

## Definierte Cyclooligomere mittels Recycling-Gelpermeationschromatographie (recGPC): Einblicke in die zweidimensionale supramolekulare Organisation molekularer Polygone

*Eva Sigmund, Sigurd Höger*

*Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, 53121 Bonn, Deutschland*

Definierte  $\pi$ -konjugierte Oligomere haben in den letzten Jahren in zunehmendem Maß Interesse auf sich gezogen. Sie sind im Prinzip defektfrei und in höchsten Reinheiten darstellbar, wodurch sie nicht nur für die direkte Anwendung interessant sind, sondern auch zum Verständnis der komplexen Vorgänge in elektronischen Bauelementen beitragen.<sup>[1,2]</sup> Die Extrapolation der Struktureigenschaften-Beziehungen polymerhomologer Reihen lässt zudem auf das Verhalten der reinen, defektfreien Polymere schließen, und so können Antworten auf bestimmte Fragestellungen (optische Eigenschaften, thermisches Verhalten, etc.) erhalten werden. Darüber hinaus ist die Adsorption von rigiden Oligomeren auf festen Oberflächen eine einfache Methode zum Aufbau zweidimensionaler (2D) Netzwerke im Nanometerbereich.<sup>[3]</sup> Mittels Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) lassen sich die supramolekularen Organistrate *in situ* an einer fest/flüssig-Grenzfläche beobachten. Dabei gilt es, die Designregeln für die Bildung von zweidimensionalen Superstrukturen zu ermitteln, um so 2D-Nanoarchitekturen planbar zu machen. Insbesondere Multi-Komponenten-Systeme<sup>[4]</sup> und Fünf<sup>[5]</sup>- bzw. Siebenecke sind jedoch noch wenig untersucht. Voraussetzung für die oben genannten und auch andere Untersuchungen ist es, definierte Oligomere in reiner Form zur Verfügung zu haben.

Definierte Oligomere lassen sich entweder durch eine gezielte mehrstufige Synthese oder die (im Umsatz begrenzte) Polymerisation aus den entsprechenden Monomeren mit anschließender Auftrennung des gebildeten Oligomer- und Polymergemisches erhalten. Die letztere Methode liefert im Allgemeinen zwar nur begrenzte Mengen, hat aber den Vorteil, dass in einem einzigen, einfach durchzuführenden Reaktionsschritt eine ganze Oligomerenreihe zugänglich ist. Voraussetzung dafür ist allerdings die Auftrennung des Oligomergemisches. Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ist dies prinzipiell möglich. Jedoch sind die Oligomerpeaks oft auch dann noch nicht basisliniengetrennt, wenn mehrere Chromatographiesäulen in Reihe verwendet werden, so dass das Schneiden der Fraktionen mit einem erheblichen Substanzverlust einhergeht. Da mit jeder zusätzlichen Säule der Vordruck vor der ersten Säule ansteigt, sind der Verlängerung der Trennstrecke Grenzen gesetzt (der Vordruck nimmt etwa linear mit der Säulenlänge zu, die Auflösung dagegen nur mit der Wurzel der Säulenlänge).

In solchen Fällen schafft die sogenannte Recycling-GPC (recGPC) oft Abhilfe. Bei dieser Trennmethode passiert die Probe mehrmals dieselbe Säulenkombination, womit sich die effektive

Säulenlänge bei konstantem Arbeitsdruck verlängert.<sup>[6, 7]</sup> Obwohl diese Methode schon lange beschrieben ist und mit ihrer Hilfe in den letzten Jahren große Erfolge erzielt wurden, ist sie noch recht wenig verbreitet. Wir stellen hier exemplarisch für viele unserer Arbeiten ein Ergebnis vor, das erst durch den Einsatz der recGPC erzielt werden konnte.

## Ausrüstung

Das Labor im Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Deutschland, ist ausgestattet mit einem Shimadzu Recycling-GPC-System, bestehend aus einer LC-20AD Pumpe, einem DGU-20A<sub>3</sub> Entgaser, einem SIL-20A HT Autosampler, einem SPD-20A UV-Detektor, einem RID-10A Brechungsindexdetektor, einem CTO-20AC Säulenofen, einem FRC-10A Fraktionssammler und FCV-20AH<sub>2</sub> Umschaltventilen (Abbildung 1). Getrennt wurde an einem Satz von drei präparativen GPC-Säulen ( $10^2$ - $10^5$  Å, 3 µm, 5 µm, 10 µm, 20 x 300 mm, SDV linear S, Firma PSS, Mainz) mit THF als Eluent. In der hier vorgestellten Arbeit wurden 20 mg Substanzgemisch aufgetragen. Die getrennten Fraktionen wurden einrotiert und die Produkte durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Nochmaliges Umfällen diente der Beseitigung letzter Reste des im THF enthaltenen Stabilisators. Die Analyse der reinen Fraktionen erfolgte mittels analytischer Methoden wie GPC (PS-Eichung), NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Rastertunnelmikroskopie. Die Rastertunnelmikroskopie wurde an der fest/flüssig-Grenzfläche bei Raumtemperatur durchgeführt. 1-4 µL einer  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  M Lösung der getrennten Oligomere in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) wurde auf eine frisch gespaltene, hoch orientierte pyrolytische Graphit(HOPG) Oberfläche (SPI Inc., SPI-II Qualität) getropft. Die Messungen wurden *in situ* an einem Agilent 5500 AFM/STM-System, platziert auf einem Halcyonics aktivdämpfenden Mikroskop-Arbeitstisch, mit einer mechanisch geschnittenen Pt/Ir (80/20) Spitze durchgeführt. Zur Datenauswertung und Bildkalibrierung wurde das Programm SPIP 5 von Image Metrology benutzt.

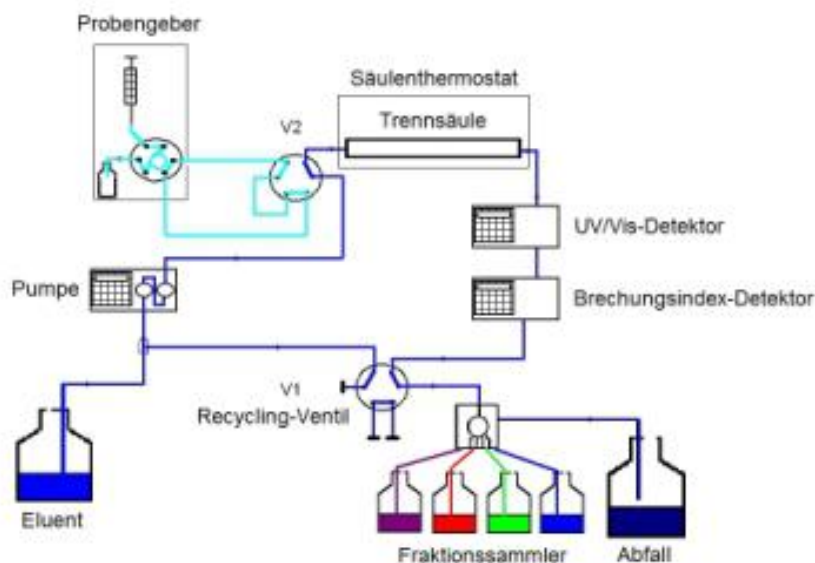


Abbildung 1: Aufbau der Recycling-GPC von Shimadzu.

## Ergebnisse

Die Synthese der Polygone  $[1]_n$  ist in Abbildung 2 gezeigt.<sup>[8]</sup> Ausgehend von dem Eckbaustein **2** und dem Kantenbaustein **3** wird der Monomerbaustein **5** durch eine Sonogashira-Reaktion mit anschließender Entschützung erhalten. Dieser wird dann in einer Glaser-Kupplung zu  $[1]_n$  zykloligomerisiert.<sup>[9]</sup> Alle Makrozyklen und auch deren Vorläufer tragen lange Alkoxyketten an den Kanten, die zum einen die Löslichkeit der Verbindungen sicherstellen und zum anderen die Ausbildung von Netzwerken auf einer Oberfläche fördern.

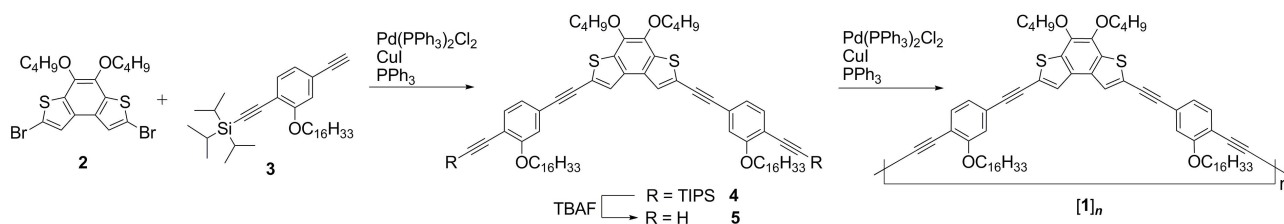


Abbildung 2: Synthese der zyklischen Oligomere  $[1]_n$ .

In Abbildung 3 ist die Molmassenverteilung der erhaltenen Oligomere nach der Glaser-Kupplung zu sehen. Da die GPC eine Relativmethode zur Molmassenbestimmung darstellt, ist eine direkte Aussage über den tatsächlichen Polymerisationsgrad nicht möglich. Die Zuordnung der im Elugramm aufgelösten Peaks erfolgte durch nachfolgende Analytik (NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie) der aufgetrennten Oligomere.

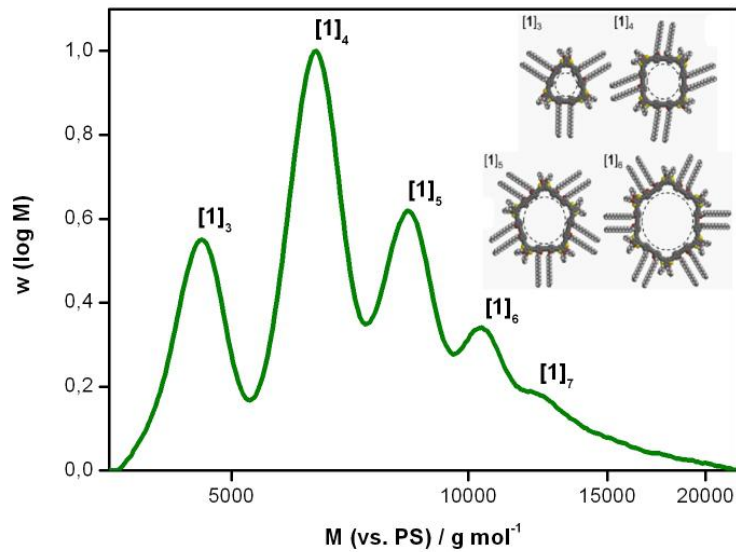


Abbildung 3: Struktur der Oligomere  $[1]_n$  und Molmassenverteilung des Rohprodukts der Glaser-Kupplung (analytische GPC, PS-Kalibrierung).

Abbildung 4 zeigt, wie sich die Elugramme der einzelnen Läufe im recGPC-Verfahren entwickeln. Nach dem ersten Durchlauf konnten niedermolekulare Verunreinigungen abgetrennt werden, und im zweiten Durchlauf wurden dann polymere Anteile verworfen. Die gewünschten Oligomere, von Dreieck  $[1]_3$  bis Sechseck  $[1]_6$ , konnten nach 4 Läufe (Trenndauer ca. 2 ½ Stunden) sauber erhalten werden.

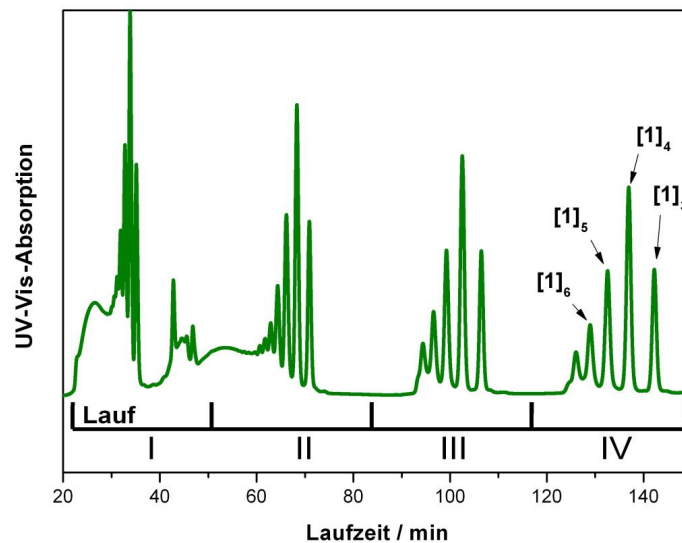


Abbildung 4: Elugramme vier aufeinander folgender Durchläufe der recGPC.

Nach der Auftrennung wurden STM-Aufnahmen der molekularen Polygone durchgeführt.<sup>[8]</sup> In Abbildung 5 sind vier verschiedene Muster der Vielecke zu sehen. Helle Farben entstehen durch lokale hohe Tunnelströme (ungesättigte Kohlenwasserstoff-Segmente, Aromaten) und dunkle Farben durch niedrige Tunnelströme (gesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkylketten).

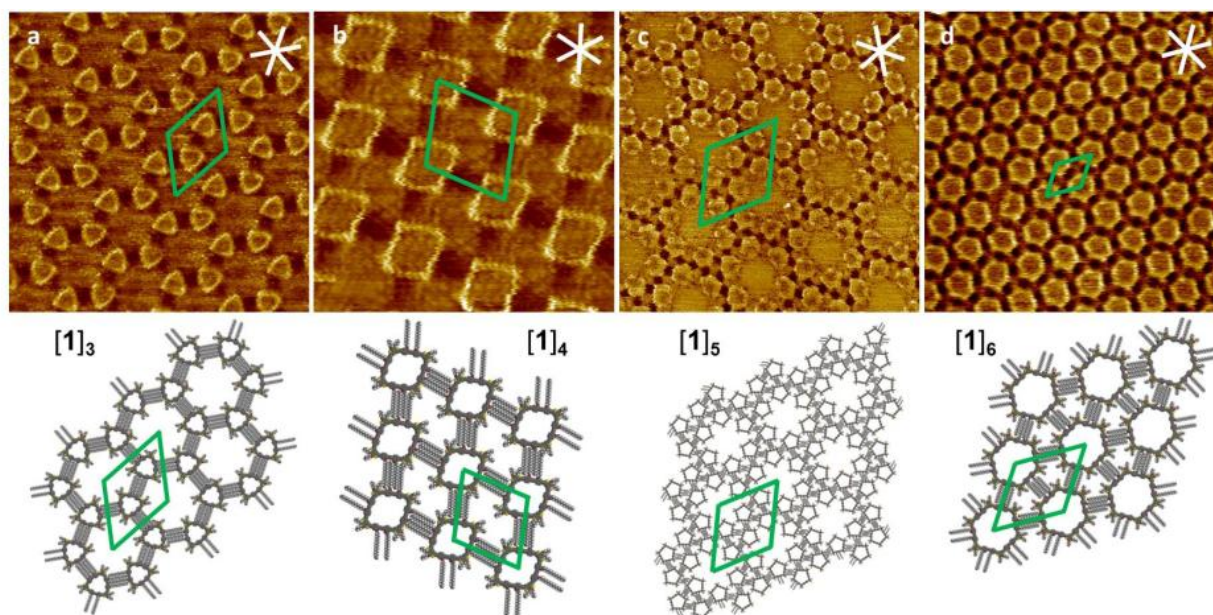


Abbildung 5: STM-Aufnahmen und Strukturmodelle von  $[1]_3$ - $[1]_6$  (von links nach rechts) an der TCB/HOPG-Grenzfläche.

Die Trimere  $[1]_3$  formen bei einer Konzentration von  $10^{-6}$  M ein Bienenwabennetzwerk (Abb. 5a), wobei die Rückgrate der Makrozyklen die Ecken und die ineinandergreifenden Hexadekyloxy-Substituenten die Kanten der hexagonalen Hohlräume bilden. Die Packung wird von der dreifachen Symmetrie der Makrozyklen unterstützt, die mit der Symmetrie der HOPG-Oberfläche übereinstimmt. Ein schiefes Muster bilden die Tetramere  $[1]_4$  ( $c = 10^{-6}$  M, Abb. 5b). Alle acht Hexadekyloxy-Seitenketten sind extraannular orientiert und adsorbieren entlang der Substrathauptachsen. Dies führt zu einer Verzerrung der (angenommenen) quadratischen Rückgratkonformation in eine rhombische Form. Moleküle mit einer fünffachen Symmetrie können auf einer euklidischen Ebene keine kristalline Kachelung formen. Kürzlich wurde jedoch gezeigt, dass z.B. Corannulene Strukturen bilden, die eine reduzierte Symmetrie besitzen, um dieses Problem zu umgehen.<sup>[5]</sup> Abbildung 5c zeigt, dass die Pentamere  $[1]_5$  eine Packung mit Fernordnung bilden können. Bei einer Konzentration von  $4 \times 10^{-7}$  M werden poröse Strukturen mit hexagonaler Symmetrie geformt, wobei sich sechs Pentagone mit der Spitze um eine zentrale Lücke anordnen. Sechs Alkoxy-Substituenten, die an drei benachbarten Seiten jedes Pentagons liegen, greifen mit den Substituenten von drei Pentagonen benachbarter hexagonaler



Anordnungen ineinander. Die Alkoxyketten der beiden anderen Seiten der Pentamere zeigen in den Hohlraum oder in das Lösungsmittel und können deshalb nicht abgebildet werden. Das schiefe, fast hexagonale Muster der Hexamere  $[1]_6$  ( $c=2 \times 10^{-6}$  M) ist in Abbildung 5d zu sehen. Die Rückgratsymmetrie entspricht der Substratsymmetrie, und alle Seitenketten zeigen nach außen, greifen ineinander und sind entlang der HOPG-Hauptachsen adsorbiert.

Die hier dargestellten oligomeren Makrozyklen verhalten sich also in der Tat wie „molekulare Polygone“, wobei alle Verbindungen zweidimensionale geordnete Muster auf der HOPG-Oberfläche bilden. Neben den hier gezeigten reinen Verbindungen bilden auch Polygonmischungen geordnete Adsorbatschichten,<sup>[8]</sup> und zukünftige Untersuchungen werden zeigen, wie gezielt funktionalisierte Oberflächen zum epitaktischen Wachstum in die dritte Raumrichtung genutzt werden können.

## Fazit

Die recGPC erweist sich als eine wertvolle Methode, um Substanzen aus schwer trennbaren Reaktionsgemischen in reiner Form zu isolieren, wobei sowohl analytische als auch präparative Trennungen möglich sind. Damit werden Synthesen durchführbar, die früher aufgrund von Trennproblemen gar nicht ins Auge gefasst wurden. Darüber hinaus ist die recGPC auch als ergänzende Methode der Analytik zu verwenden, da manche Verunreinigungen, die dem Produkt strukturell ähnlich sind, mehrere Durchläufe benötigen, um sich deutlich vom Hauptprodukt abzusetzen. In der gebräuchlichen analytischen GPC wären diese nicht zu erkennen.

## Literatur

- [1] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] M. Wolffs, P. A. Korevaar, P. Jonkheijm, O. Henze, W. J. Feast, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2008**, 4613.
- [3] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 139.
- [4] a) K. Tahara, S. Lei, D. Mössinger, H. Kozuma, K. Inukai, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, S. Höger, Y. Tobe, S. De Feyter, *Chem. Commun.* **2008**, 33, 3897;  
 b) G.-B. Pan, X.-H. Cheng, S. Höger, W. Freyland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4218;  
 c) T. Chen, G.-B. Pan, H. Wettach, M. Fritzsche, S. Höger, L.-J. Wan, H.-B. Yang, B. H. Northrop, P.J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1328.
- [5] L. Merz, M. Parschau, L. Zoppi, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2000; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1966.
- [6] J. Porath, H. Bennis, *Arch. Biochem. Biophys.*, *Suppl.* **1**, **1962**, 152.
- [7] A. M. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, 2nd Ed.*; J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2009**.
- [8] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11062.
- [9] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422;  
 b) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2740.