

Artikel skrevet på baggrund af prisforedraget »Acetylenic Scaffolding: Synthesis of Large π -Conjugated Chromophores«, der blev holdt ved Knud Lind Larsen Symposiet »Synthetic Efficiency«.

Molekylært »stilladsarbejde« med acetylen

Udviklingen af effektive acetylen-acetylen koblingsreaktioner har muliggjort syntese af store konjugerede kulstofrige oligoener

Af Mogens Brøndsted Nielsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Konjugerede oligo/polymerer har tiltrukket sig stor interesse som lysemitterende dioder, fotoledere, ikke-lineære optiske materialer og efter »doping« som elektrisk ledende materialer [1-4]. Mindre oligomere forbindelser er interessante som komponenter inden for molekylær elektronik, fordi de kan

forbinde elektroder og anvendes som molekylære ledninger og mikrotransistorer [5].

Udviklingen drives af organisk syntese kemi, der skræddersyer organiske molekyler med specifikke egenskaber og funktioner. Vores forskning fokuserer på syntese af nye donor-acceptor funktionaliserede oligoenyner og lineære oligoener. Metalkatalyserede koblingsreaktioner, som tillader C-C koblinger under milde betingelser, er nødvendige ved syntesen af sådanne forbindelser.

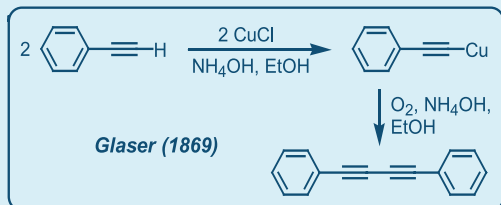
»Acetylenic Scaffolding« er den engelske betegnelse for det felt, hvor acetyleniske koblinger bruges til at fremstille større og større oligoener og oligoenyner. Der findes ingen god dansk oversættelse, men »molekylært stilladsarbejde med acetylen« er et forslag.

»Stilladsbygning« i én og to dimensioner

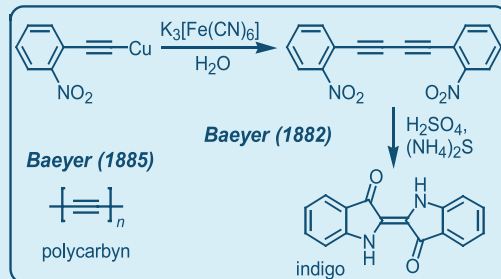
Som molekylære byggesten for syntese af lineære og cykliske molekyler har vi anvendt en række derivater af diethynylethen (DEE) og tetraethynylethen (TEE) (figur 1) [6].

Hvordan sættes de sammen?

I 1869 opdagede Glaser på Universitetet i Bonn, at kobber(I)-phenylacetylid dimeriserer til diphenylbutadiyn i luft.

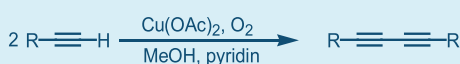


Reaktionen fik navnet Glaser-koblingen. Baeyer fandt, at også andre oxidationsmidler kunne bruges, fx kaliumferricyanid, som han udnytter i 1882 til syntese af farvestoffet indigo og tre år senere til syntese af uendeligt lange kulstofkæder, polycarbyn.



Risikoen ved at isolere det eksplosive kobber(I)acetylid gjorde, at metoden ikke blev generelt brugt før midten af 1950'erne, hvor flere nyttige modifikationer dukker op. Tricket består i at holde kobberacetylidet i opløsning ved koordination til aminligander, som fx pyridin eller TMEDA (*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin).

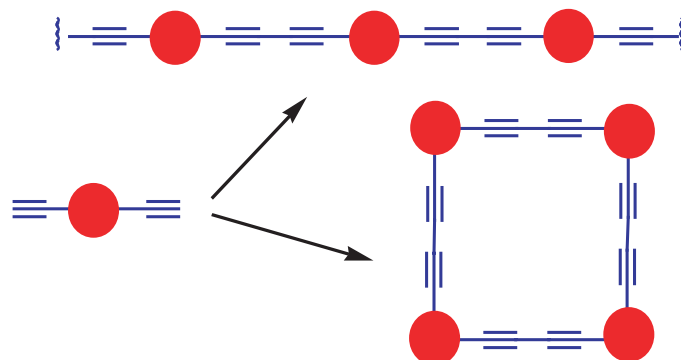
Eglinton, Galbraith (1956)



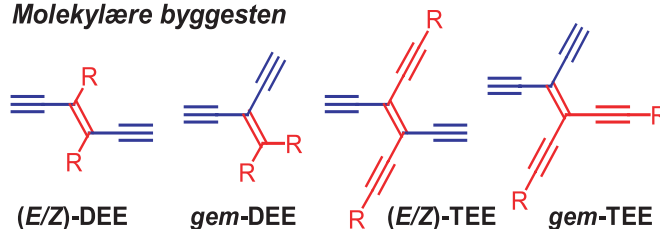
Hay (1962)



En nylig oversigtsartikel: P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632-2657.

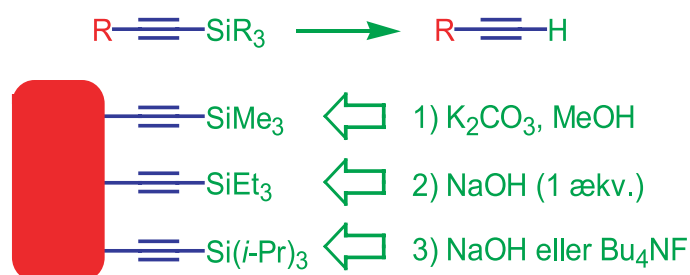


Molekylære byggesten



Figur 1. Lineære og cykliske oligoenyner kan fremstilles fra passende acetyleniske byggesten.

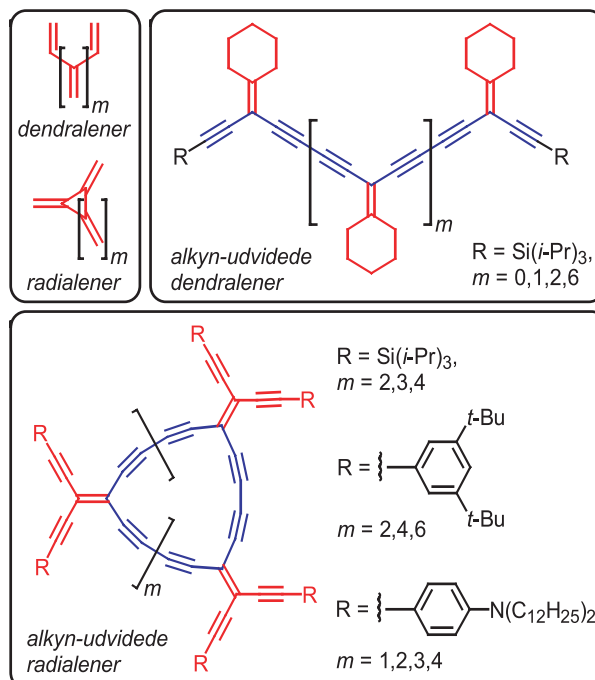
Trinvis koblinger af molekyler, der indeholder flere terminale acetylen, kræver beskyttelsesgrupper, der kan fjernes selektivt. Trialkylsilyl-grupper har vist sig at være yderst egnede til dette formål (figur 2). Trimethyl-, triethylsilyl- og triisopropylsilyl-grupper kan således fjernes trinvist i nævnte rækkefølge. Grupperne er desværre ikke ortogonale, dvs. vi kan ikke udføre afbeskyttelserne i omvendt rækkefølge. Efter afbeskyttelse kan den terminale acetylen kobles, og større og større systemer kan opbygges trin for trin. Koblingen udføres umiddelbart efter desilylering, idet terminale acetylen ikke er stabile over længere tid. Den usubstituerede TEE, $C_{10}H_4$, er eksempelvis så ustabil, at den aldrig er blevet fuldt karakteriseret, hvorimod trialkylsilyl- og aryl-substituerede derivater er stabile ved stuetemperatur.



Figur 2. Trinvis afbeskyttelse.

Kulstofrige forbindelser: dendralener og radialener

Dendralener og radialener er hhv. lineære og cykliske oligoener, hvor dobbeltbindingerne er krydskonjugerede i



Figur 3. Definition af dendralener og radialener og oversigt over udvidede systemer, som vi har fremstillet.

THE EURIS GROUP
-we invent for your lab

SIRE® Biosensor P100
- now with SIRE® Control Center

PC-software for

- Control of the SIRE® Biosensor
- Graphic presentation of results
- Collection and processing of analysis data
- Automatic measurements

Glucose L-Lactate
Sucrose Ethanol
Methanol H₂O₂

MIA Reader
hsCRP - Albumin

High sensitivity magneto immunoassay for e.g. medical or veterinary research

www.lifeassays.com

COOLHEATER
- Stirring from 0-50°C!

Magnetic stirrer with unique cooling technology down to 0°C

www.euris.org

MPM-100
- Magnetic antibodies and permeability meter

www.chemel.com

CHEMEL

Fast cost-effective bioanalysis
www.chemel.com

GENOVIS

New technology for gene transfer
www.genovis.com

LIFEASSAYS

Point-of-Care instrument with fast results
www.lifeassays.com

IMPLEMENTA HEBE

Magnetic stirrer with cooling
www.euris.org

Visit us at:
Biotech Forum/Scanlab
Oktober 5-7, 2004
Stand C2-044
or at
Processteknik, Gothenburg
Oktober 5-8, 2004
Stand E00:13

European Institute of Science AB

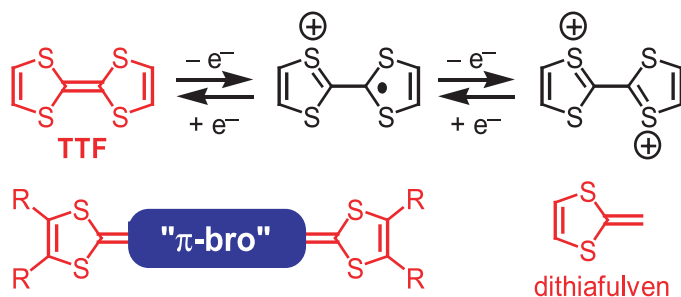
IDEON Science Park
SE- 223 70 Lund, Sweden
Phone +46 46-286 22 30
fax +46 46-286 24 99
info@euris.org
www.euris.org

forhold til hinanden (figur 3). Ved at indføre alkynbroer imellem dobbeltbindingerne fås udvidede dendralener og radialener.

Vi har syntetiseret sådanne forbindelser ved trinvis afbeskyttelses/koblingsreaktioner af geminalt funktionaliserede (*gem*) DEE og TEE [7,8]. Spektroskopiske og elektrokemiske studier af disse kulstofrige forbindelser har bidraget med fundamental viden om π -elektron delokalisering. De har vist, at krydskonjugation bidrager væsentligt til π -elektron delokaliseringen i radialenerne, men ikke i særlig høj grad i dendralenerne. Med perifere donor-substituenten (f.eks. anilino) omkring de cykliske kulstofkerner fås meget stærke kromoforer med ekstinktionskoefficienter helt op til $2,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ og en absorption, der når helt ud til 750 nm. Disse forbindelser er for nyligt beskrevet i en artikel i Dansk Kemi [9].

Tetrathiafulvalen: en god elektrondonor

Tetrathiafulvalen (TTF) er en organisk svovlforbindelse med gode elektrondonerende egenskaber. TTF kan således oxideres i to én-elektron trin; i det første fås en 6π -heteroaromatisk radikalkation ($\text{TTF}^{\bullet+}$) og i det andet en $2 \times 6\pi$ dikation (TTF^{2+}) (figur 4). TTF bruges derfor som redoxaktiv enhed i både supramolekylær- og materialekemi [4,10], ikke mindst initieret af opdagelsen i begyndelsen af 1970'erne af elektrisk lednings- evne i stakke af $\text{TTF}/\text{TTF}^{\bullet+}$ (»mixed valence«, MV).



Figur 4. Tetrathiafulvalen (TTF) er en reversibel to-elektron donor.

De elektroniske egenskaber kan justeres ved perimeter-substitution eller ved at indføre en π -konjugeret bro imellem de to dithiolringe. Et større π -system kan øge dimensionaliteten af den organiske leder og give adgang til multiple-ladede MV-tilstande.

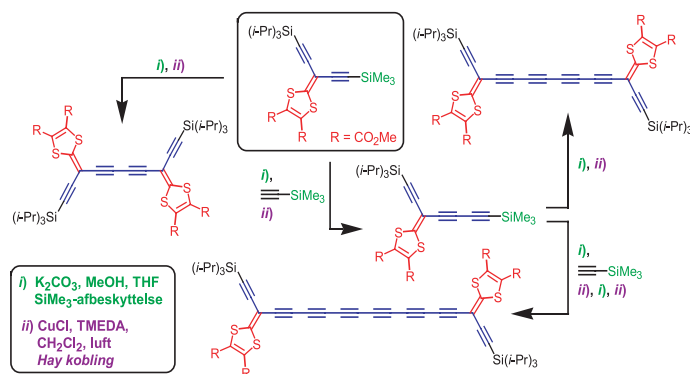
Syntesekemikere har især fokuseret på alken- og aren-udvidede TTF'er, mens der kun vides lidt om alkynudvidede derivater. Målet var derfor at udvikle nye synteser til fremstilling af denne klasse af forbindelser.

Indsæt en »stang«

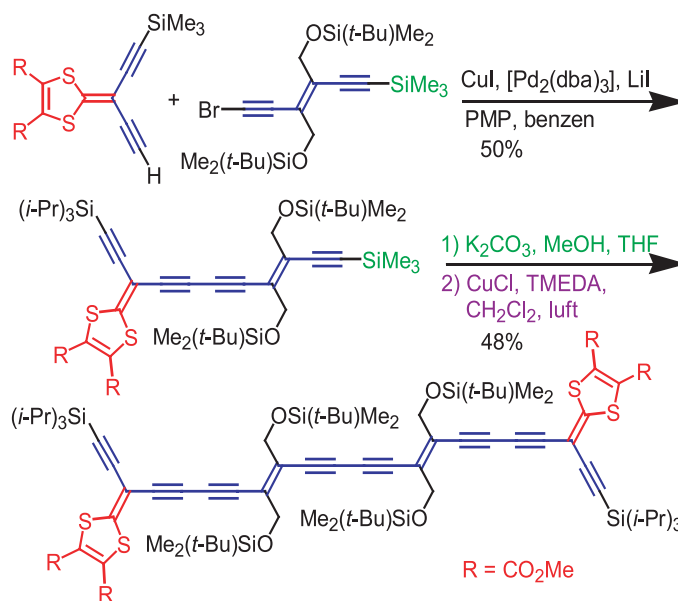
Det lykkedes i få trin at fremstille acetyleniske derivater af dithiafulven, dvs. af det »halve« TTF-molekyle. Ved trinvis afbeskyttelses/koblingsreaktioner var det muligt at fremstille en serie af alkynudvidede TTF'er med hhv. 2, 4 og 6 trippelbindinger i broen (figur 5) [11-13].

Strategien er: i) fjern selektivt trimethylsilyl-beskyttelsesgruppen, ii) forlæng den acetyleniske gruppe ved krydskobling med trimethylsilylacetylen eller lav den udvidede TTF ved homokobling af to identiske dithiafulven. Krydskoblingen favoriseres ved at bruge et stort overskud af det ene reagens, nemlig trimethylsilylacetylen.

Ønsker man at lave krydskobling med dyrere udgangsstoffer, må andre metoder tages i brug. En mulighed er at koble en terminal alkyn med en 1-bromalkyn ved brug af en passende



Figur 5. Syntese af oligoyn-udvidede TTF'er.

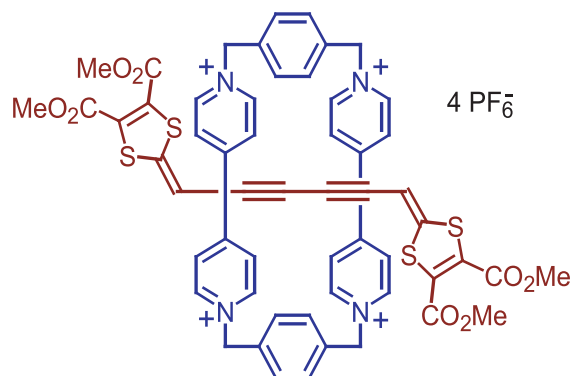


Figur 6. Syntese af DEE-udvidet TTF. (dba = dibenzylidenacetone, PMP = 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin).

metalkatalysator. Ved en sådan kobling fremstilledes en udvidet TTF med to (*E*)-DEE-enheder (figur 6).

Selv-samlende systemer

De alkynudvidede TTF'er kan udnyttes i supramolekylær kemi som molekulære »aksler«, hvoromkring molekulære »hjul« kan trådes. Sådanne forbindelser kaldes rotaxaner (latin: rota = hjul, axis = aksel). Baseret på π - π -vekselvirkninger fås et inklusionskompleks med den elektronfattige ring, cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) (figur 7) [13]. Med længere



Figur 7. Donor-acceptor inklusionskompleks (pseudo-rotaxan).