

Durchlässigkeit. Eine ähnliche Tendenz tritt bei $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ auf (Abb. 4b), allerdings sind die Ströme hier für alle drei Dendrimergenerationen viel niedriger als bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, da das Kation von der positiv geladenen Dendrimeroberfläche elektrostatisch abgestoßen wird.

Wir haben hier vier Ergebnisse vorgestellt: 1) PAMAM-Dendrimere adsorbieren in hohen Oberflächenkonzentrationen irreversibel auf Gold. 2) Die Konformation von an Oberflächen haftenden Dendrimeren wird bei Kontakt mit C16SH durch Scherkräfte stark verändert. 3) Dendrimere wirken als Molekülschleusen, die maßgeschneidert werden können und somit einen selektiven Molekültransfer durch das Dendrimerinnere ermöglichen; dies ist das wichtigste Ergebnis. 4) Die primären Aminogruppen der oberflächengebundenen Dendrimere können leicht umfunktionalisiert werden, ohne daß ein signifikanter Dendrimerverlust zu verzeichnen ist.

Eingegangen am 20. Mai 1997 [Z10459]

Stichwörter: Dendrimere • Dünne Filme • Elektrochemie • Molekulare Erkennung • Supramolekulare Chemie

- [1] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988.
- [2] B. Alonso, M. Morán, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1440.
- [3] P. M. Saville, P. A. Reynolds, J. W. White, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, K. L. Wooley, J. Penfold, J. R. P. Webster, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8283.
- [4] S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8855.
- [5] V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* **1997**, *13*, 2171.
- [6] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437, zit. Lit.
- [7] O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir* **1995**, *11*, 1329.
- [8] R. Bilewicz, M. Majda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5464.
- [9] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113.
- [10] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138, zit. Lit.
- [11] L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir* **1993**, *9*, 1775.
- [12] Die technischen Daten stammen von Dendritech.
- [13] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226.
- [14] J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. de Brabander-van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417.
- [15] M. F. Ottaviani, S. Bossmann, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 661.
- [16] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, **1991**, Kap. 2.
- [17] D. L. Dermody, R. M. Crooks, T. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11912.
- [18] Nach den Ellipsometriemessungen nimmt die Dicke einer G4-PAMAM-modifizierten Oberfläche durch den Kontakt mit einer Lösung von C16SH in Ethanol von (1.9 ± 0.2) auf (3.7 ± 0.1) nm zu. Aus einer Modellierung der Ergebnisse mit der Näherung eines effektiven Mediums nach Bruggemann (H. Tompkins, *A Users Guide to Ellipsometry*, Academic Press, New York, **1993**, Appendix B) folgt ein Anwachsen der Höhe eines einzelnen Dendrimeren von 2.8 auf 5.5 nm. Frühere theoretische Berechnungen (siehe Lit. [10]) sind mit diesem Ergebnis in Einklang.

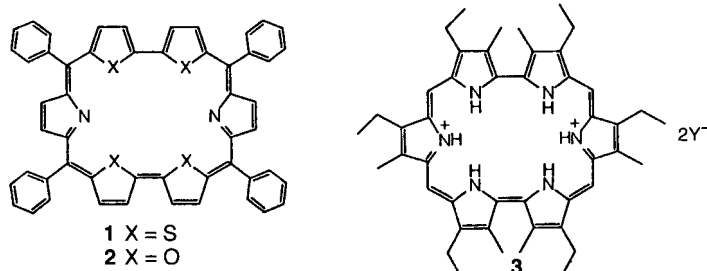
Tetrathia- und Tetraoxarubyrine: aromatische, Gerüst-modifizierte expandierte Porphyrine**

Alagar Srinivasan, VenkatRam M. Reddy, Jeyaprakash S. Narayanan, Bashyam Sridevi, Simi K. Pushpan, Murugaeson Ravikumar und Tavarekere K. Chandrashekar*

Professor Varadachari Krishnan zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bemühungen, die Porphyrinchemie durch die Entwicklung neuer Polypyrrolsysteme zu erweitern, haben zu beträchtlichen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der expandierten Porphyrine geführt.^[1] Dabei wurden mehrere Klassen von expandierten Porphyrinen, wie Sapphyrine,^[2] Pentaphyrine,^[3] Hexaphyrine,^[4] Rosarine,^[5] Rubyrine^[6] und Octaphyrine,^[7] hergestellt. Sie enthalten mehr als vier Pyrroleinheiten, die durch drei oder vier *meso*-Kohlenstoffbrücken verbunden sind. Viele Untersuchungen haben wertvolle Informationen über Aromatizität und Stabilität der Makrocyclen sowie über ihre Fähigkeit, als Chelatliganden Anionen, Kationen und neutralen Substrate zu komplexieren, geliefert.^[8]

Der Ersatz von einem oder mehreren Pyrrolringen durch andere Heterocyklen, wie Thiophen oder Furan, führt zu Gerüst-modifizierten expandierten Porphyrinen. Deren Eigenschaften können wegen der gegenüber den gut untersuchten Stickstoffanaloga^[9] veränderten Elektronenstruktur deutlich verschieden sein. Wir interessieren uns für solche Gerüst-modifizierten Porphyrinsysteme und haben bei unseren Untersuchungen bereits viele Ähnlichkeiten mit und Unterschiede zu den Stickstoffanaloga in elektrochemischen, photochemischen und optischen Eigenschaften entdeckt.^[10] Hier berichten wir über die ersten expandierten Porphyrine mit zwei Bithiophen- oder zwei Bifuraneinheiten, die durch vier Methinbrücken kovalent an zwei Pyrrolringe gebunden sind.^[11] Wir haben sie in Analogie zu ihrem Hexapyrrolhomologen Rubyrin **3**, das von Sessler et al.^[6] beschrieben wurde, als Tetrathia- **1** bzw. Tetraoxarubyrin **2** bezeichnet.

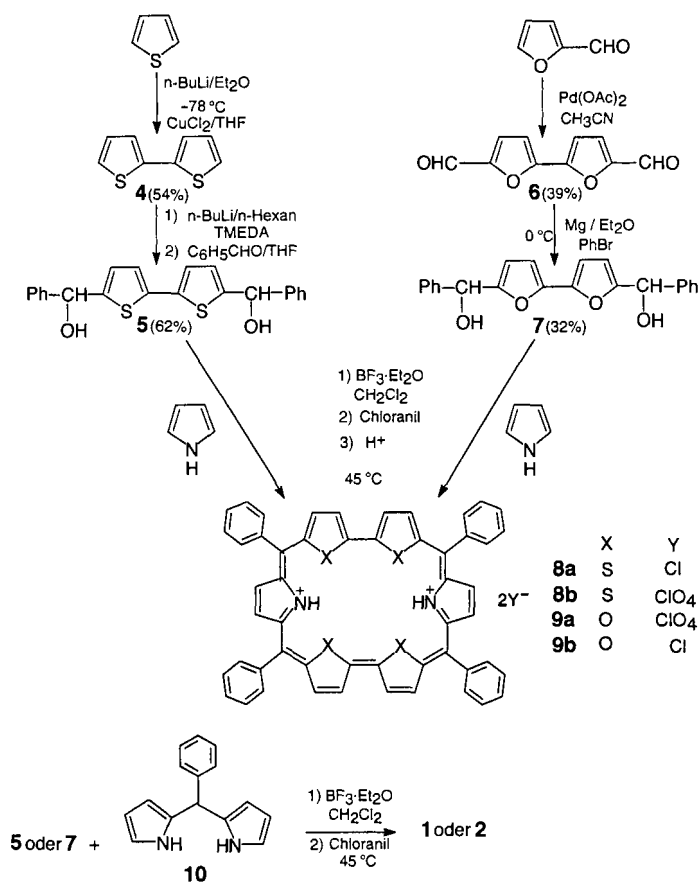


Zur Herstellung von expandierten Porphyrinen mit fünf oder sechs Ringen wird die säurekatalysierte [3+2]- oder [4+2]-MacDonald-Kondensation zwischen einem Dicarboxy-substituierten Tripyrromethan oder einer Tetrapyrroleinheit und Diformylbipyrrolen genutzt.^[2b,c,6] Wir wählten einen

* Prof. Dr. T. K. Chandrashekar, A. Srinivasan, Dr. V. M. Reddy, S. J. Narayanan, B. Sridevi, S. K. Pushpan, M. Ravikumar
Department of Chemistry, Indian Institute of Technology
Kanpur 208016 (Indien)
Telefax: Int. + 512/590007 oder 512/597436
E-mail: tkc@iitk.ernet.in

** Diese Arbeit wurde durch das Department of Science and Technology der indischen Regierung unterstützt.

Zugang, der sich von dem ableitet, der für die Synthese von Gerüst-modifizierten Mono- und Dithiaporphyrinen genutzt wird^[9] (Schema 1). Die beiden Diolschlüsselvorstufen **5** und



Schema 1. Synthese von Tetraoxa-2 und Tetrathiarubyrin **1**.

7, die aus Thiophen über **4** bzw. aus Furfural über **6** erhalten wurden, ergaben bei der Kondensation mit Pyrrol unter Lindsey-Bedingungen^[12a] und der anschließenden Oxidation mit Chloranil **1** bzw. **2** als metallisch glänzende, grüne Feststoffe in 28 bzw. 15 % Ausbeute, die mit HCl oder HClO₄ zu **8a, b** bzw. **9a, b** in Ausbeuten von 85–90 % protoniert werden konnten. Alternativ wurden **1** und **2** in 20 % Ausbeute durch Reaktion von **5** bzw. **7** mit Dipyrromethan **10**^[12b] unter Lindsey-Bedingungen^[12a] und anschließende Oxidation erhalten.

Die Zusammensetzungen von **1** und **2** wurden aus ihren FAB-Massenspektren abgeleitet, die Peaks bei 813 bzw. 750 mit 100 % Fragmentierung enthielten. In den elektronischen Absorptionsspektren von **1** (Abb. 1 a) und **2** in CH₂Cl₂ traten eine intensive Soret-Bande und vier Q-Banden auf. Die Spektren ähneln denen von *meso*-Tetraphenylporphyrinen, sind aber deutlich rotverschoben. Dies ist keine Überraschung, da das durchkonjugierte System in **1** und **2** größer ist (26 π -Elektronen) als in den *meso*-Tetraphenylporphyrinen (18 π -Elektronen).^[13] Die Protonierung von **1** und **2** durch Zugabe einer verdünnten Lösung von Trifluoressigsäure (TFA) in CH₂Cl₂ führt zu einer weiteren Rotverschiebung der Q- und Soret-Banden (Abb. 1 b). Dieser Effekt tritt auch bei *meso*-Tetraarylporphyrinen auf. Das Gegenion hat nur einen geringen Einfluß auf die Spektren, wie ein Vergleich mit den Spektren von **8a** und **9a** ergab. Die Ähnlichkeit der elektronischen Absorptionsspektren von **1** und **2** und ihren proto-

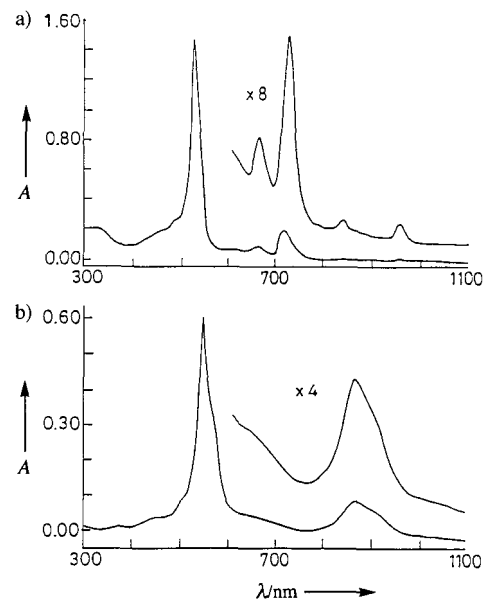


Abb. 1. Elektronische Absorptionsspektren von **1** (1.85×10^{-5} M) in CH₂Cl₂ a) ohne TFA und b) in Gegenwart von ca. 10^{-3} M TFA.

nierten Derivaten mit denen von *meso*-Arylporphyrinen und deren protonierten Derivaten spricht für den aromatischen Charakter von **1** und **2**.

Abbildung 2 zeigt die geometrieoptimierten Strukturen von **1** und **2**. Aus ihnen ist ersichtlich, daß sich die zwei Bithiophen-/Bifuraneneinheiten, eine mit einer Doppelbindung, die andere nur mit einer Einfachbindung zwischen den Ringen, in verschiedenen Ebenen befinden, was in Einklang

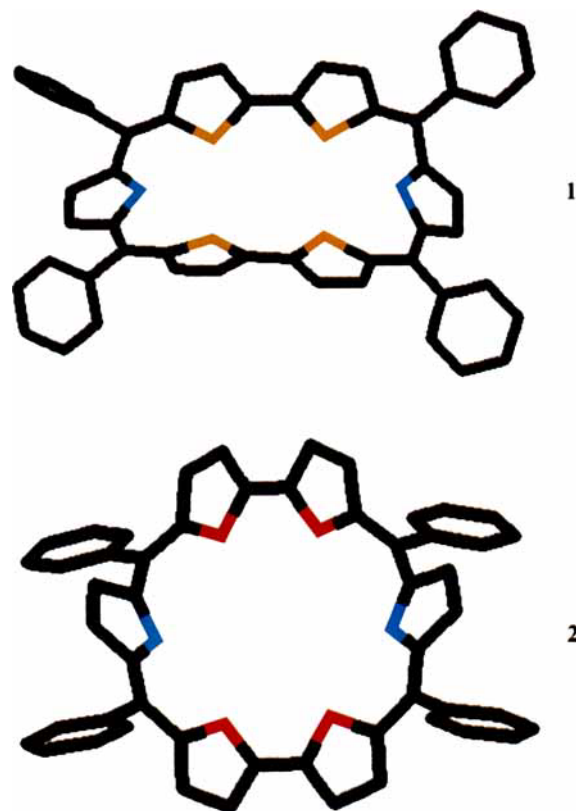
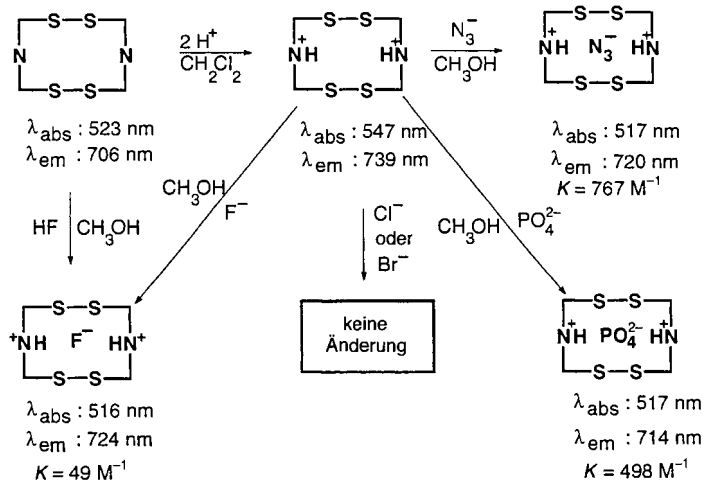


Abb. 2. Geometrieoptimierte Strukturen (Hyperchem 5.0 mit AM1-Basisatz) von **1** und **2**. Rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; blau: Stickstoff.

mit ihrer unterschiedlichen magnetischen Umgebung ist: Zwei Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum, die bei den Bithiophenprotonen 1.15 ppm und bei den Bifuranprotonen 1.00 ppm voneinander getrennt sind, beweisen deren magnetische Inäquivalenz. In **3** unterscheiden sich die Signallagen der Substituenten an den beiden Bipyrrroleinheiten ebenfalls, und zwar um ca. 2 ppm.^[6] Die Verschiebung der inneren NH-Protonen von **1** und **2** in protonierter Form (CDCl_3 -Lösung, deuterierte TFA (99%)) ist mit $\delta = -5.15$ bzw. -4.82 ein weiterer Beleg für den aromatischen Charakter dieser Verbindungen.

Weitere Hinweise auf den aromatischen Charakter von **1**, **8a** und **8b** erhält man aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen. Die zwei quasireversiblen Ringreduktionen von **1** in CH_2Cl_2 deuten auf eine Stabilisierung des LUMO gegenüber den LUMOs von *meso*-Tetraarylporphyrinen um 370 mV hin. Eine Abschätzung des HOMO-LUMO-Abstands ergibt für **8b** in CH_3CN 1.64 V und damit eine deutliche Abnahme gegenüber Sapphyrin (1.88 V^[14]) und *meso*-Tetraphenylporphyrin (2.26 V^[10]). Dies erklärt die starke Rotverschiebung in den Spektren von **1** und seinen protonierten Derivaten.

Die Titration einer methanolischen Lösung von **8a** und **8b** mit Anionen (F^- , N_3^- und Adenosinmonophosphat (AMP)) führte zu einer Abnahme der Absorption, einer Blauverschiebung der Soret-Bande um ca. 30 nm und einer Blauverschiebung der Emissionsbanden um ca. 15 nm bei zugleich erhöhter Emissionsintensität (mit AMP ist der Anstieg am höchsten (etwa 200 %), wahrscheinlich als Folge einer Ladungsneutralisierung). Dies deutet auf ein Binden von Anionen ähnlich wie bei Sapphyrin^[8] hin (Schema 2). Für



Schema 2. Anionenbindungseigenschaften von Tetrathiarubyrin 1.

die durch Analyse der Absorptionsdaten unter Verwendung der Nash-Gleichung^[15] ermittelten Bindungskonstanten gilt $\text{N}_3^- > \text{AMP} > \text{F}^-$ (siehe Schema 2). Transportexperimente mit **8a** in U-Rohren^[16] ergaben, daß F^- und AMP von dieser Verbindung langsamer transportiert werden als von Sapphyrin und **3**.

Unsere relativ einfache Synthesemethode hat zu zwei Gerüst-modifizierten expandierten Porphyrinen mit 26 π -Elektronen geführt, deren Anionenbindungsfähigkeiten untersucht wurden. Diese Methode vermeidet die schwierige Synthese von empfindlichen Vorstufen, wie Tripyrrometha-

nen und Tetrapyrroleinheiten, die für [3+2]- und [4+2]-Kondensationen benötigt werden. Die Verfügbarkeit von Gramm-Mengen **1** und **2** ermöglicht ausführliche spektroskopische und photochemische Untersuchungen, die mehr Licht auf die Verwendbarkeit dieser Materialien für medizinische Anwendungen, z. B. als Sensibilisatoren für die photodynamische Therapie und als NMR-Kontrastmittel, werfen könnten.

Experimentelles

1: 1 g (2.65 mmol) **5** [**9b**] und 0.184 mL (2.65 mmol) Pyrrol wurden in wasserfreiem Dichlormethan (800 mL) 15 min bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Danach wurden 10 Mol-% $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als frisch destillierte, 2.5 M Lösung in wasserfreiem Dichlormethan zugegeben. Die Lösung wurde eine weitere Stunde gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde der Luft ausgesetzt, Chloranil (1 g, 4 mmol) wurde zugegeben, und das Gemisch wurde in einem auf 45°C vorgeheizten Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt. Die zweite, dunkelviolette Fraktion nach einer ersten, braunen Fraktion, die mit 70/30 Dichlormethan/Essigsäureethylester eluiert wurde, wurde als **1** identifiziert (28 % Ausbeute). Mit Dipyrromethan **10** statt Pyrrol erhielt man **1** in 20 % Ausbeute. **2** wurde analog **1**, mit **6** anstelle von **5**, erhalten.

Spektroskopische Daten der neuen Verbindungen:

1: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.98$ (m, 12 H), 8.55 (m, 8 H), 9.06 (s, 4 H), 10.49–10.50 (d, $J = 3.00$ Hz, 4 H), 11.64–11.66 (d, $J = 6$ Hz, 4 H); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3/TFA): $\delta = -5.15$ (s, 2 H), 8.32–8.34 (m, 12 H), 9.02–9.04 (m, 8 H), 9.41 (s, 4 H), 10.96–10.98 (d, $J = 3$ Hz), 11.74–11.76 (d, $J = 6$ Hz); UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/1\% \text{ Et}_3\text{N}$): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 523 (79.81), 659 (4.88), 717 (10.18), 837 (0.55), 958 nm (0.60); Emissionsspektrum (CH_2Cl_2): $\lambda = 706$, 768 nm; MS (FAB): m/z (%): 813 (100); Cyclovoltammetrie [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAP}$ (1×10^{-2} M)]: $E_{1/2}(\text{R1}) = -0.86$ V ($\Delta E_p = 150$ mV); $E_{1/2}(\text{R2}) = -1.05$ V ($\Delta E_p = 110$ mV); $\Delta E(\text{Red}) = 190$ mV; UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 449 (3.3), 543 (44.0), 867 nm (6.2).

2: UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/1\% \text{ Et}_3\text{N}$): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 525 (5.97), 674 (1.04), 739 (1.86), 860 (0.70), 968 nm (0.93); MS (FAB): m/z (%): 750 (100); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3/TFA): $\delta = -4.82$ (s, 2 H), 8.13–8.15 (m, 12 H), 8.27–8.29 (m, 8 H), 9.00 (s, 4 H), 10.71–10.72 (d, $J = 3$ Hz, 4 H), 11.29–11.30 (d, $J = 3$ Hz, 4 H); UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 544 (15.7), 836 nm (3.96).

8a: UV/Vis (MeOH/1 % HCl): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 449 (3.50), 542 (29.95), 866 nm (6.53); Emissionsspektrum (MeOH/1 % HCl): $\lambda = 739$ nm; MS (FAB): m/z (%): 815 (65).

8b: UV/Vis (MeOH/1 % HClO_4): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 448 (5.21), 542 (26.80), 863 nm (5.04); MS (FAB): m/z (%): 815 (35); Cyclovoltammetrie [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAP}$ (1×10^{-2} M)]: $E_{1/2}(\text{R1}) = -0.78$ V ($\Delta E_p = 130$ mV); $E_{1/2}(\text{R2}) = -1.41$ V ($\Delta E_p = 110$ mV); $\Delta E(\text{Red}) = 630$ mV; [$\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ (1×10^{-2} M)]: $E_{1/2}(\text{O1}) = +0.86$ V (irreversibel); $E_{1/2}(\text{O2}) = +1.12$ V ($\Delta E_p = 170$ mV); $E_{1/2}(\text{O3}) = +1.32$ V ($\Delta E_p = 110$ mV).

9a: UV/Vis (MeOH/1 % HCl): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 533 (12.4), 830 nm (2.40).

9b: UV/Vis (MeOH/1 % HClO_4): λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 532 (10.1), 829 nm (1.98).

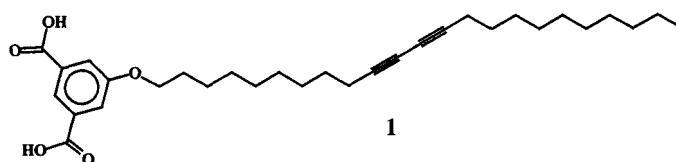
Eingegangen am 1. April, ergänzte Fassung am 25. Juli 1997 [Z 10297]

Stichwörter: Bithiophene • Porphyrinoide • Rubyrin • Sensibilisatoren

- [1] Für eine umfassende Übersicht über expandierte Porphyrine siehe: J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 161, 177–273.
- [2] a) V. J. Bauer, L. J. Derrick Clive, D. Dolphin, J. B. Paine III, F. L. Harris, M. M. King, J. Lodger, S.-W. Chien Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6429–6436; b) J. L. Sessler, M. Cyr, A. K. Burrell, *Tetrahedron* **1992**, 48, 9661–9672, zit. Lit.; c) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2111–2116; d) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 68–73.
- [3] a) H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275; b) A. Gossauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, 92, 793–795.
- [4] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, Y. Hiseada, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 56–67.
- [5] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8306–8307.
- [6] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1018–1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 977–980.

- [7] M. Broring, J. Jendry, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2709–2711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2515–2517.
- [8] a) H. Furuta, M. J. Cyr, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6677–6678; b) H. Furuta, K. Furuta, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 4706–4707; c) H. Furuta, D. Magda, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 978–985.
- [9] a) L. Latos-Grazynski, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428–4429; b) A. Ulman, J. Manassen, *ibid.* **1975**, *97*, 6540–6544; c) P. Chmielewski, M. Grazeszczuk, L. Latos-Grazynski, T. Lisowski, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3546–3552; d) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow, D. Rabinovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7055–7059.
- [10] a) M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, *82*, 105–188; b) R. P. Pandian, T. K. Chandrashekar, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3317–3324; c) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 119–125; d) M. Ravikanth, A. Mishra, T. K. Chandrashekar, S. Sathiah, H. D. Bist, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 392–394; e) R. P. Pandian, T. K. Chandrashekar, H. van Willigen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *202*, 127–132.
- [11] Zwei Arten Gerüst-modifizierter expandierter Porphyrine, über die bisher berichtet wurde, sind die Ozaphyrine und Bronzaphyrin; siehe: a) D. C. Miller, M. R. Johnson, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1485–1490; b) D. C. Miller, M. R. Johnson, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2877–2879; c) M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *ibid.* **1992**, *57*, 4414–4417; d) H. Zhongying, C. Scordilis-Kelley, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1879–1882.
- [12] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Margueretaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427–11440.
- [13] M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol. III (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1–165.
- [14] M. Shionoya, H. Furuta, V. Lynch, A. Harriman, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5714–5722.
- [15] C. Nash, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 950–953.
- [16] Die Transportversuche wurden unter Verwendung eines Glas-U-Rohrs mit drei Kammern (H_2O dest. bei pH 3 + 2 mL 30 mM AMP-Lösung (Natriumsalz, Sigma), $8 \mu\text{M}$ in CH_2Cl_2 ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$), H_2O dest. bei pH 10 + 2 mL Wasser) durchgeführt.

Wegner 1969 beschrieben.^[2] Über die Polymerisation dünner Filme wie Langmuir-Blodgett-^[3] und chemisorbierter selbst-assemblierter Monoschichten auf Gold^[4] ist schon berichtet worden. Einige Untersuchungen beschäftigten sich auch mit physisorbierten selbstassemblierten Monoschichten auf Graphit. Ozaki et al. haben die Polymerisation in aufgedampften Monoschichten von Diacetylenmolekülen mit der Penning-Ionisations-Elektronenspektroskopie nachgewiesen.^[5] Rabe et al. haben physisorbierte Monoschichten einer Diacetylenverbindung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) beobachtet.^[6] Auf die ersten STM-Studien an physisorbierten Monoschichten von Alkanen und langkettigen Alkoholen^[7] folgten viele über selbstorganisierte monomolekulare Adsorbatschichten für ein breites Spektrum von Verbindungen.^[8] Kürzlich wurde über physisorbierte Monoschichten von organischen Molekülen mit photoaktiven Gruppen an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit berichtet,^[9] und die lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung konnte mit submolekularer Auflösung abgebildet werden.^[10,11] Hier berichten wir über die Photopolymerisation einer Diacetylenmoleküle enthaltenden physisorbierten Monoschicht, die sich aus einer Lösung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit abschied. Die Monoschichtstrukturen sind vor und nach der Polymerisation rastertunnelmikroskopisch mit submolekularer Auflösung abgebildet worden. Die Visualisierung der Transformation vom Diacetylen zum Polydiacetylen in zwei Dimensionen könnte zu einem besseren Verständnis einer solchen Polymerisation führen.



Wird ein Tropfen einer Lösung des Isophthalsäurederivats **1** in 1-Undecanol auf eine Graphitoberfläche gebracht, bildet sich spontan eine physisorbierte Monoschicht an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit. Abbildung 1 zeigt links ein STM-Bild einer solchen Monoschicht. Ein sehr deutlicher Bildkontrast entsteht dadurch, daß ein erhöhter Tunnelstrom über spezifischen Bereichen der Monoschicht

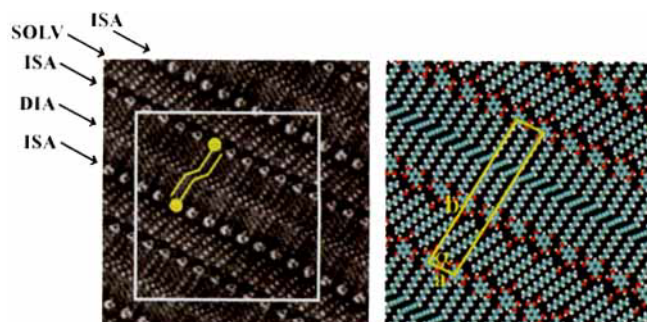


Abb. 1. Links: STM-Bild einer physisorbierten Monoschicht von **1** aus einer Lösung in 1-Undecanol; Bildgröße $12.7 \times 12.7 \text{ nm}^2$. Weiß entspricht dem größten und schwarz dem kleinsten gemessenen Tunnelstrom im Bild. Tunnelspannung und mittlerer Tunnelstrom waren -1.2 V bzw. 1.0 nA . Die Isophthalsäure-Kopfgruppen sind mit ISA, die Diacetylengruppen mit DIA und Solvensmoleküle mit SOLV gekennzeichnet. Rechts: Modell des im STM-Bild eingezeichneten Bereichs; die Elementarzelle ist hervorgehoben.

Rastertunnelmikroskopische Beobachtung der Monoschicht eines Diacetylenderivats auf Graphit vor und nach der Polymerisation mit submolekularer Auflösung**

Petrus C. M. Grim, Steven De Feyter, André Gesquière, Peter Vanoppen, Markus Rücker, Suresh Valiyaveetil, Georg Moessner, Klaus Müllen, Frans C. De Schryver*

Polydiacetylene (PDAs) sind wegen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften wichtige Materialien. Diacetylene können grundsätzlich im festen, flüssigkristallinen und geschmolzenen Zustand polymerisieren.^[1] Die topochemische 1,4-Polymerisation im Festkörper wurde zuerst von

[*] Prof. Dr. F. C. De Schryver, Dr. P. C. M. Grim, S. De Feyter, A. Gesquière, P. Vanoppen, Dr. M. Rücker
Universität Leuven
Abteilung Chemie, Labor für Molekulare Dynamik und Spektroskopie
Celestijnenlaan 200-F, B-3001 Heverlee (Belgien)
Telefax: Int. +16/327989
E-mail: Frans.DeSchryver@chem.kuleuven.ac.be

Prof. Dr. K. Müllen, Dr. S. Valiyaveetil, G. Moessner
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, D-55021 Mainz

[**] Die Autoren danken FKFO und DWTC für finanzielle Unterstützung durch IUAP-IV-11. S. De Feyter ist ein Doktorand des FWO und P. Vanoppen dankt dem IWT für ein Doktorandenstipendium.