

Jan Schäper: Synthese und Charakterisierung neuartiger monomerer, dimerer und polymerer 1,4-Dithiafulvene. 2001

Diese Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung p-konjugierter Polymere mit Dithiafulven(DTF)-Strukturelementen, die nach geeigneter Dotierung elektrische Leitfähigkeit erwarten lassen. Die Charakterisierung der unlöslichen Polymere erfolgte mittels MAS-NMR- und/oder IR-Spektroskopie, wobei die Spektren der Polymere mit denen niedermolekularer Modellspezies verglichen wurden.

Die Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilylsulfanylethynyl)benzol liefert ein Polymer aus alternierenden DTF-Einheiten und Benzolringen. Als Modellspezies diente in diesem Fall 4-Phenyl-5-trimethylsilyl-2-phenyl(trimethylsilyl)methyliden-1,3-dithiol. Dieses wurde neben 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol und dem neu vorgestellten 4-Phenyl-2-thienylmethyliden-1,3-dithiol mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht. Weitere Polymere wurden durch die oxidative Kopplung von dimeren DTF-Derivaten durch die Umsetzung mit DDQ dargestellt. Die hier vorgestellten dimeren Derivate bestehen aus zwei über eine Spacer-Gruppe verknüpften DTF-Einheiten. Die erhaltenen Polymere sind aus alternierenden "extended" Tetrathiafulvalen-Einheiten und den jeweiligen Spacergruppen aufgebaut. So erhält man beispielsweise, ausgehend von Bis(4-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)sulfan, ein dunkelbraunes Polymer.

Mit 1-Ethynyl-4-(thienylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)benzol und 4,5-Bis(methyloxycarbonyl)-2-(ethynylphenyl)methyliden-1,3-dithiol wurden ferner zwei Monomere synthetisiert, die sich über die Ethynyl-Gruppe in mit DTF-Substituenten versehene Polyacetylen-Derivate umwandeln lassen sollten. Darüber hinaus wird die Synthese von Poly(1-sulfanylethynyl-4-ethynyl)phenylen beschrieben, das durch die Umsetzung von 1,4-Diethynylphenylendilithium mit Bis(phenylsulfonyl)sulfan synthetisiert wurde.

This thesis deals with the synthesis and characterization of p-conjugated polymers with 1,4-Dithiafulvene(DTF)-building-blocks. After appropriate doping these polymers may exhibit electrical conductivity. The structures of the insoluble polymers were determined by MAS-NMR and/or IR-spectroscopy. The polymer-spectra are compared with spectra of soluble low molecular weight model-compounds.

Thermolysis of 1,4-Bis(trimethylsilylsulfanylethynyl)benzene results in a polymer consisting of alternating DTF-units and benzene rings. In this case 4-Phenyl-5-trimethylsilyl-2-phenyl(trimethylsilyl)methyliden-1,3-dithiole acted as model-compound. Besides 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol and the novel derivative 4-Phenyl-2-thienylmethyliden-1,3-dithiol this compound has been analyzed by 2-dimensional NMR-spectroscopy.

Furthermore novel dimeric DTF-derivatives composed of two DTF-units which are linked by a spacer-group are presented. The oxidizing coupling of these dimeric derivatives by the reaction with DDQ leads to polymers built up of extended Tetrathiafulvalene-units and the respective spacer-groups. For example from Bis(4-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiole-4-yl)sulfane one obtains a dark brown polymer.

With 1-Ethynyl-4-(thienylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)benzol and 4,5-Bis(methyloxycarbonyl)-2-(ethynylphenyl)methyliden-1,3-dithiole two monomers have been prepared which may be converted in Polyacetylene-derivatives grafted with DTF-units. The synthesis of Poly(1-sulfanylethynyl-4-ethynyl)phenylene by the reaction of 1,4-Diethynylphenylendilithium and Bis(phenylsulfonyl)sulfane is described as well.