

Effizienter intermolekularer Ladungstransport in selbstorganisierten Fasern aus Mono- und Bithiophenen mit zwei Harnstoffeinheiten**

Franck S. Schoonbeek, Jan H. van Esch,*
 Bas Wegewijs, Diederik B. A. Rep,
 Matthijs P. de Haas,* Teun M. Klapwijk,
 Richard M. Kellogg und Ben L. Feringa*

Konjugierte oligomere und polymere Thiophene gehören zu den erfolversprechendsten organischen Halbleitern für (opto)elektronische Anwendungen, z. B. in Dünnschichttransistoren^[1] (thin film transistor, TFT) und Leuchtdioden^[2] (light-emitting diode, LED). Der Grund sind ihre sehr günstigen elektronischen Eigenschaften, darunter eine schmale Bandlücke, eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger (obwohl sie im Vergleich zu der in einigen kristallinen aromatischen Verbindungen immer noch gering ist)^[3] und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute.^[4] Eigenschaften und Leistungsfähigkeit dieser Materialien hängen jedoch nicht nur von der Elektronenstruktur der Moleküle, sondern in kritischem Maße auch von supramolekularen Eigenschaften wie der Packung der Thiopheneinheiten und der Morphologie dünner Filme und Kristalle aus diesen Molekülen ab.^[5] Die perfekte Steuerung von Molekülanordnung und Morphologie ist nach wie vor ein schwer zu erreichendes Ziel; doch immerhin wurden Fortschritte bei der Beeinflussung von Abständen und Ausrichtung π -gestapelter aromatischer Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen erzielt.^[6, 7] Eine Substanzklasse, die sich in besonderem Maße für die gezielte räumliche Anordnung funktioneller Gruppen eignet, sind (Bis)harnstoffverbindungen.^[8] Wir haben kürzlich gezeigt, daß solche Substanzen Bänder bilden, die sich zu Schichten oder Lamellen stapeln.^[9] In den Bändern liegen die Moleküle in einer gestreckten Konformation vor und können viele Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Molekülen bilden, wodurch ein Gerüst entsteht, das die gezielte

Anordnung anderer funktioneller Gruppen in Form von Bändern oder Lamellen ermöglicht (Abbildung 1). Ausgehend von diesem Organisationsprinzip wurden die Bisharn-

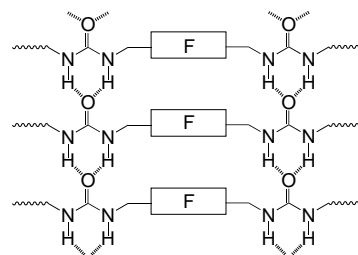
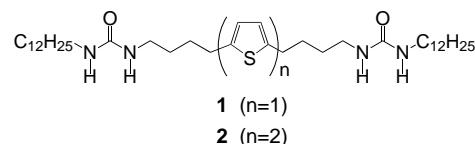


Abbildung 1. Band aus Bisharnstoffmolekülen, das zur räumlichen Strukturierung funktioneller Einheiten (F) dient.

stoffverbindungen **1** und **2** mit einer Thiophen- bzw. Bithiopheneinheit im Mittelteil hergestellt. Die Molekülanordnung in und Morphologie von Aggregaten dieser Verbindungen sowie ein bemerkenswert effizienter Ladungstransport in diesen Materialien werden hier vorgestellt.



Die zwei Harnstoffeinheiten tragenden Thiophene **1** und **2** wurden in mehrstufigen Synthesen aus Thiophen bzw. 2,2'-Bithiophen erhalten (siehe *Experimentelles*). Sie sind in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur unlöslich, lösen sich aber langsam beim Erwärmen auf 50–100 °C. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich aus Lösungsmitteln wie Ethanol, Butylacetat und Cyclohexan Niederschläge, während Lösungen in Tetralin oder 1,2-Dichlorethan Organogele ergeben.^[9, 10] Die sehr wirksame Aggregation von **1** und **2** beruht auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoffeinheiten. Die IR-Spektren von **1** und **2** als Gele enthalten in der Tat eine intensive NH-Bande bei 3330 cm⁻¹ sowie Amid-I- und -II-Banden bei 1620 bzw. 1570 cm⁻¹, wie sie für durch Wasserstoffbrücken verknüpfte Harnstoffeinheiten charakteristisch sind und die gut mit den Werten im festen Zustand übereinstimmen.^[11]

Lichtmikroskopisch wurde an den Gelen wie an den Feststoffen nachgewiesen, daß in ihnen **1** und **2** zu 2–10 μ m breiten, verdrehten Fasern von 20–100 μ m Länge assoziiert vorliegen. Diese sind stark doppelbrechend, was für einen hohen molekularen Ordnungsgrad spricht. Elektronenmikroskopie (Abbildung 2) und Pulverröntgenbeugung zeigten, daß die Fasern eine Lamellenstruktur mit Abständen von 38,9 Å bei **1** und 41,2 Å bei **2** haben. Diese Werte sind niedriger als die Moleküllängen von **1** und **2**, die 51 bzw. 53 Å betragen. Höchstwahrscheinlich sind die Bisharnstoffmoleküle in den Lamellen dicht gepackt, wobei ihre Hauptachsen parallel zueinander und mit einem kleinen Winkel zur Lamellennormalen angeordnet sind (Abbildung 3). Eine ähnliche Mole-

[*] Dr. J. H. van Esch, Prof. Dr. B. L. Feringa, F. S. Schoonbeek, Prof. Dr. R. M. Kellogg
 Laboratory for Organic Chemistry, Stratingh Institute
 University of Groningen
 Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen (Niederlande)
 Fax: (+31) 50-3634296
 E-mail: esch@chem.rug.nl
 feringa@chem.rug.nl

Dr. M. P. de Haas, Dr. B. Wegewijs
 Radiation Chemistry Department, IRI
 Delft University of Technology
 Mekelweg 15, 2629 JB Delft (Niederlande)
 Fax: (+31) 15-2787421
 E-mail: m.p.dehaas@iri.tudelft.nl

D. B. A. Rep, Prof. Dr. Ir. T. M. Klapwijk
 Material Science Centre
 University of Groningen (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Netherlands Foundation for Chemical Research (SON/STW), die Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) und die Royal Netherlands Academy of Science (Stipendium für Dr. J. H. van Esch) gefördert. Wir danken Prof. A. Brisson und J. van Breemen vom Biophysical Chemistry Department für die Unterstützung bei den elektronenmikroskopischen Experimenten sowie F. van der Horst vom Department of Solid State Physics für seine Hilfe bei den Elektronenbeugungsmessungen.

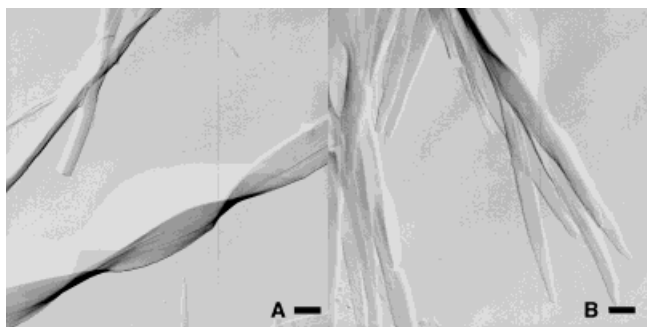


Abbildung 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme lamellarer Fasern von **1** (A) und **2** (B). Ein Platinschatten mit einem Winkel von 10° wurde verwendet. Der Balken entspricht jeweils 500 nm.

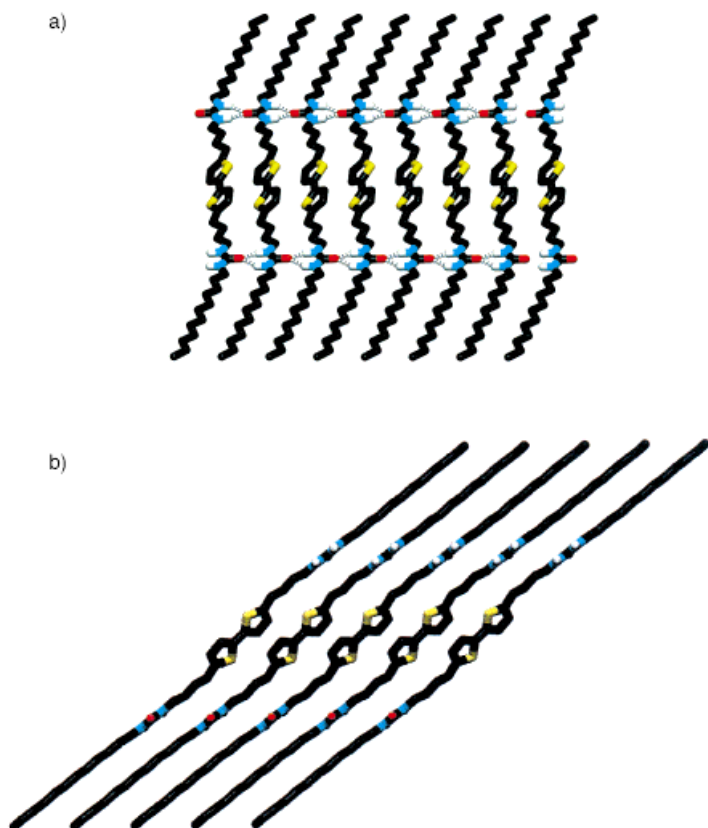
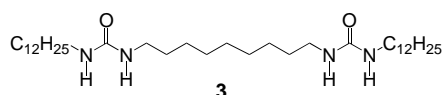


Abbildung 3. Mögliche Anordnung von **2** in Lamellen: a) Blick auf ein Wasserstoff-verbrücktes Band; b) gekippter Stapel von Bändern, die eine Lamellenstruktur ergeben.

külanordnung wurde in Lamellen anderer linearer Bisharnstoffverbindungen wie **3** gefunden.^[9]



Laut UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen geht mit der Bildung von Fasern aus **1** oder **2** (wie in Gelen aus 1,2-Dichlorethan) eine Verbreiterung und ein Abfall der Signalintensität der π - π^* -Absorptionsbande im Vergleich zur Bande der homogenen Lösung einher. Dies kann einer starken Exzitonenkopplung zwischen den Thiophenchromophoren zugeschrieben werden^[12] und spricht dafür, daß die Thiophen-

einheiten in den Fasern als π -gestapelte Aggregate vorliegen. Bei der Bithiophenverbindung **2** wurde zusätzlich beim Übergang von der homogenen Lösung zum Gel eine Blauverschiebung des π - π^* -Absorptionsmaximums von 319 auf 310 nm beobachtet, wie sie für die Bildung von *H*-Aggregaten charakteristisch ist.^[12, 13] Bei **1** dagegen bewirkte die Faserbildung keine Verschiebung des π - π^* -Absorptionsmaximums. Dies deutet auf eine schiefe Anordnung der Monothiopheneinheiten in den Fasern hin. Es sei jedoch daran erinnert, daß die Exzitonenkopplung bei Monothiopheneinheiten wegen der geringeren Oszillatorstärke eine kleinere Verschiebung der Absorptionsmaxima bewirken sollte.^[14]

Die möglichen Anordnungen von **1** und **2** in den Fasern wurden mit Molecular-Modeling-Methoden studiert. Eine systematische Suche mit der Clustermethode von Gavezotti^[15, 16] ergab eine Reihe stabiler lamellarer Strukturen innerhalb eines Energiebereichs von 10 kcal mol⁻¹. Diese berechneten Polymorphe haben alle Lamellen mit einer Sandwichstruktur, bei denen die Mittelschicht durch die Thiopheneinheiten gebildet und zu beiden Seiten von Schichten aus den Harnstoffeinheiten und den Kohlenwasserstoffketten der Verbindungen flankiert wird (Abbildung 3). Des weiteren ergaben die Rechnungen, daß beide Harnstoffeinheiten eines Moleküls Wasserstoffbrückenbindungen zu den Harnstoffeinheiten benachbarter Moleküle bilden und somit unendliche Ketten aus Wasserstoff-verbrückten Harnstoffeinheiten entstehen. Der mittlere Abstand zwischen Wiederholungseinheiten entlang der Wasserstoff-verbrückten Ketten beträgt 4.5 Å und stimmt damit gut mit dem an Kristallen von Harnstoffderivaten bestimmten Mittelwert von 4.6 Å überein.^[8, 9] Innerhalb der zentralen Arenschicht sind die Bithiopheneinheiten dicht gepackt, wobei die in derselben Richtung wie die unendlichen Wasserstoffbrückenketten verlaufende Stapelanordnung der Thiophene die auffälligste Gemeinsamkeit aller möglichen Polymorphe ist. Abbildung 3b zeigt eine der möglichen lamellaren Anordnungen von **2**, deren Dicke mit 39 Å der experimentell ermittelten von 41.2 Å sehr nahe kommt. In dieser Anordnung sind die Bithiopheneinheiten coplanar gestapelt mit einem Abstand zwischen den Ebenen von 3 Å und Verschiebungen entlang der Molekülhaupt- und -nebenachse um 0.4 bzw. 3.5 Å. Da bei Bithiopheneinheiten das Übergangsdipolmoment des π - π^* -Übergangs mit der Molekülhauptachse zusammenfällt,^[14] ist die in Abbildung 3 gezeigte Struktur ein *H*-Aggregat – in exzellenter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Es sei allerdings betont, daß andere lamellare Anordnungen durchaus auch mit den experimentellen Daten in Einklang sind.

Die ausgedehnten Aggregate aus π -gestapelten Thiopheneinheiten in den selbstorganisierten Fasern von **1** und **2** sollten einen wirkungsvollen Ladungstransport innerhalb der Fasern ermöglichen. Die Leitfähigkeiten von **1** und **2** wurden deshalb mit der zeitaufgelösten Pulsradiolyse-Mikrowellenleitfähigkeits-Technik (pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity, PR-TRMC) untersucht.^[17] Pulverproben der Materialien (20–200 mg) wurden mit 3-MeV-Elektronen aus einem Van-de-Graaff-Beschleuniger beschossen (Pulsdauer 2–20 ns), wodurch gleichmäßig verteilte Elektron-Loch-Paare niedriger Konzentration in der Probe erzeugt wurden. Wenn sich die Ladungsträger frei bewegen können, nimmt die

Leitfähigkeit der Probe zu, was als Änderung der von der Probenzelle reflektierten Mikrowellenleistung beobachtet wird. Auf diese Weise sind keine Elektrodenkontakte notwendig, die sehr hohen Frequenzen (26.5–38 GHz) verhindern eine Probenpolarisierung, und die Zeitskala der Beobachtungen ist sehr kurz. Dadurch werden Einflüsse von Domänengrenzen und Verunreinigungen minimiert, denn die Ladungsträger wandern während der Messung im Material nur kurze Strecken. Die Leitfähigkeit am Ende des Pulses kann daher als maximal erreichbare Leitfähigkeit einer Ladungstransporteinheit aufgefaßt werden, bei der sich eine Monodomäne zwischen den Elektroden befindet. Da ein Teil der Elektron-Loch-Paare während des Ionisierungspulses rekombiniert und nicht zur beobachteten Leitfähigkeit beiträgt, gibt die PR-TRMC-Technik in Wirklichkeit eine untere Grenze für diese Meßgröße an. Aus Leitfähigkeitsmessungen im Frequenzbereich von 28 bis 38 GHz kann die bezüglich der Dosis normierte Pulsende-Leitfähigkeit $\Delta\sigma/D$ bestimmt werden, und die unteren Grenzen von $\Sigma\mu_{\min}$ (die Summe der Beweglichkeiten positiver und negativer Ladungsträger) ergeben sich anhand der Beziehung $\Sigma\mu_{\min} = E_p(\Delta\sigma/D)$, wobei E_p die mittlere Elektron-Loch-Paarbildungsenergie ist.

Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse von PR-TRMC-Experimenten an frischen Proben von **1** und **2**. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse aufgeführt, die mit der linearen, nur aus

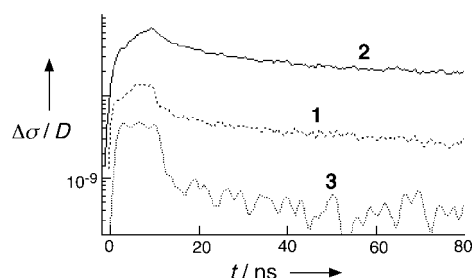


Abbildung 4. Mit der PR-TRMC-Technik aufgenommene strahlungsinduzierte Leitfähigkeitstransienten der Bisharnstoffverbindungen **1–3** (Pulslänge 10 ns, Mikrowellenfrequenz 34 GHz). Die bezüglich der Dosis normierte Leitfähigkeit $\Delta\sigma/D$ ist in Sm^2J^{-1} angegeben.

Alkylketten und Harnstoffeinheiten bestehenden Verbindung **3** erhalten wurden. Die Leitfähigkeit von **3** lag nahe der Nachweisgrenze des Systems, was für eine sehr geringe Beweglichkeit der Ladungsträger spricht. Man beachte, daß der Startwert (während des 10 ns dauernden Anregungspulses) im wesentlichen auf Luftspuren in der Probe beruht. Die nach dem Puls verbleibende Transiente, die innerhalb von 20 ns auf das Rauschniveau abfällt, kann einer Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma/D$ von maximal $9 \times 10^{-10} \text{ Sm}^2\text{J}^{-1}$ zugeschrieben werden, was $\Sigma\mu_{\min} < 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für **3** entspricht. Hingegen ist das Leitfähigkeitssignal von **1** ($\Delta\sigma/D = 8 \times 10^{-9} \text{ Sm}^2\text{J}^{-1}$) deutlich größer als das von **3** und außerdem vergleichsweise langlebig, womit deutlich wird, daß die Einführung einer Thiopheneinheit in die Bisharnstoffverbindung die Ausbildung effektiver Ladungstransportwege bewirkt ($\Sigma\mu_{\min} = (1 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für **1**). Das Signal von **2** ist nochmals deutlich intensiver ($\Delta\sigma/D = 4 \times 10^{-8} \text{ Sm}^2\text{J}^{-1}$). Dies könnte mit einer erheblich besseren π -Überlappung

zwischen Nachbarmolekülen als Folge der beiden zentralen Thiopheneinheiten erklärt werden. Der Beweglichkeitswert von **2** ($\Sigma\mu_{\min} = (5 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ist in der Tat wesentlich größer als der eines Bithiophenoligomers mit Cyclohexyl-Endgruppen ($\Sigma\mu_{\min} = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), das mit der PR-TRMC-Technik untersucht worden waren,^[18] und als der von unsubstituiertem Quaterthiophen, das in derselben Arbeit erwähnt wird ($\Sigma\mu_{\min} < 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Somit führt die durch die zwei Harnstoffeinheiten hervorgerufene Anordnung von **2** im Festkörper dazu, daß die Beweglichkeit in ihm eindeutig höher ist als in den beiden kleinen Oligothiophenen. Frühere PR-TRMC-Experimente zur Leitfähigkeit alkylsubstituierter Polythiophene^[19] ergaben eine Beweglichkeit $\Sigma\mu_{\min}$ von $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, die von der Länge der Alkylseitenkette unabhängig war. Der Wert von **2** liegt bereits nahe am Wert dieser Polymere, obwohl **2** nur zwei konjugierte Thiopheneinheiten enthält!

Fasern aus linearen Bisharnstoffverbindungen haben alle eine hervorragende thermische Stabilität, die auf unendlichen Ketten aus Wasserstoff-verbrückten Harnstoffeinheiten beruht. Bei den Fasern aus **1** und **2** zeigt sich dies in Schmelztemperaturen von 143 bzw. 177 °C. Oberhalb dieser Temperaturen zersetzen sich die Substanzen langsam. Bis zum jeweiligen Schmelzpunkt treten keine wesentlichen Änderungen der Leitfähigkeit auf. Somit bleibt der durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erzielte Ordnungsgrad über einen großen Temperaturbereich bestehen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, daß die Ladungsbeweglichkeiten von zwei Harnstoffeinheiten tragenden Thiophenen (**1** und **2**) im Vergleich zu (Oligo)thiophenen und insbesondere deren niederen Vertretern bemerkenswert hoch sind, vor allem wenn man bedenkt, daß die aromatischen Thiopheneinheiten nur einen sehr kleinen Volumenanteil des Materials ausmachen. Aus diesem Grund muß die hohe Ladungsbeweglichkeit auf einer wohldefinierten Anordnung der Thiopheneinheiten in dicht gepackten Schichten beruhen, eine Anordnung, die wohl durch die Harnstoffeinheiten erzwungen wird. Daher sind diese zwei Harnstoffeinheiten tragenden Thiophene mit ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation durch Wasserstoffbrückenbindungen vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in Ladungstransportvorrichtungen auf der Basis organischer Halbleiterschichten. Forschungsanstrengungen in dieser Richtung sind im Gange.

Experimentelles

Synthese und Eigenschaften von **3** sind in Lit. [9] beschrieben.

2,5-Bis(4-chlorbutyl)thiophen 4: Zu einer Lösung von Thiophen (10.15 g, 121 mmol) in 150 mL THF wurden 2.5 M *n*BuLi in Hexan (104 mL, 260 mmol) und 1-Brom-4-chlorbutan (42.8 g, 250 mmol) gegeben. Der anfängliche Temperaturanstieg wurde durch Kühlen mit einem Kaltwasserbad kontrolliert. Danach wurde ca. 12 h bei 40–50 °C gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung und Extraktion des Produkts mit Diethylether verblieb ein dunkelbrauner Rückstand, der durch Säulenchromatographie (basisches Al_2O_3 , Aktivität I, Pentan) gereinigt wurde. **4** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (30.5 g, 115 mmol, 95.0 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.77\text{--}1.90$ (m, 8H), 2.81 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 4H), 3.57 (t, $^3J(\text{H,H}) = 3.7$ Hz, 4H), 6.60 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 28.7, 29.2, 31.7, 44.7, 123.8, 142.4$. MS: m/z : 264 [M^+].

2,5-Bis(4-azidobutyl)thiophen 5: Zu einer Suspension von NaN_3 (8.26 g, 127 mmol) in 100 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) wurde **4** (12.28 g, 46.3 mmol) gegeben und danach die Temperatur auf 50 °C erhöht und bei dieser Temperatur ca. 12 h gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung und Extraktion des Produkts mit Diethylether verblieb eine gelbe Flüssigkeit, die nach Säulenchromatographie (basisches Al_2O_3 , Aktivität I, Pentan/ CH_2Cl_2 9/1) **5** als farblose Flüssigkeit lieferte (12.78 g, 45.9 mmol, 99 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.41–1.50 (m, 4H), 1.58–1.65 (m, 4H), 2.66 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 4H), 2.71 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 4H), 6.51 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 28.8, 29.8, 33.0, 41.8, 123.3, 142.7; MS: m/z : 278 [M^+].

2,5-Bis(4-aminobutyl)thiophen 6: Zu einer Lösung von **5** (12.08 g, 43.4 mmol) in 150 mL Ethanol wurden 120 mg Pd/C (10 %) gegeben. Ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon wurde am Kolben angeschlossen und die Mischung bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war die Reaktion nach etwa 5 h vollständig. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei eine farblose Flüssigkeit zurückblieb (9.82 g, 43.4 mmol, 100 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.41–1.50 (m, 4H), 1.58–1.65 (m, 4H), 2.66 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 4H), 2.71 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 4H), 6.51 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 28.8, 29.8, 33.0, 41.8, 123.3, 142.7; MS: m/z : 226 [M^+].

2,5-Bis(4-(3-dodecylureido)butyl)thiophen 1: Zu einer Lösung von **6** (0.98 g, 4.33 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von Dodecylisocyanat (1.89 g, 8.95 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die resultierende Mischung wurde 3 h gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und es blieb ein creme-weißer Feststoff zurück. Dieser wurde in siedendem Toluol/Propanol (9/1 Volumenanteile) gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, wonach das Produkt als weißes Pulver anfiel (1.88 g, 2.90 mmol, 67 %). Schmp. 143 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.88 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 6H), 1.28 (br.s.), 1.37–1.51 (m), 1.57–1.66 (m), 2.73 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 4H), 3.01 (m, 8H), 5.45 (br.s., 4H), 6.59 (s, 2H); Elementaranalyse: ber.: C 70.3, H 11.2, N 8.6, S 4.9 %; gef.: C 70.0, H 11.1, N 8.6, S 4.9 %; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3322 (NH), 1620 (Amid-I), 1574 cm^{-1} (Amid-II); UV/Vis (1,2-Dichlorethan, 80 °C): λ_{max} (ϵ) = 242 nm (6850).

5,5'-Bis(4-chlorbutyl)-2,2'-bithiophen 7: Diese Verbindung wurde wie für **4** beschrieben ausgehend von 2,2'-Bithiophen hergestellt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (basisches Al_2O_3 , Aktivität I, Pentan/ CH_2Cl_2 7/1) wurde ein schwach gelber Feststoff in 93 % Ausbeute erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.81–1.90 (m, 8H), 2.84 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 4H), 3.56 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 3.7 Hz, 4H), 6.68 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.7 Hz, 2H), 6.92 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.7 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 28.7, 29.3, 31.8, 44.7, 122.8, 125.0, 135.5, 143.5; MS: m/z : 346 [M^+].

5,5'-Bis(4-azidobutyl)-2,2'-bithiophen 8: Diese Verbindung wurde wie für **5** beschrieben ausgehend von **7** hergestellt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (basisches Al_2O_3 , Aktivität I, Pentan/ CH_2Cl_2 7/1) wurde ein schwach gelber Feststoff in 98 % Ausbeute erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.66–1.81 (m, 8H), 2.84 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 4H), 3.31 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 4H), 6.69 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.7 Hz, 2H), 6.93 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.7 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 28.1, 28.5, 29.5, 51.0, 122.7, 124.9, 135.4, 143.4; MS: m/z : 360 [M^+].

5,5'-Bis(4-aminobutyl)-2,2'-bithiophen 9: Diese Verbindung wurde wie für **6** beschrieben ausgehend von **8** hergestellt. Sie wurde als farblose Flüssigkeit erhalten, die sich langsam verfestigte (Ausbeute 100 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.48–1.58 (m, 4H), 1.64–1.76 (m, 4H), 2.73 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 4H), 2.80 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 4H), 6.66 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 2H), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 28.7, 29.8, 33.1, 41.8, 122.7, 124.9, 135.4, 143.4; MS: m/z : 308 [M^+].

5,5'-Bis(4-(3-dodecylureido)butyl)-2,2'-bithiophen 2: Diese Verbindung wurde wie für **1** beschrieben ausgehend von **9** hergestellt. Schmp. 177 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.88 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 6H), 1.28 (br.s.), 1.37–1.42 (m, 4H), 1.45–1.54 (m, 4H), 1.61–1.69 (m, 4H), 2.79 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 4H), 2.97–3.09 (m, 8H), 5.38 (br.s., 2H), 5.44 (br.s., 2H), 6.73 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 2H), 6.94 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 2H); Elementaranalyse: ber.: C 69.0, H 10.2, N 7.7, S 8.8 %; gef.: C 68.5, H 10.3, N 7.6, S 8.7 %; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3352, 3324 (NH), 1616 (Amid-I), 1572 cm^{-1} (Amid-II); UV/Vis (1,2-Dichlorethan, 80 °C): λ_{max} (ϵ) = 319 nm (12300).

Gelierungsexperimente: Diese Experimente sowie die Charakterisierung der Gele und der festen Fasern durch DSC, Licht- und Elektronenmikroskopie sowie Pulverröntgenbeugung wurden wie bereits für andere Bisharnstoffverbindungen beschrieben^[9] durchgeführt. Für die UV/Vis-Messungen wurden Gele von **1** (3 mm) oder **2** (2.5 mm) in 1,2-Dichlorethan in einer 1-mm-Quarzelle präpariert. Die UV/Vis-Spektren wurden bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C in Intervallen von 10 K aufgenommen.

Molecular Modeling: Es wurden die Programme Charmm^[16] und QUANTA96 von Molecular Simulations Inc. verwendet. Orientierende Berechnungen wurden für die Gasphase mit einer Dielektrizitätskonstanten von 1 und unter Berücksichtigung des Bereichs bis 15 Å für nichtbindende Wechselwirkungen sowie mit einer Schaltfunktion für Werte zwischen 11 und 14 Å durchgeführt. Für die abschließende Energieminimierung wurde die Ewald-Summierung mit einem Grenzwert von 20 Å für nichtbindende Wechselwirkungen verwendet. Elektrostatische Punktladungen wurden aus Vorlagen entnommen, die Bestandteil von QUANTA sind. Zur Erzeugung einer systematischen Suche wurde ein Charmm-Skript geschrieben, das eine Implementierung der Clustermethode von Gavezotti^[15] unter Eingrenzung auf translatorische Symmetrioperationen ist. Jede Suche wurde mit einer anderen Konformation der Bisharnstoffverbindung begonnen und lieferte fünf bis zehn Teststrukturen. Diese wurden jeweils bis zu einem Energiegradienten von 0.00005 energieminiert.

Eingegangen am 28. August 1998,

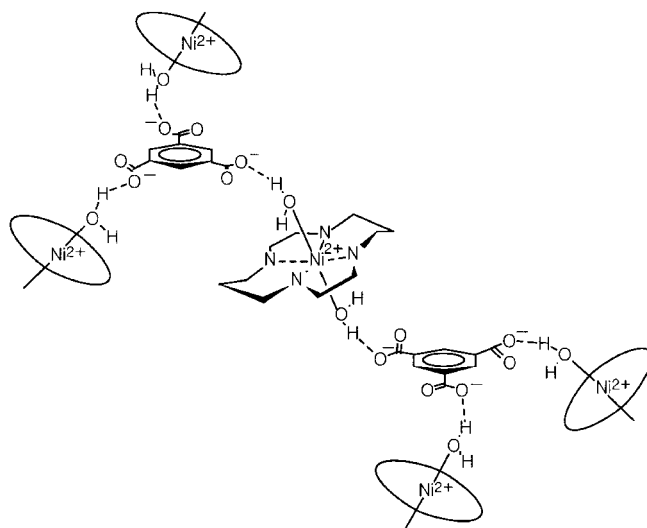
veränderte Fassung am 15. Februar 1999 [Z12347]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1393–1397

Stichwörter: Gele • Leitfähige Materialien • Mikrowellen-leitfähigkeit • Supramolekulare Chemie

- [1] a) A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science* **1995**, *268*, 270–271; b) G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365–377; c) Z. Bao, A. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 207–208.
- [2] a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541; b) F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 922–925.
- [3] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Oxford University Press, New York, **1982**.
- [4] a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 402–428; b) X.-C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A. B. Holmes, S. C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S. J. Teat, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206–2207.
- [5] a) T. Siegrist, C. Kloc, R. A. Laudise, H. Katz, R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 379–383; b) R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 557–561; c) Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108–4110; d) für eine neue Arbeit über Polythiophene siehe: T. Bjørnholm, D. R. Greve, N. Reitzel, T. Hassenkam, K. Kjaer, P. B. Howes, N. B. Larsen, J. Bøgelund, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, R. D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7643–7644.
- [6] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327; b) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383–2420.
- [7] a) F. D. Lewis, J.-S. Yang, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2772–2773; b) H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2382–2384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2244–2246; c) C. L. Schauer, E. Matwey, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10245–10246.
- [8] a) X. Zhao, Y. L. Chang, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6627–6634; b) M. C. Etter, Z. Urbańczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8415–8426; c) M. D. Hollingsworth, M. E. Brown, B. D. Santarsiero, J. C. Huffman, C. R. Ross, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1227–1244; d) J. J. Kane, R.-F. Liao, J. W. Lauer, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*,

- 12003–12004; e) M. de Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12675–12676.
- [9] a) J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 281–284; b) J. van Esch, S. De Feyter, R. M. Kellogg, F. De Schryver, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1238–1243.
- [10] a) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133–3159; b) K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1996**, 885–886.
- [11] a) Y. Mido, *Spectrochim. Acta A* **1973**, *29*, 431–438; b) J. Jadzyn, M. Stockhausen, B. Zywicki, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 754–757.
- [12] a) R. Kasha, H. R. Rawls, M. Asraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392; b) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 11–14; c) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207–210.
- [13] O. Wörz, G. Scheibe, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 381.
- [14] M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1995**, *102*, 3580–3586, zit. Lit.
- [15] A. Gavezotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4622–4629.
- [16] B. R. Brooks, R. E. Brucoleri, D. B. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187–217.
- [17] J. M. Warman, M. P. de Haas in *Pulse-Radiolysis* (Hrsg.: Y. Tabata), CRC, Boca Raton, FL, USA, **1991**, S. 101.
- [18] M. P. de Haas, G. P. van der Laan, B. Wegewijs, D. M. de Leeuw, P. Bäuerle, D. B. A. Rep, D. Fichou, *Synth. Met.*, im Druck.
- [19] G. P. van der Laan, M. P. de Haas, A. Buik, B. de Ruiter, *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 4930.



Schema 1. Vorschlag zu den Bindungsverhältnissen bei der Bildung des Netzes.

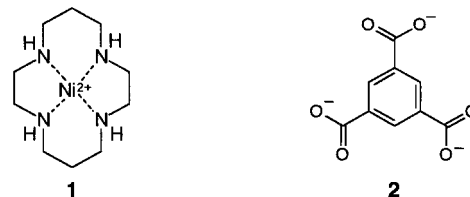
und auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierten Wassermolekülen und den Carboxylatsauerstoffatomen des Trianions von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure **2** (BTC^{3-}). Einige makrocyclische Nickel(II)-Komplexe mit planar-quadratischer Koordinationsgeometrie

Selbstassoziation eines molekularen Blumenbandes unter Bildung eindimensionaler Kanäle und Einschluß von Glucose**

Hye Jin Choi, Taek Soon Lee und
Myunghyun Paik Suh*

Die supramolekulare Chemie hat ein Stadium erreicht, das den Entwurf und die Realisierung molekularer Feststoffe mit spezifischer Netztopologie^[1] und potentiell interessanten Eigenschaften^[2] ermöglicht. Die Selbstassoziation organischer Moleküle mit Metallionen-Bausteinen kann zur Bildung mehrdimensionaler Netze führen, die Kanäle oder Hohlräume unterschiedlicher Größe und Form aufweisen.^[3, 4] Zwar wurden makrocyclische Komplexe selten zum Aufbau supramolekularer Netze verwendet, doch könnten sie durchaus als multifunktionelle Bausteine dienen.^[5]

Wir stellen hier ein neuartiges dreidimensionales Netz vor, das aus einem Nickel(II)-Komplex gebildet wird und eindimensionale Kanäle enthält. Unsere Aufbaustrategie (Schema 1) beruhte auf der Fähigkeit des Nickel(II)-Komplexes von Cyclam **1**, Wassermoleküle als axiale Liganden^[6, 7] zu binden,



stehen in wässriger Lösung mit der sechsfach koordinierten Spezies im Gleichgewicht, die zwei Wassermoleküle in der *trans*-Position gebunden hat. Diese sechsfache Koordination wird durch den Liganden Cyclam am stärksten begünstigt.^[6] Darüber hinaus kann **2** als trigonaler Dreifachverbinder zum Aufbau supramolekularer Strukturen verwendet werden.^[3b, 5, 8] Obwohl $\text{H}_3\text{-2}$ selbst unendliche zweidimensionale Gitter in Wabenform bildet, sind deren Poren üblicherweise infolge gegenseitiger Gitterdurchdringung oder -verkettung gefüllt, weshalb bisher nur selten über nichtcatenierte Strukturen von **2** berichtet wurde, deren Hohlräume durch organische Gastmoleküle besetzt sind.^[9] Werden **1** und **2** in Wasser zur Selbstassoziation gebracht, wird jeder Nickel(II)-Makrocyclus mit zwei Einheiten **2** ober- und unterhalb der jeweiligen Makrocyclusebene wechselwirken, und jede Einheit **2** wird mit drei Nickel(II)-Einheiten wechselwirken, da **2** drei Carboxylatgruppen enthält. Nach diesem Bauplan sollte der Aufbau zu einem dreidimensionalen Netz führen.

Ein dreidimensionales supramolekulares Netz $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ **3**, das als ein molekulares Blumenband bezeichnet werden kann, wurde aus **1** und **2** in Wasser aufgebaut. Die supramolekulare Verbindung **3** ist äußerst stabil. Sie ist sowohl in den gängigen organischen Lösungsmitteln als auch in kaltem Wasser unlöslich und behält seine Kristallmorphologie auch nach Erhitzen des

[*] Prof. Dr. M. P. Suh, H. J. Choi, T. S. Lee
Department of Chemistry Education and Center for Molecular Catalysis
Seoul National University
Seoul 151–742 (Republik Korea)
Fax: (+82) 2-8890749
E-mail: mpsuh@plaza.snu.ac.kr
mpsuh@snu.ac.kr

[**] Diese Arbeit wurde von der Korea Science and Engineering Foundation (96-0501-03-01-3) und vom Center for Molecular Catalysis unterstützt.