

Ein konjugierter molekularer Riesenring**

Marcel Mayor* und Claudia Didschies

Sehr kleine cyclische metallische Strukturen ($\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$) zeigen aufgrund der Kohärenz der Elektronenwellenfunktionen über den gesamten Ring bei tiefen Temperaturen persistente Ringströme. Beispielsweise wurden nicht dissipative persistente Ringströme in Proben aus 10^7 identischen, parallelen und isolierten Kupferringen über die Abhängigkeit des magnetischen Moments vom angelegten Magnetfeld nachgewiesen. Die Magnetisierung der Probe war periodisch im quantisierten magnetischen Fluss $\Phi_0 = h e^{-1}$, der von jedem einzelnen Ring eingeschlossen wurde.^[1] Unseres Wissens wurden persistente und im eingeschlossenen Fluss periodische Ringströme in organischen Molekülen bisher noch nicht beobachtet. Unser Ziel war die Entwicklung einer makrocyclischen Modellverbindung, anhand derer diese Ströme in riesigen molekularen Ringen nachgewiesen werden können. Eine solche Modellverbindung muss gewisse Anforderungen an Größe und Konjugation erfüllen: Der magnetische Fluss $\Phi = r^2 \pi B$, das Produkt von eingeschlossener Fläche $r^2 \pi$ und magnetischem Feld B , muss in der Größenordnung des magnetischen Flussquants ($\Phi_0 = h e^{-1}$) liegen, damit eine ganze Oszillation der Magnetisierung beobachtet werden kann. Der erforderliche Radius r der Struktur kann daher nach Gleichung (1) abgeschätzt werden.

$$r = \sqrt{\frac{h}{e B \pi}} \quad (1)$$

Die stärksten gegenwärtig zugänglichen statischen Magnetfelder haben Feldstärken von 30–40 T, der zur Beobachtung einer gesamten Oszillation notwendige Radius einer molekularen Ringstruktur beträgt nach Gleichung (1) also $r = 6 \text{ nm}$.

Größen- und formstabile cyclische molekulare Strukturen haben in den letzten Jahren beachtliches Interesse erlangt.^[2] Synthesestrategien für diese Verbindungen basieren meist auf dem modularen Aufbau von Acetylengerüsten^[3,4] oder ande-

[*] Dr. M. Mayor, C. Didschies
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 7247-82-5685
E-mail: marcel.mayor@int.fzk.de

[**] Wir danken Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen für seinen Vorschlag, molekulare Nanocyclen zu synthetisieren, die Untersuchungen von persistenten Ringströmen ermöglichen. Dr. Detlef Beckmann und Dr. Heiko B. Weber danken wir für ihre Geduld, während sie uns einige Grundlagen der mesoskopischen Physik vermittelt haben. Wir danken dem Strategiefonds der Helmholtz-Gemeinschaft für finanzielle Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

ren repetitiven Reaktionssequenzen wie zum Beispiel Suzuki-Kupplungen zu makrocyclischen Oligophenylene.^[5] Beispiele für große cyclische Moleküle sind die „Gigantocyclen“ von Godt und Mitarbeitern^[6], die formstabilen cyclischen Oligophenylene aus 24 Phenylringen von Schlüter und Mitarbeitern^[5] mit einem Durchmesser von ca. 3 nm sowie das makrocyclische Porphyrinhexamer mit einem Durchmesser von 4.6 nm aus der Arbeitsgruppe von Gossauer.^[7] Strukturen mit vollständig konjugierten π -Systemen als Peripherie sind besonders vielversprechend, da persistente Ringströme die Kohärenz der Elektronenwellenfunktion über den gesamten Ring erfordern. Dagegen sind Ringe mit konjugationsunterbrechenden Bausteinen wie *meta*-verknüpften Benzolringen zur Erzeugung persistenter Ringströme kaum geeignet. Nur wenige Ringe mit gänzlich konjugierter Peripherie wurden bisher synthetisiert, z. B. die cyclischen Oligothiophene von Bäuerle und Mitarbeitern^[8].

Hier beschreiben wir das Design, die Synthese und die Charakterisierung des molekularen Riesenrings **1** mit einem Durchmesser von ca. 12 nm, dessen Peripherie ausschließlich aus konjugationsaktiven Untereinheiten wie acetylen- und diacetylenverknüpften *para*-Thiophen- und *para*-Benzolringen besteht. Bei der Planung von **1** erwies sich die 2,5-Diethynylthiophen-Untereinheit als idealer Eckbaustein: Die *para*-Verknüpfung sorgt für elektronische Kommunikation, und die beiden Acetylenfunktionen bilden einen Winkel von ca. 155°,^[9] sehr nahe bei 157.5°, dem geometrisch berechneten Innenwinkel eines Sechzehneckes (Abbildung 1). Der geringe

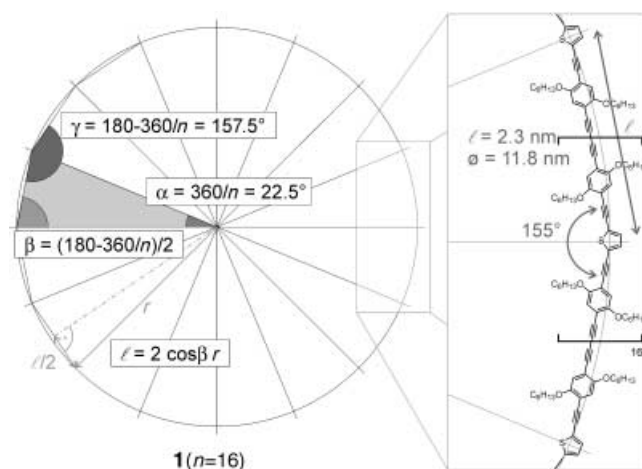


Abbildung 1. Links: Darstellung eines Sechzehneckes mit Formeln zur Berechnung des Innenwinkels eines regelmäßigen Polygons und Zusammenhang zwischen Kantenlänge l und Durchmesser ϕ . Angegeben sind die Winkelwerte für $n=16$. Rechts: Entwurf für die chemische Struktur des Sechzehneckes **1** mit einer berechneten Kantenlänge von 2.3 nm und einem Durchmesser von ca. 11.8 nm.

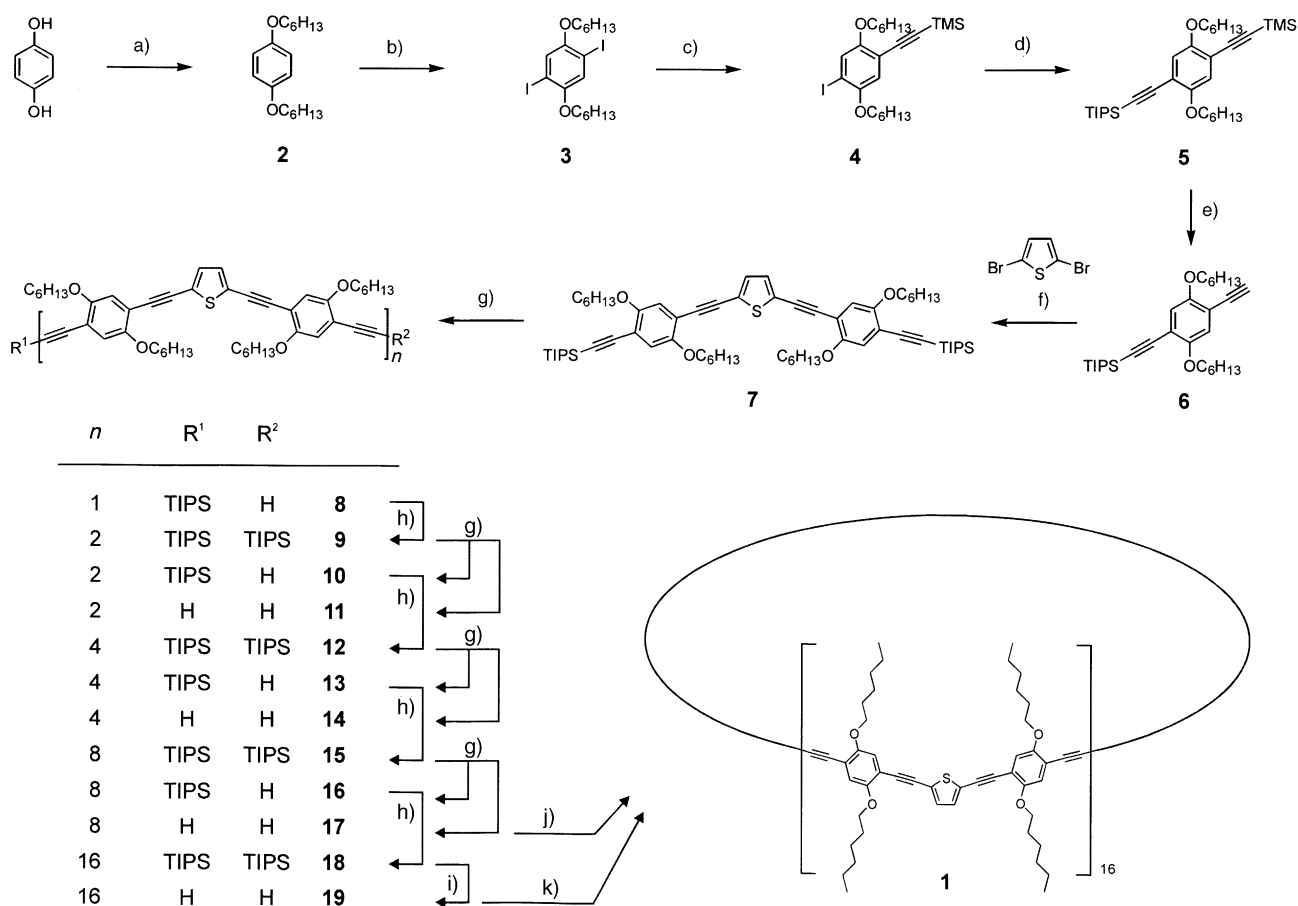
Unterschied zwischen diesen Winkeln sollte durch die beträchtliche Biegsamkeit der Ethinyl- und Diethinyl-Verknüpfungen kompensiert werden.^[10] Das Sechzehneck stellt hinsichtlich der Syntheseplanung eine ideale Zielstruktur dar: Oligomere mit $16=2^4$ Untereinheiten können durch vier aufeinander folgende Dimerisierungsschritte hergestellt werden.

Konjugationsfähige 1,4-Bis(4'-ethinyl-2',5'-dihexyloxyphenyl)butadiin-Einheiten wurden als Kanten des Sechzehneckes eingefügt, um dessen Durchmesser auf die benötigten $2r=12$ nm zu vergrößern (Abbildung 1). Dieser symmetrische Butadiin-Spacer ermöglicht außerdem die schrittweise Synthese durch oxidative Acetylenkupplungen, die sich beim Aufbau cyclischer Strukturen bewährt haben.^[4,8,11]

Die Synthese des Riesencyclus **1** ist in Schema 1 gezeigt. Die Kanteneinheit wurde nach der Methode von Höger und Mitarbeitern aufgebaut:^[12] 1,4-Dihexyloxybenzol **2** wurde aus Hydrochinon und Hexylbromid in 56 % Ausbeute erhalten. Iodierung ergab 1,4-Diiod-2,5-dihexyloxybenzol **3** als weißen Feststoff (78 %). Mithilfe der Pd^0 - und Cu^I -katalysierten Sonogashira-Kupplungsreaktion^[13] wurde in Piperidin bei Raumtemperatur ein Iodatome von **3** durch eine Trimethylsilylethinyl-Gruppe substituiert (52 %). Das Iodatome in **4** wurde analog durch eine Triisopropylsilylethinyl-Funktion ersetzt (**5**, 92 %). Selektives Entfernen der TMS-Schutzgruppe führte in quantitativer Ausbeute zu Acetylen **6**. Die beiden Bromatome in 2,5-Dibromthiophen wurden in einer weiteren Sonogashira-Reaktion durch **6** substituiert, man kommt zum beidseitig TIPS-geschützten Ringbaustein **7** (89 %). Der einfach entschützte Ringbaustein **8** wurde durch Behandlung von **7** mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) und Spuren von Wasser und Essigsäure erhalten (53 %). Oxidative Acetylenkupplung^[15] mit Kupferacetat als Katalysator ergab die beidseitig geschützte Verbindung **9** (88 %), die bereits aus zwei Ringbausteinen besteht. Eine vergleichbare Entschützung wie für **7** überführte **9** in das einseitig geschützte Dimer **10** (50 %) und das beidseitig entschützte Dimer **11** (32 %). Durch oxidative Acetylenkupplung von **10** erhält man das kettenförmige Tetramer **12** (86 %), welches wiederum in die einseitig und beidseitig entschützten Formen **13** (48 %) bzw. **14** (30 %) überführt wurde. Aus **13** wurde durch oxidative Acetylenkupplung das kettenförmige Octamer **15** zugänglich. Entschützung von **15** liefert das einseitig geschützte Octamer **16** (45 %) und das beidseitig entschützte Octamer **17** (30 %).

Der erste Versuch, die Zielverbindung **1** herzustellen, bestand in einer Dimerisierungsreaktion von **17** unter Hochverdünnungs-Bedingungen. Dazu wurde eine 2×10^{-4} M Lösung von **17** in Pyridin mit 7 Äquivalenten Kupferacetat 14 Stunden bei 60 °C gehalten. Das Rohprodukt wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert. Das Fehlen des Singulettsignals für die Acetylenprotonen ($\delta=3.37$ ppm) wies auf eine erfolgreiche Cyclisierung hin. Das Massenspektrum zeigte eine Serie von Signalen, die Makrocyclen zugewiesen werden konnten: Verbindungen mit 8 ($m/z=5848$), 16 (**1**, $m/z=11697$), 24 ($m/z=17545$) und sogar 32 ($m/z=23393$) Untereinheiten wurden beobachtet. Diese Untersuchungen gaben erste Hinweise auf die Existenz von **1**, allerdings scheiterten alle Bemühungen, cyclische Reaktionsprodukte zu isolieren.

Um die Bildung des cyclischen Hexadecamers **1** zu begünstigen, wurde die Cyclisierung des kettenförmigen Hexadecamers **19** ins Auge gefasst. Dazu wurde das einseitig entschützte Octamer **16** durch oxidative Acetylenkupplung zum doppelt geschützten kettenförmigen Hexadecameren **18** dimerisiert (Ausbeute: 86 %). **18** wurde quantitativ in das



Scheme 1. Synthese von **1**: a) *n*-C₆H₁₃Br, K₂CO₃, CH₃CN, Rückfluss; b) I₂, KIO₃, AcOH, H₂SO₄, Rückfluss; c) TMSCCH, [Pd(PPh₃)₄], CuI, Piperidin, RT; d) TIPSCCH, [Pd(PPh₃)₄], CuI, Piperidin, RT; e) NaOH, THF, MeOH, RT; f) [Pd(PPh₃)₄], CuI, *i*Pr₂NH, Rückfluss; g) TBAF, THF, AcOH, RT; h) CuAc₂, Pyridin, 60–70 °C; i) TBAF, THF, RT; j) **17** (2 × 10^{−4} M), CuAc₂ (7 Äquiv.), Pyridin, 70 °C, 14 h; k) **19** (8.3 × 10^{−6} M), CuAc₂ (150 Äquiv.), Pyridin, 85 °C, 7 d. TMS = Trimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl.

beidseitig entschützte kettenförmige Hexadecamer **19** überführt. Eine 8.3 × 10^{−6} M Lösung von **19** in Pyridin wurde zusammen mit 150 Äquivalenten Kupferacetat 7 Tage bei 85 °C gehalten. Der Verlauf der Reaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht: Das Fehlen von Signalen für die Acetylenprotonen von **19** bei δ = 3.36 ppm wies auf vollständige Cyclisierung hin. Das Reaktionsprodukt **1** wurde durch Säulenchromatographie als glasiger, orangefarbener Lack in 38 % Ausbeute isoliert. **1** ist in aprotischen organischen Lösungsmitteln wie CHCl₃, CH₂Cl₂, Toluol und THF löslich.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bestätigen die hochsymmetrische Struktur von **1**. Das Fehlen von Signalen für Acetylenprotonen zwischen δ = 3 und 3.5 ppm im ¹H-NMR-Spektrum beweist die Abwesenheit offenkettiger Oligomere. Das ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ zeigt im Bereich der Acetylenkohlenstoffatome nur drei Signale, in [D₈]THF wurden jedoch vier Signale bei δ = 80.28, 80.54, 88.73 und 92.33 ppm beobachtet. Im MALDI-TOF-Massenspektrum wird nur das Signal für **1** bei *m/z* = 11697 gefunden (Abbildung 2). Alle Charakterisierungsdaten belegen also übereinstimmend, dass es sich bei dem isolierten Reaktionsprodukt um die cyclische Verbindung **1** handelt.

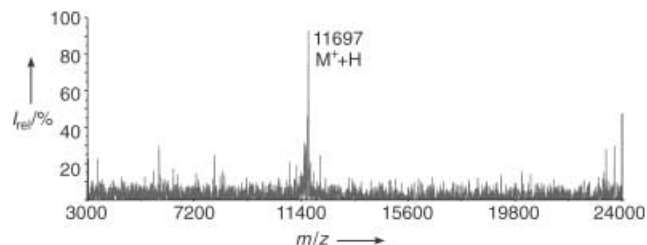


Abbildung 2. MALDI-TOF-Massenspektrum: Das Signal bei *m/z* = 11697 entspricht (1+H)⁺.

Der Vergleich des UV/Vis-Spektrums der cyclischen Verbindung **1** mit denjenigen der entschützten offenkettigen Oligomere **11**, **14**, **17** und **19** (Abbildung 3, oben) war in Hinsicht auf die Konjugation in **1** von besonderem Interesse. Die Serie **11**, **14**, **17** und **19** zeigt mit 437, 445, 457 bzw. 459 nm eine kontinuierliche bathochrome Verschiebung des Maximums der längstwelligsten Absorption mit zunehmender Kettenlänge *n*. Auftragen dieser λ_{max}-Werte gegen die inverse Kettenlänge 1/*n* und lineare Regression ergibt bei Extrapolation gegen 1/*n* = 0 einen Wert von 462 nm für unendliche Kettenlänge (Abbildung 3, unten).^[16] Der Wert von λ_{max} =

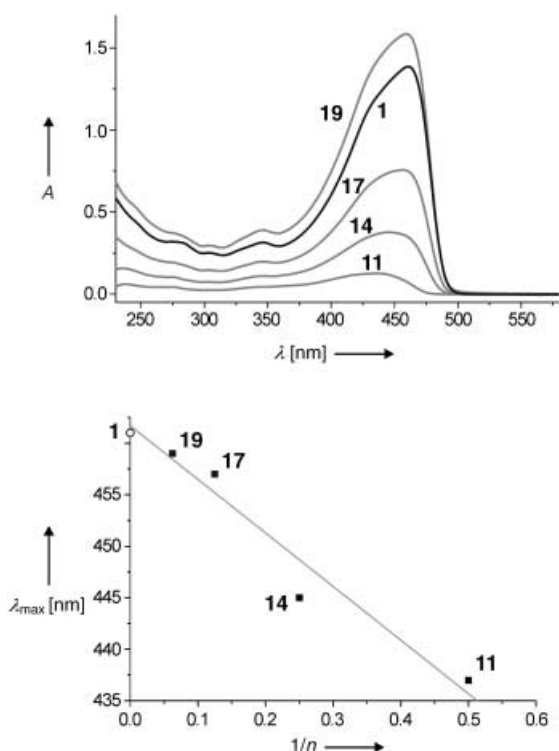


Abbildung 3. Oben: UV/Vis-Spektren (CH_2Cl_2 , 298 K) von **1** und den offenkettigen Oligomeren **11**, **14**, **17** und **19**. Unten: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} von **11**, **14**, **17** und **19** (■) gegen die reziproke Kettenlänge $1/n$ mit Regressionsgerade; ○ = λ_{max} von Makrocyclen **1**.

461 nm für den Riesencyclus **1** kommt diesem theoretischen Wert sehr nahe, die ersten optischen Untersuchungen deuten also auf vielversprechende physikalische Eigenschaften hin. Gegenwärtig untersuchen wir die Selbstorganisationseigenschaften von **1** im Festkörper und auf Oberflächen. Die Untersuchung geeigneter Proben von **1** auf persistente Ringströme in starken magnetischen Feldern ist geplant.

Experimentelles

1: Offenkettiges Hexadecamer **19** (36 mg, 3.077 μmol) wurde in Pyridin (372 mL) gelöst. Kupfer-acetat-monohydrat (92.2 mg, 461.5 μmol, 150 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung auf 85 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt, die Cyclisierung war nach 7 Tagen abgeschlossen. Die Reaktionslösung wurde eingengt und auf eiskalte 2N Salzsäure gegossen. Toluolextraktion gefolgt von Säulenchromatographie (1. Kieselgel, THF/*n*-Hexan 1:2; 2. Kieselgel, CH_2Cl_2 /*n*-Hexan 7:4) ergab **1** (13.7 mg, 1.17 μmol, 38 %) als orangefarbenen, glasigen Lack. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 (s, 32H), 6.98 (s, 32H), 6.96 (s, 32H), 4.00 (m, 128H), 2.0–1.7 (m, 128H), 1.65–1.2 (m, 384H), 1.1–0.75 ppm (m, 192H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 154.97, 153.44, 131.92, 124.99, 117.58, 116.43, 114.36, 112.95, 91.00, 88.34, 79.57, 69.78, 69.61, 31.57, 31.55, 29.18, 29.09, 25.70, 25.62, 22.66, 22.63, 14.09 ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 156.16, 154.73, 133.15, 126.05, 118.22, 117.03, 115.27, 113.85, 92.33, 88.73, 80.54, 80.28, 70.30, 70.17, 32.72, 30.30, 30.22, 26.86, 26.76, 23.78, 23.74, 14.66 ppm; $\text{C}_{768}\text{H}_{928}\text{O}_{64}\text{S}_{16}$: M_r = 11 696; MALDI-TOF-MS: m/z = 11 697 ($M+\text{H}$) $^+$.

Eingegangen am 13. Dezember 2002 [Z50763]

Stichwörter: Alkine · Cyclisierungen · Konjugation · Makrocyclen · Oxidative Kupplungen

- [1] L. P. Lévy, G. Dolan, J. Dunsmuir, H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2074–2077.
- [2] Übersichtsartikel: a) C. Grave, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3075–3098; b) V. Prautzsch, S. Ibach, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *33*, 427–457.
- [3] a) J. S. Moore, J. Zhang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 873–874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 922–924; b) S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2917–2919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2713–2716; c) D. W. J. McCallien, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6611–6612; d) F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 443–471; e) M. M. Haley, *Synlett* **1998**, 557–565; f) Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, K. Naemura, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1347–1349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1285–1287.
- [4] M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11 231–11 232.
- [5] a) 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; b) V. Hensel, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 421–429.
- [6] A. Godt, S. Duda, Ö. Ünsal, J. Thiel, A. Härter, M. Ross, C. Tschierske, S. Diele, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5094–5106.
- [7] a) O. Mongin, A. Schuway, M.-A. Vallot, A. Gossauer, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8347–8350; b) S. Rucareanu, O. Mongin, A. Schuway, N. Hoyler, A. Gossauer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4973–4988.
- [8] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Munsch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623–3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481–3486.
- [9] Der Winkel der beiden Acetylenfunktionen wurde sowohl durch MM+ -Rechnungen an der Modellverbindung 2,5-Bis(2'-phenylethynyl)thiophen (155°) als auch durch Vergleich mit den Kristallstrukturdaten der 2,5-Bis(ethynylthiophen)-Untereinheit (154.3°) bestimmt: W. L. Driessen, T. X. Neenan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 59–61.
- [10] J. K. Young, J. S. Moore in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 415–442.
- [11] J. Anthony, A. M. Boldi, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, C. B. Knobler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 797–817.
- [12] S. Höger, A.-D. Meckenstock, S. Müller, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2423–2434.
- [13] K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 203–227.
- [14] Acetyleneinführung an 2,5-Dibromthiophen: T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2489–2496.
- [15] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275–1276.
- [16] a) Y. Geerts, G. Klärner, K. Müllen in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 1–103; b) P. Bäuerle in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 105–197.