

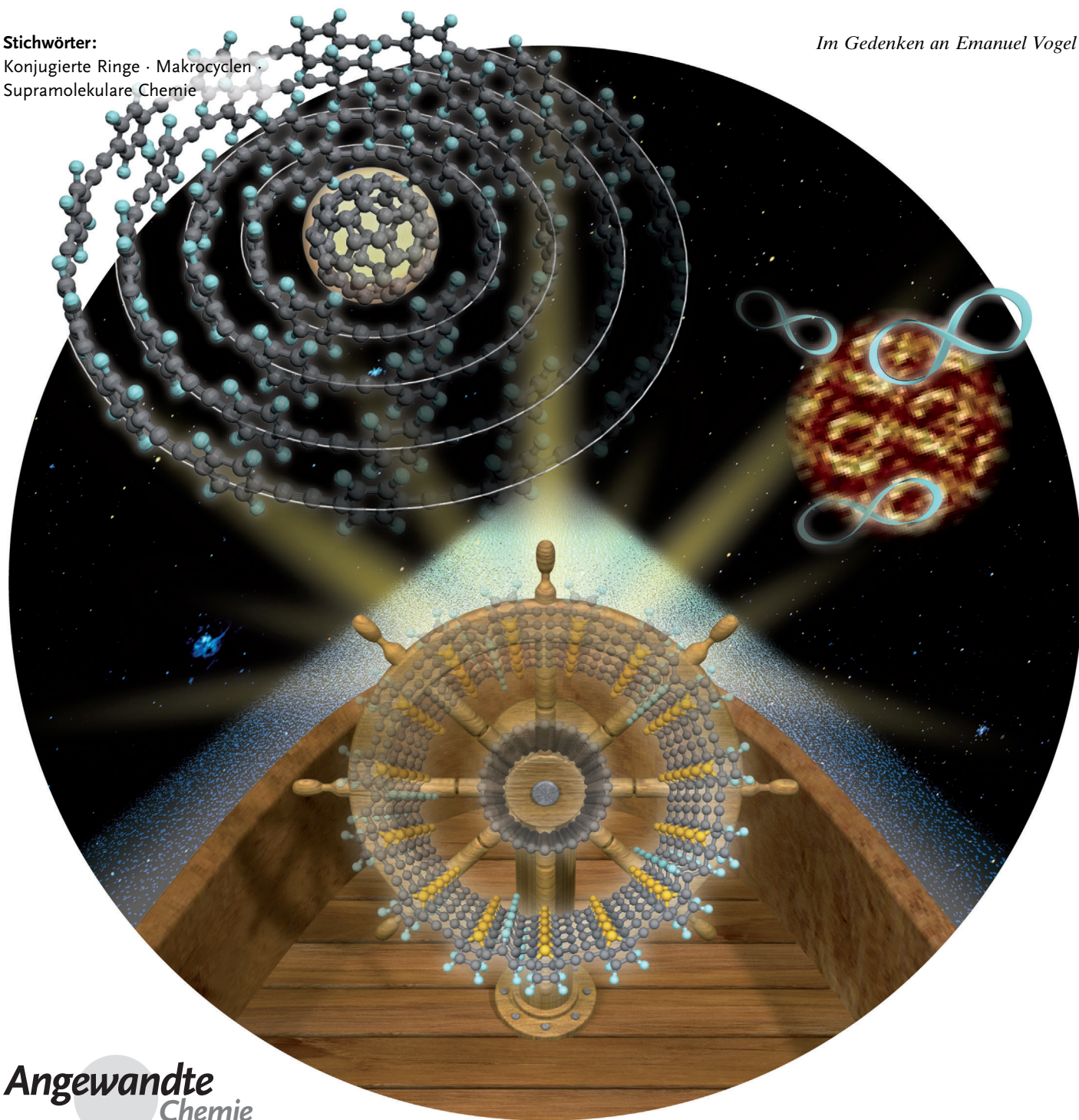
# Konjugierte Makrocyclen: Konzepte und Anwendungen

Masahiko Iyoda,\* Jun Yamakawa und M. Jalilur Rahman

**Stichwörter:**

Konjugierte Ringe · Makrocyclen ·  
Supramolekulare Chemie

*Im Gedenken an Emanuel Vogel*



**E**ines der wichtigsten Ziele in den Materialwissenschaften, der Chemie und der Physik ist die Herstellung von großen konjugierten Makrocyclen genau definierter Form, da solche Moleküle nicht nur theoretisch und experimentell interessant sind, sondern auch potenzielle Anwendungen in der Nanotechnologie haben. Vollständig ungesättigte Makrocyclen werden als Modelle für vollständig konjugierte  $\pi$ -Systeme mit Hohlräumen herangezogen. Solche konjugierten  $\pi$ -Systeme zeigen aufgrund ihrer cyclischen Konjugation ein ungewöhnliches optisches und magnetisches Verhalten. Makrocyclen haben nach innen und nach außen gerichtete Bindungsstellen, und eine positionsspezifische Substitution an beiden oder nur einer der beiden Bindungsstellen kann attraktive Strukturen zugänglich machen. Von besonderer Bedeutung sind ein-, zwei- und dreidimensionale supramolekulare Nanostrukturen. Um die Bildung dieser Strukturen kontrollieren zu können, bietet sich die Bottom-Up-Synthese ausgehend von  $\pi$ -expandierten Makrocyclen an. Zahlreiche formstabile  $\pi$ -konjugierte Makrocyclen wurden synthetisiert, davon aber nur eine begrenzte Zahl an nanoskaligen Vertretern. In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf nanometergroße  $\pi$ -konjugierte Makrocyclen ( $> 1$  nm Durchmesser) sowie Riesenmakrocyclen ( $> 2$  nm Durchmesser) und fassen deren Synthesen und Eigenschaften zusammen.

## 1. Einleitung

Vollständig konjugierte cyclische Oligomere mit genau definierten Durchmessern werden hinsichtlich ihrer strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften intensiv erforscht, insbesondere in Bezug auf die „inneren“ und „äußeren“ Regionen dieser Moleküle. Makrocyclische Strukturen mit formstabilen und vollständig  $\pi$ -konjugierten Rückgraten, die nicht zusammenfallen können, sollten sich als nützlich erweisen für den Aufbau eindimensionaler Nanoröhren, zweidimensionaler poröser Oberflächennetzwerke und dreidimensionaler Einschlusskomplexe durch Selbstorganisation. Solche Makrocyclen werden als vollständig  $\pi$ -konjugierte Systeme aufgefasst, die, sowohl unsubstituiert als auch mit Substituenten, einzigartige optische und elektronische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere redoxaktive Makrocyclen haben potenzielle Anwendungen in der organischen Elektronik, z. B. in Funktionseinheiten und Schaltern. Da Makrocyclen im Laufe von Redoxprozessen ihre Ladung und Form ändern, kann ihr positionsspezifische Charakter sowohl an den inneren als auch den äußeren Bindungsstellen abgestimmt werden.

Die Forschungen zu konjugierten Makrocyclen begannen in den frühen 1960er Jahren und dienten hauptsächlich der Bestätigung theoretischer Arbeiten über Annulene auf Grundlage der Hückel-Regel.<sup>[1,2]</sup> Da die Hückel-Regel nur für Systeme mit maximal 34  $\pi$ -Elektronen gilt,<sup>[2b]</sup> konzentrierten sich die Untersuchungen zunächst auf die Synthese großer Makrocyclen mit einem Durchmesser von bis zu 1 nm.<sup>[1,2]</sup> Im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte gelang jedoch die Synthese formstabiler konjugierter Makrocyclen beste-

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10709
2. Makrocyclische Annulene	10710
3. Cyclische Phenylmakrocyclen	10713
4. Phenylenethinyl-Makrocyclen	10715
5. Cyclische Oligothiophene	10722
6. Pyrrolhaltige Makrocyclen	10726
7. Pyridinhaltige Makrocyclen	10729
8. Sonstige funktionelle Makrocyclen	10731
9. Zusammenfassung und Ausblick	10733

hend aus Benzolen, Thiophenen, Pyridinen und Acetylenen, die zum Aufbau ein-, zwei- und dreidimensionaler supramolekularer Strukturen

über entweder  $\pi$ - $\pi$ - oder konkav-konvexe Wechselwirkungen eingesetzt wurden.<sup>[3–5]</sup> Darüber hinaus wurden die Möbius-Aromatizität, die Chiralität, die Lumineszenz, die Zwei-Photonen-Absorptionseigenschaften, die multimodalen Koordinationsfähigkeiten sowie das Redoxverhalten von Annulenen und expandierten Porphyrinen mit Bezug auf nanometergroße konjugierte Makrocyclen untersucht.<sup>[6]</sup> Erst vor kurzem wurden große Makrocyclen als ideale Moleküle zur Beobachtung einzelner Moleküle und für die Einzelmolekülelektronik erkannt.<sup>[7]</sup> Nanometergroße konjugierte Makrocyclen sind wegen ihrer neuartigen Strukturen, Eigenschaften und Funktionen von grundlegender Bedeutung.

Trotz der nur begrenzten Zahl an Synthesemethoden für große konjugierte Makrocyclen konnten kürzlich mehrere neue Vertreter mit Durchmessern von mehr als 1 nm hergestellt und bezüglich ihrer supramolekularen Strukturen, ihres cyclischen Konjugationsverhaltens und ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht werden.<sup>[8]</sup> Wir konzentrieren uns in diesem Aufsatz auf nanometergroße  $\pi$ -konjugierte Makrocyclen (Durchmesser  $> 1$  nm) und  $\pi$ -konjugierte Riesenmakrocyclen (Durchmesser  $> 2$  nm). Schiff-Base-Makrocyclen und cyclische Polymere werden nicht behandelt, obwohl die Chemie dieser Verbindungen in letzter Zeit einige Auf-

[\*] Prof. M. Iyoda, J. Yamakawa, Dr. M. J. Rahman  
Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University  
Hachioji, Tokyo 192-0397 (Japan)  
Fax: (+81) 42-677-2731  
E-Mail: iyoda@tmu.ac.jp  
Homepage: <http://www.comp.tmu.ac.jp/iyoda/>

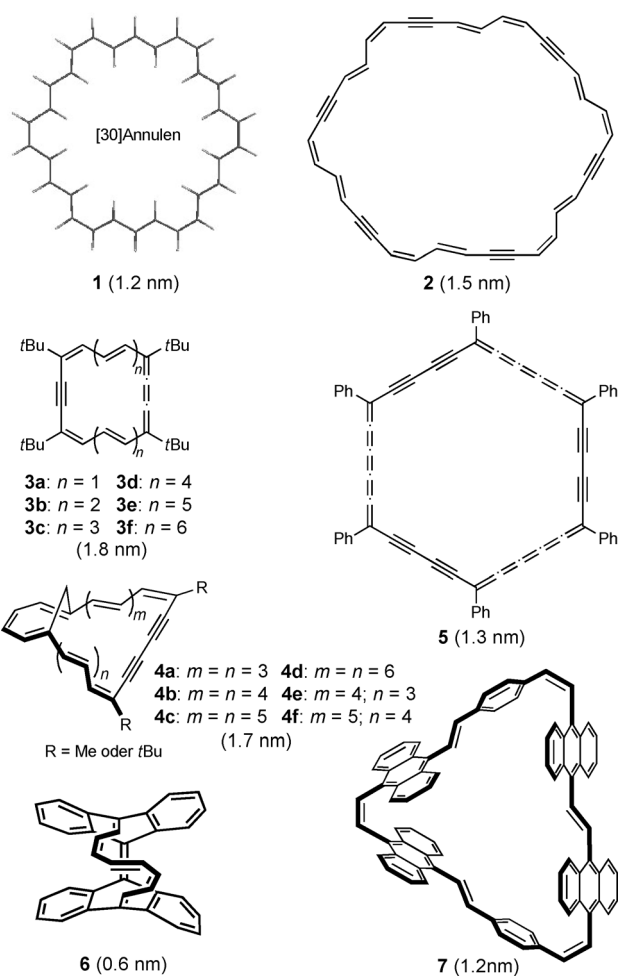


merksamkeit erfahren hat.<sup>[9,10]</sup> Daneben diskutieren wir einige wenige cyclische Porphyrinanordnungen auf der Grundlage ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Insbesondere beschränken wir unsere Übersicht auf Arbeiten der letzten 10 Jahre, da bereits ältere Arbeiten zu formstabilen Makrocyclen existieren (Höger 1999,<sup>[11a]</sup> Grave und Schlüter 2002,<sup>[11b]</sup> Yamaguchi und Yoshida 2003).<sup>[11c]</sup>

## 2. Makrocyclische Annulene

### 2.1. Annulene und Dehydroannulene

Die Name „Annulene“ beschreibt vollständig konjugierte cyclische Polyene, deren Ringgröße durch eine Ziffer in Klammern angegeben wird. Annulene und Dehydroannulene werden gemeinsam klassifiziert und wurden bereits ausführlich besprochen.<sup>[1,2]</sup> Durch die Kondensation von Benzolringen mit Annulenen werden Benzoannulene gebildet. Wenngleich der Einbau von Areneinheiten in die cyclische Struktur die Bindungslokalisierung erhöht und ihre Tropizität verringert, erhielten Benzoannulene und Dehydrobenzoannulene kürzlich erhebliche Aufmerksamkeit aufgrund ihrer potenziellen Anwendungen als optoelektronische und flüssigkristalline Materialien sowie als Sensoren.<sup>[3–5]</sup> Sondheimer und Mitarbeiter synthetisierten das instabile [30]Annulen **1** (Abbildung 1) und das Dodecadehydro[36]annulen **2** als das größte unsubstituierte Annulen bzw. Dehydroannulen.<sup>[12]</sup> Die großen ungesättigten Makrocyclen **1** und **2** sind konformativ flexibel, und in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnten keine Anzeichen für Ringströme beobachtet werden. Mit Blick auf die Ringstromeffekte makrocyclischer Annulene wurden die drei Systeme **3a–f**, **4a–f** und **5** beschrieben.<sup>[13–15]</sup> Interessanterweise ist das [34]Annulen **4c** aromatisch, wohingegen das [38]Annulen **4d** keinerlei aromatische Ringstromeffekte aufweist. Das [28]Annulen **4e** ist paratrop, das [32]Annulen **4f** atrop.<sup>[14]</sup> Das *D*<sub>6h</sub>-symmetrische [30]Annulen **5** zeigt trotz seiner Stabilität einen starken diatropen Ringstrom.<sup>[15]</sup> Erst vor kurzem wurde das [36]Annulen-Derivat **7** beschrieben, das aus Anthrylen-, Phenylen- und Ethyleneinheiten aufgebaut ist.<sup>[16a]</sup> Während das Bianthrachinodimethan-modifizierte [16]Annulene **6** Möbius-Aromatizität aufweist,<sup>[16b]</sup> zeigt **7** keine Tropizität.

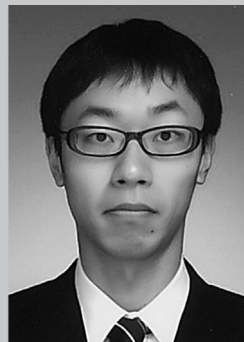


**Abbildung 1.** Die makrocyclischen Annulene und Dehydroannulene **1–7**. Die maximalen Abstände zwischen den Ring-Kohlenstoffatomen sind in Klammern angegeben.<sup>[17]</sup>

Aus der Gruppe der Benzoannulene synthetisierten Mitchell und Mitarbeiter eine große Zahl an Dimethyldihydropyrenen (DMDHPs) und erforschten deren Verwendung als Aromatizitätssensoren.<sup>[2a]</sup> Ebenfalls Mitchell et al. beschrieben kürzlich photochrome Schalter auf der Basis benzanellierter DMDHPs.<sup>[18]</sup> Wie Abbildung 2 zeigt, wird **8** bei Bestrahlung mit Licht ( $\lambda = 300$  nm) bei  $-90^\circ\text{C}$  in **9** um-



Masahiko Iyoda studierte Chemie an der Nagoya University (B.S. 1969, M.S. 1971) und promovierte in organischer Chemie an der Osaka University bei Prof. Masazumi Nakagawa. Nach einem Postdoktorat an der Universität zu Köln (bei Prof. Emanuel Vogel) kehrte er 1977 nach Osaka zurück und wurde dort 1978 zum Assistant Professor ernannt. 1988 wurde er Associate Professor, und 1991 wechselte er als Full Professor an die Tokyo Metropolitan University. Seine Forschungsinteressen umfassen die Synthese von funktionellen  $\pi$ -Elektronensystemen und Nanostrukturen und deren Anwendung in den Materialwissenschaften.



Jun Yamakawa studierte Chemie an der Tokyo Metropolitan University (B.S. 2006, M.S. 2008) und promovierte zurzeit an gleicher Stelle über supramolekulare Nanostrukturen aus  $\pi$ -konjugierten Molekülen. Im Jahr 2009 wurde er zum Research Fellow der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) ernannt.

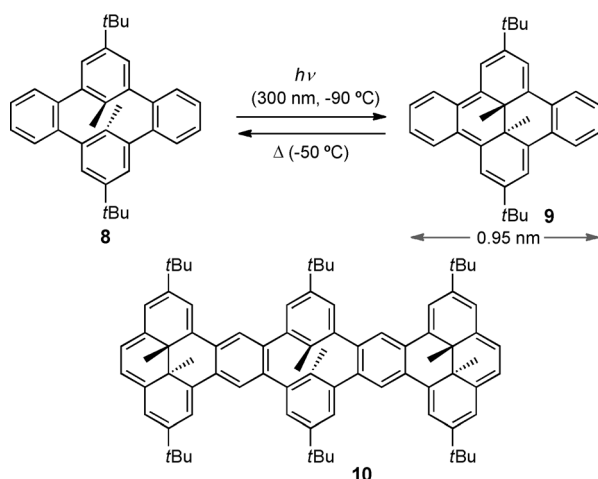


Abbildung 2. Photochrome Schalter 8–10.<sup>[17]</sup>

gewandelt, und **9** reagiert bei  $-50^{\circ}\text{C}$  thermisch zu **8** zurück. Außerdem wurde die Verbindung **10** als ein neuartiger  $\pi$ -Schalter mit mehreren Schaltstufen beschrieben.

Iyoda, Kuwatani und Mitarbeiter synthetisierten mehrere konkave Benzannulensysteme mit alternierenden Aren- und Alkenfunktionalitäten, um diese entweder als Vorstufen oder als Prototypen aromatischer Gürtelmoleküle zu verwenden.<sup>[19]</sup> Das kleinste Benzo[12]annulen **11** wurde unabhängig voneinander durch Iyoda und Vollhardt synthetisiert.<sup>[20]</sup> Die Synthese von **11** wurde verbessert und kann mittlerweile im Gramm-Maßstab durchgeführt werden.<sup>[21]</sup> Dieser neue Syntheseweg wurde außerdem zur Herstellung der höheren Benzoannulene **12–14** eingesetzt (Abbildung 3).<sup>[19,22a]</sup> Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass Benzo[24]annulen **14** eine  $C_3$ -Konformation **14a** einnimmt, in der drei simultane CH- $\pi$ -Wechselwirkungen vorliegen. Die dreieckige Anordnung der drei Benzolringe in **14a** ( $a$ : 4.70 Å;  $b$ : 4.59 Å;  $c$ : 0.99 Å;  $\theta$ : 61.1°) entspricht dem Benzol-Trimer in der Gasphase ( $a$ : 4.70 Å;  $b$ : 4.55 Å;  $c$ : 1.16 Å;  $\theta$ : 61.0°).<sup>[22]</sup>

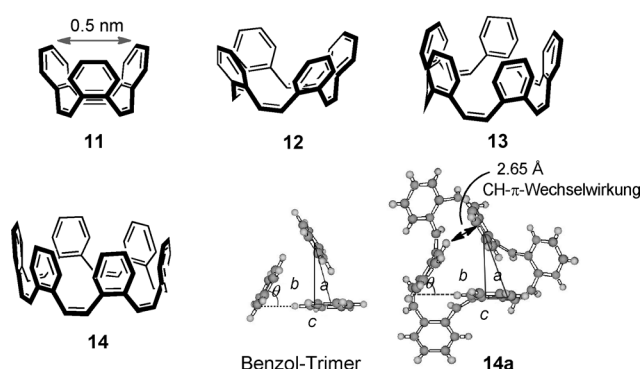


Abbildung 3. Die rein Z-konfigurierten  $[n]$ Benzo[4n]annulene **11–14** und ein Modell des Benzol-Trimers in der Gasphase. Die interatomaren Abstände in **11** und **14a** wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

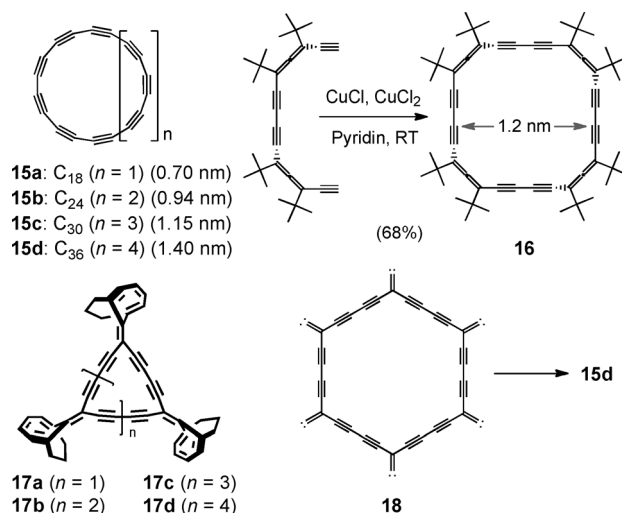


Abbildung 4. Die cyclischen Kohlenwasserstoffe **15a–d** und der allenoacetylenische Makrocyclus **16**. **17a–d** können über **18** zu **15a–d** reagieren. Die Abstände zwischen den Ring-Kohlenstoffatomen in **15a–d** sind in Klammern angegeben.<sup>[17]</sup>

### 2.3. Cyclokohlenstoffe und $\pi$ -expandierte Radialenmakrocyclen

Monocyclische Kohlenstoffcluster, die als Cyclo[ $n$ ]kohlenstoffe (**15**) bekannt sind (Abbildung 4), wurden aufgrund



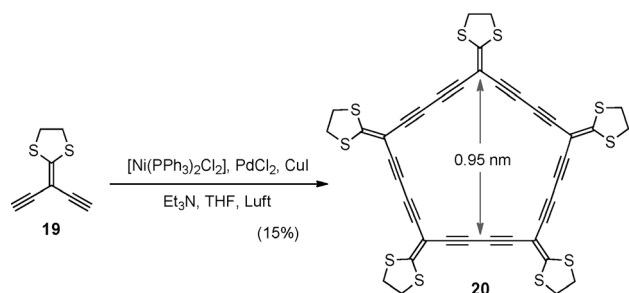
M. Jalilur Rahman studierte an der Jahangirnagar University (Bangladesh) und wurde 2001 Dozent an der Shahjalal University. 2003 begann er seine Doktorarbeit bei Prof. Masahiko Iyoda an der Tokyo Metropolitan University, die er 2007 abschloss. Danach kehrte er an die Shahjalal University zurück und wurde dort 2008 zum Associate Professor ernannt. Seine Forschungsinteressen umfassen die Synthese und Anwendung funktioneller  $\pi$ -Elektronensysteme.

ihrer Rolle bei der Bildung von Kohlenstoffkäfigen und vollständig dehydrierten Annulengerüsten intensiv untersucht.<sup>[23]</sup> Interessant ist der chirale nanometergroße Makrocyclus **16**, der einen beachtlichen Cotton-Effekt zeigt.<sup>[24]</sup> Expandierte Radialene sind cyclische Verbindungen, die durch die Insertion eines ungesättigten Spacers zwischen jedes Paar von *exo*-Methylenfragmenten des cyclischen Gerüsts eines Radialens gebildet werden.<sup>[25]</sup> Die expandierten Radialene **17a–d**, die Bicyclo[4.3.1]deca-1,3,5-trien-Einheiten enthalten, wurden als Vorstufen für große Cyclo[ $n$ ]kohlenstoffe entworfen.<sup>[26]</sup> Durch die Extrusion eines aromatischen Fragments (Indan) aus **17d** sollte z. B. das entsprechende Vinyliden **18** gebildet werden, das wiederum zum entsprechenden Cyclokohlenstoff **15d** isomerisiert.

Expandierte Radialene wurden erstmals 1994 von Dieckerich durch die Insertion eines Diacetylenrests in das Radialengerüst hergestellt.<sup>[27a]</sup> Das Produktspektrum wurde später durch die Insertion von Acetylen- und Diacetylenlinkern<sup>[27b–d]</sup> sowie Arylresten<sup>[28]</sup> in den Radialenkern erweitert.

Nachfolgend fassen wir neuere Beispiele  $\pi$ -expandierter Radialene zusammen.

Die UV/Vis-Absorptionsmaxima der [3]- und [4]Radialene liegen bei längeren Wellenlängen als die der [5]- und [6]Radiale.<sup>[29]</sup> Bis heute wurden allerdings keine bemerkenswerten funktionellen Eigenschaften nanometergroßer expandierter Radialene geschildert. Das expandierte 1,3-Dithiolan[5]radialen **20**, das erste heteroatomsubstituierte expandierte Radialen, wurde von Zhang und Mitarbeitern beschrieben,<sup>[27d]</sup> die es durch oxidative Kupplung des  $\alpha$ -Endiins **19** mit  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{PdCl}_2/\text{CuI}$  im Eintopfverfahren synthetisierten (Schema 1). Die Röntgenstrukturanalyse eines

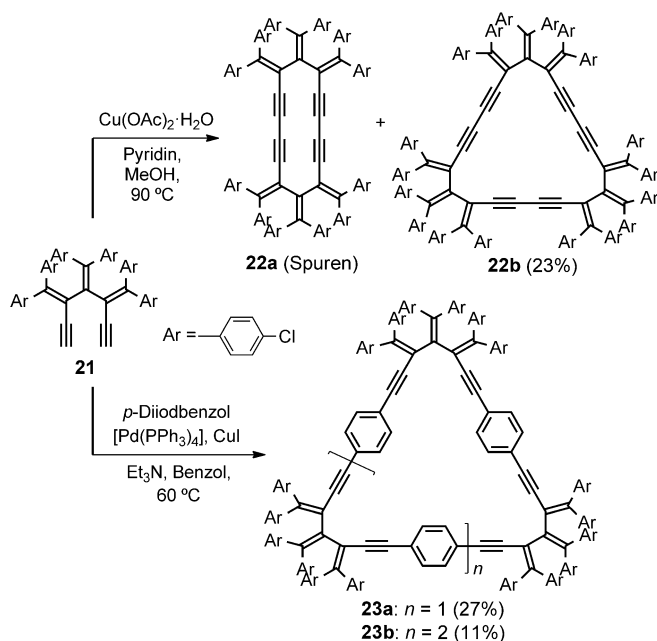


Schema 1. Einstufige Synthese des alkythiolierten [5]Radialens **20**.

Einkristalls von **20** (erhalten aus DMSO/Aceton) zeigte eine nichtplanare „Briefumschlag“-Konformation mit einem DMSO-Molekül im Hohlraum. Verbindung **20** geht aufgrund der stark elektronenschiebenden Alkylthiogruppe Push-Pull-Wechselwirkungen ein und weist eine erhöhte makrocyclische Kreuzkonjugation aus.

Iyoda und Mitarbeiter beschrieben die Synthese der expandierten [9]- und [12]Radialene **22** und **23** durch Homo- bzw. Kreuzkupplung der Acetyleneinheiten von Bis(ethynyl)[3]dendralen **21** (Schema 2).<sup>[28]</sup> Die Reaktion von **21** unter Eglinton-Glaser-Bedingungen ergab das entsprechende Trimer **22b** zusammen mit Spuren des cyclischen Dimers **22a**. Die expandierten Radialene **23a** und **23b** mit Acetylen-Phenyl-Spacern wurden aus **21** durch Sonogashira-Kupplung mit *p*-Diiodbenzol erhalten. Das Radialen **22b** mit einem kleinen Hohlraum (2.6 Å) bildete in Gegenwart von  $\text{AgOCOCF}_3$  oder  $\text{AgClO}_4$  einen Silberkomplex, der durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS) charakterisiert wurde. Die Makrocyclen **23a** und **23b** mit großen Hohlräumen von 5.4 bzw. 9.1 Å bildeten keinen Komplex mit Silbersalzen.

Hybride aus Dehydroannulenen und expandierten Radialenen werden als Radiaannulene bezeichnet. Die mono- und bicyclischen expandierten Radiaannulene **24–28** wurden durch Homo- und Kreuzkupplungen terminaler Acetylen-Gruppen synthetisiert (Abbildung 5).<sup>[30]</sup> Während expandierte Radialene keine bemerkenswerten optischen und elektronischen Eigenschaften aufweisen, wurde bei Radiaannulenen aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der acetylenischen Kernstrukturen ein ungewöhnliches elektronisches Verhalten erkannt. So zeigt **24**, das zudem elektronenschiebende Gruppen in der Peripherie enthält, eine intensive intramolekulare Charge-Transfer(CT)-Absorption. Das bicy-



Schema 2. Synthese der expandierten Radialene **22** und **23**.

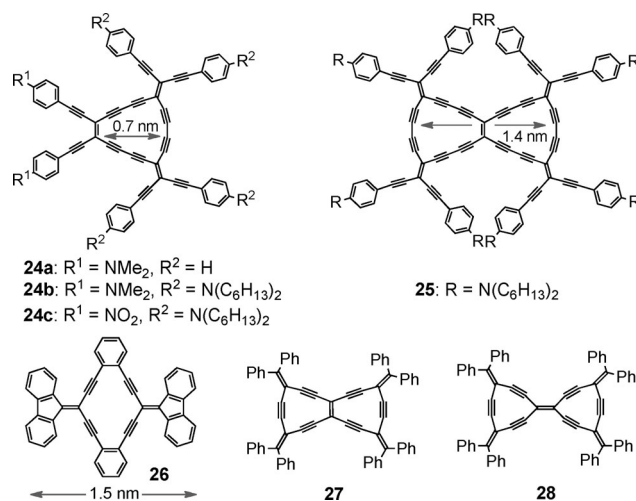


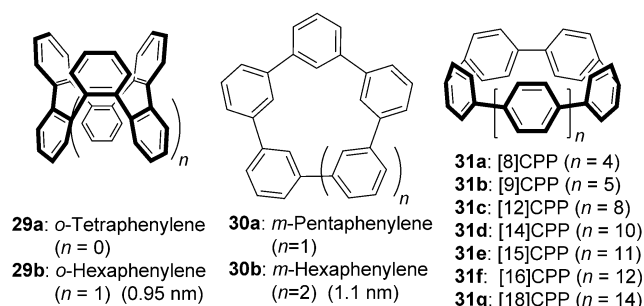
Abbildung 5. Radiaannulene **24** und **26**, Bisradiaannulene **25** und **27** und Bisradialene **28**.<sup>[17]</sup>

clische Radiaannulene **25** hat ein bemerkenswert niedriges erstes Reduktionspotential, was bedeutet, dass es sich um einen guten Elektronenakzeptor handelt. Das elektronische Absorptionsspektrum von **25** zeigt eine ungewöhnlich starke intramolekulare CT-Absorption mit einer Endabsorption bei ca. 850 nm (1.46 eV); dies ist die niedrigste Endabsorption, die für ein Tetraethinylethylenoligomer bekannt ist.<sup>[30a]</sup> Das Radiaannulene **26** und das Bisradiaannulene **27** weisen einen Übergangszustand zwischen linear-konjugierten Dehydroannulenen und kreuzkonjugierten Radialenen auf,<sup>[30b,c]</sup> beide Verbindungen sind redoxaktiv.

### 3. Cyclische Phenylenmakrocyclen

#### 3.1. Cyclische Oligophenylene

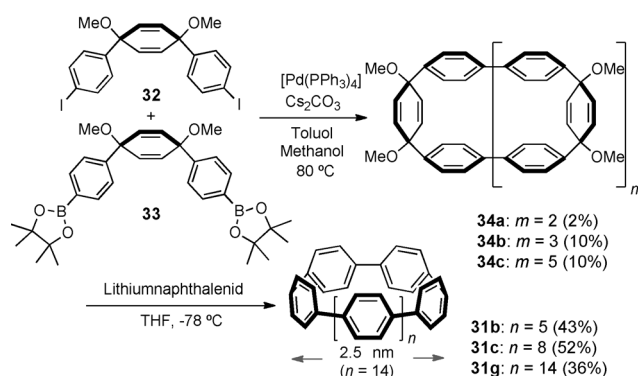
Cyclische Oligophenylene wurden theoretisch und experimentell ausgiebig untersucht. Sie sind thermisch sowie gegen Licht und Luft stabil, haben einzigartige Strukturen und Aromatizitäten und können  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen eingehen. Daneben weisen sie optoelektronische Eigenschaften auf und vermögen in der Wirt-Gast-Chemie als Wirkkomponente zu agieren. Die Selbstorganisation von Oligophenylenmakrocyclen zur Bildung von Nanostrukturen wurde ebenfalls beschrieben, wobei die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen als Triebkraft dienen. Cyclische Phenylene werden als *o*-, *m*- und *p*-Phenylene klassifiziert (Abbildung 6). *o*-Tetraphen-



**Abbildung 6.** Cyclische Oligophenylene **29–31**. Die maximalen Abstände zwischen den Phenylkohlstoffatomen in **29b** und **30b** sind in Klammern angegeben.<sup>[17]</sup>

nylen **29a** und dessen Derivate wurden im Hinblick auf Anwendungen in molekularen Funktionseinheiten, als supramolekulare Bausteine, Chiralitätsquellen und Flüssigkristalle untersucht.<sup>[31]</sup> Insbesondere die [*n*]Cycloparaphenylene (CPPs; **31**) erfuhren aufgrund ihrer gürtelartigen Struktur, ihrer konkav-konvexen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und ihrer den Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren ähnlichen 3D-Konjugation große Aufmerksamkeit.<sup>[32a]</sup> Erst kürzlich gelang den Arbeitsgruppen von Bertozzi,<sup>[33]</sup> Itami<sup>[34]</sup> und Yamago<sup>[35]</sup> unabhängig voneinander die Synthese der Verbindungen **31a–g**.

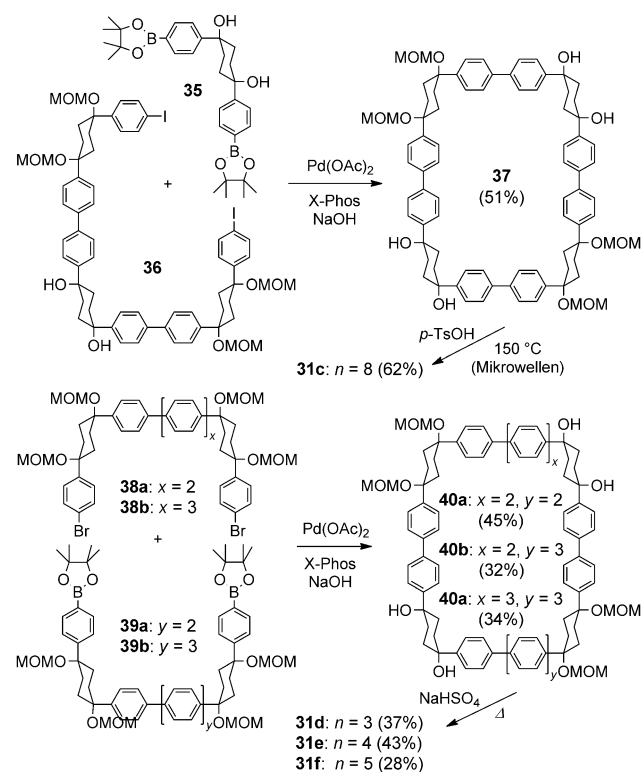
Bertozzi und Mitarbeiter beschrieben die erste Synthese der [9]-, [12]- und [18]CPPs **31b**, **31c** und **31g** (Schema 3).<sup>[33]</sup> Der Schlüssel zum Aufbau gespannter Paraphenylene-Moleküle liegt in der Verwendung eines 3,6-*syn*-Dimethoxycyclohexa-1,4-dien-Bausteins als maskierter aromatischer Ring des makrocyclischen Intermediats. Die Makrocyclisierung wurde mithilfe einer Suzuki-Kreuzkupplung von **32** mit **33** durchgeführt und ergab **34a–c**. Durch eine nachfolgende Aromatisierung mit Lithiumnaphthalenid wurden die CPPs **31b,c,g** erzeugt. Die Spannungsenergien von **31b,c,g** wurden zu 47, 28 bzw. 5 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet. Im Allgemeinen erfolgt bei linearen Paraphenylenen mit einer Ausweitung der Konjugation eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima durch die steigende Zahl an Phenylenheiten.<sup>[32b]</sup> Beim Vergleich der Fluoreszenzspektren von **31b,c,g** hat allerdings das Emissionsmaximum des kleinsten Makrocyclus **31b** die längste



**Schema 3.** Synthese der [9]-, [12]- und [18]CPPs **31b,c,g**.<sup>[17]</sup>

Wellenlänge; daneben weist **31b** die deutlichste Stokes-Verschiebung auf.

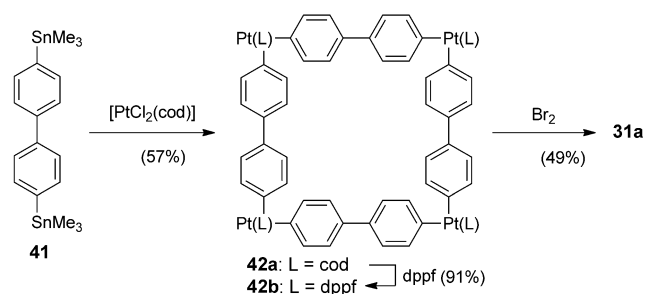
Itami und Mitarbeiter beschrieben eine modulare und größenselektive Synthese der [12]-, [14]-, [15]- und [16]CPPs **31c–f** (Schema 4).<sup>[34]</sup> Die Synthese von **31c–f** profitiert von der Tatsache, dass die *cis*-1,4-Dihydroxycyclohexan-1,4-diyl-Einheiten während der Makrocyclisierung keine Spannungsenergie aufbauen und in Benzolringe überführt werden können. Suzuki-Kreuzkupplungen von Dihalogeniden mit Diboronsäuren ergaben die Vorstufen **37** und **40** der Zielmoleküle **31c–f**. Die Umwandlung von **37** und **40** zu den [12]-, [14]-, [15]- und [16]CPPs **31c–f** gelang in moderaten Ausbeuten durch Behandlung mit Säure.



**Schema 4.** Synthese der [12]-, [14]-, [15]- und [16]CPPs **31c–f**. MOM = Methoxymethyl.



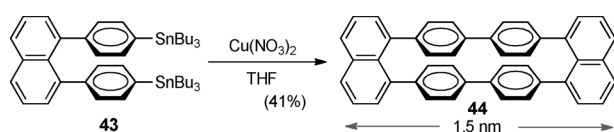
Yamago und Mitarbeiter synthetisierten das [8]CPP **31a** (Schema 5) in eine Gesamtausbeute von 25 % aus 4,4'-Bis(trimethylstannyl)biphenyl **41** über die Bildung der qua-



**Schema 5.** Synthese von [8]CPP **31a**. cod = Cyclooctadien, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

dratischen Platinkomplexe **42a** und **42b**.<sup>[35]</sup> Die reduktive Eliminierung des Platinkomplexes **42b**, der keine merkliche Ringspannung induziert, führte zu **31a**. Interessanterweise hat **31a** ein Absorptionsmaximum bei 340 nm – ähnlich dem von [9]CPP **31b** – und eine Fluoreszenzemission bei 540 nm; diese Stokes-Verschiebung ist größer als die von [9]CPP **31b**.

Cyclische Oligophenylene mit gestapelten Benzolringen werden als Cyclophane bezeichnet.<sup>[36]</sup> Infolge der starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ist das Cyclophan **44** trotz seines hohen HOMO und niedrigen LUMO thermisch, licht- und luftstabil (Schema 6).<sup>[37]</sup> Die Synthese von **44** gelang mithilfe einer

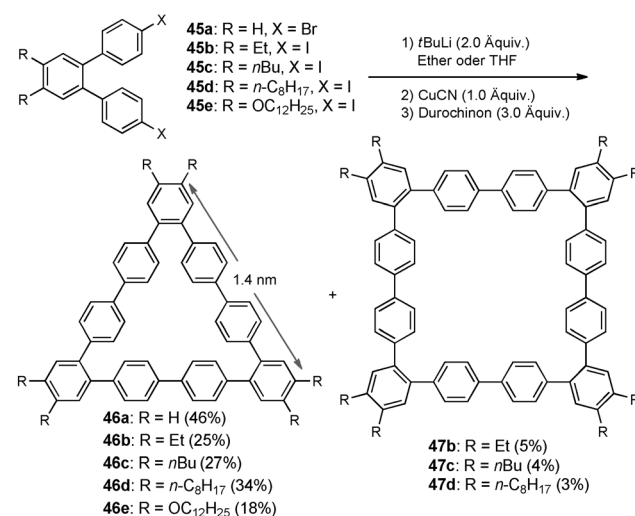


**Schema 6.** Synthese des cyclischen Oligophenylens **44** bestehend aus zwei 1,8-Naphthalineinheiten, die über Biphenylverknüpfungen verbrückt sind.<sup>[17]</sup>

einfachen kupfervermittelten Kupplung des Tributylzinn(IV)-Derivats **43** unter milden Bedingungen und in moderaten Ausbeuten.<sup>[38]</sup> Obwohl gespannte Cyclophanen  $\pi$ -Säuren sind, die chemisch und elektrochemisch zu den entsprechenden Radikalanionen und -dianionen reduziert werden können,<sup>[36c]</sup> verhält sich **44** wie eine  $\pi$ -Base und bildet CT-Komplexe mit Tetracyanethylen (TCNE;  $\lambda_{\text{max}} = 638$  nm) und 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ;  $\lambda_{\text{max}} = 790$  nm) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anders ausgedrückt ist das Oxidationspotential von **44**, das durch Cyclovoltammetrie bestimmt wurde, relativ niedrig ( $E^{\text{ox1}}_{1/2} = 0.85$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), wohingegen offenkettige Oligomere unter ähnlichen Bedingungen keinen Oxidationspeak zeigen.

Zur Synthese cyclischer Oligophenylene werden häufig übergangsmetallvermittelte Kupplungen von Arylhalogeniden eingesetzt. In vielen Fällen werden die angestrebten Makrocyclen allerdings nur in geringen Ausbeuten erhalten, was auf die Bildung linearer Oligomere als Nebenprodukte

zurückzuführen ist und außerdem zusätzliche Trennschritte erfordert. Iyoda und Mitarbeiter entwickelten eine neue Methode zur Herstellung cyclischer Oligophenylene mittels Elektronentransfer(ET)-Oxidation von Lipchutz-Cupraten (Schema 7).<sup>[38,39]</sup> Das Nonaphenylene **46a** wurde erstmals von

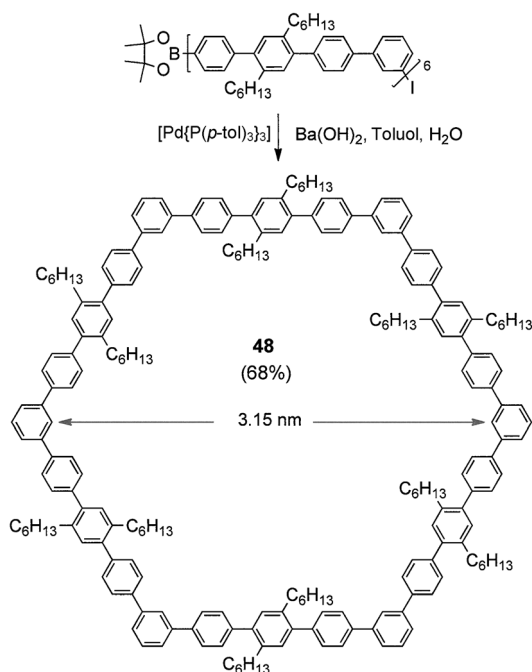


**Schema 7.** Synthese von **46** und **47** durch ET-Oxidation von Lipchutz-Cupraten.<sup>[17]</sup>

Meyer und Staab (1969) in sehr niedrigen Ausbeuten (0.97 %) über eine  $\text{CuCl}_2$ -vermittelte Kupplung eines Grignard-Derivats von 4,4'-Dibrom-*o*-terphenyl synthetisiert.<sup>[40]</sup> Fujioka erhielt ebenfalls Verbindung **46a** in 4.5 % Ausbeute als ein Nebenprodukt der Hexaphenylensynthese (16 %), die eine  $\text{CuCl}_2$ -vermittelte Kreuzkupplung des Grignard-Derivats von 4,4''-Dibrom-*o*-terphenyl und 2,2''-Dibrom-*p*-terphenyl einschloss.<sup>[41]</sup> Mithilfe der ET-Oxidation des Lipchutz-Cuprats konnte **46a** allerdings in 46 % Ausbeute erhalten werden.<sup>[42]</sup> Außerdem wurden die Hexaalkylnonaphenylene **46b-d** und das Hexadodecyloxynonaphenylene **46e** in moderaten Ausbeuten synthetisiert, zusammen mit kleinen Mengen der Octaalkyldodecaphenylene **47b-d** als Nebenprodukte. Da bei der ET-Oxidation von Lipchutz-Cupraten nur geringe Mengen an oligomeren Nebenprodukten erzeugt werden, gelingt die Isolierung von **46a-e** und **47b-d** einfach.

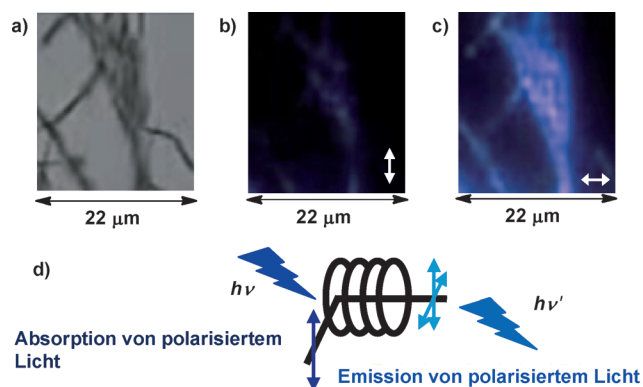
Schlüter und Mitarbeiter verwendeten Suzuki-Kreuzkupplungen zur Synthese großer makrocyclischer Oligophenylene.<sup>[11b]</sup> Die Synthese eines 90-gliedrigen Makrocyclus **48** bestehend aus 24 Phenyleneinheiten gelang mithilfe intramolekularer Suzuki-Kreuzkupplungen in guten Ausbeuten (68 %) unter hochverdünnten Reaktionsbedingungen (Schema 8).<sup>[43]</sup>

Eine der interessantesten Eigenschaften makrocyclischer Oligophenylene ist die Polymorphie des Nonaphenylens **46e**, das lange Alkoxyketten aufweist und auf Oberflächen nanostrukturierte Filme sowie aus der Lösung Fasermaterialien bilden kann.<sup>[42b,44]</sup> Ein Film aus **46e** hatte eine lamellenartige Struktur, die um 50° diagonal aus der Oberfläche herausragte und mittels Fluoreszenzlöschung zur Detektion von Sprengstoffen wie 1,3-Dinitrobenzol (DNB) und 2,4-Dinitrotoluol



**Schema 8.** Synthese des Riesenmakrocyclus **48**.<sup>[17]</sup>

(DNT) verwendet wurde. Demgegenüber weisen Fasern von **46e**, die aus Diisopropylether/Methanol erhalten wurden, eine starke anisotrope Fluoreszenz auf ( $\Phi_F = 53\%$ ), was auf eine Lego-artige, verschachtelte Struktur zurückzuführen ist (Abbildung 7). Die Stapelrichtung von **46e** verläuft parallel zu der Richtung der Faser.<sup>[42b]</sup>

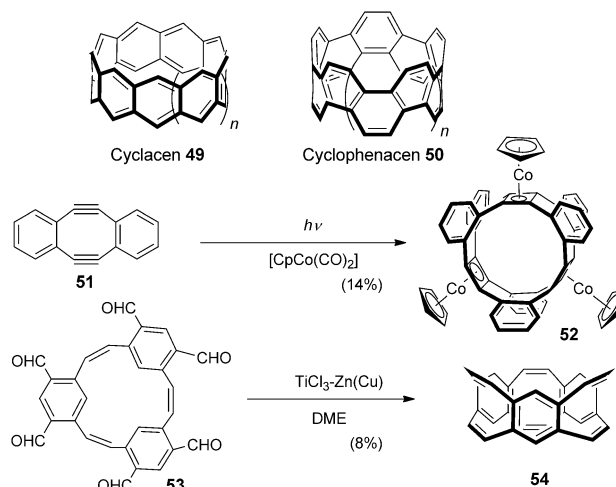


**Abbildung 7.** a) Transmissionselektronenmikroskopische Bilder der Fasern von **46e** auf einer Glasplatte. b, c) Fluoreszenzaufnahmen der Probe nach Bestrahlung mit linear polarisiertem UV-Licht ( $\lambda = 355$  nm). Die Doppelpfeile markieren die Polarisationsrichtung. d) Anregung mit polarisiertem Licht (dunkelblauer Pfeil) und die entsprechende spontane Emission (hellblauer Pfeil).

### 3.2. Cyclacene, Cyclophenacene und verwandte Verbindungen

Gürtelförmige  $\pi$ -konjugierte Moleküle wie die Cyclacene **49** und die Cyclophenacene **50** wurden mehrfach untersucht, die Synthese dieser beiden Verbindungen gelang bisher jedoch nicht.<sup>[45]</sup> Dagegen wurden die vollständig konjugier-

ten, starren gürtelförmigen Moleküle **52** und **54** kürzlich durch Gleiter und Mitarbeiter hergestellt (Schema 9).<sup>[46,47]</sup> Die Cyclotrimerisierung von **51** mit  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  unter Be-



**Schema 9.** Gürtelförmige Moleküle **49**, **50**, **52** und **54**. Cp = Cyclopentadienyl, DME = Dimethoxyethan.

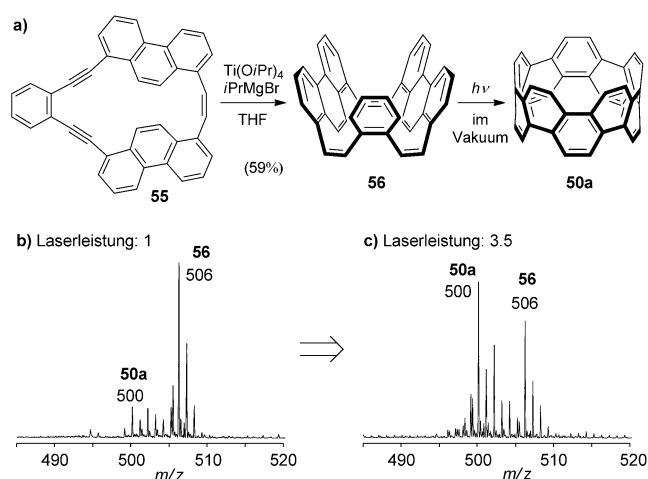
strahlung mit Licht ergab **52** in 14 % Ausbeute,<sup>[46b]</sup> während eine intramolekulare McMurry-Kupplung von **53** Verbindung **54** in 8 % Ausbeute lieferte.<sup>[46c]</sup> Röntgenstrukturanalysen von **52** und **54** zeigten einzigartige cyclische Strukturen mit Hohlräumen, die zu klein für die Aufnahme von Gastmolekülen sind.

Das rein Z-konfigurierte Cyclophantrien **56** wurde als Synthesevorstufe für das Cyclo[10]phenacen **50a** synthetisiert. Gemäß Röntgenstrukturanalyse hat **56** eine starre Käfigstruktur, und die intramolekularen Abstände zwischen Phenanthrenkohlenstoffatomen liegen im Bereich von 3.28–7.28 Å, während die kleinsten interatomaren Abstände zwischen Phenanthren- und Benzolkohlenstoffatomen 3.45 und 3.51 Å betragen. Obwohl eine photochemische Cyclisierung von **56** nicht gelang, wurden im LD-TOF-Massenspektrum von **56** Signale der Verbindung **50a** nachgewiesen (Schema 10).<sup>[19b]</sup>

### 4. Phenylenethinylen-Makrocyclen

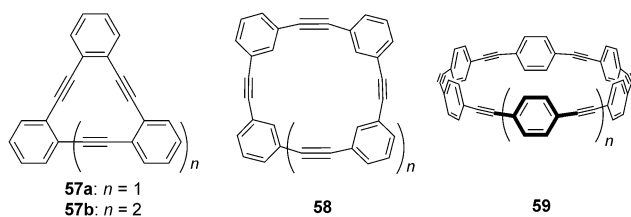
Phenylenethinylen-Makrocyclen nehmen aufgrund ihrer starren  $\pi$ -Gerüste bestehend aus Acetylen und Benzol für gewöhnlich formstabile Strukturen an, die nicht zusammenfallen können. Eigens entwickelte Methoden ermöglichten Syntheschemikern und Materialwissenschaftlern den Entwurf und Aufbau komplexer Phenylenethinylen-Makrocyclen mit einzigartigen Funktionen und neuen Eigenschaften, die wiederum zu supramolekularen Anordnungen weiterentwickelt werden können, einschließlich dreidimensionaler Nanostrukturen, diskotischer Flüssigkristalle, röhrenförmiger Kanäle, Wirt-Gast-Komplexe und poröser organischer Festkörper. Die Vereinigung von Benzolringen mit konjugierten Makrocyclengerüsten liefert drei Arten an cyclischen Pheny-





**Schema 10.** Synthese des rein Z-konfigurierten Cyclophantriens **56** und dessen Umwandlung zu Cyclo[10]phenacen **50a** durch LD-TOF-MS. a) Syntheseweg zu **50a**. b) LD-TOF-MS von **56** bei einer Laserleistung von 1. c) LD-TOF-MS von **56** bei einer Laserleistung von 3.5.

lenethinylene: den *ortho*-Cyclus **57**, den *meta*-Cyclus **58** und den *para*-Cyclus **59** (Abbildung 8). Der *ortho*-Cyclus **57** und der *para*-Cyclus **59** bilden ein vollständig konjugiertes System, wohingegen der *meta*-Cyclus **58** aus kreuzkonjugierten Benzoleinheiten besteht.



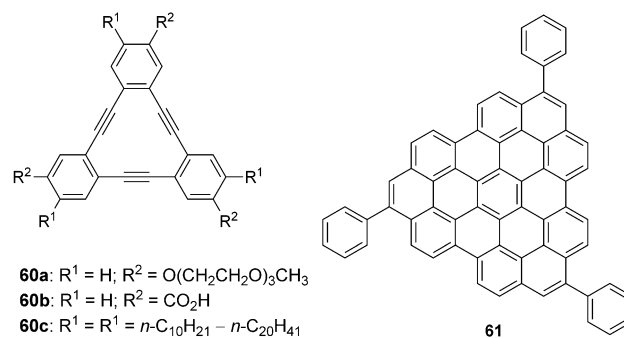
**Abbildung 8.** *ortho*-Cyclus **57**, *meta*-Cyclus **58** und *para*-Cyclus **59**.

#### 4.1. *ortho*-Phenyleneethynylene-Makrocyclen

Vollständig konjugierte *ortho*-Phenyleneethynylene-Makrocyclen werden als Dehydrobenzoannulene (DBAs) bezeichnet.<sup>[48]</sup> Makrocyclen, die aus [12]-, [14]- und [18]Annulenen bestehen, wurden im Hinblick auf ihre optoelektronischen Eigenschaften und Aromatizität sowie als Substrukturen der 2D-Kohlenstoffnetzwerke von Graphin und Graphdiin erforscht.<sup>[49]</sup> Erst vor kurzem wurden halbleitende Graphdiinfilm beschrieben.<sup>[49b]</sup> Auf der anderen Seite sind große DBAs aufgrund ihrer Ringspannung nichtplanar; sie wurden bezüglich ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, der Chiralität verdrehter  $\pi$ -Systeme und der molekularen Dynamik untersucht.

Verschiedene übergangsmetallvermittelte Kupplungen (z. B. die Sonogashira-Reaktion, Glaser-, Hay- und Eglinton-Kupplungen, die Heck-Reaktion, Negishi-, Stille-, Suzuki- und McMurry-Kupplungen) und Metathesen wurden zur Erzeugung *ortho*-kondensierter konjugierter Makrocyclen wie **57** eingesetzt.<sup>[2c]</sup> Das  $C_3$ -symmetrische [12]DBA **57a** ist ein vielseitiger Baustein, der in mehreren Arbeiten zur Synthese

neuer Materialien eingesetzt wurde.<sup>[50–52]</sup> Die amphiphile Verbindung **60a** mit polaren Ethylenoxidseitenketten lagert sich bei der Einwirkung von Wasser auf eine  $\text{CHCl}_3$ -Lösung spontan zu Vesikeln zusammen (Abbildung 9).<sup>[50]</sup> Die



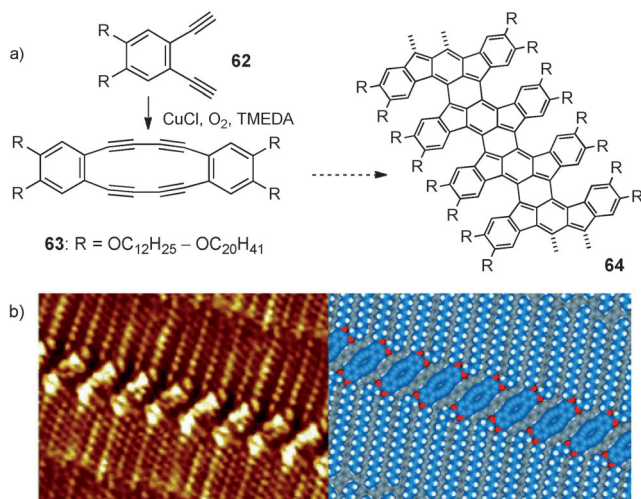
**Abbildung 9.** Das hexasubstituierte [12]DBA-Derivat **60** und Nanographen **61**.

Selbstorganisation der scheibenförmigen Verbindung **60b** mit drei Carboxylgruppen in der Peripherie zu sphärischen Vesikeln repräsentiert eine neue molekulare Architektur für die Versikelbildung.<sup>[51]</sup> Interessanterweise zeigte ein Einkristall von **60b**·3DMSO bei einer zeitaufgelösten Messung der Mikrowellenleitfähigkeit nach Flash-Photolyse (flash photolysis time-resolved microwave conductivity, FP-TRMC) eine signifikante anisotrope Ladungsträgerbeweglichkeit ( $\Sigma_\mu = 1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) entlang der säulenförmigen Achse.<sup>[52]</sup>

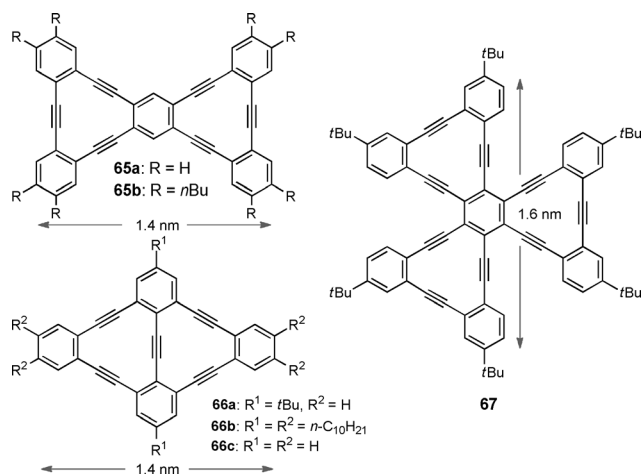
Tahara, Lei, De Feyter und Tobe beschrieben zweidimensionale anoporöse molekulare Netzwerke.<sup>[53]</sup> Die Selbstorganisation der Verbindung **60** mit langen Alkoxyketten wurde mithilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche analysiert. Zweidimensionale poröse molekulare Netzwerke aus **60** wurden durch eine Verzahnung der Alkoxyketten gebildet.<sup>[53a]</sup> In Gegenwart des Nanographen-Gastes **61** wandelte sich **60** von einer gastfreien, dichtgepackten linearen Anordnung in eine gasthaltige zweidimensionale poröse wabenförmige Struktur um.<sup>[53b]</sup>

Die Octadehydridibenzo[12]annulene **63** wurden durch die kupfervermittelte Kupplung von **62** synthetisiert (Schema 11 a).<sup>[54]</sup> Tahara und Tobe beschrieben vor kurzem, dass Verbindung **63** selbstorganisierte Monoschichten bildet (Schema 11 b).<sup>[54]</sup> Die Struktur des 2D-Netzwerks von **63** hing von der Länge der Alkylkette ab, und unter Verwendung einer  $\text{C}_{18}$ -Alkylkette richteten sich die Ketten auf parallele Weise zur Bildung einer lamellenartigen Struktur aus. Obwohl die kleinsten interatomaren Abstände zwischen den Diacetyleneinheiten von **63** ( $R = \text{OC}_{18}\text{H}_{37}$ ) nur geringfügig größer sind als die typischen Abstände, die für eine topochemische Polymerisation zur Erzeugung von **64** nötig sind, waren keine Anhaltspunkte für eine Polymerisation auf der Oberfläche zu beobachten.

Als Beispiel für bicyclische DBAs (Abbildung 10) wurde die schleifenförmige Verbindung **65a** bestehend aus zwei 12-gliedrigen, an einen zentralen Arenkern gebundenen Makrocyclen erstmals von Haley und Mitarbeitern in einer ge-



**Schema 11.** a) Synthese von **63** durch Hay-Kupplung von **62**. TME-DA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin. b) STM-Bild des zwei-dimensionalen Netzwerks von **63** (R = OC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) und ein Modell der lamellenartigen Struktur (nach Lit. [54]).

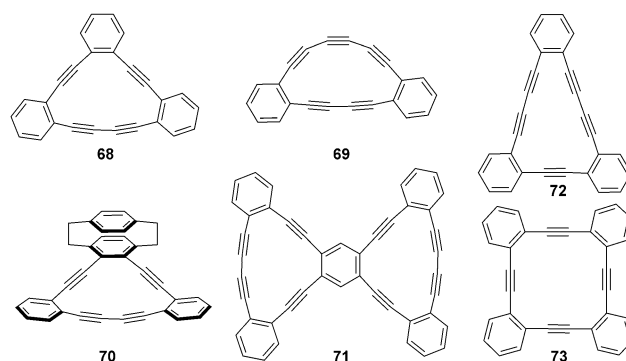


**Abbildung 10.** Die kondensierten Dehydrobenzo[12]annulene **65**, **66** und **67**.<sup>[17]</sup>

ringen Gesamtausbeute isoliert (4 %).<sup>[55]</sup> Vollhardt und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von **65a** mithilfe einer sechsfachen intermolekularen Methathesereaktion in nur drei Stufen in 6 % Ausbeute.<sup>[56]</sup> Aufgrund von Löslichkeitsproblemen konnten die Eigenschaften von **65a** allerdings nicht bestimmt werden. Iyoda und Mitarbeiter synthetisierten die octabutylsubstituierte Verbindung **65b** durch eine kupfervermittelte Kreuzkupplung in Gegenwart von PPh<sub>3</sub> (1 %).<sup>[57]</sup> Die Verbindung **65b** wies eine starke Emission mit  $\Phi_F = 0.21$  und eine damit verbundene Stokes-Verschiebung von 190 nm auf. Das rautenförmige **66** und das kleeblattförmige **67** weisen ebenfalls ein Graphin-Netzwerk auf (Abbildung 10).<sup>[55,58]</sup> Einige der photophysikalischen Eigenschaften von **66a–c** konnten theoretisch vorhergesagt werden,<sup>[59]</sup> am interessantesten ist aber die Zwei-Photonen-Absorption (TPA) des Kleeblattmoleküls **67**.<sup>[60]</sup> Unter den Hexaarylethynylbenzolen und verwandten Annulenen zeigte **67** die

intensivste TPA mit einem maximalen TPA-Querschnitt von 1300 GM bei 572 nm.

Eine große Zahl von Dehydrobenzo[14]annulenen (siehe z. B. **68–71**; Abbildung 11) wurde neben den Dehydrobenzo[16]annulenen **72** und **73** hergestellt und mit Blick auf



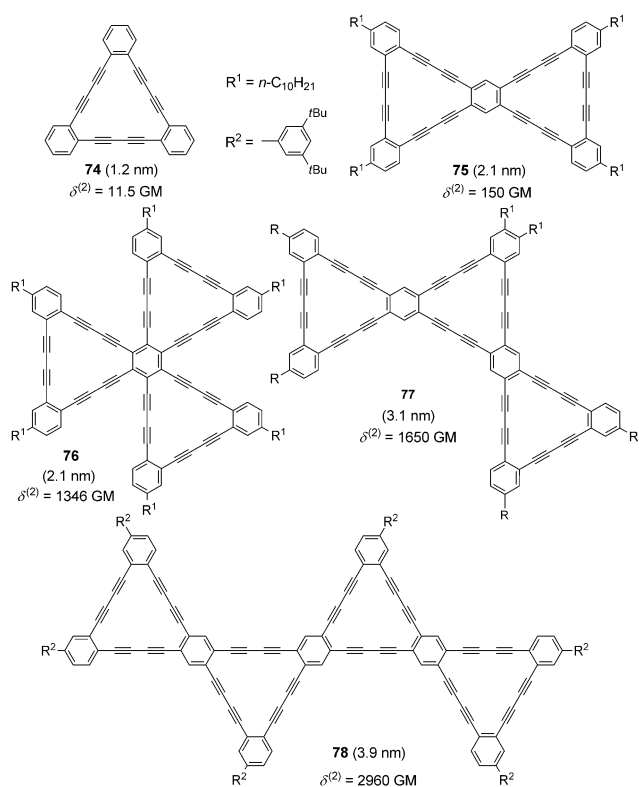
**Abbildung 11.** Beispiele für Dehydrobenzo[12]annulene **68–71** und Dehydrobenzo[16]annulene **72** und **73**.

Aromatizität (Dia- und Paratropizität), neuartige Topologien, die CT-Absorption von Donor-Akzeptor-Systemen und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen metallorganischer Anordnungen untersucht. Da diese Aspekte bereits in früheren Übersichten zusammengefasst wurden,<sup>[1f,2e]</sup> beschränken wir uns auf einige repräsentative Strukturen.

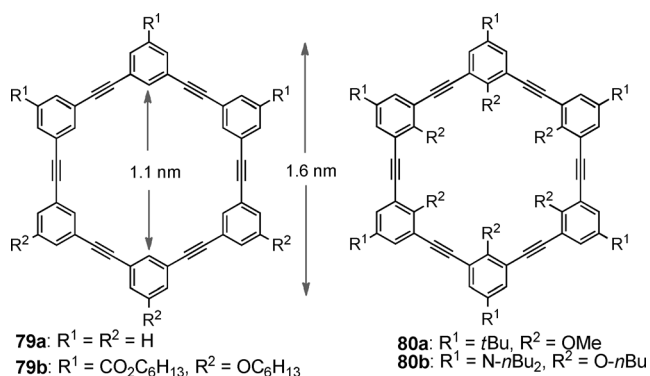
Haley und Goodson erforschten die Synthesen und TPA-Querschnitte der expandierten Graphdiin-Substrukturen **74–78** (Abbildung 12).<sup>[61,62]</sup> Diese Multiannulensysteme wurden über einen in mehreren Schritten ablaufenden Syntheseweg hergestellt, der eine abschließende intramolekulare Cyclisierung eines passenden  $\alpha,\omega$ -Polyins mithilfe von Kupferreagentien umfasst. Die elektronischen Absorptionen von **74–78** deuten auf eine starke Abhängigkeit von der effektiven Konjugationslänge der Untereinheiten hin. Interessanterweise zeigten Messungen der TPA-Querschnitte eine noch nie dagewesene Steigerung, die auf die delokalisierten Excitonen bei Tri- und Tetraannulensystemen zurückgeführt wurde.<sup>[62]</sup> In weiteren Forschungen wurden verschränkte Photonen, die durch spontane parametrische Down-Konversion (parametric down-conversion, SPDC) erzeugt wurden, zur Untersuchung der verschränkten Zwei-Photonen-Absorption (entangled two-photon absorption, ETPA) in Multiannulensystemen eingesetzt. Vor kurzem beschrieb die Gruppe von Haley außerdem die Synthese kleeblattförmiger Annulenoannulene.<sup>[63]</sup>

#### 4.2. meta-Verknüpfte Phenylethynyl-Makrocyclen

Die in Abbildung 13 gezeigten Makrocyclen **79** sind repräsentative Beispiele für die allgemeine Struktur von meta-Phenylethynyl-Makrocyclen. Sie haben eine formstabile flache Struktur und können sowohl innen als auch außen funktionalisiert werden. Makrocyclen dieser Art wurden in den letzten zwei Jahrzehnten intensiv untersucht, vor allem



**Abbildung 12.** Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitte  $\delta^{(2)}$  von [18]DBA **74** und den [18]DBA-Systemen **75–78**. Die maximalen Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Benzolringe in **74–78** sind in Klammern angegeben.<sup>[17]</sup>



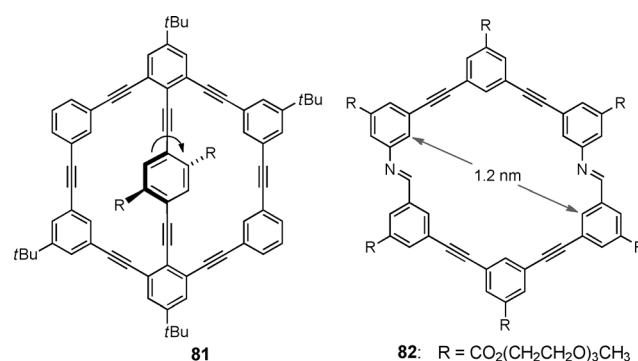
**Abbildung 13.** *m*-Phenylene-Ethynylene-Makrocyclen **79** und **80** mit nach innen gerichteten Bindungsstellen.<sup>[17]</sup>

mit Blick auf die Bindung von Gastmolekülen im Innern des Makrocyclen, den Aufbau supramolekularer Strukturen über Funktionalitäten in der Peripherie, die Selbstorganisation in Lösung, flüssigkristalline Eigenschaften und die Organisation auf verschiedenen Oberflächen.<sup>[3b,64]</sup> Der *m*-Phenyleneethynylene-Makrocyclen **79b** bildet beispielsweise eine diskotische nematische Phase sowie auch eine hexagonale Phase mit einer flüssigkeitsähnlichen Fluktuation entlang der Richtung der Säule. Hochauflösende Röntgenstrukturanalysen offenbarten, dass **79b** röhrenförmige Flüssigkristalle bildet mit einer Verzerrung und Verdopplung des zugrunde liegenden

hexagonalen Gitters.<sup>[65]</sup> Bei Dotierung von **79b** mit einer kleinen Menge an Silbertriflat interkalierten die Silberionen in die Röhren, was die Möglichkeit zur Steuerung leitfähiger Flüssigkristalle bot.

Kawase und Oda beschrieben die Synthese und ionophoren Eigenschaften von **80a** mit nach innen gerichteten Bindungsstellen (Abbildung 13).<sup>[66]</sup> Der Makrocyclen **80a** besitzt einen relativ großen Hohlraum mit einem Durchmesser von ca. 5 Å, welcher von sechs Sauerstoffatomen umlaufen wird und selektiv Ammoniumionen koordiniert (2.86 Å). Ein ähnlicher funktionalisierter Makrocyclen, **80b**, wurde von Cho et al. mithilfe einer Sonogashira-Kupplung synthetisiert.<sup>[67a]</sup> Die große Stokes-Verschiebung, die in polaren Lösungen beobachtet wird, deutet auf einen signifikanten Charge-Transfer im angeregten Zustand hin. Der maximale Wert des Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitts bei 800 nm betrug 125 GM.<sup>[67b]</sup>

Eine künstliche molekulare Maschine wurde von Bedard und Moore entworfen und synthetisiert (Abbildung 14). Der zentrale Benzolring dieses „molekularen Drehkreuzes“ **81**



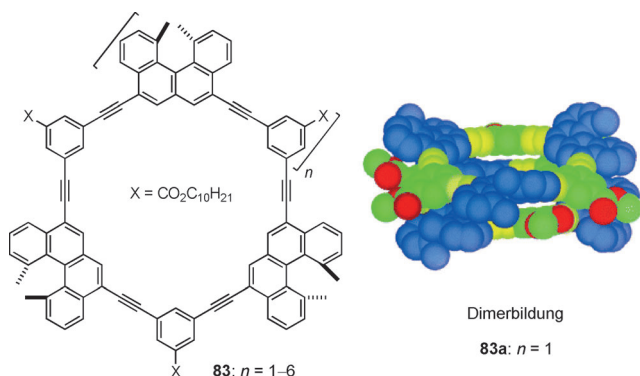
**Abbildung 14.** Das molekulare Drehkreuz **81** und der Diazamacrocyclen **82**.

unterlag in Lösung konformativen Bewegungen.<sup>[68a]</sup> Dieselbe Gruppe synthetisierte außerdem den Imin-haltigen *m*-Phenyleneethynylene-Makrocyclen **82** (Abbildung 14)<sup>[68c]</sup> durch reversible Iminmetathese, der in Lösung selbstorganisiert.<sup>[69]</sup>

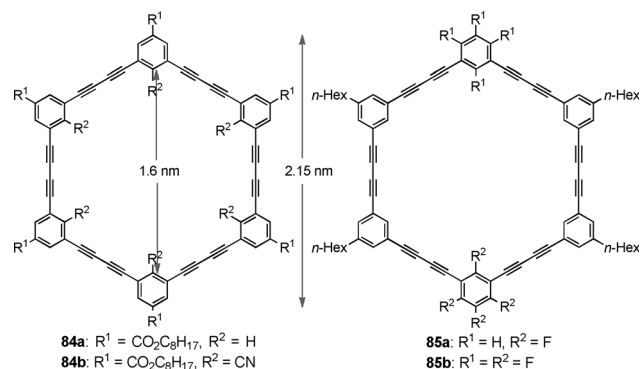
Yamaguchi und Mitarbeiter beschrieben die Synthese und Selbstorganisation der nichtplanaren chiralen Makrocyclen **83** ( $n = 1–6$ ) (Abbildung 15).<sup>[70]</sup> Die kleineren Cycloalkine **83** mit  $n = 1–5$  haben starre Strukturen, wohingegen das Cycloalkin **83** mit  $n = 6$  eine flexible Struktur aufweist.<sup>[70a]</sup> Das chirale Cycloalkin **83a** bildete in Chloroform und Benzol Dimere: (*M,M,M*)-**83a** bereits bei einer Konzentration von 2 mM, (*M,P,M*)-**83a** dagegen erst bei 15 mM.<sup>[70b]</sup>

Formstabile *m*-Phenylendiethynylene-Makrocyclen wurden von Tobe und Mitarbeitern durch intermolekulare oxidative Kupplung von dimeren Bausteinen oder durch intramolekulare Cyclisierung des entsprechenden offenkettigen Oligomers unter Eglinton-Bedingungen synthetisiert.<sup>[64]</sup> Interessanterweise bildet **84b**, das innenliegende Cyanosubstituenten aufweist, keine Selbstorganisations, was auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den Stickstoffatomen der Cyanogruppen und der Nichtplanarität des makrocyclischen Gerüsts zurückzuführen ist (Abbildung 16).<sup>[71]</sup> Allerdings





**Abbildung 15.** Makrocyclische Ethynylhelixen-Oligomere **83** ( $n = 1-6$ ) (nach Lit. [70b]).



**Abbildung 16.** Die Makrocyclen **84** und **85** mit nach innen gerichteten Substituenten.<sup>[17]</sup>

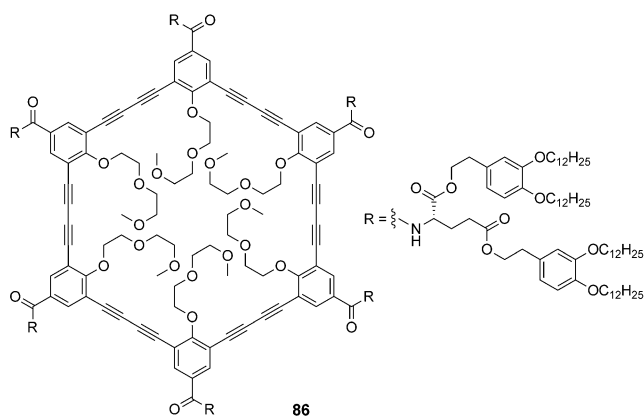
bildete **84b** Heteroaggregate mit **84a** in  $\text{CDCl}_3$  sowie 2:1-Wirt-Gast-Komplexe mit Tropylium- und Guanidiniumkationen in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ .

Mayor und Mitarbeiter beschrieben vor kurzem die Synthese formstabiler Makrocyclen mit perfluorierten Benzol-untereinheiten sowie deren Selbstorganisation zu Mikrostäben (Abbildung 16).<sup>[72]</sup> Die Makrocyclen **85** bildeten in Lösung durch Selbstorganisation Dimere als Hauptprodukte, wobei sich der Makrocyclus **85b** beim Erhitzen in Toluol zu hexagonalen, mikrometergroßen Stäben anordnete.

Kürzlich beschrieben Kato und Mitarbeiter einen säulenförmigen flüssigkristallinen (liquid-crystalline, LC) Makrocyclus, **86**, mit einer nanosegregierten Struktur (Abbildung 17).<sup>[73]</sup> Der Makrocyclus **86** bildete bei Umgebungstemperatur durch Nanosegregation und Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken eine hexagonale säulenförmige LC-Phase. Die eindimensionale LC-Anordnung von **86** sollte Ionen inkorporieren können und demzufolge Anwendungspotential als ionenleitender Kanal haben.

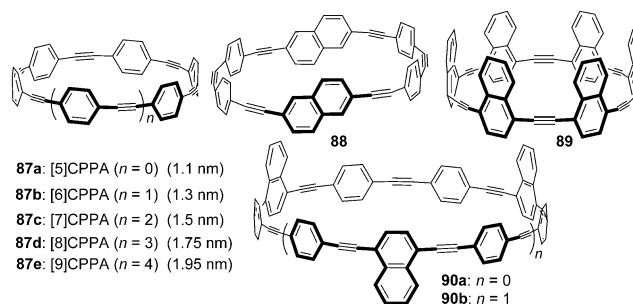
#### 4.2. para-Verknüpfte Phenyleneethynyl-Makrocyclen

Cyclische  $[n]$ para-Phenyleneacetylene ( $[n]$ CPPAs) mit alternierenden 1,4-Phenyleneacetylen-Einheiten zogen aufgrund ihrer gürtelförmigen starren Strukturen und genau



**Abbildung 17.** Die Makrocyclen **86**, bestehend aus Glutaminsäure- und Oligoethyleneneinheiten.

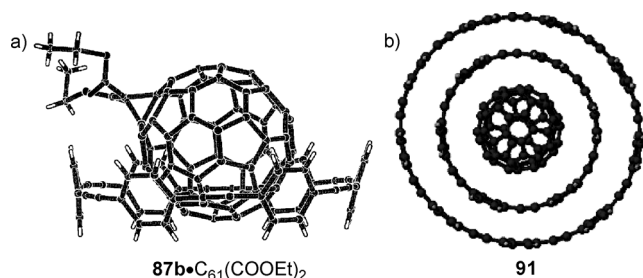
definierten Hohlräumen großes Interesse auf sich (Abbildung 18).<sup>[5a,74]</sup> Die Synthese und das Komplexierungsverhalten der  $[n]$ CPPAs **87a-e** und ihrer 2,6- und 1,4-Naphthalin-



**Abbildung 18.** Die  $[n]$ para-Phenyleneacetylene ( $[n]$ CPPAs) **87-90**. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Phenyleneinheiten in **87a-87e** sind in Klammern angegeben.<sup>[17]</sup>

analoge **88-90** wurden von Kawase und Oda beschrieben. Diese Makrocyclen, bei denen es sich im Wesentlichen um Kohlenstoffnanoringe handelt, wurden über eine intermolekulare McMurry-Kupplung von Diformylstilben oder verwandten formylsubstituierten Arylenethylen-Vorstufen gefolgt von Bromierungs-/Dehydrobromierungsschritten synthetisiert. Durch Umkristallisation des  $[6]$ CPPA **87b** aus Dichlormethan/Hexan mit einem Überschuss an Hexamethylbenzol (HMB) wurde der 1:1-Einschlusskomplex **87b**-HMB in Form verzerrter hexagonaler Prismen erhalten.<sup>[75]</sup> In den Kristallen sind die Moleküle in einer relativ glatten zylindrischen Struktur angeordnet, mit gebogenen Dreifachbindungen und abgewinkelten Benzolringen in Bootkonformation.

Kohlenstoffnanoringe mit geeigneten Größen der Hohlräume (1.3–1.4 nm) können in Lösung ebenso wie im Festkörper stabile 1:1-Einschlusskomplexe mit den Fullerenen  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  und  $\text{C}_{61}(\text{COOEt})_2$  bilden.<sup>[76]</sup> Die Molekülstruktur von **87b**- $\text{C}_{61}(\text{COOEt})_2$  deutet auf konkav-konvexe  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Wirt- und Gastmolekülen hin (Abbildung 19a). Die intensive Fluoreszenz ( $\Phi_F = 0.2-0.5$ ) der CPPAs wurde von den Gast-Fullerenen effektiv gelöscht.

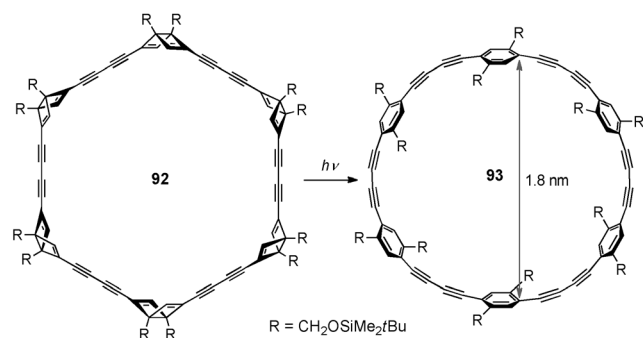


**Abbildung 19.** a) Festkörperstruktur von **87b**·**C**<sub>61</sub>(COOEt)<sub>2</sub>. b) Der zwiebelartige Komplex **91**, gebildet aus **87e**·**87b**·**C**<sub>60</sub> (nach Lit. [76a,b]).

Diese Fluoreszenzlösung kann durch eine Energieübertragung vom Wirt- auf das Gastmolekül hervorgerufen werden. Die mithilfe von Fluoreszenzspektroskopie bestimmten Stern-Volmer-Konstanten ( $K_{SV}$ ) bieten ein verlässliches Maß für die Stabilität der Komplexe. Die  $K_{SV}$ -Werte von Fullerenkomplexen von **89** (**C**<sub>60</sub> und **C**<sub>70</sub>) waren deutlich größer als die anderer Fullerenkomplexe, was auf eine Korrelation zwischen der Stabilität der Komplexe und den Van-der-Waals-Abständen zwischen dem Wirt- und dem Gastmolekül hindeutet.

Ebenfalls untersucht wurde das „zwiebelartige“ Komplexierungsverhalten dieser Kohlenstoffnanoringe. [9]CPPA **87e** und dessen Tribenzoderivat **90b** bildeten in CHCl<sub>3</sub> Einschlusskomplexe mit [6]CPPA **87b** bzw. dem Dibenzoderivat **90a**. Darüber hinaus bildete jeder dieser Komplexe in Gegenwart von **C**<sub>60</sub> doppelte Einschlusskomplexe mit zwiebelartigen supramolekularen Strukturen (Abbildung 19b).

Tsuji und Mitarbeiter beschrieben die photochemische Erzeugung des gürtelförmigen [4<sub>6</sub>]Paracyclophandodecains **93** aus der Dewar-Benzolvorstufe **92** (Schema 12).<sup>[77]</sup> Der Makrocyclus **93**, der als luftempfindlicher blassgelber Feststoff isoliert wurde, zersetzte sich innerhalb einiger Tage beim Aufbewahren in Lösung oder im festen Zustand an der Luft bei Umgebungstemperatur.

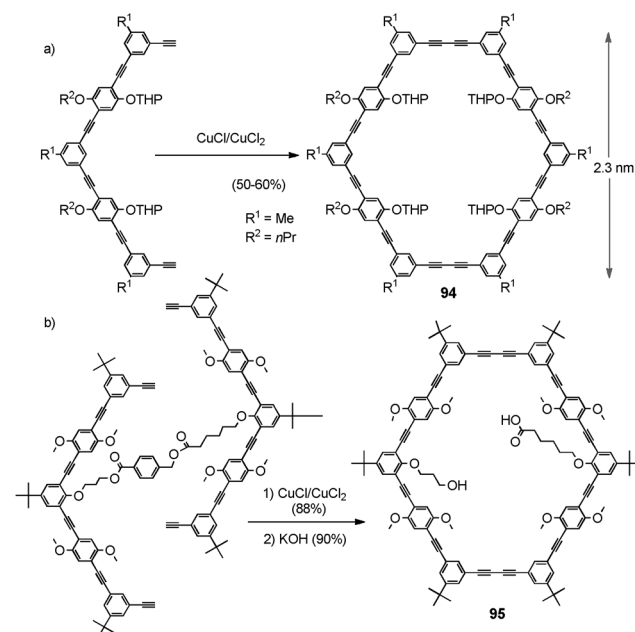


**Schema 12.** Synthese von **93** über ein Dewar-Benzol-Intermediat.<sup>[77]</sup>

#### 4.4. Gemischt verknüpfte Phenylethylen-Makrocyclen

Höger und Mitarbeiter beschrieben eine Reihe von formstabilen Makrocyclen mit Arylenethylen-Rückgrat.<sup>[4b,11e]</sup> Die Makrocyclen **94** und **95** wurden durch statistische oder templatgestützte oxidative Glaser-Kupplung starrer

Phenyleneethylen-Oligomere („Halbringe“) unter pseudo-hochverdünnten Bedingungen synthetisiert (Schema 13). Durch die Verwendung eines kovalenten Templats sollte es möglich sein, nichtsymmetrische Makrocyclen einfach durch den Einsatz nichtsymmetrischer Template herzustellen.

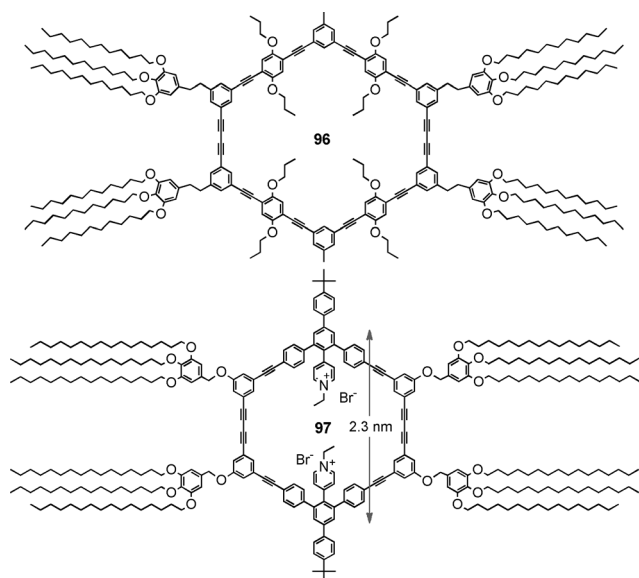


**Schema 13.** Synthese der Makrocyclen **94** und **95**. a) Statistische Cyclisierung. b) Templatgestützte Cyclisierung.<sup>[17]</sup>

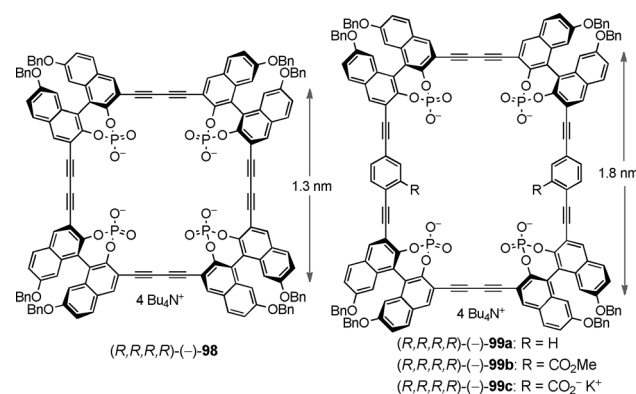
Die formstabilen Makrocyclen von Höger et al. wiesen multifunktionelle Eigenschaften auf, z. B. Selbstaggregation, den Einschluss kleiner Moleküle, flüssigkristallines Verhalten und die Bildung geordneter Monoschichten auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG).<sup>[78]</sup> Der Makrocyclus **96** mit langen flexiblen Seitenarmen adsorbierte beispielsweise auf HOPG unter Bildung zweidimensionaler selbstorganisierter Monoschichten. Zusätzlich sollte es möglich sein, im inneren Bereich von **96** funktionelle Gruppen einzuführen, sodass funktionalisierte nanostrukturierte Oberflächen erhalten werden. Für den kationischen formstabilen Makrocyclus **97** wurde die Bildung nanometergroßer supramolekularer Dimere beschrieben (Abbildung 20).<sup>[79,80]</sup>

Die Synthese und das Komplexierungsvermögen der optisch aktiven, von 1,1'-Binaphthalin abstammenden Makrocyclen **98** und **99** mit viereckigen, durch konvergente Phosphat- und Carboxyreste verbundenen Hohlräumen wurden von Diederich et al. beschrieben (Abbildung 21).<sup>[81]</sup> Protokolle zur oxidativen Homokupplung von Acetylenen sowie zur palladiumkatalysierten Aryl-Alkin-Kreuzkupplung dienen zur Synthese der Cyclophane. Die Makrocyclen **98** und **99** weisen koordinationsfähige Hohlräume auf, deren Größe denen von Mono- und Disacchariden ähnelt, und sie können daher zur Erkennung dieser Kohlenhydrate durch Komplexierung verwendet werden.

Toyota und Mitarbeiter synthetisierten die dreidimensionalen  $\pi$ -konjugierten cyclischen 1,8-Anthrylen-Ethylen-

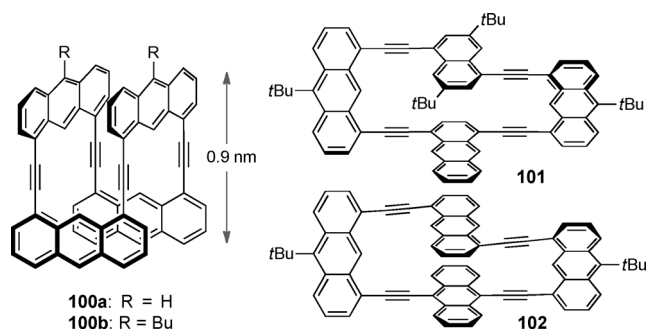


**Abbildung 20.** Die formstabilen Verbindungen **96** und **97** mit flexiblen Armen.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 21.** Die optisch aktiven 1,1'-Binaphthalin-verknüpften Makrocyclen **98** und **99**.<sup>[17]</sup>

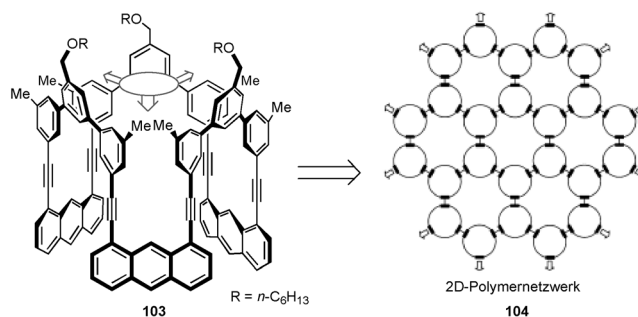
Oligomere **100a,b** mithilfe von Sonogashira-Kupplungen (Abbildung 22).<sup>[82a]</sup> Dieselbe Arbeitsgruppe beschrieb auch die Synthese und Enantiomerentrennung der cyclischen Arylenethinyl-Tetramere **101** und **102**.<sup>[82b]</sup> Die Enantio-



**Abbildung 22.** Die cyclischen 1,8-Anthracen-Ethinyl-Oligomere **100–102**.<sup>[17]</sup>

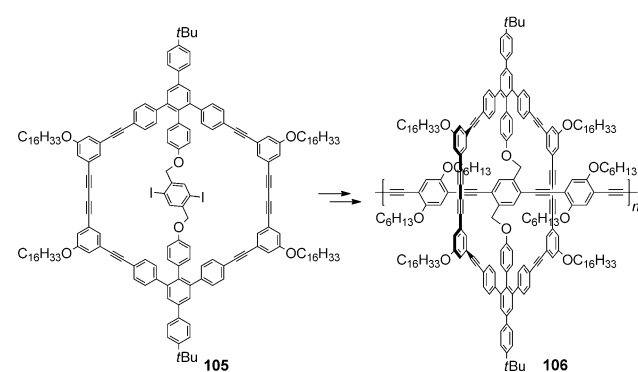
mere von **101** und **102** wurden durch chirale HPLC getrennt, und für ihre Rotationsbarrieren wurden Energien von 114 bzw. > 146 kJ mol<sup>-1</sup> gemessen.

Der Makrocyclus **103** mit drei C<sub>3v</sub>-symmetrisch angeordneten 1,8-Anthryleneinheiten wurde als Monomer für die Synthese des zweidimensionalen Polymers **104** entworfen (Schema 14).<sup>[83]</sup> Photochemische Untersuchungen deuteten darauf hin, dass der Makrocyclus **103** das Potential hat, ohne unerwünschte Nebenreaktionen eine UV-induzierte [4+4]-Cycloaddition der Anthraceneinheit einzugehen, die zu dem 2D-Polymer **104** führte.



**Schema 14.** Bildung des lateral periodischen zweidimensionalen Netzwerks **104** aus dem Monomer **103**.

Für das in einem Makrocyclus eingekapselte konjugierte Polymer **106** beschrieben Höger et al. die Akkumulation von Excitonen (Schema 15).<sup>[84]</sup> Mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden die Molekulargewichte zu  $M_n = 33\,000$  g mol<sup>-1</sup> bzw.  $M_w = 75\,000$  g mol<sup>-1</sup> ermittelt. Die Kombination aus Lichtsammeleigenschaften und der multichromophoren Natur des konjugierten Polymers ermöglichte die Akkumulation der Anregungsenergie innerhalb eines individuellen Moleküls, anstatt diese lediglich weiterzuleiten. Die Akkumulation von Anregungsenergie könnte in der Photovoltaik, für Laser und für neuartige photochemische Sensoren anwendbar sein.

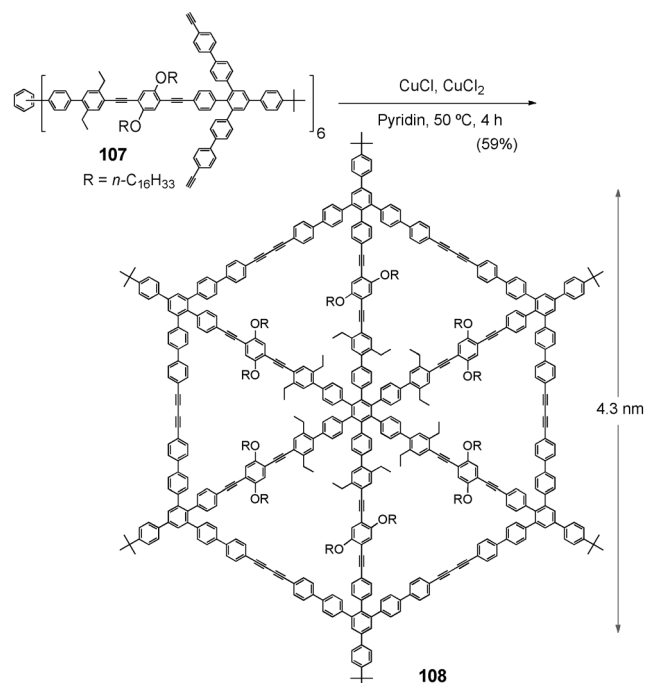


**Schema 15.** Synthese des in einen Makrocyclus einfädelten konjugierten Polymers **106** aus **105**.

Große zweidimensionale kohlenstoffreiche Makrocyclen mit definierten Größen, Formen und Zusammensetzungen



weisen interessante Eigenschaften auf, z. B. zweidimensionale Kristallinität auf Oberflächen, Flüssigkristallinität und optische Eigenschaften. Formstabile Makrocyclen mit innenliegenden Speichen können z. B. als große, planar verstärkte Scheiben betrachtet werden. Höger et al. beschrieben vor kurzem das formstabile molekulare Speichenrad **108** (Schema 16),<sup>[85]</sup> das durch intramolekulare Kupplung der



Schema 16. Synthese des Speichenrads **108** aus **107**.<sup>[17]</sup>

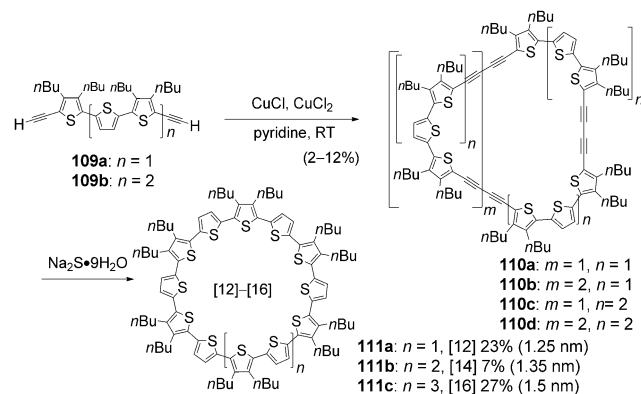
Acetylenfunktionen in der Dendrimervorstufe **107** mittels CuCl/CuCl<sub>2</sub> erhalten wurde. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **108** waren bei Umgebungstemperatur breite Signale zu beobachten, was auf eine gehinderte Rotation der *p*-Phenyleneinheiten in der Nähe des Drehkreuzes und in den Ecken des Rades hindeutete. Die supramolekulare Organisation von **108** wurde sowohl an der Fest/Flüssig-Grenzfläche als auch in dünnen Filmen mithilfe von STM und AFM (Rasterkraftmikroskopie) erforscht. Die STM-Studien offenbarten, dass **108** mit seiner molekularen Ebene parallel zur Oberfläche adsorbierte und sowohl an Octansäure/Graphit- als auch Luft/Graphit-Grenzflächen zu hexagonalen Kristalldomänen aggregierte.

## 5. Cyclische Oligothiophene

Oligothiophene wurden aufgrund ihrer potentiellen Anwendungen in der organischen Elektronik ausführlich erforscht.<sup>[86]</sup> Diese Verbindungen weisen einzigartige optische und elektrochemische Eigenschaften auf und sind durch die Beiträge der Schwefelatome der Thiophenringe elektronisch stark konjugiert. Makrocyclische Oligothiophene und ihre  $\pi$ -expandierten Derivate werden als unbeschränkt  $\pi$ -konjugierte Systeme mit inneren Hohlräumen angesehen, und von

den Riesenmakrocyclen sind ungewöhnliche elektronische Eigenschaften wie nichtlineare optische Effekte zu erwarten. Vor kurzem wurden mehrere Arten makrocyclischer Oligothiophene und  $\pi$ -expandierter Derivate beschrieben.<sup>[87–99]</sup>

Die erste Synthese vollständig  $\alpha$ -konjugierter makrocyclischer Oligothiophene gelang im Jahr 2000 Bäuerle und Mitarbeitern über eine Makrocyclisierung des Thiophendiin-Bausteins **109** (Schema 17).<sup>[87a]</sup> Eine kupfervermittelte

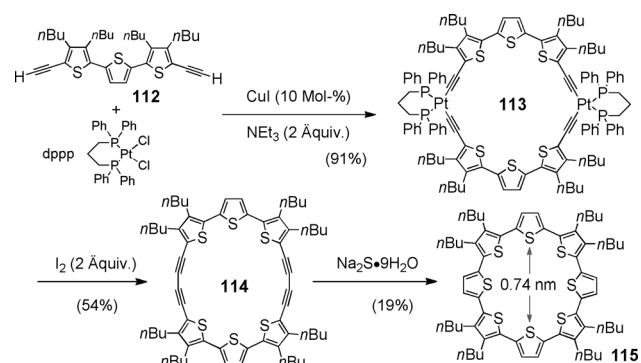


Schema 17. Synthese der vollständig  $\alpha$ -konjugierten makrocyclischen Oligothiophene **111 a–c**. Die Abstände zwischen den Schwefelatomen sind in Klammern angegeben.<sup>[17]</sup>

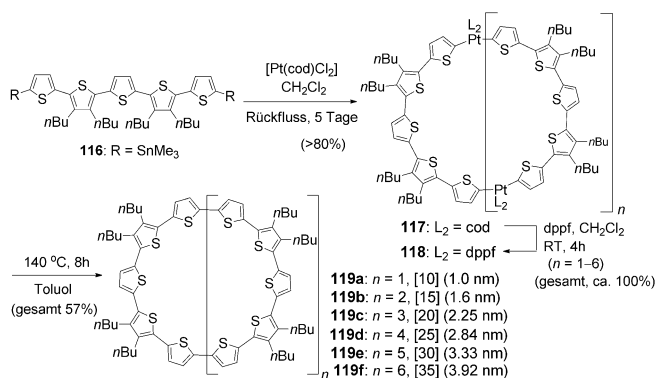
Kupplung von **109** ergab die Oligo(thienylbutadiene) **110**, die mit Schwefelnucleophilen zu den  $\alpha$ -konjugierten makrocyclischen Oligothiophenen **111 a–c** reagierte. Bei diesen Makrocyclen handelt es sich um stabile orangefarbene bis rote mikrokristalline Feststoffe, die in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Obwohl **111 a–c** als antiaromatisch aufgefasst werden können (48 $\pi$ -, 64 $\pi$ - bzw. 72 $\pi$ -Gerüst), haben diese Verbindungen eher einen benzoiden als einen annularen Charakter. Die Verbindung **111 a** bildete wohlgeordnete zweidimensionale Monoschichten an der Lösungs/HOPG-Grenzfläche.<sup>[87a]</sup> Außerdem wurde ein Zweikomponentensystem mit C<sub>60</sub> aus einem zweidimensionalen porösen Netzwerk der hexagonal angeordneten Verbindung **111 a** gebildet.<sup>[87d]</sup> In STM-Aufnahmen waren ein 1:1-Donor-Akzeptor-Komplex und eine dreidimensionale supramolekulare Anordnung zu beobachten.

In einer anderen Studie beschrieben Bäuerle und Mitarbeiter die Synthese des Metallamakrocyclus **113** aus dem Thiendiin-Baustein **112** und *cis*-[Pt(dppp)Cl<sub>2</sub>] (Schema 18). Die nachfolgende Bildung einer C–C-Bindung durch reduktive Eliminierung führte zu dem gespannten cyclodimeren Terthiophendiin **114**, das in das Cyclo[8]thiophen **115** umgewandelt wurde.<sup>[87b,88a]</sup>

Die hochsymmetrischen makrocyclischen Oligothiophene **119 a–f**, die interessante optoelektronische und supramolekulare Eigenschaften aufweisen,<sup>[88a]</sup> wurden über die mehrkernigen makrocyclischen Pt<sup>II</sup>-Komplexe **117** und **118** als Zwischenstufen hergestellt (Schema 19). Die hohe Symmetrie der cyclischen Strukturen von **119 a–f** bestimmt ihre photochemischen Eigenschaften: Die Absorptionsmaxima, die einem elektronischen S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub>-Übergang entsprechen, sind



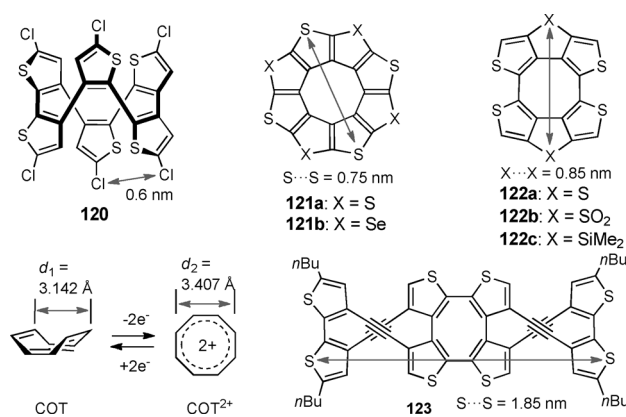
**Scheme 18.** Synthese des makrocyclischen Oligothiophens **115** über den Platinkomplex **113**.<sup>[17]</sup>



**Scheme 19.** Synthese der makrocyclischen Oligothiophene **119a–f**. Die maximalen Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Thiophene in **119a–f** sind in Klammern angegeben.<sup>[17]</sup>

rotverschoben und zeigen mit steigender Ringgröße einen hyperchromen Effekt. Die Emissionsmaxima von **119c–f** sind untereinander ähnlich, während die Fluoreszenz der kleineren Makrocyclen **119a** und **119b** deutlich weniger intensiv und als Folge der signifikanten Ringspannung rotverschoben ist. Die cyclischen Oligothiophene zeigten ein besonders niedriges erstes Oxidationspotential, das mit wachsender Ringgröße anstieg. Das extrem niedrige Oxidationspotential (0.03 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) des kleinsten Cyclus **119a** wurde einem hohen HOMO-Niveau aufgrund der *syn*-Konformation der Thiopheneinheiten zugeschrieben. Interessanterweise wurde durch die Oxidation von **119a** ein Polaron-Paar **119a**<sup>2(+)</sup> gebildet.<sup>[88b]</sup>

Marsella und Mitarbeiter beschrieben die Synthese des starren, röhrenförmigen Sexithiophens **120** mithilfe einer kupfervermittelten Cyclisierung (Abbildung 23).<sup>[89]</sup> In der Kristallstruktur von **120** waren vier Cl...Cl-Wechselwirkungen zwischen den Sexithiophenen zu beobachten, die ein zickzackförmiges Motiv verursachten. Das Octathio[8]circulen **121a** („Schwefelblume“) wurde von Nenajdenko und Mitarbeitern durch Sulfurierung von Tetrathiophen und anschließende Vakuumdestillation synthetisiert.<sup>[90a]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass **121a** eine flache Struktur mit säulenförmiger Stapelung aufweist und die Bindungen im inneren achtgliedrigen Ring alternieren.<sup>[91]</sup> STM-Studien von **121a** und der „Selenblume“ **121b** in einer Wasserstoffbrückenma-

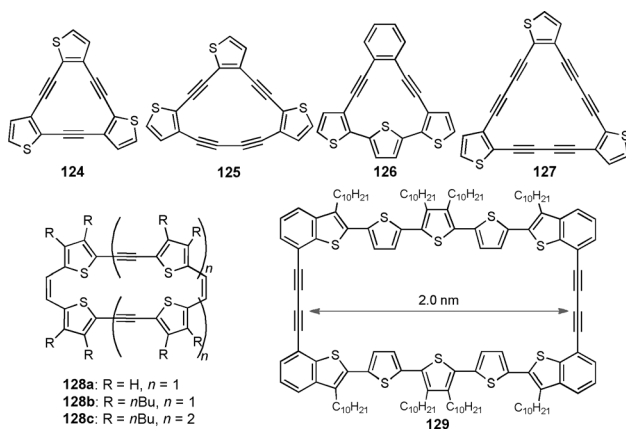


**Abbildung 23.** Die cyclischen Oligothiophene **120–122** und das helicale cyclische Oligothiophen **123**.<sup>[17]</sup>

trix aus Trimesinsäure an der Fest/Flüssig-Grenzfläche ließen zwei- und dreidimensionale supramolekulare Anordnungen erkennen.<sup>[90b]</sup> Während **121a,b** nur eine sehr schwache cyclische Konjugation in der inneren Region und in der Peripherie aufweisen, zeigte **122a–c** relativ stark ausgeprägte Ringströme, die den Cyclooctatetraen(COT)-Kern einschlossen.<sup>[92]</sup> Lösungen von **122a–c** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> waren violett, rot bzw. orange, was auf geringe HOMO-LUMO-Abstände hindeutet.

Marsella et al. beschrieben das Molekül **123** mit potentieller Anwendung als elektromechanischer Einzelmolekül-aktuator (Abbildung 23).<sup>[2c, 93]</sup> COT konnte zum instabilen planaren COT<sup>2+</sup> oxidiert werden, wobei sich die Abstände  $d_1$  (3.142 Å) in der Wannenform auf  $d_2$  (3.407 Å) vergrößerten. In DFT-Rechnungen wurde für die Zwei-Elektronen-Oxidation von **123** eine redoxinduzierte Änderung zwischen verdrehten und planaren Topologien vorhergesagt, die mit einer Abstandsänderung um 18 % verbunden ist.

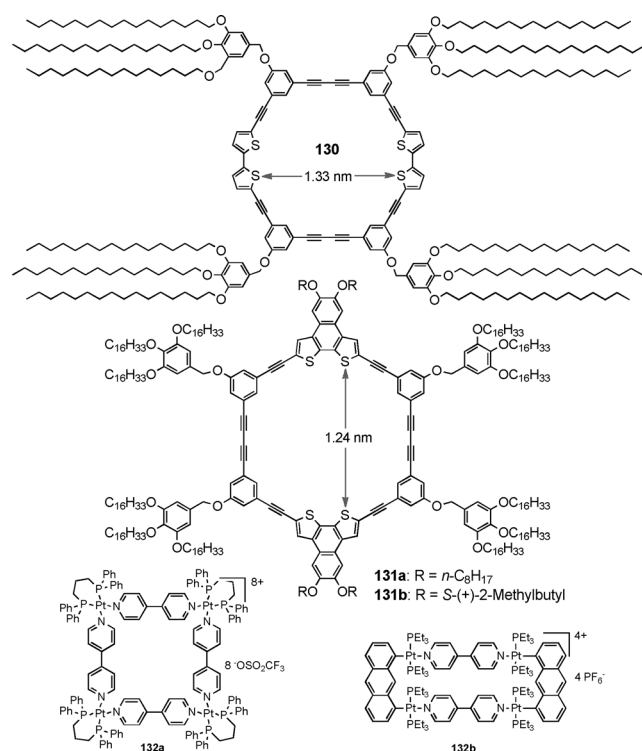
Vor kurzem wurden von mehreren Arbeitsgruppen  $\pi$ -expandierte cyclische Oligothiophene beschrieben. Unter anderem wurden die Dehydrothienoannulene **124–127** (Abbildung 24) zur Untersuchung ihrer cyclischen Konjugation, neuartiger Topologien und metallorganischer Anordnungen synthetisiert,<sup>[94]</sup> und Oligothiophene mit großen makrocycli-



**Abbildung 24.** Die Dehydrothienoannulene **124–127** und die rechteckförmigen cyclischen Oligothiophene **128a–c** und **129**.<sup>[17]</sup>

schen Systemen fanden aufgrund ihrer multifunktionellen Eigenschaften große Beachtung. Kawase und Oda beschrieben die Synthese und Röntgenstruktur von Dehydrothieno[24]annulen **128a**.<sup>[95a]</sup> Wenngleich sich die Röntgenstruktur von **128a** als planar herausstellte, hatte das Tetrabutyl-derivat **128b** eine stark verzerrte Struktur.<sup>[95b]</sup> Interessanterweise zeigte die Festkörperstruktur des Dehydrothieno[24]annulens **128c** polymorphes Verhalten. **128c** richtete sich Schicht für Schicht auf Oberflächen aus und wirkte als organischer Feldeffekttransistor (OFET), wobei eine Defektelektronenmobilität von  $2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erreicht wurde.<sup>[95c]</sup> In gleicher Weise beschrieben Aso und Mitarbeiter die Synthese und das OFET-Verhalten des rechteckigen Oligothiophens **129** mit Benzothiopheneinheiten an den Eckpositionen (Abbildung 24).<sup>[96]</sup> Ein durch Schleuderbeschichtung erzeugter Film wies eine Defektelektronenmobilität von  $7.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  auf.

Höger und Mitarbeiter beschrieben zweidimensionale supramolekulare Strukturen wie den formstabilen Makrocyclen **130** und dessen simultane Abscheidung mit  $\text{C}_{60}$  auf HOPG (Abbildung 25).<sup>[97a]</sup> Hochauflösende STM-Studien

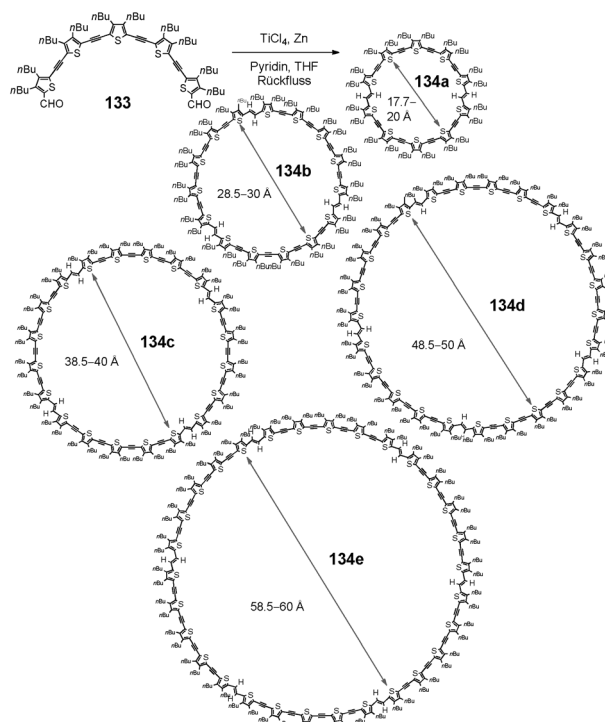


**Abbildung 25.** Der formstabile Makrocyclen **130** mit Bithiopheneinheiten und die Makrocyclen **131a,b** mit den Wirt-Metallacyklen **132a,b**.<sup>[17]</sup>

offenbaren große Bereiche von Monoschichten mit perfekter Anordnung der Moleküle. Die Gegenwart zweier Bithiopheneinheiten ebenso wie die Größe des Makrocyclen führten zur Bildung einer Superstruktur mit einer Stöchiometrie von 1:2. Die Fullereneinheiten wurden in der Peripherie der Bithiopheneinheiten positioniert, was auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen  $\text{C}_{60}$  und den elektronenreichen Bithiopheneinheiten des Rings hindeutet.

Erst vor kurzem beschrieben Pan, Höger und Wan STM-Studien der simultanen Abscheidung der formstabilen Arylenethinyl-Butadiinyl-Makrocyclen **131a** und **131b** sowie der Metallacyklen **132a** und **132b** (Abbildung 25).<sup>[97b]</sup> Unter Umgebungsbedingungen bildeten sich zweidimensionale Anordnungen der Makrocyclen, und auf HOPG entstanden selbstorganisierte Makrocyclen-Metallacyclus-Architekturen (1:1). Die geordneten Aufbauten aus Makrocyclen wirkten als Templat für die Abscheidung von Molekülen in der Adsorbatschicht. Für jeden Makrocyclen wurde genau ein Metallacyclus nachgewiesen, und die Strukturinformation der Makrocyclenschicht wurde präzise auf die Gast-Metallacyclus übertragen. Unerwarteterweise war keine Coadsorption von **131a** und **131b** mit  $\text{C}_{60}$  zu beobachten, was den markanten Effekt geringfügiger struktureller Änderung des Makrocyclen auf die Fähigkeit der Monoschicht zur Bindung von Gastmolekülen verdeutlicht.

$\pi$ -Expandierte cyclische Oligothiophene bestehend aus Thienylen-, Ethinyl- und Vinyleneinheiten wurden von Iyoda und Mitarbeitern erforscht.<sup>[98a]</sup> Die Riesenmakrocyclen **134a–e** wurden über eine McMurry-Kupplung als Schlüsselschritt synthetisiert (Schema 20). Durch eine intermolekulare Cyclisierung des Dialdehyds **133** unter mäßig verdünnten Bedingungen wurden das 60 $\pi$ -Dimer **134a**, das 90 $\pi$ -Trimer **134b**, das 120 $\pi$ -Tetramer **134c**, das 150 $\pi$ -Pentamer **134d** und das 180 $\pi$ -Hexamer **134e** in 32 %, 9.4 %, 6.2 %, 3.9 % bzw. 2.3 % Ausbeute erzeugt.

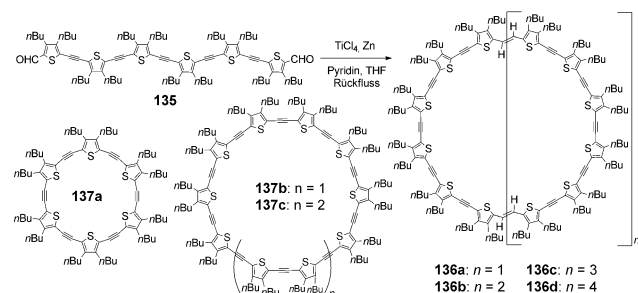


**Schema 20.** Synthese der Riesenmakrocyclen **134a–e**.

Ähnlich der Synthese von **134a–e** ergab eine McMurry-Kupplung von **135** das 72 $\pi$ -Dimer **136a**, das 108 $\pi$ -Trimer **136b**, das 144 $\pi$ -Tetramer **136c** sowie das 180 $\pi$ -Pentamer **136d**.



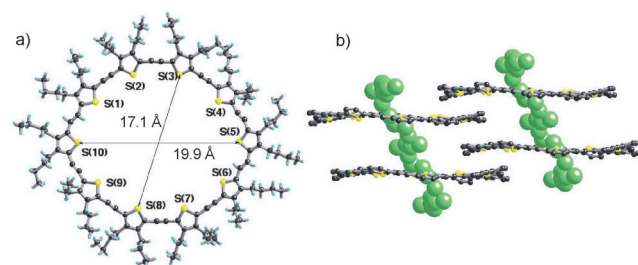
in 39 %, 8,3 %, 2,5 % bzw. 1,2 % Ausbeute (Schema 21).<sup>[98c]</sup> Obwohl der isomere Makrocyclus **128c** mit sechs Thiophen-einheiten über eine McMurry-Kupplung synthetisiert werden



**Schema 21.** Riesenmakrocyclen **136a–d** und **137a–c**.

konnte, reagierte **135** nicht zu dem intramolekular cyclisierten  $36\pi$ -Makrocyclus. Außerdem wurden die Cyclo[n](3,4-dibutyl-2,5-thienylen-ethinylen) **137a–c** ( $n = 6, 10$  und  $12$ ) mithilfe eines Bromierungs-/Dehydrobromierungsverfahrens hergestellt.

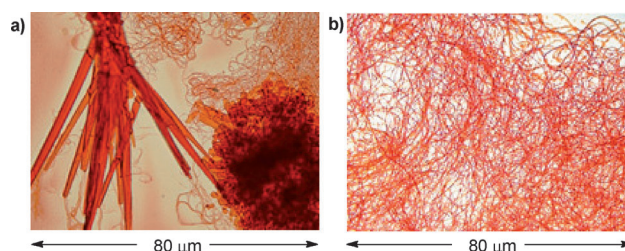
Die Molekülstruktur von **134a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 26).<sup>[98a]</sup> Ein für die Strukturanalyse geeigneter Einkristall wurde aus einer  $\text{CHCl}_3$ /Heptan-Lösung erhalten und enthielt Heptan in einem molaren Verhältnis von 1,5 bezüglich **134a**. Die makrocyclischen Ringe lagen teilweise gestapelt vor, mit einem Abstand von  $3,6 \text{ \AA}$  zur Bildung von Kanälen. Die großen Hohlräume, die mit Heptan oder Butylgruppen von Nachbarmolekülen gefüllt waren, zwangen das Gerüst in eine leicht sesselförmige Konformation.



**Abbildung 26.** Röntgenstruktur von **134a**: a) Ansicht von oben; Heptanreste sind nicht abgebildet. b) Seitenansicht der Strukturpackung mit Heptanketten (grün); Butylgruppen sind nicht abgebildet (nach Lit. [98a]).

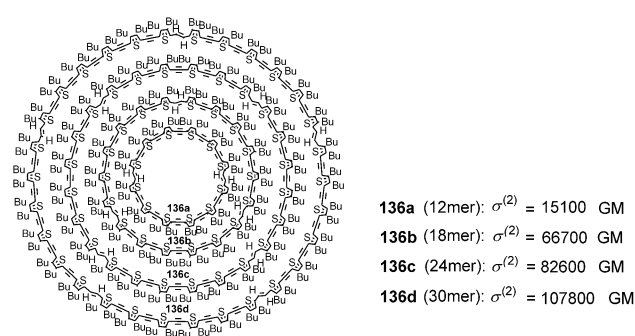
Obwohl die Isomere **134a–e** die gleiche molekulare Zusammensetzung aufweisen, zeigten sie abhängig von der Ringgröße eine unterschiedliche Morphologie. **134a** bildete Einkristalle, während **134b** entweder Mikrokristalle oder Nanodrähte bildete (Abbildung 27). Aggregate von **134b** und **134c** hatten wohldefinierte Faserstrukturen mit einer Dicke von  $100\text{--}200 \text{ nm}$ , und **134d** und **134e** bildeten Nanopartikel mit Größen von  $300$  bis  $800 \text{ nm}$ .

Die Suche nach neuen organischen Materialien mit verbesserten nichtlinearen optischen Effekten wurde kürzlich



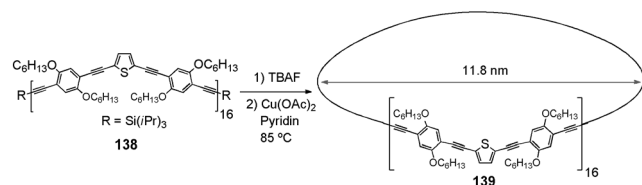
**Abbildung 27.** Mikroskopische Aufnahmen von a) **135b** und b) **135c**.

durch die Bildung neuartiger Bausteinmotive vorangetrieben. Redoxaktive Makrocyclen ziehen wegen ihrer möglichen Anwendungen in der Einzelmolekülelektronik und der Nanofabrikation sowie aufgrund ihrer ungewöhnlichen elektronischen und optischen Eigenschaften ein beträchtliches Interesse auf sich. In diesem Zusammenhang werden Riesenmakrocyclen aus Thiophen-, Acetylen- und Ethylenbausteinen als vollständig  $\pi$ -konjugierte Systeme mit großem Hohlraum angesehen, deren physikalische Eigenschaften von ihren Strukturen in Lösung ebenso wie im Feststoff stark beeinflusst werden. Tatsächlich sind in den Absorptions- und Emissionsspektren der Riesenmakrocyclen **134a–e** und **136a–d** die langwelligen Absorptionsmaxima mit steigender Ringgröße rotverschoben, was eine nahezu vollständige Konjugation der Ringe widerspiegelt. Im Falle der Emissionsspektren zeigten die Riesenmakrocyclen zwei Hauptemissionen bei nahezu den gleichen Wellenlängen ( $559\text{--}562$  und  $600\text{--}606 \text{ nm}$ ) mit einer großen Stokes-Verschiebung im Bereich von  $3600\text{--}5820 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verbindungen **136a–d** wiesen aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen einen deutlich größeren TPA-Querschnitt auf.<sup>[98c]</sup> Die TPA-Querschnitte von **136a–d** betrugen: **136a**  $15\,100 \text{ GM}$ ; **136b**  $66\,700 \text{ GM}$ ; **136c**  $82\,600 \text{ GM}$ ; **136d**  $107\,800 \text{ GM}$  (Abbildung 28). Die Zahlen entsprechen Anstiegen der TPA-Querschnitte beim Gang von **136a** ( $72\pi$ ) zu **136b** ( $108\pi$ ) zu **136c** ( $144\pi$ ) zu **136d** ( $180\pi$ ) um das 4,4-, 5,5- bzw. 7,1-fache. Des Weiteren können die Thienylen-Ethinylen-Einheiten von **136a–d** in einem delokalisierten Zustand angeregt werden, der auf einer ultraschnellen Zeitskala abklingt. Bemerkenswert ist, dass der delokalisierte Zustand mit steigender Ringgröße auf Abstände ansteigt, die mit denen natürlicher Lichtsammelsysteme vergleichbar sind.<sup>[98e]</sup>



**Abbildung 28.** Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitte  $\sigma^{(2)}$  von **136a–d**.

Mayor und Didschies beschrieben einen der größten Makrocyclen, **139**, mit einem Durchmesser von 11.8 nm (Schema 22).<sup>[99]</sup> Dieser ist in der Peripherie, die aus Ethinyl-, Butadiinyl-, 2,5-Thienylen- und 1,4-Phenyleneinheiten besteht, vollständig konjugiert. Das Absorptionsmaximum von **139** wurde bei 461 nm beobachtet, nahe dem berechneten Wert von 462 nm.



**Schema 22.** Synthese des Riesenmakrocyclen **139**. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

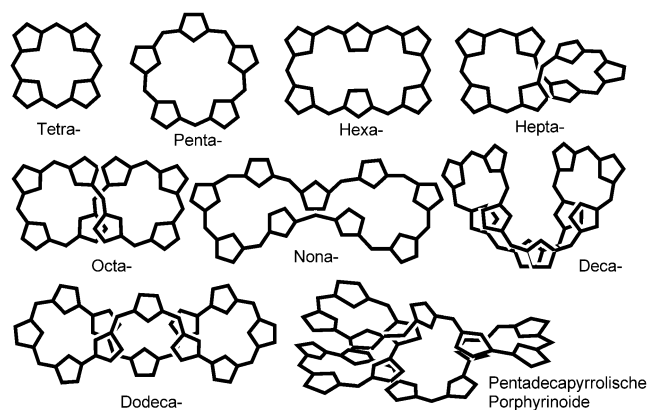
## 6. Pyrrolhaltige Makrocyclen

Pyrrolhaltige Makrocyclen verfügen über interessante strukturelle, optische, elektrochemische und koordinative Eigenschaften.<sup>[100]</sup> Die Chemie, Biologie und Physik von Porphyrinen und verwandten Systemen mit vier Pyrrolringen wurde ausführlich erforscht, und wir beschränken uns hier auf solche Systeme, die mehr als fünf Pyrrol- oder ähnliche heteroaromatische Einheiten enthalten. Da bereits zahlreiche Übersichten zu expandierten Porphyrinen publiziert wurden, diskutieren wir auch kurz deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.<sup>[101, 102]</sup>

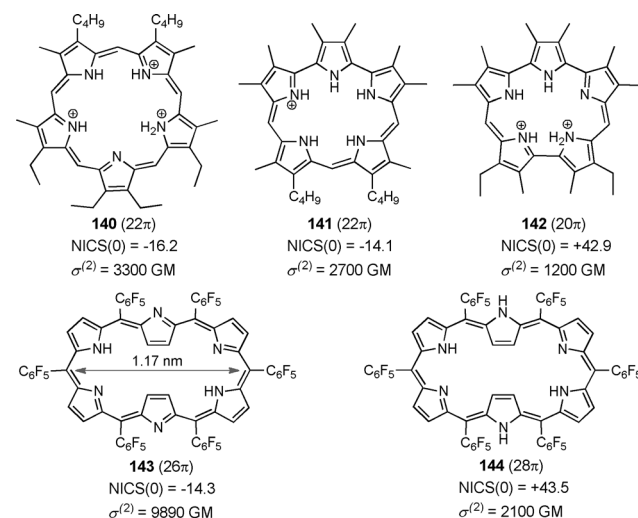
### 6.1. Expandierte Porphyrine

Expandierte Porphyrin wie Pentaphyrine, Hexaphyrine, Heptaphyrine, Octaphyrine, Nonaphyrine und Decaphyrine sind gut dokumentiert.<sup>[101]</sup> Mit Blick auf ihre vielseitige Anwendungen als NIR-Farbstoffe,<sup>[102a]</sup> Anionensensoren,<sup>[102b]</sup> nichtlineare optische (NLO) Materialien,<sup>[103a]</sup> Photosensibilisatoren<sup>[103b]</sup> und in der photodynamischen Therapie<sup>[103c]</sup> wurden mehrere Klassen expandierter Porphyrine entwickelt. Eines der ausgeprägtesten Merkmale expandierter Porphyrine ist die Rotverschiebung ihrer Absorptionsspektren mit steigender Ringgröße, da die  $\pi$ -Elektronen über den Ring delokalisieren. Expandierte Porphyrine mit mehr als sechs Pyrrolringen weisen allerdings verzerrte nichtplanare Strukturen auf (Abbildung 29) und zeigen demzufolge breite, undefinierte Absorptionsspektren. Folglich ist die Molekülstruktur ein wichtiger Faktor, der die elektronische Struktur expandierter Porphyrine kontrolliert.

Eine der interessantesten Eigenschaften expandierter Porphyrine ist ihr großer TPA-Querschnitt ( $\sigma^{(2)}$ ). Während normale Porphyrinmonomere  $\sigma^{(2)}$ -Werte kleiner 100 GM aufweisen,<sup>[104]</sup> liegen die  $\sigma^{(2)}$ -Werte von pentapyrrolischen expandierten Porphyrinen um eine Größenordnung höher. Innerhalb der Gruppe der pentapyrrolischen Porphyrine **140–142** (Abbildung 30) erscheinen die Absorptionsmaxima der niedrigsten Q-Banden bei 801, 700 bzw. 552 nm. Im Vergleich



**Abbildung 29.** Strukturen verschiedener Porphyrinoide.



**Abbildung 30.** Zahl der  $\pi$ -Elektronen, NICS(0)-Werte und Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitte  $\sigma^{(2)}$  von **140–144**.<sup>[17]</sup>

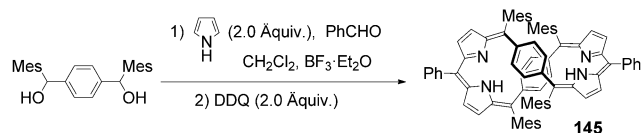
zu den aromatischen Verbindungen **140** und **141** ist das Absorptionsspektrum der antiaromatischen Verbindung **142** extrem breit. **140** und **141** sind außerdem fluoreszent, **142** dagegen nicht. Die berechneten Werte für die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS(0)) der Verbindungen **140–142** betrugen -16.1, -14.1 bzw. +42.9 ppm. **140** und **141** weisen vergleichbare  $\sigma^{(2)}$ -Werte auf (3300 GM für **140** und 2700 GM für **141**), wohingegen **141** einen deutlich niedrigeren  $\sigma^{(2)}$ -Wert von 1200 GM zeigt.<sup>[101d, f]</sup>

Unter den hexapyrrolischen expandierten Porphyrinen handelt es sich bei **143** und **144** um  $[4n+2]/[4n]$ -Heteroannulensysteme, die ineinander umwandelbar sind (Abbildung 30). Verbindung **144** kann mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) zu **143** dehydriert werden, was mit einem Farbwechsel von Blau zu Violett verbunden ist, und Verbindung **143** kann durch Behandlung mit NaBH<sub>4</sub> wieder in **144** zurückverwandelt werden. Obwohl **143** und **144** ähnliche Absorptions- und Emissionsspektren haben, betragen die berechneten NICS(0)-Werte -14.3 ppm für die aromatische Verbindung **143** und +43.5 ppm für die antiaromatische Verbindung **144**. Die gemessenen  $\sigma^{(2)}$ -Wert betrugen für **143**

9890 GM bei 1200 nm und für **144** 2600 GM bei 1200 nm, was bedeutet, dass die  $\sigma^{(2)}$ -Werte herangezogen werden können, um zwischen  $[4n]$ - und  $[4n+2]$ - $\pi$ -Elektronensystemen zu unterscheiden.<sup>[101f]</sup>

Wie bereits erwähnt wurde, weist das stabile neutrale Möbius-[16]Annulen **6** eine relativ schwache Aromatizität auf.<sup>[16a]</sup> In neuerer Zeit traten expandierte Porphyrine als eine neue vielversprechende Molekülklasse zur Herstellung Möbius-aromatischer Systeme hervor. Ihre konformative Flexibilität, die Fähigkeit, einzelne Pyrroluntereinheiten herauszuklappen und Zwei-Elektronen-Redoxreaktionen einzugehen sowie die Möglichkeit zur „Verriegelung“ der Konformationen durch Metallierung machen diese Moleküle zu attraktiven Kandidaten für Möbius-aromatische Systeme.

Latos-Grażyński und Mitarbeiter beschrieben ein Analogon eines expandierten Porphyrins, Di-*p*-benzi[28]hexaphyrin **145**, das im Festkörper eine Möbius-Struktur annimmt und in Lösung einem temperatur- und lösungsmittelabhängigen dynamischen Wechsel zwischen Hückel- und Möbius-Topologien unterliegt (Schema 23).<sup>[105]</sup> In diesem System

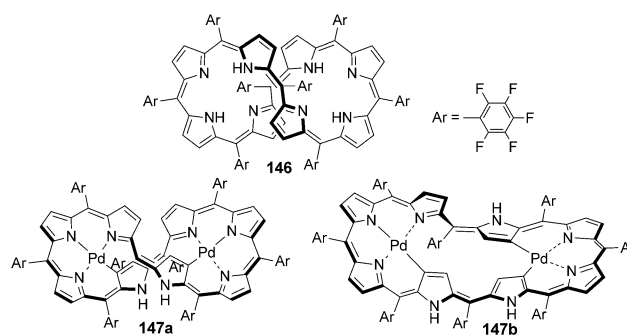


**Schema 23.** Synthese von Di-*p*-benzi[28]hexaphyrin **145**. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzoquinon.

diente erstmals der *p*-Phenylenring zur Kontrolle der Topologie. Wurde er um 90° gedreht, fand eine Abnahme bzw. Zunahme der Gesamtverdrillung des Moleküls um 180° statt, und führte damit zu einer Änderung der Topologie des  $\pi$ -Systems.

Kurz nach der Entdeckung des dynamischen Wechsels zwischen Hückel- und Möbius-Topologien erforschten Osuka, Kim und Mitarbeiter mehrere Methoden zur Erkennung Möbius-aromatischer expandierter Porphyrine. Sie setzten die Metallierung,<sup>[106]</sup> Temperaturkontrolle,<sup>[107a]</sup> Kontrolle der Polarität des Lösungsmittels,<sup>[107b]</sup> intramolekulare Verknüpfung von Positionen in der Peripherie<sup>[108]</sup> und die Protonierung<sup>[107b]</sup> *meso*-Aryl-substituierter expandierter Porphyrine zur Herstellung Möbius-aromatischer Systeme ein.

[36]Octaphyrin **146**, ein  $36\pi$ -Elektronensystem, wurde auf der Grundlage von UV/Vis- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie von NICS-Rechnungen als nichtaromatisch eingestuft (Abbildung 31). Bei der Metallierung mit Palladiumacetat bildeten sich zwei Bispalladiumkomplexe **147a** und **147b**, die eine verdrillte doppelte Hückel-Topologie bzw. eine einfach verdrillte Möbius-Topologie besitzen.<sup>[106]</sup> Verbindung **147a** mit einem Umlauf aus  $36\pi$ -Elektronen wies einen paratropen Ringstrom auf, was durch hohe berechnete NICS-Werte ( $\delta = +38.4$  ppm) untermauert wurde. Dagegen ist Verbindung **147b**, die den gleichen  $\pi$ -Elektronenumlauf aufweist, gemäß <sup>1</sup>H-NMR- und UV/Vis-Spektren diatrop. Außerdem waren eine intensive Soret-Bande bei 735 nm sowie Q-Banden bei

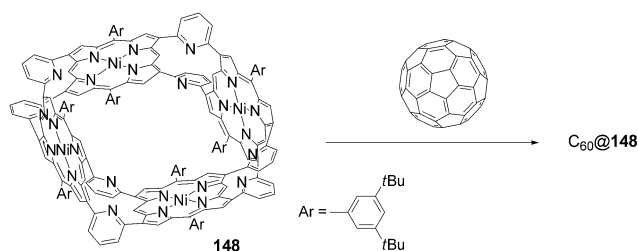


**Abbildung 31.** Das expandierte Porphyrin **146** und dessen Metallkomplexe **147a** und **147b**.

822, 1020 und 1143 nm zu beobachten. NICS-Rechnungen ergaben einen Wert von  $\delta = -14.6$  ppm.

Osuka und Kim untersuchten zahlreiche Möbius-Porphyrine und beschrieben deren Aromatizität,  $\pi$ -Delokalisierung und photophysikalische Eigenschaften mit besonderem Fokus auf topologisch kontrollierten Effekten. Sie fanden, dass die Aromatizität und photophysikalischen Eigenschaften stark von der Struktur beeinflusst werden. Ihre Methode zur Topologiekontrolle bietet zwei Vorteile: 1) eine einfache Steuerung von Molekültopologien und 2) die Beeinflussung von Moleküleigenschaften ohne Nebeneffekte.

Erst vor kurzem wurde ein cyclisches Porphyrintetramer **148** durch Aratani, Shinokubo und Osuka beschrieben (Schema 24).<sup>[109]</sup> Verbindung **148** hat eine Fass-artige Struktur



**Schema 24.** Porphyrin-Nanofass **148** und der Komplex  $C_{60}@148$ .

mit einem Durchmesser von 1.4 nm (Ni-Ni-Abstand). Interessanterweise bildet **148** einen 1:1-Komplex  $C_{60}@148$  in  $CDCl_3$  (Assoziationskonstante  $= 5.3 \times 10^5 M^{-1}$ ), und die Röntgenstrukturanalyse von  $C_{60}@148$  offenbarte, dass ein  $C_{60}$ -Molekül problemlos innerhalb des Hohlraums mit einem Abstand von ca. 3.6 Å gehalten wird.

Riesenmakrocyclen mit einer großen Zahl an Porphyrinen haben ein großes Potenzial als Lichtsammelsysteme und verfügen zudem über außergewöhnliche elektrooptische und NLO-Eigenschaften.<sup>[110]</sup> Sugiura, Sakata, Yamashita et al. beschrieben die Konstruktion eines quadratischen  $\pi$ -konjugierten Porphyrins **149** durch die Verknüpfung zweier *meso*-Positionen über Acetylenbrücken (Abbildung 32).<sup>[111]</sup> Mittels Ultrahochvakuum-STM-Studien einer Cu(111)-Oberfläche konnte gezeigt werden, dass Verbindung **149** eine quadratische Struktur mit Kantenlängen von ca. 5 nm aufweist.

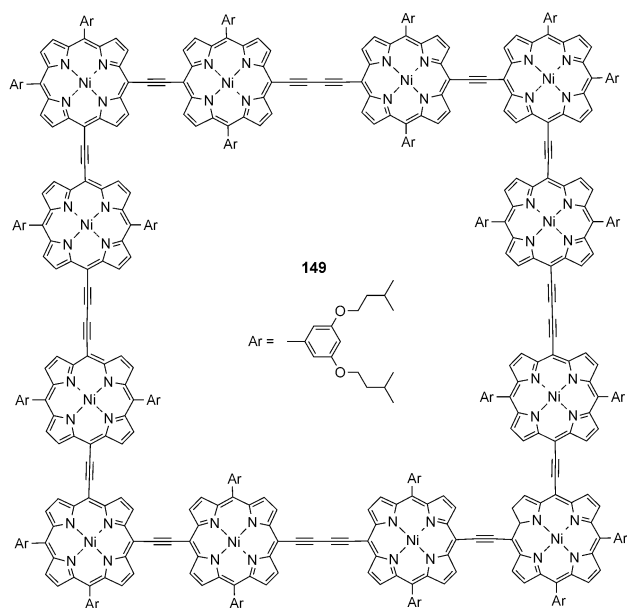
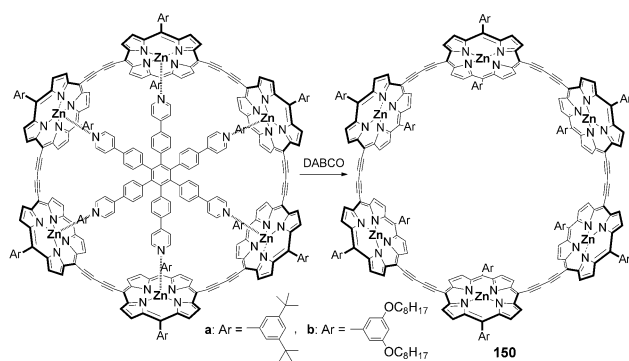


Abbildung 32. Das quadratische  $\pi$ -konjugierte Porphyrinoligomer **149**.

Anderson und Mitarbeiter beschrieben die templatgesteuerte Synthese vollständig konjugierter Butadiin-verknüpfter cyclischer Porphyrine, z.B. des Hexamers **150** mit großem Hohlraum (Zn...Zn: 3.4 nm) (Schema 25).<sup>[112]</sup> Bemerkenswerte Eigenschaften des gespannten Makrocyclus **150** sind dessen  $D_{6h}$ -Symmetrie und eine sehr hohen Affinität zu Templaten (Assoziationskonstante =  $1.4 \times 10^{28} \text{ M}^{-1}$ ). Die Absorptions- und Emissionsmaxima von **150** waren im Vergleich zu denen linearer Hexamere rotverschoben, was auf eine größere  $\pi$ -Konjugation im Nanoring im Vergleich zum linearen Analogon hindeutet.



Schema 25. Synthese des Nanorings **150**. DABCO = 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan.

## 6.2. Kernmodifizierte expandierte Porphyrine

Kernmodifizierte expandierte Porphyrine sind Porphyrinanaloga, in denen ein oder mehrere pyrrolische Stickstoffatome durch andere Heteroatome ersetzt sind. Sie besitzen das Porphyrinringgrundgerüst, haben aber andere elektronische, photochemische und optische Eigenschaften. Die

ersten Synthesen von furan- und thiophenhaltigen Sapphyrinen wurden von Johnson et al. beschrieben.<sup>[113]</sup> Später berichteten Sessler et al. über eine Serie von  $\beta$ -substituierten Sapphyrinen mit einem oder mehreren Heteroatomen, von denen das Monooxasapphyrin stabile aromatische Komplexe (**151**) bildete, in denen eine Uranyleinheit in der Porphyrinebene liegt (Abbildung 33).<sup>[114]</sup> Das Schwefelanalogue des 22 $\pi$ -Pentaphyrins wurde von Vogel und Mitarbeitern beschrieben.<sup>[115]</sup> Da die Synthesemethoden und die bemerkenswerten Eigenschaften bereits in anderen Übersichten erläutert wurden,<sup>[100,101,116]</sup> fassen wir hier nur die aktuellsten Ergebnisse zu kernmodifizierten expandierten Porphyrinen zusammen.

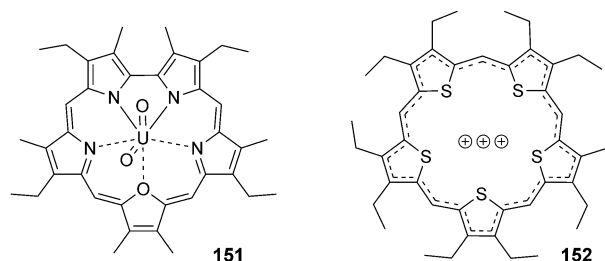


Abbildung 33. Ein Uranylkomplex von Monooxasapphyrin **151** und ein Schwefelanalogue von Pentaphyrin **152**.

Mit dem Ziel, neue Systeme für Metallsensoren, katalytische Systeme und hochorganisierte  $\pi$ -Räume zu entwickeln, wurden die am Grundkörper modifizierten Pentaphyrine **153–155** durch drei Forschungsgruppen unabhängig voneinander synthetisiert (Abbildung 34). Verbindung **153** hat eine

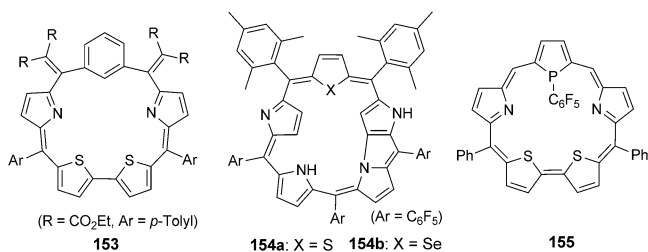


Abbildung 34. Die im Ringinneren modifizierten Pentaphyrinderivate **153–155**.

verdrillte Struktur und ist konformativ beweglich.<sup>[117a]</sup> Bei den N-kondensierten Pentaphyrinen **154a,b** handelt es sich um 24 $\pi$ -Systeme mit einem paratropen Ringstrom und undefinierten Absorptionsspektren,<sup>[117b]</sup> wohingegen **155** ein 22 $\pi$ -System mit diamagnetischem Ringstrom ist, das eine starke Soret-Bande mit schwachen Q-Banden aufweist.<sup>[117c]</sup> Vor kurzem gelang die Synthese von Trihiapentabenzosapphyrin über eine thermische Retro-Diels-Alder-Reaktion in guter Ausbeute.<sup>[117d]</sup>

Das am Grundkörper modifizierte Rubyrin **156** wurde von You et al. beschrieben (Abbildung 35).<sup>[118]</sup> Ein expandiertes Porphyrin, in dem vier pyrrolische Stickstoffatome



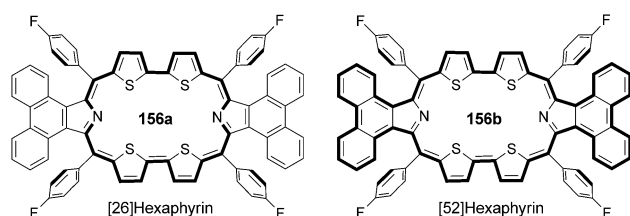


Abbildung 35. Im Ringinneren modifiziertes Rubyrin **156**.

durch Schwefelatome ersetzt wurden, wurde in eine Polyurethanmembran eingebaut, wodurch einfache Teststreifen für ein schnelles  $\text{Hg}^{2+}$ -Screening erzeugt wurden. Das Ansprechverhalten von **156** auf  $\text{Hg}^{2+}$  wird durch eine Verschiebung der Soret-Bande von 597 nm zu 638 nm mit einem deutlichen isobestischen Punkt bei 617 nm visualisiert. Wenngleich **156** formal als [26]Hexaphyrin dargestellt werden kann, deuten die niedrige Energieabsorption sowie die Redox Eigenschaften darauf hin, dass die Ringkondensation in **156** zu einem Farbstoff mit kreuzkonjugierten [26]Hexaphyrin- und [52]Hexaphyrinchromophoren **156a** bzw. **156b** führt.

Mit zunehmender Zahl an Pyrrolringen verlieren expandierte Porphyrine ihre flache Struktur. Einige am Grundkörper modifizierte expandierte Porphyrine weisen allerdings eine höhere Planarität auf als die entsprechenden Porphyrine. Chandrashekar und Mitarbeiter beschrieben das Tetra-thiaoctaphyrin **159**, das sich durch einen relativ starken aromatischen Ringstrom auszeichnet.<sup>[100d,119]</sup> Wie in Abbildung 36 gezeigt, sind die Verbindungen **157–159** 26, 30 bzw. 34 $\pi$ -Elektronensysteme, und die NICS(0)-Werte deuten auf eine starke Diatropizität hin. Die großen negativen NICS(0)-Werte weisen auf relativ flache Strukturen hin, und daher sind die  $\sigma^{(2)}$ -Werte der Verbindungen **158** und **159** erwartungsgemäß größer (>10000 GM) als die von [30]Octaphyrin (3030 GM) und [36]Octaphyrin (870 GM).<sup>[101f]</sup>

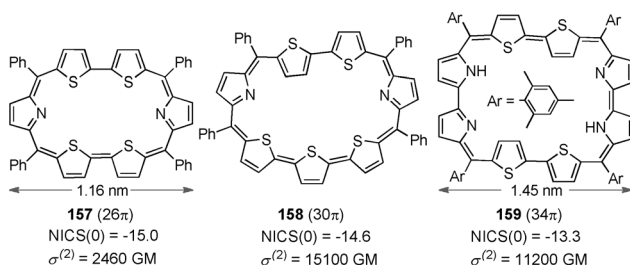


Abbildung 36. Zahl der  $\pi$ -Elektronen, NICS(0)-Werte und Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitte  $\sigma^{(2)}$  von **157–159**.

## 7. Pyridinhaltige Makrocyclen

Makrocyclen, die aus Heteroaryleneinheiten wie Pyridinen aufgebaut sind, wurden in neuerer Zeit mehrfach erforscht. Newkome und Lee synthetisierten das Cyclohexipyridin **160** (Abbildung 37) durch Makrocyclisierung mit anschließender Stickstoffinsertion.<sup>[120]</sup> Cyclohexipyridinen sind Feststoffe, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln

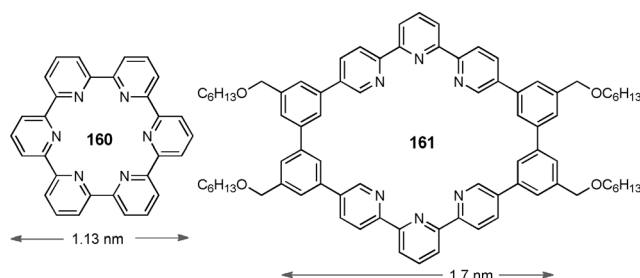


Abbildung 37. Cyclohexipyridin **160** und der Pyridin-Phenylen-Makrocyclus **161**.<sup>[17]</sup>

unlöslich sind und deren  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Komplexe für ihre Charakterisierung herangezogen werden können. Schlüter und Lehmann beschrieben die Synthese des formstabilen Makrocyclus **161** mit zwei gegenüberliegenden Terpyridineinheiten.<sup>[121]</sup> Der Makrocyclus selbstorganisiert sich in Lösung, und die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren konzentrationsabhängig.

Die formstabilen Makrocyclen **162a** und **162b** bestehend aus Pyridin-Butadiin-Einheiten wurden erstmals von Tobe und Mitarbeitern beschrieben (Abbildung 38).<sup>[122]</sup> Wenn-

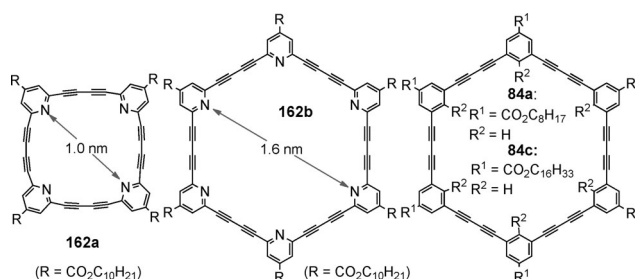
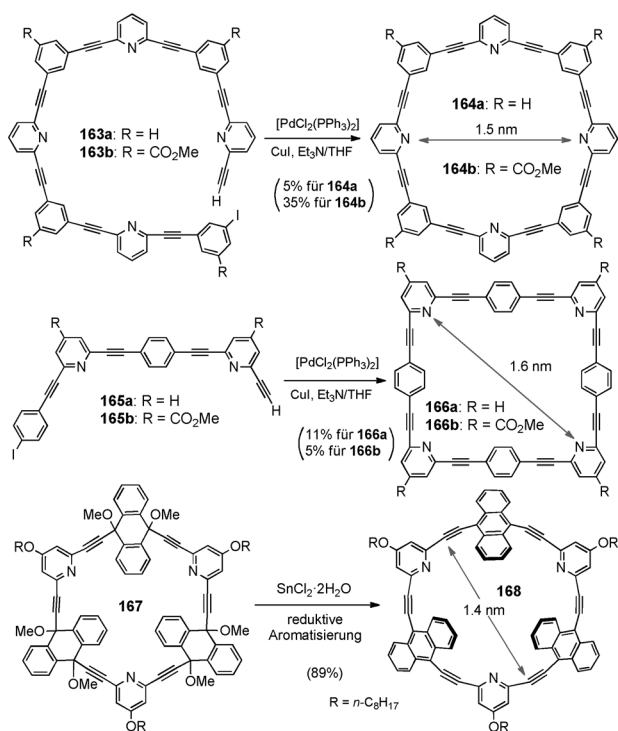


Abbildung 38. Pyridinophane **162a,b** und **84a,b**.<sup>[17]</sup>

gleich **162a** und **162b** in Lösung keine Selbstorganisationsaggregation eingingen, bildete **162b** Heteroaggregate mit **84a,c**, die ähnliche Ringgrößen aufweisen. Darüber hinaus konnten **162a** und **162b** unter Bildung von 1:1- oder 2:1-Komplexen ein Tropyliumion binden.

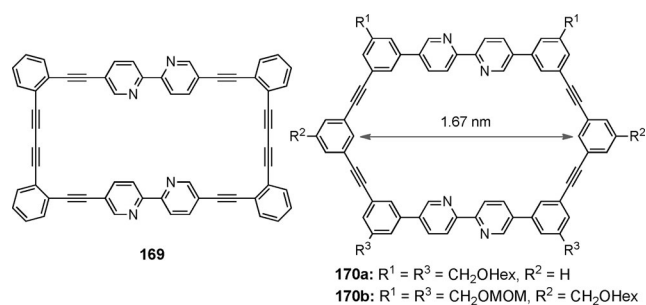
Yamaguchi, Yoshida und Mitarbeiter beschrieben die Synthese und die lichtemittierenden Eigenschaften der Octakis-*m*-cycline **164a,b** und der quadratischen Octakis-*p*-cycline **166a,b** (Schema 26).<sup>[123a,b]</sup> Die Verbindungen **164a,b** konnten durch intramolekulare Cyclisierung eines linearen Arylen-Ethynlen-Octamers **163a,b** unter hochverdünnten Bedingungen erhalten werden, während die Octakis-*p*-cycline **166a,b** durch intermolekulare Dimerisierung von **165a,b** entstanden. Beide Cycline fluoreszierten ungewöhnlich stark im Vergleich zu ihren acyclischen Gegenstücken. Interessanterweise bildete **164b** einen grünlich-blauen pentakoor-dinierten Komplex mit  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$  unter Bildung von **164b**- $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_2$ , der relativ stark fluoreszierte, obwohl  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen im Allgemeinen fluoreszenzlöschend wirken. Die hohe Quantenausbeute des Komplexes scheint eine Folge der Inhibierung der internen Konversion aufgrund der erhöhten Rigidität des Cyclinrings zu sein. Erst vor kurzem wurde das



**Scheme 26.** Synthese von **166** und **168**.<sup>[17]</sup>

gespannte pyridinhaltige Cyclin **168** durch eine reduktive Aromatisierung von **167** in hoher Ausbeute durch Ohe und Mitarbeiter synthetisiert.<sup>[123c]</sup> Verbindung **168** zeigte eine starke Fluoreszenz um 500 nm mit einer guten Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_F = 0.47$ ).

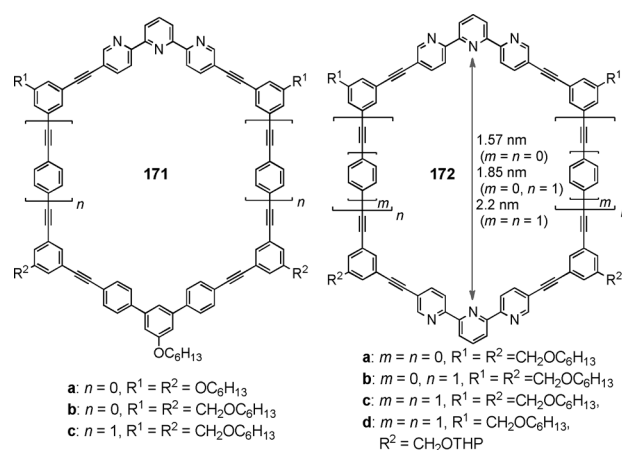
Baxter beschrieb die Synthese und die Metallkomplexierung des Aren-Azaarencyclins **169**, das ein Dehydroannulengerüst mit zwei 2,2'-Bipyridineinheiten in der Struktur aufweist (Abbildung 39).<sup>[124]</sup> Dieses Cyclin wirkt als multipler Readout-Sensor, der in Abhängigkeit von der Art des Metallions unterschiedliche Signale erzeugt und somit zur Detektion biologisch wichtiger Metallionen wie  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  eingesetzt werden kann. In Gegenwart von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen fluoresziert **169** leuchtend türkis. Die Synthese der verwandten formstabilen Aren-Azaarencycline **170a,b**, die aus zwei 2,2'-Bipyridineinheiten bestehen, wurde von Schlüter et al. beschrieben.<sup>[125a-c]</sup> Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **170b** offenbarte eine Schichtstruktur mit Kanä-



**Abbildung 39.** Die formstabilen Aren-Azaarencycline **169** und **170a,b**.<sup>[17]</sup>

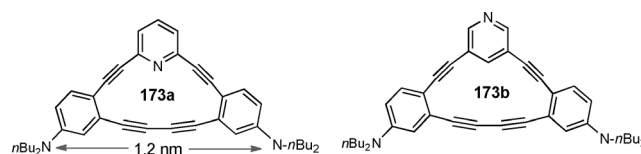
len, die teilweise mit den flexiblen Ketten und Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind.

Schlüter und Mitarbeiter beschrieben auch die Konstruktion der großen terpyridinhaltigen Makrocyclen **171** und **172** (Abbildung 40).<sup>[125d]</sup> Gemäß Einkristallröntgenstrukturanalysen von **171a** und **171b** sind die Makrocyclen schichtweise zu säulenartigen Stapeln abgeordnet, die mit Lösungsmittelmolekülen und den flexiblen Seitenketten gefüllt sind. STM-Studien von **172c** und **172d** offenbarten, dass nur **172c** an der Lösungs/HOPG-Grenzfläche zu wohlgeordneten Nanostrukturen physisorbierte.



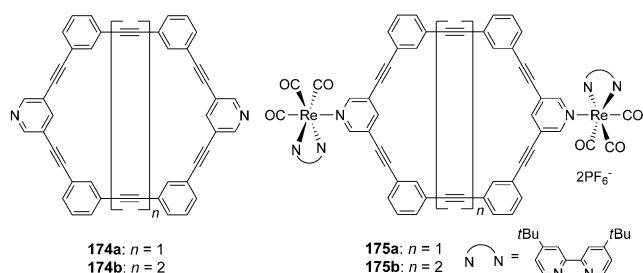
**Abbildung 40.** Die formstabilen Riesenmakrocyclen **171a–c** und **172a–d** mit Terpyridineinheiten.<sup>[17]</sup>

Haley und Mitarbeiter beschrieben ein Isomerenpaar donorfunktionalisierter 15-gliedriger Dehydrobenzopyridannulene (**173a,b**; Abbildung 41), die deutlich fluoreszierten und ein schwaches intramolekulares CT-Verhalten zeigten.<sup>[126]</sup> Die Makrocyclen wiesen im Vergleich zu den offenkettigen Vorstufen ungewöhnlich große Stokes-Verschiebungen auf. Bei schrittweiser Protonierung waren bemerkenswerte Änderungen sowohl in den Absorptions- als auch den Emissionsspektren zu beobachten. In Gegenwart von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  (TFA) zeigte das UV/Vis-Spektrum von **173a** zwei neue Banden bei 494 und 619 nm, und die leuchtend blaugrüne Fluoreszenz wurde gelöscht.



**Abbildung 41.** Dehydrobenzopyridannulene **173**.<sup>[17]</sup>

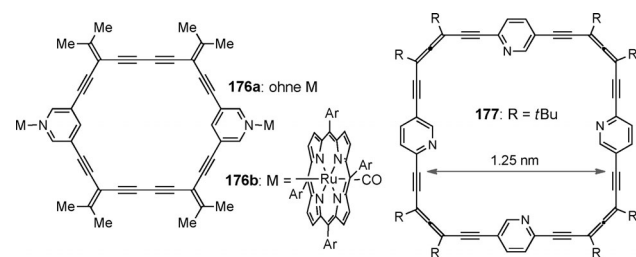
Lee et al. beschrieben die pyridinhaltigen phenylacetylenischen makrocyclischen Liganden **174a,b** und ihre zweikernigen  $\text{Re}^I$ -Carbonylkomplexe **175a,b** (Abbildung 42).<sup>[127a]</sup> Sowohl die formstabilen Liganden als auch ihre zweikernigen  $\text{Re}^I$ -Komplexe lumineszierten in Lösung bei Raumtemperatur stark. Basierend auf den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnte keine



**Abbildung 42.** Die makrocyclischen Liganden **174a,b** und deren zweikernige Re-Komplexe **175a,b**.

Selbstorganisation nachgewiesen werden. Die Liganden **174a,b** zeigten eine konzentrationsabhängige Fluoreszenz. Die Fluoreszenzmaxima erschienen mit steigender Konzentration rotverschoben, was der Bildung von Excimeren im angeregten Zustand zugeschrieben wurde. Die Lumineszenz der Re<sup>I</sup>-Komplexe **175a,b** war hingegen konzentrationsunabhängig.

Tykewski et al. beschrieben das pyridinhaltige kreuzkonjugierte System **176a** (Abbildung 43).<sup>[127b,c]</sup> Diese verhielten sich wie 4,4'-Bipyridin-Mimetika und aggregierten mit



**Abbildung 43.** Das kreuzkonjugierte Cyclen **176a**, dessen zweikerniger Komplex **176b** und das Pyrido[7,4]allenoacetylen-Cyclophan **177**.<sup>[17]</sup>

Metalloporphyrinen über eine axiale Koordination zu nanoskaligen Strukturen (**176b**). Eine Analyse der Festkörperstruktur von **176b** offenbarte die Bildung von hochgeordneten kanalartigen Materialien. Das Cyclen **176a** aggregierte mit *cis*-[Pt(TfO)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Lösung unter Bildung einer diskreten supramolekularen Spezies, die anschließend zu einem Feststoff mit bidirektionaler Porosität kristallisierte. Die regioselektive Synthese und die Komplexbildung des chiralen (2,5)-Pyrido[7,4]allenoacetylen-Cyclophans **177** wurde von Cid et al. beschrieben.<sup>[128]</sup> Die Reaktion des C<sub>1</sub>-symmetrischen verdrehten Cyclophans (*M,P,P,P*)/(*P,M,M,M*)-**177** mit [Re(CO)<sub>5</sub>Br] führte zu einem ungewöhnlichen Tetracarboxylrheniumkomplex.

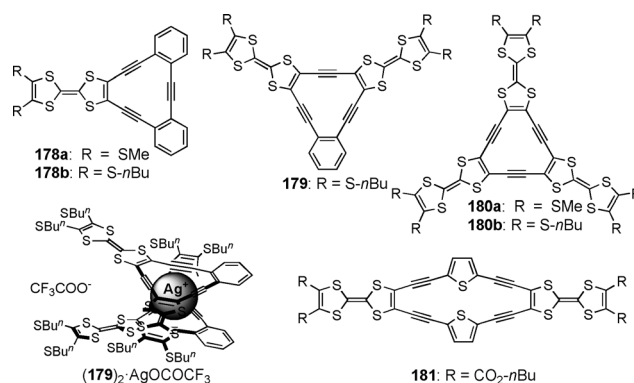
## 8. Sonstige funktionelle Makrocyclen

In den bisherigen Abschnitten haben wir die Synthesen und funktionellen Eigenschaften carbocyclischer Makromoleküle zusammengefasst. Zwei weitere funktionelle makrocyclische Systeme mit Tetrathiafulvalenen (TTFs) und Carbazolen werden im folgenden Abschnitt behandelt.

### 8.1. TTF-haltige Makrocyclen

Tetrathiafulvalene (TTF) und dessen Derivative sind starke  $\pi$ -Elektronendonoren, die unter oxidativen Bedingungen zur Bildung stabiler Radikalkationen und dikationischer Spezies fähig sind. Daher werden TTFs weithin als Bausteine für organische Leiter und Supraleiter eingesetzt.<sup>[129]</sup> TTF-Derivative werden außerdem häufig als Donoreinheiten in Donor-Akzeptor-Anordnungen genutzt, die potentielle Anwendungen in Sensoren, der molekularen Elektronik und der Optoelektronik haben.<sup>[130]</sup> Darüber hinaus herrscht momentan großes Interesse an der TTF-basierten supramolekularen Chemie, und es wurden redoxaktive TTF-haltige Oligomere, Polymere und Dendrimere synthetisiert.<sup>[131]</sup>

Bisher wurde wenig über TTF-verknüpfte Makrocyclen berichtet. Die Mono-, Bis- und Tris(tetrathiafulvaleno)hexadehydro[12]annulene **178–181** wurden von Iyoda und Mitarbeitern beschrieben (Abbildung 44).<sup>[132]</sup> Eine Einkristall-



**Abbildung 44.** Die TTF-verknüpften Dehydroannulene **178–181** und der Silber-Sandwichkomplex (**179**)<sub>2</sub>-AgOCOCF<sub>3</sub>.

röntgenstrukturanalyse von **178a** zeigte, dass der planare [12]Annulene mit einer bootförmigen TTF-Einheit ein Dimer mit versetzt cofacialer Anordnung bildet. Laut Cyclovoltammetrie weisen die Annulene **178–180**  $\pi$ -amphotere Eigenschaften auf. Die Verbindungen **178** und **179** bildeten Sandwich-Komplexe mit AgOCOCF<sub>3</sub> in CDCl<sub>3</sub>. Die <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von **178b** und **179** wurden bei Zugabe von 0.5 Äquiv. AgOCOCF<sub>3</sub> um 0.04–0.06 ppm (**178b**) bzw. 0.14–0.21 ppm (**179**) hochfeldverschoben. Die Verbindung **180b**, die bei Umgebungstemperatur an der Luft instabil ist, ging in Benzol und Toluol Selbstorganisation ein ( $K_2 = 176 \pm 8.0 \text{ M}^{-1}$ ).

Zhao und Mitarbeiter synthetisierten die stark expandierten TTFs **182a,b** (Abbildung 45).<sup>[133]</sup> Die Festkörperstruktur von **182a** weist laut Röntgenstrukturanalyse ein gebogenes S-förmiges molekulares Rückgrat auf. Dagegen zeigt die Röntgenstruktur von **182b** eine coplanare Anordnung zwischen dem zentralen Enin-Makrocyclen und den benachbarten Phenyl- und Dithiolringen, wobei die elektronenreichen Dithiol-Ringe direkt mit den relativ elektronenarmen makrocyclischen Enin-Einheiten überlappen.

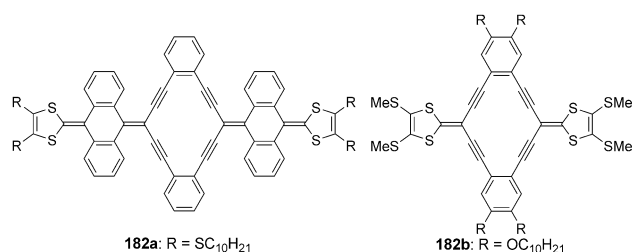
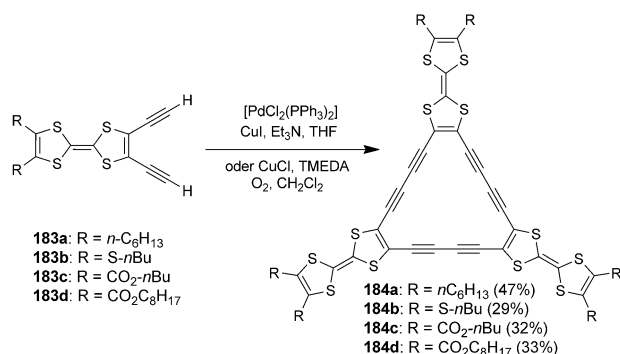


Abbildung 45. Die  $\pi$ -expandierten TTFs **182a,b**.

Iyoda und Diederich beschrieben unabhängig voneinander die Synthese der Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro[18]annulene **184a–d** (Schema 27).<sup>[134,135]</sup> Wenngleich die hexylsubstituierte Verbindung **184a** weder in Lösung noch im Festkörper einer Selbstorganisation unterlag,<sup>[134]</sup> bildete das butylthiosubstituierte **184b** aufgrund seiner stärker ausgeprägten amphiphilen Eigenschaften Selbstorganisations in Ether, Benzol und Toluol und außerdem in einer THF/H<sub>2</sub>O-Lösung ein Fasermaterial.<sup>[135c]</sup> Zusätzlich besaßen die ester-substituierten Verbindungen **184c** und **184d** wegen ihrer ausgeprägten Fähigkeit zur Selbstassoziation multifunktionelle Eigenschaften.<sup>[135a,b]</sup>



Schema 27. Synthese der Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro[18]-annulene **184a–d**.

Gemäß der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und osmotischer Dampfdruckmessungen (vapor pressure osmometric (VPO) measurements) unterlag **184c,d** in Benzol und Toluol einer starken Selbstorganisation. Die Verbindungen **184c,d** wiesen thermochromes Verhalten auf, was auf die Bildung eines Dimers oder höherer Aggregate bei niedrigen Temperaturen hindeutet.<sup>[135a]</sup> Außerdem bildete **184c** in einem THF/H<sub>2</sub>O-Gemisch violette Fasermaterialien mit einer Dicke von 50–500 nm. Im Magnetfeld reagierte **184c** aufgrund des vom zentralen [18]Annulennrings induzierten Ringstromeffekts diamagnetisch. Die Moleküle orientierten sich parallel zur Richtung des externen Magnetfelds, was wiederum zu einer Ausrichtung der Nanofasern senkrecht zur Richtung des externen Magnetfelds führte (Abbildung 46).<sup>[135c]</sup> Demgegenüber bildete die Verbindung **184d** keine Fasern. Eine Lösung von **184d** in THF/H<sub>2</sub>O zeigte eine temperaturabhängige Farbhysterese (Abbildung 47), die anhand der NMR- und

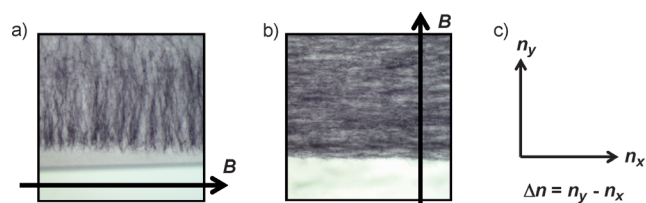


Abbildung 46. Mikroskopische Aufnahmen von gerichteten Fasern aus **184c**. Die Pfeile *B* geben die Richtung des angelegten Magnetfelds an (5 T). a)  $\Delta n = -29 \times 10^{-6}$ . b)  $\Delta n = 58 \times 10^{-6}$ . c) Richtungen der Brechungsindizes  $n_x$  und  $n_y$  (nach Lit. [135b]).

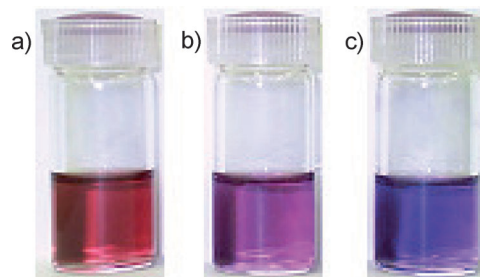


Abbildung 47. Lösungen von **184d** bei 25 °C. a) In THF. b,c) In einem äquimolaren THF/H<sub>2</sub>O-Gemisch nach Erhitzen auf 40 °C (links) und Abkühlen auf 10 °C (rechts) (nach Lit. [135b]).

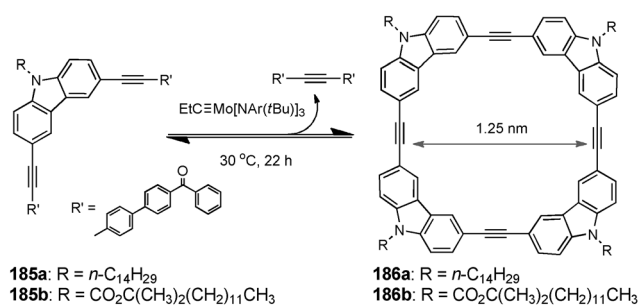
UV/Vis-Spektren mit der mikroskopischen Struktur des Lösungsmittelgemischs und der hydrophoben Solvatisierung von **184d** durch THF erklärt wurde.<sup>[135b]</sup>

## 8.2. Carbazolhaltige Makrocyclen und verwandte Verbindungen

Da Carbazol herausragende optische und elektronische Eigenschaften aufweist und chemisch stabil ist, wurden Carbazolderivate im Hinblick auf verschiedenste Anwendungen untersucht, z. B. in organischen Leuchtdioden (OLEDs),<sup>[136]</sup> in der nichtlinearen Optik (NLO)<sup>[137]</sup> und in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs).<sup>[138]</sup> Darüber hinaus wurden Carbazole als elektronenschiebende chromophore Einheiten in photoinduzierten Elektronentransfersystemen eingesetzt.<sup>[139]</sup>

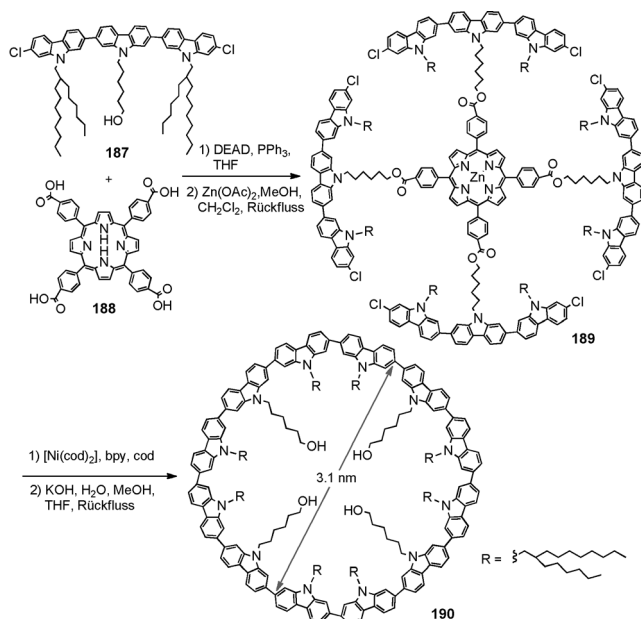
Moore und Mitarbeiter beschrieben die Synthese und die Bildung von Nanofibrillen quadratischer Arylen-Ethinylen-Makrocyclen mit Carbazoleinheiten in den Ecken.<sup>[140,141]</sup> Die Tetracyclen **186a,b** wurden aus den entsprechenden monomeren Vorstufen **185a,b** durch eine Alkinmetathese unter der Verwendung eines hochaktiven Mo<sup>VI</sup>-Katalysators aufgebaut (Schema 28). Mithilfe eines gelbildenden Prozesses wurde **186a** dann in die nanofibrilläre Struktur überführt.<sup>[140b]</sup> Aus **186b** erzeugte Nanofibrillen waren in der Lage, Dämpfe der explosiven Nitroarene DNT und TNT zu detektieren,<sup>[140c]</sup> was auf die molekulare Stapelung der Carbazolmoleküle sowie die nanoporöse Morphologie innerhalb des Films zurückgeführt wurde, die eine effiziente Fluoreszenzlöschung durch die gasförmigen Nitroarene ermöglicht.





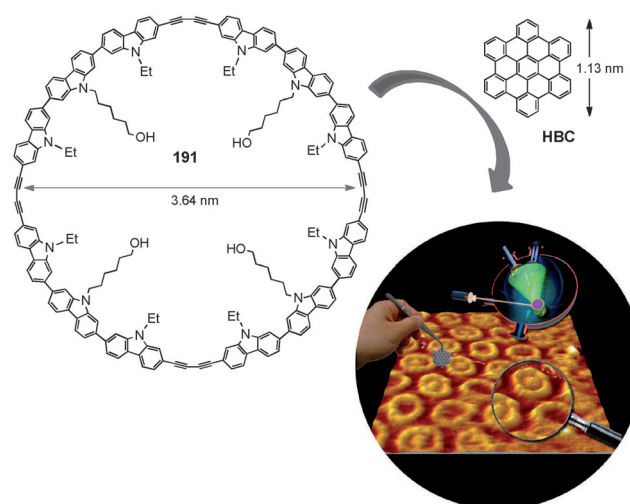
**Schema 28.** Synthese der Carbazol-Makrocyclen **186a,b**.

Mithilfe eines Templatansatzes konstruierten Müllen und Mitarbeiter das vollständig konjugierte, monodisperse makrocyclische Cyclododeca-2,7-carbazol **190** (Schema 29).<sup>[142]</sup> Die Cyclisierung von **189** gelang durch eine nickelvermittelte Yamamoto-Kupplung unter hochverdünnten Bedingungen in einem Mikrowellenreaktor. Das Porphyrin-templat konnte anschließend einfach durch Hydrolyse mit KOH aus dem Ring entfernt werden, wodurch das vollständig konjugierte makrocyclische Carbazoldodecamer **190** erzeugt wurde. AFM-Studien einer Monoschicht von **190** auf HOPG offenbarten ein hexagonales Gitter bestehend aus Zentren einheitlicher Größe und Verteilung. STM-Studien lieferten weitere Belege für die konjugierte ringförmige Struktur von **190**.



**Schema 29.** Synthese des riesenmakrocyclischen Cyclododeca-2,7-carbazols **190**.<sup>[17]</sup> bpy = Bipyridin, DEAD = Diethylazodicarboxylat.

Müllen und Mitarbeiter beschrieben die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes des Carbazoldodecamers **191** mit Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) (Schema 30).<sup>[143]</sup> Die zweidimensionalen supramolekularen Strukturen der Wirt-Gast-Komplexe wurden durch Physisorption von **191** auf HOPG gefolgt von einer Abscheidung von HBC aus der



**Schema 30.** STM-Bild einer Monoschicht von **191** nach der Abscheidung von HBC-Molekülen (nach Lit. [143]).

Gasphase im Hochvakuum erhalten. Der Makrocyclen, der im STM sichtbar ist, assoziiert zu einem hexagonalen Gitter auf HOPG. Das Design des  $\pi$ -konjugierten makrocyclischen Carbazoldodecamers **191** und der Einsatz beider Abscheidungsmethoden resultierten letztlich in der Insertion eines HBC-Moleküls in den Hohlraum des Rings unter Bildung eines 1:1-Wirt-Gast-Komplexes. Ebenfalls Müllen et al. beschrieben kürzlich die Synthese eines vollständig  $\pi$ -konjugierten Cyclododeca-2,7-fluoren-Makrocyclen.<sup>[144]</sup> Mittels STM konnte gezeigt werden, dass der Makrocyclen auf HOPG ein wohldefiniertes hexagonales Muster bildet.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Moderne Synthesemethoden ermöglichen die Herstellung vieler nanometergroßer, formstabiler Makrocyclen unter milden Bedingungen und in brauchbarem Maßstab. Cyclische Strukturen mit formstabilem und vollständig  $\pi$ -konjugiertem Rückgrat wurden zur Konstruktion säulenförmiger eindimensionaler Nanoröhren, zweidimensionaler poröser Oberflächennetzwerke und dreidimensionaler Einschlusskomplexe durch Selbstorganisation eingesetzt. Die komplexen supramolekularen Architekturen beruhen auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen oder konkav-konvexen Wechselwirkungen und wurden in einigen Fällen auf Einzelmolekülebene untersucht. Einige Makrocyclen weisen hochinteressante photophysikalische Eigenschaften auf, z. B. hohe Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitte, Lichtsammelverhalten und die Fähigkeit zur Lumineszenzdetektion von Explosivstoffen.

Formstabile und semi-formstabile Heteromakrocyclen bilden redoxaktive ein-, zwei- und dreidimensionale Wirt-Gast-Systeme, woraus sich neue Eigenschaften und Anwendungen in Nanomaterialien ergeben. Diese Makrocyclen besitzen nach innen und nach außen gerichtete Bindungsstellen, und positionsspezifische Transformation entweder an einer oder beiden Arten von Bindungsstellen können die Struktur attraktiver machen. Vor allem die innenliegenden Bin-

dungsstellen hängen für gewöhnlich von äußeren Stimuli und dem Lösungsmittel ab, und die für die Bindungsstellen spezifischen Wirt-Gast-Wechselwirkungen bieten die Möglichkeit zur Bildung funktioneller Superstrukturen zur Erkennung passender Gastmoleküle.

Insgesamt verfügen die hier vorgestellten Makrocyclen über einzigartige strukturelle, elektronische und optische Eigenschaften, die sie für zahlreiche Forschungsgebiete von der organischen Chemie über die Polymer- und Materialchemie bis zur supramolekularen Chemie interessant machen. Das Wissen über diese Systeme, das in den zwanzig Jahren ihrer Existenz gesammelt wurde, ebnet den Weg für die Nutzbarmachung ihrer herausragenden Eigenschaften. Ohne Zweifel sind konjugierte Makrocyclen gegenwärtig eine der Klassen von Molekülen, die es vorrangig zu erfordern gilt.

### Addendum A: Kohlenstoffreiche Makrocyclen

Nach Einreichung dieses Aufsatzes wurde über zahlreiche weitere Makrocyclen berichtet.

Das Cycloparaphenylene (CPPs) **31** stellt das kleinste Seitenwandsegment einer Kohlenstoffnanoröhre dar (Abbildung 48). Itami und Mitarbeiter berichteten über die einfache

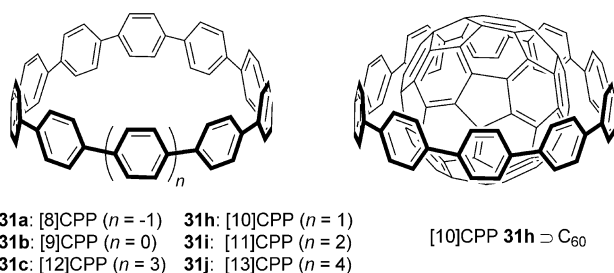
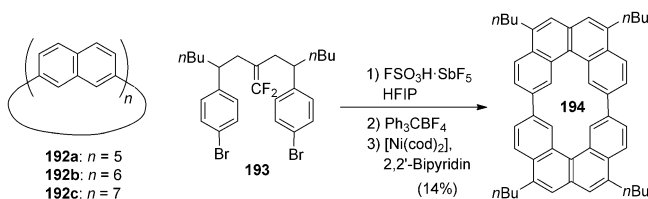


Abbildung 48. Cycloparaphenylene (CPPs) und die Bildung der kleinsten „Fulleren-Schote“ **31h**  $\rightarrow$  C<sub>60</sub>.

Synthese des [12]CPP **31c** durch die Nickel-katalysierte Makrocyclisierung eines einzigen Monomertyps als Schlüsselschritt sowie über die erste Röntgenstrukturanalyse von **31c**.<sup>[145a]</sup> Dieselbe Arbeitsgruppe synthetisierte auch ein Segment einer chiralen Kohlenstoffnanoröhre, das Cyclo[13]paraphenylene-2,6-naphthalin, mithilfe einer ähnlichen Route wie in Schema 4 gezeigt.<sup>[145b]</sup> Yamago und Mitarbeiter berichteten über selektive Synthesen von  $[n]$ CPPs ( $n = 8-13$ ) mithilfe vierkerniger Platinkomplexe basierend auf der in Schema 5 gezeigten Route.<sup>[146a]</sup> Die UV/Vis-Emissionsmaxima der  $[n]$ CPPs ( $n = 8-13$ ) zeigten eine Rotverschiebung mit abnehmender Ringgröße. Die größenselektive Verkapselung von C<sub>60</sub> in [10]CPP **31h** ergab den 1:1-Komplex **31h**  $\rightarrow$  C<sub>60</sub>.<sup>[146b]</sup> Der Durchmesser von [10]CPP **31h** (1.38 nm) ist 0.67 nm größer als der von C<sub>60</sub> (0.71 nm), und der Abstand zwischen C<sub>60</sub> und **31h** (0.335 nm) begünstigt eine konvex-konkave Wechselwirkung.

Isobe und Mitarbeiter berichteten über zwei Arten von cyclischen Phenylene-Makrocyclen, die  $[n]$ Cyclo-2,7-naphtha-

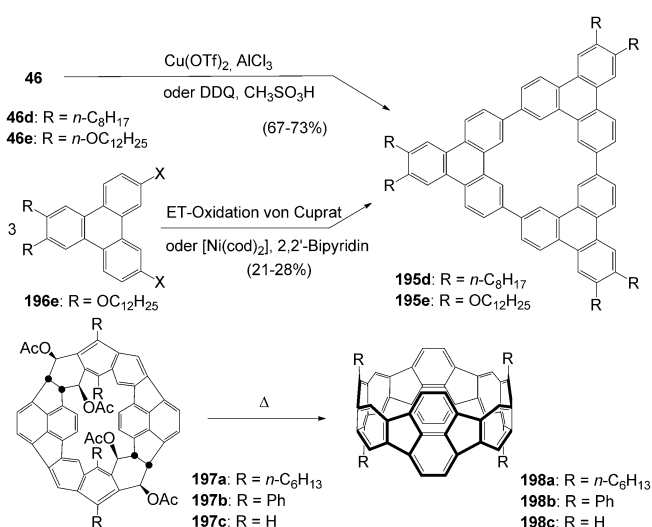
line ( $[n]$ CNAP ( $n = 5-7$ )) **192** und das Cyclobis[4]helicen **194** (Schema 31).<sup>[147]</sup> Die CNAPs **192a-c** wurden durch Nickel-vermittelte Yamamoto-Kupplung von 2,7-Dibromnaphthalin



Schema 31. Phenylene-Makrocyclen  $[n]$ CNAP ( $n = 5-7$ ) **192a-c** und das Cyclobis[4]helicen **194**.

synthetisiert. Obwohl die Moleküle **192a-c** ausschließlich aus sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, zeigen sie bipolares Ladungstransportverhalten.<sup>[147a]</sup> Für das Molekül **194** wurde eine stufenartige Penrose-Struktur mit einzigartiger Caracol-Topologie vorgeschlagen.<sup>[147b]</sup> Bo und Mitarbeiter entwickelten eine effektive Synthese von formstabilen Makrocyclen basierend auf einer Suzuki-Miyaura-Eintopfkupplung mit [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] und *Pr*Bu<sub>3</sub>.<sup>[148]</sup>

Die cyclischen Triphenyl-Trimere **195** sind stabile dreieckförmige Moleküle, die über potenzielle flüssigkristalline sowie einzigartige optoelektronische Eigenschaften verfügen. Die Moleküle **195d,e** wurden unabhängig voneinander durch die Arbeitsgruppen von Müllen und Iyoda durch dehydrierende Cyclisierung von **46d,e** oder Cyclotrimerisierung von **196e** synthetisiert (Schema 32).<sup>[149,150]</sup> Bemerkenswerterweise führte die Selbstorganisation von **195d** entweder zu Oligomeren in Lösung oder zu einem faserförmigen Material im festen Zustand. Mit 2,4,7-Trinitrofluorenon bildete **195d** einen 1:3-CT-Komplex mit der Struktur eines Mikroballs mit dendritischem Innenraum.<sup>[149]</sup> **195e** erwies sich als flüssigkristallin, und die Hexaphenyllderivate emittierten in organi-



Schema 32. Synthese der cyclischen Triphenylene-Trimere **195d,e** und der vollständig konjugierten, doppelsträngigen Makrocyclen **198a-c**.

schen Leuchtdioden blaues Licht.<sup>[150]</sup> Schlüter und Mitarbeiter synthetisierten erstmals die vollständig konjugierten, doppelsträngigen Cyclen **198a–c** durch die Thermolyse von **197a–c**.<sup>[151]</sup> Die Bildung von **198a,b** wurde durch massenspektrometrische Analyse und Abfangreaktionen bestätigt.

Im Bereich der Dehydroannulene berichteten Navarrete, Casado und Diederich et al. über enantiomerenreine, monodisperse alleno-acetylenische Cyclooligomere wie **16**, die für die Entwicklung kohlenstoffreicher Verbindungen mit ausgeprägten chiroptischen Eigenschaften nützlich sein könnten.<sup>[152]</sup> Rubin und Mitarbeiter synthetisierten Tetra(hydroxymethyl)-Derivate des Dehydro[24]annulens, die dicht gepackte Nanoröhrenkanäle im Kristall bilden.<sup>[153]</sup>

Höger und Mitarbeiter berichteten über die Synthese und STM-Studien formstabiler Oligo(phenylenethinylbutadiinylene) und Triphenylenbutadiinyl-Makrocyclen.<sup>[154]</sup> Die STM-Bilder ließen die Bildung leerer helicaler Nanokanäle, röhrenförmiger Überstrukturen und ähnlicher nanoskaliger Muster erkennen. Basierend auf dem cyclischen 1,8-Anthrylenethinyl-Tetramer synthetisierten Toyota und Mitarbeiter die chiralen Makrocyclen **100–102** mit rautenförmig-prismatischer Struktur. Die Strukturen, das dynamische Verhalten und die chiroptischen Eigenschaften dieser Makrocyclen wurden untersucht.<sup>[155]</sup>

## Addendum B: Oligoheteroarylen-Makrocyclen

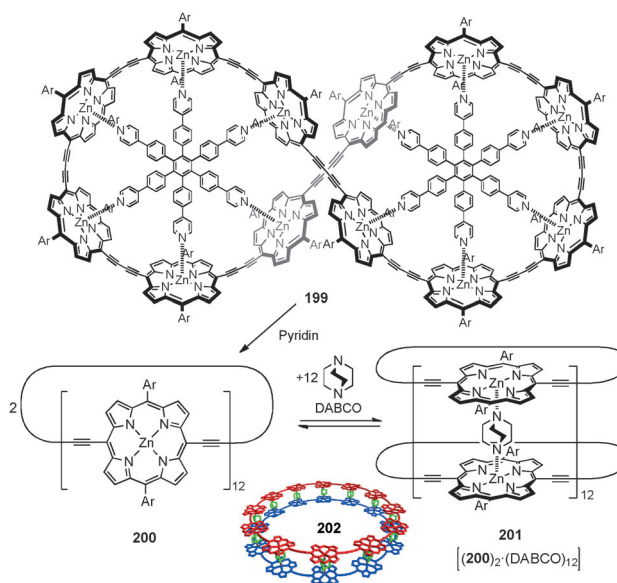
Die Chemie der in Abbildung 29 gezeigten Porphyrinoide ist in jüngster Zeit rasch vorangeschritten.<sup>[156]</sup> Stępień, Latos-Grażyński et al. sowie Saito und Osuka veröffentlichten umfassende Aufsätze über die Synthese, Strukturen, Aromatizität, elektronischen Eigenschaften, Koordinationschemie und Reaktivitäten von expandierten Porphyrinen.<sup>[157,158]</sup> Ein Aufsatz über Oligopyrrol-Makrocyclen für Rezeptoren und Chemosensoren wurde von Rambo und Sessler veröffentlicht.<sup>[159]</sup>

Bäuerle und Mitarbeiter berichteten über die Röntgenstruktur und elektronischen Eigenschaften des Cyclo[10]thiophens **119a**.<sup>[160]</sup> Die Oxidation von **119a** führte zu dem Polaronpaar **119**<sup>2(+)</sup>, dessen Struktur durch Absorptions- und ESR-Spektroskopie bestätigt wurde. Singh synthetisierte meso-substituiertes Tetrathia[22]annulen[2,1,2,1], das Porphyrin-artige Soret- und Q-Banden im Absorptionsspektrum zeigte.<sup>[161]</sup> Interessanterweise zeigte das Tetrathiaannulen FET-Verhalten vom p-Typ mit einer hohen Mobilität von  $0.63 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Moore und Mitarbeiter entwickelten eine neue Synthese des Carbazolethinylen-Makrocyclus **186a** und verwandter Verbindungen, basierend auf einer Depolymerisations-/Makrocyclisierungs-Prozedur.<sup>[162a]</sup> Die Packung des Carbazolethinylen-Makrocyclus **186** im Festkörper hängt von der Länge der Alkylseitenketten ab.<sup>[162b]</sup> Ceroni und Mitarbeiter fanden, dass die formstabilen Makrocyclen **170** gute Liganden für Nd<sup>3+</sup> und Gd<sup>3+</sup>-Ionen sind. Die Nd<sup>3+</sup>-Komplexe sind Kandidaten für Lumineszenzsonden mit potenziellen Anwendungen für Sensoren und in der Photonik.<sup>[163]</sup>

Anderson und Mitarbeiter berichteten über die Herstellung des 12-Porphyrin-Nanorings **200** durch Vernier-Tem-

platsynthese (Schema 33).<sup>[164a]</sup> Mithilfe des in Schema 25 gezeigten Hexapyridyltemplats ergab die Palladium-vermittelte oxidative Kupplung des linearen Porphyrin-Tetramers den



**Schema 33.** 12-Porphyrin-Nanoring **199** mit zwei Hexapyridyltemplaten, Bildung des Sandwich-Komplexes **201** aus **200** und DABCO (Ar = 3,5-Dioctyloxyphenyl) und die berechnete Struktur **202** von **201**.

achterförmigen Komplexe **199** in mittlerer Ausbeute. Die Behandlung von **199** mit Pyridin lieferte den 12-Porphyrin-Nanoring **200**. Zu bemerken ist, dass die kooperative Selbstorganisation des 12-Porphyrin-Nanorings **200** in Gegenwart eines großen Überschusses DABCO einen stabilen 2:12-Sandwichkomplex **201** ergibt.<sup>[164b]</sup> Vor kurzem wurde auch die Bildung von [4]- und [7]Catenanen ausgehend von 6- bzw. 12-Porphyrin-Nanoringen beschrieben.<sup>[164c]</sup>

## Danksagung

Wir danken unseren Mitarbeitern und Kooperationspartnern für ihre Beiträge zur Chemie konjugierter Makrocyclen. Wir danken außerdem Professor Gaku Yamamoto (Kitasato University), Dr. Masashi Hasegawa (Kitasato University), Professor Yoshito Tobe (Osaka University) und Professor Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan University) für hilfreiche Diskussionen. Unsere Forschungen werden durch die Japan Society of Promotion of Science und die Japan Science and Technology Agency unterstützt.

Eingegangen am 3. Oktober 2010,  
veränderte Fassung am 14. Dezember 2010  
Online veröffentlicht am 29. September 2011  
Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] Übersichten: a) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 81; b) F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* **1963**, 7, 363; c) E. Vogel, *Chem. Soc. Spec. Publ.* **1967**, 21, 113; d) V. Boekelheide, *Top.*



- Nonbenzenoid Aromat. Chem.* **1973**, *1*, 47; e) M. Nakagawa, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 885; f) A. T. Balaban, M. Banciu, V. Ciorba, *Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo-Derivatives, and their Valence Isomers*, Vol. 1–3, CRC, Boca Raton, **1987**.
- [2] Neuere Übersichten: a) R. H. Mitchell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301; b) R. D. Kennedy, D. Lloyd, H. McNab, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 1601; c) M. J. Marsella, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 944; d) J. A. Marsden, G. J. Palmer, M. M. Haley, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2355; e) E. L. Spitler, C. A. Johnson II, M. M. Haley, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5344; f) T. Nishinaga, *Sci. Synth.* **2009**, *45a*, 407.
- [3] Übersichten zu eindimensionalen supramolekularen Strukturen: a) F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491; b) L. Zang, Y. Che, J. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1596; c) T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687.
- [4] Übersichten zu zweidimensionalen supramolekularen Strukturen: a) T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, S. De Feyter, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 402; b) S. Höger, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 821; c) S. Mohnani, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2342.
- [5] Übersichten zu dreidimensionalen supramolekularen Strukturen: a) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5250; b) T. Kawase, M. Oda, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 831; c) K. Tahara, Y. Tobe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5274.
- [6] a) R. Herges, *Nature* **2007**, *450*, 36; b) R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820; c) H. Meier, *Synthesis* **2002**, 1213; d) K. S. Kim, J. M. Lim, A. Osuka, D. Kim, *J. Photochem. Photobiol. C* **2008**, *9*, 13.
- [7] Übersichten: a) E. Mena-Osteritz, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 609; b) Z. Li, B. Li, J. Yang, J. G. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 954; c) A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2695.
- [8] a) R. H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2695; b) M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5085; c) J. S. Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3780.
- [9] a) M. J. MacLachlan, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 873; b) T. Nabeshima, S. Akine, *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 240; c) J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3301; d) T. Nabeshima, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 10; e) J. K.-H. Hui, M. J. MacLachlan, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2363.
- [10] a) H. R. Kricheldorf, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 981; b) B. A. Laurent, S. M. Grayson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2202.
- [11] Neuere Übersichten: a) S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2685; b) C. Grave, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3075; c) Y. Yamaguchi, Z. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5430; d) D. Z. Young, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 807; e) S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320; f) W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416; g) S. Höger in *Acetylene Chemistry* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 427; h) *Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; i) M. Takase, M. Iyoda in *Conjugated Polymer Synthesis* (Hrsg.: Y. Chujo), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 165.
- [12] a) F. Sondheimer, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 260; b) F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274; c) M. Kivala, F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 479.
- [13] a) M. Iyoda, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4743; b) M. Nakagawa, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.* **1973**, *1*, 191.
- [14] J. Ojima, S. Fujita, M. Masumoto, E. Ejiri, T. Kato, S. Kuroda, Y. Nozawa, H. Tatemitsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 534.
- [15] a) C. Zou, C. Lepetit, Y. Coppel, R. Chauvin, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 791; b) R. Suzuki, H. Tsukuda, N. Watanabe, Y. Kuwatani, I. Ueda, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2477.
- [16] a) A. R. Mohebbi, E.-K. Mucke, G. R. Schaller, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, L. Ernst, C. Näther, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7767; b) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819.
- [17] Sofern nicht anders angegeben, wurden die in Klammern angegebenen maximalen Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen des Rings mithilfe von PM3-Rechnungen ermittelt.
- [18] a) R. H. Mitchell, T. R. Ward, Y. Chen, Y. Wang, S. A. Weerawarna, P. W. Dibble, M. J. Marsella, A. Almutairi, Z.-Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2974; b) R. H. Mitchell, S. Bandyopadhyay, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1729; c) R. H. Mitchell, C. Bohne, Y. Wang, S. Bandyopadhyay, C. B. Wozniak, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 327.
- [19] a) Y. Kuwatani in *New Trends in Structural Organic Chemistry* (Hrsg.: H. Takemura), Research Signpost, Trivandrum, **2005**, S. 155; b) M. Iyoda, Y. Kuwatani, T. Nishinaga, M. Takase, T. Nishiuchi in *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis Unusual Reactions, and Coordination Chemistry* (Hrsg.: M. Petrukhina, L. T. Scott), Wiley, Hoboken, im Druck.
- [20] a) M. Iyoda, Y. Kuwatani, T. Yamauchi, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 65; b) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1151.
- [21] S. Sirinintasak, Y. Kuwatani, S. Hoshi, E. Isomura, T. Nishinaga, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3433.
- [22] a) Y. Kuwatani, J. Igarashi, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 359; b) C. Gonzalez, E. C. Lim, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1904.
- [23] E. B. Jochnowitz, J. P. Maier, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 519.
- [24] a) J. L. Alonso-Gómez, P. Rivera-Fuentes, N. Harada, N. Berova, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5545; b) P. Rivera-Fuentes, J. L. Alonso-Gómez, A. G. Petrovic, P. Seiler, F. Santoro, N. Harada, N. Berova, H. S. Rzepa, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9796.
- [25] M. Gholami, R. R. Tykwinski, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4997.
- [26] Y. Tobe, R. Umeda, N. Iwasa, M. Sonoda, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5549.
- [27] a) A. M. Boldi, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 468; b) Y. Zhao, K. Campbell, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 336; c) M. B. Nielsen, F. Diederich, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1837; d) Y.-L. Zhao, Q. Liu, J.-P. Zhang, Z.-Q. Liu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6913.
- [28] M. Iyoda, Y. Kuwatani, S. Yamagata, N. Nakamura, M. Todaka, G. Yamamoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4667.
- [29] a) M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494; b) M. Iyoda, *Sci. Synth.* **2009**, *45a*, 507.
- [30] a) F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2003**, 1634; b) M. Gholami, M. N. Chaur, M. Wilde, M. J. Ferguson, R. McDonald, L. Echegoyen, R. R. Tykwinski, *Chem. Commun.* **2009**, 3038; c) M. Gholami, F. Melin, R. McDonald, M. J. Ferguson, L. Echegoyen, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9081.
- [31] Neuere Übersichten: a) A. Rajca, S. Rajca, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 672; b) H. Huang, C.-K. Hau, C. C. M. Law, H. N. C. Wong, *Org. Biomol.*



- Chem.* **2009**, *7*, 1249; c) A. Rajca, S. Rajca, M. Pink, M. Miyasaka, *Synlett* **2007**, 1799.
- [32] a) B. D. Steinberg, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5400; b) M. Banerjee, R. Shukla, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1780.
- [33] a) R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646; b) R. Jasti, C. R. Bertozzi, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494*, 1.
- [34] a) H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112; b) H. Omachi, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10202.
- [35] S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757.
- [36] a) C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4790; b) A. de Meijere, B. König, *Synlett* **1997**, 1221; c) M. Brettreich, M. Bendikov, S. Chaffins, D. F. Perepichka, O. Dautel, H. Duong, R. Helgeson, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3688.
- [37] a) M. Iyoda, T. Kondo, K. Nakao, K. Hara, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2081; b) T. Kondo, Dissertation, Tokyo Metropolitan University, **2002**.
- [38] M. Iyoda, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 984.
- [39] a) Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, M. Iyoda, *Chem. Commun.* **2005**, 411; b) Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6110.
- [40] H. Meyer, H. A. Staab, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 724, 30.
- [41] a) Y. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3494; b) Y. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 481.
- [42] a) M. Iyoda, M. J. Rahman, A. Matsumoto, M. Wu, Y. Kuwatani, K. Nakao, Y. Miyake, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1474; b) M. J. Rahman, J. Yamakawa, A. Matsumoto, H. Enozawa, T. Nishinaga, K. Kamada, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5542.
- [43] V. Hensel, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 421.
- [44] a) M. Iyoda, M. Hasegawa, H. Enozawa, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1402; b) M. Iyoda, M. Takase, T. Nishinaga, *Top. Heterocycl. Chem.* **2009**, *18*, 103.
- [45] D. Eisenberg, R. Shenhar, M. Rabinovitz, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2879.
- [46] a) R. Gleiter, B. Esser, S. C. Kornmayer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1108; b) B. Hellbach, F. Rominger, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5846; c) B. Esser, F. Rominger, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6716.
- [47] Für ähnliche Moleküle siehe: T. Nishiuchi, Y. Kuwatani, T. Nishinaga, M. Iyoda, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6838.
- [48] Für DBAs wurde die Bezeichnung „ortho-Arencycline“ vorgeschlagen. Ein Cyclin ist ein beliebiger Ring mit mindestens einer Alkineinheit: W. J. Youngs, C. A. Tessier, J. D. Bradshaw, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3153.
- [49] a) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687; b) G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3256.
- [50] S. H. Seo, J. Y. Chang, G. N. Tew, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7526.
- [51] I. Hisaki, Y. Sakamoto, H. Shigemitsu, N. Tohnai, M. Miyata, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4178.
- [52] I. Hisaki, H. Senga, Y. Sakamoto, S. Tsuzuki, N. Tohnai, M. Miyata, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13336.
- [53] a) K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-i, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613; b) S. Lei, K. Tahara, X. Feng, S. Furukawa, F. C. De Schryver, K. Müllen, Y. Tobe, S. De Feyter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7119; c) K. Tahara, S. Lei, J. Adisoejoso, S. De Feyter, Y. Tobe, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8507.
- [54] K. Tahara, K. Inukai, N. Hara, C. A. Johnson II, M. M. Haley, Y. Tobe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8319.
- [55] a) J. M. Kehoe, J. H. Kiley, J. J. English, C. A. Johnson, R. C. Petersen, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 969; b) M. Sonoda, Y. Sakai, T. Yoshimura, Y. Tobe, K. Kamada, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 972.
- [56] O. Š. Miljanić, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Synlett* **2003**, 29.
- [57] M. Iyoda, S. Sirinintasak, Y. Nishiyama, A. Vorasingha, F. Sultana, K. Nakao, Y. Kuwatani, H. Matsuyama, M. Yoshida, Y. Miyake, *Synthesis* **2004**, 1527.
- [58] T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda, K. Tahara, Y. Tobe, R. V. Williams, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2933.
- [59] Y. Zhou, S. Feng, *Solid State Commun.* **2002**, *122*, 307.
- [60] K. Kamada, L. Antonov, S. Yamada, K. Ohta, T. Yoshimura, K. Tahara, A. Inaba, M. Sonoda, Y. Tobe, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2671.
- [61] a) W. B. Wan, S. C. Brand, J. J. Pak, M. M. Haley, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2044; b) J. A. Marsden, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10213.
- [62] a) A. Bhaskar, R. Guda, M. M. Haley, T. Goodson III, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13972; b) A. R. Guzman, M. R. Harp- ham, Ö. Süzer, M. M. Haley, T. Goodson III, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7840.
- [63] T. Takeda, A. G. Fix, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3824.
- [64] Y. Tobe, *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [65] a) O. Y. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1363; b) O. Y. Mindyuk, M. R. Stetzer, D. Gidalevitz, P. A. Heiney, *Langmuir* **1999**, *15*, 6897.
- [66] Y. Hosokawa, T. Kawase, M. Oda, *Chem. Commun.* **2001**, 1948.
- [67] a) O. S. Pyun, W. Yang, M.-Y. Jeong, S. H. Lee, K. M. Kang, S.-J. Jeon, B. R. Cho, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5179; b) C. Xu, W. W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 481.
- [68] a) T. C. Bedard, J. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662; b) T.-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 413; c) D. Zhao, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3548.
- [69] Für meta-verknüpfte Phenylen-Vinyl-Makrocyclen siehe: a) Y. Jin, A. Zhang, Y. Huang, W. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8258; b) H. Meier, M. Fettes, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1535.
- [70] a) Y. Takahira, H. Sugiura, M. Yamaguchi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 763; b) K. Nakamura, H. Okubo, M. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1097.
- [71] Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, K. Naemura, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1285.
- [72] L. Shu, M. Müri, R. Krupke, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1081.
- [73] H. Shimura, M. Yoshio, T. Kato, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3205.
- [74] T. Kawase, *Synlett* **2007**, 2609.
- [75] T. Kawase, Y. Seirai, H. R. Darabi, M. Oda, Y. Sarakai, K. Tashiro, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1621.
- [76] a) T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1624; b) T. Kawase, K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, M. Oda, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1722; c) T. Kawase, N. Fujiwara, M. Tsutsumi, M. Oda, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5060.
- [77] a) M. Ohkita, K. Ando, T. Tsuji, *Chem. Commun.* **2001**, 2570; b) M. Ohkita, K. Ando, T. Suzuki, T. Tsuji, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4385.
- [78] a) N. Dingenouts, S. Klyatskaya, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, S. Höger, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5900; b) X. Cheng, A. V.

- Heyen, W. Mamdouh, H. Uji-i, F. De Schryver, S. Höger, S. De Feyter, *Langmuir* **2007**, *23*, 1281.
- [79] S. Klyatskaya, N. Dingenouts, C. Rosenauer, B. Müller, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3150.
- [80] Zur Selbstorganisation starrer Makrocyclen zu wohldefinierten Nanostrukturen siehe: J.-K. Kim, E. Lee, M.-C. Kim, E. Sim, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17768.
- [81] a) A. S. Droz, F. Diederich, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4224; b) A. S. Droz, U. Neidlein, S. Anderson, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2243.
- [82] a) S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2248; b) T. Ishikawa, T. Shimasaki, H. Akashi, T. Iwanaga, S. Toyota, M. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 220; c) K. Miyamoto, T. Iwanaga, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 288.
- [83] a) P. Kissel, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8955; b) P. Kissel, J. van Heijst, R. Enning, A. Stemmer, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2778.
- [84] K. Becker, P. G. Lagoudakis, G. Gaefke, S. Höger, J. M. Lupton, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3450.
- [85] a) D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei, S. De Feyter, S. Höger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802; b) S. Lei, A. V. Heyen, S. De Feyter, M. Surin, R. Lazarori, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, P. Lindner, D. Mössinger, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2518; c) D. Mössinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac, S. Lei, S. De Feyter, L. M. Lupton, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1410.
- [86] Übersichten: a) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537; b) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201; c) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
- [87] a) J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, G. 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) M. Bednarz, P. Reineker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *J. Lumin.* **2004**, *110*, 225; d) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 447.
- [88] a) F. Zhang, G. Götz, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6632.
- [89] M. J. Marsella, K. Yoon, F. S. Tham, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2129.
- [90] a) K. Yu. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7367; b) O. Ivasenko, J. M. MacLeod, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. V. Shpanchenko, V. G. Nenajdenko, F. Rosei, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2009**, 1192.
- [91] a) T. Fujimoto, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6053; b) T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15790.
- [92] T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1066.
- [93] a) M. J. Marsella, R. J. Reid, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5982; b) M. J. Marsella, I.-T. Kim, F. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 974; c) M. J. Marsella, R. J. Reid, S. Estassi, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12507.
- [94] a) M. J. O'Connor, R. B. Yelle, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4424; b) M. J. O'Connor, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3973.
- [95] a) T. Kawase, H. R. Darabi, R. Uchimiyai, M. Oda, *Chem. Lett.* **1995**, 499; b) M. Iyoda, P. Huang, T. Nishiuchi, M. Takase, T. Nishinaga, *Heterocycles* **2011**, *82*, 1143; c) K. Tanaka, J. Yamakawa, E. Isomura, S. Sugibayashi, T. Nishiuchi, M. Takase, T. Nishinaga, K. Inukai, K. Tahara, Y. Tobe, Y. Kunugi, T. Ishida, M. Iyoda, eingereicht.
- [96] Y. Ie, T. Hirose, Y. Aso, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8169.
- [97] a) G.-B. Pan, X.-H. Cheng, S. Höger, W. Freyland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4218; b) T. Chen, G.-B. Pan, H. Wettach, M. Fritzsche, S. Höger, L.-J. Wan, H.-B. Yang, B. H. Northrop, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1328.
- [98] a) K. Nakao, M. Nishimura, T. Tamachi, Y. Kuwatani, H. Miyasaka, T. Nishinaga, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16740; b) M. Iyoda, *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 460; c) M. Williams-Harry, A. Bhaskar, G. Ramakrishna, T. Goodson III, M. Imamura, A. Mawatari, K. Nakao, H. Enozawa, T. Nishinaga, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3252; d) M. Iyoda, *C. R. Chimie* **2009**, *12*, 395; e) J. E. Donehue, O. P. Varnavski, R. Cemborski, M. Iyoda, T. Goodson III, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4819.
- [99] M. Mayor, C. Didschies, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3176.
- [100] a) J. L. Sessler, A. Gebauer, E. Vogel, *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **1999**, Kap. 8; b) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795; c) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134; d) T. K. Chandrashekar, S. Venkatraman, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676; e) S. Shimizu, A. Osuka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1319.
- [101] a) J. L. Sessler, E. Tomat, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 371; b) R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 265; c) N. Jux, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2543; d) J. M. Lim, Z. S. Yoon, K. S. Kim, M.-C. Yoon, D. Kim, *Chem. Commun.* **2009**, 261; e) S. Hiroto, S. Yamaguchi, H. Shinikubo, A. Osuka, *Synth. Org. Chem.* **2009**, *67*, 688; f) J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, J. M. Lim, Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2751; g) P. J. Chmielewski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1359.
- [102] a) P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 190; b) J. L. Sessler, S. Camiolo, P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 17.
- [103] a) R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekar, C. H. Suresh, A. Nag, D. Goswami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16083; b) L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, Md. K. Nazwrrudin, M. Grätzel, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1253; c) J. Seenisamy, S. Bashyam, V. Gokhale, H. Vankayalapati, D. Sun, A. Siddiqui-Jain, N. Streiner, K. Shinya, E. White, W. D. Wilson, L. H. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2944.
- [104] a) M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos, E. M. N. Mhuircheartaigh, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2737; b) K. S. Kim, J. M. Lim, A. Osuka, D. Kim, *J. Photochem. Photobiol. C* **2008**, *9*, 13.
- [105] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberga, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869.
- [106] a) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681; b) J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824; c) T. Higashino, J. M. Lim, T. Miura, S. Saito, J.-Y. Shin, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5070; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4950.
- [107] a) J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568; b) S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657.
- [108] a) S. Tokui, J.-Y. Shin, K. S. Kim, J. M. Lim, K. Youfu, S. Saito, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7240; b) M. Inoue, K. S. Kim, M. Suzuki, J. M. Lim, J.-Y. Shin, D. Kim, A.

- Osuka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6687.
- [109] J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16356.
- [110] a) Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 831; b) C. Maeda, T. Kamada, N. Aratani, A. Osuka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2743; c) N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922.
- [111] a) K.-i. Sugiura, Y. Fujimoto, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **2000**, 1105; b) A. Kato, K.-i. Sugiura, H. Miyasaka, H. Tanaka, T. Kawai, M. Sugimoto, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 578.
- [112] a) M. Hoffmann, C. J. Wilson, B. Odell, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3122; b) 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; c) J. E. Lovett, M. Hoffmann, A. Clossen, A. T. J. Shutter, H. J. Hogben, J. E. Warren, S. I. Pascu, C. W. M. Kay, C. R. Timmel, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13852.
- [113] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2111.
- [114] J. L. Sessler, A. Gebauer, M. C. Hoehner, V. Lynch, *Chem. Commun.* **1998**, 1835.
- [115] E. Vogel, M. Pohl, A. Herrmann, T. Wiss, C. König, J. Lex, M. Gross, J. P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1677; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1520.
- [116] Y. Matano, H. Imahori, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1193.
- [117] a) S.-D. Jeong, J. L. Sessler, V. Lynch, C.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 390; b) S. Gokulnath, T. K. Chandrashekar, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 637; c) T. Nakabuchi, Y. Matano, H. Imahori, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1112; d) T. Okujima, T. Kikkawa, S. Kawakami, Y. Shimizu, H. Yamada, N. Ono, H. Uno, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7213.
- [118] D. Wu, A. B. Descalzo, F. Emmerling, Z. Shen, X.-Z. You, K. Rurack, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 193.
- [119] S. K. Pushpan, T. K. Chandrashekar, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *74*, 2045.
- [120] G. R. Newkome, H.-W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5956.
- [121] U. Lehmann, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3483.
- [122] Y. Tobe, A. Nagano, K. Kawabata, M. Sonoda, K. Naemura, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3265.
- [123] a) S. Kobayashi, Y. Yamaguchi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, K. Sugimoto, Z.-i. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1469; b) Y. Yamaguchi, S. Kobayashi, S. Miyamura, Y. Okamoto, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z.-i. Yoshida, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 366; c) K. Miki, M. Fujita, Y. Inoue, Y. Senda, T. Kowada, K. Ohe, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3537.
- [124] P. N. W. Baxter, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4170.
- [125] a) O. Henz, D. Lentz, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2362; b) O. Henz, D. Lentz, A. Schater, P. Franke, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 357; c) D. M. Opris, P. Franke, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 822; d) C. Grave, D. Lentz, A. Schäfer, P. Samori, J. P. Rabe, P. Franke, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6907.
- [126] E. L. Spitler, S. P. McClintock, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6692.
- [127] a) S.-S. Sun, A. J. Lees, *Organometallics* **2001**, *20*, 2353; b) K. Campbell, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1133; c) K. Campbell, C. J. Kuehl, M. J. Ferguson, P. J. Stang, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7266.
- [128] J. L. Alonso-Gómez, A. Navarro-Vázquez, M. M. Cid, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6495.
- [129] P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887 (sowie weitere Beiträge in diesem Themenheft).
- [130] a) N. Martín, L. Sánchez, M. Á. Herranz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1015; b) D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245; c) S. Kato, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1994.
- [131] M. Hasegawa, M. Iyoda, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2420.
- [132] a) K. Hara, M. Hasegawa, Y. Kuwatani, H. Enozawa, M. Iyoda, *Chem. Commun.* **2004**, 2042; b) M. Iyoda, H. Enozawa, Y. Miyake, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1098; c) K. Hara, M. Hasegawa, Y. Kuwatani, H. Enozawa, M. Iyoda, *Heterocycles* **2010**, *80*, 909.
- [133] a) G. Chen, L. Wang, D. W. Thompson, Y. Zhao, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 657; b) G. Chen, L. Dawe, L. Wang, Y. Zhao, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2736.
- [134] A. S. Andersson, K. Kilså, T. Hassenkam, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, M. B. Nielsen, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8451.
- [135] a) H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K. Fukui, M. Iyoda, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1917; b) H. Enozawa, M. Hasegawa, E. Isomura, T. Nishinaga, T. Kato, M. Yamato, T. Kimura, M. Iyoda, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2607; c) H. Enozawa, M. Hasegawa, E. Isomura, T. Nishinaga, T. Kato, M. Yamato, T. Kimura, M. Iyoda, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [136] a) K. Brunner, A. Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035; b) J. Li, D. Liu, Y. Li, C.-S. Lee, H.-L. Kwong, S. Lee, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1208.
- [137] Y. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 809.
- [138] a) J.-F. Morin, N. Drolet, Y. Tao, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4619; b) N. Drolet, J.-F. Morin, N. Leclerc, S. Wakim, Y. Tao, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1671.
- [139] a) K. Kawamura, Y. Aotani, H. Tomioka, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4579; b) Y. Nakamura, M. Suzuki, Y. Imai, J. Nishimura, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2797.
- [140] a) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796; b) K. Balakrishnan, A. Datar, W. Zhang, X. Yang, T. Naddo, J. Huang, J. Zuo, M. Yen, J. S. Moore, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6576; c) T. Naddo, Y. Che, W. Zhang, K. Balakrishnan, X. Yang, M. Yen, J. Zhao, J. S. Moore, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6978.
- [141] Für weitere carbazolhaltige Makrocyclen siehe: a) T. Zhao, Z. Liu, Y. Song, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7422; b) Y. Song, C. Di, Z. Wei, T. Zhao, W. Xu, Y. Liu, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4731.
- [142] 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.
- [143] B. Schmaltz, A. Rouhanipour, H. J. Räder, W. Pisula, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 720.
- [144] B. C. Simon, B. Schmaltz, A. Rouhanipour, H. J. Räder, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 83.
- [145] a) Y. Segawa, S. Miyamoto, H. Omachi, S. Matsuura, P. Šenel, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Itami, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3244; b) H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2480.
- [146] a) T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354; b) T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342.
- [147] a) W. Nakanishi, T. Yoshioka, H. Taka, J. Y. Xue, H. Kita, H. Isobe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5323; b) W. Nakanishi, T. Matsuno, J. Ichikawa, H. Isobe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6048.
- [148] W. Huang, M. Wang, C. Du, Y. Chen, R. Qin, L. Su, C. Zhang, Z. Liu, C. Li, Z. Bo, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 440.



- [149] Y. Hanai, M. J. Rahman, J. Yamakawa, M. Takase, T. Nishinaga, M. Hasegawa, K. Kamada, M. Iyoda, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, DOI: 10.1002/asia.201100336.
- [150] M. G. Schwab, T. Qin, W. Pisula, A. Mavrinskiy, X. Feng, M. Baumgarten, H. Kim, F. Laquai, S. Schuh, R. Trattnig, E. J. W. List, K. Müllen, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, DOI: 10.1002/asia.201100258.
- [151] M. Standera, R. Häfliger, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, G. Jeschke, J. D. van Beek, L. Bertschi, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, DOI: 10.1002/chem.201100443.
- [152] P. Rivera-Fuentes, B. Nieto-Ortega, W. B. Schweizer, J. T. L. Navarrete, J. Casado, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3876.
- [153] M. Suzuki, A. Comito, S. I. Khan, Y. Rubin, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2346.
- [154] a) M. Fritzsche, A. Bohle, D. Dudenko, U. Baumeister, D. Sebastiani, G. Richardt, H. W. Spiess, M. R. Hansen, S. Höger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3030; b) S.-S. Jester, D. Schmitz, F. Eberhagen, S. Höger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8838; c) H. Wettach, S. Höger, D. Chaudhuri, J. M. Lupton, F. Liu, E. M. Lupton, S. Tretiak, G. Wang, M. Li, S. De Feyter, S. Fischer, S. Förster, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404; d) S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062.
- [155] S. Toyota, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 12.
- [156] a) T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6537; b) C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M.-C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5691; c) S.-Y. Kee, J. M. Lim, S.-J. Kim, J. Yoo, J.-S. Park, T. Sarma, V. M. Lynch, P. K. Panda, J. L. Sessler, D. Kim, C.-H. Lee, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6813; d) E. Pacholska-Dudziak, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3500; e) L. Arnold, H. Norouzi-Arasi, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 970; f) M.-C. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, S. Saito, T. Yoneda, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6707.
- [157] a) M. Stępień, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4288; b) M. Bröring, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2436.
- [158] a) S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342; b) A. Osuka, S. Saito, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4330.
- [159] B. M. Rambo, J. L. Sessler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4946.
- [160] F. Zhang, G. Götz, E. Mena-Osteritz, M. Weil, B. Sarkar, W. Kaim, P. Bäuerle, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 781.
- [161] K. Singh, A. Sharma, J. Zhang, W. Xu, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 905.
- [162] a) D. E. Gross, J. S. Moore, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3685; b) A. D. Finke, D. E. Gross, A. Han, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14063.
- [163] M. E. Gallina, C. Giansante, P. Ceroni, M. Venturi, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1479.
- [164] a) M. C. O'Sullivan, J. K. Sprafke, D. V. Kondratuk, C. Rinfray, T. D. W. Claridge, A. Saywell, M. O. Blunt, J. N. O'Shea, P. H. Beton, M. Malfois, H. L. Anderson, *Nature* **2011**, *469*, 72; b) J. K. Sprafke, B. Odell, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5572; c) M. J. Langton, J. D. Matichak, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Chem. Sci.* **2011**, DOI: 10.1039/c1sc00358e.