

Das vorliegende Experiment knüpft an vorhergehende Studien zur Manipulation auf atomarer Skala,<sup>[16]</sup> zur selektiven Dissoziation,<sup>[17–19]</sup> zur Konformationsanalyse<sup>[20]</sup> und zur chiralen Erkennung<sup>[2–11]</sup> mit Rastersondenmethoden an. Dem Instrumentarium einer sich entwickelnden Nanochemie mit Einzelmolekülen fügt es die wichtige Komponente der Trennung von Enantiomeren hinzu. Sowohl die chirale Erkennung als auch die enantioselektive Manipulation sind Schlüsseltechniken für zukünftige stereoselektive Reaktionen mit einzelnen Molekülen.

## Experimentelles

Zur Präparation der NN-Cluster wurden bei 300 K im Ultrahochvakuum Submonolagen von gereinigtem NN über ein Feindosierventil auf eine saubere Au(111)-Oberfläche abgeschieden. Anschließend wurde die Probe innerhalb von 24 h auf 50 K gekühlt und bei dieser Temperatur mit dem RTM untersucht.

Eingegangen am 17. August 1998 [Z12290]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 821–823

**Stichwörter:** Chiralität • Enantiomerentrennung • Nanostrukturen • Rastertunnelmikroskopie

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1848**, *26*, 535–539.
- [2] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1119–1125.
- [3] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwartz, *Nature* **1994**, *368*, 440–443.
- [4] S. de Feyter, P. C. M. Grim, M. Rücker, P. Vanoppen, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveettil, K. Müllen, F. C. de Schryver, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1281–1284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1223–1226.
- [5] S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Ecol.* **1996**, *43*, 419–424.
- [6] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2096–2099.
- [7] C. J. Eckhardt, N. M. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Upitus, *Nature* **1993**, *362*, 614–616.
- [8] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 900–901.
- [9] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, *310*, 47–49.
- [10] R. McKendry, M.-E. Theoclitou, T. Rayment, C. Abell, *Nature* **1998**, *391*, 566–568.
- [11] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature* **1998**, *392*, 909–911.
- [12] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 2619–2623.
- [13] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9307–9317.
- [14] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1721–1724.
- [15] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. de Vita, R. Car, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524–526.
- [17] G. Dujardin, R. E. Walkup, P. Avouris, *Science* **1992**, *255*, 1232–1235.
- [18] R. Martel, P. Avouris, I.-W. Lyo, *Science* **1996**, *272*, 385–388.
- [19] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4410–4413.
- [20] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, *386*, 696–698.

## Monodisperse Poly(triacetylen)-Stäbe: Synthese eines 11.9 nm langen molekularen Drahtes und direkte Bestimmung der effektiven Konjugationslänge durch UV/Vis- und Raman-Spektroskopie\*\*

Rainer E. Martin, Thomas Mäder und  
François Diederich\*

Professor Armin de Meijere zum 60. Geburtstag gewidmet

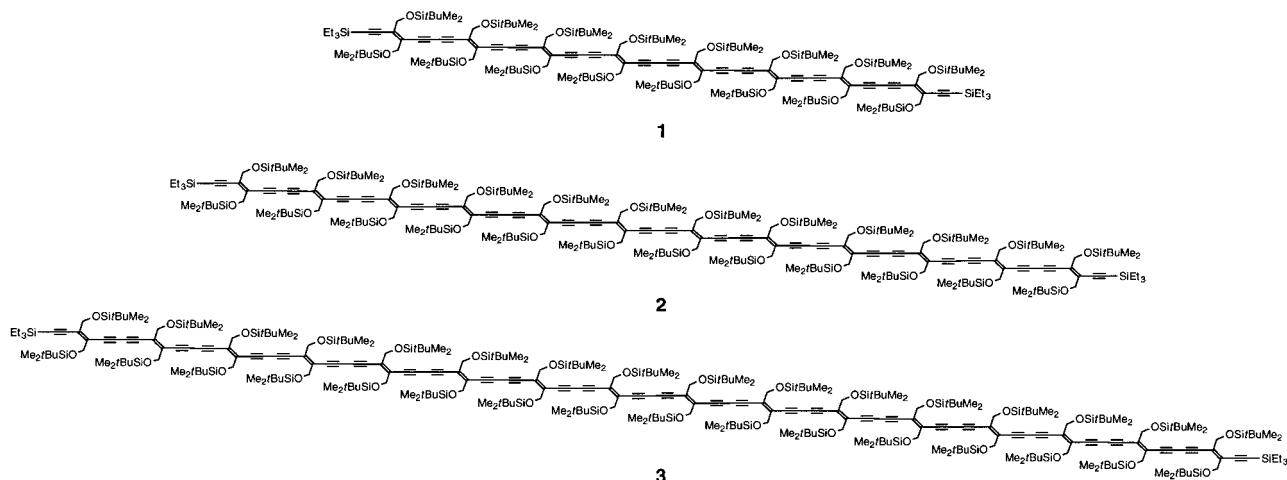
Das Studium von Oligomeren definierter Länge und Konstitution hat sich zu einem bedeutenden Hilfsmittel entwickelt, um spezifische Informationen über strukturelle, elektronische und optische Eigenschaften der entsprechenden polydispersen, langketigen Polymere zu erhalten.<sup>[1, 2]</sup> Die Perspektive,  $\pi$ -konjugierte, stabförmige Oligomere als molekulare Drähte in der molekularen Elektronik und für nanotechnologische molekulare Maschinen zu verwenden, ist ein weiterer Grund für das starke Interesse an diesen Verbindungen.<sup>[3]</sup> Kürzlich haben wir die Synthese einer Reihe monodisperser, mit  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Endgruppen versehener Poly(triacetylen)-Oligomere (PTA-Oligomere) beschrieben, die von einem 0.96 nm langen monomeren bis zu einem 4.61 nm langen hexameren Stab reichte.<sup>[4]</sup> Durch Extrapolation der Daten für die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften dritter Ordnung hatten wir für Poly(triacetylene) eine effektive Konjugationslänge (EKL) in der Größenordnung von 7 bis 10 monomeren Einheiten abgeleitet. Die EKL<sup>[5, 6]</sup> definiert die Zahl der Wiederholungs- oder Monomereinheiten, die in einem  $\pi$ -konjugierten Polymer erforderlich sind, um längenunabhängige optische, Redox- oder andere Eigenschaften zu erhalten. Das Konzept der EKL hat sich für das theoretische und experimentelle Verständnis  $\pi$ -konjugierter Polymere als sehr nützlich erwiesen.

Um die EKL für Poly(triacetylene) direkt experimentell bestimmen zu können,<sup>[5, 7]</sup> haben wir nun die Oligomerenserie durch die Herstellung eines 6.07 nm langen octameren (**1**), eines 8.99 nm langen dodecameren (**2**) und eines 11.9 nm langen hexadecameren PTA-Stabs (**3**) erweitert.<sup>[8]</sup> Mit seinen linear konjugierten 16 Doppel- und 32 Dreifachbindungen zwischen den terminalen Si-Atomen ist das Hexadecamer **3** zur Zeit der längste linear  $\pi$ -konjugierte molekulare Draht, der keine aromatischen Wiederholungseinheiten aufweist.<sup>[9]</sup> Wir zeigen hier, daß die direkte Bestimmung der EKL aus der mit zunehmender Oligomerenlänge erfolgenden Sättigung der linearen optischen Eigenschaften und der Raman-Frequenz<sup>[10]</sup> der acetylenischen  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung gut mit den ursprünglichen Abschätzungen übereinstimmt.

Die Synthese der Oligomere **1–3** geht vom Dimer **4** aus, das in 97 % Ausbeute durch oxidative Hay-Kupplung von

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. R. E. Martin, T. Mäder  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1109  
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

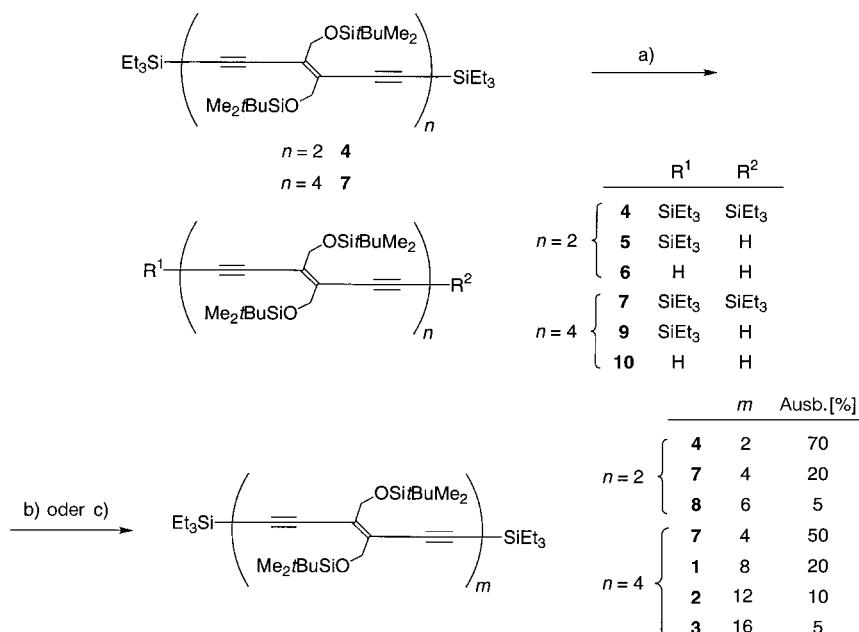
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH Zürich und einem Varon Visiting Professorship (F.D.) vom Weizmann Institute of Science, Rehovot, unterstützt. Wir danken Frau Patrizia Fabrizioli für Ihre Hilfe bei der Raman-Spektroskopie.



einfach Et<sub>3</sub>Si-geschütztem (*E*)-3,4-Bis[(*tert*-butyl)dimethylsiloxy]methylhex-3-en-1,5-dien erhalten wurde (Schema 1).<sup>[4, 11]</sup> Statistisches Entschützen von **4** unter kinetischer Kontrolle mit NaOH in THF/MeOH 1/1 bei Raumtemperatur lieferte mono-entschütztes **5** und bis-entschütztes **6** neben unverändertem **4**, und diese Mischung wurde direkt unter

reative Größenausschlußchromatographie (SEC; 5 × 180-cm-Glassäule, gefüllt mit Bio-Beads SX-1 (Bio-Rad), Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Diese Strategie ermöglichte die Synthese von tetramerem **7** neben geringen Mengen an hexameren **8** und Spuren nicht auftrennbarer Polymere (<5%).<sup>[11]</sup> Zurückgewonnenes dimeres **4** wurde dann im folgenden Entschützungs-Oligomerisierungs-Zyklus wieder eingesetzt, wodurch dieser Syntheseweg recht effizient gestaltet werden konnte.

Durch dieselbe Prozedur, jedoch ausgehend von tetramerem **7**, wurde durch statistisches Entschützen eine Mischung aus **7**, mono-entschütztem **9** und bis-entschütztem **10** erhalten, die in der nachfolgenden Oligomerisierung monodisperses, octameres **1**, dodecameres **2** und hexadecameres **3** neben zurückgewonnenem **7** als Hauptprodukte ergab. Die Reaktionsbedingungen hierfür mußten nur geringfügig geändert werden, und die Oligomerisierung wurde in Toluol unter Rückfluß unter trockenem O<sub>2</sub> durchgeführt (siehe *Experimentelles*). Die Reinigung aller Oligomere bis zum dodecameren **2** erfolgte, wie oben beschrieben, durch präparative SEC, während die Isolierung von reinem **3** präparative SEC auf einer TosoHaas-TSKgel-G3000-HR-Säule (5 μm; 2.15 × 60 cm) erforderte.<sup>[12]</sup> Alle Oligomere wurden abschließend durch Ausfällen aus einer



Schema 1. Synthese der PTA-Oligomere durch eine statistische Entschützungs-Oligomerisierungs-Sequenz. a) NaOH, THF/MeOH 1/1, 20 °C, 20 min. b) (für n=2): CuCl, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (TMEDA), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4-Å-Molekularsieb, Luft, RT, 2 h. c) (für n=4): CuCl, TMEDA, Toluol, 4-Å-Molekularsieb, trockene O<sub>2</sub>-Atmosphäre, Rückfluß, 1 h.

Hay-Bedingungen oligomerisiert. Durch diese Reaktionsführung wurden Reinigung und Handhabung der eher instabilen ungeschützten Alkyne vermieden. Die Reaktionsdauer für die Entschützung der Et<sub>3</sub>Si-Gruppe von **4** lag reproduzierbar bei etwa 10 min, wobei die Produktbildung durch DC verfolgt werden konnte. Nach Aufarbeitung wurde die konzentrierte Lösung mit wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, das 4-Å-Molekularsieb enthielt, und TMEDA sowie CuCl wurden zugegeben. Nach heftigem Rühren (2 h) in einem offenen Gefäß und Aufarbeitung wurden die gebildeten Oligomere durch präpa-

rative SEC auf einer TosoHaas-TSKgel-G3000-HR-Säule (5 μm; 2.15 × 60 cm) erforderte.<sup>[12]</sup> Alle Oligomere wurden abschließend durch Ausfällen aus einer MeOH-Lösung und Abzentrifugieren gereinigt. Eine Verbesserung der Synthese von **3** (20% Ausbeute) gelang durch die Verwendung von octamerem **1** als Ausgangsverbindung in der statistischen Entschützungs-Oligomerisierungs-Sequenz. Durch den größeren Molekularmassenunterschied bei den in dieser Umsetzung entstandenen Oligomeren wurde die Trennung und Reinigung von **3** durch SEC wesentlich vereinfacht.

Mit zunehmender Kettenlänge weisen die Oligomere eine verstärkt tiefgelbe Farbe auf; sie sind in aprotischen Lösungs-

mitteln wie Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich, doch unlöslich in protischen. Die reinen Oligomere sind unter üblichen Laborbedingungen monatelang stabil, und ihre Schmelzpunkte nehmen in folgender Reihenfolge zu: 69 (**4**), 151 (**7**), 183 (**8**), 202 (**1**), 219 (**2**) und  $>220^\circ\text{C}$  (**3**).

Die Reinheit der Oligomere zeigte sich eindeutig im MALDI-TOF-Massenspektrum bei Positivionen- und linearem Detektionsmodus. Mit 3-(3-Indolyl)acrylsäure als Matrix wurde für den hexadecameren Stab **3** nur das Molekülion ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ) als das intensivste Ion bei  $m/z=6056$  detektiert (6055.5 berechnet für das häufigste Isotopomer,  $^{12}\text{C}_{329}^{13}\text{C}_3\text{H}_{574}\text{O}_{32}^{28}\text{Si}_3^{29}\text{Si}_2^{30}\text{Si}^{23}\text{Na}^+$ ; Abbildung 1). Für die octamere Ausgangsverbindung **1** fanden sich im Spektrum keinerlei Hinweise.

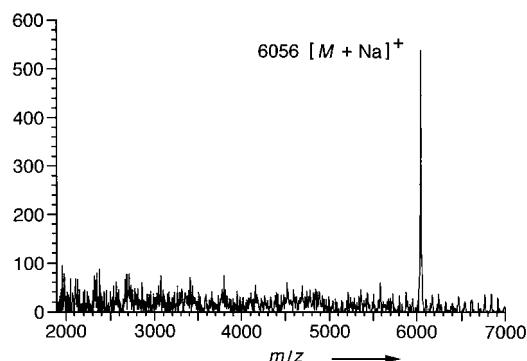


Abbildung 1. MALDI-TOF-Massenspektrum von **3** (Intensität in willkürlichen Einheiten, Matrix: 3-(3-Indolyl)acrylsäure).

Die ausgezeichnete Löslichkeit der Oligomere, die vor allem auf die  $\text{Me}_2\text{tBuSiOCH}_2$ -Gruppen zurückzuführen ist, ermöglichte die vollständige Charakterisierung der molekularen Stäbe durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** für die C-Atome des konjugierten Rückgrats 24 separate Signale aufwies (8 C(sp<sup>2</sup>)-Signale zwischen  $\delta=129$  und 133 sowie 2 C(sp)-Signale bei  $\delta=102$  und 107 für die äußeren und 14 C(sp)-Signale zwischen  $\delta=81$  und 88 für die inneren Alkinylgruppen), überlappten die C(sp<sup>2</sup>)- bzw. die C(sp)-Signale für die inneren Alkinylgruppen von **2** und **3** deutlich in den entsprechenden Bereichen der Spektren. Dies deutet darauf hin, daß individuelle C(sp<sup>2</sup>)- bzw. C(sp)-Atome sich in ihren elektronischen Eigenschaften anzunähern beginnen. Das Wissen, ab wann eine spezifische Monomereinheit innerhalb eines Polymers ihre elektronische Identität verliert, ist von großer Bedeutung, um eine Aussage darüber treffen zu können, ab welcher Kettenlänge ein Polymer Ladungsträger zu delokalisieren vermag, ohne daß diese Endgruppeneffekte verspüren.<sup>[13]</sup> Bemerkenswerterweise beginnen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale genau ab der Oligomerenlänge zu überlappen (zwischen Octamer und Dodecamer), die der durch UV/Vis-Spektroskopie vorhergesagten EKL für Poly(triacetylen) entspricht. Sowohl NMR- als auch IR-Spektren ergeben keinerlei Hinweise darauf, daß die molekularen Stäbe **1–3** photochemischer *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung unterliegen;<sup>[14]</sup> wir gehen deshalb davon aus, daß diese Verbindungen in der gezeigten all-*trans*-Konfiguration vorliegen. Diese Annahme wird weiterhin

durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an PTA-Oligomeren gestützt, bei denen eine Präferenz des planaren Gerüstes für die *s-trans*-Konformation der Doppelbindungen besteht;<sup>[15]</sup> eine derartige Anordnung wird auch den sterisch anspruchsvollen  $\text{Me}_2\text{tBuSiOCH}_2$ -Gruppen am besten gerecht.

Abbildung 2 a zeigt die UV/Vis-Spektren der neuen Oligomere in  $\text{CHCl}_3$ . Während die Spektren der kürzeren Oligo-

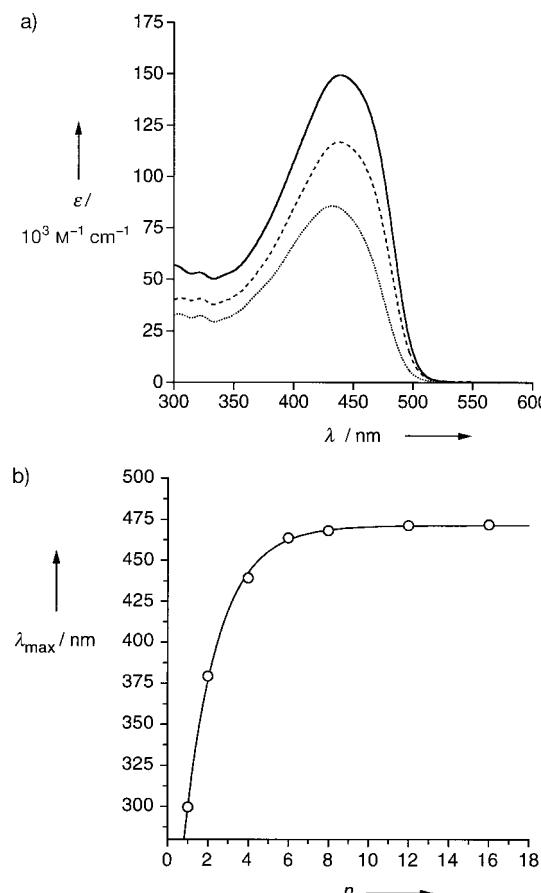


Abbildung 2. a) UV/Vis-Spektren der PTA-Oligomere in  $\text{CHCl}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$ . b) Konvergenz der durch Entfaltung ermittelten  $\lambda_{\max}$ -Werte (vom monomeren zum hexadecameren Stab:  $\lambda_{\max}=299.6 \pm 0.1$ ;  $379.4 \pm 0.1$  (**4**);  $439.2 \pm 0.2$  (**7**);  $463.7 \pm 0.8$  (**8**);  $468.1 \pm 0.8$  (**1**);  $471.2 \pm 0.6$  (**2**);  $471.8 \pm 0.6$  (**3**)) mit einer Exponentialfunktion als Ausgleichskurve.

mere bis zum octameren **1** eine bathochrome Verschiebung der durch Entfaltung<sup>[16]</sup> bestimmten, längstwelligen Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max}$ ) mit zunehmender Kettenlänge aufweisen,<sup>[4]</sup> ist für die höheren Oligomere keine Zunahme mehr zu beobachten. So beträgt  $\Delta\lambda_{\max}$  beim Übergang vom hexameren **8** zum octameren **1** und von **1** zum dodecameren **2** 3 nm, und für den Übergang von dodecamerem **2** zu hexadecamerem **3** wird keine Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  mehr festgestellt (Abbildung 2 b). Aus diesen Daten läßt sich die EKL in Poly(triacetylen) zu etwa  $n=10$  ableiten, was im Einklang mit der frühreren Abschätzung von  $n=7–10$  Monomereinheiten ist.<sup>[4]</sup> Eine genauere Bestimmung der EKL unter Verwendung einer exponentiellen Beziehung<sup>[5]</sup> ergab mit  $n=10$  denselben Wert und lieferte zusätzlich den Parameter  $b_1=0.594$ , der ein Maß dafür ist, wie „schnell“ der Konvergenzgrenzwert erreicht wird.

Untersuchungen der PTA-Oligomere in  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen<sup>[17]</sup> bei 20 °C durch Raman-Streuung ergaben für die Stretschwingungen  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$  und  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  eine exponentielle Abnahme der Schwingungsfrequenzen mit zunehmender  $\pi$ -Konjugationslänge. Wachsende Kettenlänge resultierte auch in einer deutlichen Intensitätszunahme beider Signale. Aus der Auswertung der Lage der Acetylenstretschwiegung (Abbildung 3) ergibt sich für die EKL ein Wert von etwa 10 Monomereinheiten, was ausgezeichnet mit den UV/Vis-Daten übereinstimmt.

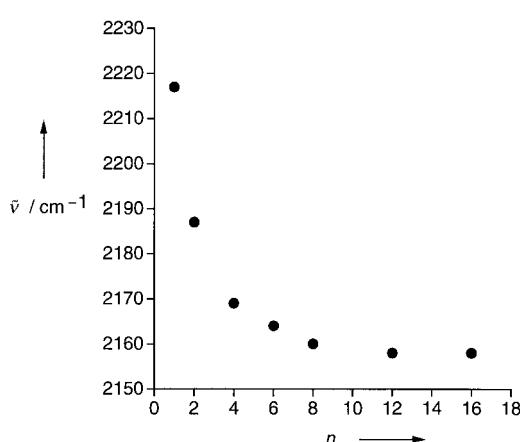


Abbildung 3. Frequenzen der Raman-aktiven Stretschwiegungen  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$  für die PTA-Oligomere als Funktion der Oligomerenlänge. Die Wellenzahlen sind (vom monomeren zum hexadecameren Stab):  $\bar{\nu} = 2217, 2187$  (4), 2169 (7), 2164 (8), 2160 (1), 2158 (2), 2158 (3) cm<sup>-1</sup>.

Die SEC-Peaks des Produktgemisches aus dem Entschützungs-Oligomerisierungs-Zyklus mit **8** deuten darauf hin, daß sogar höhere monodisperse PTA-Oligomere wie das 24mer stabil und isolierbar sein sollten. Versuche, derartige molekulare Stäbe unbekannter Länge mit dem hier vorgestellten effizienten, statistischen Syntheseführungen herzustellen, werden zur Zeit durchgeführt.

### Experimentelles

Synthese von **1–3** aus **7**: Zu einer Lösung von **7** (0.10 g, 0.059 mmol) in THF/MeOH 1/1 (30 mL) wurde bei 20 °C 1M wäßrige NaOH-Lösung (1 mL) zugegeben. Nachdem durch DC ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/AcOEt 40/1) die Bildung von **10** nachgewiesen worden war (nach ca. 10 min), wurde die Reaktion sofort durch Zugabe gesättigter, wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 mL) abgebrochen. Nach Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 × 50 mL) wurde die organische Phase getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und im Wasserstrahlvakuum bis auf ca. 10 mL eingeengt. Wasserfreies Toluol (20 mL), das 4-Å-Molekularsieb enthielt, TMEDA (0.01 g, 0.01 mL, 0.083 mmol) und CuCl (0.002 g, 0.024 mmol) wurden zugegeben. Ein Strom von trockenem  $\text{O}_2$  wurde direkt über die 1 h unter Rückfluß erhitze Lösung geleitet. Nach Zugabe einer EDTA-Lösung (EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure; pH 8, 100 mL) wurde die Mischung erschöpfend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die organische Phase mit gesättigter, wäßriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Einengen im Wasserstrahlvakuum, präparative SEC und Ausfällen aus einer MeOH-Lösung mit anschließendem Abzentrifugieren lieferte **7** (0.050 g, 50%), **1** (0.018 g, 20%), **2** (0.009 g, 10%) und **3** (0.005 g, 5%).

Analytische Daten für **3**: Dunkelgelber Feststoff, Schmp. > 220 °C. UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ]): 270 (61 300), 281 (61 200), 301 (sh, 56 800), 321 (53 300), 439 (149 400); FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2956(s), 2933(s), 2856(s), 2417(w), 2383(w), 2348(w), 1667(m), 1645(m), 1600(m),

1495(m), 1461(m), 1367(m), 1261(s), 1183(m), 1168(m), 1100(s), 1072(m), 1041(m), 1017(m), 922(w), 839(m), 811(m); Raman ( $\text{CHCl}_3$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3017(m), 2925(w), 2398(w), 2158(w), 1555(w), 1496(w), 1214(m), 761(m), 665(s), 364(s), 259(s);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.069 (s, 12 H), 0.075 (s, 12 H), 0.083 (s, 168 H), 0.62 (q,  $J$  = 7.9 Hz, 12 H), 0.89–0.90 (m, 288 H), 0.99 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 18 H), 4.40 (s, 4 H), 4.44 (s, 56 H), 4.48 (s, 4 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + 20 mM  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ):  $\delta$  = -5.42, 4.03, 7.21, 18.09, 25.60, 63.59, 63.81, 81.52, 82.60–83.15 (starke Überlappung), 84.93, 86.81, 87.10 (starke Überlappung), 87.18, 87.40, 102.35, 107.25, 129.49, 131.69–132.19 (starke Überlappung), 132.35, 133.08; MALDI-TOF-MS: siehe Abbildung 1; Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{332}\text{H}_{574}\text{O}_{32}\text{Si}_{34}$  (6033.16): C 66.10, H 9.59; gef.: C 66.20, H 9.52.

Eingegangen am 5. Oktober 1998 [Z 12486]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 817–821

**Stichwörter:** Alkine • Konjugation • Molekulare Drähte • Oligomere • Raman-Spektroskopie

- [1] a) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**; b) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] a) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537–553; b) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173–205.
- [3] a) D. Bloor in *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**, S. 1–28; b) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705–1707.
- [4] R. E. Martin, U. Gubler, C. Boudon, V. Gramlich, C. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, P. Günter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1505–1512.
- [5] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379–384.
- [6] a) G. Zerbi, E. Galbatti, M. C. Gallazzi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, R. Schenk, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **1996**, *106*, 2509–2516; b) S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2848–2854; c) J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292–295; d) J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreault, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555–6559; e) J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1097–1105.
- [7] a) W. Li, T. Maddux, L. Yu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7329–7334; b) D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376–1387; c) T. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3674–3683; d) H.-P. Weitzel, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2815–2835.
- [8] Zur Abschätzung der Stablängen siehe Lit. [4]. Jeder molekulare Stab dieses Typs hat einen endlichen Biegsungsmodul und weist daher Normalschwingungen im thermischen Gleichgewicht auf. Er kann daher nur im zeitlichen Mittel als gerade betrachtet werden.
- [9] Für ein 12.8 nm langes Hexadecamer mit einem Poly(*p*-phenylethenithin)-Rückgrat siehe: J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360–1363.
- [10] a) R. Giese, R. Schultz, *Polym. Int.* **1994**, *33*, 43–60; b) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo in Lit. [1a], S. 345–402; c) H. Kuzmany, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1990**, *37*, 81–97; d) G. Wenz, M. A. Müller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, *17*, 837–850; e) M. L. Shand, R. R. Chance, M. LePostolle, M. Schott, *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 4431–4436.
- [11] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch Schmelzpunkte, UV/Vis-, IR-, Raman-,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und MALDI-TOF-Spektren (Matrices: 3-(3-Indolyl)acrylsäure, 2,5-Dihydroxybenzoësäure oder 2',4',6'-Trihydroxyacetophenon/Ammoniumhydrogencitrat) sowie Elementaranalysen charakterisiert.
- [12] Die Reinheit der Oligomere wurde ferner durch analytische SEC über zwei in Reihe geschaltete Säulen überprüft (TosoHaas TSKgel G2500 HR (5  $\mu\text{m}$ ) und TosoHaas TSKgel G2000 HR (5  $\mu\text{m}$ ), 0.78 × 30 cm). Die Vis-Detektion bei  $\lambda$  = 400 nm ergab Peaks mit folgenden Retentionszeiten:  $t_R$  = 13.92 (4), 12.98 (7), 12.39 (8), 12.03 (1), 11.56 (2) und 11.30 min (3).

- [13] a) H. Gregorius, W. Heitz, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 279–281; b) R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 492–493.
- [14] Dies ist in Einklang mit früheren Arbeiten, denen zufolge Isomerisierung nur bei arylierten 1,2-Diethinylethenen und Tetraethinylethenen sowie den entsprechenden oligomeren Poly(triacetylenen) beobachtet wird: a) R. E. Martin, J. Bartek, R. R. Tykwiński, V. Gramlich, F. Diederich, E. Meister, A. Hilger, H. P. Lüthi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 233–241; b) J. Wytko, R. R. Tykwiński, R. E. Martin, L. Gobbi, F. Diederich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] a) A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1240–1242; b) J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763–766.
- [16] Die eigentlichen längstweltigen Übergänge sind unter einer durch die molekulare Schwingungsfeinstruktur inhomogen verbreiterten Absorptionsbande verborgen. Daher wurden die UV/Vis-Spektren unter Annahme einer Summe aus Gauß-Funktionen im Energieraum entfaltet, wodurch die exakte Reproduktion aller Spektren gelang. Die Kurvenanpassung erfolgte mit der Software *pro Fit*, Ver. 5.0.0 für Power Macintosh, Quantum Soft Zürich, 1990–1996, unter Verwendung eines selbst erstellten „plug-in“-Moduls.
- [17] Raman-Spektren wurden auf einem Series-2000R-NIR-FT-Raman-Spektrometer (Perkin-Elmer) gemessen. Anregung erfolgte bei 1064 nm (Nd:YAG-Laser) und einer Laserleistung von 700–900 mW.

stoffe.<sup>[1, 2]</sup> Die Prinzipien der thermodynamischen Enantioselektivität finden zwar auf vielen Gebieten wichtige Anwendungen, doch wurden bisher nur sehr wenige Versuche unternommen, um die Natur und die Energieverhältnisse der unterschiedlichen Wechselwirkungen bei diastereomeren MC-Komplexen auf mikroskopischer Ebene zu ermitteln.

Thermometrische Messungen der Energieverhältnisse bei der Aggregation chiraler Ionen in Lösung unter Bildung diastereomerer Ionenpaare wurden zuerst von Arnett und Zingg durchgeführt.<sup>[3]</sup> Diese Autoren zeigten, daß die mittlere Differenz zwischen den thermodynamischen Stabilitäten diastereomerer Kombinationen aus chiralen Aminen und Mandelsäure-Enantiomeren je nach der Struktur des Amins und der Natur des Lösungsmittels im Bereich von 0 bis 200–350  $\text{cal mol}^{-1}$  liegt.

Ein Weg, um die unterschiedlichen Wechselwirkungen in diastereomeren MC-Komplexen zu bewerten und die ausgleichende Wirkung des Lösungsmittels auf die Energieverhältnisse zu beseitigen, besteht darin, die Eigenschaften im isolierten Zustand zu untersuchen. Wir berichten hier über die erstmalige spektroskopische Bestimmung der Bindungsenergie in isolierten diastereomeren MC-Komplexen unter besonderer Berücksichtigung der Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Konfiguration des chiralen Lösungsmittels.

Schwach gebundene MC-Komplexe sind bei Raumtemperatur nicht zu beobachten, können jedoch ohne weiteres im isolierten Zustand durch Ultraschallexpansion ihrer Komponenten erhalten werden. Unter diesen Bedingungen bilden sie sich bei einer mittleren Temperatur von einigen wenigen Kelvin<sup>[4]</sup> und sind spektroskopisch unterscheidbar. Die spektrale Analyse wird durch die Tatsache erleichtert, daß bei niedrigen Temperaturen nur die niedrigsten Rotations- und Schwingungsniveaus besetzt sind. Lahmani und Mitarbeiter charakterisierten vor kurzem strahlgekühlte diastereomere MC-Komplexe durch unterschiedliche laserinduzierte Fluoreszenzspektren.<sup>[5–7]</sup> Wir erreichten eine Unterscheidung zwischen diasteromeren MC-Komplexen<sup>[8]</sup> durch resonanzverstärkte Multiphotonenionisations(REMPI)-Spektroskopie in Kombination mit Flugzeit(TOF)-Massenspektrometrie.<sup>[4, 9]</sup> Danach zeigen die REMPI-TOF-Spektren der diastereomeren Molekülkomplexe **Rr** und **Rs** aus dem chiralen Chromophor (*R*)-(+)1-Phenyl-1-propanol (**R**) und (*R*)(-)2-Butanol (**r**) bzw. (*S*)-(+)2-Butanol (**s**) unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften. Insbesondere ist die dem elektronischen Bandenursprung zugeordnete intensivste Bande relativ zum  $S_1 \leftarrow S_0$ -Bandenursprung des isolierten **R**-Moleküls rotverschoben ( $\Delta\tilde{\nu} = -79 \text{ cm}^{-1}$  (**Rr**);  $-92 \text{ cm}^{-1}$  (**Rs**)), was eine Erhöhung der Bindungsenergie sowohl des Addukts **Rr** als auch des Addukts **Rs** im  $S_1$ -Zustand relativ zum  $S_0$ -Zustand anzeigt. Die Differenz der Rotverschiebungen ( $\Delta\tilde{\nu}[\mathbf{Rr}] - \Delta\tilde{\nu}[\mathbf{Rs}] = 13 \text{ cm}^{-1}$ ) spiegelt eine  $S_1 \leftarrow S_0$ -Energiedifferenz wider, die für **Rs** kleiner als für **Rr** ist.

Die Bindungsenergie der diasteromeren **Rr**- und **Rs**-Addukte wurde durch Zweifarbenresonanz-Zweiphotonenionisations(2cR2PI)-Experimente gemessen. Der zu untersuchende Komplex wird selektiv durch Absorption eines Photons mit einer festen Frequenz  $\nu_1$  ( $h\nu_1$  in Abbildung 1) in den  $S_1$ -Zustand angeregt und dann durch ein zweites Photon mit

## Die Energieverhältnisse von Molekülkomplexen im Ultraschallstrahl: ein spektroskopisches Werkzeug zur Unterscheidung von Enantiomeren\*\*

Andrea Latini, Daniela Toja, Anna Giardini-Guidoni,  
Susanna Piccirillo und Maurizio Speranza\*

Enantiomere können unterschieden werden, wenn ein chiraler Selektor (C) mit einem Paar von Enantiomeren (M) zwei diastereomere Molekülkomplexe (MC) unterschiedlicher Stabilität bildet (thermodynamische Enantioselektivität). Hierauf beruhen die Chromatographie an chiralen Phasen, enzymatische Trennungen, asymmetrische Synthesen und die NMR-Diskriminierung unter Einsatz chiraler Hilfs-

[\*] Prof. M. Speranza  
Facoltà di Farmacia, Dipartimento No. 64  
(Chimica e Tecnologia delle Sostanze Biologicamente Attive)  
Università di Roma „La Sapienza“  
Ple A. Moro 5, I-00185 Rom (Italien)  
Fax: (+39) 6-49913602  
E-mail: speranza@axrma.uniroma1.it

Dr. A. Latini, Dr. D. Toja, Prof. A. Giardini-Guidoni  
Dipartimento di Chimica, Università di Roma „La Sapienza“,  
Rom (Italien)

Dr. S. Piccirillo  
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche  
Università di Roma „Tor Vergata“, Rom (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und dem Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) unterstützt. Wir danken Professor F. Cacace für hilfreiche Diskussionen.