

## Synthese der ersten vollständig $\alpha$ -konjugierten makrocyclischen Oligothiophene: Cyclo[n]thiophene mit einstellbaren Hohlräumen im Nanometerregime\*\*

Jens Krömer, Idoia Rios-Carreras, Gerda Fuhrmann, Christiane Musch, Markus Wunderlin, Tony Debaerdemaeker, Elena Mena-Osteritz und Peter Bäuerle\*

Polythiophene und ihre endlichen Modelloligomere,  $\alpha$ -konjugierte Oligothiophene, gehören aufgrund ihrer chemischen Stabilität in verschiedenen Redoxzuständen, ihrer herausragenden elektronischen Eigenschaften, ihrer vielfältigen Möglichkeiten der Funktionalisierung und demnach ihres Potentials für Anwendungen in (molekular-)elektronischen Bauelementen, wie organischen Leuchtdioden, Lasern oder Transistoren, zu den am besten untersuchten konjugierten Systemen.<sup>[1]</sup> In verschiedenen Serien von monodispersen, linearen Oligothiophenen mit kontrollierter und definierter Struktur korrelieren die physikalischen Eigenschaften sehr gut mit der (konjugierten) Kettenlänge, sodass wertvolle Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableitbar werden.<sup>[2]</sup> Nachdem wir durch rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von selbstorganisierten Monoschichten aus regioregulären Poly(3-alkylthiophenen) festgestellt haben, dass Polymerfaltungen auftreten und sieben oder acht *syn*-geordnete Thiopheneinheiten einen „Hair-pin“ (eine Haarnadelschlaufe) oder 180°-Halbkreis bilden,<sup>[3]</sup> war unser herausforderndes Ziel, neuartige, vollständig (makro-)cyclisierte  $\alpha$ -konjugierte Oligothiophene zu entwickeln und herzustellen. Wenn solche Systeme ausreichend stabil und ausgedehnt sind, könnten im Vergleich zu den üblichen linearen konjugierten Oligomeren und Polymeren vollständig neue Perspektiven und Eigenschaften resultieren. Cyclische Derivate könnten als Modellsystem dienen, das eine unendliche  $\pi$ -konjugierte Kette eines idealisierten Polymers mit den Vorteilen eines strukturell gut definierten Oligomers, aber ohne störende Endgruppen-Effekte, perfekt vereint.<sup>[4]</sup> Aufgrund der entstehenden Hohlräume kommen selektive Erkennungen und Komplexierung von Gastmolekülen zusätzlich ins Spiel, die vom Redoxzu-

stand des cyclischen Wirtmoleküls abhängen würden. Auf der anderen Seite können makrocyclische Systeme, wie Cyclopeptide, selbstorganisieren und Nanoröhren bilden, die ihre Anwendung in den Bio- und Materialwissenschaften ermöglichen.<sup>[5]</sup> Wir berichten im Folgenden über die erfolgreiche Synthese und die Selbstorganisationseigenschaften einer neuen Klasse von konjugierten Makrocyclen, die wir als  $\alpha$ -Cyclo[n]thiophene ( $\alpha$ -C[n]T) bezeichnen.

In den siebziger Jahren stellten Kauffmann et al. kreuzkonjugierte Cyclo[4]- und Cyclo[6]thiophene aus Bithiophen-Vorstufen her, die wegen der  $\alpha,\beta$ - oder  $\beta,\beta$ -Verknüpfungen der Thiopheneinheiten nur schwach konjugiert sind.<sup>[6]</sup> Von Thiophenen abgeleitete Annulene, die aus über *cis*-Doppelbindungen verknüpften Thiopheneinheiten bestehen, sind ebenfalls nur abgeschwächt konjugiert.<sup>[7]</sup> Quantenchemische Rechnungen eines  $\alpha$ -konjugierten Cyclo[12]thiophens, die die Wichtigkeit und Machbarkeit solcher Makrocyclen demonstrieren, ergeben eine nahezu ungespannte und coplanare Konformation, in der alle zwölf Thiophenringe *syn* angeordnet sind.<sup>[8]</sup>

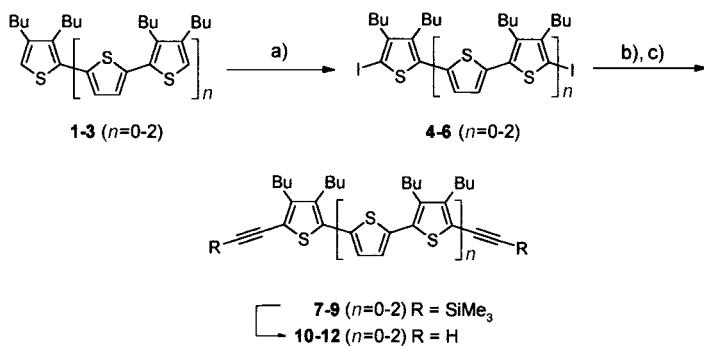
Typischerweise werden *m*-Phenyleneinheiten oder andere schwach koppelnde Einheiten als Eckbausteine verwendet, um die Bildung von Makrocyclen zu favorisieren.<sup>[9]</sup> Der bisher größte Ring, ein 90-gliedriges cyclisches Oligophenyl, das von Schlüter et al. über repetitive Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen synthetisiert wurde, enthält 24 Phenylringe und weist einen Hohlraum von 3–3.5 nm auf. Auch in diesem Falle ist aufgrund der elektronischen Unterbrechung der Eckbausteine der Makrocyclus nicht vollständig konjugiert.<sup>[10]</sup>

Unsere Synthesestrategie basierte auf der verbreiteten Methode zur Herstellung von Makrocyclen, bei der Oligomerisation und Cyclisierung gleichzeitig ablaufen. Die Ausbeuten sind typischerweise niedrig, weil in einem einzigen Schritt verschiedene Produkte gebildet werden, und sie hängen stark von den Bausteinen, der Ringgröße und der Trennbarkeit der Produktmischungen ab.<sup>[11]</sup> Nachdem Versuche, die Synthese der angestrebten  $\alpha$ -C[n]T über Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zu erreichen, völlig scheiterten,<sup>[12]</sup> fassten wir die intramolekulare oxidative Kupplung von neuartigen  $\alpha,\alpha'$ -difunktionalisierten Thiophendiinen ins Auge. Die anschließende Umsetzung der cyclischen Produkte mit Sulfidanionen sollte die gewünschten Makrocyclen geben.

Für die Synthese der benötigten Bausteine (Schema 1) wählten wir die butylsubstituierten Thiophene **1–3** als Ausgangsverbindungen, die im Rahmen einer homologen Reihe von linearen Oligothiophenen bis hin zum 19-mer hergestellt wurden.<sup>[13]</sup> Die symmetrische Substitution von Thiopheneinheiten mit Butylseitenketten erwies sich als ideal, um eine ausreichende Löslichkeit zu erzielen und Probleme der Bildung von Regioisomeren zu vermeiden. Im ersten Schritt werden die Thiophene **1–3** selektiv mit elementarem Iod und Quecksilber(ii)-acetat an den  $\alpha$ -Positionen iodiert und die Diiodthiophene **4–6** in 94, 85 bzw. 87 % Ausbeute erhalten. Die Einführung der terminalen Acetylengruppen wird effektiv über die palladiumkatalysierte Sonogashira-Hagihara-Kupplung<sup>[14]</sup> der Diiodthiophene **4–6** und Trimethylsilylacetylen (TMSA) erreicht. Die TMS-geschützten Thiophene **7–9** wurden so in 69, 76 bzw. 70 % Ausbeute isoliert und nahezu

[\*] Prof. Dr. P. Bäuerle, Dr. J. Krömer, Dipl.-Chem. I. Rios-Carreras, Dipl.-Chem. G. Fuhrmann, Dr. C. Musch, Dr. M. Wunderlin, Dr. E. Mena-Osteritz  
Abteilung Organische Chemie II  
(Organische Materialien und Kombinatorische Chemie)  
Sektion Massenspektrometrie  
Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-502-2840  
E-mail: peter.baeruerle@chemie.uni-ulm.de  
Prof. Dr. T. Debaerdemaeker  
Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung  
Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)

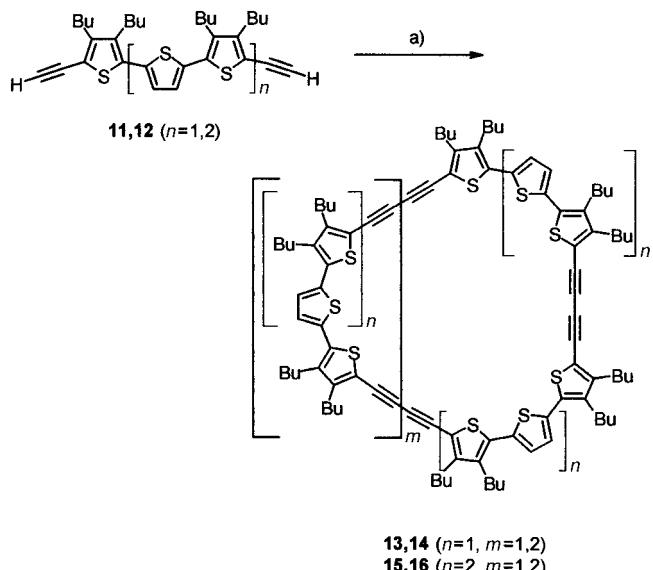
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Priv.-Doz. Dr. S. Höger (MPI Mainz) und Dr. M. Mayor (Forschungszentrum Karlsruhe) für hilfreiche Diskussionen, Dr. W. Amrein (ETH Zürich) für die anfänglichen Messungen von MALDI-TOF-Massenspektren und Dr. R. Azumi (NIMCR, Tsukuba, Japan) für ihre Hilfe bei den Kristallisationsexperimenten.



Schema 1. Synthese der Thiophen-Diine **10–12**, die als modulare Bausteine in die Makrocyclisierungen eingesetzt werden. a) I<sub>2</sub>, Hg(OAc)<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, 0–20°C, 2 h; b) TMSA, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, CuI, NEt<sub>3</sub>, Pyridin, 60°C, 12 h; c) KOH, MeOH, THF, RT, 1 h.

quantitativ unter milden basischen Bedingungen zu den Thiophendiinen **10–12** entschützt. Wegen ihrer Instabilität und gleichzeitigen Tendenz zur Polymerisation, werden sie nach chromatographischer Aufarbeitung sofort in die anschließenden Kupplungsreaktionen eingesetzt.

Die oxidative Kupplung des kleinsten Bausteins, 3,4-Dibutyl-2,5-diethinylthiophen **10**, wurde unter verschiedenen Hochverdünnungsbedingungen erprobt (Glaser: CuCl/CuCl<sub>2</sub>/Pyridin;<sup>[15]</sup> Eglington: Cu(OAc)<sub>2</sub>/Pyridin/MeOH;<sup>[16]</sup> Hay: CuCl/O<sub>2</sub>/TMEDA/CHCl<sub>3</sub><sup>[17]</sup> (TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylenthylendiamin)). In allen Fällen wurde eine sofortige Reaktion beobachtet und komplexe, nicht trennbare Mischungen von linearen und cyclischen Strukturen mit drei bis zwölf Wiederholeneinheiten wurden erhalten, wie die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren sowie die matrixunterstützte Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-Massenspektren zeigten.<sup>[18]</sup> Wesentlich bessere Ergebnisse wurden durch eine modifizierte Eglington-Glaser-Kupplung<sup>[9c, 19]</sup> der höheren Homologen, Terthiophendiin **11** sowie Quinqueithiophendiin **12**, unter Pseudo-Hochverdünnungsbedingungen erzielt (Schema 2).

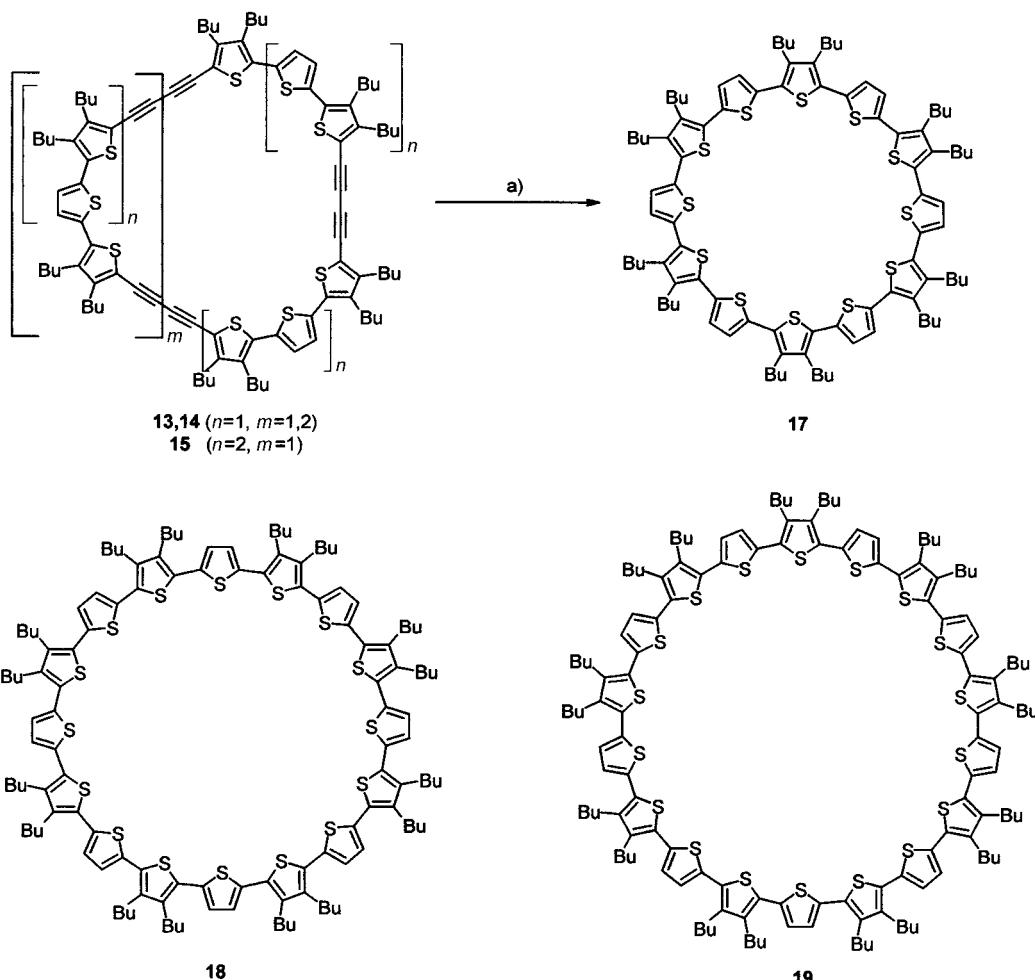


Schema 2. Makrocyclisierung der Thiophen-Diine **11** und **12** unter modifizierten Eglington-Glaser-Bedingungen zu den gemischten Cyclooligothiophen-Diacetylenen **13–16**. a) CuCl, CuCl<sub>2</sub>, Pyridin, RT, 44 + 48 h.

Pyridinlösungen der Oligothiophene wurden mit einer mechanisch gesteuerten Dosierpumpe in drei Tagen zu einer Aufschämmung von wasserfreiem CuCl und CuCl<sub>2</sub> in Pyridin bei Raumtemperatur zudosiert. Die Charakterisierung der Rohproduktmischung mit <sup>1</sup>H-NMR und MALDI-TOF-MS zeigte schon die Bildung cyclischer Produkte. Die Trennung der Mischungen durch präparativen HPLC lieferte die analytisch reinen makrocyclischen Oligothiophen-Diacetylene **13–16** als stabile, hellgelbe bis rote mikrokristalline Feststoffe, die in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. In beiden Fällen wurden die Cyclotrimere **13** und **15** (*m* = 1) sowie die Cyclotetramere **14** und **16** (*m* = 2) als Hauptprodukte in 2–12% Ausbeute isoliert.<sup>[20]</sup>

Ein Cyclodimer (*n* = 2, *m* = 0) und höhere Homologe (*n* = 1, *m* = 3–7; *n* = 2, *m* = 3–6) wurden ebenfalls per HPLC detektiert und durch MALDI-TOF-MS identifiziert. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- und MALDI-TOF-MS-Charakterisierungen der isolierten Makrocyclen **13–16** stimmen vollständig mit den vorgeschlagenen Strukturen überein. Wegen der hohen Symmetrie der Moleküle konnten in den NMR-Spektren alle Signale zugeordnet werden. In jedem Fall ergab sich der eindeutige Strukturbeweis aus den MALDI-TOF-Massenspektren, die ausschließlich ein intensives Signal mit der theoretischen Masse des jeweiligen Makrocyclus zeigen. Letztlich erhielten wir die Makrocyclen **13–16** mit 39, 52, 57 bzw. 76 Ringgliedern, die semiempirischen Rechnungen auf dem AM1-Level<sup>[21]</sup> zufolge Hohlräume mit inneren Durchmessern von 1.37, 1.99, 2.44 bzw. 3.07 nm (größter nichtbindender S-S-Abstand) aufspannen.

Dithienylbutadiine reagieren mit Schwefelnucleophilen in Methanol zu den entsprechenden Terthiophenen in exzellenten Ausbeuten.<sup>[22]</sup> Für die Synthese der linearen Vergleichsbindungen optimierten wir diese Vorschrift und fanden, dass Butylseitenketten sterische Einflüsse auf die benachbarten Diineinheiten ausüben, sodass die Reaktionstemperatur erhöht werden musste.<sup>[13]</sup> Die analoge Reaktion der Makrocyclen **13–15** mit Natriumsulfid lieferte die vollständig  $\alpha$ -konjugierten Cyclo[n]thiophene **17–19** (Schema 3). Die Überführung von drei Diineinheiten in **13** und **15** führte nach Reinigung zu dem analytisch reinen Cyclo[12]thiophen **17** bzw. dem Cyclo[18]thiophen **19** in 23 bzw. 27% Ausbeute. Cyclo[16]thiophen wurde aufgrund der Reaktion von vier Diineinheiten in **15** in 7% Ausbeute isoliert. Diese Werte entsprechen 52–64% pro Cyclisierungsschnitt und ähneln denen der Reaktionen der linearen Derivate. Die drei Makrocyclen **17–19** sind stabile, hellgelbe bis rote mikrokristalline Farbstoffe, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Wiederum beweisen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie die MALDI-TOF-Massenspektren eindeutig die vorgeschlagene Struktur der Cyclo[n]thiophene.<sup>[23]</sup> Obwohl die neuen Makrocyclen als (4*n*) $\pi$ -Antiaromaticen betrachtet werden können, werden in den NMR-Spektren keine Verschiebungen aufgrund von Ringströmen beobachtet, was eher auf einen benzoiden als auf einen annulenoiden Charakter schließen lässt. Die Cyclo[n]thiophene **17–19** weisen 36, 48 bzw. 56 Ringglieder auf, die gemäß semiempirischen Rechnungen Hohlräume mit 1.28, 1.81 bzw. 2.00 nm Durchmesser (größter nichtbindender S-S-Abstand) bilden.



Schema 3. Reaktion der gemischten Cyclooligothiophen-Diacetylene **13–15** zu den vollständig  $\alpha$ -konjugierten Cyclo[n]thiophenen **17–19**. a)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 2-Methoxyethanol, *p*-Xylyl, 4 h Rückfluss.

Die berechneten Spannungsenergien der Cyclen sind dabei eher niedrig ( $0.0$ – $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Überraschende Ergebnisse ergaben die Untersuchungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der neuen Makrocyclen und deren Korrelation mit Struktur- und Konformationsmerkmalen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird. Die detaillierte Struktur der Makrocyclen und ihre intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper sind wichtige Faktoren, wenn sie auf kontrollierte Weise als größere molekulare Bausteine für neue Materialien eingesetzt werden sollen. Röntgenstrukturanalysen ringförmiger Strukturen sind allerdings per se schwierig, da die großen Hohlräume im Kristall typischerweise mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind und so strukturelle Unordnungen vorliegen oder der Kristall zerstört wird, wenn das Lösungsmittel austritt.<sup>[9c, 24]</sup> Beide Serien der thiophenhaltigen Makrocyclen haben recht hohe Schmelzpunkte, was auf starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Moleküle im Festkörper hindeutet. Das Oligothiophen-Diacetylen **14** kristallisiert aus Toluol in orangefarbenen Prismen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.<sup>[25]</sup> Obwohl Unordnungen einiger Butylseitenketten die Verfeinerung sehr schwierig gestalteten (*R*-Wert nach anisotroper Verfeinerung 0.145), ergab die röntgenographische Untersuchung der Kristalle einen ein-

deutigen Beweis der makrocyclischen Struktur. Die Ansicht eines einzelnen Moleküls (einschließlich der Atomnummierung), Ansichten der Einheitszelle und die Struktur entlang verschiedener Achsen sind in Abbildung 1 gezeigt. Der Makrocyclus bildet ein nahezu planares, abgerundetes Rechteck, in dem die Ecken aus all-syn-orientierten Terthiopheneinheiten bestehen, die über moderat gespannten Diacetyleneinheiten verknüpft sind (Abbildung 1a). Deren Abwindungen sind typisch für verdrillte Dehydroannulene<sup>[26]</sup> und Cyclophane<sup>[27]</sup> und sind konkav gebogen an den längeren Seiten des Rechtecks (C(13)-C(15)-C(17)  $176^\circ$ ; C(15)-C(17)-C(19)  $174^\circ$ ) sowie konvex gebogen an den kürzeren (C(33)-C(35)-C(37)  $173^\circ$ ; C(35)-C(37)-C(39)  $173^\circ$ ). Die alternierenden C-C-Bindungslängen der Diineinheiten fallen in den normalen Bereich. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen der Butylseitenketten sind die mittleren Thiophenringe der Terthiopheneinheiten um  $23$ – $40^\circ$  verdrillt. Die nichtbindenden Abstände S5-S5' ( $1.94 \text{ nm}$ ), S2-S5 ( $1.48 \text{ nm}$ ) und S2-S5' ( $1.34 \text{ nm}$ ) beschreiben den inneren Hohlraum des 52-gliedrigen Ringes und stimmen gut mit den semiempirischen Rechnungen überein (S5-S5'  $1.99 \text{ nm}$ ).

Die seitliche Ansicht entlang der molekularen Ebene der Einheitszelle zeigt, dass die einzelnen Moleküle parallel zueinander angeordnet sind und eindeutig Dimere bilden.

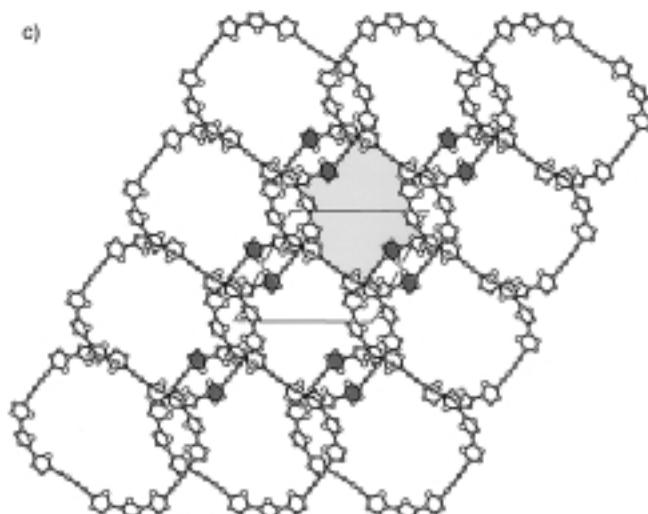
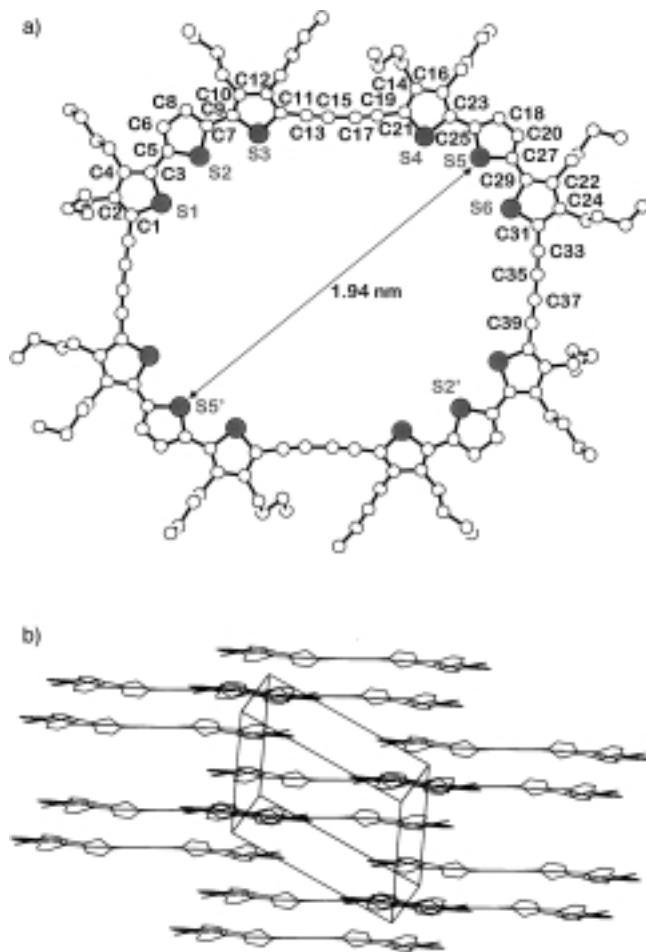


Abbildung 1. a) Molekülstruktur (Ansicht von oben) des Oligothiophen-Diacetylens **14** im Kristall (die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: S1-C1 1.76(2), S1-C3 1.74(2), C1-C2 1.32(2), C2-C4 1.45(2), C4-C3 1.42(2), C3-C5 1.50(2), S2-C5 1.74(2), S2-C7 1.72(2), C5-C6 1.33(2), C6-C8 1.50(2), C8-C7 1.41(2), C7-C9 1.48(2), S3-C9 1.73(2), S3-C11 1.76(2), C9-C10 1.38(2), C10-C12 1.47(2), C12-C11 1.38(2), C11-C13 1.39(2), C13-C15 1.17(2), C15-C17 1.43(2), C17-C19 1.17(2), C19-C21 1.46(2); C9-S3-C11 92.9(9), S3-C9-C10 112.6(12), C9-C10-C12 110.4(14), C10-C12-C11 114.6(16), C12-C11-S3 109.3(13), S3-C11-C13 123.2(15), C12-C11-C13 127.4(18), C11-C13-C15 177(2), C13-C15-C17 176(2), C15-C17-C19 174(2), C17-C19-C21 176(2); b) Packung (Ansicht von der Seite) von **14** in der Molekülebene in der Elementarzelle. c) Packung (Ansicht von oben) von **14** entlang der *a*-Achse. Die Thiophenringe mit dem kleinsten intermolekularen S-S-Abstand (S1-S1') sind dunkelgrau und der offene Kanal entlang der *a*-Achse ist hellgrau unterlegt.

In den Dimeren sind die Moleküle leicht lateral versetzt und weisen einen Stapelabstand von 4.27 Å zwischen den Ebenen auf, während der Abstand zwischen den Dimeren 7.64 Å ist (Abbildung 1b). Obwohl in der Aufsicht entlang der *a*-Achse eine gewisse Überlappung der Makrocyclen offensichtlich ist, werden interessanterweise Kanäle mit Durchmessern von ungefähr 1 nm gebildet (Abbildung 1c), die denen von selbstorganisierenden Peptidnanoröhren<sup>[5]</sup> ähneln. Die kleinsten intermolekularen S-S-Abstände von 3.5 Å (S1-S5) sind geringfügig kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (Schwefel 1.8 Å<sup>[28]</sup>) und weisen auf intermolekulare Wechselwirkungen hin.

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) ist eine exzellente und alternative Methode, um geordnete Strukturen auf der relevanten Längenskala *in situ* zu untersuchen. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster physisorbieren Oligothiophene aus der Lösung auf der Basalfläche von hoch orientiertem pyrolithischem Graphit (HOPG) und bilden hoch geordnete zweidimensionale (2D) kristalline Monoschichten, die mittels STM abgebildet werden können.<sup>[29]</sup> In manchen Fällen stimmt interessanterweise zusätzlich die 2D-Ordnung an der HOPG-Oberfläche mit der molekularen Packung im 3D-Kristall überein und gibt wertvolle Informationen über intermolekulare sowie Molekül-Substrat-Wechselwirkungen, die für Anwendungen dieser Materialien in elektronischen Dünnenschichtbauelementen wichtig sind.<sup>[29a]</sup> Für die neuartigen makrocyclischen Systeme **13–19** finden wir spontane Ad-

sorption und Selbstorganisation an der Grenzschicht Lösung/HOPG. In Abbildung 2a (oben) sind repräsentative und charakteristische STM-Bilder von höchst geordneten und sehr stabilen 2D-kristallinen Monoschichten des Cyclo[12]-thiophens **17** gezeigt.<sup>[30]</sup> Die Bilder werden typischerweise in größeren Bereichen ( $\geq 1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) gefunden und zeigen die weitreichende Ordnung von molekular aufgelösten einzelnen Makrocyclen. Es zeigt sich ein perfektes hexagonales „Wabenmuster“ der Cyclen mit optimaler Packungsdichte einer einzelnen Domäne. Die Gitterkonstanten betragen 2.39, 2.36 und 2.28 nm, und die Moleküle sind entlang der drei kristallographischen Hauptachsen des darunter liegenden Substrates orientiert. Ein Höhenprofil (Schnitt) entlang einer dieser Richtungen zeigt eindeutig die perfekte und reguläre Aneinanderreihung der einzelnen Moleküle. In diesem Diagramm beobachten wir ebenfalls submolekulare Auflösung: Jedes Molekül gibt zwei separate Signale mit einem Peakabstand von 1.13 nm, was mit dem inneren aromatischen Rand der ringförmigen Struktur und den berechneten nichtbindenden S-S-Abständen gut übereinstimmt (Abbildung 2a, unten). Semiempirische Rechnungen und Simulationen bestätigen die Anordnung und Abmessungen der einzelnen Makrocyclen gut (Abbildung 2b, oben). Die energieärmste Konformation von  $\alpha$ -C[12]T entspricht nicht einem vollständig planaren Molekül (Durchmesser 2.68 nm), sondern eher einer „spinnenartigen“ Konformation, in der die Butylseitenketten wegen der einheitlichen Verdrillung jedes zweiten

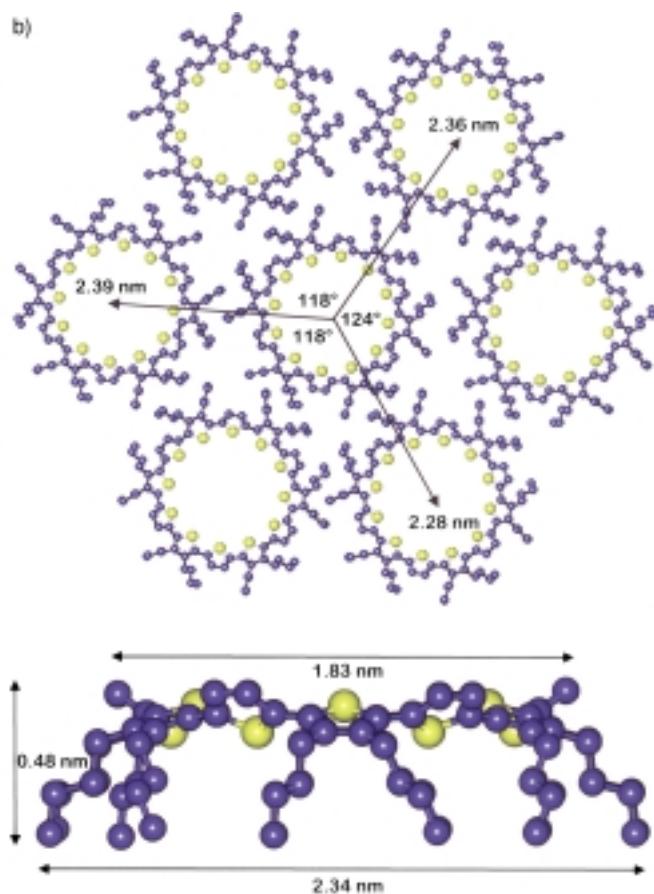
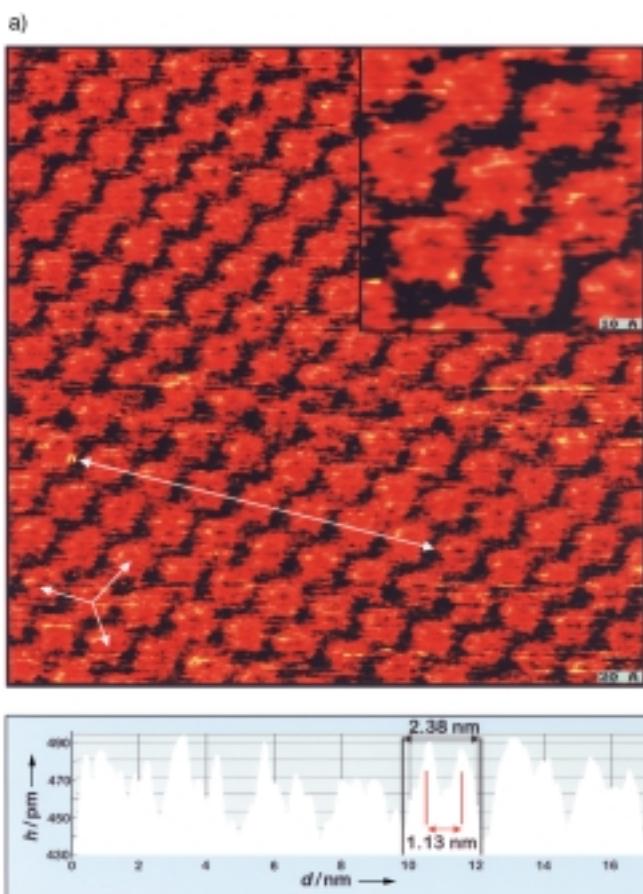


Abbildung 2. a) Oben: STM-Bild ( $280 \times 280 \text{ \AA}^2$ ), das die langreichweite Ordnung in 2D-Kristallen des Cyclo[12]thiophens **17** auf Graphit zeigt. Der Einschub ( $67 \times 67 \text{ \AA}^2$ ) zeigt die kurzreichweite Ordnung. Beide Bilder wurden mit einer Spannung von  $-430 \text{ mV}$  (die Probe ist positiv) und einem Tunnelstrom von  $24 \text{ pA}$  aufgenommen. Unten: Höhenprofil und Querschnitt entlang acht Makrocyclen (die weiße Linie ist ca.  $17 \text{ nm}$  lang). b) Schematische Darstellung der Molekulanordnung von **17**: Hexagonale Cluster aus sieben Molekülen (oben) und die berechnete Konformation minimaler Energie eines einzelnen Makrocyclus (unten).

Thiophenrings gleichförmig nach unten gebogen sind (Durchmesser  $2.34 \text{ nm}$ , mittlerer Durchmesser des konjugierten  $\pi$ -Systems  $1.83 \text{ nm}$ ). Die Höhe eines Moleküls ( $0.48 \text{ nm}$ ) stimmt gut mit den Ergebnissen der STM-Messungen überein und beweist, dass eine Monoschicht an der Grenzfläche Lösung/HOPG gebildet wurde (Abbildung 2b, unten).

Große konjugierte Makrocyclen **13–19**, die bis zu 76 Ringglieder und Hohlräume bis zu  $3 \text{ nm}$  aufweisen, wurden synthetisiert und ihre Selbstorganisationseigenschaften untersucht. Wir optimieren derzeit die Synthese und erweitern den Umfang beider makrocyclischen Serien. Besonders sind wir an den hochinteressanten Kanal- und Nanoröhren-Bildungseigenschaften interessiert. Die kreisförmigen Strukturen der neuen konjugierten Makrocyclen kombinieren erstmals die exzellenten elektronischen Eigenschaften der entsprechenden linearen konjugierten Oligomere mit Komplexierungsmöglichkeiten für größere organische Gastmoleküle, was auf neue fundamentale Eigenschaften und Anwendungen hinweist. Erste Erkennungsexperimente werden derzeit bei uns durchgeführt. Rechnungen sagen beispielsweise vorher, dass Fulleren  $C_{60}$  von Cyclo[12]thiophen unter Bildung eines ring-/kugelförmigen Donor/Acceptor-Komplexes erkannt und komplexiert werden sollte.

Eingegangen am 22. März 2000 [Z14882]

- [1] *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Hrsg.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [2] a) „Oligothiophenes“, P. Bäuerle in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 105–197; b) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. 1999*, **111**, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, **38**, 1350–1377; c) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, **97**, 173–205; d) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, **96**, 537–553.
- [3] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, **112**, 2791–2796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, **39**, 2679–2684.
- [4] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, **4**, 102–107.
- [5] J. D. Hartgerink, T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *Chem. Eur. J.* **1998**, **4**, 1367–1372.
- [6] T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1979**, **91**, 1–19; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, **18**, 1–19.
- [7] Z. Hu, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, **69**, 8071–8075.
- [8] A. J. W. Tol, *Synth. Met.* **1995**, **74**, 95–98.
- [9] a) M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, **121**, 11231–11232; b) U. H. F. Bunz, *Top. Curr. Chem.* **1999**, **201**, 131–161; c) S. Höger, S. Müller, L. Karcher, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr.* **1997**, **38**, 72; d) S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, **107**, 2917–2919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, **34**, 2713–2716; e) D. W. J. McCallien, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 6611–6612; f) A. de Meijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1994**, **106**, 934–936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, **33**, 869–871; g) J. S. Moore, J. Zhang, *Angew. Chem.* **1992**, **104**, 873–874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, **31**, 922–924.

- [10] a) V. Hensel, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 421–429; b) V. Hensel, K. Lützow, J. Jakob, K. Gessler, W. Saenger, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2768–2770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2654–2656.
- [11] a) L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 1–86; b) L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 1–110.
- [12] T. Fischer, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [13] J. Krömer, Dissertation, Universität Ulm, **2000**. 3,4-Dibutylthiophen wurde nach folgender Literaturvorschrift synthetisiert: K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujikoa, I. Nakajama, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958–1969. 3,3'',4,4''-Tetrabutyl-2,2':5,2'-terthiophen **2** wurde in 82% Ausbeute durch nickelkatalysierte Kreuzkupplung des Grignard-Reagens von 2-Brom-3,4-dibutylthiophen und 2,5-Dibromthiophen erhalten; 3,3'',4,4''-Tetrabutyl-2,2':5,2''-5',2'''-5''-quinquethiophene **3** wurde durch nickelkatalysierte Kupplung des Grignard-Reagens von 2-Brom-3,4-dibutylthiophen und 5,5''-Dibrom-3',4'-dibutyl-2,2':5,2''-terthiophen in 76% Ausbeute synthetisiert.
- [14] a) K. Sonogashira, Y. Tohada, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470; b) S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551–8553.
- [15] a) C. Glaser, *Chem. Ber.* **1869**, *2*, 422–424; b) U. Fritzsche, S. Hüning, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4831–4834; c) A. Vaitiekunas, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2733–2736.
- [16] G. Eglington, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889–896.
- [17] a) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320–3321; b) K. Okuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2045–2052.
- [18] C. Heim, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1995**. Typischerweise zeigten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kleine Signale bei  $\delta = 3.0$ –3.5 und die IR-Spektren schwache Absorptionen bei  $\tilde{\nu} = 3300$ –3350 cm<sup>-1</sup>, was für das Vorhandensein von terminalen Acetyleneinheiten spricht. Die MALDI-TOF-Massenspektren zeigten verschiedene Peakpaare mit einer Massendifferenz von *m/z* 2, die linearen und cyclischen Oligomeren mit derselben Zahl von Wiederholineinheiten entsprechen.
- [19] D. O'Krongly, S. R. Denmade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544–5545.
- [20] Representative physikalische Daten der Oligothiophen-Diin-Makrocyclen: **13**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.07$  (s, 6H, Thiophen(Th)-H), 2.66 (m, 24H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.49 (m, 48H,  $\beta,\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.97 (m, 36H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149.63$ , 138.32, 136.71, 133.73, 124.87 ( $\alpha,\beta$ -Th-C), 117.12 ( $\alpha$ -Th-C), 81.92 (C≡C), 78.63 (C≡C), 32.66, 32.38 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 28.74, 27.64 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 22.96, 22.69 ( $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 13.88 (CH<sub>3</sub>); Schmp. >300 °C; MALDI-TOF-MS: *m/z*: 1554.8 [M<sup>+</sup>]. **15**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10$  (d, 6H, Th-H), 7.09 (d, 6H, Th-H), 2.71 (m, 36H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 72H,  $\beta,\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.99 (m, 54H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.99$ , 140.35, 138.50, 136.84, 135.71, 133.59, 129.96, 126.24, 125.71 ( $\alpha,\beta$ -Th-C), 116.62 ( $\alpha$ -Th-C), 81.44, 78.01 (C≡C), 32.82, 32.63, 31.58 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 28.69, 27.90, 27.69 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 23.03, 22.94, 22.71 ( $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 13.87 (CH<sub>3</sub>); Schmp. 203–204 °C; MALDI-TOF-MS: *m/z*: 2386 [M<sup>+</sup>].
- [21] J. J. P. Stewart, MOPAC Program Package, QCPE 455, Indiana University.
- [22] a) A. Carpita, R. Rossi, C. A. Veracini, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1919–1929; b) D. M. Pernie, J. Kagan, *Heterocycles* **1986**, *24*, 365–368.
- [23] Representative physikalische Daten der Cyclo[n]thiophene **17**–**19**: **17**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.06$  (s, 12H, Th-H), 2.70 (t, 24H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 48H,  $\beta,\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, 36H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.31$  ( $\beta$ -Th-C), 136.55, 130.07 ( $\alpha$ -Th-C), 125.43 ( $\beta$ -Th-C), 32.80 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 27.80 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 23.01 ( $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 13.88 (CH<sub>3</sub>); Schmp. >250 °C; MALDI-TOF-MS: *m/z*: 1656.80 [M<sup>+</sup>]. **18**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.09$  (s, 16H, Th-H), 2.69 (t, 32H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 64H,  $\beta,\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.97 (t, 48H, CH<sub>3</sub>); Schmp. >250 °C; MALDI-TOF-MS: *m/z*: 2210.81 [M<sup>+</sup>]. **19**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10$  (s, 18H, Th-H), 2.75 (t, 36H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 36H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.47 (m, 36H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.99 (t, 54H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.11$  ( $\beta$ -Th-C), 136.18, 129.98 ( $\alpha$ -Th-C), 125.72 ( $\beta$ -Th-C), 32.86 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 27.94 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 23.06 ( $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 13.90 (CH<sub>3</sub>); Schmp. 210 °C; MALDI-TOF-MS: *m/z*: 2486 [M<sup>+</sup>].
- [24] H. Plenio, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 358–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 348–350.
- [25] Kristallstrukturdaten:  $\text{C}_{128}\text{H}_{82}\text{S}_{12}$ ,  $M_r = 2004.66$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.914(3)$ ,  $b = 16.444(3)$ ,  $c = 17.749(4)$  Å,  $\alpha = 113.17(2)$ ,  $\beta = 98.40(3)$ ,  $\gamma = 104.63(3)$ ,  $V = 2973.0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.120$  g cm<sup>-3</sup>, Kristallabmessungen  $0.11 \times 0.22 \times 0.53$  mm,  $T = 293(2)$  K,  $\mu = 0.266$  mm<sup>-1</sup>.

Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator) im  $\varphi$ -Rotations-Scanmodus gemessen,  $\theta_{\text{max}} = 26^\circ$ , 23195 gemessene Reflexe, davon waren 10776 unabhängig und wurden für die Verfeinerung verwendet. Lorentz- und Polarisationskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (XMY93-Programmsystem: T. Debaerdemaecker, *Z. Kristallogr.* **1993**, *206*, 173–182). Das Molekül befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Verfeinerung (SHELXL97: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**) der Positions- und der anisotropen thermischen Parameter für alle Nichtwasserstoffatome konvergierte bei  $R1 = 0.1446$  ( $wR2 = 0.3344$ ) für 1483 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ . Die Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Der recht schlechte *R*-Wert ist vermutlich auf die starke Fehlordnung in einigen der Butylketten zurückzuführen. Leider standen keine für Tieftemperaturmessungen geeigneten Kristalle zur Verfügung. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142083“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [26] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [27] H. Ueda, C. Katayama, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 891–896.
- [28] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [29] a) R. Azumi, G. Götz, T. Debaerdemaecker, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 735–744; b) T. Kirschbaum, R. Azumi, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 241–251; c) M. S. Vollmer, F. Effenberger, R. Stecher, B. Gompf, W. Eisenmenger, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 96–101; d) H. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, B. Gompf, W. Eisenmenger, M. S. Vollmer, F. Effenberger, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 733–737; e) P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *34*, 335–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 303–307; f) A. Stabel, J. P. Rabe, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 47–53.
- [30] Die STM-Bilder wurden bei Raumtemperatur mit einem Niedrig-Strom-STM (RHK), das mit einem RHK-STM-1000-Kontrollsysteem und einer mechanisch geschnittenen Pt/Ir-Spitze ausgestattet war, aufgenommen. Alle erhaltenen Bilder wurden bei quasi-konstanter Höhe unter Variation des Stroms gemessen, sie wurden nicht weiter manipuliert, kein Spannungspuls wurde verwendet, um die Ordnung zu induzieren, und keine digitale Bildbearbeitung vorgenommen. Die Spannungen betrugen typischerweise zwischen –400 und –450 mV und die Ströme 0.3–0.5 nA. Zunächst wurde eine frisch gespaltenen HOPG-Oberfläche bei Raumtemperatur charakterisiert, danach wurden Lösungen der Makrocyclen in 1,2,4-Trichlorbenzol auf das Substrat gegeben. Die In-situ-STM-Bilder der selbstorganisierten Monoschichten wurden an der Grenzfläche zwischen HOPG und konzentrierten Lösungen der Makrocyclen aufgenommen.