



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 614 A1**4(51) **C 08 F 138/00**
C 08 F 4/70**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 277 785 0

(22) 26.06.85

(44) 27.08.86

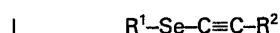
(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, DD
 (72) Richter, Andreas, Dr. rer. nat.; Fanghänel, Egon, Prof. Dr.; Kuprat, Matthias, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Poly-organylseleno-polyacetylenen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly-organylseleno-polyacetylenen. Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung als Polymerwerkstoffe, als Zwischenprodukte für die Synthese organischer Elektronenleiter und selenhaltiger Polymere. Die Herstellung geschieht erfindungsgemäß dadurch, daß Organylseleno-acetylene in Gegenwart eines Nickelsalz-Phosphin-Komplexes polymerisiert werden.

Erfindungsanspruch:

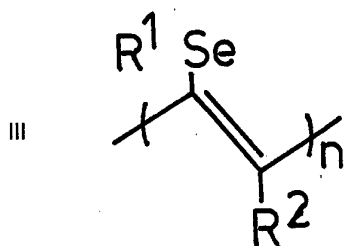
Verfahren zur Herstellung von Poly-organylseleno-polyacetylenen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Organylselenoacetylene der Formel I



wobei R^1 und R^2 Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, t-Butyl; Cycloalkyl, wie z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl; Aralkyl, wie z. B. Benzyl, Phenyl-ethyl; Aryl, wie z. B. Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl, wie z. B. Thienyl oder Furyl; R^2 außerdem Wasserstoff oder eine Gruppe wie $Se-R^3$ sein kann; wobei R^3 die oben für R^1 angegebene Bedeutung hat; wobei R^1 und/oder R^2 bzw. R^3 durch Gruppen wie Alkoxy, Alkylthio, Vinyl, Allyl, Cyano oder Halogen substituiert sein können, in Gegenwart eines Katalysators der Formel II



wobei R^4 , R^5 und R^6 die oben für R^1 angegebene Bedeutung haben und identische oder unterschiedliche Gruppen sein können; wobei sowohl die Reste R^{4-6} eines Phosphinliganden als auch die beiden Phosphinliganden über mindestens einen ihrer Reste untereinander verbunden sein können; wobei z. B. die folgenden Phosphinliganden realisiert sein können: Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tris- β -cyanoethylphosphin, Tri-cyclohexylphosphin, Tribenzylphosphin, Triphenylphosphin, Dibutylphenylphosphin, Cyclohexyl-benzylphenylphosphin, P-Butyl-phospholan, 1,2-Bis-diphenyl-phosphino-ethan; X^1 und X^2 Liganden wie z. B. Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid, Rhodanid sein können, wobei X^1 und X^2 identisch sein können; wobei der Katalysator der Formel II sowohl als fertiger Komplex als auch in Form seiner Komponenten eingesetzt werden kann, in einem organischen Lösungsmittel wie z. B. Tetrahydrofuran, Acetonitril, Butanol oder Methylenchlorid im Temperaturbereich zwischen $-30^\circ C$ bis $+100^\circ C$, vorzugsweise bei $15^\circ C$ bis $30^\circ C$ zu Poly-organylseleno-polyacetylenen der Formel III



wobei R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und n von 3 bis 10 und höher sein kann, umgesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly-organylseleno-polyacetylenen. Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung als Polymerwerkstoffe, als Zwischenprodukte für die Synthese polymerer organischer Elektronenleiter und selenhaltiger Polymere.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

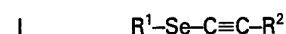
Poly-organylseleno-polyacetylene sind ein bislang nicht beschriebener Verbindungstyp.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Poly-organylseleno-polyacetylenen unter milden Reaktionsbedingungen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

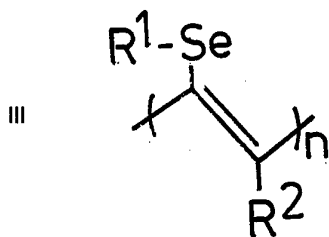
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Poly-organylseleno-polyacetylene unter milden Reaktionsbedingungen zu synthetisieren. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß Organylseleno-acetylene der Formel I



wobei R^1 und R^2 Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, t-Butyl; Cycloalkyl, wie z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl; Aralkyl, wie z. B. Benzyl, Phenyl-ethyl; Aryl, wie z. B. Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl, wie z. B. Thienyl oder Furyl; R^2 außerdem Wasserstoff oder eine Gruppe wie $Se-R^3$ sein kann; wobei R^3 die oben für R^1 angegebene Bedeutung hat; wobei R^1 und R^2 bzw. R^1 und R^3 identisch sein können; wobei R^1 und/oder R^2 bzw. R^3 durch Gruppen wie Alkoxy, Alkylthio, Vinyl, Allyl, Cyano oder Halogen substituiert sein können, in Gegenwart eines Katalysators der Formel II



wobei R^4 , R^5 und R^6 die oben für R^1 angegebene Bedeutung haben und identische oder unterschiedliche Gruppen sein können; wobei sowohl die Reste R^{4-6} eines Phosphinliganden als auch die beiden Phosphinliganden über mindestens einen ihrer Reste untereinander verbunden sein können; wobei z. B. die folgenden Phosphinliganden realisiert sein können: Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tris- β -cyanoethylphosphin, Tri-cyclohexylphosphin, Tribenzylphosphin, Triphenylphosphin, Dibutylphenylphosphin, Cyclohexyl-benzylphenylphosphin, P-Butyl-phospholan, 1,2-Bis-diphenylphosphino-ethan; X^1 und X^2 Liganden wie z. B. Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid, Rhodanid sein können, wobei X^1 und X^2 identisch sein können; wobei der Katalysator der Formel II sowohl als fertiger Komplex als auch in Form seiner Komponenten eingesetzt werden kann, in einem organischen Lösungsmittel wie z. B. Tetrahydrofuran, Acetonitril, Butanol oder Methylenchlorid im Temperaturbereich zwischen -30°C bis $+100^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei 15°C bis 30°C zu Poly-organylseleno-polyacetylenen der Formel III



wobei R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und n von 3 bis 10 und höher sein kann, umgesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Die nach den verschiedenen Varianten hergestellten Polyorganylseleno-polyacetylene der Formel III sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle Umsetzungen werden unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt.

Variante 1

Zu einer Lösung bzw. Suspension des Katalysators der Formel II in THF ($20 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$) gibt man ein Acetylen der Formel I (Molverhältnis Katalysator/Monomer von $1/2$ bis $1/500$, vorzugsweise $1/20$ bis $1/100$) und rührt bis kein Acetylen mehr umgesetzt wird. (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie). Fest ausgefallene Produkte werden abgesaugt, ansonsten wird durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels (z. B. Methanol oder Aceton) das Produkt zunächst ausgefällt. Eine Reinigung kann durch Lösen (z. B. in Methylenchlorid) und erneutes Ausfällen erreicht werden.

Variante 2

Man arbeitet wie in Variante 1 angegeben unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel.

Variante 3

Man löst bzw. suspendiert in Butanol die zur Bildung eines Komplexes der Formel II notwendigen Mengen Nickelsalz NiX^1X^2 (ggf. auch als Hydrat, wie z. B. $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Phosphinligand, fügt nach Beendigung der Komplexbildung ein Acetylen der Formel I hinzu (Molverhältnis wie in Variante 1 angegeben) und arbeitet nach Beendigung der Reaktion wie in Variante 1 beschrieben auf.

Tabelle 1 Poly-organylseleno-polyacetylene der Formel III Katalysator der Formel II ($\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{Ph}$; $\text{X}^1 = \text{X}^2$)

III	R^1	R^2	X^1	n	Ausbeute	Variante 1)
a	Me	Me-Se	Br	9 ± 1	77	2) 2)
b	Me	Me-Se	Br	6 ± 1	60	1) 2)
c	Et	Et-Se	I	6 ± 1	33	1) 2)
d	n-Prop	n-Prop-Se	Br	5 ± 1	24	2) 3)
e	Bz	Bz-Se	I	3	38	2) 4)
f	Et	H	Br	6 ± 1	51	2) 3)
g	Me	Ph	I	5 ± 1	13	1) 2)

1) Polymerisation bei 25°C durchgeführt

2) Molverhältnis Katalysator/Acetylen = $1/50$

3) Molverhältnis Katalysator/Acetylen = $1/100$

4) Molverhältnis Katalysator/Acetylen = $1/25$