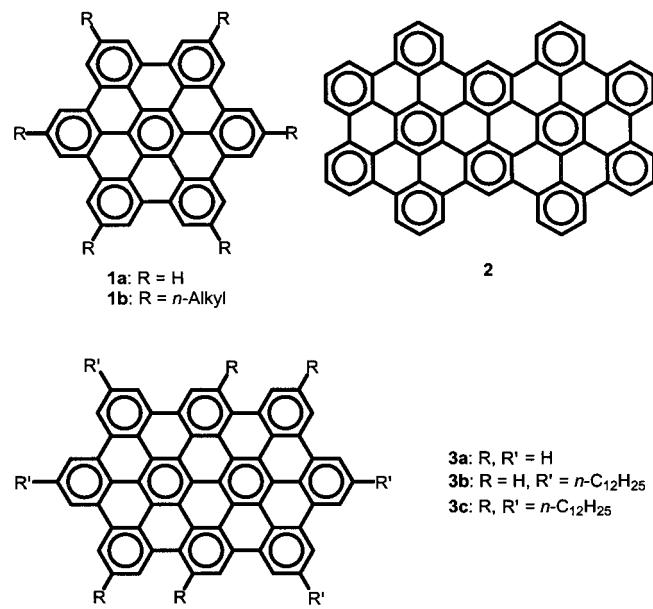


Ein löslicher C₆₀-Graphitausschnitt**

Vivekanant S. Iyer, Kimihiro Yoshimura,
Volker Enkelmann, Rebekka Epsch, Jürgen P. Rabe
und Klaus Müllen*

Wir haben kürzlich eine effiziente Cycloadditions-Cyclo-dehydrierungs-Route zu sehr großen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) wie **1a** (C₄₂) und **2** (C₇₂) beschrieben.^[1-3] Angesichts der extrem geringen Löslichkeit der Stammverbindungen wurde die Synthese von löslichen Hexa-*n*-alkylderivaten **1b** durchgeführt. Dies ermöglichte eine umfassende spektroskopische Charakterisierung von **1b**. Es kamen discotische Mesophasen mit stapelförmiger Anordnung der Scheiben zustande. Durch Physisorption von **1b** auf Substratoberflächen bildeten sich monomolekulare Adsorbschichten, die mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) charakterisiert wurden.^[1-3]

Ein ähnliches Vorgehen ist bei den größeren Scheiben (z. B. C₇₂, C₇₈, C₉₆, C₁₃₂) nicht möglich, da die Synthesen nicht ohne weiteres auf deren *n*-Alkylderivate übertragbar sind. Wir beschreiben hier den bemerkenswerten, zu **1a** homologen C₆₀-Kohlenwasserstoff **3a**,^[4, 5] der unter den C₆₀H₂₂-PAH-



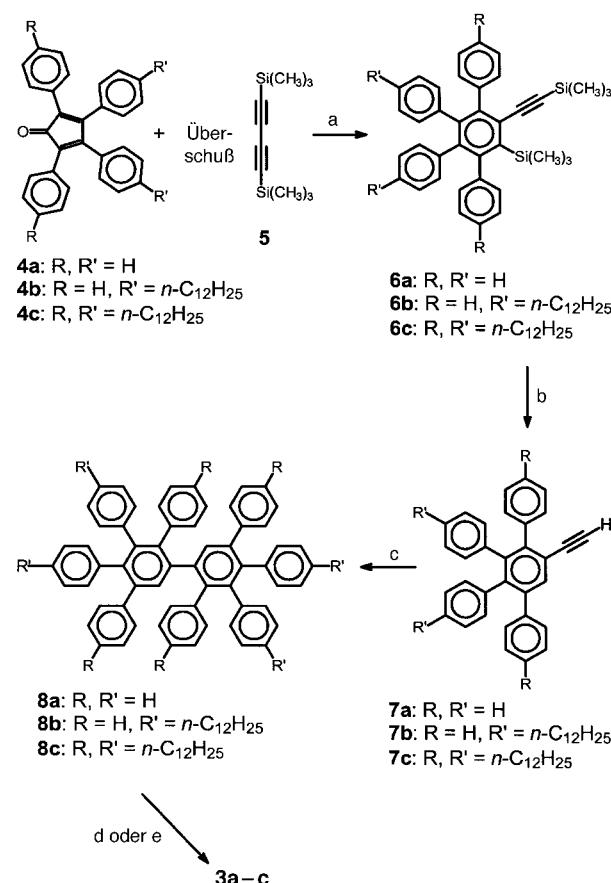
[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. V. S. Iyer, K. Yoshimura,
Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Fax: (+49) 6131-379-350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

R. Epsch, Prof. Dr. J. P. Rabe
Institut für Physik der Humboldt-Universität
Invalidenstraße 110, D-10115 Berlin
Fax: (+49) 30-2093-7632
E-mail: rabe@physik.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie sowie von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft gefördert. V.S.I. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Stipendium, K.Y. dankt Canon Inc., Tokio, für die Beurlaubung und die finanzielle Förderung seines Aufenthaltes.

Isomeren als der thermodynamisch stabilste vorausgesagt wird.^[6] **3a** lässt sich überraschend einfach in Gramm- oder gar Dekagramm-Mengen herstellen. Vor allem aber lassen sich auch lösliche Tetra- und Octa-*n*-alkylderivate (**3b** bzw. **3c**) erhalten, so daß nun selbst bei Scheiben dieser Größe die Bildung von Monoschichten aus Lösung möglich wird. Letzteres könnte sich als ein zentraler Schritt in der elektronischen Charakterisierung molekularer Graphitmodelle erweisen.

Entsprechend dem von uns beschriebenen Konstruktionsprinzip für höhere PAHs sollte eine Oligophenylvorstufe von **3** durch eine zweifache Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadiin und Tetraphenylcyclopentadienon **4a** zugänglich sein (Schema 1). Bei der Umsetzung von **4a** mit



Schema 1. a) 1 Äquiv. **4a**, **4b** oder **4c**, 250°C, Ph₂O, 3–6 h, ca. 100%; b) 10 Äquiv. *n*Bu₄N⁺F⁻, THF, **6a**: 85%, **6b**: 86%, **6c**: 88%; c) 1.1 Äquiv. **4a**, **4b** oder **4c**, 250°C, Ph₂O, 3–6 h, ca. 100%; d) 60 Äquiv. Cu(OSO₂CF₃)₂, 60 Äquiv. AlCl₃, 25°C, CS₂, 2 d, **3a**: >90%; e) FeCl₃, CH₃NO₂, CH₂Cl₂, Ar, 15–30 min, **1a**: >80%, **3b**: 75%.

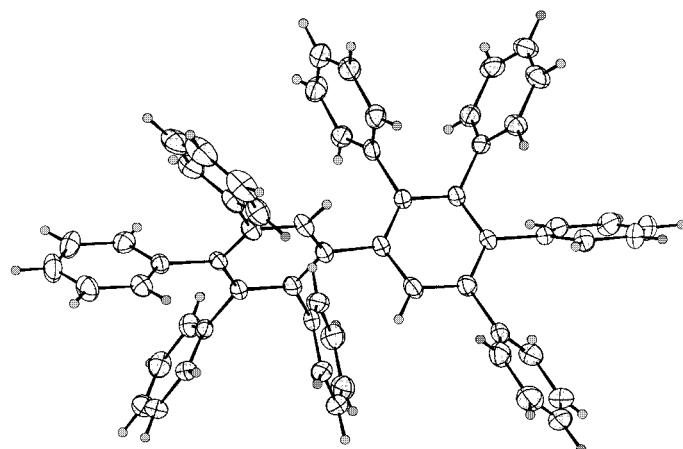
1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin **5** in großem Überschuß – beide Edukte sind kommerziell erhältlich – bildete sich das Monoaddukt **6a** nahezu quantitativ. **6a** wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid im Überschuß zu **7a** desilyliert (85%), das danach mit **4a** eine erneute Diels-Alder-Reaktion einging, der eine CO-Abspaltung zu **8a** (99%) folgte. Analog konnten das Tetra-*n*-dodecyl- (**8b**) und das Octa-*n*-dodecyl-Derivat (**8c**) von **8a** aus den entsprechend substituierten Cyclopentadienonen^[7] **4b** bzw. **4c** erhalten werden (Schema 1 und Tabelle 1). Alle Oligophenyle **8** sind gut in organischen

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten^[a] von **3a**, **3c** und **8a**.

3a: MS (LD-TOF): m/z (%): 746 (0.6), 745 (5), 744 (20), 743 (65), 742 (100) [M^+] (ber. für $C_{60}H_{22}$: 746.0 (0.7), 745.18 (4.7), 744.17 (22), 743.17 (67), 742.17 (100)); UV/Vis (1,1,2,2-Tetrachlorethan): $\lambda_{\text{max}} = 290$, 425, 450 (Schulter), 550, 590 (Schulter)
3c: MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2095 (0.5), 2094 (2), 2093 (8), 2092 (22), 2091 (50), 2090 (88), 2089 (100), 2088 (55) [M^+] (ber. für $C_{156}H_{214}$: 2094.69 (0.5), 2093.69 (2.2), 2092.69 (7.6), 2091.68 (22.2), 2090.68 (51.1), 2089.68 (87.8), 2088.67 (100), 2087.67 (56.6)); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_4]1,2$ -Dichlorbenzol, 170 °C): $\delta = 9.84$ (s, 2 H), 9.55 (s, 2 H), 9.42 (m, 10 H), 4.44 (m, 4 H), 3.75 (m, 12 H), 2.73 (m, 4 H), 2.57 (m, 12 H), 2.12–1.10 (m, 168 H); UV/Vis (CHCl ₃): λ_{max} (ϵ) = 276 (50800), 290 (45600, Schulter), 410 (67700), 450 (28200, Schulter), 482 (12900), 510 (6700)
8a: MS (FD, 8 kV): m/z (%): 762.1 (100) [M^+] (ber. für $C_{60}H_{42}$: 762.3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 140 °C): $\delta = 142.28$, 141.57, 140.79, 140.42, 140.16, 140.03, 139.74, 139.17, 132.88, 131.77, 130.12, 127.44, 126.77, 126.52, 126.08, 125.61, 125.46, 125.19

[a] Alle LD-TOF- und MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit C_{60} - und C_{70} -Fullerenproben kalibriert. Als Matrix für die MALDI-TOF-Messungen diente 9-Nitroanthracen. FD = Felddesorption, MALDI = matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation.

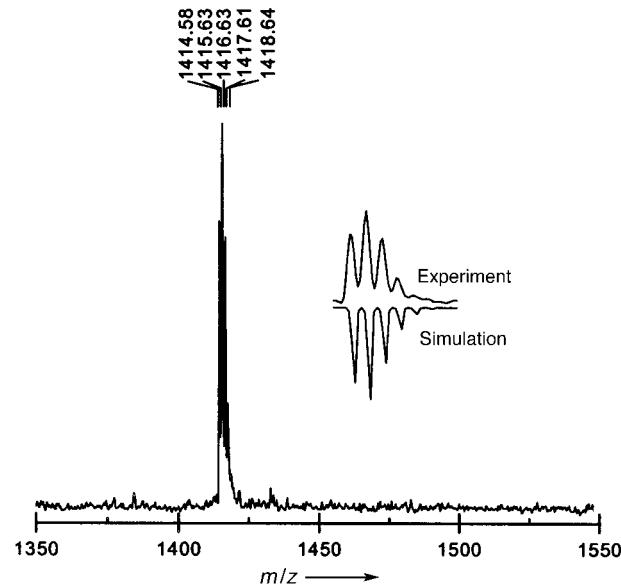
Lösungsmitteln löslich. Die Struktur von **8a** im Kristall (Abb. 1) zeigt deutlich die starke Verdrillung der Phenylsubstituenten gegen die zentrale Biphenyleinheit (Verdrillungswinkel 61°) sowie die äußeren Phenylringe in enger räumlicher Nachbarschaft, was für die Einebnung bei der Cyclodehydrierung zu **3a** notwendig ist.^[8]

Abb. 1. Struktur von **8a** im Kristall.

Die Cyclodehydrierung von **8a** mit Kupfer(II)-trifluormethansulfonat und Aluminium(III)-chlorid in CS₂ verlief glatt unter Bildung von **3a** (>90%). Die Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (LD-TOF) zur Charakterisierung von **3a** (m/z 742, siehe Tabelle 1 zur Isotopenverteilung) war mit hervorragender Auflösung möglich und belegt den Verlust von genau 20 Wasserstoffatomen. Die rohe Probe von **3a** hat eine burgunderrote Farbe und gibt, wie andere größere PAHs, auch kein definiertes Röntgenpulverdiffraktogramm, was ein Hinweis auf die amorphe Natur des Feststoffes ist. Die rasche Sublimation des Rohproduktes im Ultrahochvakuum bei 680 °C lieferte reines **3a** als hellorangefarbenes Pulver,^[9] das zur Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums in 1,1,2,2-Tetrachlorethan ausreichend löslich ist (Tabelle 1).

Bei höheren Laserintensitäten in der massenspektrometrischen Untersuchung von **3a** tritt mit einer Relativintensität (bezogen auf $[3\mathbf{a}]^+$) von bis zu 45% ein Fragmention der Formel $C_{54}H_{22}^+$ auf. Die Tatsache, daß wir kein geladenes C_6 - oder C_3 -Fragment nachweisen konnten, legt nahe, daß **3a** oder $[3\mathbf{a}]^+$ zu $C_{54}H_{22}^+$ und neutralen Bruchstücken photablatiert wird.^[10]

Der Versuch einer analogen Cyclodehydrierung von **8b** lieferte unidentifizierte Produktgemische, was auf die inhärente hohe Acidität der Reaktionsmischung zurückzuführen ist. Mit Eisen(III)-chlorid gelang die Cyclodehydrierung aber unter wesentlich milderden Bedingungen und ohne Nebenreaktionen, z.B. der Alkylgruppenwanderung oder der Chlorierung, wenn der dabei entstandene Chlorwasserstoff kontinuierlich durch Argon ausgetrieben wurde. Unter diesen Bedingungen konnte **3b** aus **8b** in 75% Ausbeute erhalten werden. Das hochauflöste MS von **3b** ist in Abbildung 2 gezeigt.

Abb. 2. MALDI-TOF-MS-Spektrum von **3b** (Molekülionenbereich). Der Einschub zeigt den Vergleich des experimentellen mit dem berechneten M^+ -Signal von **3b**.

Um die Löslichkeit von **3** weiter zu steigern, wurde versucht, die Octa-n-alkylverbindung **3c** zu synthetisieren. Die für die Herstellung von **3b** erfolgreiche Methode lieferte jedoch statt **3c** nur partiell cyclodehydrierte sowie teilcyclisierte, chlorierte Produkte.^[11] Beim Versuch einer Dehalogenierung des Produktgemisches mit Kalium in Tetrahydrofuran wurde jedoch die völlig cyclisierte Octa-n-alkyl- C_{60} -Verbindung **3c** erhalten (60%). Von dem sehr gut löslichen **3c** konnten Massen-, UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen werden (Tabelle 1, Abb. 3 a, b). Die räumlich am stärksten komprimierten Arylprotonen (H_a) in der Bay-Region führen zu einem Singulett bei $\delta = 9.84$ und die Protonen H_b zu einem Singulett bei $\delta = 9.55$. Die Signalverbreiterung ist vermutlich auf die selbst bei den hohen Meßtemperaturen noch bestehende Aggregation der großen Molekülscheiben zurückzuführen. Dies dokumentiert anschaulich, daß die Charakteri-

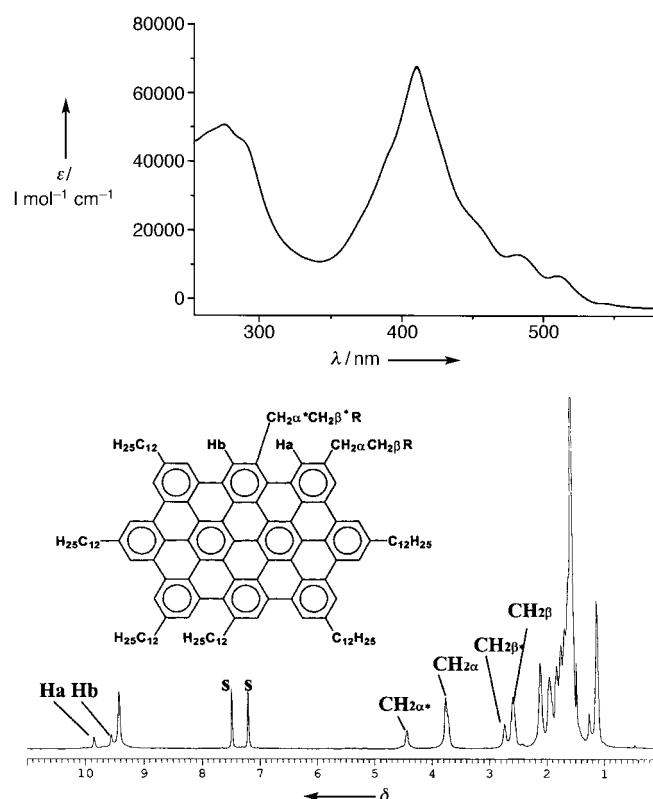


Abb. 3. a) UV/Vis-Spektrum einer Lösung (1.4×10^{-5} M) von **3c** in Chloroform. b) ^1H -NMR-Spektrum von **3c** (2 mg) in $[\text{D}_4]\text{1,2-Dichlorbenzol}$ (1.5 mL) bei 170°C .

sierung der sehr großen PAHs (in Nanometergröße) an die Grenzen der üblichen Verfahren der organischen Chemie stößt.

Dank der verbesserten Löslichkeit von **3b** und **3c** konnten erstmals hochgeordnete Monoschichten (2D-Kristalle) von PAHs hergestellt werden, die größer als **1** sind. Die Abbildungen 4a und 5a zeigen STM-Aufnahmen von Monoschichten aus **3b** und **3c**, die *in situ* an der Grenzfläche zwischen Lösungen in 1,2,4-Trichlorbenzol und der Basalfläche von Graphit aufgenommen wurden. Die Positionen der aromatischen Scheiben lassen sich den Bereichen hohen Tunnelstroms zuordnen.^[12, 13] Die Alkylketten konnten nicht aufgelöst werden, was auf eine hohe konformativ Beweglichkeit der Seitenketten bei Raumtemperatur hinweist. So wohlb bei **3b** als auch bei **3c** erkennt man eine Doppelreihenstruktur; allerdings alterniert die Orientierung der Scheiben von **3b** von Reihe zu Reihe (Fischgrätenmuster), während die Orientierung bei **3c** innerhalb der Reihen gleichbleibt und nur deren Abstände alternieren.^[14] Die Parameter der Elementarzelle von **3b**^[15] entsprechen einem Flächenbedarf, der sehr gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt, wie er sich aus dem van-der-Waals-Umriss zweier flach liegender Moleküle pro Elementarzelle ergibt. Hingegen ist der experimentell ermittelte Wert für den Flächenbedarf von **3c** größer als der theoretisch berechnete. Diese Molekülpackung enthält somit im Mittel auch freie Fläche. In den Abbildungen 4b und 5b werden Packungsmodelle vorgeschlagen, bei denen für die Alkylketten eine von vielen ähnlichen Konformationen gewählt ist.

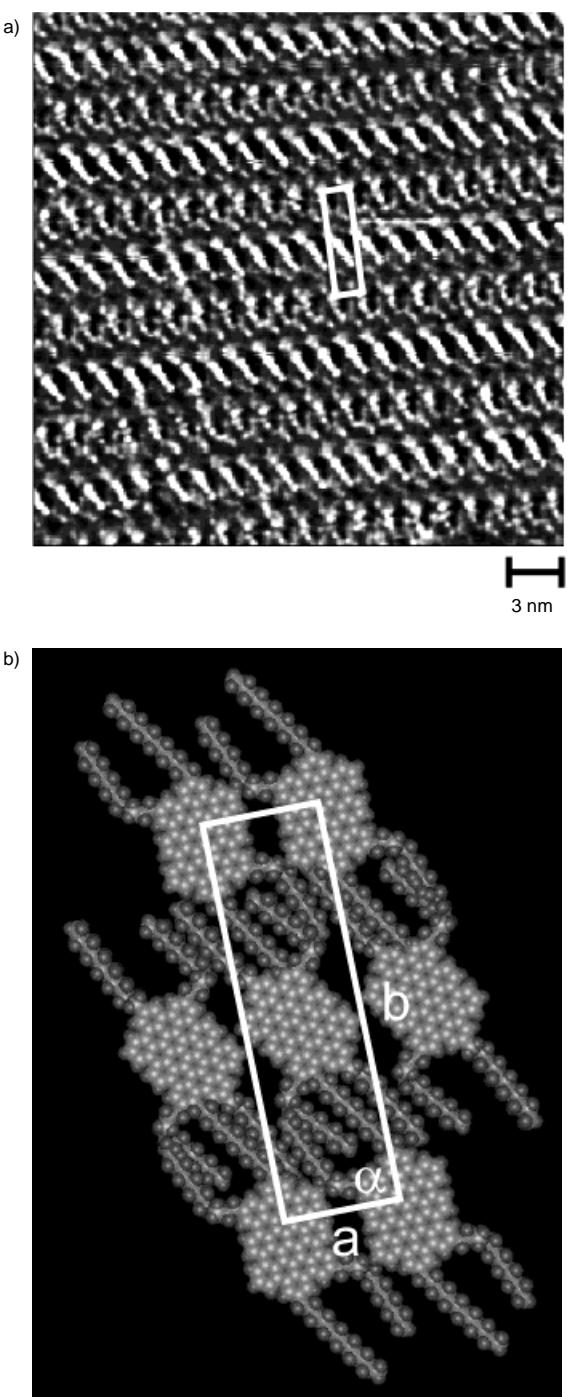


Abb. 4. STM-Bild (a) und Modell (b) von **3b** auf der Basalfläche von Graphit.

Bemerkenswert ist, daß die submolekular aufgelösten Bilder von **3c** über jedem Molekül drei gleichartig ausgerichtete Streifen mit einem Abstand von 0.4 ± 0.02 nm zeigen. Letztere röhren nicht vom Graphitgitter der Unterlage her, da sie nur über den aromatischen Scheiben und nicht im gesamten Bild sichtbar sind. Außerdem ist der Abstand zwischen äquivalenten Graphitatomen mit 0.246 nm^[16] deutlich kleiner als der Streifenabstand. Dieser stimmt dagegen gut mit dem Abstand zwischen den Benzoluntereinheiten der aromatischen Scheiben überein (0.38 nm). Darüber hinaus tritt er im Muster der elektronischen Zustands-

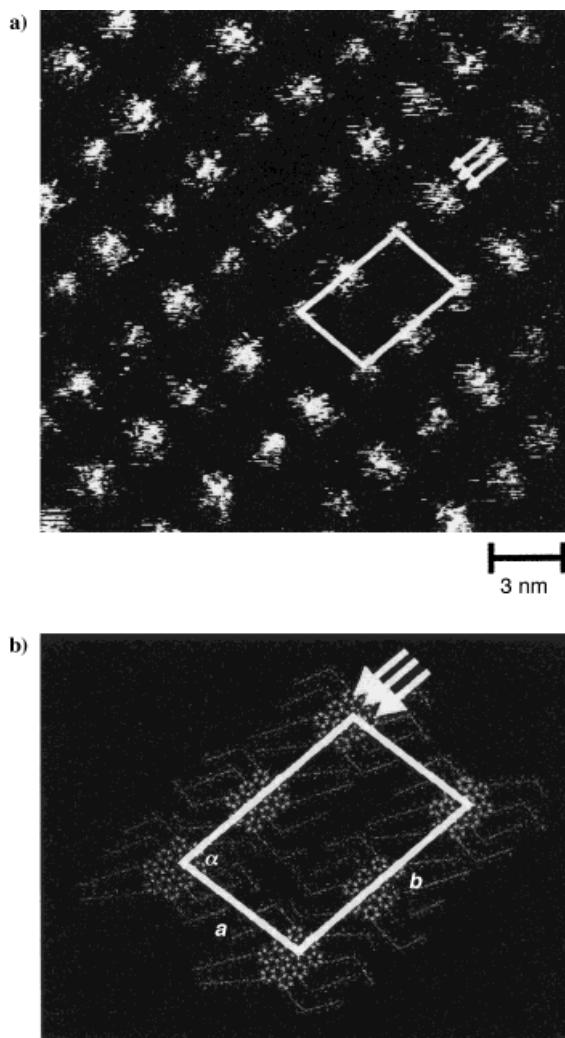


Abb. 5. STM-Bild (a) und Modell (b) von **3c** auf der Basalfäche von Graphit.

dichte der Grenzorbitale der freien Moleküle auf, die für den Kontrast molekularer Adsorbate auf Graphit verantwortlich gemacht werden sollen.^[13, 17] Folglich lässt sich der submolekulare Kontrast den lokalen elektronischen Zustandsdichten der konjugierten Systeme zuordnen. Damit ist es möglich, die Orientierung der aromatischen Scheiben auf dem Substrat zu bestimmen.

Unklar ist bislang, ob sich mit wachsender Größe der PAH-Scheiben ein Übergang zu einem graphithähnlichen elektro-nischen Verhalten nachweisen lässt.

Eingegangen am 21. April 1998 [Z11760]

Stichwörter: Cyclodehydrierungen • Graphitausschnitte • Nanostrukturen • Polycyclen • Rastertunnelmikroskopie

- [3] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611.
- [4] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**.
- [5] Eine Graphitscheibe wurde ursprünglich als plausible Struktur des [60]Fullerens angesehen. Nach diesem Modell wurde berechnet, daß eine stabile Struktur 20 oder mehr Wasserstoffatome in der Peripherie erfordern müßte: H. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1648–1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1578–1593.
- [6] J. R. Dias, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 89–96.
- [7] Eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese substituierter Cyclopentadienon-Derivate wurde bereits vorgestellt.^[1]
- [8] Die Kristallstrukturanalyse wurde auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Gitterparameter wurden durch Kleinstes-Quadrat-Analysen der Winkel von 25 Reflexen ($\theta > 20^\circ$) erhalten. Die Intensitäten wurden mit $\theta/2\theta$ -Scans gemessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst, die C-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die H-Atome in einem Riding-Modell berücksichtigt. Empirische Absorptionskorrektur; verwendet Programme: Molen, SIR92, und CRYSTALS. **6**: orthorhombisch, Raumgruppe *Fdd2*, $a = 6.5306(4)$, $b = 30.765(2)$, $c = 42.623(1) \text{ \AA}$, $V = 8563.4(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.183 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.74 \text{ cm}^{-1}$, von 2079 Reflexen wurden 1579 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.042$, $R_w = 0.047$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-391072 angefordert werden.
- [9] Wir danken Professor Dr. N. Karl (Universität Stuttgart) für die Sublimationsexperimente.
- [10] Die Zeitverzögerung zwischen Laserdesorption und Detektion liegt im Mikrosekundenbereich. Zur Aufklärung der Strukturen kleiner Kohlenstoffcluster siehe z. B.: H. J. Hwang, A. Van Orden, K. Tanaka, E. W. Kuo, J. R. Heath, R. J. Saykally, *Mol. Phys.* **1993**, *79*, 769–776, zit. Lit.
- [11] Die teilweise Cyclodehydrierung könnte eine Folge der Spannung sein, die durch die Alkylsubstituenten in der Bay-Region auftritt. Wir haben dieses Phänomen schon bei früher durchgeföhrten Cyclodehydrierungen festgestellt.^[2]
- [12] D. P. E. Smith, H. Hörber, C. Gerber, G. Binnig, *Science* **1989**, *245*, 43–45.
- [13] R. Lazzaroni, A. Calderone, J. L. Brédas, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 99–105.
- [14] Gemäß Abb. 4a ist der Tunnelstrom durch die aromatischen Scheiben von **3b**, deren lange Achse gegen die *b*-Achse der Elementarzelle geneigt ist, höher als der Tunnelstrom durch die Moleküle, die nahezu parallel zur *b*-Achse orientiert sind. Zur Erklärung des unterschiedlichen Kontrasts wird angenommen, daß die gegen die *b*-Achse geneigten aromatischen Scheiben gegenüber dem Graphitsubstrat wie eine weitere Graphitschicht ausgerichtet sind, während die Moleküle in den anderen Reihen gegen das Graphitgitter verdreht sind.
- [15] **3b**: Elementarzelle: $a = (1.71 \pm 0.15) \text{ nm}$, $b = (5.69 \pm 0.17) \text{ nm}$, $\alpha = (87 \pm 2)^\circ$; Flächenbedarf $A = (9.72 \pm 1.15) \text{ nm}^2$ (experimentell) und $A = 9.86 \text{ nm}^2$ (berechnet aus van-der-Waals-Umrissen); **3c**: Elementarzelle: $a = (3.41 \pm 0.20) \text{ nm}$, $b = (5.45 \pm 0.32) \text{ nm}$, $\alpha = (79 \pm 2)^\circ$; Flächenbedarf $A = (18.24 \pm 2.26) \text{ nm}^2$ und $A = 15.26 \text{ nm}^2$ (berechnet aus van-der-Waals-Umrissen).
- [16] D. Tománek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz, J. Clarke, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 7790–7793.
- [17] Einzelne Benzoluntereinheiten entlang der langen Achse der aromatischen Scheibe konnten allerdings nicht aufgelöst werden, was vermutlich auf eine – wenn auch geringe – molekulare Beweglichkeit zurückzuführen ist.

[1] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1675–1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604–1607.

[2] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1679–1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607–1610.