



Instituut voor Materiaalonderzoek



Faculteit Wetenschappen

**Mogelijkheden en beperkingen van een niet-ionische
precursorroute voor de synthese van poly(aryleen vinyleen)
derivaten**

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen, richting Scheikunde
aan het Limburgs Universitair Centrum
te verdedigen door

Michael Van Der Borgh

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

Diepenbeek 1998

541.64

- composite

- plastic Electronics

- synthesis

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK LUC



03 04 00516073

931330



21 DEC. 1998



541.64

VAND

1998

.luc.luc.luc.



Instituut voor Materiaalonderzoek



Faculteit Wetenschappen

**Mogelijkheden en beperkingen van een niet-ionische
precursorroute voor de synthese van poly(aryleen vinyleen)
derivaten**

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen, richting Scheikunde
aan het Limburgs Universitair Centrum
te verdedigen door

981330

Michael Van Der Borcht



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

Diepenbeek 1998

21 DEC. 1998

Dankwoord

Mijn oud directeur, Mr. Gerard Verbeeck van het Sint-Jozefscollege in Hasselt, placht regelmatig te zeggen dat je onderwijs volgde om zowel je verstandelijke als sociale vaardigheden te ontwikkelen. Hoeveel waarheid hierin vervat zit mocht ik ondervinden tijdens mijn doctoraatsopleiding. Immers, al moet je na een doctoraatsopleiding blij kunnen geven van bekwaamdheid tot het zelfstandig beoefenen van de wetenschap, zonder medewerking van andere personen in mijn omgeving was dit een onmogelijke opdracht geweest. Vandaar dit dankwoord.

In de eerste plaats zou ik mijn ouders willen danken voor hun jarenlange onvoorwaardelijke steun en de vrijheid die ik kreeg bij de beslissingen die ik maakte.

Daarnaast wil ik mijn promotoren Prof. Dr. Dirk Vanderzande en Prof. Dr. Jan Gelan danken voor hun motivatie en wetenschappelijk advies gedurende de vorige jaren. Het is ook mede dankzij hun begeleiding dat ik me door de, toch zenuwslopende, IWT-examens kon slaan.

Ook Dr. Peter Adriaensen heeft een grote bijdrage geleverd tot dit werk. Ik wil hem niet alleen danken voor de perfect opgenomen NMR-spectra, maar ook voor de steun bij de analyses van deze spectra.

Dr. R. Carleer, en Prof. Dr. J. Mullens ben ik erkentelijk voor het ter beschikking stellen van hun meetapparatuur. Guy Reggers, Martine van Hamel en zeker Jan Czech dank ik voor de kostbare tijd die ze opofferden aan thermische analyses en massaspectroscopische metingen.

Prof. Dr. Groeninckx en Gunther Dreezen (KU Leuven) dank ik voor de uitgevoerde MDSC-opnames.

Prof. Dr. R. Valcke en het team van plantkunde ben ik dankbaar voor het ter beschikking stellen van hun UV-Vis-toestellen en hun hulp bij het gebruik ervan.

Ik heb ondertussen ook geleerd dat je zonder een technische en administratieve ploeg nergens staat. Hiervoor dank aan het SBG-secretariaat, Christel Rappoort, Jos Kaelen, Koen Van Vinckenrooi en Sali Imic.

Aan mijn labogenoten en collega's, Frank, Raf, Harald, Monique, Ingrid, Ben, Rob, Lieve M., Lieve H., Anne L., Anne P., Margreet, Albert, Dirk, Laurence, Henk, Miro, Duncan, Wim, Liesbeth, Pascal en de mensen van FTO en Anorganische, Analytische en Didactische Scheikunde zal ik steeds een fijne herinnering overhouden dankzij de aangename werksfeer, de wetenschappelijke en andere discussies en de leut buiten de werkuren. Bovendien wil ik graag mijn thesisstudent Els Daenen danken voor haar inzet en bijdrage tot mijn thesis.

Langs deze weg zou ik ook nieuwelingen Els, Stijn, Joachim, Tom, David en Robby van harte welkom willen heten en wens ik hun veel succes toe met hun doctoraat. Hopelijk worden een aantal vragen die overblijven na dit werk toch nog beantwoord.

Voor de financiële steun dank ik het IWT en in het bijzonder Dr. Herman Schenk (Hoechst A.G.) die het onmogelijke toch presteerde, zodat ik ook het eerste jaar niet van lucht alleen moest leven.

Tenslotte wil ik mijn lieve vrouw en toeverlaat, Mieke, via deze weg willen zeggen dat het laatste jaar zonder haar allicht nog een stuk zwaarder was geweest. Bedankt voor het geduld en begrip dat je toonde tijdens de moeilijke momenten.

Inhoudstabel

Voorwoord	1
Indeling	2
I. Situering van het onderzoeksdomein	7
I.1. Synthese van geconjugeerde polymeren	7
I.2. De synthese van poly(<i>p</i> -fenyleen vinyleen) derivaten	12
I.3. Naar een nieuwe niet-ionische route	21
I.4. Doelstelling en onderzoeksmethode	26
II. Toepassingen	35
II.1. Geleidbaarheid bij geconjugeerde polymeren	35
II.2. Polymere Licht Emitterende Diodes	37
II.3. Polymere Licht Emitterende Elektrochemische Cellen	40
II.4. Niet Lineaire Optische Eigenschappen van geconjugeerde polymeren	41
III. De premonomeersynthese	47
III.1. Inleiding	47
III.2. De synthese van de dihalogenides	48
III.3. De synthese van het monosulfoide	51
III.4. De oxidatie tot het sulfoxide	61
III.5. De nitring	63
III.6. Karakterisatie van de gesynthetiseerde premonomeren	64
III.7. Experimenteel gedeelte en karakterisatie van de gesynthetiseerde produkten	68
IV. Van premonomeer naar precursorpolymeer	93
IV.1. Inleiding	93
IV.2. Poly{[1,4-fenyleen]-[1-(<i>n</i> -alkylfenyl)ethyleen]}	94
IV.3. Elektronenrijke systemen	100
IV.4. Elektronenarme systemen	102
IV.5. Uitgebreide geconjugeerde systemen	113
IV.6. Besluit	122
IV.7. Experimenteel gedeelte	124
V. De conversie tot het geconjugeerde polymeer	135
V.1. Inleiding	135
V.2. Glastransitie-overgang	135
V.3. Eliminatie	138
V.4. UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie	148
V.5. Besluit	151
V.6. Experimentele gegevens	152
VI. Suggesties voor verder werk	159
VI.1. Premonomeersynthese	159
VI.2. Polymerisatie	159
VI.3. Conversie	161
Samenvatting en conclusies	163
Summary and conclusions	166

Voorwoord

Op dit ogenblik is de meest belangrijke toepassing voor geconjugeerde polymeren hun gebruik als actieve laag in Licht Emitterende Diodes. Het is mogelijk om Polymere Licht Emitterende Diodes (PLEDs) te produceren die licht emitteren over het volledig zichtbaar gedeelte van het spectrum. De luminescentie en leeftijd van deze PLEDs zijn op dit moment voldoende om concurrentieel te zijn met anorganische LEDs. Philips start trouwens dit jaar nog met de productie van LEDs gebaseerd op geconjugeerde polymeren.

De meeste geconjugeerde polymeren zijn niet verwerkbaar, omdat ze onoplosbaar en onsmeltbaar zijn. Een elegante oplossing voor dit probleem is de synthese van een oplosbaar precursorpolymeer dat via een eenvoudige behandeling omgezet kan worden in het geconjugeerde polymeer. Poly(*p*-fenyleen vinyleen) (PPV) kan op deze manier bereid worden via verschillende routes. Spijtig genoeg bezitten deze routes ook een aantal nadelen. Daarom werd in onze onderzoeksgroep een eigen route ontwikkeld voor de synthese van geconjugeerde polymeren. De zogeheten premonomeren in deze route beschikken, in tegenstelling tot de andere precursorroutes, over een leaving groep en een polarisator die van elkaar verschillen.



Ar = Aromatisch gedeelte

P = Polarisator

L = Leaving groep

Gezien de mogelijkheid om door variatie van het aromatisch gedeelte van de premonomeren de elektro-optische eigenschappen van geconjugeerde polymeren te veranderen, is het bijzonder interessant om de *mogelijkheden en beperkingen* van deze route te onderzoeken. Het hoofddoel van dit project is dan ook het aromatisch gedeelte van het premonomeer te variëren en na te gaan in welke mate deze premonomeren kunnen gepolymeriseerd worden. Indien mogelijk wordt ook ingegaan op enkele mechanistische aspecten van de polymerisatie.

Eens de precursorpolymeren in hun gewenste vorm zijn gebracht, worden ze thermisch geconverteerd naar hun geconjugeerde toestand en worden de UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie spectra bepaald.

Indeling van de thesis

In **hoofdstuk I** wordt getracht om een duidelijk overzicht te geven van de meest bekende geconjugeerde polymeren en de mogelijke routes voor hun synthese. Eerst wordt, eerder oppervlakkig, de synthese van een grotere variëteit aan geconjugeerde polymeren beschreven. Vervolgens wordt ingezoomd op de synthese van poly(*p*-fenyleen vinyleen) derivaten en de precursorroute die in ons labo wordt gebruikt.

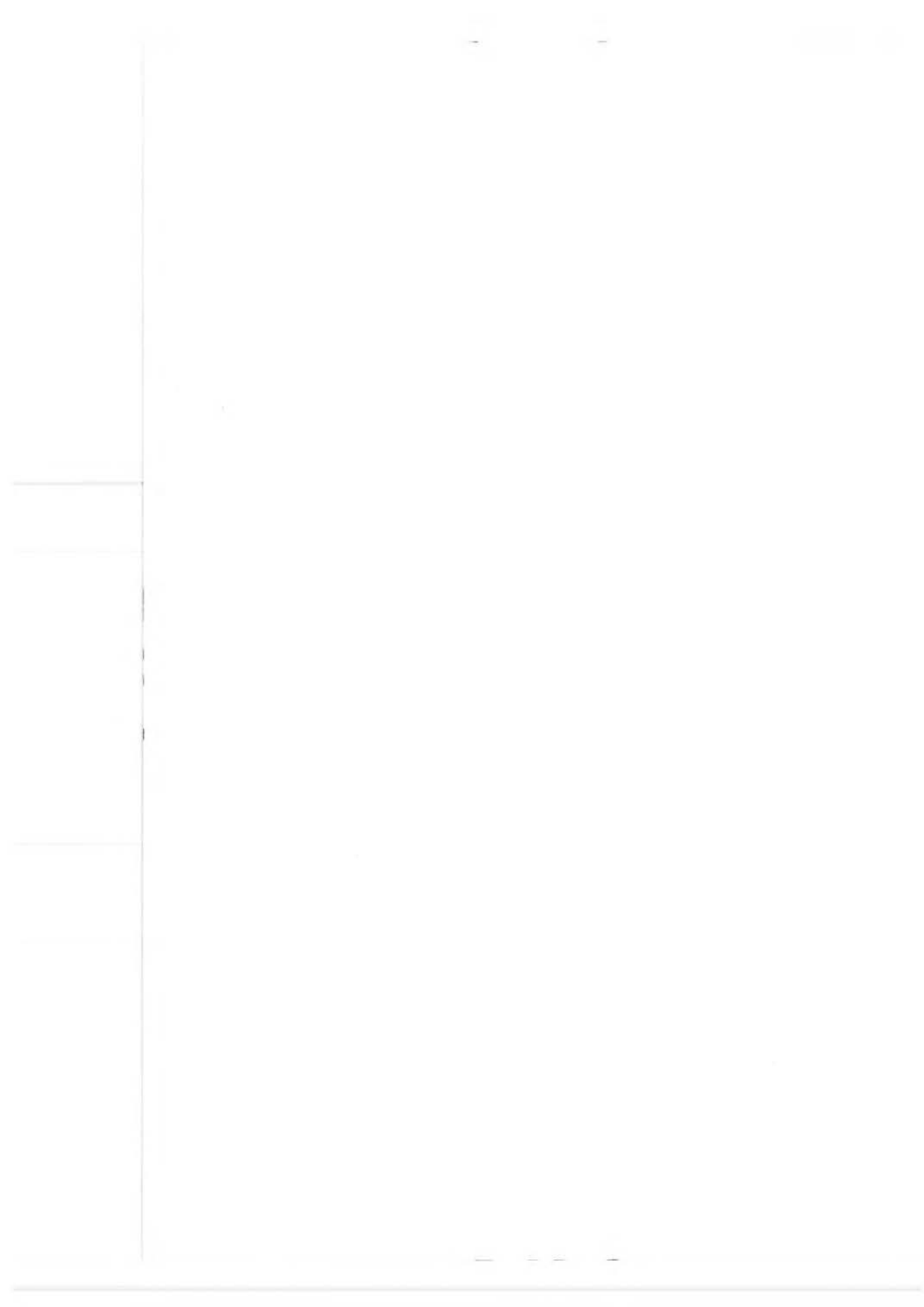
Hoofdstuk II handelt over de mogelijke toepassingen van geconjugeerde polymeren. Er wordt een kort overzicht gegeven van een aantal meer of minder belangrijke toepassingen. Op dit ogenblik kent het gebruik van deze polymeren als lichtgevende laag in Licht Emitterende Diodes veruit het meeste succes.

In **hoofdstuk III** komt de synthese van de premonomeren aan bod. In eerste instantie werd voor de synthese van de asymmetrische premonomeren, die in onze route gebruikt worden, een fase transfer gekatalyseerde substitutie reactie gebruikt. Dit heeft echter als nadeel dat er noodgedwongen met een overmaat aan substraat moet gewerkt worden, wat de opwerking sterk bemoeilijkt. Om dit euvel te verhelpen werd een nieuwe synthesesmethode uitgewerkt waarbij slechts met één equivalent aan substraat moet worden gewerkt. Het gevolg is dan ook dat in principe de opwerking vereenvoudigd wordt en dat de synthese in de toekomst sterk kan opgeschaald worden.

De polymerisatie van de premonomeren wordt behandeld in **hoofdstuk IV**. De te polymeriseren premonomeren werden hiervoor in drie categorieën opgedeeld, de elektronenarme premonomeren, de elektronenrijke premonomeren en de premonomeren met een uitgebreid aromatisch gedeelte. De premonomeren worden gepolymeriseerd in verschillende types solventen en de polymerisatie wordt in sommige gevallen opgevolgd met behulp van UV-Vis-absorptie metingen.

De laatste stap is de omzetting van de precursoren naar hun overeenkomstige geconjugeerde polymeren en wordt behandeld in **hoofdstuk V**. Teneinde kwalitatief hoogstaande geconjugeerde polymeren te bekomen is het belangrijk de juiste conversie-omstandigheden te kennen. Daarom wordt de omzetting van de gesynthetiseerde precursoren en de degradatie van de geconjugeerde polymeren opgevolgd met verschillende technieken. Uiteindelijk worden ook de UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie eigenschappen van de geconjugeerde polymeren geanalyseerd.

In **hoofdstuk VI** worden de strategieën bekeken om vragen die overblijven op te lossen, en volgen bedenkingen over de perspectieven die deze route biedt.



Hoofdstuk I

Situering van het onderzoeksdomein

I. Situering van het onderzoeksdomein	7
I.1. Synthese van geconjugeerde polymeren	7
I.2. De synthese van poly(<i>p</i> -fenyleen vinyleen) derivaten	12
I.2.1. Rechtstreekse synthese van geconjugeerde polymeren	12
I.2.2. Synthese van poly(aryleen vinylen)en via een precursorpolymeer	14
I.2.2.1. Stapsgewijze polymerisatie	15
I.2.2.2. Ring Opening Polymerisatie	15
I.2.2.3. Kettingpolymerisaties	16
I.3. Naar een nieuwe niet-ionische route	21
I.3.1. Samenvatting van de mogelijke polymerisatiewegen voor poly(aryleen vinylen)en	21
I.3.2. Een veralgemeend schema	22
I.3.3. Mechanistisch onderzoek naar deze route	24
I.4. Doelstelling en onderzoeksmethode	26
Referenties	28

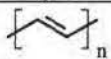
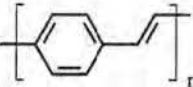
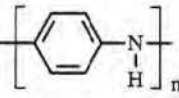
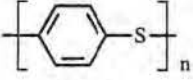
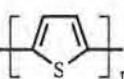
I. Situering van het onderzoeksdomein

De laatste jaren is er een grote belangstelling ontstaan in de wetenschappelijke en industriële wereld voor geconjugeerde polymeren. Deze interesse heeft het polymeer te danken aan zijn uitgebreid geconjugeerd π -elektronen systeem verlopend over de ruggengraat van het polymeer, en van de daaruit volgende elektro-optische eigenschappen.

I.1. Synthese van geconjugeerde polymeren

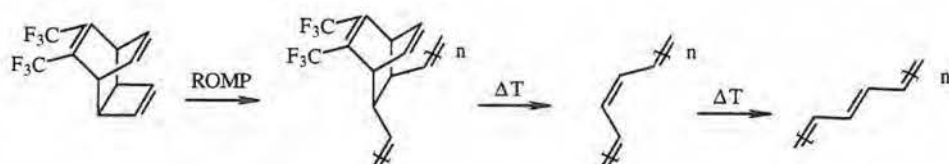
De geschiedenis van dit soort polymeren start bij het eenvoudigste geconjugeerde polymeer, het poly(acetyleen). Poly(acetyleen) werd voor het eerst als een lineair hoogmoleculair polymeer aangemaakt in 1958 door Natta [NATT58]. Hierbij werd acetyleen gepolymeriseerd in hexaan met $\text{Al}(\text{Et}_3)/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ als katalysator. Het gevormde poly(acetyleen) was echter onsmeltbaar, onoplosbaar en luchtgevoelig, zodat er weinig belangstelling voor bestond. Shirakawa paste deze methode aan en verkreeg dunne poly(acetyleen) films [SHIH71] [ITOT74].

Tabel I.1.: Overzicht van de meest voorkomende geconjugeerde polymeren

Polymeer	Naam	Afkorting
	Poly(acetyleen)	PA
	Poly(<i>p</i> -fenyleen)	PPP
	Poly(<i>p</i> -fenyleen vinyleen)	PPV
	Poly(aniline)	PAN
	Poly(<i>p</i> -fenyleen sulfide)	PPS
	Poly(pyrrool)	PPy
	Poly(thiofeen)	PTh

In 1977 werd in dezelfde onderzoeksgroep ontdekt dat deze films na behandeling met een oxiderend agens geleidend worden [SHIH77] [CHIC77]. Sinds deze ontdekking steeg de aandacht voor geconjugeerde polymeren aanzienlijk. Verschillende geconjugeerde polymeren werden ontwikkeld of terug nader bekeken, in het licht van Shirakawa's ontdekking. Hierna wordt een beperkt overzicht gegeven van syntheseswegen voor de meest belangrijke geconjugeerde polymeren.

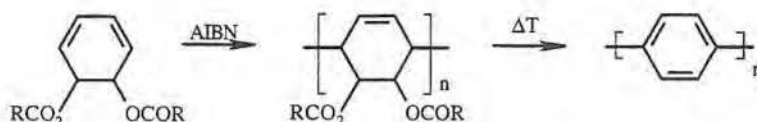
Poly(acetyleen): Ook na Shirakawa's ontdekkingen bleef de onverwerkbaarheid van het rigide poly(acetyleen) een probleem. Daarom werd er gezocht naar een meer handelbaar zogenaamd "precursor polymeer" dat, eens het in de gewenste vorm was gebracht, met een eenvoudige behandeling kon omgezet worden in het geconjugeerde polymeer. Een polymeer dat hierbij veel aandacht kreeg was het poly(vinyl chloride), dat door middel van een dehydrohalogenering zou kunnen omgezet worden tot het poly(acetyleen) [BOWH85]. Dit leverde echter slechts korte geconjugeerde segmenten op, en het bekomen polymeer bezat vele structurele defecten. In 1980 stelden Edwards en Feast [EDWJ80] een precursor route voor, waarbij de gevormde precursor door het te verwarmen omgezet kon worden in poly(acetyleen). In deze zogenaamde "Durham route", wordt de precursor gevormd door middel van een Ring Opening Metathesis Polymerisatie (ROMP) met $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$ als katalysator. Het gevormde hoogmoleculaire precursorpolymeer is oplosbaar in verschillende organische solventen en kan op die manier gemakkelijk gezuiverd en verwerkt worden.



Figuur I.1.: De Durham precursor route voor de synthese van poly(acetyleen)

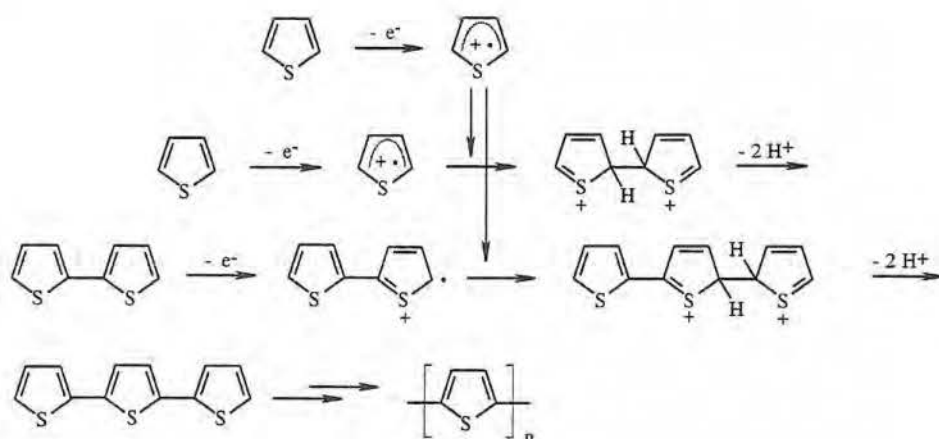
Poly(*p*-fenyleen): In de loop der jaren zijn er meerdere synthese routes ontwikkeld voor de preparatie van poly(*p*-fenyleen). Hier worden de oxidatieve koppeling, de elektrochemische koppeling, de organometallische koppeling en dehydrogenatie van poly(cyclohexyleen) vermeld. De meest gebruikt methode is de oxidatieve koppeling. In 1963 synthetiseerden Kovacic en Kyriakis [KOV63] poly(*p*-fenyleen) door middel van een oxidatieve koppeling waarbij benzeen, een Lewis zuur (AlCl_3) en een oxidans (CuCl_2) op kamertemperatuur werden geroerd. Deze reactie zou verlopen via de oxidatie van benzeen tot een radicaal kation, gevolgd door de reactie van dit radicaal kation met verscheidene benzeenringen. Dit resulteert in een oligomeer met een radicaal kation. Een tweede oxidatie gevolgd door het verlies van twee protonen aromatiseert de twee terminale benzeenringen, en door oxidatieve rearomatisatie van de dihydrostructuren door CuCl_2 wordt het poly(*p*-fenyleen) bekomen [MIL83]. Daar dit

mechanisme het verlies van de resonantieënergie van verschillende benzeenringen inhoudt, kunnen we bij deze voorstelling wel enige vraagtekens plaatsen. De elektrochemische synthese van poly(*p*-fenyleen) kan zowel oxidatief al reductief verlopen. De oxidatieve elektrochemische polymerisatie van benzeen kan uitgevoerd worden in acetonitrile [OSAT69]. De polymerisatie stopt slechts wanneer het gevormde poly(*p*-fenyleen) neerslaat. De reductieve elektrochemische polymerisatie van arylhalides gebeurt in aanwezigheid van een nikkel complex dat dienst doet als katalysator en resulteert in een hoog rendement aan poly(*p*-fenyleen) [FAUJ85]. Van minder belang is de synthese van poly(*p*-fenyleen) via een Grignard reactie in aanwezigheid van een organometaal katalysator [SPEJ71]. Indien de monomeren niet gesubstitueerd zijn met flexibele lange zijketens treedt er in de bovenstaande gevallen steeds weer hetzelfde probleem op als eerder bij de rechtstreekse synthese van poly(acetyleen) vermeld werd. Door het rigide karakter van het geconjugeerde polymeer is het onoplosbaar en dus ook onverwerkbaar. Ook hier kan dit probleem omzeild worden door de synthese van een precursorpolymeer. Diester derivaten van 5,6-dihydroxy-1,3-cyclohexadiene kunnen onder radicalaire omstandigheden tot het oplosbare poly(cyclohexyleen) gepolymeriseerd worden. Dit kan door verhitting omgezet worden tot het geconjugeerde polymeer [MCKD87] [BALD88].



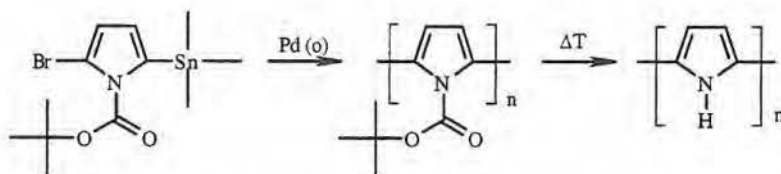
Figuur 1.2: Synthese van poly(*p*-fenyleen) via een precursorroute

Poly(thiofeen): Alhoewel de eerste synthese van poly(thiofeen) reeds beschreven werd in 1883 [MEYV83], duurde het tot 1980 vooraleer er wel gedefinieerd poly(thiofeen) kon worden aangemaakt. Yamamoto en Lin synthetiseerden lineair poly(thiofeen) door middel van een nikkel gekatalyseerde Grignard koppeling van het 2,5-dibromothiofeen [YAMT80] [LINJ80]. Een jaar later vermeldde Diaz de synthese van poly(thiofeen) via elektrochemische oxidatie [DIAA81]. Hoewel het volledige mechanisme tot nu toe nog niet helemaal begrepen is, wordt verondersteld dat de polymerisatie verloopt via de koppeling van twee radicalen, gevormd tijdens de oxidatie van het monomeer. Naast de elektrochemische oxidatie kan poly(thiofeen) ook chemisch oxidatief worden gevormd. Yoshino ontwikkelde een methode om met behulp van FeCl_3 in CHCl_3 poly(thiofeen) te synthetiseren [SUGR86]. Deze oxidatieve polymerisatie levert gedopeerde poly(thiofeen) die daarna wordt geneutraliseerd met ammoniak.



Figuur 1.3.: Elektrochemische polymerisatie van thiofeen

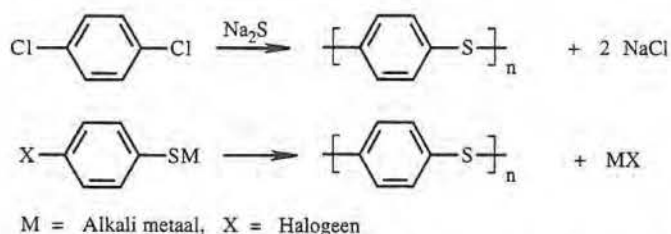
Poly(pyrrool): De elektrochemische oxidatie van pyrrool in 1968 door Dall'Olio in verdund zwavelzuur leidde tot een zwarte film [DALA68]. In diezelfde publicatie werden de geleidende eigenschappen van dit poly(pyrrool) beschreven. In feite heeft Shirakawa in 1977 de geleidende eigenschappen van geconjugeerde polymeren dus herontdekt. Door de verdere aanpassingen van de reactie-omstandigheden en de sterke verbeteringen die volgden, is elektrochemische oxidatie nog steeds de meest gebruikte polymerisatiemethode voor poly(pyrrool) [DIAA79] [KANK79]. Later werd pyrrool, beschermd door een *tert*-butoxycarbonyl groep, gepolymeriseerd met behulp van een palladium gekatalyseerde koppeling van een trialkyltinfunctie met een halogenide, de zogenaamde Stille koppeling [STILJ86]. Het bekomen oplosbare precursor polymeer kan daarna thermisch geconverteerd worden tot het uiteindelijk poly(pyrrool) [MARS92]. Het is ook mogelijk om pyrrool met behulp van sterke oxidantia, zoals FeCl_3 , te polymeriseren, waarbij het poly(pyrrool) als een zwart gedopeerd poeder wordt bekomen [ARMS87].



Figuur 1.4.: Synthese van poly(pyrrool) via de Stille koppeling

Poly(aniline): Dit polymeer werd reeds voor de eerste maal gesynthetiseerd in 1834, maar het werd pas in de jaren 1980 erkend als een elektrisch geleidend polymeer [GENE90]. Oxidatie van aniline is de meest gebruikte methode voor de synthese van poly(aniline) en kan zowel elektrochemisch [LETH62] als chemisch [GENE90] uitgevoerd worden.

Poly(*p*-fenyleen sulfide): De meeste geconjugeerde polymeren zijn rigide en dus ook onverwerkbaar. Poly(*p*-fenyleen sulfide), ook gekend onder de commerciële naam Ryton ® (Philips Petroleum), vormt hierop een uitzondering. Het is oplosbaar in bijvoorbeeld chlorobenzeen of difenylether, heeft een glastransitie-overgang bij 85°C en smelt bij 280°C. Industrieel wordt het gemaakt door 1,4-dichlorobenzeen samen met natriumsulfide te roeren bij 200 - 300°C. Een andere mogelijkheid is een zelfcondensatie van een alkalizout van 4-halothiophenol bij 250°C [CLAT82] [FROJ83].

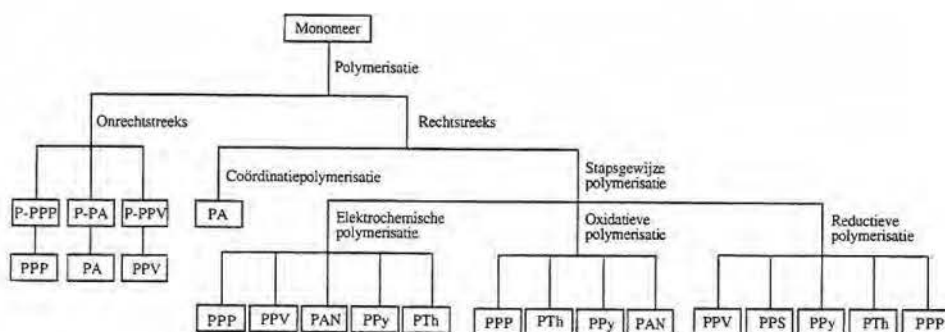


Figuur 1.5.: Mogelijke polymerisatiewegen voor de synthese van poly(*p*-fenyleen sulfide)

Poly(*p*-fenyleen vinyleen): Hoogmoleculair verwerkbaar poly(*p*-fenyleen vinyleen) werd voor het eerst gesynthetiseerd via de Wessling-Zimmerman route [WESR68] [SETW69]. Het gevormde poly(*p*-fenyleen vinyleen) bezit verschillende zeer aantrekkelijke eigenschappen:

- Het kan op een eenvoudige manier gesynthetiseerd worden tot hoogmoleculaire polymeren met een lage polydispersiteit en een hoge zuiverheid.
- Er kunnen gemakkelijk flexibele vrijstaande films bekomen worden.
- De gevormde poly(*p*-fenyleen vinyleen) films zijn zeer transparant en bezitten een goede mechanische sterkte.

Deze eigenschappen vormden, samen met de hoge elektrische geleidbaarheid na dopering, de basis van een wereldwijd onderzoek naar nieuwe (verbeterde) polymerisatieroutes voor de synthese van poly(*p*-fenyleen vinyleen)-derivaten. Deze routes worden in het volgende gedeelte uitgebreider behandeld. De vermelde routes kunnen worden samengevat in het onderstaande schematische overzicht. De precursorroutes worden aangeduid met een extra P- voor de gebruikte afkorting.



Figuur 1.6.: Schematisch overzicht van de vermelde polymerisatieroutes voor de synthese van de meest voorkomende geconjugeerde polymeren

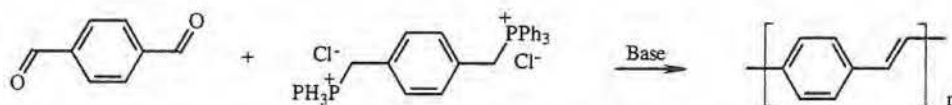
I.2. De synthese van poly(*p*-fenyleen vinyleen) derivaten

De synthese van PPV-achtigen kan opgedeeld worden in de rechtstreekse en de onrechtstreekse syntheses. De onrechtstreekse syntheses worden ook precursorroutes genoemd.

I.2.1. Rechtstreekse synthese van geconjugeerde polymeren

Alle rechtstreekse syntheses zijn stapsgewijze polymerisaties waarbij de dubbele binding tussen de aromatische ringen direct gevormd wordt. Het gevolg is een geconjugeerd en dus star en onoplosbaar polymeer, tenzij er slechts oligomeren gevormd worden of indien lange zijketens worden ingeplant die voor de oplosbaarheid zorgen. De stapsgewijze manier van werken laat toe dat er een sterke experimentele controle wordt uitgeoefend bij de vorming van welgedefinieerde copolymeren, wat minder het geval is bij kettingpolymerisaties.

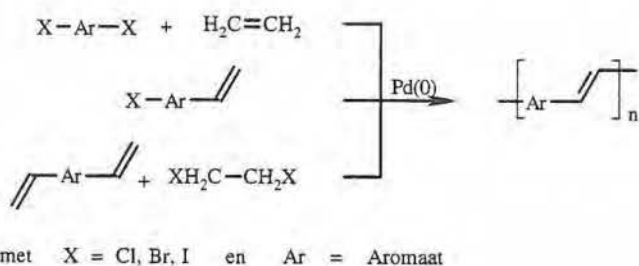
Wittig reactie: Reeds gedurende de zestiger jaren werd poly(*p*-fenyleen vinyleen) gesynthetiseerd gebruik makend van de Wittig reactie, waarbij een fosfonium ylide reageert met een carbonyl [MDOR60] [DREG66]. Er worden slechts lage moleculaire gewichten bekomen.



Figuur 1.7.: Synthese van poly(*p*-fenyleen vinyleen) via de Wittig reactie

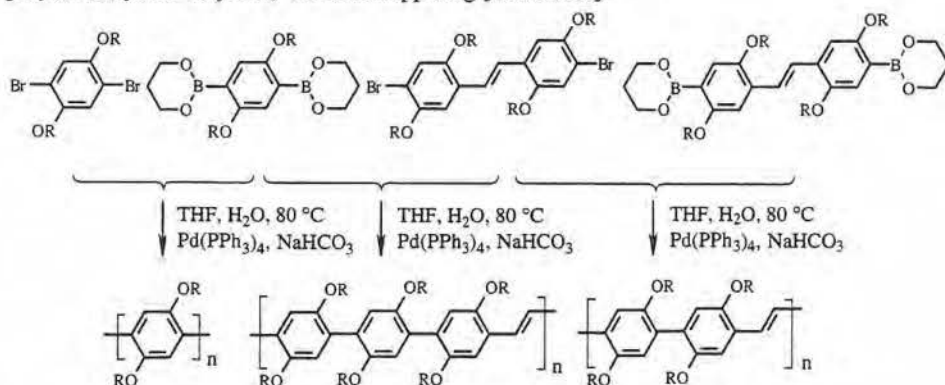
Heck reactie: In de Heck reactie [HECR82] laat men gehalogeneerde derivaten reageren met olefinen. De dubbele binding blijft na de reactie behouden. Deze reactie wordt gekatalyseerd

door Pd(0) complexen of Pd(II) zouten. Er kunnen zowel broom-, jood- en sinds kort ook chloorderivaten worden gebruikt in deze reactie [REEM98]. Voor de synthese van poly(aryleen vinylen) derivaten kan er van verschillende beginsituaties worden uitgegaan [HEIW88] [PAT83] [MARH91] [GREA91]:



Figuur I.8.: Palladium gekatalyseerde Heck-reactie

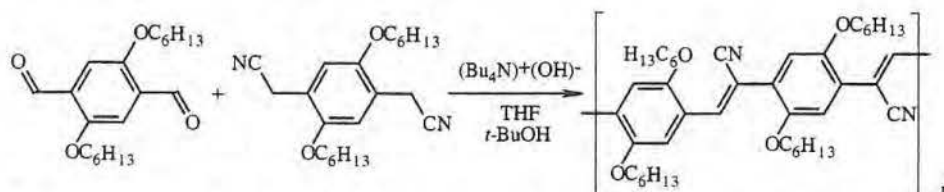
Suzuki koppeling: De palladium gekatalyseerde koppeling van alkyl gesubstitueerde aryldiboorzuur met aryldibromides, ook de Suzuki koppeling genoemd [MIYN89] [MIYN80], levert met succes alkyl gesubstitueerd poly(*p*-fenyleen) op [REHM89] [SCHU91] [HUBJ94]. Deze methode kan ook worden toegepast voor de synthese van poly(*p*-fenyleen vinylen) derivaten. Wegner meldde in 1996 de synthese van onder andere poly(bisfenyleen vinylen) en poly(trisfenyleen vinylen) via deze koppeling [REMM96].



Figuur I.9.: De Suzuki koppeling

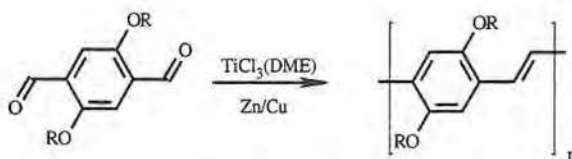
Knoevenagel condensatie: Een geschikte methode om elektronenzuigende groepen op geconjugeerde polymeren in te bouwen is de Knoevenagel condensatie. Dit is een reactie tussen een aldehyde en, in dit geval, een benzylgroep met een cyanide. Deze reactie wordt meestal gekatalyseerd door een amine of amine zout. Lenz [LENR60] en Hörhold [HORH70] [HORH87] [HELM93] synthetiseerden respectievelijk in 1960 en 1970 reeds onoplosbare

cyano gesubstitueerde polymeren. Dit oplosbaarheidsprobleem werd door Holmes [MORS94] opgelost door de inplanting van flexibele zijketens.



Figuur 1.10.: De Knoevenagel condensatie voor cyanide gesubstitueerd poly(*p*-fenyleen vinyleen)

Mc-Murry reactie: Een koppeling van aromatische aldehydes kan uitgevoerd worden door middel van de McMurry reactie. Rehahn en Schlüter bereidden poly(2,5-dihexyl-1,4-fenyleen vinyleen) door de koppeling van het overeenkomstige dialdehyde met behulp van een Zn/Cu mengsel en TiCl_3 (dimethoxyethaan)_{1,5}. Het Zn/Cu mengsel treedt als reductans op voor de vorming van Ti(0). Dit Ti(0) zorgt voor de deoxygenatie koppeling van de aldehydes [CATE91] [COOA91] [REHM90].



Figuur 1.11.: McMurry reactie voor aanmaak van poly(*p*-fenyleen vinyleen)

Elektrochemische polymerisatie: Naast de chemische polymerisatie, kan poly(*p*-fenyleen vinyleen) ook elektrochemisch worden gepolymeriseerd. In 1987 rapporteerde Nishihara een methode om poly(*p*-fenyleen vinyleen) te synthetiseren uitgaande van di-1,4-(dichloromethyl)-benzeen in tetrahydrofuran met *n*-Bu₄NBF₄ als elektrolyet [NISH87]. Later werd ook het [(trifenylfosfonium bromide)methyl]benzeen in acetonitrile elektrochemisch gepolymeriseerd, waarbij dit zout tevens dienst doet als elektrolyet [CHAW96].

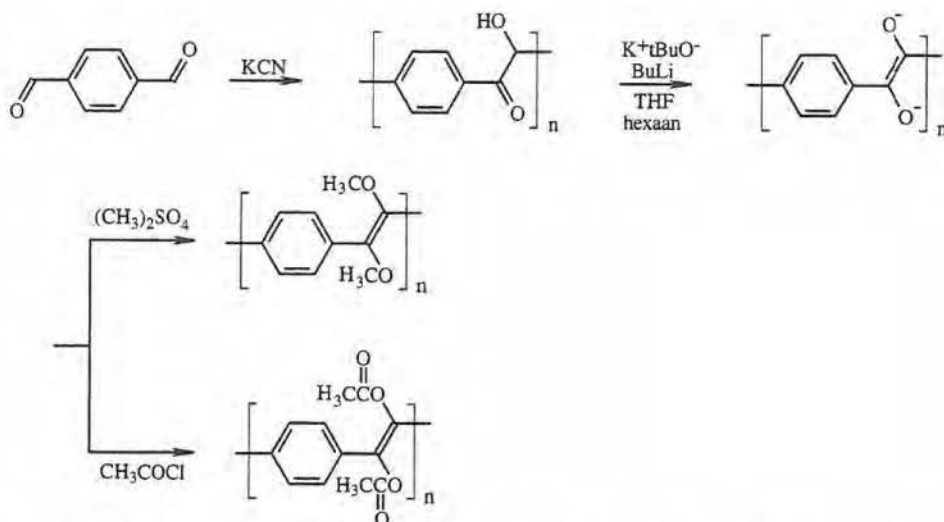
1.2.2. Synthese van poly(aryleen vinyleen)en via een precursorpolymeer

De meeste geconjugeerde polymeren zijn omwille van deze conjugatie starre moleculen, waardoor ze onsmeltbaar en onoplosbaar zijn. Deze onoplosbaarheid kan verholpen worden door de invoering van flexibele zijketens. De onrechtstreekse synthese van geconjugeerde polymeren via niet geconjugeerde precursorpolymeren, die oplosbaar zijn in verschillende

solventen en omgezet kunnen worden in hun geconjugeerde vorm, is een andere en elegante manier om de onoplosbaarheid eigen aan geconjugeerde polymeren te omzeilen.

I.2.2.1. Stapsgewijze polymerisatie

Benzoincondensatie: Kaul en Fernandez rapporteerden in 1990 de synthese van gefunctionaliseerde poly(*p*-fenyleen vinyleen) derivaten, waarbij zuurstof bevattende groepen op de vinylbinding geplaatst werden [KAUS90]. Deze poly(*p*-fenyleen vinyleen) derivaten werden gesynthetiseerd door het gevormde precursorpolymeer, een polybenzoin, om te zetten in een polydianion door middel van een sterke base. Dit laat men dan verder reageren met acetylchloride of dimethylsulfaat.

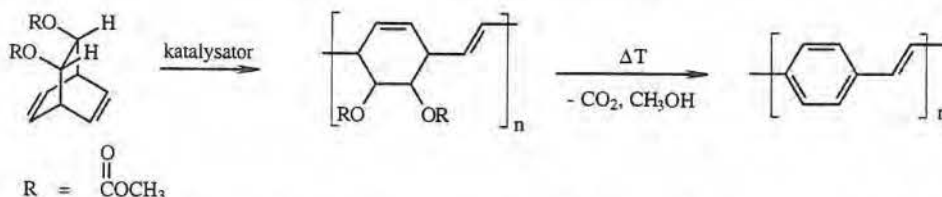


Figuur I.12.: Benzoincondensatie als polymerisatieroute voor de synthese van poly(*p*-fenyleen vinyleen)-precursoren

I.2.2.2. Ring Opening Polymerisatie

Ring Opening Methathesis Polymerisatie: Edwards en Feast rapporteerden als eersten de synthese van een precursor polymeer voor poly(acetyleen) [EDWJ80] via een Ring Opening Methathesis Polymerisatie. Deze precursor kon vervolgens worden geconverteerd tot het poly(acetyleen). Recent maakte de groep van Grubbs gebruik van metaalcarbeen gekatalyseerde "levende" Ring Opening Methathesis Polymerisaties om precursoren voor al dan niet

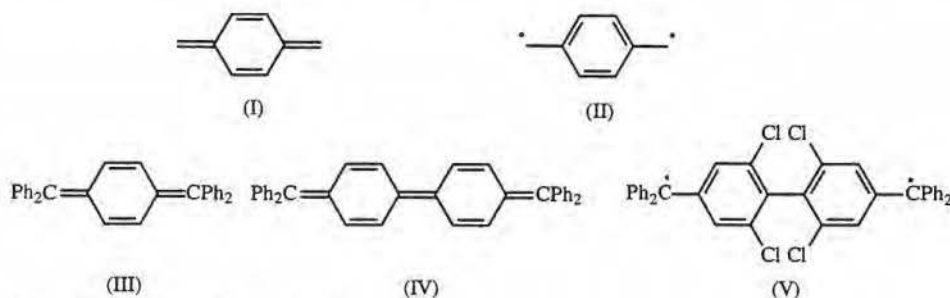
gesubstitueerde poly(*p*-fenyleen vinyleen) of poly(1,4-naftaleen vinyleen) te maken [CONV92] [PUL96] [WAGM97]. De precursoren worden vervolgens oxidatief (met 2,3-dichloro-5,6-dicyanoquinon) of door een hittebehandeling omgezet tot het geconjugeerde polymeer. In alle gevallen zijn de precursoren oplosbaar in organische solventen.



Figuur I.13.: Poly(*p*-fenyleen vinyleen) via een "Levende" Ring Opening Methathesis Polymerisatie

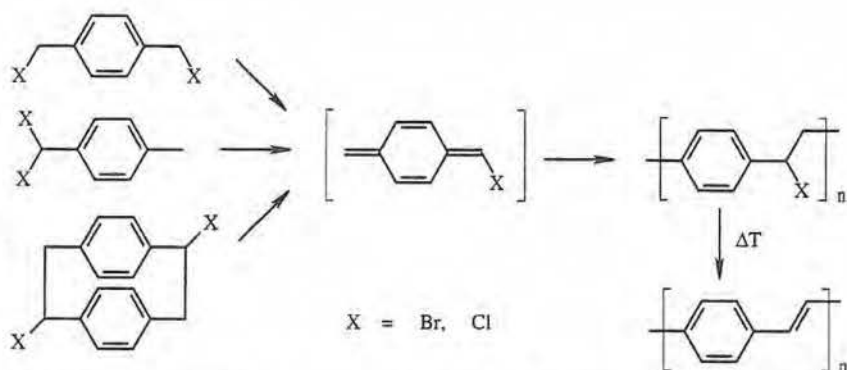
I.2.2.3. Kettingpolymerisaties

Chemical Vapour Deposition (CVD): Szwarc bekwam reeds in 1947 *p*-xylyleen door dampfase pyrolyse van 1,4-methylbenzeen dat spontaan polymeriseerde tot poly(1,4-fenyleen ethyleen) bij condensatie op een koud oppervlak [SZWM47]. Rond dezelfde periode was er vanuit de quantumchemie een interesse voor deze *p*-xylylenen of Chichiban koolwaterstoffen ontstaan. Deze *p*-xylylenen kunnen als een quinoid (I) of als een benzoid (II) met twee vrije radicalen voorgesteld worden. Deze laatste gedraagt zich als een diradicaal en vertoont paramagnetische eigenschappen, terwijl het *p*-quinodimethaan diamagnetisch zou moeten zijn. Müller en Müller-Rodloff [MULL35] bewezen dat (III) en (IV) diamagnetisch zijn, en dat ze dus in de quinoidale structuur voorkomen. Alleen Chichiban verbindingen waar sterische hinder de planariteit bemoeilijkt, zoals het geval is voor (V) zouden paramagnetisch zijn, en dus onder de diradicalaire vorm voorkomen [MULL41]. De polymerisatie zou geïnitieerd worden door de koppeling van twee *p*-quinodimethaansystemen tot een diradicaal, dat dan aan beide uiteinden groeit door de additie van *p*-xylyleen aan de radicalaire centra [ERRL58].



Figuur I.14.: Chichiban verbindingen

Via deze methode werden echter slechts lage opbrengsten verkregen. Een doorbraak voor de aanmaak van poly(1,4-fenyleen ethyleen) kwam er na de Chemical Vapour Deposition experimenten van Gorham met paracyclofaan [GORW66]. Hierbij wordt paracyclofaan bij 200°C en onder sterk verlaagde druk verdampt, gevolgd door de dampfase pyrolyse tussen 600 en 700°C en de condensatie van 1,4-quinodimethaan op een koud substraat (< 30°C) en gelijktijdige polymerisatie tot poly(1,4-fenyleen ethyleen). Een nuttige route voor de synthese van gehalogeneerde poly(1,4-fenyleen ethyleen) via chemical vapour deposition als precursor voor poly(*p*-fenyleen vinyleen) werd geïntroduceerd door Iwatsuki [IWAS91]. 1,9-dichloro-paracyclofaan werd gebruikt als uitgangspunt. De precursoren werden vervolgens omgezet tot poly(*p*-fenyleen vinyleen) door een hittebehandeling bij 300°C. Dit concept werd ook toegepast op 1,4-dihalomethylbenzeen en dihalomethyl-4-methylbenzeen [STAE94] [SCHO96].

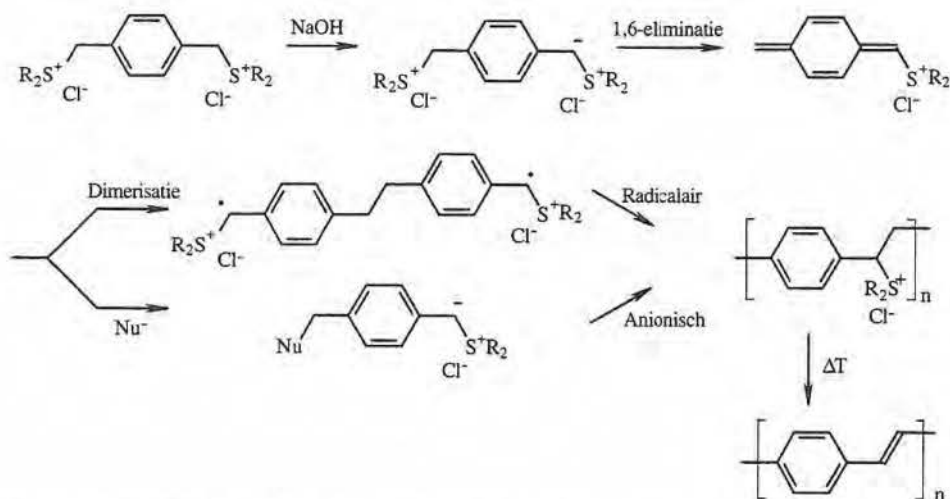


*Figuur 1.15.: Synthese van poly(*p*-fenyleen vinyleen) via Chemical Vapour Deposition*

Wessling Polymerisatie: De meest gebruikte synthesesweg voor poly(*p*-fenyleen vinyleen) en aanverwante geconjugeerde polymeren is de Wessling-Zimmermanroute [WESR68] [SETW69]. Na voorbereidend onderzoek door Hatch [HATM76] en Alfrey [ALFT72] op de polycondensatie van *p*-xylyleen bisdialkyl sulfoniumzouten slaagden Wessling en Zimmerman erin om dit monomeer via een precursorroute tot hoogmoleculaire gewichten te polymeriseren. Ze voegden hiervoor NaOH toe aan een oplossing van het sulfoniumzout in water en bekwamen een wateroplosbaar polymeer. Indien dit polymeer verwarmd werd, werd poly(*p*-fenyleen vinyleen) gevormd. Na optimalisatie van de reactieomstandigheden en verder onderzoek werd door Wessling het volgende mechanisme voorgesteld:

1. Door toevoeging van een base aan het sulfoniumzout opgelost in water wordt een benzylic proton onttrokken.

2. Vervolgens treedt een 1,6-eliminatie op wat resulteert in de vorming van het quinodimethaan. De concentratie van dit quinodimethaansysteem wordt snel opgebouwd.
3. Een diradicaal ontstaat als gevolg van de dimerisatie van twee xylylenen.
4. Het gevormde diradicaal initieert de polymerisatie, waarbij het xylileen verbruikt wordt.



Figuur I.16.: De Wessling-Zimmerman precursorroute

Deze polymerisatie kan dus in feite in twee stukken worden opgesplitst. Ten eerste, de vorming van het quinodimethaan, dat het *werkelijke monomeer* van de polymerisatie uitmaakt, en ten tweede, de eigenlijke polymerisatie. In een studie die ongeveer gelijktijdig werd uitgevoerd door Kanbe en Okawara over deze reactie, kwam men tot hetzelfde besluit [KANM68].

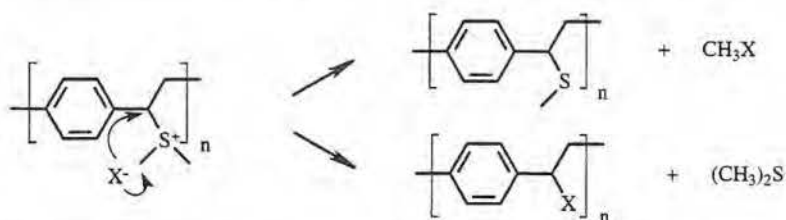
De vorming van het monomeer is waarschijnlijk de beperkende factor bij deze polymerisatie. Immers, de 1,6-eliminatie, gaat ten koste van de resonantieënergie van het aromatisch systeem. Er werd dan ook vastgesteld dat monomeren met een uitgebreid aromatisch systeem, zoals voorgesteld in de onderstaande figuur, waarbij de vorming van het overeenkomende quinodimethaansysteem te veel energie kost, niet kunnen gepolymeriseerd worden via deze route [GARR89].



Figuur I.17.: Niet polymeriseerbare monomeren via de Wesslingroute

Over het polymerisatiemechanisme is er, sinds deze base geïnduceerde polymerisatie van sulfonium zouten bekend is, een discussie aan de gang die vandaag nog verder wordt gevoerd. Wessling zelf stelde een radicalaire kettingpolymerisatie voor zoals reeds hoger werd aangegeven [WESR85]. Lahti en medewerkers vonden echter geen aanwijzingen voor een radicalair mechanisme en stelden een anionische kettingpolymerisatie voor [LAHP88]. Als bewijs voerden ze aan dat toevoeging van een stabiel radicaal, namelijk 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy of TEMPO, aan het reactiemengsel geen daling voor het ESR signaal van TEMPO veroorzaakt. Later werd door dezelfde auteurs toch weer het radicalaire mechanisme naar voor geschoven [LAHP92]. Ze stelden immers vast dat toevoeging van 0.1 equivalenten TEMPO de polymerisatie volledig onderdrukte. Recent verscheen er een artikel waarin de kinetiek van de Wesslingpolymerisatie uitgebreid onder de loep werd genomen [CHOB98]. Hierin kwamen de onderzoekers tot het besluit dat de Wesslingpolymerisatie een radicalaire kettingpolymerisatie is, al konden ze de initiator vooralsnog niet identificeren.

De Wesslingroute vertoont een aantal nevenreacties [LENR88] [GAGD87] die worden veroorzaakt door het feit dat de sulfoniumgroepen in de precursorpolymeren, zelfs bij kamertemperatuur, zeer goede uittredende groepen zijn. Het gevolg is dat het precursorpolymeer niet stabiel is en precipiteert uit de oplossing, of geleert tijdens de polymerisatie. Nevenreacties die kunnen optreden worden weergegeven in onderstaande figuur. Elektronengevende groepen zoals alkoxy substituenten op de aromatische ring activeren de benzylicke plaats en verlagen dus de stabiliteit van het precursorpolymeer verder.



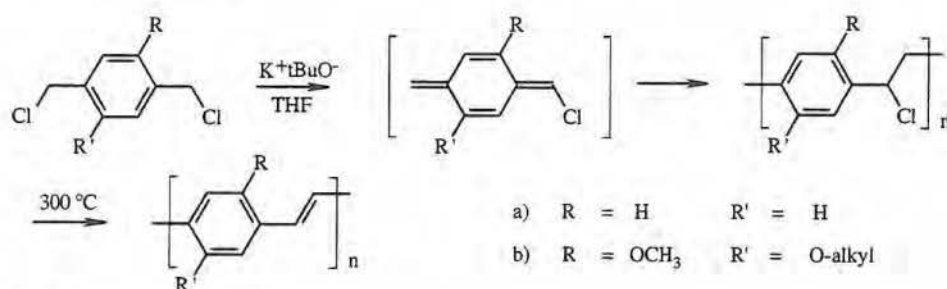
X = OH : Mogelijke nevenreacties in water tijdens de polymerisatie

X = Cl : Mogelijke nevenreacties tijdens het drogen of de thermische eliminatie

Figuur 1.18.: Nevenreacties van de Wesslingroute

Experimentele studies wijzen ook uit dat indien sterk elektronenzuigende groepen, zoals nitriles of nitrosubstituenten, op de monomeren ingevoerd worden, het verkrijgen van hoog molecuulair gewicht polymeren via de Wesslingroute zeer moeilijk wordt. De maximale moleculaire gewichten ($\bar{M}_w$) die bereikt werden bedroegen ongeveer 15000 [SARA94] [DENF92].

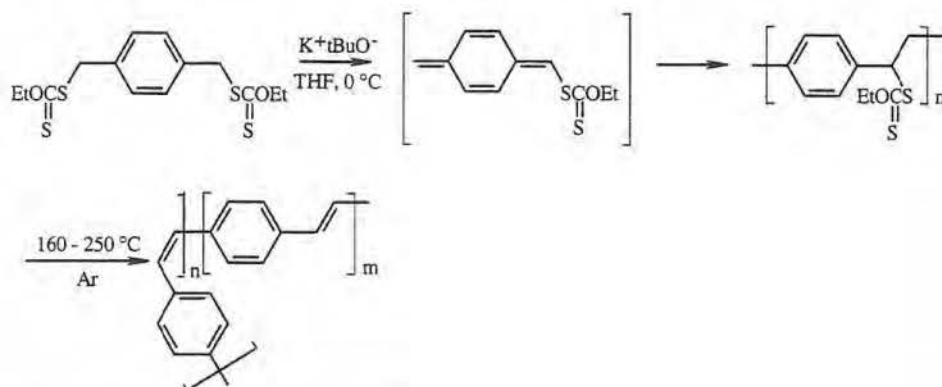
Gilch route en afgeleide chloride of bromide precursorroutes: Zich basierend op het werk van Karasch [KHAM44] lieten Hoeg en zijn medewerkers 1,4-dichloromethylbenzeen met een overmaat NaNH_2 in NH_3 reageren in THF, waarbij ze het verwachte onoplosbare poly(*p*-fenyleen vinyleen) verkregen [HOED64]. In navolging werd in 1966 door Gilch en Wheelwright een systematische studie over de reactie van halomethylbenzeen met base uitgevoerd [GILG66]. Zij maakten gebruik van een overmaat K^+tBuO^- in onder andere benzeen en stelden dat de polymerisatie verliep via het *in situ* gevormde quinodimethaansysteem. Indien deze werkwijze wordt toegepast op di(halomethyl)benzeen met flexibele zijketens zouden oplosbare poly(*p*-fenyleen vinyleen) moeten bekomen worden. Swatos stelde echter vast dat het polymeer, als gevolg van het hoge moleculaire gewicht en/of de gedeeltelijke kristalliniteit, toch precipiteerde tijdens de polymerisatie. Om dit euvel te verhelpen werkte hij slechts met één equivalent base en verkreeg hoogmoleculair en oplosbare precursoren met een hoge opbrengst [SWAW90]. Volgens Shieh echter, is dit niet voldoende om de gelling bij verschillende polymeren tegen te gaan. Hij voegde *t*-butyl-4-chloromethylbenzeen toe aan het reactiemengsel en stelde vast dat de moleculaire gewichten daalden en de oplosbaarheid van de gevormde polymeren sterk toenam. Omdat *t*-butyl-4-chloromethylbenzeen als een anionische initiator kan optreden, stelde hij dat deze polymerisatie anionisch kan verlopen [HSIB98] [YUYU98] [VANA98] [SCHG98].



Figuur I.19.: De Gilchroute

Xanthaatroute: Son en Galvin publiceerden in 1995 een modificatie van de Wesslingroute [SONS95]. Ze vervingen de sulfoniumgroepen door xanthaatfuncties om op die manier mogelijke nevenreacties typisch aan de Wesslingpolymerisatie te vermijden. Volgens de auteurs zouden, getuige de IR-metingen, gedeeltelijk *cis*-bindingen tijdens de eliminatie ingevoerd worden (signaal bij 868 cm^{-1}). Op die manier zou dan een geconjugeerd polymeer met een meer amorf karakter bekomen worden, wat op zijn beurt zou zorgen voor betere quantumefficiënties in Licht Emitterende Diodes. Het lijkt ons echter nogal voorbarig om op basis van deze IR-gegevens verregaande conclusies te trekken over de structuur van het polymeer en de efficiënties van LEDs, gebaseerd op deze polymeren. We verwachten immers dat de thermodynamisch meest stabiele structuur gevormd wordt, dit wil zeggen dat we de *trans*

configuratie verwachten. Verder kunnen we ons de vraag stellen of het IR-signaal bij 868 cm^{-1} wel degelijk afkomstig is van een *cis*-binding. Volgens Colthun en co-auteurs vinden we het signaal voor een *cis*-binding terug tussen 730 en 650 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$ vibratie) [COLN90].

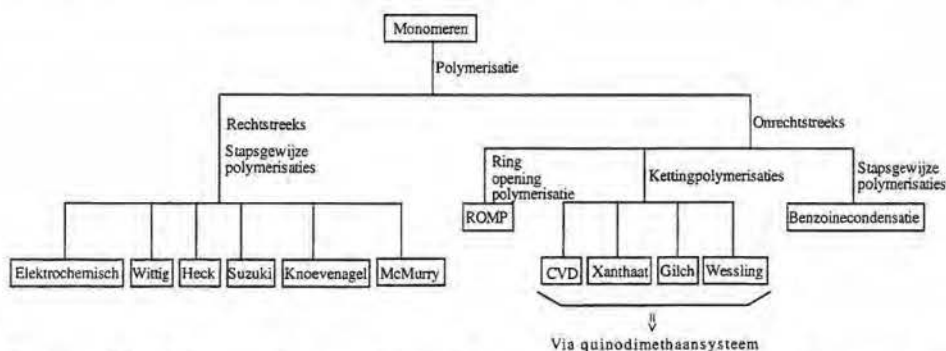


Figuur 1.20.: Xanthaat precursorroute

I.3. Naar een nieuwe niet-ionische route

I.3.1. Samenvatting van de mogelijke polymerisatiewegen voor poly(aryleen vinylen)en

Indien we van het vorige een schematisch overzicht maken, merken we dat zowel de chemical vapour deposition techniek, de Wesslingroute, de Gilch en aangepaste routes en de xanthaatroute allemaal via het *in situ* gevormde *p*-xylyleen lopen. Er is in ons labo dan ook getracht om de gemeenschappelijke mechanistische gegevens van deze routes zoveel mogelijk in een *algemeen schema* samen te vatten, wat in het volgende stuk verder staat uitgewerkt.



Figuur 1.21.: Schematisch overzicht van de verschillende vermelde syntheseroutes voor poly(aryleen vinylen)en

I.3.2. Een veralgemeend schema

Dit "algemeen" schema voor de synthese van precursoren voor geconjugeerde polymeren verlopend via *p*-quinodimethaan intermediären kan opgedeeld worden in drie stukken: de vorming van het *p*-quinodimethaan, wat het echte monomeer is, de polymerisatie en de conversie tot het geconjugeerde polymeer. Om te kunnen voldoen aan de vereisten nodig voor de synthese van een geconjugeerd polymeer, moet het uitgangsprодукт, dat meestal een *p*-xyleen derivaat is en we in het vervolg het *premonomeer* zullen noemen, over een benzylicsche zogenaamde *polarisator* en een benzylicsche *leavinggroep* beschikken.

De vorming van het *p*-quinodimethaan gebeurt in twee stappen. Eerst wordt er een benzylicsch proton naast de *polarisator* onttrokken aan het *premonomeer*. Hier vinden we direct de eerste taak terug van de *polarisator*, de stabilisering van het gevormde anion. In de tweede stap wordt het *p*-xylyleen derivaat gevormd door een 1,6-eliminatie die gepaard gaat met het uittreden van de *leavinggroep*.

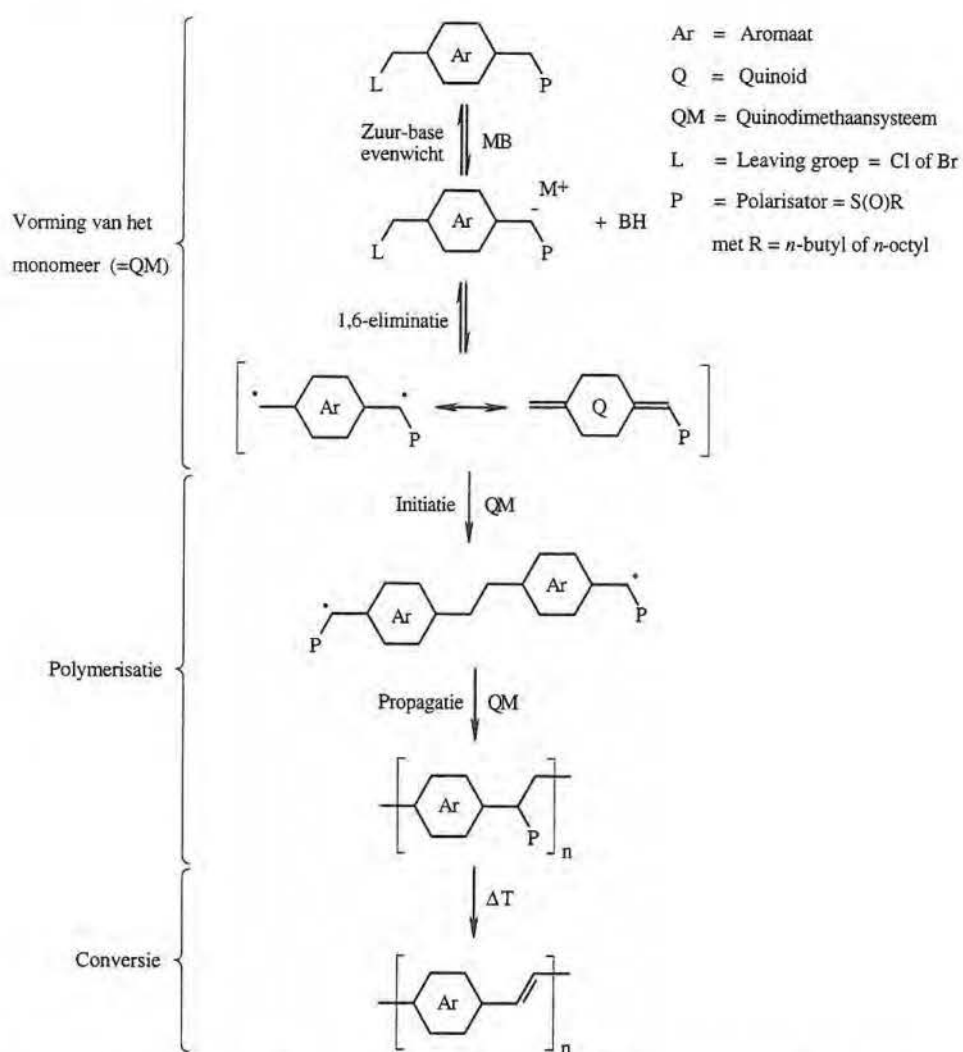
Het tweede deel, de polymerisatie, start na het bereiken van een kritische hoeveelheid quinodimethaan, met de vorming van een dimeer, dat als radicalaire initiator optreedt (zie verder). De vorming van het precursor polymeer gebeurt radicalair via een kop-staart polymerisatie waarbij telkens een *p*-quinodimethaan derivaat aangehecht wordt. Dit is de tweede taak van de *polarisator*, zorgen voor een regelmatige kop-staart aanhechting. Er wordt dan een niet geconjugeerd polymeer bekomen dat oplosbaar is in verschillende organische solventen. Voor deze oplosbaarheid zorgt een flexibele alkylstaart die in de *polarisator* verwerkt zit, hetgeen de derde taak is van deze *polarisator*.

In het derde deel wordt de oplosbare precursor omgezet in het onverwerkbare geconjugeerde polymeer, nadat het in de gewenste vorm is gebracht. Dit gebeurt, in ons geval, door een thermische behandeling. De *polarisator* moet dus enerzijds bij kamertemperatuur een stabiele groep zijn, maar moet anderzijds thermisch elimineerbaar zijn bij hogere temperatuur, wat de vierde eigenschap moet zijn van de *polarisator*.

Alkylsulfinylgroepen bleken na onderzoek deze vier eigenschappen te verenigen [TROB76] [TROB80]. Als *polarisator* werd dan ook een *n*-butylsulfinyl of *n*-octylsulfinyl groep gebruikt. De meest geschikte *leavinggroepen* zijn chloride- of bromidesubstituenten. Er is dus een *differentiatie* aangebracht tussen de *polarisator* en *leavinggroep*, wat een belangrijk verschil vormt met de andere precursorroutes. Het gebruik van dit schema en een verschillende *leavinggroep* en *polarisator* levert verscheidene voordelen op:

- De polarisator, de leavinggroep, de base en het solvent kunnen aangepast worden aan het te polymeriseren premonomeer. Er kan met andere woorden soepeler gewerkt worden en er is een ruimere keuze aan mogelijkheden.
- De precursoren zijn tevens stabiel en kunnen in vaste toestand gedurende lange tijd bewaard worden. De andere precursorroUTES maken geen onderscheid tussen de polarisator en leavinggroep zodat de gebruikte polarisatoren ook leaving capaciteiten bezitten. Dit komt de stabiliteit van het gevormde precursorpolymeer zeker niet ten goede.
- Door gebruik te maken van een niet-ionische polarisator zijn de gevormde precursor polymeren oplosbaar in verschillende organische solventen. Daardoor wordt de karakterisatie met spectroscopische technieken en gel permeate chromatografie van het bekomen polymeer sterk vereenvoudigd. (De Wessling precursorpolymeren interageren irreversibel met het materiaal van GPC-kolommen, waardoor de precursoren voor de analyse eerst gemodificeerd moeten worden [TOKS91] [MACJ88].)
- Indien een asymmetrisch premonomeer wordt gepolymeriseerd, is er door de differentiatie tussen de polarisator en de leavinggroep een sterkere controle op de polymerisatie en dus ook op de uiteindelijke structuur van het polymeer.

Tijdens de vorige jaren heeft er een uitgebreid onderzoek plaatsgevonden naar het polymerisatiegedrag van de door ons gebruikte (pre)monomeren en werd het voorgestelde model getoetst en waar nodig aangepast. In dit onderzoek werd meestal N-methylformamide (MMF) als solvent, Na^+tBuO^- als base en chloromethyl-4-*n*-butylsulfinylmethylbenzeen als premonomeer gebruikt.



Figuur 1.22.: Algemeen schema van polymerisaties verlopend via een *p*-quinodimethaan

1.3.3. Mechanistisch onderzoek naar deze route

Indien Na^+tBuO^- wordt toegevoegd aan de door ons gebruikte premonomeren in *N*-methylformamide (MMF), wordt er eerst een proton onttrokken aan het solvent (pKs MMF = 11). Het MMF-anion onttrekt vervolgens een benzylic proton aan het premonomeer naast de polarisator, waarna het *p*-quinodimethaansysteem via een 1,6-eliminatie gevormd wordt. Dat dit deeltje wel degelijk gevormd wordt bewijzen UV-Vis metingen die door onze onderzoeksgroep werden uitgevoerd. Immers het premonomeer ($\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$) en het gevormde *p*-

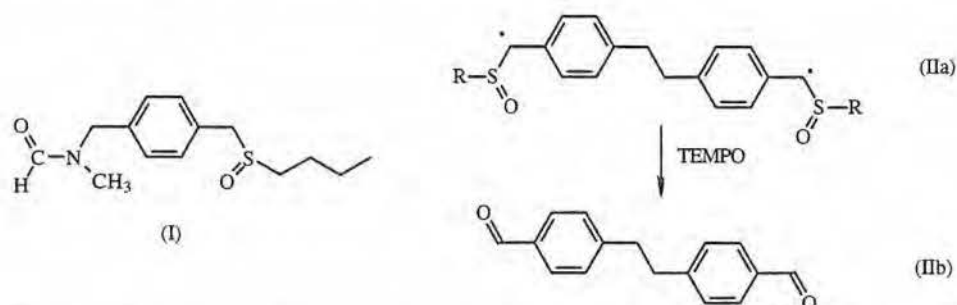
quinodimethaansysteem ($\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$) absorberen bij een verschillende golflengte. Indien de reactie wordt opgevolgd met behulp van UV-Vis metingen wordt er een zeer snelle concentratieopbouw van quinodimethaan waargenomen dat vervolgens snel maar geleidelijk wegreageert.

De eerste vraag die we ons kunnen stellen aangaande de polymerisatie, is of het hier een stapsgewijze polymerisatie dan niet een kettingpolymerisatie betreft. Uit het onderzoek van F. Louwet [LOUF93] kunnen we besluiten dat het tweede het geval is. Bij een Molecuair Gewicht/Conversiegraad-studie van de polymerisatie van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfonyl)-methyl-benzeen in *N*-methylpyrrolidinon (NMP) toonde hij aan dat bij een lage conversiegraad reeds hoge moleculaire gewichten bereikt worden, wat duidelijk op een kettingpolymerisatie wijst.

Deze polymerisatie kan kationisch, anionisch of radicalair verlopen. Een kationisch mechanisme kan zeker uitgesloten worden daar er in een basisch midden gewerkt wordt. Een anionische polymerisatie in een protisch solvent, zoals *N*-methylformamide, kan normaal gezien ook uitgesloten worden. Omdat in de literatuur evenwel gelijkaardige polymerisaties, zoals de Wesslingroute, die in waterig midden wordt uitgevoerd, of de Gilchrout, anionisch worden genoemd, werd er door A. Issaris [ISSA97] hieromtrent verder onderzoek gepleegd. Toevoegen van 10% water of zouten met verschillende kationen bleek geen invloed te hebben op de polymerisatie. Ook de additie van de anionische inhibitor *p*-methoxybenzylchloride bleek slechts een geringe invloed te hebben op de polymerisatie. Hieruit werd besloten dat deze polymerisatie waarschijnlijk niet anionisch verloopt in *N*-methylformamide.

Ook de radicalaire mogelijkheid werd nader onderzocht. De stabiele radicalen en tevens sterke radicalaire inhibitoren, 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) en 2,2-difenyldipicrylhydrazyl (DPPH) werden toegevoegd aan het polymerisatiemengsel, met sterk verlaagde moleculaire gewichten en rendementen als gevolg. Indien 0.5 equivalenten TEMPO werden toegevoegd, werd er zelfs helemaal geen polymeer meer gevormd. Het laagmoleculaire reactiemengsel werd grondig onderzocht en bleek te bestaan uit drie produkten, het premonomeer, het solventgesubstitueerde premonomeer (I) en een dialdehyde (IIb). Dit laatste produkt zou afkomstig kunnen zijn van het initiërend deeltje, een diradicalair dimeer (IIa), ontstaan uit de reactie tussen twee *p*-quinodimethaan structuren, wanneer er een voldoende hoge concentratie aan dit laatste deeltje is opgebouwd. Deze conclusie komt overeen met de eerder vermelde resultaten van de UV-Vis metingen. De toevoeging van ketentransfer reagentia, zoals CBr_4 , resulteert in een duidelijke afname van het moleculaire gewicht terwijl het rendement quasi hetzelfde blijft.

Uit al deze resultaten kan afgeleid worden dat de polymerisatie, net zoals bij de pyrolyse van 1,4-dimethylbenzeen [ERRL58], en zoals Wessling [WESR85] had gesteld voor de sulfonium precursorroute, via een *zelfinitierende radicalaire kettingpolymerisatie* verloopt.



Figuur 1.23.: Solventgesubstitueerd premonomeer (I) en dialdehyde (IIb) afkomstig van het initiërend deeltje (IIa)

Een radicalaire polymerisatie kan op verschillende manieren getermineerd worden, bijvoorbeeld door een cyclisatie, een additie van een ander actief ketenuiteinde of een additie van een waterstofatoom. De eerste twee mogelijkheden zijn weinig waarschijnlijk gezien de hoge moleculaire gewichten die bereikt worden en de lage concentratie aan actieve ketenuiteinden. Voor de laatste mogelijkheid, een waterstofabstractie van bijvoorbeeld het solvent of een polymeer (wat kan leiden tot een disproportionering) is ook geen enkel bewijs. Inzake de terminatie van de polymerisatie blijven we dus voorlopig in het ongewisse.

I.4. Doelstelling en onderzoeksmethode

Gezien de mogelijkheden om door variatie van de monomeren de elektro-optische eigenschappen van geconjugeerde polymeren, zoals de hier gebruikte poly(aryleen vinylen)en, te variëren en aan de vereisten aan te passen, is het bijzonder interessant om de limieten van deze route te onderzoeken. We stellen ons dus de vraag wat de *mogelijkheden en beperkingen* van deze nieuwe route zijn. Met andere woorden, welke monomeren kunnen volgens deze nieuwe route gepolymeriseerd worden? Is dit gelijkaardig als bij de Wesslingroute of andere gepubliceerde precursorroutes, of juist meer uitgebreid en zo ja waarom? Wij trachten deze vragen te beantwoorden door verscheidene soorten monomeren te synthetiseren en te polymeriseren onder verschillende omstandigheden. Ook wordt er dieper ingegaan op enkele mechanistische aspecten van de polymerisatie. Daarnaast worden deze polymeren gekarakteriseerd om op die manier een goed beeld van de eigenschappen van de gesynthetiseerde polymeren te krijgen.

De monomeren die gesynthetiseerd zijn kunnen grofweg opgedeeld in drie categorieën:

- elektronenrijke monomeren:
 - chloromethyl-4-(*n*-alkylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen
 - chloromethyl-4-(*n*-alkylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen
- elektronenarme monomeren:
 - chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2-nitrobenzeen
 - bromomethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dichlorobenzeen
- monomeren met een uitgebreid geconjugeerd π -systeem:
 - 4-chloromethyl-4'-(*n*-alkylsulfinyl)methylbisfenyl
 - 2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfinyl)methylnaftaleen

Referenties

- [ALFT72] T. Alfrey, Jr., et al., "Some aspects of sulfonium polymer chemistry", paper presented at Biennial polymer symposium, Ann. Arbor., MI, 1972
- [ARMS87] S.P. Arms, *Synth. Met.*, **20** (1987) 365
- [BALD88] D.G.H. Ballard, A. Curtis, I.M. Shirley, S.C. Taylor, *Macromolecules*, **21** (1988) 294
- [BOWH85] H.J. Boweley, D.L. Gerrard, W.F. Maddams, *Makromol. Chem.*, **186** (1985) 715
- [CATE91] E. Cataldo, *Polymer communication*, **32** (12) (1991) 355
- [CHAW96] W.-P. Chang, W.-T. Whang, P.-W. Lin, *Polymer*, **37** (9) (1996) 1513 - 1518
- [CHIC77] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Lewis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 1098
- [CHOB98] B.R. Cho, Y.K. Kim, M.S. Han, *Macromolecules*, **31** (1998) 2098 - 2106
- [CLAT82] T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, V.Y. Lee, J.F. Rabolt, J.R. Reynolds, G.B. Street, *J. Polym. Sci., Physics*, **20** (1982) 117
- [COLN90] N.B. Colthun, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, third edition, Academic Press, INC., (1990)
- [CONV92] V.P. Conticello, D.L. Gin, R.H. Grubbs, *J. Am. Soc.*, **114** (1992) 9708
- [COOA91] A.W. Cooke, K.B. Wagener, *Macromolecules*, **24** (1991) 1404
- [DALA68] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V.C.R. Bocchi, *Acad. Sci.*, **C267** (1968) 433
- [DENF92] F.R. Denton, A. Sarker, P.M. Lahti, R.O. Garay, F.E. Karasz, *Journal of Polymer Science*, **30** (1992) 2233 - 2240
- [DIAA79] A.F. Diaz, K.K. Kanazwa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635
- [DIAA81] A. Diaz, *Chem. Scripta*, **17** (1981) 145
- [DREG66] G. Drefahl, H.-H. Hörhold, H. Wildner, *Ger. (East)*, **51** (1966) 436
- [EDWJ80] J.H. Edwards, W.J. Feast, *Polymer*, **21** (1980) 595
- [ERRL58] L.A. Errede, M. Szwarc, *Quart. Rev.*, **12** (1958) 301 - 321
- [FAUJ85] J.F. Fauvarge, M.A. Petit, A. Digua, J. Savard, *Makromol. Chem.*, **186** (1985) 2415
- [FROJ83] J.E. Frommer, R.L. Elsenbaumer, H. Eckhardt, R.R. Chance, *J. Polym. Sci., Lett.*, **21** (1983) 39
- [GAGD87] D.R. Gagnon, J.D. Capistran, F.E. Karasz, R.W. Lenz, S. Antoun, *Polymer*, **28** (1987) 567 - 573
- [GARR89] R. Garay, R.W. Lenz, *Makromol. Chem. Suppl.*, **15** (1989) 1 - 7
- [GENE90] E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **36** (1990) 139
- [GILG66] H.G. Gilch, W.L. Wheelwright, *Journal of Polymer Science: Part A*, **4** (1966) 1337 - 1349
- [GORW66] W.F. Gorham, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4** (1966) 3027
- [GREA91] A. Greiner, H. Martelock, A. Noll, N. Siegfried, W. Heitz, *Polymer*, **32** (10) (1991) 1857 - 1861
- [HATM76] M.J. Hatch, *Prog. Org. Coatings*, **4** (1976) 61

- [HECR82] R.F. Heck, *Org. React.*, 27 (1982) 345
- [HEIW88] W. Heitz, W. Brüggling, L. Freund, M. Gailberger, A. Greiner, H. Jung, U. Kampschulte, N. Niesser, F. Osan, H.W. Schmidt, M. Wicker, *Makromol. Chem.*, 189 (1988) 119
- [HELM93] M. Helbig, H.-H. Hörhold, *Makromol. Chem.*, 194 (1993) 1607 - 1618
- [HOED64] D.F. Hoeg, D.I. Lusk, E.P. Goldberg, *Polymer Letters*, 2 (1964) 697
- [HORH70] H.-H. Hörhold, D. Gräf, J. Opfermann, *J. Plaste und Kautschuk*, 17 (1970)
- [HORH87] H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Sherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.*, 27 (4) (1987) 126 -137
- [HSIB98] B.R. Hsieh, W.C. Wan, Y. Yu, Y. Gao, T.E. Goodwin, S.A. Gonzalez, W.A. Feld, *Macromolecules*, 31 (1998) 651 - 636
- [HUBJ94] J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.*, 45 (1994) 244
- [ISSA97] A. Issaris, PPV-precursoren en hun polymerisatiemechanisme: Anionisch of toch radicalair ?, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1997)
- [ITOT74] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12 (1974) 11
- [IWAS91] S. Iwatsuki, M. Kubo, T. Kumeuchi, *Chem. Lett.*, (1991) 1071
- [KANK79] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, *Synth. Met.*, 1 (1979/80) 329
- [KANM68] M. Kanbe, M. Okawara, *J. Polym. Sci., A-1*, 6 (1968) 1058
- [KAUS90] S.N. Kaul, J.E. Fernandez, *Macromolecules*, 23 (1990) 2875 - 2879
- [KHAS44] M.S. Kharasch, W. Nudenberg, E.K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1276
- [KOV63] P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Chem. Soc.*, 85 (1963) 454
- [LAHP88] P.M. Lahti, D.A. Modarelli, F.R. Denton, R.W. Lenz, F.E. Karasz, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7258 - 7259
- [LAHP92] F.R. Denton III, P.M. Lahti, F.E. Karasz, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 30 (1992) 2223 - 2231
- [LENR60] R.W. Lenz, C.E. Handlovits, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 813 - 817
- [LENR88] R.W. Lenz, C.-C. Han, J. Stenger-Smith, F.E. Karasz, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26 (1988) 3241 - 3249
- [LETH62] H.J. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161
- [LINJ80] J. Lin, L.P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 18 (1980) 2869
- [LOUF93] F. Louwet, Synthese van poly(*p*-xylyleen)-derivaten via een anionische polymerisatieroute - Mechanisme en perspectieven, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1993)
- [MACJ88] J.M. Machado, F.R. Denton III, J.B. Schlenoff, F.E. Karasz, P.M. Lahti, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 26 (1988) 199 - 203
- [MARH91] H. Martelock, A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 967
- [MARS92] S. Martina, V. Enkelmann, G. Wegner, A.-D. Schlütter, *Synth. Met.*, 51 (1992) 299
- [MCKD87] D.R. McKean, J.K. Stille, *Macromolecules*, 20 (1987) 1787

Hoofdstuk II

Toepassingen

II. Toepassingen	35
II.1. Geleidbaarheid bij geconjugeerde polymeren	35
II.2. Polymere Licht Emitterende Diodes	37
II.3. Polymere Licht Emitterende Elektrochemische Cellen	40
II.4. Niet Lineaire Optische eigenschappen van geconjugeerde polymeren	41
Referenties	43

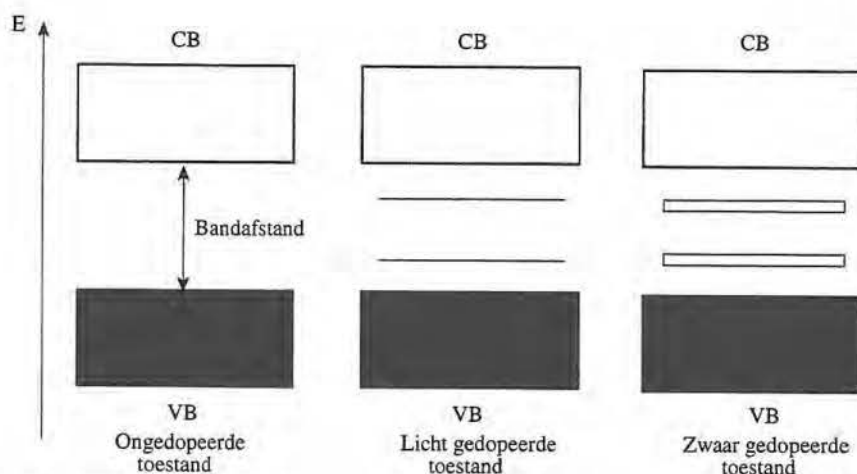
II. Toepassingen

Nadat Shirakawa in 1977 ontdekt had dat poly(acetyleen) na dopering geleidend wordt, werd er wereldwijd intens onderzoek verricht naar zo hoog mogelijke geleidingsvermogens bij geconjugeerde polymeren. Men hoopte zelfs tot geleidbaarheden te komen die beter waren dan die van koper. Hierin zag men tal van mogelijke toepassingen, van lichtgewicht herlaadbare batterijen tot zelfs moleculaire stroomgeleidende draden in computeronderdelen. De laatste tijd is de aandacht echter verschoven naar een andere eigenschap van geconjugeerde polymeren, namelijk hun elektroluminescentie. Indien bijvoorbeeld poly(*p*-fenyleen vinyleen) geplaatst wordt tussen een kathode en een anode en er een spanning over wordt aangelegd, wordt er door dit geconjugeerde polymeer geel-groen licht geëmitteerd. Op dit ogenblik is het mogelijk om Licht Emitterende Diodes (LEDs) te produceren die licht emitteren over het volledig zichtbaar gedeelte van het spectrum. De luminescentie en leeftijd van deze polymere LEDs zijn voldoende om concurrentieel te zijn met anorganische LEDs. Eén van de grote voordelen van deze organische verbindingen ten opzichte van hun anorganische (meestal éénkristallen) analogen is, dat de conventionele verwerkingstechnieken uit de polymeerchemie kunnen toegepast worden. Hierdoor is het mogelijk om LEDs met grote oppervlaktes te produceren.

II.1. Geleidbaarheid bij geconjugeerde polymeren [KANM90] [KANR88] [BLOD95]

Indien een stof zich in de vaste toestand bevindt, overlappen dezelfde atoomorbitalen van naast elkaar liggende atomen met elkaar om zo molecuulorbitalen te vormen. Wanneer op die manier zeer veel orbitalen overlappen, worden energiebanden gevormd. De hoogste bezette energieband wordt de valentieband genoemd (VB) en de laagste onbezette, de conductieband (CB). Het energieverval hiertussen is de bandafstand.

Bij isolatoren is de bandafstand zo groot dat de elektronen uit de VB niet naar de CB kunnen overspringen. Er is dus geen geleiding mogelijk. Indien de bandafstand zo klein is dat bij kamertemperatuur door thermische excitatie elektronen overspringen van de VB naar de CB krijgen we geleiding. Dit is het geval bij halfgeleiders. De hoge geleidbaarheid bij metalen is te wijten aan gedeeltelijk opgevulde banden. De CB en VB sluiten als het ware aan, er is dus geen bandafstand.



Figuur II.1.: Evolutie van de bandstructuur bij p-dopering

Door elektronen uit de VB weg te nemen of toe te voegen aan de CB, kan de geleidbaarheid van halfgeleiders sterk verbeterd worden. Dit toevoegen of wegnemen van elektronen wordt respectievelijk n-doping¹ en p-doping genoemd.

De geleidbaarheid bij polymeren kan niet op die manier verklaard worden. Voor de meeste geconjugeerde polymeren bedraagt de bandafstand meer dan 1.5 eV, zodat het isolatoren zijn. Wanneer nu een elektron wordt verwijderd uit de VB, of toegevoegd aan de CB, door het polymeer te doperen, wordt een lading gecreëerd die niet volledig gedelocaliseerd is. Enkel gedeeltelijke delocalisatie over een paar monomeren treedt op, wat een structurele deformatie veroorzaakt. Het energieniveau hiermee geassocieerd stelt een gedestabiliseerd orbitaal voor en heeft dus een energie hoger dan de energie van de VB. Met andere woorden dit ligt in de bandafstand tussen de VB en de CB. Indien nu verschillende locale distorties worden veroorzaakt in het polymeer, als gevolg van een hoge doperingsgraad, kunnen deze orbitalen overlappen en zo een nieuwe band vormen. De bandafstand neemt hierdoor af waardoor een hogere geleiding bereikt wordt. De geleiding kan nu immers, zoals bij klassieke halfgeleiders, thermisch of fotochemisch geïnduceerd worden. Welke polymeren geschikt zijn als hoog geleidende materialen hangt dus in belangrijke mate af van het gemak waarmee het gedopeerd kan worden. De hoogste geleidbaarheid die tot nu toe bij poly(*p*-fenyleen vinyleen) bereikt werd bedraagt 11200 S/cm.

¹ Volgens van Dale mogen in deze context zowel de termen dopen, doperen als doteren gebruikt worden.

dope: bijmengsel dat, in kleine hoeveelheid aan enig materiaal (b.v. benzine, smeerolie, halfgeleiders) toegevoegd, de hoedanigheid daarvan in bep. opzichten moet verbeteren

dopen: dope toevoegen aan: *met nikkel gedoopt germanium*

doperen: dopen

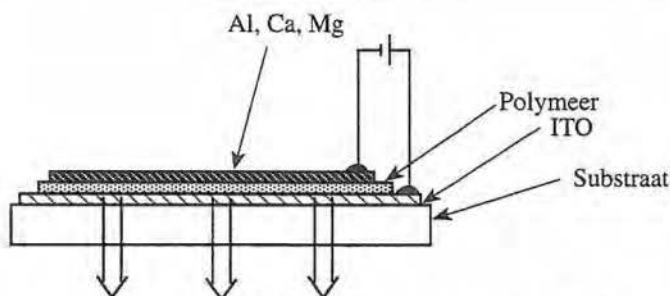
doteren: opzettelijk in zeer geringe mate verontreinigen met vreemde atomen

Mogelijke toepassingen die van belang zijn en die gebaseerd zijn op deze reversibele elektrochemische dopeerbaarheid en de hieruit volgende geleidbaarheid zijn bijvoorbeeld, batterijen, sensoren, electrochrome schermen, artificiële spieren, geleidende polymeermembranen en antistatische coatings of verpakkingen [KANM90] [MILA93] [MILB93] [BAUR96].

II.2. Polymere Licht Emitterende Diodes

Geconjugeerde polymeren die een sterke fotoluminescentie vertonen kunnen uitstekend als elektroluminiscente laag in Licht Emitterende Diodes dienst doen [BURJ90] [BRAD93] [FRIR92] [BRAD92]. Het kleurenbereik bevat reeds de drie basiskleuren rood, groen en blauw. Op dit ogenblik worden zelfs polymere LEDs geproduceerd die wit licht emitteren [CHUS97]. Poly(*p*-fenyleen vinyleen) bereid via de wateroplosbare precursorroete geeft een lichtemissie in het groen-gele gedeelte van het spectrum. Deze LEDs kunnen toegepast worden als displays in instrumentenpanelen en platte schermen die de grote en dure kathode beeldbuizen op langere termijn zouden kunnen vervangen. Philips start dit jaar trouwens een proeffabriek in Heerlen waar polymere backlights voor Liquid Crystal Displays worden geproduceerd. Ook anorganische halfgeleiders vertonen een efficiënte lichtgeneratie, maar deze zijn moeilijk toe te passen op schermen met een groot oppervlak.

Een polymere LED bestaat uit een basis (glas, PET) waarop poly(*p*-fenyleen vinyleen) wordt afgezet tussen een benedenelektrode met een hoge werkfunctie (gaten injecterend), en een bovinelektrode met een lage werkfunctie (elektronen injecterend). Een van de twee elektrodes moet transparant zijn om het uitgezonden licht door te laten. Indium/TinOxide (ITO) bezit deze eigenschap en kan goed als gaten injecterende elektrode, of anode, dienst doen.



Figuur II.2.: Eenvoudige voorstelling van een Licht Emitterende Diode (LED)

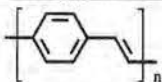
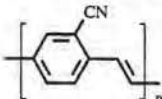
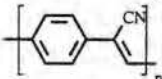
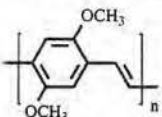
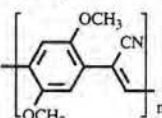
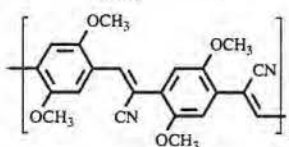
De werking van een LED bestaat uit de volgende processen:

- 1) Injectie van elektronen en gaten door respectievelijk de kathode (Al, Ca, Au, ...) en de anode (ITO).

- 2) Transport van de ladingen doorheen de elektroluminescente laag.
- 3) Combinatie van elektronen en gaten tot excitonen.
- 4) Radiatief verval van de excitonen.

Om hoge efficiënties te bereiken moet om te beginnen de injectie van de elektronen en gaten uitgebalanceerd zijn. Dit vereist gelijke barrières aan de elektrode/polymeer interface, die ontstaan als gevolg van hun verschil in werkfunctie. Deze barrières moeten zo klein mogelijk zijn, omdat dan slechts lage spanningen moeten worden aangelegd. Het is dus belangrijk dat de ionisatiepotentiaal (IP) van het polymeer en de werkfunctie van de gaten injecterende elektrode mekaar zo goed mogelijk benaderen. Hetzelfde geldt voor de elektronenaffiniteit (EA) van het polymeer en de werkfunctie van de elektroneninjecterende elektrode. Deze IP en EA (en ook de bandafstand en dus de kleur) van het geconjugeerde polymeer kunnen aangepast worden door bijvoorbeeld donor en/of acceptor substituenten op het polymeer aan te brengen. De hoogte van de barrière blijkt ook zeer gevoelig te zijn aan de manier waarop de film gemaakt wordt en aan onzuiverheden in het poly(*p*-fenyleen vinyleen) [PARY96].

Tabel II.1.: Berekende bandafstand (E_g), ionisatiepotentiaal (IP) en elektronenaffiniteit (EA) voor de getoonde polymeren [CORJ95] [CORJ96]

Polymeer	E_g	IP	EA
	2.32	5.05	2.73
	2.24	5.15	2.91
	2.17	5.27	3.10
	2.07	4.72	2.65
	1.79	5.12	3.15
	1.74	5.08	3.34

Tabel II.2.: Werkfuncties van enkele metalen (eV)

Metaal	Werkfunctie
Calcium	2.9 - 3.0
Aluminium	4.1 - 4.4
Goud	≈ 5.3
Indium/TinOxide	≈ 4.8

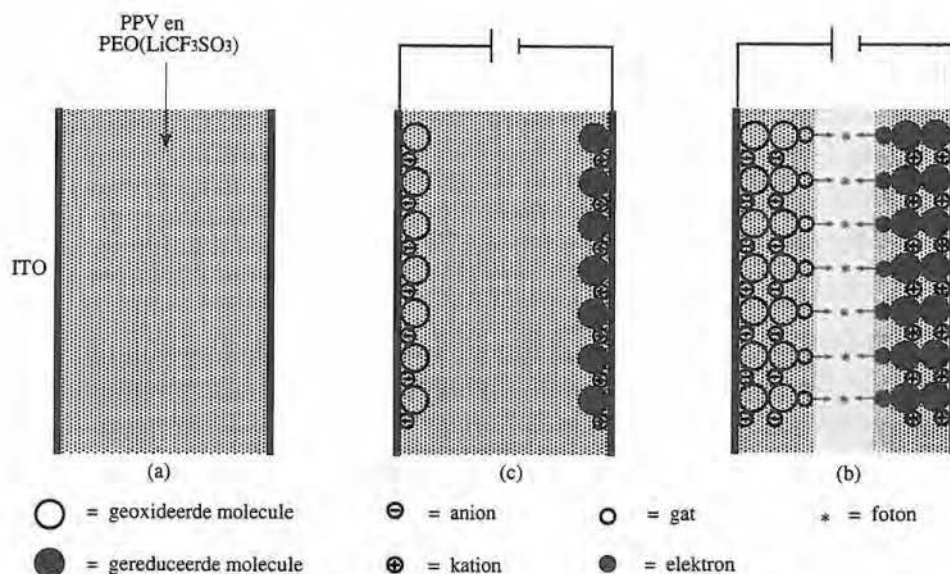
Ook het ladingstransport moet in evenwicht zijn, met andere woorden de negatieve en positieve ladingen moeten in de elektroluminescente laag combineren. In poly(*p*-fenyleen vinyleen) is de mobiliteit van gaten groter dan van elektronen. Het gevolg is dat er een opeenhoping van positieve ladingen plaatsvindt aan de kathode/polymeer interface. De recombinatie van de ladingen vindt dan ook plaats aan de interface met een daling van de quantumefficiëntie als gevolg. Aan deze interface kunnen immers reacties tussen het geconjugeerde polymeer en het metaal plaatsvinden, wat quenching-sites kan veroorzaken [SALW96]. Om dit te verhinderen kan een extra laag met een hogere elektronen geleiding aangebracht worden tussen de kathode en het geconjugeerde polymeer, waardoor de quantumefficiënties stijgen [GREN93] [BROA92] [YAN95].

Daarna volgt de vorming van excitonen door de combinatie van een positieve en een negatieve lading. Enkel de singulet excitonen resulteren in radiatief verval. De laatste stap is het verval van het exciton. Er zijn verschillende niet radiatieve processen die concurreren met elektroluminescente emissie. Intersystem crossing van singulet naar triplet en migratie van de excitonen naar de quenching sites zijn hier onder andere van belang.

Een methode om de performantie van LEDs op te schroeven is de toepassing van het "microcaviteit effect". Hierbij wordt het geconjugeerde polymeer geplaatst tussen een reflecterende (Al/Ca laagje) en een halfdoorlatende elektrode (dun Au laagje) waardoor het uitgezonden licht kan gaan resoneren tussen de twee spiegels. Dit heeft een versmalling van de bandbreedte van het uitgezonden licht en een verhoogde LED efficiëntie als gevolg. Het geeft tevens de mogelijkheid om de uitgezonden golflengte te regelen [CIMV96] [WITH95] en kan de basis vormen voor LASERS. Recent zijn er een aantal artikels verschenen die beweren dat er "lasing" kan optreden in zulke microcaviteiten [FUMH97] [TESN96] [BRAD96].

II.3. Polymere Licht Emitterende Elektrochemische Cellen [PEIQ94] [PEIQ95] [PEIQ96]

De polymere licht emitterende elektrochemische cel (LEC) combineert de elektrochemische eigenschappen van geconjugeerde polymeren met de ionengeleidbaarheid van vaste elektrolyten. Een LEC bestaat uit twee contact elektrodes (ITO en Al) waartussen zich een geconjugeerd polymeer (bijvoorbeeld poly(*p*-fenyleen vinyleen)), gemengd met een complex van bijvoorbeeld poly(ethyleen oxide) (PEO) en lithium trifluoromethanesulfonaat (LiCF_3SO_3) bevindt. ITO doet dienst als anode en Al als kathode. Indien een spanning wordt aangelegd over deze cel worden er gaten geïnjecteerd vanuit de anode en elektronen vanuit de kathode. Poly(*p*-fenyleen vinyleen) wordt aan de kant van de ITO dus geoxideerd en aan het Al gereduceerd. Tegelijkertijd gaan tegenionen van het elektrolyet naar de gereduceerde en geoxideerde polymeerketens om de ladingen te compenseren. Nadat een elektrochemisch evenwicht is bereikt valt de ionische bijdrage tot de geleiding volledig weg, terwijl de elektronische bijdrage in stand blijft. Onder invloed van de aangelegde spanning verplaatsen de gaten in de π -band van poly(*p*-fenyleen vinyleen) zich van de anode naar de kathode, terwijl de elektronen in de π^* -band zich verplaatsen in de tegenovergestelde richting. Deze ladingsdragers recombineren in het gedeelte tussen de n- en p-type gedopeerde gedeeltes tot een exciton die vervolgens aanleiding kunnen geven tot radiatief verval.



Figuur II.3.: Schematische voorstelling van een LEC: (a) de cel voordat ze onder spanning wordt geplaatst, (b) n- en p-type doping aan de anode en kathode, (c) ladings migratie en radiatief verval

LECs gebruiken dus zowel de halfgeleider eigenschappen van niet gedopeerde geconjugeerde polymeren als de redoxeigenschappen van gedopeerde geconjugeerde polymeren. Het is mogelijk om LECs met een blauwe, oranje of groene emissie te fabriceren. De aanlegspanning bedraagt slechts 3 V of minder en de externe quantumefficiënties zijn reeds hoger dan 2 % fotonen/electron.

II.4. Niet Lineaire Optische eigenschappen van geconjugeerde polymeren

[BREJ94] [BRAD90] [SINB88]

Wanneer licht door een medium gaat zal de elektrische component van deze elektromagnetische golf de moleculen van dit medium polariseren waardoor er een dipoolmoment ontstaat. Voor kleine elektrische veldsterkten geldt dat het geïnduceerde dipoolmoment (μ_{ind}) lineair afhankelijk is van het aangelegde elektrische veld (E).

$$\mu_{ind} = \alpha(\omega) E \quad (1)$$

De evenredigheidsfactor $\alpha(\omega)$ is de moleculaire eerste orde polariseerbaarheid. Op macroscopische schaal spreekt men niet van geïnduceerde dipool maar van polarisatie (P). De lineaire polarisatie wordt hier uitgedrukt in termen van susceptibiliteit ($\chi^{(1)}$).

$$P_{ind} = \chi^{(1)} E \quad (2)$$

Voor hogere veldsterkten, die ontstaan bij gebruik van lasers, is (1) niet meer geldig. Er moeten hogere orde termen in rekening worden gebracht.

$$\mu_{ind} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (4)$$

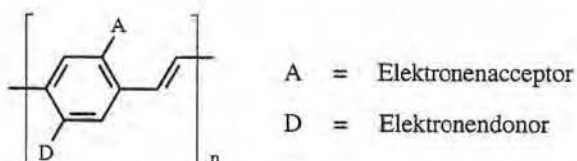
β is hier de eerste orde hyperpolariseerbaarheid. Er geldt dan voor de bulk:

$$P_{ind} = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (5)$$

$\chi^{(2)}$ en $\chi^{(3)}$ zijn respectievelijk de tweede en derde orde niet lineaire susceptibiliteiten. $\chi^{(2)} E^2$ is de tweede orde niet lineaire polarisatie. Deze is alleen verschillend van nul in niet centrosymmetrische media, dus alleen in de media die geen inversiecentrum bezitten.

De belangrijkste toepassingen voor de tweede orde Niet Lineaire Optische effecten zijn frequentie-verdubbeling (Second Harmonic Generation: SHG) en het elektro-optische effect. De SHG wordt bijvoorbeeld gebruikt om de golflengte van een Nd:YAG laser bij 1064 nm om te zetten naar 532 nm. Het halveren van de golflengte, of het verdubbelen van de frequentie, leidt tot een viervoudige toename aan informatie opslagdichtheid in optische data opslagsystemen

zoals CD of CD-ROM. Het elektro-optische effect is de verandering van de brekingsindex van een NLO-materiaal, onder invloed van een elektrisch veld aangelegd over dit materiaal. Deze eigenschap kan toegepast worden in optische datacommunicatie. Poly(*p*-fenyleen vinyleen) bezit een groot geconjugeerd π -systeem. Door elektronenacceptoren en -donoren op poly(*p*-fenyleen vinyleen) te plaatsen (een push-pull systeem) is het goed polariseerbaar en ook niet meer centrosymmetrisch, waardoor het voldoet aan de vereisten om tweede orde optische niet-lineaire effecten te vertonen.



Figuur II.4.: Push-pull polymeer

$\chi^{(3)}$ is de derde orde niet lineaire polarisatie. Hiervan wordt verwacht dat ze een belangrijke rol spelen in optische communicatie en signaalverwerking. Poly(*p*-fenyleen vinyleen) vertoont een relatief grote derde orde optische niet lineariteit en bezit de nodige materiaaleigenschappen om een veelbelovend $\chi^{(3)}$ materiaal te worden.

Referenties

- [BAUR96] R.H. Baughman, *Synthetic Metals*, 78 (1996) 339 - 353
- [BLOD95] D. Bloor, *Chemistry in Britain*, (mei 1995) 385 - 387
- [BRAD90] D.D.C. Bradley, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 37 (1990) 247 - 256
- [BRAD92] D.D.C. Bradley, *Advanced Materials*, 4 (11) (1992) 756 - 758
- [BRAD93] D.D.C. Bradley, *Synthetic Metals*, 54 (1993) 401 - 415
- [BRAD96] D. Bradley, *Nature*, 382 (1996) 671
- [BREJ94] J.L. Brédas, *Science*, 263 (1994) 487 - 488
- [BROA92] A.R. Brown, D.D.C. Bradley, J.H. Burroughes, R.H. Friend, N.C. Greenham, P.L. Burn, A.B. Holmes, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (23) (1992) 2793 - 2795
- [BURJ90] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friends, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539 - 541
- [CHUS97] S.-J. Chung, J.-I. Jin, K.-K. Kim, *Advanced Materials*, 9 (7) (1997) 551 - 554
- [CIMV96] V. Cimrova, D. Neher, *J. Appl. Phys.*, 79 (6) (1996) 3299 - 3306
- [CORJ95] J. Cornil, D.A. dos Santos, D. Beljonne, J.L. Brédas, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5604 - 5611
- [CORJ96] J. Cornil, D. Beljonne, D.A. dos Santos, Z. Shuai, J.L. Brédas, *Synthetic Metals*, 78 (1996) 209 - 217
- [FRJR92] R. Friend, D. Bradley, A. Holmes, *Physics World*, (1992) 42 - 46
- [FUMH97] F. Hide, B.J. Schwartz, M.A. Díaz-García, A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, 91 (1997) 35 - 40
- [GREN93] N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Nature*, 365 (1993) 628 - 630
- [KANM90] M.G. Kanatzidis, *C&EN*, (1990) 36 - 54
- [KANR88] R.B. Kaner, A.G. MacDiarmid, *Sc. Am.*, (feb. 1988) 60 - 65
- [MILA93] J.S. Miller, *Advanced Materials*, 5 (7/8) (1993) 587 - 589
- [MILB93] J.S. Miller, *Advanced Materials*, 5 (9) (1993) 671 - 676
- [PARY96] Y. Park, E. Etedgui, Y. Gao, B.R. Hsieh, K. Müllen, *Polymer Preprints*, (1996) 382
- [PEIQ94] Q. Pei, F. Klavetter, US Patent Application, Nr. 08/268 763 (28 juni 1994)
- [PEIQ95] Q. Pei, G. Yu, Y. Yang, C. Zhang, A.J. Heeger, *Science*, 269 (1995) 1086
- [PEIQ96] Q. Pei, Y. Yang, *Synthetic Metals*, 80 (1996) 131 - 136
- [SALW96] W. Salaneck, J.-L. Brédas, *Advanced Materials*, 8 (1) (1996) 48 - 52
- [SINB88] B.P. Singh, P.N. Prasad, F.E. Karasz, *Polymer*, 29 (1988) 1940 - 1942
- [TESN96] N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend, *Nature*, 382 (1996) 695 - 697
- [WITH95] H.F. Wittmann, J. Grüner, R.H. Friend, G.W.C. Spencer, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Advanced Materials*, 7 (6) (1995) 541 - 544
- [YAN95] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 77 (2) (1995) 694 - 698

Hoofdstuk III

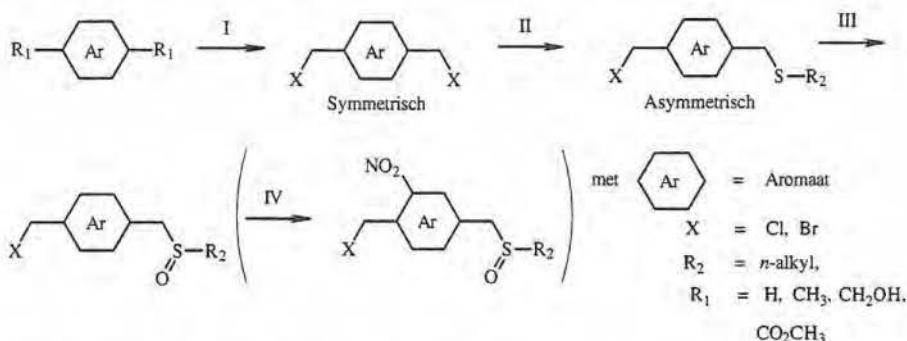
De premonomeersynthese

III. De premonomeersynthese	47
III.1. Inleiding	47
III.2. De synthese van de dihalogenides	48
III.2.1. De chloromethylering	48
III.2.2. De aromatische cyanering	49
III.2.3. De radicalaire bromering met N-bromosuccinimide	49
III.2.4. De reductie van aryl esters tot benzyllische alcoholen	50
III.2.5. De synthese van benzyllische chlorides uitgaande van benzyllische alcoholen	50
III.3. De synthese van het monosulfide	51
III.3.1. Uitgaande van dihalogenides	51
III.3.2. Uitgaande van bissulfoniumzouten	53
III.3.2.1. Inleiding	53
III.3.2.2. De synthese van de bissulfoniumzouten	56
III.3.2.3. Bepaling van de hoeveelheid water in het bissulfonium zout	58
III.3.2.4. Synthese van het monosulfide	58
III.3.2.5. Besluit	61
III.4. De oxidatie tot het sulfoxide	61
III.5. De nitrering	63
III.6. Karakterisatie van de gesynthetiseerde premonomeren	64
III.7. Experimenteel gedeelte en karakterisatie van de gesynthetiseerde produkten	68
III.7.1. Inleiding	68
III.7.2. De synthese van de dihalogenides	68
III.7.2.1. De chloromethylering	68
III.7.2.2. De aromatische cyanering	69
III.7.2.3. De radicalaire bromering met N-bromosuccinimide	70
III.7.2.4. De reductie van aryl esters tot benzyllische alcoholen	71
III.7.2.5. De synthese van benzyllische chlorides uitgaande van benzyllische alcoholen	72
III.7.3. De synthese van het monosulfide	74
III.7.3.1. Uitgaande van dihalogenides	74
III.7.3.2. Uitgaande van bissulfoniumzouten	75
III.7.4. De oxidatie tot het sulfoxide	81
III.7.5. De nitrering	87
Referenties	89

III. De premonomeersynthese

III.1. Inleiding

Zoals in het eerste hoofdstuk vermeld werd, levert het gebruik van een asymmetrisch premonomeer verschillende voordelen op voor de polymerisatie ten opzichte van de meer voorkomende symmetrische premonomeren [WESR68] [WESR85] [GILG66] [SONS95] [CHEH95]. De differentiatie tussen leavinggroep en polarisator is van groot belang voor de polymerisatieroute gebruikt in ons laboratorium. Een nadeel eigen aan deze keuze is de moeilijkheid om zulke asymmetrische premonomeren te synthetiseren. In dit hoofdstuk wordt uitgelegd hoe de synthese van de verschillende premonomeren wordt uitgevoerd.



Figuur III.1.: Algemene voorstelling van de premonomeersynthese

De synthese van het premonomeer kan, zoals voorgesteld wordt in figuur III.1. onderverdeeld worden in vier stappen:

- I. De synthese van het dihalogenide. Dit produkt vormt het symmetrische uitgangsprодукt voor het asymmetrische sulfide.
- II. De synthese van het monosulfide.
- III. De oxidatie van het sulfide tot het sulfoxide.
- IV. In één geval een verdere nitroering.

De monomeren die gesynthetiseerd worden, kunnen *naargelang hun aromatische kern* ingedeeld worden in de volgende categorieën:

- het ongesubstitueerde zogenaamde standaardmonomeer:
 - chloromethyl-4-(n -butylsulfinyl)methylbenzeen **13a**
 - chloromethyl-4-(n -octylsulfinyl)methylbenzeen **13b**
- elektronenrijke monomeren:
 - chloromethyl-4-(n -butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **13c**
 - chloromethyl-4-(n -octylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **13c**

- chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **13e**
- chloromethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **13f**
- elektronenarme monomeren:
 - bromomethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dichlorobenzeen **13g**
 - chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2-nitrobenzeen **14**
- monomeren met een uitgebreid geconjugeerd π -systeem:
 - 2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfinyl)methylnaftaleen **13h**
 - 4-chloromethyl-4'-(*n*-butylsulfinyl)methylbisfenyl **13i**
 - 4-chloromethyl-4'-(*n*-octylsulfinyl)methylbisfenyl **13j**

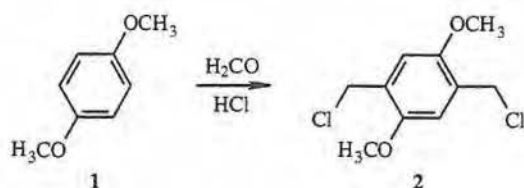
In dit hoofdstuk zullen de syntheses behandeld worden in de volgorde zoals vermeld in figuur III.1.. Dit wil zeggen, eerst worden de syntheses nodig voor de aanmaak van de dichlorides en dibromides beschreven. Daarna volgt de synthese van de sulfides en de oxidatie tot de sulfoxides. Als laatste volgt de nitrering van één produkt. In elk gedeelte wordt getracht de volgorde te gebruiken zoals vermeld in bovenstaande rij, dus normaal gezien wordt eerst het ongesubstitueerde premonomeer behandeld, dan respectievelijk de elektronenrijke en elektronenarme premonomeren, en uiteindelijk de premonomeren met een uitgebreid aromatisch gedeelte.

III.2. De synthese van de dihalogenides

Naargelang de beschikbaarheid van commerciële produkten en/of het voor handen zijn van geschikte syntheseprocedures werd gestart van verschillende uitgangsprogramten. In dit eerste gedeelte worden dan ook een aantal totaal verschillende syntheses besproken.

III.2.1. De chloromethylering

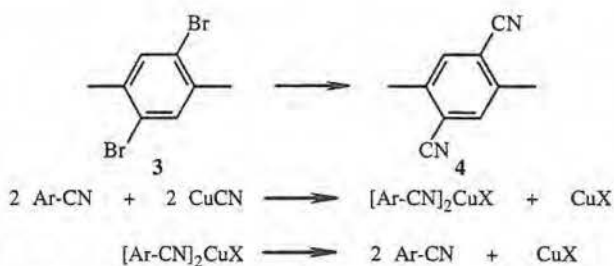
De chloromethylering van het 1,4-dimethoxybenzeen **1** tot het 1,4-dichloromethyl-2,5-dimethoxybenzeen **2** is een efficiënte reactie. Deze reactie is een elektrofile substitutie van formaldehyde onder zure condities aan het substraat, gevolgd door een nucleofiele substitutie van het gevormde alcohol door een chloride anion in zuur midden. Deze reactie wordt uitgevoerd in een mengsel van geconcentreerd HCl, geconcentreerd H₃PO₄ en ijsazijn [BEEA93]. Hieraan wordt paraformaldehyde toegevoegd, waarna het mengsel verzadigd wordt met HCl-gas. Het rendement van deze reactie bedroeg 81%. Er dient wel opgemerkt te worden dat deze reactie in een goed verluchte zuurkast moet worden uitgevoerd; er kan immers ook het potentieel kankerverwekkende bis(chloromethyl)ether ontstaan [DUUB69].



Figuur III.2.: Chloromethylering

III.2.2. De aromatische cyanering

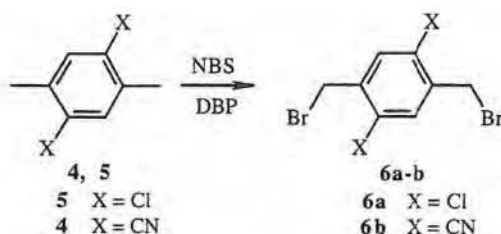
Het 1,4-dimethyl-2,5-dicyanobenzeen **4** wordt gesynthetiseerd uitgaande van 1,4-dimethyl-2,5-dibromobenzeen **3**. Deze aromatische cyanering verloopt via de vorming van een complex en gebeurt door het beginproduct, samen met CuCN in dimethylformamide te refluxeren [FRIL61] [ELLG97]. Het 1,4-dimethyl-2,5-dicyanobenzeen **4** wordt gezuiverd door een herkristallisatie in ethanol. Het rendement bedraagt zo'n 68%.



Figuur III.3.: Aromatische cyanering

III.2.3. De radicalaire bromering met N-bromosuccinimide

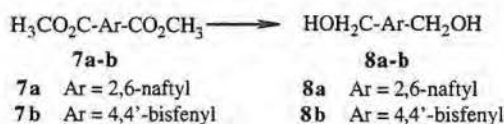
De bromering van de benzylicke methylfuncties gebeurde op radicalaire wijze, waarbij het substraat in aanwezigheid van N-bromosuccinimide (NBS) en dibenzoylperoxide (DBP), dat dienst doet als initiator, in CCl_4 of benzeen gerefluxeerd wordt. In beide uitgevoerde syntheses worden, volgens $^1\text{H-NMR}$ en GC-MS (EI) metingen, zowel mono-, di- als tribromides gevormd. De dibromides **6a-b** producten werden gezuiverd met behulp van kolomchromatografie, gevolgd door een herkristallisatie. De verkregen rendementen voor het cyanoderivaat **6b** en chloroderivaat **6a** bedragen respectievelijk 22 en 36% [MCCR91] [CASP86].



Figuur III.4.: Radicale benzylische bromering

III.2.4. De reductie van aryl esters tot benzyliche alcoholen

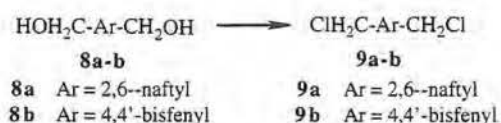
De synthese van de premonomeren met een uitgebreide aromatische structuur werd gestart vanuit de diësters **7a** en **7b**. Deze esters werden gereduceerd met LiAlH_4 in THF onder watervrije condities. Deze reducties zijn reacties met een hoog rendement en zijn vrij eenvoudig uit te voeren. Aan een uitgevlamde kolf wordt tetrahydrofuran, gedroogd over Na, en een overmaat LiAlH_4 toegevoegd. Vervolgens wordt beetje bij beetje het ester in oplossing toegevoegd, waarna het mengsel nog gedurende een uur wordt gerefluxeerd. Het overgebleven reductans wordt achtereenvolgens vernietigd met water en verdund zwavelzuur. De rendementen van deze reductie bedragen 93% voor het 4,4'-di(hydroxymethyl)bisfenyl **8b** en 90% voor het 2,6-di(hydroxymethyl)naftaleen **8a** [FURA89].



Figuur III.5.: Synthese van benzyliche alcoholen

III.2.5. De synthese van benzyliche chlorides uitgaande van benzyliche alcoholen

Voor de omzetting van benzyliche alcoholen naar benzyliche chlorides zijn verschillende reagentia bekend. Een zeer eenvoudige methode is de verwarming van het substraat in geconcentreerd zoutzuur in aanwezigheid van een Lewiszuur, in dit geval ZnCl_2 , dat als katalysator optreedt. De reactie wordt gestopt door het geheel uit te gieten in ijswater, waarbij de organische producten neerslaan. De rendementen van deze reactie bedragen respectievelijk 85% en 83% voor het 2,6-di(chloromethyl)naftaleen **9a** en het 4,4'-di(chloromethyl)bisfenyleen **9b** [FURB89].



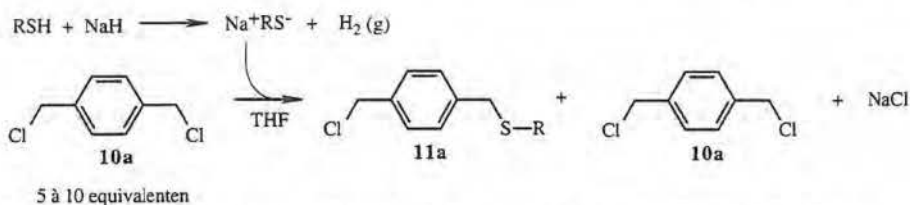
Figuur III.6.: Synthese van de chlorides

III.3. De synthese van het monosulfide

III.3.1. Uitgaande van dihalogenides

Sulfides kunnen gevormd worden door een nucleofiele substitutie van een thiolaatanion op een alkylhalide [BARG68] [BARG79]. Daar wij monosulfides willen synthetiseren en hierbij vertrekken vanuit een substraat dat twee gelijke benzylicke halogenides bezit, is de vorming van disulfides een probleem. Deze disubstitutie kan grotendeels vermeden worden door gebruik te maken van een vijf- tot tienvoudige overmaat uitgangsubstant, en het thiolaatanion druppelsgewijs onder hevig roeren toe te voegen.

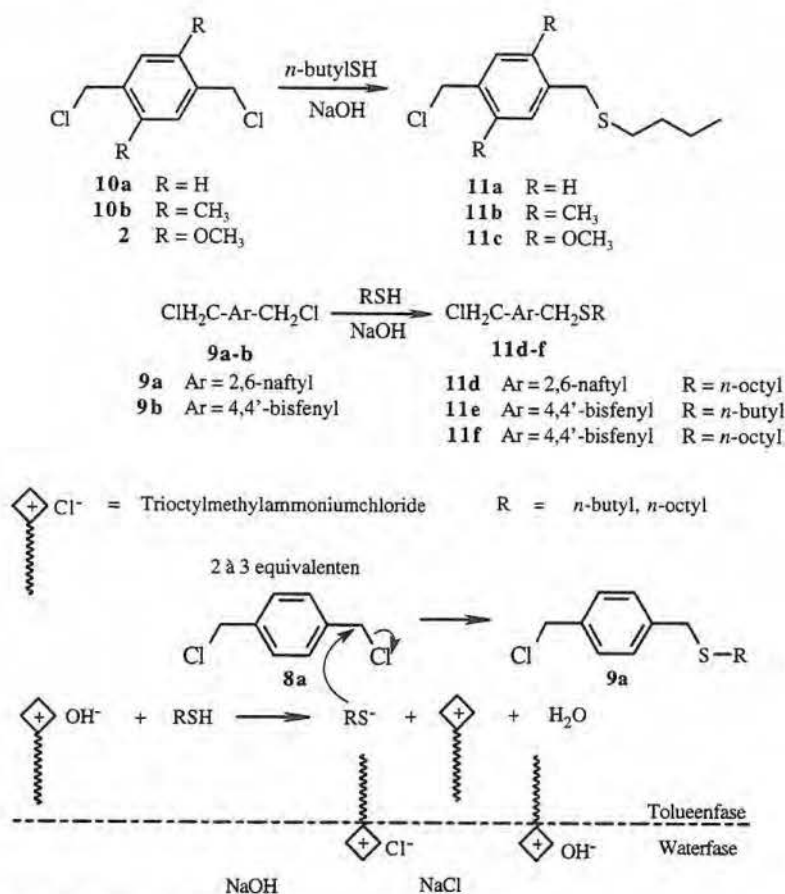
Dit thiolaatanion wordt *in situ* aangemaakt door het overeenkomstige thiol te behandelen met een equimolaire hoeveelheid NaH in THF. Het natriumzout van het thiolaatanion wordt dan langzaam toegevoegd aan een oplossing van het dihalogenide in THF. Vervolgens wordt nog gedurende een nacht verder geroerd. Dit alles gebeurt bij kamertemperatuur. Het bekomen mengsel wordt ongezuiverd verder gebruikt. De overmaat uitgangsubstant wordt na de volgende stap, de oxidatie van het sulfide tot het sulfoxide, teruggewonnen [LOUF93].



Figuur III.7.: De synthese van het monosulfide via een klassieke nucleofiele substitutie

De hoeveelheid uitgangsubstant kan in sterke mate teruggedrongen worden door te werken met een fasetransfer gekatalyseerde nucleofiele substitutie. In plaats van vijf tot tien equivalenten uitgangsubstant, kan er gewerkt worden met twee tot drie equivalenten dihalogenide, wat de opzuivering van het gewenste product sterk vereenvoudigt. Deze methode vermijdt tevens het gebruik van NaH en dus ook de noodzaak van watervrije condities die hieraan gekoppeld zijn [HERA75].

Voor deze reactie worden twee à drie equivalenten van het dihalogenide opgelost in tolueen. Hieraan wordt NaOH, opgelost in water, en een fasetransferkatalysator, trioctylmethylammoniumchloride (handelsnaam: Aliquat 336) toegevoegd. Dit geheel wordt stevig bij kamertemperatuur geroerd, terwijl langzaam een oplossing van het thiol in tolueen wordt toegedruppeld. Als alles na ongeveer 24 uur is toegevoegd, wordt nog een uur verder geroerd. De reactieproducten worden met behulp van extractie afgezonderd en meestal verder gebruikt na een gedeeltelijke opzuivering, waarbij het dihalogenide wordt gerecupereerd.



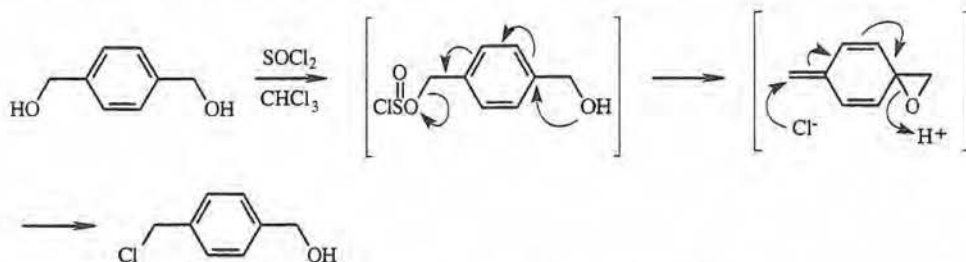
Figuur III.8.: De fasetransfer gekatalyseerde synthese van het sulfide

III.3.2. Uitgaande van bissulfoniumzouten

III.3.2.1. Inleiding

Ondanks de sterke verbetering die optreedt bij het gebruik van een fasetransfer gekatalyseerde substitutie blijft de synthese van de asymmetrisch gesubstitueerde monomeren een teer punt in onze route. Een overmaat beginproduct blijft noodzakelijk en dissubstitutie in zekere mate onvermijdelijk. Als gevolg hiervan is een zuiveringsproces met kolomchromatografie noodzakelijk. Een alternatief dringt zich dus op. Twee feiten trokken de aandacht en vormden de basis voor een gedeeltelijke oplossing van dit probleem.

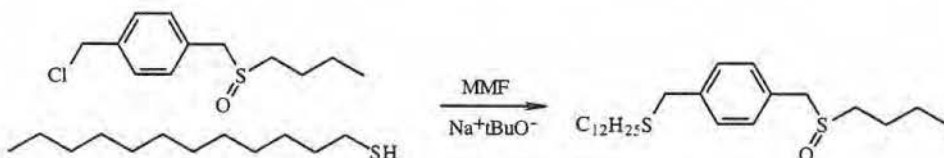
In een artikel van Pierce wordt de synthese van het asymmetrische chloromethyl-4-hydroxymethylbenzeen beschreven [PIEM96]. Hiervoor wordt het 1,4-di(hydroxymethyl)benzeen opgelost in chloroform. Aan deze oplossing worden 1.1 equivalenten thionylchloride, opgelost in chloroform, toegevoegd. Normaal gezien wordt een statistische verdeling, dit wil zeggen een 25 : 50 : 25 (dihydroxide : monochloride : dichloride) verhouding, verkregen. Merkwaardig genoeg werd een 10 : 80 : 10 verdeling (dihydroxide : monochloride : dichloride) bekomen, terwijl alle producten in oplossing blijven. Deze verhouding zouden we normaal gezien niet verkrijgen indien de reactie via een nucleofiele substitutie verloopt. Deze hoge selectiviteit wordt volgens de auteurs veroorzaakt door de vorming van het *p*-xylideenoxide zoals getoond wordt in figuur III.9.. Op dit intermediair zou vervolgens het vrijgekomen chloride anion aanvallen, waarbij het chloromethyl-4-hydroxymethylbenzeen zou gevormd worden met een rendement van 80%.



Figuur III.9.: De synthese van chloromethyl-4-hydroxymethylbenzeen

Indien 1.5 equivalenten dodecaanthiol ten opzichte van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a**, in een polymerisatie van deze laatste in *N*-methylformamide (MMF) met Na⁺tBuO⁻ (1.3 eq.) als base worden toegevoegd, vindt er, in tegenstelling tot wat we verwachten, helemaal geen polymerisatie plaats. Er werd evenwel vastgesteld dat er een *volledige* substitutie van de leavinggroep door het sulfide had plaatsgevonden [ISSA97]. Deze substitutie zou het gevolg kunnen zijn van een nucleofiele substitutie waarbij het thiolaatanion

eenvoudigweg het chloride substitueert. Anderzijds zou het thiolaatanion of solventanion van MMF een benzylichs proton naast het sulfoxide kunnen onttrekken. Hierna wordt dan via een 1,6-eliminatie het *p*-quinodimethaan gevormd, waarop vervolgens het thiol aanvalt en het sulfide vormt.



Figuur III.10.: Toevoeging van een thiol aan de polymerisatie

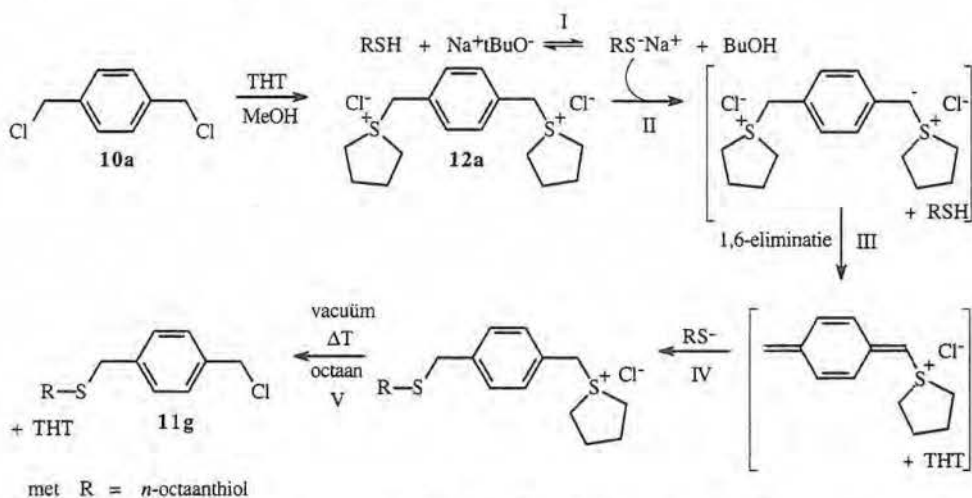
Indien deze veronderstellingen waar zijn, zou het volgens deze twee opmerkelijke vaststellingen mogelijk moeten zijn om *het monosulfide te vormen door een additie op het p-quinodimethaan*.

In een initieel experiment werd het bissulfoniumzout **12a** opgelost in methanol. Hieraan werd, onder hevig roeren, 1 equivalent thiol en 1 equivalent Na^+tBuO^- opgelost in methanol, toegevoegd. Na een uur werd de reactie gestopt door toevoeging van verdund HCl. Het mengsel werd ingedampt onder hoog vacuüm. *n*-Octaan werd toegevoegd om door middel van een azeotrope destillatie de THT volledig te verwijderen. Dit experiment toont aan dat het inderdaad mogelijk is om uitgaande van het bissulfoniumzout, 1 molequivalent Na^+tBuO^- en 1 molequivalent *n*-octaanthiol een hoog rendement, namelijk 90%, van het monosulfide **11g** te verkrijgen, en dit terwijl alle produkten tijdens de reactie in oplossing blijven. Verder bestond het reactiemengsel voor telkens 5% uit het disulfide en het dichloride. Indien er vertrokken wordt van het dichloride, in plaats van het bissulfoniumzout wordt daarentegen een statistische verhouding van het monosulfide (50%), het disulfide (25%) en het dichloride (25%) bekomen [VANA98].

Ons baserend op deze informatie werd er een mechanisme vooropgesteld zoals voorgesteld in figuur III.11.. We kunnen in figuur III.11. de volgende stappen onderscheiden:

- I. In eerste instantie wordt de base aangemaakt door het gekozen thiol (1 equivalent ten opzichte van het substraat, i.e. het bissulfoniumzout) samen met Na^+tBuO^- (1 equivalent) in methanol op te lossen. Het gevormde thiolaatanion treedt in de volgende stap op als base.
- II. Dit thiolaatanion onttrekt een benzylichs proton aan het sulfoniumzout **12a**. Er kan hier niet worden uitgegaan van het dihalogenide **10a**. Immers, het thiolaatanion is niet basisch genoeg om aan deze molecule een benzylichs proton te onttrekken. Er dient dus steeds te worden uitgegaan van een bissulfoniumzout **12a**.
- III. Door een 1,6-eliminatie, die gepaard gaat met het uittreden van tetrahydrothiofeen, wordt het *p*-quinodimethaan gevormd.

- IV. Een tweede thiolaat molecule valt aan op het *p*-quinodimethaan, waarbij weer de benzoïdale vorm van het substraat ontstaat.
- V. Methanol en tetrahydrothiofeen (THT) worden afgedampt onder vacuüm. Ondertussen valt ook het tegenion aan op het sulfoniumzout, waarbij tetrahydrothiofeen wordt uitgestoten en het substraat wordt gehalogeneerd. Deze reactie wordt bespoedigd door toevoeging van *n*-octaan, hetgeen een azeotroop vormt met THT waardoor het laatste gemakkelijker uit het reactiemedium verwijderd wordt.



Figuur III.11.: Synthese van het asymmetrische sulfide via het quinodimethaansysteem

UV-Vis-metingen bevestigden inmiddels dit vooropgezette mechanisme. Het is immers mogelijk op deze wijze het verloop van de reactie op te volgen daar de benzoïdale (282 nm) en quinoïdale (316 nm) vorm bij een verschillende golflengte absorberen. Er werd, juist zoals bij een polymerisatie (zie hoofdstuk IV.), een aanmaak en verbruik van het *p*-quinodimethaan vastgesteld [VANA98].

Er wordt hier uitgegaan van het bissulfoniumzout omdat de pKa van een benzylic proton naast een sulfoniumzout zodanig laag is dat een thioalaatanion dit kan onttrekken. Een sulfoniumzout is tevens een goede uittredende groep en het halogenide kan gemakkelijk terug gevormd worden door een nucleofiele aanval van het tegenion op het sulfoniumzout in omstandigheden waarbij het stabiliserende solvent verdwijnt.

Bissulfoniumzouten polymeriseren vlot in basisch midden tot poly(*p*-fenyleen vinyl) precursoren van het Wesslingtype. Hieruit en uit het feit dat de hierboven beschreven syntheseroute werkt, volgt dat de snelheid van de additie van het thiol aan het *p*-quinodimethaan hoger moet zijn dan de snelheid van de polymerisatie. Indien de verhouding van het aantal

molequivalenten base/thiol kleiner of gelijk is aan één, gaat de polymerisatie niet door. Immers, al het aanwezige *p*-quinodimethaan wordt dan verbruikt door het thiol. Indien er meer molequivalenten base dan equivalenten thiol aanwezig zijn, en minder thiol dan bissulfoniumzout, treedt er een polymerisatie op. Het *p*-quinodimethaan dat dan gevormd wordt, wordt niet verbruikt door het thiol en polymeriseert spontaan.

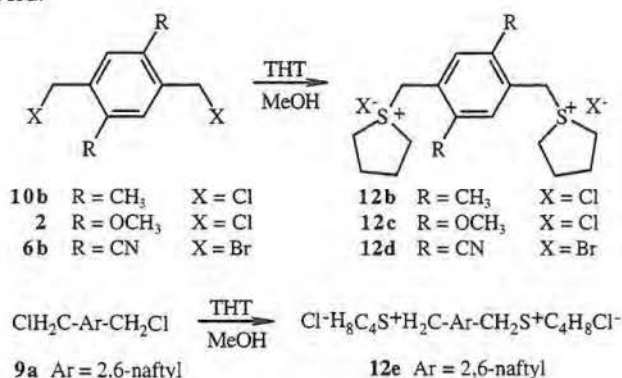
Als er daarentegen meer molequivalenten thiol én base aanwezig zijn dan dat er molequivalenten bissulfoniumzout in het reactiemengsel zijn, zal er onvermijdelijk dissubstitutie plaatsvinden. In de eerste plaats zal dan via een eliminatie-additie een monosulfide gevormd worden. Daarna zal het overige thiolaatanion echter het sulfoniumzout substitueren, waarbij dan het disulfide wordt gevormd.

Deze reactie moet dus zeer zorgvuldig uitgevoerd worden. Het is belangrijk dat het aantal molequivalenten thiol, base en bissulfoniumzout gebruikt in de reactie gelijk worden gehouden, zodat een mogelijke polymerisatie en/of dissubstitutie vermeden wordt. Indien aan deze voorwaarde wordt voldaan, zouden met deze procedure hoge rendementen aan monosulfide verkregen kunnen worden uitgaande van een bissulfoniumzout. In het hiernavolgende wordt nagegaan of deze procedure ook toegepast kan worden op andere derivaten. Deze methode werd uitgetest op vijf verschillende derivaten die ruwweg opgedeeld kunnen worden in elektronenrijke derivaten, elektronenarme derivaten en derivaten met een uitgebreide aromatische structuur. Allereerst wordt de synthese van de sulfoniumzouten besproken, daarna volgt de eigenlijke reactie, de vorming van het monosulfide.

III.3.2.2. De synthese van de bissulfoniumzouten

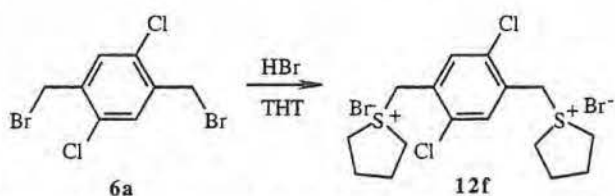
De eerste stap in deze strategie is dus de synthese van de bissulfoniumzouten **12b-f**. De recepten voor de synthese van deze sulfoniumzouten zijn gekend uit de literatuur en vrij eenvoudig van aard. Voor alle uitgangsubstanties behalve voor het 2,5-dichloro-1,4-di(bromomethyl)benzeen **6a** wordt een overmaat tetrahydrothiofeen (THT) toegevoegd aan het 1,4-di(halomethyl)areen, opgelost in methanol en eventueel in aceton. Nadat het mengsel gedurende 24 of 48 uren op 50°C is verwarmd, wordt de overmaat THT samen met de methanol afgedampt. Het zout wordt opgelost in een minimale hoeveelheid methanol en/of water en geprecipiteerd door het uit te gieten in koude aceton. Het cyanidegesubstitueerde sulfoniumzout **13c** werd gezuiverd door een herkristallisatie vanuit een mengsel van acetonitrile en water. De gebruikte aceton/methanol verhouding voor de synthese, de rendementen vermeld in de literatuur en de experimentele rendementen worden getoond in tabel III.2.. Het verschil tussen de experimentele rendementen en de rendementen vermeld in de literatuur wordt verklaard door

het feit dat we, om de zuiverheid van het bissulfoniumzout te verhogen, de zouten twee maal hebben opgezuiverd.



Figuur III.12.: Synthese van de sulfoniumzouten

Het sulfoniumzout van het substraat met aromatische chlorides **12f** werd op een andere manier gesynthetiseerd. Dit derivaat wordt toegevoegd aan een mengsel van THT en HBr (aq.) en verwarmd op 70°C gedurende 24 uren. Eenmaal de overmaat zuur, water en sulfide zijn verwijderd, wordt het residu opgelost in water en neergeslagen in aceton.



Figuur III.13.: Synthese van 1,4-di[(tetrahydrothiofenio bromide)methyl]-2,5-dichlorobenzeen

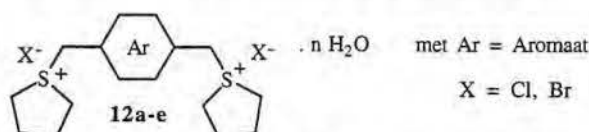
Tabel III.2.: Samenvatting van de synthese van sulfoniumzouten

	12b	12c	12f	12d	12e
Aceton/methanol verhouding	0/1	1/2	-	0/1	1/1
Rendement (%)	66	55	57	53	35
Rendement in literatuur (%)	91 ^(a)	65 ^(b)	88 ^(c)	78 ^(d)	74 ^(e)

^(a) [BURP98], ^(b) [BEEA93], ^(c) [MCCR91], ^(d) [SARA94], ^(e) [ANTS87]

III.3.2.3. Bepaling van de hoeveelheid water in het bissulfonium zout

Deze bissulfoniumzouten zijn erg hygroscopisch. Omdat het aantal equivalenten van de gebruikte produkten in de volgende stap belangrijk is, moet deze hoeveelheid water nauwkeurig gekend zijn. De hoeveelheid gebonden water werd bepaald door middel van ^1H -NMR metingen. Allereerst wordt hiervoor de hoeveelheid H_2O in het gebruikte D_2O bepaald. Vervolgens wordt een bissulfoniumstaal, opgelost in D_2O , gemeten met dezelfde parameters als bij de vorige meting. De hoeveelheid water in het D_2O staal wordt afgetrokken van de totale waterhoeveelheid in het zoutstaal en de intensiteit van het watersignaal vergeleken met de intensiteit van een signaal van het zout (bijvoorbeeld van een aromatisch proton). Hieruit wordt de hoeveelheid gebonden water gehaald. Bij de synthese van het sulfide wordt dan gewerkt met het totale moleculaire gewicht van het zout (inclusief het gebonden water).



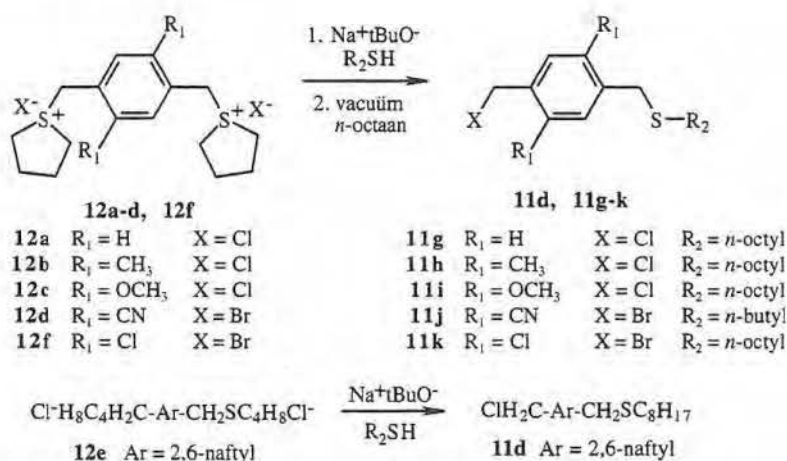
	12b	12c	12f	12d	12e
n	-	1.43	0.30	0.50	3.19

- = geen waterbepaling uitgevoerd

Figuur III.14.: Gehydrateerd bissulfoniumzout

III.3.2.4. Synthese van het monosulfide

Voor de synthese van het asymmetrische sulfide wordt het bissulfonium zout opgelost in methanol of een mengsel van methanol en water. Een oplossing van Na^+tBuO^- en het thiol, beiden één mol equivalent, in methanol/water, wordt onder hevig roeren in één keer toegevoegd. Na 45 minuten wordt het reactiemiddel geneutraliseerd door toevoeging van 0.1 N HCl en wordt de oplossing ingedampt. Vervolgens wordt *n*-octaan toegevoegd om de tetrahydrothiofeen (THT) door middel van een azeotrope destillatie volledig te verwijderen. Nadat al de THT is verwijderd wordt wat overblijft opgelost in dichloromethaan en wordt deze oplossing gefiltreerd om het gevormde zout (NaBr of NaCl) te verwijderen. Uiteindelijk wordt de dichloromethaan afgedampt en het bekomen mengsel zonder verdere zuivering in de volgende stap gebruikt.



Figuur III.15.: Synthese van monosulfides uitgaande van bissulfoniumzouten

Tabel III.4.: Overzicht van de resultaten

Derivaat	MeOH/H ₂ O verh.	Dihalogenide (%)	Disulfide (%)	Monosulfide (%)
11g	1/0	5	5	90
11h	1/0	8	6	86
11i	1/0	9	11	80
11k	4/1	7	7	86
11j	MeCN/H ₂ O (65/35)	46	40	14
11d (45 min)	1/0	60	2	38
11d (24 uur)	1/0	42	17	41

We hebben getracht de monosulfides van vijf verschillende bissulfoniumzouten te synthetiseren via deze route. De bekomen mengsels werden geanalyseerd door middel van ¹H-NMR of GC-MS (CI). De relatieve verhoudingen van het dihalogenide, het disulfide en het monosulfide worden getoond in tabel III.4.. We zien duidelijk dat er hoge relatieve hoeveelheden monosulfide van de methyl- **11h** methoxy- **11i** en chloridegesubstitueerde **11k** derivaten gevormd worden. In het geval van **11k** werd omwille van de lagere oplosbaarheid van het bissulfoniumzout (met bromides als tegenionen) een hoeveelheid water toegevoegd, wat de reactie blijkbaar niet heeft beïnvloed. De hoeveelheden dihalogenide en disulfide zouden in theorie hetzelfde moeten zijn, wat ongeveer in overeenkomt met de werkelijke waarden. Ook moet de gevonden hoeveelheid disulfide vermenigvuldigd met twee en opgeteld met de hoeveelheid monosulfide 100% bedragen, wat ongeveer klopt.

Wegens de lage oplosbaarheid van het cyanide gesubstitueerde sulfoniumzout **11j** in methanol en/of water, werd een mengsel van acetonitrile en water gebruikt. Spijtig genoeg werden,

volgens ^1H -NMR-metingen, slechts lage rendementen van het monosulfide en een hoog percentage van het disulfide bekomen. Dit kan als volgt verklaard worden: wanneer één sulfoniumfunctie, een elektronenzuiger, vervangen is door een sulfide, verhoogt mogelijkwerwijs de leaving capaciteit van de tweede sulfoniumgroep in dit elektronenarme derivaat. Hierdoor wordt de tweede sulfoniumgroep sneller gesubstitueerd en wordt, eenmaal het monosulfide is gevormd, gemakkelijk het disulfide gevormd. Tevens speelt de lage oplosbaarheid van de zouten een rol, wat misschien kan verbeterd worden door het bromide tegenion te vervangen door een chloride tegenion. Immers, uit de literatuur is geweten dat de aard van het tegenion een rol speelt in het oplossingsgedrag van polyelektrolyten [BEEA93]. De tegenionen kunnen opgedeeld worden in waterstructuur-vormende en waterstructuur-brekende ionen. De eerste soort bevoordeelt de substraat-solvent interacties waardoor het substraat in oplossing blijft, de tweede soort heeft een tegengesteld effect. Zo heeft NaCl meer waterstructuur-vormende eigenschappen dan NaBr, wat ook bij de bissulfoniumzouten de oplosbaarheid zou kunnen beïnvloeden.

Indien aan het naftyl bissulfoniumzout **11d**, opgelost in methanol, het thiolaatanion wordt toegevoegd, wordt na 45 minuten slechts een conversie van 42% bereikt. Met andere woorden, slechts 42% van het thiol is omgezet in het sulfide. Zelfs na 24 uur bedraagt deze conversie nog maar 75%. In beide experimenten wordt er geen hoge relatieve hoeveelheid monosulfide gevormd. Indien een simpele lineaire regressie wordt toegepast op deze resultaten benadert de verdeling de theoretische 25 (dichloride): 50 (monosulfide): 25 (disulfide) verhouding bij een conversie van 100%. Alhoewel we vastgesteld hebben dat het disulfide neerslaat uit het reactiemengsel, heeft dit fenomeen blijkbaar geen invloed op de relatieve verdeling van de gevormde producten. Het is dus, zoals eigenlijk verwacht werd, niet mogelijk om het monosulfide van naftyl derivaat **11d** te synthetiseren met een hoog relatief rendement. Dit wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door de te hoge resonantieënergie van dit derivaat. De synthese loopt inderdaad via het *p*-quinodimethaansysteem en de drijvende kracht nodig voor de conversie van het aromatische naar het quinoidale systeem is hoogstwaarschijnlijk niet groot genoeg. Op dit moment veronderstellen we dat deze drijvende kracht de basesterkte van het thiolaat anion is (voor meer details zie paragraaf IV.5.4.).

Uit deze twee experimenten kan eveneens afgeleid worden dat de nucleofiele substitutie onder de gebruikte omstandigheden zeer langzaam is. De andere monosulfides werden onder gelijke omstandigheden gesynthetiseerd en de overeenkomstige reacties waren reeds afgelopen na 45 minuten. We kunnen hieruit besluiten dat de nucleofiele substitutie amper een bedreiging vormt voor de gewenste reactie. De relatieve hoeveelheid disulfide die gevonden werd in de reactiemengsels van **11g-i** en **11k** zijn dan ook laag.

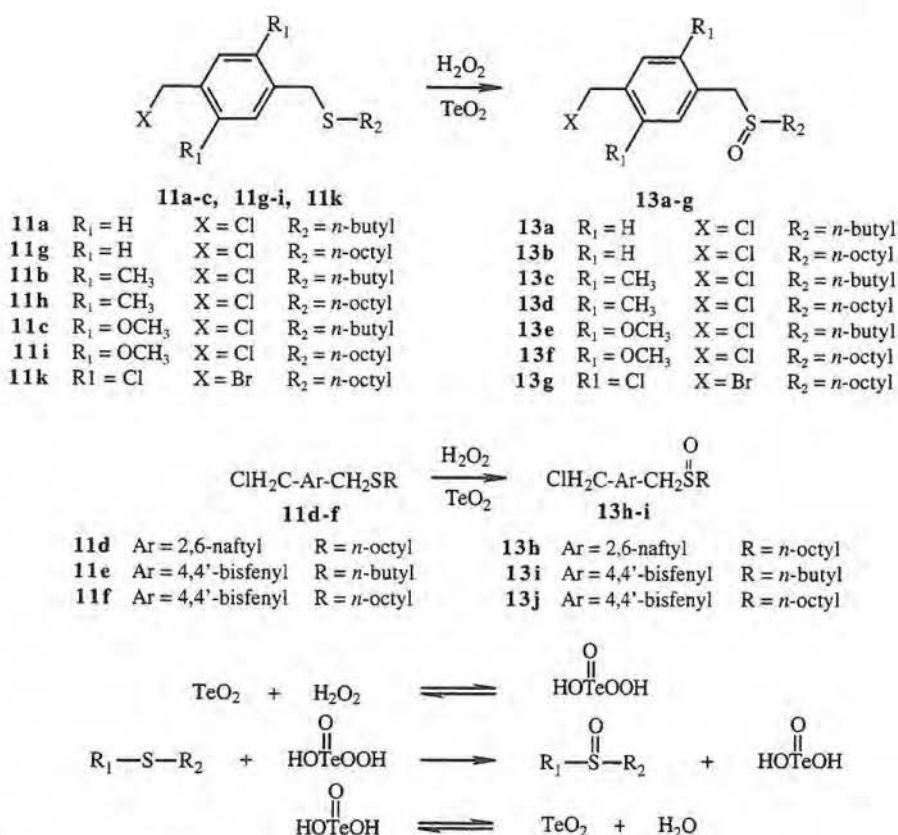
III.3.2.5. Besluit

Bissulfoniumzouten worden in de Wesslingroute gebruikt als premonomeren voor de synthese van hoogmoleculaire precursoren voor geconjugeerde polymeren. Deze bissulfoniumzouten kunnen tevens als uitgangspunkt gebruikt worden voor de synthese van asymmetrische sulfides. *Het is namelijk mogelijk om, uitgaande van een symmetrisch bissulfoniumzout, 1 molequivalent Na^+tBuO^- en 1 molequivalent van een thiol, een hoog rendement (>85%) aan monosulfide te bekomen via de bovenstaande procedure.* En dit terwijl we normaal gezien een polymerisatie of een statistische verdeling van het dihalogenide (25%), het monosulfide (50%) en het disulfide (25%) zouden verwachten. Tot nu toe kunnen asymmetrische sulfides van derivaten gesubstitueerd met elektronengevers of inductieve elektronenzuigers via deze opmerkelijk route gesynthetiseerd worden. Een belangrijk feit is dat door de hoge selectiviteit van deze reactie het gebruik van kolomchromatografie in principe kan worden vermeden, wat de opzuivering sterk vereenvoudigt.

III.4. De oxidatie tot het sulfoxide

De oxidatie van thioethers kan zowel sulfoxides als sulfonen opleveren [DURT79]. Zachte oxidatie, waarbij enkel sulfoxides worden gevormd, en de overoxidatie tot sulfonen wordt vermeden, vereist selectieve methodes en de juiste reactieomstandigheden. Waterstofperoxide, alleen of samen met verschillende solventen of katalysatoren, is het meest verspreide oxidans voor organische sulfides [DRAJ81] [FRIF93] [BONF96]. Een zeer eenvoudige en efficiënte methode is de tellurium gekatalyseerde oxidatie van de thioethers door waterstofperoxide in methanol [KIMK90]. Indien het te oxideren produkt niet of nauwelijks oplost in methanol, wordt er gewerkt in een mengsel van methanol en dioxaan of enkel dioxaan. Om de lage reactiesnelheid in dioxaan te verhogen wordt er een druppeltje geconcentreerd zoutzuur aan het reactiemengsel toegevoegd.

De sulfides werden ongezuiverd, of slechts gedeeltelijk gezuiverd, gebruikt in deze reactie. De reacties werden met TLC gevolgd en gestopt als de hoeveelheid sulfide en chloride (deze hebben dezelfde R_f waarde) niet meer afnam en de hoeveelheid sulfoxide niet meer toenam, of indien een spot, duidend op het sulfon, verscheen. Meestal werd de reactie gestopt na 6 à 8 uur door het mengsel uit te gieten in water verzadigd met NaCl. Het sulfoxide wordt geëxtraheerd en gezuiverd met kolomchromatografie. De rendementen voor de vorming van het sulfoxide, uitgaande van het dihalogenide, of het bissulfonium-zout, staan vermeld in de onderstaande tabel. Daar er wordt vertrokken van 2 à 3 equivalenten dihalogenide in de fasetransfer gekatalyseerde synthese, zullen de rendementen in deze gevallen veel lager zijn.



Figuur III.16.: Oxidatie van sulfides tot sulfoxides

Tabel III.5.: Rendementen van de synthese van de sulfoxides, startend van het dihalogenide of het bissulfoniumzout

	oude route (dichloride)			nieuwe route (bissulfoniumzout)	
	dioxaan/methanol	rendement (%)		dioxaan/methanol	rendement (%)
13a	0/1	38	13b	1/0	75
13c	0/1	28	13d	1/3	61
13e	0/1	3	13f	1/0	12
-	-	-	13g	1/0	70
13h	0/1	19	-	-	-
13i	0/1	25	-	-	-
13j	1/6	20	-	-	-

Zoals reeds in III.2.2.4. werd vastgesteld, is het mogelijk om hoge relatieve hoeveelheden monosulfide van bissulfonium derivaten gesubstitueerd met elektronengevers of inductieve

elektronenzuigers te bekomen. De oxidatie van het sulfide tot het sulfoxide is een reactie die doorgaat met hoge rendementen. Dit alles wordt bevestigd door de totale rendementen van de dimethyl **13c** en dichloride **13d** gesubstitueerde premonomeren. Het methoxy gesubstitueerde derivaat **13f** echter, confirmeert de verwachtingen niet. Dit premonomeer werd gezuiverd door middel van kolomchromatografie (silica, eluens: CHCl_3). Voor deze scheiding werd uitgevoerd, werd nagegaan met $^1\text{H-NMR}$ of de reactie volledig was afgelopen, met andere woorden, of er nog sulfide aanwezig was in het reactiemengsel. Uitgaande van dit spectrum blijkt dat er hoofdzakelijk monosulfoxide **13f** in het mengsel aanwezig is (80%). Na de kolom bleef er echter slechts de helft over van de massa die op de kolom werd gebracht. Hieruit kunnen we besluiten dat het premonomeer **13f** een ongewenste reactie heeft ondergaan op de kolom, wat het lage rendement gedeeltelijk verklaart.

Het is inmiddels gebleken dat het mogelijk is, dankzij het hoge percentage aan het gewenste monosulfoxide, om het verkregen mengsel van 1,4-dichloromethylbenzeen, chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen en 1,4-di-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen op te zuiveren zonder gebruik te maken van kolomchromatografie. Eerst wordt het disulfoxide neergeslagen in aceton, waarna het mengsel, dat nog bestaat uit het dichloride en het monosulfoxide wordt geherkristalliseerd vanuit toluen of een mengsel van chloroform en hexaan. Dit levert het zuivere monosulfoxide op. Gelijkaardige procedures kunnen hoogstwaarschijnlijk, in aangepaste vorm, ook worden toegepast op derivaten gesynthetiseerd in dit onderzoek.

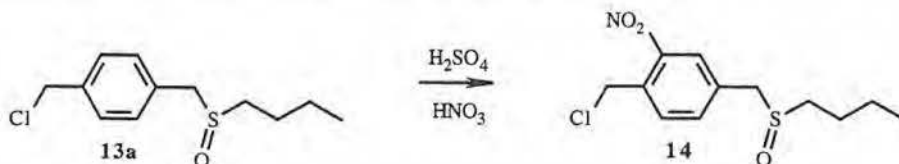
Ondertussen is bewezen dat de nevenprodukten, die dankzij de nieuwe synthesesmethode slechts in kleinere hoeveelheden aanwezig zijn in het ongezuiverde mengsel, de polymerisatie van het sulfoxide niet beïnvloeden. Het bekomen precursorpolymeer kan dan op eenvoudige wijze opgezuiverd worden door een simpele precipitatie in een niet solvent, terwijl de lagere moleculaire produkten in oplossing blijven.

Dankzij de nieuwe methode voor de synthese van monosulfides en de hieraan gekoppelde vereenvoudigde opzuiveringsprocedures, is het nu mogelijk zijn om de synthese van sulfinyl premonomeren en precursorpolymeren sterk op te schalen.

III.5. De nitrering

Voor de synthese van het nitrogesubstitueerde premonomeer wordt het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a** geroerd met H_2SO_4 en HNO_3 [TIEL89]. De nitrofunctie wordt ingevoerd door een elektrofile substitutie waarbij NO_2^+ de aromatische ring aanvalt. Er werd na deze nitrering een gele olie bekomen die geherkristalliseerd werd in een mengsel van CHCl_3 en

hexaan. Nadat deze oplossing een nacht in de diepvriezer had gestaan waren er zuivere groenachtige kristallen ontstaan. Het rendement bedraagt 71%.



Figuur III.17.: Nitroering

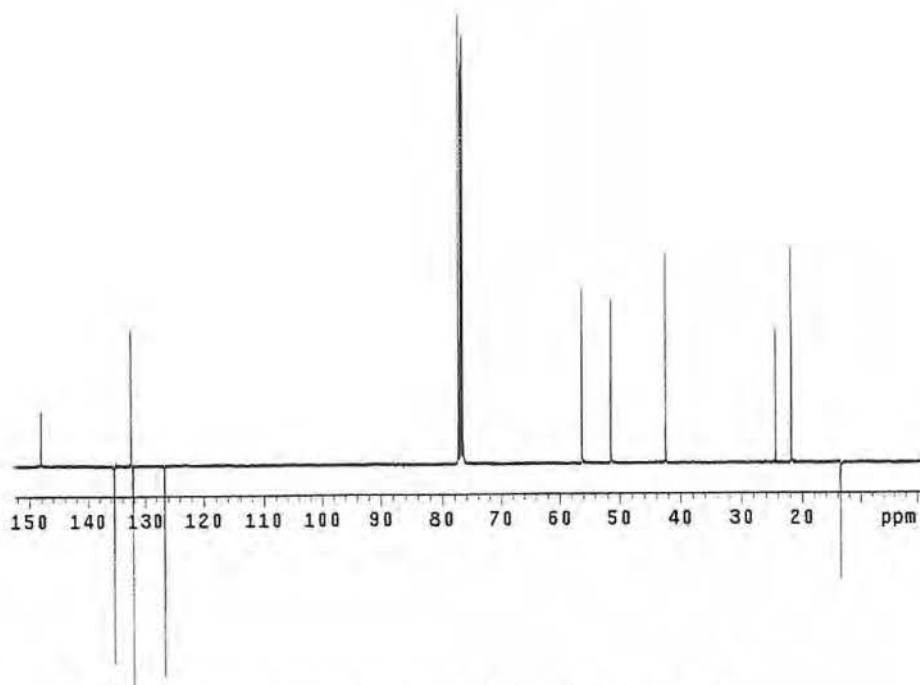
III.6. Karakterisatie van de gesynthetiseerde premonomeren

Een uitgebreide karakterisatie van de gesynthetiseerde produkten vormt een essentieel onderdeel van de premonomeersynthese. Van al de gesynthetiseerde produkten werd dan ook het smeltpunt bepaald en werd een infrarood-, ^1H -NMR en massaspectrum opgenomen. Daarenboven werden al de premonomeren, dit wil zeggen de sulfoxides **13a-j** en **14** (behalve **13b**) ook gekarakteriseerd met ^{13}C -NMR, APT (Attached Proton Test) en de 2D-NMR technieken, directe en lange afstands ^1H - ^{13}C -HETCOR. Indien nodig werden ook COSY-experimenten uitgevoerd. Dankzij deze krachtige 2D-NMR technieken kunnen alle proton en koolstof signalen exact worden toegekend zonder te moeten uitgaan van veronderstellingen.

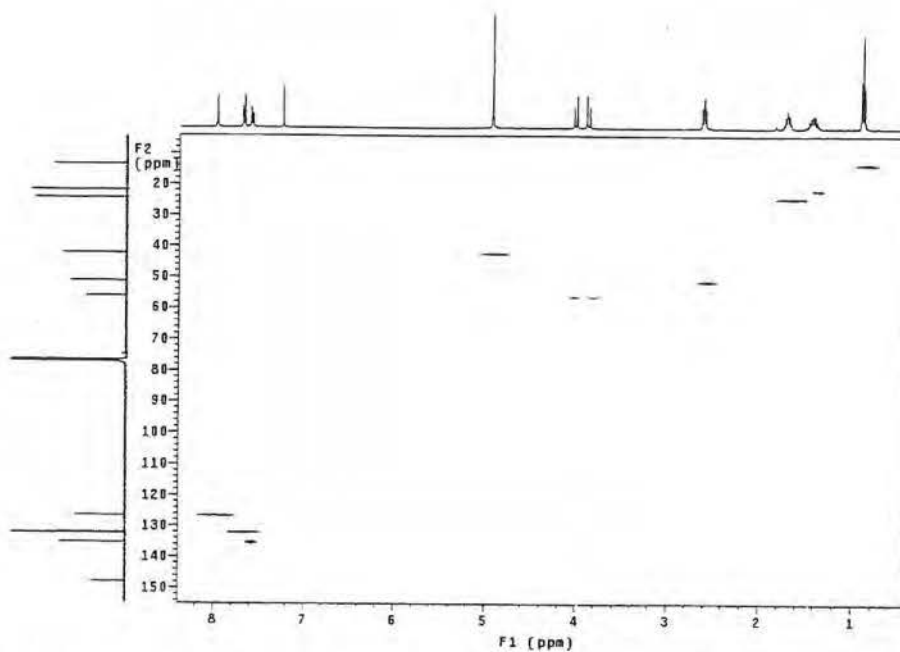
Een goed voorbeeld om de gebruikte werkwijze te illustreren is de karakterisatie van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2-nitrobenzeen **14**. Het is immers belangrijk te weten op welke plaats de NO_2^+ functie ingevoerd werd, daar dit een grote invloed kan hebben op de vorming van het *p*-quinodimethaansysteem en/of de polymerisatie van dit premonomeer. Omdat uitgaande van de structuur van het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a** niet met zekerheid kan geweten worden op welke plaats het NO_2^+ ingevoerd wordt (zie III.5.) zijn deze 2D-NMR technieken van groot belang. Op deze manier kan met absolute zekerheid bepaald worden welk regio-isomeer er gevormd werd. De bekomen spectra komen volledig overeen met het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2-nitrobenzeen **14**.

Voor de toewijzing van de signalen werd er in de ^1H - ^{13}C -HETCOR gestart van H_1 (singlet, 4.92 ppm). We kennen dan ook de shift van C_1 (42.39 ppm) via de directe HETCOR. Op de indirecte HETCOR zien we een koppeling van H_1 met C_2 (Q), C_3 en C_6 (Q), waarvan enkel C_3 een proton bezit. Met behulp van het APT-spectrum kunnen we nu dus C_3 toewijzen (132.15 ppm). Op de direkte HETCOR koppelt C_3 met H_3 (7.68 ppm). Na deze toewijzing blijft er nog één dublet over in het aromatisch gedeelte van het ^1H -NMR spectrum, dat enkel aan H_4 (7.60 ppm) kan toebehoren. We kennen nu ook C_4 (135.41 ppm) via de directe HETCOR. H_4

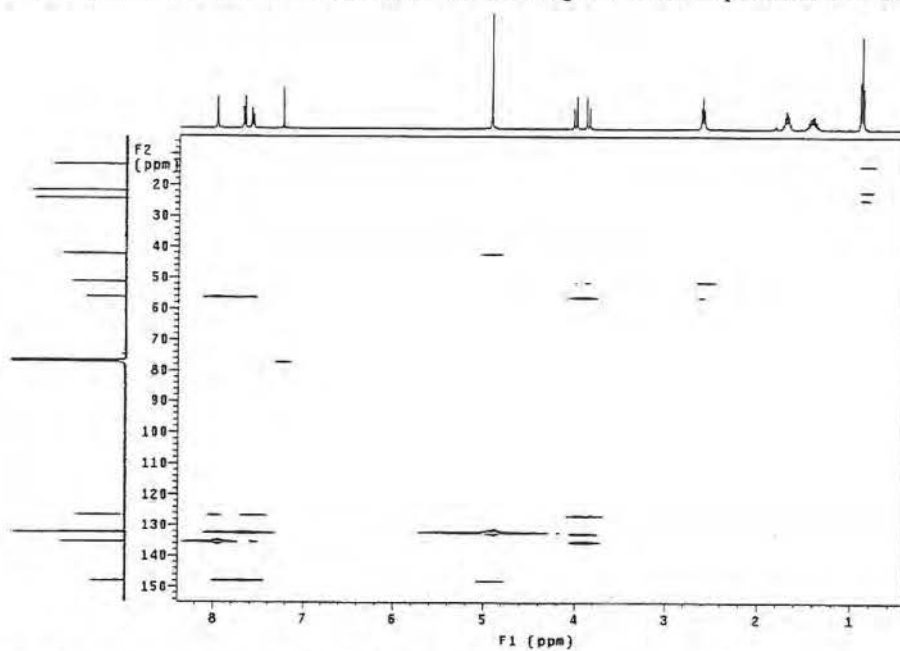
vertoont een vicinale koppeling met C_2 , C_7 en C_8 (56.29 ppm) waarvan enkel de laatste niet aromatisch is. C_8 koppelt direct met H_8 (3.95 ppm), dat een dubbel doublet is, hetgeen verklaard wordt door de positie van deze protonen naast het asymmetrische sulfoxidecentrum. H_8 vertoont koppelingen met C_4 , C_7 en C_5 (Q) op de HETCOR met $J=8\text{Hz}$. C_4 kennen we reeds, zodat we C_7 , dat geen quaternair koolstofatoom is, aan de hand van het APT-spectrum kunnen toewijzen (126.63 ppm). Enkel het quaternaire C_5 (132.52 ppm) blijft als onbekende over van de koolstofatomen die koppelen met H_8 . We krijgen bevestiging voor deze toekenning van het APT spectrum. Van de koolstofatomen die indirect koppelen met H_4 blijft nu enkel nog C_2 als onbekende over, zodat we ook dit atoom kunnen toewijzen (132.46 ppm). Het resterende aromatische signaal bij 148.01 ppm kunnen we nu aan C_6 toekennen. De hoge shiftwaarde voor dit nitrogesubstitueerde koolstofatoom is een bevestiging van deze toekenning. C_8 (56.27 ppm) koppelt op zijn beurt dan weer vicinaal met H_9 (2.61 ppm) dat bestaat uit alifatische protonen. We kennen dan ook meteen C_9 (51.4 ppm) via de directe HETCOR. C_9 koppelt vicinaal met H_{11} (1.23 ppm) dat een directe koppeling vertoont met C_{11} (21.9 ppm). De overblijvende pieken in het ^1H -NMR spectrum, een multiplet en een triplet, kunnen we met zekerheid toewijzen aan respectievelijk H_{10} (1.70 ppm) en H_{12} (0.91 ppm). Via directe koppeling kennen we dan ook C_{10} (24.4 ppm) en C_{12} (13.5 ppm), zodat nu alle signalen zijn toegewezen. Op deze manier weten we met zekerheid dat we het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2-nitrobenzeen gesynthetiseerd hebben.



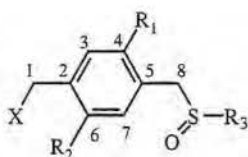
Figuur III.18.: APT-spectrum van het nitrogesubstitueerde monomeer 14



Figuur III.19. : Direkte ^1H - ^{13}C -HETCOR van het nitrogesubstitueerde premonomeer 14



Figuur III.20. : Lange afstand ^1H - ^{13}C -HETCOR van het monomeer 14

Tabel III.6.: Samenvatting van enkele vergelijkbare ^1H -waarden

^1H -waarden (δ , ppm)	1	3	4	6	7	8
$\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \text{H}$	4.55	7.38	7.27	7.38	7.27	3.93
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$						
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	4.53	7.15	-	-	7.03	3.93
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$						
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	4.53	7.14	-	-	7.03	3.96
$\text{R}_3 = n\text{-octyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$						
$\text{R}_1 = \text{OCH}_3$ $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$	4.61	6.91	-	-	6.82	3.98
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$						
$\text{R}_1 = \text{OCH}_3$ $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$	4.62	6.92	-	-	6.82	4.00
$\text{R}_3 = n\text{-octyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$						
$\text{R}_1 = \text{Cl}$ $\text{R}_2 = \text{Cl}$	4.49	7.50	-	-	7.43	4.03
$\text{R}_3 = n\text{-octyl}$ $\text{X} = \text{Br}$						
$\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \text{NO}_2$	4.93	7.67	7.60	-	7.97	3.95
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$						

Tabel III.7.: Samenvatting van enkele vergelijkbare ^{13}C -waarden

^{13}C -waarden (δ , ppm)	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \text{H}$	45.1	136.8	128.4	129.8	129.9	128.4	129.8	56.9
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$								
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	44.23	135.62	132.12	135.12	129.47	135.09	133.21	56.61
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$								
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3$	44.89	136.26	132.76	135.76	130.13	135.72	133.86	57.26
$\text{R}_3 = n\text{-octyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$								
$\text{R}_1 = \text{OCH}_3$ $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$	41.19	126.30	112.87	151.19	119.71	150.93	114.65	52.52
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$								
$\text{R}_1 = \text{OCH}_3$ $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$	41.19	126.30	112.87	151.31	119.78	151.06	114.65	52.52
$\text{R}_3 = n\text{-octyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$								
$\text{R}_1 = \text{Cl}$ $\text{R}_2 = \text{Cl}$	28.55	136.47	131.41	132.54	130.41	132.31	132.86	54.63
$\text{R}_3 = n\text{-octyl}$ $\text{X} = \text{Br}$								
$\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = \text{NO}_2$	42.39	132.46	132.15	135.41	132.52	148.01	126.63	56.27
$\text{R}_3 = n\text{-butyl}$ $\text{X} = \text{Cl}$								

III.7. Experimenteel gedeelte en karakterisatie van de gesynthetiseerde produkten

III.7.1. Inleiding

In dit experimenteel gedeelte wordt dezelfde indeling en volgorde gebruikt als eerder gebruikt werd in de bespreking van de verschillende uitgevoerde reacties. Ook de titels van de desbetreffende syntheses worden overgenomen. Al de aangekochte uitgangsen reactieprodukten werden zonder verdere zuivering gebruikt, tenzij specifiek werd aangegeven in de recepten.

Gebruikt instrumentarium:

Smelpuntsbepaling: Buchi 510

Infrarood spectroscopie: Philips Pye Unicam SP-3000 IR
Perkin Elmer 1600 FT-IR

Massa spectroscopie: Finnigan MAT TSQ70, elektronen energie: 70 eV
CI: Reagensgas: *i*-Butaan, Reagensgasdruk: 3000 - 4000 mTorr

¹H-NMR: Varian Spectrometer bij 200, 300 of 400 MHz met een 5 mm probe, in ppm relatief ten opzichte van TMS

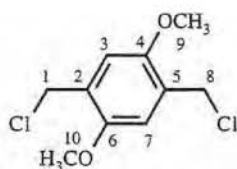
¹³C-NMR: Varian Spectrometer bij 100 MHz met een 5 mm probe, in ppm relatief ten opzichte van TMS

III.7.2. De synthese van de dihalogenides

III.7.2.1. De chloromethylering

1,4-dichloromethyl-2,5-dimethoxybenzeen 2 ($C_{10}H_{12}O_2Cl_2$, MG = 235.11)

Aan een oplossing van 80 ml geconcentreerd HCl, 20 ml geconcentreerd H_3PO_4 en 250 ml ijsazijn wordt 22 g paraformaldehyde toegevoegd. Deze oplossing wordt verwarmd tot 50°C en geroerd tot alle paraformaldehyde is opgelost. Vervolgens wordt de oplossing verzadigd door er gedurende 1 tot 2 uur HCl-gas door te borrelen. Het 1,4-dimethoxybenzeen 1 (27.6 g, 0.2 mol) wordt als vaste stof in kleine porties toegevoegd, waarbij roeren noodzakelijk is. Het reactiemengsel wordt op een temperatuur van 65°C gehouden en continu doorborreld met HCl-gas. Er ontstaat ogenblikkelijk een wit-gele neerslag. Na 6 uur wordt het reactieproduct, na afkoelen, afgefiltreerd en gewassen tot neutraal met koud water. Alles wordt opgelost in $CHCl_3$, nogmaals gewassen met water, gedroogd over $MgSO_4$ en ingedampt. Het geel-witte product wordt geherkristalliseerd in aceton, waarna witte kristallen worden bekomen die gedroogd worden onder vacuüm. De opbrengst bedraagt 81% [BEEA93].



m.p.(°C): 165.0 - 166.5 (lit. 167.5)

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2940 (w, aryl- OCH_3), 2905 (w), 2810 (w), 1490 (s), 1440 (m, R- CH_2Cl), 1385 (s), 1300 (m), 1210 (s, aryl- OCH_3), 1040 (s, aryl- OCH_3), 860 (m), 720 (m), 660 (s, alifat. C-Cl)

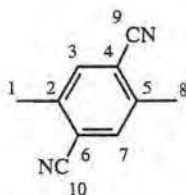
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 6.91 (s, 2H, H_3 , H_4), 4.62 (s, 4H, H_1 , H_8), 3.84 (s, 6H, H_9 , H_{10})

massa (EI, m/z , relatieve intensiteit in %): 234 (M^+ , 48), 219 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 7), 199 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 134 ($\text{M}^+ - 2 \text{ Cl} - \text{OCH}_3$, 22), 103 ($\text{M}^+ - 2 \text{ Cl} - 2 \text{ OCH}_3$, 6), 91 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl} - \text{Cl} - 2 \text{ OCH}_3$, 10), 77 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CH}_2\text{Cl} - 2 \text{ OCH}_3$, 10)

III.7.2.2. De aromatische cyanering

1,4-dimethyl-2,5-dicyanobenzeen **4** ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, MG = 156.19)

Een mengsel van 10 g (0.038 mol) 2,5-dibromo-1,4-dimethylbenzeen **3**, 7.8 g (0.088 mol) CuCN en 22 ml dimethylformamide (DMF) wordt, onder voortdurend roeren, verwarmd onder reflux. Het mengsel wordt, na 4 uur reageren, uitgegoten in een oplossing van 30 g gehydrateerd FeCl_3 , 7.6 ml geconcentreerd HCl en 45 ml water. Daarna laat men het geheel gedurende 30 minuten roeren bij 60 - 70°C om het complex te ontbinden. De oplossing wordt geëxtraheerd met toluene waarna de organische laag achtereenvolgens wordt gewassen met 20 ml verdund HCl waterig (1:1) en een 15% waterige NaOH -oplossing. Om de organische laag te neutraliseren wordt nog verschillende malen gewassen met water. Daarna wordt nogmaals gewassen met een verzadigde NaCl -oplossing en gedroogd over MgSO_4 . Nadat het solvent ingedampt is aan de rotavap, wordt de ruwe witte stof omgekristalliseerd vanuit ethanol. Er worden 4.08 g zuiver witte kristallen bekomen (68%) [LAHP93].



m.p.(°C): 209.8 - 210.7 (lit. 209.0 - 210.0)

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2980 (m, aryl- CH_3 , sym. stretch), 2880 (w, aryl- CH_3 , deformatie overtoon), 2200 (s, aryl-CN), 1480 (m, benzeen), 1370 (m), 880 (s, benzeen), 440 (s)

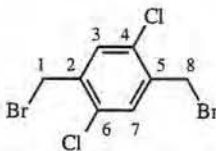
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 7.54 (s, 2H, H_3 , H_7), 2.53 (s, 6H, H_1 , H_8)

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 156 (M^+ , 100), 141 ($M^+ - CH_3$, 79), 129 ($M^+ - CN$, 14), 114 ($M^+ - CN - CH_3$, 8), 102 ($M^+ - 2CN$, 10)

III.7.2.3. De radicalaire bromering met N-bromosuccinimide

1,4-dibromomethyl-2,5-dichlorobenzeen 6a ($C_8H_6Br_2Cl_2$, MG = 332.84)

In een driehalskolf van 250 ml, voorzien van een magnetische roerder, wordt 17.5 g (0.1 mol) 1,4-dimethyl-2,5-dichlorobenzeen **5** opgelost in 100 ml benzeen. Aan deze oplossing wordt 35.6 g (0.2 mol) N-broomsuccinimide (de NBS werd voor gebruik geherkristalliseerd vanuit water en gedroogd onder vacuüm) en 0.01 g (0.041 mmol) dibenzoylperoxide (DBP), dat dienst doet als initiator, toegevoegd. Het mengsel wordt verwarmd onder reflux in een N_2 -atmosfeer en met een lamp van 200 Watt belicht. Tijdens de reactie verkrijgt het mengsel een oranje tot bruine kleur en na 8 uur reageren wordt de succinimide afgefiltreerd en het solvent afgedampt aan de rotavapor. Het produkt wordt opgelost in $CHCl_3$ en achtereenvolgens gewassen met een verzadigde $NaHCO_3$ -oplossing en H_2O , gedroogd over $MgSO_4$ en ingedampt aan de rotavapor. Na zuivering met behulp van kolomchromatografie (50 gr silica/g produkt, eluens: hexaan) en omkristallisatie vanuit ethanol worden 11.75 g zuivere witte kristallen verkregen (rendement: 35 %) [MCCR91].



m.p.(°C): 122.0 - 125.5 (lit. 124.0 - 125.0)

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1476 (m), 1438 (m, C-H deformatie), 1371 (s), 1216 (s), 1190 (m), 1085 (s, aryl-Cl), 892 (s), 872 (m), 785 (m), 685 (s, C-Br), 558 (m), 534 (s)

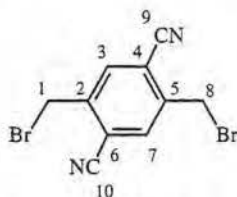
1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): 4.48 (s, 4H, H_1), 7.46 (s, 2H, H_3)

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 332 (M^+ , 13), 253 ($M^+ - Br$, 100), 172 ($M^+ - 2 Br$, 52), 137 ($M^+ - 2 Br - Cl$, 9), 102 ($M^+ - 2 Br - 2 Cl$, 14)

1,4-dibromomethyl-2,5-dicyanobenzeen 6b ($C_{10}H_6N_2Br_2$, MG = 313.98)

In een driehalskolf van 500 ml wordt 7 g (0.045 mol) 2,5-dicyano-1,4-dimethylbenzeen **4** opgelost in 315 ml CCl_4 . Aan deze oplossing wordt 17.5 g (0.098 mol) N-broomsuccinimide (de NBS werd voor gebruik geherkristalliseerd vanuit water en gedroogd onder vacuüm) en 0.07 g (0.289 mmol) dibenzoylperoxide (DBP), als initiator, toegevoegd. Het geheel wordt, onder stikstofatmosfeer, verwarmd onder reflux en belicht met een lamp van 200 Watt. Na 7 uur reageren wordt het succinimide afgefiltreerd en het solvent afgedampt aan de rotavapor. Het produkt wordt terug opgelost in $CHCl_3$ en achtereenvolgens gewassen met $NaHCO_3$ -oplossing en H_2O . Onder voortdurend roeren wordt de oplossing gedroogd over $MgSO_4$. Nadien wordt

het solvent afgedampt aan de rotavapor. De bekomen gele olie wordt gezuiverd met behulp van kolomchromatografie (50 g silica/g produkt, eluens: hexaan/ CHCl_3 (30/70)) en omgekristalliseerd vanuit ethanol, waarbij 3.09 g witte kristallen worden bekomen (22%) [CASP86].



m.p.(°C): 159.0 - 161.5 (lit. 160.0 - 161.0) [LAHP93]

FT-IR (KBr, v, cm^{-1}): 3037 (m), 2222 (m, aryl-CN), 1490(m), 1438 (m), 1392 (m), 1219 (s, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 1194 (m), 918 (s), 805 (s), 712 (m), 624 (m, C-Br), 581 (s)

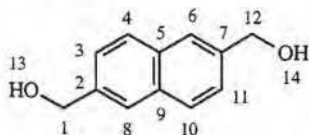
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 7.84 (s, 2H, H_3 , H_7), 4.95 (s, 4H, H_1 , H_5)

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 313 (M^+ , 6), 233 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 61), 154 ($\text{M}^+ - 2 \text{Br}$, 100), 127 ($\text{M}^+ - 2 \text{Br} - \text{CN}$, 17)

III.7.2.4. De reductie van aryl esters tot benzyliche alcoholen

2,6-di(hydroxymethyl)naftaleen 8a ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$, MG =188.23)

Aan een 2000 ml driehalskolf uitgerust met een bolkoeler, een thermometer en een toevoegtrechter met een frit, wordt een suspensie van 10.42 g LiAlH_4 (0.242 mol) in 1500 ml droge tetrahydrofuran (gedroogd over Na) toegevoegd onder een inerte atmosfeer. De toevoegtrechter met frit wordt geplaatst tussen de koeler en de kolf en bezit een buisje om de druk boven en onder de frit gelijk te houden. 50 g (0.205 mol) 2,6-dimethylnaftylaat **7a** wordt op de gesinterde glasfilter in de toevoegtrechter aangebracht. Het mengsel wordt gerefluxeerd onder roeren tot de 2,6-dimethylnaftylaat **7a** volledig is toegevoegd aan het reactiemengsel via de frit. Vervolgens wordt het reactiemengsel nog gedurende 1 uur gerefluxeerd. Het mengsel wordt gekoeld tot -20°C en 100 ml H_2O wordt voorzichtig toegevoegd, gevolgd door de langzame toevoeging van 100 ml van een 20% H_2SO_4 (aq.) oplossing. De THF wordt afgedampt onder verlaagde druk, wat resulteert in een suspensie van een wit produkt in zuur water. Het produkt wordt afgefilterd en gewassen met water. Na herkristallisatie vanuit aceton, worden witte kristallen bekomen. Het rendement bedraagt 90% [FURA89].



m.p.(°C): degradatie start rond 180°C , bij 400°C donkerbruin en nog steeds geen smelt

FT-IR (KBr, v, cm^{-1}): 3236 (s, breed, O-H...O stretch), 2914 (w, R- $\text{CH}_2\text{-OH}$ stretch), 2867 (m, R- $\text{CH}_2\text{-OH}$ stretch), 1443 (m, R- $\text{CH}_2\text{-OH}$ stretch), 1406 (m), 1209 (w), 1160 (w), 1128

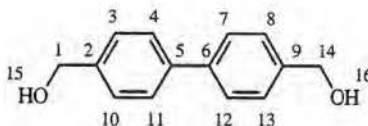
(w), 1029 (s, CH₂-OH, C-O stretch), 895 (s, geïsoleerde H, naftaleen), 821 (s, 2 adjacent H, naftaleen), 707 (w), 486 (m)

¹H-NMR (aceton-d₆, 400 MHz): 7.83 (d, ³J=8.16 Hz, 2H, H₄, H₁₀), 7.82 (s, 2H, H₆, H₈), 7.49 (d, ³J=8.68 Hz, 2H, H₃, H₁₁), 4.78 (s, 4H, H₁, H₁₂)

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 188 (M⁺, 89, 171 (M⁺ - OH, 7), 157 (M⁺ - CH₂OH, 31), 141 (M⁺ - CH₂OH - OH, 22), 129 (M⁺ - 2 CH₂OH, 100)

4,4'-dihydroxymethylbisfenyl **8b** (C₁₄H₁₄O₂, MG = 214.26)

Een 1000 ml driehalskolf wordt uitgerust met een bolkoeler, een thermometer en een toevoegtrechter. In de droge kolf wordt een suspensie van 6.2 g (0.144 mol) LiAlH₄ in droge THF (gedroogd over Na) onder N₂-atmosfeer gebracht. Hieraan wordt via de toevoegtrechter een oplossing van 30 g (0.122 mol) 4,4'-dimethylbisfenylaat **7b** opgelost in 260 ml droge THF, over een periode van 15 minuten toegedruppeld. Het mengsel wordt ondertussen goed geroerd en nadat alles is toegevoegd nog gedurende een uur gerefluxeerd. Als de reactie afgelopen is wordt het geheel gekoeld tot -20°C en wordt er achtereenvolgens 80 ml water en 80 ml verdund zwavelzuur (20% in water) toegedruppeld. Men laat de temperatuur dan oplopen tot kamertemperatuur en dampet de THF in onder verlaagde druk. De witte kristallen die gevormd worden, worden afgefilterd, gewassen met H₂O, en geherkristalliseerd in aceton. Het rendement bedraagt 93% [FURA89].



m.p.(°C): 187.3 - 188.5

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3300 (s, breed, O-H...O-binding, stretch), 2910 - 2820 (w, R-CH₂-OH stretch), 1485 (m, benzeen), 1380 (m), 1030 - 1000 (s, asymmetrische C-C-O stretch), 820 (s), 790 (benzeen, 2 adjacent H, wag)

¹H-NMR (aceton-d₆, 400 MHz): 7.62 (d, ³J=8.14 Hz, 4H, H₃, H₈, H₁₀, H₁₃), 7.45 (d, ³J=8.25 Hz, 4H, H₄, H₇, H₁₁, H₁₂), 4.67 (s, 4H, H₁, H₁₄)

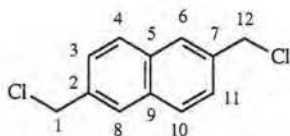
massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 214 (M⁺, 100), 197 (M⁺ - OH, 13), 183 (M⁺ - CH₂OH, 20), 167 (M⁺ - CH₂OH - OH, 20), 153 (M⁺ - 2 CH₂OH, 24), 107 (M⁺ - fenyl-CH₂OH - H, 107), 91 (M⁺ - fenyl-CH₂OH - OH, 5), 77 (M⁺ fenyl-CH₂OH - CH₂OH, 20)

III.7.2.5. De synthese van benzyliche chlorides uitgaande van benzyliche alcoholen

2,6-di(chloromethyl)naftaleen **9a** (C₁₂H₁₀Cl₂, MG = 225.12)

In een 1000 ml kolf uitgerust met een koeler wordt 34.5 g (0.183 mol) 2,6-di(methylhydroxy)naftaleen **8a** en 49.33 g ZnCl₂ (0.362 mol) gebracht. 690 ml geconcentreerd

HCl wordt toegevoegd terwijl het reactiemengsel wordt geroerd. Het reactie mengsel wordt op 80°C verwarmd gedurende 5 uren en vervolgens uitgegoten in 200 ml ijswater. Het witte produkt wordt afgefiltreerd, opgelost in CHCl_3 en gewassen met water. De organische laag wordt gedroogd (MgSO_4) en ingedampt onder verlaagde druk. Het produkt wordt gezuiverd door een herkristallisatie vanuit toluen wat witte kristallen oplevert. Opbrengst: 85 % [FURB89].



m.p.(°C): 143.8 - 146.4 (lit. 140.0 - 143.0) [ANTS87]

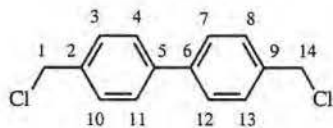
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2960 (w, $\text{R-CH}_2\text{-Cl}$), 1494 (m), 1442 (m), 1398 (m), 1274 (s), 1119 (m), 825 (s, 2 adjacent H, naftaleen), 728 - 678 (s, C-Cl), 564 (m), 485 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.82 (d, $^3J=8.46$ Hz, 2H, H_4 , H_{10}), 7.81 (s, 2H, H_5 , H_9), 7.51 (d, $^3J=8.33$ Hz, 2H, H_3 , H_{11}), 4.73 (s, 4H, H_1 , H_{12})

massa (EI, m/z , relatieve intensiteit in %): 224 (M^+ , 31), 189 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 154 ($\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$, 33), 128 ($\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2\text{Cl}$, 3)

4,4'-dichloromethylbiphenyl 9b ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$, $\text{MG} = 251.16$)

Aan een 100 ml kolf, waarop een bolkoeler is geplaatst, wordt 21 g 4,4'-dihydroxymethylbiphenyl **8b** (0.098 mol) en 30 g ZnCl_2 (0.18 mol) toegevoegd. Deze twee poeders worden gemengd en hieraan wordt 390 ml geconcentreerd HCl toegevoegd. Het mengsel wordt goed geroerd en op 80°C gebracht gedurende 2 uren. Het reactiemengsel wordt uitgegoten in ijswater, de neergeslagen organische producten opgelost in chloroform en gewassen met water. De organische fase wordt gescheiden, gedroogd over MgSO_4 en ingedampt. Het produkt wordt gezuiverd door kolomchromatografie (10 g silica/g produkt, eluens: CHCl_3) en geherkristalliseerd in een mengsel van hexaan en chloroform. Het rendement van deze reactie bedraagt 83% [FURB89].



m.p.(°C): 140.2 - 141.4

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3000 (w, $\text{R-CH}_2\text{-Cl}$), 2920 (w, asymmetrische CH_2 -stretch), 1480 (m, benzeen), 1430 (m), 1385 (m), 1255 (s, $\text{CH}_2\text{-Cl}$, CH_2 -wag), 1000 (m), 810 (s), 720 (s, C-Cl), 670 (s, C-Cl), 550 (m), 470 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.56 (d, $^3J=8.30$ Hz, 4H, H_3 , H_8 , H_{10} , H_{13}), 7.45 (d, $^3J=8.26$ Hz, 4H, H_4 , H_7 , H_{11} , H_{12}), 4.62 (s, 4H, H_1 , H_{14})

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 250 (M^+ , 100), 215 ($M^+ - Cl$, 86), 181 ($M^+ - 2 Cl$, 62), 152 ($M^+ - 2 CH_2Cl$, 12), 90 ($M^+ - Cl - fenyl-CH_2Cl$, 3), 76 ($M^+ CH_2Cl - fenyl-CH_2Cl$, 29)

III.7.3. De synthese van het monosulfide

III.7.3.1. Uitgaande van dihalogenides

Chloromethyl-4-(*n*-butylsulfanyl)methylbenzeen 11a ($C_{12}H_{17}SCl$, MG = 228.78)

Een mengsel van 99.7 g (0.569 mol) 1,4-di(chloromethyl)benzeen **10a** in 1000 ml toluen, 60 g (1.5 mol) NaOH in 1000 ml H_2O , en 2.5 g fase-transfer katalysator, trioctylmethylammoniumchloride (Aliquat 336), wordt krachtig geroerd bij kamertemperatuur. Een oplossing van 30.5 ml (0.285 mol = 0.5 eq.) butaanthiol in 300 ml toluen wordt druppelsgewijs aan dit mengsel toegevoegd over een periode van 24 uur. Als het thiol volledig is toegevoegd wordt het mengsel nog 1 uur verder geroerd. De organische laag wordt daarna gescheiden, gewassen met water en gedroogd over $MgSO_4$. Na afdampen van het solvent aan een rotavapor wordt een wit - geel kristallijn produkt bekomen. Dit mengsel van 1,4-di(chloromethyl)benzeen **10a**, chloromethyl-4-(*n*-butylsulfanyl)methylbenzeen **11a** en 1,4-di[(*n*-butylsulfanyl)methyl]benzeen wordt gedroogd onder vacuüm. Dit mengsel wordt gedeeltelijk gezuiverd door een herkristallisatie in hexaan uit te voeren en de neergeslagen overmaat aan het dihalogenide **10a** te recupereren. De moederloog wordt ingedampt, en de bekomen olie zonder verdere zuivering geoxideerd.

De hierna volgende syntheses van monosulfides werden op dezelfde manier uitgevoerd, tenzij anders vermeld.

Chloromethyl-4-(*n*-butylsulfanyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen 11b ($C_{14}H_{21}SCl$, MG = 256.83)

Een mengsel van 30 g (0.148 mol) 1,4-di(chloromethyl)-2,5-dimethylbenzeen **10b** in 450 ml toluen, 14.88 g (0.372 mol) NaOH in 372 ml water en 0.74 g (1.84 mmol) Aliquat 336 worden hevig geroerd. Hieraan wordt 7.9 ml (0.074 mol) butaanthiol in 96.5 ml toluen toegedruppeld.

Chloromethyl-4-(*n*-butylsulfanyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen 11c
($C_{14}H_{21}SCl$, MG = 288.83)

60 g (0.255 mol) 1,4-di(chloromethyl)-2,5-dimethoxybenzeen **2** wordt opgelost in 1875 ml toluen en geroerd samen met 17.25 g (0.43 mol) NaOH in 500 ml water en 0.86 g (2.14 mmol) Aliquat 336. Hieraan wordt 9.12 ml (0.085 mol) butaanthiol in 120 ml toluen toegedruppeld. Na de reactie wordt de overmaat 1,4-di(chloromethyl)-2,5-dimethoxybenzeen **2** gerecupereerd door een herkristallisatie in een mengsel van hexaan en chloroform (verhouding: 2/1) uit te voeren. Het neergeslagen dihalogenide wordt gewassen met hetzelfde mengsel en het

filtraat ingedampt. Het gele produkt wordt vervolgens verder gezuiverd door een snelle kolom (20 g silica/g produkt, eluens: CHCl_3) waarna de gele kleur volledig verdwijnt.

2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfanyl)methylnaftaleen 11d

($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrCl}_2\text{S}$, MG = 398.22)

23 g (0.1 mol) 2,6-di(chloromethyl)naftaleen **9a** wordt opgelost in 1100 ml tolueen. Hieraan wordt 10.5 g (0.263 mol) NaOH opgelost in 230 ml H_2O samen met 0.44 g van de fasetransfer katalysator toegevoegd. 8.5 ml (0.05 mol) *n*-octaanthiol opgelost in 53 ml tolueen wordt hierbij gevoegd. Na afzondering van de reactieprodukten wordt het ruwe mengsel geherkristalliseerd in een mengsel van hexaan en chloroform, waarbij het 2,6-di(chloromethyl)naftaleen **9a** gedeeltelijk neerslaat als witte kristallen. Het filtraat wordt onder verlaagde druk ingedampt wat resulteerde in een olie die bestaat uit het gewenste thioether **11d** en residueel 2,6-di(chloromethyl)naftaleen **9a**.

4-chloromethyl-4'-(*n*-butylsulfanyl)methylbisfenyl 11e

($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{SCl}$, MG = 304.88)

Voor deze synthese werden dezelfde omstandigheden en concentraties gebruikt als vermeld werd bij de synthese van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfanyl)methylbenzeen **11a**.

4-chloromethyl-4'-(*n*-octylsulfanyl)methylbisfenyl 11f

($\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{SCl}$, MG = 360.99)

Voor deze synthese werden dezelfde omstandigheden en concentraties gebruikt als vermeld werd bij de synthese van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfanyl)methylbenzeen **11a**.

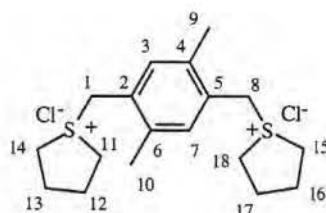
III.7.3.2. Uitgaande van bissulfoniumzouten

III.7.3.2.1. De synthese van de bissulfoniumzouten

1,4-di[(tetrahydrothiofenio chloride)methyl]-2,5-dimethylbenzeen 12b

($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, MG = 379.45)

5.00 g (0.025 mol) 1,4-di(chloromethyl)-2,5-dimethylbenzeen **10b**, 6.6 ml (0.074 mol) tetrahydrothiofeen (THT) en 35 ml methanol worden samengevoegd en geroerd gedurende 24 uur op 50°C. De overmaat THT en de methanol worden afgedampt onder verlaagde druk. Het gevormde zout wordt terug opgelost in een minimale hoeveelheid methanol en neergeslagen in een tienvoudige overmaat koude aceton. Het zout slaat onmiddellijk neer, wordt afgefiltreerd en gedroogd onder vacuüm. Er wordt 6.03 g wit zout bekomen (rendement: 66 %) [BURP92].



m.p.(°C): 146.0 - 147.5 (lit. 147.0 - 149.0)

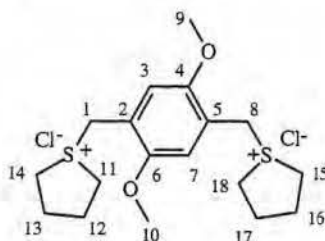
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3385 (s, breed, H_2O), 2976 (m), 2931 (m, aryl- CH_3 , sym. stretch), 1613 (m), 1512 (w), 1461 (m), 1259 (m, R- CH_2 -S, CH_2 wag), 926 (w, 1 geïsoleerde H, benzeen), 587 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (H_2O , 400 MHz): 7.23 (s, 2H, H_3 , H_7), 4.38 (s, 4H, H_1 , H_8), 3.32 (m, 8H, H_{11} , H_{14} , H_{15} , H_{18}), 2.25 (m, 8H, H_{12} , H_{13} , H_{16} , H_{17})

1,4-di[(tetrahydrothiofenio chloride)methyl]-2,5-dimethoxybenzeen 12c

($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, MG = 411.45)

10.87 g 1,4-di(chloromethyl)-2,5-dimethoxybenzeen **2** (0.046 mol) wordt in 62 ml methanol/aceton (1/2) (0.75 M) gebracht. Hieraan wordt 12.2 g THT (0.138 mol) toegevoegd. Het uitgangsprодукт lost niet volledig op. Na 24 uur wordt het reactiemengsel uitgegoten in ijsgekoelde aceton, waar in het bissulfoniumzout als een wit kristallijn produkt neerslaat. Het zout wordt gewassen met ijsgekoelde aceton en petroleumether. De opbrengst is 63% [BEEA93].



m.p.(°C): 176.5 - 178.9

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3422 (m, breed, H_2O), 2976 (w, (RO) CH_3 , asym. stretch), 2950 (m), 2885 (m, (RO) CH_3 , sym. stretch), 1513 (s), 1461 (m), 1398 (s), 1233 (s, aryl- OCH_3), 1031 (s, aryl- OCH_3), 690 (m)

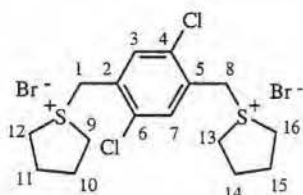
$^1\text{H-NMR}$ (H_2O , 400 MHz): 7.10 (s, 2H, H_3 , H_7), 4.43 (s, 4H, H_1 , H_8), 3.81 (s, 6H, H_9 , H_{10}), 3.40 (m, 8H, H_{11} , H_{14} , H_{15} , H_{18}), 2.21 (m, 8H, H_{12} , H_{13} , H_{16} , H_{17})

1,4-di[(tetrahydrothiofenio bromide)methyl]-2,5-dichlorobenzene 12f

($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$, MG = 509.17)

20 g (0.06 mol) 1,4-di(bromomethyl)-2,5-dichlorobenzene **6a** wordt in een kolf gebracht die voorzien is van een koeler. 14.00 g (0.16 mol, 30% molaire overmaat) THT en 2.64 g (0.16

mol) HBr (48%) worden toegevoegd. Het mengsel wordt gedurende 24 uur geroerd en verwarmd op 70°C. De overmaat THT wordt, samen met het zuur en het water, afgedampt onder verlaagde druk. De overblijvende donkere olie wordt opgelost in een minimale hoeveelheid water en neergeslagen in een tienvoudige overmaat koude aceton. Het zout slaat onmiddellijk neer, wordt afgefilterd en gedroogd onder vacuüm. Er wordt 15.59 g wit zout bekomen (rendement: 51 %) [MCCR91].



m.p.(°C): 161.6 - 163.8 (lit. 160.0 - 161.0)

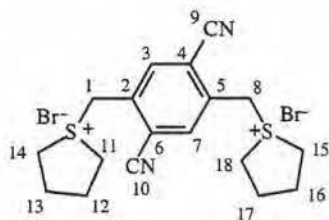
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2994 (w), 2927 (s, C-H stretch), 2888 (m), 2822 (w), 1479 (m), 1411 (w, S-CH₂), 1371 (w), 1260 (w), 1083 (s, C-Cl), 907 (w), 550 (w)

¹H-NMR (D₂O, 200 MHz): 7.74 (s, 2H, H₃), 4.56 (s, 4H, H₁), 3.45 (m, 8H, H₉, H₁₂, H₁₃, H₁₆), 2.30 (m, 8H, H₁₀, H₁₁, H₁₄, H₁₅)

1,4-di[(tetrahydrothiophenio bromide)methyl]-2,5-dicyanobenzeen 12d

(C₁₈H₂₂N₂Br₂S₂, MG = 490.31)

2.50 g (7.91 mmol) 1,4-dibromomethyl-2,5-dicyanobenzeen **6b** en 4.15 g (0.047 mol, 6 equivalenten) THT worden toegevoegd aan 10.5 ml methanol. Het reactiemengsel wordt geroerd en verwarmd op 50°C gedurende 48 uur. Het uitgangsproduct lost ook tijdens de reactie niet helemaal op. Vervolgens worden de overmaat THT en de methanol ingedampt en wordt het witte bissulfoniumzout geherkristalliseerd vanuit een mengsel van acetonitril en water (80/20). Het rendement van de reactie bedraagt 53% [SARA64].



m.p.(°C): 190.1 - 193.2 (lit. 205.0 -207.0)

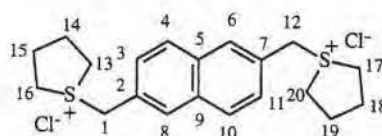
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3000 (s), 2931 (s, R-CH₂-S-C stretch), 2888 (s, R-CH₂-S-C), 2817 (m), 2222 (w, aryl-CN), 1503 (w), 1437 (m), 1411 (m, R-CH₂-S-C), 1384 (s), 1263 (m, R-CH₂-S-C), 1096 (w), 912 (w)

$^1\text{H-NMR}$ (H_2O , 200 MHz): 8.21 (s, 2H, H_3 , H_7), 4.75 (s, 4H, H_1 , H_8), 3.53 (m, 8H, H_{11} , H_{14} , H_{15} , H_{18}), 2.36 (m, 8H, H_{12} , H_{13} , H_{16} , H_{17})

2,6-di[(tetrahydrothiofenio chloride)methyl]naftaleen 12e

($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{S}_2$, MG = 401.45)

5.00 g 2,6-di(chloromethyl)naftaleen **9a** (0.022 mol), 7.83 g tetrahydrothiofeen (0.088 mol, 4 equivalenten), 23 ml methanol en 23 ml aceton worden samengevoegd. Het geheel wordt gedurende 30 minuten bij kamertemperatuur geroerd, waarna 5 ml water wordt bijgevoegd. De temperatuur wordt opgevoerd tot 50°C gedurende 20 uur. Het solvent wordt ingedampt en de overblijvende oplossing uitgegoten 400 ml koude aceton. Er wordt 3.10 g bissulfoniumzout bekomen (35%) [ANTS87].



m.p.($^\circ\text{C}$): 146.5 - 149.4

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3394 (s, breed, H_2O), 2936 (w, R- CH_2 -S), 1624 (m), 1408 (m), 1261 (m, R- CH_2 -S, CH_2 wag), 897 (m, 1 geïsoleerde H, naftaleen), 831 (m, 2 adjacent H, naftaleen), 727 (w), 694 (w), 519 (w), 480 (w)

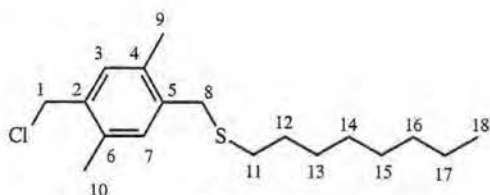
$^1\text{H-NMR}$ (H_2O , 300 MHz): 7.97 (s, 2H, H_6 , H_8), 7.96 (d, $^3J=8.43$ Hz, 2H, H_4 , H_{10}), 7.56 (d, $^3J=8.36$ Hz, 2H, H_3 , H_{11}), 4.60 (s, 4H, H_1 , H_{12}), 3.41 (m, 8H, H_{13} , H_{16} , H_{17} , H_{20}), 2.22 (m, 8H, H_{14} , H_{15} , H_{18} , H_{19})

III.7.3.2.2. Synthese van het monosulfide

Chloromethyl-4(-*n*-octylsulfanyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen 11h

($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ClS}$, MG = 272.83)

2.00 g (5.29 mmol) 1,4-di[(tetrahydrothiofenio chloride)methyl]-2,5-dimethylbenzeen **12b** wordt opgelost in 27 ml methanol en geroerd. Een mengsel van 0.48 g (5.03 mmol) Na^+tBuO^- en 0.70 g (4.76 mmol) *n*-octaanthiol, opgelost in 15 ml methanol, wordt in een keer toegevoegd, terwijl krachtig wordt geroerd. Na 45 minuten wordt het reactiemengsel geneutraliseerd door middel van een paar druppels HCl (0.1M). Het mengsel wordt ingedampt onder verlaagde druk. Vervolgens wordt *n*-octaan toegevoegd om de THT volledig met behulp van een azeotrope destillatie te verwijderen. De vaste stof wordt daarna opgelost in een voldoende hoeveelheid chloroform en het NaCl afgefiltreerd. De chloroformfractie wordt ingedampt en ongezuiverd gebruikt in de volgende stap.



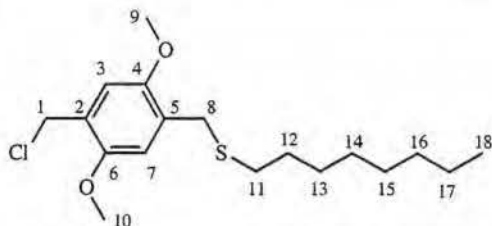
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.09 (s, 1H, H_3), 7.01 (s, 1H, H_7), 4.55 (s, 2H, H_1), 3.64 (s, 2H, H_8), 2.45 (t, $^3J=7.28$ Hz, 2H, H_{11}), 2.35 (s, 3H, H_{10}), 2.33 (s, 3H, H_9), 1.56 (m, 2H, H_{12}), 1.34 (m, 2H, H_{13}), 1.25 (m, 8H, H_{14} , H_{15} , H_{16} , H_{17}), 0.87 (t, $^3J=6.80$ Hz, 3H, H_{18})

De syntheses van de sulfides die volgen werden op dezelfde manier uitgevoerd als de synthese van chloromethyl-4-(*n*-octylsulfanyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **11h** tenzij anders vermeld.

Chloromethyl-4-(*n*-octylsulfanyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **11i**

($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{SCl}$, MG = 344.94)

8.00 g (0.0185 mol, inclusief gebonden water) 1,4-di[(tetrahydrothiofenio chloride)methyl]-2,5-dimethoxybenzeen **12c** wordt opgelost in 130 ml methanol en geroerd. Een mengsel van 1.81 g (0.019 mol) Na^+tBuO^- en 2.76 g (0.019 mol) *n*-octaanthiol, opgelost in 60 ml methanol, wordt toegevoegd.

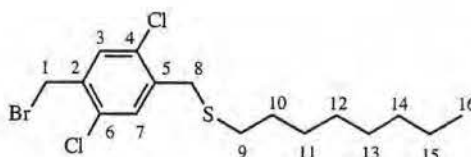


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 6.86 (s, 1H, H_3), 6.85 (s, 1H, H_7), 4.62 (s, 2H, H_1), 3.82 (s, 3H, H_{10}), 3.80 (s, 3H, H_9), 3.70 (s, 2H, H_8), 2.45 (t, $^3J=7.35$ Hz, 2H, H_{11}), 1.57 (m, 2H, H_{12}), 1.30 (m, 2H, H_{13}), 1.24 (m, 8H, H_{14} , H_{15} , H_{16} , H_{17}), 0.85 (t, $^3J=6.86$ Hz, 3H, H_{18})

Bromomethyl-4-(*n*-octylsulfanyl)methyl-2,5-dichlorobenzeen **11k**

($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrCl}_2\text{S}$, MG = 398.22)

15.59 g (0.030 mol, inclusief gebonden water) 1,4-di[(tetrahydrothiofenio bromide)methyl]-2,5-dichlorobenzeen **12f** wordt opgelost in een mengsel van 240 ml methanol en 67 ml H_2O en geroerd. Een mengsel van 2.91 g (0.030 mol) Na^+tBuO^- en 4.34 g (0.029 mol) *n*-octaanthiol, opgelost in een mengsel van 81 ml methanol en 21 ml H_2O , wordt toegevoegd.



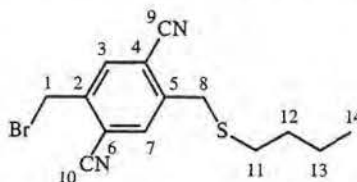
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 7.43 (s, 1H, H_7), 7.40 (s, 1H, H_3), 4.49 (s, 2H, H_1), 3.73 (s, 2H, H_8), 2.45 (t, $^3J=7.21$ Hz, 2H, H_9), 1.54 (m, 2H, H_{10}), 1.24 (m, 10H, H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{14} , H_{15}), 0.85 (t, $^3J=6.49$ Hz, 3H, H_{16})

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 396 (M^+ , 1), 317 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 1), 253 ($\text{M}^+ - \text{S-}n\text{-Oct}$, 6), 172 ($\text{M}^+ - \text{S-}n\text{-Oct} - \text{Br}$, 29), 145 ($\text{S}^+n\text{-Oct}$, 100), 137 ($\text{M}^+ - \text{S-}n\text{-Oct} - \text{Br} - \text{Cl}$, 1), 102 ($\text{M}^+ - \text{S-}n\text{-Oct} - \text{Br} - 2 \text{ Cl}$, 5)

Bromomethyl-4-(*n*-octylsulfanyl)methyl-2,5-dicyanobenzene 11j

($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{BrS}$, MG = 323.25)

1.66 g (3.32 mmol inclusief gebonden water) 1,4-di[(tetrahydrothiofeniomethyl) bromide]-2,5-dicyanobenzene **12d** wordt opgelost in een mengsel van 40 ml acetonitrile en 16 ml H_2O en geroerd. Een mengsel van 0.32 g (3.32 mmol) Na^+tBuO^- en 0.30 g (3.25 mmol) *n*-butaanthiol, opgelost in een mengsel van 7.4 ml acetonitrile en 4 ml H_2O , wordt toegevoegd.

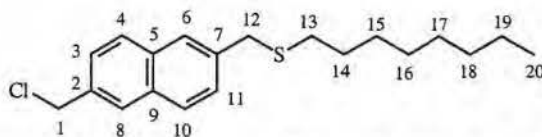


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 7.81 (s, 1H, H_3), 7.79 (s, 1H, H_7), 4.58 (s, 2H, H_1), 3.87 (s, 2H, H_8), 2.47 (t, $^3J=7.13$ Hz, 2H, H_{11}), 1.56 (m, 2H, H_{12}), 1.39 (m, 2H, H_{13}), 0.88 (t, $^3J=7.11$ Hz, 3H, H_{14})

2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfanyl)methylnaftaleen 11d

($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{SCl}$, MG = 334.95)

2.28 g (4.98 mmol inclusief gebonden water) 2,6-di[(tetrahydrothiofenio chloride)methyl]-naftaleen **12e** wordt opgelost in 50 ml methanol en geroerd. Een mengsel van 0.48 g (4.98 mmol) Na^+tBuO^- en 0.73 g (4.98 mol) *n*-octaanthiol, opgelost in 17 ml methanol, wordt toegevoegd.

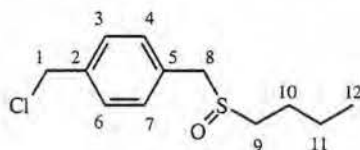


massa (CI, m/z, relatieve intensiteit in %): 335 (MH^+ , 100), 299 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 9), 189 ($\text{M}^+ - \text{S-}n\text{-Oct}$, 10), 155 ($\text{M}^+ - \text{S-}n\text{-Oct} - \text{Cl}$, 3)

III.7.4. De oxidatie tot het sulfoxide

Chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen 13a ($C_{12}H_{17}OClS$, MG = 244.78)

4.61 g TeO_2 (0.029 mol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4-(*n*-butylsulfonyl)methylbenzeen **11a** in 1200 ml methanol. 65 ml (0.570 mol) van een waterstofperoxide oplossing (35 wt % oplossing in H_2O) wordt onder hevig roeren toegedruppeld aan de oplossing. Het reactiemengsel wordt verder geroerd op kamertemperatuur tot er geen verandering meer zichtbaar is op TLC of er een lichte overoxidatie tot het sulfon kan waargenomen worden op TLC (silica, eluens: $CHCl_3$). De reactie wordt, meestal na een 6- à 8-tal uren, gestopt door toevoegen van 800 ml van een verzadigde NaCl-oplossing. De waterige laag wordt verschillende malen geëxtraheerd met $CHCl_3$. De gecombineerde organische lagen worden gedroogd over $MgSO_4$ en verwijderd aan de rotavapor. Het mengsel bestaande uit 1,4-di(chloromethyl)benzeen **10a**, 1,4-di[(*n*-butylsulfinyl)-methyl]benzeen en chloromethyl-4-(*n*-butyl-sulfinyl)methylbenzeen **13a** wordt gescheiden met behulp van kolomchromatografie (silica, chloroform), waarna het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)-methylbenzeen **13a** wordt omgekristalliseerd vanuit toluen en gedroogd onder vacuüm. Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 38%.



m.p.(°C): 111.0 - 112.0

IR (KBr, v, cm^{-1}): 3060 (arom.), 2970 -2870 (alif. stretch), 1450 (m), 1410 (m), 1010 ($S=O$, stretch vibratie), 850 (1,4-subst. arom.), 660 (C-S), 520 -730 (C-Cl)

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.38 (d, $^3J=8.18$ Hz, 2H, H_3 , H_6), 7.27 (d, $^3J=8.18$ Hz, 2H, H_4 , H_7), 4.55 (s, 2H, H_1), 3.93 (dd, $^2J=12.98$ Hz, 2H, H_8), 2.56 (t, $^3J=7.96$ Hz, 2H, H_9), 1.70 (m, 2H, H_{10}), 1.41 (m, 2H, H_{11}), 0.90 (t, $^3J=7.34$ Hz, 3H, H_{12})

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): 136.8 (C_2), 129.9 (C_5), 129.8 (C_4 , C_7), 128.4 (C_3 , C_6), 56.9 (C_8), 50.2 (C_9), 45.1 (C_1), 23.8 (C_{10}), 21.3 (C_{11}), 13.1 (C_{12})

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 244 (M^+ , 9), 209 ($M^+ - Cl$, 5), 139 ($M^+ - S(O)-n-Bu$, 100), 104 ($M^+ - Cl - S(O)-n-Bu$, 19), 77 ($M^+ - CH_2Cl - CH_2S(O)-n-Bu$, 5)

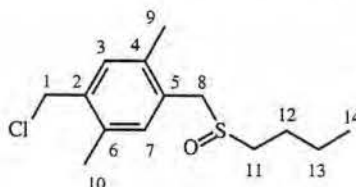
De volgende syntheses van sulfoxides werden op dezelfde manier uitgevoerd, tenzij anders vermeld.

Chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen 13c

($C_{14}H_{21}OClS$, MG = 272.83)

1.17 g TeO_2 (7.33 mmol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4-(*n*-butylsulfonyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **11b** in 300 ml methanol. 14.36

ml (0.127 mol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Na de kolom wordt chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)-methyl-2,5-dimethylbenzeen **13c** omgekristalliseerd vanuit een mengsel van hexaan en CH₂Cl₂ (100 ml/10 ml). Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 28% (10.9 g).



m.p.(°C): 112.9 - 114.0

IR (KBr, ν , cm⁻¹): 2980 (w), 2930 (m, alifatische CH₃, asym. stretch), 2900 (m, alifatische CH₃, sym. stretch), 2840 (w, R-CH₂-R, sym. stretch), 1440 (m), 1240 (m), 1020 (s, S=O, stretch vibratie), 880 (m), 690 (m), 660 (m, C-Cl)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.15 (s, 1H, H₃), 7.03 (s, 1H, H₇), 4.53 (s, 2H, H₁), 3.96 (dd, ²J=12.13 Hz, 2H, H₈), 2.64 (m, 2H, H₁₁), 2.35 (s, 3H, H₁₀), 2.34 (s, 3H, H₉), 1.74 (m, 2H, H₁₂), 1.44 (m, 2H, H₁₃), 0.92 (t, ³J=7.20 Hz, 3H, H₁₄)

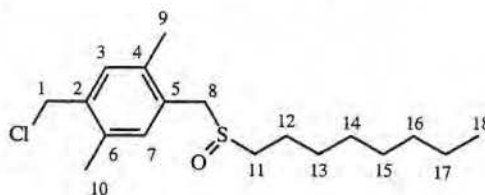
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 135.62 (C₂), 135.12 (C₄), 135.09 (C₆), 133.21 (C₇), 132.12 (C₃), 129.47 (C₅), 56.61 (C₈), 51.39 (C₁₁), 44.23 (C₁), 24.47 (C₁₂), 21.97 (C₁₃), 19.17 (C₉), 18.11 (C₁₀), 13.63 (C₁₄)

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 237 (M⁺ - Cl, 1), 167 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu, 100), 132 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu - Cl, 15), 117 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu - Cl - CH₃, 5)

Chloromethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **13d**

(C₁₈H₂₉OS, MG = 328.94)

0.08 g TeO₂ (0.48 mol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4-(*n*-octylsulfonyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **11h** in een mengsel van 22 ml methanol en 7 ml dioxaan. 0.8 ml (8.6 mmol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Na de kolom wordt het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen omgekristalliseerd vanuit hexaan. Het rendement, berekend uitgaande van het bissulfoniumzout **13d** bedraagt 61%.



m.p.(°C): 77.3 - 78.8

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2959 (s, *n*-octyl, CH_2 stretch), 2922 (s, *n*-octyl, CH_2 stretch), 2851 (s, *n*-octyl, CH_2 stretch), 1508 (w), 1459 (m), 1020 (s, S=O stretch), 890 (m, 1 geïsoleerde H, benzeen), 663 (w, C-Cl)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.14 (s, 1H, H_3), 7.03 (s, 1H, H_7), 4.53 (s, 2H, H_1), 3.96 (dd, $^2J=12.89$ Hz, 2H, H_8), 2.64 (m, 2H, H_{11}), 2.36 (s, 3H, H_{10}), 2.34 (s, 3H, H_9), 1.75 (m, 2H, H_{12}), 1.39 (m, 2H, H_{13}), 1.25 (m, 8H, H_{14} , H_{15} , H_{16} , H_{17}), 0.85 (t, $^3J=7.23$ Hz, 3H, H_{18})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 136.26 (C_2), 135.77 (C_4), 135.72 (C_6), 133.86 (C_7), 132.76 (C_3), 130.13 (C_5), 56.63 (C_8), 51.69 (C_{11}), 44.27 (C_1), 31.67 (C_{16}), 29.13 (C_{15}), 28.95 (C_{14}), 28.78 (C_{13}), 22.57 (C_{17}), 22.52 (C_{12}), 19.24 (C_9), 18.17 (C_{10}), 14.05 (C_{18})

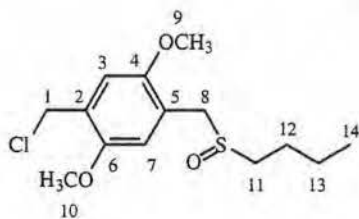
massa (EI, m/z , relatieve intensiteit in %): 293 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 6), 277 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{O}$, 1), 132 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{S(O)} - n\text{-Oct}$, 100), 117 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{S(O)} - n\text{-Oct} - \text{CH}_3$, 13)

Chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen 13e

($\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{ClS}$, MG = 304.83)

1.08 g TeO_2 (6.79 mmol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4-(*n*-butylsulfonyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **11c** in 640 ml methanol. 13.3 ml (0.117 mol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Na de kolom wordt het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **13e** omgekristalliseerd vanuit een mengsel van ether en hexaan. Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 3% *(1.80 g).

* Dit lage rendement wordt veroorzaakt door de onstabiliteit van het desbetreffende produkt op de kolom.



m.p.($^{\circ}\text{C}$): 75.4 - 76.6

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2920 (w), 2900 (m, alifatische CH_3 stretch), 2830 (w, alifatische CH_2 stretch), 1490 (s), 1450 (m), 1395 (m), 1310 (m), 1250 (m), 1200 (s, ether), 1030 (s, ether), 1105 (s, S=O stretch vibratie), 855 (w, benzeen, geïsoleerde waterstof), 660 (m, alifatische C-Cl)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 6.91 (s, 1H, H_3), 6.82 (s, 1H, H_7), 4.61 (s, 2H, H_1), 3.98 (dd, $^2J=12.57$ Hz, 2H, H_8), 3.82 (s, 3H, H_{10}), 3.80 (s, 3H, H_9), 2.60 (m, 2H, H_{11}), 1.73 (m, 2H, H_{12}), 1.44 (m, 2H, H_{13}), 0.91 (t, $^3J=7.25$ Hz, 3H, H_{14})

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 151.19 (C₄), 150.93 (C₆), 126.30 (C₂), 119.71 (C₅), 114.65 (C₇), 112.87 (C₃), 56.08 (C₁₀), 76.68 (C₉), 52.52 (C₈), 51.01 (C₁₁), 41.19 (C₁), 24.38 (C₁₂), 21.92 (C₁₃), 13.57 (C₁₄)

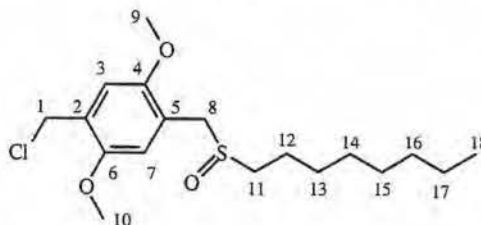
massa (CI, m/z, relatieve intensiteit in %): 305 (M⁺, 100), 269 (M⁺ - Cl, 8), 199 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu, 22), 165 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu - Cl, 4)

Chloromethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen 13f

(C₁₈H₂₉O₃ClS, MG = 360.94)

0.30 g TeO₂ (1.89 mmol) wordt toegevoegd aan een oplossing van 6.5 g van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4-(*n*-octylsulfonyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **11i** in 50 ml dioxaan. 3.7 ml (0.038 mol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Na de kolom wordt het chloromethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **13f** omgekristalliseerd vanuit hexaan. Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 12% * (0.81 g).

* Dit lage rendement wordt veroorzaakt door de onstabiliteit van het desbetreffende produkt op de kolom.



m.p.(°C): 88.6 - 90.4

FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 2916 (s, *n*-octyl), 2851 (m, aryl-OCH₃), 1512 (s, benzeen met electronendonor), 1471 (m), 1406 (m), 1320 (w), 1265 (w, aromatische C-O stretch), 1214 (s), 1043 (s, C-O stretch), 1021 (m, S=O stretch vibratie), 871 (w, 1 geïsoleerde H, benzeen), 678 (w, alif. C-Cl)

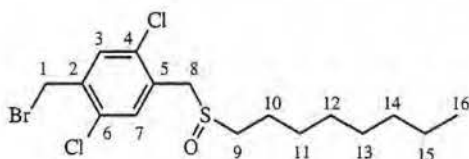
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 6.92 (s, 1H, H₃), 6.82 (s, 1H, H₇), 4.62 (s, 2H, H₁), 4.00 (dd, ²J=12.63 Hz, 2H, H₈), 3.80 (s, 3H, H₁₀), 3.78 (s, 3H, H₉), 2.60 (t, ³J=7.83 Hz, 2H, H₁₁), 1.73 (m, 2H, H₁₂), 1.39 (m, 2H, H₁₃), 1.25 (m, 8H, H₁₄, H₁₅, H₁₆, H₁₇), 0.85 (t, ³J=6.84 Hz, 3H, H₁₈)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 151.31 (C₄), 351.06 (C₆), 126.45 (C₂), 119.78 (C₅), 114.81 (C₇), 112.97 (C₃), 56.26 (C₁₀), 56.04 (C₉), 52.69 (C₈), 51.48 (C₁₁), 31.69 (C₁₆), 29.18 (C₁₅), 28.99 (C₁₄), 28.87 (C₁₃), 22.56 (C₁₂), 22.56 (C₁₇), 14.05 (C₁₈)

massa (CI, m/z, relatieve intensiteit in %): 361 (MH⁺, 100), 325 (M⁺ - Cl, 6), 199 (M⁺ - S(O)-*n*-Oct, 20), 165 (M⁺ - S(O)-*n*-Oct - Cl, 7)

Bromomethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dichlorobenzeen 13g(C₁₆H₂₃BrCl₂OS, MG = 414.12)

0.48 g TeO₂ (3.03 mmol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methyl-2,5-dichlorobenzeen **11k** in 184 ml dioxaan. 6 ml (0.060 mol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Als de waterstofperoxide is toegevoegd wordt nog 1 druppel geconcentreerd zoutzuur toegevoegd om de reactie te versnellen. Na de kolom wordt het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dichlorobenzeen **13g** omgekristalliseerd vanuit hexaan. Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 70% (8.80 g).



m.p.(°C): 60.6 - 61.2

FT-IR (KBr, v, cm⁻¹): 2955 (w, alifatische -CH₃, asymmetrische stretch), 2919 en 2844 (s, R-CH₂-R, asymmetrische stretch), 1476 (m), 1370 (m), 1084 (s, aromatische C-Cl), 892 (m), 872 (w), 636 (w, C-Br)

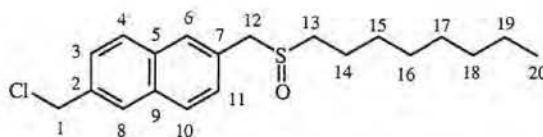
¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 7.50 (s, 1H, H₃), 7.43 (s, 1H, H₇), 4.49 (s, 2H, H₁), 4.03 (dd, ²J=13.08 Hz, 2H, H₈), 2.69 (t, ³J=7.67 Hz, 2H, H₉), 1.77 (m, 2H, H₁₀), 1.40 (m, 2H, H₁₁), 1.25 (m, 8H, H₁₂, H₁₃, H₁₄, H₁₅), 0.85 (t, ³J=6.44 Hz, 3H, H₁₆)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 136.47 (C₂), 132.86 (C₇), 132.54 (C₄), 132.31 (C₆), 131.41 (C₃), 130.41 (C₅), 54.63 (C₈), 51.73 (C₉), 31.26 (C₁₄), 28.72 (C₁₃), 28.55 (C₁₂), 28.55 (C₁), 28.36 (C₁₁), 22.18 (C₁₅), 22.18 (C₁₀), 13.72 (C₁₆)

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 414 (M⁺, 1), 333 (M⁺ - Br, 1), 253 (M⁺ - S(O)-*n*-Oct, 100), 172 (M⁺ - Br - S(O)-*n*-Oct, 41), 137 (M⁺ - Br - Cl - S(O)-*n*-Oct, 6), 102 (M⁺ - Br - 2 Cl - S(O)-*n*-Oct, 9)

2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfinyl)methylnaftaleen 13h(C₂₀H₂₇OSCl, MG = 350.95)

0.80 g TeO₂ (0.005 mol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde 2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfinyl)methylnaftaleen **11d** in een mengsel van 100 ml dioxaan en 400 ml methanol. 11.5 ml (0.101 mol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Na de kolom wordt het 2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfinyl)-methylnaftaleen **13h** omgekristalliseerd in toluen. Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 19%.



m.p.(°C): 133.2 - 134.7

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2954 (s, CH_3 , asym. stretch), 2922 (s, CH_2 , asym. stretch), 2849 (s, CH_2 , asym. stretch), 1496 (m), 1266 (m), 1027 (s, S=O stretch vibratie), 902 (m), 834 (m, naftaleen, 2 adjacent H), 708 (m, alif. C-Cl), 480 (m)

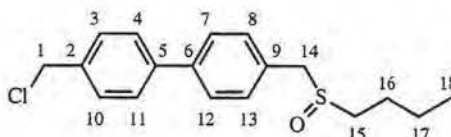
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.73 (d, $^3J=8.56$ Hz, 2H, H_4 , H_{10}), 7.72 (s, 1H, H_8), 7.68 (s, 1H, H_6), 7.43 (d, $^3J=8.48$ Hz, 1H, H_3), 7.34 (d, $^3J=8.44$ Hz, 1H, H_{11}), 4.66 (s, 2H, H_1), 4.03 (dd, $^3J=12.97$ Hz, 2H, H_{12}), 2.53 (m, 2H, H_{13}), 1.68 (m, 2H, H_{14}), 1.31 (m, 2H, H_{15}), 1.18 (m, 8H, H_{16} , H_{17} , H_{18} , H_{19}), 0.81 (t, $^3J=6.94$ Hz, 3H, H_{20})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 135.12 (C_2), 132.67 (C_5), 132.36 (C_9), 128.80 (C_6), 128.46 (C_{10}), 128.34 (C_4), 128.11 (C_7), 127.80 (C_{11}), 127.05 (C_8), 126.64 (C_3), 58.06 (C_{12}), 50.87 (C_{13}), 46.14 (C_1), 31.39 (C_{18}), 28.84 (C_{17}), 28.67 (C_{16}), 28.49 (C_{15}), 22.30 (C_{14}), 22.20 (C_{19}), 13.82 (C_{20})

massa (EI, m/z , relatieve intensiteit in %): 350 (M^+ , 1), 334 ($\text{M}^+ - \text{O}$, 1), 315 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 1), 299 ($\text{M}^+ - \text{O} - \text{Cl}$, 1), 189 ($\text{M}^+ - \text{S}(\text{O})-n\text{-Oct}$, 100), 154 ($\text{M}^+ - \text{S}(\text{O})-n\text{-Oct} - \text{Cl}$, 22)

Chloromethyl-4'-(*n*-butylsulfinyl)methylbisfenyl 13i ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{OSCl}$, MG = 320.88)

0.49 g TeO_2 (0.003 mol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4'-(*n*-butylsulfinyl)methylbisfenyl **11e** in 180 ml methanol. 7 ml (0.062 mol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Na de kolom wordt het chloromethyl-4'-(*n*-butylsulfinyl)methylbisfenyl **13i** omgekristalliseerd vanuit een mengsel van CHCl_3 en hexaan. Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 25%.



m.p.(°C): 175.5-176.1

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2955 (s, alif.- CH_3 , asym. stretch), 2923 (s, $\text{R-CH}_2\text{-R}$, asym. stretch), 2858 (s, $\text{R-CH}_2\text{-R}$, sym. stretch), 1496 (m), 1400 (m), 1268 (m), 1023 (s, S=O stretch vibratie), 831 (s, 2 adjacent H, benzeen), 730 (s, *n*-butyl), 671 (w, C-Cl), 490 (m)

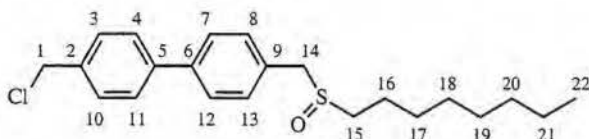
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.57 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_7 , H_{12}), 7.56 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_4 , H_{11}), 7.45 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_3 , H_{10}), 7.35 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_8 , H_{13}), 3.99 (dd, $^2J=12.79$ Hz, 2H, H_{14}), 2.60 (t, $^3J=7.57$ Hz, 2H, H_{15}), 1.73 (m, 2H, H_{16}), 1.45 (m, 2H, H_{17}), 0.92 (t, $^3J=7.30$ Hz, 3H, H_{18})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 140.42 (C_6), 140.35 (C_5), 136.67 (C_2), 130.45 (C_8 , C_{13}), 129.15 (C_9), 129.06 (C_3 , C_{10}), 127.49 (C_7 , C_{12}), 127.30 (C_4 , C_{11}), 57.64 (C_{14}), 50.64 (C_{15}), 45.87 (C_1), 24.38 (C_{16}), 21.95 (C_{17}), 13.61 (C_{18})

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 304 ($\text{M}^+ - \text{O}$, 1), 285 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 1), 269 ($\text{M}^+ - \text{O} - \text{Cl}$, 87), 215 ($\text{M}^+ - \text{S}(\text{O}) - n\text{-Bu}$, 94), 195 ($\text{M}^+ - \text{fenyl-CH}_2\text{Cl}$, 17), 180 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{S}(\text{O}) - n\text{-Bu}$, 100), 152 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}(\text{O}) - n\text{-Bu} - \text{CH}_2\text{Cl}$, 8), 90 ($\text{M}^+ - \text{fenyl-CH}_2\text{S}(\text{O}) - n\text{-Bu}$, 4)

Chloromethyl-4'-(*n*-octylsulfinyl)methylbisfenyl **13j** ($\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{OSCl}$, MG = 376.98)

1.13 g TeO_2 (7.11 mmol) wordt toegevoegd aan een oplossing van het gedeeltelijk gezuiverde chloromethyl-4'-(*n*-octylsulfonyl)methylbisfenyl **11f** in een mengsel van 40 ml dioxaan en 250 ml methanol. 15.8 ml (0.138 mol) van een waterstofperoxide oplossing wordt toegedruppeld aan de oplossing. Na de kolom wordt het chloromethyl-4'-(*n*-octylsulfinyl)-methylbisfenyl **13j** omgekristalliseerd vanuit een mengsel van CHCl_3 en hexaan. Het rendement, berekend uitgaande van het dihalogenide bedraagt 20%.



m.p.(°C): 161.5 - 162.9

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2956 (m, alif. CH_3 , asym. stretch), 2916 (s, $\text{R-CH}_2\text{-R}$, asym. stretch), 2848 (s, $\text{R-CH}_2\text{-R}$, sym. stretch), 1496 (m), 1467 (w), 1400 (w), 1025 (s, S=O stretch vibratie), 830 (m, 2 adjacent H, benzeen), 732 (m), 673 (w, C-Cl)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.57 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_7 , H_{12}), 7.55 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_4 , H_{14}), 7.44 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_3 , H_{10}), 7.35 (d, $^3J=8.22$ Hz, 2H, H_8 , H_{13}), 4.61 (s, 2H, H_1), 4.00 (dd, $^2J=12.98$ Hz, 2H, H_{14}), 2.61 (m, 2H, H_{15}), 1.74 (m, 2H, H_{16}), 1.39 (m, 2H, H_{17}), 1.25 (m, 8H, H_{18} , H_{19} , H_{20} , H_{21}), 0.84 (t, $^3J=7.05$ Hz, 3H, H_{22})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 140.37 (C_5), 140.32 (C_6), 136.64 (C_2), 130.41 (C_8 , C_{13}), 129.14 (C_9), 129.01 (C_3 , C_{10}), 127.45 (C_7 , C_{12}), 127.25 (C_4 , C_{14}), 57.63 (C_{14}), 50.95 (C_{15}), 45.84 (C_1), 31.59 (C_{20}), 29.03 (C_{19}), 28.87 (C_{18}), 28.71 (C_{17}), 22.47 (C_{21}), 22.39 (C_{16}), 13.96 (C_{22})

massa (EI, m/z, relatieve intensiteit in %): 360 ($\text{M}^+ - \text{O}$, 1), 341 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 1), 215 ($\text{M}^+ - \text{S}(\text{O}) - n\text{-Oct}$, 100), 180 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{S}(\text{O}) - n\text{-Oct}$, 29), 152 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{S}(\text{O}) - n\text{-Oct}$, 3)

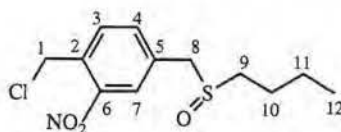
III.7.5. De nitrering

Chloromethyl-3-nitro-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **14**

($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{ClS}$, MG = 289.78)

20 ml HNO_3 en 20 ml H_2SO_4 worden samengevoegd, terwijl goed wordt geroerd en gekoeld met behulp van een ijsbad. Gespreid over een dertigtal minuten wordt 5 g (0.020 mol)

chloromethyl-4(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a** in kleine porties toegevoegd. Er wordt ondertussen goed geroerd en gekoeld. Als alles is toegevoegd laat men de reactie nog een uur doorgaan terwijl verder gekoeld wordt (0°C). Daarna wordt het mengsel uitgedoten over 200 ml ijswater en wordt zo goed mogelijk geroerd om het zuur te verwijderen. De suspensie wordt twee maal geëxtraheerd met CHCl₃. De gecombineerde chloroform lagen worden gewassen met water, gedroogd over MgSO₄ en ingedampt. Het bekomen produkt wordt geherkristalliseerd in een mengsel van hexaan en chloroform. Na een nacht in de diepvries ontstaan er groenachtige kristallen. Het rendement bedraagt 71%.



m.p.(°C): 57.9 - 58.9

IR (KBr, ν , cm⁻¹): 2940 (m, alifatische CH₃, asym. stretch), 2900 (m, R-CH₂-R, asym. stretch), 2840 (w, alifatische CH₃, sym. stretch), 1525 (s, aromatische NO₂, asym. stretch), 1460 (w), 1345 (s, aromatische NO₂, sym. stretch), 1270 (w, alifatische CH₃, sym. deformatie), 1015 (s, S=O, stretch vibratie), 700 (m)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.97 (s, 1H, H₇), 7.67 (d, ³J=8.00 Hz, 1H, H₃), 7.60 (d, ³J=8.00 Hz, 1H, H₄), 4.93 (s, 2H, H₁), 3.95 (dd, ²J=13.00 Hz, 2H, H₈), 2.61 (t, ³J= Hz, 2H, H₉), 1.70 (m, 2H, H₁₀), 1.45 (m, 2H, H₁₁), 0.91 (t, ³J=7.28 Hz, 3H, H₁₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 148.01 (C₆), 135.41 (C₄), 132.52 (C₅), 132.46 (C₂), 132.15 (C₃), 126.63 (C₇), 56.27 (C₈), 51.41 (C₉), 42.39 (C₁), 24.42 (C₁₀), 21.86 (C₁₁), 13.52 (C₁₂)

massa (CI, m/z, relatieve intensiteit in %): 290 (MH⁺, 27), 198 (M⁺ - *n*-Bu - Cl, 7), 184 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu, 100), 139 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu - NO₂, 3), 105 (M⁺ - S(O)-*n*-Bu - NO₂ - Cl, 2), 77 (M⁺ - CH₂Cl - NO₂ - CH₂S(O)-*n*-Bu, 3)

Referenties

- [ANTS87] S. Antoun, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **52** (1987) 162 - 165
- [BARG68] G. Barbieri, M. Cinquini, F. Colonna, F. Montanari, *J. Chem. Soc. (C)*, (1968) 659
- [BARG79] G.C. Barrett, *Comprehensive Organic Chemistry. The synthesis and Reaction of Organic Compounds*, Vol. 3, Organic Sulphur Compounds, ED. D. Neville Jones (University of Sheffield), Pergamon Press, (1979)
- [BEEA93] A. Beerden, Het effect van tegenionen op de eigenschappen van poly(*p*-fenyleen vinyleen) en hun precursorpolymeren, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1993)
- [BONF96] F. Bonadies, F. De Angelis, L. Locati, A. Scettri, *Tetrahedron Letters*, **37** (39) (1996) 7129 - 7130
- [BURP92] P.L. Burn, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, D.A. Halliday, A.B. Holmes, R.W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1992) 3225 - 3231
- [CASP86] P.E. Cassidy, R.J. Wallace, T.M. Aminabhavi, *Polymer*, **27** (1986) 1131 - 1133
- [CHEH95] H. Cheng, R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1451
- [DRAJ81] J. Drabowicz, M. Mikokajczyk, *Synthetic Communications*, **11** (12) (1981) 1025 - 1030
- [DURT79] T. Durst, *Comprehensive Organic Chemistry: The synthesis and reactions of Sulphur, Selenium, Silicon, Boron Organometallic Compounds*, Hoofdstuk 11.6, edited by D. Neville Jones - Oxford:Pergamon (1979) 121 - 156
- [DUUB69] B.L. Van Duuren, A. Sivak, B.M. Goldschmidt, C. Katz, S. Melchionne, *J. Nat. Cancer Inst.*, **43** (1969) 481
- [ELLG97] G.P. Ellis, T.M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.*, **87** (1987) 779 - 794
- [FRIF93] F. Fringuelli, R. Pellegrino, F. Pizzo, *Synthetic Communications*, **23** (22) (1993) 3157 - 3163
- [FRIL61] L. Friedman, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 2522 - 2524
- [FURA89] B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fifth edition, edited by Longman Scientific & Technical, (1989) 530
- [FURB89] B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fifth edition, edited by Longman Scientific & Technical, (1989) 555
- [GILG66] H.G. Gilch, W.L. Wheelwright, *Journal of Polymer Science: Part A*, **4** (1966) 1337 - 1349
- [HERA75] A.W. Herriot, *Synthesis*, (juli 1975) 447 - 448
- [ISSA97] A. Issaris, PPV-precursoren en hun polymerisatiemechanisme: Anionisch of toch radicalair ?, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1997)
- [KIMK90] K.S. Kim, H.J. Hwang, C.S. Cheong, C.S. Hahn, *Tetrahedron Letters*, **31** (20) (1990) 2893 - 2894
- [LAHP93] Persoonlijke mededeling, P.M. Lahti, University of Massachusetts, (1993)
- [LOUF93] F. Louwet, Synthese van poly(*p*-xylyleen)-derivaten via een anionische polymerisatieroute - Mechanisme en perspectieven, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1993)
- [MCCR91] R.K. McCoy, F.E. Karasz, A. Sarker, P.M. Lahti, *Chem. Mater.*, **3** (5) (1991) 941 - 947

- [PIEM96] M.E. Pierce, G.D. Harris, Q. Islam, L.A. Radesca, L. Storace, R.E. Waltermire, E. Wat, P.K. Jadhav, G.C. Emmett, *J. Org. Chem.*, **61** (1996) 444 - 450
- [SARA94] A. Sarker, P.M. Lahti, *Polymer Preprints*, **35** (1) (1994) 790 - 791
- [SONS95] S. Son, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, M.E. Galvin, *Science*, **269** (1995) 376 - 378
- [TIEL89] L.F. Tietze, T. Eicher, *Reactions and Synthesis in the Organic Chemistry Laboratory*, , University science books, Mill Valley California, (1989) 141-142
- [VANA98] A. van Breemen, P. Adriaensens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Journal of Organic Chemistry*, aangeboden ter publikatie
- [WESR68] R.A. Wessling, R.G. Zimmerman, U.S. Pats., 3,401,152 (1968); 3,404,132 (1968); 3,532,643 (1970); 3,706,677 (1972)
- [WESR85] R.A. Wessling, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, **72** (1985) 55 - 66

Hoofdstuk IV

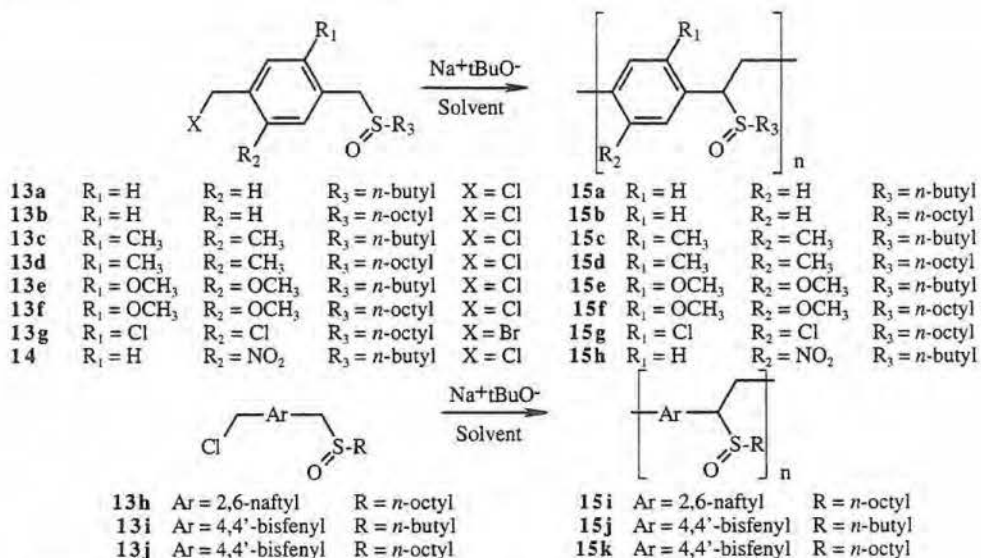
Van premonomeer naar precursorpolymeer

IV. Van premonomeer naar precursorpolymeer	93
IV.1. Inleiding	93
IV.2. Poly{[1,4-fenyleen]-[1-(<i>n</i> -alkylsulfinyl)ethyleen]}	94
IV.3. Elektronenrijke systemen	100
IV.3.1. Inleiding	100
IV.3.2. Poly{[2,5-dimethyl-1,4-fenyleen]-[1-(<i>n</i> -alkylsulfinyl)ethyleen]} en poly{[2,5-dimethoxy-1,4-fenyleen]-[1-(<i>n</i> -alkylsulfinyl)ethyleen]}	101
IV.4. Elektronenarme systemen	102
IV.4.1. Inleiding	102
IV.4.2. Poly{[2,5-dichloro-1,4-fenyleen]-[1-(<i>n</i> -octylsulfinyl)ethyleen]}	103
IV.4.3. Poly{[2-nitro-1,4-fenyleen]-[1-(<i>n</i> -butylsulfinyl)ethyleen]}	107
IV.4.4. Invloed van solvent en elektronenzuigers of elektronengevers op de vorming van het <i>p</i> -quinodimethaansysteem en het precursorpolymeer	112
IV.5. Uitgebreide geconjugeerde systemen	113
IV.5.1. Inleiding	113
IV.5.2. Poly{[4,4'-bisfenyleen]-[1-(<i>n</i> -alkylsulfinyl)ethyleen]}	115
IV.5.3. Poly{[2,6-naftaleen]-[1-(<i>n</i> -octylsulfinyl)ethyleen]}	119
IV.5.4. Drijvende kracht achter de vorming van het <i>p</i> -quinodimethaan	120
IV.6. Besluit	122
IV.7. Experimenteel gedeelte	124
Referenties	131

IV. Van premonomeer naar precursorpolymeer

IV.1. Inleiding

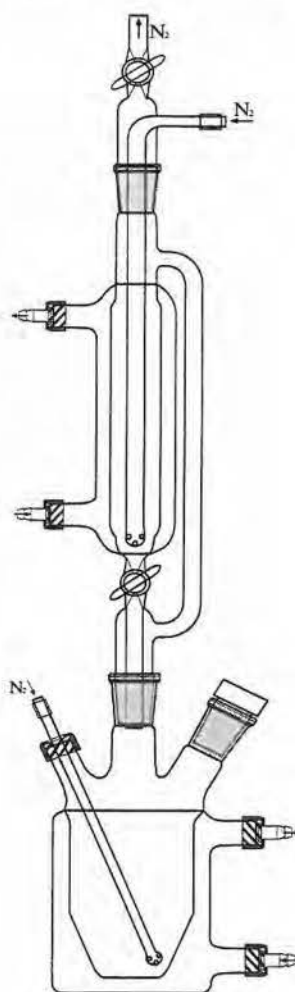
In dit hoofdstuk wordt de polymerisatie van de gesynthetiseerde premonomeren nader bekeken. In eerste instantie wordt de polymerisatie van de ongesubstitueerde monomeren **13a-b** in verschillende solventen onderzocht. Hiervoor werden solventen gebruikt met totaal verschillende eigenschappen, dit wil zeggen zowel protische als aprotische solventen en polaire als apolaire solventen. De reactie werd opgevolgd met UV-Vis metingen en het bekomen precursorpolymeer gekarakteriseerd met GPC, ^1H - en ^{13}C -NMR en FT-IR. Deze strategie wordt vervolgens ook toegepast op de andere gesynthetiseerde premonomeren. Achtereenvolgens worden de elektronenrijke premonomeren, elektronenarme premonomeren, en de premonomeren met een uitgebreide aromatische structuur in verschillende solventen gepolymeriseerd. Op die manier zijn we in staat om enigszins de mogelijkheden en beperkingen van deze polymerisatieroute in kaart te brengen en te vergelijken met andere kettingpolymerisaties voor de synthese van geconjugeerde polymeren. Omdat de Wesslingpolymerisatie het meest in de literatuur bekend is, en er reeds een groot aantal geconjugeerde polymeren via deze route werden gesynthetiseerd, wordt meestal met deze route vergeleken. Waar mogelijk wordt getracht om dieper in te gaan op het polymerisatiemechanisme. Indien een polymerisatie niet of nauwelijks opgaat proberen we aan de hand van de beschikbare informatie een rationalisering te formuleren. De gesynthetiseerde precursorpolymeren staan allen voorgesteld in de onderstaande figuur.



Figuur IV.1.: Overzicht van de verschillende gesynthetiseerde precursorpolymeren

IV.2. Poly{[1,4-fenyleen]-[1-(*n*-alkylsulfinyl)ethyleen]}

In het eerste hoofdstuk werd het reeds uitgevoerde mechanistisch onderzoek naar deze route geschetst. Dit onderzoek was vooral toegespitst op de zogenaamde “standaard polymerisatie”, waarbij premonomeer **13a** wordt gepolymeriseerd door middel van 1.3 equivalenten Na^+tBuO^- in N-methylformamide (MMF). Hieruit werd besloten dat onder deze omstandigheden een *zelf initiërende radicalaire polymerisatie* optreedt. Vooreerst dit onderzoek werd aangevat, werd nagegaan welke methode de meest reproduceerbare resultaten leverde, teneinde een vergelijkende studie te kunnen uitvoeren [ISSA97]. De volgende polymerisatieprocedure bleek, volgens gel permeatie chromatografie, de beste resultaten te leveren:



Figuur IV.2.: De gethermostatiseerde polymerisatie-opstelling

De reactie wordt uitgevoerd in een gethermostatiseerde kolf. Hierin wordt een oplossing (0.1M) van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a** in MMF gebracht. De base, opgelost in MMF, wordt aangebracht in een gethermostatiseerde toevoegtrechter. Beide oplossingen worden zuurstofvrij gemaakt door er gedurende een uur stikstof door te borrelen. Vervolgens wordt de base in één keer toegevoegd terwijl de oplossing stevig wordt geroerd. Na een uur wordt het reactiemengsel uitgegoten in water en aangezuurd door middel van HCl (0.1 M) tot neutraal of lichtjes zuur. Het neergeslagen polymeer wordt opgelost in chloroform en de waterlaag geëxtraheerd met chloroform. De gecombineerde organische lagen worden gewassen met water, ingedampt onder vacuüm, en het residu terug opgelost in chloroform. Deze oplossing wordt langzaam en onder hevig roeren toegevoegd aan een tienvoudige overmaat ether. Het neergeslagen polymeer wordt afgezonderd en gedroogd onder vacuüm.

Deze procedure levert een precursor polymeer met een monomodale moleculaire gewichtsverdeling, waarbij de moleculaire gewichten ($\overline{M}_w$) variëren van $140 \cdot 10^4$ ($D = 4.9$) tot $155 \cdot 10^4$ ($D = 6.6$) en de rendementen steeds ongeveer 25% bedragen, wat we als reproduceerbaar beschouwen [ISSA97].

Eerder onderzoek heeft aangetoond dat ook N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) en dimethylformamide (DMF) bruikbare solventen zijn voor de polymerisatie van de door ons gebruikte premonomeren [LOUF93]. We kunnen ons echter ook de vraag stellen of het niet mogelijk is om andere solventen te gebruiken. De hoger vermelde solventen zijn immers niet de meest voor de hand liggende. Ze hebben alle drie een hoog kookpunt, wat de opwerking sterk bemoeilijkt. Tevens zijn de rendementen van de polymerisaties in deze solventen nogal aan de lage kant en zijn de formamides vrij giftig. Ook vanuit wetenschappelijk standpunt is het zeker interessant om te weten welke solventen kunnen gebruikt worden om zo met de verworven kennis het gebruikte model eventueel bij te sturen. Onderzoek naar polymerisaties in andere solventtypes drong zich dan ook op. Daartoe werden de premonomeren **13a** en **13b** gepolymeriseerd in verscheidene solventen met uiteenlopende eigenschappen. Zowel polaire, apolaire¹, protische als aprotische solventen werden gebruikt. Een vereiste voor de polymerisatie is dat het monomeer in het gebruikte solvent oplost, wat dan ook voorafgaandelijk gecontroleerd werd. Het blijkt dat, dankzij de alkylstaart geplaatst op het sulfoxide, de premonomeren **13a** en **13b** in een brede waaier van solventen oplossen. De polymerisaties waarin **13b** wordt gebruikt zijn aangeduid met een (*). Van elke polymerisatie werd het

¹ Noot: De solventen, met een diëlektriciteitsconstante lager dan 20, die hier gebruikt worden als polymerisatiemiddelen, worden apolair genoemd, al is dit niet zo gebruikelijk. We doen dit toch om het verschil met de andere zéér polaire solventen die in dit onderzoek gebruikt werden duidelijk te maken.

rendement bepaald en van elk gevormd polymeer werden met behulp van Gel Permeatie Chromatografie-metingen het moleculaire gewicht ($\bar{M}_w$) en de polydispersiteit ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = D$) bepaald. De gegevens van elke polymerisatie werden verzameld in de onderstaande tabel. Het GPC-eluens was telkens N-methylpyrrolidon (NMP), behalve voor de precursorpolymeren gesynthetiseerd in *s*-butanol, THF, CH_2Cl_2 [VANA98] en NMP [HONL98], hiervoor werd dimethylformamide (DMF) als eluens gebruikt.

Tabel IV.1.: Polymerisatie van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a**

solvent	(ϵ)	# eq. base	Temp. (°C)	$\bar{M}_w$ ($\cdot 10^4$)	D	Rend. (%)
<i>sec</i> -butanol (*)	16	1.3	30	23.8	2.0 (m)	90
TEG	24	1.0	30	5.8	2.0 (m)	15
TEG (rt = 2u)	24	1.0	30	5.4	1.9 (m)	30
mierezuur	58	1.0	20	0.0	0.0 (-)	0
formamide	111	1.0	20	76.5	5.1 (m)	40
MMF	182	1.0	20	80.3	2.7 (m)	25
MMF/H ₂ O (9/1)	182/80	1.0	20	53.0	3.2 (m)	20
MMF/CH ₂ Cl ₂ (6/4)	182/9	1.0	20	89.2	2.7 (m)	15
MMF/CH ₂ Cl ₂ (4/6)	182/9	1.0	20	76.3	3.5 (m)	40
THF (*)	7	1.0	30	73.5	3.9 (m)	80
CH ₂ Cl ₂ (*)	9	1.0	30	35.0	2.4 (m)	75
NMP	33	1.1	20	2.5	5.3 (b)	45
DMSO (base=opl.)	47	1.0	20	45.4	5.9 (b)	80
DMSO (base=vast)	47	1.0	20	33.5	12.3 (b)	70
ethyleen carbonaat	90	1.0	35	7.7	3.1 (m)	15

TEG = triethyleenglycol; MMF = N-methylformamide; NMP = N-methylpyrrolidon; DMSO = dimethylsulfoxide
(m) = monomodale gewichtsverdeling; (b) = bimodale gewichtsverdeling; reactietijd (rt) = 1 u, tenzij anders vermeld

Algemeen kunnen we stellen dat heel wat factoren, waaronder de oplosbaarheid van het monomeer en/of het polymeer, de pKs^2 en diëlektriciteitsconstante (ϵ) van het solvent en de eventuele vertakkingen in het solvent, de reactie kunnen beïnvloeden. Deze invloed kan zowel op het niveau van de vorming van het *p*-quinodimethaan als bij de vorming van het diradicaal of de eigenlijke polymerisatie uitgeoefend worden. Het is dan ook onvoorzichtig om, enkel op basis van bovenstaande gegevens onderling vergelijkingen te maken en hieruit verregaande

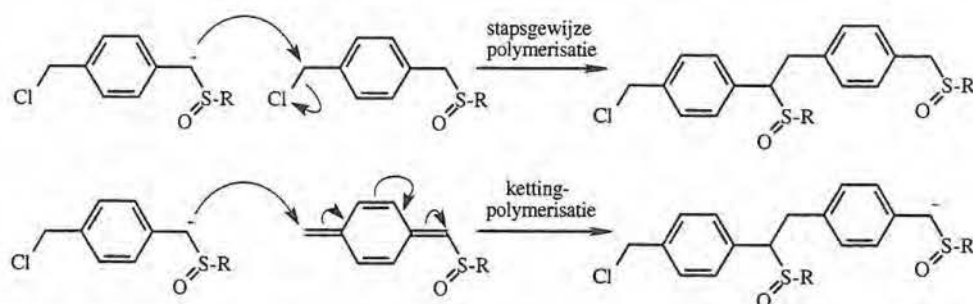
² Noot: De pKs is de evenwichtsconstante van de "auto dissociatie" reactie. Hiermee bedoelen we: $\text{SH} \rightleftharpoons \text{S}^- + \text{H}^+$ en $\text{Ks} = ([\text{S}^-][\text{H}^+])/[\text{SH}]$ en wordt bepaald in SH zelf. De pKa wordt bepaald in een ander solvent, zoals bijvoorbeeld DMSO.

conclusies te trekken. We kunnen uit deze lijst van solventen wel enkele nuttige en totaal verschillende solventen weerhouden, die we in het vervolg zullen gebruiken. Deze solventen staan in het vet gedrukt in de bovenstaande tabel.

Ondanks het complexe karakter van de polymerisatie willen we toch nog een aantal randbemerkingen maken omtrent deze resultaten:

- Slechts in één enkel solvent, het mierzuur, gaat de polymerisatie niet op. Dit wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door de te lage pKs van het solvent, waardoor er geen benzylichs proton kan worden onttrokken en de polymerisatie niet kan opgaan. Dat de polymerisatie opgaat in zo een groot aantal totaal verschillende solventen, en zelfs hoge rendementen levert in sommige protische solventen, vormt een aanduiding voor de stelling dat het hier om een radicalaire polymerisatie gaat.
- Zoals blijkt uit de polymerisatie in DMSO, heeft de manier waarop de base toegevoegd wordt een invloed op de polydispersiteit. Indien de base in oplossing wordt toegevoegd is de dispersiteit veel kleiner dan wanneer de base in vaste toestand wordt toegevoegd. Dit is te verklaren doordat het oplossen van de base in het solvent een zekere tijd in beslag neemt, wat zijn invloed kan hebben op de polydispersiteit. We proberen in het vervolg dan ook zoveel mogelijk de base in oplossing toe te voegen.
- Indien de polymerisatie wordt uitgevoerd in een aprotisch solvent, kan er eventueel een basische eliminatie optreden, met een sterke geelkleuring en een eventuele verlaagde oplosbaarheid van het gevormde precursorpolymeër als gevolg.
- De polymerisaties in apolaire solventen vertonen steeds hoge rendementen.
- Opmerkelijk is dat de precursorpolymeren gesynthetiseerd in aprotisch polaire solventen, zoals dimethylsulfoxide (DMSO) of N-methylpyrrolidon (NMP), een duidelijke bimodale gewichtsverdeling bezitten, terwijl de polymeren gesynthetiseerd in de andere solventen een monomodale gewichtsverdeling vertonen. Op dit moment bezitten we in ons labo over experimentele gegevens waaruit blijkt dat dit veroorzaakt wordt door het gelijktijdig optreden van twee polymerisatiemechanismen. Het radicalair mechanisme zou verantwoordelijk zijn voor het hoger moleculair gewicht, terwijl een anionisch mechanisme verantwoordelijk zou zijn voor het lager moleculair gewicht. Er werd immers vastgesteld dat door 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyl-oxy (TEMPO), een stabiel vrij radicaal, toe te voegen aan het reactiemengsel enkel het lager moleculair gewicht verkregen werd. Als er een paar procent water (ten opzichte van het solvent) werd toegevoegd, werd enkel het hoger moleculaire gedeelte bekomen [HONL98]. Dat het anionisch mechanisme enkel in polair aprotische solventen optreedt is vrij logisch. Immers, indien een protisch solvent wordt gebruikt, wordt de polymerisatie geblokkeerd door de aanwezige protonen. In een polair aprotisch solvent, zoals NMP of DMSO wordt het benzylichs anion niet gesolvateerd en is dus veel reactiever, zodat het andere premonomeren of eventueel zelfs het *p*-quinodimethaansysteem kan aanvallen

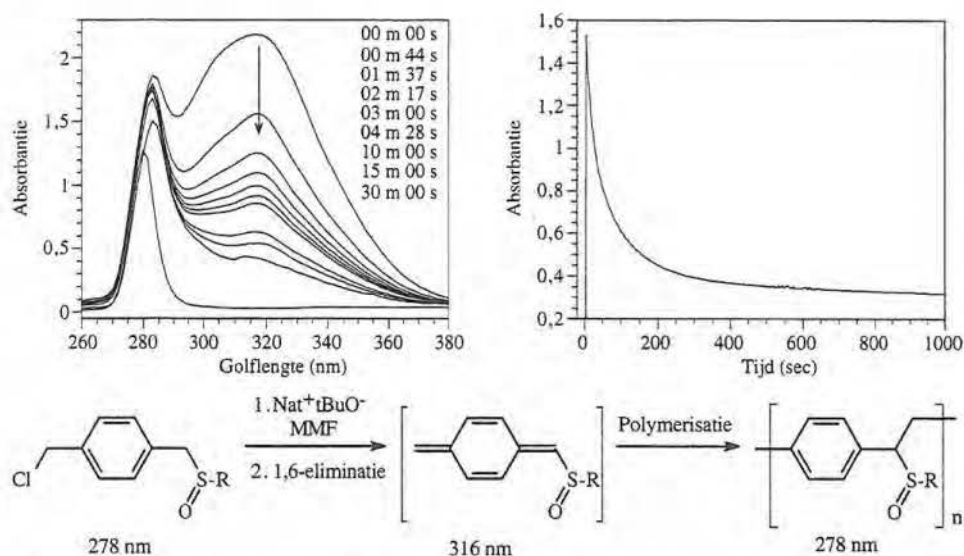
(figuur IV.3.). Meer dan waarschijnlijk verloopt deze anionische polymerisatie niet zoals een klassieke anionische polymerisatie. Immers, het kleinste spootje water termineert normaal gezien een klassieke anionische polymerisatie zodat zeer strikte condities vereist zijn. Zoals blijkt uit de procedure vermeld hierboven, worden de polymerisaties die hier beschreven zijn niet volledig droog uitgevoerd. Over het eigenlijke anionische mechanisme moet verder onderzoek dan ook meer klaarheid brengen.



Figuur IV.3.: Mogelijke anionische mechanismes

Een probleem bij de studie van deze polymerisaties, is het feit dat het eigenlijke monomeer voor de radicalaire reactie, het *p*-quinodimethaansysteem (QM-systeem), *in situ* gevormd wordt. De werkelijke polymerisatie start pas als er een zekere concentratie aan dit quinodimethaan is opgebouwd. We kunnen de vorming van het *p*-quinodimethaan en de daaropvolgende spontane polymerisatie dus niet afzonderlijk bestuderen. Het systeem gedraagt zich als het ware als een zwarte doos. Een nuttige techniek om de vorming en verdwijning van het *p*-quinodimethaan op te volgen zijn UV-Vis metingen. Dit is mogelijk omdat de benzeenring (278 nm) en het *p*-quinodimethaan (316 nm) bij verschillende golflengtes absorberen (zie figuur IV.4.) [CHOB98] [CHOB93] [MASV95] [DENF92].

Een zogenaamde "standaardpolymerisatie" werd dan ook met behulp van UV-Vis-metingen opgevolgd. Hiervoor wordt eerst een UV-Vis opname gemaakt van een oplossing van het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a** in MMF (0.025 M). Vervolgens worden 1.3 equivalenten van een oplossing van Na⁺tBuO⁻ in MMF toegevoegd en gedurende 30 minuten wordt er op verschillende tijdstippen gemeten. We merkten tijdens deze metingen dat er eerst een zeer snelle concentratieopbouw van *p*-quinodimethaansysteem plaats vindt, gevolgd door een langzamere daling van deze concentratie (figuur IV.4.) [ISSA97].

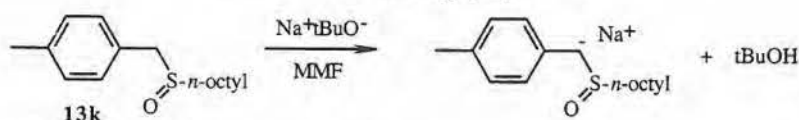
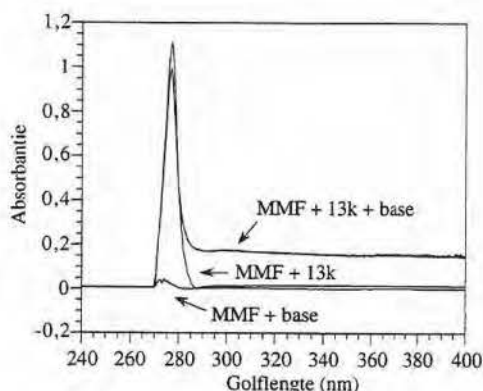


Figuur IV.4.: Vorming en verbruik van het *p*-quinodimethaan opgevolgd met UV-Vis-metingen

Het gebruikte toestel biedt eveneens de mogelijkheid om kinetische metingen uit te voeren. In plaats van op verschillende tijdstippen over een golflengtegebied te meten, wordt dan een continue meting uitgevoerd op één bepaalde golflengte gedurende een zekere tijd. Op deze manier kan, door te meten bij 316 nm, de verandering van de concentratie van het *p*-quinodimethaan in functie van de tijd gevolgd worden. Het resultaat van deze meting wordt weergegeven in figuur IV.4.. Ook hier zien we een zeer snelle opbouw van het *p*-quinodimethaan, dat daarna verbruikt wordt in de polymerisatie. Dit past volledig in de theorie die we tot nu toe over de polymerisatie gevormd hebben. Eerst wordt door toevoeging van de base het *p*-quinodimethaan gevormd. Als er een bepaalde concentratie van dit *p*-quinodimethaan is bereikt, worden er diradicalen gevormd, die de polymerisatie initiëren.

De vraag kan gesteld worden of het signaal bij 316 nm wel degelijk afkomstig is van het *p*-quinodimethaan en niet van het MMF anion of het benzylic anion dat gevormd wordt tijdens de polymerisatie. Beide anionen zijn immers ook aanwezig in het begin van de reactie, en verdwijnen in de loop van deze reactie. Indien aan zuiver MMF 1.3 equivalenten Na⁺tBuO⁻ worden toegevoegd, ontstaat er geen signaal bij 316 nm, wat bewijst dat dit anion niet verantwoordelijk kan zijn voor hetgeen wordt waargenomen tijdens de polymerisatie. Om na te gaan of het benzylic anion van het premonomeer een absorptie heeft bij 316 nm werd een premonomeer gesynthetiseerd waarbij de leaving groep ontbreekt. Indien 1.3 equivalenten Na⁺tBuO⁻ worden toegevoegd aan dit geblokkeerde premonomeer, het methyl-4-(*n*-butylsulfinyloctyl)methylbenzeen **13k**, kan er wel een benzylic anion naast het sulfoxide ontstaan, maar echter geen *p*-quinodimethaansysteem. In de onderstaande figuur zien we dat er

geen signaal bij 316 nm ontstaat, zodat dit signaal niet afkomstig kan zijn van dit benzylic anion.



Figuur IV.5.: UV-Vis meting op mogelijke anionen

Gezien deze resultaten zullen UV-Vis-metingen in het vervolg van het onderzoek systematisch gebruikt worden om de vorming van het *p*-quinodimethaansysteem aan te tonen. Deze waarnemingen kunnen dan behulpzaam zijn bij de interpretatie van de polymerisatiegegevens.

IV.3. Elektronenrijke systemen

IV.3.1. Inleiding

Elektronenrijke monomeren kunnen gemakkelijk tot hoogmoleculaire gewichten gepolymeriseerd worden volgens de Wesslingroute [BURP92] [TOK91]. Een nadeel is hier echter dat de gevormde precursorpolymeren niet stabiel zijn bij kamertemperatuur. Er kunnen immers nevenreacties optreden die het gevolg zijn van de verhoogde leavingcapaciteit van de sulfonium groep, met gelvorming en onoplosbare precursorpolymeren als gevolg [BURP92] [BEEA93]. Doordat wij gebruik maken van een verschillende leaving groep en polarisator, zouden de precursorpolymeren gesynthetiseerd via onze precursorroute stabiel moeten zijn. Om dit na te gaan werden daarom zowel het chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **13c** als het meer elektronenrijke chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **13e** gepolymeriseerd.

IV.3.2. Poly{[2,5-dimethyl-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-alkylsulfinyl)ethyleen]} en poly{[2,5-dimethoxy-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-alkylsulfinyl)ethyleen]}

De solventen waarin het methylgesubstitueerde derivaat **13c** gepolymeriseerd werd zijn onder andere N-methylformamide (MMF), *t*-butanol, *s*-butanol, N-methylpyrrolidon (NMP) en dimethylsulfoxide (DMSO). Er werd ook een polymerisatie uitgevoerd in een mengsel van MMF en CH₂Cl₂ en van formamide en tetrahydrofuran (THF). CH₂Cl₂ en THF werden toegevoegd om de oplosbaarheid van het premonomeer **13c** te verbeteren. De polymerisatie van het methoxy-gesubstitueerde premonomeer **13e** werd enkel uitgevoerd in *s*-butanol, NMP en MMF. Dit omdat bleek dat de polymeren gesynthetiseerd in NMP een gele verkleuring vertoonden. Deze verkleuring duidt op eliminatie en heeft een grote invloed op de oplosbaarheid van het precursorpolymeer. Het is dan ook weinig zinvol om de polymerisatie in andere aprotische solventen, zoals DMSO, uit te voeren. Het premonomeer **13e** lost goed op in zowel *s*-butanol, MMF als NMP, zodat er geen co-solvent moet worden toegevoegd. Na⁺tBuO⁻ wordt gebruikt als base. De moleculaire gewichten die vermeld worden in de onderstaande tabel werden bepaald met Gel Permeatie Chromatografie, het eluens was telkens DMF.

Tabel IV.2.: Polymerisatie van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethylbenzeen **13c** en chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methyl-2,5-dimethoxybenzeen **13e**

Monomeer	Solvent	# eq. base	Temp. (°C)	$\overline{M}_w \cdot 10^4$	D	Rend. (%)
13c	<i>t</i> -butanol	1.3	20	17.7	1.9 (m)	85
	<i>s</i> -butanol	1.3	20	77.3	2.6 (m)	90
	Formamide/THF	1.3	20	39.0	2.4 (m)	20
	MMF	1.3	20	62.0	2.9 (m)	25
	MMF/CH ₂ Cl ₂	1.3	20	63.2	2.6 (m)	25
	NMP	1.3	-10	19.2	1.9 (m)	55
	DMSO	1.3	20	24.0	1.9 (m)	75
13e	<i>s</i> -butanol	1.3	20	13.3	1.9 (m)	75
	MMF	1.3	20	26.7	1.8 (m)	35
	NMP	1.3	-10	9.0	1.7 (m)	30

(m) = monomodaal; (b) = bimodaal

Enkele opmerkingen bij en gevolgtrekkingen omtrent deze resultaten:

- De methoxygesubstitueerde polymeren **15e** gesynthetiseerd in formamide/THF en DMSO precipiteren tijdens de reactie.
- Alle polymerisaties leveren hoogmoleculaire precursorpolymeren met een monomodale gewichtsverdeling op. Met andere woorden, terwijl de precursorpolymeren van het standaardpremonomeer **15a**, in polair aprotische solventen gesynthetiseerd, een bimodale

gewichtsverdeling vertonen, verkrijgen we bij de polymerisatie van elektronenrijke premonomeren een monomodale gewichtsverdeling. Mogelijkerwijs is dit het resultaat van de destabilisatie van het benzyliche anion door de elektronengevende functies, waardoor de kans op een anionische polymerisatie afneemt.

- Indien de rendementen van de polymerisaties van **13a**, **13c** en **13e** in *s*-butanol, NMP en MMF per solvent worden samengeplaatst, kunnen we hierin een zekere trend ontwaren. Deze rendementen nemen voor eenzelfde premonomeer immers af van apolair (*s*-butanol) naar polair (MMF) solvent.

Tabel IV.3.: Rendementen onderling vergeleken

Rend. (%)	15a	15c	15e
<i>s</i> -butanol	90	90	75
NMP	35	55	30
MMF	25	25	35

Algemeen kan gesteld worden dat het mogelijk is om via deze route hoogmoleculaire elektronenrijke precursorpolymeren te synthetiseren in verschillende solventen. Deze polymeren kunnen gedurende een lange tijd in hun vaste toestand bewaard worden zonder dat er ongewenste reacties optreden, en zijn dus, in tegenstelling tot de precursoren verkregen via de Wesslingroute, voldoende stabiel. De polymerisaties in de apolaire solventen geven de hoogste rendementen. Deze elektronenrijke premonomeren **13c** en zeker **13e** dienen best gepolymeriseerd te worden in een protisch solvent, om op die manier ongewenste basische eliminatie te vermijden.

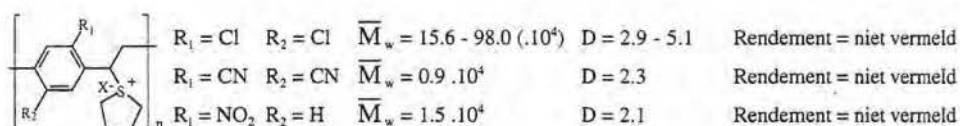
IV.4. Elektronenarme systemen

IV.4.1. Inleiding

Geconjugeerde polymeren kunnen als elektroluminescente laag in Licht Emitterende Diodes (LEDs) dienst doen. Indien poly(*p*-fenyleen vinyleen) (PPV) als actieve laag en calcium als kathode in een LED worden gebruikt, worden hoge quantumefficiënties bereikt [BRAD93]. Calcium is echter vrij reactief wat de levensduur van LEDs beperkt [SALA96] [GREN93]. Het is daarom wenselijk om dit te vervangen door een minder reactief metaal, zoals aluminium. De werkfunctie van aluminium is wel een stuk groter dan die van calcium zodat het verschil tussen de elektronenaffiniteit van het polymeer en de werkfunctie van het metaal vergroot, met een hogere energiebarrière aan het kathode/polymeer grensvlak als gevolg. De injectie van gaten is dan een stuk hoger dan die van elektronen wat leidt tot een ongebalanceerde carriër verhouding in dit polymeer. Dit heeft als gevolg dat de vorming van de excitonen eerder aan de polymeer/kathode grenslaag plaatsvindt, zodat de efficiëntie van de LED sterk afneemt. Door

elektronenzuigers op het polymeer te plaatsen wordt de energie van de conductieband verlaagd, met andere woorden de elektronenaffiniteit van het polymeer wordt verhoogd [BREA94]. Zo kunnen we de elektronenaffiniteit van het polymeer en de werkfunctie van de kathode beter laten overeenkomen met een daling van de energiebarrière als gevolg, zodat de kans op recombinatie in het midden van dit polymeer vergroot [GREN93].

Op deze manier is het mogelijk om een stabielere LED te fabriceren die toch een hoge quantumefficiëntie bezit. Via de Wesslingroute kunnen niet of moeilijk hoogmoleculaire polymeren, gesubstitueerd met sterke elektronenzuigers, gevormd worden [DENF92] [SARA94]. Om na te gaan of het wel kan via onze route hebben we premonomeren gesynthetiseerd die chlorides of een nitrogroep bezitten en getracht deze te polymeriseren.



Figuur IV.6.: Moleculaire gewichten en polydispersiteit van elektronenarme polymeren bereid volgens de Wesslingroute

IV.4.2. Poly{[2,5-dichloro-1,4-fenyleen]-[1-(n-octylsulfinyl)ethyleen]}

De polymerisatie van het chloride gesubstitueerde derivaat **13g** werd uitgevoerd in verschillende solventen, telkens onder stikstofatmosfeer. Er werden zowel protisch polaire (N-methylformamide), aprotisch polaire (N-methylpyrrolidon en dimethylsulfoxide) als aprotisch apolaire solventen (CH_2Cl_2 en tetrahydrofuran) gebruikt. De base (Na^+tBuO^-) wordt indien mogelijk als oplossing toegevoegd. De resultaten van deze polymerisaties staan samengevat in tabel IV.4.. De moleculaire gewichten ($\overline{M}_w$) en de polydispersiteit (D) werden bepaald met behulp van GPC, het eluens was THF.

Tabel IV.4.: Polymerisatieresultaten van het chloridegesubstitueerde monomeer

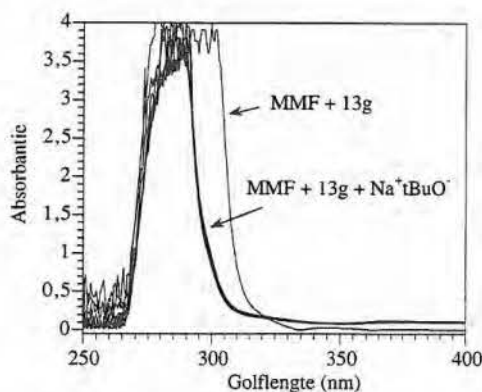
Solvent	# eq. base	Temp. (°C)	$\overline{M}_w \cdot 10^4$	D	Opbrengst (%)
s-butanol	1.0	20	67.8	3.3 (m)	65
N-methylformamide (MMF)	1.1	20	0.00	0.0 (-)	00
tetrahydrofuran (THF)	1.0	20	12.1	6.2 (b)	50
CH_2Cl_2	1.2	20	31.3	4.5 (m)	70
N-methylpyrrolidon (NMP)	1.0	20	2.6	3.4 (b)	35
Dimethylsulfoxide (DMSO)	1.0	20	4.7	4.1 (b)	35

(m) = monomodaal; (b) = bimodaal

Tijdens de eerste proefnemingen viel onmiddellijk de sterke geelkleuring van het polymeer op indien een overmaat base gebruikt werd. Dit kan een gevolg zijn van het feit dat de chloorsubstituenten de zuurheid van het proton langs de sulfoxidegroep op het precursorpolymeer verhogen. Hierdoor kan er gemakkelijker een proton van het polymeer onttrokken worden met eventueel eliminatie van de sulfoxidegroep en de vorming van een dubbele binding als gevolg. Daarom werd er praktisch in alle gevallen maar 1 equivalent base gebruikt.

Het is opvallend dat enkel in de apolaire solventen, zowel de protische als aprotische, hoge moleculaire gewichten worden bereikt. In het zeer polaire MMF ($\epsilon = 182$) treedt er zelfs helemaal geen polymerisatie op. Een aan te nemen redenering is dat het chloride zorgt voor een stabilisering van het benzylic anion, dat gevormd wordt in de eerste stap van de polymerisatie (zie figuur I.22.). MMF kan voor een extra stabilisatie van dit anion zorgen waardoor het eventueel teveel energie kost om het *p*-quinodimethaansysteem te vormen en de polymerisatie zo niet kan opgaan. Om deze redenering te verifiëren werd Na^+tBuO^- toegevoegd aan een oplossing van het premonomeer **13g** in MMF en werden in de loop van de reactie UV-Vis-metingen uitgevoerd over een bepaald golflengtegebied.

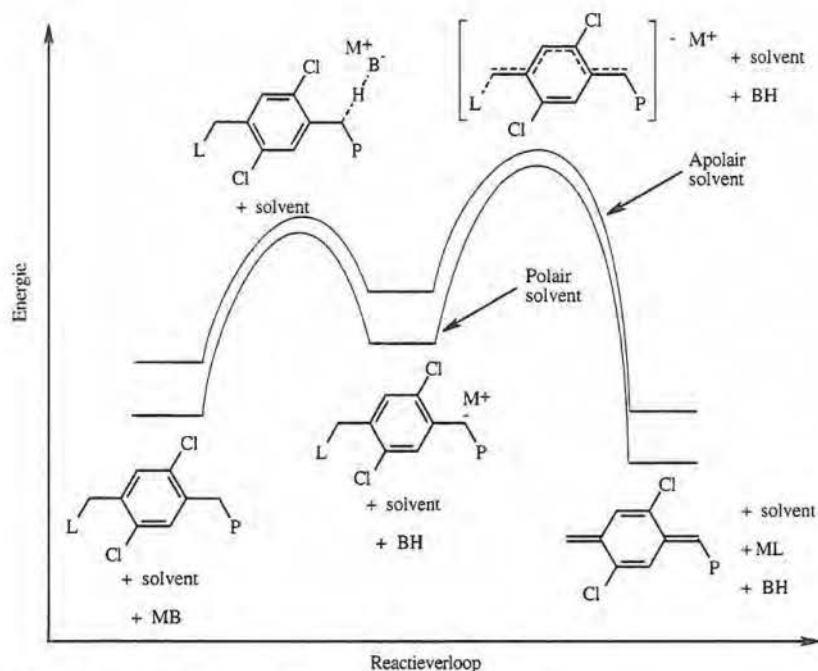
Tijdens deze metingen stelden we inderdaad vast dat er in de loop van dit experiment helemaal geen quinodimethaan wordt waargenomen. Er kan hierdoor geen radicalaire polymerisatie optreden. Een anionische polymerisatie is ook weinig waarschijnlijk daar de aanwezige protonen van MMF deze reactie zullen stoppen. In overeenstemming met de waarneming kan er dan ook helemaal geen polymeer gevormd worden.



Figuur IV.7.: UV-Vis-metingen op de polymerisatie van **13g** uitgevoerd in MMF

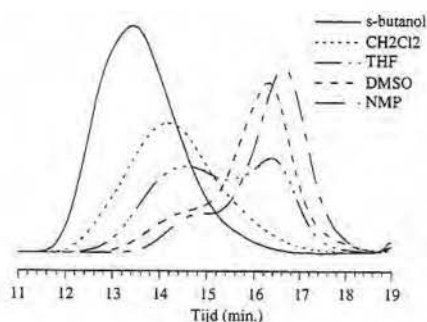
De meer apolaire solventen, zoals CH_2Cl_2 , *s*-butanol of THF, stabiliseren, hoe dan ook, anionen in mindere mate, zodat, als we de redenering van hierboven verder zetten, de vorming

van het *p*-quinodimethaan gemakkelijker wordt. Dit quinodimethaan kan dan op een radicalaire wijze polymeriseren, wat in *s*-butanol en CH_2Cl_2 hoogmoleculaire precursorpolymeren met een monodale gewichtsverdeling oplevert. Ter verduidelijking wordt in figuur IV.8. de bovenstaande redenering in een energetisch diagramma geschetst.



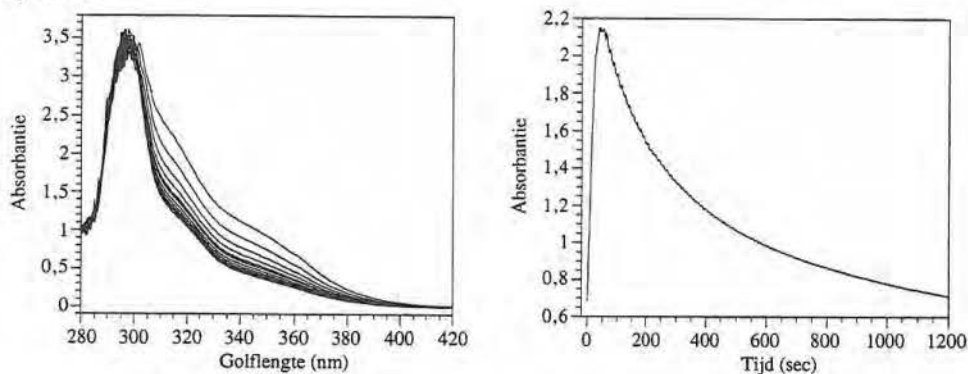
Figuur IV.8.: Energetische voorstelling van reactieverloop

In de typische dipolair aprotische solventen DMSO en NMP neemt het aandeel van de laagmoleculaire fractie toe (fig. IV.9.). In deze solventen worden de gevormde anionen veel reactiever zodat ze een aanval kunnen uitvoeren op andere monomeren en op die manier een anionische polymerisatie opstarten. Deze anionische polymerisatie kan dan in concurrentie treden met het radicalair mechanisme, wat resulteert in een belangrijk aandeel aan de laagmoleculaire fractie. De precursor gesynthetiseerd in het minder polaire solvent THF bezit, zij het in mindere mate als in de sterk polaire solventen NMP en DMSO, ook een zekere laagmoleculaire fractie (fig. IV.9.).



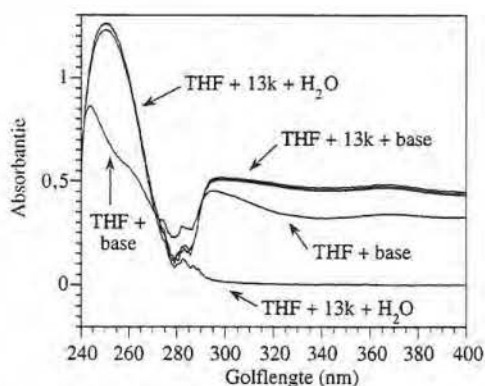
Figuur IV.9.: Vergelijking GPC-metingen

De UV-Vis metingen uitgevoerd in THF (+ een druppeltje H_2O) (figuur IV.10.) geven aan dat de polymerisatie van **13g** in dit solventmengsel wel degelijk verloopt via het quinodimethaansysteem. Het water werd toegevoegd teneinde de oplossing helder te houden tijdens de reactie. Dit heeft eveneens tot gevolg dat een mogelijke anionische reactie wordt uitgeschakeld. We stellen hier een snelle stijging van de absorptie rond 342 nm vast, gevolgd door een snelle maar geleidelijke afname van dit signaal. Juist zoals bij de vorige UV-Vis-metingen (figuur IV.4.) is dit signaal allerwaarschijnlijkst afkomstig van het *p*-quinodimethaansysteem.



Figuur IV.10.: UV-Vis-metingen op de polymerisatie van **13g** uitgevoerd in THF

Een aanduiding voor het feit dat deze verandering in absorptie niet afkomstig is van een anion aanwezig in het reactiemengsel wordt getoond in figuur IV.11.. Indien Na^+tBuO^- wordt toegevoegd aan zuiver THF of aan een oplossing van methyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methylbenzeen **13k** in THF, ontstaat er immers geen specifiek signaal rond 320 nm.



Figuur IV.11.: UV-Vis-meting op eventueel anion

IV.4.3. Poly{[2-nitro-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-butylsulfinyl)ethyleen]}

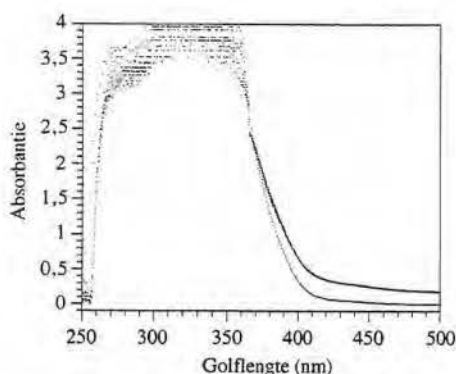
De polymerisatie van het nitrogesubstitueerde premonomeer **14** werd in verschillende soorten solventen of solventmengsels uitgevoerd. De gebruikte solventen zijn N-methylformamide (MMF), N-methylpyrrolidon (NMP), formamide, CH_2Cl_2 en *s*-butanol. Omdat de oplosbaarheid van het nitrogesubstitueerde monomeer laag is in MMF en formamide, werd er respectievelijk CH_2Cl_2 en tetrahydrofuran (THF) toegevoegd. In alle polymerisaties werd Na^tBuO^- als base gebruikt. De gevormde polymeren werden door precipitatie afgescheiden en de moleculaire gewichten door middel van Gel Permeatie Chromatografie bepaald. Het eluens was telkens NMP.

Tabel IV.5.: Polymerisatieresultaten van het nitrogesubstitueerde monomeer

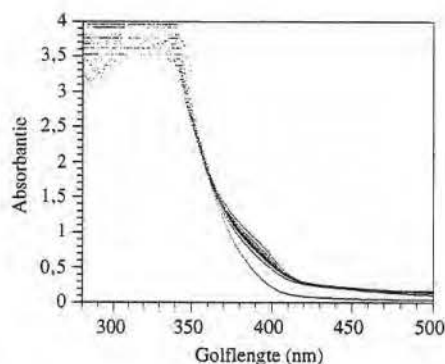
Solvent	ϵ	# eq. base	Temp. (°C)	$\bar{M}_w$ ($\cdot 10^4$)	D	Opbrengst (%)
<i>s</i> -butanol	16	1.0	20	1.17	1.0 (b)	40
Formamide	111	1.2	20	0.36	2.1 (b)	20
Formamide/THF (3/2)	111/7	1.2	20	0.13	1.2 (m)	50
MMF	182	1.2	20	0.09	1.0 (m)	45
MMF/ CH_2Cl_2 (3/40)	182/9	1.2	20	0.11	1.1 (m)	20
CH_2Cl_2	9	1.0	20	0.97	1.4 (m)	35
NMP	33	1.2	-20	0.28	1.4 (m)	65

De polymerisatie van dit nitrogesubstitueerde monomeer **14**, levert zonder uitzondering lage moleculaire gewichten op, terwijl de rendementen toch tot 65% kunnen oplopen. De relatieve verschillen tussen de moleculaire gewichten onderling zijn groot, tot het tienvoudige toe. De moleculaire gewichtsverdelingen zijn zowel mono- als bimodaal. Aan welke factoren kunnen

deze resultaten te wijten zijn? Door de nitrosubstituent, die zowel een inductieve als mesomere elektronenzuiger is, wordt het anion, dat gevormd wordt in de allereerste stap, in enige mate gestabiliseerd en wordt de chloridefunctie een minder goede leavinggroep. Op die manier wordt de vorming van het *p*-quinodimethaansysteem, en als gevolg daarvan ook de radicalaire polymerisatie, bemoeilijkt. Indien een anionisch mechanisme optreedt, en het *p*-quinodimethaan wordt niet of nauwelijks gevormd, kan onder de geschikte omstandigheden een anion aanvallen op een ander premonomeer onder uitstoten van het chloride. UV-Vis-metingen kunnen misschien meer inzicht geven in de oorzaak van de lage moleculaire gewichten.

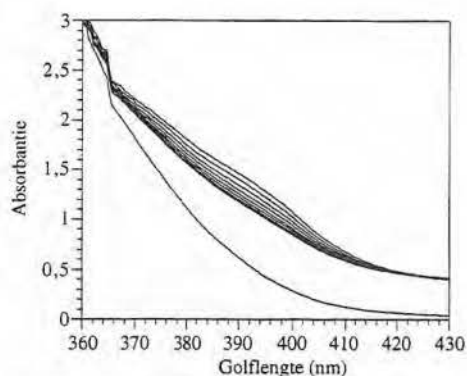
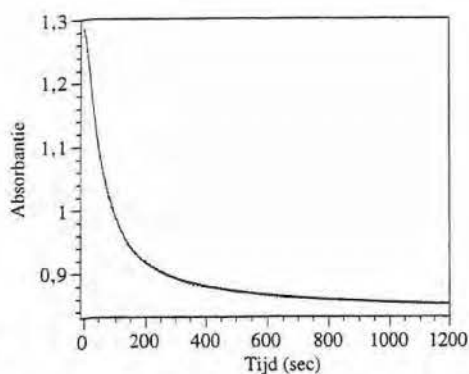


Figuur IV.12a.: Polymerisatie in NMP



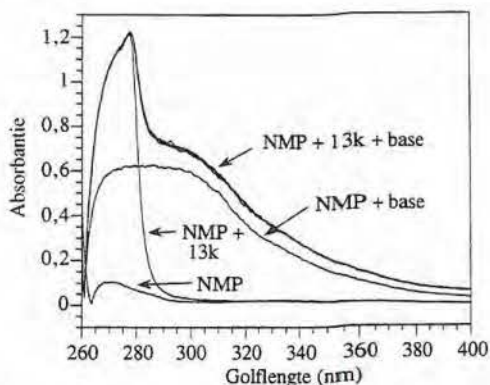
Figuur IV.12b.: Polymerisatie in NMP + H₂O

Indien aan premonomeer **14**, opgelost in NMP, Na⁺tBuO⁻ wordt toegevoegd, zien we helemaal geen signaal verschijnen dat veroorzaakt kan zijn door het overeenkomstige *p*-quinodimethaan. Als aan de gebruikte NMP een druppel H₂O wordt toegevoegd, en dit experiment wordt nogmaals uitgevoerd, verschijnt er wel een klein signaal rond 390 nm, wat afkomstig kan zijn van het *p*-quinodimethaan. Door toevoeging van de kleine hoeveelheid water wordt een mogelijke anionische polymerisatie afgestopt, wat resulteert in een concentratieopbouw aan het quinodimethaan. Deze meting werd nogmaals uitgevoerd over een korter golflengtegebied en bevestigt het bovenstaande resultaat. Er werd eveneens een meting bij 390 nm over een tijdsduur van 20 minuten uitgevoerd. Hier zien we een zeer snelle toename van de absorptie bij 390 nm, gevolgd door een snelle daling van dit signaal.

Figuur IV.13a.: NMP + 1 drup H_2O 

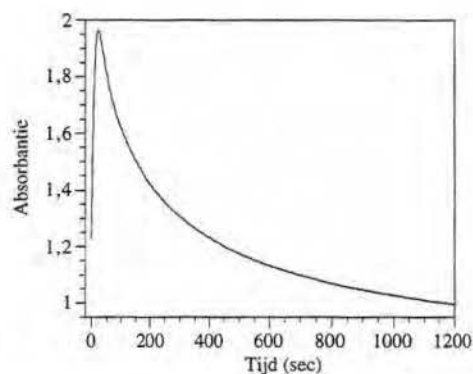
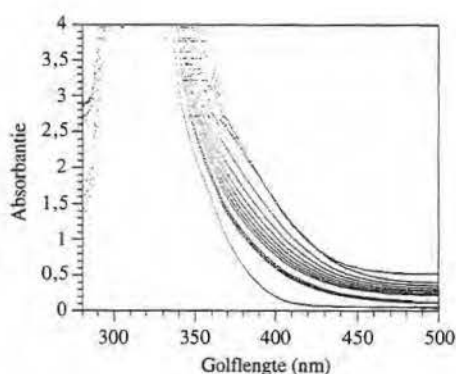
Figuur IV.13b.: Meting in functie van de tijd

Een aanduiding voor het feit dat de absorptie rond 390 nm niet afkomstig is van de anionen in het reactiemengsel, wordt geleverd in de figuur IV.14.. Het bovenstaande experiment wordt hier herhaald met methyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methylbenzeen **13k** in plaats van premonomeer **14** als substraat. Ook werd aan zuiver NMP base toegevoegd. Beide experimenten vertonen geen specifiek signaal rond 320 nm.



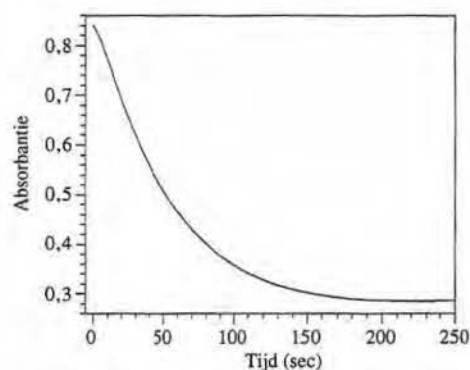
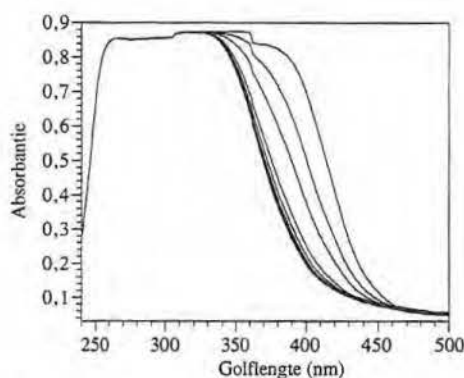
Figuur IV.14.: UV-Vis-meting naar eventuele anionen in NMP

Op basis van de redenering die we tot nu toe gevolgd hebben in de tekst, zou het quinodimethaan meer kans krijgen om gevormd te worden indien we een apolair solvent zouden gebruiken. Deze redenering wordt bevestigd door onderstaand experiment. Hier wordt aan premonomeer **14**, opgelost in het apolaire THF (+ 1 drup H_2O voor de helderheid), Na^+tBuO^- toegevoegd. Zoals verwacht is het signaal voor het *p*-quinodimethaan hier een stuk intenser (fig. IV.15.). De meting in functie van de tijd bij 375 nm vertoont eenzelfde resultaat als eerder getoond in voorgaande experimenten.



Figuur IV.15a.: Polymerisatie van **14** in THF Figuur IV.15b.: Meting in functie van de tijd

Ook wanneer een apolair protisch solvent, zoals *s*-butanol, wordt gebruikt, verschijnt een signaal rond 390 nm, als Na^+tBuO^- wordt toegevoegd (fig. IV.16.). Net zoals bij de vorige UV-Vis-metingen werd ook hier het verloop van de reactie in functie van de tijd weergegeven (figuur IV.16b.).

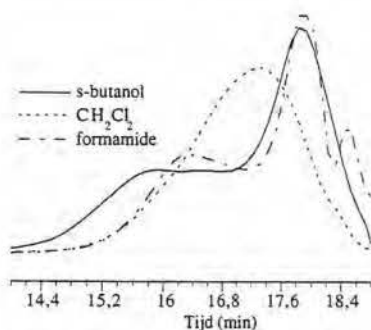


Figuur IV.16a.: Polymerisatie van **14** in
s-butanol

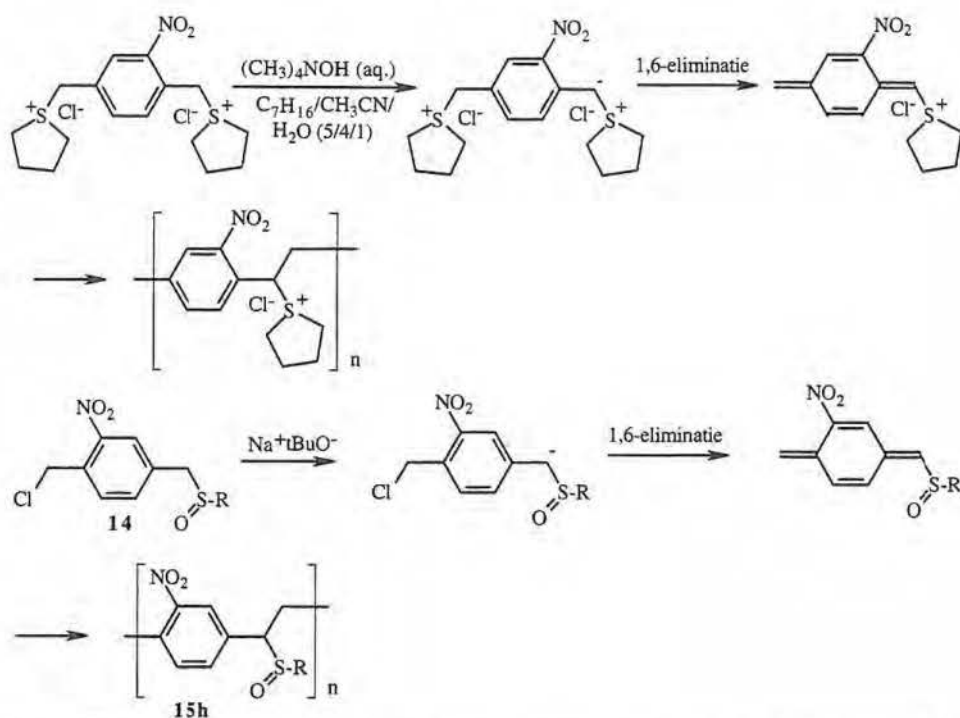
Figuur IV.16b.: Meting in functie van de tijd

Bovenstaande bevindingen zouden kunnen geïnterpreteerd worden als een aanduiding voor de stelling dat de polymerisatie in zuiver NMP uitsluitend volgens een anionisch mechanisme verloopt daar er geen concentratieopbouw van het quinodimethaan plaatsvindt en er toch, weliswaar laagmoleculair, polymeer wordt gevormd. Indien een druppeltje water wordt toegevoegd aan deze NMP wordt deze anionische reactie geblokkeerd. Onder deze omstandigheden kan er wel een zekere concentratieopbouw van het quinodimethaan waargenomen worden.

Volgens de UV-Vis-metingen uitgevoerd in THF en *s*-butanol (fig. IV.15. en IV.16.) wordt in beide solventen ook het *p*-quinodimethaan gevormd. Deze polymerisatie kan dus eveneens via dit intermediair verlopen.



Figuur IV.17.: Vergelijking GPC-resultaten

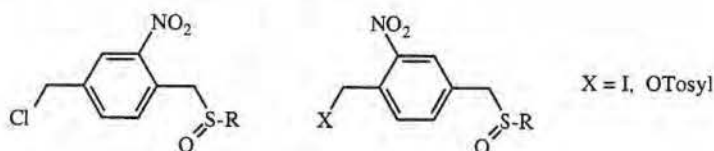


Figuur IV.18.: Polymerisatie van nitrogesubstitueerde bissulfoniumzout en premonomeer 14

Indien het 1,4-di[(tetrahydrothiofenio chloride)methyl]-2-nitrobenzeen gepolymeriseerd wordt via de Wesslingroute worden ook laagmoleculaire precursorpolymeren verkregen ($\overline{M}_w = 15000$). De polymerisatie van dit premonomeer kan echter niet zonder meer vergeleken worden

met de polymerisatie van het nitrogesubstitueerde premonomeer **14**. Daar de Wesslingroute geen onderscheid maakt tussen de uittredende groep en de polarisator zal er aan dat sulfoniumzout bij voorkeur een benzylichsch proton onttrokken worden dat in de *ortho* positie staat ten opzichte van de elektronenzuigende nitrofunctie. Met andere woorden, de nitrogroep zal bij de polymerisatie vanuit het *p*-quinodimethaan *ortho* staan ten opzichte van de polarisator. Bij premonomeer **14** staat de nitrofunctie echter gedwongen in de *meta* positie ten opzichte van de polarisator, wat een andere situatie met zich meebrengt (figuur IV.18.).

Ondanks het gepleegde onderzoek blijven er nog steeds enkele onopgeloste vragen aangaande de polymerisatie van premonomeer **14**. Hoe komt het bijvoorbeeld dat de moleculaire gewichten laag blijven, terwijl het er toch, volgens de UV-Vis-metingen, op lijkt dat het *p*-quinodimethaansysteem wel wordt gevormd en er redelijke rendementen worden bereikt? Ligt dit aan een veelvuldige initiatie of een eventuele keten-transfer? En wat is de verklaring voor de bimodale moleculaire gewichtsverdeling van de polymerisaties in *s*-butanol en formamide? Teneinde de polymerisatie van premonomeer **14** volledig te begrijpen is het nuttig om het andere regio-isomeer van dit nitrogesubstitueerde premonomeer te synthetiseren en de polymerisatie ervan nader te bestuderen. Een andere mogelijkheid is de vervanging van het chloride door een betere leaving groep (fig. IV.19.).



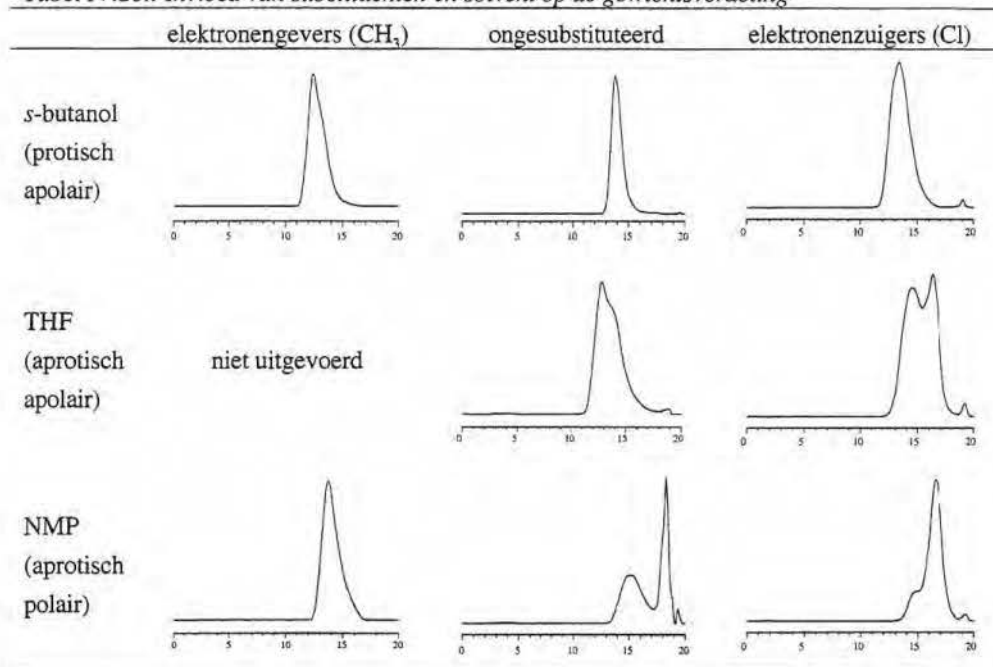
Figuur IV.19.: Nitrogesubstitueerde premonomeren

IV.4.4. Invloed van solvent en elektronenzuigers of elektronengevers op de vorming van het *p*-quinodimethaansysteem en het precursorpolymeër

Volgens de verkregen resultaten kunnen twee polymerisatiemechanismes optreden, een radicalair mechanisme dat hogere moleculaire gewichten oplevert en een anionisch mechanisme dat lagere moleculaire gewichten oplevert. Dit anionisch mechanisme kan in meer of mindere mate in concurrentie treden met het radicalair mechanisme naargelang de omstandigheden die gebruikt worden. Zo oefent, blijkens de hieronder getoonde GPC-resultaten (tabel IV.20.), zowel het solvent als de substituenten, geplaatst op het premonomeer, een invloed uit op de moleculaire gewichtsverdeling. De hieronder samengevatte gegevens zijn in zekere mate conform de theorie over anionische polymerisaties:

- In *s*-butanol, een protisch apolair solvent, wordt een eventuele anionische polymerisatie beknót door de aanwezigheid van protonen. Er kan dus enkel een radicalaire polymerisatie optreden. De moleculaire gewichten zijn dan ook steeds monomodaal.
- Hoe groter de polariteit van de aprotische solventen hoe groter het laagmoleculaire aandeel wordt volgens de GPC-resultaten, en hoe belangrijker de anionische polymerisatie wordt.
- Premonomeren gesubstitueerd met elektronengevers geven enkel aanleiding tot monomodale gewichtsverdelingen, zelfs in sterk polaire aprotische solventen. Bij ongesubstitueerde monomeren wordt de laagmoleculaire fractie belangrijker als het aprotische solvent meer polair wordt. Bij premonomeren gesubstitueerd met elektronenzuigers vertoont zich dezelfde tendens in sterkere mate. Met andere woorden de laagmoleculaire fractie, en dus de anionische polymerisatie, wordt belangrijker als het benzyllische anion beter gestabiliseerd wordt.

Tabel IV.20.: Invloed van substituenten en solvent op de gewichtsverdeling

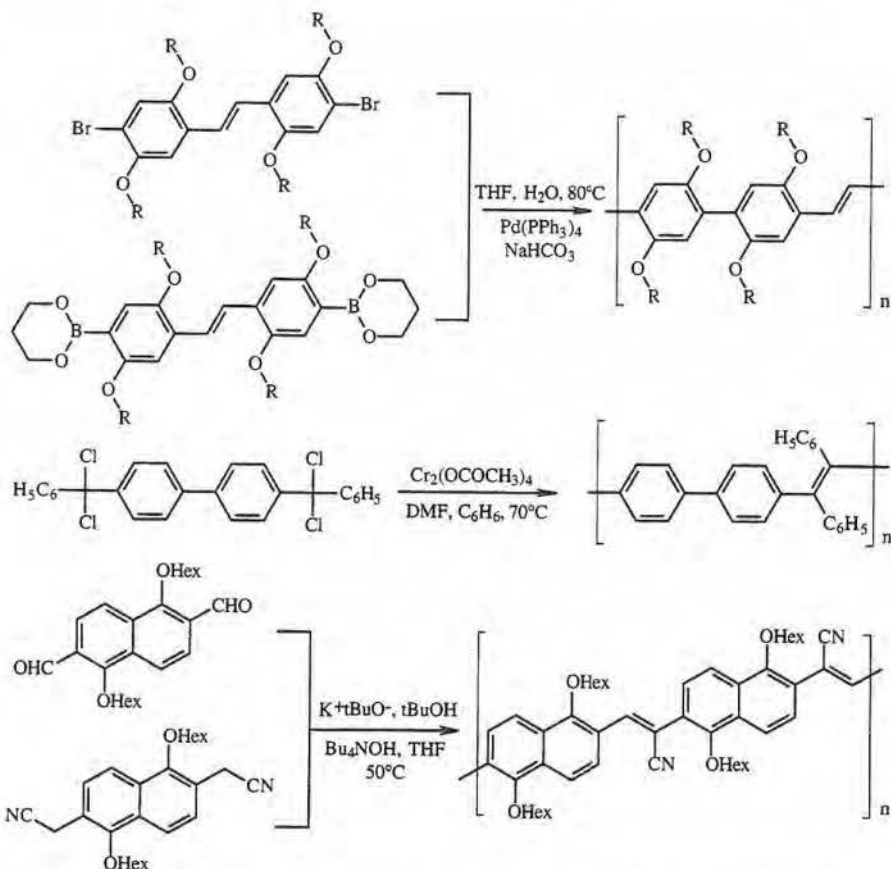


IV.5. Uitgebreide geconjugeerde systemen

IV.5.1. Inleiding

De productie van LEDs die emitteren in het rode en het groene gedeelte van het zichtbare spectrum, kan op dit ogenblik succesvol genoemd worden. Enkel de fabricatie van LEDs met een blauwe emissie vormt nog een probleem. Door de verhouding van het aantal benzeenringen

ten opzichte van het aantal vinyleen bindingen in de as van een geconjugeerd polymeer zoals PPV te vergroten, krijgen we voor de foto- en elektroluminescentie een kleurverandering naar blauw toe. Op die manier is het misschien mogelijk om een geconjugeerd polymeer te synthetiseren dat dienst kan doen als elektroluminescerende laag in blauwe LEDs.



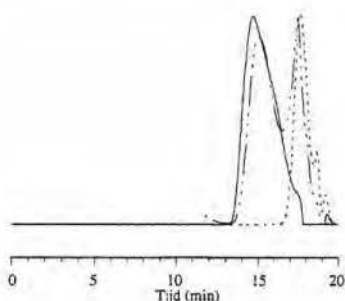
Figuur IV.21.: Synthese van poly(bisfenyleen vinyleen) achtigen via stappolymerisaties

Tot nu toe is men er enkel in geslaagd om poly(bisfenyleen vinyleen)- en poly(2,6-naftaleen vinyleen)-achtigen te synthetiseren via stapsgewijze polymerisaties [HANM96] [REMM96] [HORH79]. Zij leveren polymeren met lagere moleculaire gewichten, wat inherent is aan het gebruik van zulke polymerisatiemethodes (figuur IV.21.). Het is daarentegen niet mogelijk om via de Wesslingroute, wat een kettingpolymerisatie is, monomeren met een uitgebreid π -systeem dat ligt volgens de as van het polymeer, zoals 4,4'-bisfenyl of 2,6-naftaleen, te polymeriseren [GARR89]. Enkel het 1,4-naftaleen, waarbij het geconjugeerd systeem niet volgens, maar recht op de as van het polymeer staat, kon tot nu toe op die manier gepolymeriseerd worden [ANTS86]. Door 4-chloromethyl-4'-(*n*-alkylsulfenyl)methylbisfenyl

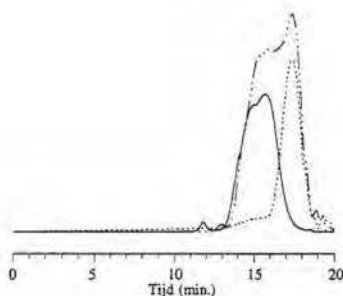
13i-j en 2-chloromethyl-6-(*n*-octylsulfinyl)methylnaftaleen **13h** trachten te polymeriseren met onze precursorroute kunnen we nagaan wat de mogelijkheden zijn voor de monomeren met een uitgebreid aromatisch gedeelte.

IV.5.2. Poly{[4,4'-bisfenyleen]-[1-(*n*-alkylsulfinyl)ethyleen]}

We hebben getracht premonomeer **13i** in zeven solventen of solventmengsels te polymeriseren. Telkens werd Na⁺tBuO⁻ als base gebruikt. Indien de reactie uitgevoerd werd in een protisch solvent zoals N-methylformamide (MMF) of een mengsel van MMF en CH₂Cl₂ (CH₂Cl₂ werd toegevoegd omwille van de lage oplosbaarheid van **13i** in MMF) werd geen polymeer gevormd. Ook in andere protische maar minder polaire solventen zoals *s*-butanol of *t*-butanol gaat de polymerisatie niet op. Na deze experimenten werd overgeschakeld naar aprotische solventen zoals DMSO of N-methylpyrrolidon (NMP). Aan de DMSO moest THF toegevoegd worden omwille van de slechte oplosbaarheid van het premonomeer in DMSO. In dit mengsel van dimethylsulfoxide (DMSO) en tetrahydrofuran (THF) wordt wel een polymeer gevormd, dat in de loop van de reactie neerslaat. Dit polymeer bezit een bimodale moleculaire gewichtsverdeling. Door middel van fractionatie in een mengsel van ether en THF kan het hoog en laag moleculaire gewicht gescheiden worden. De moleculaire gewichten en de polydispersiteit van de verschillende fracties worden in tabel IV.6. weergegeven. De bijhorende GPC-chromatogrammen worden getoond in figuur IV.22b.



Figuur IV.22a.: Polymerisatie in NMP, voor en na precipitatie (zowel hoog als laag moleculair gedeelte)



Figuur IV.22b.: Polymerisatie in DMSO/THF, voor en na precipitatie (zowel hoog als laag moleculair gedeelte)

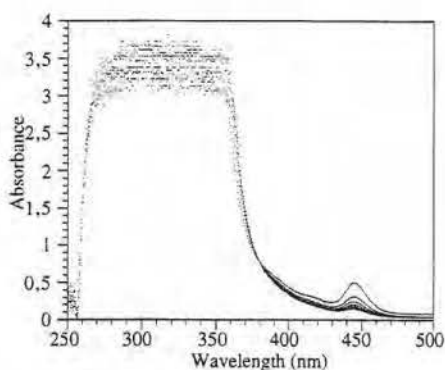
Het is ook mogelijk om het bisfenyl derivaat te polymeriseren in NMP. In tegenstelling tot de polymerisatie in DMSO/THF, blijft het polymeer tijdens de reactie in oplossing. De moleculaire gewichtsverdeling van het polymeer neergeslagen in ether bezit, zoals we op het GPC-chromatogram in figuur IV.22a. zien, ook een bimodaal karakter. Het is ook hier mogelijk om

het hoger molecuair gedeelte te scheiden van de laagmoleculaire fractie, zoals getoond wordt in diezelfde figuur. Een overzicht van de moleculaire gewichten en bijhorende rendementen wordt in tabel IV.6. getoond.

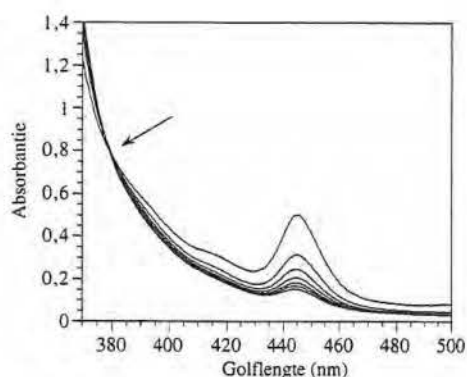
Tabel IV.6.: Polymerisatieresultaten van het 4,4'-bisfenyl derivaat

Solvent	eq. base	T (°C)	Hoog molecuair gedeelte			Laag molecuair gedeelte		
			$\overline{M}_w$ ($\cdot 10^4$)	D	Rend (%)	$\overline{M}_w$ ($\cdot 10^4$)	D	Rend (%)
<i>t</i> -butanol/CH ₂ Cl ₂	1.3	25	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0
<i>s</i> -butanol	1.3	20	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0
MMF/CH ₂ Cl ₂ (1/1)	1.3	20	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0
MMF	1.3	20	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0
CH ₂ Cl ₂	1.3	20	7.3	2.3	10	0.0	0.0	0
NMP	1.3	-10	5.6	1.8	33	0.4	1.1	9
DMSO/THF (1/1)	1.3	20	4.9	2.1	45	0.9	1.6	10

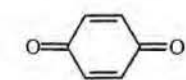
De vorming van het werkelijke monomeer, het bisfenyl-*p*-quinodimethaan is waarschijnlijk de beperkende factor bij de Wesslingpolymerisatie. Immers, de 1,6-eliminatie gaat ten koste van de resonantieënergie van het aromatisch systeem. Er werd dan ook vastgesteld dat monomeren met een uitgebreid aromatisch systeem, zoals het bissulfoniumzout van het bisfenyl derivaat, waarbij de vorming van het overeenkomende quinodimethaansysteem te veel energie kost, niet kunnen gepolymeriseerd worden via de Wesslingroute [GARR89]. We kunnen ons dan ook de vraag stellen of de polymerisatie die hier opgaat wel degelijk radicalair is en het bisfenyl-*p*-quinodimethaan als monomeer gebruikt, of anionisch is en mogelijk zelfs het premonomeer als monomeer gebruikt. Deze vraag kan beantwoord worden met behulp van UV-Vis-metingen uitgevoerd tijdens de polymerisatie. Hiervoor werd aan het bisfenyl derivaat **13j**, opgelost in NMP, 1.3 equivalenten Na⁺tBuO⁻ toegevoegd. Er wordt tijdens deze metingen duidelijk een absorptie gedetecteerd bij 445 nm. Deze absorptie neemt zeer snel toe en verdwijnt daarna weer snel maar geleidelijk. Dit signaal is zeer waarschijnlijk afkomstig van het bisfenyl-*p*-quinodimethaan gezien de data uit de literatuur (figuur IV.24.) [ISSA97] [PEAJ71] [WILD89]. Terwijl de concentratie aan *p*-quinodimethaan daalt stijgt terug de concentratie aan de benzoïdale vorm, wat zich uit in een isosbestisch punt dat wordt aangeduid in de onderstaande figuur.



Figuur IV.23a.: UV-Vis-meting in NMP



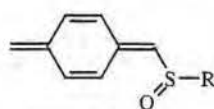
Figuur IV.23b.: idem uitvergroot



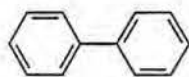
242 nm



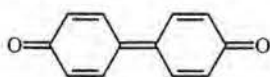
275 nm (pyrolyse)



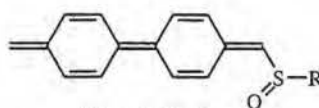
316 nm in MMF



251 nm



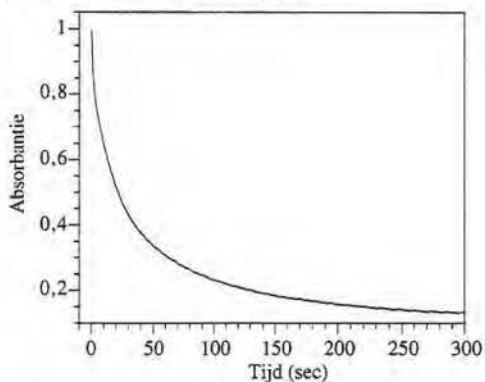
400 nm



445 nm in NMP

Figuur IV.24.: UV-Vis gegevens van enkele quinoïdale en benzoïdale structuren

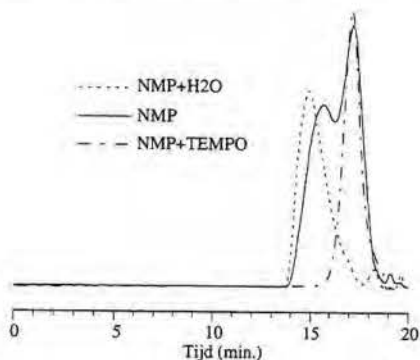
Deze polymerisatie werd opgevolgd bij 445 nm in functie van de tijd, wat een gelijkaardige resultaat oplevert als bij de vorige kinetische metingen.



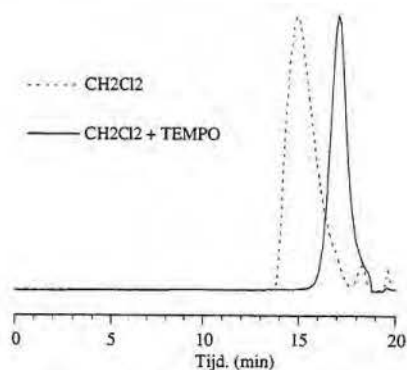
Figuur IV.25.: Meting in functie van de tijd

Volgens deze UV-Vis-metingen wordt er in NMP een zekere concentratie aan het bisfenyl-*p*-quinodimethaan opgebouwd dat daarna verbruikt wordt. Doordat we een concentratie-opbouw

kunnen vaststellen kan deze polymerisatie naar alle waarschijnlijkheid via een radicalaire weg verlopen. Net zoals bij de polymerisatie van het standaardpremonomeer **13a** in NMP bezit het precursorpolymeer ook hier een bimodale gewichtsverdeling. Met de volgende experimenten kunnen we aantonen dat ook hier deze bimodale gewichtsverdeling veroorzaakt wordt door het gelijktijdig optreden van twee polymerisatietypes. Indien 0.5 equivalenten van de radicalaire inhibitor 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinioloxo (TEMPO) worden toegevoegd aan de polymerisatie van **13j** in NMP wordt enkel het lage moleculaire gewicht verkregen, als er 5 % water (ten opzichte van het NMP) wordt toegevoegd, wordt daarentegen enkel het hoge moleculaire gewicht gevormd (figuur IV.26a.). Dit is volledig in overeenstemming met resultaten eerder vermeld. TEMPO stopt de radicalaire polymerisatie van het bisfenyl-*p*-quinodimethaansysteem, terwijl water de anionische polymerisatie van het premonomeer en/of het bisfenyl-*p*-quinodimethaan blokkeert.



Figuur IV.26a.: NMP + H₂O of TEMPO



Figuur IV.26b.: CH₂Cl₂ + TEMPO

Een ander aprotisch, maar eerder apolair solvent, waarin de polymerisatie opgaat is CH₂Cl₂. Het polymeer gesynthetiseerd in dit solvent vertoont een monomodale gewichtsverdeling. Volgens de redenering gevolgd in de tekst zou de polymerisatie uitgevoerd in dit apolair solvent uitsluitend volgens een radicalair mechanisme moeten verlopen. Dit wordt bevestigd door de toevoeging van TEMPO aan de polymerisatie van het bisfenyl premonomeer **13j**. Deze radicalaire inhibitor heeft een zeer belangrijke invloed op de polymerisatie van het bisfenyl-*p*-quinodimethaan; er werd enkel nog een kleine hoeveelheid laagmoleculair polymeer gevormd (figuur IV.26b.). Het feit dat er toch nog een polymeer gevormd wordt is niet in tegenspraak met wat we tot nu toe over de polymerisatie van onze premonomeren geleerd hebben. Er kunnen twee mogelijke verklaringen geformuleerd worden:

- Er is niet voldoende TEMPO toegevoegd om de polymerisatie van het zeer reactieve bisfenyl-*p*-quinodimethaan volledig te stoppen.

- Door een blokkering van de radicalaire reactie is er een gedwongen anionische polymerisatie van start gegaan, al is CH_2Cl_2 niet echt een geschikt solvent voor een anionische polymerisatie [ODIG91].

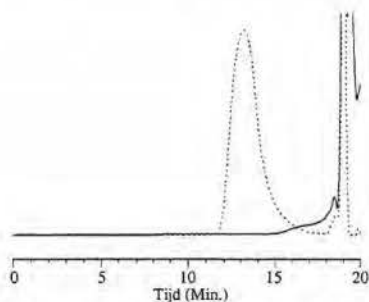
Tabel IV.7.: Samenvatting van de resultaten

	# eq. base	Temp. (°C)	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	D	Rend. (%)
NMP	1.3	35 ^(*)	2.1	1.9	25
NMP + 5% H_2O	1.3	40 ^(*)	4.0	1.5	2
NMP + 0.5 eq TEMPO	1.3	35 ^(*)	0.8	1.1	5
CH_2Cl_2	1.3	20	2.3	1.4	10
CH_2Cl_2 + 0.5 eq TEMPO	1.3	20	0.9	1.4	1

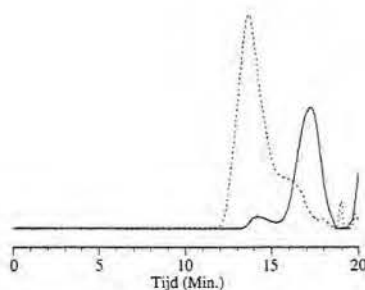
^(*) De temperatuur werd verhoogd omwille van de te lage oplosbaarheid van het monomeer

IV.5.3. Poly{[2,6-naftaleen]-[1-(*n*-octylsulfinyl)ethyleen]}

Het naftyl derivaat werd gepolymeriseerd in N-methylformamide (MMF), CH_2Cl_2 , tetrahydrofuran (THF), *s*-butanol en N-methylpyrrolidon (NMP) en de mengsels MMF/ CH_2Cl_2 , DMSO/THF en *s*-butanol/ CH_2Cl_2 . CH_2Cl_2 en THF werden toegevoegd omwille van de lage oplosbaarheid van het monomeer. In twee gevallen (DMSO/THF, THF), voegden we minder dan 1.3 equivalenten base toe, omdat we merkten dat het gebruik van 1.3 equivalenten base eliminatie veroorzaakte in de andere aprotische solventen (NMP, CH_2Cl_2). Het polymeer werd geprecipiteerd in een mengsel van ether en THF om het hoog molecuulair gewicht van het laag molecuulair gewicht en het monomeer te scheiden. We merken ook hier dat de gewichtsverdelingen van de polymeren gesynthetiseerd in aprotische polaire solventen bimodaal zijn, terwijl de polymeren gesynthetiseerd in de anderen solventen een monomodale verdeling vertonen.



Figuur IV.27a.: Polymerisatie in CH_2Cl_2 , hoog en laag molecuulair gewicht



Figuur IV.27b.: Polymerisatie in NMP, hoog en laag molecuulair gewicht

Tabel IV.8.: Polymerisatieresultaten van het 2,6-naftyl derivaat

Solvent	eq. base	T (°C)	Hoog molecuair gedeelte			Laag molecuair gedeelte		
			$\overline{M}_w$ (.10 ⁴)	D	Rend (%)	$\overline{M}_w$ (.10 ⁴)	D	Rend (%)
s-butanol/CH ₂ Cl ₂	1.3	20	17.8	1.6	15	0.0	0.0	0
s-butanol	1.3	60	14.9	1.7	20	0.0	0.0	0
MMF/CH ₂ Cl ₂ (1/1)	1.3	20	20.5	1.9	5	0.0	0.0	0
THF	1.1	25	32.7	2.6	55	0.0	0.0	0
CH ₂ Cl ₂	1.3	20	36.8	2.4	55	0.0	0.0	0
NMP	1.3	20	16.5	3.7	30	0.9	1.2	5
DMSO/THF (1/1)	1.0	20	24.5	5.2	45	1.0	1.3	10

Enige opmerkingen omtrent de verkregen resultaten.

- In alle gebruikte solventen worden hoogmoleculaire precursorpolymeren verkregen. Dit is in tegenstelling tot de polymerisatie van het 4,4-bisfenyl derivaat **13i-j**, waar enkel in de aprotische solventen polymeren worden gevormd, en waarschijnlijk een gevolg van de lagere resonantieënergie die in het 2,6-naftyl derivaat moet verbroken worden.
- Daar de polymerisatie van de 4,4'-bisfenyl derivaten **13i-j** via het bisfenyl-*p*-quinodimethaan verloopt kunnen we er van uitgaan dat de polymerisatie van het 2,6-naftyl derivaat **13h** eveneens via het *p*-quinodimethaan doorgaat en dus een radicalair verloop kent.
- Overeenkomend met de andere polymerisaties levert de polymerisatie van **13h** enkel in de sterk polaire en aprotische solventen NMP en DMSO een bimodale moleculaire gewichtsverdeling. Dit bimodaal karakter is waarschijnlijk een gevolg van het optreden van een anionische polymerisatie.

IV.5.4. Drijvende kracht achter de vorming van het *p*-quinodimethaan

Indien de polymerisatieresultaten van de premonomeren **13a**, **13h** en **13i** in verschillende solventen, naast elkaar worden geplaatst (tabel IV.9.), komen we tot een aantal bevindingen. In eenzelfde solvent worden er blijkbaar eerder lagere moleculaire gewichten en rendementen verkregen als de resonantieënergie van het premonomeer groter wordt. Met andere woorden, er geldt meestal voor een polymerisatie uitgevoerd in hetzelfde solvent dat $\overline{M}_w$ **15a** > $\overline{M}_w$ **15i** > $\overline{M}_w$ **15j** en rend.**15a** > rend.**15i** > rend.**15j**. Tevens vereist een hogere resonantieënergie van het premonomeer blijkens de resultaten een solvent met een lager protisch karakter. Toegepast op de synthese van het 2,6-naftyl derivaat **15i** wil dit zeggen dat het rendement van de polymerisatie zowat omgekeerd evenredig is met de pKs van het gebruikte solvent. Dus $pK_{s,MMF} < pK_{s,s\text{-butanol}} < pK_{s,\text{aprotische solventen}}$ en $\text{rend.}_{MMF} < \text{rend.}_{s\text{-butanol}} < \text{rend.}_{\text{aprotische solventen}}$. Dit geldt in belangrijker mate voor het 4,4'-bisfenyl derivaat daar de resonantieënergie van dit premonomeer

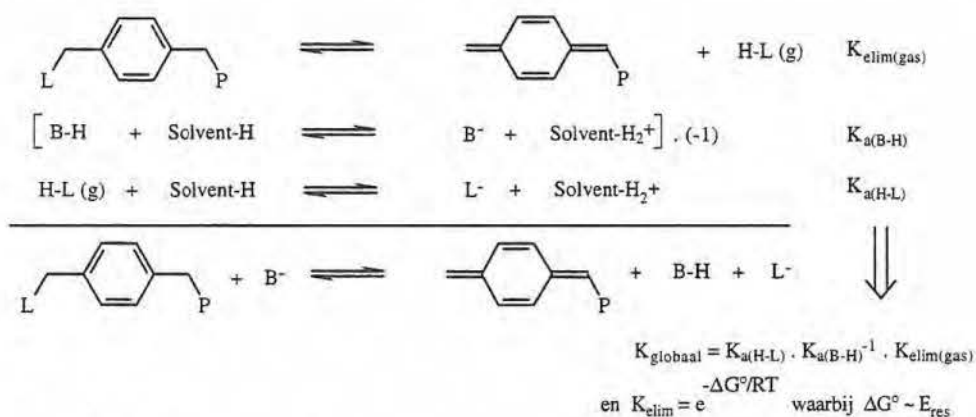
groter is. De polymerisatie van premonomeer **13i** gaat zelfs helemaal niet op in protische solventen zoals MMF of *s*-butanol.

Tabel IV.9.: Overzicht polymerisatiere resultaten in functie van stijgende resonantieënergie en stijgende pK_a van het solvent

Solvent	15a		15i		15j	
	$\overline{M}_w (.10^4)$	Rend (%)	$\overline{M}_w (.10^4)$	Rend (%)	$\overline{M}_w (.10^4)$	Rend (%)
MMF	80.3	25	20.5	5	0.0	0
<i>s</i> -butanol	23.8	90	17.8	15	0.0	0
CH_2Cl_2	35.0	75	36.8	55	7.3	10
NMP	30.0	35	16.5	30	5.6	35
DMSO	45.4	80	24.5	45	4.9	45

Uitgaande van deze bevindingen lijkt het er sterk op dat de drijvende kracht, die nodig is om het quinoïdaal systeem te vormen, evenredig is met de sterkte van de base die gebruikt wordt in de polymerisatie. Dus, hoe sterker de base hoe groter de drijvende kracht. De basiciteit van gebruikte solvent is dus belangrijk, immers een vrij zuur solvent zal een sterkere base nivelleren. Het gebruik van een sterke base heeft echter ook zijn nadelen, er kan namelijk basische eliminatie van de polarisator optreden, die de oplosbaarheid van het precursorpolymeer in ongunstige zin kan beïnvloeden. Hiermee moet bij de keuze van de base en het solvent ook terdege rekening worden gehouden.

Op basis van deze redenering kunnen we de drijvende kracht achter de vorming van het *p*-quinodimethaan in het volgende eenvoudige model definiëren:



Figuur IV.28.: Drijvende kracht

Volgens dit model levert het verschil in pKa tussen de base in het gebruikte solvent en het gevormde HL in ditzelfde solvent de thermodynamische energie om deze reactie te laten doorgaan.

IV.6. Besluit

Drie types premonomeren werden gepolymeriseerd volgens de precursorroute ontwikkeld in ons laboratorium. Zoals blijkt uit de behaalde resultaten beschikt deze route duidelijk over een aantal belangrijke voordelen ten opzichte van andere gelijkaardige syntheseroutes voor de aanmaak van geconjugeerde polymeren.

Elektronenrijke hoogmoleculaire precursorpolymeren kunnen door gebruik te maken van protisch apolaire solventen, zoals *s*-butanol, met een hoog rendement gesynthetiseerd worden. Deze polymeren zijn dankzij de differentiatie tussen de leaving groep en de polarisator stabiel tijdens en na de polymerisatie en kunnen gemakkelijk gedurende een zeer lange tijd in vaste toestand in een diepvriezer bewaard worden. De moleculaire gewichtsverdelingen zijn steeds monomodaal.

Voor de synthese van elektronenarme precursorpolymeren zijn apolaire solventen, zoals CH_2Cl_2 of *s*-butanol aangewezen. Dit geldt zowel voor de premonomeren gesubstitueerd met zwakke elektronenzuigers (chloride) als voor de premonomeren gesubstitueerd met een sterke zuiger *ortho* geplaatst ten opzichte van de chloromethylfunctie (leaving groep). Als gevolg van de verhoogde gevoeligheid voor basische eliminatie, zelfs in protische solventen, moeten meerdere equivalenten base vermeden worden. Volgens onze resultaten kunnen in de polymerisatie van dit type premonomeren in polair aprotische solventen tegelijkertijd twee polymerisatiemechanismen optreden, een radicalaire kettingpolymerisatie, die hogere moleculaire gewichten oplevert, en een anionische polymerisatie, die eerder lage moleculaire gewichten voortbrengt.

Ook premonomeren met een grotere resonantieënergie, zoals het 2,6-naftyl of 4,4'-bisfenyl derivaat, kunnen via deze precursorroute gepolymeriseerd worden. De beste resultaten, dit wil zeggen de hoogste rendementen en moleculaire gewichten, worden hier behaald met aprotische solventen. In deze solventen is de base voldoende sterk om het premonomeer van de benzoidale naar de quinoïdale vorm over te laten gaan. Als een gevolg van de moeilijkheid om het quinodimethaan te vormen kan ook hier een anionische polymerisatie (van het premonomeer) in concurrentie treden met de radicalaire polymerisatie (van het quinodimethaan systeem) en kunnen bimodale gewichtsverdelingen bekomen worden. In eerste instantie werden het lage en hoge moleculaire gewicht gescheiden door middel van een gefractioneerde precipitatie. Door

toevoeging van water en TEMPO kon het respectievelijk het hoog en laag molecuulair gewicht apart aangemaakt worden, zodat de oorzaak van dit bimodaal karakter werd blootgelegd.

In de resultaten verkregen in de loop van dit onderzoek kunnen een aantal tendensen worden waargenomen aangaande het polymerisatiemechanisme. Er kan op dit moment gesteld worden dat er twee concurrerende polymerisatiemechanismen tegelijk kunnen optreden. Naargelang de reactie-omstandigheden die gebruikt worden kunnen beide mechanismen in meer of mindere mate optreden. De omstandigheden die in het voor of nadeel kunnen zijn voor een eventuele anionische polymerisatie worden samengevat in de onderstaande tabel.

Tabel IV.10.: Samenvatting polymerisatieomstandigheden voor- en nadelig voor anionisch mechanisme

Voordelig voor anionische polymerisatie	Nadelig voor anionische polymerisatie
- stabilisatie anion - elektronenarm derivaat	- destabilisatie anion - elektronenrijk derivaat
- aprotisch polair solvent	- apolair solvent (zowel protisch als aprotisch)
	- protisch solvent (zowel polair als apolair)

IV.7. Experimenteel gedeelte

Infrarood spectroscopie: Philips Pye Unicam SP-3000 IR

Perkin Elmer 1600 FT-IR

¹H-NMR: Varian Spectrometer bij 200, 300 of 400 MHz met een 5 mm probe, in ppm relatief ten opzichte van tetramethylsilaan (TMS)

¹³C-NMR: Varian Inova bij 100 MHz met een 5 mm probe, in ppm relatief ten opzichte van TMS

UV-Vis-spectroscopie: DW-2000 TM UV-Vis Spectrophotometer

Shimadzu UV-1602 UV-Visible Spectrophotometer

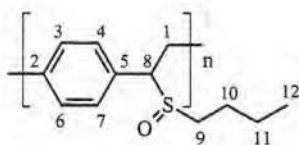
GPC-metingen: pomp: Spectraphysics P100 isocratische pomp; detector: Shodex RI-71 (35°C); kolom: Mixed B (10μ) van Polymer Laboratories; kolomoven: Croco Cill (60°C); solvent: dimethylformamide, tetrahydrofuran of N-methylpyrrolidon, debiet: 1 ml/min; standaard: smalle polystyreenstandaarden

Poly{[1,4-fenyleen]-[1-(*n*-alkylsulfinyl)ethyleen]} 15a (C₁₂H₁₆SO, MG = 208.32)

Standaardprocedure voor de polymerisatie: Er wordt 0.489 g (2.0 mmol) chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a**, opgelost in 13 ml solvent, in een drieneckkolf aangebracht. Deze oplossing wordt goed geroerd en zuurstofvrij gemaakt door er gedurende 60 minuten droge stikstof door te borrelen. 0.194 g Na⁺tBuO⁻ (2.0 mmol), opgelost in 6 ml solvent, wordt in één keer toegevoegd. We laten de reactie gedurende 60 minuten doorgaan. Ondertussen wordt de oplossing verder geroerd en wordt er verder stikstof doorgeborreld. Vervolgens wordt het reactiemengsel uitgedoten in 200 ml water. De oplossing wordt aangezuurd met een 0.1 M HCl oplossing tot neutraal of licht zuur. De neergeslagen organische fractie wordt afgefiltreerd, terug opgelost in CHCl₃ en gewassen met water. De organische fase wordt volledig ingedampt, het overblijvende ruwe mengsel wordt terug opgelost in 20 ml chloroform en toegedruppeld aan 200 ml stevig geroerde ether waarin het polymeer neerslaat. Daarna wordt het polymeer afgefiltreerd en gedroogd onder vacuüm.

Tenzij anders vermeld wordt deze polymerisatieprocedure gevolgd.

Het aantal equivalenten base en de temperatuur gebruikt tijdens de polymerisatie van **13a** in verschillende solventen staan vermeld in tabel IV.1.. De base wordt, indien CH₂Cl₂ als solvent wordt gebruikt, in vaste toestand toegevoegd. Bij gebruik van vluchtige solventen (THF, CH₂Cl₂) worden de ontsnapte dampen gecondenseerd in een koeling die op het reactievat is geplaatst. Indien het polymerisatiesolvent niet mengt met water, wordt het polymerisatiemengsel niet uitgedoten in water maar gewassen met water, waarna de organische fase wordt ingedampt. Het gekarakteriseerde polymeer werd gesynthetiseerd in NMP.



IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3446 (m, breed, water), 2954, (s, *n*-butyl, R-CH_3 , asym. stretch), 2924 (s, *n*-butyl, CH_2 , asym. stretch), 2854 (m, *n*-butyl, R-CH_3 , sym. stretch), 1512 (m), 1456 (m), 1041 (s, S=O stretch)

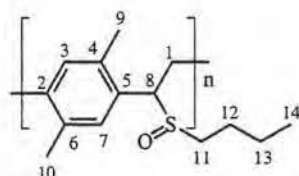
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.15 (2H, H_3 , H_6), 6.70 (2H, H_4 , H_7), 3.61 (1H, H_8), 3.61, 3.03 (2H, H_1), 2.22, 1.95 (2H, H_9), 1.57, 1.45 (2H, H_{10}), 1.27, 1.20 (2H, H_{11}), 0.75 (3H, H_{12})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 138.08 (C_2), 129.73, 129.22 (C_3), 128.78, 128.25 (C_4), 131.40, 132.16 (C_5), 69.79, 65.05 (C_8), 36.81 (C_1), 49.41, 48.87 (C_9), 24.71, 24.14 (C_{10}), 21.81, 21.6 (C_{11}), 13.35 (C_{12})

Poly{[2,5-dimethyl-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-alkylsulfinyl)ethyleen]} 15c

($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{SO}$, MG = 236.37)

De gebruikte solventen, hoeveelheid base en temperatuur staan vermeld in tabel IV.2.. Het gekarakteriseerde polymeer werd gesynthetiseerd in NMP.



FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3453 (m, breed, water), 2959 (s, *n*-butyl, R-CH_3 , asym. stretch), 2931 (s, *n*-butyl, CH_2 , asym. stretch), 2871 (m, *n*-butyl, R-CH_3 , sym. stretch), 1505 (m, aromatische ring), 1457 (m), 1181 (m), 1035 (s, S=O , stretch vibratie)

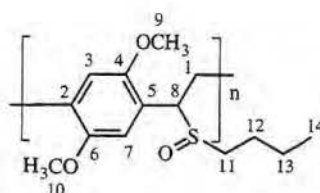
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.32, 6.85, 6.51 (2H, H_3 , H_7), 3.89 (1H, H_8), 3.73, 3.45, 3.09, 2.91 (2H, H_1), 2.26, 2.14, 2.03, 1.97 (8H, H_9 , H_{10} , H_{11}), 1.63, 1.53 (2H, H_{12}), 1.30, 1.23 (2H, H_{13}), 0.82, 0.80 (3H, H_{14})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 136.56, 136.06, 134.76, 133.84, 133.51, 131.88, 131.12 (C_4 , C_6 , C_2 , C_5), 132.41, 129.05 (C_3 , C_7), 65.76, 65.05, 59.50 (C_8), 49.11, 48.36 (C_{11}), 34.11 (C_1), 25.07, 24.78 (C_{12}), 22.03, 21.79 (C_{13}), 19.13, 18.91 (C_9 , C_{10}), 13.55 (C_{14})

Poly{[2,5-dimethoxy-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-alkylsulfinyl)ethyleen]} 15e

($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{SO}_3$, MG = 292.48)

De gebruikte solventen, hoeveelheid base en temperatuur staan vermeld in tabel IV.2.. Het gekarakteriseerde polymeer werd gesynthetiseerd in *s*-butanol.



FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3440 (m, breed, water), 2940 (m, *n*-butyl, CH_3 , asym. stretch), 2910 (m, *n*-butyl, CH_2 , asym. stretch), 2850 (w, *n*-butyl, CH_3 , sym. stretch), 1495 (m, aromatische ring), 1450 (m), 1385 (m), 1215 (s, aromaat-O-C stretch), 1025 (s, $\text{S}=\text{O}$, stretch vibratie)

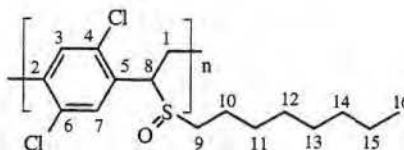
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 6.95, 6.86, 6.56, 6.39, 6.32 (2H, H_3 , H_7), 4.45 (1H, H_8), 3.80, 3.70, 3.56, 3.51, 3.46, 3.41, 3.37, 3.32 (6H, H_9 , H_{10}), 3.24 (2H, H_1), 1.91, 2.15, 2.45 (2H, H_{11}), 1.46, 1.66 (2H, H_{12}), 1.32, 1.24 (2H, H_{13}), 0.82 (3H, H_{14})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 151.61, 150.81 (C_4 , C_6), 127.35, 126.87, 122.37, 121.32 (C_2 , C_5), 114.80, 114.20, 113.53, 111.55, 110.71 (C_3 , C_7), 59.30, 54.70 (C_8), 56.14, 55.73 (C_9 , C_{10}), 49.45, 48.67 (C_{11}), 31.84, 29.35, 28.74 (C_1), 24.90, 24.51 (C_{12}), 22.08, 21.87 (C_{13}), 13.59 (C_{14})

Poly{[2,5-dichloro-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-octylsulfinyl)ethyleen]} 15g

($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{SOCl}_2$, MG = 268.37)

De gebruikte solventen, hoeveelheid base en temperatuur staan vermeld in tabel IV.4.. Het polymeer werd neergeslagen in een mengsel van ether en hexaan (1/1). Het gekarakteriseerde polymeer werd gesynthetiseerd in *s*-butanol.



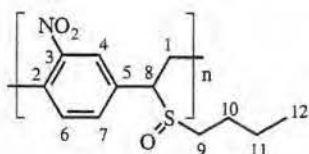
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3446 (s, breed, water), 2954 (w, alif. $-\text{CH}_3$, asym. stretch), 2925 en 2854 (s, $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$, asym. stretch), 1479 (m), 1372 (m), 1080 (s, arom. C-Cl), 1052 (s, $\text{S}=\text{O}$ stretch)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 7.64, 7.20, 7.01 (2H, H_3 , H_7), 4.47 (1H, H_8), 3.71, 3.48, 3.21 (2H, H_1), 2.49, 2.35 (2H, H_9), 1.68 (2H, H_{10}), 1.20 (10H, H_{15} , H_{14} , H_{13} , H_{12} , H_{11}), 0.81 (3H, H_{16})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 136.43, 133.46, 132.28 (C_4 , C_6 , C_2 , C_5), 130.75, 130.35 (C_3 , C_7), 56.87, 61.52 (C_8), 49.95 (C_1), 33.49, 35.05 (C_9), 31.59 (C_{14}), 28.66, 28.88, 29.05 (C_{11} , C_{12} , C_{13}), 22.50, 23.06 (C_{15} , C_{10}), 14.01 (C_{16})

Poly{[2-nitro-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-butylsulfinyl)ethyleen]} 15h(C₁₂H₁₅SO₃N, MG = 253.32)

De gebruikte solventen, hoeveelheid base en temperatuur staan vermeld in tabel IV.5.. Voor het vermelde ¹H-spectrum werd een precursorpolymeer gesynthetiseerd in *s*-butanol gebruikt, voor het ¹³C-spectrum een polymeer gesynthetiseerd in CH₂Cl₂.



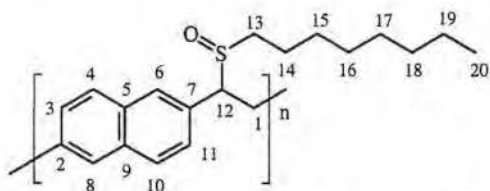
FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3420 (m, breed, water), 2950 (m, *n*-butyl, CH₃, asym. stretch), 2920 (m, *n*-butyl, CH₂, asym. stretch), 2860 (w, *n*-butyl, CH₃, sym. stretch), 1670 (m), 1510 (s, NO₂), 1340 (m, NO₂), 1020 (m, S=O, stretch vibratie)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.18 - 6.90 (3H, H₄, H₆, H₇), 4.00, 3.91, 3.56, 3.24 (3H, H₁, H₈), 2.64, 2.16 (2H, H₉), 1.72, 1.61 (2H, H₁₀), 1.43 (2H, H₁₁), 0.91 (3H, H₁₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 148.96 (C₃), 135.60 - 132.87 - 130.36, 126.21 (C₂, C₄, C₅, C₆, C₇), 65.75, 62.71 (C₈), 56.28, 51.25, 49.76 (C₉), 35.10, 34.01, 31.89 (C₁), 24.84, 24.44 (C₁₀), 21.89 (C₁₁), 13.57 (C₁₂)

Poly{[2,6-naftaleen]-[1-(*n*-octylsulfinyl)ethyleen]} 15i (C₂₀H₂₆SO, MG = 314.49)

De gebruikte solventen, hoeveelheid base en temperatuur staan vermeld in tabel IV.8.. Het gevormde polymeer werd achtereenvolgens neergeslagen in ether/THF (9/1) en ether/THF (7/3) om op die manier zo goed mogelijk het monomeer en de hoog en laag moleculaire fractie te kunnen scheiden. Het gekarakteriseerde polymeer werd gesynthetiseerd in *s*-butanol.



FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3444 (m, breed, water), 2963 (m, *n*-octyl, CH₃, asym. stretch), 2924 (s, *n*-octyl, CH₂, asym. stretch), 2853 (s, *n*-octyl, CH₂, sym. stretch), 1503 (w), 1042 (s, S=O, stretch vibratie), 890 (m, naftaleen, 1 geïsoleerd H), 818 (m, naftaleen, 2 adj. H), 479 (m)

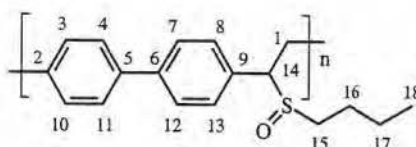
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.71, 7.63, 7.57, 7.47, 7.38, 7.15, 7.05 (6 H, H₁₁, H₁₀, H₈, H₃, H₄, H₆), 4.02, 3.93, 3.41, 3.09 (3 H, H₁, H₁₂), 2.13, 2.37 (2 H, H₁₃), 1.53, 1.65 (2 H, H₁₄), 1.13 (10 H, H₁₉, H₁₈, H₁₇, H₁₆, H₁₅), 0.79 (3 H, H₂₀)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 136.30, 133.09, 133.02, 132.11, 132.94, 131.94, 131.77, 131.54, 131.33, 130.51 (C_9 , C_7 , C_5 , C_2), 129.61, 128.64, 128.09, 127.84, 127.69, 126.84, 126.10 (C_{11} , C_{10} , C_8 , C_6 , C_4 , C_3), 70.55, 65.81 (C_{12}), 49.82, 49.19 (C_{13}), 36.88, 36.80 (C_1), 31.53 (C_{18}), 28.97, 28.79, 28.54 (C_{17} , C_{16} , C_{15}), 22.99, 22.45 (C_{14} , C_{19}), 13.98 (C_{20}),

Poly{[4,4'-bisfenyleen]-[1-(*n*-butylsulfinyl)ethyleen]} 15j

($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{SO}$, MG = 284.42)

De gebruikte solventen, hoeveelheid base en temperatuur staan vermeld in tabel IV.6.. Het gevormde polymeer werd achtereenvolgens neergeslagen in water, ether/THF (9/1) en ether/THF (7/3) om op die manier zo goed mogelijk het monomeer en de hoog en laag moleculaire fractie te kunnen scheiden. Het gekarakteriseerde polymeer werd gesynthetiseerd in NMP.



FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3445 (s, breed, water), 2957 (m, *n*-butyl, CH_3 , asym. stretch), 2929 (m, *n*-butyl, CH_2 , asym. stretch), 2870 (w, *n*-butyl, CH_3 , sym. stretch), 1681 (m), 1494 (s), 1463 (m), 1401 (m), 1034 (s, S=O, stretch vibratie), 818 (s, benzeen, 2adj. H)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.49, 7.36, 7.30, 7.14, 7.04 (8H, H_3 , H_4 , H_7 , H_8 , H_{10} , H_{11} , H_{12} , H_{13}), 3.98, 3.88, 3.75, 3.63, 3.39, 3.22, 2.97 (3H, H_1 , H_{14}), 2.60, 2.41, 2.18 (2H, H_{15}), 1.69, 1.56 (2H, H_{16}), 1.29 (2H, H_{17}), 0.81 (3H, H_{18})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 140.78, 140.46, 138.20, 137.09, 132.87, 131.96 (C_9 , C_6 , C_5 , C_2), 130.29, 129.64, 129.50, 128.99, 128.85, 127.24, 126.96, 126.87, 126.79, 126.65 (C_4 , C_7 , C_{11} , C_{12} , C_3 , C_8 , C_{10} , C_{13}), 70.01, 65.47 (C_{14}), 50.48, 49.44, 48.90 (C_{15}), 37.26, 36.12, 35.65 (C_1), 24.66, 24.31 (C_{16}), 21.89, 21.72 (C_{17}), 13.50 (C_{18})

Poly{[4,4'-bisfenyleen]-[1-(*n*-octylsulfinyl)ethyleen]} 15k

($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{SO}$, MG = 340.52)

De gebruikte solventen, hoeveelheid base, temperatuur, TEMPO en water staan vermeld in tabel IV.7.. Het gevormde polymeer werd uiteindelijk neergeslagen in een mengsel van ether en THF (9/1).

UV-Vis-metingen

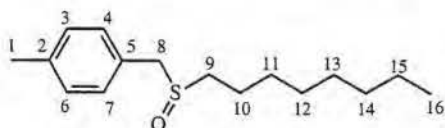
Synthese van methyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methylbenzeen 13k

($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{OS}$, MG = 266.44)

Voor de synthese van het geblokkeerde premonomeer methyl-4-(*n*-octylsulfinyl)methylbenzeen **13k**, wordt uitgegaan van methyl-4-chloromethylbenzeen. Er wordt voor de synthese van het thioether dezelfde methode gehanteerd als vermeld onder III.7.3.1. voor de synthese van

chloromethyl-4-(*n*-butylsulfanyl)methylbenzeen **11a**, met dit verschil dat er slechts gewerkt wordt met 1 equivalent *n*-octaanthiol. Dit *n*-octaanthiol wordt in één keer toegevoegd. Het bekomen reactiemengsel wordt ongezuiverd in de volgende stap gebruikt.

De oxidatie tot het sulfoxide gebeurt volgens dezelfde methode als vermeld onder III.7.4. voor de synthese van chloromethyl-4-(*n*-butylsulfinyl)methylbenzeen **13a**. Na deze oxidatie wordt **13k** omgekristalliseerd vanuit toluen, waarna de witte kristallen worden afgefiltreerd en gedroogd onder vacuüm. Het rendement bedraagt 75% (14.14 g).



m.p.(°C): 83.9 - 84.8

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3446 (m, breed, water), 2952 (s, *n*-octyl, CH_3 , asym. stretch), 2924 (s, *n*-octyl, CH_2 , asym. stretch), 2848 (s, *n*-octyl, CH_2 , sym. stretch), 1514 (m), 1468 (m), 1376 (w), 1108 (m), 1020 (s, S=O stretch), 823 (s), 724 (w), 530 (m), 476 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.15 (s, 4H, H_3 , H_4 , H_6 , H_7), 3.92 (dd, $^2J=13.06$ Hz, 2H, H_8), 2.52 (t, $^3J=7.96$ Hz, 2H, H_9), 2.33 (s, 3H, H_1), 1.70 (m, 2H, H_{10}), 1.3? (m, 2H, H_{11}), 1.23 (m, 4H, H_{12} , H_{13} , H_{14} , H_{15}), 0.85 (t, $^3J=6.56$ Hz, 3H, H_{16})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 138.01 (C_2), 129.73, 129.51 (C_3 , C_4 , C_6 , C_7), 126.64 (C_5), 57.80 (C_8), 50.63 (C_9), 31.58 (C_{14}), 29.02, 28.86, 28.69 (C_{13} , C_{12} , C_{11}), 22.47, 22.30 (C_{15} , C_{10}), 21.05 (C_1), 13.97 (C_{16})

massa (EI, m/z , relatieve intensiteit in %): 266 (M^+), 250 ($\text{M}^+ - \text{O}$), 137 ($\text{M}^+ - \text{O} - n\text{-octyl}$), 105 ($\text{M}^+ - \text{S(O)}-n\text{-octyl}$), 77 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{S(O)}-n\text{-octyl}$)

Opvolging van de vorming en verdwijning van het *p*-quinodimethaansysteem met behulp van UV-Vis-metingen

Standaardprocedure: Aan een UV-Vis-kwartscel (weglengte 10 mm) wordt 2 ml van een 0.025 M oplossing (1/4 van de concentratie die gebruikt wordt bij een polymerisatie) van **13a** in MMF en een roerstaafje gebracht. Deze wordt naast de referentiecel, die gevuld is met MMF, in het UV-Vis-toestel geplaatst. Terwijl de premonomeeroplossing wordt geroerd (70 toeren/min), wordt 1 ml van een Na^+tBuO^- -oplossing in MMF (1.3 equivalenten ten opzichte van het monomeer) toegevoegd. De klep van het toestel wordt gesloten en de meting gestart. Er wordt met regelmatige intervallen gemeten van 260 nm tot 380 nm met een snelheid van 10 nm/sec.

De gebruikte omstandigheden staan, voor elke UV-Vis-meting die verricht werd, vermeld in tabel IV.11.. Bij sommige solventen werd aan de cuvette een druppel water toegevoegd, teneinde de oplossing helder te houden tijdens de meting. Er kan immers NaCl of NaBr gevormd worden, wat een vertroebeling zou veroorzaken.

Tabel IV.11.: Samenvatting van gebruikte condities bij UV-Vis-metingen

Monomeer	Solvent	Conc. (M)	# eq. base	Scansnelheid (nm/min) - meetinterval	Gebied (nm-nm)
13a	MMF	0.0250	1.3	600	260 - 380
13g	MMF	0.0250	1.3	520 - 0.5 nm	250 - 400
	THF/H ₂ O	0.0025	1.0	520 - 0.5 nm	280 - 440
14	NMP	0.0050	1.3	520 - 0.5 nm	250 - 500
	NMP/H ₂ O	0.0050	1.3	520 - 0.5 nm	250 - 500
	NMP/H ₂ O	0.0050	1.3	520 - 0.5 nm	350 - 450
	THF/H ₂ O	0.0050	1.3	520 - 0.5 nm	280 - 500
	s-butanol/H ₂ O	0.0025	1.3	1040 - 1.0 nm	250 - 500
13j	NMP	0.0250	1.3	520 - 0.5 nm	250 - 500
13k	MMF	0.0050	1.3	520 - 0.5 nm	240 - 400
	NMP	0.0050	1.0	520 - 0.5 nm	240 - 400
	THF/H ₂ O	0.0050	1.0	520 - 0.5 nm	240 - 400

UV-Vis-metingen bij een bepaalde golflengte in functie van de tijd: Er wordt dezelfde procedure gevolgd voor deze metingen als vermeld hierboven, met dit verschil dat er enkel wordt gemeten bij het maximum van de absorptie van het gevormde *p*-quinodimethaan. Deze golflengte wordt bepaald aan de hand van de vorige metingen. Voor elke UV-Vis-meting die verricht werd staan de gebruikte omstandigheden vermeld in tabel IV.12..

Tabel IV.12.: Gebruikte condities bij de UV-Vis-metingen in functie van de tijd

Monomeer	Solvent	Conc. (M)	# eq. base	Golflengte (nm)	Duur (sec)
13a	MMF	0.0250	1.3	320	2500
13g	THF/H ₂ O	0.0025	1.0	342	1200
14	NMP/H ₂ O	0.0050	1.3	390	1200
	THF/H ₂ O	0.0050	1.0	375	1200
	s-butanol/H ₂ O	0.0025	1.3	390	250
13j	NMP	0.0250	1.3	445	300

Referenties

- [ANTS86] S. Antoun, D.R. Gagnon, F.E. Karasz, R.W. Lenz, *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, **24** (1986) 503 - 509
- [BEEA93] A. Beerden, Het effect van tegenionen op de eigenschappen van poly(*p*-fenyleen vinyleen) en hun precursorpolymeren, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1993)
- [BRAD93] D.D.C. Bradley, *Synthetic Metals*, **54** (1993) 401 - 415
- [BREA94] J.L. Bredas, A.J. Heeger, *Chemical Physics Letters*, **217** (5, 6) (1994) 507 - 512
- [BURP92] P.L. Burn, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, D.A. Halliday, A.B. Holmes, R.W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1992) 3225 - 3231
- [CHOB93] B.R. Cho, M.S. Han, Y.S. Suh, K.J. Oh, S.J. Jeon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 564 - 566
- [CHOB98] B.R. Cho, Y.K. Kim, M.S. Han, *Macromolecules*, **31** (1998) 2098 - 2106
- [DENF92] F.R. Denton, A. Sarker, P.M. Lahti, R.O. Garay, F.E. Karasz, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **30** (1992) 2233 - 2240
- [GARR89] R. Garay, R.W. Lenz, *Makromol. Chem. Suppl.*, **15** (1989) 1 - 7
- [GREN93] N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Nature*, **365** (1993) 628 - 630
- [HANM96] M. Hanack, J.L. Segura, H.S. Spreitzer, *Advanced Materials*, **8** (8) (1996) 663 - 660
- [HONL98] L. Hontis, M. Van Der Borgh, D. Vanderzande, J. Gelan, wordt gepubliceerd
- [HORH79] H.-H. Hörhold, D. Raabe, *Acta Polymerica*, **30** (2) (1979) 86 - 92
- [ISSA97] A. Issaris, PPV-precursoren en hun polymerisatiemechanisme: Anionisch of toch radicalair ?, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1997)
- [LOUF93] F. Louwet, Synthese van poly(*p*-xylyleen)-derivaten via een anionische polymerisatieroute - Mechanisme en perspectieven, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1993)
- [MASV95] V. Massardier, J.C. Beziat, A. Guyot, *Eur. Polym. J.*, **31** (3) (1995) 291 - 296
- [ODIG91] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Third Edition, edited by Jhon Wiley & Sons, (1991)
- [PEAJ71] J.M. Pearson, H.A. Six, D.J. Williams, M. Levy, *Journal of the American Chemical Society*, **93** (20) (1971) 5034 - 5035
- [PEAJ96] M. Hanack, J.L. Segura, H.S. Spreitzer, *Advanced Materials*, **8** (8) (1996) 663 - 660
- [SALA96] W.R. Salaneck, J.-L. Brédas, *Advanced Materials*, **8** (1) (1996) 48 - 52
- [SARA94] A. Sarker, P.M. Lahti, *Polymer Preprints*, **35** (1) (1994) 790 - 791
- [TOKS91] S. Tokito, P. Smith, A.J. Heeger, *Polymer*, **32** (3) (1991) 464 - 470
- [VANA98] A. van Breemen, D. Vanderzande, J. Gelan, wordt gepubliceerd
- [WILD89] D.H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Fourth Edition, edited by McGraw-Hill Book Company Europe, (1989) 26

Hoofdstuk V

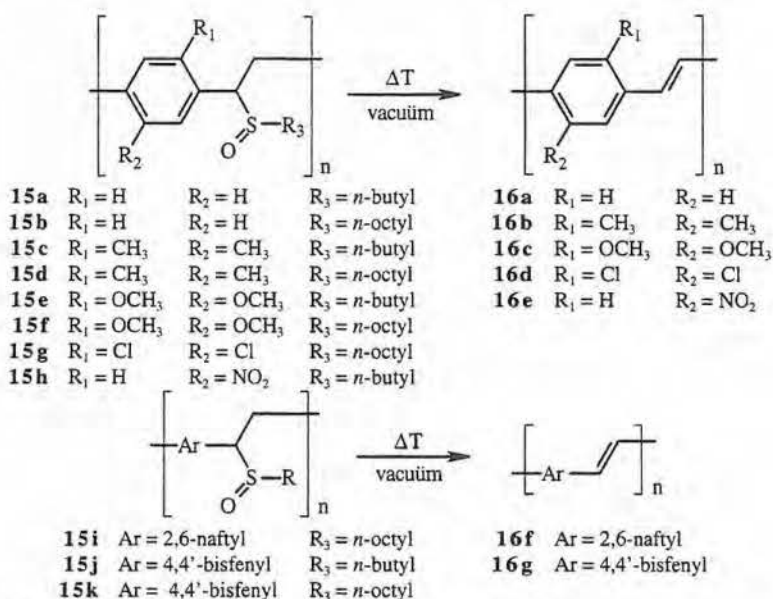
De conversie tot het geconjugeerde polymeer

V. De conversie tot het geconjugeerde polymeer	135
V.1. Inleiding	135
V.2. Glastransitieovergang	135
V.3. Eliminatie	138
V.3.1. Thermogravimetrische analyses	139
V.3.2. DIP-EI-metingen	141
V.3.3. FT-IR-metingen	145
V.4. UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie	148
V.5. Besluit	151
V.6. Experimentele gegevens	152
Referenties	155

V. De conversie tot het geconjugeerde polymeer

V.1. Inleiding

In dit hoofdstuk worden de thermische eigenschappen van de precursorpolymeren en geconjugeerde polymeren behandeld. Eenmaal de conversie met succes is uitgevoerd kunnen de UV-Vis absorptie en fotoluminescentie spectra van de geconjugeerde polymeren bepaald worden.



Figuur V.1.: Overzicht van de gesynthetiseerde geconjugeerde polymeren

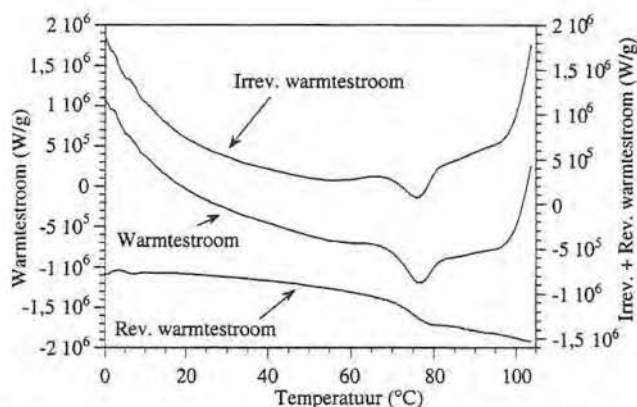
V.2. Glastransitieovergang

Een belangrijke parameter die in sterke mate de eigenschappen van polymeren bepaalt is de glas-rubber overgangstemperatuur of glastransitietemperatuur (T_g). Deze T_g wordt voornamelijk bepaald door de ketenflexibiliteit en keteninteracties van het polymeer. Een hogere ketenflexibiliteit en zwakkere interacties verlagen de T_g . Een hogere ketenstijfheid treedt op als het aantal mogelijke conformaties kleiner wordt. Dit kan veroorzaakt worden door een grotere stijfheid van de hoofdketen, door invoering van volumineuze zijgroepen of vernetting van het polymeer. De keteninteracties vergroten met een hogere dipool en verlagen door de afstand tussen de ketens te vergroten, zoals bijvoorbeeld door de inplanting van lange zijketens.

De glastransitietemperatuur kan op verschillende manieren bepaald worden. Een eerste is de opvolging van het volume van het polymeer in functie van de temperatuur. Bij de T_g is er een knik in de curve, die een sprong in de uitzetting weergeeft. Een tweede techniek is de opvolging van de elasticiteitsmodulus in functie van de temperatuur en wordt meestal bepaald met dynamisch-mechanische metingen. Een laatste methode is de Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC). Met deze methode, die ook in dit onderzoek wordt gebruikt, wordt de warmtecapaciteit van het polymeer in functie van de temperatuur gemeten. Bij de glas-rubber overgang is er een vrij plotse verandering van de warmtecapaciteit [VEGA92].

In eerste instantie werd getracht de glastransitietemperatuur te bepalen met behulp van DSC-metingen. Hierbij stuitte we op een aantal moeilijkheden. Het bleek dat er een overlapping van verschillende fenomenen optrad, zoals solvent verdamping, enthalpielaxatie en de T_g zelf, wat de bepaling van de T_g sterk bemoeilijkte. De T_g kan vaak toch nog bepaald worden door het staal af te koelen en opnieuw op te warmen in een tweede experiment. Bij deze polymeren is dit niet mogelijk. Een opwarming veroorzaakt immers eliminatie, wat op zijn beurt de T_g sterk beïnvloedt. Conventionele DSC-metingen zijn dus niet geschikt voor de bepaling van de T_g van deze precursorpolymeren.

Een Modulated Differential Scanning Calorimeter (MDSC) past in essentie dezelfde techniek toe als bij conventionele DSC-metingen. Bovenop deze lineaire verwarming wordt er bij MDSC-metingen een sinusoidale verwarming gesuperponeerd. Zonder verder op de theorie in te gaan, geeft dit de mogelijkheid om een onderscheid te maken tussen reversibele en irreversibele processen. Met andere woorden, de T_g kan gescheiden worden van enthalpielaxatie en solventevaporatie, en dit in één enkele meting [REAM93]. Het gebruik van deze techniek leidde met succes tot de bepaling van de glastransitietemperatuur van de gesynthetiseerde precursorpolymeren. Ter illustratie wordt de MDSC-meting op het poly{[2,5-dichloro-1,4-fenyleen]-[1-(*n*-octylsulfinyl)-ethyleen]} weergegeven in figuur V.2.. De verzamelde transitietemperaturen staan samengevat in tabel V.1..



Figuur V.2.: MDSC-opname van het poly[[2,5-dichloro-1,4-fenyleen]-[1-(n-octylsulfinyl)-ethyleen]]

Tabel V.1.: Glastransitietemperaturen van de gesynthetiseerde precursorpolymeren

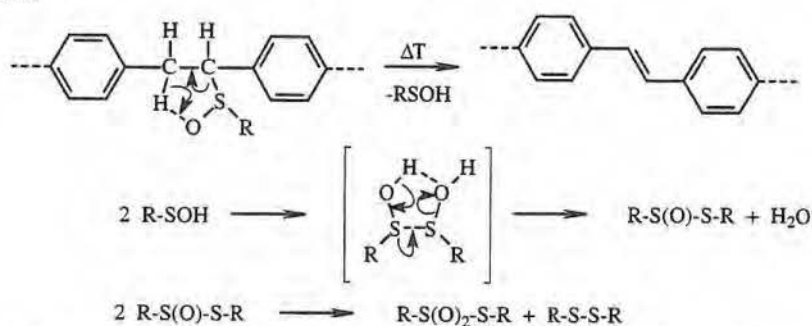
Precursorpolymeër	T_g (°C)	Precursorpolymeër	T_g (°C)
	15a 68		15b 44
	15c 77		15d 63
	15e 67		15f 47
	15h 66		15g 75
			15i 81
	15j 89		15k 82

Om de glastransitietemperaturen van de gesynthetiseerde precursorpolymeren beter te kunnen vergelijken werden de precursorpolymeren met een *n*-butylstaart en een *n*-octylstaart afzonderlijk onder elkaar geplaatst.

- De alkylstaart van de polarisator vergroot de afstand tussen de polymeren, zodat de keteninteracties afnemen en de T_g daalt. Precursorpolymeren met een *n*-octylstaart, hebben dan ook een lagere T_g dan de overeenkomstige precursoren met de kortere *n*-butylketen.
- Een verhoging van vrije draaibaarheid verhoogt de ketenstijfheid en dus ook de glastransitietemperatuur. Hierdoor bezitten precursorpolymeren **15c-d** en **15g** een hogere transitietemperatuur dan de ongesubstitueerde precursoren **15a** en **15b**. De invloed van methoxygroepen, waarbij de vrije elektronen op de zuurstof zorgen voor minder sterische hinder, is veel kleiner, zodat de T_g amper beïnvloed wordt bij de precursorpolymeren **15e-f**.
- Een verhoging van de ketenstijfheid heeft eveneens een hogere glas-rubber overgangstemperatuur tot gevolg. Daarom hebben polymeer **15i** en **15j-k** een hogere T_g .

V.3. Eliminatie

De oplosbare niet geconjugeerde precursorpolymeren worden in de laatste stap omgezet in de onoplosbare geconjugeerde polymeren door middel van een thermische behandeling onder vacuüm. Tijdens deze behandeling worden de sulfoxides geëlimineerd, waarbij dubbele bindingen worden gevormd. De eliminatie van deze sulfoxides verloopt via een cyclisch mechanisme. Dit zogenaamde Hurd-mechanisme levert hoofdzakelijk *trans*-structuren op [KINC60].



Figuur V.3.: Eliminatie van sulfoxide en verdere reactie van de eliminatieproducten

De geëlimineerde sulfeenzuren zijn alleen stabiel indien er een intramoleculaire waterstofbinding aanwezig is en indien de SOH-groep gesubstitueerd is op een koolstof met een aanzienlijke elektronendeficiëntie. In alle andere gevallen treedt er een dimerisatie op tot thiosulfinaten met verlies van water. Op hun beurt reageren de thiosulfinaten via een disproportionering verder tot thiosulfonaten en disulfides.

Door de conversie onder een zuurstofvrije atmosfeer uit te voeren wordt vermeden dat de dubbele bindingen die ontstaan tijdens de conversie oxideren tot dioxetanen. Deze dioxetanen kunnen ontbinden, met de vorming van twee terminale aldehyden als gevolg [CUMB96]. Het vacuüm dat wordt toegepast tijdens de conversie zorgt voor een verbeterde verdamping van de eliminatieproducten.

V.3.1. Thermogravimetrische analyses

De conversie van het precursorpolymeer naar het geconjugeerde polymeer en de degradatie van het geconjugeerde polymeer kunnen gevolgd worden met thermogravimetrische analyses (TGA). Hierbij wordt het gewicht van het monster gemeten in functie van een stijgende temperatuur. Er moet voorzichtig omgesprongen worden met de interpretatie van de verkregen gegevens. We volgen immers niet de eliminatie van het sulfoxide of de degradatie zelf van het geconjugeerde polymeer, maar de afname van het gewicht en dus de verdamping van gevormde producten. Indien een reactieproduct dus een kookpunt bezit dat hoger ligt dan de temperatuur waarop de reactie gebeurt, zal het verkregen signaal niet overeenkomen met de werkelijke reactietemperatuur. De temperaturen die hieronder vermeld worden zijn allemaal verkregen uit thermogravimetrische analyses, en moeten dus ook als zodanig geïnterpreteerd worden. Als eliminatie- of degradatietemperatuur wordt het maximum van de eerste afgeleide genomen, met andere woorden, de temperatuur waarbij de afname in gewicht het grootste is. De analyses werden uitgevoerd onder een constante stikstof toevoer, de opwarmsnelheid bedroeg telkens 10°C/min.

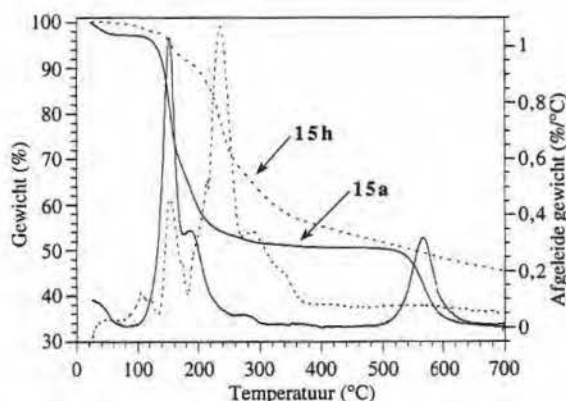
Tabel V.2.: Samenvatting van de eliminatie- en degradatietemperaturen volgens TGA

Polymeer	Eliminatie temp. (°C)	Gewicht na eliminatie (%)		Degradatie temp. (°C)	Residuele fractie bij 700°C (%)
		Theoretisch	Experimenteel		
15a (b)	152	49	51	564	33
15c (b)	150	55	65	487	45
15e (b)	158	60	68	437	43
15g (o)	184 / 285	51	56	522	43
15h (b)	152	-	-	-	30
15i (o)	163 / 271	49	53	570	44
15j (b)	148	63	66	577	34

(b) = *n*-butyl; (o) = *n*-octyl

Bij het ongesubstitueerde precursorpolymeer **15a** start de thermische eliminatie van de *n*-butylsulfinyl groep bij 120°C, en heeft een maximale snelheid bij 150°C. De decompositie van het gevormde poly(1,4-fenyleen vinylleen) (PPV) **16a** gebeurt rond 550°C. Het eliminatie- en degradatiegedrag van de polymeren **15c**, **15e**, **15g**, **15i** en **15j** zijn gelijkaardig. Er ligt enkel wat spreiding op de eliminatie- en degradatietemperaturen. Er moet bovendien opgemerkt worden dat er in alle gevallen een verschil is tussen het gewichtspercentage dat er overblijft na eliminatie en het theoretisch berekende gewicht. Dit kan het gevolg zijn van een onvolledige eliminatie en/of eliminatieproducten die nog aanwezig zijn. Ook is het gehalte aan het residu na de degradatie van het geconjugeerde polymeere nog hoog. Hoogstwaarschijnlijk worden er tijdens deze degradatie polyaromatische koolwaterstoffen gevormd die zeer stabiel zijn. Hierop wordt verder ingegaan bij de DIP-MS-metingen [MONG96].

In de TGA van het nitrogesubstitueerde precursorpolymeer **15h** vinden we het typisch verloop dat de andere PPV-derivaten kenmerkt niet terug (fig. V.4.). Bij 130°C begint waarschijnlijk de eliminatie van de *n*-butylsulfinylgroep. De eliminatie is slechts gedeeltelijk aangezien bij een volledige eliminatie van de sulfoxidefuncties het gewicht op 58 % zou moeten zakken, terwijl het hier waarschijnlijk slechts 91% bedraagt. Daarna volgt een verder geleidelijk gewichtsverlies zonder dat er een plateau, dat stabiliteit van het gevormde product op een bepaald temperatuursinterval weergeeft, bereikt wordt. Daarnaast is een belangrijk feit dat we geen specifieke degradatie van het polymeere rond 500°C kunnen waarnemen, wat typisch is voor PPV-derivaten. Het lijkt er dus op dat er niet of nauwelijks dubbele bindingen worden gevormd onder de omstandigheden die gebruikt zijn bij deze meting. Verdere analyse van de eliminatie en degradatie van het nitrogesubstitueerde polymeere **15h** blijkt dan ook noodzakelijk.



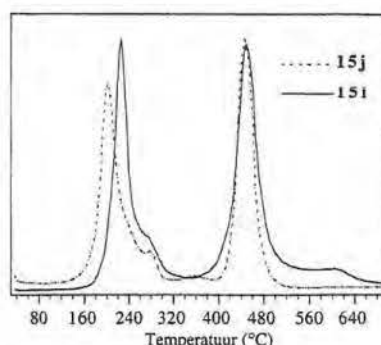
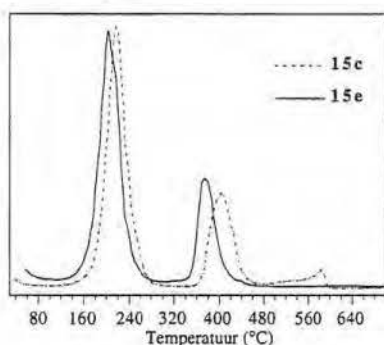
Figuur V.4.: Thermogravimetrische analyse van nitrogesubstitueerde precursorpolymeere

V.3.2. DIP-EI-metingen

DIP-EI is een bijzonder nuttige techniek voor de analyse van de eliminatie van de sulfoxides en de degradatie van het geconjugeerde polymeer. Hierbij wordt het polymeer, opgelost in een vluchtig solvent, direct in een probe geïnjecteerd (Direct Insert Probe) die onder zeer hoog vacuüm staat en wordt opgewarmd (120°C/min tenzij anders vermeld). Deze probe is gekoppeld aan een massaspectrometer waar de vrijgekomen deeltjes worden beschoten met elektronen (Elektronen Impact) en vervolgens gedetecteerd.

Tabel V.3.: Overzicht van de resultaten bekomen door middel van DIP-EI-metingen

Precursorpolymeër	Eliminatie temperatuur (°C)	Degradatie temperatuur (°C)
15a	220	450
15c	216	405
15e	202	374
15g	200	800
15h	211 (290)	461
15i	226	449
15j	202	446



Figuur V.5a.: TIC van polymeer 15c en 15e Figuur V.5b.: TIC van polymeer 15h en 15i

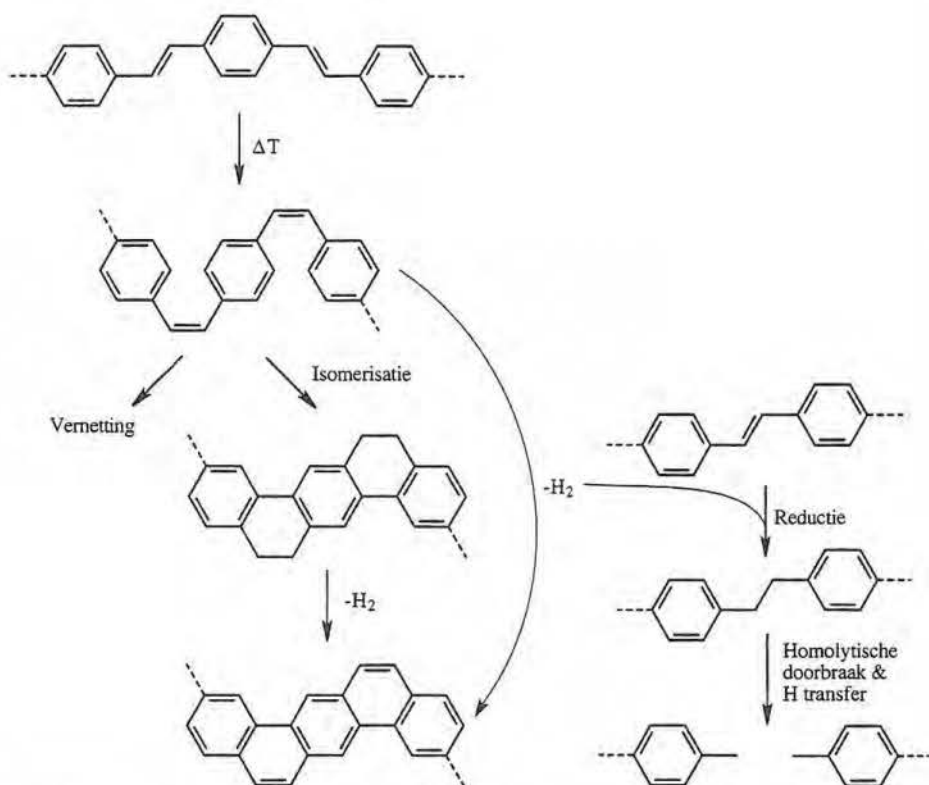
Indien de totale ionenstroom (TIC) van de polymeren **15c**, **15e**, **15i** en **15j**, verkregen in een DIP-EI-experiment, wordt uitgezet tegen de temperatuur, verkrijgen we twee gescheiden signalen. Het eerste signaal is een gevolg van de eliminatie, en wordt veroorzaakt door massafragmenten van de eliminatieprodukten. Bij de verschillende polymeren vinden we dikwijls dezelfde massafragmenten van de gevormde eliminatieprodukten terug. Deze fragmentionen staan weergegeven in tabel V.4..

Tabel V.4.: Positieve fragmentionen van de eliminatieprodukten

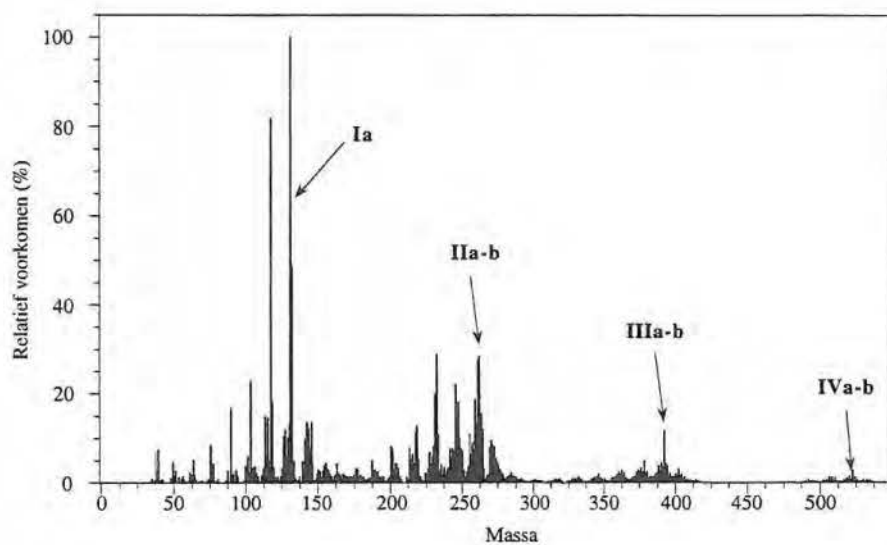
Positieve fragmentionen (<i>n</i> -butyl)	m/z	Positieve fragmentionen (<i>n</i> -octyl)	m/z
<i>n</i> -butyl-S-S(O)- <i>n</i> -butyl	194	<i>n</i> -octyl-S-S(O)- <i>n</i> -octyl	306
<i>n</i> -butyl-S-S- <i>n</i> -butyl	178	<i>n</i> -octyl-S-S- <i>n</i> -octyl	290
<i>n</i> -butyl-SOH	106	<i>n</i> -octyl-S(O)OH	178
<i>n</i> -butyl-S	89	<i>n</i> -octyl-S(O)	161
<i>n</i> -butyl	57	<i>n</i> -octyl-S	145
		<i>n</i> -pentyl	71
		<i>n</i> -butyl	57
		<i>n</i> -propyl	43

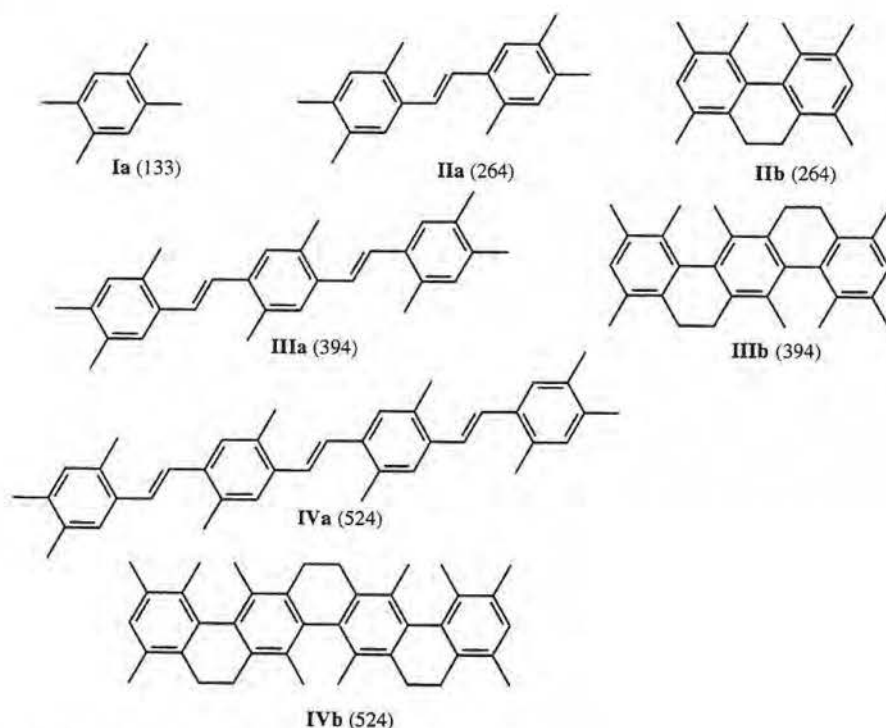
Het tweede signaal komt overeen met de degradatie van het geconjugeerde polymeer. Thermogravimetrische data toonden reeds aan dat na deze degradatie een vrij grote restfractie overblijft. Deze restfractie bestaat hoogstwaarschijnlijk uit vernette polymeren en polycyclische aromaten die bestand zijn tegen hoge temperaturen. Deze polycyclische aromaten worden gevormd via een isomerisatie, gevolgd door een aromatisatie met verlies van waterstofgas of een directe aromatisatie. Het waterstofgas dat ontsnapt tijdens deze reacties kan op zijn beurt de dubbele bindingen, aanwezig in de geconjugeerde polymeren, reduceren. Er kunnen dan, na een homolytische doorbraak en waterstoftransfer, methylfuncties als eindgroep gevormd worden [MONG96].

De massa's van het mono-, di-, tri- en tetrameer van het methylgesubstitueerde geconjugeerde polymeer **15c** met methylfuncties als eindgroep of de overeenkomstige dihydrofenantreenen, geven de meest intense signalen in het onderstaande complexe massaspectrum. De massaspectra van het methoxygesubstitueerde polymeer (**16c**) en de 2,6-naftyl (**16f**) en 4,4'-bisfenyl (**16g**) derivaten vertonen overeenkomstige resultaten.



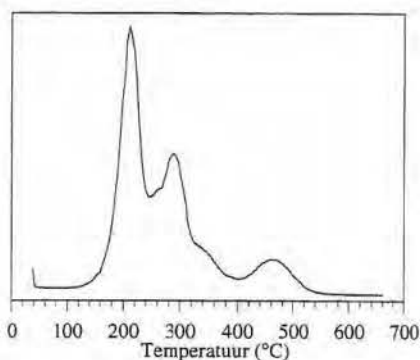
Figuur V.6.: Degradatie van poly(p-fenyleen vinyleen)



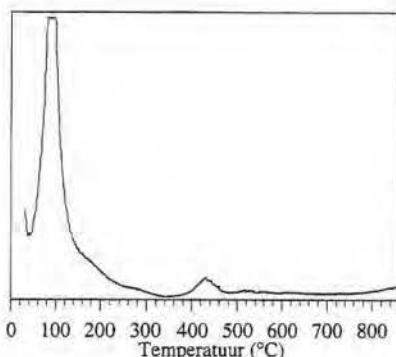


Figuur V.7.: Massa spectrum van pyrolyseprodukten gedetecteerd bij de degradatie van polymeer 16b in een DIP-EI experiment en de meest waarschijnlijke positieve fragmentionen voor de meest belangrijke signalen in dit spectrum

De twee elektronenarme polymeren **15g** en **15h** volgen niet volledig het verloop dat de andere polymeren kenmerkt. Volgens de thermogravimetrische analyse (tabel V.2.) start de eliminatie van de *n*-octylsulfinylfunctie, bij het chloride gesubstitueerde precursorpolymeer **15g**, rond 185°C. Ook de DIP-EI analyse toont deze eliminatie van het sulfoxide. De typische massafragmenten van de eliminatieprodukten kunnen worden waargenomen en staan weergegeven in tabel V.4.. Vooraleer de degradatie van de ruggengraatstructuur van het geconjugeerde polymeer plaatsvindt, wordt rond 430°C HCl afgesplitst. De degradatie van de ruggengraat van het polymeer start rond 780°C. Hier vinden we de massafragmenten die typisch zijn voor poly(*p*-fenyleen vinyleen) terug.



Figuur V.8a.: TIC van polymeer 15h



Figuur V.8b.: TIC van polymeer 15g (20°C/min)

De conversie en degradatie van het nitrogesubstitueerde precursorpolymeer **15h** daarentegen vormt een probleem. Volgens de thermogravimetrische analyse start de eliminatie van het *n*-butylsulfoxide net zoals bij de andere precursorpolymeren rond 150°C. Het verdere verloop komt echter, zoals reeds vermeld in paragraaf V.3.1., niet overeen met dat van de andere polymeren. Bij de DIP-EI metingen, uitgevoerd op het nitrogesubstitueerde precursorpolymeer **15h**, kunnen we drie signalen onderscheiden. Het eerste komt overeen met de eliminatie van het sulfoxide. We kunnen dan ook gemakkelijk de kenmerkende massafragmenten terugvinden in het massaspectrum. Het tweede signaal bevat naast de typische fragmenten van de eliminatieproducten, ook een belangrijk gedeelte SO_2 . Het laatste signaal komt, tot onze verbazing, volgens de massafragmenten die we terug vinden, overeen met de degradatie van poly(*p*-fenyleen vinylleen). Met andere woorden, de nitrosubstituent blijkt verdwenen te zijn. Tot nu toe konden we nog geen verklaring vinden voor dit fenomeen.

V.3.3. FT-IR-metingen

De vorige twee vermelde technieken, TGA en DIP-EI, kunnen beide “dynamische” metingen genoemd worden omdat het gedrag van het precursor- en geconjugeerde polymeer bestudeerd wordt in een omgeving die met een bepaalde snelheid wordt opgewarmd. In reële omstandigheden echter gebeurt de conversie van het precursor naar het geconjugeerde polymeer bij een temperatuur die constant blijft. Om deze omstandigheden beter te benaderen en de eliminatie goed te kunnen opvolgen maken we gebruik van infrarood-metingen. Hierbij wordt een oplossing van het polymeer in chloroform op een KBr substraat gedruppeld, gedroogd en onderworpen aan een bepaalde temperatuur onder vacuüm. Op verschillende tijdstippen wordt de behandeling onderbroken en wordt een FT-IR-meting uitgevoerd.

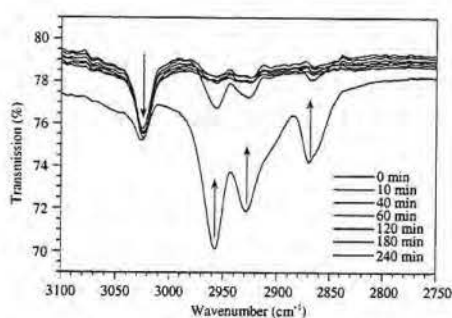
Zowel het methylgesubstitueerde polymeer **15c** als het bisfenyl derivaat **15j** en het naftyl derivaat **15i** werden op 140, 180, 220 en 240°C verwarmd. Het chloride-, methoxy- en

nitrogesubstitueerde precursorpolymeer (respectievelijk **15g**, **15f** en **15h**) werden verwarmd op 180°C en 220°C. Er werden metingen uitgevoerd vóór de thermische behandeling en na 10, 30, 60, 120, 180 en 240 minuten. In tabel V.5. worden de optimale temperatuur en tijdsduur voor conversie, volgens de uitgevoerde FT-IR-metingen, weergegeven. Deze resultaten zijn vooral gebaseerd op het verdwijnen van het signaal voor de S=O vibratie.

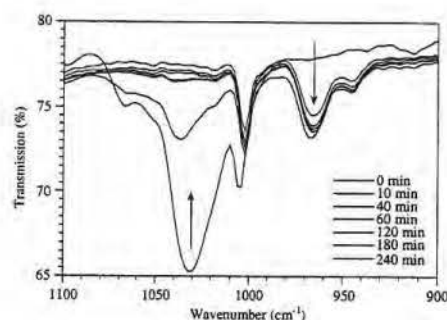
Tabel V.5.: Samenvatting van de optimale conversieomstandigheden volgens FT-IR-metingen

Polymeer	Temperatuur (°C)	Tijd (min)
15c	220	60
15f	180	30
15g	180	60
15h	220	60
15i	220 of 180	30 120
15j	220	30

In de figuur V.9. wordt het verloop van het IR-signaal in de tijd weergegeven tijdens de conversie (220°C, vacuüm) van het 4,4-bisfenyl derivaat **15j** naar het overeenkomende geconjugeerde polymeer. De signalen die verschijnen bij 3012 en 959 cm⁻¹ worden veroorzaakt door de dubbele bindingen die ontstaan tijdens de conversie. Het sulfoxidesignaal bij 1030 cm⁻¹ verdwijnt helemaal. De *n*-butylsignalen bij 2870, 2928 en 2958 cm⁻¹ echter, blijven volgens deze metingen zelfs na 240 minuten nog in een kleine hoeveelheid aanwezig.



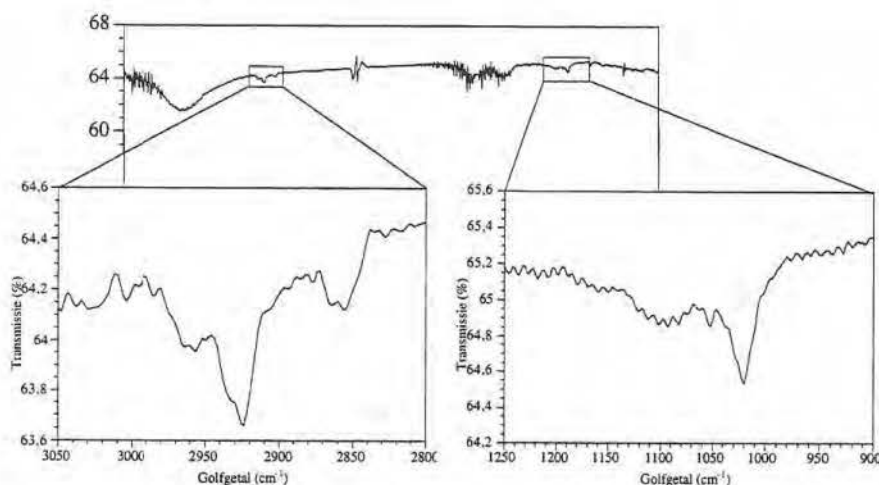
Figuur V.9a.: Afname van alkylsignaal en verschijning van vinylsignaal (**15j**)



Figuur V.9b.: Afname van sulfoxidesignaal en ontstaan van vinylsignaal (**15j**)

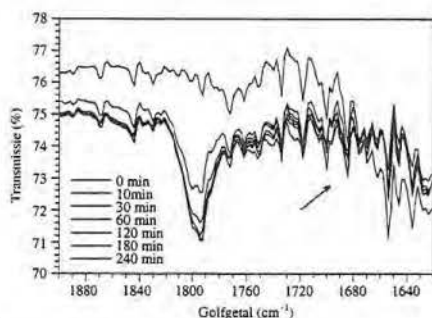
Indien onder dezelfde omstandigheden een dikkere polymeerfilm wordt geconverteerd verdwijnen de signalen rond 3000 cm⁻¹ langzamer dan bij het dunner filmpje. Het is mogelijk om de geconverteerde film van de KBr-pellet af te trekken zonder sporen van de film op de pellet na te laten. We kunnen echter op deze pellet nog steeds signalen vaststellen bij 2955,

2925, 2855 en 1025 cm^{-1} , terwijl de andere signalen volledig verdwenen zijn. Uit deze twee vaststellingen kunnen we afleiden dat deze signalen afkomstig zijn van resterende eliminatieprodukten. Om deze eliminatieprodukten volledig te laten verdwijnen is een zeer hoog vacuüm tijdens de conversie dus nodig.

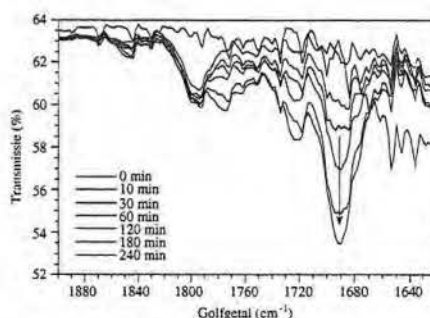


Figuur V.10.: Eliminatieprodukten aanwezig op de KBr-pellet

Een nevenreactie die kan optreden tijdens de omzetting van de precursor naar het geconjugeerde polymeer is de oxidatie van de dubbele binding. Hierdoor kunnen dioxetanen ontstaan, die op hun beurt kunnen ontbinden met de vorming van twee terminale aldehyden als gevolg [CUMB96]. Indien het methylgesubstitueerde polymeer **15c** wordt verwarmd boven de 220°C onder de experimentele omstandigheden die gebruikt werden tijdens de bovenstaande metingen, kunnen we een signaal zien ontstaan bij 1700 cm^{-1} , wat overeenkomt met aromatische aldehydes. Een zuurstofvrije omgeving is dus een belangrijke vereiste.

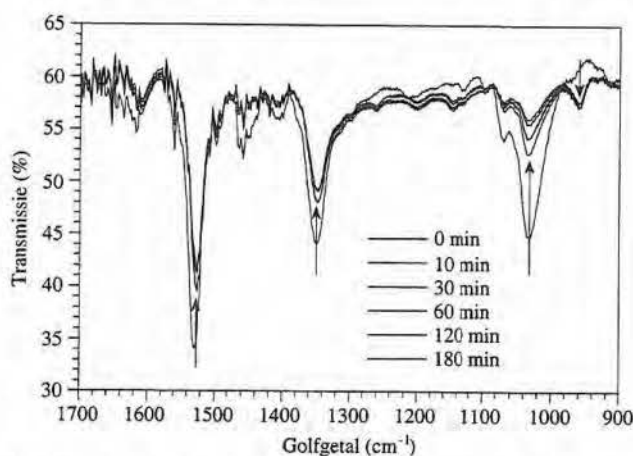


Figuur V.11a.: Onder 220°C



Figuur V.11b.: Boven 220°C

Indien het nitrogesubstitueerde precursorpolymeer wordt behandeld onder vacuüm bij 180°C vermindert het signaal voor de S=O vibratie (1020 cm^{-1}) aanzienlijk maar niet volledig. Ook de beide signalen voor de NO_2 vibratie bij 1525 en 1349 cm^{-1} verminderen in intensiteit, terwijl er bij 960 cm^{-1} (=CH vibratie) slechts een gering signaal ontstaat. Deze resultaten bevestigen de eerder gevonden bevindingen omtrent de conversie van het nitrogesubstitueerde precursorpolymeer **15h** naar zijn overeenkomstig geconjugeerd polymeer. Er worden blijkbaar slechts in geringe mate dubbele bindingen gevormd en de nitrofunctie wordt afgesplitst bij de gebruikte temperatuur. Met andere woorden, er ontstaat een polymeer dat een aantal defecten bezit, zodat de stabiliteit van het gevormde polymeer verlaagd wordt en de fotoluminescentie gering zal zijn. Deze conclusie wordt bevestigd door het uitzicht van het “geconjugeerde” polymeer (een donkergeel tot bruin mat uitzicht, terwijl de andere geconjugeerde polymeren heftig gekleurd zijn) en de resultaten van de UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie metingen (zie verder). Een conversie bij een lagere temperatuur (120°C), heeft niet tot gevolg dat de intensiteitsvermindering van de signalen bij 1525 en 1349 cm^{-1} wordt vermeden.

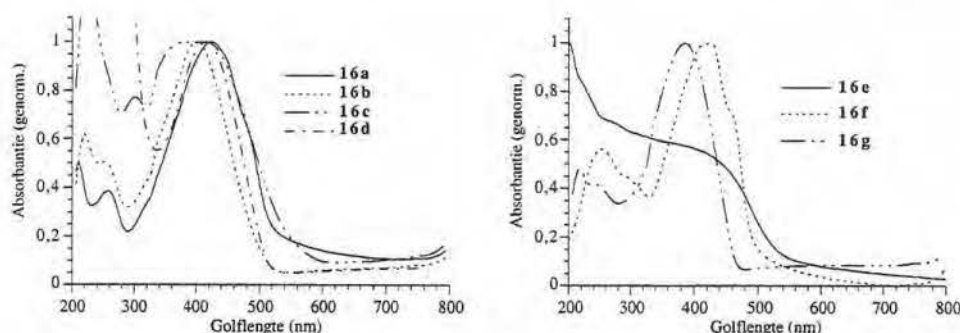


Figuur V.12.: Evolutie van de signalen voor de NO_2^- , S=O- en =CH-vibraties in het nitrogesubstitueerde polymeer **15h**

V.4. UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie

De UV-Vis-metingen werden uitgevoerd op filmpjes van geconjugeerde polymeren die als precursorpolymeer aangebracht zijn op kwartsplaatjes, en vervolgens geconverteerd tot hun overeenkomstig geconjugeerd polymeer. Met behulp van deze UV-Vis-metingen, die getoond worden in figuur V.13., kon de golflengte bepaald worden waar maximale absorptie plaatsvindt, alsook de bandafstand van de verschillende geconjugeerde polymeren. De excitatiestraling die daarna gebruikt wordt bij de fotoluminescentiemetingen is de golflengte met

maximale absorptie en de bandafstand is een maat voor de golflengte van de uitgezonden straling. De geconjugeerde polymeren hebben naargelang hun aromatisch gedeelte een andere bandgap. Elektronengevers zullen de HOMO meer verhogen dan de LUMO met een verkleining van de bandgap en dus een roodverschuiving in de UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie als consequentie. Elektronenzuigers zullen de LUMO meer verlagen dan de HOMO met dus ook hier een verkleining van de bandgap en een roodverschuiving als gevolg (zie tabel II.2.) [CORJ95] [CORJ96]. Het gebruik van 4,4'-bisfenyl en 2,6-naftaleen als aromatisch gedeelte veroorzaakt daarentegen een vergroting van de bandgap en dus een blauwverschuiving. Zowel de bandafstand als de golflengte met de maximale absorptie worden in tabel V.6. weergegeven.



Figuur V.13.: UV-Vis-metingen op de verschillende geconjugeerde polymeren

Tabel V.6.: Maximale absorptie en bandafstand

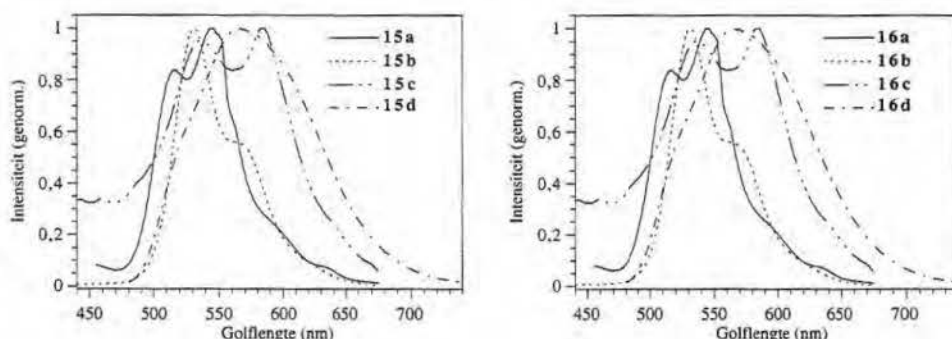
Polymeer	16a	16b	16c	16d(*)	16e	16f	16g
λ met max. abs. (nm)	424	399	395	565	-	426	386
Bandafstand (eV)	2.35	2.48	2.27	2.42	2.32	2.51	2.68

(*) glas als substraat gebruikt

De gegevens uit deze UV-Vis-metingen komen grotendeels overeen met de verwachtingen. Wat ons op het eerste zicht enigszins verbaast is de kleinere bandgap van poly(*p*-fenyleen vinyleen) ten opzichte van de methyl- en het chloridegesubstitueerde derivaten **16b** en **16d**. Dit kan echter veroorzaakt worden door de slechtere conjugatie die het gevolg is van de sterische hinder van de grotere methyl- en chloridegroepen. Het UV-Vis-spectrum van het nitro-gesubstitueerde polymeer vertoont een ongewoon verloop vergeleken met de spectra van de andere PPV-derivaten. Dit is hoogstwaarschijnlijk het gevolg van de defecten aanwezig in het geconjugeerde polymeer **16e**.

Daar elektroluminescentie en fotoluminescentie bij geconjugeerde polymeren veroorzaakt worden door hetzelfde fenomeen, namelijk het radiatief verval van een singulet exciton, komen

beide spectra met elkaar overeen [BRAD91]. Door de fotoluminescentie van een bepaald geconjugeerd polymeer te meten kennen we dus ook de kleur van het geëmitteerde licht van een Licht Emitterende Diode (LED) die hetzelfde geconjugeerde polymeer als actieve laag bezit.



Figuur V.14.: Fotoluminescentie metingen op verschillende filmpjes van geconjugeerde polymeren

In figuur V.14. worden de fotoluminescentie metingen, uitgevoerd op dezelfde polymeerfilmen als gebruikt bij de UV-Vis-metingen, weergegeven. De intensiteiten zijn genormaliseerd en in arbitraire eenheden weergegeven. De maxima staan voor alle duidelijkheid weergegeven in tabel V.7.. De gesynthetiseerde geconjugeerde polymeren zenden blauw-groen (16g), groen (16f), groen-geel (16a), geel (16b), oranje (16d en 16e) en rood licht (16c) uit. We kunnen dus, met de geconjugeerde polymeren die gesynthetiseerd werden, een groot gedeelte van het zichtbare spectrum bestrijken.

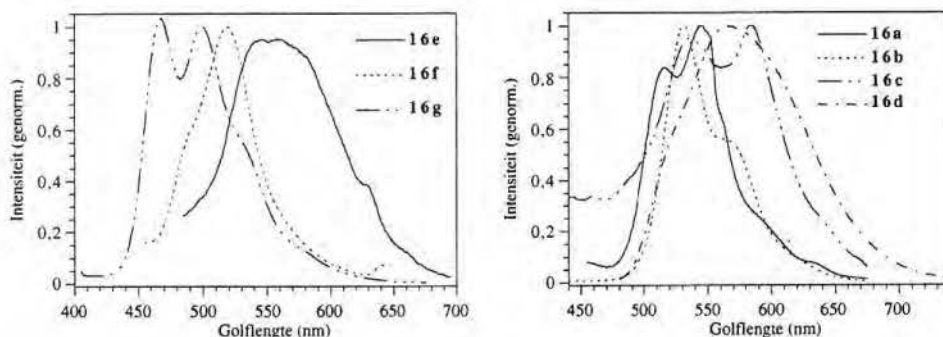
Tabel V.7.: Overzicht van de fotoluminescentiemaxima van de gesynthetiseerde polymeren

Polymeer	16a	16b	16c	16d	16e	16f	16g
λ_{max} (nm)	515 + 545	531 (+ 563)	535 (+ 585)	565	552	518	467 + 498

Het nitrogesubstitueerde polymeer 16e bezit veruit de laagste fotoluminescentie van al de gesynthetiseerde polymeren, maar kan toch nog gemeten worden. Dit in tegenstelling tot het nitrogesubstitueerde polymeer dat gesynthetiseerd werd volgens de Wesslingroute. De fotoluminescentie van dit polymeer is zo uitermate zwak dat dit niet meer kon gemeten worden. De vraag is dan of er wel van enige conjugatie sprake kan zijn in dit polymeer, al wordt door de auteurs beweerd dat IR-spectroscopie duidelijk de $-\text{CH}=\text{CH}-$ vibratie toont bij 957 cm^{-1} [SARA94].



beide spectra met elkaar overeen [BRAD91]. Door de fotoluminescentie van een bepaald geconjugeerd polymeer te meten kennen we dus ook de kleur van het geëmitteerde licht van een Licht Emitterende Diode (LED) die hetzelfde geconjugeerde polymeer als actieve laag bezit.



Figuur V.14.: Fotoluminescentie metingen op verschillende filmpjes van geconjugeerde polymeren

In figuur V.14. worden de fotoluminescentie metingen, uitgevoerd op dezelfde polymeerfilmen als gebruikt bij de UV-Vis-metingen, weergegeven. De intensiteiten zijn genormaliseerd en in arbitraire eenheden weergegeven. De maxima staan voor alle duidelijkheid weergegeven in tabel V.7.. De gesynthetiseerde geconjugeerde polymeren zenden blauw-groen (**16g**), groen (**16f**), groen-geel (**16a**), geel (**16b**), oranje (**16d** en **16e**) en rood licht (**16c**) uit. We kunnen dus, met de geconjugeerde polymeren die gesynthetiseerd werden, een groot gedeelte van het zichtbare spectrum bestrijken.

Tabel V.7.: Overzicht van de fotoluminescentiemaxima van de gesynthetiseerde polymeren

Polymeer	16a	16b	16c	16d	16e	16f	16g
λ_{max} (nm)	515 + 545	531 (+ 563)	535 (+ 585)	565	552	518	467 + 498

Het nitrogesubstitueerde polymeer **16e** bezit veruit de laagste fotoluminescentie van al de gesynthetiseerde polymeren, maar kan toch nog gemeten worden. Dit in tegenstelling tot het nitrogesubstitueerde polymeer dat gesynthetiseerd werd volgens de Wesslingroute. De fotoluminescentie van dit polymeer is zo uitermate zwak dat dit niet meer kon gemeten worden. De vraag is dan of er wel van enige conjugatie sprake kan zijn in dit polymeer, al wordt door de auteurs beweerd dat IR-spectroscopie duidelijk de $-\text{CH}=\text{CH}-$ vibratie toont bij 957 cm^{-1} [SARA94].

V.5. Besluit

In eerste instantie werd de glastransitietemperatuur van alle precursoren bepaald. Deze T_g blijkt in sterke mate bepaald te worden door de lange alkylstaart geplaatst op de polarisator. Ook de substituenten geplaatst op de aromatische ring en de invoering van uitgebreide starre aromatische structuren beïnvloeden duidelijk de glastransitietemperatuur van de gesynthetiseerde precursorpolymeren.

Een goed uitgevoerde conversie is van groot belang. Immers, het geconjugeerde polymeer zal allerlei defecten vertonen indien de conversie niet correct wordt uitgevoerd. Daarom werd de conversie van de gesynthetiseerde polymeren met verschillende technieken onderzocht. Zowel TGA, DIP-EI als FT-IR metingen werden hiervoor gebruikt.

De conversie van het precursorpolymeer gesubstitueerd met chlorides, van de elektronenrijke precursoren en de precursoren met een uitgebreide aromatische structuur vormt, volgens de uitgevoerde metingen, geen enkel probleem. De conversie van het nitrogesubstitueerde polymeer loopt echter mis. Er wordt waarschijnlijk een geconjugeerd polymeer gesynthetiseerd dat defecten vertoont en een lagere hoeveelheid dubbele bindingen bezit. Een feitelijke verklaring hiervoor konden we tot nu toe nog niet formuleren. De opvolging van de conversie met behulp van FT-IR metingen blijkt een nuttige techniek om de meest geschikte conversie-omstandigheden te bepalen.

Ook werd de degradatietemperatuur van de geconjugeerde polymeren bepaald met TGA en DIP-EI metingen. Aan de hand van deze metingen en gegevens uit de literatuur werd een degradatiemechanisme voorgesteld.

De geconjugeerde polymeren hebben naargelang hun aromatisch gedeelte een andere bandgap. Deze bandgap kan bepaald worden aan de hand van UV-Vis-spectroscopie en bepaalt zowel het foto- als elektroluminescentiespectrum. De chemische route ontwikkeld in ons laboratorium biedt de mogelijkheid om een verscheidenheid aan geconjugeerde polymeren te synthetiseren. Op deze manier zijn wij in staat om fotoluminescentie in een groot gedeelte van het zichtbare spectrum te bekomen.

V.6. Experimentele gegevens

Oven: SHEL-LAB 1410D vacuüm oven (vacuüm: 5 mbar)

CARBOLITE Cascade Control LAB69301 Furnace 11/96/2945 buisoven
(vacuüm: 0.5 mbar)

Pomp: Leybold DB4 pomp

Infrarood spectroscopie: Philips Pye Unicam SP-3000 IR
Perkin Elmer 1600 FT-IR

UV-Vis-spectroscopie: DW-2000 TM UV-Vis Spectrophotometer
Shimadzu UV-1602 UV-Visible Spectrophotometer

Fotoluminescentie: Perkin-Elmer LS-5B Luminescence Spectrometer

Thermogravimetrische analyse: Dupont Instruments 951 Thermogravimetric Analyzer, 50 ml stikstofstroom, opwarmsnelheid 10°C/min

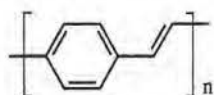
Differential Scanning Calorimetrie: Dupont Instruments 910 Differential Scanning Calorimeter, 80 ml stikstofstroom, opwarmsnelheid 20°C/min

Modulated Differential Scanning Calorimetrie: MDSC TA Instruments 2000, 30 ml heliumstroom, opwarmsnelheid 2.5 °C/min, amplitude 1.5°C, periode 60 sec, temperatuurs-calibratie met indium en benzofenon, C_p calibratie met PMMA NIST standaard, pannetjes: gesloten aluminium pannetjes

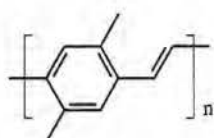
Massa spectroscopie: Finnigan MAT TSQ70, elektronen energie: 70 eV, Chemische Ionisatie: Reagensgas: *i*-Butaan, Reagensgasdruk: 3000 - 4000 mTorr, opwarmsnelheid: 120°C/min - vacuüm: $1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar

Algemene procedure voor de conversie

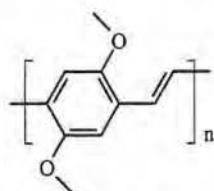
Het precursorpolymeer wordt opgelost in een geschikt solvent (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , dichlorobenzeen, *sec*-butanol) en aangebracht op een substraat door middel van spin coating of door druppelen van een polymeeroplossing. In het eerste geval bedraagt de gebruikte concentratie 0.01 mg/ml en het toerental 1500 toeren/min. Het substraat wordt gedurende 30 seconden gesponnen. Het polymeer wordt vervolgens in een oven op een welbepaalde temperatuur onder vacuüm geplaatst gedurende een gekozen tijd. In geval de vacuümoven wordt gebruikt, wordt het substraat rechtstreeks in de oven geplaatst. Als de buisoven wordt gebruikt, wordt het staal in een glazen buis geplaatst die onder vacuüm kan gebracht worden, en op zijn beurt in de buisoven wordt geplaatst. Na de conversie wordt het geconjugeerde polymeer best onder stikstofatmosfeer en in het duister bewaard. Voor de UV-Vis-absorptie en fotoluminescentie metingen werden kwartspaatjes gebruikt als substraat, voor de IR-metingen KBr-pellets.

Poly(*p*-fenyleen vinyleen) 16a (C_8H_6 , MG = 102.13)

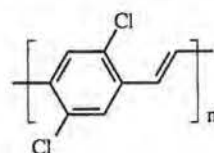
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3024 (m, trans vinyleen C-H stretch, 2975 (w, C-H stretch, rest), 1597 (w), 1518 (s), 1423 (w, C-C ring stretch), 1030 (w, S=O stretch, restfractie eliminatieproducten), 964 (s, trans vinyleen C-H stretch), 837 (s, benzeen), 665 (m, C-S stretch, restfractie eliminatieproducten)

Poly(2,5-dimethylfenyleen vinyleen) 16 ($C_{10}H_{10}$, MG = 130.18)

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3041 (m), 3008 (s, =CH stretch), 2967 (m, *n*-butyl, R-CH₃, asym. stretch, rest), 2917 (m, *n*-butyl, R-CH₂, asym. stretch, rest), 2867 (w, *n*-butyl, R-CH₃, sym. stretch, rest), 1792 (w), 1500 (s, arom. ring), 1458 (m, *n*-butyl, R-CH₃, asym. stretch), 958 (s, trans vinyleen, CH wag), 883 (m)

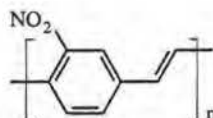
Poly(2,5-dimethoxyfenyleen vinyleen) 16 ($C_{10}H_{10}O_2$, MG = 162.18)

FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3055 (m), 2934 (w, *n*-butyl, CH₃, asym. stretch, rest), 2830 (w, *n*-butyl, CH₃, sym. stretch, rest), 1503 (m), 1464 (m), 1404 (m), 1352 (m), 1257 (m), 1205 (s, aromaat-O-C stretch), 1044 (s, aromaat-O-C stretch), 963 (m, trans, CH wag)

Poly(2,5-dichlorofenyleen vinyleen) 16 ($C_8H_4Cl_2$, MG = 171.02)

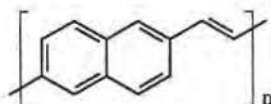
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3059 ($=\text{CH}$ stretch), 2954 (vw, alifatische $-\text{CH}_3$, van rest, asymmetrische stretch), 2925 en 28454 (w, $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$, van rest, asymmetrische stretch), 1479 en 1372 (m, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1338, 1241, 1080 (s, aromatische $\text{C}-\text{Cl}$), 958 (m, trans, $=\text{CH}$ wag vibratie), 880 (w), 577 (w)

Poly(2-nitrofenyleen vinyleen) 16 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{MG} = 147.13$)



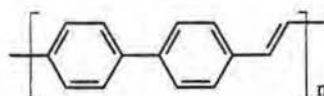
FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 2957 (w, *n*-butyl, CH_3 , asym. stretch, rest), 2928 (w, *n*-butyl, CH_2 , asym. stretch, rest), 2860 (w, *n*-butyl, CH_3 , sym. stretch, rest), 1525 (s, NO_2), 1349 (m, NO_2), 960 (w, trans, $=\text{CH}$ wag vibratie)

Poly(2,6-naftaleen vinyleen) 16 (C_{12}H_8 , $\text{MG} = 152.18$)



FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3021 (w, $=\text{CH}$ stretch), 2923 (w, *n*-octyl, CH_2 , asym. stretch, rest), 2853 (w, *n*-octyl, CH_2 , sym. stretch, rest), 1600 (m), 1500 (m), 958 (s, trans, $=\text{CH}$ wag), 888 (m, naftaleen, 1 geïsoleerde H), 814 (m, naftaleen, 2 adj. H), 480 (m)

Poly(4,4'-bifenyleen vinyleen) 16 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{MG} = 178.22$)



FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3025 (m, $=\text{CH}$ stretch), 2956 (w, *n*-butyl, CH_3 , asym. stretch, rest), 2928 (w, *n*-butyl, CH_2 , asym. stretch, rest), 2869 (w, *n*-butyl, CH_3 , sym. stretch, rest), 1498 (s), 964 (m, trans, $=\text{CH}$ wag), 818 (m, benzeen, 2 adj. H)

Referenties

- [BRAD91] D.D.C. Bradley, A.R. Brown, P.L. Burn, J.H. Burroughes, R.H. Friend, A.B. Holmes, K.D. MacKay, R.N. Marks, *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 3135
- [CORJ95] J.Cornil, D.A. dos Santos, D. Beljonne, J.L. Brédas, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5604
- [CORJ96] J. Cornil, D. Beljonne, D.A. dos Santos, Z. Shuai, J.L. Brédas, *Synthetic Metals*, 78 (1996) 209
- [CUMB96] B.H. Cumpston, K.F. Jensen, *Trends in Polymer Science*, 4 (5) (1996) 151
- [KINC60] C.A. Kingsbury, D.J. Cram, *Journal of the American Chemical Society*, 82 (1960) 1810
- [MONG96] G. Montaudo, C. Puglisi, J.W. de Leeuw, W. Hartgers, K. Kishore , K. Ganesh, *Macromolecules*, 29 (1996) 6466
- [REAM93] M. Reading, *Trends in Polymer Science*, 1 (8) (1993) 248
- [SARA94] A. Sarker, P.M. Lahti, *Polymer Preprints*, 35 (1) (1994) 790
- [VEGA92] A.K. van der Vegt, *Polymere: van keten tot kunststof*, Eerste druk, Delftse Uitgevers Maatschappij, Nederland, (1990) 52

Hoofdstuk VI

Suggesties voor verder werk

VI. Suggesties voor verder werk	159
VI.1. Premonomeersynthese	159
VI.2. Polymerisatie	159
VI.3. Conversie	161
Referenties	162

VI. Suggesties voor verder werk

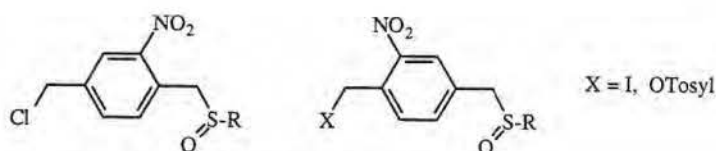
In dit hoofdstuk worden de belangrijkste vragen die resteren of ontstonden op een rijtje gezet en wordt een eventueel te volgen strategie om ze op te lossen nader bekeken. Ook worden, met de opgedane kennis in het achterhoofd, enkele interessante te polymeriseren premonomeren voorgesteld.

VI.1. Premonomeersynthese

Uit paragraaf III.3.2.4. blijkt dat het mogelijk is om asymmetrische sulfides gesubstitueerd met zwakke elektronenzuigers (Cl) te synthetiseren. De synthese van monosulfides met sterkere elektronenzuigers (CN) vormt echter nog steeds een probleem. Het zou kunnen dat de lage oplosbaarheid van het gesynthetiseerde bissulfoniumzout **12d** hier een rol speelt. Dit kan misschien opgelost worden door het bromide tegenion te vervangen door een chloride tegenion. Immers, uit de literatuur is geweten dat de aard van het tegenion van belang is bij het oplossingsgedrag van elektrolieten [BEEA93].

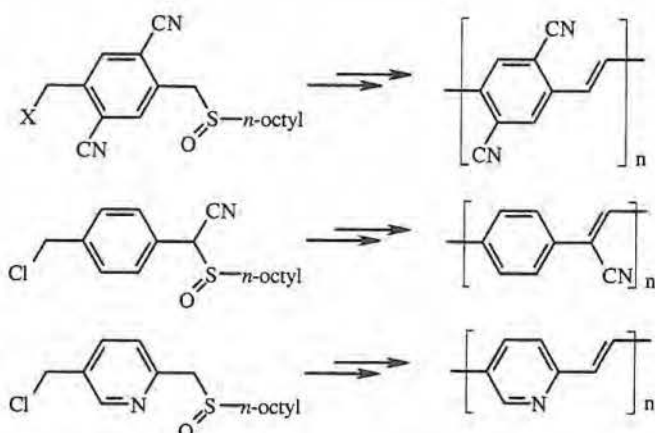
VI.2. Polymerisatie

Ondanks het uitgevoerde onderzoek blijven er nog steeds enkele vragen open aangaande de polymerisatie van het mono nitro premonomeer **14**. Hoe komt het bijvoorbeeld dat de moleculaire gewichten laag blijven, terwijl het er toch, volgens de UV-Vis-metingen, op lijkt dat het *p*-quinodimethaansysteem wordt gevormd en er redelijke rendementen worden bereikt? Ligt dit aan een veelvuldige initiatie of een eventuele keten-transfer? En wat is de verklaring voor de bimodale moleculaire gewichtsverdeling van de polymerisaties in *s*-butanol en formamide? Teneinde de polymerisatie van premonomeer **14** volledig te begrijpen is het nuttig om het andere regioisomeer van dit nitrogesubstitueerde premonomeer te synthetiseren en de polymerisatie ervan te bestuderen. Een aanvullende mogelijkheid is de vervanging van het chloride door een betere leaving groep. Ondertussen weten we ook dat apolaire solventen een positieve invloed uitoefenen op de polymerisatie van elektronenarme premonomeren en is het dus zeker interessant om hier bijvoorbeeld dioxaan als solvent te proberen.



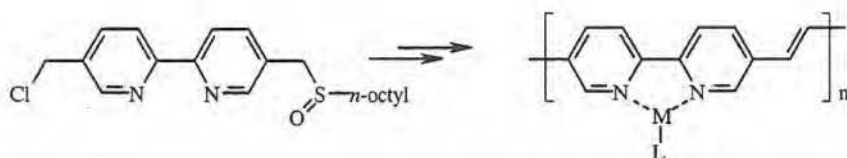
Figuur VI.1.: Nitrogesubstitueerde premonomeren

Eenmaal de oorzaak gekend is voor het feit dat er enkel lage moleculaire gewichten verkregen worden bij de polymerisatie van nitrogesubstitueerde premonomeren, kunnen andere elektronenarme premonomeren, zoals het cyanidegesubstitueerde premonomeer of het pyridine derivaat, misschien tot hoogmoleculaire gewichten gepolymeriseerd worden. Een interessant bijkomend feit bij het pyridine derivaat is de lagere resonantieënergie van de aromatische ring (28 kcal tegen 36 kcal voor een benzeenring). We verwachten dat dit een positieve invloed zal hebben op de polymerisatie.



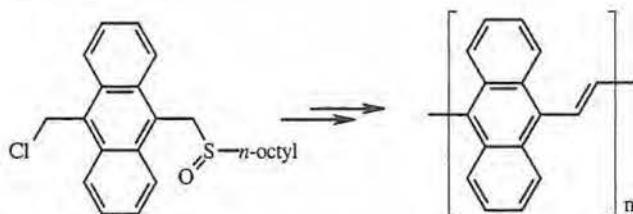
Figuur VI.2.: Elektronenarme premonomeren en overeenkomstige polymeren

Uit de resultaten van paragraaf IV.5. blijkt dat we het 2,6-naftyl derivaat, dat een resonantieënergie van 61 kcal heeft, tot hoge moleculaire gewichten kunnen polymeriseren. We zouden dus ook in staat moeten zijn om het bispyridyl derivaat, dat naar schatting een resonantieënergie van $2 \times 28 = 56$ kcal bezit, moeten kunnen polymeriseren. Het gevormde polymeer kan daarna eventueel gecomplexed worden, zodat op die manier, afhankelijk van het complexerende agens, de pyridineringen meer of minder in een vlak staan. De conjugatie wordt hierdoor respectievelijk verbeterd of verminderd. In het eerste geval veroorzaakt dit een roodverschuiving, in het tweede geval een blauwverschuiving.



Figuur VI.3.: Bispyridine derivaat

Het onderstaande premonomeer, het 9,10-anthraceen derivaat verliest slechts 11.5 kcal stabilisatieënergie wanneer het wordt omgezet van de benzoïdale naar de quinoïdale vorm. De quinoïdale vorm is zelfs zo stabiel dat dit 9,10-anthraceen derivaat niet kan gepolymeriseerd worden volgens de Wesslingroute [GARR94]. Ook de sterische hinder van de *peri*-waterstoffuncties zou een negatieve invloed hebben. Toevoeging van een externe radicaal initiator zou de reactie misschien toch kunnen opstarten.



Figuur VI.4.: Premonomeren met een uitgebreid aromatisch gedeelte

VI.3. Conversie

De omzetting van het nitrogesubstitueerde precursorpolymeer in het geconjugeerde polymeer levert een polymeer dat volgens de uitgevoerde TGA, DIP-EI en FT-IR, UV-Vis en fotoluminescentie metingen slechts een lage conjugatiegraad en een aanzienlijk aantal structurele fouten bezit. Tot nu toe zijn we niet in staat geweest om een duidelijk beeld te schetsen van hetgeen misloopt. Verder onderzoek is hier dan ook nodig.

Referenties

- [GARR94] R.O. Garay, H. Naarmann, K. Müllen, *Macromolecules*, 27 (1994) 1922
- [BEEA94] A. Beerden, Het effect van tegenionen op de eigenschappen van poly(*p*-fenyleen vinyleen) en hun precursorpolymeren, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum (1993)

Samenvatting en conclusies

Dankzij een onderzoek in de breedte over de route voor de synthese van poly(*p*-fenyleen vinyl)-achtigen, die ontwikkeld werd in onze onderzoeksgroep, kunnen we ons een vrij goed beeld vormen over de *mogelijkheden en beperkingen* van deze route. Dit onderzoek werd gepleegd door verscheidene soorten premonomeren te synthetiseren en trachten te polymeriseren onder verschillende omstandigheden. Ook werd er dieper ingegaan op enkele mechanistische aspecten van deze polymerisatie en werd de omzetting van de gesynthetiseerde precursoren naar hun geconjugeerde polymeren nader bekeken.

De premonomeren die gesynthetiseerd en gepolymeriseerd werden, kunnen grofweg opgedeeld worden in drie categorieën, elektronenrijke premonomeren, elektronenarme premonomeren en premonomeren met een uitgebreid aromatisch gedeelte. In eerste instantie werden deze premonomeren gesynthetiseerd volgens een fase transfer gekatalyseerde substitutiereactie. Daar wij echter met asymmetrisch gesubstitueerde premonomeren werken, moest er steeds met een grote overmaat aan substraat gewerkt worden. Dit bemoeilijkt de opzuivering van het uiteindelijke premonomeer in ernstige mate, met als gevolg dat kolomchromatografie steeds vereist is en synthese op grotere schaal bemoeilijkt wordt, wat als een nadeel verbonden aan onze route kan beschouwd worden.

Dit probleem werd grotendeels opgelost door bissulfoniumzouten als uitgangspunt te gebruiken voor de synthese van de asymmetrische sulfides. *Het bleek namelijk dat het mogelijk is om, uitgaande van een symmetrisch bissulfoniumzout, 1 molequivalent Na^+tBuO^- en 1 molequivalent van een thiol, een hoog rendement aan het monosulfide te bekomen via de procedure beschreven in paragraaf III.2.3.* En dit terwijl we normaal gezien een polymerisatie of een statistische verdeling van het dihalogenide, het monosulfide en het disulfide zouden verwachten. Tot nu toe kunnen asymmetrische sulfides van derivaten gesubstitueerd met elektronengevers of zwakke elektronenzuigers via deze opmerkelijk route gesynthetiseerd worden. Een belangrijk resultaat is ook dat door de hoge selectiviteit van de hierboven beschreven reactie, het gebruik van kolomchromatografie in principe kan worden vermeden, wat de opzuivering sterk vereenvoudigt en de mogelijkheid biedt om de synthese van sulfinyl premonomeren sterk op te schalen.

Zoals eerder vermeld, werden drie types premonomeren gepolymeriseerd volgens de precursorroute, ontwikkeld in ons laboratorium. Uit de behaalde resultaten blijkt dat deze route duidelijk beschikt over een aantal belangrijke voordelen ten opzichte van andere gelijkaardige syntheseroutes voor de aanmaak van geconjugeerde polymeren. *Door gebruik te maken van*

verschillende types solventen zijn wij in staat om een verscheidenheid aan premonomeren te polymeriseren.

Elektronenrijke hoogmoleculaire precursorpolymeren kunnen door gebruik te maken van protische apolaire solventen, zoals *s*-butanol, met een hoog rendement gesynthetiseerd worden. Deze polymeren zijn dankzij de differentiatie tussen de leaving groep en de polarisator stabiel tijdens en na de polymerisatie en kunnen gemakkelijk gedurende een zeer lange tijd in vaste toestand in een diepvriezer bewaard worden. De moleculaire gewichtsverdelingen zijn steeds monomodaal.

Voor de synthese van elektronenarme precursorpolymeren zijn apolaire solventen, zoals CH_2Cl_2 of *s*-butanol aangewezen. Dit geldt zowel voor de premonomeren gesubstitueerd met zwakke elektronenzuigers (chloride) als voor de premonomeren gesubstitueerd met een sterke zuiger (NO_2) *ortho* geplaatst ten opzichte van de chloromethylfunctie. Als gevolg van de verhoogde gevoeligheid voor basische eliminatie, zelfs in protische solventen, moeten meerdere equivalenten base vermeden worden. Volgens onze resultaten kunnen in de polymerisatie van dit type premonomeren in polaire aprotische solventen tegelijkertijd twee polymerisatiemechanismen optreden, een radicalaire kettingpolymerisatie die hogere moleculaire gewichten oplevert, en een anionische polymerisatie die eerder lage moleculaire gewichten voortbrengt.

Ook premonomeren met een grotere resonantieënergie, zoals het 2,6-naftyl of 4,4'-bisfenyl derivaat, kunnen via deze precursorroute gepolymeriseerd worden. De beste resultaten, dit wil zeggen de hoogste rendementen en moleculaire gewichten, worden hier behaald met aprotische solventen. In deze solventen is de base voldoende sterk om het premonomeer van de benzoïdale naar de quinoïdale vorm over te laten gaan. Als een gevolg van de moeilijkheid om het quinodimethaan te vormen kan ook hier de anionische polymerisatie in concurrentie treden met de radicalaire polymerisatie en worden bimodale gewichtsverdelingen bekomen. Het lage en hoge moleculaire gewicht kunnen worden gescheiden door middel van gefractioneerde precipitatie. Door de toevoeging van water en TEMPO werd respectievelijk dit hoog en laag moleculair gewicht apart aangemaakt en werd op die manier de oorzaak van het bimodaal karakter blootgelegd.

Een goed uitgevoerde conversie is van groot belang. Immers, het geconjugeerde polymeer zal allerlei defecten vertonen indien de conversie niet correct wordt uitgevoerd. Daarom werd de conversie en degradatie van de gesynthetiseerde polymeren met verschillende technieken onderzocht.

De geconjugeerde polymeren hebben naargelang hun aromatisch gedeelte een andere bandafstand. Deze bandafstand kan bepaald worden aan de hand van UV-Vis-spectroscopie en

bepaalt zowel het foto- als elektroluminescentiespectrum. De chemische route ontwikkeld in ons laboratorium biedt de mogelijkheid om een verscheidenheid aan geconjugeerde polymeren te synthetiseren. Op deze manier zijn wij in staat om fotoluminescentie in een groot gedeelte van het zichtbare spectrum te bekomen.

Summary and conclusions

Thanks to a broadwise research on the route for the synthesis of poly(*p*-phenylene vinylene) derivatives, developed in our research group, we acquired a quite good notion about the scope and limitations of this new route. This investigation was committed to the synthesis of several kinds of premonomers and the polymerisation of these premonomers under different reaction circumstances. We also went into some mechanistic aspects of this polymerisation and had a closer look at the conversion of the synthesised precursor polymers to their corresponding conjugated polymers.

The synthesised premonomers can roughly be divided into three categories, electron rich premonomers, electron poor premonomers and premonomers with an extended aromatic system. First these premonomers were synthesised according to a phase transfer catalysed substitution reaction. However, as we work with asymmetrically substituted premonomers, we always had to use a large excess of the substrate. This hampers the purification of the ultimate premonomer to a serious extend. The consequence is that column chromatography is a necessity and that the synthesis of these premonomers on a larger scale is very difficult, which can be seen as a disadvantage connected to our route.

This problem has been solved for the greater part by using bisulphonium salts as the starting materials for the synthesis of asymmetric sulphides. *It appeared that it is possible to obtain a high yield of monosulphide via the procedure described in paragraph III.2.3., starting from a symmetric bisulphonium salt, 1 mol equivalent Na⁺tBuO⁻ and 1 mol equivalent of a thiol.* In such an experiment we normally expect a polymerisation or a statistic distribution of the dihalogenide, the monosulphide and the disulphide. Until now we are able to synthesise asymmetric sulphides of derivatives substituted with electron donors or weak electron acceptors via this remarkable route. An important result is the high selectivity of the route described above, so that in principle the use of column chromatography can be avoided. This delivers the possibility to synthesise these premonomers on a large scale.

Like mentioned before, three types of premonomers were polymerised according to the route developed in our laboratory. From the results obtained, it appeared clearly that this route has the disposal of a number of important advantages with respect to other similar routes for the synthesis of conjugated polymers. *By the use of different solvent types, we are able to polymerise a diversity of premonomers.*

When we made use of protic apolar solvents, like *s*-butanol, for the synthesis of electron rich precursor polymers, we obtained high yields of high molecular weight polymers. As a

consequence of the difference between the leaving group and the polariser, these precursors are stable during and after the polymerisation and can be stored for a long time in solid state in a freezer. In all cases the molecular weights obtained are monomodal.

For the synthesis of electron poor precursor polymers apolar solvents, like CH_2Cl_2 or *s*-butanol, are the obvious means. This counts for premonomers substituted with weak electron withdrawing groups (chloride), as well as for premonomers substituted with a strong electron acceptor (NO_2) placed *ortho* with respect to the chloromethyl function. As a consequence of the higher sensitivity of these precursor polymers for basic elimination, even in protic solvents the use of an excess of the base must be avoided. According to our results two polymerisation mechanisms can appear at the same time when this type of premonomers is polymerised in polar aprotic solvents, a radical chain polymerisation which delivers higher molecular weights, and a anionic polymerisation which delivers rather low molecular weights.

Also premonomers which possess higher resonance energy, like the 2,6-naphthyl or the 4,4'-bisphenyl derivative, can be polymerised via this precursor route. The best results, this means the highest yields and molecular weights, are obtained when the polymerisation is carried out in aprotic solvents. In these solvents the base is strong enough for the transition of the premonomer from the benzoid to the quinoid state. As a consequence of the difficulty to form the *p*-quinodimethane system, the anionic polymerisation can enter into competition with the radical polymerisation, and bimodal molecular weight distributions are obtained. It is possible to separate the low and high molecular weights by means of fractionated precipitation. By the addition of water and TEMPO respectively the high and low molecular weight can be made separately. In this way the cause of the bimodal character of the molecular weight distribution was discovered.

The conversion from the precursor polymer to its conjugated form has to be carried out correctly. Indeed, the conjugated polymer will have all kinds of defects when the conversion is not carried out under ideal circumstances. That's why the conversion and degradation of the synthesised polymers is examined with several techniques.

The conjugated polymers have, depending on their aromatic part, a different band gap. This band gap can be determined by means of UV-Vis-absorption measurements and determines both the photo- and electroluminescence spectra. The route developed in our laboratory delivers the possibility to synthesise a variety of conjugated polymers. In this way we are able to obtain photoluminescence in a great part of the visible spectrum.

