

Konjugierte Gürtel

Konjugierte Gürtel und Nanoringe mit radial orientierten p-Orbitalen

Lawrence T. Scott*

Stichwörter:

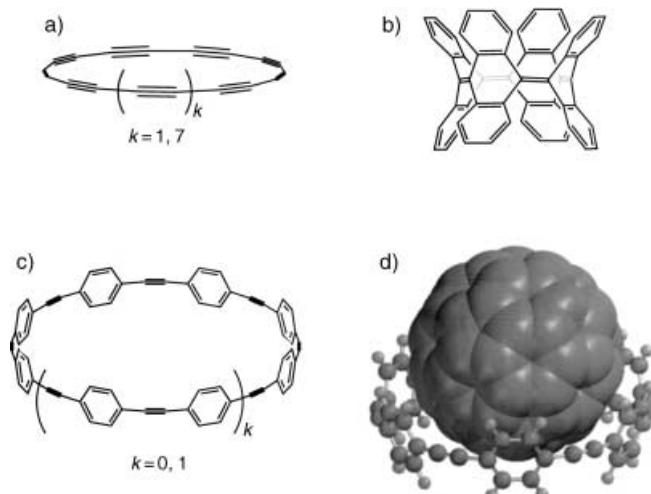
Fullerene · Gespannte Moleküle · Konjugation · pi-Wechselwirkungen · Supramolekulare Chemie

Geschlossene Schlaufen aus p-Orbitalen haben seit den Anfängen der Quantenmechanik die Phantasie der Chemiker beflügelt.^[1] Sogar schon bevor p-Orbitale und delokalisierte π -Bindungen sich als bindungstheoretische Konzepte etablierten, faszinierten und verwirrten Ringe aus Atomen mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen unsere wissenschaftlichen Vorfahren.^[1] Viele kennen die Geschichte von Kekulés berühmtem Traum von der Benzolstruktur,^[2] aber der erste wirkliche Schritt in Richtung neuartiger π -Systeme von theoretischem Interesse lässt sich an Willstätters 1911 beschriebener, wegweisender Synthese von Cyclooctatetraen festmachen,^[3] das das nächsthöhere Homologe von Benzol ist. Ein halbes Jahrhundert später spielten Synthese und Studium nichtbenzoider aromatischer Verbindungen beim Fortschritt der Organischen Chemie eine wesentliche Rolle.^[1,4] Vor wenigen Jahren entzündeten sich an der Entdeckung der Fullerene hektische Aktivitäten, die nicht nur die geschlossenen geodätischen Polyarene und deren endohedrale Komplexe betrafen,^[5] sondern auch die offenen geodätischen Fragmente.^[6] Und heute entsteht eine neue Gruppe faszinierender konjugierter π -Systeme: konjugierte Gürtel und Nanoringe mit relativ zur Makrocyclenebene radial statt senkrecht ausgerichteten p-Orbitalen.

Die $[n]$ Cyclokohlenstoffe – monocyclische Anordnungen mit abwechselnd Einfach- und Dreifachbindungen – waren die ersten Verbindungen dieser Art (Schema 1a). Keines dieser Kohlenstoffallotrope konnte bislang in stabiler Form isoliert werden, dennoch werden derartige Makrocyclen als die zentralen reaktiven Intermediate der Fullerenebildung aus gasförmigem Kohlenstoff angesehen.^[7] Mehrere $[n]$ Cyclokohlenstoffe wurden dank der Pionierarbeiten von Diederich und Mitarbeitern aus wohldefinierten Vorstufen generiert und als vorübergehend auftretende Spezies massenspektrometrisch nachgewiesen.^[7]

Die spektakuläre, von Herges und Mitarbeitern beschriebene „Picoröhre“^[8a] (Schema 1b) war die erste stabile, kristalline und isolierbare Verbindung mit vollständig konjugierten, radial ausgerichteten p-Orbitalen. Dieser ge-

spannte Kohlenwasserstoff kann formal als vollständig benzanellierte Derivat der bislang unbekannten Stammverbindung [4]Cycloparaphenylen angesehen werden, die eine monocyclische Anordnung aus alternierenden Benzoiringen und Einfachbindungen ist. Eine erste Kristallstrukturanalyse der von Herges und Mitarbeitern hergestellten Picoröhre bestätigte die Grundstruktur; allerdings ließ sich die Struktur nicht ausreichend verfeinern, um genaue Bindungslängen und -winkel zu erhalten. Wahrscheinlich stört die Benzanellierung den π -Bindungsmodus genügend, um eine Struktur zur Folge zu haben, die sich am besten als vier benzanellierte Cyclohexa-1,4-dien-Einheiten beschreiben lässt, die durch Doppelbindungen mit radial ausgerichteten p-Orbitalen verbunden sind. Erste chemische Umsetzungen – Komplexierung mit Silberionen sowie



Schema 1. Nanoringe: a) die repräsentativen All-Kohlenstoffringe C_{18} und C_{30} , die beide als Zwischenzustände generiert und detektiert wurden, b) eine Kohlenwasserstoffpicoröhre, c) $[6]$ Cyclo- und $[8]$ Cycloparaphenylenacetylen, d) stabiler Komplex aus $[6]$ CPPA und C_{60} .

[*] Prof. Dr. L. T. Scott

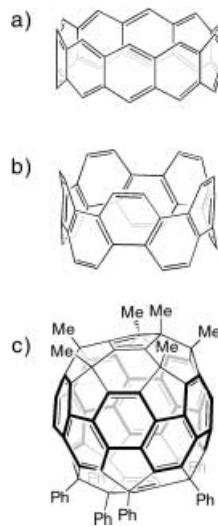
Department of Chemistry
Merkert Chemistry Center
Boston College
Chestnut Hill, MA 02467-3860 (USA)
Fax: (+1) 617-552-6454
E-mail: lawrence.scott@bc.edu

Reduktion mit Lithium zum Tetraanion – wurden beschrieben.^[8b–d] Versuche, Cyclodehydrierungen in allen acht Fjord-Regionen vorzunehmen, um die Picoröhre zu einem [4.4]Nanoröhrensegment umzusetzen, sind bislang gescheitert.^[8e] Vollständig aus Kohlenstoff bestehende Einzelwand-Nanoröhren (single-walled nanotube, SWNT) enthalten natürlich ebenfalls radial ausgerichtete p-Orbitale, und sie bilden für sich genommen bereits eine große Gruppe immens bedeutender neuartiger Verbindungen.^[9]

Zufällig fand sich in der Ausgabe der *Angewandten Chemie*, die den ersten Bericht über die Picoröhre sowie eine Abbildung derselben als Titelbild enthielt, auch ein Bericht von Oda und Mitarbeitern über neuartige Makrocyclen, die alternierend aus *para*-Phenyl- und Alkineinheiten bestehen. Diese Verbindungen bezeichneten die Autoren als cyclische Paraphenylenacetylene oder einfach als [n]CPPAs (Schema 1 c).^[10a] Vor kurzem wurde nachgewiesen, dass derartige Makrocyclen mit einem „π-Überzug“ einen Kohlenwasserstoffgast einschließen können,^[10b] wobei ein bemerkenswert stabiler Komplex aus [6]CPPA und C₆₀ erhalten wurde (Schema 1 d, $K_{ass.} = 1.6 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$).^[10c] Die elektronenreiche innere Oberfläche des Makrocyclus ist sowohl geometrisch als auch elektronisch komplementär zur elektronenarmen konvexen äußeren Oberfläche von C₆₀. Eine besonders aufregende neue Entwicklung war die Synthese größerer Nanoringe, die statt C₆₀ bevorzugt größere Fullerene komplexieren.^[10d] Es ist verlockend, sich eine Reihe von Fullerene-selektiven Nanoring-Wirten – analog zu den bekannten Ionen-selektiven Kronenethern – vorzustellen, die als Fullerene-spezifische Sensoren oder in der Affinitätschromatographie eingesetzt werden könnten. Verwandte Makrocyclen mit abwechselnd *para*-Phenyl- und 1,3-Diineinheiten sind ebenfalls bekannt.^[10e]

Vollständig ungesättigte Gürtel waren seit langem das Ziel von Organikern,^[11] aber es erwies sich als schwierig, derartige Verbindungen herzustellen. Von den in Schema 1 gezeigten Nanoringen unterscheiden sich „wahre Gürtel“ durch das Vorliegen von Ober- und Unterkanten, die konjugiert sind, aber nie zusammenfallen (d.h., sie haben

keine gemeinsamen Atome). Die [n]Cyclacene und die isomeren Cyclo[n]phenacene (Schema 2) bilden zwei Gruppen derartiger Gürtel, in denen jeder Ring die Entfernung von einer Kante



Schema 2. Gürtel: a) [10]Cyclacen (unbekannt), b) Cyclo[10]phenacen (unbekannt), c) der erste vollständig ungesättigte Kohlenwasserstoffgürtel, ein doppelt überdachtes Cyclo[10]phenacen.

zur anderen überspannt. Breitere Gürtel enthielten zwei oder mehr ungesättigte Ringe zwischen den Kanten, wenigstens an einigen Stellen. Im Extremfall kann der Abstand zwischen Ober- und Unterkante den Durchmesser des Gürtels um ein Vielfaches übersteigen – solche Gürtel sind besser unter dem Namen Nanoröhren bekannt. Es gibt keine klare Trennlinie zwischen breiten Gürteln und kurzen Nanoröhren, und es ist auch keine nötig.

In diesem Jahr wurde schließlich von Nakamura et al. über den ersten vollständig ungesättigten Gürtel, ein Cyclo[10]phenacen, berichtet.^[12] Anstatt den Gürtel aus kleineren Einheiten aufzubauen, entwickelte die Tokioter Gruppe spezielle Methoden zur kontrollierten Addition von metallorganischen Reagentien an C₆₀, bei denen ein elektronisch isoliertes Cyclo[10]phenacen entlang des C₆₀-Äquators erhalten blieb, während alle daran gebundenen Kohlenstoffatome in gesättigte quartäre Zentren überführt wurden (Schema 2 c). Die elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren dieses neuartigen

Gürtels mit radial ausgerichteten p-Orbitalen wurden untersucht, und die Röntgenstrukturanalyse ergab C_{sp²}–C_{sp²}-Bindungslängen zwischen 1.37 und 1.44 Å, was in Einklang mit theoretischen Vorhersagen ist.

Die nächsten Jahre werden zweifels-ohne weitere konjugierte Gürtel und Nanoringe mit radial ausgerichteten p-Orbitalen bringen. Engagiert gearbeitet wurde daran bereits von den Gruppen um Stoddart,^[13a] Cory,^[13b] Bodwell,^[13c] Iyoda^[13d] und sogar von einigen meiner Mitarbeiter.^[13e,f] Schläter und seine Mitarbeiter in Berlin sind allerdings wahrscheinlich dem Abschluss der ersten Synthese eines vollständig ungesättigten Kohlenwasserstoffgürtels aus kleinen Baueinheiten am nächsten.^[13g] Das Verständnis für die molekulare und supramolekulare Chemie und für die Eigenschaften dieser neuartigen Makrocyclen wird unserem Wissen über molekulare Spannung, π-Bindungsverhältnisse, Elektronendelokalisierung, intermolekulare π-π-Wechselwirkungen und Potentialhyperflächen angeregter Zustände eine weitere Dimension erschließen. Eine neue Grenze wurde überschritten, jetzt beginnt die Nutzung.

- [1] Eine Übersicht bietet P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, NY, **1986**; siehe auch H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] Man findet die Geschichte in vielen Lehrbüchern, z.B.: R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6. Aufl., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1992**, S. 495.
- [3] Eine Zusammenfassung mit Kommentar findet man in I. Fleming, *Selected Organic Syntheses*, Wiley, New York, NY, **1973**, S. 24.
- [4] *Nonbenzenoid Aromatic Compounds* (Hrsg.: D. Ginsburg), Interscience, New York, NY, **1959**.
- [5] R. Taylor, *Lecture Notes on Fullerene Chemistry: A Handbook for Chemists*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [6] L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V. Preda, R. B. M. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 209, zit. Lit.
- [7] a) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, 259, 1594; b) N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 77, zit. Lit.
- [8] a) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35,

2669; b) R. Herges, M. Deichmann, T. Wakita, Y. Okamoto, *Angew. Chem. 2003, 115*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42*, 1170; c) S. Kammermeier, P. G. Jones, I. Dix, R. Herges, *Acta Crystallogr. Sect. C 1998, 54*, 1078; d) N. Treitel, M. Deichmann, T. Sternfeld, T. Sheradsky, R. Herges, M. Rabinowitz, *Angew. Chem. 2003, 115*, 1204; *Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42*, 1172; e) M. Deichmann, C. Naether, R. Herges, *Org. Lett. 2003, 5*, 1269.

[9] Einen guten Einstieg bietet das von R. C. Haddon herausgegebene Accounts-Sonderheft über Nanoröhren: *Acc. Chem. Res. 2002, 35*, 997.

[10] a) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem. 1996, 108*, 2803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35*, 2664; b) T. Kawase, Y. Seirai, H. R. Darabi, M. Oda, Y. Sarakai, K. Tashiro, *Angew. Chem. 2003, 115*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42*, 1621; c) T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem. 2003, 115*, 1662; *Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42*, 1624; d) T. Kawase, K. Tanaka, Y. Seirai, N. Shiono, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Druck; e) M. Ohkita, K. Ando, T. Tsuji, *Chem. Commun. 2001*, 2570.

[11] a) S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B 1983, 28*, 7236; b) A. Schröder, H.-B. Mekelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem. 1994, 172*, 179.

[12] E. Nakamura, K. Tahara, Y. Matsuo, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc. 2003, 125*, 2834.

[13] a) U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, D. Philp, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem. 1993, 65*, 119;

b) R. M. Cory, C. L. McPhail, *Adv. Theor. Interesting Mol. 1998, 4*, 53; c) G. J. Bodwell, D. O. Miller, R. J. Vermeij, *Org. Lett. 2001, 3*, 2093; d) Y. Kuwatani, T. Yoshida, A. Kusaka, M. Oda, K. Hara, M. Yoshida, H. Matsuyama, M. Iyoda, *Tetrahedron 2001, 57*, 3567; e) M. A. Brooks, Dissertation, Boston College (Chestnut Hill, MA), **1998**; f) H. M. St. Martin-Davis, Dissertation, Boston College (Chestnut Hill, MA), **2002**; g) W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J. 2003, 9*, 2745; in den Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag findet sich ein detaillierter Vorschlag für eine Nomenklatur vollständig konjugierter Systeme dieses Typs.