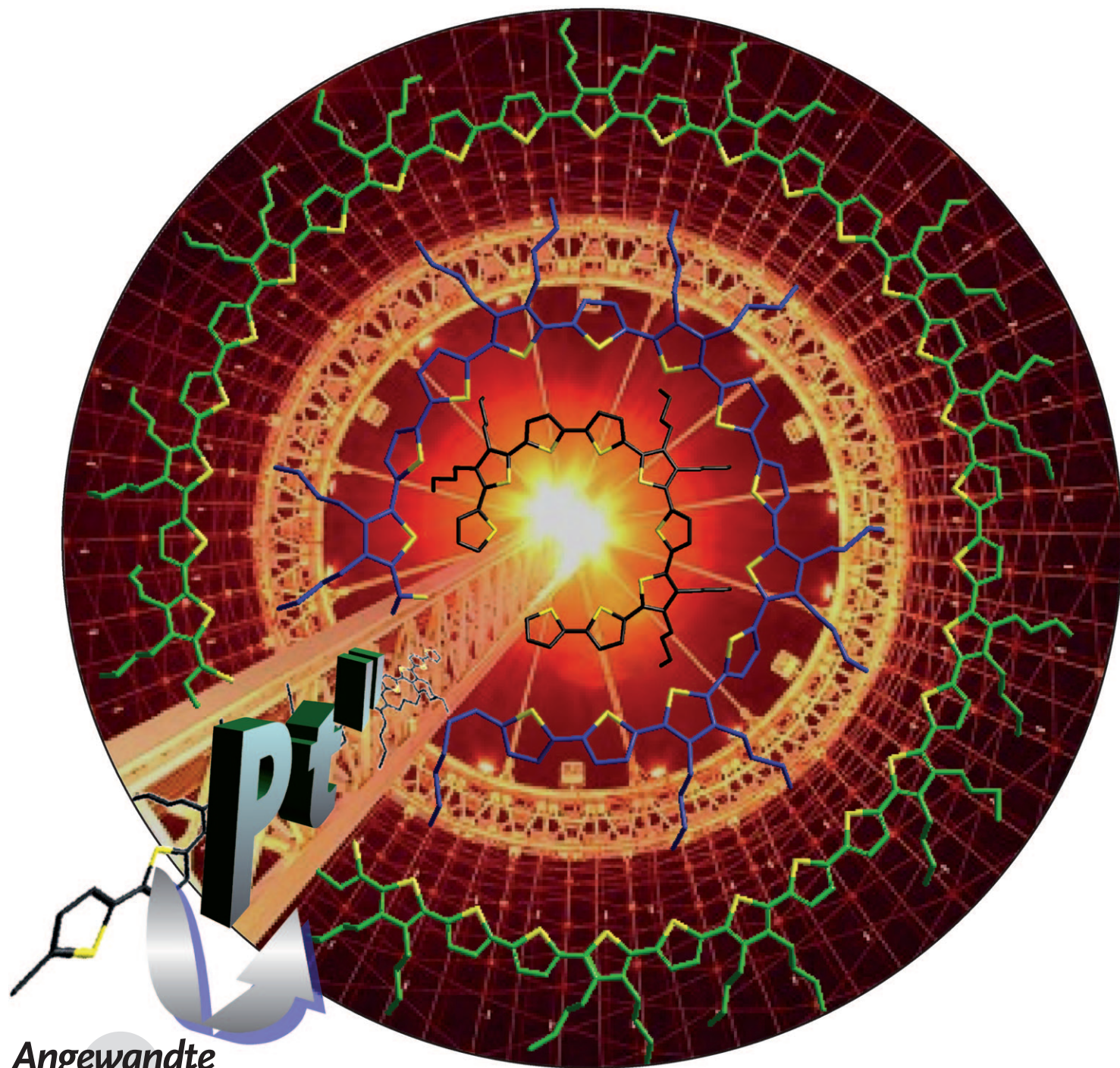


Riesige Cyclo[*n*]thiophene mit ausgedehnter π -Konjugation

Fan Zhang, Günther Götz, Henrik D. F. Winkler, Christoph A. Schalley und Peter Bäuerle*



Angewandte
Chemie

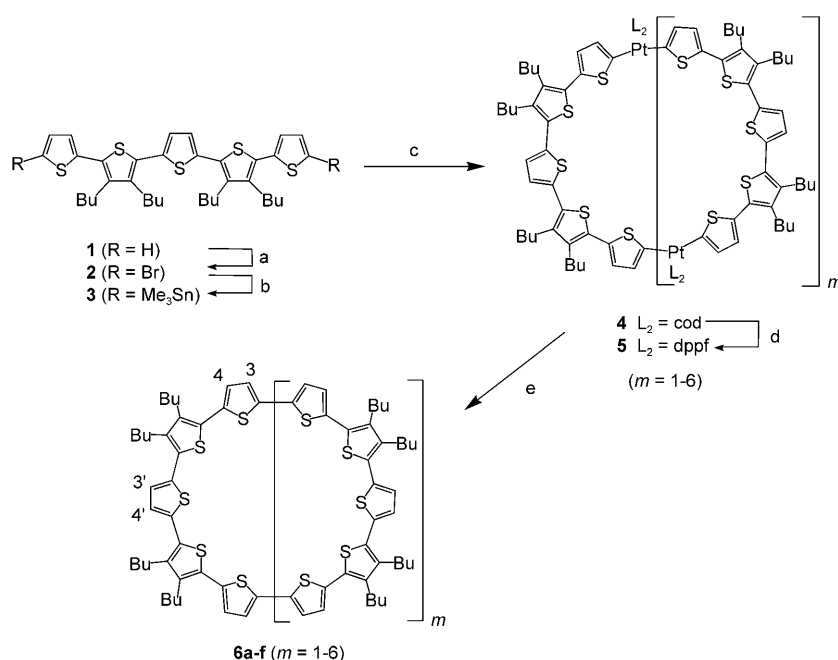
Oligo- und Polythiophene sind wegen ihrer außerordentlichen optoelektronischen und ladungstransportierenden Eigenschaften vielversprechende Materialien für die organische Elektronik.^[1] Eine Fülle an molekularen Architekturen auf Thiophenbasis unterschiedlicher Dimensionalität wurde hergestellt und umfassend untersucht.^[2] Unter diesen sind formstabile und cyclisch konjugierte Cyclo[n]thiophene (CnT)^[3] nicht nur theoretisch höchst interessante Spezies,^[4] sondern stehen auch für eine neue Klasse organischer Halbleiter mit faszinierenden optischen^[5] und selbstorganisierenden Eigenschaften.^[6] Ihre Synthese erwies sich jedoch als schwierig, und man erhält nur sehr eingeschränkt verwendbares Material, ein typisches Phänomen bei (konjugierten) Makrocyclen.^[7]

Unser erster Ansatz lieferte infolge der statistischen Makrocyclisierung bei einer Reaktionsführung unter hoher Verdünnung C12T, C16T und C18T aus endständig ethinylierten Oligothiophenen in nur geringen Ausbeuten und Mengen.^[3a,c] Die Reaktion der gleichen ethinylierten Vorstufen mit Pt^{II}-Komplexen lieferte stabile koordinativ gebundene Dimetallmakrocyclen in hervorragenden Ausbeuten. Oxidativ induzierte reduktive Eliminierung der Platinzentren unter gleichzeitiger Bildung von C-C-Bindungen ergab butadiinverbrückte Makrocyclen, die, wie bei der statistischen Methode, durch Reaktion mit Sulfidionen in die CnTs umgewandelt werden mussten. Durch diesen Metalltemplatansatz wurde C8T als kleinstes Glied der Serie in verbesserter, aber wegen Nebenreaktionen immer noch niedriger Gesamtausbeute von etwa 10% zugänglich.^[3b,c] Eine direktere, allgemeine Kupplungsmethode wurde vor kurzem für stabile Pt^{II}-Oligothiénylkomplexe entwickelt, die eine kontrollierte reduktive Eliminierung und Homokupplung zu linearen Oligothiophenen eingehen.^[8]

Dieses Ergebnis diente als Grundlage für die Entwicklung einer neuartigen und hoch effizienten Eintopfsynthese von Cyclo[n]thiophenen, die eine Serie individueller Makrocyclen CnT von beispiellos riesigem Umfang mit bis zu 35 Thiophenringen in exzellenter Gesamtausbeute von ca. 60% liefert. Erstmalig wurden so CnTs

in präparativem Maßstab zugänglich, und zwar sowohl mit einer geraden als auch mit einer ungeraden Zahl an Wiederholungseinheiten.

Unser Syntheseweg geht vom alkylierten Quinquethiophen **1**^[9] aus, das leicht über das Dibromderivat **2** in die stanniierte Zwischenstufe **3** umgewandelt werden kann (Schema 1). Durch eine Veröffentlichung von Eaborn et al. über die Wechselwirkung von (Cycloocta-1,5-dien)platindichlorid [Pt(cod)Cl₂] mit Aryltrimethylstannanen^[10] angeregt, setzten wir Oligothiophen **3** mit äquimolaren Mengen dieses Pt^{II}-Komplexes um, wobei eine Mischung makrocyclischer Multimetall-Pt^{II}(cod)-Oligothiénylkomplexe **4** in hoher Ausbeute (> 80%) entstand, die ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Um die Metalleliminierung zu erleichtern, wurde cod in den Komplexen **4** in situ durch Reaktion mit 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) im Molverhältnis 1:1 gegen dppf ausgetauscht, was quantitativ die entsprechenden makrocyclischen Pt^{II}(dppf)-Oligothiénylkomplexe **5**



Schema 1. a) 2.0 Äquiv. NBS, DMF, 0°C bis RT; b) 1. 2.0 Äquiv. *n*BuLi, THF, −78°C, 1 h; 2. 2.0 Äquiv. Me₃SnCl, −78°C bis RT, 2 h; c) 1.0 Äquiv. [Pt(cod)Cl₂], CH₂Cl₂, 5 d unter Rückfluss; d) 1.0 Äquiv. dppf, CH₂Cl₂, RT, 4 h; e) 140°C in Toluol, 8 h.

lieferte. Ohne weiteres Reinigen wurde das Lösungsmittel durch Toluol ersetzt und das Reaktionsgemisch im verschlossenen Rohr auf 140°C erhitzt. Bei dieser thermischen Aktivierung wurden die Pt-Ecken glatt unter C-C-Bindungs- und Makrocyclenbildung reduktiv eliminiert. Größenauschlusschromatographie des Rohproduktgemisches lieferte eine ganze Serie von CnTs **6** in reiner Form, angefangen vom kleinsten, dem Cyclodimer C10T, bis zum riesigen C35T, in einer Gesamtausbeute von 57% (siehe die Hintergrundinformationen). Die Fraktionen enthielten der Reihe nach C35T (**6f**; 1.5%),^[11] C30T (**6e**; 2.6%), C25T (**6d**; 8.8%), C20T (**6c**; 14.8%), C15T als Hauptprodukt (**6b**; 25.3%) und C10T (**6a**; 4%). Das Hauptnebenprodukt, das lineare Deci-

[*] Dr. F. Zhang, Dr. G. Götz, Prof. Dr. P. Bäuerle
Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien
Universität Ulm

Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)

Fax: (+49) 731-502-2840

E-Mail: peter.baeuerle@uni-ulm.de

Homepage: <http://www.uni-ulm.de/nawi/nawi-oc2/>

M. Sc. H. D. F. Winkler, Prof. Dr. C. A. Schalley

Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin

Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900101> zu finden.

thiophen (10T, **7**), wurde zum Schluss in 5.9% Ausbeute isoliert (Tabelle 1). Somit wird im entscheidenden Reaktionsschritt, in dem die Pt^{II}-Ecken als Templat und gewinkelter Baustein dienen, die Makrocyclisierung zu den Pt^{II}-Komplexen gegenüber der Oligomerisierung bevorzugt, obwohl unter milden Reaktionsbedingungen und ohne hohe Verdünnung gearbeitet wurde.

Tabelle 1: Ausbeuten, optische und Redoxdaten der Cyclothiophene **6a–f** und des linearen Decithiophens **7**.

CnT	Ausbeute [%]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [nm] ^[a]	ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹] ^[a]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm] ^[a,b]	λ'_{onset} [nm] ^[a,c]	E' [eV] ^[c]	E_1^0 [V] ^[d]
6a	4.0	417 (≈ 490) ^[e]	86 000	629, 685	471	2.63	0.03
6b	25.3	423	119 000	582, 603	510	2.43	0.08
6c	14.8	434	130 000	572, 603	528	2.35	0.08
6d	8.8	440	163 000	570, 607	533	2.33	0.09
6e	2.6	444	183 000	568, 607	538	2.30	0.16
6f	1.5	445	196 000	567, 604	550	2.26	0.16
7	5.9	435	51 000	553, 587	519	2.39	0.25

[a] In CH₂Cl₂. [b] Die unterstrichenen Zahlen stehen für die intensivsten Werte. [c] Ermittelt aus der intensiven (S₀→S₂)-Absorptionsbande. [d] Erstes Oxidationspotential in TCE/0.1 M TBAPF₆ bei 295 K, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, Potentiale bezogen auf Ferrocen/Ferricenium (Fc/Fc⁺); TCE: Tetrachlorethan, TBAPF₆: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. [e] Schulter; schwache (S₀→S₁)-Absorptionsbande.

Den Strukturbeweis für die CnTs **6** lieferten NMR- und hochaufgelöste Massenspektren. Im Gegensatz zum ¹H-NMR-Spektrum des linearen Oligomers **7** enthalten die der CnTs wegen deren hochsymmetrischer Struktur nur wenige Signale; charakteristisch ist das Fehlen der Signale terminaler Thiophen- α -Protonen und das Auftreten zweier Dubletts, die den Protonen H-3 und H-4 zugeordnet werden, sowie eines Singuletts für H-3', H-4'. Mit zunehmender Größe der Makrocyclen nähern sich ihre Verschiebungen denen des linearen Analogons **7** an, was auf eine zunehmende konformative Flexibilität des Ringsystems hindeutet. Beim kleinsten Vertreter mit der steifsten Struktur, C10T (**6a**), sind die Signale für H-3', H-4' und H-4 um rund 0.1 ppm hochfeldverschoben, was für eine Verdrillung der Thiopheneinheiten spricht (siehe die Hintergrundinformationen). Semiempirische Rechnungen zu C10T ergaben in Einklang damit eine *syn*-Konformation aller Thiophenringe mit Diederwinkeln zwischen den Ringen von 15.7–48.9°, sodass die erforderliche Krümmung erreicht wird. Das nächsthöhere Homologe, C15T (**6b**), ist eher flach.

In den ESI-FTICR-Massenspektren, die aus Dichlormethanolösungen der Makrocyclen **6a–d** erhalten wurden, konnten im Falle von C25T (**6d**) Molekülionen in unterschiedlichen Ladungszuständen, die vom Radikalkation (M^{•+}) bis zum Radikaltrikation (M³⁺) reichten, beobachtet werden (Abbildung 1). Größere Makrocyclen können eine höhere Zahl an Ladungen stabilisieren. Folglich ist die Ionisierung eine leicht erfolgende Oxidation der CnTs an der Spitze der ESI-Nadel. Des Weiteren wurden Ionen oligomerer Aggregate vom Dimer (M₂^{x+}) bis zum Pentamer (M₅^{x+}) in unterschiedlichen Ladungszuständen beobachtet, die ziemlich hohe Molekulargewichte bis etwa 16 kDa erreichen können.

Verdünnungs- wie Tandem-MS-Experimente bestätigten die nichtkovalente Natur dieser ionisierten oligomeren Aggregate. Sie werden wahrscheinlich während des ESI-Prozesses gebildet. Nach der Oxidation an der ESI-Nadel bilden die elektronenarmen Kationen nichtkovalente Komplexe mit den elektronenreichen neutralen Makrocyclen (siehe die Hintergrundinformationen). Das lineare 10T (**7**) dagegen liefert nur einen Peak bei *m/z* 1270, der dem monomeren Radikaltrikation zugeordnet werden kann.

Die optoelektronischen Eigenschaften der neuartigen konjugierten Makrocyclen **6** wurden im Hinblick auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht. Absorptions- und Emissionsmaxima, optische Bandlücken und Oxidationspotentiale sind in Tabelle 1 angegeben und werden dort mit den Daten des linearen Analogons **7** verglichen. Die hohe Symmetrie der cyclischen Strukturen beeinflusst ihre photophysikalischen Eigenschaften erheblich: Die Absorptionsmaxima entsprechen dem elektronischen S₀→S₂-Übergang^[5] und sind mit zunehmender Ringgröße zunehmend rotverschoben und intensiver (siehe die Hintergrundinformationen). Ein analoger Trend ist bei der Absorptionskante (λ'_{onset}) festzustellen, wobei die berechneten optischen Bandlücken ($E' \approx 2.26$ –2.63 eV) im Bereich der Bandlücken von linearen halbleitenden Oligo- und Polythiophenen liegen. Die Emissionsmaxima von **6c–f** ändern sich nicht merklich, dagegen unterscheiden sich die Fluoreszenzeigenschaften: Die kleineren Cyclen **6a** und **b** weisen aufgrund hoher Ringsspannung^[12] eine viel schwächere und ins Langwellige verschobene Fluoreszenzbande auf. Die verzerrte Konformation des kleinsten Cyclen **6a** ist auch der Grund für die weitaus schmalere Absorptionsbande

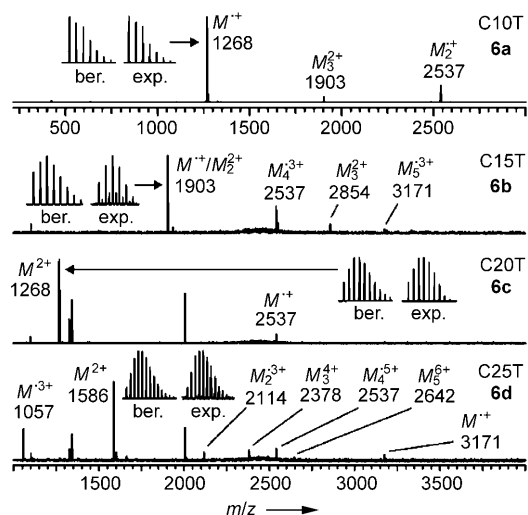


Abbildung 1. ESI-FTICR-Massenspektren von **6a–d**. In den Einschüben werden berechnete und experimentelle Isotopenmuster verglichen. Bei C15T sind die Signale des einfach geladenen Monomers und des doppelt geladenen Dimers überlagert.

und für das Auftreten eines neuen, energieärmeren Übergangs ($S_0 \rightarrow S_1$), der mit theoretischen Voraussagen direkt korreliert werden kann.^[5]

Die unerwartete Leichtigkeit, mit der unsere Makrocyclen oxidiert werden und Aggregate bilden, wie vor kurzem für C8T theoretisch vorhergesagt worden war,^[4e] wurde durch Cyclovoltammetrie für die gesamte Serie **6a–f** bestätigt (Tabelle 1). Das erste Oxidationspotential aller C_nTs ist deutlich niedriger als das des linearen Decithiophens **7**; es nimmt allerdings mit der Ringgröße zu und nähert sich langsam dem linearen Analogon **7** an. Der auffällig niedrige Wert von 0.03 V für den kleinsten Cyclus C10T (**6a**) kann einem HOMO-Niveau zugeordnet werden, das in Folge einer bevorzugten *syn*-Konformation der Thiopheneinheiten energetisch angehoben ist.^[4a,13] Das komplexe und symmetrische Cyclovoltammogramm von C10T (**6a**) ist in Abbildung 2 zusammen mit dem des linearen Analogons **7** gezeigt; es ist durch vier reversible Einelektronenoxidationen $E_1^0-E_4^0$ (0.03, 0.24/0.31, 0.76/0.84, 1.06 V) charakterisiert und belegt die Bildung stabiler Radikalkationen bis Tetrakationen. Eine weitere Analyse des Cyclovoltammogramms offenbart die bevorzugte Einstellung von Gleichgewichten zwischen geladenen monomeren und dimeren Spezies als Folge günstiger intermolekularer π - π -Wechselwirkungen der Makrocyclen, was beim linearen 10T (**7**) weniger ausgeprägt und mit den MS-Daten ausgezeichnet in Einklang ist.^[14] Die Dimerisierung von Radikalkationen wurde für eine Vielzahl π -konjugierter Oligomere beschrieben und intensiv im Zusammenhang mit dem Ladungstransport in organischen Leitern diskutiert.^[15] Wir führen das Verhalten der Makrocyclen auf eine

ves Zentrum in der abschließenden reduktiven Eliminierung und Kreuzkupplung. Die Cyclothiophene **6a–f** weisen interessante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf, die eindeutig von der Ringgröße abhängen. Die ungewöhnlich niedrigen Oxidationspotentiale der cyclischen Strukturen und ihre Aggregationstendenz in geladenen Zuständen passen zu der einfachen Ionisierung/Oxidation und Aggregation, die in den Massenspektren beobachtet wurde, und lassen auf vielversprechende Eigenschaften der Cyclothiophene beim Einsatz als organische Elektronikmaterialien mit größerer struktureller Komplexität hoffen. Makrocyclisierungen mit anderen Oligothiophenen und π -konjugierten Bausteinen über Pt^{II}-Komplexe werden derzeit untersucht, um die Allgemeingültigkeit der neu entwickelten Eintopfsynthese aufzuzeigen.

Eingegangen am 7. Januar 2009,
veränderte Fassung am 29. April 2009
Online veröffentlicht am 27. Juni 2009

Stichwörter: Konjugation · Makrocyclen · Oligothiophene · Platin · Selbstorganisation

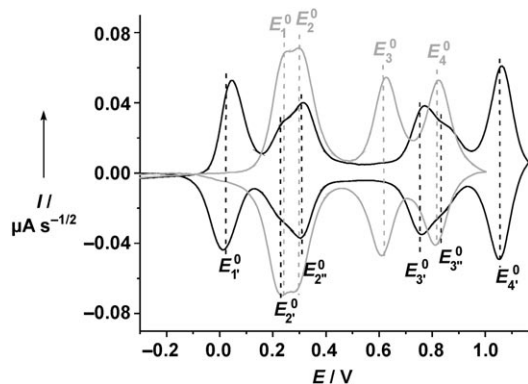


Abbildung 2. Entfaltete Cyclovoltammogramme von **6a** (schwarz) und **7** (grau) bei gleicher Konzentration ($c = 7.8 \times 10^{-4}$ M in TCE/0.1 M TBAPF₆, 295 K, $v = 20$ mV s⁻¹, Potentiale E bezogen auf Fc/Fc⁺).

Kombination von Oxidations- und Aggregationsschritten zurück, was mit den Ergebnissen der MS-Messungen übereinstimmt.

Ein allgemeiner neuer Ansatz zum Aufbau beispiellos riesiger cyclischer Oligothiophene mit interessanten optoelektronischen und supramolekularen Eigenschaften wurde entwickelt. Der Schlüssel zu dieser ertragreichen Reaktionssequenz lag im Einsatz von Pt^{II}-Zentren, die eine entscheidende Doppelrolle spielen: als Templat zur Winkelkontrolle im entscheidenden Makrocyclisierungsschritt und als reakti-

- [1] a) *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Hrsg.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] a) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173; b) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1141.
- [3] a) J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3481; b) G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948; c) G. Fuhrmann, Dissertation, Universität Ulm, Deutschland, **2006**.
- [4] a) S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2972; b) S. Fomine, P. Guadarrama, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10098; c) J. Fabian, H. Hartmann, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, 20, 554; d) S. Fomine, P. Guadarrama, P. Flores, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3124; e) P. Flores, P. Guadarrama, E. Ramos, S. Fomine, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 3996.
- [5] a) M. Bednarsz, P. Reineker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *J. Lumin.* **2004**, 110, 225; b) J. Casado, V. Hernandez, M. C. Ruiz Delgado, J. T. Lopez Navarrete, G. Fuhrmann, P. Bäuerle, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 592; c) A. Bhaskar, G. Ramakrishna, K. Hagedorn, O. Varnavski, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 946; d) O. Varnavski, P. Bäuerle, T. Goodson III, *Opt. Lett.* **2007**, 32, 3083.
- [6] a) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 243; b) E. Mena-Osteritz, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 609; c) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 447.
- [7] Siehe beispielsweise: a) M. Mayor, C. Didschies, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3176; b) S.-H. Jung, W. Pisula, A. Rouhanipour, H. J. Räder, J. Jacob, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4685; c) K. Nakao, M. Nishimura, T. Tamachi, Y. Kuwatani, H. Miyasaka, T. Nishinaga, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16740.
- [8] F. Zhang, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3090.
- [9] K. Schulze, C. Urich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2872.
- [10] C. Eaborn, K. J. Odell, A. Pidcock, *J. Chem. Soc.* **1978**, 357.
- [11] Zunächst wurde eine Mischung aus C35T (**6f**) und dem nächst höheren Homologen C40T in geringen Mengen erhalten, die

anschließend durch wiederholte Gelpermeationschromatographie getrennt wurde. C40T wurde nur durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert.

- [12] M. Hoffmann, J. Kärnbratt, M.-H. Chang, L. M. Herz, B. Albinsson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4993.
- [13] B. Jusselme, P. Blanchard, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, D. Rondeau, N. Gallego-Planas, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1363.
- [14] Diese Interpretation wurde abgeleitet aus der Aufspaltung der zweiten und dritten Redoxwelle und aus temperaturabhängigen Messungen. Bei höheren Temperaturen sind eindeutig Ein-elektrontransferwellen zu erkennen, die auf einzelne und nicht-aggregierte Makrocyclen hindeuten.
- [15] Siehe beispielsweise: T. Sakai, T. Satou, T. Kaikawa, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8082.
-