

matischen Charakter zeigen. Die Aromatizitätstreihe Pyrrol > Thiophen > Furan wird deutlich beschrieben, und das Cyclopentadienyl-Anion ist das „aromatischste“ fünfgliedrige Ring-System.

Eingegangen am 11. August 1994 [Z 7231]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Aromatizität · Heterocyclen

- [1] a) Die Literatur ist umfangreich; doch es gibt eine ausgezeichnete neue und umfassende Übersicht: V. J. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, 1994; b) P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, 1986, zit. Lit.
- [2] a) A. R. Katritzky, R. Taylor, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, *47*, 87; b) A. R. Katritzky, M. Karelson, N. Malhotra, *Heterocycles* **1991**, *32*, 127; c) A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Elmsford, New York, 1984; d) R. M. Acheson, *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1976; e) T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Pitman, Marshfield, MA, 1985; f) *Heterocyclic Compounds*, Vols. 1–9 (Hrsg.: R. C. Elderfield), Wiley, New York, 1950–1967.
- [3] F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *163*, 173, zit. Lit.; mehr als 60 Publikationen sind dort aufgeführt.
- [4] a) K. F. Ferris, R. J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8302; b) D. L. Cooper, S. C. Wright, J. Geratt, M. Raimondi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, *263*; c) E. Uggerud, *ibid.* **1986**, *1857*; d) M. N. Ramos, N. B. da Costa, Jr., B. B. Neto, *J. Mol. Struct.* **1993**, *294*, 29; e) P. Friedman, K. F. Ferris, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1990**, *24*, 843.
- [5] a) A. Julg, P. Francois, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *7*, 249; b) S. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 315; c) *Aromaticity, pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity (Jerusalem Symp. Quant. Chem. Biochem.)* **1971**, *3*, 383.
- [6] a) A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7; b) *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 853, 870, 885; c) F. Fringuelle, G. Marino, A. Taticchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, *332*; d) S. S. Dharmatti, G. Govil, C. R. Kanekar, C. L. Khetrapal, M. Dhangra, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1962**, *57*, 71; e) C. R. Kanekar, G. Govil, C. L. Khetrapal, M. Dhangra, *ibid.* **1966**, *64*, 315; f) M. Pasdeloup, J.-P. Laurent, G. Commenges, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1972**, *69*, 1022; g) D. J. Bertelli, C. Golino, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 368; h) N. N. Magdesieva, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1970**, *12*, 1; i) G. S. Reddy, J. H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 5020; j) K.-F. Wai, M. P. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2066.
- [7] a) L. Nyulászi, T. Veszpremi, J. Reffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080; b) L. S. Khailkin, K. V. Volkov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1988**, *172*, 241; c) E. J. P. Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694; d) K. Jug, *ibid.* **1983**, *48*, 1344; e) C. W. Bird, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8441; f) *ibid.* **1992**, *48*, 335, 1675; g) *ibid.* **1990**, *46*, 5697; h) *ibid.* **1985**, *41*, 1049; i) V. G. S. Box, *Heterocycles* **1991**, *10*, 2023.
- [8] Zur Exaltation der magnetischen Suszeptibilität als Aromatizitätstrikriterium siehe: a) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811; b) *ibid.* **1969**, *91*, 1991, c) in *Nonbenzenoid Aromatics, Vol. II* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, 1971, S. 187, zit. Lit.
- [9] Zur Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität als Aromatizitätstrikriterium siehe: a) R. C. Benson, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7523; b) T. G. Schmalz, C. L. Norris, W. H. Flygare, *ibid.* **1973**, *95*, 7961; c) J. R. Davidson, A. K. Burnham, B. Siegel, P. Beak, W. H. Flygare, *ibid.* **1974**, *96*, 7394; d) T. G. Schmalz, T. D. Gierke, P. Beak, W. H. Flygare, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2885; e) M. H. Palmer, R. H. Findlay, *ibid.* **1974**, 253.
- [10] a) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1760; b) *ibid.* **1993**, *105*, 1833 bzw. **1993**, *32*, 1763; c) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, *407*; d) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1559; e) R. Herges, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1376; f) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1995**, *107*, 329 bzw. **1995**, *34*, Nr. 3; g) M. Bühl, T. Walter, H. Jiao, P. von R. Schleyer, M. Saunders, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6005.
- [11] a) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, V. Mühlkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer in *Proceedings of the First European Conference on Computational Chemistry* (Hrsg.: C. Troyanowsky), American Institute of Physics, Jericho, NY, 1994; c) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, persönliche Mitteilung.
- [12] a) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986; b) J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1993.
- [13] Gaussian 92, Revision B: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [14] *Theoretical Structures of Molecules: Multiple Bonds (Landolt-Bornstein, New Ser., Vol. II/22a-b)* (Hrsg.: P. von R. Schleyer), Springer, Berlin, 1994.
- [15] a) D. Damiani, L. Ferretti, E. Gallinella, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 265, zit. Lit.; b) zu 1-Phenylphosphol siehe P. Coggan, J. F. Engel, A. T. McPhail, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5779; c) zu Pentaphenylaluminol siehe C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.
- [16] a) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165; b) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; c) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919.
- [17] M. N. Glukhovtsev, B. Reindl, P. von R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, 100.
- [18] a) K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204; b) S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5414; c) M. N. Glukhovtsev, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.*, eingereicht; d) S. M. Bachrach, L. Perrott, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3349.
- [19] a) N. D. Epiotis, W. Cherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4365; b) W. Schäfer, A. Schweig, F. Mathey, *ibid.* **1976**, *98*, 407.
- [20] a) M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anvari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4972; b) J. R. Damewood, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5028.
- [21] B. Goldfuß, P. von R. Schleyer, *Organometallics*, im Druck.

Oligothiophene – immer länger?

Synthese, Charakterisierung und rastertunnelmikroskopische Abbildung von homologen, isomerenreinen Oligo(alkylthiophenen)**

Peter Bäuerle*, Thomas Fischer, Bernd Bidlingmeier, Andreas Stabel und Jürgen P. Rabe*

Die Synthese von strukturell definierten konjugierten Oligomeren mit Dimensionen im Nanometer-Bereich hat nicht nur im Hinblick auf die Untersuchung von Transporteigenschaften entlang der „molekularen Drähte“ in jüngster Zeit Interesse geweckt. Interessanterweise nähern sich die bisher erreichten Moleküllängen in der Reihe der Oligo(tetraethinylethene)^[1] mit bis zu 50 Å, in der Reihe der Oligo(thienylenethinylene)^[2] mit bis zu 100 Å und in der Reihe der Oligo(phenylenethinylene)^[3] mit bis zu 128 Å inzwischen den kleinsten erzielbaren Strukturweiten in lithographischen Nanostrukturen an^[4]. Während sich bei den Vertretern der ersten Reihe Ladungen bevorzugt durch Reduktion erzeugen lassen und sich diese Moleküle wegen der Delokalisation prinzipiell als molekulare Drähte eignen, sind diese Eigenschaften bei den mit Alkineinheiten verknüpften Oligomeren bisher noch nicht gesichert.

α-Konjugierte Oligothiophene sind definierte Modellverbindungen für elektrisch leitfähige Polythiophene, da sie wegen ihrer leicht oxidierbaren π-Elektronensysteme Leitfähigkeiten aufweisen, die mit bis zu 20 S cm⁻¹ im Bereich der entsprechenden Polymere liegen^[5]. Die Korrelation zwischen der Kettenlänge von Oligothiophenen und deren elektronischen Eigen-

[*] Prof. Dr. P. Bäuerle, Dipl.-Chem. T. Fischer, B. Bidlingmeier
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

Prof. Dr. J. P. Rabe
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Jakob-Welder-Weg 11, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/39-3768
Dipl.-Chem. A. Stabel
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

[**] Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie („Transport-Phänomene in Polymer-Substrat-Grenzflächen“ und „Muster selbstorganisierender Moleküle“) und dem ESPRIT Basic Research Project 7282 (TOP-FIT) für finanzielle Unterstützung. A. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Wir danken Dipl.-Phys. U. Segelbacher, Universität Stuttgart, für die Durchführung der temperaturabhängigen spektroelektrochemischen Experimente.

schafsten wurde bereits eingehend untersucht^[6]. Die Eigenschaften eines organischen Halbleiters werden aber auch durch die räumliche Anordnung der Moleküle im Material beeinflußt^[7]. Garnier et al.^[7, 8] sowie Ostoja et al.^[9] konnten beispielsweise zeigen, daß durch eine Erhöhung der molekularen Ordnung in dünnen Schichten aus Sexithiophenen sowohl die Leitfähigkeit als auch die Beweglichkeit der Ladungsträger verbessert wird. Entscheidend für die Ladungsübertragung von Kette zu Kette (interchain hopping) scheint neben der Entfernung zwischen den konjugierten π -Elektronensystemen der Moleküle auch der Grad ihrer räumlichen Überlappung zu sein^[7]. Die hochauflöste rastertunnel- oder rasterkraftmikroskopische Abbildung von Poly(3-alkylthiophenen) ist bisher nicht überzeugend gelungen. Einzelheiten in den Aufnahmen der Polymere auf Graphit von Lacaze et al.^[10] sind nur schwer eindeutig definierten molekularen Strukturen zuzuordnen und von Graphit-Defektstrukturen zu unterscheiden, wie sie etwa von Chang und Bard^[11] aufgezeigt wurden. Kamrava et al.^[12] bildeten einen elektrochemisch hergestellten, mit FeCl_4^- teilstoxierten Polythiophenfilm mit dem Rastertunnelmikroskop ab, erzielten dabei jedoch eine Auflösung von nur 5–10 nm. Auch Untersuchungen von Oligothiophenen mit dem Rasterkraftmikroskop lieferten keine Abbildungen mit molekularer Auflösung^[13].

Wir berichten hier zunächst über die Synthese einer homologen Reihe von isomerenreinen α -verknüpften Oligo(alkylthiophenen) **1–4**, wobei das Sedecithiophen **4** das längste bekannte sowie eindeutig charakterisierte Oligothiophen ist und nach Rechnungen in gestreckter Form eine Moleküllänge von 64 Å aufweisen sollte. Bisher waren Oligo(alkylthiophene) bis zu einem Dodecamer bekannt^[14], und erst vor kurzem wurde ein Pentadecamer beschrieben^[15]. Wegen der besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln können die neuen Oligothiophene **1–4** gut gereinigt und die physikalischen Eigenschaften auch der längeren Homologen in Lösung bestimmt werden. Damit sollten die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf Kettenlängen ausgedehnt werden können, die bisher nicht erreichbar waren. Weiterhin gelang es erstmals, tunnelmikroskopische Aufnahmen von physisorbierten zweidimensionalen (2D) kristallinen Schichten aus Molekülen aller Homologe **1–4** mit submolekularer Auflösung zu erhalten.

Die Synthese der neuen Oligo(alkylthiophene) **1–4** ist in Schema 1 gezeigt. 3,3'''-Didodecylquaterthiophen **1** entsteht in 75% Ausbeute durch die nickelkatalysierte Kupplung von zwei

Äquivalenten des Grignard-Reagens aus 2-Brom-3-dodecylthiophen^[16] an 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen. Nachdem analoge Grignard-Kupplungen eines entsprechenden monobromierten Quaterthiophens nicht zum Erfolg geführt hatten, bot sich für die weitere Umsetzung von **1** zu den höheren Homologen die oxidative Dimerisierung der lithiierten Verbindung mit CuCl_2 an^[17]. Dabei muß allerdings in Kauf genommen werden, daß die Lithiierung von Oligothiophenen infolge von Austauschreaktionen generell zu einem Gemisch aus mono- und dilithiertem Produkt führt^[17b, 18] und daß mit zunehmender Größe der Kupplungskomponenten die Ausbeuten stark abnehmen^[19]. So lieferte die Reaktion von **1** mit äquimolaren Mengen an *n*-Butyllithium und CuCl_2 wie erwartet ein Gemisch aus Edukt, Tetrado-decyloctithiophen **2**, Hexadodecyldecithiophen **3** und weiteren höhermolekularen Produkten. Wegen der guten Löslichkeit ließen sich **2** und **3** durch wiederholte chromatographische Reinigung in 30 bzw. 8% Ausbeute analysenrein isolieren (Reinheit laut HPLC >99%). Analog wurde **2** mit BuLi/CuCl_2 zum entsprechenden, zur Zeit längsten Oligothiophen, dem Octadodecylsedecithiophen **4**, gekuppelt (19% Reinausbeute; Reinheit laut HPLC >99%).

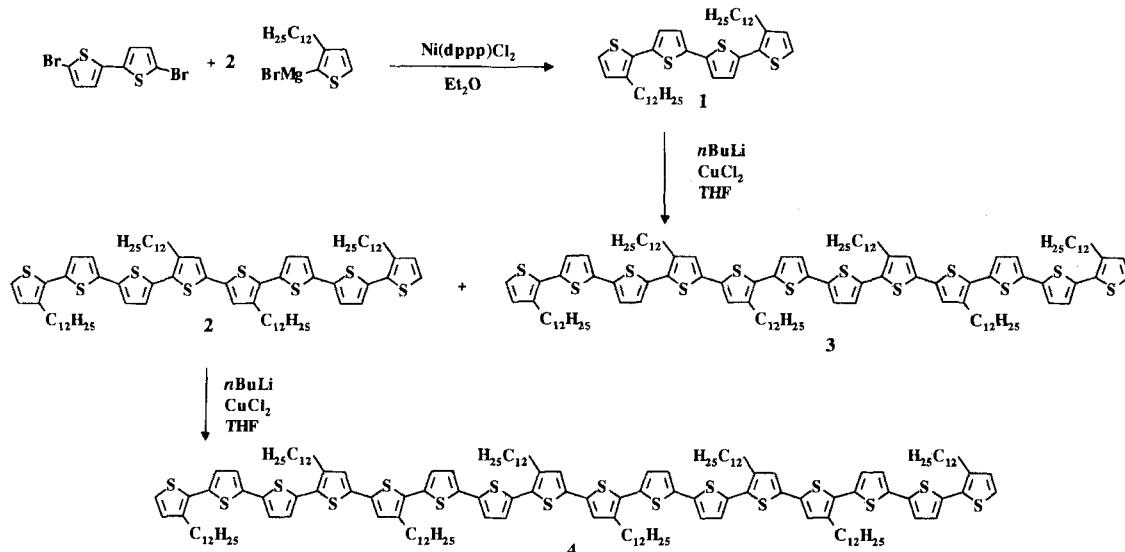
Die physikalischen Eigenschaften der neuen Oligo(alkylthiophene) **1–4** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Verbindun-

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der alkylsubstituierten Oligothiophene **1–4**.

Verbindung	Schmp. [°C]	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ [a]	$\varepsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$E_{\text{pa}} [\text{V}]$ [b]
1	59–60	379	26 600	0.51
2	73–74	439	59 700	0.34
3	86–87	456	93 300	0.19
4	90–91	464	138 400	0.12

[a] 10^{-5} M in CH_2Cl_2 . [b] 10^{-4} M in Dichlorehthan, Pt-Scheibenelektrode ($\varnothing = 1 \text{ mm}$), 200 mVs⁻¹, 0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat, 40°C. Oxidationspotentiale E_{pa} gegen Fc/Fc^+ .

gen **1–4** sind sehr stabile Materialien, deren Schmelzpunkte mit steigender Kettenlänge zunehmen, jedoch deutlich unterhalb der Schmelzpunkte von unsubstituierten Oligothiophenen liegen^[20]. Die Alkylseitengruppen führen zu störenden sterischen Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Rückgraten und bewirken so eine Verminderung der π - π -Wechselwirkung zwi-



Schema 1. Synthese der Oligo(alkylthiophene) **1–4**; dppp = Propan-1,2-diylbis(diphenylphosphan).

schen den Molekülen im Festkörper. Darüber hinaus ist wegen der Alkylketten die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht, so daß alle Homologen in Hexan, aromatischen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich sind und vollständig charakterisiert werden konnten.

Die absorptionsspektroskopische Untersuchung von **1–4** ergab, daß sowohl die Energie des längstwelligen π - π^* -Übergangs als auch dessen Übergangswahrscheinlichkeit mit steigender Kettenlänge zunehmen (Abb. 1). Während bei anderen Oligo-

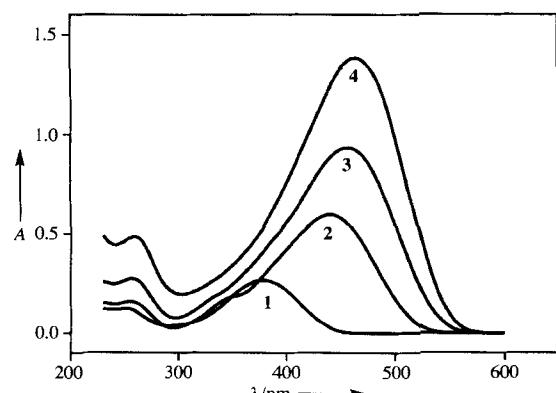


Abb. 1. UV/Vis-Absorptionsspektren der alkylsubstituierten Oligothiophene **1–4** (10^{-5} M in CH_2Cl_2).

thiophen-Reihen, die bis zu Kettenlängen von acht Thiopheneinheiten untersucht wurden, bisher gute Korrelationen zwischen der Absorptionsenergie und der reziproken Kettenlänge festgestellt wurden^[6], ist der Zusammenhang in der Reihe **1–4** nicht linear (Abb. 2): Als Folge des sterischen Einflusses der Alkylseitenketten tritt offensichtlich außer der Verdrillung der alkylsubstituierten Thiophenringe bei den längeren Homologen auch eine zunehmende Abweichung der π -konjugierten Kette von der linearen Form ein, so daß die Absorptionsmaxima von **3** und **4** gegenüber den erwarteten Werten jeweils zu höheren Energien verschoben sind.

Oligothiophene sind ideale Modellverbindungen bezüglich der Ladungsträger, die für den Ladungstransport in Polymeren mit konjugierten π -Elektronensystemen verantwortlich sind. Von längeren Oligothiophenen können sowohl stabile Radikalkationen und Dikationen als auch die entsprechenden anionischen Spezies als Modelle für Polaronen und Bipolaronen gezielt

gebildet und untersucht werden^[21]. Dabei gelang es, ein temperaturabhängiges reversibles Dimerisierungsgleichgewicht von Oligothiophen-Radikalkationen näher zu charakterisieren^[22]. Die diamagnetischen dimeren Dikationen weisen Eigenschaften auf, die bisher Bipolaronen zugeschrieben wurden, und können demnach für eine alternative Beschreibung des Ladungstransport-Mechanismus in elektrisch leitfähigen Polymeren herangezogen werden.

Von besonderem Interesse sind deshalb die Redoxeigenschaften von **1–4**, die cyclovoltammetrisch in mehreren Lösungsmitteln bestimmt wurden. Erwartungsgemäß wird das Erstoxidationspotential E_{pa} mit zunehmender Kettenlänge kathodisch verschoben, was mit einer besseren Stabilisierung der positiven Ladung im Radikalkation gleichbedeutend ist (Tabelle 1). Mit $E_{\text{pa}} = 0.12$ V gegen Ferrocen(Fc)/Fc⁺ für **4** und $E_{\text{pa}} = 0.19$ V gegen Fc/Fc⁺ für **3** sind diese Potentiale deutlich negativer als die von Polythiophen und Poly(alkylthiophenen) ($E_{\text{pa}} = 0.3$ –0.35 V gegen Fc/Fc⁺)^[6b, 23]. Daraus wird ersichtlich, daß vor allem mit den längeren Oligomeren die mittlere Kettenlänge der zugrundeliegenden π -konjuguierten Polythiophene, die typischerweise bei 8–10 korrekt verknüpften Monomereinheiten liegt, deutlich übertragen wird. Erste spektroelektrochemische Untersuchungen der Radikalkationen der neuen Oligomere deuten in Übereinstimmung mit Daten von End-capped-Oligothiophenen^[22b] darauf hin, daß die Dimerisierungstendenz mit steigender Kettenlänge stark zunimmt. Während beim Tetramer **1** Monomer- und Dimer-Radikalkation bei ca. –40 °C im Verhältnis 1:1 vorliegen, sind die entsprechenden Temperaturen beim Octamer **2** ca. 30 °C, beim Dodecamer **3** ca. 65–70 °C und beim Hexadecamer **4** sogar über 80 °C.

In Multisweep-Experimenten lassen sich auf der Arbeitselektrode von allen Homologen kontrolliert dünne Filme herstellen, deren Erstoxidationspotentiale mit $E_{\text{pa}} = -0.11$ bis –0.13 V gegen Fc/Fc⁺ im Vergleich zu denen der Oligothiophene **1–4** nochmals bei wesentlich niedrigeren Potentialen liegen und auf weitgehend definierte höhere Oligomerisierungsprodukte hindeuten, deren Charakterisierung derzeit im Gange ist.

Die Struktur der Oligothiophenfilme wurden durch raster-tunnelmikroskopische Untersuchungen von physisorbierten monomolekularen Schichten aus **1–4** auf Graphit charakterisiert. Für die beiden längsten Verbindungen **3** und **4** konnten 2D-Kristalle unabhängig von der Ausgangskonzentration der Lösung allerdings nur während der ersten halben Stunde nach Aufbringen der Lösung untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, daß die Mobilität und die Instabilität der Domänengrenzen sehr hoch sind. Wir schließen daraus, daß sich besonders beim längsten Oligomer **4** das thermische Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat. Möglicherweise beginnt nach längerer Zeit die 3D-Kristallisation, und es bildet sich ein makroskopischer Film auf der Oberfläche, der wegen der geringen Leitfähigkeit der undotierten Oligothiophene tunnelmikroskopisch nicht mehr beobachtet werden kann.

Die Abbildung 3 zeigt STM-Aufnahmen (STM = Scanning Tunneling Microscopy = Rastertunnelmikroskopie) von 2D-Kristallen der Oligomere **1–4** auf Graphit und entsprechende Molekülmodelle. Analog zu früheren Arbeiten über Alkyl(oligothiophene)^[24, 25] ordnen wir die hellen Bereiche den aromatischen Thiophengerüsten und die dazwischenliegenden dunklen Bereiche den Alkylketten zu. Den vier Oligothiophen-2D-Kristallen liegt ein gemeinsames Packungsmuster zugrunde, bei dem sich die Moleküle entlang einer Lamelle stapeln. Die Lamellen befinden sich in allen vier Fällen in einem Abstand von ca. 2.2 nm voneinander (gemessen senkrecht zur Molekülhauptachse). Der Grad der Überlappung zweier innerhalb einer Lamelle benachbarter Thiophenrückgrate nimmt mit wachsen-

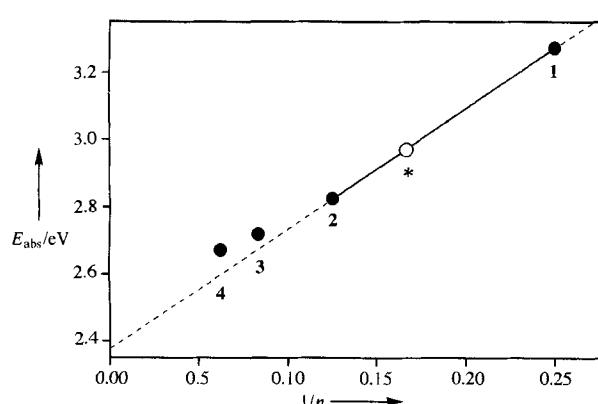
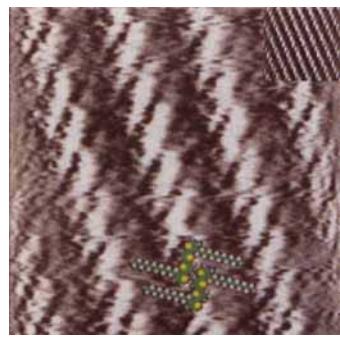
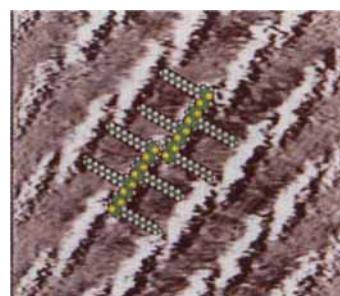


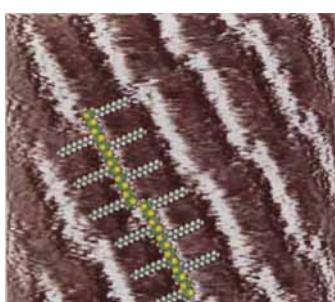
Abb. 2. Kettenlängenabhängigkeit der Absorptionsenergien E_{abs} der Oligothiophene **1–4** und des Hexamers 4,3'''-Didodecylhexithiophen (*)^[16, 21]; aufgetragen ist E_{abs} gegen die reziproke Zahl der Thiopheneinheiten, $1/n$.



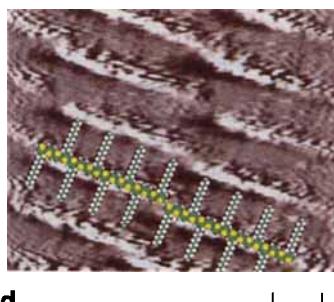
a



b



c



d

Abb. 3. STM-Aufnahmen von 2D-Kristallen auf HOPG. a) 1, Tunnelspannung $U_T = 0.5$ V, Tunnelstrom $I_T = 2.0$ nA; Einschub oben rechts: größerer Ausschnitt; b) 2, $U_T = 0.4$ V, $I_T = 1$ nA; c) 3, $U_T = 0.4$ V, $I_T = 0.5$ nA; d) 4, $U_T = 0.4$ V, $I_T = 3$ nA.

der Kettenlänge ab. Die Interpretation der STM-Befunde von **1–4** führt zu einem linear gestreckten π -Elektronensystem, wobei Verdrillungen der Thiophenringe gegeneinander möglich sind. Die Modelle in Abbildung 3 sollen als schematische Darstellung eines Systems verstanden werden, das einer schnellen Moleküldynamik unterliegt. Diese kann derzeit im STM-Experiment nicht zeitaufgelöst verfolgt werden. Beispielsweise befinden sich die Alkylseitenketten nicht, wie in den Modellen vereinfacht gezeigt, in der all-*trans*-Konformation, sondern füllen die ihnen zur Verfügung stehende Fläche dynamisch aus. Durch Vergleich mit STM-Aufnahmen unter Bedingungen, unter denen die Graphitoberfläche den dominierenden Beitrag zum Tunnelstrom I_T und damit zum Bild liefert^[25], wurde festgestellt, daß die Alkylketten im Gleichgewicht parallel zu einer kristallographischen Achse des Graphits orientiert sind. In Abbildung 4a ist schematisch eine Lamelle aus aneinander gereihten Oligothiophenen dargestellt. Die hier definierte Überlappungslänge Δ der konjugierten aromatischen Rückgrate der Thiophene kann nach Gleichung (a) berechnet werden, wobei

$$\Delta = l - r \cdot \cos \phi \quad (a)$$

l die Molekülänge, r der Abstand zwischen zwei Molekülen entlang der Lamellenrichtung und ϕ der Winkel zwischen der Lamellenrichtung und der Molekülhauptachse sind. Die entsprechenden Angaben für **1–4** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der Überlappungslänge Δ und der Zahl der Thiopheneinheiten n (Abb. 4b). Δ hängt erwartungsgemäß wesentlich vom Substitutionsmuster am Oligothiophen ab. So kann z. B. der Wert für Δ beim 4',3'''-

Tabelle 2. Daten der rastertunnelmikroskopischen Untersuchung der alkylierten Oligothiophene **1–4**.

Verbindung	r [nm]	ϕ [°]	λ [nm]	Δ [nm]
1	1.22 ± 0.05	35 ± 2	1.7 ± 0.02	0.7 ± 0.05
2	2.67 ± 0.05	12 ± 2	3.2 ± 0.02	0.60 ± 0.05
3	4.35 ± 0.05	8 ± 2	4.8 ± 0.02	0.44 ± 0.05
4	6.1 ± 0.05	5 ± 2	6.4 ± 0.02	0.32 ± 0.05

Didodecylsexithiophen^[25] nicht auf Grundlage der in Abbildung 4b gezeigten Gerade vorhergesagt werden. Wie im Vergleich mit nichtregioselektiv substituierten Verbindungen gezeigt wurde, muß für eine genaue Bestimmung der Überlappungslänge das Thiophengerüst regioselektiv alkyliert sein, weil es sonst zu Variationen des Abstands, δr , zwischen zwei aneinanderliegenden Thiophengerüsten von bis zu 30 % kommen kann^[25].

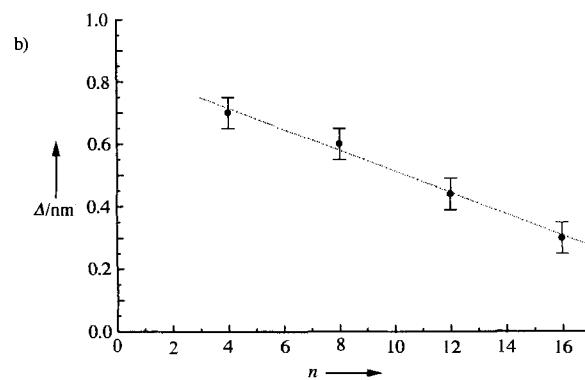
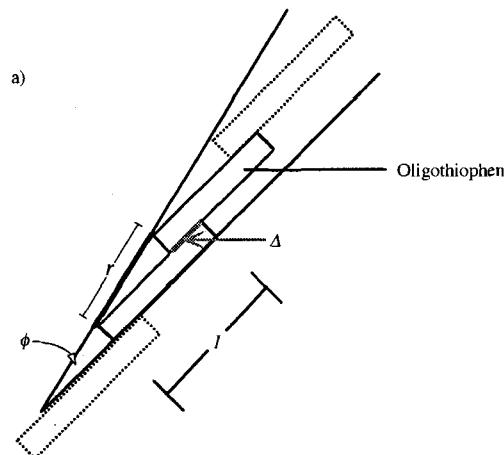


Abb. 4. a) Schematische Darstellung aneinander gereihter Oligothiophene zur Ermittlung der Überlappungslänge Δ , l = Molekülänge, r = Abstand zweier Moleküle entlang der Lamellenrichtung, ϕ = Winkel zwischen Lamellenrichtung und Molekülhauptachse; b) Auftragung der Überlappungslänge Δ gegen die Zahl der Thiopheneinheiten, n .

Mit der Synthese der löslichen und in unterschiedlichen Redoxstufen stabilen Oligothiophene **1–4** liegt nun erstmals eine homologe Reihe von konjugierten und leicht oxidierbaren nanometergroßen Molekülen vor, deren Konjugationslänge die der bisher bekannten entsprechenden Oligo- und Polythiophene übertrifft. Wegen der definierten geometrischen und elektroni-

schen Struktur sowie der guten Charakterisierbarkeit der Oligothiophene **1–4** zeigen die erhaltenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen eindeutig, daß gerade bei längeren Oligomerketten Abweichungen von der bei kürzeren Ketten festgestellten Linearität auftreten, weil sich der Grad der Konjugation mit zunehmender Kettenlänge einem Grenzwert nähert. Besonders die starke Dimerisierungstendenz der längerkettigen Oligothiophen-Radikalkationen unterstreicht den Modellcharakter bezüglich Ladungsträgern und Transportphänomenen in Molekülen mit konjugierten Ketten und ist ein weiterer Hinweis auf solche Spezies in elektrisch leitfähigen Polymeren.

Weiterhin gelang es erstmals, eine homologe Reihe konjugierter Oligomere rastertunnelmikroskopisch abzubilden. Anhand der hochauflösten Aufnahmen von isomerenreinen Oligothiophenen konnte der Zusammenhang zwischen der Überlappungslänge zweier aneinandergereihter Thiophengerüste und der Länge des Oligothiophenrückgrates bestimmt werden. Vor allem bei den längeren Oligomeren könnte mit dieser unerwarteten supramolekularen Anordnung, bei der die Moleküle nahezu ideal für Verknüpfungen in den α -Positionen angeordnet sind, erklärt werden, daß in den elektrochemisch hergestellten dünnen Filmen extrem lange definierte molekulare Drähte entstehen.

Experimentelles

Zu 0.35 mmol Oligothiophen in 20 mL abs. THF wurden 0.22 mL (0.35 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft und anschließend 0.35 mmol Kupfer(II)-chlorid zugegeben, das in 8 mL abs. THF suspendiert war. Nach 4 h wurde mit Eiswasser hydrolysiert, angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Neutralisation, Waschen der organischen Phase mit Wasser und Trocknen über $MgSO_4$ wurde 2 mehrfach mit Hexan/Dichlormethan an Kieselgel sowie **3** und **4** mit Hexan/Toluol an nitrophenylmodifiziertem Kieselgel chromatographisch gereinigt.

1: orangegelbe Kristalle, Schmp. 59–60°C. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.15 (d, 2H; H^{1-5} , H^{4-5}), 7.10 (d, 2H; H^{2-4} , H^{3-3}), 7.00 (d, 2H; H^{2-3} , H^{3-4}), 6.92 (d, 2H; H^{1-4} , H^{4-4}), 2.77 (t, 4H; α -CH₂), 1.64 (m, 4H; β -CH₂), 1.24 (m, 36H; CH₂), 0.87 (t, 6H; CH₃); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]) = 251 (12100), 379 (26600). Elementaranalyse: ber. C 72.01, H 8.76, S 19.22; gef. C 72.12, H 8.81, S 19.99.

(Die Zuordnung der H-Atome zu den Ringen ist hier ausnahmsweise nicht durch Strichindizes, sondern durch Angabe der Nummer des jeweiligen Ringes als Superscript gekennzeichnet, z. B. H⁴ für H⁴.)

2: rote Kristalle, Schmp. 73–74°C. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 7.17 (d, 2H; H^{1-5} , H^{8-5}), 7.12 (d, 4H), 7.03 (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 7.00 (s, 2H; H^{4-4} , H^{5-3}), 6.93 (d, 2H; H^{1-4} , H^{8-4}), 2.76 (m, 8H; α -CH₂), 1.65 (m, 8H; β -CH₂), 1.25 (m, 72H; CH₂), 0.87 (m, 12H; CH₃); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]) = 255 (15900), 439 (59700). Elementaranalyse: ber. C 72.13, H 8.63, S 19.26; gef. C 71.98, H 8.54, S 19.05.

3: kleine rote Plättchen, Schmp. 86–87°C. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 7.18 (d, 2H; H^{1-5} , H^{12-5}), 7.14 (d, 2H), 7.13 (d, 4H), 7.05 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 7.00 (s, 4H; H^{4-4} , H^{5-3} , H^{8-4} , H^{9-3}), 6.94 (d, 2H; H^{1-4} , H^{12-4}), 2.77 (m, 12H; α -CH₂), 1.65 (m, 12H; β -CH₂), 1.26 (m, 108H; CH₂), 0.87 (m, 18H; CH₃); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]) = 255 (27300), 456 (93300). Elementaranalyse: ber. C 72.16, H 8.58, S 19.26; gef. C 72.39, H 8.62, S 19.02.

4: violette Mikrokristallite, Schmp. 90–91°C. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 7.18 (d, 2H; H^{1-5} , H^{16-5}), 7.14 (d, 4H), 7.13 (d, 4H), 7.05 (d, 4H), 7.04 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 7.01 (s, 6H; H^{4-4} , H^{5-3} , H^{8-4} , H^{9-3} , H^{12-4} , H^{13-3}), 6.94 (d, 2H; H^{1-4} , H^{16-4}), 2.77 (m, 16H; α -CH₂), 1.67 (m, 16H; β -CH₂), 1.26 (s, 144H; CH₂), 0.87 (t, 24H; CH₃); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]) = 259 (48400), 464 (138400). Elementaranalyse: ber. C 72.18, H 8.55, S 19.27; gef. C 71.69, H 8.55, S 19.38.

Gesättigte Lösungen von **1–4** in Trichlorbenzol (Aldrich, >99%) wurden mit einer Pasteurpipette auf die Basalfäche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG, Grade ZYB Advanced Ceramics, Cleveland, OH) gebracht. Die Tunnelspitzen wurden elektrochemisch geätzt (2N KOH + 6N NaCN; Pt/Ir-(80:20)-Draht). Nach einer für die jeweiligen Oligomere unterschiedlichen Wartezeit (ca. 30 min für **1**, 20 min für **2** und etwa 2–3 min für **3** und **4**) fand die Adsorption statt. In einigen Fällen wurde die 2D-Kristallisation durch einen zwischen Substrat und Spitze angelegten Spannungspuls (100 ns, 4 V) induziert. Für die Abbildung wurde ein selbstgebautes Gerät benutzt [26]. Die STM-Bilder wurden im Strommodus (constant height mode) unter Umgebungsbedingungen aufgenommen (Scange-

schwindigkeit 0.3 Hz pro Bild, Spitzenspannung: positiv), auf Videoband aufgezeichnet und anschließend digitalisiert. Die STM-Bilder (Abb. 3) wurden nicht nachträglich digital verarbeitet. Die Helligkeit korreliert mit dem Strom.

Eingegangen am 27. Juli/S. August, veränderte Fassung am 11. Oktober 1994 [Z 7176/Z 7213]

Stichworte: Cyclovoltammetrie · Oligothiophene · Rastertunnelmikroskopie · Thiophene

- [1] J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794–798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763–766.
- [2] D. L. Pearson, J. S. Schumm, L. Jones II, J. M. Tour, *Polym. Prepr.* **1994**, *35*, 202–203.
- [3] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360–1363.
- [4] Seit kurzem können lithographische Strukturweiten von <10 nm erzielt werden: C. Joachim, 2. European Conference on Molecular Electronics, Banz, 4.–9. September 1994.
- [5] a) E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 473–478; b) D. M. de Leeuw, *ibid.* **1993**, *57*, 3597–3602.
- [6] a) D. Fichou, B. Xu, G. Horowitz, F. Garnier, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 463–469; b) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102–107; c) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1869–1874.
- [7] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716–8721.
- [8] B. Xu, D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 150–153.
- [9] P. Ostoja, S. Guerri, S. Rossini, M. Servidori, C. Taliani, R. Zamboni, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 447–452.
- [10] E. Lacaze, K. Uvdal, P. Bodö, J. Garbarz, W. R. Salaneck, M. Schott, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 111–114.
- [11] H. Chang, A. Bard, *Langmuir* **1991**, *7*, 1143–1153.
- [12] S. J. Kamrava, M. Zagórska, B. Krische, S. Söderholm, *Phys. Scr.* **1991**, *44*, 112–115.
- [13] O. Böhme, C. Ziegler, W. Göpel, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 587–589.
- [14] a) W. ten Hoeve, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5887–5889; b) A. Yassar, D. Delabougis, M. Hmyene, B. Nessak, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 490–494.
- [15] M. Sato, M. Hiroi, *Chem. Lett.* **1994**, 985–988.
- [16] P. Bäuerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Würthner, K.-U. Gaudl, M. Belparda Caro, P. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 489–494.
- [17] a) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 321–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 291–305; b) J. Kagan, S. K. Arora, *Heterocycles* **1983**, *20*, 1937–1940.
- [18] R. M. Kellogg, A. P. Schaap, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 343–346.
- [19] T. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3674–3683.
- [20] Das unsubstituierte Quaterthiophen hat einen Schmelzpunkt von 215–216°C; J. Nakayama, T. Konishi, S. Murabayashi, M. Hoshino, *Heterocycles* **1987**, *26*, 1793–1796.
- [21] P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76–78.
- [22] a) M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J.-F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728–2730; b) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *ibid.* **1993**, *115*, 10217–10223.
- [23] Die Polymerisation von 3-Dodecyl-2,2'-bithiophen [16], das der Hälfte des Quaterthiophens I entspricht, führt zu einem Polymer mit ebenfalls einer löslichkeitsvermittelnden Gruppe pro zwei Thiopheneinheiten. Das Polymer hat ein Oxidationspotential von E_{pa} = 0.35 V gegen Fe/Fe^+ .
- [24] J. P. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Phys. Scr.* **1993**, *T49*, 260–263.
- [25] A. Stabel, J. P. Rabe, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 47–53.
- [26] J. P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A. A. Kalatchev, *J. Microsc. (Oxford)* **1988**, *152*, 573–578.