

Starre anellierte Kohlenstoff-Schwefel-Strukturen**

Tomás Torroba* und María García-Valverde

Stichwörter:

Annulene · Helicale Strukturen · Makrocyclen · Polythiophene · Schwefelheterocyclen

Polythiophene wurden intensiv untersucht, weil sich diese hoch geordneten leitfähigen Polymere^[1] als dünne organische Filme für elektronische Bauteile eignen (z.B. Leuchtdioden,^[2] Feldefekttransistoren,^[3] organische Photovoltaik-Beschichtungen für Solarzellen^[4] und elektrochrome Fenster^[5]). Als lösliche Polyelektrolyte finden sie Anwendung in der Polynukleotid- oder Polypeptiderkennung.^[6] Das rasch wachsende Arbeitsgebiet zieht Wissenschaftler verschiedener Disziplinen auf der Suche nach organischen Elektronikwerkstoffen an. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei den Oligothiophenen zuteil, weil sie sich durch besondere Stabilität und einfache Modifizierbarkeit bei der Herstellung aktiver elektronischer Materialien^[7] und selbstorganisierender Nanostrukturen für die Bottom-up-Synthese elektronischer Funktionseinheiten^[8] auszeichnen.

Ein entscheidender Vorteil der Oligomere ist ihre definierte Struktur, die eine Korrelation zwischen den Eigenschaften und der Länge der Kette oder des konjugierten Systems ermöglicht. Außerdem bieten Oligomere bei der Bildung dünner Filme, die für die meisten Bauteile benötigt werden, eine größere Flexibilität als Monomere. Da Unterschiede in der dreidimensionalen Faltung der Oligothiophene besonders wichtig für die elektronischen Eigen-

schaften des Materials sind, wurde in verschiedenen Ansätzen versucht, hoch stereoreguläre Anordnungen selbstorganisiert aufzubauen. So wurden Hybridmaterialien hergestellt, in denen Oligothiophenkerne durch Dendrone umhüllt sind; dies erhöht die Löslichkeit und erleichtert dadurch die Herstellung neuer Nanokomposite.^[9] Im Unterschied dazu besteht das Dendrimer **1**, das kürzlich von Advincula und Mitarbeitern beschrieben wurde, nur aus Thiopheneinheiten (Abbildung 1).^[10]

wurden, bleiben die wünschenswerten Eigenschaften der Oligothiophene erhalten, während Abweichungen von der Planarität, die die Konjugation unterbrechen und die Bandlücke im festen Zustand beeinflussen, begrenzt werden (Abbildung 2).^[11c]

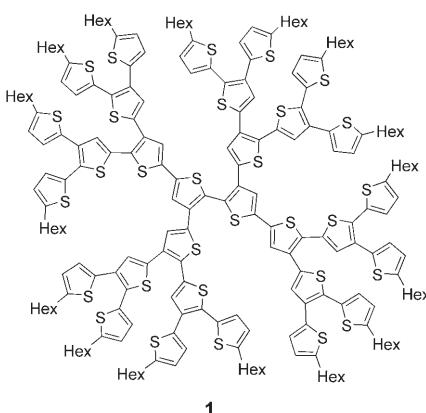


Abbildung 1. Dendrimer **1**.^[8b]

Durch die Selbstorganisation des Thiophendendrimers entstanden globuläre Aggregate auf Glimmeroberflächen und Nanodrähte auf Graphitoberflächen, was zeigt, dass Molekülform und -größe sowie nichtkovalente intermolekulare Wechselwirkungen die Bildung von Nanostrukturen aus **1** auf Oberflächen steuern.

Auf der Suche nach leistungsfähigeren Oligothiophenen wurde die Stabilität des Thiophenrings mit der Planarität starrer oder sich selbst fixierender Gruppen kombiniert.^[11] In Systemen wie **2**, die von Roncali et al. beschrieben

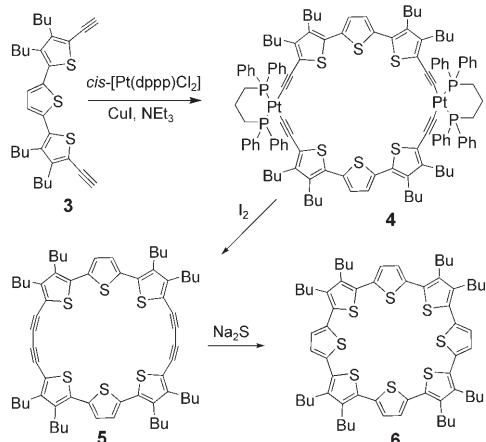
Abbildung 2. Intramolekulare Wechselwirkungen in Oligothiophen **2**.^[11c]

Ein weiterer innovativer Ansatz stammt von Bäuerle und Mitarbeitern. Sie synthetisierten makrocyclische Cyclo[n]thiophene ($n=8, 12, 16$ und 18) und vollständig konjugierte Oligothiophendiacylene mit zwei Butylsubstituenten an jeder zweiten Thiopheneinheit und diskutierten die physikalischen Eigenschaften dieser neuen Verbindungen in mehreren Artikeln.^[12] Die Reaktion von *cis*-[Pt(dppp)Cl₂] und Terthiophendiin **3** in Gegenwart von CuI und NET₃ ergab **4** (91 %), das nach Zugeben von Iod durch reduktive Eliminierung das gespannte cyclodimere Terthiophendiin **5** freisetzte (54 %). Diese Verbindung wurde anschließend mit Natriumsulfid in das Cyclo[8]thiophen **6** umgewandelt (19 %; Schema 1).^[12a]

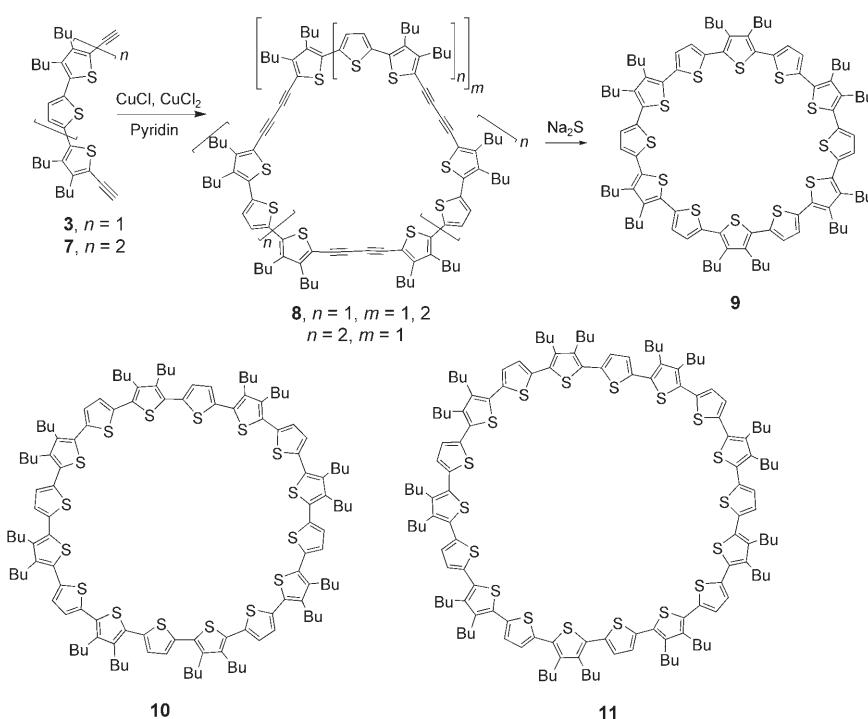
Nach einem ähnlichen Verfahren wurden Ter- und Quinquethiophendiin **3** und **7** in Gegenwart von CuCl₂/Pyridin zu den makrocyclischen Oligothiophen-Diacetylenen **8** gekuppelt (bis 12 % Ausbeute). Die Reaktion mit Na₂S lieferte die Cyclo[n]thiophene **9** ($n=12$; 23 %), **10** ($n=16$; 27 %) und **11** ($n=18$; 7 %; Schema 2).^[12b-c] Der bemerkens-

[*] Prof. T. Torroba, Dr. M. García-Valverde
Fakultät für Chemie
Universität Burgos
09001 Burgos (Spanien)
Fax: (+34) 947-258087
E-Mail: ttorroba@ubu.es

[**] Die Arbeiten wurden von der Dirección General de Investigación Spanien (CTQ2006-15456-C04-04/BQU) gefördert.



Schema 1. Synthese von Octabutylcyclo[8]thiophen 6.^[11a] dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan.



Schema 2. Synthese von Cyclo[12]-, Cyclo[16]- und Cyclo[18]thiophenen (9–11).^[12c]

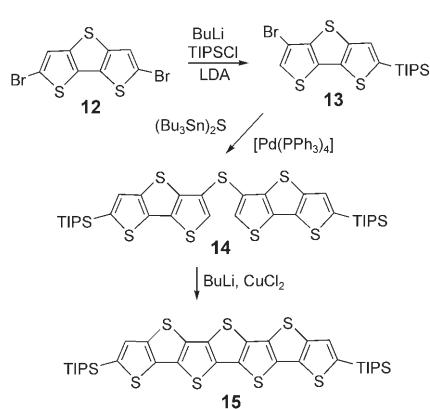
werte 54-gliedrige innere Ring von Heterocyclus **11** hat einen Durchmesser von 2 nm.

Die Festkörperstruktur wurde für einige dieser Verbindungen mit Rastertunnelmikroskopie untersucht; die Moleküle bildeten jeweils regelmäßige hexagonale Nanostrukturen.^[12d–e] Größere Ringe wie Cyclo[30]thiophen in der *anti*-Konformation wurden als stabile Polythiophenmodelle prognostiziert.^[13] Abweichungen von der Planarität durch Verdrehungen um Einzelbindungen verringern allerdings die Konjugation in

all diesen α -Oligothiophenen. Dies kommt in vollständig anellierten konjugierten Oligomeren nicht vor, da diese eine starre Struktur haben. Die Stabilität ist stark verbessert und die π -Stapelung der Moleküle erleichtert den Ladungstransport. Vollständig anellierte α -Oligothiophene oder Oligothienoacene vereinen die strenge Planarität und die ausgedehnte Konjugation der Acene mit der chemischen Stabilität der Oligothiophene. Die starren π -konjugierten Gerüste haben eine festgelegte Konformation und einzigartige elektro-

nische Eigenschaften. Sie sind auch als Modelle für das hypothetische Thienoacen-Polymer (C_2S)_n von großem Interesse.

Die Synthese von disilyliertem Pentathienoazol durch eine intramolekulare dreifache Cyclisierung eines Bis(*o*-bromthienyl)diacetylen mit nachfolgender Schwefelextrusion wurde vor kurzem von Yamaguchi et al. beschrieben.^[14] Pentathienoacen selbst wurde von Matzger et al. nach einem anderen, sehr effizienten Verfahren für Oligothienoazole synthetisiert, das auch für die Synthese von Heptathienoacen **15** verwendet wurde.^[15b] **14** entstand in 75 % Ausbeute durch die palladiumkatalysierte Kupplung von $Bu_3SnSSnBu_3$ mit Dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophen **13**, das seinerseits in 54 % Ausbeute aus **12** hergestellt wurde (Schema 3). Es folgte

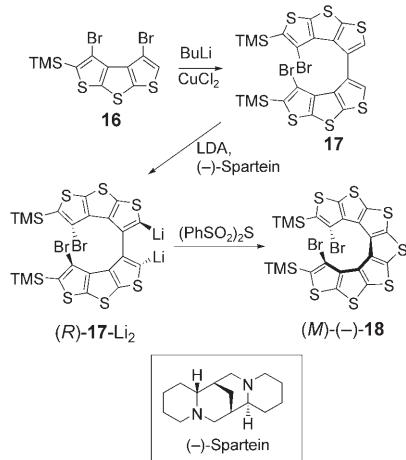


Schema 3. Synthese von Heptathienoacen 15.^[15b] TIPS = Triisopropylsilyl, LDA = Lithium-diisopropylamid.

der oxidative Ringschluss von **14** zu **15** (68 %), das durch Desilylierung mit Trifluoressigsäure in fast quantitativer Ausbeute in Heptathienoacen überging. Die Effekte der Anellierung auf die Festphaseneigenschaften von α -Oligothiophenen wurden ebenfalls untersucht.^[15a]

Im Unterschied zur Anellierung von α -Oligothiophenen, die planare, quasi-lineare konjugierte π -Systeme ergibt, führt die Anellierung linearer β -Oligothiophene durch Thiopheneinheiten zu helicalen Kohlenstoff-Schwefel-Oligomeren (C_2S)_n mit großen Werten für n und der charakteristischen Kurvenform von Helicenen.^[16] Solche ästhetischen Strukturen finden sich auch in kreuz-

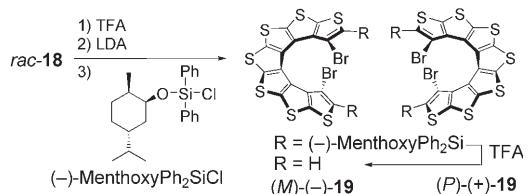
konjugierten π -Systemen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Gerüsten; in den β -Oligothiophenen befinden sich alle Schwefelatome an der Peripherie des Moleküls und erleichtern so zahlreiche intermolekulare S··S-Kontakte, die die effektive Dimensionalität der elektronischen Struktur erhöhen und die Transporteigenschaften verbessern. Eine wichtige Neuerung auf diesem Gebiet gelang Rajca und Mitarbeitern mit der stufenweisen asymmetrischen Synthese und Enantiomerentrennung von anellierte helicalem β -Heptathiophen **18** und β -Undecathiophen **24** (Schema 4).^[17]



Schema 4. Synthese des enantiomerenangereicherten Kohlenstoff-Schwefel-[7]Helicens **18**.^[17b] TMS = Trimethylsilyl.

Enantiomerenangereichertes β -Heptathiophen **18** wurde durch Lithium-Brom-Austausch aus Dithienothiophen **16** (aus 3,4-Dibromthiophen) und anschließende Oxidation des intermediären Aryllithiums zum Bis(dithienothiophen) **17** mit 60 % Ausbeute hergestellt. Die Umsetzung von **17** mit LDA und $(-)$ -Spartein ergab das axial-chirale α, α' -dilithierte **17**-Li₂, das mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid zu dem [7]Helicen $(-)$ -**18** reagiert (37 % Ausbeute, 47 % ee; Schema 4).

Da die Spartein-vermittelte Synthese nur einen relativ niedrigen ee-Wert für $(-)$ -**18** ergab, wurden die Enantiomere des [7]Helicens mithilfe des Menthol-substituierten chiralen Chlorsiloxans $(-)$ -MenthoxylPh₂SiCl getrennt (Schema 5). Dazu wurden beide TMS-Gruppen von racemischem **18** mit TFA



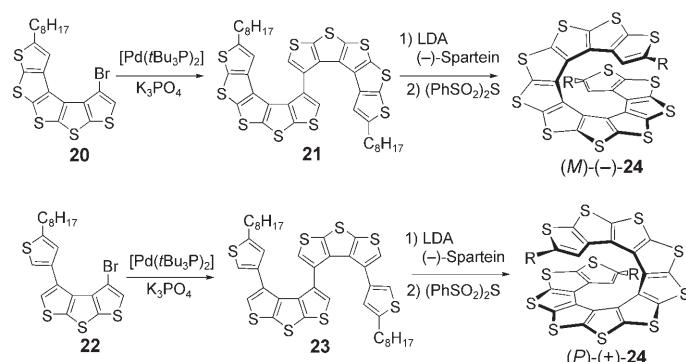
Schema 5. Racematspaltung des Kohlenstoff-Schwefel-[7]Helicens **19**.^[17b] TFA = Trifluoressigsäure.

abgespalten; anschließend wurden beide α -Positionen mit LDA deprotoniert, und das Lithiierungsprodukt wurde mit $(-)$ -MenthoxylPh₂SiCl abgefangen. Das Diastereomerengemisch der Disiloxane wurde chromatographisch getrennt, und das Entfernen der Siloxangruppen mit TFA ergab die [7]Helicene $(-)$ -**19** und $(+)$ -**19** (R = H; Schema 5).^[17b] Rajca et al. erhielten auch ein enantiomerenreines Phenyl- β -Thiophen-[7]helicen.^[17c]

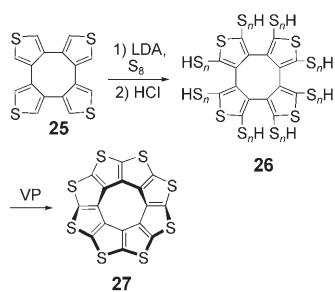
Rajca und Mitarbeiter zeigten nach der wegweisenden asymmetrischen Synthese des helicalen α -Undecathiophens **24**, dass die transparenten kreuzkonjugierten [n]Helicene mit großen *n*-Werten außergewöhnliche chirale Materialien sind. Die Syntheseansätze für **24** beruhen auf einer Mono- oder Tri-anellierung unter asymmetrischer Induktion durch $(-)$ -Spartein (Schema 6).^[17a] Beim Monoanellierungsansatz gelangt man durch palladiumvermittelte reduktive C-C-Homokupplung von [5]Helicen **20** zum Decathiophen **21** (70 %). Die Umsetzung von **21** mit LDA in Gegenwart von $(-)$ -Spartein ergab nach anschließender Zugabe von $(\text{PhSO}_2)_2\text{S}$ das [11]Helicen $(-)$ -**24** (59 %, 19 % ee). Im zweiten Ansatz lieferte die palladiumvermittelte reduktive C-C-Homokupplung von Tetraethiophen **22** das Octathiophen **23** (74 %), das

dann mit LDA/ $(-)$ -Spartein behandelt und mit $(\text{PhSO}_2)_2\text{S}$ abgefangen wurde. Dabei entstand das Trianellierungsprodukt $(+)$ -**24** (3 %, 17 % ee).^[17d] Die Wege über die Mono- und die Trianellierung führen zu [11]Helicen **24** mit entgegengesetzter Konfiguration.

Vor kurzem wurden solche helicalen Strukturen zu hochsymmetrischen Makrocyclen mit ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften geschlossen. Diese Polythiacirculene aus anellierten Thiophenringen haben die allgemeine Summenformel $(\text{C}_2\text{S})_n$ mit einer beliebigen Ringanzahl *n*; sie stellen eine andere Form von Kohlenstoffsulfid dar. In der jüngsten Veröffentlichung zu diesem Gebiet berechneten Nenajdenko et al. die minimale Spannungsenergie für ebene Thiophencirculene mit *n* = 8 und *n* = 9 und beschrieben eine kurze Synthese für Octathiopho[8]circulen (**27**), das erste heterocyclische Circulen (Schema 7).^[18] Dabei resultierte die Umsetzung von **25** (hergestellt aus 3,4-Dibromthiophen) mit LDA und Schwefel in der vollständigen Sulfurierung freier Thiophenpositionen und der effizienten Bildung eines intermediären Polythiollats, das durch Ansäuern in das Polythiol **26** überging. Die Vakuumpyrolyse des rohen Polythiols führte zum gewünschten Circulen **27** (80 % von **25**; Schema 7).



Schema 6. Synthese des Kohlenstoff-Schwefel[11]-Helicens **24** (R = C₈H₁₇).^[17a]



Schema 7. Synthese von Octathio[8]circulen (27).^[18a] VP = Vakuumpyrolyse.

ma 7).^[18] Zum Vergleich: Für das unbekannte [8]Circulen ($C_{32}H_{16}$) wurde eine gefaltete, nichtplanare aromatische Struktur vorhergesagt; nur für ausgedehnte Annulene erwartet man einen stabilen planaren Molekülbau.^[19] Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigten für **18**, **24** und **27** Strukturen mit starren Kohlenstoff-Schwefel-Gerüsten, deren Schwefelatome nach außen weisen (Abbildung 3).^[17-18]

Die Synthesemethoden für diese ungewöhnlichen Strukturen sollten auch auf weitere gespannte Heterocyclen

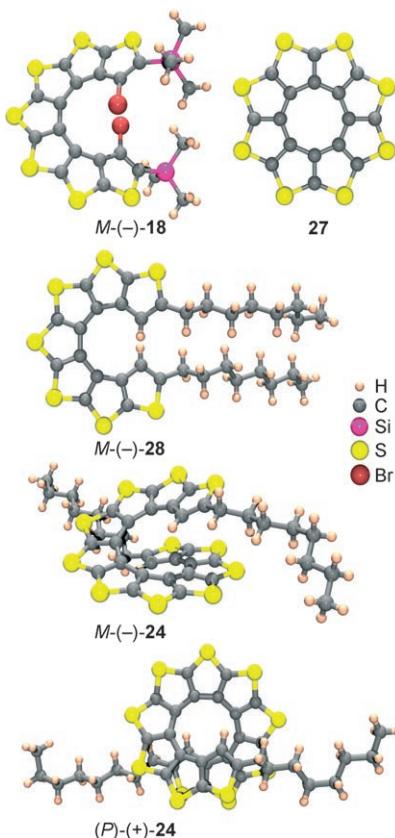


Abbildung 3. Strukturen der Helicene **18** und **24**, des Circulens **27** und des Dialkyl[7]helicens **28** im Kristall.^[17-18]

anwendbar sein, und dies könnte zu neuen Materialien mit vielfältigen elektronischen Eigenschaften führen. Ganz aktuell ist die Beschreibung der ersten chiralen Möbius-[16]Annulen-Kohlenwasserstoffe, über deren Aromatizität seitdem diskutiert wird.^[20] Jetzt ist wahrscheinlich der richtige Augenblick, etwas Schwefel – in Form von Thiophenen – in Möbius-Annulene einzuführen, um neue organische elektronische Materialien zu entdecken.

Online veröffentlicht am 17. November 2006

17, 242–249. Photoreaktive Bauteile: W. Huang, G. Masuda, S. Maeda, H. Tanaka, T. Ogawa, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 607–619.

- [8] a) S. Westenhoff, A. Abrusci, W. J. Feast, O. Henze, A. F. M. Kilbinger, A. P. H. J. Schenning, C. Silva, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1281–1285; b) O. Henze, W. J. Feast, F. Gardebein, P. Jonkheijm, R. Lazzaroni, P. Leclère, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5923–5929; c) A. Herland, P. Björk, K. P. R. Nilson, J. D. M. Olsson, P. Åberg, P. Konradsen, P. Hammarström, O. Inganäs, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1466–1471; d) Übersicht: P. Leclère, M. Surin, P. Viville, R. Lazzaroni, A. F. M. Kilbinger, O. Henze, W. J. Feast, M. Cavallini, F. Biscarini, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4452–4466.
- [9] a) S. Deng, J. Locklin, D. Patton, A. Baba, R. C. Advincula, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1744–1751; b) D. Patton, J. Locklin, M. Meredith, Y. Xin, R. Advincula, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5063–5070; c) P. Furuta, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13173–13181; d) J. Alvarez, L. Sun, R. M. Crooks, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3995–4001; e) J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7042–7051.
- [10] a) C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, A. Gies, W. Nonidez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8735–8743; b) C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2067–2070. Ein hybrides Dendrimer ist beschrieben in c) W. J. Mitchell, N. Kopidakis, G. Rumbles, D. S. Ginley, S. E. Shaheen, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4518–4528.
- [11] a) K. R. Radke, K. Ogawa, S. C. Rasmussen, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5253–5256; b) D. J. Crouch, P. J. Skabara, M. Heeney, I. McCulloch, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2005**, 1465–1467; c) M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videlot, J. Ackermann, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3742–3752.
- [12] a) G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948–949; b) G. Fuhrmann, J. Krömer, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, 119, 125–126; c) J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteriz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3623–3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3481–3486. Selbstorganisation: d) E. Mena-Osteriz, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 609–616; e) E. Mena-Osteriz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 243–246.
- [13] S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2972–2981.

- [14] a) T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5301–5304; b) K. Kudoh, T. Okamoto, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2374–2377.
- [15] a) X. Zhang, J. P. Johnson, J. W. Kampf, A. J. Matzger, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3470–3476; b) X. Zhang, A. P. Côté, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502–10503. Ältere Syntheseverfahren sind zusammengestellt in c) T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11055–11077.
- [16] Highlight: A. Urbano, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4116–4119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3986–3989.
- [17] a) M. Miyasaka, A. Rajca, M. Pink, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13806–13807; b) A. Rajca, M. Miyasaka, M. Pink, H. Wang, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15211–15222; c) M. Miyasaka, A. Rajca, M. Pink, S. Rajca, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6531–6539; d) A. Rajca, H. Wang, M. Pink, S. Rajca, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4655–4657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4481–4483. Rechnungen zu großen Ringen: e) M. Miyasaka, A. Rajca, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3264–3266.
- [18] a) K. Yu. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.200602190; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.200602190. Hemicirculensynthese: b) V. G. Nenajdenko, V. V. Sumerin, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3437–3439.
- [19] a) R. Salcedo, L. E. Sansores, A. Picazo, L. Sansón, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *678*, 211–215; b) B. Hajgat, M. S. Deleuze, K. Ohno, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5757–5769.
- [20] a) D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434–5445; b) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819–821. Aromatizitätsberechnungen: c) C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2425–2432.