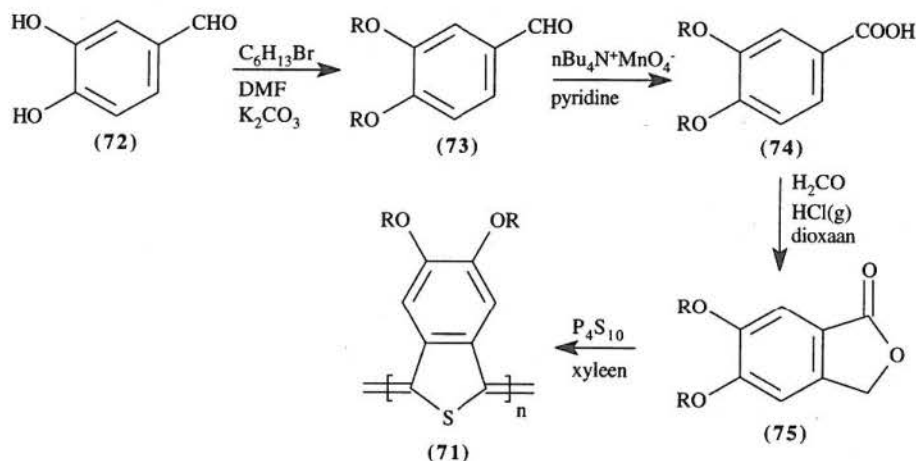


Fig. 2.3.3.1: globale syntheseroute voor poly(5,6-dihexoxyisothianafeen) (71)

De eerste stap in het syntheseproces is de omzetting van het 3,4-dihydroxybenzaldehyde (72) tot het 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73). Een soortgelijke Williamson ether synthese is gekend in de literatuur^[26]. Hiervoor wordt (72) samen met 1-bromohexaan opgelost in DMF en dan wordt K_2CO_3 toegevoegd waardoor de "OH" omgezet wordt tot een "O" die vervolgens een nucleofiele aanval uitvoert op het hexylbromide. Dit resulteert uiteindelijk in 84% het 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73) (Fig. 2.3.3.2).

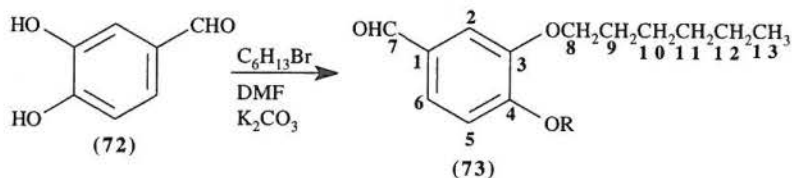


Fig. 2.3.3.2: synthese van 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73)

De volgende synthesestap is de oxidatie van het 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73) tot het 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74) (Fig. 2.3.3.3). In eerste instantie hebben we deze oxidatie in analoge omstandigheden uitgevoerd als bij de oxidatie van het 4,5-dimethoxyftalylalcohol (60) tot het 4,5-

dimethoxyftaalzuur (61). Toepassing van deze reactie op het 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73) levert 50% 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74) op. De omzetting van (73) tot (74) blijkt echter niet volledig op te gaan zoals blijkt uit ¹H-NMR spectroscopie, waar nog steeds signalen van het 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73) te zien zijn.

Daarom hebben we voor een andere oxidatiemethode geopteerd^[27] waarbij tetrabutylammonium permanganaat (nBu₄NMnO₄) als oxidans gebruikt wordt. Dit kan op een eenvoudige manier gesynthetiseerd worden uit tetrabutylammonium bromide en kalium permanganaat. Als we dit reagens gebruiken voor de omzetting van 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73) blijkt dat we 81% 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74) verkrijgen. De voornaamste reden voor het hogere rendement in vergelijking met kalium permanganaat is vermoedelijk het feit dat tetrabutylammonium permanganaat in tegenstelling tot KMnO₄ oplosbaar is in het gebruikte solvent voor deze reactie.

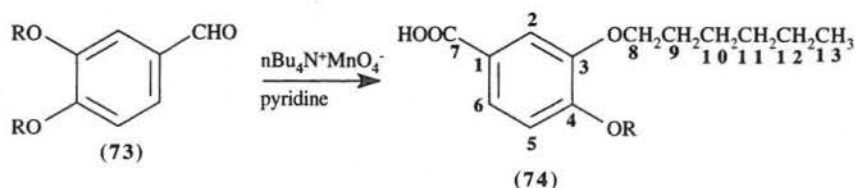


Fig. 2.3.3.3: synthese van 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74)

In wat volgt wordt de synthese van het 5,6-dihexoxyftalide (75) beschreven (Fig. 2.3.3.4). Als we -in analogie met de dimethoxy gesubstitueerde derivaten- het 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74) behandelen met een met HCl-gas verzadigde formaldehyde oplossing (37% in H₂O), dan wordt geen vorming van het 5,6-dihexoxyftalide (75) waargenomen en analyse van het mengsel toont aan dat het 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74) niet gereageerd heeft. Een mogelijke verklaring hiervoor is de gebrekkige oplosbaarheid van het 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74) in het polaire oplosmiddel. Herhaling van het experiment, maar met toevoeging van dioxaan aan het reactiemengsel, resulteert na 70h reactietijd in 51% 5,6-dihexoxyftalide (75).

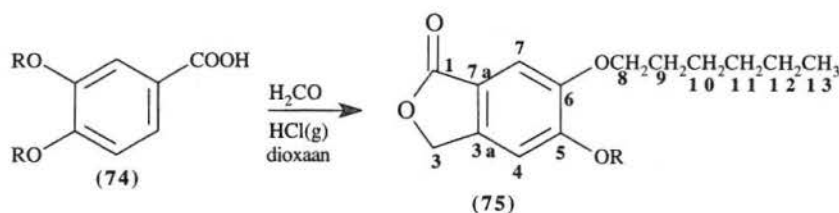


Fig. 2.3.3.4: synthese van 5,6-dihexoxyftalide (75)

Het ^1H -proton spectrum vertoont drie singuletten die enkel met $\text{H}_4/\text{H}_7/\text{H}_3$ kunnen overeenkomen. Op basis van het verschil in intensiteit kan het signaal bij 5.17 ppm aan H_3 toegewezen worden. Verder zien we twee tripletten bij 4.00 en 0.85 ppm die bij H_8/H_{13} behoren. De overblijvende protonsignalen zijn bijgevolg afkomstig van $\text{H}_9/\text{H}_{10}/\text{H}_{11}/\text{H}_{12}$.

We starten van het carbonyl koolstofatoom bij 171.48 ppm. Omdat C_1 vicinaal koppelt met H_7 en H_3 en omdat H_3 (5.17 ppm) gekend is, kennen we H_7 : 7.26 ppm (Fig. 2.3.3.5). Het overblijvende singulet bij 6.84 ppm moet dus behoren bij H_4 . Op basis van de directe C-H koppeling (Fig. 2.3.3.6) zijn C_7 (107.38 ppm) en C_4 (104.31 ppm) ook ondubbelzinnig bepaald. Figuur 1.3.3.5 toont verder dat C_{7a} (117.08 ppm) een long range koppeling ondergaat met H_3 en H_4 . De drie overblijvende kwaternaire koolstofatomen (154.71, 150.02 en 140.03 ppm) die nog toegewezen moeten worden zijn $\text{C}_{3a}/\text{C}_5/\text{C}_6$. Omdat het long range HETCOR spectrum, geoptimaliseerd voor $J_{\text{CH}} = 8$ Hz, (Fig. 1.3.3.5) toont dat C_6 enkel kan vicinaal koppelen met H_4 , is C_6 (150.02 ppm) gekend. Bovendien toont deze figuur ook de geminale heteronucleaire correlatievlek tussen C_6 en H_7 , hetgeen deze toewijzing nog eens extra bevestigt. Verder is het geweten dat C_{3a} en C_5 vicinaal koppelen met H_7 . Omdat nu enkel C_{3a} een geminale koppeling kan ondergaan met H_3 , kunnen we het signaal bij 140.03 ppm toewijzen aan C_{3a} . Bijgevolg hoort het signaal bij 154.71 ppm toe aan C_5 en is de aromatische ring volledig toegewezen.

Voor de toewijzing van de hexoxystaarten hebben we bovendien ook nog gebruik gemaakt van homonucleaire 2D COSY NMR spectroscopie. Strikt genomen hebben de koolstof- en waterstofatomen van de twee hexoxystaarten onderling verschillende shift waarden. In praktijk is dit onderscheid echter niet te maken en beschouwen we ze bijgevolg als gelijk.

Twee van deze signalen kunnen als startpunt beschouwd worden, namelijk H_8 (4.00 ppm) en H_{13} (0.85 ppm). Uit het directe HETCOR spectrum (Fig. 2.3.3.6) kennen we dan ook C_8 (69.12 ppm) en C_{13} (13.95 ppm). Uit de extra informatie die we via de 2D COSY NMR verkrijgen, weten we dat H_8 en H_9 een correlatievlek geven. Het signaal bij 1.83 ppm is dus afkomstig van H_9 . Bijgevolg is ook C_9 (29.67 ppm) gekend (Fig. 2.3.3.6). Hetzelfde geldt voor H_9 en H_{10} en op deze manier zijn H_{10} (1.47 ppm) en C_{10} (25.59 ppm) ook bepaald. Verder blijkt uit het ^1H -spectrum dat de signalen van H_{11} en H_{12} samenvallen bij 1.33 ppm. Het onderscheid tussen C_{11} en C_{12} kan enkel gemaakt worden op basis van de vicinale koppeling van H_{13} met C_{11} . Bijgevolg kan het signaal bij 22.54 ppm toegewezen worden aan C_{11} en hoort de koolstofresonantie bij 31.49 ppm bij C_{12} . Op deze manier zijn alle proton en koolstof NMR shiften van het 5,6-dihexoxyftalide (**75**) toegewezen.

Ook de andere (ongebruikte) vicinale koppelingen bevestigen deze toewijzingen.

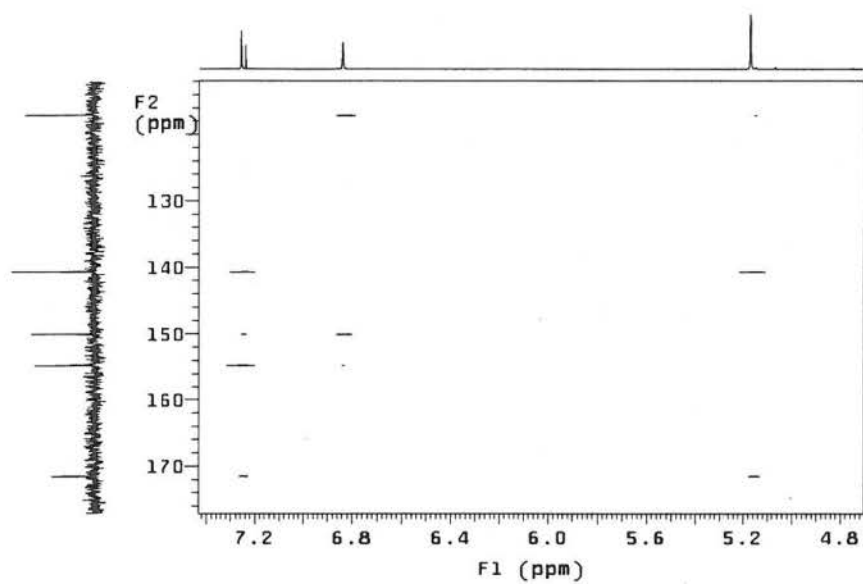


Fig. 2.3.3.5: Long range HETCOR voor 5,6-dihexoxyfthalide (75)

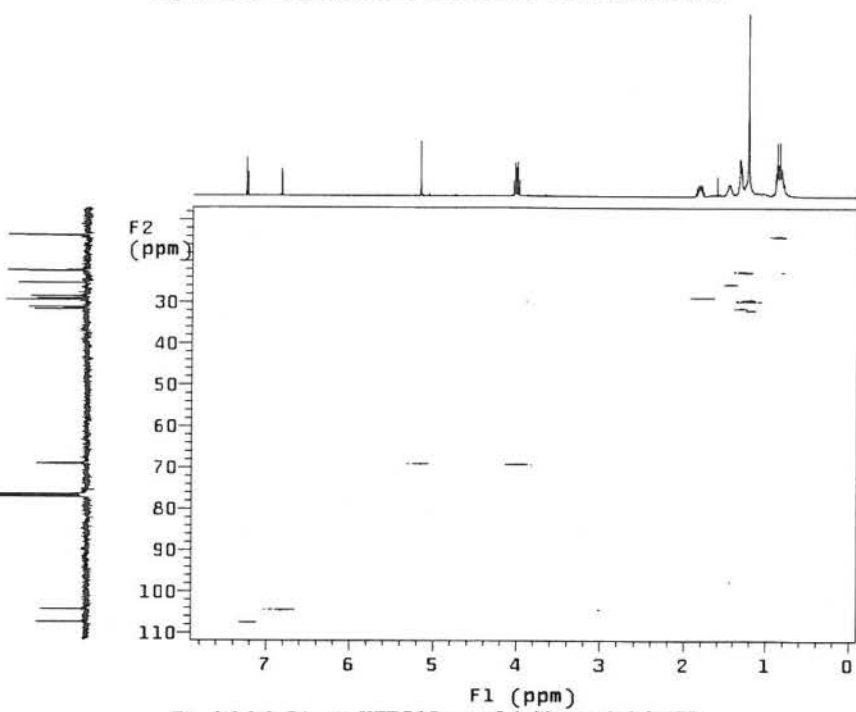


Fig. 2.3.3.6: Directe HETCOR voor 5,6-dihexoxyfthalide (75)

Voor de polymerisatie van het 5,6-dihexoxyftalide (**75**) hebben we beide thioneringsreagentia (P_4S_{10} en L.R.) uitgeprobeerd (Fig. 2.3.3.7). Hiervoor wordt 5,6-dihexoxyftalide (**75**) gedurende 20h samen met fosfor pentasulfide of Lawessons' Reagens onder stikstof atmosfeer in xyleen gerefluxeerd (150°C, 0.3M). Na afkoelen van het reactiemengsel tot kamertemperatuur wordt de xyleen afgedampt onder verlaagde druk. Het residu wordt gerefluxeerd met methanol om de overmaat thioneringsreagens te vernietigen. In beide gevallen (P_4S_{10} en L.R.) wordt een zwart poeder verkregen, dat respectievelijk onoplosbaar en oplosbaar is in THF en chloroform. Analyse van deze neerslagen met verschillende technieken (CP-MAS NMR, FTIR...) leert ons dat in beide gevallen 5,6-dihexoxy-PITN (**71**) verkregen is (zie experimenteel gedeelte voor de analyseresultaten). Het onoplosbare neerslag werd hiervoor eerst gezuiverd via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Reactie met P_4S_{10} of L.R. levert respectievelijk 48% en 41% poly(5,6-dihexoxyisothianafteen) (**71**) op.

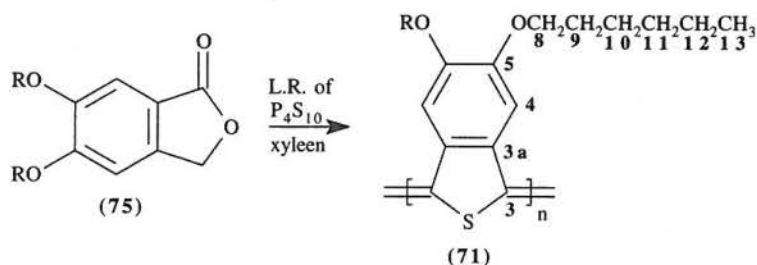


Fig. 2.3.3.7: synthese van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen) (**71**)

Van het oplosbare "L.R.-5,6-dihexoxy PITN" (**71**) hebben we het moleculaire gewicht bepaald via GPC, relatief ten opzichte van polystyreen en met THF als solvent (Fig. 2.3.3.8).

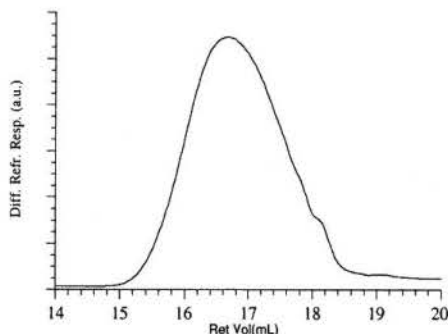


Fig. 2.3.3.8: GPC chromatogram van het "L.R.-5,6-dihexoxy PITN (**71**)"

De M_w -waarde voor het "L.R.-5,6-dihexoxy PITN" is 9080 en $M_w/M_n = 2.647$. Dit moleculaire gewicht van 9080 komt overeen met een polymerisatiegraad $DP = 27$.

In onderstaande figuur wordt het CP/MAS spectrum van 5,6-dihexoxy PITN (71) weergegeven (Fig. 2.3.3.9). Beide poeders geven, onafgezien van het gebruikte thioneringsreagens, hetzelfde CP/MAS spectrum. Door combinatie van verschillende pulssequenties kunnen de exacte shift-waarden voor C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 bepaald worden. Het signaal bij 150.85 ppm is afkomstig van het kwaternaire C-atoom dat de hexoxy groep draagt (C_5). Vervolgens kan de koolstof resonantie bij 132.51 ppm toegeschreven worden aan het kwaternaire koolstofatoom C_{3a} en die bij 124.20 ppm aan C_3 . Het signaal bij 107.89 ppm is afkomstig het geprotoneerde koolstofatoom, C_4 . Verder zijn de CH_2 -signalen en het CH_3 -signaal te zien in het gebied van 70-10 ppm.

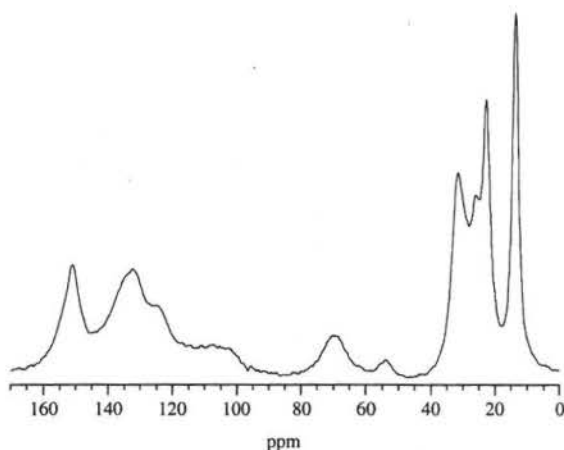


Fig. 2.3.3.9: CP/MAS spectrum van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen) (57) ($CT=3$ ms, $SR=7$ kHz)

Alle dihexoxy gesubstitueerde derivaten die een rol spelen in de synthese van 5,6-dihexoxyftalide (75) zijn gekarakteriseerd met behulp van 2D heteronucleaire correlatie NMR-spectroscopie. Deze techniek werd reeds besproken in hoofdstuk 2. Voor de toewijzing van de H- en C-shift waarden verwijs ik naar het experimentele gedeelte. De nummering is telkens weergegeven in de hoger beschreven figuren.

De elektrische geleidbaarheid van deze polymeren op basis van de vier-punts methode werd na synthese gemeten en situeert zich in de grootteorde van 10^{-4} S/cm (cfr. PITN: 10^{-3} S/cm).

3. Synthese en karakterisatie van PITN-analogen

3.1 Algemeen

Uit het cyclische proces, beschreven in hoofdstuk 3, blijkt dat het thioneringsreagens (P_4S_{10} of L.R.) instaat voor de koppeling van (thio)ketonen. Dit heeft ons er toe aangezet om dit proces toe te passen op het commercieel verkrijgbare 1,3-indaandion (**76**). Aangezien het ftalimide (**77**) structureel verwant is met het thioftaalzuur anhydride (**12**) hebben we tevens getest of de P_4S_{10} -route ook toepasbaar is op het ftalilide (**77**) (Fig. 3.1.1).

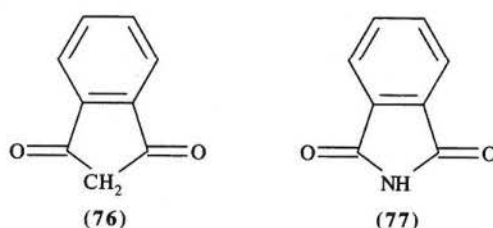


Fig. 3.1.1: 1,3-indaandion (**76**) en ftalimide (**77**)

Op deze manier zouden PITN-analoge verbindingen gesynthetiseerd kunnen worden, die mogelijk ook low band gap polymeren zouden kunnen zijn. In wat volgt wordt de synthese van poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (**78**) en poly(isoindool) (**79**, **80**) besproken.

3.2 Synthese van poly(2,3-dihydro-1H-indeen)

Het syntheseproces voor het poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (**78**) is analoog aan dat van PITN uitgaande van ftaalzuur anhydride derivaten (Fig. 3.2.1).

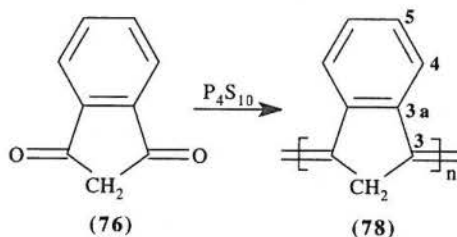


Fig. 3.2.1: synthese van poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (**78**)

Het 1,3-indaandion (**76**) wordt samen met 1 mol equivalent P_4S_{10} gedurende 20h onder stikstof atmosfeer gerefluxeerd in xyleen (0.3 M). Hierna wordt de xyleen afgedampt aan de rotavapor en wordt het residu opgekookt in methanol om de overmaat P_4S_{10} te vernietigen. Na affiltreren wordt het overblijvende zwarte neerslag gezuiverd via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Het rendement van deze polycondensatie bedraagt 30%.

Dit neerslag werd met behulp van verschillende technieken (CP/MAS NMR, FTIR, FT-Raman, Element Analyse) gekarakteriseerd als poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (**78**). Voor de experimentele details verwijs ik naar het experimentele gedeelte. Wel kan op basis van het FTIR spectrum besloten worden dat het moleculaire gewicht niet zo groot is. We zien immers duidelijk een IR-sigitaal bij 1700 cm^{-1} hetgeen afkomstig is van een C=O eindgroep.

Uit het vaste stof spectrum (Fig. 3.2.2) blijkt dat de twee kwaternaire koolstoffen, C_3 en C_{3a} , samenvallen bij 139.60 ppm en de twee geprotoneerden, C_4 en C_5 , bij 127.17 ppm. Ook door gebruik te maken van gecombineerde pulssequenties kan geen onderscheid gemaakt worden tussen beide geprotoneerde en beide kwaternaire koolstofatomen. Het signaal bij 50.69 ppm is afkomstig van de CH_2 .

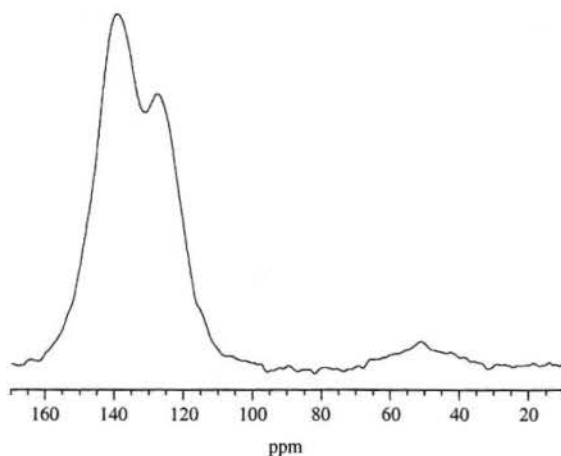


Fig.3.2.2: CP/MAS spectrum van poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (**78**) ($SR=7\text{kHz}$)

De spectroscopische techniek die ons het meeste bijbrengt is FT-Raman. Het FT-Raman spectrum voor poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (**78**) is samen met dat van PITN weergegeven in figuur (Fig. 3.2.3). Er blijkt dus een zeer frapante overeenkomst te bestaan tussen beide polymeren.

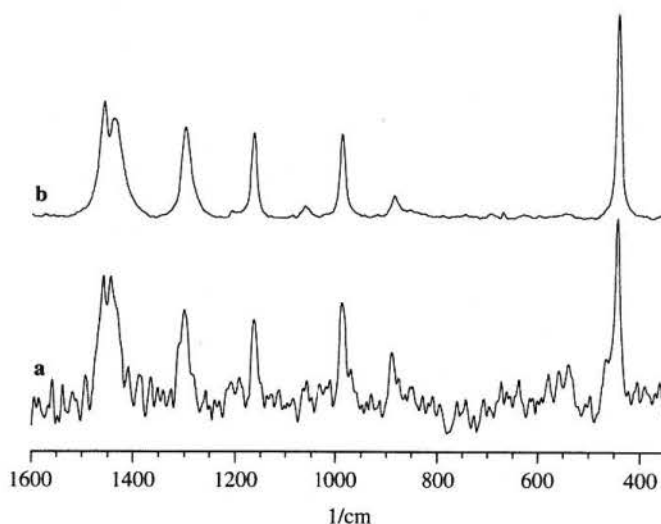


Fig. 3.2.3: FT-Raman spectrum voor poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (78) (a) en PITN (b)

Omdat het poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (78) enkel de quinoïdale geometrie kan vertonen, moet een dergelijk FT-Raman patroon wel degelijk te wijten zijn aan de quinoïdale geometrie. Dit bevestigt de CP/MAS NMR gegevens voor PITN waaruit blijkt dat PITN een quinoïdale structuur heeft. Bovendien betekent dit dat het voor FT-Raman niet uitmaakt of er nu een “S” dan wel een “CH₂” aanwezig is in de polymeerketen en dit doet vermoeden dat FT-Raman enkel het “ortho-PPV” skelet weergeeft (Fig. 3.2.4). In dit kader zal in de toekomst een meer gedetailleerde studie opgezet worden met professor Zerbi van Milaan.

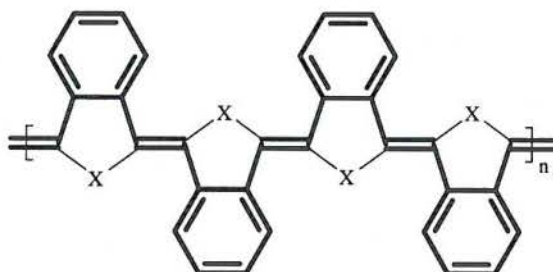


Fig. 3.2.4: ortho-PPV skelet voor PITN ($X=S$) of poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (78) ($X=CH_2$)

De elektrische geleidbaarheid van dit polymeer op basis van de vier-punts methode werd na synthese gemeten en is van de grootte orde van 10^{-5} S/cm (cfr. PITN: 10^{-3} S/cm).

3.3 Synthese van poly(isoindool)

Het werk van Drew^[28] waarin beschreven wordt dat thioftalimidine (81) bij 170°C zelfcondensatie kan ondergaan met vorming van een bruin-zwarte polymere substantie (82) (Fig. 3.3.1, $n \approx 11$), heeft ons er toe aangezet om ftalimide (77) met P_4S_{10} te behandelen om zo een soortgelijk polymeer te kunnen vormen. Op deze manier zouden we een PITN-achtig polymeer kunnen krijgen met welliswaar een ander heteroatoom maar met misschien analoge eigenschappen.

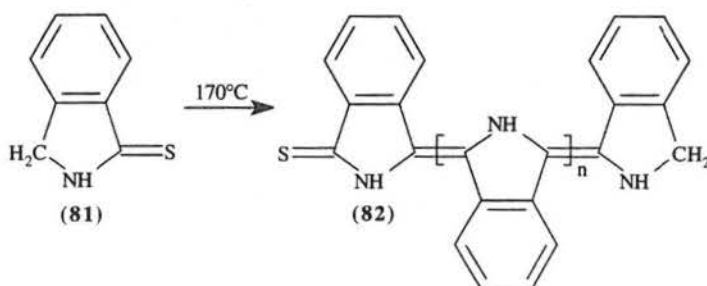


Fig. 3.3.1: zelfcondensatie van thioftalimidine (81)

Het syntheseproces is voorgesteld in figuur 3.3.2. Ftalimide (77) wordt samen met 1 mol equivalent P_4S_{10} gedurende 20h onder stikstof atmosfeer gerefluxeerd in xyleen (0.3 M).

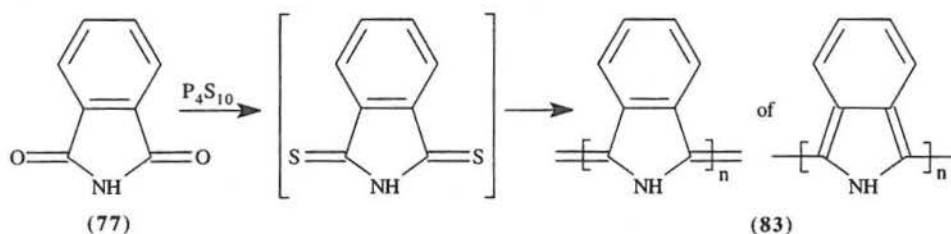


Fig. 3.3.2: synthese van poly(isoindool) (83) uit ftalimide (77)

Hierna wordt de xyleen afgedampt aan de rotavapor en wordt het residu opgekookt in methanol om de overmaat P_4S_{10} te vernietigen. Na affiltreren wordt het overblijvende bruin-zwarte neerslag gezuiverd via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Het rendement van deze polycondensatie bedraagt 48%.

Dit neerslag werd met behulp van verschillende technieken (CP/MAS NMR, FTIR, FT-Raman, Element Analyse) gekarakteriseerd als poly(isoindool) (**83**). Voor de experimentele details verwijs ik naar het experimentele gedeelte.

Zoals figuur 3.3.2 toont, weten we (nog) niet of we te maken hebben met een quinoïdale geometrie voor poly(isoindool) (**83**) dan wel een aromatische. In de toekomst kunnen modelverbindingen hierover uitsluitsel brengen. Uit theoretische berekeningen van Kertesz^[29] blijkt evenwel dat poly(isoindool) een aromatische structuur zou bezitten.

Door gebruik te maken van gecombineerde pulssequenties in de vaste stof NMR spectroscopie kan een onderscheid gemaakt worden tussen de koolstof resonanties van de twee kwaternaire koolstoffen, C_3 en C_{3a} , namelijk respectievelijk 125.67 ppm en 137.17 ppm. Verder blijkt dat de twee geprotoneerden, C_4 en C_5 , bij 126.54 ppm samenvallen.

De elektrische geleidbaarheid van dit polymeer op basis van de vier-punts methode werd na synthese gemeten en is van de grootte orde van 10^{-4} S/cm (cfr. PITN: 10^{-3} S/cm).

Wat echter zeer interessant is, is dat het poly(isoindool) (**83**), door de aanwezigheid van het vrij elektronenpaar op de stikstof, oplosbaar gemaakt kan worden door in te spelen op de zuur-base eigenschappen. Als we het bruin-zwarte poly(isoindool) neerslag in geconcentreerd zwavelzuur brengen, krijgen we inderdaad een groene oplossing. Dit wil dus zeggen dat uitgaande van een goedkoop basisprodukt een gemakkelijk verwerkbaar low bandgap polymeer verkregen kan worden. Wanneer nu zou blijken dat de eigenschappen van poly(isoindool) (**83**) bovendien weinig verschillen van die van PITN, ligt er zeker een weg open naar industriële toepassingen. In de toekomst zal hiernaar verder onderzoek verricht worden.

4. Vergelijking van de CP/MAS NMR gegevens van PITN-derivaten en PITN analogen met PITN

4.1 Algemeen

De basisbegrippen van ^{13}C -CP/MAS NMR werden reeds besproken in hoofdstuk 3. Door de chemische shift anisotropie zijn de signalen voor geleidende geconjugeerde polymeren over het algemeen breed. Bovendien zijn deze polymeren vaak opgebouwd uit gelijkaardige aromatische koolstofatomen met een chemische shift die weinig verschilt. Dit houdt dus in dat men naast brede ook nog met sterk overlappende signalen te maken heeft. Om hieruit een maximum aan informatie te krijgen, maakt men gebruik van een combinatie van de reeds eerder besproken vaste stof pulssequenties (cross depolarisatie, proton dephasing,...) die selectief bepaalde koolstofatomen benadrukken of onderdrukken. Voor PITN is zo'n volledige structuurtoewijzing al uitgevoerd^[13] en zijn de shift waarden voor C_3 (126.0 ppm), C_{3a} (139.0 ppm), C_4 (125.0 ppm) en C_5 (128.5 ppm) bijgevolg gekend. Hier worden de C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 -shift waarden van de gesubstitueerde PITN-derivaten en de PITN-analogen, die via deze combinatie van pulssequenties verkregen worden, vergeleken met die van PITN (Fig. 4.1.1)

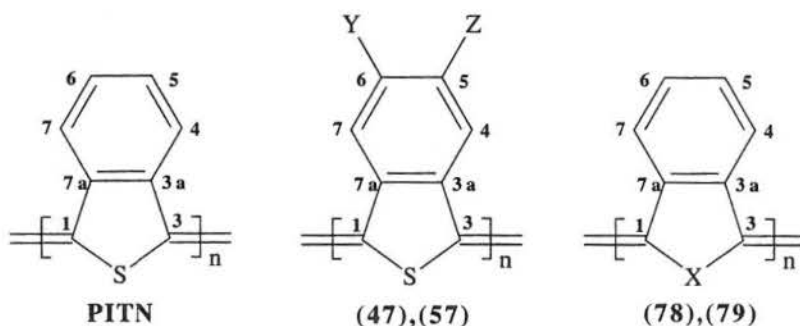


Fig. 4.1.1: PITN, 5-tert.-butyl PITN (47) ($\text{Y}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$), poly(5,6-dihexoxyisothianafteen) (57) ($\text{Y}=\text{Z}=\text{OC}_6\text{H}_{13}$), poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (78), poly(isoindool) (79)

4.2 5-tert.-butyl poly(isothianafteen) (47) ($\text{Y}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

De cross polarisatie pulssequentie (CP/MAS) laat toe onderscheid te maken tussen de geprotoneerde (C_4 , C_5 en C_7) en de kwaternaire koolstofatomen (C_1 , C_3 , C_{3a} , C_5 en C_{7a}). De snelheid van magnetisatieoverdracht is immers verschillend voor beide gevallen. Door een korte

contacttijd (30 μ s) te gebruiken, kunnen selectief de geprotoneerde koolstofatomen in beeld gebracht worden (Fig. 4.2.1, a). We zien dat C₄, C₆ en C₇ samenvallen bij 124.37 ppm. Door een zodanige contacttijd (2 ms) in te stellen dat zowel de geprotoneerde als de kwaternaire koolstofatomen een zekere magnetisatie kunnen opbouwen, zien we dat er signalen (148.93 ppm en 137.73 ppm) bijkomen (Fig. 4.2.1, b). Deze zijn afkomstig van kwaternaire koolstofatomen. Op basis van de intensiteit van de pieken kan besloten worden dat er zich onder het signaal bij 124.37 ppm ook nog kwaternaire koolstofatomen moeten bevinden. Dit wordt bevestigd door gebruik te maken van de proton dephasing pulssequentie (50 μ s) met een contacttijd van 5 ms. Op deze manier worden immers selectief de kwaternaire C-atomen benadrukt. Het signaal bij 125.67 ppm is dus afkomstig van twee kwaternaire koolstofatomen (Fig. 4.2.1, c).

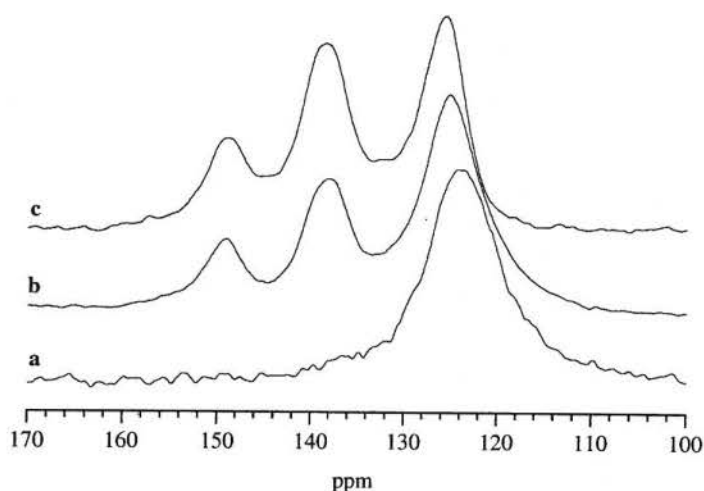


Fig. 4.2.1: onderscheid tussen geprotoneerde en kwaternaire koolstofatomen via combinatie van verschillende vaste toestand pulssequenties

Het signaal bij 148.93 ppm kan, op basis van vergelijking met soortgelijke systemen, toegeschreven worden aan C₅. Door combinatie van de cross depolarisatie (CDP) en de proton dephasing (PDP) pulssequentie kunnen de overige kwaternaire C-atomen ook bepaald worden. Voor de cross (de)polarisatie van kwaternaire koolstoffen geldt immers de volgende regel: hoe

kleiner de afstand van het kwaternaire C-atoom tot de waterstofatomen, hoe *sneller* de cross (de)polarisatie. Op deze manier kan een onderscheid gemaakt worden tussen C_{3a}/C_{7a} (137.73 ppm) die omwille van hun kortere afstand tot H_4 sneller depolariseren dan C_3/C_1 (125.67 ppm). Dit wordt bevestigd door C_5 die door het feit dat hij dicht bij H_6 en H_4 zit, nog sneller depolariseert (Fig. 4.2.2).

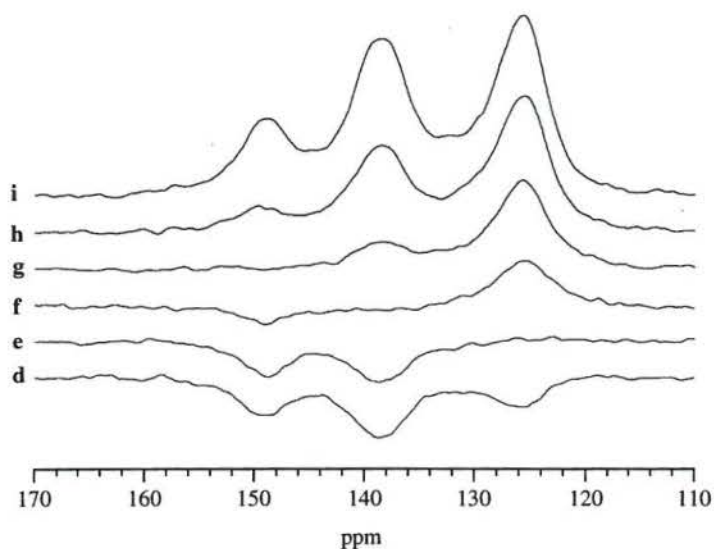


Fig. 4.2.2: onderling onderscheid tussen de kwaternaire koolstofatomen via de CDP-PDP pulssequentie
($CT=0 \mu s$ (i), $300 \mu s$ (h), $700 \mu s$ (g), $1.3 ms$ (f), $2.5 ms$ (e), $4.0 ms$ (d),

4.3 Poly(5,6-dihexoxyisothianafteen) ((57), $Y=Z=OC_6H_{13}$)

Door gebruik te maken van een korte contacttijd kennen we door middel van een klassiek cross polarisatie experiment de shift waarde van het enige geprotoneerde aromatische koolstofatoom, C_4 , namelijk 107.89 ppm. Bij hogere contacttijden komen er drie signalen bij: 150.85 ppm, 132.51 ppm en 124.20 ppm. Hiervan is het signaal bij 150.85 ppm ontegensprekelijk afkomstig van C_5 . Door combinatie van CDP en PDP kan ook tussen C_3 (124.20 ppm) en C_{3a} (132.51 ppm) onderscheid gemaakt worden.

Verder is het ook interessant om deze shift waarden van het polymeer te vergelijken met de quinoïdale methoxy gesubstitueerde modelverbinding ((56), Fig. 2.2.2.5). Dit is voorgesteld in onderstaande tabel (Tabel 4.3.1)

	C_3	C_{3a}	C_4	C_5
(56)	126.46	137.17	109.17	154.62
(57)	124.20	132.51	107.89	150.85

Tabel 4.3.1: vergelijking van de C_3 , C_{3a} , C_4 en C_5 shift waarden (in ppm) van het quinoïdale model (56) met die van het dihexoxy PITN (57)

4.4 Poly(2,3-dihydro-1H-indeen) ((78), $X=CH_2$)

Door gebruik te maken van een korte contacttijd kennen we door middel van een klassiek cross polarisatie experiment de shift waarde van de twee geprotoneerde aromatische koolstofatomen, C_4 en C_5 . Deze blijken namelijk samen te vallen bij 127.17 ppm. Bij hogere contacttijden komt er één signaal bij met een chemische shift van 139.60 ppm. Door combinatie van CDP en PDP kan echter geen onderscheid gemaakt worden tussen C_3 en C_{3a} en vallen deze dus ook samen.

4.5 Poly(isoindool) ((79), $X=NH$)

Door gebruik te maken van een korte contacttijd kennen we door middel van een klassiek cross polarisatie experiment de shift waarde van de twee geprotoneerde aromatische koolstofatomen, C_4 en C_5 . Deze blijken namelijk samen te vallen bij 126.54 ppm. Bij hogere contacttijden zien we dat één signaal als een schouder ingroeit. Dit moet afkomstig zijn van een kwaternair koolstofaatom. Verder groeit de resonantie van het andere kwaternaire C-atoom waarschijnlijk in onder het geprotoneerde signaal. Combinatie van CDP en PDP zal weer aangewend moeten worden om een onderscheid te maken tussen deze kwaternaire koolstofatomen. Zo kunnen aan C_3 en C_{3a} respectievelijk de volgende chemische shift waarden toegewezen worden: 125.67 ppm en 137.17 ppm.

Tot slot worden alle chemische shift waarden nog eens onderling vergeleken in de volgende tabel (Tabel 4.5.1).

	PITN	(47)	(57)	(78)	(79)
C ₃	126.0	125.67	124.20	139.60	125.67
C _{3a}	139.0	137.73	132.51	139.60	137.17
C ₄	125.0	124.37	107.89	127.17	126.54
C ₅	128.5	148.93	150.85	127.17	126.54

Tabel 4.5.1: overzicht van de chemische shift waarden van de bestudeerde verbindingen

5. Conclusie

Uit dit hoofdstuk blijkt dat het inderdaad mogelijk is om substituenten in te voeren op de 5-en/of 6-positie van poly(isothianafteen). Meer specifiek hebben wij -met het oog op de synthese van oplosbare derivaten- geopteerd voor een tert.-butyl groep op de 5-positie en een hexoxy groep op de 5- en 6-positie. In het geval van het tert.-butyl gesubstitueerde PITN blijkt slechts een zeer kleine fractie oplosbaar te zijn en voor het dihexoxy gesubstitueerde PITN is de oplosbaarheid afhankelijk van het gebruikte thioneringsreagens. Met P₄S₁₀ wordt een onoplosbaar polymeer verkregen terwijl het minder reactieve L.R. wel aanleiding geeft tot een oplosbaar polymeer. Voor betere oplosbare derivaten zullen dus langere alkyl- en alkokystaarten ingebouwd moeten worden.

Verder heeft de idee van het cyclisch reactiemechanisme voor de koppeling van (thio)ketonen ons aangezet tot de ontwikkeling van PITN-analogen, namelijk poly(2,3-dihydro-1H-indeen). Bovendien levert toepassing van de P₄S₁₀-route op het ftalimide het poly(isoindool) op. Het eerste polymeer, dat enkel quinoïdaal kan zijn, heeft hetzelfde FT-Raman spectrum dan PITN. Dit houdt in dat dit patroon typisch is voor de quinoïdale geometrie en dat FT-Raman dus naast CP/MAS NMR gebruikt kan worden voor de bepaling van de geometrie. Verder blijkt het dat poly(isoindool), door de aanwezigheid van het vrij elektronenpaar op de stikstof, oplosbaar gemaakt kan worden door in te spelen op de zuur-base eigenschappen. Als we het bruin-zwarte poly(isoindool) neerslag in geconcentreerd zwavelzuur brengen, krijgen we inderdaad een groene oplossing. Dit wil dus zeggen dat uitgaande van een goedkoop basisproduct een gemakkelijk verwerkbaar low bandgap polymeer verkregen kan worden. Wanneer nu zou blijken dat de eigenschappen van poly(isoindool) (83) bovendien weinig verschillen van die van PITN, ligt er zeker een weg open naar industriële toepassingen. In de toekomst zal hiernaar verder onderzoek verricht worden.

6. Referenties

- [1] J.L. Brédas, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **85**(8), **1986**, 4673.
- [2] Y. Ikenoue, F. Wudl, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **40**, **1991**, 1.
- [3] S.J. Burbridge, H. Page, A. Drury, A.P. Davey, J. Callaghan, W. Blau, *J. Mod. Optics*, **41**(6), **1994**, 1217.
- [4] a) K.-Y. Jen, R. Elsenbaumer, *Synth. Met.*, **16**, **1986**, 379.
b) F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, **49**, **1984**, 3382.
- [5] B. Lerner, A. Peeters, *J. Chem. Soc.*, **1**, **1952**, 680.
- [6] R.J. Perry, S.R. Turner, R.W. Blevins, *Macromolec.*, **27**, **1994**, 4058.
- [7] L.F. Tietze, Th. Eicher, "Reactions and synthesis, in the organic chemistry laboratory", University Science Books, Mill Valley, California, **1989**, I-1c, 135.
- [8] M. Barfield, R.J. Spear, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(18), **1975**, 5160.
- [9] A. Reissert, H. Holle, *Chem. Ber.*, **21**, **1911**, 3029.
- [10] D. Pini, R. Settambolo, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Macromolecules*, **20**, **1987**, 58.
- [11] J.F. King, A. Hawson, B.L. Huston, L.J. Danks, J. Komery, *Can. J. Chem.*, **49**, **1971**, 943.
- [12] a) J. Drabowicz, M. Mikolajczyk, *Synth. Comm.*, **11**(12), **1981**, 1025.
b) M.P. Cava, N.M. Pollack, O.A. Mamer, M.J. Mitchell, *J. Org. Chem.*, **36**(25), **1971**, 3932.
- [13] I. Hoogmartens, *doctoraatsthesis*, **1992**.
- [14] D. Bhattacharjee, F.D. Popp, *J. Pharmac. Sci.*, **69**(1), **1980**, 120.
- [15] D. Bhattacharjee, F.D. Popp, *J. Heterocycl.Chem.*, **17**, **1980**, 315.
- [16] Fieser & Fieser, "Reagents for organic synthesis, vol.1, John Wiley and sons,inc., N.Y., 142.
- [17] L.F. Tietze, Th. Eicher, "Reactions and synthesis, in the organic chemistry laboratory, University Science Books, Mill Valley, California, **1989**, 114.
- [18] M. Barfield, R.J. Spear, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(18), **1975**, 5160.
- [19] J.H. Markgraf, C.I. Heller, and N.L. Avery, *J. Org. Chem.*, **35**(5), **1970**, 1588.
- [20] J. Finkelstein, A. Brossi, *J. Heterocycl.Chem.*, **4**(3), **1967**, 315.
- [21] G.A. Kraus, M.E. Krolski, *J. Org. Chem.*, **51**, **1986**, 3347.
- [22] R.J. Perry, S.R. Turner, R.W. Blevins, *Macromolec.*, **27**, **1994**, 4058.
- [23] H. Paulussen, R. Van Asselt, D. Vanderzande, J. Gelan, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, aanvaard ter publicatie, **1996**.
- [24] W.G. Toland, R.W. Campbell, *J. Org. Chem.*, **28**, **1963**, 3124.

- [25] W.G. Toland, *J. Org. Chem.*, **26**, **1961**, 2929.
- [26] C.F. van Nostrum, S.J. Picken, A.-J. Schouten, R.J.M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 9957.
- [27] T. Sala, M.V. Sargent, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1978**, 253.
- [28] H.D.K. Drew, D.B. Kelly, *J. Org. Chem.*, **1941**, 630.
- [29] M. Kertesz, Y.-S. Lee, *Synth. Met.*, **28**, **1989**, C545.

7. Experimentele gegevens

7.1 Analysetechnieken

Alle syntheses werden uitgevoerd onder N₂-atmosfeer en commercieel verkrijgbare producten werden gebruikt zonder verdere zuivering. Smeltpunten werden bepaald met een Electrothermal IA9000 Digital Melting Point apparaat. FTIR spectra werden verkregen met een Perkin Elmer 1600 series FTIR, FT-Raman spectra via een IFS 66 FTIR spectrometer verbonden met een Bruker computer (ASPECT 1000) uitgerust met een Raman FRA 106 module, terwijl massa spectroscopie via een Finigan 1020 of a TSQ70 apparaat bekomen werden. ¹H- en ¹³C-NMR analyses in CDCl₃ werden uitgevoerd met een Varian Unity 400 spectrometer. Chemische shifts worden in δ (ppm) uitgedrukt (interne shift referentie voor chloroform bij respectievelijk 7.24 en 77.0 ppm). Geleidbaarheidsmetingen na synthese werden uitgevoerd via de vierpuntsmethode met een afstand van 1.5 mm tussen de binnenste elektroden.

¹³C-CP/MAS NMR spectra werden bij kamertemperatuur opgenomen op een Varian XL-200 toestel bij 50.3 MHz. De ¹³C cross polarisatie spectra werden opgenomen met contacttijden variërend van 1 tot 9 ms, high-power (44 kHz) ¹H-¹³C ont koppeling en een wachttijd van 2s, een acquisitietijd van 0.0307s, een 90° puls van 8.4 μs en een spectrale breedte van 23980 Hz. Magic angle spinning werd uitgevoerd bij 5 of 7 kHz. KBr werd gebruikt om de magic angle (54.7°) in te stellen.

7.2 Synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (47)

7.2.1 Synthese van 4-tert.-butyl-1,2-benzeen (49)

FeCl₃ wordt gedurende 30 minuten toegevoegd aan een oplossing van ortho-xyleen (53.1g, 500 mmol, 59.2 ml) en tert.-butylchloride (46.3g, 500 mmol, 54.4 ml). Hierbij komt HCl-gas

vrij. Als de gasproductie eindigt wordt bijkomend 9.26g (100 mmol, 10.9 ml) tert.-butylchloride toegevoegd. De oplossing wordt gedurende 1h op kamertemperatuur geroerd en daarna 15 minuten gerefluxeerd. De oplossing wordt gewassen met een verzadigde NaHCO_3 - en NaCl -oplossing, gedroogd op CaCl_2 en gedistilleerd tot een kleurloze olie. Het rendement bedraagt 70%.

b.p.: 79°C (10 mmHg); FTIR (NaCl , cm^{-1}): 2960 ($\nu_{\text{as-CH}_3}$), 1610 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1500 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1450 ($\delta_{\text{as-CH}_3}$), 1380 ($\delta_{\text{s C(CH}_3)_3}$), 870-810 (substitutiepatroon); MS (m/e): 162 (M^+ , 75%), 147 (M^+-CH_3 , 100%), 105 ($\text{M}^+-\text{C(CH}_3)_3$, 20%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.49 (H_3 , d, $^4J=1.94$ Hz, 1H), 7.44 (H_5 , d, $^3J=7.78$ Hz, 1H), 7.37 (H_6 , d, $^3J=7.78$ Hz, $^4J=1.94$ Hz, 1H), 2.57 (H_8 , s, 3H), 2.53 (H_7 , s, 3H), 1.62 (H_{10} , s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 148.72 (C_4), 135.99 (C_2), 133.53 (C_1), 129.48 (C_6), 126.97 (C_3), 122.70 (C_5), 34.09 (C_9), 31.36 (C_{10}), 19.93 (C_8), 19.07 (C_7)

7.2.2 Synthese van 5-tert.-butyl ftaalzuur (50)

14g KMnO_4 (88 mmol) wordt in kleine porties toegevoegd aan een refluxerende oplossing van 3g (28 mmol) 4-tert.-butyl-1,2-dimethylbenzeen in 18.5 ml pyridine en 37 ml water. Men laat vervolgens de oplossing gedurende 12h roeren bij $80-90^\circ\text{C}$. Vervolgens wordt ethanol toegevoegd om de overmaat KMnO_4 te vernietigen (0.5-1h reflux). Hierna wordt het gevormde MnO_2 afgefiltreerd en gewassen met een warme basisch waterige oplossing. Het filtraat wordt gedeeltelijk ingedampt en in een ijsbad aangezuurd met een geconcentreerde HCl -oplossing. Het gevormde 5-tert.-butyl ftaalzuur wordt afgefiltreerd, gewassen met een minimale hoeveelheid koud water en gedroogd onder vacuüm. Het rendement bedraagt 50-55%.

m.p.: $157.7-158.9^\circ\text{C}$; FTIR (KBr , cm^{-1}): 3400 ($\nu_{\text{as-OH}}$), 2960 ($\nu_{\text{as-CH}_3}$), 1670 ($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1600 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1380 ($\delta_{\text{s C(CH}_3)_3}$), 860 (substitutiepatroon); MS (m/e, CI): 223 (MH^+ , 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.84 (H_3 , d, $^3J=7.58$ Hz, 1H), 7.81 (H_6 , d, $^4J=1.75$ Hz, 1H), 7.62 (H_4 , d, $^3J=7.58$ Hz, $^4J=1.75$ Hz, 1H), 1.35 (H_{10} , s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 174.96 (C_7), 173.78 (C_8), 156.22 (C_5), 131.94 (C_1), 129.73 (C_3), 128.68 (C_4), 127.78 (C_2), 126.18 (C_6), 35.14 (C_9), 30.89 (C_{10})

7.2.3 Synthese van 5-tert.-butylftaalzuur anhydride (51)

5-tert.-butylftaalzuur wordt gedurende 1h gerefluxeerd in azijnzuuranhydride. Na afkoelen wordt de oplossing ingedampt onder verlaagde druk. Er dient een aantal keren nagespoeld te worden met toluen om de laatste restjes van het azijnzuuranhydride en van het gevormde azijnzuur te verwijderen. Na drogen aan de pomp wordt dan 90% 6-tert.-butylftaalzuuranhydride verkregen.

m.p.: 76.5-76.8°C; FTIR (KBr, cm^{-1}): 2940 ($\nu_{\text{as-CH}_3}$), 1850 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 1710 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 1600 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1500 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1380 ($\delta_{\text{s C(CH}_3)_3}$), 1260 (ν_{CO}), 1240 ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1220 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 1100 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 860 (substitutiepatroon); MS (m/e): 204 (M^+ , 10%), 189 (M^+-CH_3 , 100%), 161 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CO}$, 46%), 145 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CO}_2$, 5%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.99 (H_7 , s, 1H), 7.91 (H_4 & H_5 , s, 2H), 1.37 (H_9 , s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 163.45 (C_1), 162.90 (C_3), 161.31 (C_6), 133.59 (C_5), 131.58 (C_{7a}), 128.54 (C_{3a}), 125.74 (C_4), 122.56 (C_7), 35.91 (C_8), 30.88 (C_9)

7.2.4 Synthese van 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (52)

2g (9.8 mmol) 5-tert.-butylthioftaalzuur anhydride wordt gedurende 5h in een mortier intiem gemengd met 2.94g (12.25 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Vervolgens wordt aangelengd met eenzelfde volume water. Na 0.5h roeren wordt dit toegedruppeld aan een 5% HCl-oplossing. Na affiltreren, wordt het gevormde neerslag opgelost in chloroform en 3x gewassen met een verzadigde NaHCO_3 -oplossing en 3x met water. Na drogen over MgSO_4 en kolomchromatografie (silica; hexaan/chloroform (80/20)) wordt 49% 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride verkregen.

m.p.: 112.9-113.8°C; FTIR (KBr, cm^{-1}): 2966 ($\nu_{\text{as-CH}_3}$), 2870 ($\nu_{\text{as-CH}_3}$), 1713 (ν_{CO}), 1685 (ν_{COS}), 1598 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1466 ($\delta_{\text{as C(CH}_3)_3}$), 1214 (ν_{CO}), 725 (substitutiepatroon); MS (m/e): 220 (M^+ , 54%), 205 (M^+-CH_3 , 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.94 (H_7 , d, $^4J=1.58$ Hz, 1H), 7.86 (H_4 , d, $^3J=8.06$ Hz, 1H), 7.80 (H_5 , d, $^3J=8.06$ Hz, $^4J=1.58$ Hz, 1H), 1.37 (H_9 , s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 190.36 (C_1), 189.43 (C_3), 159.94 (C_6), 138.99 (C_{7a}), 136.19 (C_{3a}), 132.26 (C_5), 123.53 (C_4), 120.67 (C_7), 35.75 (C_8), 30.99 (C_9)

7.2.5 Synthese van 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen (53)

In een 250 mL kolf, voorzien van een magnetische roerder en bolkoeler, wordt 8.6g (53 mmol) 4-tert.-butyl-1,2-benzeen, 19.2g (0.11 mol) N-bromosuccinimide en 0.17g BPO (benzoyl peroxide) opgelost in 50 mL droge CCl_4 . Het reactiemengsel wordt gedurende 3h gerefluxeerd en geroerd onder N_2 -atmosfeer en dan 12h bij kamertemperatuur gehouden. Het mengsel wordt gefiltreerd om het gevormde succinimide te verwijderen en het solvent wordt afgedampt. Zuivering gebeurt door middel vacuümdestillatie en levert 63% 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen op.

Opm. 1: CCl_4 drogen over M.S. (4 Å)

Opm. 2: herkristallisatie NBS: 30g NBS wordt opgelost in 300 mL kokend water en vervolgens afgefiltreerd over een vouwfilter. Het kokende water kleurt hierbij oranje (Br_2 -gas). Het filtraat wordt opgevangen in een kolf die in een ijsbad staat en dit laat men 2h staan. De gevormde witte

kristallen worden afgefilterd op een glasfilter en gewassen met 100 mL koud water. Drogen gebeurt in een exsiccator.

b.p.: 116-118°C (0.2 mmHg); MS (m/e, CI): 319 (MH⁺, 29%), 239 (MH⁺-Br, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.35 (H₆, d, ⁴J=1.74 Hz, 1H), 7.31 (H₃, d, ³J=7.16 Hz, 1H), 7.29 (H₄, d, ³J=7.16 Hz, ⁴J=1.74 Hz, 1H), 4.66 (H₉, s, 2H), 4.65 (H₁₀, s, 2H), 1.30 (H₈, s, 9H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 152.73 (C₅), 136.04 (C₁), 133.52 (C₂), 130.89 (C₃), 128.11 (C₆), 126.56 (C₄), 34.66 (C₇), 31.11 (C₈), 30.69 (C₉), 30.14 (C₁₀)

7.2.6 Synthese van 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen (54)

11 g (45.7 mmol) Na₂S·9H₂O wordt opgelost in 22 mL water en dan wordt deze oplossing toegevoegd aan 110 mL ethanol. Op de fritte van een aangepast Soxhlet apparaat wordt 10g (44.2 mmol) 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen aangebracht en vervolgens wordt gerefluxeerd totdat alle 5-tert.-butyl-1,2-bis(bromomethyl)benzeen opgelost is (de oplossing kleurt geel). Daarna wordt nog 1h verder gerefluxeerd, afgedampt aan de rotavapor, 100 mL water toegevoegd en geëxtraheerd met dichloormethaan. Drogen over MgSO₄ levert 55% 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen op (olie).

MS (m/e): 192 (M⁺, 78%), 177 (M⁺-CH₃, 100%), 135 (M⁺-C(CH₃)₃, 35%)

7.2.7 Synthese van 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide (55)

a) met NaIO₄ als oxidans: 2.69g (14 mmol) 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen wordt samen met een oplossing van 3.04g (14.2 mmol) NaIO₄ in 80 mL methanol/water (1:1-verhouding) overnacht geroerd bij kamertemperatuur. Het ontstane natriumjodaat wordt afgefilterd en het filtraat wordt ingedampt. Dan wordt het residu opgelost in chloroform en de organische fase wordt gewassen met water en vervolgens gedroogd over MgSO₄. Dit levert 40% 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide op (gele visceuze olie).

b) met H₂O₂ als oxidans: 1g (5.2 mmol) 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen wordt samen met 0.6 mL H₂O₂ (35% in water) overnacht geroerd bij kamertemperatuur. Dit levert 73% 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide op.

FTIR (NaCl, cm⁻¹): 2962 (ν_{as-CH3}), 2869 (ν_{s-CH3}), 1497 (ν_{C=C arom}), 1478 (δ_{as-CH3}), 1363 (δ_{s-C(CH3)3}), 1043 (ν_{S=O}), 754 (substitutiepatroon); MS (m/e): 208 (M⁺, 66%), 160 (M⁺-SO, 100%), 145 (M⁺-SO-CH₃, 80%); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.35 (H₇, d, ⁴J=1.84 Hz, 1H), 7.33 (H₅, d, ³J=8.16 Hz, ⁴J=1.84 Hz, 1H), 7.27 (H₄, d, ³J=8.16 Hz, 1H), 4.26 (H₁/H_{1'}, dd, ²J=15.76 Hz, 1H), 4.24 (H₃/H_{3'}, dd, ²J=15.76 Hz, 1H), 4.11 (H₁/H_{1'}, dd, ²J=15.76 Hz, 1H), 4.09 (H₃/H_{3'}, dd, ²J=15.76 Hz, 1H), 1.31 (H₉, s, 9H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in

ppm relatief t.o.v. TMS): 151.87 (C₆), 134.91 (C_{7a}), 131.97 (C_{3a}), 126.10 (C₄), 125.69 (C₃), 123.44 (C₇), 59.47 (C₁), 58.99 (C₃), 34.71 (C₈), 31.35 (C₉)

7.2.8 Synthese van 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (47)

2g (9.8 mmol) 6-tert.-butylftaalzuur anhydride (51) of 1g (4.5 mmol) 6-tert.-butylthioftaalzuur anhydride (52) of 1.23g (5.9 mmol) 6-tert.-butyl-1,3-dihydrobenzo(c)thiofeen-2-oxide (55) worden elk afzonderlijk met een equimolaire hoeveelheid P₄S₁₀ opgelost in xyleen (0.3 M) en gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd. Na afkoelen tot kamertemperatuur wordt de xyleen afgedampt onder verlaagde druk en wordt het residu opgekookt in methanol om de overmaat P₄S₁₀ te vernietigen. Het zo ontstane zwarte neerslag wordt gezuiverd via Soxhlet extractie met THF en chloroform. De opbrengst aan 6-tert.-butyl poly(isothianafteen) (47) bedraagt respectievelijk 79%, 96% en 13%.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 2959, 1595, 1383, 1252, 1174, 1006, 848; FT-Raman (KBr, cm⁻¹): 1450, 1289, 1195, 1020, 463; CP/MAS NMR (ppm): 148.93 (C₆), 137.73 (C_{3a}/C_{7a}), 125.67 (C₁/C₃), 124.37 (C₄/C₅/C₇); Geleidbaarheid (S cm⁻¹): ~10⁻⁴-10⁻⁵; Element Analyse (respectievelijk voor tBuPITN uit (52) en (55)): C: 66.71%, H: 5.67%, S: 24.45% en C: 70.47%, H: 6.52%, S: 15.56% (theoretisch: C: 76.60%, H: 6.38%, S: 17.02%)

7.3 Synthese van t-5,5',6,6'-tetramethoxy-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion

7.3.1 Synthese van 3,4-dimethoxyftalide (59)

Formaldehyde (1440 mL, 37% in water) wordt verzadigd met HCl-gas bij 15 à 20°C (±4.5h). Nadat de oplossing verzadigd is, wordt 200g (1.1mol) 3,4-dimethoxybenzoëzuur in kleine porties toegevoegd. Vervolgens wordt nog gedurende 7h verwarmd bij 60-70°C, terwijl nog langzaam HCl-gas toegevoegd wordt. De oplossing wordt overnacht afgekoeld en daarna ingedampt op de rotavapor. Dan wordt 300 mL gedeïoniseerd water toegevoegd en geneutraliseerd met NH₄OH (2/3 verdund). De gevormde vaste stof wordt afgefilterd, gewassen met water en opgelost in CHCl₃. Deze CHCl₃-fracties worden gedroogd over MgSO₄ en na het affiltreren van het MgSO₄, na het indampen onder verlaagde druk en na drogen aan de pomp wordt een lichtbruin poeder bekomen, namelijk het 3,4-dimethoxyftalide. Het rendement bedraagt 76.6%. Dit produkt moet niet geherkristalliseerd te worden voor de volgende stap.

m.p.: 158.2°C (lit. 156°C); I.R. (KBr, cm⁻¹): 3030 (ν_{CH arom}), 2950 (ν_{as CH₃}), 2840 (ν_{s CH₂}), 1770 (ν_{C=O}), 1600 (ν_{C=C arom}), 1500 (ν_{C=C arom}), 1470 (δ_{s CH₂}), 1250 (ν_{C=O-C}), 1230 (ν_{C=O-C}), 765 (substitutiepatroon); MS (m/e): 194 (M⁺, 53%), 165 (M⁺-CHO, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.28 (H₇, s, 1H), 6.88 (H₄, s, 1H), 5.18 (H₃, s, 2H), 3.94

(H₉, s, 3H), 3.90 (H₈, s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 171.3 (C₁), 155.0 (C₅), 150.6 (C₆), 141.1 (C_{7a}), 117.8 (C_{3a}), 106.3 (C₇), 103.6 (C₄), 69.1 (C₃), 56.4 (C₉), 56.2 (C₈)

7.3.2 Synthese van 4,5-dimethoxyftalylalcohol (60)

100g 3,4-dimethoxyftalide (0.51 mol) wordt langzaam toegevoegd aan een suspensie van 52.5g LiAlH₄ (1.38 mol) in 1720 mL droge THF. Na het toevoegen wordt gedurende 4h gerefluxeerd. Na afkoelen in een ijsbad wordt de overmaat LiAlH₄ ontbonden door het toedruppelen van 52.5 mL water, 53.5 mL NaOH (15%) en 161 mL water. Het gevormde neerslag wordt afgefilterd en gewassen met warme THF. Deze THF-fracties worden samen met het filtraat ingedampt en daarna opgelost in CHCl₃. Na drogen over MgSO₄ wordt het oplosmiddel verwijderd en bekomt men 89% 4,5-dimethoxyftalylalcohol als een wit-bruin kristallijn produkt.

m.p.: 111.5°C (lit. 110°C); I.R. (KBr, cm⁻¹): 3460 (ν_{OH}), 3350 (ν_{OH}), 2840 (ν_s CH₂), 1600 (ν_{C=C arom}), 1510 (ν_{C=C arom}), 1250 (ν_{C=O-C}), 1230 (ν_{C=O-C}), 1110 (ν_{C-O}), 760 (substitutiepatroon); MS (m/e, CI): 199 (MH⁺, 11%), 181 (MH⁺-H₂O, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 6.85 (H₃, s, 2H), 4.60 (H₁, s, 4H), 3.80 (H₅, s, 6H), 3.30 (OH, s, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 148.3 (C₄), 131.9 (C₂), 113.1 (C₃), 63.7 (C₁), 55.9 (C₅)

7.3.3 Synthese van 4,5-dimethoxyftaalzuur (61)

a) Via het Jones' Reagens: 1g 4,5-dimethoxyftalylalcohol (5.04 mmol) en 14 mL aceton worden samengevoegd in een kolf en via een toevoegtrechter wordt gedurende 15 minuten 7.16 mL Jones' reagens toegedruppeld onder hard roeren. De reactie is beëindigd direct na het toevoegen. Vervolgens wordt 1.4 mL isopropanol toegevoegd en verder geroerd gedurende 15 minuten (dit om de overmaat oxidans te vernietigen). Het gevormde neerslag wordt afgefilterd en gewassen met 5.6 mL ether. Aan het filtraat wordt 5.6g Na₂SO₄ toegevoegd en gedurende 30 minuten hard geroerd. Na affiltreren van het ontstane neerslag wordt het filtraat ingedampt onder vacuüm. Het blijkt echter dat het 3,4-dimethoxyftalide terug gevormd wordt.

Jones' reagens: In een Erlenmeyer van 50 mL (in een ijsbad) wordt 16 mL gedestilleerd water en 8g Cr(VI)O₃ toegevoegd onder hard roeren. Na ± een half uur is alles opgelost. Dan wordt gedurende 30 minuten 7 mL geconcentreerd H₂SO₄ toegedruppeld (exotherm!). Daarna wordt 10 mL gedestilleerd water toegevoegd en laat men het reagens de tijd om af te koelen.

b) Via KMnO₄: 1g 4,5-dimethoxyftalylalcohol (5.04mmol) wordt toegevoegd aan een oplossing van 2.54g KMnO₄ (16.1 mmol) in 50 mL water. Het mengsel wordt verwarmd tot 30°C en 4.5

mL 10% NaOH-oplossing wordt toegevoegd (exotherme reactie). De paarse kleur verdwijnt en MnO_2 slaat neer. De oplossing wordt dan nog gedurende enkele uren verwarmd (geen reflux) tot alle MnO_2 neergeslagen is. Het MnO_2 wordt afgefiltreerd en gewassen met een verdunde NaOH-oplossing. De waterfase wordt aangezuurd met HCl en ingedampt onder verlaagde druk. Het neerslag dat zo ontstaat is het 4,5-dimethoxyftaalzuur en het rendement bedraagt 51.4 %.

m.p.: 194.6°C; I.R. (KBr, cm^{-1}): 3600-3500 (ν_{OH}), 2960 ($\nu_{\text{as CH}_3}$), 1720 (ν_{CO}), 1600 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1500 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1460 ($\delta_{\text{as CH}_2}$), 1250 ($\nu_{\text{C=O-C}}$), 1230 ($\nu_{\text{C=O-C}}$), 760 (substitutiepatroon); MS (m/e): 226 (M^+ , 100%), 208 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 19%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 6.85 (H_3 , s, 2H), 3.92 (H_5 , s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 171.2 (C_1), 152.0 (C_4), 127.6 (C_2), 113.0 (C_3), 58.4 (C_5)

c) rechtstreeks uit het ftalide:

c1: 2g 3,4-dimethoxyftalide (10.3 mmol) wordt behandeld met een oplossing van 1.62g KMnO_4 (10.3 mmol) en 0.97g Na_2CO_3 (9.1 mmol) in 50 mL water. Wanneer de paarse kleur verdwenen is (vorming van bruinsteen), wordt het MnO_2 afgefiltreerd en wordt het filtraat aangezuurd met HCl en ingedampt. Dan verschijnen normaal gezien witte kristallen, namelijk 4,5-dimethoxyftaalzuur. Omdat er echter geen kristallen gevormd werden, hebben we een extractie uitgevoerd met CHCl_3 . Dit leverde uiteindelijk terug het 3,4-dimethoxyftalide op. Ook verwarmen en werken met een overmaat KMnO_4 (3.14g ; 19.9 mmol) en Na_2CO_3 (1.51g ; 14.25 mmol) leverde geen beter resultaat op.

c2: 1g 3,4-dimethoxyftalide (10.15 mmol) wordt samen met 3.20mL pyridine (42.4 mmol) en 8.5mL water bij 80-90°C gebracht. Dan wordt gedurende 3 uren 1.5g KMnO_4 toegevoegd en laat men de reactie overnacht verder reageren. Het ontstane MnO_2 wordt afgefiltreerd en gerefluxeerd in een 10% NaOH-oplossing en weer afgefiltreerd. Beide filtraten worden aangezuurd met HCl en ingedampt tot 1/3 van het oorspronkelijke volume. De witte kristallen die dan verschijnen is 4,5-dimethoxyftaalzuur (45% rendement).

7.3.4 Synthese van 5,6-dimethoxyftaalzuur anhydride (62)

Het 4,5-dimethoxyftaalzuur wordt gedurende 1h gerefluxeerd in azijnzuuranhydride (p.a.). Na afkoelen wordt de oplossing ingedampt onder verlaagde druk. De laatste resten van het azijnzuuranhydride en het gevormde azijnzuur worden verwijderd door enkele geutjes toluen toe te voegen aan het produkt en telkens af te dampen. Na drogen wordt dan het 5,6-dimethoxyftaalzuur anhydride verkregen met een opbrengst van 91%.

m.p.: 179.5°C; I.R. (KBr, cm^{-1}): 2960 ($\nu_{\text{as CH}_3}$), 1850 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 1760 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 1600 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1500 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1460 ($\delta_{\text{as CH}_2}$), 1250 ($\nu_{\text{C=O-C}}$), 1230 ($\nu_{\text{C=O-C}}$), 1220 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 1090 ($\nu_{\text{CO-O-CO}}$), 760 (substitutiepatroon); MS (m/e, CI): 209 (MH^+ , 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief

t.o.v. TMS): 7.30 (H_3 , s, 2H), 4.00 (H_5 , s, 6H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 163.1 (C_1), 155.8 (C_4), 124.9 (C_2), 106.1 (C_3), 56.9 (C_5)

7.3.5 Synthese van 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride (63)

Uit 5,6-dimethoxyftaalzuur anhydride: 2g (10.3 mmol) 5,6-dimethoxyftaalzuur anhydride (geherkristalliseerd uit $CHCl_3$; witte kristallen) wordt in een mortier gedurende 1/2h -voor grotere hoeveelheden dient langer gemengd te worden- gemengd met 4g $Na_2S \cdot 9H_2O$ (16.67 mmol) tot een gele, plakkerige brij ontstaat. Hierbij dient in de zuurkast gewerkt te worden omdat er bij deze reactie tussen twee vaste stoffen H_2S vrijkomt. Daarna werd dit opgelost in 50 mL water laat men dit gedurende een 1/2h roeren. Deze oplossing wordt dan toegedruppeld aan 100 mL van een verdunde HCl-oplossing (5%). Na 1h wordt het gevormde geel-groene neerslag afgefiltereerd en opgelost in $CHCl_3$ (p.a.). Men doet er goed aan om een geutje $CHCl_3$ over de glasfilter uit te gieten, om zo alle produkt in oplossing te brengen. Na driemaal wassen met een verzadigde $NaHCO_3$ oplossing en driemaal met water wordt de $CHCl_3$ -fase gedroogd over $MgSO_4$ en ingedampt onder verlaagde druk. Na drogen wordt 74% 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride bekomen.

m.p.: 181.3°C; I.R. (KBr, cm^{-1}): 2970 ($\nu_{as} CH_3$), 1835 ($\nu_{CO-S-CO}$), 1760 ($\nu_{CO-S-CO}$), 1685 ($\nu_{Ar-CO-SAr}$), 1610 ($\nu_{C=C arom}$), 1495 ($\nu_{C=C arom}$), 1460 ($\delta_{as} CH_2$), 1250 ($\nu_{C=O-C}$), 1230 ($\nu_{C=O-C}$), 1080 ($\nu_{CO-S-CO}$), 765 (substitutiepatroon); MS (m/e): 224 (M^+ , 100%), 164 (M^+-COS , 47%), 136 ($M^+-(CO)_2S$, 87%); 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.30 (H_3 , s, 2H), 4.00 (H_5 , s, 6H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 189.0 (C_1), 154.8 (C_4), 132.9 (C_2), 104.7 (C_3), 56.7 (C_5)

Uit 3,4-dimethoxyftalide: 1g 3,4-dimethoxyftalide (5.2 mmol) wordt gesmolten en dan wordt 1g S_8 (3.9 mmol) toegevoegd. Vervolgens laat men de reactie 2 uren doorgaan. Dan wordt ethylacetaat toegevoegd om de overtollige zwavel weg te wassen. De zwavel-neerslag wordt afgefiltereerd en het filtraat wordt ingedampt. Na kolomchromatografie (silica/ $CHCl_3$) wordt 10-15% 5,6-dimethoxythioftaalzuur anhydride bekomen.

7.3.6 Synthese van t-5,5',6,6'-tetramethoxy-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (56)

1.35g 5,6-dimethoxythioftaalzuuranhydride (6 mmol) en 5mL (35 mmol) triethylfosfiet $P(OEt)_3$ (gedroogd over natrium en vacuümgedestilleerd) worden gedurende twaalf uren in 25mL xyleen gerefluxeerd. Na afkoelen wordt het gevormde neerslag afgefiltereerd. Herkristallisatie (met actieve kool) uit $C_2H_2Cl_4$ met een geutje xyleen levert 35-40% van het oranje gekleurde kristallijne t-5,5',6,6'-tetramethoxy-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion op.

m.p.: 360°C; I.R. (KBr, cm^{-1}): 2960 ($\nu_{\text{as CH}_3}$), 1655 ($\nu_{\text{Ar-CO-SAr}}$), 1585 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1495 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1465 ($\delta_{\text{as CH}_2}$), 1280 ($\nu_{\text{C=O-C}}$), 1110 ($\nu_{\text{C=O-C}}$), 765 (substitutiepatroon); MS (m/e): 416 (M^+ , 72%), 400 (M^+-O , 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.77 (H_4 , s, 2H), 7.38 (H_7 , s, 2H), 4.09 (H_9 , s, 6H), 4.01 (H_8 , s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 189.00 (C_1), 154.62 (C_5), 151.06 (C_6), 137.16 (C_{3a}), 127.78 (C_{7a}), 126.46 (C_3), 109.17 (C_4), 105.65 (C_7), 56.44 (C_9), 56.27 (C_8)

7.4 Synthese van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen)

7.4.1 Synthese van 3,4-dihexoxybenzaldehyde (73)

21.2 (0.154 mol) 3,4-dihydroxybenzaldehyde en 45.2 mL (0.322) 1-bromohexaan worden opgelost in 200 mL DMF. Dan wordt gedurende 10 minuten N_2 -gas door de oplossing geborrelt. Vervolgens wordt 47.6g (0.344 mol) K_2CO_3 toegevoegd en het mengsel wordt gedurende 16h geroerd bij 100°C onder N_2 -atmosfeer. Na afkoelen wordt 200 mL water toegevoegd en geëxtraheerd met 4x 100 mL CHCl_3 . De organische fase wordt gedroogd over MgSO_4 . Dit levert 39.58g of 84% 3,4-dihexoxybenzaldehyde op.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 9.80 (H_1 , s, 1H), 7.39 (H_3 , d, $^3\text{J}=9$ Hz, $^4\text{J}=2.84$ Hz, 1H), 7.37 (H_7 , d, $^4\text{J}=2.84$ Hz, 1H), 6.93 (H_4 , d, $^3\text{J}=9$ Hz, 1H), 4.05 (H_8/H_8' , t, $^3\text{J}=6.68$ Hz, 2H), 4.02 (H_9/H_9' , t, $^3\text{J}=6.68$ Hz, 2H), 1.82 (H_9/H_9' , m, 4H), 1.45 ($\text{H}_{10}/\text{H}_{10}'$, m, 4H), 1.32 ($\text{H}_{11/12}/\text{H}_{11'/12'}$, m, 8H), 0.88 ($\text{H}_{13}/\text{H}_{13'}$, t, $^3\text{J}=6.99$ Hz, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 191.04 (C_7), 154.63 (C_4), 149.38 (C_3), 129.79 (C_1), 126.62 (C_6), 111.64 (C_5), 110.79 (C_2), 69.04 ($\text{C}_{8/8'}$), 31.46 ($\text{C}_{12/12'}$), 28.88 ($\text{C}_{9/9'}$), 25.56 ($\text{C}_{10/10'}$), 22.55 ($\text{C}_{11/11'}$), 13.95 ($\text{C}_{13/13'}$)

7.4.2 Synthese van 3,4-dihexoxybenzoëzuur (74)

a) via KMnO_4 : 22.23g (0.14 mol) wordt toegevoegd aan een roerende oplossing van 44.4g (0.14 mol) 3,4-dihexoxybenzaldehyde in 96 mL pyridine en 192 mL water. Hierbij ontstaat spontane reflux (exotherme reactie) en er dient gekoeld te worden (ijsbad). Na 12h roeren bij kamertemperatuur wordt ethanol toegevoegd om alle KMnO_4 om te zetten tot MnO_2 en dan wordt het gevormde MnO_2 afgefiltreerd en gewassen met water. Tenslotte wordt het filtraat geconcentreerd tot 1/3 van het oorspronkelijke volume en daarna wordt het aangezuurd met HCl (gec.). Het neerslag dat zo ontstaat is 3,4-dihydroxybenzoëzuur (50%). Uit $^1\text{H NMR}$ spectroscopie blijkt echter dat er nog steeds 3,4-dihexoxybenzaldehyde aanwezig is. Daarom hebben we gezocht naar een efficiëntere oxidatiemethode.

b) via $n\text{Bu}_4\text{NMnO}_4$: Aan 40g (0.13 mol) 3,4-dihexoxybenzaldehyde in 500 mL pyridine wordt 31.2g (0.087 mol) $n\text{Bu}_4\text{NMnO}_4$ in 100 mL pyridine toegedruppeld bij kamertemperatuur. Dan laat men het reactiemengsel 24h roeren en daarna giet men het uit in een 10% HCl-oplossing. Men laat enige tijd roeren en dan wordt het bruin-witte neerslag dat ontstaat afgefiltreerd. Dit wordt opgelost in CHCl_3 en gedroogd over MgSO_4 . Dit levert 33.9g (81%) 3,4-dihexoxybenzoëzuur op.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2954 ($\nu_{\text{as-CH}_3}$), 2927 ($\nu_{\text{as-CH}_2}$), 2856 ($\nu_{\text{s-CH}_2}$), 1670 (ν_{CO}), 1597 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1467 ($\delta_{\text{as CH}_2}$), 1380 ($\delta_{\text{s CH}_2}$), 1275 (ν_{CO}), 1226 ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1040 (ν_{COR}), 769 (substitutiepatroon); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.70 (H_3 , d, $^3J=8.21$ Hz, $^4J=2.05$ Hz, 1H), 7.56 (H_7 , d, $^4J=2.05$ Hz, 1H), 6.87 (H_4 , d, $^3J=8.21$ Hz, 1H), 4.05 (H_8/H_8' , t, $^3J=6.15$ Hz, 2H), 4.03 (H_8/H_8' , t, $^3J=6.15$ Hz, 2H), 1.82 (H_9/H_9' , m, 4H), 1.46 ($\text{H}_{10}/\text{H}_{10}'$, m, 4H), 1.33 ($\text{H}_{11}/\text{H}_{11}'/\text{H}_{11''}/\text{H}_{11'''}$, m, 8H), 0.89 ($\text{H}_{13}/\text{H}_{13}'$, t, $^3J=6.99$ Hz, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 170.06 (C_7), 152.57 (C_4), 147.22 (C_3), 123.15 (C_6), 120.25 (C_1), 113.20 (C_2), 110.54 (C_5), 67.96 ($\text{C}_{8/8'}$), 30.29 ($\text{C}_{12/12'}$), 27.71 ($\text{C}_{9/9'}$), 24.39 ($\text{C}_{10/10'}$), 21.33 ($\text{C}_{11/11'}$), 12.73 ($\text{C}_{13/13'}$)

$n\text{Bu}_4\text{NMnO}_4$: 40g (0.124 mol) $n\text{BuNBr}$ wordt opgelost in 50 mL water en toegedruppeld aan 19.6g (0.124 mol) KMnO_4 in 1000 mL water. Na 1h roeren wordt het paarse neerslag afgefiltreerd, herhaaldelijk gewassen met water en gedroogd in de exsiccator.

7.4.3 Synthese van 5,6-dihexoxyftalide (75)

1) 61 mL formaldehyde (37% in water) wordt verzadigd met HCl-gas bij 15-20°C. Daarna wordt 15g (0.047 mol) 3,4-dihexoxybenzoëzuur toegevoegd. Vervolgens wordt 7h verwarmd bij 60-70°C terwijl nog langzaam HCl-gas doorgeborreld wordt. De oplossing wordt overnacht afgekoeld en ingedampt aan de rotavapor. Dan wordt 51 mL gedeïoniseerd water toegevoegd en geneutraliseerd met een 2/3 verdunde NH_4OH oplossing. De vaste stof wordt afgefiltreerd, gewassen met water en opgelost in chloroform. De chloroform fracties worden gedroogd over MgSO_4 . TLC en FTIR spectroscopie geven aan dat er geen reactie is opgetreden en dat het 3,4-dihexoxybenzoëzuur onveranderd teruggevonden wordt. Daarom hebben we de modus iets aangepast.

2) 75 mL (1 mol) formaldehyde (37% in water) wordt verzadigd met HCl-gas bij 15-20°C. Daarna wordt 8.75g (0.027 mol) 3,4-dihexoxybenzoëzuur, opgelost in 50 mL dioxaan, toegevoegd. Vervolgens wordt 70h gerefluxeerd waarvan 35h reflux met doorborrelen van HCl-gas. Nadien wordt de oplossing afgekoeld en ingedampt aan de rotavapor. Dan wordt 30 mL gedeïoniseerd water toegevoegd en geneutraliseerd met een 2/3 verdunde NH_4OH oplossing. De vaste stof wordt afgefiltreerd, gewassen met water en opgelost in chloroform. De chloroform

fracties worden gedroogd over MgSO_4 . Zuivering gebeurt via kolomchromatografie (silica; chloroform/hexaan (70/30)) en levert 51% 5,6-dihexoxyftalide op.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2922 ($\nu_{\text{as-CH}_2}$), 1734 ($\nu_{\text{O-C=O}}$), 1600 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1504 ($\nu_{\text{C=C arom}}$), 1464 ($\delta_{\text{as CH}_2}$), 1353 ($\delta_{\text{s CH}_2}$), 1292 (ν_{CO}), 1221 ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1048 (ν_{COR}), 768 (substitutiepatroon); MS (m/e, CI): 335 (MH^+ , 33%), 251 ($\text{MH}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$, 82%), 167 ($\text{MH}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_{12}$, 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 7.26 (H_7 , s, 1H), 6.84 (H_4 , s, 1H), 5.17 (H_3 , s, 2H), 4.04 (H_8/H_9 , t, $^3J=6.60$ Hz, 2H), 4.00 (H_8/H_9 , t, $^3J=6.00$ Hz, 2H), 1.83 (H_9/H_9 , m, 4H), 1.47 ($\text{H}_{10}/\text{H}_{10}$, m, 4H), 1.33 ($\text{H}_{11}/\text{H}_{11}$, m, 8H), 0.85 ($\text{H}_{13}/\text{H}_{13}$, t, $^3J=6.74$ Hz, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, in ppm relatief t.o.v. TMS): 171.48 (C_1), 154.71 (C_5), 150.02 (C_6), 140.63 (C_{3a}), 117.08 (C_{7a}), 107.38 (C_7), 104.31 (C_4), 69.12 ($\text{C}_{8/8}$), 68.94 (C_3), 31.49 ($\text{C}_{12/12}$), 29.67 ($\text{C}_{9/9}$), 25.59 ($\text{C}_{10/10}$), 22.54 ($\text{C}_{11/11}$), 13.95 ($\text{C}_{13/13}$)

7.4.4 Synthese van poly(5,6-dihexoxyisothianafteen) (71)

1g (2.99 mmol) 5,6-dihexoxyftalide wordt met een equimolaire hoeveelheid thioneringsreagens (P_4S_{10} of L.R.) gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd in 10 mL xyleen (0.3 M). Hierbij ontstaat een zwart neerslag. In het geval dat P_4S_{10} gebruikt wordt, is het neerslag onoplosbaar en dan wordt het gezuiverd via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Het rendement bedraagt dan 48%. In het geval van Lawessons' Reagens blijkt het neerslag oplosbaar in THF en chloroform en dan bedraagt het rendement 41%. Dit neerslag werd gekarakteriseerd als poly(5,6-dihexoxyisothianafteen).

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2926, 2856, 1490, 1377, 1140, 985; CP/MAS NMR (ppm): 150.85 (C_5), 132.51 (C_{3a}), 124.20 (C_3), 107.89 (C_4), 70-10 ppm CH_2/CH_3 -alkoxystaart; Geleidbaarheid (S/cm, na synthese): $3.2 \cdot 10^{-4}$.

7.5 Synthese van poly(2,3-dihydro-1H-indeen) (78)

4.38g (0.03 mol) 1,3-indaandion wordt samen met een equimolaire hoeveelheid P_4S_{10} gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd in 100 mL xyleen (0.3 M). Hierbij ontstaat een zwart neerslag. Na afkoelen wordt de xyleen afgedampt aan de rotavapor, het residu gerefluxeerd in methanol, en dan wordt het neerslag gezuiverd via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Het rendement bedraagt dan 30%. Dit neerslag werd gekarakteriseerd als poly(2,3-dihydro-1H-indeen)

FTIR (KBr, cm^{-1}): 1700, 1599, 1448, 1107, 745, 617; FT-Raman (KBr, cm^{-1}): 1459, 1446, 1302, 1164, 989, 887, 445; CP/MAS NMR (ppm): 139.60 (C_3/C_{3a}), 127.17 (C_4/C_5), 50.69 ppm

(CH₂); Geleidbaarheid (S/cm, na synthese): $3 \cdot 10^{-5}$; Element Analyse: C: 84.25%, H: 4.79%, N: 1.83%, S: 4.40% (theoretisch: C: 94.74%, H: 5.26%).

7.6 Synthese van poly(isoindool) (79,80)

3g (0.02 mol) ftalimide wordt samen met een equimolaire hoeveelheid P₄S₁₀ gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd in 68 mL xyleen (0.3 M). Hierbij ontstaat een bruin-zwart neerslag. Na afkoelen wordt de xyleen afgedampt aan de rotavapor, het residu gerefluxeerd in methanol, en dan wordt het neerslag gezuiverd via Soxhlet extractie met THF en chloroform. Het rendement bedraagt dan 48%. Dit neerslag werd gekarakteriseerd als poly(isoindool)

FTIR (KBr, cm⁻¹): 1560, 1522, 1438, 1300, 1197, 1150, 1099, 1046, 746; FT-Raman (KBr, cm⁻¹): 1628, 1604, 1455, 1401, 1307, 1149, 1110, 1082; CP/MAS NMR (ppm): 137.17 (C_{3a}), 125.67 (C₃), 126.54 (C₄/C₅); Geleidbaarheid (S/cm, na synthese): $4 \cdot 10^{-4}$; Element Analyse: C: 73.57%, H: 3.45%, N: 9.51%, S: 8.68% (theoretisch: C: 83.48%, H: 4.35%, N: 12.77%).

A large, dark grey, stylized number '5' is positioned vertically on the left side of the cover. The number is composed of a thick horizontal bar at the top, a vertical stem, and a large, rounded, curved base that sweeps from the bottom left towards the center. The text 'SYNTHESE EN PERSPECTIEVEN' is centered within the upper part of the number's stem.

SYNTHESE
EN
PERSPECTIEVEN

Hoofdstuk 5

Synthese en perspectieven

1. Synthese	130
2. Een algemene syntheseroute voor quinoïdale modelverbindingen	132
3. Besluit	135
4. Referenties	135
5. Experimentele gegevens	136
5.1 Analysetechnieken	
5.2 Synthese van dibenzylideendithioftalide	
<u>5.2.1:</u> Uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan en thiobenzofenon	
<u>5.2.2:</u> Thermische behandeling van dibenzylideendithioftalide	137
<u>5.2.3:</u> Uit t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion, P_4S_{10} en benzofenon	
<u>5.2.4:</u> Uit benzylideendithioftalide, P_4S_{10} en benzofenon	
5.3 Reactie van dibenzylideendithioftalide met P_4S_{10}	138
5.4 Synthese van 4,4'-bis(tert.-butyl)benzofenon	

Synthese en Perspectieven

In dit hoofdstuk zullen we trachten een globaal overzicht voor te stellen voor de chemie die met P_4S_{10} of Lawessons' Reagens naar PITN leidt en dit op basis van de voorgaande en nieuwe resultaten die in dit hoofdstuk voorgesteld worden. Anderzijds zullen we een voorstel doen voor een algemene syntheseroute naar de quinoïdale modelverbindingen.

1. Synthese

Hoofdstuk 3 heeft ons geleerd dat moleculen die een dithiolacton groep bevatten, zoals het benzylideendithioftalide (**20**) en het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**15**) thermisch niet dimeriseren of polymeriseren. In aanwezigheid van een thioneringsreagens geven ze echter beide aanleiding tot PITN. We hebben ook aangetoond dat thioketonen of thioaldehyden -alhoewel ze thermisch niet koppelen- toch gedimeriseerd kunnen worden door gebruik te maken van een thioneringsreagens. Eén belangrijke vraag blijft of we kunnen aantonen dat de dithiolacton functionele groep dimeriseert in aanwezigheid van bijvoorbeeld P_4S_{10} . Daartoe moeten we beschikken over een ketenstopper, vergelijkbaar met (**20**), maar die niet afgebroken wordt door het thioneringsreagens. Een verbinding die we voor dit doel kunnen aanwenden is mogelijk het dibenzylideendithioftalide (**36**) dat mogelijk door de dubbele substitutie van de fenyl zijgroepen op de dubbele binding een hogere stabiliteit vertoont. Extra sterische hinder zou hiervoor verantwoordelijk kunnen zijn. Vooreerst werd de synthese van (**36**) geoptimaliseerd door de captatie van het trithioftaalzuur anhydride (**18**) uit te voeren met een tienvoudige overmaat aan thiobenzofenon (**33**). Dit levert het gewenste dibenzylideendithioftalide (**36**) op met een opbrengst van 45-50%. Ook dit dithioftalide-derivaat vertoont geen neiging tot thermische dimerisatie. Verder hebben we nagegaan of het dibenzylideendithioftalide (**36**) ook omgezet kan worden tot PITN door reactie met het thioneringsreagens. In die optiek hebben we (**36**) gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd in xyleen samen met een equimolaire hoeveelheid P_4S_{10} . Analyse van het reactiemengsel toont aan dat 91% van het dibenzylideendithioftalide (**36**) niet gereageerd heeft en 9% wordt als restproduct teruggevonden (S_8 , dimeer,...). Dit resultaat geeft enerzijds aan dat de difenyl gesubstitueerde dubbele binding, zoals verwacht, stabiel is ten opzichte van P_4S_{10} . Anderzijds wordt eveneens aangetoond dat P_4S_{10} niet in staat is om dithiolactonen te koppelen, zoals dit wel mogelijk is voor thioketonen.

Dit betekent dat de waarneming dat het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**15**) door reactie met P_4S_{10} aanleiding geeft tot PITN, mogelijk eerder een gevolg is van doorbraak tot het

tristhioftaalzuur anhydride (**18**) dan van koppeling van de dithiolacton functionele groepen. Om hierover uitsluitsel te krijgen, werd het volgende experiment uitgevoerd^[1] (Fig. 1.1).

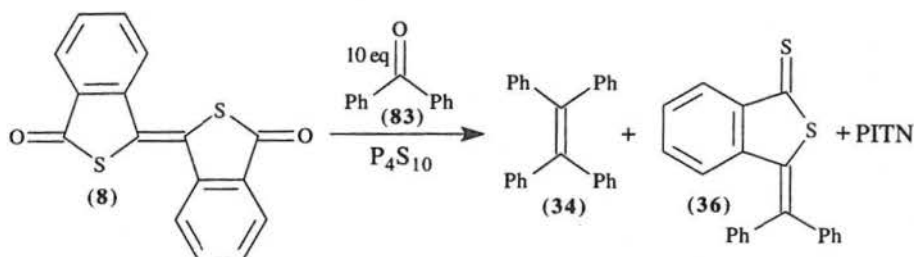


Fig. 1.1: experimenteel bewijs voor het reactiemechanisme

Door 10 mol equivalenten benzofenon (**83**), dat door reactie met P_4S_{10} omgezet wordt tot het thiobenzofenon (**33**), toe te voegen, zou dibenzylideendithioftalide (**36**) moeten ontstaan indien het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) afbraak kent tot het tristhioftaalzuur anhydride (**18**). Bovendien weten we dat het thiobenzofenon (**33**) via het cyclisch reactiemechanisme aanleiding geeft tot tetrafenyleen ethyleen (**34**). Na 20h reactie wordt de xyleen ingedampt en wordt het residu gerefluxeerd in methanol om het niet-gereageerde P_4S_{10} te vernietigen. Vervolgens wordt het reactiemengsel gefiltreerd en het neerslag op de filter wordt gezuiverd via een Soxhlet-extractie (THF, chloroform) en gekarakteriseerd als PITN (29%). Het filtraat wordt op zijn beurt gezuiverd via kolomchromatografie (silica, chloroform/hexaan (10/90)) en dit levert 18% dibenzylideendithioftalide (**36**) op en 17% tetrafenyleen ethyleen (**34**). Hiermee is aangetoond dat het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) het cyclische reactieproces in tegenwijzerzin doorloopt en dus afbraak vertoont tot (**18**) in aanwezigheid van P_4S_{10} .

We hebben deze reactie ook uitgevoerd op het benzylideendithioftalide (**20**) en hier wordt geen PITN meer gevormd, maar wel 11% dibenzylideendithioftalide (**36**) en 33% tetrafenyleen ethyleen (**34**), hetgeen inderdaad bewijst dat (**20**) inderdaad via het tristhioftaalzuur anhydride (**18**) tot PITN omgezet wordt, zoals in hoofdstuk 3 al beschreven werd. Nu we dit alles weten, kunnen we besluiten dat het thioneringsreagens (P_4S_{10} of L.R.) enkel instaat voor de vorming van het tristhioftaalzuur anhydride (**18**), hetzij via een opeenvolging van thionerings- en isomerisatieprocessen zoals dat het geval is bij het ftaalzuur anhydride (**10**), hetzij via doorbraak van een C=C-binding, zoals in het geval van t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) en het benzylideendithioftalide (**20**) (Fig. 1.2). Dus is het thioneringsreagens niet bij de polymerisatie zelf betrokken voor deze klasse van verbindingen.

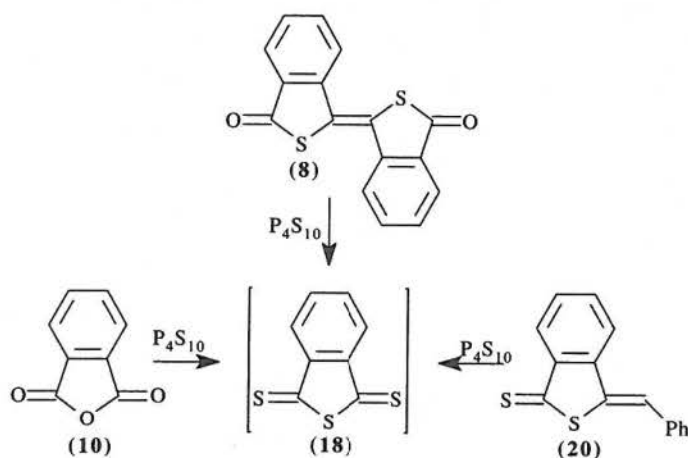


Fig. 1.2: rol van het thioneringsreagens: vorming van trithioftaalzuur anhydride (18)

Dit impliceert ook dat het oorspronkelijk concept waarbij het gebruik van een ketenstopper zou kunnen leiden tot quinoïdale oligomeren niet van toepassing kan zijn.

2. Een algemene syntheseroute voor quinoïdale modelverbindingen

Een syntheseseweg die mogelijk aanleiding zou kunnen geven tot quinoïdale modelverbindingen, is voorgesteld in onderstaande figuur (Fig. 2.1) en is gebaseerd op de chemie die geleid heeft tot het dibenzylideendithioftalide (36).

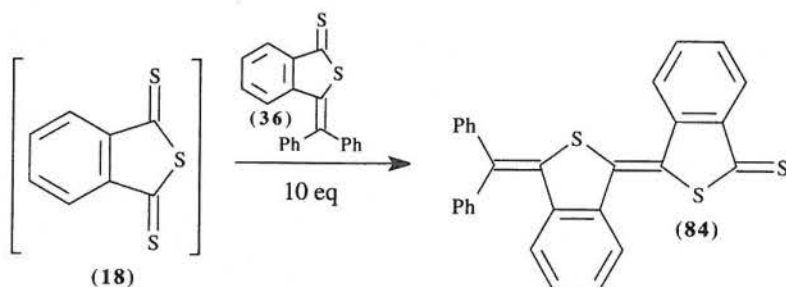


Fig. 2.1: syntheseroute voor quinoïdale modelverbindingen

Door toevoegen van 10 mol equivalenten dibenzylideendithiofthalide (36) aan het reactiemengsel waarbij trithiofthalzuur anhydride (18) gevormd wordt, zou er nu reactie kunnen optreden tussen het trithiofthalzuur anhydride (18) en het dibenzylideendithiofthalide (36) waardoor het asymmetrische dimeer (84) zou kunnen ontstaan. Door dit experiment te herhalen maar nu met een overmaat (84) in het reactiemengsel in plaats van een overmaat dibenzylideendithiofthalide (36) zouden we vervolgens een asymmetrisch trimeer krijgen. Op deze manier zouden voorlopers van hogere quinoïdale oligomeren gesynthetiseerd kunnen worden. Als gevolg van hun asymmetrische structuur zal spectroscopische karakterisatie moeilijk verlopen en is de structuur van deze oligomeren symmetrisch maken een noodzaak. Enkele mogelijkheden zijn hieronder weergegeven (Fig. 2.2). De testreacties zouden het beste uitgevoerd worden op het dibenzylideendithiofthalide (36). Op deze manier zou dan het symmetrische monomeer (85) bekomen kunnen worden.

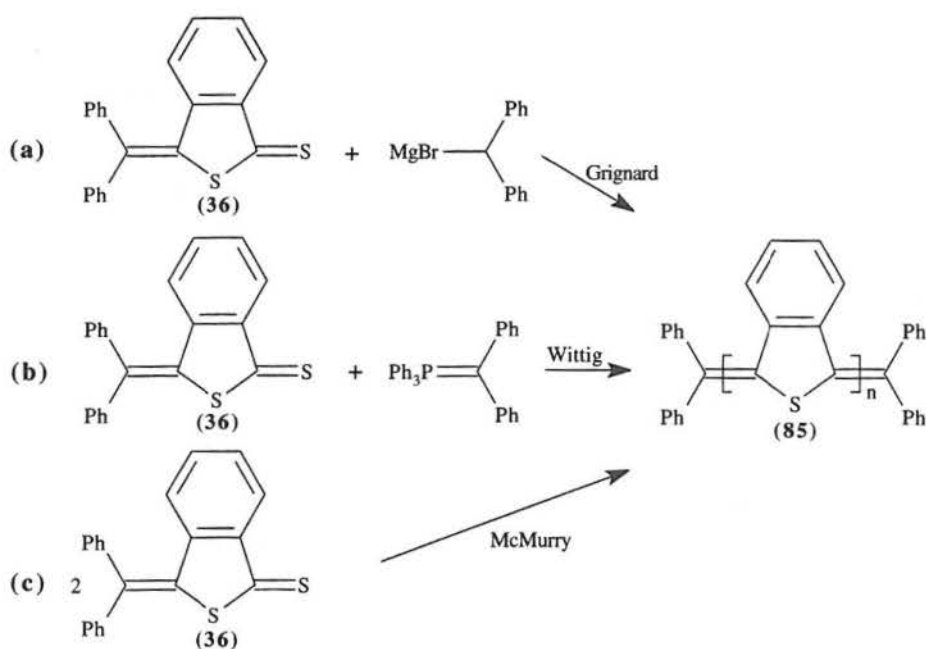


Fig. 2.2: verschillende methoden die tot symmetrische oligomeren kunnen leiden (a,b: $n=1$, c: $n=2$)

Hierbij dient een onderscheid gemaakt te worden tussen het invoeren van de eindgroep met behulp van een Grignard reactie (Fig. 2.2, a) of een Wittig reactie (Fig. 2.2, b) enerzijds en het direct koppelen van twee asymmetrische monomere eenheden via de McMurry reactie (Fig. 2.2, c)

anderzijds. Deze laatste methode is zeker de moeite waard om nader onderzocht te worden omdat we langs deze weg op vrij eenvoudige wijze tot het dimeer, trimeer en tetrameer zouden kunnen komen. Het voordeel van deze syntheseroute voor de quinoïdale oligomeren is dat ze “universeel” is, in die zin dat op dezelfde manier ook modelverbindingen gesynthetiseerd kunnen worden voor de PITN-analogen zoals het poly(2,3-dihydro-1H-indeen). Ook dit zal in de toekomst nader onderzocht worden.

Omdat de oplosbaarheid van de hogere quinoïdale oligomeren misschien vrij laag zou kunnen zijn, zouden we de fenylgroepen in de bovenstaande verbindingen kunnen vervangen door hun tert.-butyl gesubstitueerde analogen. In deze optiek hebben we reeds het 4,4'-bis(tert.-butyl)benzofenon (**86**) gesynthetiseerd via een Friedel-Crafts acylering tussen 4-tert.-butyl benzoylchloride (**88**) en 4-tert.-butylbenzeen (**87**) (Fig. 2.3)^[2].

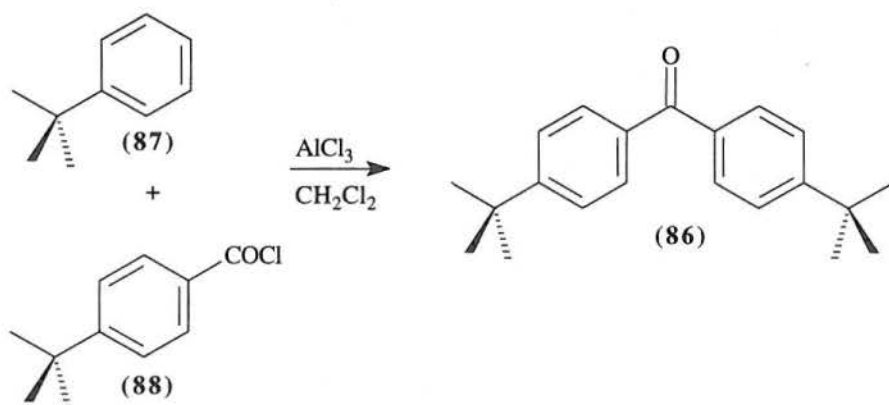


Fig. 2.3: synthese van 4,4'-bis(tert.-butyl)benzofenon (**86**)

Door het 4,4'-bis(tert.-butyl)benzofenon (**86**) eerst om te zetten tot zijn thioketon analoog door reactie met P_4S_{10} en dit vervolgens in overmaat toe te voegen aan het reactiemengsel waarbij het trithioftaalzuur anhydride (**18**) gevormd wordt, zou in dit geval het tert.-butyl gesubstitueerde dibenzylideenderivaat bekomen kunnen worden. Analoog met het niet-gesubstitueerde derivaat zouden we ook hier asymmetrische oligomeren kunnen verkrijgen die dan op hun beurt weer tot hun symmetrische analogen omgezet kunnen worden.

3. Besluit

In dit hoofdstuk hebben we klaarheid gebracht in het dilemma rond de PITN-vorming uit het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**). De vraag was of in dit syntheseproces het cyclische reactieproces gevolgd wordt, dan wel of (**8**) door het thioneringsreagens afgebroken wordt tot het trithioftaalzuur anhydride (**18**) en aldus aanleiding geeft tot PITN. Door toevoeging van een overmaat benzofenon (**83**) aan het polymerisatie reactiemengsel blijkt dat er dibenzylideendithioftalide (**36**) gevormd wordt, hetgeen enkel tot stand kan komen door reactie van het gevormde thiobenzofenon (**33**) met het trithioftaalzuur anhydride (**18**). Op deze manier hebben we experimenteel bewezen dat de PITN-vorming uit het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) via het trithioftaalzuur anhydride (**18**) gebeurt. Tevens wordt aangetoond dat dithiolacton functionele groepen niet kunnen dimeriseren met behulp van het thioneringsreagens.

Verder wordt in dit hoofdstuk een syntheseroute voorgesteld voor quinoïdale modelverbindingen voor PITN. Deze is gebaseerd op alle kennis die we opgedaan hebben in verband met het polymerisatiemechanisme. Ook hier speelt het trithioftaalzuur anhydride (**18**) weer een cruciale rol. Door reactie van (**18**) met een overmaat dibenzylideendithioftalide zouden we het asymmetrische dimeer (**84**) kunnen bekomen. Een asymmetrisch trimeer zou dan vervolgens bekomen kunnen worden door een overmaat (**84**) te behandelen met het trithioftaalzuur anhydride (**18**) etc.. Omdat symmetrische derivaten gemakkelijker te karakteriseren zijn met spectroscopische technieken, worden in dit hoofdstuk ook enkele "symmetrisatie-methoden" voorgesteld, waarvan de McMurry koppeling het interessantste lijkt. Deze route naar de quinoïdale modelverbindingen zal in de toekomst verder uitgediept worden.

4. Referenties

- [1] Pascal Mylle, eindejaarsthesi, 1996-1997, KIHl, Diepenbeek.
- [2] Vogel's textbook of Practical Organic Chemistry, fifth edition, Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989, 1008-1011.

5. Experimentele gegevens

5.1 Analysetechnieken

Alle syntheses werden uitgevoerd onder N₂-atmosfeer en commercieel verkrijgbare producten werden gebruikt zonder verdere zuivering. Smeltpunten werden bepaald met een Electrothermal IA9000 Digital Melting Point apparaat. FTIR spectra werden verkregen met een Perkin Elmer 1600 series FTIR, FT-Raman spectra via een IFS 66 FTIR spectrometer verbonden met een Bruker computer (ASPECT 1000) uitgerust met een Raman FRA 106 module, terwijl massa spectroscopie via een Finigan 1020 or a TSQ70 apparaat bekomen werden. ¹H- en ¹³C-NMR analyses in CDCl₃ werden uitgevoerd met een Varian Unity 400 spectrometer. Chemische shifts worden in δ (ppm) uitgedrukt (interne shift referentie voor chloroform bij respectievelijk 7.24 en 77.0 ppm). Geleidbaarheidsmetingen na synthese werden uitgevoerd via de vierpuntmethode met een afstand van 1.5 mm tussen de binnenste elektroden. ¹³C-CP/MAS vaste stof NMR spectra werden bij kamertemperatuur opgenomen op een Varian XL-200 toestel bij 50.3 MHz. De ¹³C cross polarisatie spectra werden opgenomen met contacttijden variërend van 1 tot 9 ms, high-power (44 kHz) ¹H-¹³C ontkoppeling en een wachttijd van 2s, een acquisitietijd van 0.0307s, een 90° puls van 8.4 μs en een spectrale breedte van 23980 Hz. Magic angle spinning werd uitgevoerd bij 5 of 7 kHz. KBr werd gebruikt om de magic angle (54.7°) in te stellen.

5.2 Synthese van dibenzylideendithioftalide (36)

5.2.1: Uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35) en thiobenzofenon (33)

0.19 g (0.58 mmol) 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35), 1.11g (5.8 mmol) thiobenzofenon (33), 0.83 mL (7.36 mmol) tert.-butyl mercaptaan en 0.028 mL (0.36 mmol) trifluoroazijnzuur worden gedurende 20h gerefluxeerd in methylene chloride (2.33 mL) (0.3 M). Zuivering van het reactiemengsel gebeurt via kolomchromatografie (silica, hexaan/chloroform (70/30)) en levert 45-50% dibenzylideendithioftalide (36) (rendement bepaald t.o.v. 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan) op. dibenzylideendithioftalide: mp: 152.7-153.9°C; FT-IR (KBr, ν, cm⁻¹): 1588 (ν_{C=C arom}), 1458 (ν_{C-S}), 1263 (ν_{C-S}), 1217 (ν_{C-S}), 1047 (ν_{C=S}), 763 (ν_{C=C arom}), 702 (ν_{C=C arom}); MS (*m/e*): 330 (M⁺, 100%), 254 (M⁺-CS₂, 18%); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 8.09 (d, ³J=4 Hz, 1H, H₇), 7.44 (t, ³J=5.33 Hz, 1H, H₅), 7.36 (m, 10H, H₁₀₋₁₂ & H_{10'-12'}), 7.27 (t, ³J=5.33 Hz, 1H, H₆), 6.84 (d, ³J=4 Hz, 1H, H₄); ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS):

219.58 (C₁), 144.27, 142.25, 141.18, 140.79, 131.68, 129.84 (2C), 129.70 (2C), 129.20 (2C), 129.11, 129.08, 129.06, 128.72, 128.46 (2C), 124.73, 123.87

5.2.2: Thermische behandeling van dibenzylideendithioftalide

1g (3 mmol) dibenzylideendithioftalide wordt gedurende 20h onder stikstof atmosfeer gerefluxeerd in 12.27 mL xyleen (0.3 M). Na afkoelen blijkt dat het dibenzylideendithioftalide niet gereageerd heeft.

5.2.3: Uit t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (8), P₄S₁₀ en benzofenon (83)

In een kolf van 250 mL wordt 0.5g (2.5 mmol) t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion, 11.1g (25 mmol) P₄S₁₀ en 4.55g (25 mmol) benzofenon gedurende 20h gerefluxeerd in 8.33 mL xyleen. Hierna wordt de xyleen ingedampt en het residu wordt gedurende 1h gerefluxeerd in methanol om de overmaat P₄S₁₀ te vernietigen. Daarna wordt gefiltreerd en het zwarte neerslag wordt gezuiverd via een Soxhlet-extractie (THF, chloroform). Dit levert 29% PITN op. Het filtraat wordt gezuiverd via kolomchromatografie (silica, hexaan/chloroform (90/10)) en dit levert 18% dibenzylideendithioftalide op en 17% tetrafenyleen ethyleen.

dibenzylideendithioftalide: (idem als 5.2.1) (extra bevestiging met MS/MS-spectroscopie)

PITN: FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 1583, 1451, 1260, 1131, 1040, 977, 872, 841, 729; FT-Raman (KBr, v, cm⁻¹): 1463, 1451, 1302, 1228, 1197, 1164, 1058, 991, 885, 446; Vaste stof NMR (ppm, relatief t.o.v. TMS): 139 (C_{3a}), 126 (C₃, C₄ en C₅)

tetrafenyleen ethyleen: mp: 226.4-227.6°C (lit: 227-228°C); FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 3048 (ν_{CH-arom}), 2000-1600 (substitutie-patroon), 1594 (ν_{C=C arom}), 1489 (ν_{C=C arom}), 1441 (ν_{C=C arom}), 746 (arom., monosubst.), 699 (arom., monosubst.); MS (EI, m/e): 332 (M⁺, 100%)

5.2.4: Uit benzylideendithioftalide (20), P₄S₁₀ en benzofenon (83)

In een kolf van 250 mL wordt 0.63g (2.5 mmol) benzylideendithioftalide, 11.1g (25 mmol) P₄S₁₀ en 4.55g (25 mmol) benzofenon gedurende 20h gerefluxeerd in 8.33 mL xyleen. Hierna wordt de xyleen ingedampt en het residu wordt gedurende 1h gerefluxeerd in methanol om de overmaat P₄S₁₀ te vernietigen. Daarna wordt gefiltreerd en het filtraat wordt gezuiverd via kolomchromatografie (silica, hexaan/chloroform (90/10)) en dit levert 11% dibenzylideendithioftalide en 33% tetrafenyleen ethyleen op. PITN wordt niet gevormd in dit geval.

dibenzylideendithioftalide: (idem als 5.2.1)

tetrafenyleen ethyleen: (idem als 5.2.3)

5.3 Reactie van dibenzylideendithioftalide (36) met P_4S_{10}

0.1 g (0.3 mmol) dibenzylideendithioftalide en 0.13 g (0.3 mmol) P_4S_{10} gedurende 20h onder stikstofatmosfeer gerefluxeerd in 1 mL xyleen (0.3 M). Na afkoelen van het reactiemengsel blijkt dat 91% van het dibenzylideendithioftalide niet gereageerd heeft. De 9% rest bevat vooral S_8 , dimeer...

5.4 Synthese van 4,4'-bis(tert.-butyl)benzofenon (86)

25.39 mL (0.13 mol) 4-tert. butylbenzoylchloride wordt toegedruppeld aan een roerende en in een ijsbad gekoelde suspensie van 20.0 g (0.15 mol) $AlCl_3$ -poeder in droge dichloormethaan. Hierna wordt 19.35 mL tert.-butyl benzeen (0.125 mol) op een zodanige manier toegedruppeld dat de temperatuur de $20^\circ C$ niet overschrijdt (eventueel meer ijs toevoegen). Daarna wordt nog 1h geroerd bij kamertemperatuur en dan laat men het mengsel 14h staan. Vervolgens wordt het uitgegoten in 65g ijs om het $AlCl_3$ -complex te vernietigen en wordt er bovendien een kleine hoeveelheid HCl (gec.) toegevoegd waardoor het neergeslagen $Al(OH)_3$ in oplossing gaat. De organische fase en de waterlaag worden gescheiden en de waterlaag wordt 3x geëxtraheerd met 75 mL CH_2Cl_2 . De gecombineerde organische fasen worden 3x gewassen met water, 3x met een 2% NaOH-oplossing, opnieuw 3x met water en tenslotte nog 3x met een verzadigde NaCl/ H_2O -oplossing. Daarna wordt de organische fase gedroogd over $MgSO_4$ en ingedampt aan de rotavapor. 2x herkristalliseren uit n-hexaan levert 40% 4,4'-bis(tert.-butyl)benzofenon op.

4,4'-bis(tert.-butyl)benzofenon: mp: $131.5^\circ C$; FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3069 ($\nu_{CH\ arom}$), 2961 (ν_{s-CH_3}), 1667 ($\nu_{Ar-C=O}$), 1603 ($\nu_{C=C\ arom}$), 1471 (δ_{as-CH_3}), 1361 (δ_{s-CH_3}), 1261 (skeletvibratie $C(CH_3)_3$), 1243 (skeletvibratie $C(CH_3)_3$), 935 (skeletvibratie $C(CH_3)_3$), 763 ($\nu_{C=C\ arom}$); MS (m/e): 192 (M^+ , 33%), 177 (M^+-CH_3 , 100%); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 7.75 (d, $^3J=8.41$ Hz, 4H, H_3), 7.47 (d, $^3J=8.41$ Hz, 4H, H_4), 1.35 (s, 18H, H_7); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, relatief t.o.v. TMS): 196.15 (C_1), 155.84 (C_5), 135.08 (C_2), 129.99 (C_3), 1125.11 (C_4), 35.01 (C_6), 31.09 (C_7)

**ALGEMEEN BESLUIT
GENERAL CONCLUSION**

Algemeen besluit

In *hoofdstuk 1* wordt een algemeen overzicht gegeven van het ontstaan van elektrisch geleidende polymeren, de voordelen van low bandgap polymeren en hun toepassing in de wereld van de elektro-actieve materialen. In dit opzicht is het belangrijk de structuur-eigenschap relaties van deze materialen te achterhalen om zo te kunnen voorspellen welke eigenschappen gecorreleerd worden aan een bepaalde chemische structuur. Uit vroeger experimenteel onderzoek op basis van aromatische en quinoïdale modelverbindingen is gebleken dat de interessante eigenschappen van poly(isothianafteen) verbonden zijn aan een quinoïdale geometrie. Ondanks het feit dat op basis van vergelijking van de CP/MAS ^{13}C NMR gegevens van zowel de aromatische modellen als het quinoïdale diketon (**8**) met deze van PITN besloten mag worden dat PITN een quinoïdale structuur heeft, blijkt er toch noodzaak te zijn aan betere quinoïdale modelverbindingen. Zeker als we, naar analogie met de aromatische modelverbindingen, de fundamentele kennis over de quinoïdale geometrie verder willen onderzoeken met onder andere UV-Vis, FT-Raman en FTIR-spectroscopie. Immers, als we het FT-RAMAN spectrum van het diketon vergelijken met dat van PITN, blijkt dat er een zeer frapante overeenkomst bestaat tussen beide. De vraag over het waarom van deze gelijkenis kan pas beantwoord worden als we beschikken over deze nieuwe modellen. Verder vertoont het IR spectrum van het polymeer karakteristieken die moeilijk verklaarbaar zijn. Geavanceerde quinoïdale modelverbindingen zouden ook hier een bijdrage kunnen leveren tot een dieper inzicht. Het onderzoek naar syntheseswegen voor deze geavanceerde quinoïdale modelverbindingen werd reeds eerder in voorgaande doctoraten aangevat, echter zonder succes. Recent werd binnen onze onderzoeksgroep een nieuwe syntheseroute ontwikkeld die toelaat om poly(isothianafteen) te verkrijgen uit de reactie van ftaalzuur anhydride derivaten met een thioneringsreagens. Het polymerisatiemechanisme is een polycondensatiereactie waarbij telkens een difunctionele eenheid reageert met een andere difunctionele eenheid onder afsplitsing van zwavel. Indien nu een soortgelijke monofunctionele verbinding toegevoegd wordt aan het reactiemengsel zal deze de polymerisatie stoppen. Op deze manier zouden hogere quinoïdale oligomeren verkregen kunnen worden.

Een eerste doelstelling is de ontwikkeling van een geschikte monofunctionele ketenstopper, namelijk het benzylideendithioftalide (**20**) (*hoofdstuk 2*). Deze ontwikkeling ging gepaard met de nodige synthese problemen. Het blijkt namelijk dat het invoeren van een dubbele binding in verbindingen van het type van 3-hydroxy-3-alkyl-2-thioftalide (**23**) gepaard gaat met een onverwachte omlegging. In zuur of basisch midden of door verwarmen van het reactiemengsel vindt er immers een isomerisatie van de thiolacton functionele groep naar een lactonfunctie plaats. De enige manier om dit tegen te gaan is bij lage temperatuur de hydroxy

groep van dit type verbindingen (23) te vervangen door een minder nucleofiele leaving groep, waardoor na eliminatie van deze nieuwe leaving groep de dubbele binding geïntroduceerd kan worden. Op deze manier werd benzylideen-2-thioftalide (21) gesynthetiseerd. Dit is een cruciaal intermediair in de synthese van benzylideendithioftalide (20, $R=C_6H_5$). Dit laatste zou de groei van de polymeerketen moeten stoppen indien hij toegevoegd wordt aan het polymerisatiemengsel dat volgens een polycondensatiereactie verloopt. Het blijkt echter dat enerzijds deze ketenstopper thermisch niet dimeriseert en dat anderzijds hij tot PITN *polymeriseert* in aanwezigheid van een thioneringsreagens zoals P_4S_{10} . De pentylideen-derivaten gedragen zich analoog.

Deze waarneming impliceert dat er een reactie moet plaatsgrijpen tussen de benzylideen of pentylideen dubbele binding en het thioneringsreagens (*hoofdstuk 3*). Het soort chemie dat hierbij betrokken is leidt tot de vraag of, in de vorming van PITN uit ftaalzuur anhydride derivaten, een actieve rol is weggelegd voor het thioneringsreagens. Het cyclische koppelingsproces verklaart waarom PITN verkregen kan worden uit de reactie van benzylideen- of pentylideendithioftalide met fosfor pentasulfide of Lawessons' Reagents. Door dit proces in omgekeerde richting te doorlopen, wordt immers ook het trithioftaalzuur anhydride (18) verkregen, hetgeen een intermediair is in de synthese van poly(isothianafteen). Anderzijds leert dit cyclisch mechanisme dat het thioneringsreagens inderdaad (thio)ketonen kan koppelen zoals blijkt uit de experimenten met benzaldehyde en thiobenzofenon. Dit zou ook verklaren waarom de reactie van het trans-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (8) met een thioneringsreagens resulteert in PITN, terwijl ook hier een zuiver thermisch proces geen omzetting oplevert. Om na te gaan of de aanwezigheid van het thioneringsreagens een nodige voorwaarde is voor de synthese van poly(isothianafteen) hebben we geprobeerd om poly(isothianafteen) op een alternatieve wijze te synthetiseren. Het blijkt immers dat de reactie van 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35) met 2-methyl-2-propaanthiol (tert.-butyl mercaptaan) en trifluoroazijnzuur als katalysator poly(isothianafteen) geeft. De chemie die hiervoor nodig is impliceert dat dit gebeurt via het trithioftaalzuur anhydride (18) intermediair. Dit laatste kan echter omwille van zijn hoge reactiviteit niet geïsoleerd worden. Toch hebben we de vorming van het trithioftaalzuuranhydride kunnen aantonen door het te capteren met thiobenzofenon. Het feit dat PITN via deze route verkregen wordt bevestigt dat (18) ook het essentiële monomeer is in de vorming van PITN via het ftaalzuur anhydride en een thioneringsreagens. Bovendien blijkt dat het thioneringsreagens niet strikt noodzakelijk is in de synthese van PITN en dat de rol van het thioneringsreagens in dit geval enkel bestaat uit de omzetting van C=O- tot C=S-groepen tot uiteindelijk het trithioftaalzuur anhydride (18) gevormd wordt.

Bovendien wordt in dit hoofdstuk met behulp van kwantitatieve ^{13}C -CP/MAS NMR een aanduiding gegeven over de polymerisatiegraad (en dus over het aantal gemiddelde moleculaire gewicht) van PITN gesynthetiseerd bij 40°C uit 1,1,3,3-tetrachlorothioftalan (35), namelijk $DP =$

10 en $M_n = 1380$. Omdat voor de PITNs gesynthetiseerd bij hogere reactietemperaturen geen eindgroepen zichtbaar zijn, mogen we besluiten dat in dit geval het moleculaire gewicht hoger is.

In *hoofdstuk 4* hebben we de kennis in verband met het polymerisatiemechanisme gebruikt voor de ontwikkeling van nieuwe materialen met mogelijk betere fysische en elektronische eigenschappen. Meer specifiek hebben wij -met het oog op de synthese van oplosbare derivaten- geopteerd voor een tert.-butyl groep op de 5-positie en een hexoxy groep op de 5- en 6-positie. In het geval van het tert.-butyl gesubstitueerde PITN blijkt slechts een zeer kleine fractie oplosbaar te zijn en voor het dihexoxy gesubstitueerde PITN is de oplosbaarheid afhankelijk van het gebruikte thioneringsreagens. Met P_4S_{10} wordt een onoplosbaar polymeer verkregen terwijl het minder reactieve L.R. wel aanleiding geeft tot een oplosbaar polymeer. Voor betere oplosbare derivaten zullen dus langere alkyl- en alkoxystaarten ingebouwd moeten worden.

Verder heeft de idee van het cyclisch reactiemechanisme voor de koppeling van (thio)ketonen ons aangezet tot de ontwikkeling van PITN-analogen, namelijk poly(2,3-dihydro-1H-indeen). Bovendien levert toepassing van de P_4S_{10} -route op het ftalimide het poly(isoindool) op. Het eerste polymeer, dat enkel quinoïdaal kan zijn, heeft hetzelfde FT-Raman spectrum dan PITN. Dit houdt in dat dit patroon typisch is voor de quinoïdale geometrie en dat FT-Raman dus naast CP/MAS NMR gebruikt kan worden voor de bepaling van de geometrie. Verder blijkt het dat poly(isoindool), door de aanwezigheid van het vrij elektronenpaar op de stikstof, oplosbaar gemaakt kan worden door in te spelen op de zuur-base eigenschappen. Dus, uitgaande van een goedkoop basisproduct, kan een gemakkelijk verwerkbaar low bandgap polymeer verkregen worden.

In *hoofdstuk 5* wordt klaarheid gebracht in het dilemma rond de PITN-vorming uit het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**). De vraag was of in dit syntheseproces het cyclische reactieproces gevolgd wordt, dan wel of (**8**) door het thioneringsreagens afgebroken wordt tot het trithioftaalzuur anhydride (**18**) en op deze wijze aanleiding geeft tot PITN. Door toevoeging van een overmaat benzofenon (**83**) aan het polymerisatie reactiemengsel blijkt dat er dibenzylideendithioftalide (**36**) gevormd wordt, hetgeen enkel tot stand kan komen door reactie van het gevormde thiobenzofenon (**33**) met het trithioftaalzuur anhydride (**18**). Op deze manier hebben we experimenteel bewezen dat de PITN-vorming uit het t-3,3'-bibenzo(c)thienylideen-1,1'-dion (**8**) via het trithioftaalzuur anhydride (**18**) gebeurt.

Tevens wordt aangetoond dat dithiolacton functionele groepen niet kunnen dimeriseren met behulp van het thioneringsreagens.

General conclusion

Chapter 1 presents a general overview of the origin of electrically conducting polymers, the advantages of the low band gap polymers and their application in the domain of the electro-active materials. From this point of view it is important to know the structure-property relationships of these materials since in this way one might have the ability to forecast which properties correspond with a certain chemical structure. Former experimental investigation based on aromatic and quinoid model compounds, pointed out that the interesting properties of poly(isothianaphthene) are connected to the quinoid geometry. Despite the fact that, based on comparison of the ^{13}C NMR results of both aromatic and quinoid model compounds with the CP/MAS ^{13}C NMR results of PITN, we can conclude that PITN has a quinoid structure, there is a necessity to better and advanced quinoid model compounds. Certainly if we, analogously with the aromatic model compounds, want to further investigate the fundamental knowledge about the quinoid geometry by means of UV-Vis, FT-Raman and FTIR-spectroscopy. Moreover, if we compare the FT-Raman spectrum of *t*-3,3'-bibenzo(c)thienylidene-1,1'-dione (**8**) with the one of PITN, we see an extraordinary resemblance between them. The reason for this similarity can only be answered if we have the new quinoid model compounds. The IR spectrum of poly(isothianaphthene) also shows some characteristics which are difficult to explain. Advanced quinoid model compounds might give a solution to this problem too. The investigation to the synthetic pathways to these model compounds was started in former PhD programmes, however without success. Recently a new synthetic route to PITN was developed in our research group. This route allows the formation of poly(isothianaphthene) from the reaction of phthalic anhydride derivatives with a thionating reagent. This polymerization mechanism is a polycondensation reaction in which a difunctional unit reacts each time with another difunctional unit with expulsion of sulphur. When an analogous monofunctional compound is added to the reaction mixture it will stop the polymerization reaction. In this way higher quinoid model compounds might be obtained.

The first goal is the development of an adequate monofunctional chain-stopper, namely the benzylidenedithiophthalide (**20**) (*chapter 2*). This development was attended by some synthetic problems. It seems that creating a double bond by the dehydration in intermediates such as 3-hydroxy-3-alkyl-2-thiophthalide (**23**), obtained by nucleophilic attack of a Grignard reagent on thiophthalic anhydride derivatives, is attendant by an unexpected rearrangement. In acid or basic media or by heating the reaction mixture one has to take account of the isomerization of the thiolacton functional group of (**23**) into a lacton functional group. The only remedy at hand for this rearrangement is the substitution of the nucleophilic hydroxylic group in the intermediates by a superior leaving group at low temperature. In this way the nucleophilic attack of the hydroxylic

group cannot occur and elimination of the new leaving group yields the desired double bond. In this way benzylidene-2-thiophthalide (**21**) can be synthesized. The latter compound can in its turn be converted into the dithiophthalide derivative (**20**, $R=C_6H_5$) by reaction with P_4S_{10} . Normally this compound should stop the growth of the polymeric chain when it is added to the polymerization reaction mixture. It seems however that this chain stopper molecule does not dimerize thermally and, even more, that it *polymerizes* to PITN in the presence of a thionating reagent such as P_4S_{10} . The pentyldene-derivatives behave similarly.

This observation implicates that there should be a reaction between the benzylidene or pentyldene double bond and the thionating reagent (*chapter 3*). The chemistry concerned in this reaction leads to the following question: does the thionating reagent plays an active part in the formation of PITN from the phthalic anhydride derivatives. The cyclic coupling process explains why PITN can be obtained from the reaction of benzylidene- or pentyldenedithiophthalide with P_4S_{10} or Lawessons' Reagent. Running through this process in opposite direction delivers trithiophthalic anhydride (**18**) which is an intermediate in the synthesis of poly(isothianaphthene). In one way this cyclic mechanism learns that the thionating reagent indeed has the ability of coupling (thio)ketones as is shown by the experiments with benzaldehyde and thiobenzophenon. This would also explain why the reaction of the *t*-3,3'-bibenzo(c)thienylidene-1,1'-dion (**8**) with the thionating reagent results in the formation of PITN. To investigate whether the presence of the thionating reagent plays a crucial role in the synthesis of poly(isothianaphthene), we tried to synthesize PITN in an alternative way. Reaction of 1,1,3,3-tetrachlorothiophthalan (**35**) with 2-methyl-2-propanethiol and trifluoroacetic acid as a catalyst leads to the formation of poly(isothianaphthene). The chemistry used implies the formation of trithiophthalic anhydride (**18**), although isolation of (**18**) is not possible due to its high reactivity. On the other hand the formation of this intermediate (**18**) was proven by trapping with thiobenzophenone (**33**). The fact that PITN can be obtained by this route confirms that trithiophthalic anhydride (**18**) is the actual monomer in the process by which PITN is formed from phthalic anhydride (**10**) and phosphorus pentasulphide or Lawessons' Reagent. Moreover, these experiments show that the thionating reagent is not a necessity in the polymerization reaction itself and that the role of the thionating reagent only enclose the conversion of a C=O- to a C=S-group until trithiophthalic anhydride (**18**) is formed.

Besides, an indication of the degree of polymerization and hence the number average molecular weight of PITN is given, based on quantitative end group analysis by CP/MAS NMR. For PITN synthesized at 40°C $DP=10$ and $M_n = 1380$. Since at higher temperatures no end groups can be seen, we may conclude that in this case the molecular weight is even higher.

In *chapter 4* we used the knowledge about the polymerization mechanism to develop new materials with possibly better physical and electrical properties. More specifically, we have chosen

for a tert.-butyl group on the 5-position and for a hexoxy group on the 5- and 6-position. In the case of the tert.-butyl substituted PITN only a very small part seems soluble while for the dihexoxy substituted PITN the solubility is dependant on the thionating reagent used. The usage of P_4S_{10} leads to an insoluble polymer while the less reactive L.R. in its turn definitely yields a soluble polymer. We can conclude that better soluble poly(isothianaphthene) derivatives should carry longer alkyl- and alkoxy substituents.

Furthermore, the idea of the cyclic reaction mechanism has brought us to the path of developing PITN-analogues, namely the poly(2,3-dihydro-1H-indene). This polymer, which can only be quinoid, has the same FT-Raman spectrum than PITN. This means that this pattern is typical for the quinoid geometry which also means that FT-Raman can be used next to CP/MAS NMR to define the geometry. Moreover, performing the P_4S_{10} -route on phthalimide yields poly(isoindole). Due to the free electron pair on the nitrogen, this polymer can be made soluble by adapting to the acid-base properties. Thus an easy applicable low band gap polymer can be obtained starting from a cheap bulk product.

In *chapter 5* the dilemma about the formation of PITN from the t-3,3'-bibenzo(c)thienylidene-1,1'-dion (**8**) is cleared up. Adding an excess of benzophenon (**83**) to the polymerization reaction mixture yields the formation of dibenzylidenedithiophthalide (**36**). Since this can only be formed by the reaction of the formed thiobenzophenon (**33**) with the trithiophthalic anhydride (**18**). In this way we have experimental evidence that the formation of poly(isothianaphthene) from the t-3,3'-bibenzo(c)thienylidene-1,1'-dion (**8**) happens via the trithiophthalic anhydride (**18**). Furthermore, it is shown that dithiolacton functional groups do not dimerize by use of a thionating reagent.

LIJST VAN WETENSCHAPPELIJKE PUBLICATIES

ARTIKELS:

Miscibility of poly(para-phenylene vinylene) model compounds with polycarbonate studied by solid-state NMR

J. Nouwen, P. Adriaenssens, D. Vanderzande and J. Gelan (LUC)

H. Paulussen, G. Verreyt, Z. Yang and H.J. Geise (UIA)

Synthetic Metals, 59(2), 171-179, 1993

The Synthesis of Methoxy Substituted Model Compounds for Structural Analysis of Poly(isothianaphthene)-derivatives.

Harald Paulussen, Dirk Vanderzande and Jan Gelan (LUC)

Synthetic Metals, 69(1-3), 569-570, 1995

A New Synthetic Route to Thiophthalic Anhydride Derivatives, Monomers to Poly(isothianaphthene)

Harald Paulussen, Rob van Asselt, Jan Gelan and Dirk Vanderzande (LUC)

Bulletin des Sociétés Chimiques Belges (aanvaard ter publicatie, 1996)

Unexpected Rearrangements in the Synthesis of Arylidene- or Alkylidene-2-thiophthalides

Harald Paulussen, Peter Adriaenssens, Dirk Vanderzande and Jan Gelan (LUC)

Tetrahedron, 52(36), 11867-11878, 1996.

Synthesis of Poly(isothianaphthene) from 1,1,3,3-Tetrachlorothiophthalan and tert.-butylmercaptan. Mechanism and Quantitative Analysis by Solid State NMR

Harald Paulussen, Ben Ottenbours, Dirk Vanderzande, Peter Adriaenssens and Jan Gelan (LUC)

Polymer (aangeboden ter publicatie, 1996)

The Synthesis and Characterization of Soluble Poly(isothianaphthene)-derivatives

H. Paulussen, D. Vanderzande and J. Gelan (LUC)

Synthetic Metals (aangeboden ter publicatie, 1996)

Mechanistic Aspects on the Formation of Poly(isothianaphthene)

H. Paulussen, D. Vanderzande and J. Gelan (LUC)

Polymer (in voorbereiding)

Does the Ring-Sulphur Atom in Poly(isothianaphthene) affect its Vibrational Characteristics?

H. Paulussen, R. Carleer, D. Vanderzande and J. Gelan (LUC)

G. Zerbi, M.C. Magnoni (Milaan) (in voorbereiding)

Characterization of poly(isothianaphthene) derivatives and analogues by using a selective multipurpose CP/MAS NMR pulse sequence.

B. Ottenbours, H. Paulussen, P. Adriaenssens D. Vanderzande and J. Gelan (LUC)

(in voorbereiding)

Synthesis and Characterization of 6-tert. butyl poly(isothianaphthene)

H. Paulussen, B. Ottenbours, P. Adriaenssens, D. Vanderzande and J. Gelan (LUC)

(in voorbereiding)

A new synthetic route to poly(isoindole)

H. Paulussen, D. Vanderzande and J. Gelan (LUC) (in voorbereiding)

BIJDRAGE AAN INTERNATIONALE EN NATIONALE CONGRESSEN:

The synthesis of suitable model compounds for structural analysis of poly(isothianaphthene)-derivatives

H. Paulussen, J. Gelan and D. Vanderzande (LUC)

NFWO-FNRS Polymer Research Contact Group , 2-3 december 1993, Hengelhoeft (Houthalen), Belgium (poster)

2^{de} Vlaams Jongerencongres van de Chemie, 9 maart 1994, UIA (Wilrijk), Belgium (poster)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM, 24-29 juli 1994, Seoul, S.-Korea (poster)

A New Synthetic Route to Poly(isothianaphthene)

H. Paulussen, I. Hoogmartens, R. Van Asselt, J. Gelan and D. Vanderzande (LUC)

Advanced Materials for Molecular Electronics and Photonics, 1-2 december 1994, Mons, Belgium (poster)

Inaugural meeting of the Belgian Polymer Group, 22-23 mei 1995, La Roche, Belgium (poster)

3^{de} Vlaams Jongerencongres van de Chemie, 10 april 1996, Campus CTL (Gent), Belgium (poster)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM, 28 juli - 2 augustus 1996, Utah, USA (poster)

Synthesis and Characterization of Soluble Poly(isothianaphthene)

H. Paulussen, H.J. Haitjema, J. Gelan and D. Vanderzande

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM, 28 juli - 2 augustus 1996, Utah, USA (poster)

Mechanistic Aspects on the formation of Poly(isothianaphthene)

H.J. Haitjema, H. Paulussen, J. Gelan and D. Vanderzande

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM, 28 juli - 2 augustus 1996, Utah, USA (poster)

Congres: Inaugural meeting of the Belgian Polymer Group, "NMR and Polymer Materials", 10 mei 1996, Genk, Belgium

E-MRS Spring Meeting, "Symposium G: Nonlinear Optical and Optoelectronic Organic Materials", 4-7 juni 1996, Strasbourg, France

LEZING:

Een nieuwe syntheseroute voor poly(isothianafteen), 3^{de} Vlaams Jongerencongres van de Chemie, 10 april 1996, Campus CTL (Gent), Belgium

