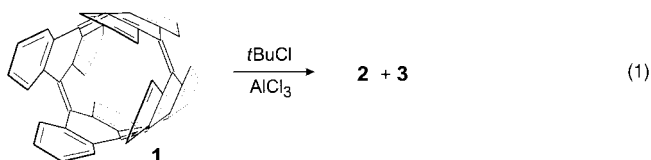


der Spitze<sup>[4]</sup> sind wegen ihrer Bedeutung in der Supramolekularen Chemie<sup>[5]</sup> und der Anwendungen in der Nanotechnologie<sup>[4b,d,e]</sup> Gegenstand aktueller Forschung. Kovalent modifizierte Spitzen von Nanoröhren ermöglichen z. B. die Untersuchung von chemischen und biologischen Funktionen in der Atomic-Probe-Mikroskopie. Wir berichten über eine Kombination beider Gebiete, die erschöpfende Alkylierung der Öffnung einer rational synthetisierten röhrenförmigen Struktur unter Bildung einer chiralen Röhre.

Verbindung **1** [siehe Gl. (1)] wurde durch dimerisierende Metathese von Tetradehydroadianthracen hergestellt.<sup>[1c]</sup> Da es sich bei **1** um eine kleine Substruktur einer Armchair-Kohlenstoff-Nanoröhre handelt, haben wir sie „Picoröhre“ genannt. Die vollständig konjugierte Röhre ist 8.2 Å lang, hat einen Durchmesser von 5.4 Å und ist die erste rational synthetisierte Verbindung mit „röhrenförmiger“ Aromatizität. Sie ist zwar oxidationsstabil (an der Luft bis 450 °C, keine Reaktion mit Peroxosäuren bei Raumtemperatur), reagiert aber glatt unter Friedel-Crafts-Bedingungen. Die Alkylierung mit CH<sub>3</sub>Cl/AlCl<sub>3</sub> liefert eine Reihe von Isomeren. Mit einem großen Überschuss an *t*BuCl und katalytischen Mengen an AlCl<sub>3</sub> wurden dagegen nur zwei Hauptprodukte (**2** und **3**) in 15 % und 14 % Ausbeute erhalten, die durch HPLC getrennt und isoliert werden konnten [Gl. (1)].



### Derivatisierte Kohlenstoff-Picoröhren

#### Synthese einer chiralen Röhre\*\*

Rainer Herges,\* Markus Deichmann, Tsuneki Wakita und Yoshio Okamoto\*

Die konventionelle Synthese von gürtel- und röhrenförmig konjugierten Verbindungen<sup>[1]</sup> und die Derivatisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>[2]</sup> an den Seitenwänden<sup>[3]</sup> oder an

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit sieben bzw. acht Signalen weisen auf eine hohe Symmetrie beider Isomere hin. Die Röntgenstrukturanalyse ist ebenfalls in Übereinstimmung mit **2** als einer *D*<sub>4</sub>-symmetrischen octasubstituierten Picoröhre (Abbildung 1).<sup>[6]</sup> Trotz seiner hohen Symmetrie ist **2** chiral, da es außer *C*<sub>4</sub>- und *C*<sub>2</sub>-Achsen kein anderes Symmetrieelement enthält. Das Isomer **3** hat *C*<sub>4h</sub>-Symmetrie und ist nicht chiral. Das in Abbildung 2 gezeigte Molekülmodell von **2**, das aus DFT-Rechnungen (B3LYP/3-21G) erhalten wurde, zeigt, dass beide Öffnungen der Picoröhre durch die sperrigen *t*Bu-Gruppen weitgehend blockiert sind.

Die Trennung der beiden Enantiomere von **2** gelang unter Umkehrphasenbedingungen und Verwendung eines Ethanol/

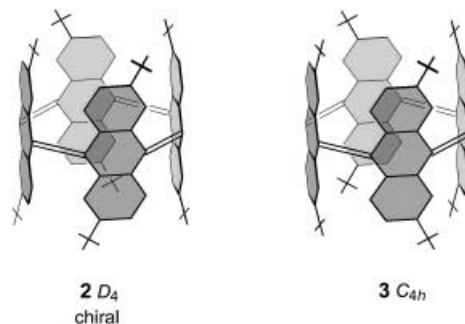
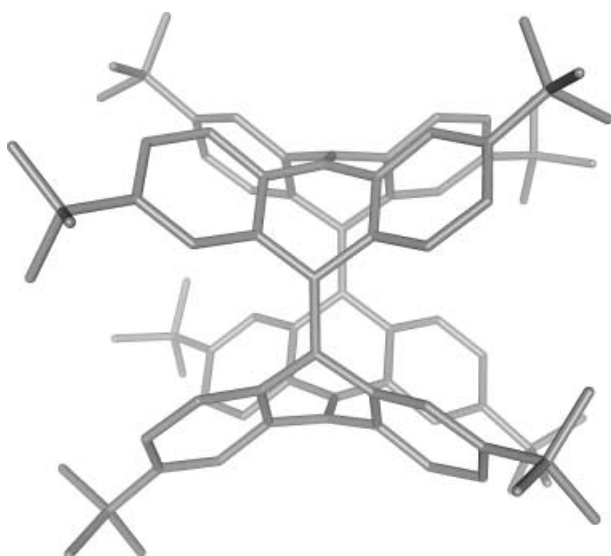


Abbildung 1. Struktur der synthetisierten Picoröhren **2** und **3**.

[\*] Prof. Dr. R. Herges, M. Deichmann  
Institut für Organische Chemie  
Universität Kiel  
Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel (Deutschland)  
Fax: (+49) 431-880-1558  
E-mail: rherges@uni-kiel.de

Prof. Dr. Y. Okamoto, T. Wakita  
Department of Applied Chemistry  
Graduate School of Engineering  
Nagoya University  
Furo-Cho, Chikusa-Ku, Nagoya 464-01 (Japan)  
Fax: (+81) 52-789-3188  
E-mail: okamoto@apchem.nagoya-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. C. Näther, Kiel, für die Röntgenstrukturanalyse.



**Abbildung 2.** Struktur der chiralen Röhre **2**, erhalten aus DFT-Rechnungen (H-Atome sind nicht gezeigt).

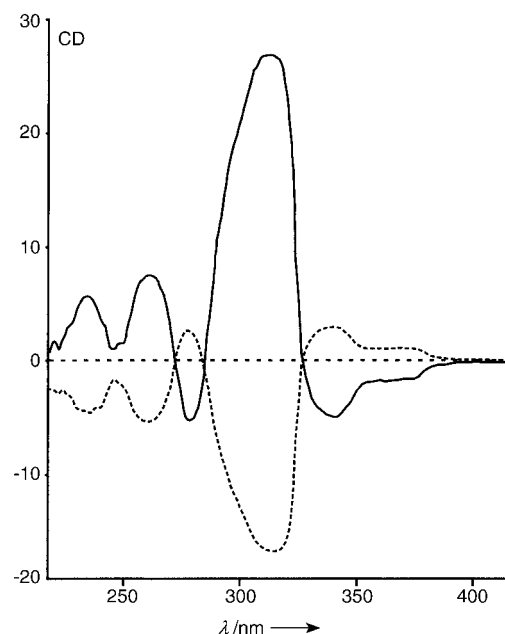
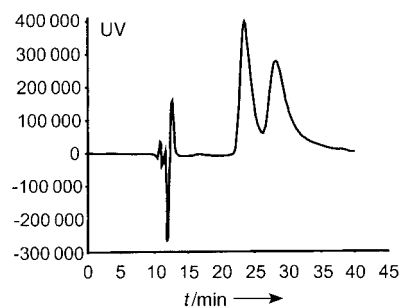
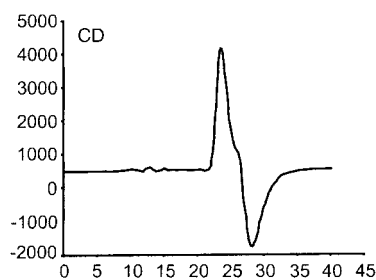
Wasser-Gemischs (9:1) auf Amylose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) (Chiralpak AD). Die CD-Spektren beider Enantiomere konnten getrennt aufgenommen werden (Abbildung 3).

Isomere mit niedrigerer Symmetrie wurden nur in sehr viel geringeren Ausbeuten gebildet. Die sterische Hinderung dirigiert die elektrophile Substitution offensichtlich so, dass die *t*Bu-Gruppen einen maximalen Abstand voneinander einnehmen. Unsere Resultate sind möglicherweise auf die Derivatisierung der größeren Kohlenstoff-Nanoröhren übertragbar. Die Friedel-Crafts-Alkylierung offener Röhren sollte zu wohldefinierten Produkten mit erhöhter Löslichkeit und Stabilität gegenüber weiterer Oxidation und einer reduzierten Größe der Öffnung führen.

### Experimentelles

Synthese von **2** und **3**: **1** (100 mg, 142  $\mu$ mol) wurde in 200 mL Dichlormethan gelöst, und *tert*-Butylchlorid (3 mL, 28 mmol) und wasserfreies Aluminiumchlorid (100 mg, 0.75 mmol) wurden hinzugefügt. Nach fünfständigem Rühren der grünen Lösung bei Raumtemperatur wurde mit 50 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die zurückbleibende Lösung wurde mit 400 mL zusätzlichem Dichlormethan über Silicagel filtriert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wurden die 160 mg der Isomerenmischung (139  $\mu$ mol, Ausbeute 98 %) durch HPLC getrennt (Rainin Dynamax Si 8  $\mu$ , 60  $\text{\AA}$ , 41.4  $\times$  250 mm, Hexan/Dichlormethan 95:5). Reine Fraktionen der Isomere **2** und **3** wurden erhalten.

**2**: Ausbeute 15 % (24 mg). Schmp.:  $> 280^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.89$  (d, 8H,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz), 7.86 (d, 8H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz), 6.99 (dd, 8H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz), 1.31 ppm (s, 72H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146.68$  ( $\text{C}_q$ , arom.), 139.76 ( $\text{C}_q$ , arom.), 137.05 ( $\text{C}_q$ , arom.), 134.98 ( $\text{C}_q$ , arom.), 129.01 (CH, arom.), 127.04 (CH, arom.), 121.39 (CH, arom.), 34.44 ( $\text{C}_q$ ), 31.35 ppm ( $\text{CH}_3$ ). MS (70 eV):  $m/z$  (%): 1152.6 (100) [ $M^+$ ], 576 (22) [ $M^{2+}$ ], 57 (60) [*t*Bu]. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2963, 2905, 2869, 1479, 1463, 1363, 1258, 815\text{ cm}^{-1}$ . UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 250 (59601, sh), 304 (71321), 340 (10007, sh).



**Abbildung 3.** Enantiomerenentrennung der chiralen Röhre **2**. Oben, Mitte: Circular dichroismus und die Absorption im UV als Funktion der Elutionszeit *t* auf der chiralen HPLC-Phase bei 254 nm; unten: Das CD-Spektrum des zuerst eluierten Enantiomers ist als durchgezogene, das des zweiten Enantiomers als gestrichelte Linie dargestellt.

**3**: Ausbeute 14 % (23 mg). Schmp.:  $> 280^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{AsCl}_3^{[7]}$ ):  $\delta = 7.98$  (d, 8H,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz), 7.93 (d, 8H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz), 7.12 (dd, 8H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz), 1.35 ppm (s, 72H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{AsCl}_3$ ):  $\delta = 147.12$  ( $\text{C}_q$ , arom.), 138.33 ( $\text{C}_q$ , arom.), 135.66 ( $\text{C}_q$ , arom.), 134.96 ( $\text{C}_q$ , arom.), 133.12 ( $\text{C}_q$ , arom.), 128.29 (CH, arom.), 126.50 (CH, arom.), 121.67 (CH, arom.), 33.98 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.85 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). MS, IR- und UV/Vis-Spektren sind identisch mit denen von **2**.

Eingegangen am 5. September 2002 [Z50106]

**Stichwörter:** Alkylierungen · Aromatische Substitutionen · Circular dichroismus · Enantiomerentrennung · Nanoröhren

- [1] a) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803–2805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664–2666; b) S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470–472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417–419; c) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2834–2836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2669–2671; d) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2317–2319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2200–2202; e) S. Kammermeier, P. G. Jones, I. Dix, R. Herges, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1078–1081; f) R. Herges, M. Deichmann, J. Grunenberg, G. Bucher, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 149–152; g) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, *Science* **1989**, *245*, 1088–1090; h) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1607–1617; i) Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2758–2759.
- [2] Übersicht siehe: A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933–1939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853–1859.
- [3] a) C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 237–241; b) K. F. Kelly, I. W. Chiang, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, X. Wang, G. E. Scuseria, C. Radloff, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 445–450; c) P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 367–372; d) E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 188–194; e) Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, R. E. Smalley, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423–2431; f) S. Banerjee, S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8940–8948.
- [4] a) D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2383–2384; b) S. S. Wong, A. T. Wooley, E. Joselevich, C. M. Lieber, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*, 219–225; c) J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7071–7076; d) S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Wooley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature* **1998**, *394*, 52–55; e) S. S. Wong, A. T. Wooley, E. Joselevich, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8557–8558; f) J. Chen, H. H. Hamon, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95–98.
- [5] a) M. Oda, H. R. Darabi, persönliche Mitteilung; b) A. Kuznetsova, J. T. Yates, Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9590–9598; c) B. W. Smith, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 169–174; d) S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N.-G. Kim, T. Frauenheim, Y. H. Lee, *Synth. Met.* **2000**, *113*, 209–216; e) X. Fan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, K. A. Williams, L. Grigorian, R. Buczko, S. T. Pantelides, S. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4621–4624.
- [6] Wegen der Fehlordnung des Lösungsmittels war die Verfeinerung nicht ausreichend genau, um zuverlässige Geometrieparameter zu erhalten.
- [7] Übereinstimmend mit H. A. Szymanski, J. J. Antkowiak, L. A. Baumann, Jr., *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 243 und A. K. Bose, M. Sugiura, P. R. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1251–1254 fanden wir, dass AsCl<sub>3</sub> ein sehr gutes Lösungsmittel für große polycyclische aromatische Verbindungen ist. Die Löslichkeiten von **1–3** in AsCl<sub>3</sub> sind um eine Größenordnung höher als in CS<sub>2</sub> und Chlortoluol.