

KATHOLIEKE  
UNIVERSITEIT  
LEUVEN



**Faculteit Wetenschappen**  
Departement Chemie  
Laboratorium voor Moleculaire  
Elektronica en Fotonica

---

# Chirale poly(3-alkoxythiofenen) en poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen): synthese en chiroptische eigenschappen

---

*Proefschrift ingediend voor het behalen van de graad van  
Doctor in de Wetenschappen*

**Marnix Vangheluwe**

april 2008

Promotoren:  
Prof. dr. T. Verbiest  
dr. G. Koeckelberghs

Copyright Faculteit Wetenschappen, Departement Chemie  
Wettelijk depot D/2008/10.705/17  
ISBN 978-90-8649-171-1

---

---

# Leden van de examencommissie

---

---

Prof. dr. Thierry Verbiest (promotor)

dr. Guy Koeckelberghs (promotor)

Prof. dr. Noël Boens

Prof. dr. Wim Dehaen

Prof. dr. Koen Binnemans

Prof. dr. em. Celest Samyn

dr. Wim De Borggraeve

Prof. dr. Etienne Schacht (UGent)



---

---

# Voorwoord

---

---

*Dit doctoraatsproefschrift is de vrucht van een vijftal jaren van intensief onderzoek. Hierbij is de hulp en ondersteuning van heel wat mensen erg belangrijk, daarom wil ik hen dan ook van harte bedanken.*

*Prof. dr. T. Verbiest, mijn promotor, voor de kans en het vertrouwen die hij mij gegeven heeft om dit doctoraat met succes te voltooien. Gedurende deze periode kon ik steeds rekenen op zijn wetenschappelijke expertise.*

*Dr. G. Koeckelberghs, mijn promotor, bedank ik voor de vele suggesties, ideeën, vruchtbare samenwerking, de vele synthetische weetjes én ondersteuning gedurende de gehele periode van dit werk.*

*De leden van de jury, voor het nalezen van de thesis en hun opmerkingen.*

*Prof. dr. em. C. Samyn wil ik bedanken voor de vele conversaties, het zetelen in mijn jury, het vele naleeswerk en de vaak onzichtbare, maar essentiële hulp, die u voor mij gerealiseerd hebt.*

*K. Duerinckx en Prof. dr. em. S. Toppet voor de hulp bij het opnemen en interpreteren van de NMR-spectra.*

*P. De Boer en B. Demarsin voor het uitvoeren van de massaspectrometrie.*

*D. Henot voor de hulp bij enkele tests op chirale HPLC kolommen.*

*Prof. dr. W. Dehaen en dr. W. De Borggraeve voor het advies bij enkele synthetische moeilijkheden.*

*Prof. dr. K. Binnemans, in wiens laboratorium het vloeibaar-kristallijn gedrag van enkele materialen onderzocht werd. J. Ramaekers en dr. T. Cardinaels, die voor de praktische uitvoering van deze metingen verantwoordelijk waren.*

*Kim en Jan, mijn twee thesisstudenten.*

*Prof. dr. em. M. Van Beylen voor de interessante verhalen en scherpe analyses tijdens de koffiepauzes.*

*Lieven, met wie ik samen mijn licentiaatsthesis en doctoraat voltooid heb. Bedankt voor de professionele én vriendschappelijke samenwerking!*

*Verder een dank-je-wel aan alle (voormalige) collega's van het labo. Ik mag oprecht zeggen dat het tof samenwerken met jullie was.*

*De K.U.Leuven voor de financiële steun.*

*Stefaan, met wie ik al jaren bevriend ben. Hierbij vernoem ik de vele toffe uitstapjes en meerdaagse reizen, maar ook voor een goede babbel maakte je altijd tijd vrij.*

*Mijn vrienden en familie wil ik hier eveneens bedanken. Bedankt voor jullie luisterbereidheid, interesse in mijn werk en de vele ontspanningsmomenten.*

*Mijn ouders, zussen en respectievelijke partners, bedank ik voor hun jarenlange steun, op welke wijze dan ook. Gelukkig waren jullie altijd bereid om voor "kleine broer" iets te doen.*

*Als laatste bedank ik Caroline, voor haar geduld, morele steun, en eindeloos enthousiasme.*

*Bedankt allemaal,  
Marnix*

---

---

# English abstract

---

---

In a first chapter, achiral and chiral poly(3-alkoxythiophene)s were prepared using three different methodologies, rendering polymers with different degrees of regioregularity. In a first approach, 3-alkoxythiophene was polymerized using  $\text{FeCl}_3$ , resulting in a highly regio-irregular poly(3-alkoxythiophene). Second, the GRIM methodology was applied, which resulted in poly(3-alkoxythiophene)s with relatively high, but not perfect, degrees of regioregularity. Finally, an alternative methodology was used, which consisted of the exclusive formation and subsequent polymerization of 2-bromomagnesio-3-alkoxy-5-bromothiophene and which resulted in poly(3-alkoxythiophene)s with (almost) perfect regioregularity.

The difference in regioregularity was evaluated with  $^1\text{H-NMR}$ , UV-vis and CD spectroscopy, cyclic voltammetry and Faraday rotation. The regioregular poly(3-alkoxythiophene)s show a very high  $\lambda_{\text{max}}$ , indicative for very high conjugation lengths. Moreover, the polymers could easily be oxidized and they were stable in both neutral as well as oxidized state. This stability can be correlated with the decrease of the oxidation potential. The reproducibility and reversibility of the oxidation was demonstrated by UV-vis spectroscopy. Finally, the origin of the difference in regiospecificity of the polymerization methodologies was discussed.

Also the influence of the substitution pattern on the chiroptical properties of regioregular poly(3-alkoxythiophene)s was investigated. Therefore, the (chiroptical) behavior of a (chiral) head-to-head-tail-to-tail (HH-TT) poly(3-alkoxythiophene) and a head-to-tail (HT) poly(3-alkoxythiophene) were compared. The UV-vis and CD spectra of the first mentioned polymer display an additional absorption band with corresponding monosignate Cotton effect, which can be ascribed to the supramolecular organization of HH-TT poly(3-alkoxythiophene)s.

In a next chapter, chiral, alternating copolymers of 2,5-dialkoxybenzenes and 3,3'-dialkoxy-2,2'-bithiophenes were prepared and their (chir)optical properties were studied. The polymers were prepared by a Stille coupling reaction and show high conjugation lengths in both solution and film. Fluorescence and UV-vis spectroscopy indicate that the polymers are present as rigid, highly conjugated polymer strands in solution. In a poor solvent mixture, the polymers aggregate and, if chiral substituents are incorporated, supramolecular chirality is observed. In annealed films, very large Cotton effects are observed.

Finally, an extension of this work was made by preparing functionalized, (a)chiral poly(phenylene-*alt*-bithiophene)s and the investigation of their chiroptical properties. The polymers were synthesized by a Stille coupling reaction and were functionalized with protected carboxylic acid and amino functions (*tert*-butyl ester and Boc, respectively). The polymers are present as well conjugated, rigid rods in solution, which (chirally) aggregate in nonsolvents and film. In a next step, the protecting group (*tert*-butyl ester in case of the carboxylic acid) was removed. Aggregation of an achiral carboxylic acid functionalized polymer can be induced by addition of amines; if chiral amines were used, the polymer chains chirally stack.



---

---

# Afkortingen en symbolen

---

---

a. e.	arbitraire eenheden
acac	acetylacetaat
Boc	<i>tert</i> -butoxycarbonyl
dba	dibenzylideenaceton
CV	cyclische voltammetrie
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-( <i>N,N</i> -dimethylamino)pyridine
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO	dimethylsulfoxide
dppp	1,3-bis(difenylfosfino)propaan
DSC	differentiële scanning calorimetrie
fwhm	bandbreedte op halve hoogte, <i>full width at half maximum</i>
GPC	gelpermeatiechromatografie
GRIM	<u>grignardmetathese</u>
HH	head-to-head
HT	head-to-tail
TT	tail-to-tail
LDA	lithium diisopropylamide
Me	methyl
Ms	mesyl (methaansulfonyl)
NBS	<i>N</i> -broomsuccinimide
P3AT	poly(3-alkylthiofeen)
P3AOT	poly(3-alkoxythiofeen)
PA	polyacetyleen

PF	polyfluoreen
PPE	poly(fenyleenethynyleen)
PPV	poly(fenyleenvinyleen)
THF	tetrahydrofuraan
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
*	chiraliteit
$g_{\text{abs}}$	anisotropiefactor; $g_{\text{abs}} = \Delta\epsilon/\epsilon$
$T_{\text{d}}$	degradatietemperatuur (°C)
$T_{\text{g}}$	glasovergangstemperatuur (°C)
$T_{\text{m}}$	smelttemperatuur (°C)
TLC	thin layer chromatography (dunnelaagchromatografie)
$\lambda_{\text{max}}$	golflengte van maximale absorptie (nm)
$\lambda_{\text{em}}$	golflengte van maximale emissie (nm)
$\lambda_{\text{ex}}$	excitatiegolflengte (nm)
$\epsilon$	molaire absorptiecoëfficiënt ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$ )
$\Delta\epsilon$	verschil in absorptie voor links en rechts circulair gepolariseerd licht ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$ )
$\Phi_{\text{f}}$	kwantumopbrengst van fluorescentie

---

---

# Inhoudstafel

---

---

<b>INLEIDING</b> .....	<b>- 1 -</b>
<b>DEEL I: THEORETISCHE ACHTERGROND</b> .....	<b>- 3 -</b>
<b>I Geconjugeerde polymeren</b> .....	<b>- 5 -</b>
I.1 Geleiding in geconjugeerde polymeren.....	- 5 -
I.2 Toepassingen van geconjugeerde polymeren.....	- 8 -
<b>II Gesubstitueerde polythiofenen</b> .....	<b>- 11 -</b>
II.1 Synthese van niet-gesubstitueerde polythiofenen.....	- 11 -
II.2 Synthese van (regio-onregelmatige) gesubstitueerde polythiofenen ..	- 12 -
II.2.1 Regioregelmatigheid in poly(3-alkylthiofenen).....	- 12 -
II.2.2 Metaal-gekatalyseerde kruis-koppelingspolymerisatie.....	- 14 -
II.2.3 Oxidatieve polymerisatie.....	- 16 -
II.3 Synthese van regio-regelmatige gesubstitueerde polythiofenen.....	- 17 -
II.3.1 Regioregelmatige head-head-tail-tail poly(3-alkylthiofenen)....	- 18 -
II.3.2 Regioregelmatige head-to-tail poly(3-alkylthiofenen) .....	- 19 -
II.3.2.a De McCullough-polymerisatie.....	- 19 -
II.3.2.b De Rieke polymerisatie .....	- 20 -
II.3.2.c De Grignard metathese polymerisatie (GRIM) .....	- 21 -
II.4 Karakterisatie van P3ATn .....	- 23 -
II.4.1 NMR-karakterisatie .....	- 23 -
II.4.2 UV-vis spectroscopie.....	- 24 -
II.4.3 Stapeling van P3ATn.....	- 26 -
II.5 Thermo- en solvatochromisme in polythiofenen.....	- 27 -
II.6 Poly(alkoxythiofenen).....	- 31 -
II.7 Ionochromisme in polythiofenen.....	- 32 -
<b>III Circulair dichroïsme en chiraliteit in polythiofenen</b> .....	<b>- 37 -</b>
III.1 Inleiding: gepolariseerd licht.....	- 37 -
III.2 Circulair dichroïsme.....	- 38 -
III.2.1 Inleiding .....	- 38 -

III.2.2	Chirale excitonkoppeling.....	- 41 -
III.3	Excitonkoppeling in chirale $\pi$ -geconjugeerde polymeren.....	- 43 -
<b>IV</b>	<b>Het Faraday-effect.....</b>	<b>- 47 -</b>
	<b>DOELSTELLING .....</b>	<b>- 49 -</b>
	<b>DEEL II: POLY(3-ALKOXYTHIOFENEN) .....</b>	<b>- 51 -</b>
<b>V</b>	<b>HT-poly(3-alkoxythiofenen).....</b>	<b>- 53 -</b>
V.1	Algemene situering .....	- 53 -
V.2	Resultaten en bespreking.....	- 57 -
V.2.1	Monomeersynthese.....	- 57 -
V.2.2	Polymeersynthese.....	- 59 -
V.2.3	Fysische eigenschappen.....	- 62 -
V.2.3.a	<sup>1</sup> H-NMR spectroscopie .....	- 63 -
V.2.3.b	UV-vis spectroscopie .....	- 64 -
V.2.3.c	CD spectroscopie .....	- 66 -
V.2.3.d	Studie van de geoxideerde toestand .....	- 67 -
V.2.3.e	Faraday-rotatie .....	- 70 -
V.2.4	Verklaring polymerisatiemechanisme .....	- 71 -
V.2.4.a	Mechanisme voor poly(3-alkylthiofenen).....	- 71 -
V.2.4.b	Mechanisme voor poly(3-alkoxythiofenen) met de 'aangepaste' McCullough-methode.....	- 73 -
V.2.4.c	Mechanisme voor poly(3-alkoxythiofenen) met de GRIM- methode .....	- 74 -
V.3	Conclusie.....	- 75 -
V.4	Experimenteel gedeelte .....	- 77 -
V.4.1	Synthese van de monomeren .....	- 77 -
V.4.1.a	Synthese van 3-methoxythiofeen .....	- 77 -
V.4.1.b	Synthese van 2,5-dibroom-3-methoxythiofeen .....	- 78 -
V.4.1.c	Synthese van 3-octyloxythiofeen .....	- 78 -
V.4.1.d	Synthese van (S)-(-)-3-(3,7-dimethyloctyloxy)thiofeen .....	- 79 -
V.4.1.e	Synthese van 2,5-dibroom-3-octyloxythiofeen .....	- 80 -
V.4.1.f	Synthese van (S)-(-)-2,5-dibroom-3-(3,7- dimethyloctyloxy)thiofeen .....	- 81 -
V.4.1.g	Synthese van 2-broom-4-octyloxythiofeen .....	- 82 -

V.4.1.h	Synthese van (S)-(+)-2-broom-4-(3,7-dimethyloctyloxy)thiofeen	- 83 -
V.4.1.i	Synthese van (S)-(-)-3,7-dimethyloctan-1-ol	- 84 -
V.4.2	Synthese van de polymeren	- 85 -
V.4.2.a	Synthese van de polymeren <b>pol 1</b> en <b>pol 1*</b>	- 85 -
V.4.2.b	Synthese van <b>pol 2</b> en <b>pol 2*</b>	- 86 -
V.4.2.c	Synthese van <b>pol 3</b> en <b>pol 3*</b>	- 87 -
<b>VI</b>	<b>Invloed van het substitutiepatroon in P3AOTn</b>	<b>- 89 -</b>
VI.1	Inleiding	- 89 -
VI.2	Resultaten en bespreking	- 90 -
VI.2.1	Synthese van de monomeren	- 90 -
VI.2.2	Polymeersynthese	- 92 -
VI.2.3	Vergelijking fysische eigenschappen van pol 3* en pol 4*	- 93 -
VI.2.3.a	Vergelijking van de chiroptische eigenschappen van <b>pol 3*</b> en <b>pol 4*</b> in oplossing	- 94 -
VI.2.3.b	Chiroptische eigenschappen van <b>pol 3*</b> en <b>pol 4*</b> in film	- 99 -
VI.2.3.c	Studie van de geoxideerde toestand van <b>pol 3*</b> vs <b>pol 4*</b>	- 101 -
VI.3	Conclusie	- 102 -
VI.4	Experimenteel gedeelte	- 103 -
VI.4.1	Synthese van de monomeren	- 103 -
VI.4.1.a	Synthese van (S)-(-)-2-broom-3-(3,7-dimethyloctyloxy)thiofeen	- 103 -
VI.4.1.b	Synthese van (S)-(+)-3,3'-di(3,7-dimethyloctyloxy)-[2,2'-bithiofeen]	- 104 -
VI.4.1.c	Synthese van 2,2'-bithiofeen	- 105 -
VI.4.1.d	Synthese van 3,3',5,5'-tetrabroom-2,2'-bithiofeen	- 106 -
VI.4.1.e	Synthese van 3,3'-dibroom-2,2' bithiofeen	- 107 -
VI.4.1.f	Synthese van (S)-(-)-5,5'-dibroom-3,3'-di(3,7-dimethyloctyloxy)-[2,2'-bithiofeen]	- 107 -
VI.4.1.g	Synthese van (S)-(+)-5,5'-di(trimethyltin)-3,3'-di(3,7-dimethyloctyloxy)-[2,2'-bithiofeen]	- 108 -
VI.4.2	Synthese van pol 4*	- 109 -

## DEEL III: POLY(FENYLEEN-*ALT*-BITHIOFENEN) ..... - 111 -

<b>VII</b>	<b>Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-<i>alt</i>-bithiofenen).....</b>	<b>- 113 -</b>
VII.1	Inleiding.....	- 113 -
VII.2	Resultaten en bespreking.....	- 114 -
VII.2.1	Synthese van de monomeren.....	- 114 -
VII.2.2	Synthese van de polymeren.....	- 116 -
VII.2.3	Fysische eigenschappen.....	- 119 -
VII.2.3.a	Opbrengsten, GPC en DSC analyse.....	- 119 -
VII.2.3.b	Chiroptische eigenschappen in oplossing.....	- 120 -
VII.2.3.c	Fluorescentiegedrag van de polymeren in oplossing.....	- 128 -
VII.2.3.d	Chiroptische gedrag van de polymeren in film.....	- 129 -
VII.2.3.e	Oxidatiegedrag van de polymeren in films.....	- 133 -
VII.3	Conclusie.....	- 135 -
VII.4	Experimenteel gedeelte.....	- 136 -
VII.4.1	Synthese van de monomeren.....	- 136 -
VII.4.1.a	Synthese van 1,4-dioctyloxybenzeen.....	- 136 -
VII.4.1.b	Synthese van ( <i>S</i> )-(+)-1,4-di(3,7-dimethyloctyloxy)benz. .	- 137 -
VII.4.1.c	Synthese van 1,4-dibroom-2,5-dioctyloxybenzeen.....	- 137 -
VII.4.1.d	Synthese van ( <i>S</i> )-(-)-1,4-dibroom-2,5-di(3,7-dimethyloctyloxy)benzeen.....	- 138 -
VII.4.1.e	Synthese van 1,4-dijood-2,5-dioctyloxybenzeen.....	- 139 -
VII.4.1.f	Synthese van 1,4-di(trimethyltin)-2,5-dioctyloxybenzeen.....	- 140 -
VII.4.1.g	Synthese van ( <i>S</i> )-(+)-3,7-dimethyloctylbromide.....	- 141 -
VII.4.1.h	Synthese van 2-broom-3-octyloxythiofeen.....	- 142 -
VII.4.1.i	Synthese van 3,3'-dioctyloxy-[2,2'-bithiofeen].....	- 143 -
VII.4.1.j	Synthese van 5,5'-dibroom-3,3'-dioctyloxy-[2,2'-bithiofeen] ...	- 144 -
VII.4.1.k	Synthese van 5,5'-di(trimethyltin)-3,3'-dioctyloxy-[2,2'-bithiofeen].....	- 145 -
VII.4.2	Synthese van de polymeren.....	- 146 -
<b>VIII</b>	<b>Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-<i>alt</i>-bithiofenen).....</b>	<b>- 147 -</b>
VIII.1	Motivatie.....	- 147 -
VIII.2	Inleiding en situering.....	- 149 -
VIII.3	Resultaten en bespreking.....	- 150 -
VIII.3.1	Synthese van de monomeren.....	- 150 -
VIII.3.2	Synthese van de precursorpolymeren.....	- 152 -
VIII.3.3	Fysische eigenschappen.....	- 156 -

VIII.3.3.a	Opbrengsten, GPC en DSC analyse .....	- 156 -
VIII.3.3.b	UV-vis van de precursorpolymeren in oplossing .....	- 157 -
VIII.3.3.c	CD van de precursorpolymeren in oplossing .....	- 159 -
VIII.3.3.d	Emissie spectroscopie .....	- 159 -
VIII.3.3.e	Chiroptische eigenschappen van de polymeren in film ....	- 160 -
VIII.3.3.f	Chiroptische eigenschappen ontschermd polymeren .....	- 162 -
VIII.4	Conclusie .....	- 168 -
VIII.5	Experimenteel gedeelte .....	- 170 -
VIII.5.1	Synthese van de monomeren .....	- 170 -
VIII.5.1.a	Synthese van tert-butyl 8-broomoctanoaat .....	- 170 -
VIII.5.1.b	Synthese van 1,4-bis[7-(tert-butoxycarbonyl)heptyloxy]benzeen .....	- 171 -
VIII.5.1.c	Synthese van 2,5-dibroomhydrochinon .....	- 171 -
VIII.5.1.d	Synthese van 1,4-bis[7-tert-butoxycarbonyl]heptyloxy]-2,5-dibroombenzeen .....	- 172 -
VIII.5.1.e	Synthese van 8-(thioacetoxy)broomoctaan .....	- 173 -
VIII.5.1.f	Synthese van N-Boc-6-amino-1-hexanol .....	- 174 -
VIII.5.1.g	Synthese van N-Boc-6-amino-1-hexyl methaansulfonaat .....	- 175 -
VIII.5.1.h	Synthese van 1,4-dibroom-2,5-bis[8-(thioacetoxy)octyloxy]benzeen .....	- 175 -
VIII.5.1.i	Synthese van 1,4-bis[(tert-butoxycarbonyl)methoxy]-2,5-dibroombenzeen .....	- 176 -
VIII.5.1.j	Synthese van 1,4-bis[6-[(tert-butoxycarbonyl)amino]hexyloxy]-2,5-dibroombenzeen .....	- 177 -
VIII.5.2	Synthese van de polymeren .....	- 178 -
VIII.5.2.a	Algemene synthese van de beschermde polymeren .....	- 178 -
VIII.5.2.b	Synthese van het ontschermd polymeer ( <b>P(7-COOH)</b> ) ...	- 179 -
<b>IX</b>	<b>Algemeen besluit .....</b>	<b>- 181 -</b>
<b>X</b>	<b>Experimentele technieken .....</b>	<b>- 185 -</b>
X.1	NMR spectroscopie .....	- 185 -
X.2	Smeltpuntsbepaling .....	- 185 -
X.3	Gelpermeatiechromatografie (GPC) .....	- 185 -
X.4	Massaspectrometrie .....	- 185 -
X.5	Differentiële scanning calorimetrie (DSC) .....	- 186 -
X.6	Polarimetrie .....	- 186 -
X.7	UV-vis spectroscopie (UV-vis) .....	- 186 -
X.8	Circulair dichroïsme (CD) .....	- 187 -

X.9	Fluorescentie spectroscopie.....	- 187 -
X.10	Spincoaten.....	- 187 -
X.11	Cyclische voltammetrie (CV).....	- 188 -

**REFERENTIES..... - 189 -**

**PUBLICATIELIJST ..... - 199 -**

**BIJGEWOONDE CONGRESSEN ..... - 201 -**



---

---

# Inleiding

---

---

Het onderzoek naar de synthese en eigenschappen van allerlei specialiteitspolymeren vormt een belangrijk onderdeel binnen de chemie als exacte wetenschap. Vooral de toepasbaarheid en de commercialisering van zulke materialen maakt dit onderwerp ook voor de industrie heel aantrekkelijk. Het hoeft dan ook geen betoog dat de ontwikkeling en de introductie van tal van toepasbare polymeerclassen onze hedendaagse levenswijze drastisch heeft veranderd.

Geconjugeerde (geleidende) polymeren vormen een belangrijk onderdeel binnen de polymeren. Deze materialen koppelen immers de belangrijke elektrische en optische eigenschappen van halfgeleiders aan de aantrekkelijke mechanische karakteristieken en de unieke verwerkbaarheid van polymeren. Het laatste decennium was er echt een *boom* van publicaties op het raakvlak van de halfgeleidersfysica, de polymeerchemie en de nanotechnologie. Dit leidde tot vele toepassingen, zoals licht emitterende diodes, anti-statische films, zonnecellen en nog veel meer.

Gesubstitueerde polythiofenen zijn een belangrijke klasse van geconjugeerde polymeren. Ze bevatten een zeer lange conjugatielengte en dankzij hun hoge graad van regelmatigheid vormen zij gemakkelijk een supramoleculaire structuur. Ook chirale polythiofenen genieten de laatste tijd veel aandacht. Deze chiraliteit wordt vaak door middel van een chirale zijketen in het polythiofeen geïmplementeerd.

Hierbij is het erg interessant om te onderzoeken hoe die chiraliteit zich manifesteert in de supramoleculaire organisatie van het polymeer zelf. Dit onderzoek geeft immers fundamentele inzichten hoe deze chirale, gesubstitueerde polythiofenen zich, afhankelijk van de omgeving waarin ze zich bevinden (solvent, film, temperatuur, enzovoort), (chiraal) organiseren. Het fundamentele onderzoek naar deze chirale structuur-eigenschapsrelaties

in poly(3-alkoxythiofenen) en poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) vormt dan ook het hoofdthema van dit doctoraatsproefschrift.

In een eerste deel van dit werk wordt nagegaan wat de invloed van de regioregelmaticheid op de chiroptische eigenschappen van poly(3-alkoxythiofenen) is. Voor dit onderzoek worden drie polymerisatiemethodes, die elk een verschillende graad van regioregelmaticheid genereren, met elkaar vergeleken. Hierbij aansluitend wordt ook onderzocht wat de invloed van het substitutiepatroon op de chiroptische eigenschappen van deze poly(3-alkoxythiofenen) is.

In een tweede deel worden (chirale) alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) bereid en worden hun chiroptische eigenschappen onderzocht. Als laatste onderdeel worden deze copolymeren gefunctionaliseerd en wordt nagegaan of deze interageren met chirale additieven. Op deze wijze wordt een sterke nadruk gelegd op de (mogelijke) toepasbaarheid van deze polymeerklasse als (chirale) sensoren.

---

---

# Deel I: Theoretische achtergrond

---

---

In het eerste hoofdstuk van het theoretische gedeelte worden enkele basisprincipes van geconjugeerde polymeren voorgesteld. Het geleidingsmechanisme wordt hierbij kort besproken. Vervolgens worden ook enkele toepassingen van geconjugeerde polymeren bondig behandeld.

In een tweede hoofdstuk ligt de nadruk op gesubstitueerde polythiofenen. Poly(3-alkylthiofenen) worden hierbij als voorbeeld gegeven. De verschillende chemische syntheses van deze materialen worden uitvoerig besproken. Daarbij wordt speciale aandacht verleend aan de regioregelmatigheid in poly(3-alkylthiofenen) en de invloed hiervan op hun chiroptische eigenschappen. De voordelen van poly(alkoxythiofenen), de centrale polymeren van dit onderzoekswerk, worden eveneens aangehaald.

Hoofdstuk drie geeft een algemene inleiding omtrent circulair dichroïsme. Een overzicht van chiraliteit in  $\pi$ -geconjugeerde polymeren en de invloed hiervan op de supramoleculaire structuur wordt uitvoerig besproken.

In het vierde hoofdstuk wordt het Faraday-effect kort toegelicht.



# I Geconjugeerde polymeren

---

---

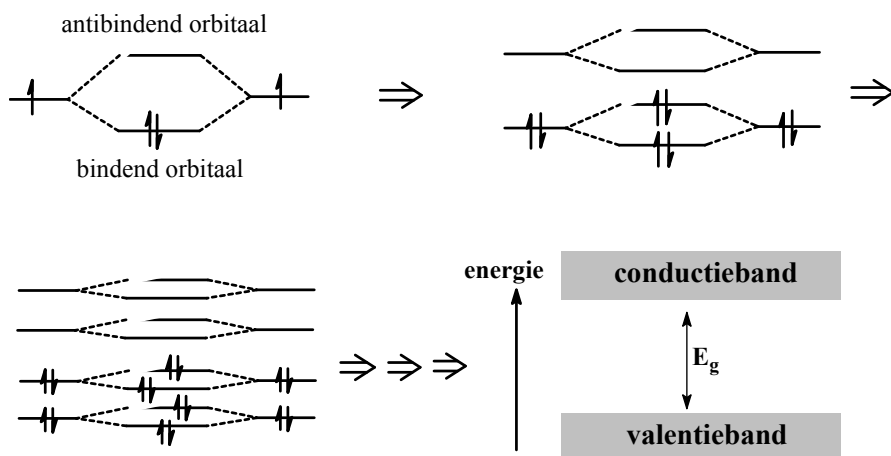
Polymeren werden vroeger onder isolatoren gecatalogeerd. Gedurende de voorbije decennia werd een nieuwe klasse van polymeren ontwikkeld, namelijk geconjugeerde polymeren, die de elektrische stroom wel kunnen geleiden. Geconjugeerde polymeren bestaan uit een basisstructuur van alternerend enkel en dubbele/drievoudige bindingen. Deze materialen worden gekenmerkt door een sterke delokalisatie van  $\pi$ -elektronen, waardoor zij een sterk verhoogde geleidbaarheid kunnen vertonen. De basisprincipes van geleiding in geconjugeerde polymeren en enkele toepassingen worden in dit eerste hoofdstuk behandeld.

## I.1 Geleiding in geconjugeerde polymeren

Verbindingen worden volgens hun geleidbaarheid ingedeeld in één van de volgende groepen: geleiders, halfgeleiders en isolatoren. In de vaste toestand leidt de interactie tussen verschillende atomen of moleculen tot een differentiatie van de elektronische energieniveaus. Hierbij ontstaan uiteindelijk energiebanden. De hoogst gevulde band wordt de valentieband genoemd, de laagst ongevlude band is de conductieband. In Figuur I.1 wordt deze bandenstructuur weergegeven.

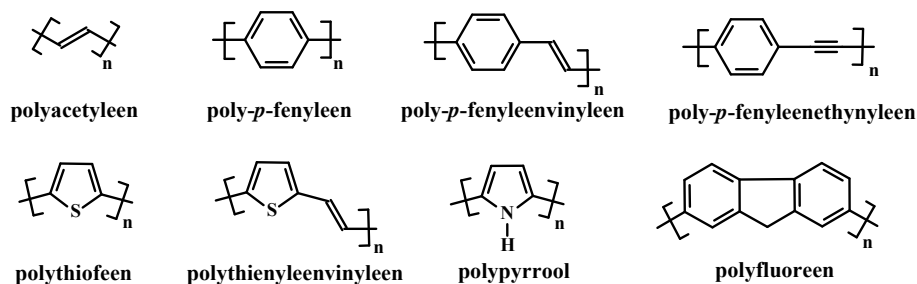
De grootte van de bandspleet ( $E_g$ ) tussen beide banden is afhankelijk van de mate waarin de atomen of moleculen met elkaar interageren. Bij metalen overlappen de gevulde en niet-gevlude banden elkaar, zodat er geen bandspleet tussen de valentie- en conductieband is. Halfgeleiders hebben een bandspleet die kleiner is dan ca. 2 eV, waardoor een elektron via thermische excitatie uit de valentieband naar de conductieband kan overgaan. Isolatoren bezitten typisch een bandspleet van meerdere eV's.

## I Geconjugeerde polymeren



Figuur I.1 Ontstaan van de bandenstructuur

Tegenwoordig bestaat er een veelheid aan geconjugeerde polymeren bestaande uit een basisstructuur van alternerend enkel en dubbele-drievoudige bindingen. Een aantal klassen van niet-gesubstitueerde geconjugeerde polymeren is in Figuur I.2 weergegeven. Het gebruik van een fenylkern in de repeterende structuur komt vaak voor, alsook het inbouwen van aromatische thiofeen- of pyrroleenheden.



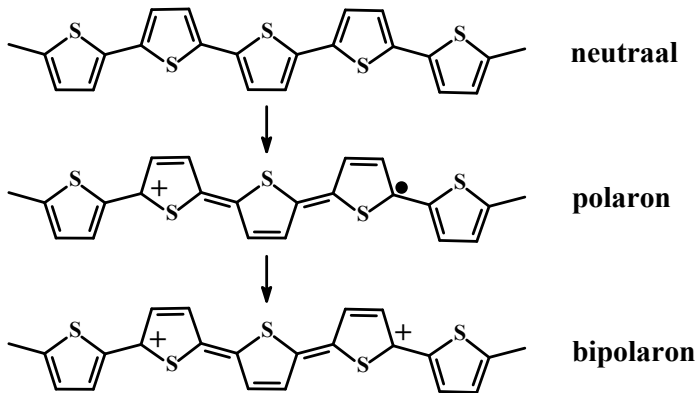
Figuur I.2 Chemische structuur van verschillende geconjugeerde polymeren

De ontwikkeling van polyacetyleen vormt een belangrijke mijlpaal in de geschiedenis van de geleidende polymeren. Dit polymeer is op zich een halfgeleider en weinig geschikt voor elektrische geleiding. In 1977 werd door het gezamenlijk onderzoek van Shirakawa, McDiarmid en Heeger<sup>1</sup> aangetoond dat de geleidbaarheid van polyacetyleen met een factor  $10^7$  kan verhoogd worden door een polyacetyleenfilm te laten reageren met

jodiumdamp. Men zou kunnen verwachten dat elke binding evenveel dubbelbindingskarakter heeft. Experimenteel en ook theoretisch werd echter vastgesteld dat er een zekere alternatie in de bindingslengte aanwezig is, wat de Peierls<sup>2,3</sup>distortie genoemd wordt. De experimentele bandafstand van 1,4 eV voor *trans*-polyacetyleen leidt tot een intrinsieke geleidbaarheid van ongeveer  $10^{-6}$  S/cm. Ter vergelijking: koper heeft een geleidbaarheid van  $10^6$  S/cm, terwijl kwarts amper een geleidbaarheid van  $10^{-18}$  S/cm vertoont.

Poly(*p*-fenyleen), polypyrrool en polythiofeen zijn voorbeelden van geconjugeerde polymeren met een niet-ontaarde grondtoestand. Deze polyaromaten hebben resonantievormen waarvoor een chinoïdale en een (stabielere) aromatische structuur geschreven kan worden.

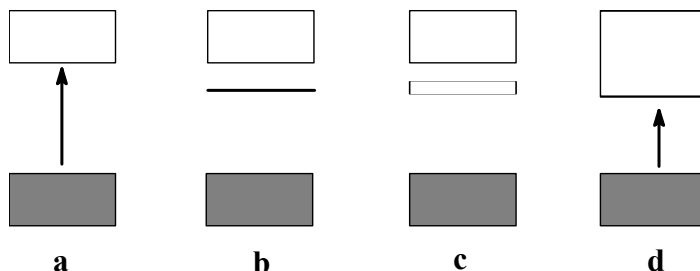
Het geleidingsmechanisme wordt hier voor polythiofeen besproken.<sup>4</sup> Door dotering (met bijvoorbeeld  $I_2$ ) wordt een elektron uit het  $\pi$ -systeem verwijderd. Hierdoor ontstaat een vrij radikaal en een positieve lading (radikaal kation). De combinatie van zo'n radikaal en een kation wordt een polaron genoemd (zie Figuur I.3) en in het energieschema ontstaat een nieuw niveau in de bandspleet.



Figuur I.3 Voorstelling van polaron en bipolaron in polythiofeen

Bij toenemende oxidatie wordt ook het ongepaarde elektron uit het  $\pi$ -systeem weggehaald, waardoor een bipolaron ontstaat. Omdat een dikation stabiel is dan twee aparte polaronen, ontstaan op die manier bipolaronbanden die zich tussen de bandspleet bevinden. Bij hoge dotering zal de conductieband uiteindelijk overlappen met de bovenste bipolaronband. De

bandafstand tussen HOMO en LUMO wordt dan kleiner dan in de ongedoteerde toestand. Dit wordt in Figuur I.4 geïllustreerd.



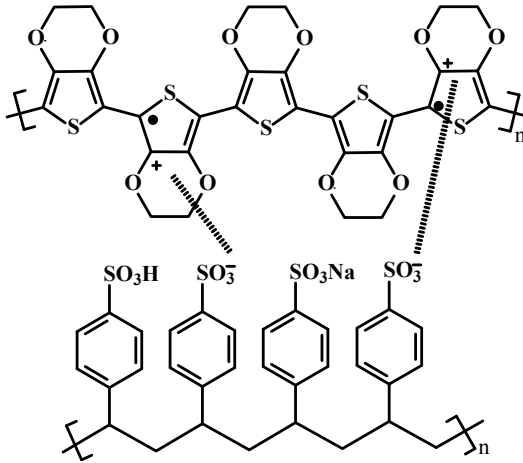
Figuur I.4 Bandafstand tussen HOMO en LUMO in polythiofeen: a) ongedoteerd, b) licht gedoteerd, c) zwaar gedoteerd, d) volledig gedoteerd

Om echter op macroscopische schaal een hoge geleidbaarheid te verkrijgen, is er een ladingoverdracht tussen de polymeerketens nodig. Dit wordt vaak verklaard door het ‘hopping-model’.<sup>4</sup> Dit model beschrijft dat ladingen ‘hoppen’ (overspringen) van de éne naar de andere polymeerketen. Deze macroscopische geleiding is in grote mate afhankelijk van de structuur, de organisatie van de polymeerketens in de stalen en hun morfologie.<sup>5</sup>

## I.2 Toepassingen van geconjugeerde polymeren

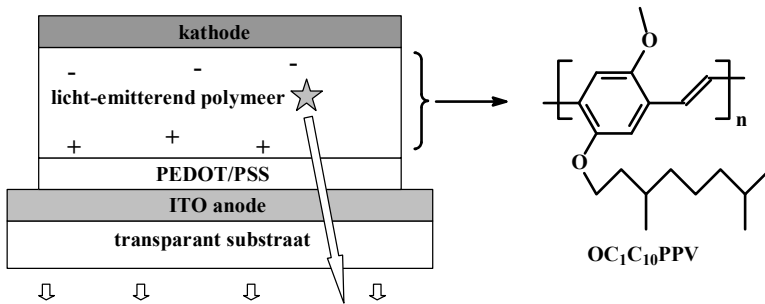
De bovengenoemde basispolymeren in Figuur I.2 zijn vaak moeilijk verwerkbaar en niet oplosbaar in de gangbare organische solventen. Polyacetyleen is bijvoorbeeld erg onstabiel in aanwezigheid van zuurstof, waardoor de geleidbaarheid na doteren snel afneemt. Door het invoeren van substituenten, meestal langere alkylgroepen, worden de geconjugeerde polymeren oplosbaar en dus beter toegankelijk voor onderzoek, zowel in oplossing als in film. Door de verscheidenheid aan substituenten, al dan niet vertakt, kunnen de eigenschappen gemodificeerd worden. Sinds halfweg de jaren tachtig zijn er dan ook vele toepassingen van organische halfgeleiders ontwikkeld. Een belangrijke doorbraak hierbij is de ontwikkeling van poly(ethyleendioxythiofeen) of kortweg PEDOT<sup>6</sup> (Figuur I.5).





Figuur I.5 Eenvoudige voorstelling van PEDOT/PSS

In de praktijk wordt een oxidatieve polymerisatie van ethyleendioxythiofeen in aanwezigheid van natrium polystyreensulfonaat uitgevoerd. Tegenwoordig wordt PEDOT-PSS vaak gebruikt als geleidende, transparante laag in licht emitterende diodes (LEDs). Begin jaren negentig groeide de interesse om LEDs te construeren op basis van geconjugeerde polymeren.<sup>7</sup> De opbouw van een eenvoudige LED wordt in Figuur I.6 voorgesteld.



Figuur I.6 Structuur van een LED en voorbeeld van geconjugerd polymeer

Als positieve elektrode voor gateninjectie wordt indium tin oxide (ITO)<sup>8</sup> gebruikt dat een hoge werkfunctie heeft en transparant is in het zichtbare gebied. Aluminium, magnesium of calcium<sup>9</sup> worden gebruikt als elektroneninjecterende laag (kathode). De licht-emitterende laag kan bijvoorbeeld gebaseerd zijn op een derivaat van poly(*p*-fenyleenvinyleen) (PPV), zoals

OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>PPV, zie Figuur I.6. Elektronen en gaten worden in de polymeerfilm gevormd die vervolgens combineren tot een neutrale, geëxciteerde toestand (excitonen). Deze kunnen vervallen door lichtemissie. Omwille van de grote verscheidenheid aan geconjugeerde polymeren en de mogelijkheid om ze chemisch te modificeren kan de emissiekleur gevarieerd worden.

---

---

## II Gesubstitueerde polythiofenen

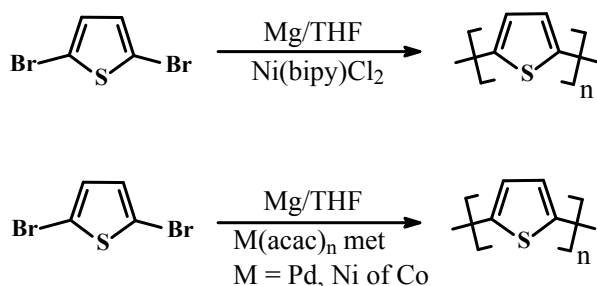
---

---

Polythiofeen bezit een aantal voordelen ten opzichte van andere polymeerclassen. Ten eerste heeft de bouwsteen, thiofeen, een lagere resonantie-energie dan de analoge benzeenderivaten, waardoor de polymeren, opgebouwd uit deze monomeren, over een grotere elektronen-delokalisatie beschikken. Anderzijds is de resonantie-energie voldoende hoog, zodat deze materialen toch een goede stabiliteit vertonen. Ten tweede beschikken thiofeenderivaten, in tegenstelling tot bijvoorbeeld furan, over veel meer synthetische mogelijkheden. Stabiliteit en synthetische toegankelijkheid maken van polythiofenen goede kandidaten voor bovenvernoemde toepassingen (zie I.2). De inbouw van alkylketens kan de oplosbaarheid van de desbetreffende polythiofenen verhogen. Omdat 3-gesubstitueerde thiofenen asymmetrische moleculen zijn, speelt de regioregelmatigheid een belangrijke rol bij de polymerisatie van deze verbindingen. In dit hoofdstuk wordt eerst de chemische synthese van gesubstitueerde polythiofenen besproken. Vervolgens wordt verder ingegaan op de karakterisatie, de fysische eigenschappen en de structuur van poly(3-alkylthiofenen).

### II.1 Synthese van niet-gesubstitueerde polythiofenen

De eerste chemische bereidingen van niet-gesubstitueerde polythiofenen werd in 1980 door twee onderzoeksgroepen<sup>10, 11</sup> gerapporteerd. Beide groepen synthetiseerden polythiofeen door middel van een metaal-gekatalyseerde polycondensatie-polymerisatie van 2,5-dibroomthiofeen (zie Figuur II.1). Het polythiofeen bereid op deze twee manieren, bevat een groot gedeelte aan onoplosbare fractie. Niet-gesubstitueerde polythiofenen zijn beperkt oplosbaar in de gangbare organische solventen. Polythiofeen met een molecuulgewicht groter dan 3000 g/mol zijn niet oplosbaar in warme chloroform.<sup>12</sup>



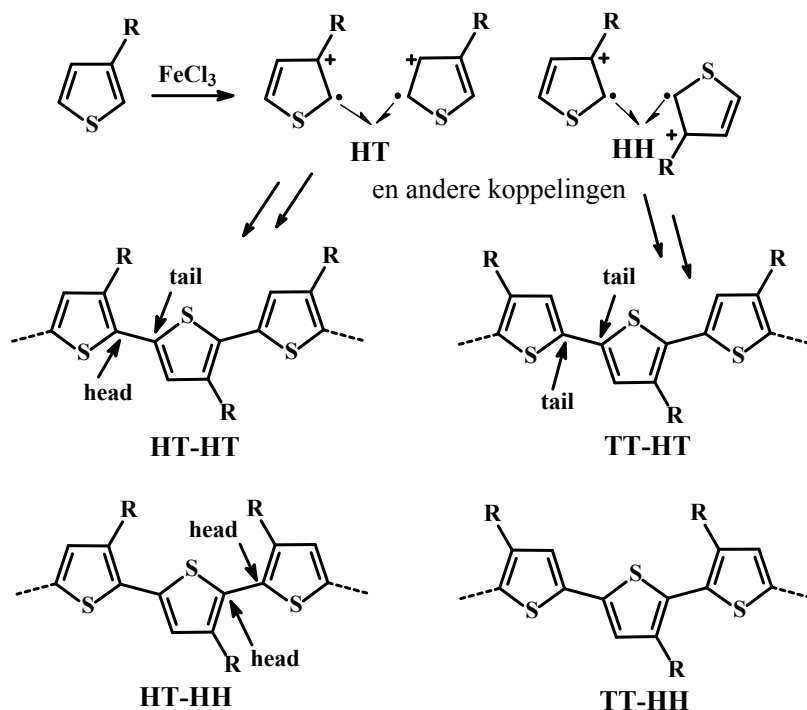
Figuur II.1 De eerste chemische synthese van polythiofeen

## II.2 Synthese van (regio-onregelmatige) gesubstitueerde polythiofenen

De vraag naar oplosbare polythiofenen noopte de onderzoekers naar andere oplossingen. Substitutie van polythiofenen met alkylketens maakt polythiofeen oplosbaar en verwerkbaar. Een bijkomend onderwerp van de substitutie met alkylketens in de 3-positie is de rol van de regioregelmatigheid in de polymerisatie. Dit laatste heeft een belangrijke invloed op de eigenschappen van poly(3-alkylthiofenen) (P3ATn)

### II.2.1 Regioregelmatigheid in poly(3-alkylthiofenen)

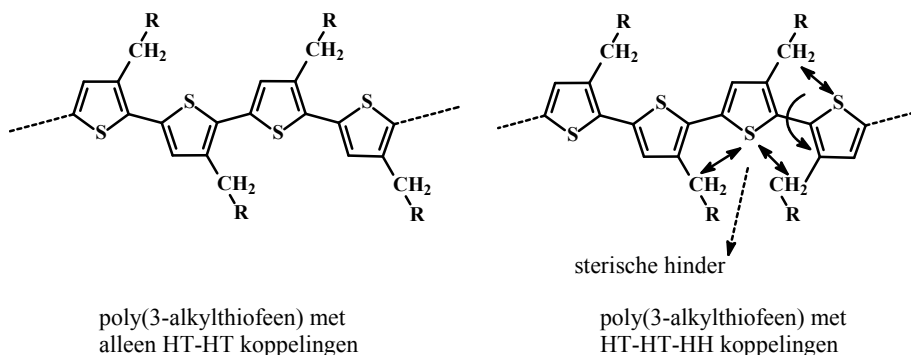
Omdat 3-alkylthiofeen geen symmetrisch molecule is, zijn er drie mogelijke diades: een 2,5' of een head-to-tail (HT) koppeling, 2,2' of head-to-head (HH) koppeling en tenslotte een 5,5' of tail-to-tail (TT) koppeling. Zowel bij de elektrochemische, oxidatieve als de metaal-gekatalyseerde kruiskoppelingspolymerisatie (zie verder) is er geen *regiochemische* controle op de polymerisatie en komen deze drie koppelingen (HT, HH en TT) willekeurig in het polymeer voor. Dit leidt tot een mengsel van vier mogelijke triades (zie Figuur II.2).<sup>13,14</sup> Deze polymeren zijn dan ook regio-onregelmatige polymeren.



Figuur II.2 Mogelijke regiochemische koppelingen in P3AT

Regio-onregelmatige P3ATn bevatten ongunstige HH-koppelingen die sterische hinder veroorzaken. Hierdoor wordt een verdraaiing van naburige thiofeenringen veroorzaakt, wat resulteert in een verlies van conjugatie. P3ATn met uitsluitend HT-koppelingen zijn wel regioregelmatig en kunnen veel gemakkelijker een planaire conformatie aannemen. Dit wordt in Figuur II.3 geïllustreerd.

Algemeen leidt een verhoging van de torsiehoeken tussen de thiofeenringen tot een grotere bandspleet, wat resulteert in een lagere conductiviteit en minder goede (chir)optische eigenschappen. Deze fysische eigenschappen worden grotendeels door de morfologie en stapeling van het polymeer bepaald. Een onregelmatige structuur kan moeilijk regelmatig geordend worden. De eerste onderzoeken naar de nadelige effecten van HH-koppelingen in poly(3-alkylthiofenen) werd door Elsenbaumer<sup>15</sup> uitgevoerd.



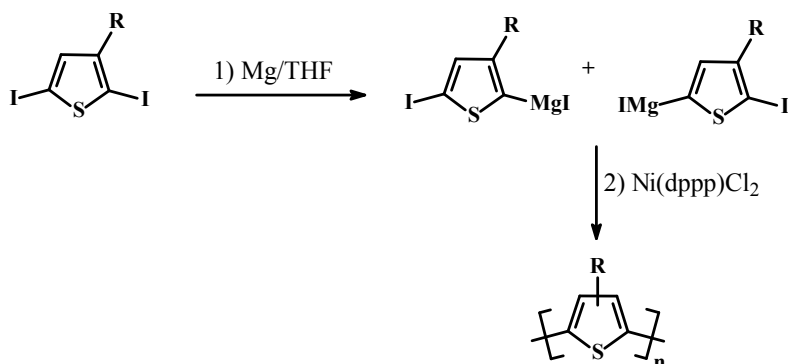
Figuur II.3 Sterische hinder door HH-koppelingen in P3AT

Hierbij werd aangetoond dat door polymerisatie van het 3-butylthiofeen-3'-methylthiofeen dimeer, het polymeer een 63:37 verhouding van HT:HH koppelingen bevat. Dit leidt tot een drievoudige verhoging van conductiviteit ten opzichte van de willekeurige-copolymerisatie van 3-butylthiofeen en 3-methylthiofeen. Hieruit kan geconcludeerd worden dat het percentage HT-koppelingen in P3ATn heel belangrijk is voor de fysische eigenschappen.

## II.2.2 Metaal-gekatalyseerde kruis-koppelingspolymerisatie

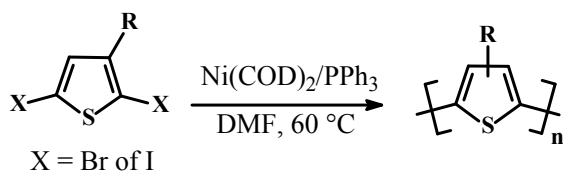
Homopolymeren van 3-alkylthiofeen met alkylgroepen gelijk aan of langer dan butyl zijn oplosbaar in de meeste organische solventen, zoals chloroform, tetrahydrofuraan, xyleen, toluen, dichloormethaan en anisool.

De eerste poly(3-alkylthiofenen) (P3ATn) werden bereid via een Kumada kruis-koppelingreactie.<sup>16-18</sup> In deze synthesemethode wordt 2,5-dijood-3-alkylthiofeen behandeld met één equivalent Mg in tetrahydrofuraan, waarbij een mengsel van de isomere Grignard-reagentia gevormd wordt. Vervolgens wordt een katalytische hoeveelheid Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> toegevoegd, waardoor een Kumada-koppeling kan optreden en het polymeer gevormd wordt (zie Figuur II.4). <sup>1</sup>H-NMR-analyse van bijvoorbeeld poly(butylthiofeen) dat via deze synthesemethode bereid was, toonde duidelijk aan dat het polymeer niet regioregelmatig was.



Figuur II.4 Kumada kruis-koppelingsreactie voor P3AT

P3AT kan ook gesynthetiseerd worden uitgaande van 2,5-dijood-3-alkylthiofeen en een stoichiometrische hoeveelheid van een Ni(0) complex<sup>12</sup>, meestal Ni(COD)<sub>2</sub>, en PPh<sub>3</sub> in DMF (zie Figuur II.5). Dijoodthiofenen zijn meer reactief dan hun dibroomthiofeen analoga in deze types van reacties. Deze methodologie van polymeriseren wordt de Yamamoto-polymerisatie genoemd.

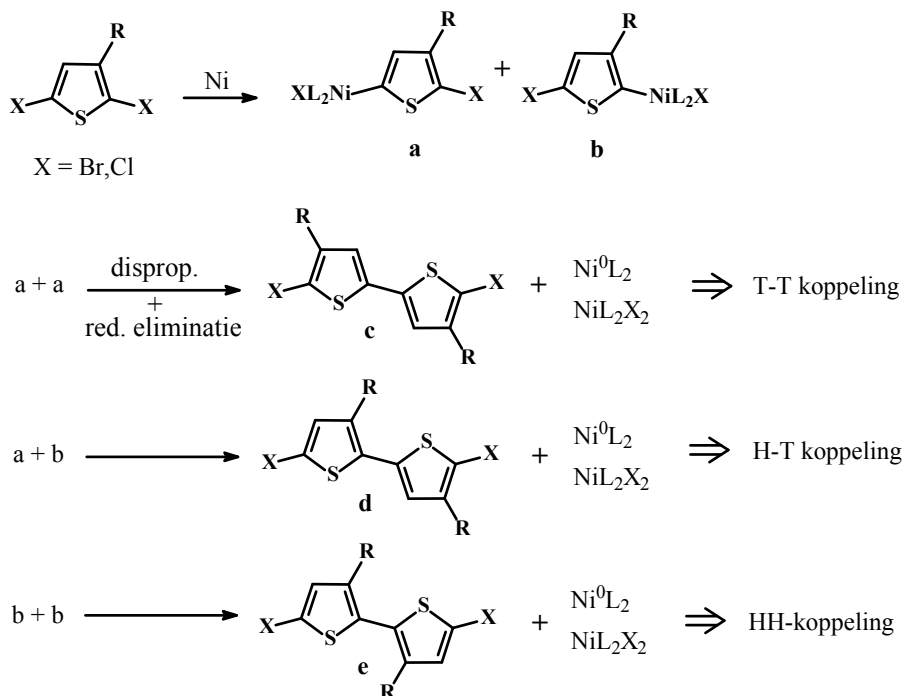


Figuur II.5 Yamamoto-polymerisatie

Uit onderzoek<sup>13</sup> blijkt dat deze organometalaalkoppeling in hoofdzaak 5,5'- (head-to-head) koppelingen genereert. Dit levert dus een P3AT op met voornamelijk head-to-head en tail-to-tail (2,2') koppelingen. Dit laatste wordt verklaard door het feit dat er een selectieve oxidatieve additie plaatsgrijpt van Ni(0) aan de minst sterisch gehinderde 5-positie die het verst verwijderd is van de alkylsubstituent. Dit wordt duidelijk in Figuur II.6 weergegeven. Omdat een TT-koppeling het vlotst gevormd wordt, zal het dimeer **c** in overmaat gegenereerd worden. De volgende koppeling is hoofdzakelijk HH. Bijgevolg wordt deze methode gekenmerkt door een

## II Gesubstitueerde polythiofenen

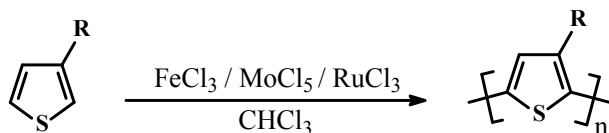
zekere tendens tot alternering (HH-TT-HH-TT) en bevat het polymeer slechts een klein percentage HT-koppelingen.



Figuur II.6 Yamamoto-polymerisatie in detail

### II.2.3 Oxidatieve polymerisatie

Sugimoto en medewerkers<sup>19</sup> beschreven in 1986 een heel eenvoudige methode om P3ATn te bereiden. Het monomeer, in dit geval 3-alkylthiofeen, wordt opgelost in chloroform en vervolgens oxidatief gepolymeriseerd met  $\text{FeCl}_3$ ,<sup>26</sup>  $\text{MoCl}_5$  of  $\text{RuCl}_3$ .<sup>20</sup> (zie Figuur II.7). Algemeen wordt de 'FeCl<sub>3</sub>-methode' vaak gebruikt voor het synthetiseren van P3ATn.<sup>21-26</sup>



Figuur II.7 Oxidatieve polymerisatiemethode



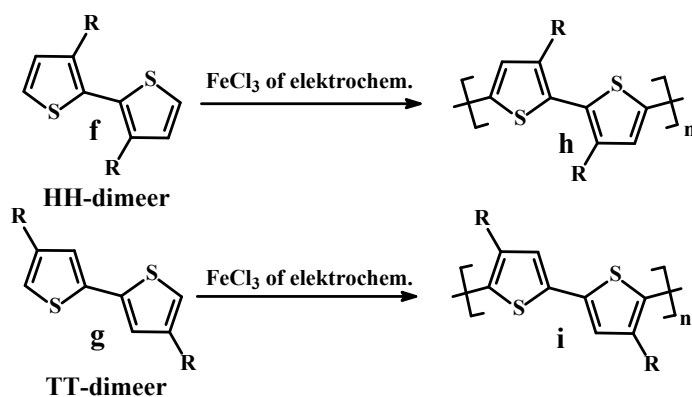
De graad van regioregelmatigheid (het aantal HT-koppelingen) bedraagt voor deze methode 70 tot 80% en er komen nagenoeg geen 2,4-koppelingen in de polymeerketen voor. Een belangrijk nadeel van de  $\text{FeCl}_3$ -polymerisatie is dat deze methode zeer variabele resultaten genereert. De reproduceerbaarheid van deze reactie werd onderzocht door Pomerantz en medewerkers.<sup>21</sup> De polymerisatie van bijvoorbeeld 3-octylthiofeen met  $\text{FeCl}_3$  werd vijf maal uitgevoerd onder identieke omstandigheden. Onderzoek van de molecuulgewichten toonde aan dat deze schommelden van 54 tot 122 kg/mol met polydispersiteiten van 1,6 tot 2,7. Een bijkomend nadeel is dat na polymerisatie Fe-onzuiverheden<sup>27</sup> in het polymeer blijven, wat erg nadelig is voor toepassingen, zoals veld-effect transistoren<sup>22</sup> en LEDs.<sup>28</sup>

### II.3 Synthese van regio-regelmatige gesubstitueerde polythiofenen

De conformaties van de mogelijke regio-isomeren (de vier mogelijke triades) werden door theoretische berekeningen gemodelleerd.<sup>29,30</sup> Voor de HT-HT diade blijkt dat de thiofeenringen een *anti*-coplanaire oriëntatie aannemen. Uit berekeningen volgt dat HT-trimeren van 3-methylthiofeen een torsiehoek hebben van 7 tot 8° tussen de naburige thiofeenringen.<sup>31</sup> Het invoeren van head-to-head koppelingen verandert drastisch de torsiehoek. De thiofeenringen blijven in een *anti*-conformatie, maar er ontstaat een verdraaiing van ongeveer 40° uit het vlak.<sup>31</sup> Deze berekeningen toonden duidelijk aan dat HH-koppelingen de coplanariteit van de thiofeen-ruggengraat verstoren, met bijvoorbeeld een lagere  $\lambda_{\text{max}}$  en een lagere geleidbaarheid tot gevolg.<sup>31,32</sup> Er zijn twee manieren om regioregelmatige P3ATn te ontwikkelen. Ten eerste kan een symmetrisch (bi)thiofeen monomeer gepolymeriseerd worden, wat leidt tot alternerend HH- en TT-koppelingen. Een tweede manier is een regiospecifieke polymerisatie van een asymmetrisch thiofeen monomeer.

### II.3.1 Regioregelmatige head-head-tail-tail poly(3-alkylthiofenen)

Regioregelmatige HH-TT P3ATn worden bereid uit bijvoorbeeld een HH-dimeer van alkylthiofeen (3,3'-dialkyl-2,2'-bithiofeen) **f**<sup>33</sup> of een TT-dimeer van alkylthiofeen (4,4'-dialkyl-2,2'-bithiofeen) **g**<sup>34-36</sup>. Dit wordt in Figuur II.8 geïllustreerd. Beide strategieën leveren in essentie hetzelfde P3AT op, namelijk een HH-TT gekoppeld P3AT. Wudl en medewerkers synthetiseerden poly(3-hexylthiofeen) (P3HT) en poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiofeen) (PDHBT) **h**<sup>33</sup>, uitgaande van respectievelijk 3-hexylthiofeen en 3,3'-dialkyl-2,2'-bithiofeen, met FeCl<sub>3</sub>. Het P3HT bevatte 80 % HT-koppelingen, terwijl het PDHBT op zich al regioregelmatig is, namelijk door de alternerende HH-TT koppelingen. Films van beide polymeren gaven in UV-vis een  $\lambda_{\max} = 398$  nm voor PDHBT en een  $\lambda_{\max} = 508$  nm voor P3HT. Het grote verschil in conjugatielengte is te wijten aan een grotere sterische hinder aanwezig in PDHBT afkomstig van de ongunstige HH-koppelingen. Alhoewel deze P3ATn regioregelmatig zijn, kunnen deze polythiofenen geen efficiënte supramoleculaire organisatie aannemen en bezitten ze dus minder goede fysische eigenschappen.

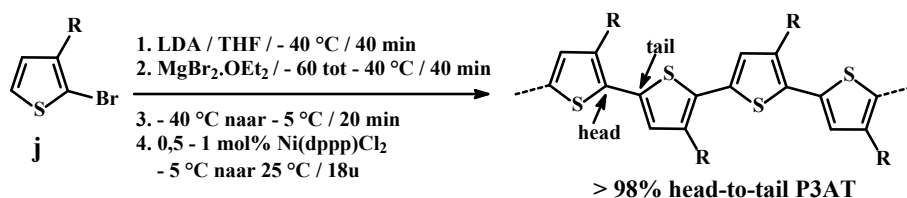


Figuur II.8 Regioregelmatige HH-TT en TT-HH P3ATn

## II.3.2 Regioregelmatige head-to-tail poly(3-alkylthiofenen)

### II.3.2.a De McCullough-polymerisatie

De eerste synthese van regioregelmatige head-to-tail gekoppelde poly(3-alkylthiofenen) (HT-P3ATn) werd gerapporteerd door McCullough en Lowe in 1992.<sup>37</sup> Deze polymerisatie-procedure wordt in Figuur II.9 weergegeven. De P3ATn die door middel van deze methode worden gesynthetiseerd, bevatten nagenoeg 100% HT-HT koppelingen. Deze methode genereert, uitgaande van verbinding **j**, uitsluitend het intermediaire 2-broom-5-(broommagnesium)-3-alkylthiofeen wat verder gepolymeriseerd wordt door een katalytische hoeveelheid Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, steunend op een Kumada kruiskoppelings-reactie.<sup>38-43</sup>

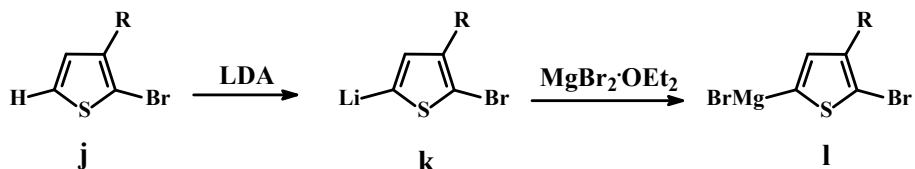


Figuur II.9 Algemene sequentie van de McCullough-procedure

Deze polymerisatie, genoemd naar McCullough, leidt dus tot P3ATn met 98-99% HT-koppelingen.<sup>44-47</sup> De opbrengst aan P3AT is doorgaans 40-70% (chloroform-oplosbare fractie) en het getalgemiddelde molecuulgewicht van deze polymeren varieert van 5 tot 40 kg/mol (PDI ~ 1,4).

In de McCullough-procedure zijn een aantal belangrijke stappen die zorgen voor de hoge maat van regioregelmatigheid (HT-koppelingen). Vooreerst is er de selectieve metallatie van verbinding **j** met lithium diisopropylamide (LDA)<sup>48,49</sup> ter vorming van **k**. Dit wordt in Figuur II.10 weergegeven. Het organolithium intermediair **k** is stabiel bij  $-78$  °C en ondergaat nagenoeg geen metaal-halogeenuitwisseling. In een volgende stap wordt (vers geherkristalliseerd) magnesiumbromide-diëthyletheraat (MgBr<sub>2</sub>·OEt<sub>2</sub>) toegevoegd, waardoor het Grignard-reagens **l** gevormd wordt. Dit laatste Grignard-reagens **l** is nog minder onderhevig aan metaal-halogen-

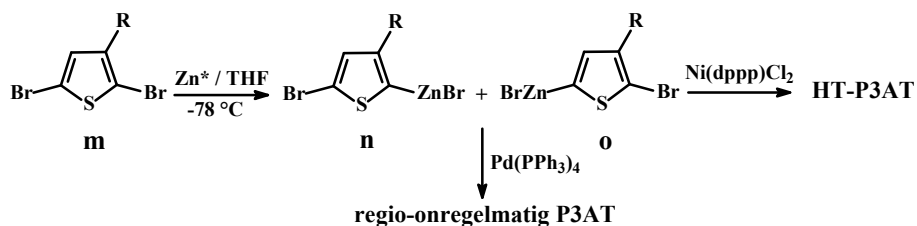
uitwisseling. Tenslotte wordt de katalysator nikkel(II)difenylfosfinopropaan (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) aan het reactiemengsel toegevoegd, waardoor polymerisatie optreedt.



Figuur II.10 Selectieve metallatie en Grignard-vorming in McCullough-procedure

### II.3.2.b De Rieke polymerisatie

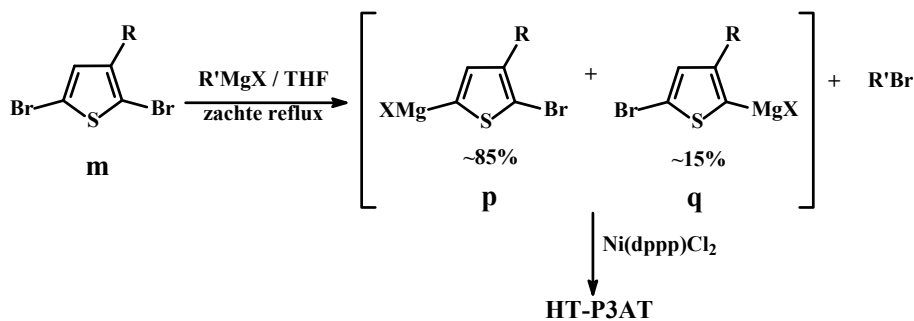
Deze polymerisatiemethode werd ontwikkeld door Chen en Rieke.<sup>46-49</sup> Hier wordt 2,5-dibroom-3-alkylthiofeen **m** toegevoegd aan een oplossing van het reactieve ‘Rieke-zink’ (Zn\*) (zie Figuur II.11). Dit metaal reageert kwantitatief ter vorming van een mengsel van de twee regioisomeren, namelijk 2-(broomzink)-3-alkyl-5-broomthiofeen **n** en 2-broom-3-alkyl-5-(broomzink)-thiofeen **o**. Als laatste wordt Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> als katalysator toegevoegd om regioregelmatig HT-P3AT te bekomen. Andere katalysatoren, zoals bijvoorbeeld Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, bleken echter regio-onregelmatige P3ATn op te leveren. Een voordeel van de Rieke-methode is dat organozinkverbindingen meer compatibel zijn met functionele groepen dan Grignard-reagentia. Zowel de McCullough-methode als de Rieke-methode zijn algemeen toepasbaar bij thiofenen die tolerant zijn ten opzichte van organolithium, Grignard- of organozink-reagentia.



Figuur II.11 Sequentie voor de Rieke-polymerisatie

### II.3.2.c De Grignard metathese polymerisatie (GRIM)

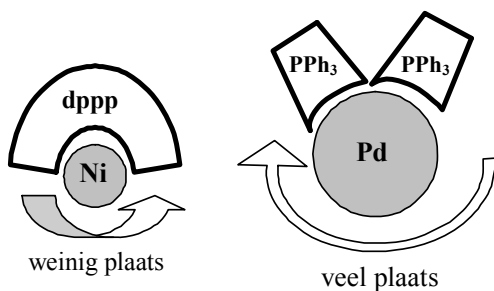
Een derde manier voor de synthese van HT-P3AT<sub>n</sub> is op een Grignard metathese-reactie gebaseerd. Deze methode wordt kortweg de GRIM-polymerisatie genoemd.<sup>50,51</sup> De voordelen bij deze methode zijn dat er geen cryogene temperaturen vereist zijn en dat de reagentia eenvoudiger te hanteren zijn. De GRIM-polymerisatie wordt in Figuur II.12 voorgesteld.



Figuur II.12 Sequentie voor de GRIM-polymerisatie

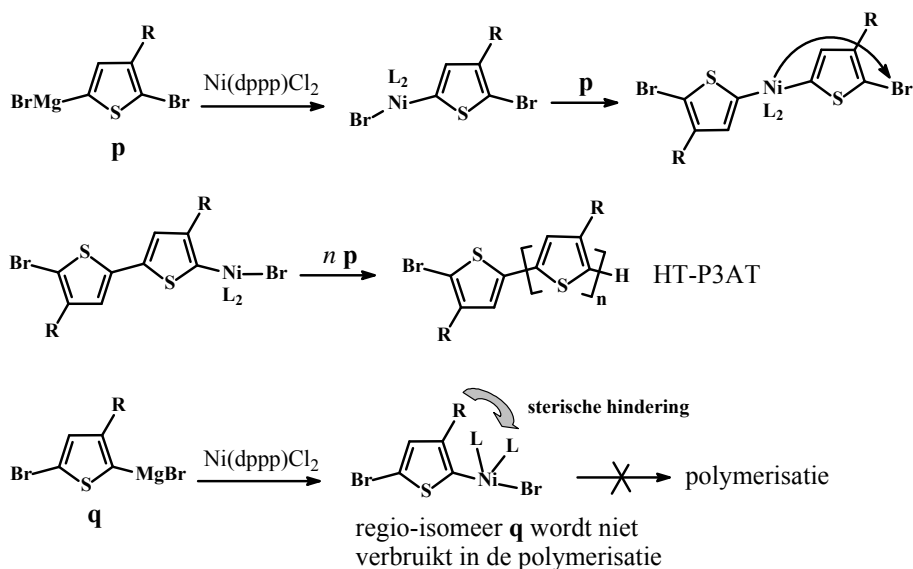
Het startreagens is net, zoals in de Rieke-methode een 2,5-dibroom-3-alkylthiofeen **m**, waarbij in een eerste stap een alkyl of vinyl Grignard-reagens wordt toegevoegd, bijvoorbeeld methylmagnesiumbromide. Hierbij grijpt dus een magnesium-halogeen uitwisseling plaats – vandaar de naam *Grignard metathese* (GRIM). De twee regio-isomeren, namelijk 2-broom-3-alkyl-5-broommagnesiumthiofeen **p** en 2-broommagnesium-3-alkyl-5-broomthiofeen **q** worden respectievelijk in een 85:15 verhouding gevormd. Het toevoegen van een katalytische hoeveelheid Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> genereert HT-P3AT. De grote graad van regio-regelmatigheid wordt hier bekomen door de sterische en elektronische invloed van de katalysator Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>.

De keuze van de gebruikte katalysator blijkt een belangrijke invloed te hebben hierop. Een vergelijking van Ni versus Pd met een monodentaat ligand ( $\text{PPh}_3$ ) of een bidentaat ligand ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ : dppp) toonde aan dat de kruis-koppelings selectiviteit een functie is van de sterische omgeving van de katalysator.<sup>52,53</sup> Dit wordt in Figuur II.13 geïllustreerd.



Figuur II.13 Sterische omvang Ni versus Pd katalysator

De katalysator met liganden met de grootste sterische omvang en het kleinste metaalcentrum, namelijk  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ , produceert bijna exclusief kruis-gekoppeld product, terwijl de katalysator met liganden met de kleinste sterische omvang en het grootste metaalcentrum, namelijk  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , een mengsel van kruis-gekoppeld en homo-gekoppeld product oplevert. Reactie van  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  met isomeer **p** zorgt voor de minste sterische hinder tussen de alkylketen en de liganden van de katalysator, terwijl reactie met isomeer **q** wel een significante hinder veroorzaakt. Omwille van deze reden wordt het isomeer **q** niet verbruikt in de polymerisatie en wordt dus regioregelmatic P3AT gevormd. Dit wordt in Figuur II.14 weergegeven.



Figuur II.14 GRIM polymerisatie

## II.4 Karakterisatie van P3ATn

Zoals reeds vermeld variëren de optische en elektronische eigenschappen met de regioregulariteit van P3AT: hoe groter het percentage aan HT-koppelingen, hoe beter de fysische eigenschappen van P3AT. Het is dus belangrijk om een juist beeld te hebben van hoe die verschillende parameters (solvent, temperatuur, katalysator, enz.) een invloed hebben op de structuur en morfologie van het gesynthetiseerde P3AT.

### II.4.1 NMR-karakterisatie

Omdat poly(3-alkylthiofenen) goed oplosbaar zijn in de gangbare organische solventen, kan  $^1\text{H}$ -NMR en  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopie aangewend worden om hun structuur en regiochemie te bepalen.<sup>11, 24, 31</sup> In een regioregular HT-P3AT is er slechts één aromatisch signaal in het  $^1\text{H}$ -NMR-spectrum aanwezig. Dit signaal is afkomstig van het proton in de 4-positie. Deze shift ligt bij  $\delta = 6,98$  ppm (solvent =  $\text{CDCl}_3$ ), die afkomstig is van een HT-HT koppeling. Barbarella en medewerkers synthetiseerden de vier mogelijke trimeren (HT-HT, TT-HT, HT-HH en TT-HH) en bepaalden de chemische shift van het aromatische proton.<sup>32</sup> Uit de analyses blijkt dat elke triade (HT-

HT ( $\delta = 6,98$  ppm), TT-HT ( $\delta = 7,00$  ppm), HT-HH ( $\delta = 7,02$  ppm) en TT-HH ( $\delta = 7,05$  ppm)) ongeveer 0,02-0,03 ppm uit elkaar liggen. Relatieve integratie van het HT-HT signaal ten opzichte van de niet-HT resonanties geeft een schatting van het relatieve aantal HT-HT koppelingen in de polymeerketen. Zo'n  $^1\text{H-NMR}$ -analyse toont aan dat regioregelmatig HT-P3AT, gepolymeriseerd met de McCullough-methode, nagenoeg 100% HT-HT koppelingen bevatten. Stalen bereid met de  $\text{FeCl}_3$ -methode, bevatten daarentegen 50-70% HT-HT koppelingen. Ook in het  $^{13}\text{C-NMR}$ -spectrum kunnen de vier mogelijke resonanties in het aromatische gebied onderscheiden worden. Deze worden toegekend aan de vier verschillende koolstoffen van het HT-gekoppeld thiofeen (bijvoorbeeld bij HT-poly(hexylthiofeen);  $\delta = 128,5, 130,5, 134,0$  en  $140,0$  ppm). Bij regio-onregelmatig poly(hexylthiofeen) wordt een veelheid aan aromatische pieken tussen 125 en 144 ppm waargenomen. NMR karakterisatie is dus een krachtige techniek om de regioregelmatigheid van polythiofenen te bestuderen.

### II.4.2 UV-vis spectroscopie

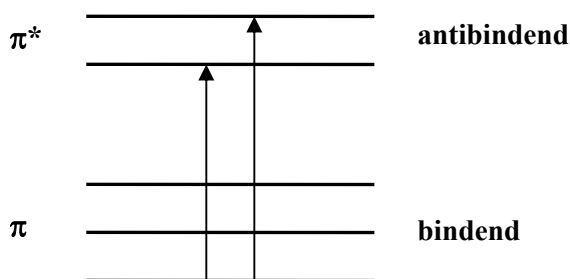
Kenmerkend voor geconjugeerde polymeren is de sterke delokalisatie van het  $\pi$ -systeem, wat resulteert in een energieafname van het  $\pi^*$ -orbitaal en een energietoename van het  $\pi$ -orbitaal. Beide energieniveaus komen dus dicht bij elkaar te liggen. Een indicatie voor de conjugatielengte van P3ATn is de  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde. De golflengte van maximale absorptie, afkomstig van de  $\pi$ - $\pi^*$ -transitie van de geconjugeerde polymeerruggengraat, vertoont een roodverschuiving bij een verhoogde conjugatie in het polymeer. Een hogere graad van regioregelmatigheid (meer HT-HT koppelingen) in P3ATn resulteert in een hogere  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde (zie Tabel II.1). Een oplossing van bijvoorbeeld HT-poly(dodecylthiofeen) (PDDT) in chloroform heeft een  $\lambda_{\text{max}} = 450$  nm, PDDT bereid met de  $\text{FeCl}_3$ -methode heeft een  $\lambda_{\text{max}} = 436$  nm en PDDT met 50% HT-HT koppelingen heeft een  $\lambda_{\text{max}} = 428$  nm.<sup>31,35,49</sup> Bij regioregelmatige P3ATn is de  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde echter ook afhankelijk van de lengte van de alkylgroep (zie Tabel II.1). De aanzet van absorptie in UV-vis voor regioregelmatige P3ATn varieert van 1,7 tot 1,8 eV.<sup>49</sup> Voor regio-onregelmatige P3ATn is deze hoger, namelijk circa 2,1 eV.



Tabel II.1  $\lambda_{\max}$ -waarden (nm) in oplossing en film van poly(3-alkylthiofenen) bereid met de  $\text{FeCl}_3$ -methode versus de McCullough-methode

Polymeer	Oplossing $\text{FeCl}_3$	Oplossing McCullough	Film $\text{FeCl}_3$	Film McCullough
Poly(butylthiofeen)	436	438	480	500
Poly(hexylthiofeen)	436	442	480	504
Poly(octylthiofeen)	436	446	480	520
Poly(dodecylthiofeen)	436	450	480	526

Wanneer de optische eigenschappen van P3ATn in een niet-solvent onderzocht worden (vaak een mengsel van chloroform en methanol), dan kan er in het UV-vis spectrum een vibratoire fijnstructuur voorkomen. Hoe groter de graad van regioregelmatigheid, des te meer deze fijnstructuur tot uiting komt. Deze vibratoire fijnstructuur is afkomstig van de transitie naar de verschillende vibratie-energieniveaus van  $\pi^*$  (zie Figuur II.15 ) en wordt typisch waargenomen indien alle chromoforen zich in min of meer dezelfde elektronische omgeving bevinden.

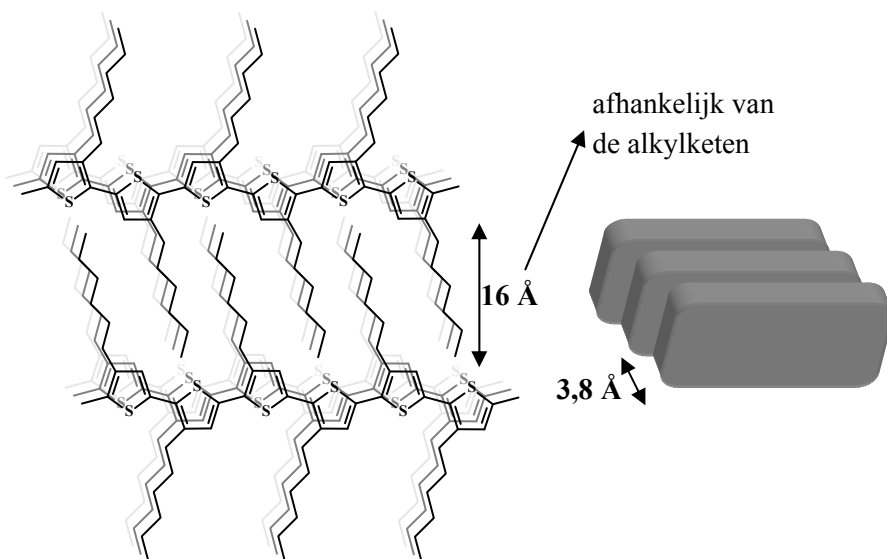
Figuur II.15  $\pi$ - $\pi^*$ -transities met vibratie-energieniveaus

Films van regio-onregelmatige P3ATn vertonen nagenoeg geen vibratoire fijnstructuur, terwijl films van regioregelmatig HT-P3ATn dit wel vertonen. In polymeerfilms van regioregelmatige HT-P3ATn bevinden de polymeerketens (chromoforen) zich in een min of meer regelmatige structuur (meer orde), wat niet het geval is bij regio-onregelmatige P3ATn (minder orde). Daarom vertonen deze laatste ook nauwelijks vibratoire fijn-

structuur in film. Tenslotte heeft de staalbereiding en de filmdikte<sup>54,55</sup> een belangrijke invloed op de fysische eigenschappen van het polymeer in film. De supramoleculaire organisatie van P3ATn wordt hierdoor immers sterk beïnvloed.

### II.4.3 Stapeling van P3ATn

Het verschil in regioregelmatigheid heeft vooral een belangrijke invloed op de stapeling (ordening) van de verschillende polymeerketens in niet-solvent of in film. Bij regio-onregelmatige P3ATn is er nauwelijks neiging tot vorming van een supramoleculaire stapeling, terwijl dit bij HT-P3ATn wel het geval is. De regelmaat (orde) in de moleculaire structuur van regioregelmatige HT-P3ATn laat een georganiseerde stapeling van opeenvolgende polythiofeenketens toe. Deze lamellaire superstructuur wordt in Figuur II.16 geïllustreerd.



Figuur II.16 Supramoleculaire stapeling van poly(3-alkylthiofeen) in lamellen

Onderzoek<sup>44,56,57</sup> wees uit dat er bij aggregatie een stapeling van lagen optreedt, bestaande uit planaire, geconjugeerde polythiofeenketens. De alkylketens interageren met elkaar tot een 'alkylfase' waarin gunstige van

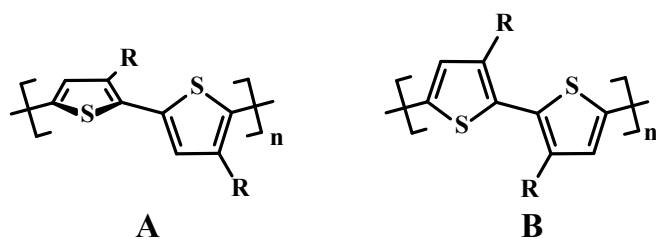
der Waals interacties aanwezig zijn, terwijl de aromatische thiofeenkernen via  $\pi$ - $\pi$  interacties bovenop elkaar komen te liggen.

Deze zelf-assemblerende structuren hebben onder andere een grotere elektrische conductiviteit van HT-P3ATn tot gevolg. Poly(dodecylthiofeen) bereid via de  $\text{FeCl}_3$ -methode (70-80% HT koppelingen), heeft een geleidbaarheid (na dotering met  $\text{I}_2$ ) van 0,1-1 S/cm, terwijl HT-PDDT, dat supramoleculair stapelt volgens bovenvernoemde model, een geleidbaarheid heeft van 100-200 S/cm.<sup>45</sup>

Ook de aard van de alkylgroep heeft een invloed op de conjugatielengte van het polymeer. Wegner en medewerkers<sup>58</sup> vergeleken de eigenschappen van poly(3-cyclohexylthiofeen) (PCHT) met poly(3-hexylthiofeen) (PHT), beiden bereid met de  $\text{FeCl}_3$ -methode. PCHT vertoonde een blauwverschuiving in absorptie van 80 nm in film ten opzichte van PHT, wat bijgevolg duidt op een veel lagere conjugatie voor PCHT. De twee polymeren PCHT en PHT werden ook elektrochemisch gedoteerd met  $\text{ClO}_4^-$ , en de geleidbaarheden bedroegen respectievelijk 0,0017 en 0,4 S/cm. Deze beide resultaten (lagere  $\lambda_{\text{max}}$  en geleidbaarheid) toonden duidelijk aan dat sterisch grote alkylgroepen een nadeling effect hebben op de supramoleculaire stapeling van P3ATn. Dit alles bewijst nogmaals dat de regioregelmaticheid en de aard van de substituent van P3ATn uitermate belangrijk zijn voor hun fysische eigenschappen.

### II.5 Thermo- en solvatochromisme in polythiofenen

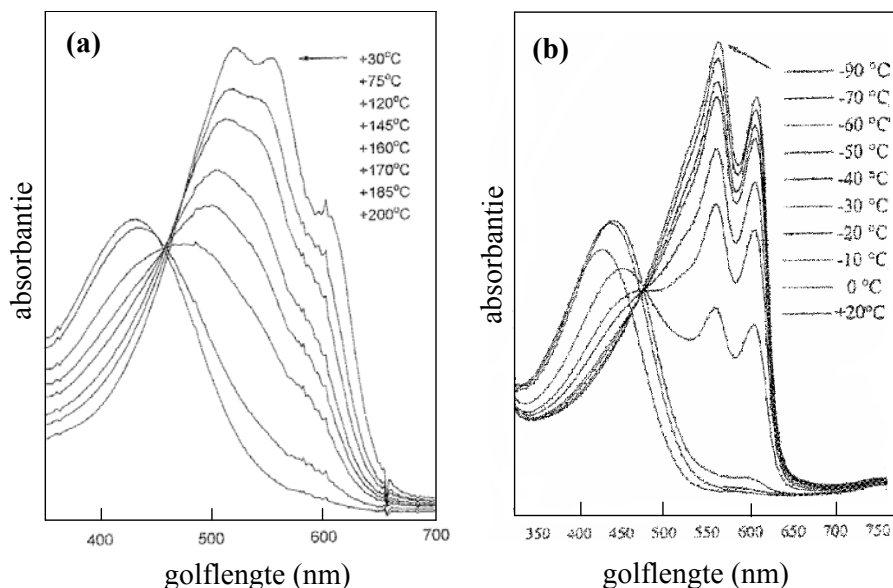
Externe factoren, zoals temperatuur en solvent, bepalen de conformatie van de polythiofeenketens. Dit thermochroom/solvatochrom effect is gerelateerd aan een transitie tussen een coplanaire, sterk geconjugeerde en een verdraaide, minder geconjugeerde toestand van de polymeerketen. Dit wordt in Figuur II.17 geïllustreerd. Bij afkoelen treedt er een planarisatie (stapeling) van de polymeerketens op, bij verwarmen is de polymeerketen meer flexibel.



Figuur II.17 Niet-geconjugeerde (A) en geconjugeerde (B) conformaties van polythiofenen

Poly(alkylthiofenen) absorberen bijgevolg bij langere golflengtes wanneer de temperatuur laag is, terwijl er bij hogere temperaturen bij kortere golflengtes absorptie optreedt. Als voorbeeld wordt hier het thermochroom gedrag in film van poly(3-dodecylthiofeen) gegeven (zie Figuur II.18a).

Bij kamertemperatuur is dit polymeer sterk geconjugerd met een  $\lambda_{\max}$  van 510 nm. Andere absorptiemaxima bij 552 en 600 nm zijn te wijten aan de vibrationele fijnstructuur. Verwarmen van de film doet een nieuwe absorptie nabij 430 nm verschijnen, terwijl de intensiteit van de piek bij 510 nm vermindert en uiteindelijk verdwijnt. Deze uitgesproken blauwverschuiving van de  $\lambda_{\max}$ -waarde bij verwarmen is te verklaren door conformatieveranderingen van de polymeerruggengraat. Bij kamertemperatuur (30 °C) bevindt poly(3-dodecylthiofeen) zich in een gedeeltelijke coplanaire conformatie, terwijl bij verhoging van de temperatuur (200 °C) dit overgaat naar een minder geconjugeerde (niet-planare) conformatie. Hier komen dus twee verschillende toestanden voor: een kluwenconformatie (minder geconjugerd) en een planaire conformatie (meer geconjugerd).

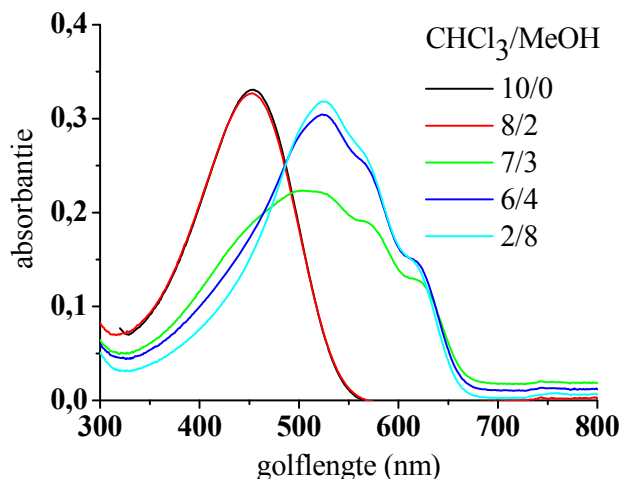


Figuur II.18 Thermochromisme: **a)** poly(3-dodecylthiofeen) in film; **b)** Poly(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-4-methylthiofeen) in oplossing<sup>59</sup>

Dit optisch fenomeen is reversibel en is niet te wijten aan degradatie van het polymeer in kwestie. Een zo goed als isobestisch punt wordt geobserveerd, wat compatibel is met de coëxistentie van twee verschillende (conformationele) structuren. DSC-metingen van deze semi-kristallijne polymeren toonden aan dat er een goede correlatie bestaat tussen het smelten van het polymeer en zijn thermochroom gedrag.<sup>60-62</sup> Het is zelfs mogelijk om het temperatuurbereik van het thermochroom effect te moduleren door de zijketens te variëren.<sup>63</sup>

Analoge thermochrome effecten van regioregelmatige polythiofenen worden ook waargenomen in oplossing. Poly(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-4-methylthiofeen) ondergaat een roodverschuiving (van geel naar rood) bij afkoelen in THF (zie Figuur II.18b). Poly(3-alkylthiofenen) gedragen zich als een kluwen in een goed solvent (THF,  $\text{CHCl}_3$ ) en hebben een  $\lambda_{\text{max}}$  van ongeveer 545 nm bij kamertemperatuur. Bij afkoelen van de polymeeroplossing nemen de polymeren een meer planaire conformatie aan en uiteindelijk (bij verder afkoelen) treedt er aggregatie op. Dit is goed te zien aan de vibrationele fijnstructuur en aan een duidelijke roodverschuiving die

optreedt bij afkoelen. De aanwezigheid van een isosbestisch punt is hier compatibel met coëxistentie van planaire en niet-planaire thiofeeneenheden. Dezelfde optische veranderingen in polythiofenen kunnen ook geïnduceerd worden door de solventsamenstelling te variëren (solvatochromisme). Door toevoegen van methanol (een slecht solvent) aan een oplossing van bijvoorbeeld poly(3-hexylthiofeen) in chloroform (goed solvent) verkleurt de oplossing van geel naar rood-violet. Dit wordt in Figuur II.19 geïllustreerd. Deze roodverschuiving in het UV-vis spectrum is opnieuw te wijten aan de toenemende conjugatielengte van poly(3-hexylthiofeen). Bij stijgende hoeveelheid methanol treedt er eerst een planarisatie van de polymeerketens op. Daarna treedt er stapeling op via  $\pi$ - $\pi$  interacties tussen de polythiofeenketens, waarbij er geleidelijk aggregaten ontstaan. Dit proces vertaalt zich in een opschuiven van de  $\lambda_{\max}$ -waarde naar hogere golflengtes.



Figuur II.19 Solvatochromisme in poly(3-hexylthiofeen)

De graad van regioregulariteit is erg belangrijk voor de intensiteit van het thermo- of solvatochrom effect. Regioregulariteit P3ATn vertonen des te meer deze sterke verandering in eigenschappen (absorptie, kristalliniteit, conductiviteit, enz.). In dit geval komen twee aparte toestanden voor: een kluwenconformatie (lage conjugatie) en een geplanariseerde conformatie (hoge conjugatie). Bij verandering van solvent of temperatuur treedt er bij regioregulariteit P3ATn dan ook een grote overgang op van de ene toestand

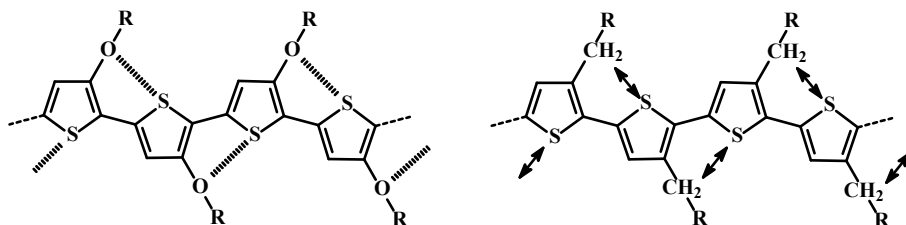
naar de andere. Het belang van de regioregelmaticheid om een (geaggregeerde) supramoleculaire structuur te vormen speelt hierbij een belangrijke rol.

Als voorbeeld wordt het neutrale poly(3,3'-dihexyl-2,2'-bithiofeen) (met 0% head-to-tail koppelingen) gegeven<sup>64</sup>. Dit polymeer kan, alhoewel het een regelmatige structuur bevat (alternerend HH-TT koppelingen), door sterische redenen geen coplanaire conformatie aannemen, waardoor het ook geen thermochrome eigenschappen heeft. Een ander voorbeeld is het poly(3-alkylthiofeen) met 50% head-to-tail koppelingen dat een kleine verschuiving vertoont van de  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde bij verwarmen/afkoelen. Regio-onregelmatige P3ATn (met een laag percentage aan HT-koppelingen) vertonen slechts één toestand: namelijk een kluwenconformatie die slechts een beperkte (verdere) planarisatie toelaat. Wanneer er 70% head-to-tail koppelingen aanwezig zijn in bijvoorbeeld poly(pentylthiofeen)<sup>65</sup> en poly(3-alkylfluorthiofeen)<sup>66</sup>, dan is er wel een thermochrome effect te zien. P3ATn met de McCullough-procedure bereid (met nagenoeg 100 % HT-koppelingen) vertonen intense thermo- en solvatochrome effecten. Deze voorbeelden tonen éénduidig aan dat deze optische effecten in poly(3-gesubstitueerde)thiofenen sterk afhankelijk zijn van de regioregelmatige chemische structuur van de polymeerketen.

## II.6 Poly(alkoxythiofenen)

Dotering van poly(3-alkylthiofeen) geeft aanleiding tot een polymeer met goede geleidende eigenschappen (tot 200 S/cm en meer). Een cruciaal nadeel is dat deze polymeren na dotering (met I<sub>2</sub>) hun goede geleidbaarheid snel verliezen ten gevolge van hun hoge oxidatiepotentiaal ( $E_{1/2} \sim 1$  eV ten opzichte van SCE). De beperkte stabiliteit van de geoxideerde toestand kan bijgevolg verbeterd worden door de introductie van groepen die de oxidatiepotentiaal verlagen. Zwavel- en vooral zuurstofatomen hebben de eigenschap dat ze goed elektronengevend zijn. Substitutie met alkoxy-groepen heeft nog een bijkomend voordeel: S-O interacties kunnen voor een betere planarisatie van de polymeerketen zorgen. Bovendien is een zuurstofatoom (van de Waals straal  $\sim 0,14$  nm) kleiner dan een methyleen-groep ( $\sim 0,20$  nm).

Bij poly(3-alkylthiofenen) is er bijgevolg een grotere sterische hinder tussen de substituent (methylengroep) en de polymeerruggengraat dan bij poly(3-alkoxythiofenen) (zie Figuur II.20).



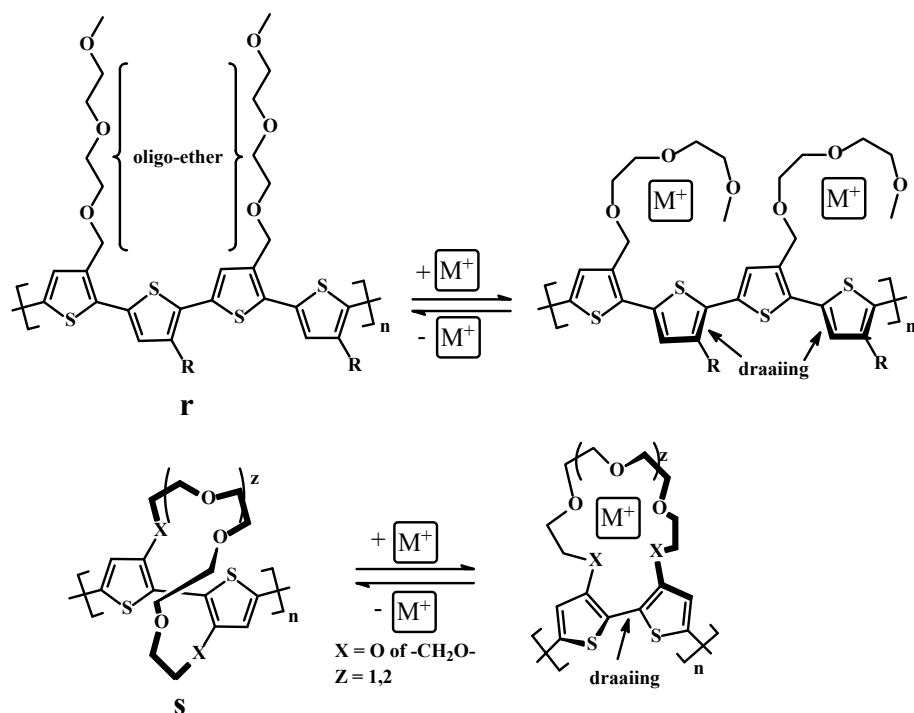
Figuur II.20 Poly(3-alkoxythiofeen) versus poly(3-alkylthiofeen)

Door deze sterische hinder ontstaat er een verdraaiing tussen naburige thiofeeneenheden met een lagere conjugatie tot gevolg. Alkoxy-gesubstitueerde polythiofenen hebben dus twee voordelen ten opzichte van poly(3-alkylthiofenen): ten eerste een grotere conjugatie, met verbeterde (chir)optische eigenschappen tot gevolg, en ten tweede een stabielere geoxideerde toestand, wat belangrijk is voor mogelijke toepassingen en de studie van de (chir)optische eigenschappen van geconjugeerde polymeren in de geoxideerde toestand.

## II.7 Ionochromisme in polythiofenen

In de ontwikkeling van geleidende polymeren met sensor-functies<sup>67-73</sup> is het belangrijk een controle te hebben over de structurele regelmaat in het polymeer. Dit betekent dat een polythiofeen met een regelmatige schikking van de sensorgroepen in het polymeer (meestal in de zijketen), een grotere respons zal vertonen bij veranderende externe factoren. McCullough toonde aan dat de optische respons in regioregelmatige oligo-ether gesubstitueerde polythiofenen sterk afhankelijk is van de aard en de regiospecificiteit van de zijketens.<sup>44,74</sup> Een voorbeeld hiervan is het gesubstitueerde HT-polythiofeen **r** (zie Figuur II.21).





Figuur II.21 Polythiofenen als chemoselectieve sensor

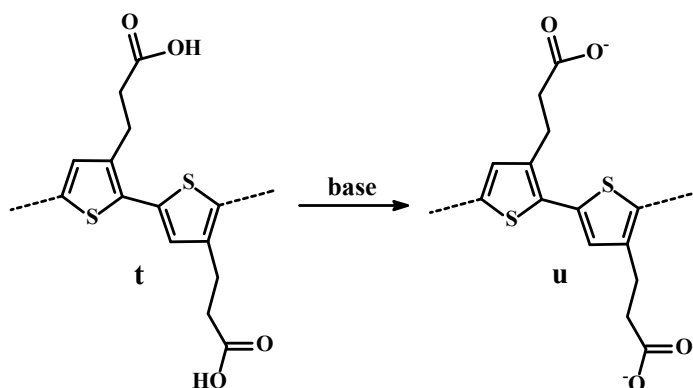
Het polymeer **r** heeft oligo-ether zijketens die fungeren als receptorfuncties. De zuurstofatomen in de zijketens kunnen interageren met ionen. De interactie van polymeer **r** met kationen, zoals  $Li^+$ ,  $Na^+$  en  $K^+$ , is dan ook onderzocht geweest op ionochrome effecten.<sup>68</sup> Bij toevoeging van  $Li^+$  in acetonitril aan polymeer **r** wordt er een blauwverschuiving van 11 nm vastgesteld. De chemoselectieve respons is des te groter (blauwverschuiving van 180 nm) wanneer bijvoorbeeld  $Pb^{2+}$  of  $Hg^{2+}$  in chloroform toegevoegd wordt.<sup>75</sup> Toevoeging van deze kationen veroorzaakt een verdraaiing van de polythiofeenketen, waardoor de conjugatielengte vermindert. De ionochrome effecten in polythiofenen zijn doorgaans te verklaren door een overgang tussen een zwak geconjugeerde toestand (kluwen) en een meer geconjugeerde (planaire) toestand.

In geconcentreerde oplossingen is het effect echter verschillend. Een geconcentreerde oplossing van polymeer **r** is diep paars zonder  $Pb$ -zouten ( $\lambda_{max} = 575\text{-}600 \text{ nm}$ ; aanzet van absorptie in UV-bis bij 700 nm). Opnieuw

treedt er een grote verandering op bij de introductie van  $\text{Pb}(\text{BPh}_4)_2$  aan een oplossing van **r**. De conjugatielengte verlaagt, wat resulteert in een hypsochroom effect voor zowel  $\lambda_{\text{max}}$  als de aanzet van absorptie ( $\lambda_{\text{max}} = 480\text{--}550\text{ nm}$ ; aanzet absorptie bij  $650\text{ nm}$ ). Een film gespincoat uit een oplossing van polymeer **r** in de aan- of afwezigheid van  $\text{Pb}(\text{BPh}_4)_4$ , vertoont een soortgelijk gedrag: de polymeerfilm is geel van kleur ( $\lambda_{\text{max}} = 440\text{ nm}$ ; aanzet absorptie bij  $550\text{ nm}$ ) met  $\text{Pb}(\text{BPh}_4)_4$ , terwijl een film gespincoat in de afwezigheid van  $\text{Pb}(\text{BPh}_4)_4$  een diep rode kleur heeft ( $\lambda_{\text{max}} = 552\text{ nm}$ ; aanzet absorptie bij  $720\text{ nm}$ ). Het grote verschil in aanzet van absorptie in UV-vis en in  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde toont duidelijk aan dat door toevoegen van  $\text{Pb}^{2+}$  ionen er een distortie ontstaat in de polymeerketen. Door het chelerende vermogen van de kationen met de zuurstofatomen in de zijketen ontstaat er een verdraaiing in de polymeerketen, waardoor de conjugatie deels verbroken wordt.

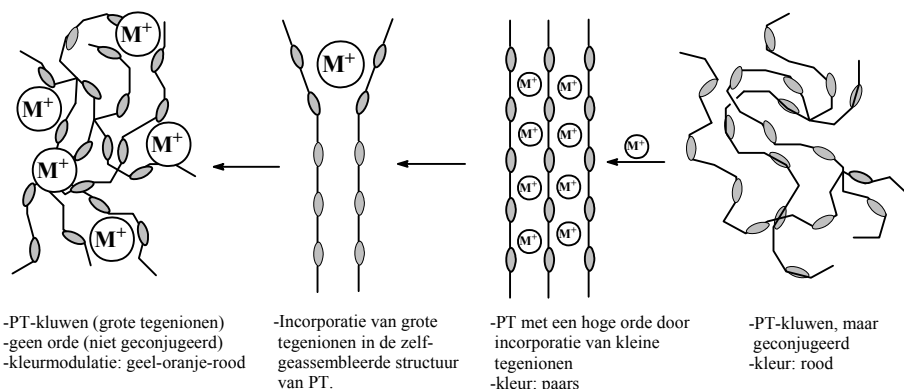
Een ander voorbeeld van een ionochroom effect in polythiofenen is het polymeer **s** (zie Figuur II.21). Polythiofeen **s** ( $X = \text{O}$ ,  $z = 1$ ) heeft een  $\lambda_{\text{max}} = 497\text{ nm}$  en vertoont een duidelijke chemoselectieve respons voor  $\text{Na}^+$  ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 91\text{ nm}$ ),  $\text{Li}^+$  ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 46\text{ nm}$ ) en  $\text{K}^+$  ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 22\text{ nm}$ ). Wanneer in polymeer **s** het zuurstofatoom door een methyleengroep ( $X = \text{CH}_2\text{O}$ ,  $z = 1,2$ ) wordt vervangen, treedt er geen chemoselectiviteit meer op. Hieruit kan besloten worden dat de conformationele restricties groter zijn door de invoering van een methyleenbrug, terwijl een polyetherbrug een conformatieverandering wel toelaat in de polymeerketen.

Een derde voorbeeld van een functionele groep is de inbouw van een carboxylfunctie. Als voorbeeld wordt hier een regioregelmatig polythiofeen met een carboxylfunctie gegeven (zie Figuur II.22). De chemoselectieve respons is des te groter als de carboxylfunctie op een regelmatige manier in de polythiofeenketen is ingebouwd. Een regelmatige structuur zorgt ervoor dat de polythiofenen beter kunnen stapelen, waardoor de overgang tussen kluwenconformatie (weinig conjugatie) en de planaire conformatie (meer conjugatie) groter is.



Figuur II.22 Carboxyl-gefunctionaliseerd polythiofeen

Deprotonatie van polymeer **t** resulteert in polymeer **u**, dat volledig wateroplosbaar is.<sup>76,77</sup> Polymeer **u** is een chemoselectieve ionochrome sensor in water. De colorimetrische respons varieert van een zelf-geassembleerde, purpere toestand tot een kluwenconformatie (gele kleur). De  $\lambda_{\max}$  van polymeer **u** kan over een bereik van 130 nm gevarieerd worden door eenvoudigweg het tegenion te veranderen. Onderzochte tegenionen zijn  $\text{NH}_4^+$  (paars),  $\text{Me}_4\text{N}^+$  (magneta),  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (rood),  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  (oranje) en  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (geel).<sup>70,71</sup> Dit wordt in Figuur II.23 geïllustreerd.


 Figuur II.23: Kleurmodulatie van carboxylaat-gefunctionaliseerd polythiofeen **u** door variatie in tegenion

De waargenomen kleurverandering is niet alleen functie van de grootte van het tegenion, maar ook de hydrofobiciteit speelt een belangrijke rol. De

hydrofobe delen van polymeer **u** ondergaan een zelf-assemblage in aanwezigheid van een klein tegenion (bv.  $\text{NH}_4^+$ ), terwijl grotere tegenionen (bijvoorbeeld  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) deze zelf-assemblage bemoeilijken en het bijhorende signaal dus versterken (grotere blauwverschuiving).

## III Circulair dichroïsme en chiraliteit in polythiofenen

---

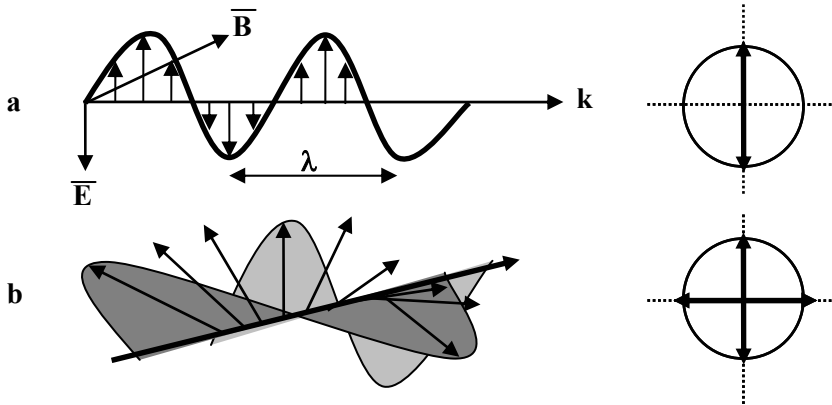
---

In dit hoofdstuk wordt de basis van circulair dichroïsme besproken. De vorm van het CD effect (mono- of bisignaat) kent zijn oorsprong in het al of niet aanwezig zijn van een excitonkoppeling tussen chromofoorsystemen. Hierbij is de chirale, supramoleculaire stapeling van de polythiofeenketens van belang.

### III.1 Inleiding: gepolariseerd licht

Elektromagnetische straling bestaat uit een elektrisch en een magnetisch veld die loodrecht ten opzichte van elkaar en ten opzichte van hun propagatie georiënteerd zijn. Bij lineair gepolariseerd licht oscilleert het elektrische veld  $E$  steeds in hetzelfde vlak, terwijl in circulair gepolariseerd licht de elektrische veldvector  $E$  constant blijft in grootte, maar een helix beschrijft in de propagatierichting. Dit wordt geïllustreerd in Figuur III.1. Volgens de optische conventies wordt er dus van links- en rechts circulair gepolariseerd licht gesproken. Als een waarnemer in de richting van de lichtbron kijkt, en als de elektrische veldvector  $E$  met de klok meedraait, dan is dit per definitie rechts circulair gepolariseerd licht. Als de elektrische veldvector  $E$  tegen de klok in draait, dan is dit links circulair gepolariseerd licht.

Een circulair gepolariseerde golf kan steeds gegenereerd worden door een samenstelling van twee lineair gepolariseerde golven. Omgekeerd kan een lineair gepolariseerde golf voorgesteld worden als een samenstelling van twee circulair gepolariseerde golven (links- en rechtsdraaiend met dezelfde propagatiesnelheid).



Figuur III.1 Lineair gepolariseerd licht (a) en circulair gepolariseerd licht (b)

Wanneer nu de E vector loodrecht in het vlak van de voorplantingsrichting draait en daarbij nog eens periodiek verandert van lengte, dan wordt er van elliptisch gepolariseerd licht gesproken. Elliptisch gepolariseerd licht kan ontstaan als resultaat van twee lineair gepolariseerde golven als het faseverschil niet 0 of  $\pm\pi$  bedraagt. Een tweede manier om elliptisch gepolariseerd licht te genereren, is door samenstelling van twee circulaire golven (links- en rechtdraaiend) die een verschillende amplitude hebben.

## III.2 Circulair dichroïsme

### III.2.1 Inleiding

De brekingsindex van een materiaal is de som van een reëel en een imaginair deel, namelijk:

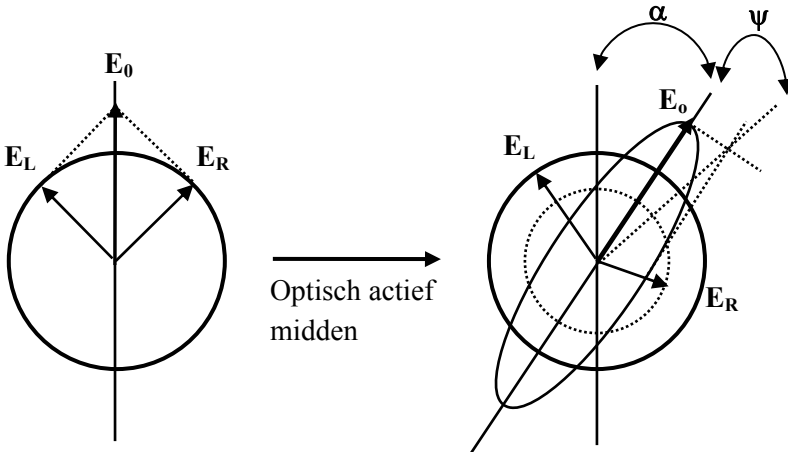
$$n = n_0 + ik \quad \text{[III.1]}$$

In formule III.1 is  $n_0$  de reële brekingsindex en is  $k$  de absorptiecoëfficiënt. Voor een achiraal materiaal is er geen verschil in brekingsindex tussen links- en rechts circulair gepolariseerd licht. Bij inval van lineair gepolariseerd licht op een optisch actieve verbinding is niet alleen de snelheid van de twee circulair gepolariseerde golven verschillend, maar ook hun absorptiecoëfficiënten. De brekingsindices voor links- en rechts gepolariseerd licht kunnen als volgt geschreven worden:

$$n_L = n_{0(L)} + ik_{(L)} \quad [III.2]$$

$$n_R = n_{0(R)} + ik_{(R)} \quad [III.3]$$

Optische rotatie (OR) is een verschil in het reële deel van de brekingsindex voor links- en rechts circulair gepolariseerd licht. Circulair dichroïsme (CD) is een verschil in absorptie van links- en rechts circulair gepolariseerd licht. Het effect van de differentiële absorptie vertaalt zich in een andere beschrijving van de elektrische vector wanneer de linkse en de rechtse component van het circulair gepolariseerde licht worden gerecombineerd na doorgang door een chiraal medium. De elektrische component beschrijft nu een ellips en bijgevolg wordt er dus van elliptisch gepolariseerd licht gesproken. Dit wordt in Figuur III.2 geïllustreerd. De ellipticiteit ( $\psi$ ) varieert van  $0^\circ$  tot  $\pm 45^\circ$ . Wanneer de ellipticiteit gelijk is aan nul, is het licht lineair gepolariseerd; als  $\psi = \pm 45^\circ$ , is het licht circulair gepolariseerd licht.



Figuur III.2 Elliptische polarisatie van lineair gepolariseerd licht

Verder geldt dat:

$$\psi = \frac{\pi b(k_L - k_R)}{\lambda} \quad [III.4]$$

In vergelijking III.4 is  $b$  de weglengte in cm en  $\lambda$  de golflengte. Als  $c$  nu de concentratie van de chirale substantie in mol/l is, dan wordt de molaire absorptiviteit  $a$  gegeven door:

$$a = \frac{4\pi k}{(2,303)\lambda c} \quad \text{[III.5]}$$

Hieruit volgt dat de ellipticiteit (in rad) als volgt kan geschreven worden:

$$\psi = \frac{(2,303)cb(a_L - a_R)}{4} \quad \text{[III.6]}$$

Conversie van ellipticiteit in radialen naar graden geeft:

$$\theta = \psi \frac{360}{2\pi} \quad \text{[III.7]}$$

Uit de combinatie van III.6 en III.7 volgt:

$$\theta = (a_L - a_R)cb(32,98)$$

De molaire ellipticiteit is een intrinsieke grootheid en wordt berekend via:

$$[\theta] = \frac{\theta(M_r)}{zc'100} \quad \text{[III.8]}$$

In III.8 is  $M_r$  de relatieve molaire massa van de opgeloste stof,  $z$  de gemiddelde afstand in dm en  $c'$  de concentratie in g/ml. De relatie tussen de molaire ellipticiteit en het verschil in absorptie is uiteindelijk:

$$(a_L - a_R) = \frac{[\theta]}{3298} \quad \text{[III.9]}$$

De Lambert-Beer wet voor absorptie is:

$$A = \varepsilon cb \quad \text{[III.10]}$$

waarbij  $\varepsilon$  de molaire absorptiecoëfficiënt is,  $b$  de weglengte en  $c$  de concentratie van de opgeloste stof in mol/l is.

Bij CD is er een verschil in absorptiecoëfficiënt voor links- en rechts circulair gepolariseerd licht, namelijk:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\psi}{cb32980} \quad \text{[III.11]}$$

De graad van circulaire polarisatie in absorptie ( $g_{abs}$ ) wordt gedefinieerd als:

$$g_{abs} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \quad \text{[III.12]}$$

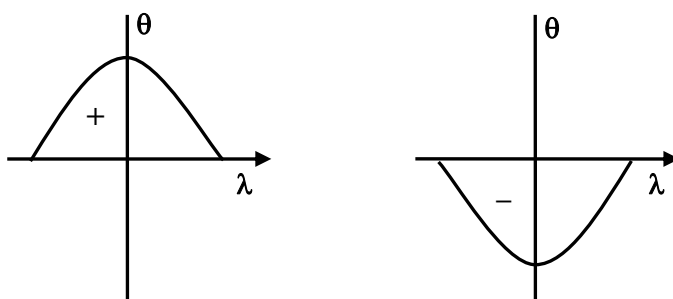
Vergelijking III.12 kan samen met vergelijking III.10 en III.11 geschreven worden als:

$$g_{abs} = \frac{\psi}{32980A}$$



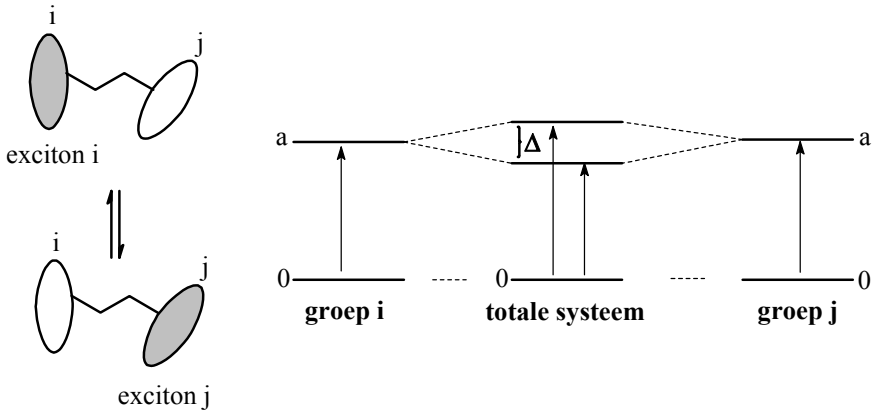
### III.2.2 Chirale excitonkoppeling

Uit het voorgaande volgt dus dat een chiraal chromofoor aanleiding geeft tot een positief of een negatief CD signaal. Dit wordt in Figuur III.3 weergegeven. Hierbij treedt er een verschil in absorptie van links- of rechtsdraaiend circulair gepolariseerd licht op waardoor er een monosignaat Cotton-effect ontstaat. Een *Cotton-effect* is een afhankelijkheid van een optische grootte in functie van de golflengte.



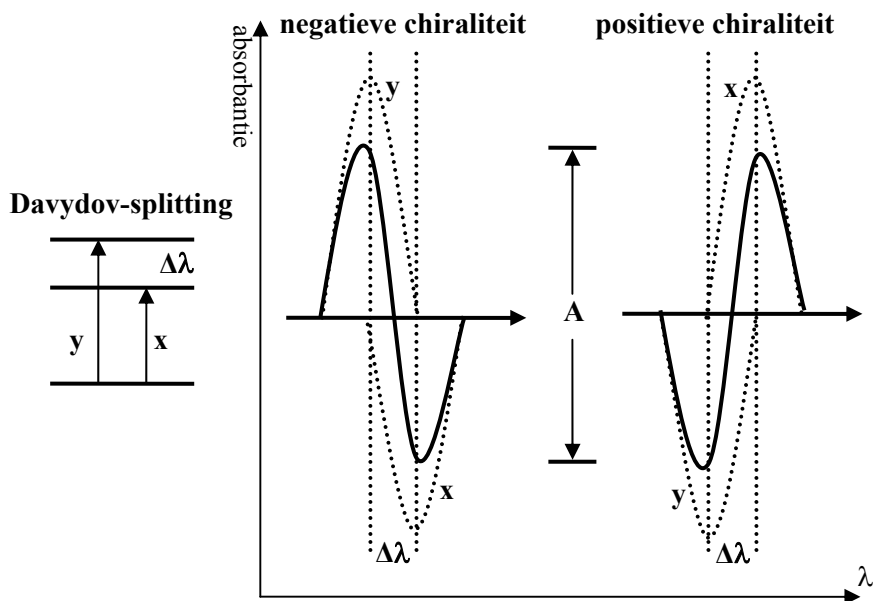
Figuur III.3 CD-spectra in afwezigheid van chirale excitonkoppeling

Een erg interessante situatie doet zich voor indien twee (of meer) chromoforen chiraal ten opzichte van elkaar georiënteerd zijn. Beschouwt men bijvoorbeeld een molecule dat uit twee identische chromoforen  $i$  en  $j$  bestaat die in een bepaalde oriëntatie verbonden zijn. Beide chromoforen hebben dezelfde waarschijnlijkheid om geëxciteerd te worden, waardoor er een delocalisatie van het exciton tussen de beide chromoforen is. Deze situatie wordt in Figuur III.4 geïllustreerd.



Figuur III.4 Exciton interactie tussen chromofoor i en j<sup>78</sup>

De interactie tussen de transitiedipoolmomenten van de chromoforen i en j wordt excitonkoppeling genoemd. Dit heeft tot gevolg dat het geëxciteerde energieniveau opgesplitst wordt. Het bijhorende energieverval wordt vaak aangeduid als de 'Davydov-splitting'. Belangrijk hierbij is dat de excitatie naar beide energieniveaus Cotton-effecten genereert met een tegengesteld teken. Het CD spectrum is bijgevolg opgebouwd uit twee monosignate Cotton-effecten met tegengesteld teken die gescheiden zijn door de Davydov-splitting  $\Delta\lambda$ . De resultante van deze twee monosignate Cotton-effecten is een bisignaat Cotton-effect. Dit wordt in Figuur III.5 geïllustreerd. De extrema bij lange en korte golflengte worden respectievelijk het eerste en het tweede Cotton-effect genoemd. Positieve chiraliteit bevat een positief eerste en een negatief tweede Cotton-effect. Dit is een configuratie waarbij de chromoforen volgens een rechtsdraaiende helix georiënteerd zijn. Bij negatieve chiraliteit geldt het omgekeerde. De amplitude (A) wordt gedefinieerd als:  $A = \Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_2$ , waarbij  $\Delta\varepsilon_1$  en  $\Delta\varepsilon_2$  respectievelijk de intensiteiten zijn van het eerste en het tweede Cotton-effect. Wanneer A positief is, dan bestaat er tussen de elektrische transitie-dipoolmomenten van beide chromoforen een rechtshandige draai-relatie, is A negatief, dan is dit een linkshandige draai-relatie.



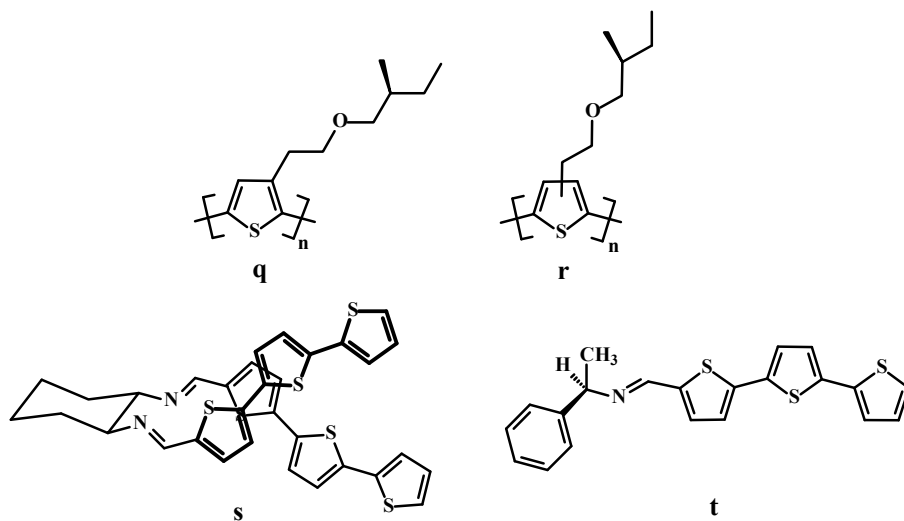
Figuur III.5 CD signaal ten gevolge van chirale excitonkoppeling

### III.3 Excitonkoppeling in chirale $\pi$ -geconjugeerde polymeren

Reeds in 1967 werden de eerste chirale  $\pi$ -geconjugeerde polymeren bereid door Ciardelli en medewerkers.<sup>79</sup> Deze polymeren bevatten een sterk (monosignaat) CD effect en een grote optische rotatie, wat duidt op een helicale conformatie van de polymeerketens. Sindsdien zijn er tal van chirale  $\pi$ -geconjugeerde polymeren<sup>80</sup> ontwikkeld voor toepassingen, zoals enantioselectieve HPLC<sup>81</sup>, asymmetrische katalyse<sup>82,83</sup> enz. Voor de meeste van deze  $\pi$ -geconjugeerde polymeren is de helicale conformatie van de polymeerruggengraat de oorzaak van de optische activiteit in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie.

Stereocentra in de zijketens van  $\pi$ -geconjugeerde polymeren kunnen ook optische activiteit induceren in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie van de polymeerruggengraat wanneer het polymeer zich bevindt in de geaggregeerde toestand. Dit geïnduceerd optisch effect ten gevolge van aggregatie is het meest bestudeerd voor chiraal gesubstitueerde polythiofenen. Bouman *et al*<sup>84,85</sup> bestudeerden het solvatochrome en het thermochrome gedrag (zie II.5) van

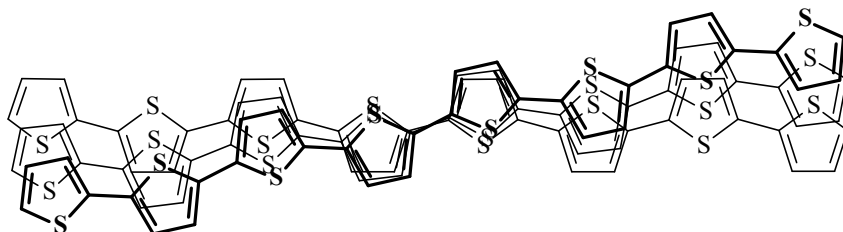
het chirale, regioregelmatig polythiofeen **q** en het overeenkomstige optisch actieve regio-onregelmatige polymeer **r** (zie Figuur III.6).



Figuur III.6 Chirale polythiofenen en modelverbindingen

De studie van Bouman toonde aan dat bovenvermelde polymeren enkel optische activiteit in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie vertonen wanneer deze geaggregeerd zijn (in slecht solvent of film). In een goed solvent vormen de polymeren een (achirale) kluwen-conformatie en bijgevolg is er geen optische activiteit geassocieerd met de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie die gelokaliseerd is in de polymeer-ruggengraat. Deze sterke chiroptische effecten (bisignaat Cotton-effect) in de geaggregeerde fase zijn het gevolg van de (achirale) ketens die chiraal ten opzichte van elkaar georiënteerd zijn. De verhoogde kristalliniteit van het regioregelmatig polythiofeen **q** vertoont een groter chiroptisch effect dan het regio-onregelmatig polythiofeen **r**. Het polythiofeen **r** vertoont weinig of geen aggregatie waardoor er maar een zwak of geen (bisignaat) Cotton-effect gegenereerd wordt. Deze bovenstaande bevindingen zijn een extra aanwijzing dat de geïnduceerde optische activiteit in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie intermoleculair van oorsprong is.

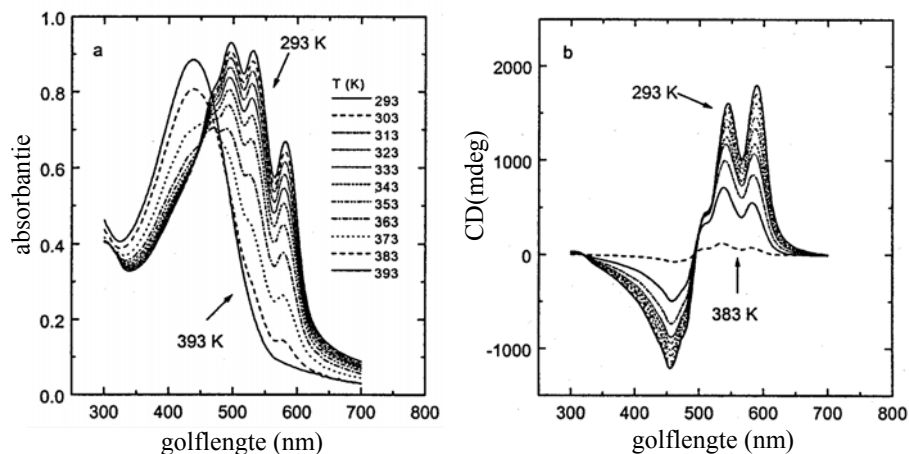
Langeveld-Voss *et al*<sup>86</sup> toonden ondubbelzinnig aan dat het bisignate Cotton-effect van chiraal gesubstitueerde polythiofenen afkomstig is van een chirale supramoleculaire stapeling van de polymeerketens (zie Figuur III.7).



Figuur III.7 Chirale supramoleculaire stapeling van polythiofenen

Experimentele resultaten en theoretische berekeningen op modelverbindingen **s** en **t** (zie Figuur III.6) konden deze hypothese verder staven. In **s** bevinden de twee terthienyl chromoforen zich in een intrinsiek chirale oriëntatie ten opzichte van elkaar, terwijl **t** enkel een chiraal centrum bevat. Zowel experimenteel aangetoond als theoretisch berekend vertoonde **s** een duidelijk bisignaat Cotton-effect, terwijl **t** enkel een (zwak negatief) monosignaat signaal vertoonde. Bij **s** zijn de transitiedipoolmomenten van beide chromoforen chiraal ten opzichte van elkaar georiënteerd waardoor er een Davydov splitting optreedt van de geëxciteerde toestand. Dit heeft een bisignaat Cotton-effect tot gevolg. Bij **t** is er geen vaste oriëntatie tussen het chromofoorgedeelte, waardoor enkel een monosignaat effect waargenomen wordt.

Als voorbeeld wordt hier het UV-vis- en CD-spectrum van poly(3,4-bis[(*S*)-2-methylbutoxy]thiofeen) of PBMBT gegeven (zie Figuur III.8).<sup>87</sup> Bij hoge temperatuur (393 K) neemt PBMBT een kluwenconformatie aan. Door de polymeeroplossing af te koelen (tot 293 K) ontstaat er een planarisatie van de polymeerketens (bathochroom effect) en uiteindelijk treedt er aggregatie op (dit is te zien aan de vibrationele fijnstructuur). Het CD spectrum vertoont enkel een sterk bisignaat signaal bij lage temperatuur (293 K). Bij deze temperatuur zijn de polymeerketens immers geaggregeerd. Dit wijst op een helicale, supramoleculaire stapeling van de polythiofeenketens bovenop elkaar (zoals in Figuur III.7). Bij hogere temperaturen (383 K) vermindert de intensiteit van het bisignaat Cotton effect.



Figuur III.8 UV-vis en CD spectrum van PBMBT in 1-decanol bij verschillende temperaturen (thermochroom effect)<sup>87</sup>

Geïnduceerde CD effecten te wijten aan aggregatie zijn ook bestudeerd in andere polymeerklassen, zoals poly(*p*-fenyleen vinyleen)<sup>88</sup>, poly(*p*-fenyleen)<sup>89,90</sup> poly(*p*-fenyleen ethynyleen)<sup>91</sup>, poly(3',3''-dialkylterthiofeen)<sup>92</sup> en poly(dialkylthiothiënyleen vinyleen).<sup>93</sup> De chiroptische eigenschappen van deze polymeren zijn ook gerelateerd aan chirale excitonkoppeling tussen verschillende geconjugeerde chromoforen. De helicale pakking van de polymeerketens in de geaggregeerde fase is verantwoordelijk voor de chirale oriëntatie tussen de transitiedipoolmomenten van de chromoforen.

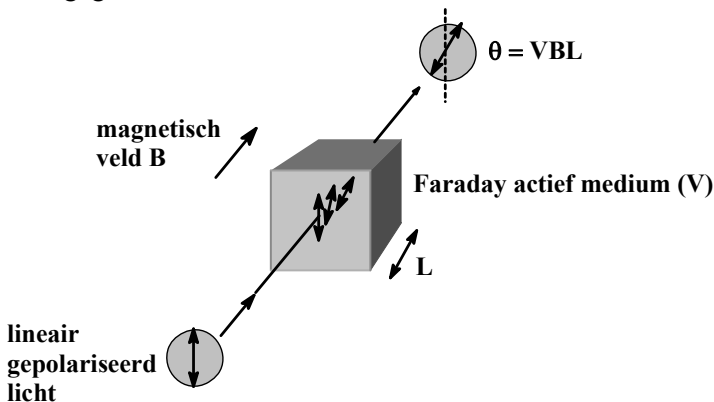
## IV Het Faraday-effect

Faraday-rotatie is een niet-lineair optisch proces waarbij het vlak van lineair gepolariseerd licht geroteerd wordt in de aanwezigheid van een parallel georiënteerd magnetisch veld. Het Faraday-effect is meer dan 100 jaar bekend en wordt toegepast in optische isolatoren en magneto-optische beeldverwerking. Faraday-rotatie is het grootst in anorganische materialen die paramagnetische ionen bevatten of in supermagnetische en magnetische substanties. Deze materialen zijn vaak erg duur, moeilijk te verwerken en te miniaturiseren, en niet inzetbaar op kamertemperatuur. Vandaar dat organische polymeermaterialen, die een substantiële Faraday-rotatie vertonen, een interessant alternatief vormen voor deze dure en weinig toegankelijke materialen.

De Faraday-rotatiehoek wordt gegeven door volgende formule:

$$\theta = VBL \quad [IV.1]$$

Hierin is  $V$  de Verdetconstante,  $B$  de grootte van het magnetische veld en  $L$  de weglengte van het Faraday-actief materiaal. Dit wordt in Figuur IV.1 weergegeven.



Figuur IV.1 Faraday-effect: draaiing van het vlak van lineair gepolariseerd licht

#### IV Het Faraday-effect

---

De Verdetconstante  $V$  is een materiaalafhankelijke component. Voor anorganische materialen die momenteel gebruikt worden in toepassingen (bijvoorbeeld Tb Ga granaat) bedraagt deze constante  $0,077 \times 10^5 \text{ }^\circ \text{ T}^{-1} \text{ m}^{-1}$  bij een golflengte van 633 nm. De Verdet constante, die ook golflengteafhankelijk is, wordt bepaald door de grootte te bepalen van de polarisatierotatie van een staal in de aanwezigheid van een AC of DC magnetisch veld.



---

---

# Doelstelling

---

---

Chiraliteit is een belangrijk onderwerp dat in vele disciplines van de chemie aan bod komt. Zo vormen chirale polymeren een belangrijk aandeel binnen de polymeerwetenschappen. Het doel van deze thesis situeert zich dan ook hoofdzakelijk op het raakvlak tussen de synthese van chirale alkoxy-gesubstitueerde polythiofenen en hun chiroptische eigenschappen. Deze laatste zijn sterk afhankelijk van de supramoleculaire organisatie van het onderzochte polythiofeen.

Polythiofenen gesubstitueerd met alkoxygroepen hebben een aantal voordelen ten opzichte van alkyl-gesubstitueerde polythiofenen. Dit zijn bijvoorbeeld de hogere stabiliteit in de geoxideerde toestand en de langere conjugatielengtes. Daarom wordt in deze thesis voor *alkoxysubstituenten* geopteerd.

Om regioregelmatige (HT) poly(3-alkoxythiofenen) te synthetiseren, zijn, omwille van het feit dat 3-alkoxythiofeen een asymmetrisch molecule is, echter regio-specifieke polymerisatiemethodes vereist. In de literatuur is tot op heden weinig onderzoek verricht naar een vergelijking tussen de verschillende polymerisatiemethodes die poly(3-alkoxythiofenen) genereren. Een gedetailleerde vergelijking van enkele verschillende methodes zal dan ook een eerste onderwerp in dit werk vormen. Daarom zullen hier een aantal van deze bestaande methodes (oxidatieve polymerisatie met  $\text{FeCl}_3$  en de GRIM-methode) uitvoerig met elkaar vergeleken worden. Deze twee methodes worden daarenboven vergeleken met een nieuwe, verbeterde polymerisatiemethode (“aangepaste McCullough-methode”) waarmee quasi perfect regioregelmatige poly(3-alkoxythiofenen) kunnen bereid worden. De introductie van chirale alkoxyketens zal het mogelijk maken om de chirale supramoleculaire structuur van de poly(3-alkoxythiofenen), bereid met de drie verschillende methodes, met elkaar te vergelijken.

Om een beter inzicht te krijgen op de invloed van het substitutiepatroon op de chiroptische eigenschappen van poly(3-alkoxythiofenen), zullen twee, chirale, regioregelmatige poly(3-alkoxythiofenen) met elkaar vergeleken worden. Dit zijn enerzijds een head-to-head-tail-to-tail (HH-TT) en anderzijds een head-to-tail (HT) gesubstitueerd poly(3-alkoxythiofeen). Hierbij zal uitgebreid onderzocht worden of dit subtiele verschil in substitutie van substituenten een invloed heeft op de wijze waarop deze polymeren zich in oplossing als in film gedragen.

Vervolgens zal in een tweede gedeelte de studie van poly(3-alkoxythiofenen) uitgebreid worden naar regioregelmatige, alternerende copolymeren van 3,3'-dialkoxy-[2,2'-bithiofenen] met 2,5-dialkoxybenzenen. Het gebruik van de benzeenentiteit wordt gemotiveerd door zijn synthetische diversificatie. De nieuwe copolymeerstructuur geeft de mogelijkheid om de substituenten (achiraal en chiraal) op de twee verschillende eenheden, namelijk de fenyling- en bithiofeen-eenheid, apart te variëren. Bijgevolg kan de invloed van de chirale substituenten op de chiroptische eigenschappen van deze copolymeren in detail onderzocht worden.

In een laatste onderzoeksonderdeel van deze thesis zullen de copolymeren, namelijk de poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen), gesubstitueerd worden met enkele (beschermd) functionele groepen. Het doel hiervan is om door middel van chirale additieven (amines) een chirale stapeling van achirale (co)polymeren te induceren.

---

---

## Deel II: Poly(3-alkoxythiofenen)

---

---

Dit deel omvat de synthese en de studie van (chir)optische eigenschappen van (chirale) poly(3-alkoxythiofenen). In hoofdstuk V wordt 3-alkoxythiofeen op drie verschillende manieren gepolymeriseerd. Deze drie methodes, namelijk de oxidatieve-, GRIM- en ‘aangepaste McCullough’-methode, genereren poly(3-alkoxythiofenen) met een verschillende graad van regioregulariteit (aantal HT-koppelingen). Dit verschil in regioregulariteit uit zich in een efficiënte (chirale) supramoleculaire organisatie in het geval van de ‘aangepaste McCullough’-methode.

In een tweede luik van hoofdstuk V wordt dieper ingegaan op het polymerisatiemechanisme van poly(3-alkoxythiofenen). Hierbij wordt ook een gedetailleerde vergelijking gemaakt met het mechanisme dat geldig is in poly(3-*alkyl*thiofenen).

Hoofdstuk VI beschrijft de invloed van het substitutiepatroon van poly(3-alkoxythiofenen) op hun chiroptische eigenschappen. Er worden twee regioregulariteits poly(3-alkoxythiofenen) met elkaar vergeleken, namelijk een HT- en HH-TT-gekoppeld poly(3-alkoxythiofeen). Het eerst genoemde polymeer wordt met de ‘aangepaste McCullough’-methode uit hoofdstuk V bereid, terwijl het HH-TT-polymeer met een Stille-koppeling wordt gesynthetiseerd. Vervolgens wordt nagegaan of het verschil in substitutiepatroon (HT versus HH-TT) een invloed heeft op de chiroptische eigenschappen van deze twee poly(3-alkoxythiofenen).



---

---

# V HT-poly(3-alkoxythiofenen)

---

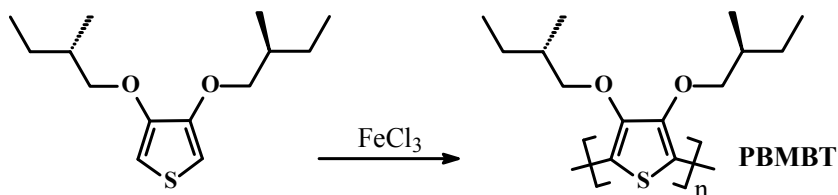
---

Poly(3-alkoxythiofenen) (P3AOTn) werden bereid met drie verschillende polymerisatiemethodes. Een eerste (oxidatieve) methode is de  $\text{FeCl}_3$ -methode die poly(3-alkoxythiofeen) oplevert met een lage graad van regioregelmaticheid. Een veel hogere graad van regioregelmaticheid wordt bekomen bij een tweede wijze van polymeriseren, namelijk de GRIM-methode. Als laatste en derde methode werd een ‘aangepaste’ McCullough-methodologie ontwikkeld om hoog-regioregelmatic poly(3-alkoxythiofenen) te genereren. De inbouw van chirale zijgroepen zorgde voor uitermate hoge CD effecten in de polymeren die bereid werden met deze laatste strategie. De graad van regioregelmaticheid werd uitvoerig bestudeerd met behulp van NMR-, UV-vis- en CD-spectroscopie. Uit onderzoek bleek dat Faraday-rotatie en CD sterk afhankelijk zijn van de graad van regioregelmaticheid. De oorsprong voor het verschil in regioregelmaticheid van de drie onderzochte polymerisatiemethodes wordt in detail besproken.

## V.1 Algemene situering

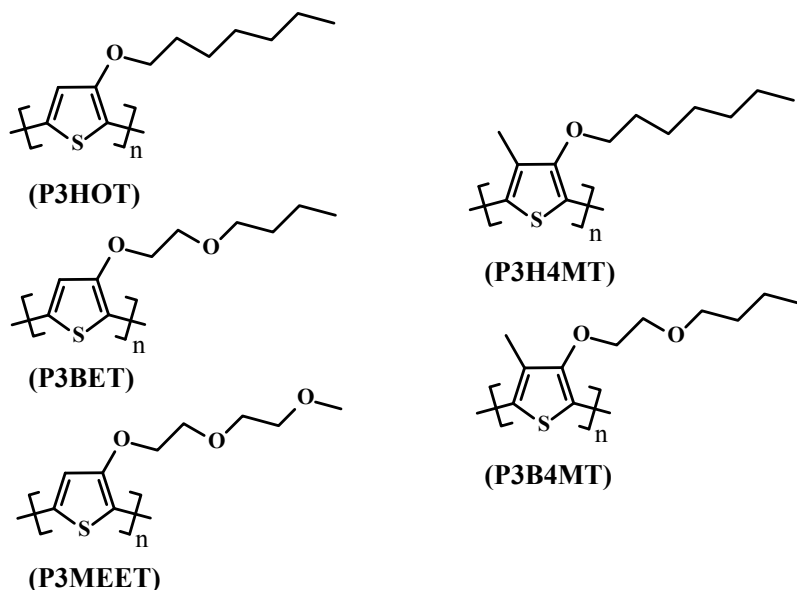
De eerste beschreven alkoxy-gesubstitueerde polythiofenen en hun derivaten werden elektrochemisch gesynthetiseerd. Poly(3-methoxythiofeen) werd chemisch bereid met de  $\text{FeCl}_3$ -methode.<sup>94</sup> Het polymeer had een beperkte oplosbaarheid in de gangbare organische solventen. Korte alkoxygroepen leidden tot laagmoleculaire en onoplosbare polymeren. Om de oplosbaarheid te verhogen, introduceerden Bryce<sup>95</sup> en Daoust<sup>96</sup> enerzijds langere alkoxygroepen en anderzijds een dubbele substitutie in de 3- en de 4-positie van de thiofeen-eenheid. Cloutier en Leclerc<sup>97</sup> polymeriseerden de symmetrische eenheid 3,3'-dibutoxy-2,2'-bithiofeen met  $\text{FeCl}_3$  tot poly(3,3'-dibutoxy-2,2'-bithiofeen). Dit polymeer vertoonde een grote conjugatielengte, had een  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde van 580 nm in oplossing, en een conductiviteit van  $\sim 2$  S/cm. Een opmerkelijke vaststelling was dat een film van dit polymeer na oxidatie transparant werd in het zichtbare gebied. Een voorbeeld van een chiraal

poly(3,4-dialkoxythiofeen) is het poly[3,4-di((S)-2-methylbutoxy)thiofeen] (PBMBT) (zie Figuur V.1). Dit oxidatief bereide PBMBT werd door Langeveld-Voss *et al*<sup>87</sup> in detail bestudeerd. De chirale zijketens van PBMBT induceren een sterk bisignaat Cotton-effect in de  $\pi$ - $\pi^*$  absorptie met een  $g_{\text{abs}}$ -waarde van  $\sim 8 \times 10^{-2}$ .



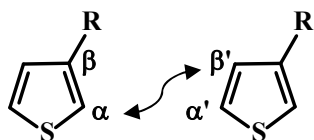
Figuur V.1 Synthese van poly[3,4-di((S)-methylbutoxy)thiofeen] (PBMBT)

Een interessante studie in verband met P3AOTn werd in 1993 door Chen en medewerkers uitgevoerd.<sup>98</sup> In dit onderzoek werden twee series van P3AOTn bereid (zie Figuur V.2). De eerste serie van P3AOTn omvat de polymeren poly(3-heptyloxythiofeen) (P3HOT), poly(3-(2-butoxyethoxy)thiofeen) (P3BET) en poly(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)thiofeen) (P3MEET). In de tweede reeks werd de 4-positie van thiofeen met een methylgroep gesubstitueerd: er werden poly(3-heptyloxy-4-methylthiofeen) (P3H4MT) en poly(3-(2-butoxyethoxy)-4-methylthiofeen) (P3B4MT) bereid. Deze vijf polymeren werden allemaal met de  $\text{FeCl}_3$ -methode gesynthetiseerd.<sup>99</sup>



Figuur V.2 Chemische structuren van P3AOTn door Chen en medewerkers

Een eerste belangrijke conclusie van de onderzoekers was een verschil in oplosbaarheid voor de polymeren. Zowel P3HOT, P3BET als P3MEET waren slecht oplosbaar in chloroform, THF en DMF. De oorzaak hiervan is het vernetten ten gevolge van de vorming van  $\alpha,\beta'$  koppelingen (zie Figuur V.3).



Figuur V.3 Ongunstige  $\alpha,\beta'$  koppelingen

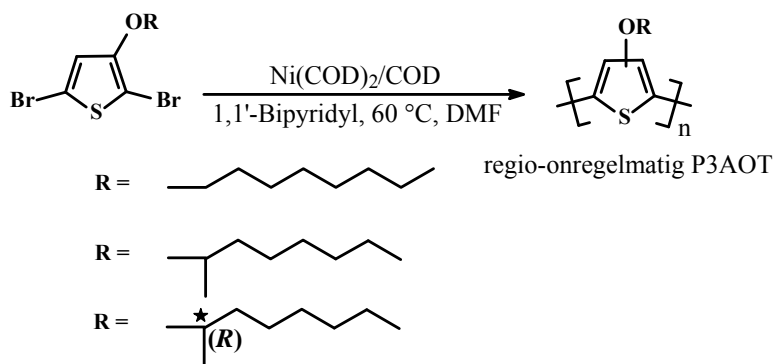
Introductie van meer zuurstofatomen in de zijketen zorgt ervoor dat het polymeer meer polair wordt en bijgevolg oplosbaar wordt in polaire solventen. P3B4MT is bijvoorbeeld volledig oplosbaar in DMF, terwijl P3H4MT dit niet is.

De  $\lambda_{\max}$ -waarden in chloroform van P3HOT, P3BET en P3MEET (580-590 nm) zijn hoger in vergelijking met poly(3-octylthiofeen) (440 nm)<sup>100</sup> en in film (480 nm).<sup>61</sup> Door de S-O interacties (zie II.6) neemt P3AOT een meer

planaire conformatie aan, waardoor het absorptiemaximum opschuift naar hogere golflengtes. De absorptiemaxima van P3H4MT ( $\lambda_{\max} = 408$  nm) en P3B4MT ( $\lambda_{\max} = 436$  nm) zijn beduidend lager dan die van P3HOT en poly(3-octylthiofeen). Dit wijst erop dat de methylgroep in de 4-positie een grotere torsie (sterische hinder) in de polymeerketen veroorzaakt. Het gevolg hiervan is een kortere conjugatielengte (hypsochroom effect) en een grotere bandspleet.

Iraqi *et al*<sup>101</sup> bereidden in 1999 een regio-onregelmatig P3AOT, namelijk poly(3-pentyloxythiofeen). Dit polymeer werd via de McCullough-methode gesynthetiseerd uitgaande van 2-broom-3-pentyloxythiofeen. Het polymeer had een laag molecuulgewicht ( $\overline{M}_w = 2,4 \cdot 10^3$  g/mol) en een  $\lambda_{\max}$  van 566 nm in dichloormethaan. De onderzoekers stelden dat de regio-onregelmatige structuur van dit polymeer mogelijks veroorzaakt wordt door een lithium-halogen uitwisseling in het intermediair 2-broom-5-lithium-3-pentyloxythiofeen, zelfs bij cryogene temperaturen.

Zhang *et al*<sup>102</sup> gebruikten de Yamamoto-methode<sup>13</sup> voor de synthese van P3AOTn (zie Figuur V.4). Uit NMR-analyse bleek dat deze polymeren regio-onregelmatig waren. Introductie van een chirale zijgroep leidde tot een zeer zwak bisignaat Cotton-effect in film.



Figuur V.4 Synthese van P3AOTn via de Yamamoto-methode

In de groep van McCullough werd in 2003 een P3AOT bereid via de GRIM- en de McCullough-methode<sup>103</sup>. Dit polymeer, namelijk poly(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)thiofeen), heeft een  $\lambda_{\max}$ -waarde in chloroform van



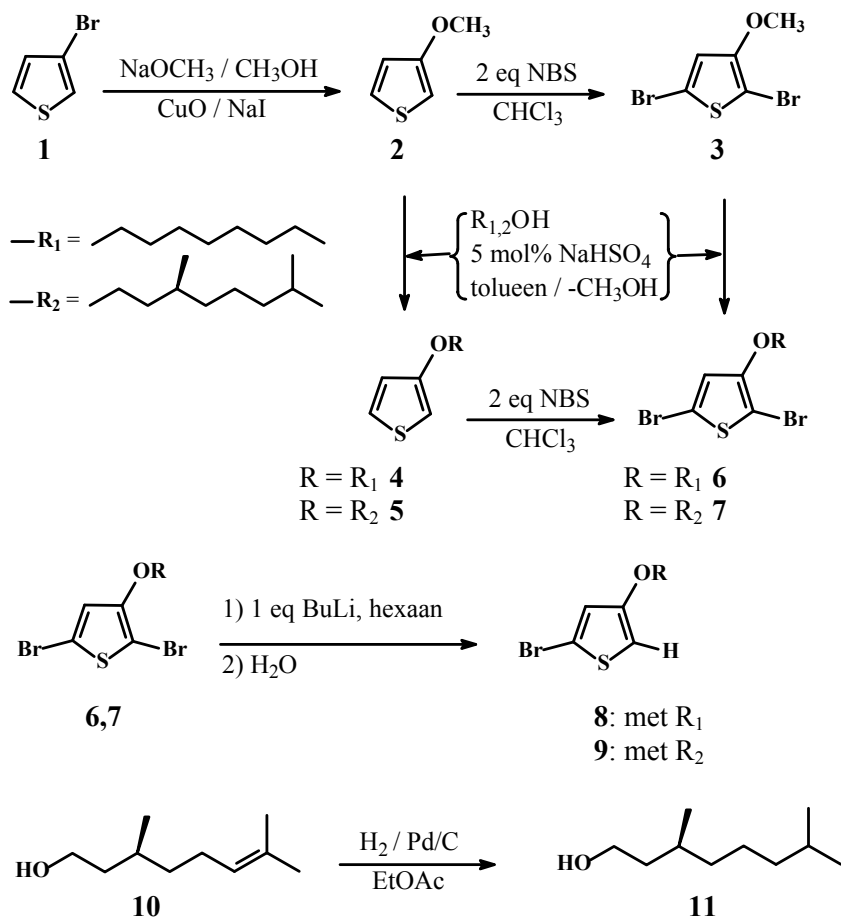
~590 nm voor zowel de GRIM als de McCullough-methode. Oxidatie van een polymeerfilm toonde aan dat deze stabiel blijft voor langere periodes. Uit bovenvernoemde voorbeelden is duidelijk dat P3AOTn slechts in beperkte mate onderzocht werden, niettegenstaande dat ze een aantal erg interessante eigenschappen (hoge  $\lambda_{\max}$ , stabiele geoxideerde toestand,...) vertonen. Zo werden geen regioregelmatige P3AOTn bereid, werd chiraliteit nauwelijks geïmplementeerd en werd de invloed van de regioregelmatigheid op de fysische eigenschappen niet bestudeerd.

## V.2 Resultaten en bespreking

In dit hoofdstuk bespreken we de synthese en eigenschappen van (chirale) regioregelmatige HT-poly(3-octyloxythiofenen). De substituent in de 3-positie is steeds dezelfde, zodat een accurate vergelijking tussen de gebruikte polymerisatiemethodes mogelijk is. Deze aanpak is verschillend met vorige publicaties, omdat in het verleden altijd verschillende zijgroepen gebruikt werden, waardoor een vergelijking tussen diverse polymerisatietechnieken niet mogelijk is. De eerste polymerisatiemethode die gebruikt werd is de oxidatieve methode met  $\text{FeCl}_3$ . Een tweede manier is een polymerisatie via de GRIM-methode. De laatste en meest succesvolle methode is een ‘aangepaste McCullough-methode’.

### V.2.1 Monomeersynthese

Er werden zes monomeren (3-alkoxythiofenen) gesynthetiseerd, waarvan drie achirale en drie chirale. Dit wordt in Figuur V.5 geïllustreerd. Het eerste monomeer dat bereid werd is 3-octyloxythiofeen **4**. Hiervoor wordt vertrokken van 3-broomthiofeen **1** dat omgezet wordt naar het 3-methoxythiofeen **2**.<sup>104</sup> Vervolgens wordt **2** via een transesterificatiereactie<sup>105</sup> met 1-octanol naar **4** omgezet. Deze laatste reactie bereikt een relatief hoog rendement, omdat in het reactiemengsel een azeotropisch mengsel van methanol en toluen afgedestilleerd wordt, wat de vorming van **4** begunstigt.



Figuur V.5 Synthese van de achirale monomeren **4**, **6** en **8** en de chirale monomeren **5**, **7** en **9**

De chirale variant **5** wordt op dezelfde manier gesynthetiseerd, gebruik makend van de chirale alcohol **11** in de plaats van 1-octanol. **11** kan gemakkelijk bereid worden door de hydrogenatie van het commercieel beschikbare (*S*)-(-)-3,7-dimethyloct-6-en-1-ol **10**.

De twee volgende monomeren die bereid werden zijn de 2,5-dibroom-3-alkoxythiofenen **6** en **7**. Hiervoor zijn twee synthesewegen mogelijk. Het product **2** kan eerst gedibromeerd worden<sup>93</sup> en nadien omgeëtherd of **2** wordt eerst omgeëtherd en vervolgens gedibromeerd. De syntheseweg via **3** is minder gunstig, omdat de daarop volgende omthering lage rendementen oplevert. Een voordeel van de eerste synthese-strategie is het feit dat de

moleculen **6** en **7** uitgaande van **4** en **5** – die voor de oxidatieve polymerisatiemethode sowieso dienen gesynthetiseerd te worden – bereid kunnen worden. Daarom werd voor de eerste methode geopteerd. Tenslotte dient vermeld te worden dat de dibromeringsreacties van **4** en **5** met *N*-broomsuccinimide (NBS) best bij lage temperatuur (-30 °C) uitgevoerd worden, omdat de moleculen **6** en **7** onstabiel zijn.

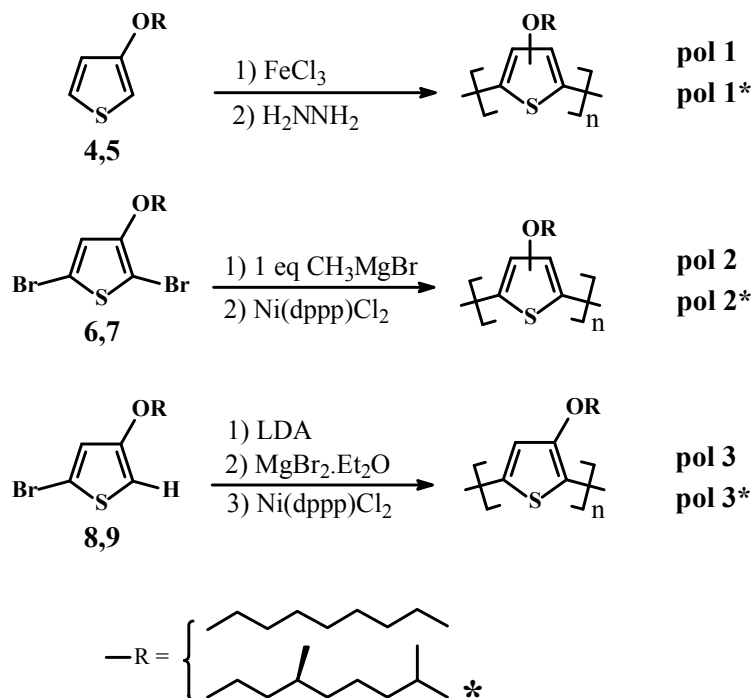
Als laatste werden de monomeren **8** en **9** gesynthetiseerd. Hiervoor werden **6** of **7** selectief gedebromeerd in de 2-positie met butyllithium in hexaan. Controle-experimenten met H<sub>2</sub>O toonden aan dat hexaan als solvent gebruikt moet worden in plaats van tetrahydrofuraan (THF) of diëthylether. De reden hiervoor is dat in hexaan het coördinerende effect van de alkoxygroep (O-lithiëring) meer tot expressie komt, waardoor uitsluitend 2-lithium-3-alkoxy-5-broomthiofeen wordt gevormd, wat na reactie met H<sub>2</sub>O **8** of **9** oplevert.

## V.2.2 Polymeersynthese

Er werden drie achirale (**pol 1**, **pol 2** en **pol 3**) en drie chirale (**pol 1\***, **pol 2\*** en **pol 3\***) P3AOTn bereid, uitgaande van de respectievelijke achirale monomeren **4**, **6** en **8** en chirale monomeren **5**, **7** en **9**. Dit wordt in Figuur V.6 weergegeven. Een eerste polymerisatiemethode die werd uitgevoerd is de *oxidatieve* polymerisatie<sup>93, 106</sup> met FeCl<sub>3</sub> van de monomeren **4** en **5** ter vorming van de polymeren **pol 1** en **pol 1\***. Uit het theoretische gedeelte (zie II.2.3) en uit de inleiding van dit hoofdstuk blijkt duidelijk dat deze methode geen goede polymerisatietechniek is om regioregelmatische en reproduceerbare P3AOTn te synthetiseren. Dit wordt verder in dit hoofdstuk eveneens bevestigd.

Om regioregelmatische P3AOTn te bereiden, is (wegens de asymmetrie van de thiofeenbouwstenen) een regiospecifieke polymerisatiemethode noodzakelijk. Daarom werd in een tweede fase de GRIM-methode (Grignard Metathese) aangewend om de monomeren **6** en **7** te polymeriseren tot de polymeren **pol 2** en **pol 2\***. Uit de literatuur (zie II.3.2.c) volgt dat de GRIM-methode geschikt is om regioregelmatische P3ATn te bereiden (HT >98%). Door de selectiviteit van de katalysator, namelijk [bis(difenylofosfino)propaan]nikkel(II)dichloride (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) in de synthese van P3ATn, worden HH-koppelingen door sterische hinder niet of nauwelijks gevormd.<sup>51</sup> Zoals verder zal aangetoond worden, genereert de GRIM-methode relatief

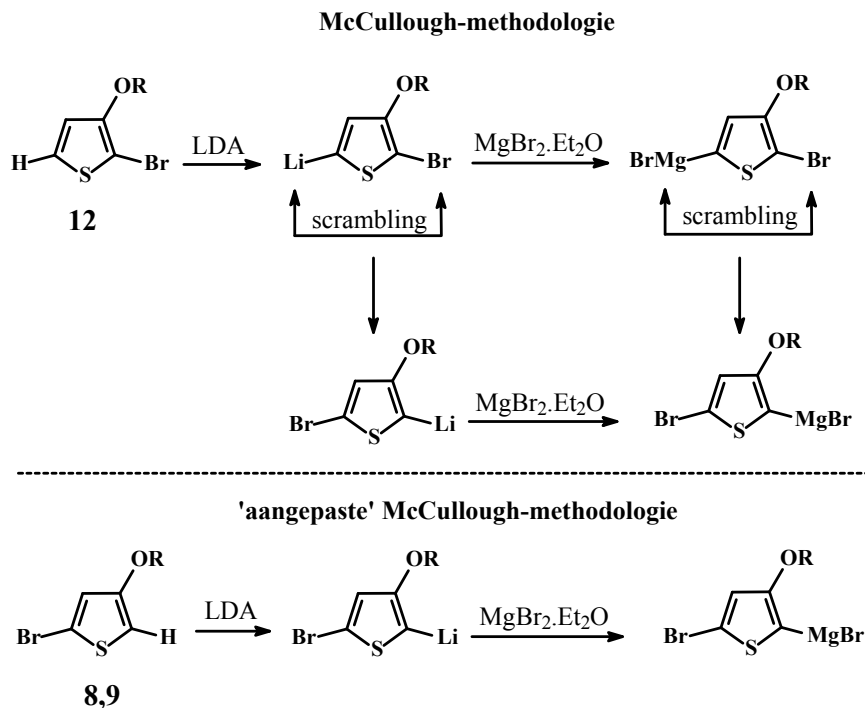
hoog regioregelmatige P3AOTn. Een voordeel van deze methode is dat er geen cryogene omstandigheden vereist zijn en dat de reagentia gemakkelijk te hanteren zijn.



Figuur V.6 Polymeersynthese van **pol 1,1\***, **pol 2,2\*** en **pol 3,3\***

Tenslotte leidde de zoektocht naar een nog betere methode die bijna perfect regioregelmatige P3AOTn genereert, tot een derde en laatste polymerisatie-techniek. Voor deze eigen aanpak werd **6** of **7** omgezet naar **8** of **9**. In deze methode wordt er slechts één isomeer van het Grignard-reagens gevormd, namelijk 2-broommagnesium-3-alkoxy-5-broomthiofeen. Deze reactie-sequentie is erg gelijkend op de McCollough-procedure die was ontwikkeld voor de synthese van HT-P3ATn. Het subtiele maar essentiële verschil hiermee is dat het actuele monomeer niet 2-broom-3-alkoxy-5-broommagnesiumthiofeen is, maar het andere isomeer, namelijk 2-broommagnesium-3-alkoxy-5-broomthiofeen. Deze modificatie vormt eigenlijk de kern van de ‘aangepaste’ McCullough-methode (zie Figuur V.7). Bij

de klassieke McCullough-procedure wordt vertrokken van 2-broom-3-alkoxythiofeen (**12**) dat vervolgens gelithieerd wordt en na reactie met  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  2-broom-3-alkoxy-5-broommagnesiumthiofeen zou opleveren. Bij het lithiëren in de 5-positie treedt er echter in geval van alkoxythiofenen onvermijdelijk verspringen op van de 5 naar de 2-positie (zie Figuur V.7).



Figuur V.7 Gevormde isomeren bij McCullough-methodologie versus 'aangepaste' McCullough-methodologie

De reden voor deze verspringing ligt voor de hand: de 2-positie ten opzichte van de alkoxygroep kan veel beter een negatieve lading stabiliseren. Hierdoor ontstaat er dus een mengsel van beide Li-anionen en Grignard-reagentia en bijgevolg komen beide Grignard-regio-isomeren in de polymerisatiereactie voor. Tezamen met de moeilijkheid om een volledige conversie te verkrijgen van het 2-broom-3-alkoxy-5-broommagnesiumthiofeen naar het 2-broommagnesium-3-alkoxy-5-broomthiofeen in THF leidt dit onherroepelijk tot een mengsel van beide regio-isomeren. Een indicatie voor dit laatste is dat behandeling van **6** of **7** in THF met

butyllithium een mengsel van beide isomeren genereert. Daardoor kan eveneens verwacht worden dat de omzetting van 2-broom-3-alkoxy-5-broommagnesiumthiofeen naar het 2-broommagnesium-3-alkoxy-5-broomthiofeen in THF niet volledig opgaat. Wanneer zoals in de “aangepaste McCullough” procedure **8** of **9** wordt gelithieerd, wordt het meest stabiele isomeer gevormd. Deze vernieuwde aanpak voorkomt verspringing. Omdat er slechts één isomeer van het monomeer gevormd wordt, genereert deze techniek bijgevolg sterk regioregelmatische P3AOTn. Op die manier werden de polymeren **pol 3** en **pol 3\*** bereid (zie Figuur V.6).

Na polymerisatie (met één van de drie methodes) werden de polymeren neergeslagen in methanol en afgefiltreerd. Omdat **pol 1** en **pol 1\*** zich in de geoxideerde toestand bevonden na polymerisatie, werden deze polymeren gereduceerd met hydrazine. De opzuivering van alle polymeren gebeurde met een Soxhlet-extractie door achtereenvolgens te extraheren met hexaan (verwijdering van laagmoleculaire verbindingen) en chloroform. Uiteindelijk werd de geconcentreerde chloroformoplossing in een tienvoudige overmaat methanol neergeslagen, afgefiltreerd en gedroogd.

### V.2.3 Fysische eigenschappen

De fysische eigenschappen van de zes polymeren worden in Tabel V.1 samengevat. De polymeren zijn oplosbaar in de gangbare organische solventen. De opbrengsten en de molecuulgewichten voor de eerste (oxidatieve) polymerisatiemethode zijn relatief laag (**pol 1** en **pol 1\***). Dit kan toegeschreven worden aan het feit dat de polymeren **pol 1** en **pol 1\*** in de geoxideerde, en dus minder oplosbare toestand, afgezonderd worden. De rendementen en de molecuulgewichten van **pol 2**, **pol 2\***, **pol 3** en **pol 3\*** zijn vergelijkbaar met deze van P3ATn bereid via de Kumada kruiskoppelingsreactie in de klassieke McCullough- en GRIM-methode voor P3ATn.<sup>31,50</sup> De molecuulgewichten werden bepaald door gelpermeatiechromatografie (GPC) ten opzichte van polystyreen standaarden in THF. Uit Tabel V.1 volgt dat de chirale polymeren, **pol 1\*-3\*** hogere molecuulgewichten vertonen dan de achirale polymeren **pol 1-3**. Dit kan wellicht verklaard worden door een betere oplosbaarheid van de chirale polymeren (vertakte zijketens). Tenslotte dient opgemerkt te worden dat de molecuulgewichten bepaald via deze weg vaak overschat worden.<sup>107</sup>

Tabel V.1 Fysische eigenschappen van de polymeren

polymeer	rendement <sup>a</sup> (%)	$\overline{M}_n$ (10 <sup>3</sup> g/mol) (DP <sup>b</sup> )	D <sup>c</sup>
<b>pol 1</b>	30	1,8 (8)	1,8
<b>pol 1*</b>	12	2,2 (9)	2,0
<b>pol 2</b>	85	4,6 (22)	2,1
<b>pol 2*</b>	72	16,5 (69)	1,4
<b>pol 3</b>	76	5,6 (26)	1,5
<b>pol 3*</b>	61	13,5 (57)	1,9

<sup>a</sup>chloroform-oplosbare fractie na Soxhlet-extractie

<sup>b</sup>DP = polymerisatiegraad

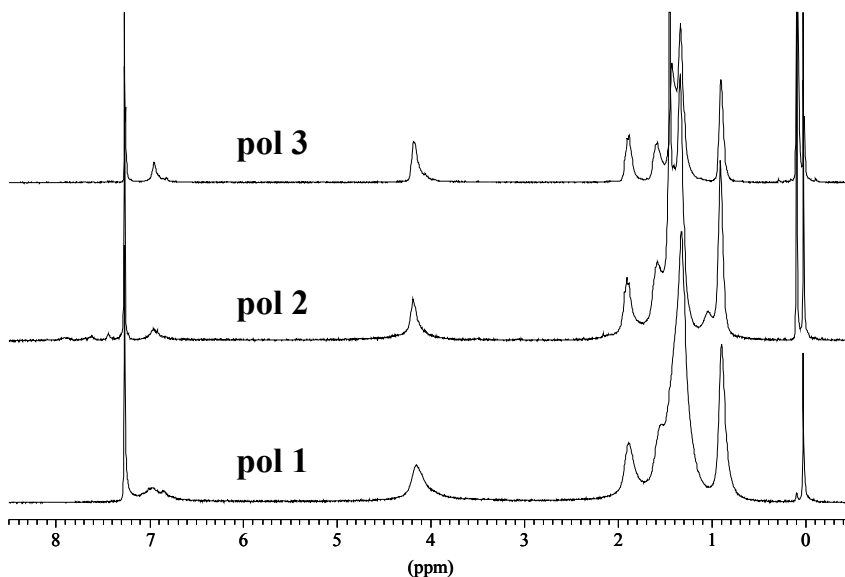
<sup>c</sup>polydispersiteit, bepaald met GPC ( $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ )

### V.2.3.a <sup>1</sup>H-NMR spectroscopie

De graad van regioregelmaticheid van de verschillende polymeren werd met behulp van <sup>1</sup>H-NMR spectroscopie geëvalueerd. Hiervoor werd het aromatische signaal gebruikt. De <sup>1</sup>H-NMR-spectra van **pol 1-3** worden in Figuur V.8 weergegeven. Hieruit blijkt dat **pol 1** en **pol 1\*** een breed signaal vertonen in het aromatische gebied. Dit duidt op een regio-onregelmatige structuur.

Het <sup>1</sup>H-NMR spectrum van **pol 2** bezit daarentegen een singulet en enkele kleine pieken bij 7,34, 7,59 en 7,85 ppm. Ook **pol 2\*** vertoont een scherper signaal en enkele kleine pieken tussen 7,4 en 8,0 ppm. De molecuulgewichten van beide polymeren **pol 2** en **pol 2\*** zijn relatief hoog (zie Tabel V.1), zodat deze kleinere pieken niet (uitsluitend) aan eindgroepen kunnen toegeschreven worden. Bijgevolg kan besloten worden dat zowel **pol 2** als **pol 2\*** enkele defecten (regio-onregelmatigheden) in hun polymeerstructuur vertonen. De GRIM-methode genereert dus geen perfect regioregelmatig P3AOT.

In de ‘aangepaste McCullough-methode’ is het aromatische proton in **pol 3** en **pol 3\*** één enkel scherp signaal (singlet), wat duidt op een zeer hoge graad van regioregelmaticheid (bijna uitsluitend HT-koppelingen).

Figuur V.8  $^1\text{H}$ -NMR spectra in  $\text{CDCl}_3$  van **pol 1-3**

### V.2.3.b *UV-vis spectroscopie*

Een andere techniek om het verschil in regioregulariteit te bestuderen is UV-vis spectroscopie. Regio-onregelmatigheden (vooral HH-koppelingen) kunnen immers leiden tot minder planaire conformaties van de polymeerketen. Een blauwverschuiving van  $\lambda_{\text{max}}$  is hiervan het gevolg. Van alle polymeren werden de UV-vis spectra opgenomen in oplossing en in film, dit zowel in de neutrale als in de geoxideerde toestand. Deze resultaten worden in Tabel V.2 samengevat.

De polymeerfilms werden geoxideerd door blootstelling aan een  $\text{I}_2$ -damp gedurende 5 s en de polymeeroplossingen werden geoxideerd door toevoeging van een  $\text{I}_2$ -oplossing met een gekende concentratie. De  $\lambda_{\text{max}}$ -waarden voor alle polymeren vertonen een roodverschuiving ten opzichte van deze van P3ATn ( $\lambda_{\text{max}} \sim 460$  nm in oplossing en  $\lambda_{\text{max}} \sim 520$  nm in film). In vergelijking met alkyl, thioalkyl ( $\lambda_{\text{max, film}} \sim 555$  nm), mono- ( $\lambda_{\text{max, film}} \sim 545$ -580 nm) of dialkoxy- ( $\lambda_{\text{max, film}} \sim 545$  nm) gesubstitueerde polythiophenen.<sup>4,86,94,88</sup> behoren deze resultaten tot de beste die reeds verschenen zijn. Omwille van deze grote roodverschuiving kunnen deze polymeren mogelijke



kandidaten zijn om gebruikt te worden in bijvoorbeeld fotonvoltaïsche toepassingen.

Tabel V.2 UV-vis data van **pol 1-3** en **pol 1\*-3\***

polymeer	$\lambda_{\max}$ , neutraal (nm)		$\lambda_{\max}$ , geoxideerd (nm) <sup>b</sup>	
	oplossing <sup>a</sup>	film	oplossing <sup>a</sup>	film
<b>pol 1</b>	537	560	801	833
<b>pol 1*</b>	542	553	827	835
<b>pol 2</b>	586	621	903	919
<b>pol 2*</b>	590	615	858	911
<b>pol 3</b>	592	641	900	913
<b>pol 3*</b>	602	635	901	913

<sup>a</sup> in THF-oplossing

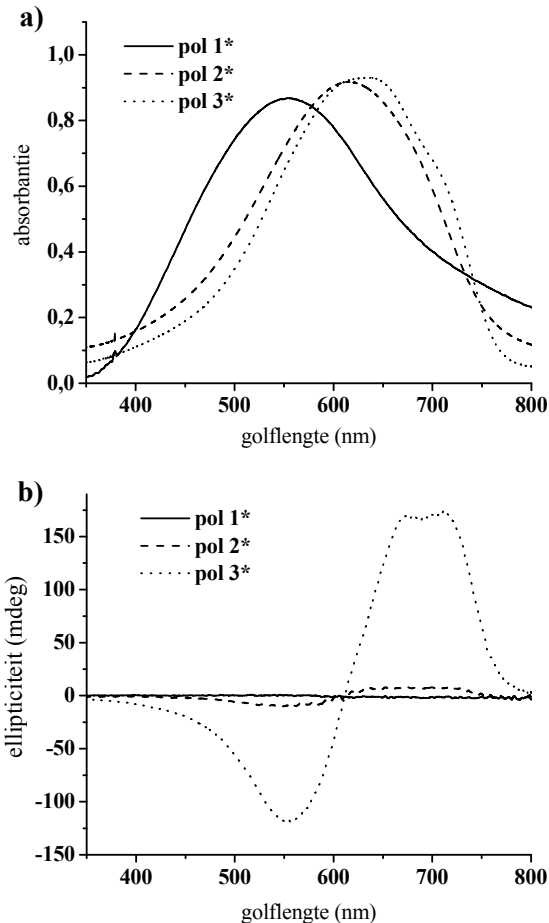
<sup>b</sup> geoxideerd met I<sub>2</sub>

Het significante verschil in  $\lambda_{\max}$  tussen oplossing en film in de neutrale toestand toont aan dat er een zekere planarisatie optreedt van de polymeerketens in film. Dit verschil in  $\lambda_{\max}$  tussen oplossing en film is echter kleiner dan bij P3ATn. Dit is te wijten aan het feit dat P3AOTn zich in oplossing al in een min of meer planaire conformatie bevinden (zie ook II.6). Omdat  $\lambda_{\max}$  afhankelijk is van de conjugatielengte van de polymeerketen, kan deze maatstaf gebruikt worden om de graad van regioregelmaticheid te evalueren. Uit Tabel V.2 volgt dat **pol 3** en **pol 3\*** de hoogste  $\lambda_{\max}$ -waarde bezitten en dus de grootste conjugatielengte vertonen.

In tegenstelling tot **pol 1\*-2\***, vertoont **pol 3\*** in film wel een vibrationele schouder. Dit wordt in Figuur V.9a geïllustreerd. Dergelijke schouder is enkel mogelijk in erg regelmatige structuren. Dit laatste maakt nogmaals duidelijk dat er een substantieel verschil is in regioregelmaticheid van de polymeren en in de regioprecificiteit van de gebruikte polymerisatiemethodologie.

## V.2.3.c CD spectroscopie

Circulair dichroïsme (CD) werd in het verleden reeds toegepast om de supra-moleculaire chiraliteit van HT-P3ATn en poly(3,4-dialkoxythiofenen) te bestuderen.<sup>86,88,108-110</sup> In dit werk werden de polymeerfilms van de chirale polymeren **pol 1\*–3\*** onderzocht met behulp van CD spectroscopie. Een regioregelmatig, chiraal P3AOT laat de vorming van coplanaire polymeerketens toe die zich op een chirale manier kunnen stapelen. Deze supra-moleculaire chiraliteit leidt tot een bisignaat Cotton-effect. Het is duidelijk dat naarmate de graad van regioregelmatigheid stijgt, de chirale stapeling efficiënter zal zijn.

Figuur V.9 UV-vis (a) en CD spectra (b) in film van **pol 1\*–3\***

Uit Figuur V.9b blijkt dat gespincoate films van **pol 1\*** bijna geen CD effect vertonen en dat films van **pol 2\*** een matig CD signaal vertonen, terwijl **pol 3\*** een extreem grote CD respons bevat. De graad van circulaire polarisatie in absorptie, gedefinieerd als  $g_{\text{abs}} (\Delta\varepsilon/\varepsilon)$ , bedraagt  $3 \times 10^{-4}$  ( $\lambda = 737$  nm en 523 nm) voor **pol 2\***. Voor **pol 3\*** bereikt de  $|g_{\text{abs}}|$ -factor een waarde van  $10^{-2}$  ( $\lambda = 745$  nm) en  $6 \times 10^{-3}$  ( $\lambda = 532$  nm).<sup>88,111</sup> Met dit eenvoudig experiment werd éénduidig aangetoond dat het verschil in regio-regelmatigheid van chirale P3AOTn een grote invloed heeft op de supramolaculaire, chirale stapeling van deze polymeren. Dit vertaalt zich uiteindelijk in een groter bisignaat Cotton-effect naarmate de regio-regelmatigheid (aantal HT-koppelingen) in het P3AOT toeneemt (zie Figuur V.9b).

#### V.2.3.d *Studie van de geoxideerde toestand*

Zoals in paragraaf II.6 van hoofdstuk II reeds aangehaald, vertonen regio-onregelmatige als regioregelmatige P3ATn een onstabiele geoxideerde (geleidende) toestand. Bijgevolg zijn deze materialen moeilijk(er) op een reproduceerbare wijze te doteren. Geoxideerde films van P3AT vallen binnen een kort tijdsbestek (enkele minuten tot uren) terug naar hun neutrale toestand. Dit is nefast voor mogelijke elektrische toepassingen.

De stabiliteit van de geoxideerde toestand werd enkel voor de chirale polymeren **pol 1\*-3\*** onderzocht. Deze P3AOTn vertonen een gemiddelde tot goede stabiliteit, dit afhankelijk van hun regioregelmatigheid: films van **pol 1\*** worden gereduceerd in 1-2 dagen, terwijl films van **pol 3\*** gedurende meer dan twee weken geoxideerd blijven. Oplossingen van **pol 1\*-3\*** blijven geoxideerd gedurende enkele weken. De verhoogde stabiliteit van de geoxideerde toestand kan gecorreleerd worden aan de oxidatiepotentiaal van de desbetreffende materialen. Regioregelmatig poly(3-octylthiofeen) vertoont een pseudo-reversibel oxidatiepatroon ( $E_{\text{pa}}(1) = 0,80$  V).<sup>4</sup> De P3AOTn die hier besproken worden, hebben een potentiaal die lager is én die afhangt van de graad van regioregelmatigheid (zie Tabel V.3). De aard van het elektrochemische gedrag (reversibel versus irreversibel) is ook afhankelijk van de graad van regioregelmatigheid: in het geval van **pol 3\*** wordt de oxidatie reversibel.

In een volgende stap werd de reversibiliteit en de reproduceerbaarheid van de oxidatie en reductie systematisch onderzocht. Hiervoor werd gradueel I<sub>2</sub> (~ 10<sup>-3</sup> M in THF) aan een polymeeroplossing (in THF) toegevoegd. De absorptiepiek bij 600 nm verdwijnt en een nieuwe piek bij 900 nm verschijnt. Wanneer het polymeer volledig geoxideerd was, werd het systeem terug gereduceerd met een overmaat hydrazine (~ 10<sup>-1</sup> M in THF).

Tabel V.3 Oxidatiepotentiaal, conductiviteit en Verdetconstante van de polymeren

polymeer	E <sub>pa</sub> (1) (V) <sup>a</sup>	σ (S/cm) <sup>b</sup>	V (10 <sup>4</sup> ° T <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )
<b>pol 1</b>	0,68	<sup>c</sup>	5
<b>pol 1*</b>	0,82	0,1	<sup>d</sup>
<b>pol 2</b>	0,64	~5	40
<b>pol 2*</b>	0,62	10	<sup>d</sup>
<b>pol 3</b>	0,53	~5	300
<b>pol 3*</b>	0,49	18	<sup>d</sup>

<sup>a</sup>potentiaal van de anodische piek van de eerste oxidatie, gemeten met behulp van cyclische voltammetrie in CH<sub>3</sub>CN aan 50 mV/s ten opzichte van Ag<sup>+</sup>/Ag

<sup>b</sup>conductiviteit, bepaald met een vierpunts-elektrodetoestel van gespincoate films

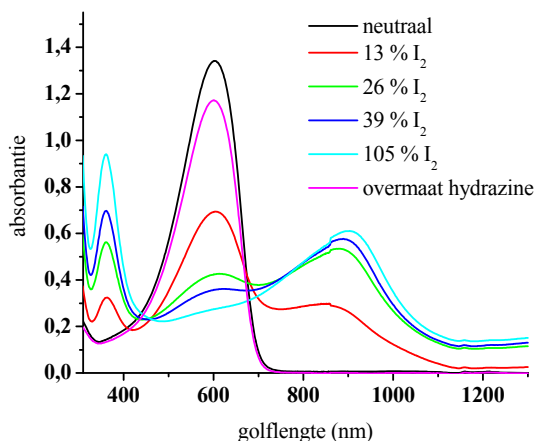
<sup>c</sup>niet meetbaar met het gebruikte toestel

<sup>d</sup>niet gemeten

De oxidatie en reductie van **pol 3\*** wordt in Figuur V.10 gevisualiseerd. Hieruit is duidelijk dat de oxidatie/reductie gemakkelijk gecontroleerd kan worden. Dit proces is reversibel en er is geen enkele visuele decompositie van **pol 3\*** waargenomen. Met uitzondering van de verdunning zijn de UV-vis spectra van **pol 3\*** voor en na oxidatie/reductie immers identiek.

Tenslotte werd de geleidbaarheid van de geoxideerde films onderzocht (zie Tabel V.3). Voor **pol 1** kon geen duidelijk signaal waargenomen worden. **Pol 2-3** vertoonden een geleidbaarheid rond 5 S/cm. Bij de chirale analoga kon wel een duidelijke trend in conductiviteit vastgesteld worden. Deze trend kan verklaard worden door een efficiëntere supramoleculaire stapeling

in film, wat het gevolg is van een toenemende graad van regioregulariteit die de hopping tussen geaggregeerde polymeerketens bevordert. Er dient opgemerkt te worden dat de staalbereiding van polymeerfilms een cruciale rol speelt in hun conductiviteit.<sup>5</sup> Deze factor werd in dit werk echter niet geoptimaliseerd. Een betere techniek om polymeerfilms te bereiden, zou bijgevolg waarschijnlijk leiden tot hogere geleidbaarheden.



Figuur V.10 Oxidatie en reductie in oplossing van **pol 3\***

Uit bovenstaande conductiviteitsmetingen volgt dat **pol 3\*** geschikt kan zijn als chirale geleider. Chirale geleiders kunnen op verschillende manieren ontwikkeld worden. Een eerste aanpak behelst de elektrochemische polymerisatie van chirale, geleidende polymeren, zoals chirale thiophenen en hoofdzakelijk pyrroolmonomeren, waarvan geleidende polymeerfilms gemaakt kunnen worden. Deze materialen zijn echter onoplosbaar en ze hebben geen neiging tot supramoleculaire chiraliteit. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de regio-onregelmatige structuur van het polymeer en/of de sterische hinder van de chirale zijketen die een (chirale) stapeling niet toelaat.<sup>112-114</sup> Een tweede manier om chirale polymere geleiders te construeren is om achirale, geleidende polymeren (bijvoorbeeld PANI) te doteren met een chiraal oxidans of door het gebruik van een chirale mal.<sup>115-117</sup> Een laatste aanpak is de synthese van regioregulariteit, chirale polythiophenen met een stabiele geoxideerde toestand. Dit werd recent

onderzocht. Praktisch werd een polymerisatie van chirale EDOT-monomeren uitgevoerd.<sup>118</sup> Opnieuw zijn deze polymeren slecht oplosbaar en vertonen ze geen neiging tot een chirale supramoleculaire stapeling, zowel in neutrale als in geoxideerde toestand.

Het chirale, regioregelmatische P3AOT **pol 3\*** daarentegen, vertoont een goede oplosbaarheid en is bijgevolg perfect verwerkbaar. De aanwezigheid van een groot bisignaat Cotton-effect is een bewijs dat dit polymeer een efficiënte, chirale supramoleculaire stapeling bevat.

Het was echter niet mogelijk om van de chirale P3AOTn CD spectra op te nemen voorbij 800 nm, omdat het gebruikte CD apparaat dit niet toelaat. Daardoor konden de chirale eigenschappen van de *geoxideerde* toestand niet bestudeerd worden.

#### V.2.3.e Faraday-rotatie

Het verschil in regioregelmaticiteit van de verschillende polymeren werd met UV-vis en NMR spectroscopie duidelijk aangetoond. Maar deze technieken zijn niet gevoelig voor kleine variaties (enkele percenten) in regioregelmaticiteit. Bij de chirale polymeren, namelijk **pol 1\*-3\***, kon CD spectroscopie aangewend worden om hun verschil in regioregelmaticiteit te bestuderen. Het is evident dat CD spectroscopie enkel van toepassing is op *chirale* materialen.

Faraday-rotatie (zie hoofdstuk IV) is een niet-lineair optisch proces waarbij de rotatie van het vlak van het lineair gepolariseerd licht gedraaid wordt in de aanwezigheid van een parallel magnetisch veld. De grootte van deze rotatie hangt af van de sterkte van het aangelegde magnetische veld ( $B$ ), de padlengte ( $L$ ) en van het materiaal zelf ( $V$ , *de Verdet constante*). De formule die deze drie factoren met elkaar verbindt is:

$$\theta = VBL$$

De volledige verklaring voor Faraday-rotatie is nog niet helemaal duidelijk tot op heden, maar (niet-lineair) optische processen zijn in het algemeen heel gevoelig voor conjugatie en supramoleculaire organisatie van het materiaal. Vandaar dat Faraday-rotatie een veelbelovende techniek kan zijn om (kleine)

verschillen in regioregelmaticheid te bestuderen. Dit kan zowel in chirale als in achirale materialen.

Uit Faraday-rotatie metingen op **pol 1-3** (waarbij alle andere parameters zoals filmdikte en magnetisch veld constant gehouden worden) werden significante verschillen in Verdet constanten opgemeten (zie hiervoor Tabel V.3). Omdat de  $\lambda_{\max}$ -waarden min of meer dezelfde zijn voor deze polymeren (en zeker voor **pol 2** en **pol 3**, zie Tabel V.2), kan het grote verschil in Verdet constante niet toegeschreven worden aan een golflengteafhankelijkheid, maar aan een substantieel verschil in materiaal. **Pol 1-3** zijn alle elektronisch gelijk – het enige verschil is de graad van regioregelmaticheid (aantal HT-koppelingen). Bijgevolg moet de grote variatie in Verdet constante (telkens een factor  $\sim 8$ ) verklaard worden door het (beperkte) verschil in regioregelmaticheid tussen de polymeren **pol 1-3**.

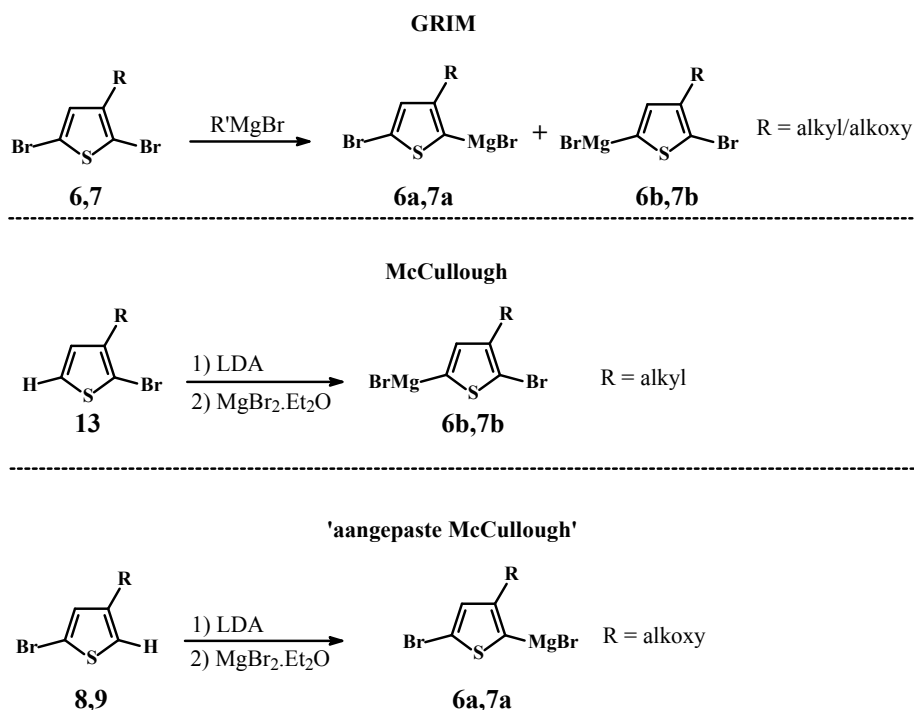
Hieruit kan geconcludeerd worden dat Faraday-rotatie een eenvoudige techniek is om (kleine) verschillen in moleculaire structuur, zoals regioregelmaticheid, in detail te bestuderen, en dat dit ook mogelijk is voor achirale geconjugeerde polymeren.

## V.2.4 Verklaring polymerisatiemechanisme

Alhoewel het duidelijk is dat de ‘aangepaste McCullough-methode’ een hogere graad van regioregelmaticheid voor P3AOTn genereert dan de GRIM-methode, rijst de vraag wat de fundamentele reden hiervoor is. Als de klassieke McCullough-methode en de GRIM-methode toegepast worden op P3ATn, dan worden polymeren met vergelijkbare regioregelmaticheid bekomen. Het veranderen van de *alkyl*groep naar een *alkoxy*groep leidt echter tot een ander polymerisatiegedrag. Dit wordt hieronder in detail besproken.

### V.2.4.a Mechanisme voor poly(3-alkylthiofenen)

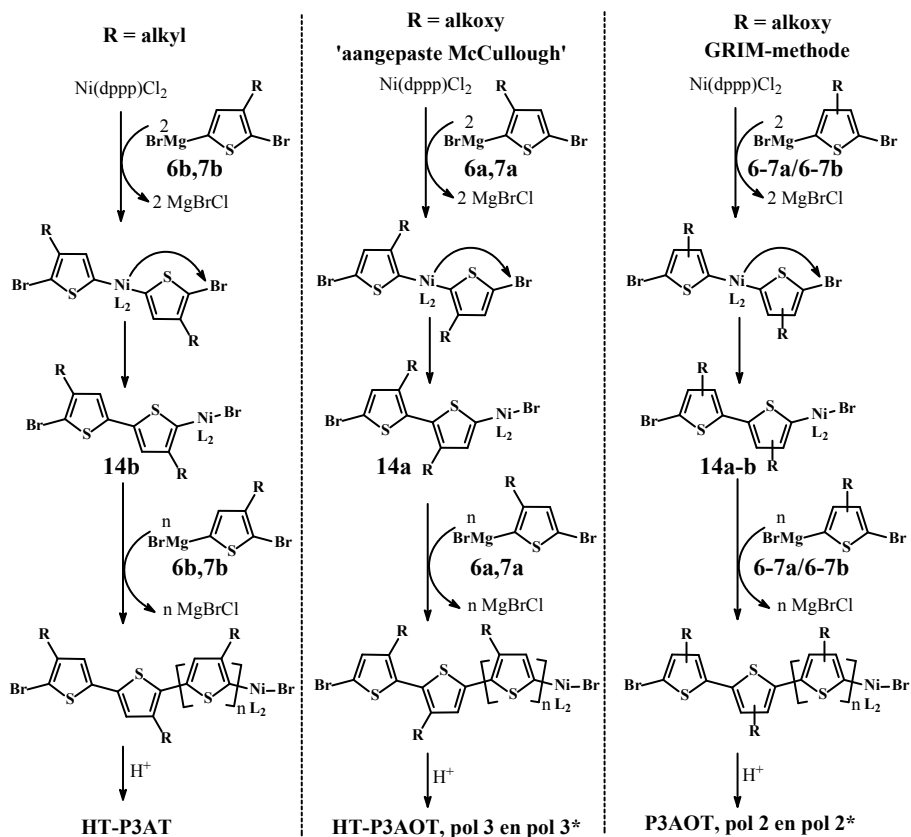
Het algemeen aanvaarde polymerisatiemechanisme voor 3-alkylthiofenen gebruik makende van Kumada-koppelingen (McCullough en GRIM methode) verloopt via een ketengroei-mechanisme.<sup>119-123</sup> Dit wordt in Figuur V.11 en Figuur V.12 geïllustreerd.



Figuur V.11 Vergelijking tussen GRIM, McCullough en 'aangepaste-McCullough'-methode in de vorming van Grignard-isomeren

Bij de McCullough-methode wordt **13** omgezet in één enkel regio-isomeer (**6b/7b**), terwijl bij de GRIM-methode er een mengsel van Grignard-isomeren (**6a/7a** en **6b/7b**) wordt gevormd. Bij toevoeging van Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> zal **6b/7b** de Ni-katalysator aanvallen, waarbij, na een intramoleculaire transfer, de echte 'initiator' **14b** wordt gevormd (zie Figuur V.12). De polymerisatie bestaat dus uit een oxidatieve additie van **6b/7b** aan het Ni-centrum en een intramoleculaire transfer van Ni(0) naar de eindstandige C-Br binding. Merk hierbij op dat enkel **6b/7b** reageert: de sterische hinder rond het kleine Ni(dppp)-centrum verhindert de vorming van een HH-koppeling en bijgevolg wordt **6a/7a**, als dit aanwezig is (zoals in de GRIM-methode), niet verbruikt in de polymerisatiereactie. Hieruit volgt ook dat de regioregulariteit in P3ATn toe te schrijven is aan de Ni-katalysator. Deze polymerisatie is een 'levende' polymerisatie en in essentie een ketengroei polymerisatiemechanisme.

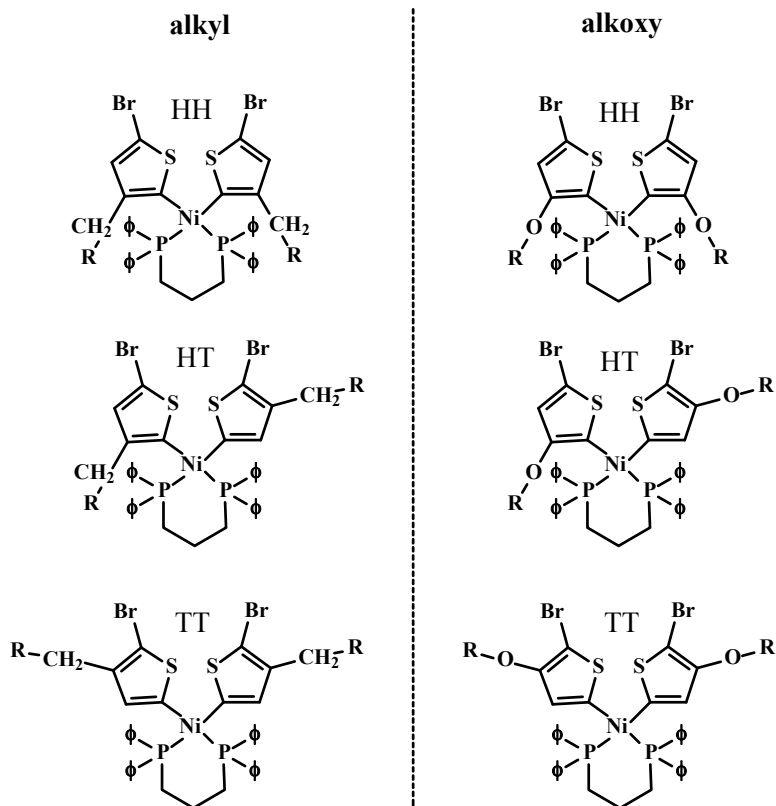




Figuur V.12 Polymerisatiemechanisme van P3ATn versus P3AOTn

#### V.2.4.b Mechanisme voor poly(3-alkoxythiophenen) met de 'aangepaste' McCullough-methode

Wanneer **8** of **9** gepolymeriseerd wordt met de 'aangepaste' McCullough-methode, dan wordt niet **6b/7b**, maar **6a/7a** gevormd. De vaststelling dat **pol 3** en **pol 3\*** makkelijk te bereiden zijn, vormt het bewijs dat de additie van **6a/7a** aan  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  gemakkelijk plaatsgrijpt, alhoewel in dit proces een HH-koppeling en geen TT-koppeling gevormd wordt. De actuele initiator is hier nu **14a** en niet **14b**. De reden voor de verminderde specificiteit van de Ni-katalysator is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat een zuurstofatoom een kleinere van der Waalsstraal heeft dan een methyleengroep (0,14 nm en 0,20 nm respectievelijk). Dit wordt in Figuur V.13 getoond.



Figuur V.13 HH-, HT- en TT-koppeling bij vorming van het intermediair

Ook de vorming van S-O interacties in de groeiende polymeerketen en/of de interactie tussen zuurstof en het Ni-centrum kan deze verminderde specificiteit van de Ni-katalysator verklaren. De hoge graad van regio-regelmatigheid, aanwezig in **pol 3** en **pol 3\***, is dus volledig toe te schrijven aan de aanwezigheid van één enkel regioisomeer (**6a/7a**) (het meest stabiele), en dus *niet* aan de selectiviteit van de Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> katalysator.

#### V.2.4.c Mechanisme voor poly(3-alkoxythiofenen) met de GRIM-methode

In het geval van de GRIM-polymerisatie voor de synthese van P3AOTn (**pol 2** en **pol 2\***), geeft de Grignard metathese reactie op **6/7** aanleiding tot de vorming van een mengsel van regioisomeren (**6a/7a** en **6b/7b**). Polymerisatie van het monomeer **6/7** laat in dit geval HH-koppelingen toe in de vorming van P3AOTn bij het gebruik van een Ni-katalysator. De exclusieve

vorming van één enkel initiatorcomplex (**14a** of **14b**) en daaropvolgende additie van één enkel isomeer (respectievelijk **6a/7a** of **6b/7b**), wat zou leiden tot een regioregelmatig P3AOT, is hier dus uitgesloten. Omwille van de verminderde regio-specificiteit van de Ni-katalysator (omdat hier alkoxygroepen worden gebruikt), worden hier beide ‘initiatoren’ (**6a/7a** en **6b/7b**) gevormd en bijgevolg worden beide isomeren in het polymeer ingebouwd. Het belangrijke gevolg van dit laatste is dat er regio-onregelmatigheden in het polymeer ingebouwd worden.

HT-P3ATn kunnen dus bereid worden uit een mengsel van beide regio-isomeren (**6a/7a** en **6b/7b**), omdat de Ni-katalysator in deze polymerisatiesequentie regio-specifiek is. In de polymerisatie van 3-alkoxythiofenen vermindert de regio-specificiteit van de Ni-katalysator, waardoor er regio-onregelmatigheden in de polymeerketen ingebouwd worden. Het is dus noodzakelijk dat er, in het geval van 3-alkoxythiofenen, een modificatie doorgevoerd wordt om hoog regioregelmatige P3AOTn te verkrijgen. Deze aanpassing bestaat erin om in de polymerisatiereactie ervoor te zorgen dat er maar één enkel isomeer van het monomeer (**6a/7a**) gevormd wordt. In de ‘aangepaste’ McCullough-methode wordt daarom vertrokken van het monomeer **8/9** en *niet* van **13** (zie Figuur V.11).

### V.3 Conclusie

Poly(3-alkoxythiofenen) werden bereid door gebruik te maken van drie verschillende polymerisatiemethodes. Deze verschillende methodes leverden P3AOTn op met een verschillende graad van regioregelmatigheid. Ten eerste werd een oxidatieve polymerisatie uitgevoerd die P3AOTn met een regio-onregelmatige structuur genereerden. Bij een tweede methode, namelijk de GRIM-methode, werd een hogere graad van regioregelmatigheid bekomen. De laatste, en meest succesvolle manier, was de ontwikkeling van de ‘aangepaste McCullough-methode’ die perfect regioregelmatige HT-P3AOTn oplevert.

De (chirale) polymeren, gesynthetiseerd met deze drie verschillende methodes, werden met behulp van NMR-, UV-vis-, CD-spectroscopie en Faraday-rotatie grondig met elkaar vergeleken. Tenslotte werd een uitgebreide verklaring gepostuleerd voor het verschil in regioregelmatigheid tussen de GRIM en de ‘aangepaste McCullough-methodologie’ bij de

synthese van P3AOTn. De gefundeerde bewijzen voor het polymerisatie-mechanisme van HT-P3AOTn zijn momenteel in het kader van een doctoraatsonderzoek ter studie.

## V.4 Experimenteel gedeelte

### V.4.1 Synthese van de monomeren

#### V.4.1.a Synthese van 3-methoxythiofeen **2**

2,00 mol (46,0 g) Na wordt in 350 ml droge MeOH “opgelost” over een tijdsperiode van 5 uur. Dit geheel wordt een nacht krachtig geroerd, zodat alle Na is weggereageerd. Vervolgens wordt hieraan 500 mg KI, 400 mmol (65,2 g) 3-broomthiofeen **1** en 400 mmol (31,9 g) CuO toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 3 dagen gerefluxeerd. Er wordt nogmaals 500 mg KI toegevoegd, en tenslotte wordt nog 1 dag gerefluxeerd. Na afkoelen wordt 500 ml water toegevoegd en wordt het product met diëthylether geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden gewassen met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en gedroogd op MgSO<sub>4</sub>. De solventen worden verwijderd onder verminderde druk. Het ruwe product wordt door middel van vacuümdestillatie gezuiverd en als een kleurloze olie geïsoleerd.

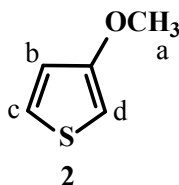
Opbrengst = 36,8 g

Rendement = 81%

Kookpunt = 74 °C / 15 mm Hg

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,18	1H(dd, J = 5,1 Hz, J = 3,1 Hz)	H <sub>b</sub>
6,75	1H(dd, J = 5,1 Hz, J = 1,5 Hz)	H <sub>c</sub>
6,25	1H(dd, J = 3,1 Hz, J = 1,5 Hz)	H <sub>d</sub>
3,82	3H (s)	H <sub>a</sub>



V.4.1.b *Synthese van 2,5-dibroom-3-methoxythiofeen 3*

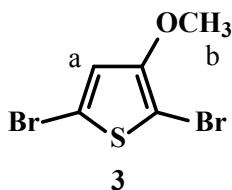
Een oplossing van 40,0 mmol (4,57 g) 3-methoxythiofeen **2** in 20 ml chloroform wordt afgeschermd van het licht en toegevoegd aan een ijsgekoeld mengsel van 80,0 mmol (14,2 g) *N*-broomsuccinimide (NBS) en 30 ml chloroform. Het geheel wordt gedurende één nacht bij kamertemperatuur en onder argonatmosfeer geroerd. De reactie wordt gevolgd op TLC (hexaan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 90:10). Als de reactie afgelopen is (na circa 24 uur), wordt 100 ml van een 1,0 M NaOH-oplossing toegevoegd en wordt het product met dichloormethaan geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden gewassen met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing, een Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oplossing en vervolgens gedroogd op MgSO<sub>4</sub>. De solventen worden onder verminderde druk afgedampt. Het ruwe product wordt gezuiverd met behulp van kolomchromatografie (silicagel; eluens: hexaan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 90:10) en geïsoleerd als een lichtgele olie. Het eindproduct blijft slechts korte tijd stabiel en moet koel bewaard worden.

Opbrengst = 7,80 g

Rendement = 72%

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
6,79	1H (s)	H <sub>a</sub>
3,86	3H (s)	H <sub>b</sub>

V.4.1.c *Synthese van 3-octyloxythiofeen 4*

Een oplossing van 75,0 mmol (8,55 g) **2**, 150 mmol (19,5 g) 1-octanol en NaHSO<sub>4</sub> (0,45 g) in droge toluen (25 ml) wordt verwarmd gedurende 3 uur; hierbij wordt ongeveer 10 ml van een azeotropisch mengsel van methanol en toluen afgedestilleerd. Na reactie wordt de katalysator afgefiltreerd en wordt de organische laag met een verzadigde NaHCO<sub>3</sub>-oplossing gewassen en vervolgens op MgSO<sub>4</sub> gedroogd. De solventen worden verwijderd en het ruwe product wordt gezuiverd door middel van vacuümdestillatie en als een kleurloze olie geïsoleerd.

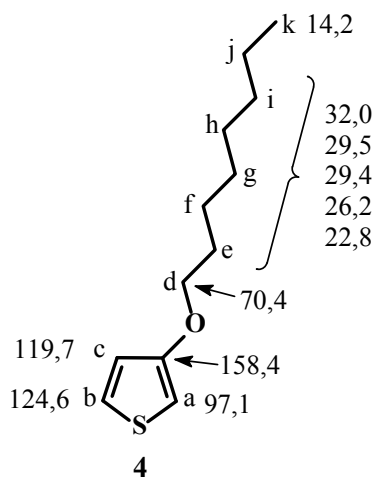
Opbrengst = 10,7 g

Rendement = 67%

Kookpunt = 91 °C / 0,4 mm Hg

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,16	1H (dd, J = 5,1 Hz, J = 3,1 Hz)	H <sub>c</sub>
6,75	1H (dd, J = 5,1 Hz, J = 1,5 Hz)	H <sub>b</sub>
6,22	1H (dd, J = 3,1 Hz, J = 1,5 Hz)	H <sub>a</sub>
3,93	2H (t)	H <sub>d</sub>
1,76	2H (qu)	H <sub>e</sub>
1,44	2H (m)	H <sub>f</sub>
1,30	8H (m)	H <sub>g,h,i,j</sub>
0,88	3H (t)	H <sub>k</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 158,4; 124,6; 119,7; 97,1; 70,4; 32,0; 29,5; 29,4; 26,2; 22,8; 14,2

MS:  $m/z$  = 212 (M<sup>+</sup>), 100 (M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>)

#### V.4.1.d Synthese van (S)-(-)-3-(3,7-dimethyloctyloxy)thiofene 5

De synthese wordt uitgevoerd zoals beschreven voor **4**. Hierbij wordt vertrokken van 75,0 mmol (8,55 g) **2** en 150 mmol (23,7 g) **11**. Het ruwe product wordt door middel van vacuümdestillatie gezuiverd en als een kleurloze olie geïsoleerd.

Opbrengst = 9,32 g

Rendement = 52%

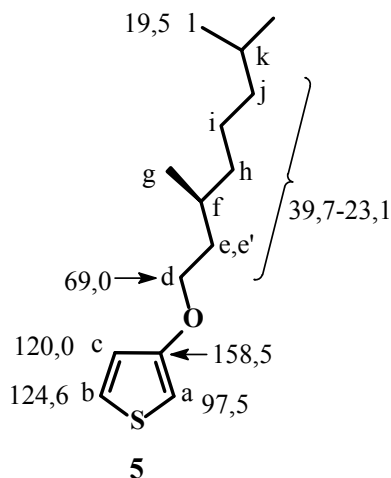
Kookpunt = 80 °C / 0,2 mm Hg

$[\alpha]_D^{20\text{C}} = -0,83 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml}$  (c = 57 g/100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

V HT-poly(3-alkoxythiofenen)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
7,17	1H (dd, J = 5,1 Hz, J = 3,3 Hz)	H <sub>c</sub>
6,75	1H (dd, J = 5,1 Hz, J = 1,5 Hz)	H <sub>b</sub>
6,23	1H (dd, J = 3,1 Hz, J = 1,5 Hz)	H <sub>a</sub>
3,97	2H (m)	H <sub>d</sub>
1,80	1H (m)	H <sub>e</sub>
1,60	3H (m)	H <sub>e',f,k</sub>
1,23	6H (m)	H <sub>h,i,j</sub>
0,93	3H (d)	H <sub>g</sub>
0,87	6H (d)	H <sub>l</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 158,5; 124,6; 120,0; 97,5; 69,0; 39,7; 37,7; 36,7; 30,3; 28,4; 25,3; 23,1; 19,5

MS: *m/z* = 240 (M<sup>+</sup>), 100 (M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>)

*V.4.1.e* Synthese van 2,5-dibroom-3-octyloxythiofeen **6**

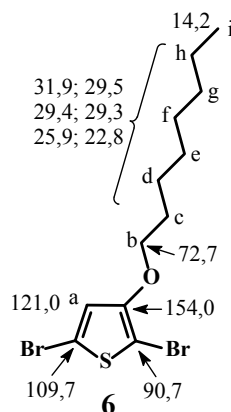
Onder argonatmosfeer wordt 50,0 mmol (8,90 g) NBS in kleine porties toegevoegd aan een oplossing van 25,0 mmol (5,30 g) **4** in een mengsel van chloroform (20 ml) en azijnzuur (10 ml). Na reactie (TLC) wordt NaOH (70 ml, 1,0 M) toegevoegd aan het reactiemengsel en de ruwe verbinding wordt met dichloormethaan geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden achtereenvolgens met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oplossing gewassen en uiteindelijk gedroogd op MgSO<sub>4</sub>. De solventen worden verwijderd en het product wordt met behulp van kolomchromatografie (silicagel; eluens: hexaan/dichloormethaan 98:2) gezuiverd. Het product wordt geïsoleerd als een gele olie en moet koud en in de afwezigheid van licht bewaard worden.

Opbrengrst = 5,50 g

Rendement = 59%



<sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub>		
δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>7</sub>
6,76	1H (s)	H <sub>a</sub>
3,99	2H (t)	H <sub>b</sub>
1,73	2H (qu)	H <sub>c</sub>
1,43	2H (m)	H <sub>d</sub>
1,30	8H (m)	H <sub>e,f,g,h</sub>
0,89	3H (t)	H <sub>i</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 154,0; 121,0, 109,7; 90,7; 72,7; 31,9; 29,5; 29,4; 29,3; 25,9; 22,8; 14,2

MS:  $m/z$  = 370 (M<sup>+</sup>), 258 (M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>)

#### V.4.1.f Synthese van (S)-(-)-2,5-dibroom-3-(3,7-dimethyloctyloxy)-thiofeen **7**

De synthese wordt uitgevoerd zoals beschreven voor **6**. Hierbij wordt vertrokken van 15,0 mmol (3,61 g) **5** en 32,5 mmol (5,72 g) NBS. Het ruwe product wordt op dezelfde manier gezuiverd en als een lichtgele olie afgezonderd.

Opbrengst = 2,67 g

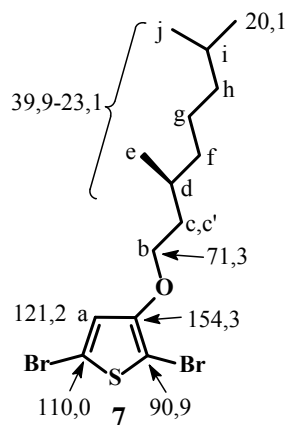
Rendement = 45%

$[\alpha]_D^{20\text{C}} = -0,34 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml}$  (c = 17 g/100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

V HT-poly(3-alkoxythiofenen)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>7</sub>
6,76	1H (s)	H <sub>a</sub>
4,03	2H (m)	H <sub>b</sub>
1,77	1H (m)	H <sub>c</sub>
1,66	1H (m)	H <sub>c'</sub>
1,55	2H (m)	H <sub>d,i</sub>
1,1-1,4	6H (m)	H <sub>f,g,h</sub>
0,93	3H (d)	H <sub>e</sub>
0,87	6H (d)	H <sub>j</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 154,3; 121,2; 110,0; 90,9; 71,3; 39,9; 37,6; 36,8; 30,1; 28,4; 25,1; 23,1; 20,1

MS: *m/z* = 400 (M<sup>+</sup>), 260 (M<sup>+</sup> -C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>)

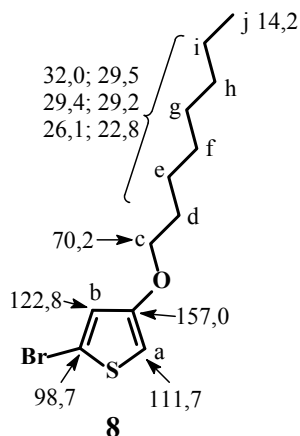
V.4.1.g *Synthese van 2-broom-4-octyloxythiofeen 8*

Een oplossing van 5,00 mmol (1,85 g) **6** wordt opgelost in hexaan, gepurgeerd met argon en afgekoeld to -78 °C. Aan deze oplossing wordt butyllithium (2,0 ml, 5,0 mmol, 2,5 M in hexaan) druppelsgewijze toegevoegd. Het reactiemengsel wordt vervolgens gedurende 30 minuten geroerd op -78 °C, waarna het met water “afgevangen” wordt. Het product wordt met diëthylether geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden achtereenvolgens gewassen met een verzadigde NaHCO<sub>3</sub>-oplossing, water en gedroogd op MgSO<sub>4</sub>. De solventen worden verwijderd en het product wordt door middel van kolomchromatografie (silicagel; eluens: hexaan/dichloormethaan 95:5) gezuiverd. Het zuivere product wordt als een kleurloze vloeistof geïsoleerd.

Opbrengst = 1,30 g

Rendement = 93%

<sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub>		
δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
6,73	1H (d, J = 1,9 Hz)	H <sub>b</sub>
6,10	1H (d, J = 1,9 Hz)	H <sub>a</sub>
3,88	2H (t)	H <sub>c</sub>
1,74	2H (qu)	H <sub>d</sub>
1,2-1,5	10H (m)	H <sub>e-j</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 157,0; 122,8; 111,7; 98,7; 70,2; 32,0; 29,5; 29,4; 29,2; 26,1; 22,8; 14,2

MS: *m/z* = 292 (M<sup>+</sup>), 180 (M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>)

#### V.4.1.h Synthese van (S)-(+)-2-broom-4-(3,7-dimethyloctyloxy)thiofeen **9**

De synthese wordt uitgevoerd zoals beschreven voor **8**. Hierbij wordt vertrokken van 5,00 mmol (1,99 g) **7**. De opzuivering is analoog aan deze van verbinding **8**. Het eindproduct **9** is een lichtgele olie.

Opbrengst = 1,83 g

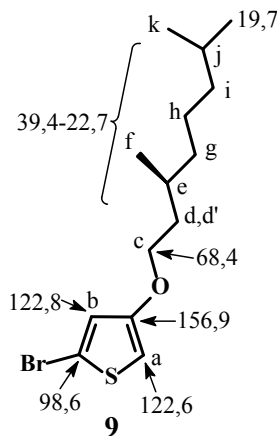
Rendement = 86%

$[\alpha]_D^{20^\circ C} = +3,75 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml}$  (c = 3,6 g/100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

V HT-poly(3-alkoxythiofenen)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
6,73	1H (d, J = 2,2 Hz)	H <sub>b</sub>
6,10	1H (d, J = 2,2 Hz)	H <sub>a</sub>
3,91	2H (m)	H <sub>c</sub>
1,75	1H (m)	H <sub>d</sub>
1,55	3H (m)	H <sub>d',j,e</sub>
1,1-1,4	6H (m)	H <sub>g,h,i</sub>
0,93	3H (d)	H <sub>f</sub>
0,86	6H (d)	H <sub>k</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 156,9; 122,8; 122,6; 98,6; 68,4; 39,4; 37,4; 36,1; 29,9; 28,1; 24,8; 22,8; 22,7; 19,7

MS: *m/z* = 320 (M<sup>+</sup>), 180 (M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>)

V.4.1.i Synthese van (S)-(-)-3,7-dimethyloctan-1-ol **II**

Aan een oplossing van 280 mmol (50,0 ml) **10** in 250 ml ethylacetaat wordt 1,25 g Pd/C (10 mol%) toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 2 dagen op kamertemperatuur met behulp van het Parr-apparaat onder H<sub>2</sub>-atmosfeer geroerd. Na reactie wordt de katalysator afgefiltreerd (met dubbele plooifilter) en het solvent wordt onder verminderde druk afgedampt. Het ruwe product wordt gezuiverd door middel van een vacuümdestillatie en geïsoleerd als een kleurloze olie.

Opbrengst = 34,2 g

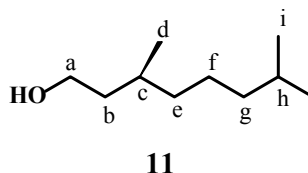
Rendement = 79%

Kookpunt = 120 °C / 15 mm Hg

$[\alpha]_D^{20\text{C}} = -0,73 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml}$  (c = 55 g/100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ 

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
3,68	2H (m)	$\text{H}_a$
1,58	3H (m)	$\text{H}_{b,c}$
1,22	7H (m)	$\text{H}_{e,f,g,h}$
0,89	3H (d)	$\text{H}_d$
0,86	6H (d)	$\text{H}_i$



## V.4.2 Synthese van de polymeren

### V.4.2.a Synthese van de polymeren *pol 1* en *pol 1\**(oxidatief)

- Synthese van **pol 1**

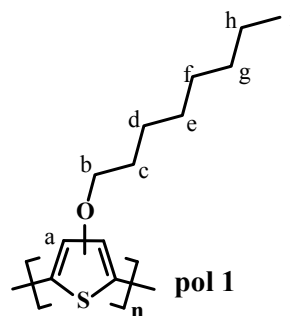
Een oplossing van 6,00 mmol (1,27 g) **4** in droge chloroform wordt druppelsgewijze toegevoegd aan een suspensie van 24,0 mmol (3,89 g) droge  $\text{FeCl}_3$  (afgewogen onder inerte atmosfeer) in 30 ml droge chloroform. Het mengsel wordt gedurende een nacht bij kamertemperatuur geroerd en vervolgens wordt het ruwe polymeer in methanol neergeslagen. Het polymeer wordt gereduceerd door toevoegen van enkele druppels hydrazine en nadien met behulp van Soxhlet-extractie (met hexaan) gezuiverd. Het polymeer wordt met Soxhlet-extractie (chloroform) geïsoleerd, in methanol neergeslagen, afgefilterd en tenslotte gedroogd.

Opbrengst = 375 mg

Rendement = 30%

 $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ 

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
7,1-6,7	1H (s, br)	$\text{H}_a$
4,13	2H (s, br)	$\text{H}_b$
1,86	2H (s)	$\text{H}_c$
1,30	10H (m)	$\text{H}_{d-h}$
0,87	3H (s)	$\text{H}_i$



- Synthese **pol 1\***

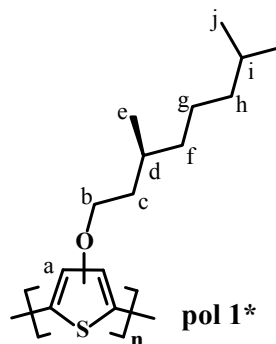
De synthese is analoog als deze beschreven voor **pol 1**. Hierbij wordt vertrokken van 6,00 mmol (1,44 g) **5**.

Opbrengst = 155 mg

Rendement = 12%

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,0-6,7	1H (s, br)	H <sub>a</sub>
4,16	2H (s, br)	H <sub>b</sub>
2,0-1,1	10H (m)	H <sub>c,d,f-i</sub>
1,00	3H (s)	H <sub>e</sub>
0,86	6H (s)	H <sub>j</sub>



#### V.4.2.b Synthese van **pol 2** en **pol 2\***(GRIM)

- Synthese van **pol 2**

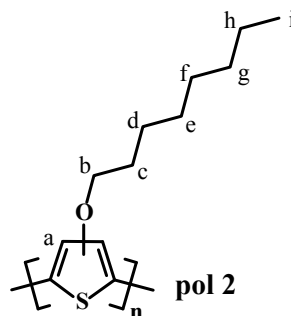
5,00 mmol (1,67 ml, 3,0 M in Et<sub>2</sub>O) MeMgBr wordt geïnjecteerd aan een oplossing van 5,00 mmol (1,85 g) **6** in droge THF (30 ml). Het reactiemengsel wordt gedurende 1 uur onder argonatmosfeer gerefleueerd. Vervolgens wordt 50,0  $\mu$ mol (271 mg) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> toegevoegd aan het reactiemengsel en nadien wordt het mengsel gedurende 2 uur gerefleueerd. Na afkoelen wordt een verzadigde NaHCO<sub>3</sub>-oplossing toegevoegd en wordt het polymeer met chloroform geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing gewassen en gedroogd op Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De polymeeroplossing wordt geconcentreerd en neergeslagen in methanol. Het polymeer wordt verder door Soxhlet-extractie (hexaan) gezuiverd. Uiteindelijk wordt **pol 2** door extractie met chloroform gegenereerd en neergeslagen in methanol, afgefiltreerd en gedroogd.

Opbrengst = 889 mg

Rendement = 85%

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
6,94	1H (s)	H <sub>a</sub>
4,16	2H (s)	H <sub>b</sub>
1,88	2H (s)	H <sub>c</sub>
1,31	10H (m)	H <sub>d-h</sub>
0,89	3H (s)	H <sub>i</sub>



- Synthese van **pol 2\***

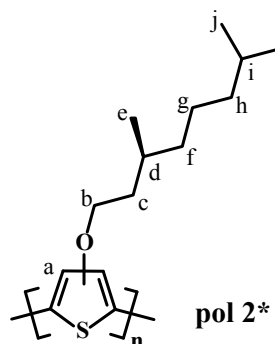
De synthese is analoog als deze beschreven voor **pol 2**. Hierbij wordt vertrokken van 5,00 mmol (1,99 g) **7**.

Opbrengst = 855 mg

Rendement = 72%

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
6,94	1H (s)	H <sub>a</sub>
4,20	2H (s)	H <sub>b</sub>
2,0-1,1	10H (m)	H <sub>c,d,f,i</sub>
1,00	3H (s)	H <sub>e</sub>
0,86	6H (s)	H <sub>j</sub>



#### V.4.2.c Synthese van **pol 3** en **pol 3\*** ('aangepaste McCullough')

- Synthese van **pol 3**

2,40 mmol (0,93 ml, 2,57 M in hexaan) butyllithium wordt onder argonatmosfeer en bij kamertemperatuur toegevoegd aan een oplossing van 2,88 mmol (0,291 g) vers gedestilleerd diisopropylamine in 10 ml droge THF. Deze lithiumdiisopropylamide (LDA)-oplossing wordt aan een oplossing van 2,00 mmol (582 mg) **8** in 5 ml droge THF bij -78 °C toegedruppeld. Na roeren gedurende 30 minuten bij -78 °C, wordt dit mengsel overgepompt in 2,40 mmol (620 mg) MgBr<sub>2</sub>·OEt<sub>2</sub> en 20,0 μmol (10,8 mg) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>. Het

## V HT-poly(3-alkoxythiophenen)

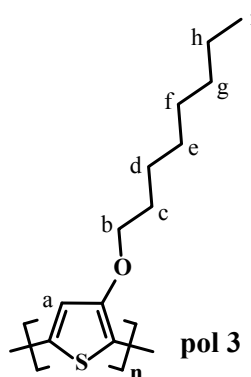
reactiemengsel wordt gedurende 30 minuten bij  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  geroerd en nadien geleidelijk naar kamertemperatuur gebracht. Dit geheel wordt gedurende één nacht geroerd. Dezelfde hoeveelheid katalysator wordt nogmaals toegevoegd en er wordt vervolgens gedurende 5 uur geroerd. Het ruwe polymeer wordt in methanol neergeslagen en verder via Soxhlet-extractie met hexaan opgezuiverd. Het polymeer wordt met chloroform geëxtraheerd, in methanol neergeslagen, afgefilterd en tenslotte gedroogd.

Opbrengst = 480 mg

Rendement = 76%

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
6,93	1H (s)	$\text{H}_a$
4,16	2H (s)	$\text{H}_b$
1,86	2H (s)	$\text{H}_c$
1,30	10H (m)	$\text{H}_{d-h}$
0,88	3H (s)	$\text{H}_i$



- Synthese van **pol 3\***

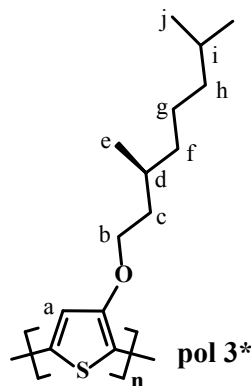
De synthese is analoog aan deze beschreven voor **pol 3**. Hierbij wordt vertrokken van 3,0 mmol (0,958 g) **9**.

Opbrengst = 411 mg

Rendement = 61%

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
6,92	1H (s)	$\text{H}_a$
4,22	2H (s)	$\text{H}_b$
2,0-1,1	10H (m)	$\text{H}_{c,d,f,i}$
1,00	3H (s)	$\text{H}_e$
0,86	6H (s)	$\text{H}_j$





## VI Invloed van het substitutiepatroon in P3AOTn

---

---

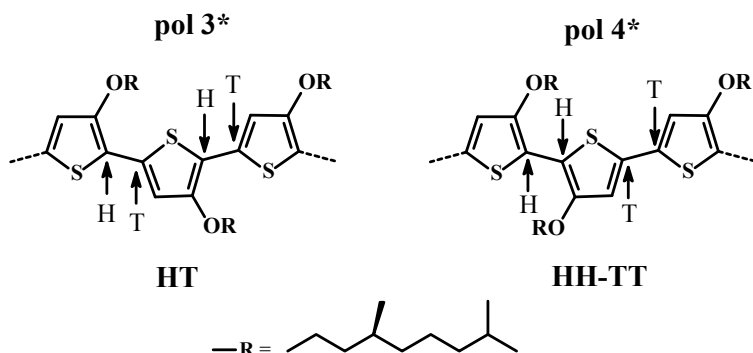
In dit hoofdstuk wordt de invloed van het substitutiepatroon op de (chiroptische) eigenschappen van regioregelmatige poly(3-alkoxythiolen) bestudeerd. Concreet wordt het chirale, regioregelmatige **pol 3\*** uit het vorige hoofdstuk (V) vergeleken met een chiraal, regioregelmatig, head-to-head-tail-to-tail (HH-TT) gekoppeld poly(3-alkoxythiofen) (**pol 4\***). De UV-vis en CD spectra van dit laatste P3AOT vertonen een bijkomende absorptieband die overeenkomt met een monosignaat Cotton-effect, wat kan toegeschreven worden aan de supramoleculaire structuur van **pol 4\***.

### VI.1 Inleiding

In hoofdstuk V werd duidelijk aangetoond dat de regioregelmatigheid van P3AOTn een enorme invloed op de eigenschappen van deze polymeren heeft. Hoe hoger de graad van regioregelmatigheid, hoe hoger de conjugatielengte van de polymeren, wat op zich weer leidt tot een smallere bandspleet.

Regioregelmatigheid in 3-gesubstitueerde polythiolen kan op twee wijzen gerealiseerd worden: enerzijds door opeenvolgende head-to-tail (HT) koppelingen en anderzijds door alternerend HH en TT koppelingen. De synthese van regioregelmatige, HT-gekoppelde polythiolen vereist een *regiospecifieke* polymerisatiemethode. De bereiding van HH-TT-gekoppelde polythiolen daarentegen, kan makkelijk uitgevoerd door een HH- of TT-gecondenseerde thiofen-eenheid te polymeriseren. HH-TT-koppelingen in P3AOTn laten, in tegenstelling tot P3ATn, wel een min of meer planaire conformatie van de polymeerketens toe, omdat er een verminderde sterische hinder aanwezig is (zie II.6).

In dit hoofdstuk worden de twee chirale P3AOTn (**pol 3\*** en **pol 4\***) met elkaar vergeleken. De polymeerstructuren worden in Figuur VI.1 weergegeven.



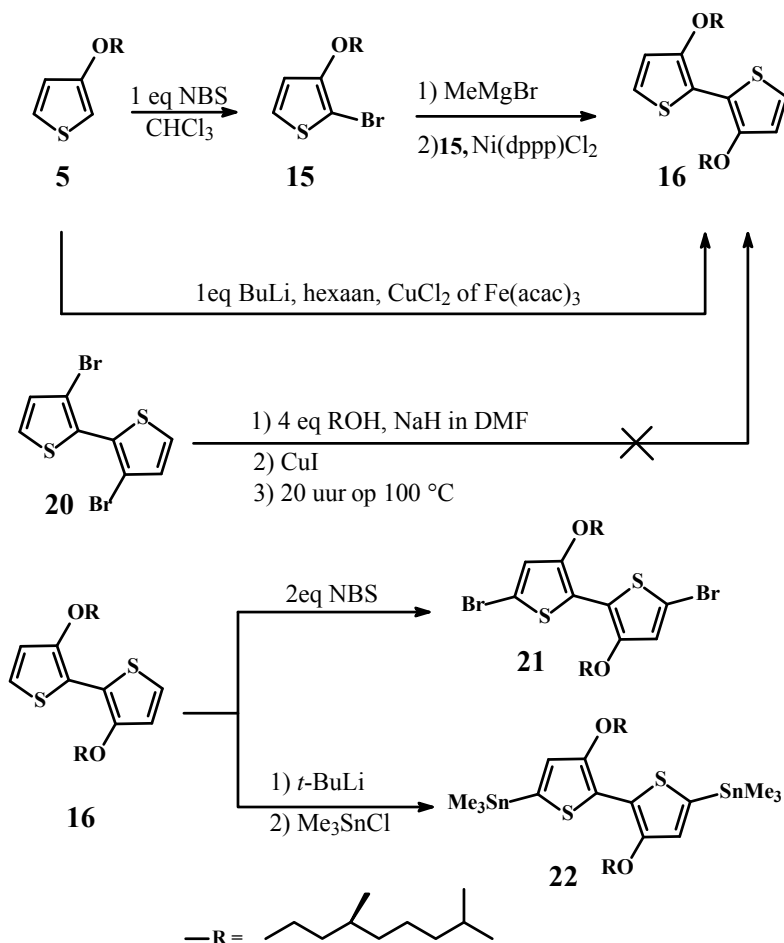
Figuur VI.1 Algemene structuur van **pol 3\*** en **pol 4\***

Uit Figuur VI.1 kan duidelijk gezien worden dat deze chirale polymeren enkel verschillen in hun substitutiepatroon. **Pol 3\*** werd overgenomen uit hoofdstuk V, terwijl **pol 4\*** nieuw gesynthetiseerd werd. **Pol 3\*** heeft een **HT**-substitutie in tegenstelling tot **pol 4\*** die een **HH-TT**-substitutie bevat. Dit *verschil in substitutiepatroon* zal cruciaal zijn voor het gedrag van deze polymeren, zowel in film, als in oplossing. In hoofdstuk V werden de chiroptische eigenschappen **pol 3\*** enkel in film bestudeerd, terwijl in dit hoofdstuk de eigenschappen van **pol 3\*** eveneens in oplossing worden onderzocht.

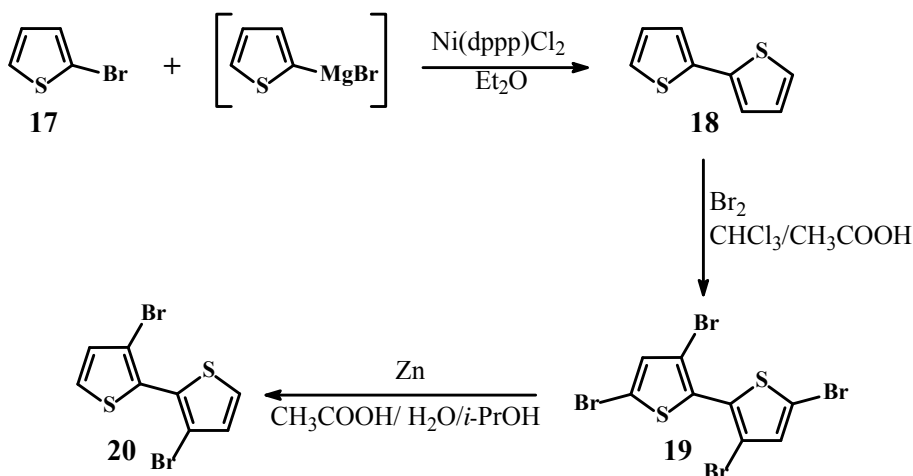
## VI.2 Resultaten en bespreking

### VI.2.1 Synthese van de monomeren

**Pol 4\*** werd bereid via een polycondensatie van een gedibromeerde (**21**) en een gedistannyleerde (**22**) bithiofeen-eenheid. Hiervoor werd **5** gebromeerd in de 2-positie met NBS ter vorming van **15**. De moeilijkste stap bleek de koppeling tot het bithiofeen **16** te zijn. In deze sequentie wordt **15** omgezet in zijn Grignard-reagens door middel van een Grignard Metathese-reactie met methylmagnesiumbromide, dat vervolgens gekoppeld werd met een ander equivalent **15** in de aanwezigheid van  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ . Via deze Kumada kruis-koppelingsreactie kon het bithiofeen **16** met relatief goede opbrengsten ( $\sim 45\%$ ) bereid worden. Andere manieren om het benodigde Grignard-reagens te bereiden, zoals de reactie van Mg met 2-broom-3-alkoxythiofeen, waren niet succesvol.

Figuur VI.2 Synthese van de monomeren **21** en **22**

Andere pogingen om **5** rechtstreeks (oxidatief) te koppelen tot **16**, leiden tot heel lage rendementen (< 10%).<sup>124-127</sup> Hiervoor werd **5** met butyllithium in hexaan selectief omgezet naar het Li-zout. Vervolgens werd een oxidatieve koppeling met  $CuCl_2$  uitgevoerd. Als alternatief werd ijzer(III)-acetylacetonaat als oxidans uitprobeerde, maar dit leverde eveneens heel lage rendementen op. Een andere (mogelijke) manier om **16** te bereiden is uitgaande van 3,3'-dibroom-2,2'-bithiofeen **20**.<sup>128</sup> Deze syntheseweg bleek echter evenmin succesvol. De synthese van **20** wordt in Figuur VI.3 weergegeven.



Figuur VI.3 Synthese van molecule 20

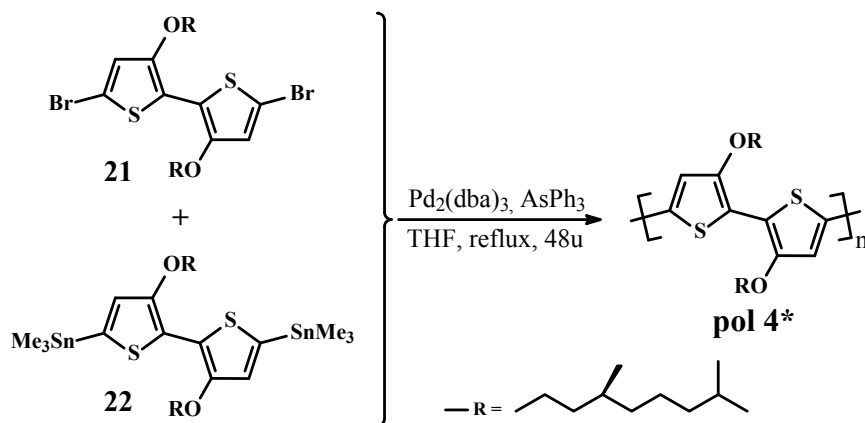
Voor de synthese van **20** wordt eerst bithiofeen **18** gesynthetiseerd door een Kumada-koppeling tussen het Grignard-reagens van **17** en **17** zelf. Vervolgens wordt **18** met dibroom in een chloroform/azijnzuur mengsel gebromeerd ter vorming van het tetrabroombithiofeen **19**. Door zinkpoeder toe te voegen aan een mengsel van **19** in een azijnzuur/water/2-propanol oplossing, worden de broomatomen op de posities 5 en 5' verwijderd, resulterend in molecule **20**.

Verbinding **16** werd met behulp van NBS gedibromeerd ter vorming van **21**. Voor de synthese van **22** werd **16** gedilithieerd met *t*-butyllithium en vervolgens met trimethyltin chloride afgevangen. Het gebruik van *t*-butyllithium in deze sequentie bleek noodzakelijk – testreacties met butyllithium toonden immers aan dat er slechts een gedeeltelijke dilithiëring van **16** optreedt, wat nefast is voor de stannyleringsreactie (mengsel van mono- en digestannyleerd product).

## VI.2.2 Polymeersynthese

**Pol 4\*** werd bereid door een palladium-gekatalyzeerde Stille-koppelingsreactie van het gedibromeerde monomeer **21** met het gedistannyleerde monomeer **22**. Dit wordt in Figuur VI.4 weergegeven. Deze polymerisatiemethode wordt gekenmerkt door hoge rendementen en vooral zachte reactieomstandigheden. Uit enkele testpolymerisaties op gelijkaardige

systemen (zie hoofdstuk VII) blijkt dat tri(dibenzylideenaceton)dipalladium(0) [ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ] als katalysator en trifenyylarsine ( $\text{AsPh}_3$ ) als ligand tot de beste resultaten leidt. Het ruwe polymeer **pol 4\*** werd achtereenvolgens geëxtraheerd met hexaan en aceton door middel van Soxhlet-extractie. Uiteindelijk wordt **pol 4\*** met chloroform geëxtraheerd en in een tienvoudige overmaat methanol neergeslagen.



Figuur VI.4 Synthese van **pol 4\***

### VI.2.3 Vergelijking van de fysische eigenschappen van **pol 3\*** en **pol 4\***

De fysische eigenschappen van **pol 4\*** worden in Tabel VI.1 samengevat. Ter vergelijking worden de eigenschappen van **pol 3\*** (zie V.2.4) eveneens in dezelfde tabel weergegeven. Uit DSC-metingen werd voor **pol 3\*** geen glasovergangstemperatuur ( $T_g$ ) en geen smelttemperatuur ( $T_m$ ) waargenomen. **Pol 4\*** vertoont echter wel een duidelijke  $T_g$  en  $T_m$  in DSC metingen. Degradatie bij opsmelten van zowel **pol 3\*** als **pol 4\*** startte vanaf  $\sim 250$  °C. Met behulp van gepolariseerde UV-vis spectroscopie werd aangetoond dat beide polymeren niet vloeibaar-kristallijn zijn. Daaruit kan besloten worden dat **pol 3\*** een amorf polymeer is en dat **pol 4\*** semi-kristallijn is. Dit laatste besluit kan gemakkelijk begrepen worden aangezien **pol 4\*** een symmetrische moleculaire structuur heeft (HH-TT-koppelingen), terwijl **pol 3\*** dit niet bevat (HT-koppelingen). Door dit laatste kan **pol 4\***, in tegen-

stelling tot **pol 3\***, beter in een kristalstructuur geordend worden. Dit wordt in Figuur VI.5 geïllustreerd.

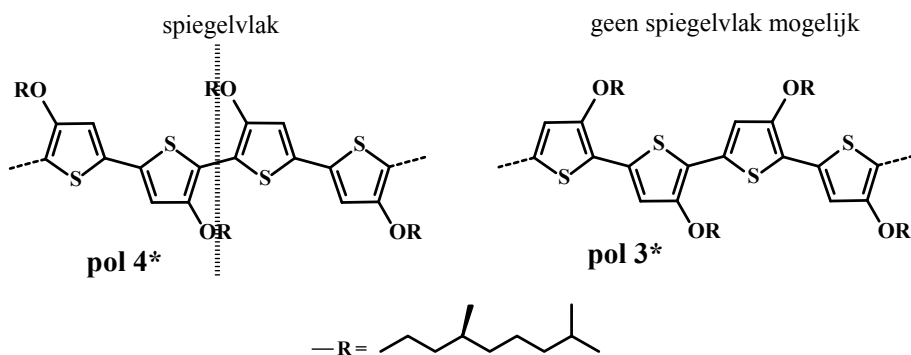
Tabel VI.1 Vergelijking van de fysische eigenschappen van **pol 4\*** en **pol 3\***

polymeer	rendement <sup>a</sup> (%)	$\overline{M}_n$ (10 <sup>3</sup> g/mol)	D <sup>b</sup>	T <sub>g</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)
<b>pol 4*</b>	66	47	3,0	135	214
<b>pol 3*</b>	61	13,5	1,9	d	d

<sup>a</sup>chloroform-oplosbare fractie; <sup>b</sup>polydispersiteit, bepaald met GPC ( $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ )

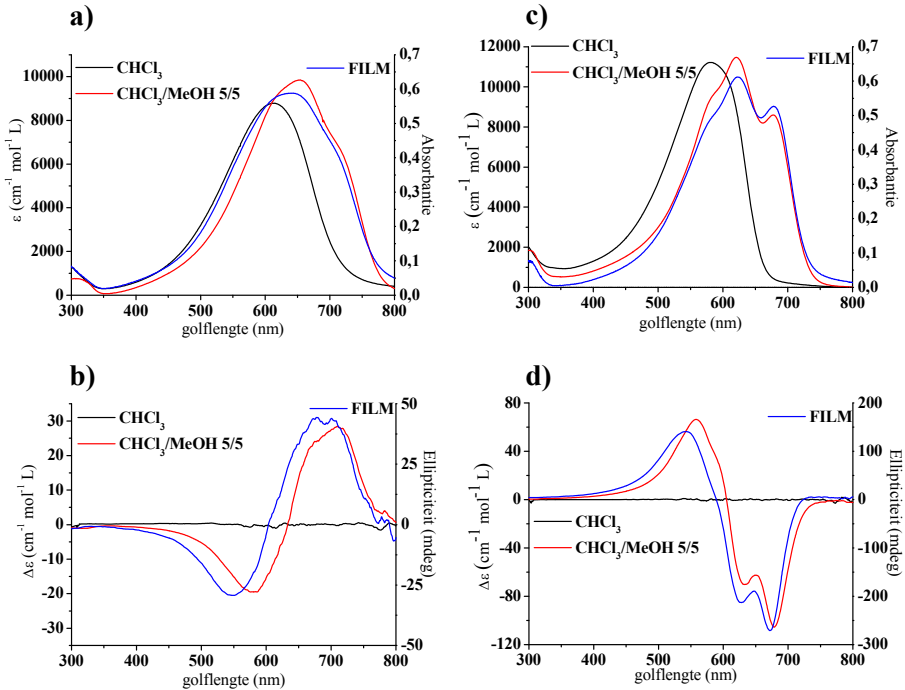
in THF ten opzichte van polystyreenstandaarden

<sup>c</sup>bepaald met DSC (20 °C/min); <sup>d</sup>niet waargenomen

Figuur VI.5 Symmetrie in **pol 4\*** en de afwezigheid hiervan in **pol 3\***

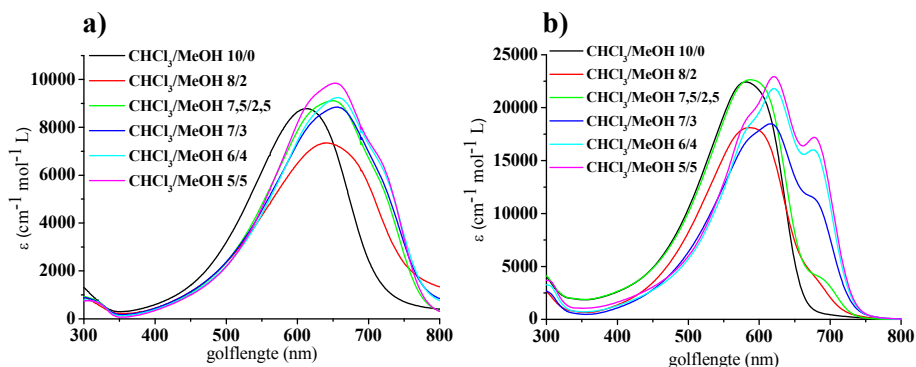
### VI.2.3.a Vergelijking van de chiroptische eigenschappen van **pol 3\*** en **pol 4\*** in oplossing

Een representatief UV-vis spectrum in chloroform van **pol 3\*** en **pol 4\*** wordt in Figuur VI.6a-c geïllustreerd. Beide polymeren vertonen een relatief hoge  $\lambda_{\max}$ -waarde, wat aanduidt dat ze in een goed solvent reeds sterk geconjugeerd zijn. Opmerkelijk is dat de  $\lambda_{\max}$  van **pol 4\***, dat door middel van een Stille-koppeling gesynthetiseerd werd, beduidend hoger is dan de  $\lambda_{\max}$  van het oxidatief bereide (achirale) HH-TT-P3AOT (583 versus 545 nm) van Leclerc en medewerkers.<sup>66,129</sup>



Figuur VI.6 UV-vis (a) en CD-spectra (b) van **pol 3\***; UV-vis (c) en CD-spectra (d) van **pol 4\***

De hoge planariteit van de polymeerruggengraat die leidt tot een langere conjugatielengte, kan toegeschreven worden aan de S-O interacties die de naburige thiofeen-eenheden in een min of meer planaire conformatie houden. In een slecht solventmengsel (chloroform/methanol (5/5)) treedt er voor beide polymeren solvent-geïnduceerde aggregatie op. Dit gaat gepaard met een kleine roodverschuiving van  $\sim 40$  nm en het verschijnen van een vibrationele fijnstructuur. Dit solvatochrome effect wordt voor **pol 3\*** en **pol 4\*** in Figuur VI.7 weergegeven.



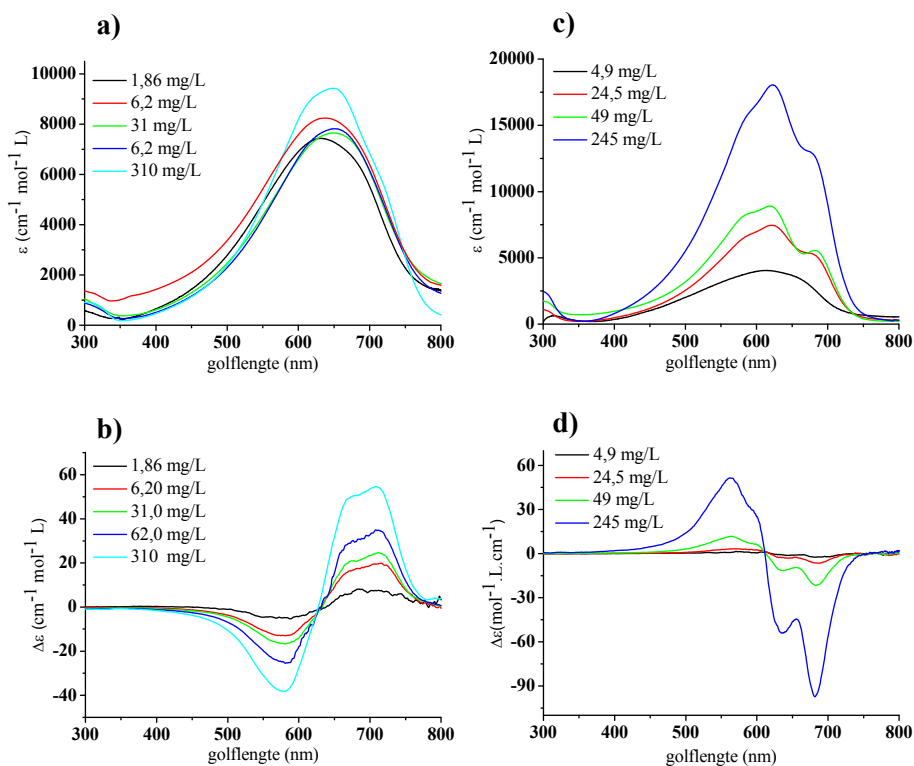
Figuur VI.7 Solvatochromisme van a) **pol 3\*** en b) **pol 4\***

De fijnstructuur voor **pol 3\*** is enkel beperkt tot kleine schouders, terwijl dit voor **pol 4\*** meer uitgesproken is. Er wordt immers een duidelijk onderscheiden, laag-energetische band bij 678 nm voor **pol 4\*** waargenomen. Deze bijkomende band ontbreekt bij polymeer **pol 3\***. In het CD spectrum van beide polymeren (zie Figuur VI.6b-d) wordt een bisignaat Cotton-effect in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie geobserveerd. Dit Cotton-effect heeft echter een verschillend teken voor beide polymeren. Het relatieve verschil in circulaire absorptie ( $g_{\text{abs}} = \Delta\varepsilon/\varepsilon$ ) bedraagt  $3 \cdot 10^{-3}$  voor **pol 3\*** ( $\lambda = 568$  nm) en  $1 \cdot 10^{-2}$  voor **pol 4\*** ( $\lambda = 548$  nm). Net zoals de UV-vis spectra in goed solvent, vertoont het CD spectrum van **pol 4\*** een meer gedefinieerde vibrationele fijnstructuur dan voor **pol 3\***. Opvallend is dat een monosignate band ( $g_{\text{abs}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ) in het CD spectrum overeenkomt met de laag-energetische band bij 678 nm in het UV-vis spectrum van **pol 4\***.

Bisignate Cotton-effecten met een kruising met de nullijn nabij de  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde zijn typisch voor chirale excitonkoppeling, die kan toegeschreven worden aan een chirale, supramoleculaire stapeling van coplanaire polymeerketens.<sup>86</sup> Er dient opgemerkt te worden dat de laag-energetische band die overeenkomt met het monosignate effect bij **pol 4\***, ook in het chiroptische gedrag van chirale poly(fenyleenethynylenen) (PEE) waargenomen werd.<sup>130-132</sup> In deze laatste polymeren wordt de additionele band, die overeenkomt met het monosignate effect, verklaard door helicaal-gedraaide bundels van planaire polymeerketens.



Om het chiroptische gedrag van **pol 3\*** en **pol 4\*** verder in detail met elkaar te vergelijken, werd een verdunningsexperiment uitgevoerd. Dit wordt in Figuur VI.8 weergegeven. Hiervoor werden de UV-vis- en CD-spectra in een chloroform/methanol (7/3) mengsel – bij dewelke de UV-vis en CD spectra intermediair zijn tussen pure chloroform en chloroform/methanol (5/5) – voor verschillende polymeerconcentraties opgenomen. Uit Figuur VI.8 volgt dat beide bisignate Cotton-effecten van **pol 3\*** en **pol 4\***, gesitueerd in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie, concentratieafhankelijk zijn. Bovendien is het monosignate Cotton-effect dat overeenkomt met de band bij 678 nm van **pol 4\*** ook concentratieafhankelijk. Hieruit kan geconcludeerd worden dat beide Cotton-effecten (zowel het bisignate als het monosignate effect) te wijten zijn aan *intermoleculaire* effecten.



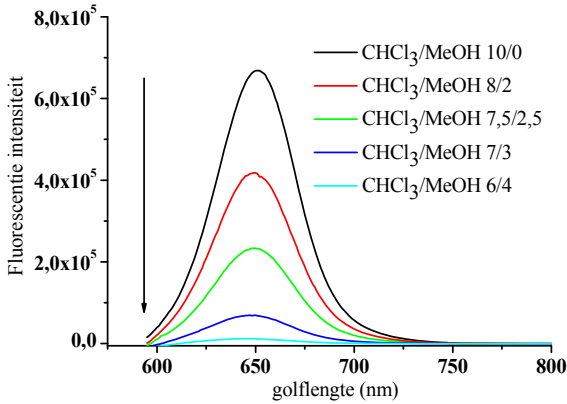
Figuur VI.8 Concentratieafhankelijkheid in een chloroform/methanol (7/3) mengsel van a) UV-vis en b) CD spectrum van **pol 3\*** en c) UV-vis en d) CD spectrum van **pol 4\***

Eenzijds bevestigt dit verdunningsexperiment nogmaals dat het bisignate Cotton-effect toe te schrijven is aan chirale excitonkoppeling van geaggregeerde polymeerketens. Anderzijds moet besloten worden dat de absorptieband nabij 678 nm niet te wijten is aan een helicaal-gedraaide conformatie van de polymeerketen zelf, aangezien in dat geval een concentratie-onafhankelijk chiroptisch effect verwacht wordt. Overigens zou dan het monosignate Cotton-effect, dat door een helicale polymeer-ruggengraat veroorzaakt wordt, in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie gesitueerd zijn en niet in een aparte band.

Bijgevolg kan verondersteld worden dat, naar analogie met PEE, de band bij 678 nm zijn oorsprong vindt in een chirale (helicale) supramoleculaire structuur van meerdere polymeerketens. Omdat deze band niet te wijten is aan een elektronische transitie van één enkele polymeerketen die koppelt met de transitie van een andere polymeerketen (excitonkoppeling), is er geen bisignaat maar een monosignaat Cotton-effect met deze transitie gecorreleerd. De aanwezigheid van een chirale, goed geordende (supramoleculaire) structuur in **pol 4\*** wordt ook bevestigd door enerzijds de meer uitgesproken vibrationele fijnstructuur in UV-vis en CD en anderzijds de grotere neiging tot kristalliseren (zie DSC). Of deze band nu afkomstig is van een echte elektronische absorptie of eerder toe te schrijven is aan verstrooiing is tot op heden nog niet duidelijk.

De rigiditeit van de polymeren werd ook met behulp van fluorescentie spectroscopie bestudeerd, wat aantoonde dat beide polymeren een rigide conformatie aannemen in goed solvent. De Stokes-verschuivingen van **pol 3\*** en **pol 4\*** in oplossing zijn respectievelijk  $494\text{ cm}^{-1}$  en  $1847\text{ cm}^{-1}$ . Deze waarden zijn ongeveer vergelijkbaar met die van andere rigide geconjugeerde polymeren, zoals poly(dithienopyrrolen) ( $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ )<sup>133,134</sup> en ladder-type polymeren ( $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>135</sup> Een andere maatstaf om de rigiditeit van polymeren te evalueren, is de bandbreedte (full width at half maximum, fwhm). De  $\text{fwhm}_{\text{em}}$  is de breedte van de emissiepiek op halve hoogte en is voor beide polymeren relatief laag:  $1541\text{ cm}^{-1}$  en  $1105\text{ cm}^{-1}$  voor respectievelijk **pol 3\*** en **pol 4\***. Uit deze emissiedata volgt dus duidelijk dat beide polymeren zich in een goed solvent gedragen als rigide polymeerstructuren.

Tenslotte zijn de quantumrendementen<sup>136, 137</sup> voor fluorescentie vrij laag (0,25 % en 7,12 % voor respectievelijk **pol 3\*** en **pol 4\***). Bij toevoegen van een niet-solvent (bijvoorbeeld methanol) treedt er aggregatie van beide polymeren op, wat leidt tot het verdwijnen van de fluorescentie. Dit laatste wordt voor **pol 4\*** in Figuur VI.9 geïllustreerd.



Figuur VI.9 Fluorescentie verdwijning van **pol 4\*** bij toevoegen van methanol

### VI.2.3.b Chiroptische eigenschappen van **pol 3\*** en **pol 4\*** in film

De films werden uit een chloroform-oplossing gespincoat ( $c = \sim 12$  mg/ml, nummer 3 in Tabel VI.2). De bandspleten werden berekend vanaf de aanzet van de absorptieband en bedragen 1,6 eV en 1,7 eV voor respectievelijk **pol 3\*** en **pol 4\***. Hun UV-vis en CD spectra komen goed overeen met deze in een slecht solvent (zie hiervoor Figuur VI.6). Bijgevolg lijken de films ook te bestaan uit gelijkaardige aggregaten die aanwezig zijn in een slecht solventmengsel. Hieruit zou afgeleid kunnen worden dat hetzelfde chiroptische gedrag aanwezig is in film als in niet-solvent. Alhoewel de vorm van de UV-vis en CD spectra in niet-solvent en in film sterk op mekaar gelijken, is er toch een wezenlijk verschil: de  $g_{\text{abs}}$ -waarden van de films verschillen significant van deze in oplossing. Om dit verder in detail te onderzoeken, werden van elk polymeer drie bijkomende films uit verschillende polymeerconcentraties gespincoat. ( $c = \sim 3, 6$  en  $23$  mg/ml, respectievelijk nummers 1, 2 en 4), zodat polymeerfilms van verschillende diktes bekomen werden. Vervolgens werden de UV-vis en de CD spectra van de polymeerfilms voor en na behandeling met warmte (= *annealen*)

opgenomen. Omdat de absorptantie van de polymeerfilm evenredig is met de filmdikte, kan uit Tabel VI.2 afgeleid worden dat de filmdikte met ongeveer een factor tien gevarieerd werd. Indien de Cotton-effecten van **pol 3\*** en **pol 4\*** te wijten zouden zijn aan “echt” circulair dichroïsme – dit is het statistisch verschil in absorptie van links en rechts circulair gepolariseerd licht, zoals dit het geval is voor P3ATn<sup>138</sup>, dan zijn de  $g_{\text{abs}}$ -waarden *onafhankelijk* van de filmdikte.

Tabel VI.2  $g_{\text{abs}}$ -waarden van de polymeren voor en na warmtebehandeling (1 min op 220 °C) in functie van de filmdikte

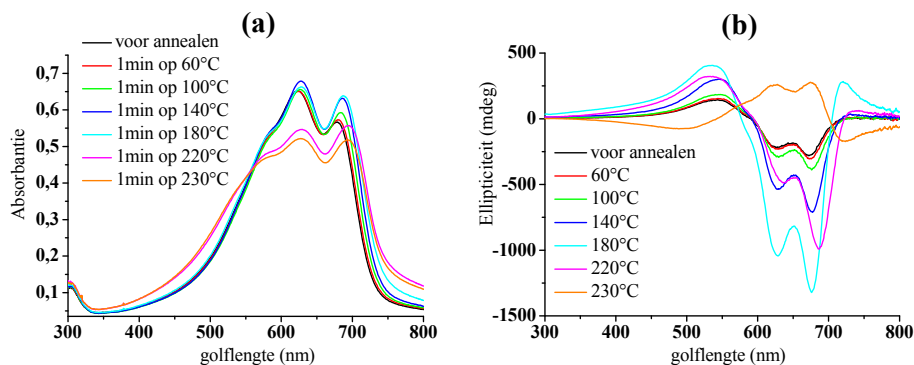
nr.	<b>pol 3*</b>		<b>pol 4*</b>		
	$A_{\text{max}}$	$ g_{\text{abs}}  (\times 10^{-3})$ $\lambda = 550 \text{ nm}$ voor <sup>b</sup> / na <sup>b</sup>	$A_{\text{max}}$	$ g_{\text{abs}}  (\times 10^{-3})$ $\lambda = 545 \text{ nm}$ voor <sup>b</sup> / na <sup>b</sup>	$ g_{\text{abs}}  (\times 10^{-3})$ $\lambda = 678 \text{ nm}$ voor <sup>b</sup> / na <sup>b</sup>
1	0,13	0,38 / 4,6	0,20	8,6 / 0,80	10 / 1,3
2	0,30	0,62 / 21	0,35	11 / 2,3	11 / 0,49
3	0,62	2,1 / 33	0,64	12 / 24	14 / 52
4	1,8	6,5 / <sup>a</sup>	1,5	7,4 / <sup>a</sup>	9,0 / <sup>a</sup>

<sup>a</sup>ellipticiteit is buiten het bereik van het apparaat

<sup>b</sup>voor en na warmtebehandeling

Uit Tabel VI.2 volgt duidelijk dat de  $g_{\text{abs}}$ -waarden voor zowel **pol 3\*** als voor **pol 4\*** *afhankelijk* zijn van de filmdikte. Craig *et al.* observeerden hetzelfde gedrag in films voor chirale polyfluorenen.<sup>139</sup> Zij hebben aangetoond dat er – naast “echt” circulair dichroïsme – ook bijdragen van zogenoemd ‘pseudo’ circulair dichroïsme aanwezig zijn die het waargenomen signaal verhogen. De bijdrage van dit pseudo CD stijgt met de filmdikte. Dus hoe dikker de polymeerfilms, hoe groter de bijdrage van het pseudo CD-effect. Uit dit laatste volgt dat “echt” CD enkel van (zeer) dunne polymeerfilms bekomen kan worden, waarbij de bijdrage van het pseudo CD-effect dus nihil is. Niettegenstaande zijn de opgemeten  $g_{\text{abs}}$ -waarden voor **pol 4\*** zeer hoog en door de filmdikte nog te verhogen, kunnen er nog hogere  $g_{\text{abs}}$ -waarden verwacht worden.

Om de impact van deze warmtebehandeling op de (chir)optische eigenschappen van de polymeren duidelijk aan te tonen, wordt in Figuur VI.10 het *annealings*proces van **pol 4\*** weergegeven. Hieruit kan vastgesteld worden dat warmtebehandeling een grote invloed heeft op de chirale supramoleculaire stapeling van **pol 4\***.



Figuur VI.10 Invloed van de warmtebehandeling op de (chir)optische eigenschappen van films van **pol 4\*** a) UV-vis en b) CD spectrum

### VI.2.3.c Studie van de geoxideerde toestand van **pol 3\*** vs **pol 4\***

Dankzij de aanwezigheid van elektronengevende alkoxygroepen kunnen de polymeren **pol 3\*** en **pol 4\*** gemakkelijk geoxideerd worden. Het oxidatiegedrag van **pol 3\*** in film werd reeds in paragraaf V.2.3.d besproken (zie ook Figuur V.10). Het elektrochemische gedrag van **pol 3\*** en **pol 4\*** wordt in Tabel VI.3 weergegeven.

Tabel VI.3 Elektrochemische data<sup>a</sup> van **pol 3\*** en **pol 4\***

polymeer	$E_{pa}^b$	$E_{pc}^c$	$E_{1/2}^d$
<b>pol 3*</b>	0,42	0,35	0,38
<b>pol 4*</b>	0,46	0,25	0,36

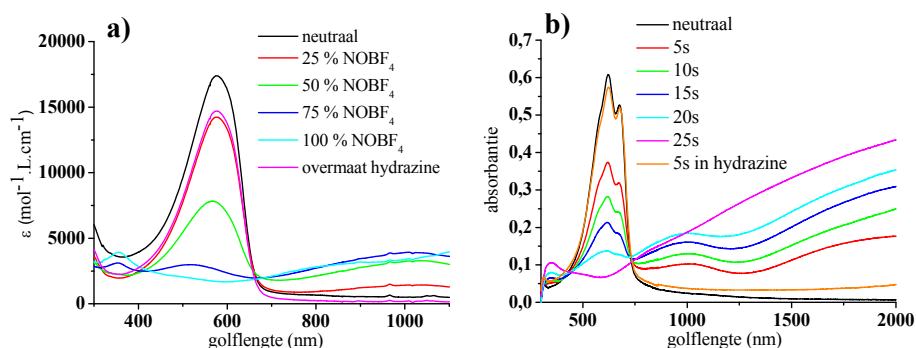
<sup>a</sup>gemeten in acetonitrile met  $Bu_4NBF_4$  (0,1 M) als elektrolyet (50 mV/s)

<sup>b</sup>anodische piek potentiaal

<sup>c</sup>kathodische piek potentiaal

<sup>d</sup>halve-golf potentiaal

De oxidatie van beide polymeren is pseudo-reversibel. De polymeren blijven zowel in film als in oplossing gedurende een tweetal weken geoxideerd en kunnen zonder enige degradatie terug gereduceerd worden. In oplossing kan **pol 4\*** gradueel met nitrosyl tetrafluorboraat ( $\text{NOBF}_4$ ) geoxideerd worden. Reductie naar de neutrale toestand verloopt eveneens zonder enige degradatie. Dit wordt in Figuur VI.11a geïllustreerd. Ook in film kan **pol 4\*** gradueel geoxideerd worden. Praktisch dompelt men de film gedurende verschillende tijds�pannes in een geconcentreerde  $\text{NOBF}_4$ -oplossing ( $c = 0,3$  g/l in acetonitril). Het gradueel oxideren en reduceren van **pol 4\*** in film wordt in Figuur VI.11b weergegeven.



Figuur VI.11 Oxidatiegedrag van **pol 4\*** in a) oplossing en b) film

## VI.3 Conclusie

In dit hoofdstuk werden de (chiroptische) eigenschappen van het chirale HT-gekoppelde P3AOT **pol 3\*** en het isomere HH-TT-gekoppelde P3AOT **pol 4\*** in oplossing als in film met elkaar vergeleken. Beide polymeren zijn regioregelmatig: **pol 3\*** heeft uitsluitend HT-koppelingen, terwijl **pol 4\*** alternerende HH-TT-koppelingen bevat. Op die manier werd de invloed van het substitutiepatroon onderzocht. **Pol 4\*** is een semi-kristalijn polymeer, terwijl het isomeer **pol 3\*** amorf is. UV-vis en CD spectra van **pol 4\*** vertonen een bijkomende absorptieband met bijhorend monosignaat Cotton-effect. Deze band kan aan de (chirale) supramoleculaire organisatie van **pol 4\*** toegeschreven worden.

## VI.4 Experimenteel gedeelte

### VI.4.1 Synthese van de monomeren

#### VI.4.1.a Synthese van (S)-(-)-2-broom-3-(3,7-dimethyloctyloxy)thiofeen **15**

50,0 mmol (12,0 g) **5** wordt opgelost in droge chloroform (40 ml), afgeschermd van het licht en onder argonatmosfeer gebracht. De oplossing wordt tot -30 °C afgekoeld en vervolgens wordt 31,7 mmol (5,64 g) NBS in kleine porties toegevoegd. De reactie wordt via TLC (petroleumether) gevolgd. Het mengsel wordt op kamertemperatuur gebracht en nadien wordt een verzadigde NaHSO<sub>3</sub>-oplossing (50 ml) toegevoegd. Het product wordt tweemaal met diëthylether (60 ml) geëxtraheerd en de verzamelde organische lagen worden achtereenvolgens met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en een NaCl-oplossing gewassen. Na drogen op MgSO<sub>4</sub> worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Tenslotte wordt het ruwe product met kolomchromatografie (silicagel; eluens: petroleumether) gezuiverd.

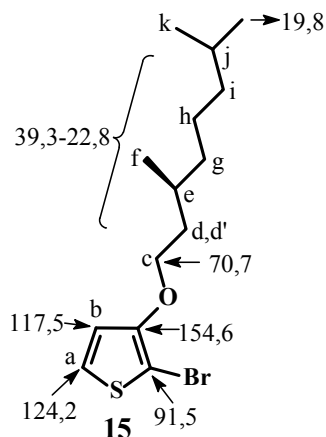
Opbrengst = 11,8 g

Rendement = 74%

$$[\alpha]_D^{20} = -0,63 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml} \text{ (c = 25 g/100 ml CH}_2\text{Cl}_2\text{)}$$

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
7,18	1H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>a</sub>
6,74	1H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>b</sub>
4,06	2H (t)	H <sub>c</sub>
1,77	1H (m)	H <sub>d</sub>
1,66	1H (m)	H <sub>d'</sub>
1,52	2H (m)	H <sub>e,j</sub>
1,31-1,16	6H (m)	H <sub>g,h,i</sub>
0,93	3H (d)	H <sub>f</sub>
0,86	6H (d)	H <sub>k</sub>



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154,6; 124,2; 117,5; 91,5; 70,7; 39,3; 37,3; 36,5; 29,7; 28,1; 24,7; 22,8; 19,8$

MS:  $m/z = 320,0$  ( $\text{M}^+$ ) (berekend: 319,3)

*VI.4.1.b Synthese van (S)-(+)-3,3'-di(3,7-dimethyloctyloxy)-[2,2'-bithiofeen] 16*

17,0 mmol (5,42 g) **15** wordt in droge THF (15 ml) opgelost en gepurgeerd met argon. Bij kamertemperatuur wordt 13,0 mmol (4,33 ml, 3,0 M in diëthylether)  $\text{MeMgBr}$  toegedruppeld. Dan wordt het reactiemengsel gedurende één uur zacht gerefluxeerd. Vervolgens wordt dit mengsel overgepompt aan een gekoelde oplossing (0 °C) van 17,0 mmol (5,42 g) **15** en 0,130 mmol (700 mg)  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  in droge THF (15 ml). Dit geheel wordt één nacht gerefluxeerd. Het mengsel wordt dan afgekoeld tot kamertemperatuur en in een 0,5 M HCl-oplossing uitgegoten. De groene neerslag vormt een eerste fractie van het zuivere product. Dan wordt de waterige laag tweemaal met diëthylether geëxtraheerd en achtereenvolgens met een  $\text{NaHCO}_3$ -oplossing en een NaCl-oplossing gewassen. Na drogen op  $\text{MgSO}_4$  worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Tenslotte wordt het residu met behulp van kolomchromatografie (silicagel; eluens: petroleumether) gezuiverd.

Opbrengst = 3,67 g

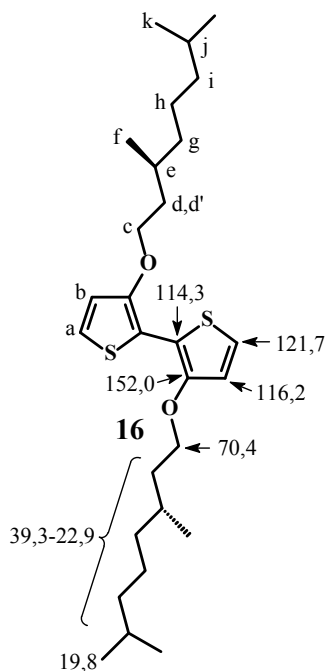
Rendement = 45%

$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +9,29 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml}$  ( $c = 5 \text{ g}/100 \text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ )



<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,07	2H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>a</sub>
6,84	2H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>b</sub>
4,13	4H (t)	H <sub>c</sub>
1,91	2H (m)	H <sub>d</sub>
1,77	2H (m)	H <sub>d'</sub>
1,60-1,48	4H (m)	H <sub>e,j</sub>
1,33-1,16	12H (m)	H <sub>g,h,i</sub>
0,93	6H (d)	H <sub>f</sub>
0,86	12H (d)	H <sub>k</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 152,0; 121,7; 116,2; 114,3; 70,4; 39,3; 37,4; 36,8; 29,7; 28,1; 24,8; 22,9; 19,8

MS:  $m/z = 478,0$  ( $M^+$ ) (berekend: 478,4)

#### VI.4.1.c Synthese van 2,2'-bithiofeen **18**

Onder argonatmosfeer wordt aan een mengsel van magnesium 1,00 mol (24,3 g) in droge diëthylether (150 ml) druppelsgewijze 1,00 mol (97,0 ml) **17**, opgelost in droge diëthylether (500 ml), toegevoegd aan een snelheid die een spontane reflux in stand houdt. Na volledig toevoegen wordt het mengsel gedurende 30 minuten gerefluxeerd. Vervolgens wordt het Grignard-reagens na afkoelen toegevoegd aan een gekoelde (0 °C) oplossing van 1,00 mol (97,0 ml) **17** en 8,30 mmol (4,52 g) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> in droge diëthylether (100 ml). Na één nacht refluxeren wordt het mengsel, na afkoelen tot kamertemperatuur, in licht aangezuurd water uitgegoten. De gevormde neerslag wordt afgefiltreerd en de organische laag afgescheiden. De waterlaag wordt tweemaal met diëthylether geëxtraheerd. De gecombineerde organische lagen worden achtereenvolgens met een NaCl-oplossing en een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing gewassen. Na drogen op MgSO<sub>4</sub> en

## VI Invloed van het substitutiepatroon in P3AOTn

verwijderen van het solvent onder verminderde druk, wordt zuiver **18** bekomen. Het product wordt als een grijze vaste stof geïsoleerd.

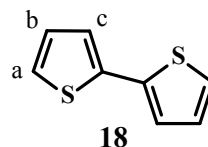
Opbrengst = 160 g

Rendement = 94%

Smeltpunt = 30-32 °C

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,21	2H (dd, J = 4,5 Hz, J = 1,0 Hz)	H <sub>a</sub>
7,17	2H (dd, J = 1,0 Hz, J = 3,9 Hz)	H <sub>c</sub>
7,01	2H (dd, J = 3,9 Hz, J = 4,5 Hz)	H <sub>b</sub>



### VI.4.1.d Synthese van 3,3',5,5'-tetrabroom-2,2'-bithiofeen **19**

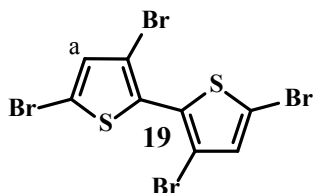
Een oplossing van 0,740 mol (38,1 ml) broom in chloroform (330 ml) wordt druppelsgewijze (een uur) aan een gekoelde (0 °C) oplossing van 0,360 mol (60,0 g) **18** in chloroform/azijnzuur (450 ml/600 ml) toegevoegd. Vervolgens wordt eenzelfde hoeveelheid broom (38,1 ml in 330 ml chloroform) op kamertemperatuur toegevoegd, gevolgd door 24 uren reflux. Na afkoelen tot kamertemperatuur wordt de gevormde neerslag afgefilterd en achtereenvolgens met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing, water en afgekoelde (0 °C) ethanol gewassen. Het solvent van de resterende moederoplossing wordt verwijderd onder verminderde druk en de gevormde neerslag wordt op dezelfde wijze behandeld. Na drogen onder vacuüm wordt zuiver **19** bekomen.

Opbrengst = 164 g

Rendement = 95%

Smeltpunt = 139-141 °C

<sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub>		
δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
7,05	2H (s)	H <sub>a</sub>



#### VI.4.1.e Synthese van 3,3'-dibroom-2,2' bithiofeen **20**

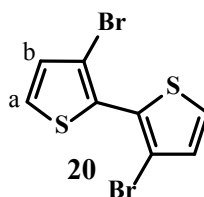
Aan een refluxerende oplossing van 327 mmol (157 g) **19**, azijnzuur (88 ml), water (44 ml) en 2-propanol (1,92 l) wordt 1,78 mol (116 g) zinkpoeder gedurende een periode van vijf uur in kleine porties toegevoegd. Vervolgens wordt het mengsel gedurende één uur gerefluxeerd en nadien warm over celiet afgefilterd. Na één nacht op kamertemperatuur worden de gevormde kristallen afgefilterd en de rest van het filtraat wordt onder verminderde druk ingedampt. Uiteindelijk wordt de neerslag met 2-propanol gewassen. Na drogen onder vacuüm wordt zuiver **20** bekomen.

Opbrengst = 74 g

Rendement = 70%

Smeltpunt = 100-101 °C

<sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub>		
δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
7,41	2H (d, J = 5,4 Hz)	H <sub>a</sub>
7,08	2H (d, J = 5,4 Hz)	H <sub>b</sub>



#### VI.4.1.f Synthese van (S)-(-)-5,5'-dibroom-3,3'-di(3,7-dimethyloctyloxy)-[2,2'-bithiofeen] **21**

Een oplossing van 1,80 mmol (862 mg) **16** in droge chloroform (20 ml) wordt van het licht afgeschermd, onder argonatmosfeer gebracht en tot -30 °C afgekoeld. Vervolgens wordt 3,60 mmol (0,642 g) NBS in kleine porties toegevoegd. Na reactie (gevolgd op TLC), wordt een verzadigde Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oplossing (30 ml) toegevoegd. Het ruwe product wordt met dichloormethaan geëxtraheerd en achtereenvolgens met een NaHCO<sub>3</sub>-

oplossing en een NaCl-oplossing gewassen. Na drogen op  $\text{MgSO}_4$  worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Tenslotte wordt het product door middel van kolomchromatografie (silicagel; eluens: petroleumether) gezuiverd en als een visceuze gele olie geïsoleerd.

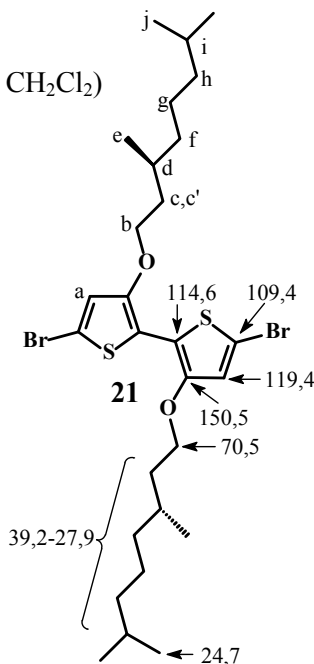
Opbrengst = 0,790 g

Rendement = 69%

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -0,56 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml} \quad (c = 5 \text{ g}/100 \text{ ml } \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

$^1\text{H-NMR}$  in aceton- $d_6$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$H_\gamma$
7,14	2H (s)	$H_a$
4,22	4H (t)	$H_b$
1,88	2H (m)	$H_c$
1,80	2H (m)	$H_{c'}$
1,66-1,48	4H (m)	$H_{d,i}$
1,39-1,20	12H (m)	$H_{f,g,h}$
0,97	6H (d, $J = 6,4 \text{ Hz}$ )	$H_e$
0,88	12H (d, $J = 7,3 \text{ Hz}$ )	$H_j$



$^{13}\text{C-NMR}$  (aceton- $d_6$ ):  $\delta = 150,5; 119,4; 114,6; 109,4; 70,5; 39,2; 37,2; 36,5; 29,4; 28,8; 28,3; 27,9; 24,7$

MS:  $m/z = 336,0$  ( $M^+$ ) (berekend: 336,6)

#### VI.4.1.g Synthese van (S)-(+)-5,5'-di(trimethyltin)-3,3'-di(3,7-dimethyloctyloxy)-[2,2'-bithiofeen] **22**

Een oplossing van 7,00 mmol (3,34 g) **16** in droge diëthylether (125 ml) wordt met argon gepurgeerd. Bij 0 °C wordt 14,7 mmol (9,8 ml, 1,5 M in pentaan) *t*-butyllithium met een spuit toegevoegd. Vervolgens wordt het reactiemengsel op kamertemperatuur gebracht en gedurende 15 minuten krachtig geroerd. Dan wordt hierbij 15,1 mmol (3,01 g) trimethyltinchloride, opgelost in diëthylether (25 ml), bij kamertemperatuur geïnjecteerd. Na één

uur roeren worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Hexaan wordt aan het residu toegevoegd en het mengsel wordt met behulp van een plooifilter gefiltreerd. Tenslotte wordt het hexaanfiltraat ingedampt en het product wordt als een donkere olie geïsoleerd en gebruikt zonder verdere opzuivering.

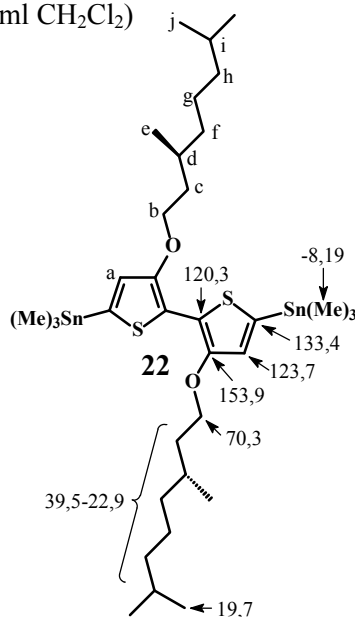
Opbrengst = 5,45 g

Rendement = 97%

$[\alpha]_D^{20^\circ C} = +2,80 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml}$  (c = 10 g/100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
6,87	2H (d)	H <sub>a</sub>
4,14	4H (t)	H <sub>b</sub>
1,90-1,75	4H (m)	H <sub>c</sub>
1,63	2H (m)	H <sub>d</sub>
1,53	2H (m)	H <sub>i</sub>
1,38-1,10	12H (m)	H <sub>f,g,h</sub>
0,95	6H (d)	H <sub>e</sub>
0,86	12H (d)	H <sub>j</sub>
0,35	18H (s)	Me



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 153,9; 133,4; 123,7; 120,3; 70,3; 39,5; 37,5; 37,1; 29,8; 28,1; 24,9; 22,9; 19,7; -8,19$

MS:  $m/z = 803,2$  (M<sup>+</sup>) (berekend: 803,8)

#### VI.4.2 Synthese van **pol 4\***

Een oplossing van 300  $\mu\text{mol}$  (191mg) gedibromeerd monomeer **21**, 300  $\mu\text{mol}$  (241 mg) gedistannyleerd monomeer **22**, 7,50  $\mu\text{mol}$  (6,90 mg) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> en 60,0  $\mu\text{mol}$  (18,4 mg) AsPh<sub>3</sub> worden in droge THF (8,0 ml) opgelost en gedurende 20 minuten met argon gepurgeerd. Vervolgens wordt

## VI Invloed van het substitutiepatroon in P3AOTn

---

het mengsel gedurende 48 uur zacht gerefluxeerd. Na afkoelen wordt de polymeeroplossing geconcentreerd en in een tienvoudige overmaat methanol neergeslagen. De neerslag wordt afgefiltreerd en het polymeer wordt verder met Soxhlet-extractie gezuiverd door achtereenvolgens te extraheren met aceton, hexaan en chloroform. De chloroform-oplosbare fractie wordt geconcentreerd en in methanol neergeslagen. Tenslotte wordt het polymeer afgefiltreerd en gedroogd.

Opbrengst = 94,0 mg

Rendement = 66%

---

---

## Deel III: Poly(fenyleen-*alt*- bithiofenen)

---

---

In dit deel worden gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) bereid en uitvoerig besproken. Hoofdstuk VII behandelt de synthese en chiroptische eigenschappen van *alkoxy-gesubstitueerde* poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen), waarbij de alkoxy substituent (achiraal en chiraal) op de twee verschillende eenheden, namelijk de fenylring en de bithiofeen-eenheid, gevarieerd wordt. Dit laat toe om de invloed van de chirale alkoxy substituenten op de chiroptische eigenschappen van deze alternerende copolymeren te bestuderen.

Als laatste onderzoeks onderwerp worden *gefunctionaliseerde* poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) gesynthetiseerd en bestudeerd. Deze copolymeren bevatten in hun zijketens (beschermde) functionele groepen. Door toevoegen van chirale additieven (amines) wordt onderzocht of deze (achirale) gefunctionaliseerde copolymeren een chirale stapeling kunnen vertonen.





## VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

---

---

De (chir)optische eigenschappen van nieuwe, chirale, alternerende copolymeren van 2,5-dialkoxybenzenen en 3,3'-dialkoxy-2,2'-bithiofenen worden in dit hoofdstuk in detail besproken. De polymeren werden via een Stille-koppelingsreactie bereid en vertonen goede conjugatielengtes in zowel oplossing als in film. Fluorescentie en UV-vis spectroscopie toonden aan dat de polymeren zich gedragen als rigide, sterk geconjugeerde polymeerketens in oplossing. In een niet-solvent aggregeren de desbetreffende polymeren en indien er chirale substituenten geïncorporeerd zijn, dan wordt er een supramoleculaire chiraliteit waargenomen. Thermisch behandelen van de polymeerfilms geeft aanleiding tot zeer hoge Cotton-effecten.

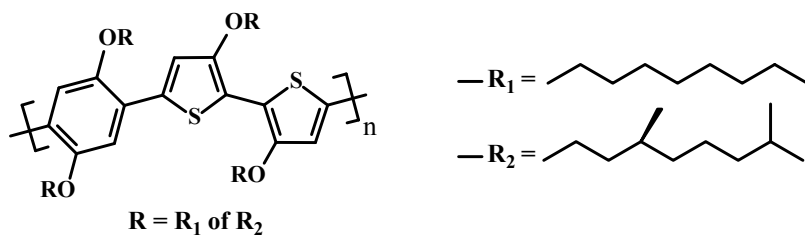
### VII.1 Inleiding

Dat regioregelmaticheid in polythiofenen erg belangrijk is, kwam in deze thesis al veelvuldig aan bod. 3-Gesubstitueerde thiofenen zijn per definitie asymmetrische moleculen. Om deze monomeren op een regioregelmatige manier te polymeriseren, is een regiospecifieke polymerisatie een noodzakelijke vereiste. Deze strategie werd met succes toegepast in de ontwikkeling van HT-P3ATn<sup>31</sup>. Ook voor de synthese van regioregelmatige HT-P3AOTn werd in deze thesis een regiospecifieke polymerisatie toegepast. Een andere strategie om regioregelmaticheid in het polymeer in te bouwen is te vertrekken van symmetrische monomeren (zie ook II.3.1). Deze strategie bestaat erin om de 3-gesubstitueerde thiofeeneenheid in een HH of TT manier te koppelen, waarbij een symmetrisch gekoppelde bithiofeeneenheid opgebouwd wordt. Deze aanpak resulteert in opeenvolgende HH-TT koppelingen in de desbetreffende polythiofeenketen.

Een belangrijk voordeel van deze laatste methode is dat de bithiofeeneenheid met een andere (symmetrische) geconjugeerde entiteit kan gecopoly-

meriseerd worden. Op deze manier kunnen twee verschillende geconjugeerde eenheden, met mogelijk verschillende substituenten, in de polymeerketen ingebouwd worden. Als daarenboven deze twee verschillende entiteiten alternerend met elkaar verbonden worden, wordt er een regelmatig, alternerend (co)polymeer gecreëerd.

In dit hoofdstuk wordt de synthese en eigenschappen van alternerende copolymeren van 3,3'-dialkoxy-[2,2'-bithiofenen] met 2,5'-dialkoxybenzeen-derivaten onderzocht. De algemene structuur van de copolymeren wordt in Figuur VII.1 geïllustreerd. De substituenten op de twee verschillende eenheden kunnen zowel achiraal als chiraal zijn. De fenylring werd gekozen omwille van zijn synthetische toegankelijkheid. Het effect van de substituenten op de chiroptische eigenschappen van polymeren wordt hierna in detail besproken.

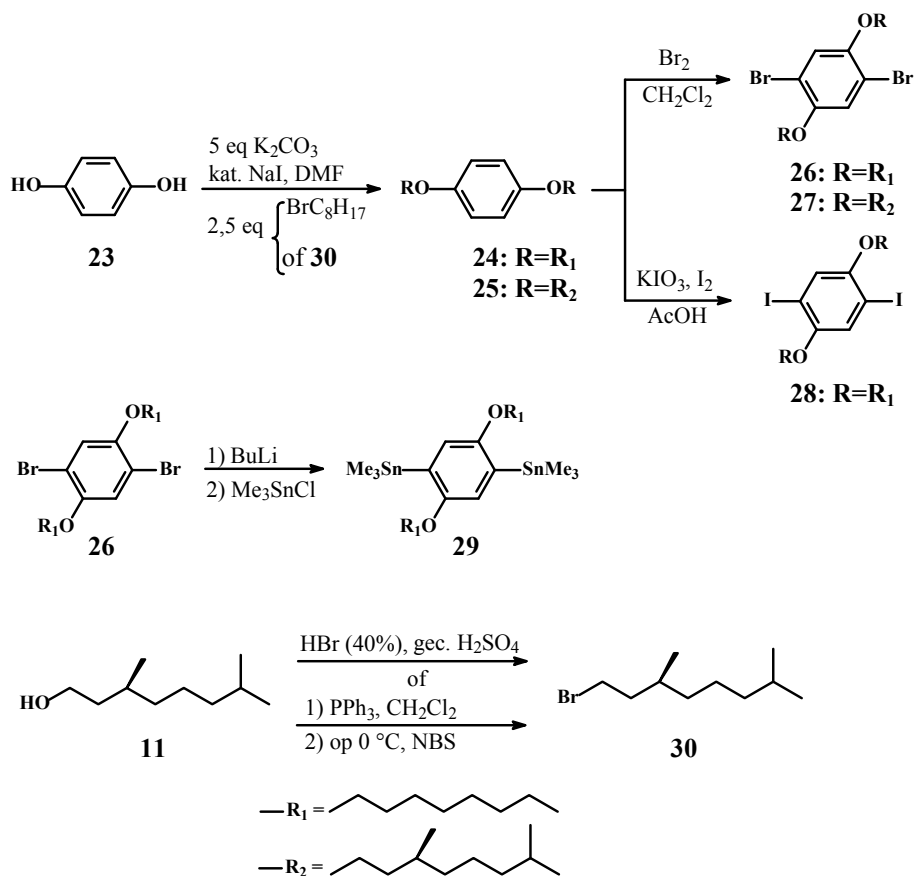


Figuur VII.1 Algemene structuur van de alternerende copolymeren

## VII.2 Resultaten en bespreking

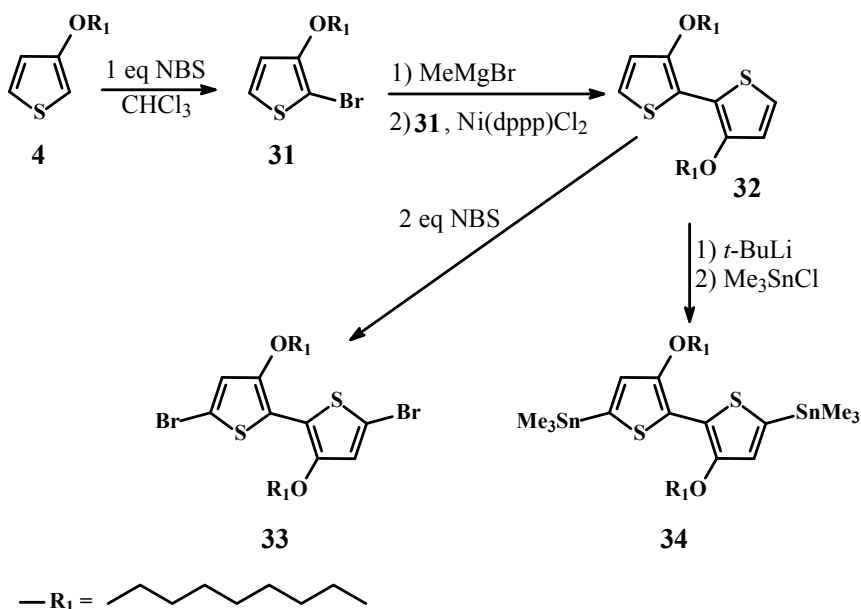
### VII.2.1 Synthese van de monomeren

De synthese van de verschillende benzeenmonomeren wordt in Schema VII.1 geïllustreerd. Hierbij werd vertrokken van hydrochinon **23** dat onder basische omstandigheden ( $K_2CO_3$  in DMF) met octylbromide of met het chirale bromide **30** werd gesubstitueerd. Vervolgens werden **24** en **25** in de 2- en de 5-positie gebromeerd ter vorming van **26** en **27**. **24** werd bovendien ook naar het gedijoodeerde derivaat omgezet met  $KIO_3$  en  $I_2$ . Het gedistannyleerde product **29** werd via een broom-lithium uitwisselingsreactie bereid door **26** eerst te behandelen met butyllithium, en het dilithiumderivaat vervolgens met trimethyltinchloride af te vangen.

Schema VII.1 Synthese van de benzeenmonomeren **26**, **27**, **28** en **29**

Het chirale bromide **30** werd bereid uitgaande van de chirale alcohol **11**. Hiervoor werden twee synthesesmethoden gebruikt (zie Schema VII.1). Een eerste manier is via de klassieke methode met waterstofbromide en geconcentreerd zwavelzuur. Een andere, meer elegante manier, is het gebruik van trifenylfosfine, waarbij op  $0^\circ C$  NBS in kleine porties wordt toegevoegd. Beide methoden leveren het gewenste product **30** op. De laatste methode is echter een mildere syntheseseweg en leidt tot hogere rendementen.

De synthese van de achirale bithiofeenmonomeren **33** en **34** (zie Schema VII.2) is volledig analoog aan de bereiding van de chirale bithiofeenmonomeren **21** en **22** (zie VI.2.1). Bij de synthese van **33** en **34** wordt vertrokken van het achirale analoog **4**.



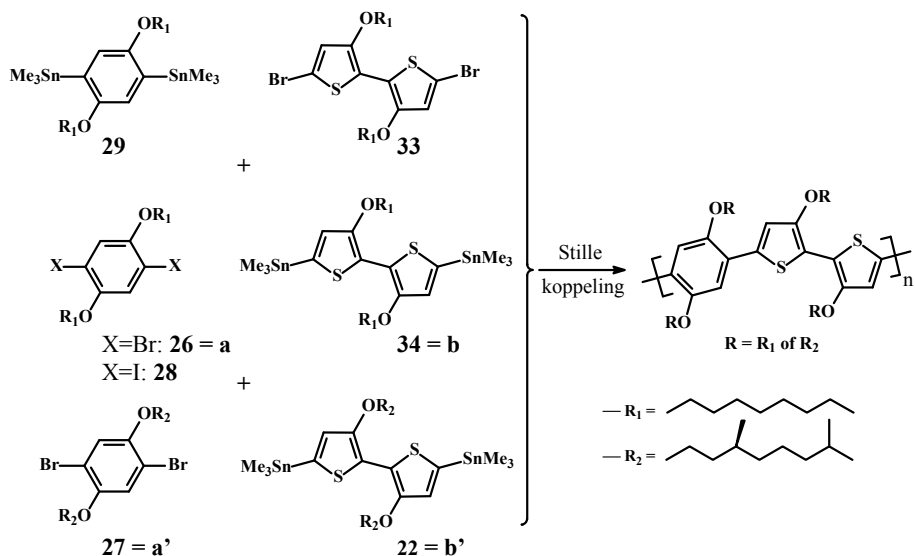
Schema VII.2 Synthese van de bithiofeenmonomeren **33** en **34**

## VII.2.2 Synthese van de polymeren

Alternerende copolymeren werden bereid via een Stille-koppeling tussen een gedihalogeneerd en een gedistannyleerd monomeer. Dit wordt in Schema VII.3 weergegeven. Hierbij zijn twee strategieën mogelijk: gedistannyleerde benzeenmonomeren kunnen met gedihalogeneerde bithiofeenmonomeren gekoppeld worden of vice versa, gedihalogeneerde benzeenmonomeren kunnen met gedistannyleerde bithiofeenmonomeren gekoppeld worden.

Om deze twee mogelijke syntheseswegen te onderzoeken, werden een aantal testpolymerisaties uitgevoerd. De resultaten van de testpolymerisaties (**T1-6**) worden in Tabel VII.1 weergegeven.

## VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)



Schema VII.3 Algemene bereidingswijzen voor de synthese van de alternerende copolymeren

Uit **T1** en **T2** blijkt dat de beste resultaten (opbrengsten) bekomen worden wanneer een gedihalogeneerd benzeenmonomeer reageert met een gedistannyleerd bithiofeenmonomeer. Wat de keuze van het halogeen betreft, werd een gedijodeerd benzeenmonomeer in een testpolymerisatie gepolymeriseerd. Uit **T3** volgt dat hierbij hoge polydispersiteiten worden verkregen, weliswaar met hogere rendementen. Omwille van de kleinere polydispersiteit werd voor de gedibromeerde analoga geopteerd. In een laatste onderdeel werden de polymerisatiecondities geoptimaliseerd (**T4**, **T5** en **T6**). Hiervoor werden verschillende katalysatoren en solventmengsels uitgeprobeerd. Deze testpolymerisaties toonden aan dat inzake molecuulgewicht, opbrengst en in het bijzonder polydispersiteit, de beste resultaten bekomen werden onder de condities  $\text{Pd}_2\text{dba}_3 + \text{AsPh}_3$  in THF.<sup>140,141</sup> Daarom werden deze condities in dit hoofdstuk ook in alle andere polymerisaties toegepast.

Alle polymeren werden met behulp van een Soxhlet-apparaat met aceton en hexaan gewassen om bijproducten en oligomeren te verwijderen. Uiteindelijk werden de polymeren geëxtraheerd met chloroform, neergeslagen in een tienvoudige overmaat methanol en gedroogd.

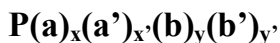
VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

Tabel VII.1 Fysische data van de testpolymerisaties

test	benzeen monomeer	bithiofeen monomeer	kat. + ligand solvent	$\rho^a$ (%)	$\overline{M}_n^b$	D
<b>T1</b>	<b>29</b>	<b>33</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> + AsPh <sub>3</sub> THF	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
<b>T2</b>	<b>26</b>	<b>34</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> + AsPh <sub>3</sub> THF	16	15,9	2,0
<b>T3</b>	<b>28</b>	<b>34</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> + AsPh <sub>3</sub> THF	56	15,8	11
<b>T4</b>	<b>26</b>	<b>34</b>	Pd[PPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> THF/DMF	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
<b>T5</b>	<b>26</b>	<b>34</b>	Pd[PPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> +CuO THF/DMF	54	96	4,4 <sup>d</sup>
<b>T6</b>	<b>26</b>	<b>34</b>	Pd[PPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> +CuO THF	3	54	11

<sup>a</sup>rendement; <sup>b</sup>bepaald met GPC in THF ten opzichte van polystyreen standaarden, in kg/mol; <sup>c</sup>geen polymeer bekomen, <sup>d</sup>bimodale gewichtsverdeling

Vier polymeren werden bereid uit de combinaties van de benzeenmonomeren **26** en **27** met de bithiofeenmonomeren **34** en **22**. Daarbovenop werd nog een serie van vier polymeren gesynthetiseerd uitgaande van het achirale benzeenmonomeer **26** met een mengsel van achiraal (**34**) en chiraal bithiofeenmonomeer (**22**). In totaal werden acht polymeren bereid. De code van alle polymeren is als volgt opgebouwd:



Hierbij zijn  $x$ ,  $x'$ ,  $y$  en  $y'$  de molfracties van de respectievelijke monomeren **26**, **27**, **34** en **22** in het voedingsmengsel waarbij  $x + x' = 1$  en  $y + y' = 1$  (zie ook Schema VII.3). Omdat kan verondersteld worden dat de achirale en chirale bithiofeenmonomeren **34** en **22** gelijke reactiviteit vertonen (wegens een sterk gelijkende alkoxygroep), kan verwacht worden dat de verhouding van het chirale monomeer in het voedingsmengsel ook overeenkomt met de verhouding van het chirale monomeer in het polymeer.

## VII.2.3 Fysische eigenschappen

## VII.2.3.a Opbrengsten, GPC en DSC analyse

Een aantal fysische eigenschappen van de polymeren zijn in Tabel VII.2 weergegeven. De rendementen van de polymerisaties zijn matig tot goed. De molecuulgewichten werden met GPC ten opzichte van polystyreenstandaarden bepaald. Deze zijn in de lijn van wat er verwacht kan worden voor een polycondensatiereactie. Zoals verder zal aangetoond worden, nemen deze polymeren een eerder planaire, rigide conformatie aan in goede solventen (chloroform en THF). Omwille van deze reden kan verwacht worden dat het hydrodynamische volume van de desbetreffende polymeren en de standaarden significant zal verschillen. Bijgevolg zal er op het gemeten molecuulgewicht een belangrijke fout zitten. Deze afwijking is waarschijnlijk een overschatting van het echte molecuulgewicht.<sup>107</sup>

Tabel VII.2 Opbrengsten, molecuulgewichten, polydispersiteiten en DSC data van de polymeren

polymeer	$\rho^a$ (%)	$\overline{M}_w^b$ (kg/mol)	$D^b$	$T_g^c$ (°C)	$T_m^c$ (°C)	$T_d^c$ (°C)
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>1</sub></b>	16	30	2,0	118	184	265
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,9</sub>(b')<sub>0,1</sub></b>	42	30	3,5	<i>d</i>	<i>d</i>	282
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,8</sub>(b')<sub>0,2</sub></b>	43	92	7,5	135	202	283
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,6</sub>(b')<sub>0,4</sub></b>	18	126	6,3	117	198	264
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,3</sub>(b')<sub>0,7</sub></b>	26	73	6,4	119	194	284
<b>P(a)<sub>1</sub>(b')<sub>1</sub></b>	17	32	2,3	<i>d</i>	210	292
<b>P(a')<sub>1</sub>(b)<sub>1</sub></b>	12	31	1,9	123	205	>300
<b>P(a')<sub>1</sub>(b')<sub>1</sub></b>	14	37	2,3	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>

<sup>a</sup>opbrengst van de chloroform-oplosbare fractie

<sup>b</sup>bepaald met behulp van GPC in THF ten opzichte van polystyreenstandaarden

<sup>c</sup>bepaald met behulp van DSC met een opwarmingsnelheid van 50 °C/min

<sup>d</sup>niet gedetecteerd

In Tabel VII.2 worden ook enkele DSC data getabelleerd. Hieruit volgt dat de meeste polymeren een glasovergangstemperatuur ( $T_g$ ) en smeltemperatuur ( $T_m$ ) vertonen. In sommige gevallen (bijvoorbeeld bij  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$ ) was het moeilijk om deze transitie te observeren. Uit deze DSC data kan besloten worden dat de polymeren *semi*-kristallijn zijn. Degradatie van de polymeren begon vanaf circa 260 °C.

### VII.2.3.b Chiroptische eigenschappen in oplossing

De chiroptische eigenschappen van de polymeren in oplossing worden hier in detail besproken. Dit behelst zowel de situatie in goed solvent (chloroform) als in slecht solvent (chloroform/methanol-mengsel). De  $\lambda_{\max}$ -waarden en de optische bandspleten worden in Tabel VII.3 voorgesteld.

Tabel VII.3 Optische data van de polymeren in oplossing en film

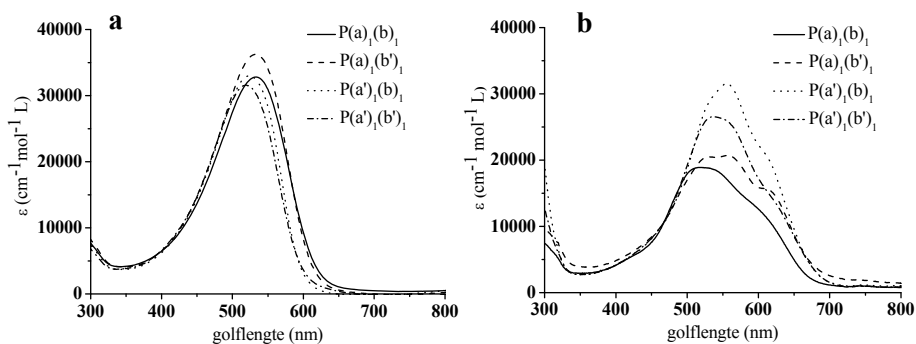
polymeer	$\lambda_{\max}$ in CHCl <sub>3</sub> (nm)	$\lambda_{\max}$ in CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH (4/6) (nm)	$\lambda_{\max}$ in film (nm)	bandspleet (eV)
$\mathbf{P(a)_1(b)_1}$	519	514	548	1,86
$\mathbf{P(a)_1(b)_{0,9}(b')_{0,1}}$	520	538	554	1,83
$\mathbf{P(a)_1(b)_{0,8}(b')_{0,2}}$	518	543	556	1,82
$\mathbf{P(a)_1(b)_{0,6}(b')_{0,4}}$	522	549	563	1,75
$\mathbf{P(a)_1(b)_{0,3}(b')_{0,7}}$	520	546	555	1,83
$\mathbf{P(a)_1(b')_1}$	524	556	560	1,85
$\mathbf{P(a')_1(b)_1}$	532	550	569	1,77
$\mathbf{P(a')_1(b')_1}$	532	535	547	1,78

De  $\lambda_{\max}$ -waarden in een goed solvent (chloroform, THF, enzovoort) zijn, vergeleken met deze van HT-P3ATn (~ 445 nm), relatief hoog. Hieruit volgt dat de conjugatielengtes in een goed solvent voor de desbetreffende polymeren beduidend hoger zijn dan deze van HT-P3ATn en dit ondanks de aanwezigheid van een benzeeneenheid. De lagere  $\lambda_{\max}$ -waarden van deze copolymeren vergeleken met de  $\lambda_{\max}$ -waarden van HT-P3AOTn (~600 nm)<sup>142</sup>,



(oxidatief bereid) HH-TT-P3AOT ( $\sim 545$  nm)<sup>96, 128</sup> en het (chemisch bereide) **pol 4\*** (583 nm, zie hoofdstuk VI) kan verklaard worden door de inbouw van de meer aromatische benzeenentiteit.

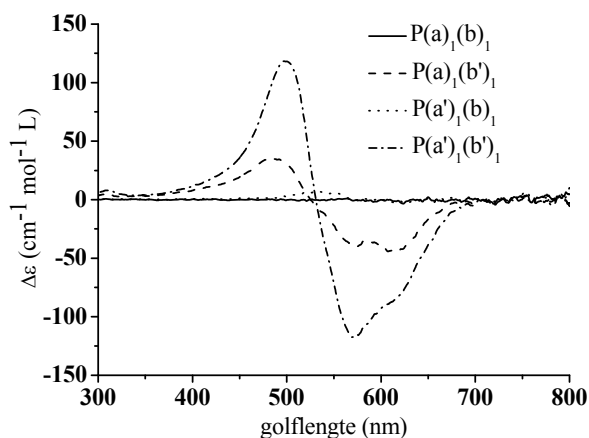
Bij toevoegen van een niet-solvent (methanol) treedt er geen significante roodverschuiving op (zie Tabel VII.3), maar er wordt wel een vibratoirele fijnstructuur waargenomen. Dit wordt in Figuur VII.2a-b geïllustreerd.



Figuur VII.2 UV-vis spectra van  $P(a)_1(b)_1$ ,  $P(a)_1(b')_1$ ,  $P(a')_1(b)_1$  en  $P(a')_1(b')_1$  in (a) chloroform en (b) een chloroform/methanol mengsel (4/6) ( $c \sim 35$  mg/l)

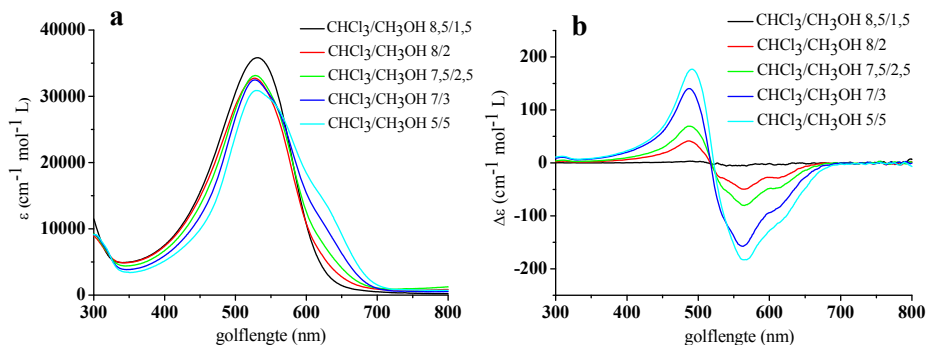
De hoge absorptiemaxima in chloroform duiden op het feit dat de polymeren al sterk geconjugeerd zijn en zich gedragen als rigide polymeerketens. Bij toevoegen van een niet-solvent zullen de polymeerketens zich nog verder (in zekere mate) planariseren, wat zich vertaalt in een kleine roodverschuiving. Uit Figuur VII.2b volgt duidelijk dat de polymeren zich wel stapelen ter vorming van aggregaten in een slecht solvent. Deze waarnemingen stroken niet met het gedrag van de meer flexibele HT-P3ATn, waarbij deze polymeren zich gedragen als een kluwen in een goed solvent (lage conjugatielengtes) en planariseren (en aggregeren) in een slecht solvent. HT-P3ATn vertonen bijgevolg een relatief grote roodverschuiving ( $\sim 65$  nm), die hoofdzakelijk te wijten is aan de overgang van kluwen naar planaire polymeerketens. De polymeren die hier besproken worden zijn dus duidelijk al vooraf sterk geconjugeerd wegens de rigide bithiofeen-entiteit met zijn S-O interacties.

In een volgend experiment werden enkele CD spectra van de geaggregeerde (chirale) polymeren opgenomen (zie Figuur VII.3). Hieruit blijkt dat de polymeren een bisignaat Cotton-effect vertonen in een slecht solvent. Langeveld-Voss *et al.* hebben aangetoond dat de aanwezigheid van een bisignaat Cotton-effect het gevolg is van chirale excitonkoppeling van chiraal gestapelde, coplanaire polymeerketens.<sup>86</sup> Dit supramoleculaire gedrag werd ook waargenomen bij chiraal gesubstitueerde HT-P3ATn<sup>84,85,108,110</sup> en chirale PPVn.<sup>143</sup> Dit is een *intermoleculair* effect en moet daarom concentratie-afhankelijk zijn.



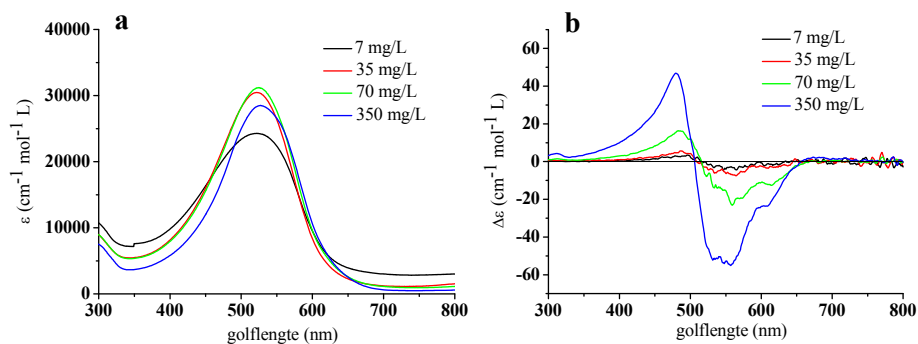
Figuur VII.3 CD spectra in een chloroform/methanol mengsel (4/6) ( $c \sim 35$  mg/l)

Om te verifiëren of het bisignate Cotton-effect van deze polymeren ook concentratie-afhankelijk is, werd eerst de hoeveelheid methanol in het chloroform/methanol mengsel voor  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  gradueel verhoogd. Dit wordt in Figuur VII.4 geïllustreerd. Bij dit experiment kan nagegaan worden vanaf welke hoeveelheid methanol het polymeer  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  de bewuste overgang begint te vertonen. Uit dit experiment volgt dat vanaf 20% methanol ( $c = 35$  mg/l) de polymeren beginnen te aggregeren. Bij dit chloroform/methanol mengsel (8/2) is immers een intermediair Cotton-effect aanwezig (zie Figuur VII.4b).



Figuur VII.4 Invloed van de  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  verhouding op de (a) UV-vis en (b) CD spectra van  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  ( $c = 35 \text{ mg/l}$ )

In een volgend experiment werd de concentratie-afhankelijkheid van de chiroptische eigenschappen van  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  in een 20% methanol mengsel bestudeerd (zie Figuur VII.5). Hierbij is een duidelijke concentratie-afhankelijkheid in de CD spectra te zien. Dit bewijst dat de geobserveerde Cotton-effecten wel degelijk een gevolg zijn van een *intermoleculair* effect. De grootte van de  $g_{\text{abs}}$ -waarde ( $\Delta\epsilon/\epsilon$ ) is van de orde  $7 \times 10^{-3}$ , wat een typische waarde is voor chirale excitonkoppeling in geconjugeerde polymeren.<sup>86</sup>



Figuur VII.5 Concentratie-afhankelijkheid van  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  (a) UV-vis spectra en (b) CD spectra in een chloroform/methanol (8/2) mengsel

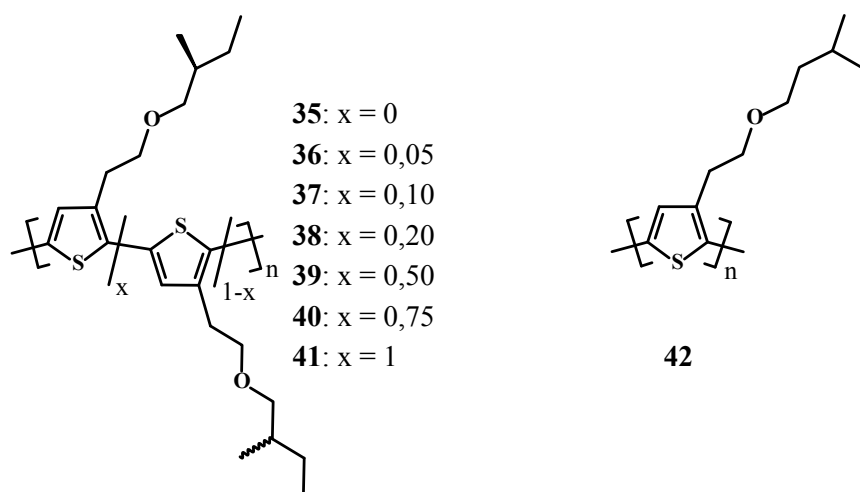
Als de CD spectra van de chirale polymeren  $\mathbf{P(a)_1(b')_1}$ ,  $\mathbf{P(a')_1(b)_1}$  en  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  vergeleken worden, dan is er een significant verschil in intensiteit op te merken (zie Figuur VII.3). Hiervoor kunnen drie verklaringen gepostuleerd worden.

Ten eerste zou men kunnen veronderstellen dat de chirale discriminatie van de zijketen sterker is als deze aanwezig is op het ene monomeer (in dit geval op de bithiofeenentiteit) dan op het andere monomeer (hier de benzeenentiteit). Deze mogelijkheid kan uitgesloten worden: namelijk als het verschil in intensiteit van de CD spectra tussen  $\mathbf{P(a')_1(b)_1}$  en  $\mathbf{P(a)_1(b')_1}$  te wijten zou zijn aan een verschil in chirale discriminatie van de chirale substituent op de bithiofeenentiteit, dan zou dit betekenen dat de chirale substituent op de benzeenentiteit nauwelijks de chiraliteit van de supramoleculaire stapeling beïnvloedt. Volgens deze redenering zou het volledig chirale polymeer  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  ongeveer hetzelfde CD spectrum moeten vertonen als  $\mathbf{P(a)_1(b')_1}$ , wat duidelijk *niet* het geval is. Hierdoor kan deze eerste verklaring verworpen worden.

Ten tweede zouden de (chirale) polymeren een soort van *sergeanten-en-soldaten-gedrag* kunnen vertonen.<sup>144-147</sup>

Het sergeanten-en-soldatengedrag werd voor het eerst beschreven in polyisocyanaten. Deze polymeren zijn dynamische helices die bestaan uit een geheel van zich constant opvouwende en ontrollende helices. In feite bestaat het polymeer uit stukken links- en rechtsdraaiende helices, gescheiden door korte, niet-helicale stukken. De helicale omkeringspunten verplaatsen zich voortdurend over de ruggengraat. Op deze manier zetten linksdraaiende stukken zich constant om in rechtsdraaiende en omgekeerd. Experimenteel is gebleken dat de chiraliteit (bijvoorbeeld de optische draaiing) van het polymeermateriaal extreem gevoelig is voor de inbouw van kleine hoeveelheden van een chiraal monomeer. Immers, het chirale monomeer zorgt ervoor dat bijvoorbeeld de linksdraaiende helix energetisch bevoordeeld wordt ten opzichte van de rechtsdraaiende. Omdat er slechts erg weinig chirale centra nodig zijn om een groot energieverval tussen beide helices te creëren en dus een racemisch mengsel van links- en rechtsdraaiende stukken te resolveren, reageert de optische draaiing erg scherp op de inbouw van enkele percenten chiraal monomeer. Hierbij dwingen als het ware de

enkele chirale centra (sergeanten) de andere (soldaten) in één bepaalde éénhandige helicale conformatie. Deze redenering kan nog verder doorgetrokken worden: wanneer een optisch onzuiver staal gepolymeriseerd wordt, is het in overmaat aanwezige enantiomeer dat de chiraliteit van het ganse polymeer bepaalt (“majority rules”). Het principe van de “majority rules” en het sergeanten-en-soldaten-gedrag werd ook in andere polymeer- klassen bestudeerd. Langeveld-Voss *et al* onderzochten deze principes in chirale 3-gesubstitueerde polythiofenen.<sup>109</sup> Dit wordt in Figuur VII.6 (polythiofenen **35-41**, **42**) geïllustreerd.

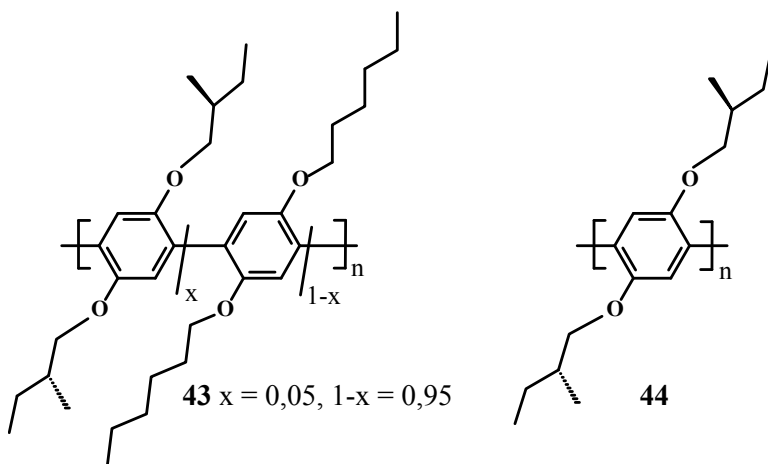


Figuur VII.6 Chirale polythiofenen in het onderzoek op het principe van de “Majority rules” en het sergeanten-en-soldatenmodel

Uit deze studie bleek dat de “majority rules” van toepassing zijn op een serie van polythiofenen waarbij de verhouding tussen (*R*) en (*S*) stereocentra in de zijketens varieert. De geaggregeerde polymeren (**35-41**) (in slecht solvent) vertonen een niet-lineaire relatie tussen de chirale anisotropy factor,  $g_{\text{abs}}$ , in de  $\pi$ - $\pi^*$  transitie van de geconjugeerde polymeerruggengraat en de enantiomere overmaat (*ee*) van de optisch actieve substituenten in de polymeerketen. Voor polymeer **37**, met een (*S*)-*ee* van 10%, bedraagt de  $g_{\text{abs}}$ -waarde reeds éenderde van het enantiomeer zuivere polymeer **41** ((*S*)-*ee* = 100%). Dit effect toont duidelijk een coöperatief gedrag aan van de chirale

zijketens in het aggregatieproces. Wanneer nu geaggregeerde oplossingen van het chirale **41** en het achirale **42** worden gemengd, dan verhoogt het bisignate Cotton-effect lineair met de verhouding **41:42** in het polymeermengsel.

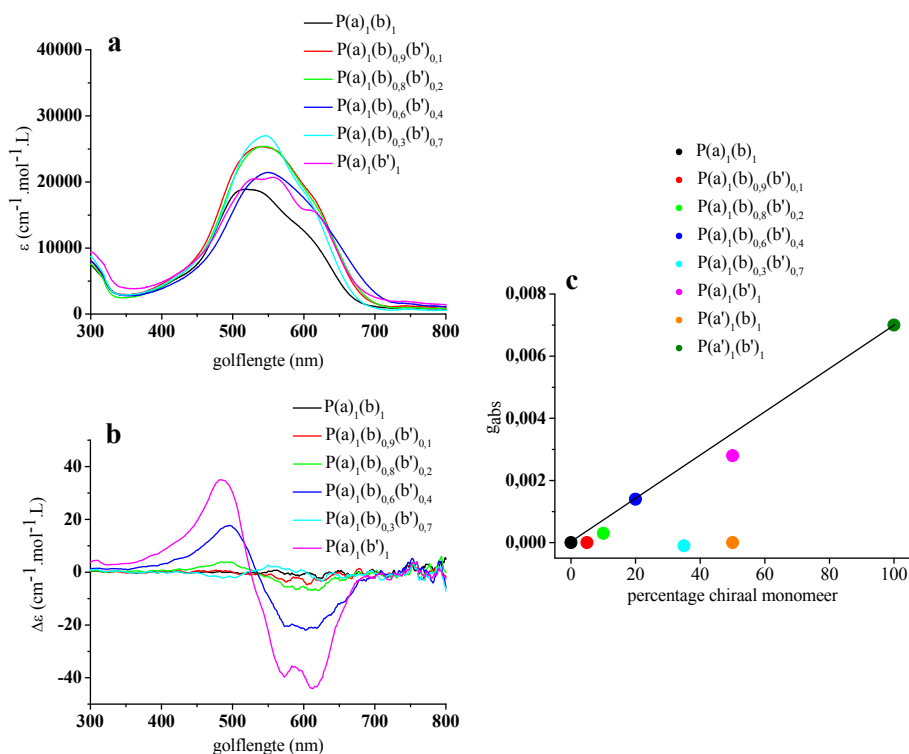
Een ander type van sergeanten-en-soldatenprincipe werd in chirale poly(*p*-fenylenen) **43** geobserveerd (zie Figuur VII.7).<sup>89</sup> Alhoewel het copolymeer **43** een klein percentage aan chirale zijgroepen bevat (5% van de totale hoeveelheid aan substituenten), vertoont het een duidelijke optische activiteit wanneer de polymeerketens in chloroform/methanol mengsels aggregeren. Polymeer **43** vertoont een  $g_{\text{abs}}$ -waarde van  $2 \times 10^{-3}$ , wat maar een factor vier lager is dan het enantiomere zuivere poly(*p*-fenyleen) **44**. Deze bevindingen duiden opnieuw op een coöperatief gedrag in het aggregatieproces.



Figuur VII.7 Chirale poly(*p*-fenylenen) in het onderzoek op het principe van de meerderheidsregels en het sergeanten-en-soldatenmodel

Vervolgens kan onderzocht worden of deze theorie ook geldig is voor de polymeren van dit hoofdstuk. Hiervoor werden de chiroptische eigenschappen van de serie polymeren, namelijk  $\mathbf{P(a)_1(b)_{1-y} (b')_{y'}}$ , met  $y' = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,7$  en  $1$ , onderzocht. Dit betekent concreet dat het aandeel van de chirale bithiofeentiteit in het resulterende polymeer gradueel werd verhoogd. Door een gelijke reactiviteit tussen het achirale monomeer **34** en het chirale monomeer **22** kan verwacht worden dat de verhouding van het chirale monomeer in het voedingsmengsel overeenkomt met deze van het

chirale monomeer in het polymeer. Bij het sergeanten-en-soldatenprincipe wordt een niet-lineaire relatie verwacht tussen de  $g_{\text{abs}}$ -waarden en de hoeveelheid aan chirale zijketens in polymeer. Uit Figuur VII.8 volgt duidelijk dat hier geen sergeanten-en-soldaten effect aanwezig is. Integendeel, bij polymeer  $\mathbf{P}(\mathbf{a})_1(\mathbf{b})_{0,3}(\mathbf{b}')_{0,7}$  wordt zelfs een tegengesteld teken van het Cotton-effect waargenomen.



Figuur VII.8 Invloed van de verhouding aan chirale zijketens op de chiroptische eigenschappen: (a) UV-vis en (b) CD spectra van  $\mathbf{P}(\mathbf{a})_1(\mathbf{b})_{1-y'}(\mathbf{b}')_{y'}$ ,  $y' = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,7$  en 1 (c) evolutie van de  $g_{\text{abs}}$ -waarde in functie van de hoeveelheid aan chirale substituenten

Er dient opgemerkt te worden dat de chiraliteit aanwezig in deze polymeren duidelijk supramoleculair en niet moleculair van oorsprong is (zie Figuur VII.5). Daarom zou een echt sergeanten-en-soldatengedrag bestaan uit een stapeling van enkele chirale en vele achirale polymeerketens, waarbij de

enkele chirale ketens een substantieel onderscheid veroorzaken tussen de twee enantiomere (supramoleculaire) structuren. Bij chirale P3ATn is deze situatie echter (fundamenteel) anders: verschillende polymeerketens met een zeker percentage chirale zijketens ingebouwd, aggregeren op een manier die (min of meer) gelijkaardig is aan de wijze waarop de polymeerketens aggregeren die enkel chirale zijketens bevatten.<sup>109</sup>

Uit bovenstaande bevindingen kan besloten worden dat het verschil in intensiteit van de (bisignate) Cotton-effecten van alle polymeren niet verklaard kan worden door de twee mogelijkheden die werden gepostuleerd (verschil in chirale discriminatie van de zijketens is groter als deze op de bithiofeeneenheid zijn gepositioneerd of een soort sergeanten-en-soldatengedrag is van toepassing). De enige verklaring die overblijft, is dat alle polymeren hun eigen (chirale) supramoleculaire organisatie bezitten, waarmee een eigen, specifiek CD spectrum overeenkomt.

### VII.2.3.c Fluorescentiegedrag van de polymeren in oplossing

De emissiedata van de polymeren  $\mathbf{P(a)}_1(\mathbf{b})_1$ ,  $\mathbf{P(a)}_1(\mathbf{b}')_1$ ,  $\mathbf{P(a')}_1(\mathbf{b})_1$  en  $\mathbf{P(a')}_1(\mathbf{b}')_1$  worden in Tabel VII.4 samengevat.

Tabel VII.4 Emissiedata van de polymeren in chloroform

polymeer	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	fwhm <sub>em</sub> (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{stokes}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_f^a$
$\mathbf{P(a)}_1(\mathbf{b})_1$	525	580	2040	2026	0,33
$\mathbf{P(a)}_1(\mathbf{b}')_1$	525	585	2173	1990	0,15
$\mathbf{P(a')}_1(\mathbf{b})_1$	534	594	1886	1962	0,27
$\mathbf{P(a')}_1(\mathbf{b}')_1$	532	596	1851	2018	0,16

<sup>a</sup>gemeten ten opzichte van cresyl violet perchloraat ( $\lambda_{\text{em}} = 621$  nm,  $\Phi_f = 0,54$  in methanol)

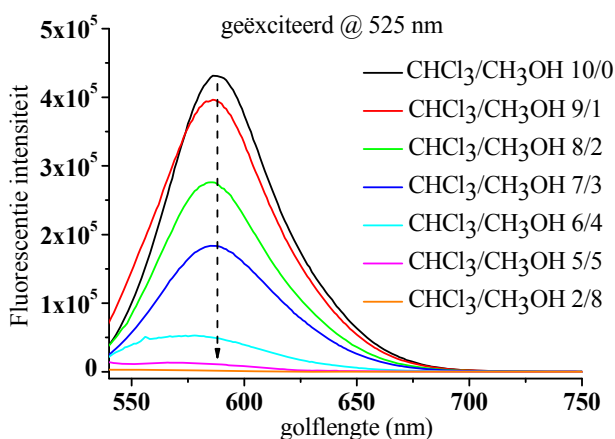
Alle spectra werden in chloroform opgenomen. Cresyl violet perchloraat ( $\lambda_{\text{em}} = 621$  nm,  $\Phi_f = 0,54$  in methanol) werd als referentie gebruikt, omdat de  $\lambda_{\text{em}}$ -waarde hiervan ongeveer overeenkomt met deze van de onderzochte polymeren. Fluorescentie is een interessante techniek om de rigiditeit van de



polymeerruggengraat te onderzoeken: rigiditeit verlaagt de bandbreedte van de fluorescentiepiek en de Stokes-verschuiving.

Uit Tabel VII.4 volgt dat de Stokes-verschuivingen van alle polymeren relatief laag zijn. Dit is bijvoorbeeld in tegenstelling met HT-P3ATn ( $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ ), die zich gedragen als een kluwen in een goed solvent. De Stokes-verschuivingen van de polymeren zijn te vergelijken met deze van poly(dithiënopyrrolen) ( $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) en ladder-type polymeren ( $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ), die eerder rigide geconjugeerde polymeren zijn. Dezelfde trend wordt voor de bandbreedte op halve hoogte (fwhm) waargenomen. De emissiedata bevestigen dat de polymeren zich gedragen als (sterk geconjugeerde) rigide staven in een goed solvent. Tenslotte variëren de quantumrendementen<sup>136,137</sup> van 0,15-0,33.

Bij het gradueel toevoegen van een niet-solvent (methanol) verdwijnt geleidelijk de fluorescentie-intensiteit van de polymeren in oplossing. Dit is te wijten aan aggregatie van de desbetreffende polymeren. Dit wordt in Figuur VII.9 geïllustreerd.

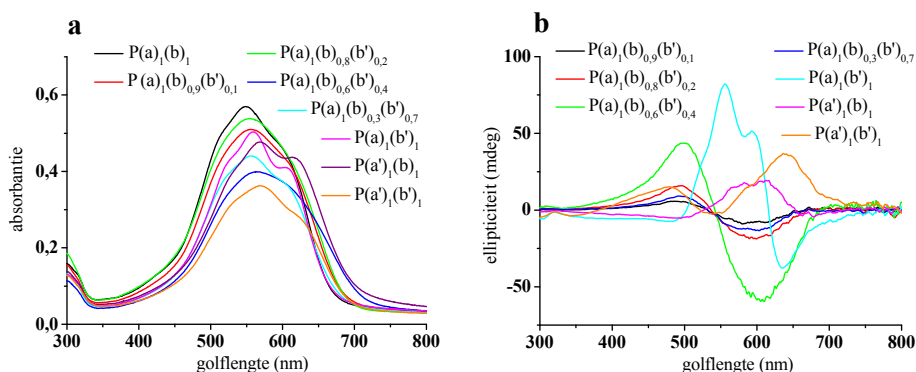


Figuur VII.9 Verdwijnen van de fluorescentie-intensiteit van  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$  door toevoegen van een niet-solvent ( $c = 1,75 \text{ mg/l}$ )

#### VII.2.3.d Chiroptische gedrag van de polymeren in film

De UV-vis- en de CD spectra van de polymeren  $\mathbf{P(a)_1(b)_1}$ ,  $\mathbf{P(a)_1(b')_1}$ ,  $\mathbf{P(a')_1(b)_1}$  en  $\mathbf{P(a')_1(b')_1}$ , gespinoat uit een chloroform-oplossing, worden in

Figuur VII.10 weergegeven. De UV-vis spectra gelijken op deze van de polymeren in een slecht solvent (zie Figuur VII.2b), wat aangeeft dat de polymeerfilms ook bestaan uit (aggregaten van) planaire, sterk geconjugeerde polymeren. De banduiteinden werden berekend uit de aanzet van de absorptieband en bedragen  $\sim 1,8$  eV. Deze waarden zijn lichtjes hoger dan deze van HT-P3AOTn (1,4-1,6 eV) en van **pol 4\*** (1,7 eV, zie VI.2.3.b). Dit laatste kan opnieuw verklaard worden door de aanwezigheid van de meer aromatische benzeeneenheid.



Figuur VII.10 (a) UV-vis en (b) CD spectra van films gespincoat uit een chloroform-oplossing, voor warmtebehandeling.

De vorm van de CD spectra van enkele polymeren, bijvoorbeeld van  $P(a)_1(b')_1$ ,  $P(a')_1(b)_1$  en  $P(a')_1(b')_1$ , verschillen duidelijk van het bisignate Cotton-effect van de aggregaten die voorkomen in een slecht solvent. Daarenboven worden erg hoge  $g_{\text{abs}}$ -waarden ( $> 2 \times 10^{-2}$ , na warmtebehandeling) bekomen. Dit chiroptische gedrag kan bijgevolg niet alleen verklaard worden door chirale excitonkoppeling, omdat in dit geval bisignate Cotton-effecten en  $g_{\text{abs}}$ -waarden in de orde van  $10^{-3}$  tot  $10^{-2}$  verwacht worden.<sup>86</sup>

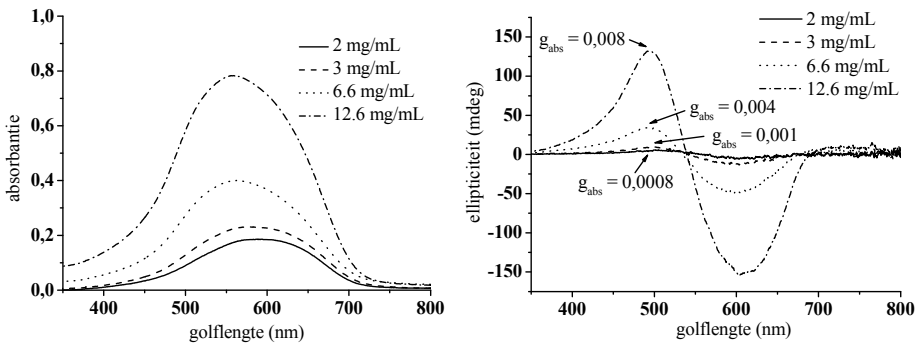
Hoge  $g_{\text{abs}}$ -waarden in combinatie met niet-bisignate CD spectra werden reeds in warmtebehandelde films van chirale gesubstueerde poly(fenyleen-ethynylenen) (PPE) en polyfluorenen (PF) geobserveerd. Deze laatste twee polymeerclassen vertonen vloeibaar-kristallijn gedrag. De uitzonderlijke CD spectra van deze chirale polymeren werden door verschillende hypothesen verklaard. Ten eerste werden de Cotton-effecten in PF verklaard door de helicale vorm van de polymeerruggengraat die uit niet-lineaire bouwstenen

is samengesteld.<sup>148</sup> De Cotton-effecten van PPE films, waarbij de monomeren in een meer lineaire manier aan elkaar gekoppeld zijn, zijn het gevolg van helicaal verdraaide bundels van polymeerketens. In deze PPE polymeren werden de hoogste  $g_{\text{abs}}$ -waarden bereikt in copolymeren bestaande uit chirale en achirale monomeren.<sup>132</sup> Geng *et al* toonden aan dat de cholesterische stapeling de voornaamste bijdrage is tot het circulair dichroïsme van chirale, vloeibaar-kristallijne oligofluorenen.<sup>149</sup> Dit laatste kan een aanwijzing zijn dat dit fenomeen een dominante factor speelt in het circulair dichroïsme van vloeibaar-kristallijne PF, en misschien algemeen, van vloeibaar-kristallijne geconjugeerde polymeren.

Tenslotte werden de uitzonderlijke hoge  $g_{\text{abs}}$ -waarden door Craig *et al* verklaard door andere bijdragen dan “echt” circulair dichroïsme.<sup>139</sup> De onderzoekers stelden dat, naast “echt” circulair dichroïsme (wat het statistische verschil is in absorptie tussen links- en rechts circulair gepolariseerd licht), “pseudo” circulair dichroïsme leidt tot een schijnbare verhoging van het verschil in absorptie tussen links- en rechts circulair gepolariseerd licht. Voor pseudo CD is enkel orde op mesoschaal noodzakelijk en niet op macroscopische schaal. Dit betekent dat vloeibaar-kristalliniteit niet strikt een vereiste is opdat polymeermaterialen pseudo CD zouden vertonen. In het geval van “echt” CD, zoals bijvoorbeeld in HT-P3ATn,<sup>136</sup> zijn de  $g_{\text{abs}}$ -waarden onafhankelijk van de dikte van de polymeerfilm, terwijl in het geval van pseudo CD een duidelijke afhankelijkheid van de filmdikte wordt waargenomen.

De dikteafhankelijkheid werd voor  $\mathbf{P}(\mathbf{a})_1(\mathbf{b})_{0,6}(\mathbf{b}')_{0,4}$  onderzocht door de chiroptische eigenschappen van polymeerfilms met verschillende diktes te evalueren. De filmdiktes van de polymeren werden gevarieerd door te spincoaten uit verschillende polymeerconcentraties. Dit wordt in Figuur VII.11 geïllustreerd. De films werden uit een chloroform-oplossing bereid en gemeten voor warmtebehandeling.

Door de dikte van de polymeerfilms met ongeveer een factor zes te verhogen (dit kan aangenomen worden omdat de absorptie van de films evenredig is met de filmdikte), stijgt de  $g_{\text{abs}}$ -waarde met circa één grootte-orde. Het dikteafhankelijkheidsexperiment toont duidelijk aan dat in deze polymeren naast “echt CD” ook pseudo CD een belangrijke bijdrage vertoont.



Figuur VII.11 Dikteafhankelijkheid van  $P(a)_1(b)_{0,6}(b')_{0,4}$ : (a) UV-vis en (b) CD spectra

In een volgend experiment werden de polymeerfilms gedurende 1 minuut op 150 °C verwarmd, en na afkoelen tot kamertemperatuur, onmiddellijk gemeten. De berekende  $g_{abs}$ -waarden worden voor en na verwarmen met elkaar vergeleken en in Tabel VII.5 weergegeven. In de meeste gevallen wordt een grote toename in  $g_{abs}$  vastgesteld die meerdere keren hoger is dan de waarde van de polymeer-aggregaten in een niet-solventmengsel. Voor  $P(a')_1(b')_1$  wordt bijvoorbeeld na verwarmen een  $g_{abs}$ -waarde tot 0,023 geobserveerd. Er dient opgemerkt te worden dat deze waarde zelfs met een eerder dunne polymeerfilm werd behaald. Bij dikkere polymeerfilms kan verwacht worden dat er zelfs nog hogere  $g_{abs}$ -waarden bereikt kunnen worden.

Zoals eerder vermeld kunnen de extreem hoge  $g_{abs}$ -waarden en de buitengewone Cotton-effecten in films van PF en PPE mogelijk verklaard worden door hun vloeibaar-kristallijn gedrag. Daarom werd onderzocht of deze (chirale) poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) vloeibaar-kristallijn gedrag vertonen. Intensieve gepolariseerde UV-vis spectroscopie toonde aan dat deze polymeren *niet* vloeibaar-kristallijn zijn. Dit laatste is een indicatie dat de chiraliteit in films van de bestudeerde polymeren toegeschreven kan worden aan pseudo circulair dichroïsme. Dit is het eerste voorbeeld dat vloeibaar-kristalliniteit geen noodzakelijke voorwaarde is voor pseudo CD.

VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

Tabel VII.5  $g_{\text{abs}}$ -waarden van de polymeren voor en na warmtebehandeling<sup>a</sup>

polymeer	$g_{\text{abs}}$ VOOR verwarmen ( $10^{-3}$ )	$g_{\text{abs}}$ na verwarmen <sup>b</sup> ( $10^{-3}$ )
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,9</sub>(b')<sub>0,1</sub></b>	0,6	4,5
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,8</sub>(b')<sub>0,2</sub></b>	2,5	15
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,6</sub>(b')<sub>0,4</sub></b>	5,1	15
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,3</sub>(b')<sub>0,7</sub></b>	1,1	8,8
<b>P(a)<sub>1</sub>(b')<sub>1</sub></b>	5,5	9,1
<b>P(a')<sub>1</sub>(b)<sub>1</sub></b>	1,2	0,7
<b>P(a')<sub>1</sub>(b')<sub>1</sub></b>	7,5	23

<sup>a</sup>de films werden uit een oplossing van chloroform (c ~10 mg/l) gespincoat

<sup>b</sup>1 minuut op 150 °C

VII.2.3.e *Oxidatiegedrag van de polymeren in films*

Dankzij de aanwezigheid van de elektronenrijke bouwstenen (thiofenen) en de aanwezigheid van elektronengevende substituenten (alkoxygroepen) kunnen de polymeren gemakkelijk in film geoxideerd worden. De mate waarin de polymeerfilm geoxideerd kan worden, is met het elektrochemische gedrag van het polymeer gecorreleerd. De potentiaal van de anodische piekstroom ( $E_{\text{pa}}$ ) en de kathodische piekstroom ( $E_{\text{pc}}$ ) van de films, afgezet uit een chloroform-oplossing, werden met behulp van cyclische voltammetrie gemeten. Deze data worden in Tabel VII.6 weergegeven.  $E_{\text{pa}}$ ,  $E_{\text{pc}}$  en bijgevolg de halve golfpotentiala ( $E_{1/2}$ ) zijn onafhankelijk van de scansnelheid. De oxidatie van deze polymeren is pseudoreversibel.

De polymeren vertonen een  $E_{1/2}$  van ~0,55 V. Deze eerder lage waarde is consistent met het gemak waarmee de polymeren in oplossing als in dunne films geoxideerd kunnen worden (bijvoorbeeld met  $I_2$ ,  $NOBF_4$ ) en de langere periode (meerdere dagen) gedurende dewelke de polymeren geoxideerd blijven.

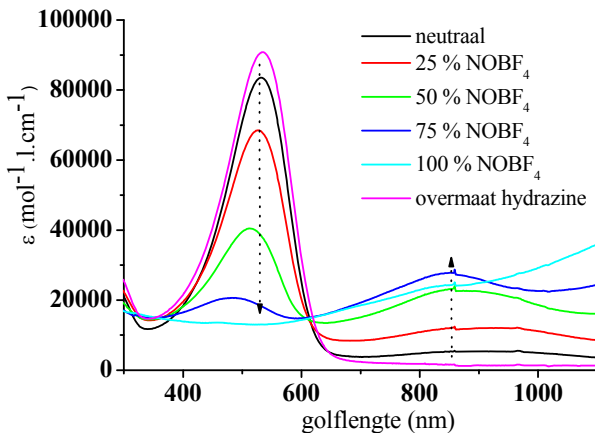
VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

Tabel VII.6 Elektrochemische data van de polymeerfilms

polymeer	$E_{pa}^a$ (V)	$E_{pc}^a$ (V)	$E_{1/2}^a$ (V)	$\lambda_{max,ox}$ (nm)
<b>P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>1</sub></b>	0,59	0,49	0,54	810
<b>P(a)<sub>1</sub>(b')<sub>1</sub></b>	0,65	0,51	0,58	815
<b>P(a')<sub>1</sub>(b)<sub>1</sub></b>	0,53	0,45	0,49	835
<b>P(a')<sub>1</sub>(b')<sub>1</sub></b>	0,64	0,50	0,57	807

<sup>a</sup>gemeten aan 50 mV/s in acetonitrile met Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (0,1M)

Bij graduele oxidatie (met bijvoorbeeld NOBF<sub>4</sub>) verdwijnt geleidelijk de absorptieband nabij 520 nm en ontstaan er twee nieuwe absorptiebanden: één nabij 820 nm (namelijk de polaronband) (zie Tabel VII.6) en één voorbij 2000 nm (niet getoond). De omkeerbaarheid van de oxidatie en de reductie van **P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,8</sub>(b')<sub>0,2</sub>** in oplossing wordt in Figuur VII.12 geïllustreerd. De situatie in film is identiek.



Figuur VII.12 Oxidatie (met NOBF<sub>4</sub>) en reductie (door toevoegen van overmaat hydrazine) van **P(a)<sub>1</sub>(b)<sub>0,8</sub>(b')<sub>0,2</sub>** in chloroform

### VII.3 Conclusie

In dit hoofdstuk werden alternerende copolymeren van 3,3'-dialkoxy-[2,2'-bithiofenen] met 2,5-dialkoxybenzeenderivaten gesynthetiseerd. De substituenten (achiraal en chiraal) van deze twee eenheden (fenylkern en bithiofeeneenheid) konden op die manier gevarieerd worden. In een oplossing van een goed solvent nemen de polymeren een sterk geconjugeerde, rigide conformatie aan. Dit werd met behulp van UV-vis- (hoge  $\lambda_{\max}$ -waarde) en fluorescentiespectroscopie (kleine Stokes-verschuiving en kleine bandbreedte op halve hoogte (fwhm)) aangetoond. Bij toevoegen van een niet-solvent aggregeren de polymeren, wat aanleiding geeft tot een vibrationele fijnstructuur in UV-vis en een (bisignaat) Cotton-effect in CD. Het verschil in intensiteit van de Cotton-effecten is waarschijnlijk toe te schrijven aan het feit dat elk polymeer zijn eigen chirale supramoleculaire stapeling bezit.

In de polymeerfilms is er naast "echt" circulair dichroïsme ook pseudo circulair dichroïsme aanwezig. Een sterke aanwijzing hiervoor is dat de  $g_{\text{abs}}$ -waarden afhankelijk zijn van de filmdikte. Omdat deze polymeren gemakkelijk geoxideerd kunnen worden en over hoge  $g_{\text{abs}}$ -waarden beschikken, kunnen deze materialen veelbelovende kandidaten zijn voor het gebruik als chirale polymere geleiders.

## VII.4 Experimenteel gedeelte

## VII.4.1 Synthese van de monomeren

VII.4.1.a Synthese van 1,4-dioctyloxybenzeen **24**

0,200 mol (22,0 g) **23**, 0,800 mol (110 g)  $K_2CO_3$ , 2,00 mmol (0,300 g) NaI en 0,420 mol (81,1 g) octylbromide worden in 300 ml droge DMF opgelost. Het geheel wordt voorzien van een  $CaCl_2$ -buis, op 80 °C gebracht en gedurende één nacht krachtig geroerd. Na reactie worden de zouten afgefiltreerd en wordt 250 ml water toegevoegd. Vervolgens wordt het ruwe product met diëthylether geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden veelvuldig gewassen met water en uiteindelijk gedroogd op  $MgSO_4$ . Tenslotte worden de solventen onder verminderde druk verwijderd en wordt het ruwe product geherkristalleerd uit ethanol en als vaste stof afgezonderd.

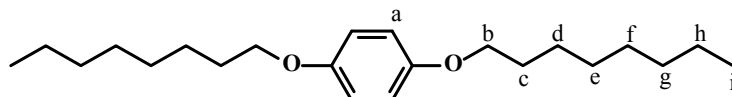
Opbrengrst = 49,4 g

Rendement = 74%

Smeltpunt = 61 °C

$^1H$ -NMR in  $CDCl_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$H_i$
6,81	4H (s)	$H_a$
3,89	4H (t)	$H_b$
1,75	4H (qu)	$H_c$
1,48-1,25	20H (m)	$H_{d-h}$
0,88	6H (t)	$H_i$



**24**



VII.4.1.b *Synthese van (S)-(+)-1,4-di(3,7-dimethyloctyloxy)benzeen 25*

Deze synthese is analoog als deze beschreven voor **24**. Hierbij wordt vertrokken van 30,0 mmol (3,30 g) **23** en 66,0 mmol (14,6 g) van het chirale bromide **30**. De zuivering van het ruwe product gebeurt met behulp van kolomchromatografie (silicagel; eluens: ethylacetaat:hexaan 10:90). Ten slotte wordt het zuivere product als een visceuze olie geïsoleerd.

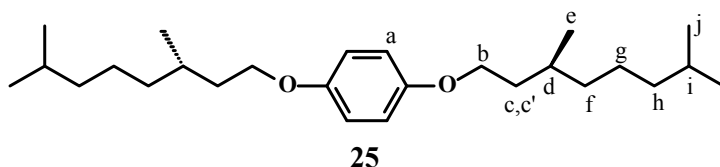
Opbrengst = 6,97 g

Rendement = 60%

$$[\alpha]_D^{20^\circ C} = +2,34 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml} \text{ (c = 16 g/100 ml CH}_2\text{Cl}_2\text{)}$$

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
6,82	4H (s)	H <sub>a</sub>
3,93	4H (m)	H <sub>b</sub>
1,78	2H (m)	H <sub>c</sub>
1,60	6H (m)	H <sub>c',d,i</sub>
1,30-1,16	12H (m)	H <sub>f,g,h</sub>
0,92	6H (d)	H <sub>e</sub>
0,86	12H (d)	H <sub>j</sub>

VII.4.1.c *Synthese van 1,4-dibroom-2,5-dioctyloxybenzeen 26*

Een oplossing van 15,0 mmol (5,01 g) **24** in dichloormethaan (50 ml) wordt tot -78 °C afgekoeld en de opstelling wordt van een CaCl<sub>2</sub>-buis voorzien. Vervolgens wordt een oplossing van 42,0 mmol (6,71 g) broom in dichloormethaan (15 ml) druppelsgewijze toegevoegd. Het mengsel wordt langzaam tot kamertemperatuur opgewarmd en in een verzadigde NaHSO<sub>3</sub>-oplossing (60 ml) uitgegoten. De organische laag wordt achtereenvolgens met een NaHCO<sub>3</sub>- en NaCl-oplossing gewassen. Na drogen op MgSO<sub>4</sub>

## VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Uiteindelijk wordt het ruwe product via herkristallisatie uit ethanol gezuiverd en als een vaste stof afgezonderd.

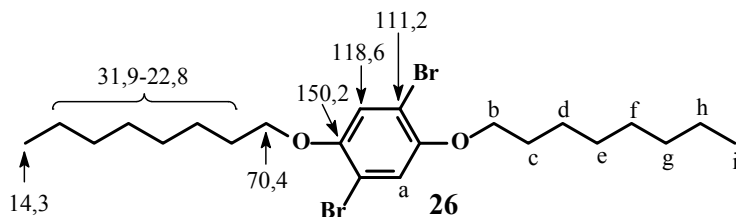
Opbrengst = 6,58 g

Rendement = 89%

Smeltpunt = 70 °C

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,08	2H (s)	H <sub>a</sub>
3,95	4H (t)	H <sub>b</sub>
1,79	4H (qu)	H <sub>c</sub>
1,47-1,28	20H (m)	H <sub>d-h</sub>
0,88	6H (t)	H <sub>i</sub>



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150,2; 118,6; 111,2; 70,4; 31,9; 29,4; 29,3; 26,1; 22,8; 14,3$

MS:  $m/z = 492,0$  ( $\text{M}^+$ ) (berekend: 491,8)

### VII.4.1.d Synthese van (*S*)-(-)-1,4-dibroom-2,5-di(3,7-dimethyloctyloxy)-benzeen **27**

Deze synthese is analoog als deze beschreven voor **26**. Hierbij wordt vertrokken van 15,0 mmol (5,85 g) **25**. Het ruwe product wordt gezuiverd met behulp van kolomchromatografie (silicagel; eluens: ethylacetaat:hexaan 5:95). Het zuivere product wordt als een gele olie geïsoleerd.

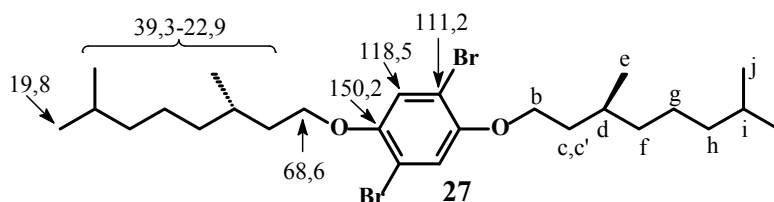
Opbrengst = 3,76 g

Rendement = 46%

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -1,55 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml} \quad (c = 19 \text{ g}/100 \text{ ml CH}_2\text{Cl}_2)$$

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
7,09	2H (s)	H <sub>a</sub>
3,97	4H (m)	H <sub>b</sub>
1,82	2H (m)	H <sub>c</sub>
1,60	6H (m)	H <sub>c',d,i</sub>
1,33-1,17	12H (m)	H <sub>f,g,h</sub>
0,94	6H (d)	H <sub>e</sub>
0,86	12H (d)	H <sub>j</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 150,2; 118,5; 111,2; 68,6; 39,3; 37,6; 36,2; 29,9; 28,1; 24,8; 22,9; 19,8$

MS:  $m/z = 548,1$  ( $M^+$ ) (berekend: 548,0)

#### VII.4.1.e Synthese van 1,4-dijood-2,5-dioctyloxybenzeen **28**

20,0 mmol (6,68 g) **24**, 12,0 mmol (2,57 g) KIO<sub>3</sub> en 18,0 mmol (4,57 g) dijood worden in een mengsel van zwavelzuur (30%) (6,0 ml), azijnzuur (36 ml) en koolstoftetrachloride (8,0 ml) opgelost. Het geheel wordt 3 uur op 75 °C geroerd. Na reactie wordt de neerslag afgefilterd en met koude methanol gewassen. Tenslotte wordt het ruwe product tweemaal uit ethanol geherkristalliseerd en als een vaste stof afgezonderd.

Opbrengst = 3,78 g

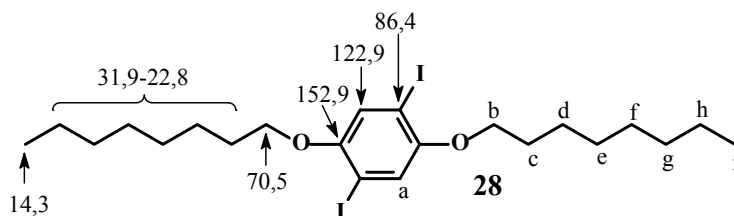
Rendement = 33%

Smeltpunt = 56 °C

## VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
7,17	2H (s)	$\text{H}_a$
3,92	4H (t)	$\text{H}_b$
1,80	4H (qu)	$\text{H}_c$
1,50-1,29	20H (m)	$\text{H}_{d-h}$
0,88	6H (t)	$\text{H}_i$



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,9; 122,9; 86,4; 70,5; 31,9; 29,4; 29,2; 26,2; 22,8; 14,3$

MS:  $m/z = 586,0$  ( $\text{M}^+$ ) (berekend: 586,0)

### VII.4.1.f Synthese van 1,4-di(trimethyltin)-2,5-dioctyloxybenzeen **29**

8,00 mmol (3,93 g) **26** wordt in 30 ml droge THF opgelost en met argon gepurgeerd. Bij  $-78^\circ\text{C}$  en onder argonatmosfeer wordt 17,6 mmol (7,04 ml, 2,5 M in hexaan) *n*-butyllithium met een spuit toegevoegd. Na 30 minuten roeren wordt een oplossing van 20,0 mmol (3,98 g) trimethyltinchloride in droge THF (15 ml) toegedruppeld. Het reactiemengsel wordt tot kamertemperatuur opgewarmd en vervolgens gedurende 15 minuten geroerd. Uiteindelijk worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Het ruwe product wordt terug in hexaan opgelost en de neerslag wordt afgefiltreerd. Tenslotte wordt het product tweemaal uit ethanol geherkristalliseerd.

Opbrengst = 3,23 g

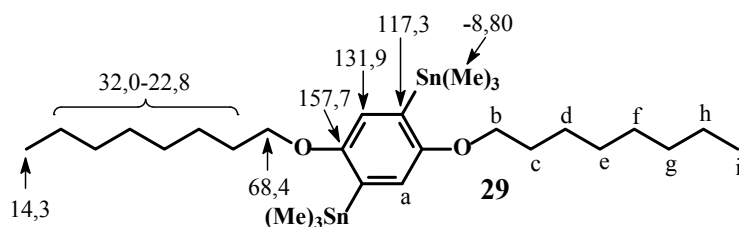
Rendement = 61%

Smeltpunt =  $85\text{--}87^\circ\text{C}$

VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
6,84	2H (s)	H <sub>a</sub>
3,89	4H (t)	H <sub>b</sub>
1,74	4H (m)	H <sub>c</sub>
1,29	20H (m)	H <sub>d-h</sub>
0,88	6H (t)	H <sub>i</sub>
0,25	18H (s)	Me



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 157,7; 131,9; 117,3; 68,4; 32,0; 29,9; 29,5; 29,4; 26,3; 22,8; 14,3; -8,80

MS: *m/z* = 660,0 (M<sup>+</sup>) (berekend: 659,7)

VII.4.1.g Synthese van (*S*)-(+)-3,7-dimethyloctylbromide **30**

• Eerste methode

Een mengsel van 253 mmol (40,0 g) **11** en 140 ml waterstofbromide (40%) wordt afgekoeld met ijswater. Hieraan wordt langzaam 30 ml geconcentreerd zwavelzuur en enkele kooksteentjes toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 5 uur onder argonatmosfeer op 120 °C verwarmd. Na afkoelen wordt 300 ml van een water-ijs-mengsel en 420 ml diëthylether toegevoegd. De gevormde neerslag wordt afgefiltreerd, de organische lagen afgescheiden en de waterlaag nogmaals geëxtraheerd met diëthylether. De verzamelde organische lagen worden gewassen met water, een verzadigde NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en gedroogd op MgSO<sub>4</sub>. De solventen worden onder verminderde druk afgedampt. Het ruwe product wordt door middel van vacuümdestillatie gezuiverd en als een olie afgezonderd.

Opbrengst = 36,5 g

## VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

Rendement = 66%

Kookpunt = 106 °C / 15 mm Hg

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +1,25 \text{ deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ml} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

- Tweede methode

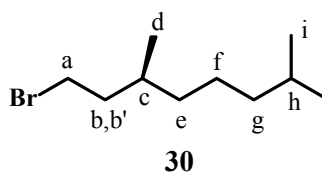
390 mmol (61,4 g) **11** en 429 mmol (112 g) trifenylfosfine worden in 300 ml dichloormethaan opgelost. Het mengsel wordt tot 0 °C afgekoeld en onder argonatmosfeer gebracht. Vervolgens wordt 410 mmol (72,9 g) NBS in kleine porties toegevoegd zodat de temperatuur van het mengsel onder 20 °C blijft. Nadien wordt het reactiemengsel gedurende één nacht bij kamertemperatuur geroerd. Het solvent (dichloormethaan) wordt afgedampt en 500 ml hexaan wordt toegevoegd. De bekomen neerslag wordt afgefiltreerd en gewassen met hexaan. De organische laag wordt op MgSO<sub>4</sub> gedroogd en na affiltreren onder verminderde druk afgedampt. Het ruwe product wordt opnieuw via een vacuümdestillatie gezuiverd en als een olie afgezonderd.

Opbrengst = 71,9 g

Rendement = 84%

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
3,42	2H (m)	H <sub>a</sub>
1,88	1H (m)	H <sub>b</sub>
1,61	3H (m)	H <sub>b',c,h</sub>
1,23	6H (m)	H <sub>e,f,g</sub>
0,90	3H (d)	H <sub>d</sub>
0,88	6H (d)	H <sub>i</sub>



### VII.4.1.h Synthese van 2-broom-3-octyloxythiofeen **31**

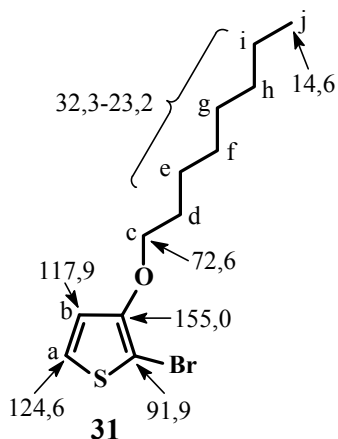
Deze synthese is analoog als beschreven voor **15**. Hierbij wordt vertrokken van 31,7 mmol (6,72 g) **4**. De opzuivering gebeurt ook op dezelfde manier als voor molecule **4**. Het molecule **31** wordt als een kleurloze vloeistof afgezonderd en dient koel bewaard te worden.

Opbrengst = 8,14 g

Rendement = 88%

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>γ</sub>
7,13	1H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>a</sub>
6,69	1H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>b</sub>
3,99	2H (t)	H <sub>c</sub>
1,73	2H (qu)	H <sub>d</sub>
1,43	2H (m)	H <sub>e</sub>
1,29	8H (m)	H <sub>f-i</sub>
0,88	3H (t)	H <sub>j</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 155,0; 124,6; 117,9; 91,9; 72,6; 32,3; 30,0; 29,8; 29,7; 26,3; 23,2; 14,6

MS:  $m/z$  = 290,0 (M<sup>+</sup>) (berekend: 291,0), 180,0 (M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)

#### VII.4.1.i Synthese van 3,3'-dioctyloxy-[2,2'-bithiofeen] **32**

Deze synthese is analoog als beschreven voor **16**. Hierbij wordt vertrokken van 13,0 mmol (3,78 g) **31**. De opzuivering van het ruwe product gebeurt door middel van herkristallisatie uit hexaan. Het product wordt als een lichtgroene vaste stof geïsoleerd.

Opbrengst = 2,44 g

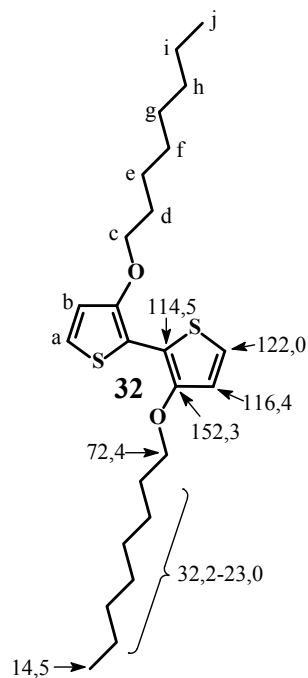
Rendement = 44%

Smeltpunt = 74–75,0 °C

## VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,06	2H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>a</sub>
6,83	2H (d, J = 5,5 Hz)	H <sub>b</sub>
4,09	4H (t)	H <sub>c</sub>
1,84	4H (qu)	H <sub>d</sub>
1,52	4H (m)	H <sub>e</sub>
1,28	16H (m)	H <sub>f-i</sub>
0,88	6H (t)	H <sub>j</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 152,3; 122,0; 116,4; 114,5; 72,4; 32,2; 30,1; 29,7; 29,6; 26,5; 23,0; 14,5

MS:  $m/z$  = 422,0 ( $M^+$ ) (berekend: 422,4), 309 ( $M^+ - C_8H_{17}$ ), 197 ( $M^+ - C_{32}H_{34}$ )

### VII.4.1.j Synthese van 5,5'-dibroom-3,3'-dioctyloxy-[2,2'-bithiofeen] **33**

Deze synthese is analoog als beschreven voor **21**. Er wordt vertrokken van 3,00 mmol (1,27 g) **32**. Het ruwe product wordt gezuiverd met behulp van kolomchromatografie (silicagel; eluens: petroleumether:dichloormethaan 90:10) en geïsoleerd als een groene vaste stof.

Opbrengst = 1,46 g

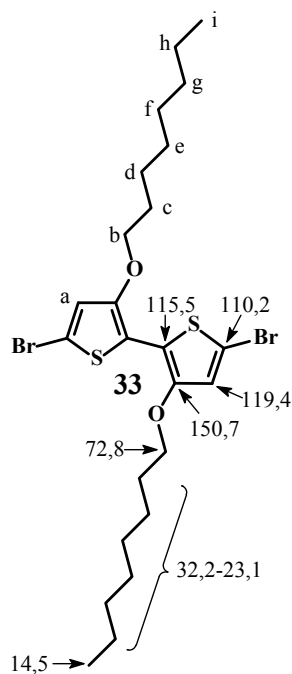
Rendement = 84%

Smeltpunt = 70 °C



<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>7</sub>
6,81	2H (s)	H <sub>a</sub>
4,03	4H (t)	H <sub>b</sub>
1,82	4H (qu)	H <sub>c</sub>
1,48	4H (m)	H <sub>d</sub>
1,30	16H (m)	H <sub>e-h</sub>
0,89	6H (t)	H <sub>i</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 150,7; 119,4; 115,5; 110,2; 72,8; 32,2; 29,9; 29,6; 26,3; 23,1; 14,5

MS:  $m/z$  = 580 ( $M^+$ ) (berekend: 580,2), 467 ( $M^+ - C_8H_{17}$ ), 355 ( $M^+ - 2C_8H_{17}$ )  
275 ( $M^+ - 2C_8H_{17} - Br$ )

#### VII.4.1.k Synthese van 5,5'-di(trimethyltin)-3,3'-dioctyloxy-[2,2'-bithiofeen] **34**

De synthese verloopt analoog als **22**. Hierbij wordt vertrokken van 15,0 mmol (6,34 g) **32**. Het ruwe product wordt door middel van herkristallisatie uit acetonitril opgezuiverd en als een bruin-groene vaste stof geïsoleerd.

Opbrengst = 7,05 g

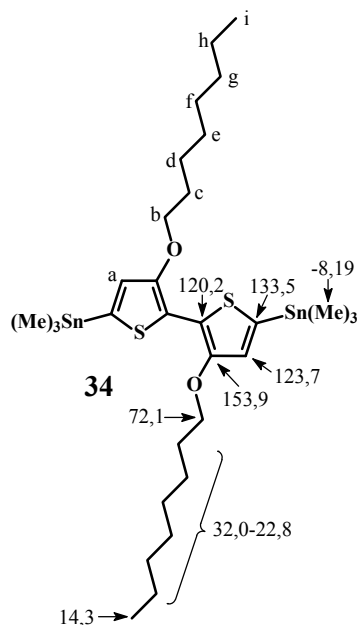
Rendement = 63%

Smeltpunt = 76 °C

## VII Alkoxy-gesubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
6,89	2H (s)	H <sub>a</sub>
4,13	4H (t)	H <sub>b</sub>
1,85	4H (qu)	H <sub>c</sub>
1,55	4H (m)	H <sub>d</sub>
1,40-1,28	16H (m)	H <sub>e-h</sub>
0,89	6H (t)	H <sub>i</sub>
0,37	18H (s)	Me



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 153,9; 133,5; 123,7; 120,2; 72,1; 32,0; 29,9; 29,6; 29,5; 26,4; 22,8; 14,3; -8,19

MS: *m/z* = 749,4 (M<sup>+</sup>) (berekend: 748,3)

### VII.4.2 Synthese van de polymeren

Een algemene polymerisatiemodus is als volgt: een oplossing van 0,500 mmol gedistannyleerd monomeer, 0,500 mmol gedibromeerd monomeer, 12,5 μmol (11,4 mg) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> en 0,100 mmol (30,6 mg) AsPh<sub>3</sub> in droge THF (15 ml) wordt 30 minuten met argon gepurgeerd en nadien gedurende 48 uur zacht gerefluxeerd. Na afkoelen wordt het polymeermengsel geconcentreerd en in methanol neergeslagen. De neerslag wordt afgefiltreerd en het polymeer wordt verder gezuiverd met behulp van Soxhlet extracties door achtereenvolgens aceton, hexaan en chloroform als extractiemiddel te gebruiken. De chloroform-oplosbare fractie wordt opnieuw geconcentreerd en neergeslagen in methanol. Tenslotte wordt het polymeer afgefiltreerd en gedroogd. De rendementen van de polymeren worden in Tabel VII.2 samengevat.

## VIII Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

---

---

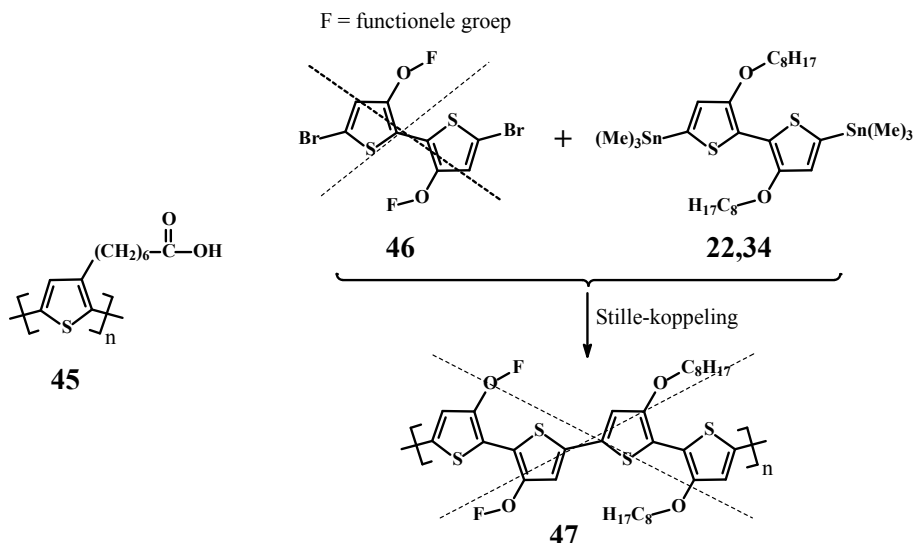
Dit hoofdstuk bouwt verder op hoofdstuk VII: er worden nieuwe, gefunctionaliseerde (a)chirale poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) bereid waarvan de chiroptische eigenschappen in detail onderzocht worden. De monomeren worden met een beschermde carbonzuur- of amino-functie (*tert*-butylester en Boc respectievelijk) gefunctionaliseerd en vervolgens met behulp van een Stille-koppelingsreactie gepolymeriseerd. De polymeren gedragen zich opnieuw als rigide, sterk geconjugeerde polymeerketens in oplossing en aggregaten (chiraal) in een niet-solvent en in film. In een volgende stap wordt de schermgroep (*tert*-butyl ester in het geval van het carbonzuur) verwijderd. Dit (achirale) carbonzuur-gefunctionaliseerde polymeer aggregaat bij toevoegen van amines; wanneer chirale amines worden gebruikt, dan stapelen de polymeerketens op een chirale manier.

### VIII.1 Motivatie

Vooreerst wordt de keuze van de gebruikte moleculaire structuur gemotiveerd. Een eerste belangrijk thema bij (gefunctionaliseerde) polymeren is de oplosbaarheid. Uit preliminair onderzoek is gebleken dat homopolymeren, gesubstitueerd met een carbonzuurfunctie, zeer slecht oplosbaar zijn in de gangbare organische solventen. Een voorbeeld van zo'n polymeersysteem is **45** (zie Figuur VIII.1).

Daarom werd in tweede instantie naar een manier gezocht om de oplosbaarheid te verhogen. Een bijkomende voorwaarde is dat de polymeren, om optimale fysische eigenschappen te vertonen, regioregelmatig dienen te zijn. Omwille van bovenstaande redenen werd geopteerd voor alternerende copolymeren van een enerzijds (symmetrische) bithiofeen-entiteit die, om de oplosbaarheid te verhogen, met octyloxygroepen gesubstitueerd is (**22**, **34** Figuur VIII.1) en een andere aromatische eenheid, die met functionele

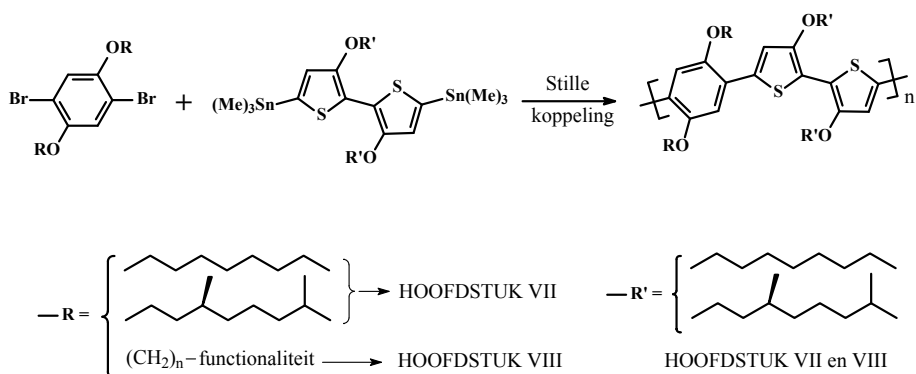
groepen gesubstitueerd is. In eerste instantie werd, voor deze tweede aromatische groep, voor een gefunctionaliseerde bithiofeen-eenheid geopteerd (**46** Figuur VIII.1).



Figuur VIII.1 Voorafgaand onderzoek naar een geschikt polymersysteem

Talrijke pogingen om **46** te synthetiseren waren echter niet succesvol, waardoor copolymeer **47** niet bereid kon worden. Omwille van zijn betere synthetische toegankelijkheid werd daarom de fenylring geïntroduceerd. In deze copolymeren wordt de regioregulariteit (alternerend benzeen en bithiofeenfeen) van het polymersysteem behouden en is de oplosbaarheid gegarandeerd (zie Figuur VIII.2).

Meteen sluit dit onderzoek naadloos aan bij dat van het vorige hoofdstuk (Figuur VIII.2): namelijk substitutie van dit polymersysteem met achirale octyloxygroepen en/of chirale 3,7-dimethyloctyloxygroepen. Vervolgens wordt in dit hoofdstuk een uitbreiding gemaakt waarbij de benzeen-entiteit gesubstitueerd wordt met (beschermde) functionele groepen (zie ook Figuur VIII.2).



Figuur VIII.2 Algemene voorstelling van de polymeerkeuze geldig in hoofdstuk VII en VIII

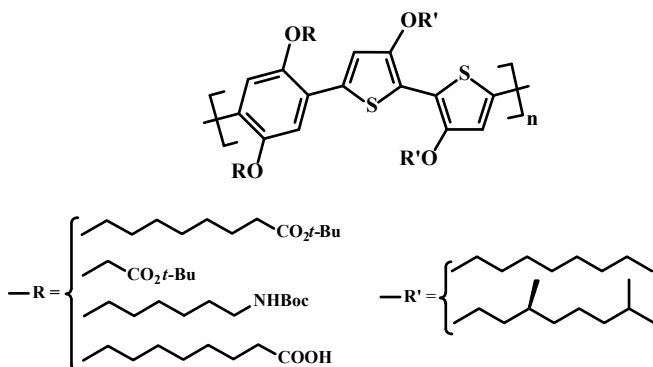
## VIII.2 Inleiding en situering

Chirale (geconjugeerde) polymeren zijn belangrijk in de ontwikkeling van chiraal-gevoelige sensoren. De meeste polymeren die een chirale respons vertonen, zijn polymeren die een flexibele, helicale conformatie kunnen aannemen. Deze systemen worden meestal met functionele groepen gesubstitueerd, zoals bijvoorbeeld een carbonzuurfunctie. Het polymeer zelf bevat geen chirale substituent en bijgevolg is het aanwezig als een racemisch mengsel van zowel links- als rechthandige helices. Het toevoegen van een chiraal additief, bijvoorbeeld een amine, resulteert in de reactie van het additief met de functionele groepen. Hierbij treedt er een discriminatie op van één enkele helicale conformatie met een chirale respons, afkomstig van de polymeerruggengraat, tot gevolg. Voorbeelden van zulke systemen zijn poly(4-carboxyfenyl isocyanides) en hun zouten<sup>150, 151</sup>, gesubstitueerde poly(acetylenen)<sup>152, 153</sup>, poly[(fenyleenethynlenen)-*alt*-(carboxy-bifenyleenethynlenen)]<sup>154</sup> en poly(isocyanaten).<sup>155</sup>

Ook chirale polyanilines werden bereid via de inbouw van chirale anionen (A<sup>-</sup>), dit enerzijds door middel van elektrochemische polymerisatie van aniline in een waterige oplossing in de aanwezigheid van een chiraal doteringszuur HA<sup>156</sup> of anderzijds door zure dotering van de emeraldine base met het chirale zuur in een organisch solvent, zoals bijvoorbeeld 1-methyl-2-pyrrolidinon.<sup>157, 158</sup>

Uit hoofdstuk VII kon geconcludeerd worden dat, om het grootste (bisignate) Cotton-effect te bekomen (grootste  $g_{abs}$ ), de chirale 3,7-dimethyloctyloxy-groep het best op de bithiofeen-eenheid aanwezig is (zie Figuur VII.3).

Daarom werd ervoor geopteerd om de benzeengroep met functionele groepen en de bithiofeen-eenheid met (a)chirale alkoxygroepen te substitueren. De algemene structuur van de bestudeerde gefunctionaliseerde copolymeren wordt in Figuur VIII.3 weergegeven.

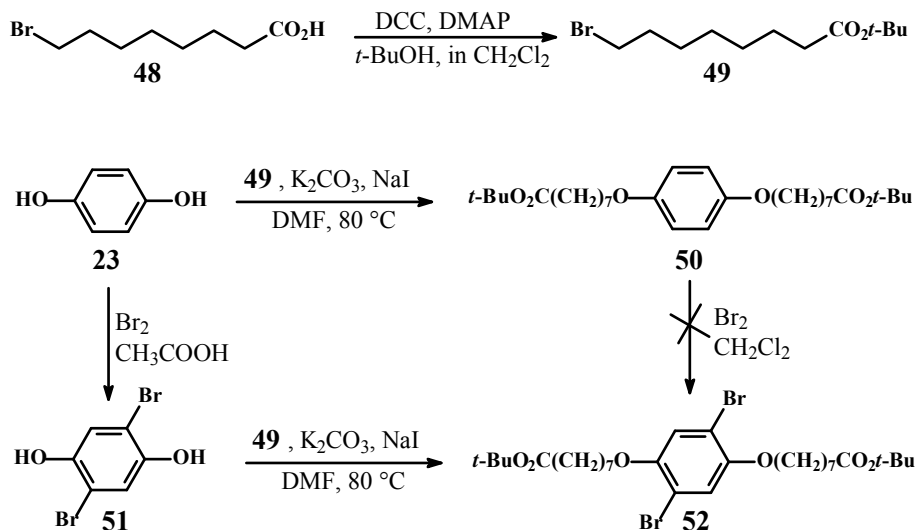


Figuur VIII.3 Algemene structuur van de gefunctionaliseerde copolymeren

## VIII.3 Resultaten en bespreking

### VIII.3.1 Synthese van de monomeren

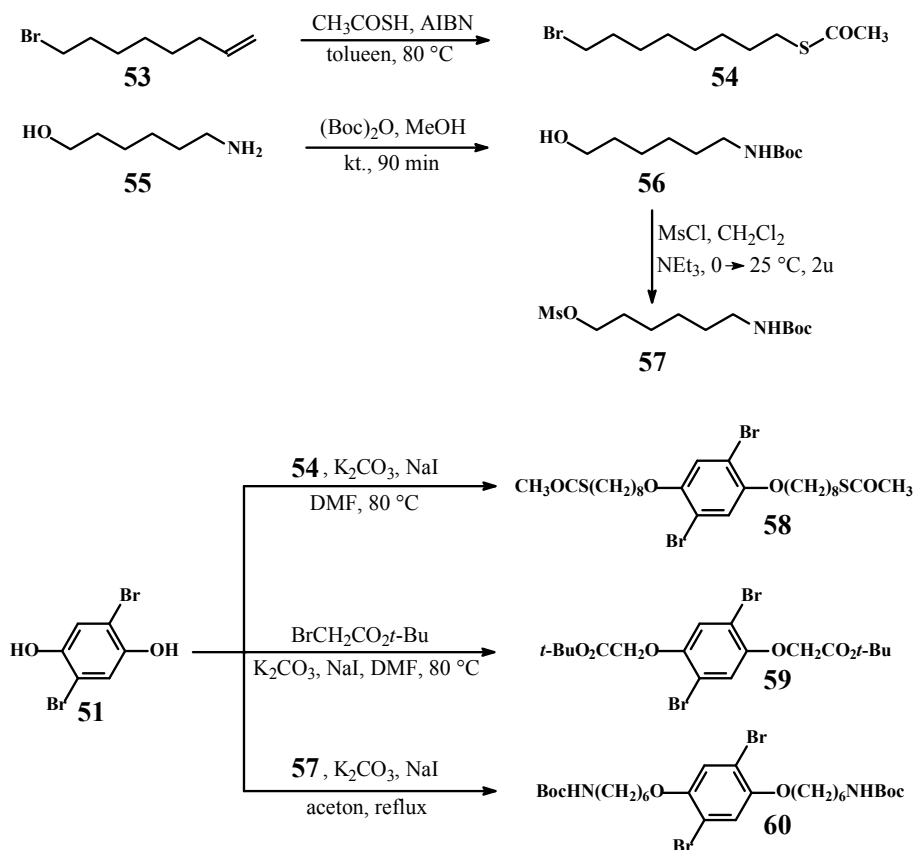
De synthese van het benzeenmonomeer **52** is in Schema VIII.1 weergegeven. Het gebruik van het sleutelmolecule 2,5-dibromhydrochinon **51**<sup>159</sup> bleek cruciaal in de daaropvolgende synthese. In een eerste poging om **52** te bereiden, werd hydrochinon **23** gesubstitueerd met twee equivalenten **49** in de aanwezigheid van  $K_2CO_3$  in DMF ter vorming van **50**, gevolgd door een dibromering met broom. Uit  $^1H$ -NMR spectroscopie bleek echter dat de *tert*-butoxygroep in de zijketen was verwijderd, wat een indicatie is dat de bromeringscondities ( $Br_2$ ) niet compatibel zijn met de *tert*-butoxygroep. Daarom werd **23** eerst gedibromeerd tot **51** en daarna gesubstitueerd met **49** ter vorming van **52**. Het *tert*-butylester **49** werd gesynthetiseerd uitgaande van 8-broomoctaanzuur **48**, gebruik makend van DCC en DMAP in dichloormethaan.<sup>160,161</sup>

Schema VIII.1 Synthese van het benzeenmonomeer **52**

De synthese van de overige benzeenmonomeren, namelijk **58**, **59** en **60**, wordt in Schema VIII.2 geïllustreerd. Hierbij wordt op dezelfde manier tewerk gegaan als bij verbinding **52**, waarbij molecule **51** het sleutel-molecule is, dit voor dezelfde reden als hierboven werd aangehaald.

8-Broom-1-octeen **53** werd met behulp van thioazijnzuur, AIBN en toluen als solvent, naar verbinding **54** omgezet.<sup>162,163</sup> Vervolgens werd **51** met twee equivalenten **54** gesubstitueerd ter vorming van het monomeer **58**. Substitutie van **51** met het commercieel verkrijgbare *tert*-butylbroomacetaat leverde **59** in één enkele stap op.<sup>164</sup> De synthese van **57** werd in twee stappen gerealiseerd. In een eerste stap werd de aminofunctie van 6-aminohexanol **55** door een *N*-Boc groep beschermd, gebruik makend van di-*tert*-butyl-dicarbonaat in methanol.<sup>165,166</sup> Ten tweede werd de hydroxylgroep van **56** met behulp van mesityl chloride en triëthylamine in dichloormethaan in een methyl sulfonaatgroep omgezet.<sup>165</sup> Tenslotte werd **60** bereid door substitutie van **51** met **57**.

## VIII Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)



Schema VIII.2 Synthese van de benzeenmonomeren **58**, **59** en **60**

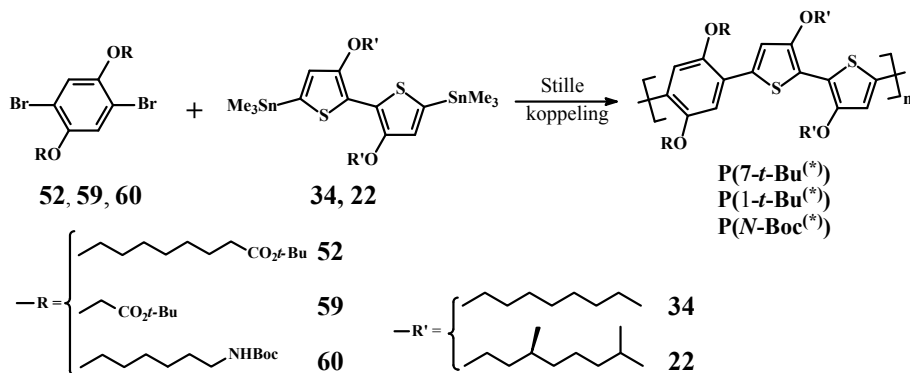
### VIII.3.2 Synthese van de precursorpolymeren

De polymeren werden bereid door middel van een polycondensatie van een 1,4-dibroom-2,5-dialkoxy-gefunctionaliseerde benzeen-eenheid (**52**, **58**, **59** en **60**) en een gedistannyleerd bithiofeen (**22**, **34**) gebruik makend van een Stille-koppeling. Polycondensatie van monomeer **58** met de monomeren **22** en **34** was echter niet succesvol. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat het zwavelatoom aanwezig in verbinding **58** (thioacetaatgroep) de katalysator ( $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) op één of andere manier vergiftigt. De bedoeling van monomeer **58** was de introductie van een thiolgroep (als een beschermde thioacetaatgroep) in de zijketens van het polymeer. Uit de literatuur is



immers aangetoond dat thiolen een grote affiniteit vertonen met goudoppervlakken.

De polycondensaties van de monomeren **52**, **59** en **60** met de monomeren **22** en **34** waren echter, mits enige optimalisaties, wel succesvol. Op deze manier konden drie achirale en drie chirale precursorpolymeren gesynthetiseerd worden (zie Schema VIII.3).



Schema VIII.3 Synthese van de precursorpolymeren

De code van de polymeren wordt als volgt opgebouwd:

**P(x-*t*-Bu<sup>(\*)</sup>)**: hierbij is x het aantal -CH<sub>2</sub>- eenheden in de alkylketen van het *tert*-butoxy gefunctionaliseerd polymeer; de asterisk duidt op het gebruik van de chirale alkyloxy-substituent op de bithiofeenentiteit.

**P(*N*-Boc<sup>(\*)</sup>)** is de code voor de (chirale) *N*-Boc gefunctionaliseerde polymeren. De asterisk heeft terug dezelfde betekenis als hierboven aangegeven.

**P(7-COOH)** is de code voor het ontschermd **P(7-*t*-Bu)**.

De polymerisatiecondities zijn gebaseerd op het onderzoek dat in hoofdstuk VII werd uitgevoerd. Ze worden evenwel, indien nodig, licht aangepast. Voor de bereiding van het achirale **P(7-*t*-Bu)** wordt 20 mol% AsPh<sub>3</sub> en 2,5 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> in THF gebruikt.

Als deze polymerisatiecondities voor de achirale polymeren **P(N-Boc)** en **P(1-*t*-Bu)** worden toegepast, kon geen polymeer bekomen worden. Daarom werden verschillende condities (Tabel VIII.1, test **T1-T4**) uitgetoetst om de bereiding van **P(N-Boc)** te optimaliseren. Testpolymerisaties **T1-T3** waren niet succesvol om polymeer **P(N-Boc)** in goede opbrengsten te genereren: dit betreft hier respectievelijk een bimodale gewichtsverdeling en lage rendementen (**T1**), geen opbrengst (**T2**) of lage opbrengsten en grote polydispersiteiten (**T3**). **T4** bleek uiteindelijk over de beste polymerisatiecondities te beschikken. Hiermee is duidelijk dat DMF belangrijk kan zijn in de solventkeuze van een Stille-koppeling. Polymeer **P(1-*t*-Bu)** werd eveneens volgens de condities van **T4** bereid.

De optimale polymerisatieparameters voor het chirale polymeer **P(7-*t*-Bu\*)** werden in **T5-T9** onderzocht (zie Tabel VIII.1). De gebruikelijke condities (20 mol% AsPh<sub>3</sub> en 2,5 mol% Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> in THF, **T5**) waren niet succesvol. In **T6** werd Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in DMF/tolueen (1/1) als katalysator gebruikt, met een brede (bimodale) gewichtsverdeling tot gevolg. Uit **T7** en **T8** volgt duidelijk dat een matige polymerisatietemperatuur (~80 °C in plaats van reflux) een gunstige invloed heeft op het rendement van deze Stille-polymerisatie. Uiteindelijk bleek **T9** over de beste polymerisatieparameters te beschikken om **P(7-*t*-Bu\*)** in goede opbrengsten en met de hoogste molecuulgewichten te genereren. Dezelfde condities (**T9**) werden bijgevolg ook toegepast in de bereiding van de chirale polymeren **P(1-*t*-Bu\*)** en **P(N-Boc\*)**.

VIII Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

Tabel VIII.1 Opbrengsten, molecuulgewichten en polydispersiteiten van de testpolymerisaties

test	benzeen monomeer	bithiofeen monomeer	polymerisatie condities	$\rho^a$ (%)	$\overline{M}_n^b$ kg/mol	$D^b$
<b>T1</b>	<b>60</b>	<b>34</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> , AsPh <sub>3</sub> , THF	3	17,3	3,4
<b>T2</b>	<b>60</b>	<b>34</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> , AsPh <sub>3</sub> DMF/Tolueen (1/1)	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
<b>T3</b>	<b>60</b>	<b>34</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , DMF/Tolueen (1/1)	10	7,7	4,6
<b>T4</b>	<b>60</b>	<b>34</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> , AsPh <sub>3</sub> THF/DMF (6/1)	46	7,8	2,1
<b>T5</b>	<b>52</b>	<b>22</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> , AsPh <sub>3</sub> , THF	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
<b>T6</b>	<b>52</b>	<b>22</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , DMF/Tolueen (1/1)	16	<i>c</i>	<i>c</i>
<b>T7</b>	<b>52</b>	<b>22</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> , AsPh <sub>3</sub> Tolueen/DMF (5/2) reflux	7	14,3	4,0
<b>T8</b>	<b>52</b>	<b>22</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> , AsPh <sub>3</sub> Tolueen/DMF (5/2) 80 °C	31	16,6	8,6
<b>T9</b>	<b>52</b>	<b>22</b>	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> , AsPh <sub>3</sub> <sup>e</sup> Tolueen/DMF (5/2) 80 °C	46	37,5	2,9

<sup>a</sup>opbrengst; <sup>b</sup>bepaald met GPC in THF ten opzichte van polystyreenstandaarden; <sup>c</sup>een bimodale gewichtsverdeling werd verkregen; <sup>d</sup>geen polymeer verkregen, <sup>e</sup>gebruik van 30 mol% AsPh<sub>3</sub> en 2,5 mol% Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>

## VIII.3.3 Fysische eigenschappen

## VIII.3.3.a Opbrengsten, GPC en DSC analyse

De opbrengsten, molecuulgewichten en glasovergangstemperaturen ( $T_g$ ) worden in Tabel VIII.2 weergegeven. De molecuulgewichten werden in THF met behulp van GPC ten opzichte van polystyreenstandaarden bepaald. Er dient opgemerkt te worden dat de chirale polymeren een hoger molecuulgewicht vertonen.

Zoals verder zal aangetoond worden, nemen deze polymeren een planaire, rigide conformatie aan, zelfs in een goed solvent. Daarom kan aangenomen worden dat de hydrodynamische volumes van de polymeren significant kunnen verschillen van deze van de standaarden. Bijgevolg moeten deze molecuulgewichten met enige voorzichtigheid geïnterpreteerd worden; wellicht zullen de echte molecuulgewichten van deze polymeren lager zijn. Uit de literatuur is gebleken dat GPC de molecuulgewichten van HT-P3ATn overschat.<sup>107</sup>

De meeste polymeren vertonen een glasovergangstemperatuur van  $\sim 100$  °C, maar een smeltpiek werd niet waargenomen. De structuur van de polymeren wordt door  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopie bevestigd.

Tabel VIII.2 Fysische data van de polymeren

polymeer	opbrengst (%) <sup>a</sup>	$\overline{M}_w$ (kg/mol) <sup>b</sup>	D	$T_g$ (°C) <sup>c</sup>
<b>P(7-<i>t</i>-Bu)</b>	39	21	2,2	99
<b>P(7-<i>t</i>-Bu*)</b>	46	109	2,9	108
<b>P(1-<i>t</i>-Bu)</b>	36	26	2,9	114
<b>P(1-<i>t</i>-Bu*)</b>	54	66	8,4	160
<b>P(N-Boc)</b>	46	17	2,1	91
<b>P(N-Boc*)</b>	39	59	3,7	117

<sup>a</sup>van de chloroform-oplosbare fractie

<sup>b</sup>bepaald met GPC in THF ten opzichte van polystyreenstandaarden

<sup>c</sup>bepaald met DSC bij een opwarmingssnelheid van 20 °C/min

## VIII.3.3.b UV-vis spectroscopie van de precursorpolymeren in oplossing

De  $\lambda_{\max}$  en de optische bandspleten worden in Tabel VIII.3 weergegeven. In een goed solvent, bijvoorbeeld THF, bedraagt de  $\lambda_{\max}$  ongeveer 540 nm, welke opnieuw substantieel hoger is dan deze van HT-P3ATn<sup>29</sup> (~460 nm). Dit laatste betekent dat de polymeren in oplossing over een hogere conjugatielengte beschikken dan HT-P3ATn.

Tabel VIII.3 Optische data van de polymeren in oplossing

polymeer	$\lambda_{\max}$ in THF (nm)	$\lambda_{\max}$ in THF/MeOH (2/8) (nm)	bandspleet (eV)
<b>P(7-<i>t</i>-Bu)</b>	540	561	2,0
<b>P(7-<i>t</i>-Bu*)</b>	535	553	2,0
<b>P(1-<i>t</i>-Bu)</b>	543	522	2,0
<b>P(1-<i>t</i>-Bu*)</b>	534	520	2,0
<b>P(N-Boc)</b>	518	534	2,1
<b>P(N-Boc*)</b>	539	535	2,0

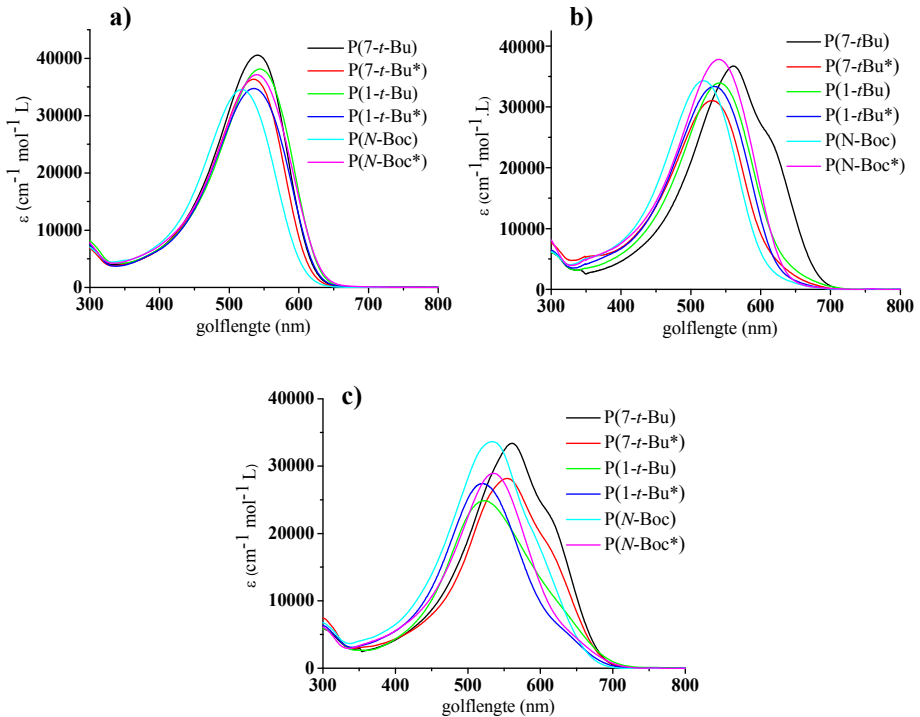
De  $\lambda_{\max}$ -waarden die in Tabel VIII.3 worden weergegeven, zijn vergelijkbaar met deze van de alkoxygebsubstitueerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) uit hoofdstuk VII (zie Tabel VII.3). Enkel polymeer **P(N-Boc)** vertoont een iets lagere  $\lambda_{\max}$  dan de andere precursorpolymeren.

Wanneer de solventkwaliteit verminderd wordt (THF/methanol (5/5), concentratie  $\sim 1,5 \times 10^{-5}$  mol/l), wordt er voor polymeer **P(7-*t*-Bu)** een vibrationele schouder waargenomen (zie Figuur VIII.4b). De andere polymeren vereisen een hogere polymeerconcentratie ( $c \sim 4,0 \times 10^{-5}$  mol/l) en meer methanol in het solventmengsel (tot 80 %) om aggregatie te induceren. Deze aggregatie vertaalt zich in een kleine roodverschuiving en het verschijnen van enige fijnstructuur in de UV-vis spectra (zie Figuur VIII.4c).

Het feit dat voor deze polymeren hogere polymeerconcentraties en meer methanol nodig zijn om aggregatie te induceren dan voor de polymeren uit hoofdstuk VII, kan enigszins verklaard worden door de aanwezigheid van de volumineuze zijgroepen (*tert*-butyl en Boc) in deze polymeren. Hoe

volumineuzer de substituent, hoe meer sterische hinder er optreedt tussen de naburige ketens en dus hoe meer het aggregatieproces bemoeilijkt wordt. Een gelijkaardig gedrag werd ook voor 2,5-dialkylpoly(*p*-fenyleen-ethynylenen) waargenomen.<sup>167</sup>

De polymeren gedragen zich dus als sterk geconjugeerde, rigide ketens in THF en planariseren en stapelen bij het toevoegen van een niet-solvent. Deze hypothese wordt duidelijk gestaafd door de afwezigheid van een substantiële roodverschuiving en het feit dat de polymeren een relatief hoge  $\lambda_{\text{max}}$  in THF vertonen. Daarom kan besloten worden dat de polymeren van dit hoofdstuk hetzelfde gedrag vertonen in oplossing (goed solvent en slecht solvent) als de polymeren die in hoofdstuk VII werden besproken, met het enige verschil dat, door de aanwezigheid van volumineuze zijgroepen, er meer niet-solvent (methanol) nodig is om aggregatie te induceren.

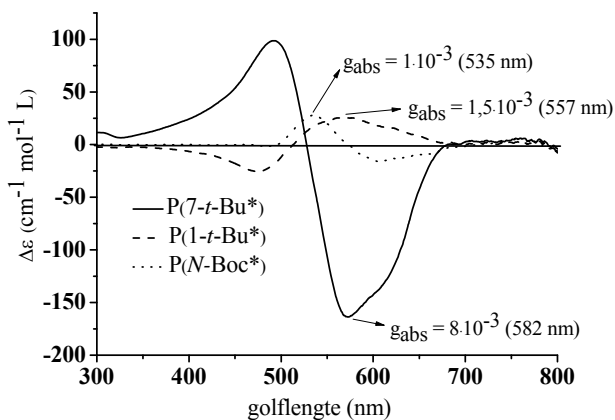


Figuur VIII.4 UV-vis spectra in a) THF ( $c \sim 1,5 \times 10^{-5}$  mol/l), b) THF/MeOH mengsel 5/5 ( $c \sim 1,5 \times 10^{-5}$  mol/l), c) THF/MeOH mengsel 2/8 ( $c \sim 4,0 \times 10^{-5}$  mol/l)

## VIII.3.3.c CD spectroscopie van de precursorpolymeren in oplossing

Van de chirale polymeren, namelijk **P(7-*t*-Bu\*)**, **P(1-*t*-Bu\*)** en **P(*N*-Boc\*)**, werden ook CD metingen uitgevoerd. In een niet-solvent (THF/MeOH 2/8) vertonen alle polymeren een bisignaat Cotton effect in de  $\pi$ - $\pi^*$  overgang (zie Figuur VIII.5), wat opnieuw kan verklaard worden door chirale excitonkoppeling van chiraal gestapelde, rigide coplanaire polymeerketens.

De berekende  $g_{\text{abs}}$ -waarde ( $\Delta\epsilon/\epsilon$ ) varieert in de orde van  $1 \times 10^{-3}$ . Hierbij vertoont **P(7-*t*-Bu\*)** de hoogste  $g_{\text{abs}}$  ( $8 \times 10^{-3}$ ). Een mogelijke verklaring hiervoor is, zoals daarnet werd aangehaald, het feit dat dit polymeer het minste sterische hinder ondervindt en daarom het gemakkelijkst aggregaert. Toch vertoont **P(1-*t*-Bu\*)**, met een volumineuze zijgroep dichtbij de polymeerruggengraat, een significant bisignaat Cotton effect ( $g_{\text{abs}} = 1,5 \times 10^{-3}$ ).



Figuur VIII.5 CD spectra van de chirale polymeren in een THF/MeOH (2/8) mengsel ( $c \sim 4,0 \times 10^{-5}$  mol/l)

## VIII.3.3.d Emissie spectroscopie

De emissiedata van de polymeren zijn in Tabel VIII.4 samengevat. Alle spectra werden in THF opgenomen. Cresyl violet perchlooraat ( $\lambda_{\text{em}} = 621$  nm,  $\Phi_f = 0,54$  in methanol) werd als referentie gebruikt, omdat zijn  $\lambda_{\text{em}}$  goed overeenkomt met deze van de onderzochte polymeren.

Rigide polymeersystemen worden gekarakteriseerd door kleine Stokes-verschuivingen en smalle emissiebanden. De Stokes-verschuivingen van alle polymeren zijn relatief laag (1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) in vergelijking met deze van bijvoorbeeld HT-P3ATn ( $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ ). De Stokes-verschuivingen van de polymeren in deze studie komen goed overeen met deze van rigide geconjugeerde polymeren, zoals bijvoorbeeld poly(dithiënopyrrolen) ( $2000 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>133,134</sup> en de copolymeren die in het vorige hoofdstuk werden onderzocht. Dezelfde trend is geldig voor de bandbreedte van de emissieband op halve hoogte ( $\text{fwhm}_{\text{em}}$ ).

Er dient opgemerkt te worden dat de polymeren die hier bestudeerd worden, opmerkelijk hogere quantumrendementen vertonen (tot zelfs 0,97 voor **P(N-Boc)**) dan de copolymeren uit het vorige hoofdstuk (0,15-0,33, zie Tabel VII.4). De aanwezigheid van volumineuze zijketens kan een mogelijke verklaring zijn voor de geobserveerde hoge quantumrendementen.

Tabel VIII.4 Emissiedata van de polymeren in THF-oplossing

polymeer	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\text{fwhm}_{\text{em}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_{\text{Stokes}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{f}}^{\text{a}}$
<b>P(7-<i>t</i>-Bu)</b>	541	601	1900	1587	0,67
<b>P(7-<i>t</i>-Bu*)</b>	541	598	1998	1743	0,62
<b>P(1-<i>t</i>-Bu)</b>	541	603	1996	1561	0,52
<b>P(1-<i>t</i>-Bu*)</b>	541	599	2064	1665	0,58
<b>P(N-Boc)</b>	516	584	2393	1769	0,97
<b>P(N-Boc*)</b>	541	606	1881	1717	0,35

<sup>a</sup>gemeten ten opzichte van cresyl violet perchloraat ( $\lambda_{\text{em}} = 621 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{f}} = 0,54$  in methanol)

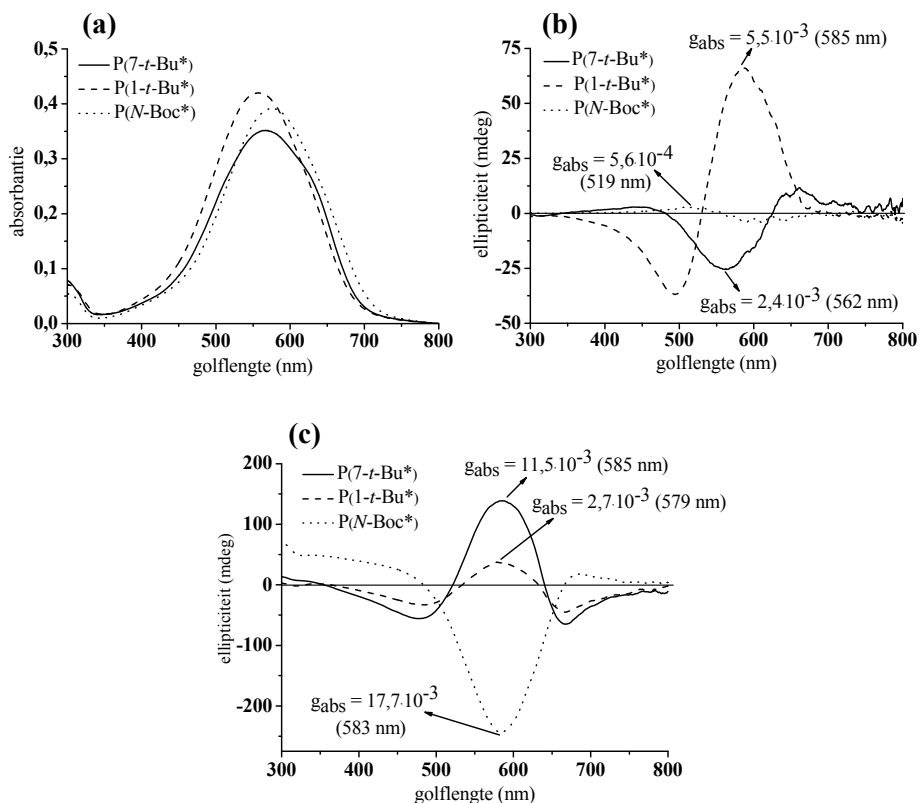
### VIII.3.3.e Chiroptische eigenschappen van de polymeren in film

De chirale, supramoleculaire stapeling van de polymeren werd ook in film bestudeerd. De UV-vis en CD spectra van de films, gespincoat uit een THF-oplossing, van **P(7-*t*-Bu\*)**, **P(1-*t*-Bu\*)** en **P(N-Boc\*)** worden in Figuur VIII.6 geïllustreerd. De optische bandspleten van deze polymeren werden



berekend vanaf de aanzet van de absorptieband in film en worden in Tabel VIII.3 weergegeven.

De UV-vis spectra van de polymeren in film lijken goed op deze van in een niet-solvent: er is geen duidelijke roodverschuiving aanwezig en enkel polymeer **P(7-*t*-Bu\*)** vertoont een duidelijke vibratoire fijnstructuur. Toch duiden de CD spectra (van de chirale polymeren) op een bisignaat Cotton effect.



Figuur VIII.6 a) UV-vis en b) CD van de chirale precursorpolymeren, c) CD na behandeling met warmte [**P(7-*t*-Bu\*)**: 1 min. op 118 °C, **P(1-*t*-Bu\*)**: 1 min. op 170 °C, **P(N-Boc)**: 1 min op 126 °C]

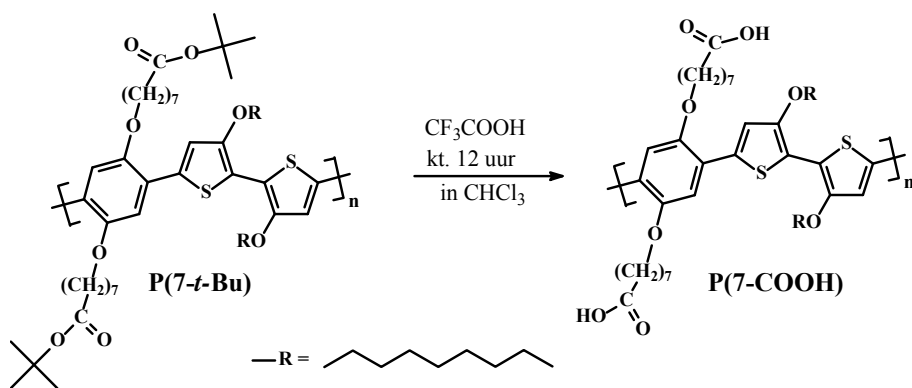
Behandeling met warmte van de polymeerfilms leidt tot een aanzienlijke verhoging van de  $g_{\text{abs}}$ -waarden (zie Figuur VIII.6c). Dit impliceert dat het verwarmingsproces een significante reorganisatie van de polymeerketens tot

gevolg heeft. Bovenstaande vaststellingen zijn consistent met het feit dat de polymeren eerder moeilijk de neiging vertonen om efficiënt te stapelen. Dit kan enerzijds toegeschreven worden aan de rigide structuur van de polymeren en anderzijds aan de aanwezigheid van volumineuze groepen.

### VIII.3.3.f Chiroptische eigenschappen van de ontschermde polymeren

In een laatste onderdeel van dit hoofdstuk worden de schermgroepen van de precursorpolymeren – dit is het *tert*-butylester in het geval van het carbonzuur en de Boc-groep voor het amine – verwijderd. Deze ontscherming werd uitgevoerd met behulp van trifluorazijnzuur in een chloroformoplossing bij kamertemperatuur.<sup>168-171</sup> Dit wordt in Schema VIII.4 weergegeven. Slechts één polymeer, namelijk **P(7-*t*-Bu)**, kon op deze wijze succesvol omgezet worden in het ontschermde polymeer **P(7-COOH)** (zie Schema VIII.4).

Alle andere polymeren werden onder deze condities (CF<sub>3</sub>COOH) hoofdzakelijk onoplosbaar en de weinige fracties die oplosbaar waren, bleken uiteindelijk polymeermateriaal te bevatten dat enerzijds laag geconjugeerd was en anderzijds onder geen enkele conditie aggregeert.



Schema VIII.4 Ontscherming van **P(7-*t*-Bu)** in **P(7-COOH)**

Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de verwijdering van het *tert*-butylester en de Boc groep onder deze zuur-gecatalyseerde omstandigheden ervoor zorgt dat de elektronenrijke aromatische ringen in de polymeerketen een zeker mate van *tert*-butylatie ondergaan.<sup>172</sup> Dit fenomeen komt ook voor

bij het verwijderen van *tert*-butoxycarbonyl en *tert*-butyl groepen van beschermde peptides die gebaseerd zijn op een tryptofaanindool kern.<sup>173-175</sup>

De polymeren die hier bestudeerd worden, bevatten thiofeenkernen die met elektronengevende alkoxygroepen gesubstitueerd zijn. Bijgevolg is het mogelijk dat deze thiofeenringen in zeker mate onderhevig zijn aan enige *tert*-butylatie onder de zure ontschermingscondities. De volumineuze groepen (*tert*-butyl) die in deze hypothese op de hoofdketens zouden gesubstitueerd worden, voorkomen enerzijds aggregatie van de polymeren in een niet-solvent en anderzijds verstoren ze de conjugatie. Een andere plausibele reden is dat onder de zure omstandigheden vernetting optreedt, wat de sterk verminderde oplosbaarheid kan verklaren.

Omdat alleen de ontscherming van **P(7-*t*-Bu)** succesvol was, zal in dit hoofdstuk bijgevolg alleen dieper ingegaan worden op de chiroptische eigenschappen van het overeenkomstige ontschermde polymeer **P(7-COOH)**.

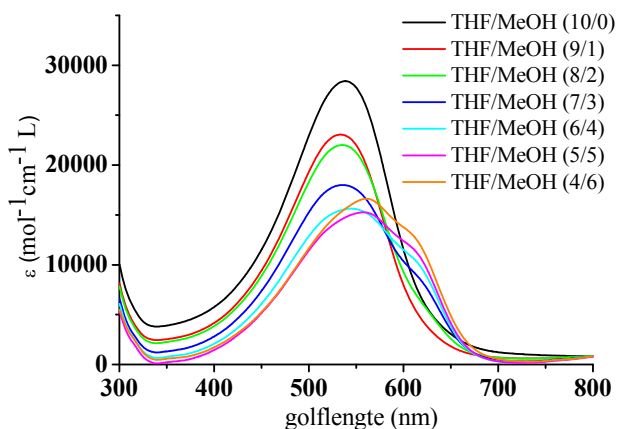
- UV-vis spectroscopie van **P(7-COOH)**

De optische eigenschappen van het ontschermde polymeer **P(7-COOH)** komen goed overeen met deze van het beschermde analoog **P(7-*t*-Bu)**. De vorm van de absorptieband en de  $\lambda_{\max}$  (540 en 537 nm voor respectievelijk **P(7-*t*-Bu)** en **P(7-COOH)**) in een THF-oplossing lijken in essentie sterk op elkaar. Bij toevoegen van een niet-solvent (methanol) wordt hetzelfde aggregatiegedrag als voor **P(7-*t*-Bu)** vastgesteld, wat zich opnieuw vertaalt in de aanwezigheid van een vibrationele schouder (zie Figuur VIII.7).

Er dient opgemerkt te worden dat de aggregatie van **P(7COOH)**, zoals hierboven werd aangegeven, begint op te treden vanaf een lager percentage methanol (30%) in het solventmengsel, terwijl de beschermde polymeren een hogere methanol concentratie vereisen (tot 80 %).

De oplosbaarheid van **P(7-COOH)** in chloroform is significant lager dan dat van het beschermde precursor polymeer **P(7-*t*-Bu)** wat kan verklaard worden door de *afwezigheid* van de volumineuze *tert*-butylgroepen en de *aanwezigheid* van de carbonzuurfuncties. Desondanks kan algemeen geconcludeerd worden dat **P(7-COOH)** een gelijkaardig (aggregatie)gedrag in oplossing

vertoont als **P(7-*t*-Bu)**: het is aanwezig als rigide polymeerketens in THF, maar stapelt en aggregeert bij toevoegen van een niet-solvent.

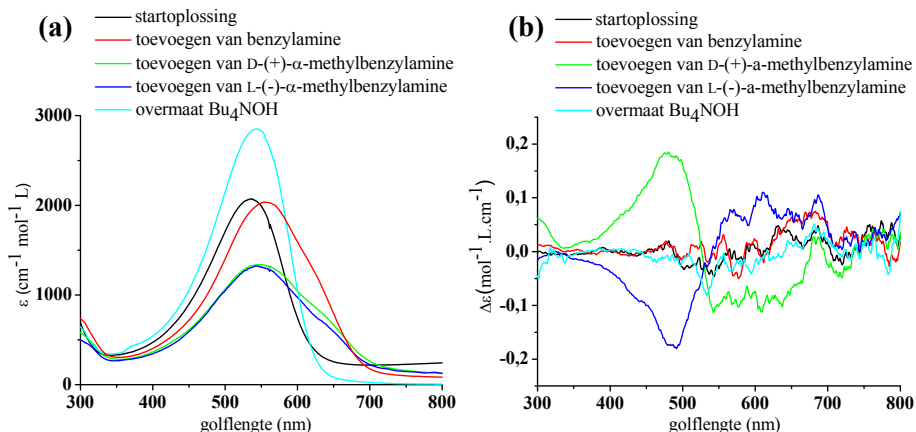


Figuur VIII.7 Solvatochromisme van **P(7-COOH)** in verschillende THF/MeOH mengsels ( $c \sim 4,1 \times 10^{-5}$  mol/l)

- Interactie van **P(7-COOH)** met chirale additieven

Vervolgens wordt onderzocht of aggregatie van **P(7-COOH)** ook kan geïnduceerd worden – naast het toevoegen van grote hoeveelheden methanol – door (beperkte hoeveelheden van) additieven. In deze studie werd voor primaire amines geopteerd, omdat deze gemakkelijk met de carbonzuurfunctie, aanwezig in de zijketens, kunnen interageren (zuur-base reactie). Als daarenboven chirale amines worden gebruikt, is het mogelijk om een chirale stapeling te induceren in het achirale polymeer.

In een eerste experiment (zie Figuur VIII.8) wordt benzylamine (30  $\mu$ l) aan een oplossing van **P(7-COOH)** in THF (1,5 ml;  $c = 154$  mg/l) toegevoegd. Hierbij wordt een vibrationele fijnstructuur in het UV-vis spectrum waargenomen, wat impliceert dat het polymeer aggregeert door toevoegen van benzylamine. Aangezien zowel het polymeer als het additief achiraal zijn, wordt uiteraard geen CD signaal geobserveerd.



Figuur VIII.8 a) UV-vis en b) CD spectra van **P(7-COOH)** in de aanwezigheid van primaire amines

In een tweede experiment wordt D-(+)- $\alpha$ -methylbenzylamine (30  $\mu\text{l}$ ) aan de polymeeroplossing toegevoegd. Daarbij wordt een duidelijke vibrationele fijnstructuur waargenomen wat opnieuw duidt op aggregatie van het polymeer. Maar wat opmerkelijk is dat ook een substantieel-waarneembaar bisignaat Cotton effect wordt geobserveerd (zie Figuur VIII.8b). Wanneer deze experimenten worden herhaald met een meer verdunde polymeeroplossing (35 mg/l), worden er geen veranderingen in UV-vis- en CD spectra opgemeten. Dit laatste toont aan dat deze fenomenen concentratieafhankelijk zijn.

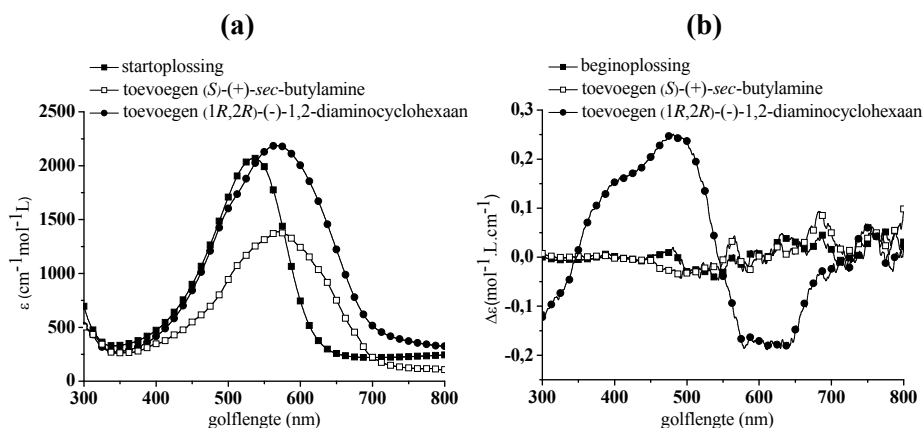
De experimenten hierboven beschreven demonstreren duidelijk dat het chirale amine een chirale aggregatie van het achirale polymeer induceert en niet de vorming/discriminatie van een éénhandige helix, zoals bijvoorbeeld het geval is voor poly(4-carboxyfenyl isocyanides) en hun zouten<sup>152,153</sup>, gesubstitueerde poly(acetylenen)<sup>154,155</sup>, poly[(fenyleenethynylenen)-*alt*-(carboxy-bifenyleenethynylenen)]<sup>156</sup> en poly(isocyanaten).<sup>157</sup>

In een controle-experiment wordt het enantiomere L-(-)- $\alpha$ -methylbenzylamine toegevoegd. Hierbij wordt enerzijds nagenoeg hetzelfde UV-vis spectrum bekomen en anderzijds wordt een invers CD spectrum geobserveerd. Dit controle-experiment bevestigt dat de bisignate Cotton effecten niet veroorzaakt worden door artefacten, maar door de chiraliteit

van het additief. Het toevoegen van  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  resulteert in alle gevallen tot een desaggregatie, waarbij de initiële spectra terug bekomen worden.

De  $g_{\text{abs}}$ -waarden van deze bovenstaande bisignate Cotton effecten bedragen  $2,2 \times 10^{-4}$ , wat relatief laag is. Maar wanneer deze waarde vergeleken wordt met deze van gelijkaardige poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) ( $g_{\text{abs}} = 2,7 \times 10^{-4}$ ) – dit zijn de copolymeren uit het vorige hoofdstuk met de chirale 3,7-dimethyloctyloxy substituenten op de *fenyl*kern en de achirale octyloxy-groepen op de bithiofeenkern – dan is dit van dezelfde grootte-orde. Een tweede plausibele reden voor de relatief lage  $g_{\text{abs}}$  is dat het chirale centrum, gelokaliseerd op het chirale amine, door een lange (8 atomen), flexibele alkyloxyketen van de polymeerruggengraat verwijderd is. Lermo *et al.* hebben aangetoond dat de  $g_{\text{abs}}$ -waarde afneemt bij een toenemend aantal flexibele (methylene) groepen tussen de polymeerruggengraat en het chirale centrum.<sup>176</sup>

Tenslotte werd onderzocht of deze chirale aggregatie ook door andere primaire amines kan gïnduceerd worden. Hierbij wordt eerst voor het chirale (*S*)-(+)-*sec*-butylamine geopteerd. Uit Figuur VIII.9a volgt duidelijk dat er een verandering optreedt in het UV-vis spectrum, maar er worden verrassend geen Cotton effecten geobserveerd (zie Figuur VIII.9b).



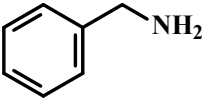
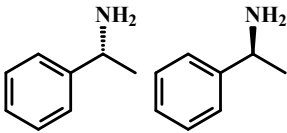
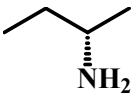
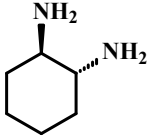
Figuur VIII.9 a) UV-vis en b) CD van **P(7-COOH)** in de aanwezigheid van (*S*)-(+)-*sec*-butylamine en chiraal cyclohexaandiamine

De substantiële verandering in UV-vis is dus een aanwijzing dat **P(7-COOH)** aggregeert onder toevoegen van (*S*)-(+)-*sec*-butylamine, maar dat de polymeerketens geen neiging vertonen om chiraal te stapelen. Dit laatste kan verklaard worden door het feit dat het chirale centrum (hier aanwezig in het chiraal amine) en de polymeerruggengraat ver van elkaar verwijderd zijn. Daarenboven kan het kleine verschil in grootte van substituenten in (*S*)-(+)-*sec*-butylamine (waterstof, methyl en ethyl) geen discriminatie teweegbrengen tussen de twee mogelijke chirale supramoleculaire structuren. In het geval van D-(+)- $\alpha$ -methylbenzylamine is er een wezenlijk verschil in grootte van de substituenten op het asymmetrische koolstofatoom (waterstof, methyl en fenyl) en bijgevolg kan een chirale stapeling geïnduceerd worden.

Tenslotte wordt ook het (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocyclohexaan als chirale additief onderzocht (zie Figuur VIII.9a-b). Het toevoegen van dit chirale amine leidt tot een significante roodverschuiving in UV-vis en een duidelijk bisignaat Cotton effect, welke zelfs nog groter is dan geïnduceerd door D-(+)- $\alpha$ -methylbenzylamine.

De resultaten van alle bovenstaande experimenten met betrekking tot de interactie van **P(7-COOH)** met chirale additieven worden in Tabel VIII.5 samengevat.

Tabel VIII.5 Samenvatting van het gedrag van **P(7-COOH)** bij toevoegen van verschillende chirale amines

additief	waarnemingen in UV-vis en CD	verklaring
	<i>UV-vis</i> : fijnstructuur <i>CD</i> : geen bisignaat Cotton effecten	aggregatie, geen supramoleculaire chiraliteit
	<i>UV-vis</i> : fijnstructuur <i>CD</i> : bisignaat Cotton effecten (met tegen-gesteld teken)	aggregatie, wel supramoleculaire chiraliteit
	<i>UV-vis</i> : fijnstructuur <i>CD</i> : geen bisignaat Cotton effecten	aggregatie, geen supramoleculaire chiraliteit
	<i>UV-vis</i> : fijnstructuur <i>CD</i> : grootste bisignaat Cotton effect	aggregatie, grote supramoleculaire chiraliteit
<b>Bu<sub>4</sub>NOH</b>	<i>UV-vis</i> : beginspectra <i>CD</i> : beginspectra	desaggregatie

## VIII.4 Conclusie

In dit hoofdstuk werden poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) met verschillende functionele groepen gesynthetiseerd. Deze functionaliteiten zijn aanwezig als enerzijds een beschermd carbonzuur en anderzijds als een beschermd amine. De gebruikte schermfuncties zijn respectievelijk *tert*-butylesters en Boc. Het carbonzuur kon met succes ontschermd worden. De polymeren werden door middel van een Stille-koppeling bereid en hun chiroptische eigenschappen werden in detail onderzocht.



De polymeren gedragen zich als rigide polymeerketens in een goed solvent, maar aggregeren bij toevoegen van een niet-solvent. Dit aggregatiegedrag kan, in het geval van het carbonzuur-gefunctionaliseerd polymeer, ook via toevoegen van primaire amines geïnduceerd worden. Wanneer echter chirale amines worden toegevoegd, aggregeert het polymeer op een chirale manier, resulterend in een duidelijk waarneembaar bisignaat Cotton effect.

## VIII.5 Experimenteel gedeelte

## VIII.5.1 Synthese van de monomeren

VIII.5.1.a Synthese van *tert*-butyl 8-broomoctanoaat **49**

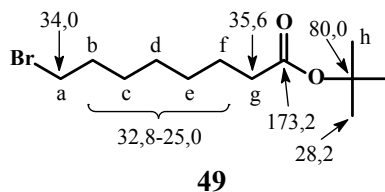
50,0 mmol (11,2 g) 8-broomoctaanzuur **48**, 100 mmol (7,41 g) *tert*-butylalcohol en 10,0 mmol (1,22 g) 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridine (DMAP) worden in dichloormethaan (5,0 ml) opgelost. Deze oplossing wordt in een ijsbad gekoeld en een oplossing van 52,0 mmol (10,7 g) *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) in dichloormethaan (5,0 ml) wordt druppelsgewijze toegevoegd. Het mengsel wordt gedurende 10 uur op kamertemperatuur geroerd. Vervolgens wordt dicyclohexylureum afgefiltreerd en de neerslag wordt met dichloormethaan (2×100 ml) gewassen. De gecombineerde filtraten worden verzameld en achtereenvolgens met een HCl-oplossing (0,5 M, 3×100 ml), een verzadigde NaHCO<sub>3</sub>-oplossing (3×100 ml) en water (2×100 ml) gewassen. Na drogen op MgSO<sub>4</sub> worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Tenslotte wordt het product als een gele olie geïsoleerd en zonder verdere opzuivering gebruikt.

Opbrengst = 11,0 g

Rendement = 79%

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
3,39	2H (t)	H <sub>a</sub>
2,20	2H (t)	H <sub>g</sub>
1,85	2H (qu)	H <sub>b</sub>
1,58-1,32	8H (m)	H <sub>c-f</sub>
1,44	9H (s)	H <sub>h</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 173,2; 80,0; 35,6; 34,0; 32,8; 28,9; 28,5; 28,2; 28,0; 25,0

MS: *m/z* = 306,5 (M<sup>+</sup>) (berekend: 279)

VIII.5.1.b Synthese van 1,4-bis[(7-(*tert*-butoxycarbonyl)heptyloxy]benzeen **50**

15,0 mmol (1,65 g) **23**, 33,0 mmol (9,21 g) **49**, 75,0 mmol (10,3 g)  $K_2CO_3$  en een spatelpunt NaI worden in 175 ml DMF samengebracht. Het geheel wordt gedurende 20 uur op 80 °C krachtig geroerd. Na reactie wordt het mengsel tot kamertemperatuur afgekoeld. Vervolgens wordt 200 ml water toegevoegd en wordt het product met diëthylether geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden achtereenvolgens met een verzadigde  $NaHCO_3$ -oplossing en  $NaCl$ -oplossing gewassen. Na drogen op  $MgSO_4$  worden de solventen onder verminderdruk verwijderd. Tenslotte wordt het ruwe product door middel van kolomchromatografie (silicagel; eluens: hexaan:ethylacetaat 80:20) gezuiverd en afgezonderd als een vaste stof.

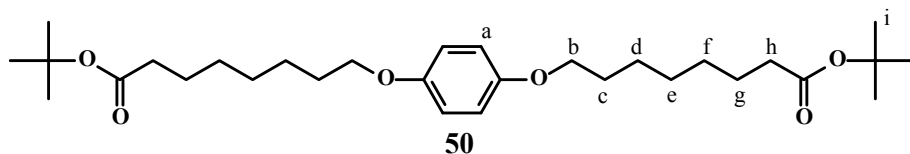
Opbrengst = 3,05 g

Rendement = 40%

Smeltpunt = 31 °C

$^1H$ -NMR in  $CDCl_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$H_\gamma$
6,81	4H (s)	$H_a$
3,89	4H (t)	$H_b$
2,20	4H (t)	$H_h$
1,75	4H (qu)	$H_c$
1,55-1,35	16H (m)	$H_{d-g}$
1,44	18H (s)	$H_i$

VIII.5.1.c Synthese van 2,5-dibroomhydrochinon **51**

200 mmol (22,0 g) **23** wordt in 200 ml azijnzuur opgelost. Hieraan wordt 400 mmol (63,9 g) broom, opgelost in 20 ml azijnzuur, druppelsgewijze

## VIII Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

toegevoegd. Na ongeveer tien minuten wordt een kleurloze neerslag gevormd en het reactiemengsel wordt verder gedurende één uur geroerd. Vervolgens wordt de neerslag afgefiltreerd en gewassen met een kleine hoeveelheid azijnzuur. De moederoplossing wordt voor de helft ingedampt en gedurende 12 uur in de koelkast geplaatst. Nadien wordt de gevormde neerslag opnieuw afgefiltreerd en gewassen met een weinig azijnzuur. Alle fracties worden verzameld en zonder verdere opzuivering gebruikt.

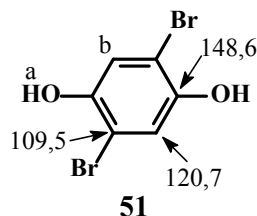
Opbrengst = 21,6 g

Rendement = 41%

Smeltpunt = 188 °C

<sup>1</sup>H-NMR in DMSO-*d*<sub>6</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
9,88	2H (s, br)	H <sub>a</sub>
7,08	2H (s)	H <sub>b</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 148,6; 120,7; 109,5

MS: *m/z* = 267,5 (M<sup>+</sup>) (berekend: 268)

### VIII.5.1.d Synthese van 1,4-bis[7-*tert*-butoxycarbonyl]heptyloxy]-2,5-dibroombenzeen **52**

10,0 mmol (2,68 g) **51**, 22,0 mmol (6,14 g) **49**, 50,0 mmol (6,90 g) anhydrisch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en een katalytische hoeveelheid NaI worden in 50 ml droge DMF opgelost. Het mengsel wordt op 80 °C gedurende 20 uur krachtig geroerd en vervolgens tot kamertemperatuur afgekoeld. De anorganische zouten worden afgefiltreerd en met diëthylether gewassen. De organische laag wordt achtereenvolgens met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en NaCl-oplossing gewassen en uiteindelijk gedroogd op MgSO<sub>4</sub>. Het ruwe product wordt door middel van kolomchromatografie (silicagel; eluens: hexaan:ethylacetaat 95:5) gezuiverd, uit methanol geherkristalliseerd en uiteindelijk afgezonderd als een vaste stof.

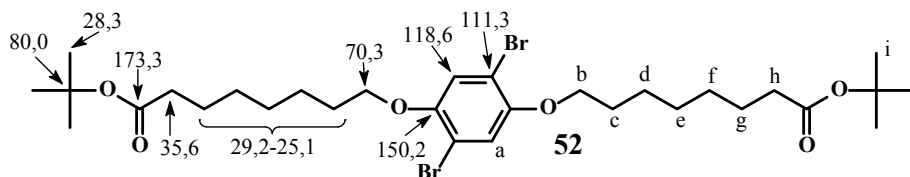
Opbrengst = 2,52 g

Rendement = 38%

Smeltpunt = 59 °C

 $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ 

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
7,07	2H (s)	$\text{H}_a$
3,94	4H (t)	$\text{H}_b$
2,21	4H (t)	$\text{H}_h$
1,79	4H (qu)	$\text{H}_c$
1,56-1,35	16H (m)	$\text{H}_{d-g}$
1,44	18 (s)	$\text{H}_i$



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173,3; 150,2; 118,6; 111,3; 80,0; 70,3; 35,6; 29,2; 29,1; 28,3; 25,9; 25,1$

MS:  $m/z = 682,3$  ( $\text{M}^+$ ) (berekend: 665)

#### VIII.5.1.e Synthese van 8-(thioacetoxy)broomoctaan **54**

28,8 mmol (5,52 g) **53**, 57,6 mmol (4,38 g) thioazijnzuur (2 equivalenten) en 115 mg 2,2'-azoisobutyronitril (AIBN) worden in 75 ml toluen opgelost. Het geheel wordt tot 80 °C verwarmd en gedurende 2 uur geroerd. Na reactie wordt 100 ml van een verzadigde  $\text{NaHCO}_3$ -oplossing toegevoegd en wordt het product met ethylacetaat geëxtraheerd. Na drogen op  $\text{MgSO}_4$  worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Het ruwe product wordt door middel van kolomchromatografie (silicagel; eluens: dichloormethaan:hexaan 70:30) gezuiverd en geïsoleerd als een kleurloze, visceuze olie.

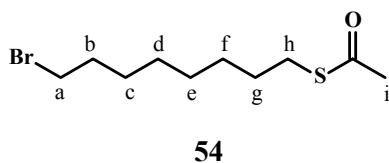
Opbrengst = 7,31 g

Rendement = 95%

VIII Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
3,40	2H (t)	$\text{H}_a$
2,86	2H (t)	$\text{H}_h$
2,32	3H (s)	$\text{H}_i$
1,85	2H (qu)	$\text{H}_b$
1,57	2H (qu)	$\text{H}_g$
1,48-1,23	8H (m)	$\text{H}_{c-f}$



VIII.5.1.f Synthese van *N*-Boc-6-amino-1-hexanol **56**

Een mengsel van 50,0 mmol (5,86 g) **55** en 55,0 mmol (12,0 g) di-*tert*-butyldicarbonaat in methanol (100 ml) wordt op kamertemperatuur gedurende 90 minuten geroerd. Na reactie worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Het ruwe product wordt door middel van kolomchromatografie (silicagel; eluens: ethylacetaat:dichloormethaan 50:50) gezuiverd en als een witte kristallijne stof geïsoleerd.

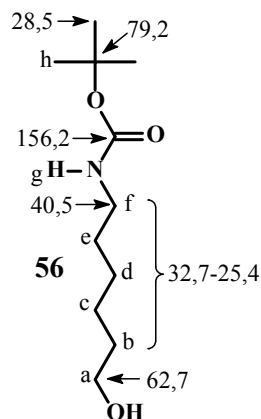
Opbrengst = 10,7 g

Rendement = 98%

Smeltpunt = 39 °C

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
4,55	1H (s, br)	$\text{H}_g$
3,64	2H (t)	$\text{H}_a$
3,12	2H (t)	$\text{H}_f$
1,7-1,2	8H (m)	$\text{H}_{b-e}$
1,44	9H (s)	$\text{H}_h$



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156,2; 79,2; 62,7; 40,5; 32,7; 30,2; 28,5; 26,5; 25,4

MS:  $m/z$  = 298,1 ( $\text{M}^+$ ) (berekend: 295,2)

VIII.5.1.g Synthese van *N*-Boc-6-amino-1-hexyl methaansulfonaat **57**

22,0 mmol (2,52 g) mesyl chloride wordt aan een mengsel van 20,0 mmol (4,34 g) **56** en 30,0 mmol (3,04 g) triëthylamine in 60 ml dichloormethaan bij 0 °C toegevoegd. Het reactiemengsel wordt gedurende 2 uur bij kamertemperatuur geroerd en nadien met water en NaCl-oplossing gewassen. Na drogen op MgSO<sub>4</sub> worden de solventen verwijderd. Het ruwe product wordt met kolomchromatografie (silicagel; eluens: ethylacetaat:dichloormethaan 50:50) gezuiverd en als een vaste stof geïsoleerd.

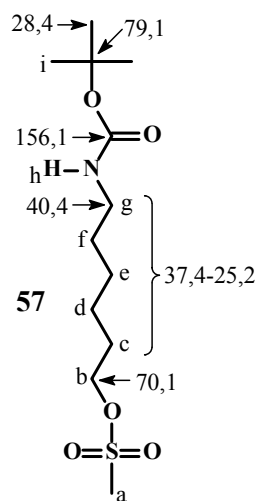
Opbrengst = 5,52 g

Rendement = 94%

Smeltpunt = 49 °C

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
4,48	1H (s, br)	H <sub>h</sub>
4,22	2H (t)	H <sub>b</sub>
3,11	2H (m)	H <sub>g</sub>
3,00	3H (s)	H <sub>a</sub>
1,76	2H (qu)	H <sub>c</sub>
1,5-1,2	6H (m)	H <sub>d-f</sub>
1,44	9H (s)	H <sub>i</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 156,1; 79,1; 70,1; 40,4; 37,4; 29,9; 29,1; 28,4; 26,2; 25,2

MS:  $m/z$  = 296,2 (M<sup>+</sup>) (berekend: 295,7)

VIII.5.1.h Synthese van 1,4-dibroom-2,5-bis[8-(thioacetoxy)octyloxy]benzeen **58**

2,00 mmol (536 mg) **51**, 4,60 mmol (1,24 g) **54**, 10,0 mmol (1,38 g) anhydrisch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en een katalytische hoeveelheid NaI worden in 20 ml droge DMF opgelost. Het geheel wordt op 80 °C gebracht en gedurende een nacht geroerd. Na reactie wordt 50 ml water toegevoegd en het product wordt met diëthylether geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen

## VIII Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

worden achtereenvolgens met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en een NaCl-oplossing gewassen. Na drogen op MgSO<sub>4</sub> worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Het ruwe product wordt door middel van kolomchromatografie (silicagel; eluens: dichloormethaan:hexaan 70:30) gezuiverd en als een vaste stof geïsoleerd.

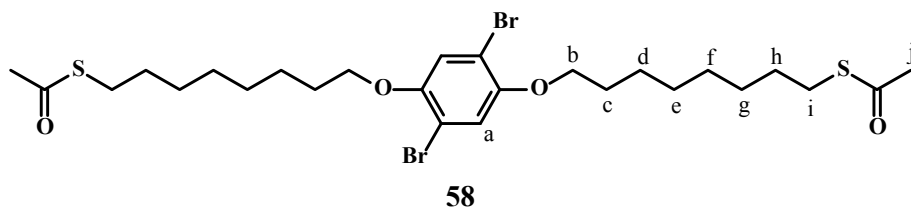
Opbrengst = 672 mg

Rendement = 52%

Smeltpunt = 65 °C

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,08	2H (s)	H <sub>a</sub>
3,94	4H (t)	H <sub>b</sub>
2,87	4H (t)	H <sub>i</sub>
2,32	6H (s)	H <sub>j</sub>
1,80	4H (qu)	H <sub>c</sub>
1,57-1,34	20H (m)	H <sub>d-h</sub>



### VIII.5.1.i Synthese van 1,4-bis[(*tert*-butoxycarbonyl)methoxy]-2,5-dibroombenzeen **59**

Aan een oplossing van 5,00 mmol (1,34 g) **51** in 25 ml droge DMF wordt 12,5 mmol (2,43 g) *tert*-butylbroomacetaat, 25,0 mmol (3,40 g) anhydrisch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en een katalytische hoeveelheid NaI toegevoegd. Het reactiemengsel wordt gedurende één nacht op 80 °C krachtig geroerd. Na reactie worden de anorganische zouten afgefilterd. Vervolgens wordt 50 ml water bij het filtraat toegevoegd en het reactieproduct wordt met dichloormethaan geëxtraheerd. De verzamelde organische lagen worden achtereenvolgens met



een verzadigde NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en een NaCl-oplossing gewassen en uiteindelijk gedroogd op MgSO<sub>4</sub>. Tenslotte worden de solventen onder verminderde druk verwijderd en wordt het ruwe product uit ethanol gekristalliseerd en afgezonderd als een vaste stof.

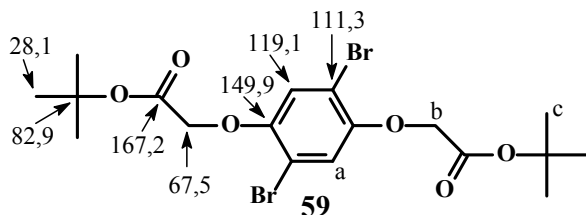
Opbrengst = 1,60 g

Rendement = 64%

Smeltpunt = 213 °C

<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	#H (multipliciteit)	H <sub>?</sub>
7,05	2H (s)	H <sub>a</sub>
4,53	4H (s)	H <sub>b</sub>
1,49	18H (s)	H <sub>c</sub>



<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 167,2; 149,9; 119,1; 111,3; 82,9; 67,5; 28,1

MS: *m/z* = 496,0 (M<sup>+</sup>) (berekend: 496,1)

#### VIII.5.1.j Synthese van 1,4-bis[6-[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]hexyloxy]-2,5-dibromobenzene **60**

Een mengsel van 17,6 mmol (5,20 g) **57**, 8,00 mmol (2,14 g) **51**, 24,0 mmol (3,31 g) anhydrisch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en een spatelpunt NaI in 100 ml aceton wordt gedurende 18 uur gerefluxeerd. Na reactie wordt het geheel tot kamertemperatuur afgekoeld en in 150 ml water gegoten. De verbinding wordt met diëthylether (3×100 ml) geëxtraheerd en de verzamelde organische lagen worden met een NaHCO<sub>3</sub>-oplossing en een NaCl-oplossing gewassen. Na drogen op MgSO<sub>4</sub> worden de solventen onder verminderde druk verwijderd. Tenslotte wordt het ruwe product door middel van kolomchromatografie

## VIII Gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen)

(silicagel; eluens: ethylacetaat:hexaan 50:50) gezuiverd en vervolgens uit hexaan geherkristalliseerd. Het eindproduct is een witte vaste stof.

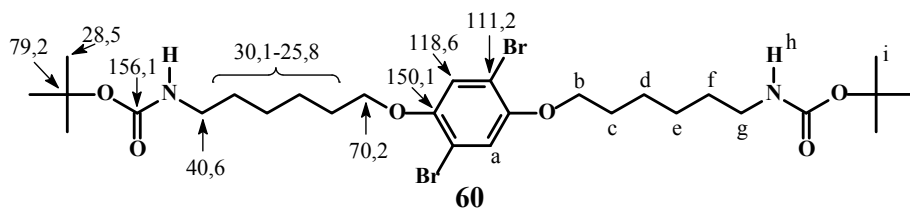
Opbrengst = 2,58 g

Rendement = 48%

Smeltpunt = 81 °C

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ (ppm)	#H (multipliciteit)	$\text{H}_?$
7,08	2H (s)	$\text{H}_a$
4,50	2H (s, br)	$\text{H}_h$
3,94	4H (t)	$\text{H}_b$
3,12	4H (m)	$\text{H}_g$
1,81	4H (qu)	$\text{H}_c$
1,55-1,35	12H (m)	$\text{H}_{d-f}$
1,44	18H (s)	$\text{H}_i$



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156,1; 150,1; 118,6; 111,2; 79,2; 70,2; 40,6; 30,1; 29,1; 28,5; 26,6; 25,8$

MS:  $m/z = 667,3$  ( $\text{M}^+$ ) (berekend: 666,0)

### VIII.5.2 Synthese van de polymeren

#### VIII.5.2.a Algemene synthese van de beschermde polymeren

**P(7-*t*-Bu)**: Een oplossing van 500  $\mu\text{mol}$  gedistannyleerd monomeer **34**, 500  $\mu\text{mol}$  gedibromeerd monomeer **52**, 2,5 mol%  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (12,5  $\mu\text{mol}$ , 11,4 mg) en 20 mol%  $\text{AsPh}_3$  (100  $\mu\text{mol}$ , 30,6 mg) in droge THF (15 ml) wordt met argon gedurende 30 minuten gepurgeerd en vervolgens 48 uur zacht gerefluxeerd. Na reactie wordt het polymeermengsel afgekoeld tot kamer-

temperatuur, ingedampt tot een geconcentreerde oplossing en in methanol neergeslagen. De neerslag wordt afgefiltreerd en het polymeer wordt met behulp van een Soxhlet-apparaat verder gezuiverd door het achtereenvolgens met aceton, hexaan en chloroform te extraheren. De chloroform-oplosbare fractie wordt geconcentreerd en in methanol neergeslagen. Tenslotte wordt het polymeer afgefiltreerd en gedroogd.

Opbrengst = 180 mg

Rendement = 39%

**P(N-Boc)** en **P(1-*t*-Bu)** worden op dezelfde manier bereid als **P(7-*t*-Bu)**, maar in dit geval wordt een mengsel THF/DMF (6/1) als solvent gebruikt.

**P(N-Boc):**

Opbrengst = 213 mg

Rendement = 46%

**P(1-*t*-Bu):**

Opbrengst = 137 mg

Rendement = 36%

**P(7-*t*-Bu\*)**, **P(1-*t*-Bu\*)** en **P(N-Boc\*)** worden bereid zoals beschreven voor **P(7-*t*-Bu)**, maar hier wordt 30 mol% AsPh<sub>3</sub> gebruikt.

**P(7-*t*-Bu\*):**

Opbrengst = 225 mg

Rendement = 46%

**P(1-*t*-Bu\*):**

Opbrengst = 217 mg

Rendement = 54%

**P(N-Boc\*):**

Opbrengst = 192 mg

Rendement = 39%

#### VIII.5.2.b Synthese van het ontschermd polymeer (**P(7-COOH)**)

**P(7-*t*-Bu)** (50 mg) wordt in 100 ml droge chloroform opgelost. Vervolgens wordt 10 ml trifluoroazijnzuur druppelsgewijze aan de polymeeroplossing toegevoegd en wordt het mengsel gedurende één nacht krachtig onder argonatmosfeer geroerd. Nadien worden de solventen onder verminderde druk verwijderd, wordt het ontschermd polymeer in een kleine hoeveelheid THF terug opgelost en uiteindelijk in koude hexaan neergeslagen. Tenslotte wordt het polymeer **P(7-COOH)** afgefiltreerd en gedroogd.

Opbrengst = 40 mg

Rendement = 80%



---

---

## IX Algemeen besluit

---

---

In dit onderzoekswerk werden (chirale) poly(3-alkoxythiofenen) met een verschillende graad van regioregelmatigheid bereid en werd het substitutiepatroon ervan gevarieerd. Ten tweede werd een nieuwe polymeerklasse, namelijk poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen), met (chirale) alkoxygroepen als substituenten, ontwikkeld. Tenslotte werd deze laatstgenoemde polymeerklasse gefunctionaliseerd met het oog op de ontwikkeling van een (chirale) sensor.

Een eerste onderwerp bestond uit de studie van de regioregelmatigheid van (chirale) poly(3-alkoxythiofenen) op hun eigenschappen. Hiertoe werden poly(3-alkoxythiofenen) met drie verschillende polymerisatiemethodes bereid. Een eerste methode was de oxidatieve polymerisatie (met  $\text{FeCl}_3$ ), resulterend in een sterk regio-onregelmatig poly(3-alkoxythiofeen). Als tweede methode werd de GRIM polymerisatie toegepast, waarbij poly(3-alkoxythiofenen) met een relatief hoge graad van regioregelmatigheid gegenereerd werden. Tenslotte werd een alternatieve methode, namelijk de ‘aangepaste McCullough’ methode, ontwikkeld, waarbij de exclusieve vorming en daaropvolgende polymerisatie van 2-broommagnesium-3-alkoxy-5-broomthiofeen centraal staat. Deze subtiele, maar belangrijke aanpassing van de klassieke McCullough methode voor poly(3-*alkyl*thiofenen), geeft aanleiding tot (bijna) perfect regioregelmatige poly(3-alkoxythiofenen).

De graad van regioregelmatigheid werd in eerste instantie met  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopie geëvalueerd. In het aromatische gebied wordt een singlet in het geval van de ‘aangepaste McCullough’ methode geobserveerd, wat wijst op de aanwezigheid van uitsluitend HT-koppelingen. Bij de oxidatieve- en de GRIM methode zijn nog andere (kleinere) pieken die afkomstig zijn van niet-HT-koppelingen, in het aromatische gebied zichtbaar. De (regio-regelmatige) poly(3-alkoxythiofenen) vertonen een hoge  $\lambda_{\text{max}}$ , wat duidt op grote conjugatielengtes. In vergelijking met regioregelmatige poly(3-*alkyl*-

thiofenen) zijn de poly(3-alkoxythiofenen), bereid met de ‘aangepaste McCullough’ methode, ongeveer 140 nm rood-verschoven. Van de chirale poly(3-alkoxythiofenen), gesubstitueerd met de chirale 3,7-dimethyloctyloxygroep, werden ook CD metingen uitgevoerd. Hier wordt terug, volgens een toenemende graad van regioregelmaticheid, een verschil in grootte van het bisignate Cotton-effect waargenomen. Het is duidelijk dat de hoge graad van regioregelmaticheid (HT-koppelingen) een efficiënte chirale supramoleculaire stapeling van de polymeerketens toelaat.

De polymeren konden overigens gemakkelijk geoxideerd worden (met I<sub>2</sub>) en ze waren zowel in de neutrale als in de geoxideerde toestand stabiel. Deze stabiliteit kan gecorreleerd worden aan een afname in de oxidatiepotentiaal. De reproduceerbaarheid en de omkeerbaarheid van het oxidatieproces werd door middel van UV-vis spectroscopie duidelijk aangetoond.

Tenslotte werd een hypothese over de oorsprong van het verschil in regio-specificiteit van de gebruikte polymerisatiemethodes (GRIM versus ‘aangepaste McCullough’ methode) naar voren geschoven.

Verder onderzoek naar het polymerisatiemechanisme met betrekking tot poly(3-alkoxythiofenen) is in het kader van een doctoraatsproject ter studie. In deze studie wordt getracht om het polymerisatieproces van deze veelbelovende polymeren in detail aan te tonen.

In een volgend hoofdstuk werd de invloed van het substitutiepatroon op de chiroptische eigenschappen van poly(3-alkoxythiofenen) bestudeerd. Hiervoor werden twee polymeren met elkaar vergeleken: enerzijds het chirale head-to-tail (HT) poly(3-alkoxythiofeen), bereid met de ‘aangepaste McCullough’ methode en het chirale, regioregelmatic head-to-head-tail-to-tail (HH-TT) gekoppeld poly(3-alkoxythiofeen), bereid door middel van een Stille-koppeling uitgaande van een gedibromeerd en een gedistannyleerd HH-gekoppelde bithiofeen-eenheid. De chiroptische eigenschappen van deze twee chirale poly(3-alkoxythiofenen), die enkel verschillen in hun substitutiepatroon, werden in detail met elkaar vergeleken. De UV-vis- en CD spectra van het HH-TT poly(3-alkoxythiofeen) vertonen een bijkomende band met een overeenkomstig monosignaat Cotton-effect. Deze extra band kan toegeschreven worden aan de meer symmetrische structuur van het HH-TT poly(3-alkoxythiofeen), waardoor dit polymeer een andere (chirale) supramoleculaire organisatie aanneemt.

Uit deze studie volgt duidelijk dat regioregelmatige poly(3-alkoxythiofenen) veelbelovende materialen zijn voor toepassingen, zoals organische licht emitterende diodes (oLED's), fotonvoltaïsche cellen en veld-effect transistoren. Daarom is verder onderzoek naar de implementatie van deze polymeren in bovenstaande toepassingen zeer nuttig.

Een andere, concrete uitbreiding van de studie van poly(3-alkoxythiofenen), is het vervangen van het zuurstofatoom (alkoxygroep) door een zwavelatoom (thioalkylgroep). Dit onderzoek werd reeds in het kader van een doctoraatsproject binnen onze onderzoeksgroep opgestart. Het verschil in grootte (Van der Waals straal) en het verschil in eigenschappen tussen een zuurstof- en een zwavelatoom zullen waarschijnlijk een invloed hebben op de chiroptische eigenschappen van het polymeer. Een laatste vraag die men zich hier bij kan stellen is hoe het 3-thioalkylthiofeen zich zal gedragen in de GRIM en de 'aangepaste McCullough' methode.

Daarna werden nieuwe, chirale alternerende copolymeren van 2,5-dialkoxybenzenen en 3,3'-dialkoxy-2,2'-bithiofenen bereid en werden hun chiroptische eigenschappen bestudeerd. De copolymeren werden met behulp van een Stille-koppelingsreactie gesynthetiseerd en vertonen grote conjugatielengtes in zowel oplossing als in film. Uit fluorescentie- en UV-vis spectroscopie volgt dat de polymeren in oplossing als rigide, sterk geconjugeerde polymeerketens aanwezig zijn. In een slecht solventmengsel (toevoegen van methanol) aggregeren de polymeren, en wanneer chirale alkoxy substituenten gebruikt werden, werd een (bisignaat) Cotton effect waargenomen wat duidt op de aanwezigheid van supramoleculaire chiraliteit. Wanneer de polymeerfilms een warmtebehandeling ondergingen (*annealen*), werden zeer grote Cotton effecten geobserveerd. De bijdrage van (mogelijk) "pseudo" circulair dichroïsme werd hierbij uitvoerig uiteengezet. Aangezien deze copolymeren gemakkelijk geoxideerd kunnen worden en hoge  $g_{\text{abs}}$ -waarden vertonen, kunnen deze materialen veelbelovende kandidaten zijn als toepassing in chirale polymere geleiders.

In een laatste onderdeel van dit werk werden gefunctionaliseerde poly(fenyleen-*alt*-bithiofenen) ontwikkeld en bereid. De monomeren werden gefunctionaliseerd met beschermde carbonzuur- en aminofuncties (*tert*-butylester en Boc respectievelijk) en vervolgens met behulp van een Stille-

koppelingsreactie gepolymeriseerd. De (beschermde) polymeren gedragen zich opnieuw als conjugeerde, rigide polymeerketens in oplossing en aggregeren in een niet-solvent of in film. Een opvallende waarneming hierbij is dat significant meer methanol (niet-solvent) dan normaal moet toegevoegd worden om de polymeren te aggregeren. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de aanwezigheid van volumineuze groepen (*tert*-butylester en Boc) in de zijketens. Bij het gebruik van chirale alkyloxygroepen wordt een bisignaat Cotton effect waargenomen, wat duidt op de chirale, supramoleculaire stapeling van de polymeren.

In een volgende stap werd de schermgroep (*tert*-butylester in het geval van het carbonzuur) verwijderd. Daarna werd onderzocht of door toevoegen van een chiraal additief, namelijk een amine, chirale aggregatie kon geïnduceerd worden. Intensief onderzoek naar de juiste parameters en de juiste chirale amines leidde tot enig succes: het carbonzuur-gefunctionaliseerd copolymeer aggregaert bij toevoegen van een chiraal amine, resulterend in de aanwezigheid van een bisignaat Cotton effect.

Verder onderzoek op dit laatste onderwerp loont zeker de moeite. Zo kan bijvoorbeeld nagegaan worden of de chirale sensor kan uitgebreid worden naar een biosensor. Hierbij zou er transductie optreden van een chirale respons (interactie van een functionele groep in het polymeer met een chiraal biomolecule) naar de supramoleculaire organisatie van het polymeer, resulterend in de verschijning/verandering van een CD effect. Ook het meten van andere parameters kan een mogelijke optie zijn, bijvoorbeeld de geleidbaarheid van de polymeren die kan variëren in de aanwezigheid van een biomolecule. Voorbeelden van mogelijke biomoleculen zijn bijvoorbeeld aminozuren, biotine, eenvoudige proteïnen, enzovoort. De uitbreiding naar andere functionele groepen in de polymeerketen is tevens ook een piste voor verder onderzoek. De invoering van oligo-ethersubstituenten of kroonethers zijn hierbij maar enkele suggesties.



# X Experimentele technieken

---

---

## X.1 NMR spectroscopie

$^1\text{H}$ -NMR spectroscopie werd gebruikt om de structuur en zuiverheid van de monomeren, tussenproducten en polymeren te bepalen. Van nieuwe verbindingen werd eveneens een  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum opgenomen. De NMR metingen werden uitgevoerd op een Bruker Avance 300 en een Bruker AMX-400.

## X.2 Smeltpuntsbepaling

Van alle vaste tussen- en eindproducten werd het smeltpunt met behulp van een optische microscoop bepaald.

## X.3 Gelpermeatiechromatografie (GPC)

Gelpermeatiechromatografie (GPC) werd gebruikt om de gemiddelde molecuulmassa's en de polydispersiteiten van de bereide polymeren te bepalen. De polymeren worden vooraf opgelost in een weinig solvent (chloroform of THF) en gefiltreerd (Millex-F6 filters, poriëngrootte 0,20  $\mu\text{m}$ ). Er werden twee apparaten gebruikt: enerzijds een Waters HP-GPC en anderzijds een Shimadzu 10A-GPC. Er worden vier kolommen in serie geschakeld, gevuld met  $\mu$ -styragel met poriëngrootte 500,  $10^3$ ,  $10^4$ , en  $10^5$  Å (Waters HP-GPC) of één kolom (PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED-D) (Shimadzu 10A-GPC). Bij beide apparaten werd THF of chloroform als eluens gebruikt. De detectie gebeurt met een differentiële refractometer en met een UV spectrofotometer.

## X.4 Massaspectrometrie

Van alle monomeren werden hun massaspectra opgenomen. Het gebruikte toestel is een Thermo Electron massaspectrometer, type LCQ, Agilent

HP5989. De gebruikte ionisatietechniek van de verbindingen is de elektron-impact methode (EI).

## X.5 Differentiële scanning calorimetrie (DSC)

Met behulp van differentiële scanning calorimetrie (DSC) werden de thermische overgangen (glasovergangstemperatuur ( $T_g$ ) of smelttemperatuur ( $T_m$ )) van het polymeermateriaal onderzocht. Het gebruikte apparaat is een Perkin Elmer DSC 7. De opwarmingsnelheid van het onderzochte staal is typisch 20 of 50 °C/min. Dit werd voor elke specifiek geval bij de experimentele bespreking vermeld.

## X.6 Polarimetrie

Met polarimetrie werd de draaiingshoek van de gesynthetiseerde chirale verbindingen bepaald. Monochromatisch, lineair gepolariseerd licht wordt doorheen een oplossing van het te onderzoeken materiaal gebracht. Vervolgens wordt de hoek waarover het trillingsvlak gedraaid is, bepaald. Uit de gemeten draaiingshoek kan dan de specifieke optische rotatie eenvoudig berekend worden.

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot c \cdot l$$

$\alpha$  = draaiingshoek (deg)  
 $[\alpha]_{\lambda}^T$  = specifieke optische rotatie (deg·ml·g<sup>-1</sup>·dm<sup>-1</sup>)  
 $c$  = concentratie (g/ml)  
 $l$  = cellengte (dm)

De specifieke optische rotatie is, naast de golflengte, de temperatuur en de aard van de verbinding, ook afhankelijk van het solvent waarin de meting werd uitgevoerd en de concentratie. De concentratie (in g/100 ml oplossing) en het solvent werden daarom eveneens vermeld. Het gebruikte apparaat is een Optical Activity Polaar 20 van Analis.

## X.7 UV-vis spectroscopie (UV-vis)

Met deze techniek werden de  $\lambda_{\max}$ , de golflengte van maximale absorptie, van de verschillende polymeren gemeten, dit zowel in oplossing als in film. In oplossing geldt de wet van Lambert-Beer, waaruit de molaire absorptie-

coëfficiënt ( $\varepsilon$ ) berekend kan worden. Het gebruikte apparaat is een Varian Cary 400.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$A$  = absorptantie

$\varepsilon$  = molaire absorptiecoëfficiënt ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$c$  = concentratie (mol/l)

$l$  = cellengte (cm)

## X.8 Circulair dichroïsme (CD)

Circulair dichroïsme (CD) werd gebruikt om de chirale (supramoleculaire) structuur van de polymeren te onderzoeken. Een CD spectrum geeft de evolutie van de ellipticiteit weer in functie van de golflengte. Alleen bij die golflengte waar een chirale groep absorbeert, kan een signaal waargenomen worden. Bij het meten van polymeerfilms wordt de film  $90^\circ$  gedraaid om detectie van artefacten uit te sluiten. Het gebruikte apparaat is een JASCO 810.

## X.9 Fluorescentie spectroscopie

De polymeermonsters worden nabij hun  $\lambda_{\text{max}}$ -waarde geëxciteerd en uit het resulterende fluorescentiespectrum worden de *Stokes-verschuiving* en de breedte van de fluorescentieband op halve hoogte ('full width at half maximum',  $\text{fwhm}_{\text{em}}$ ), berekend. De quantumrendementen ( $\Phi_f$ ) worden door middel van secundaire methodes berekend.<sup>136,137</sup> Hierbij wordt cresyl violet perchlooraat ( $\lambda_{\text{em}} = 621 \text{ nm}$ ,  $\Phi_f = 0,54$  in methanol) als standaard gebruikt en wordt voor de brekingsindices van de desbetreffende solventen gecorrigeerd. Het toestel waarmee de fluorescentiemetingen uitgevoerd zijn, is een pTi photon Technology International apparaat.

## X.10 Spincoaten

De glasplaatjes worden vooraf hydrofiel gemaakt door deze 30 minuten op te koken in een mengsel van geconcentreerd waterstofperoxide met enkele druppels ammoniak. Nadien worden de glasplaatje achtereenvolgens met gedestilleerd water en methanol afgespoeld. De behandelde plaatjes worden in methanol bewaard.

Polymeerfilms worden gemaakt door enkele druppels van een geconcentreerde polymeeroplossing (~6 mg polymeer/0,5 ml chloroform of THF) op een behandeld glasplaatje (2×2 cm) aan te brengen en dat vervolgens gedurende twintig seconden aan 1500 toeren/minuut rond te draaien. De gespincoate films worden best direct voor verdere metingen gebruikt.

### X.11 Cyclische voltammetrie (CV)

De elektrochemische cel voor het uitvoeren van cyclische-voltammetrische metingen bestaat uit drie elektroden die ondergedompeld zijn in een solvent. Dit solvent (bijvoorbeeld acetonitril) bevat het analyt (dat in het geval van polymeren ook als film op de werkelektrode kan voorkomen) en een inert elektrolyet  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0,1 M). De types elektrodes die gebruikt worden zijn:

- *werkelektrode*: Pt-werkelektrode
- *tegenelektrode*: Pt-draad
- *referentie-elektrode*: Ag/AgCl, Model 400: 3M NaCl / verzadigde AgCl-oplossing (M400 Ref. Electrode; Model 400 Filling Solution)

Bij cyclische voltammetrie (CV) wordt de potentiaal over de werkelektrode driehoeksgewijze in functie van de tijd gevarieerd. De scansnelheid die hier gehanteed wordt, is doorgaans 50 mV/s. Uit een cyclisch voltammogram kan de anodische piekpotentiaal ( $E_{pa}$ ) en de kathodische piekpotentiaal ( $E_{pc}$ ) afgeleid worden. De halve golfpotentiaal ( $E_{1/2}$ ) wordt gedefinieerd als:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Het apparaat dat voor de CV metingen gebruikt werd is een Princeton Applied Research PARSTAT 2273. Ferroceen werd telkens voor iedere reeks metingen als interne standaard gebruikt. De halve-golfpotentiaal van het Fe(II/III) koppel van ferroceen bedroeg 0,460 V (scansnelheid 50 mV/s).

---

---

# Referenties

---

---

- <sup>1</sup> C. K. Chiang, C. R. jr. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Mac Diarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098
- <sup>2</sup> R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 846
- <sup>3</sup> R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, **1955**
- <sup>4</sup> T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. V. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Sec. ed. Marcel Dekkers, inc. New York, Basel, **1998**
- <sup>5</sup> G. Wang, J. Swensen, D. Moses, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93(10), 6137
- <sup>6</sup> F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.*, **1991**, 41-43, 831
- <sup>7</sup> J. Burroughs, D. Bradley, A. Brown, A. Marks, K. Mackay, R. Friend, P. Burns, A. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539
- <sup>8</sup> M. Venkatesan, S. McGee, U. Mitra, *Thin Solid Films*, **1989**, 170, 151
- <sup>9</sup> D. Braun, A. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 1982
- <sup>10</sup> T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1980**, 18, 9
- <sup>11</sup> J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18, 2869
- <sup>12</sup> T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1214
- <sup>13</sup> M. Sato, H. Morii, *Polym. Commun.*, **1991**, 32, 42
- <sup>14</sup> M. Sato, H. Morii, *Macromolecules*, **1991**, 24, 1196
- <sup>15</sup> R. L. Elsenbaumer, K-Y. Jen, G. G. Miller, H. Eckhardt, L. W. Shacklette, R. Jow, in *Electronic Properties of Conjugated Polymers* (Eds: H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth) Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 76, Springer, Berlin, **1987**, p.400

- <sup>16</sup> K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1985**, 53, 79
- <sup>17</sup> R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.*, **1986**, 15, 169
- <sup>18</sup> K. Y. Jen, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1346
- <sup>19</sup> R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, **1986**, 15, 169
- <sup>20</sup> K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1984**, 23, L899
- <sup>21</sup> J.-E. Osterholm, J. Laakso, P. Nyholm, H. Isotalo, H. Stubb, O. Inganäs, W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **1988**, 28, C435
- <sup>22</sup> S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, *Synth. Met.*, **1989**, 28, 267
- <sup>23</sup> K. Yoshino, S. Nakajima, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1987**, 26, L1038
- <sup>24</sup> I. Kulszewicz-Bajer, A. Pawlicka, J. Plenkiewicz, A. Pron, S. Lefrant, *Synth. Met.*, **1989**, 30, 335
- <sup>25</sup> M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 3105
- <sup>26</sup> M. Pomerantz, J. J. Tseng, H. Zhu, S. J. Sproull, J. R. Reynolds, R. Uitz, H. J. Arnott, H. I. Haider, *Synth. Met.*, **1991**, 41-43, 825
- <sup>27</sup> M. S. A. Abdou, X. Lu, Z. W. Xie, F. Orfino, M. J. Deen, S. Holdcroft, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 631
- <sup>28</sup> F. Chen, P. G. Mehta, L. Takiff, R. D. McCullough, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1763
- <sup>29</sup> R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 904
- <sup>30</sup> G. Barbarella, A. Bongini, M. Zambianchi, *Macromolecules*, **1994**, 27, 3039
- <sup>31</sup> R. H. Baughman, R. R. Chance, *J. Appl. Phys.*, **1976**, 47, 4295
- <sup>32</sup> J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 3809
- <sup>33</sup> R. M. Souto Maior, K. Hinkelmann, F. Wudl, *Macromolecules*, **1990**, 23, 1268
- <sup>34</sup> M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, L. Firlej, P. Berier, M. Galtier, *Synth. Met.*, **1991**, 45, 385
- <sup>35</sup> M. Zagorska, B. Krishe, *Polymer*, **1990**, 31, 1379

- <sup>36</sup> B. Krishe, J. Hellberg, C. Lilja, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 19, 1476
- <sup>37</sup> R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 70
- <sup>38</sup> K. Tamoia, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4376
- <sup>39</sup> C. Van Pham, H. B. Mark, Jr., H. Zimmer, *Synth. Commun.*, **1986**, 16, 689
- <sup>40</sup> D. D. Cunningham, L. Laguren-Davidson, H. B. Mark, Jr., C. Van Pham, H. Zimmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1021
- <sup>41</sup> G. Consiglio, S. Gronowitz, A.-B. Hornfeldt, B. Maltesson, R. Noto, D. Spinelli, *Chem. Scr.*, **1977**, 11, 175
- <sup>42</sup> K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, 49, 1958
- <sup>43</sup> S. Kodama, I. Naajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 3347
- <sup>44</sup> R. D. McCullough, R. D. Lowe, *Polym. Prepr.*, **1992**, 33, 195
- <sup>45</sup> R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, D. L. Anderson, S. Tristram-Nagle, *Synth. Met.*, **1993**, 55, 1198
- <sup>46</sup> R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4910
- <sup>47</sup> R. D. McCullough, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, L. Miller, *Synth. Met.* **1995**, 69, 279
- <sup>48</sup> T.-A. Chen, R. D. Rieke, *Synth. Met.*, **1993**, 60, 175
- <sup>49</sup> T.-A. Chen, R. A. O'Brien, R. D. Rieke, *Macromolecules*, **1993**, 26, 3462
- <sup>50</sup> R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 250
- <sup>51</sup> R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4324
- <sup>52</sup> T.-A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10087
- <sup>53</sup> T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 233
- <sup>54</sup> A. Yasser, J. Roncali, F. Garnier, *Macromolecules*, **1989**, 22, 804
- <sup>55</sup> J. Roncali, A. Yasser, F. Garnier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 581
- <sup>56</sup> T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4364

- <sup>57</sup> J. Mardalen, E. J. Samuelsen, O. R. Gautun, P. H. Carlsen, *Solid State Commun.*, **1991**, 80, 687
- <sup>58</sup> W. A. Goedel, N. S., Somanathan, V. Enkelmann, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **1992**, 193, 1195
- <sup>59</sup> K. Faïd, M. Fréchette, M. Ranger, L. Mazerolle, I. Lévesque, M. Leclerc, T. A. Chen, R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1390
- <sup>60</sup> M. J. Winokur, D. Spiegel, Y. Kim, S. Hotta, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C419
- <sup>61</sup> K. Tashiro, K. Ono, Y. Minagawa, M. Kobayashi, T. Kawai, K. Yoshino, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1991**, 29, 1223
- <sup>62</sup> H. J. Fell, E. J. Samuelsen, J. Mardalen, P. H. J. Carlsen, *Synth. Met*, **1994**, 63, 157
- <sup>63</sup> O. Inganäs, G. Gustafsson, W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C377
- <sup>64</sup> C. Roux, J. Y. Bergeron, M. Leclerc, *Makromol. Chem.*, **1993**, 117, 233
- <sup>65</sup> P. O. Ekebad, O. Inganäs, *Polym. Commun.*, **1991**, 32, 436
- <sup>66</sup> L. Robitaille, M. Leclerc, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1847
- <sup>67</sup> F. Garnier, *Adv. Mater.*, **1989**, 1, 117
- <sup>68</sup> J. W. Thackeray, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem*, **1985**, 89, 5133
- <sup>69</sup> E. D. Chidsey, R. W. Murray, *Science*, **1986**, 231, 25
- <sup>70</sup> R. M. Wightman, *Science*, **1988**, 240, 415
- <sup>71</sup> T. M. Swager, M. Marsella, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 595
- <sup>72</sup> G. Zotti, *Synth. Met.*, **1992**, 51, 373
- <sup>73</sup> P. Bauerle, G. Gotz, M. Hiller, S. Scheib, T. Fischer, A. Segelbacher, M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring, M. Stoldt, C. Seidle, F. Geiger, H. Schweizer, E. Umbach, M. Schmelzer, S. Roth, H. Egelhaaf, D. Oelkrug, P. Emele, H. Port, *Synth. Met.*, **1993**, 61, 71
- <sup>74</sup> R. D. McCullough, S. P. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11608
- <sup>75</sup> R. D. McCullough, S. P. Williams, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2001
- <sup>76</sup> R. D. McCullough, P. C. Ewbank, R. S. Loewe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 633
- <sup>77</sup> R. D. McCullough, P. C. Ewbank, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 311
- <sup>78</sup> N. Harada, K. Nakanishi in *Circular Dichroic Spectroscopy*, University Science Books Oxford University Press, **1983**



- <sup>79</sup> F. Ciardelli, S. Lanzillo, O. Pieroni, *Makromol. Chem.*, **1967**, 103, 1
- <sup>80</sup> Voor een overzicht zie: L. Pu, *Acta Polym.*, **1997**, 48, 116
- <sup>81</sup> E. Yashima, S. Huang, Y. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1811
- <sup>82</sup> L. Pu, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2405
- <sup>83</sup> L. Pu, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2227
- <sup>84</sup> M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 256, 439
- <sup>85</sup> M. M. Bouman, E. W. Meijer, *Polym. Prepr.*, **1994**, 35, 309
- <sup>86</sup> B. M. W. Langeveld-Voss, D. Beljonne, Z. Shuai, R. A. J. Janssen, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, J. L. Brédas, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1343
- <sup>87</sup> B. M. W. Langeveld-Voss R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4908
- <sup>88</sup> E. Harlev, F. Wudl, In *Conjugated Polymers and Related Materials. The interconnection of Chemical and Electronic Structure* (Eds. W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Ranby), Proc. of the 81<sup>st</sup> Nobel Symp., Oxford University Press, Oxford **1993**, p. 139
- <sup>89</sup> R. Fiesel, U. Scherf, *Acta Polym.*, **1998**, 49, 445
- <sup>90</sup> R. Fiesel, D. Neher, U. Scherf, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1457
- <sup>91</sup> R. Fiesel, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, 19, 427
- <sup>92</sup> F. Andreani, L. Angiolini, D. Caretta, E. Salatelli, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1109
- <sup>93</sup> F. Goldoni, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4629
- <sup>94</sup> S. Tanaka, K. Kaeriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 1908
- <sup>95</sup> M. R. Bryce, A. Chissel, P. Kathirgamanthan, D. Parker, N. R. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 466
- <sup>96</sup> G. Daoust, M. Leclerc, *Macromolecules*, **1991**, 24, 455
- <sup>97</sup> R. Cloutier, M. Leclerc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1991**, 1194
- <sup>98</sup> S. Chen, C. Tsai, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2234-2239
- <sup>99</sup> R. Sugimoto, S. Taketa, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Press.*, **1986**, 1, 635
- <sup>100</sup> J.-E. Osterholm, J. Laakso, P. Nyholm, H. Isolato, H. Stubb, O. Inganas, W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C435

- <sup>101</sup> A. Iraqi, D. Clark, R. Jones, A. Krier, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1220
- <sup>102</sup> Z.-B. Zhang, M. Fujiki, *Polymer Journal*, **2001**, 33, 597
- <sup>103</sup> E. E. Sheina, R. D. McCullough, *Polymer Preprints*, **2003**, 44(2), 885
- <sup>104</sup> S. Gronowitz, *Arkiv for Kemi*, **1958**, 12, 239
- <sup>105</sup> P. Wegener, M. Feldhaus, H. Litterer, *US Patent* **1990**, 4,931,568
- <sup>106</sup> X. Hu, L. Xu, *Polymer*, **2000**, 41, 9147
- <sup>107</sup> J. Liu, R. S. Loewe, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **1999**, 32, 5777
- <sup>108</sup> B. M. W. Langeveld-Voss, M. M. Bouman, M. P. T. Chirstiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Polym. Prepr.*, **1996**, 37, 499
- <sup>109</sup> B. M. W. Langeveld-Voss, R. J. M. Waterval, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Macromolecules*, **1999**, 32, 227
- <sup>110</sup> G. Bidan, S. Guillerez, V. Sorokin, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 157
- <sup>111</sup> H. Siringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature (London)*, **1999**, 401, 685
- <sup>112</sup> R. L. Elsenbaumer, H. Eckhardt, Z. Iqbal, J. Toth, R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 118, 111
- <sup>113</sup> D. Kothar, V. Joshi, P. K. Ghosh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 917
- <sup>114</sup> F. Chen, P. Akhtar, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, *Aust. J. Chem.*, **1997**, 50, 939
- <sup>115</sup> E. E. Havinga, M. M. Bouman, E. W. Meijer, A. Pomp, M. M. J. Simenon, *Synth. Met.*, **1994**, 66, 93
- <sup>116</sup> G.-L. Yuan, N. Kuramoto, *Chem. Lett.*, **2002**, 544
- <sup>117</sup> H. Goto, A. Kazuo, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, 25, 1482
- <sup>118</sup> D. Caras-Quintero, P. Bäuerle, *Chem. Commun*, **2004**, 8, 926
- <sup>119</sup> E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2004**, 37, 3526
- <sup>120</sup> M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2005**, 38, 8649
- <sup>121</sup> A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2004**, 37, 1169
- <sup>122</sup> R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17542

- <sup>123</sup> J.-E. Malika, G. Sauvé, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2005**, 38, 10346
- <sup>124</sup> M. Zagorska, B. Kirsche, *Polymer*, **1990**, 31, 1379
- <sup>125</sup> L. L. Miller, Y. Yu, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6813
- <sup>126</sup> F. Demanze, A. Yasser, F. Garnier, *Macromolecules*, **1996**, 29, 4267
- <sup>127</sup> M. C. Gallazzi, L. Tassoni, C. Bertarelli, G. Pioggia, F. Di Francesco, E. Montoneri, *Sensors and Actuators*, **2003**, B 88, 178
- <sup>128</sup> E. Khor, S. C. Ng, H. C. Li, S. Chai, *Heterocycles*, 1991, 32, 1805
- <sup>129</sup> K. Faïd, R. Cloutier, M. Leclerc, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2501
- <sup>130</sup> R. Fiesel, C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. Scherf, U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid. Commun.*, **1999**, 20, 107
- <sup>131</sup> J. N. Wilson, W. Steffen, T. G. McKenz, G. Lieser, M. Oda, D. Neher, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6830
- <sup>132</sup> F. Babudri, D. Colangiuli, L. Di Bari, G. M. Farinola, O. H. Omar, F. Naso, G. Pescitelli, *Macromolecules*, **2006**, 39, 5206
- <sup>133</sup> K. Ogawa, S. C. Rasmussen, *Macromolecules*, **2006**, 39, 1771
- <sup>134</sup> G. Koeckelberghs, L. De Cremer, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4173
- <sup>135</sup> B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. J. Brauer, C. W. Lehmann, U. Scherf, T. Farrell, *J. Pol. Sci., Part A: Pol. Chem.*, **2006**, 44, 5533
- <sup>136</sup> *Standards in Fluorescence Spectrometry*, Miller, J. N., Ed.; Chapman and Hall: New York, **1981**; pp 68-78
- <sup>137</sup> *Handbook of Organic Photochemistry*; Scaiano, J. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, **1989**; pp 233-236 en bijhorende referenties
- <sup>138</sup> G. Lakhwani, G. Koeckelberghs, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 437, 193
- <sup>139</sup> M. R. Craig, P. Jonkheim, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1435
- <sup>140</sup> V. Farina, B. Krihnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9585
- <sup>141</sup> Z. Bao, K. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12426
- <sup>142</sup> G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, C. Samyn, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5554

- <sup>143</sup> S. C. J. Meskers, E. Peeters, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 589
- <sup>144</sup> M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science*, **1995**, 268, 1860
- <sup>145</sup> M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 4181
- <sup>146</sup> M. M. Green, M. P. Reidy, R. J. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, J. Willson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 6452
- <sup>147</sup> H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, M. M. Green, S. K. Jha, C. Andreola, M. P. Reidy, *Macromolecules*, **1998**, 31, 6362
- <sup>148</sup> M. Oda, H.-G. Nothofer, U. Scherf, V. Sunjic, D. Richter, W. Regenstien, D. Neher, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6792
- <sup>149</sup> Y. Geng, A. Trajkovska, S. W. Culligan, J. J. Ou, H. M. P. Chen, D. Katsis, S. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14032
- <sup>150</sup> M. Ishikawa, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7448
- <sup>151</sup> Y. Hase, M. Ishikawa, R. Muraki, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules*, **2006**, 39, 6003
- <sup>152</sup> M. A. Saito, K. Maeda, H. Onouchi, E. Yashima, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4616
- <sup>153</sup> K. Nagai, K. Maeda, Y. Takeyama, K. Sakajiri, E. Yashima, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5444
- <sup>154</sup> K. Maeda, K. Morioka, E. Yashima, *Macromolecules*, **2007**, 40, 1349
- <sup>155</sup> K. Maeda, N. Yamamoto, Y. Okamoto, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5924
- <sup>156</sup> M. R. Majidi, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, *Polymer*, **1994**, 35, 3113
- <sup>157</sup> E. E. Havinga, M. M. Bouman, E. W. Meijer, A. Pomp, M. M. J. Simenon, *Synth. Met.*, **1994**, 66, 93
- <sup>158</sup> M. Majidi, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, *Polymer*, **1995**, 36, 3597
- <sup>159</sup> Tietze, Lutz-Friedjan in *Reactions and Synthesis in the organic chemistry laboratory*, p. 253
- <sup>160</sup> H. Wiener, C. Gilon, *J. Mol. Catal.*, **1986**, 37, 45
- <sup>161</sup> A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 46, 4475
- <sup>162</sup> A. J. Pearson, J. J. Hwang, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3466

- <sup>163</sup> X. Qin, T. Tzvekov, X. Liu, D.-C. Lee, L. Yu, D. C. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13232
- <sup>164</sup> P. Piatek, D. T. Gryko, A. Szumna, J. Jurczak, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 5769
- <sup>165</sup> D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, D. Li, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 737
- <sup>166</sup> S. Isomura, P. Wirsching, K. D. Janda, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 4115
- <sup>167</sup> C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8655
- <sup>168</sup> D. Felder, D. Guillon, R. Lévy, A. Mathis, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, J.-L. Rehspringer, J. J. Schell, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 887
- <sup>169</sup> J.-F. Nierengarten, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38(44), 7737
- <sup>170</sup> Z. Liang, O. M. Cabarcos, D. L. Allara, Q. Wang, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 823
- <sup>171</sup> F. Hua, E. J. Ruckenstein, *Pol. Sc. Part A, Pol. Chem.*, **2005**, 43, 1090
- <sup>172</sup> B. F. Lundt, N. L. Johansen, A. Voland, J. Markussen, *Int. Peptide Protein Res.*, **1978**, 12, 258
- <sup>173</sup> Y. B. Alakhov, A. A. Kiryushkin, V. M., *J. C. S. Chem. Comm.*, **1970**, 406
- <sup>174</sup> S. Sakakibara, in *Peptides, Proceedings of the 5th American Peptide Symposium* (M. Goodman, J. Meienhofer, eds.), **1977**, blz. 436-447, J. Wiley and Sons, New York
- <sup>175</sup> E. Wünsch, E. Jaeger, L. Kisfaludy, M. Löw, *Angew. Chem.*, **1977**, 89, 330
- <sup>176</sup> E. R. Lermo, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Comm.*, **1999**, 791



# Publicatielijst

---

---

## I Publicaties die niet rechtstreeks uit dit onderzoek voortvloeien

1. “*Synthesis and Properties of New Chiral Donor-Embedded Polybinaphthalenes for Nonlinear Optical Applications*”,  
G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, I. Picard, L. De Groof, T. Verbiest, A. Persoons, C. Samyn, *Macromolecules*, **2004**, 37, 8530-8537
2. “*Influence of Monomer Optical Purity on the Conformation and Properties of Chiral, Donor-Embedded Polybinaphthalenes for Nonlinear Optical Purposes*”,  
G. Koeckelberghs, T. Verbiest, M. Vangheluwe, L. De Groof, I. Asselberghs, I. Picard, K. Clays, A. Persoons, C. Samyn, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 118-121

## II Publicaties die rechtstreeks verband houden met dit onderzoek

1. “*Regioregular Poly(3-alkoxythiophene)s: Toward Soluble, Chiral Conjugated Polymers with a Stable Oxidized State*”,  
G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, C. Samyn, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5554-5559
2. “*Regioregularity in Poly(3-alkoxythiophene)s: Effects on the Faraday Rotation and Polymerization Mechanism*”,  
G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, K. Van Doorselaere, E. Robijns, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2006**, 27, 1920-1925
3. “*Chirality in Poly(phenylene-alt-bithiophene)s: A Comprehensive Study of Their Behavior in Film and Nonsolvents*”,  
G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **2007**, 40, 8142-8150

4. *“Influence of the Substitution Pattern on the Chiroptical Properties of Regioregular Poly(3-alkoxythiophene)s”*,  
M. Vangheluwe, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Macromolecules*, **2008**,  
41, 1041-1044
5. *“Functionalized Poly(phenylene-alt-bithiophene)s: Synthesis, Chiroptical Properties and Interaction with Chiral Amines”*,  
M. Vangheluwe, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, aangeboden ter publicatie



# Bijgewoonde Congressen

---

---

- BPG Annual Meeting, 27-28 mei 2004, Houffalize (België).  
Poster presentatie: *“Synthesis and Properties of Substituted Polythiophenes with a Stable Oxidized State”*.
- Frontiers in Polymer Science, 22-24 september 2004, Leuven (België), deelname.
- Symposium on Functional Polymer Materials, organized by the Belgian Polymer Group and the Division Macromolecules of the Royal Dutch Chemical Society, 7-8 oktober 2004, Sunparks, Mol (België).  
Poster presentatie: *“Synthesis and Properties of Substituted Polythiophenes with a Stable Oxidized State”*.
- BPG Annual Meeting, 19-20 mei 2005, La-Roche-en-Ardenne (België).  
Poster presentatie: *“Regioregular Poly(3-alkoxythiophene)s: Toward Soluble, Chiral Conjugated Polymers with a Stable Oxidized State”*.
- BPG Annual Meeting, 18-19 mei 2006, Oostende (België).  
Lezing: *“Synthesis and Properties of Chiral Poly(3-alkoxythiophene)s”*.
- 9<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics – ICONO ‘9 and International Conference on Organic Photonics and Electronics 2006, ICOPE 2006, 24-28 september 2006, Brugge (België), deelname.

- BPG Annual Meeting, 24-25 mei 2007, Houffalize (België).  
Poster presentatie: “*Synthesis and Properties of Chiral Poly[2,5-dialkoxyphenylene)-alt-(3,3'-dialkoxy-2,2'-bithiophene)]s*”.
- Chirality at the Nanoscale, 17-21 september 2007, Barcelona (Spanje).  
Lezing: “*Synthesis and Properties of Chiral Poly[2,5-dialkoxyphenylene)-alt-(3,3'-dialkoxy-2,2'-bithiophene)]s*”.



