

Explosionen als Synthesemethode? Cycloalkine als Vorstufen für Fullerene, Buckyröhren und Buckyzwiebeln

Rüdiger Faust*

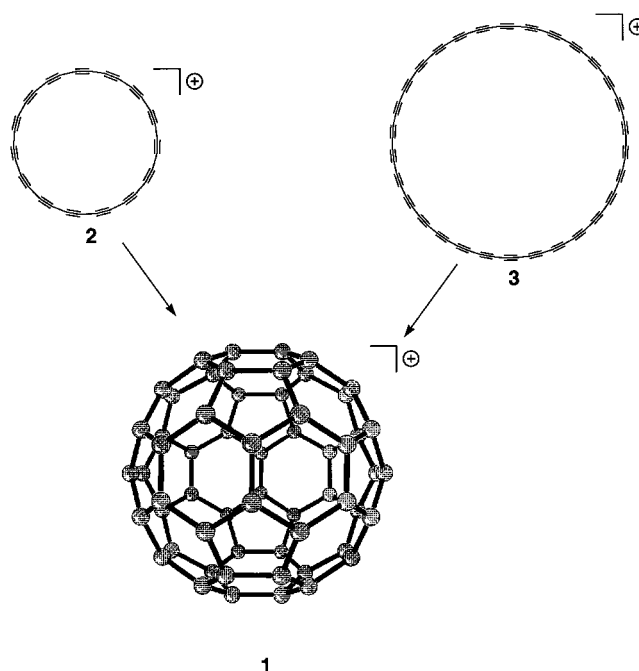
Warum sollte jemand versuchen, Fullerene aus aufwendigen Vorstufen zu synthetisieren, wenn alles, was man zur Produktion der Kohlenstoffkugeln benötigt, Graphit und eine geeignete Energiequelle sind, etwa ein starkes elektrisches Feld oder ein Laserstrahl? Eine der möglichen Antworten auf diese zugegebenermaßen etwas unfaire Frage ist von durchaus philosophischem Charme und erinnert an das Motto, daß der Weg das Ziel sei. Natürlich ist der Nutzen, der aus der Entwicklung von Synthesemethoden zur Herstellung von kohlenstoffreichen Materialien erwächst, vielfältig und unumstritten.^[1] Darüber hinaus gibt es aber weitere Argumente: Zum einen ist die Forschung auf dem Gebiet der endohedralen Fullerenkomplexe, in vielerlei Hinsicht vielleicht die aufregendsten und originärsten Aspekte der Chemie und der Physik der Fullerene, durch die geringe Verfügbarkeit der nur in sehr niedrigen Ausbeuten zugänglichen „gefüllten Kohlenstoffkugeln“ enorm eingeschränkt. Ein vielversprechender Ansatz zur Verbesserung dieser Situation ist die Erarbeitung von Synthesestrategien zur Herstellung dieser Moleküle in präparativem Maßstab, und erste erfolgreiche Schritte in dieser Richtung sind unternommen worden.^[2] Zum anderen ist unser Wissen über Einzelheiten der Fullerenbildung und über die der beobachteten Produktverteilung zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten nach wie vor lückenhaft. Das Design geeigneter Fullerenvorstufen könnte daher die Erforschung derartiger Entstehungsprozesse ermöglichen, und zwar unter Bedingungen, die leichter kontrollierbar sind als ein chaotisches Plasma von Kohlenstoffatomen bei ca. 3000 K.

Gespannte Cycloalkine sind interessante Ausgangsverbindungen für die Energie-induzierte Umwandlung von kohlenstoffreichen Materialien in Fullerene oder ähnlich geordnete Formen des Kohlenstoffs. Wegen des hohen Energiegehalts der Cycloalkine führt im Idealfall eine geeignete Anregung zur Koaleszenz der cyclischen Struktur, woraus unter Energieabgabe eine thermodynamisch stabilere Kohlenstoffkugel

hervorgeht. Auch sollte es möglich sein, durch den Einbau von Benzol- oder Cyclopentadienylringen in das Cycloalkin-Grundgerüst Metallfragmente zu koordinieren, um auf diesem Weg endohedrale Fullerenkomplexe in präparativem Maßstab herzustellen. Bei der Verwirklichung dieser Ziele sind in jüngster Zeit bedeutende Fortschritte erzielt worden, und so wird in diesem Beitrag über die (Thermo-)Chemie ausgewählter Dehydrobenzoannulene und Cyclophane mit Alkin-Substrukturen berichtet.

Erste Hinweise auf die Durchführbarkeit einer Cycloalkin \rightarrow Fulleren-Umwandlung brachten die Arbeiten von Diederich et al.,^[3] unmittelbar bevor erstmals makroskopische Mengen des Buckminsterfullerens C_{60} **1** hergestellt werden konnten.^[4] Bei Fourier-Transform-Laserdesorptions (FT-LD)-massenspektrometrischen Experimenten wurde festgestellt, daß Kationen von Cyclo- C_{30} **2** effiziente Ionen-Molekül-Koaleszenz eingehen, die zu Fullerenionen wie **1**⁺ führt (Schema 1).

Bei ähnlichen Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich kationische Kohlenstoffringe wie **3** (dargestellt in D_{30h} -



Schema 1. Umwandlung von kationischen Kohlenstoffringen zu C_{60}^+ .

[*] Dr. R. Faust

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-69120 Heidelberg

Neue Adresse:

University College London

Department of Chemistry, Christopher Ingold Laboratories

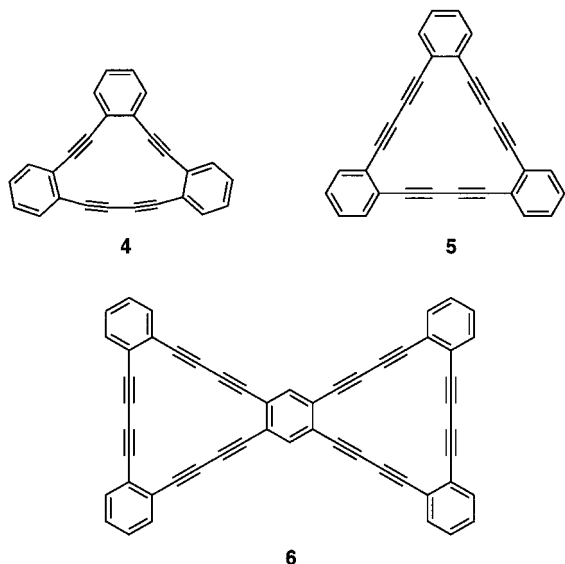
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ (Großbritannien)

Fax: (+44) 171-380-7463

E-mail: r.faust@ucl.ac.uk

Symmetrie) ebenso zu kugelförmigen C_{60} -Ionen umwandeln lassen.^[5] Dennoch blieben Bemühungen erfolglos, makroskopische Mengen der neutralen Cyclokohlenstoffe und somit die aus diesen Vorstufen herstellbaren Fullerene in präparativem Maßstab zu erhalten.^[6]

In jüngerer Zeit wurde versucht, den hohen Energiegehalt von leicht zugänglichen Cycloalkinen mit Phenyl-Alkynyl-Strukturmotiven zu nutzen, wenn auch nicht immer mit dem Ziel der Fullerenherstellung. So konnte das gespannte Dehydrobenzoannulen **4**^[7] durch Licht, Hitze (145 °C) oder



Druck (1380 bar) in einer für Butadiene typischen, topochemischen Polymerisation in ein tieffarbiges Polymer überführt werden. Die Verbindungen **5** und **6**^[8] verhalten sich thermochemisch ähnlich (stark exotherme Umwandlung bei ca. 200 °C); allerdings ließen sich die Kohlenwasserstoffe **4–6** unter den untersuchten Reaktionsbedingungen nicht in sphärische oder ähnlich geordnete Kohlenstoffmodifikationen umwandeln.

Die Thermochemie des Cycloalkins **7**^[9] unterscheidet sich davon drastisch (Abb. 1): Der hohe Energiegehalt von **7** wird augenscheinlich, wenn die Verbindung auf 245 °C erhitzt wird. Bei dieser Temperatur explodiert die Verbindung „violently with a flash of orange light“.^[9] Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung des schwarzen, kohlenstoff-

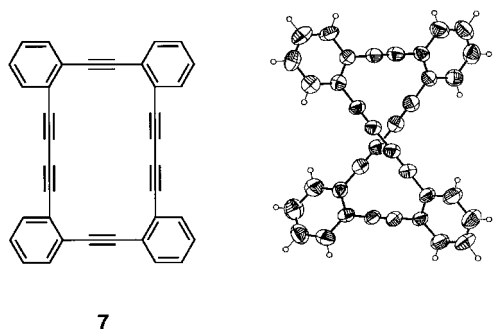
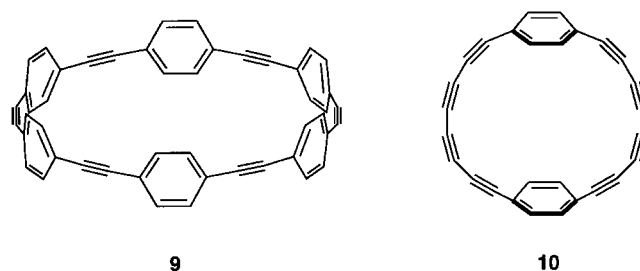


Abb 1. Die Struktur von **7** im Kristall weicht deutlich von der durch die Strukturformel suggerierten ab.

artigen Rückstands ergab, daß während der Zersetzung nicht nur amorpher Kohlenstoff und Graphit gebildet werden, sondern auch in sich geschlossene Kohlenstoffpartikel, nämlich „Buckyröhren“ und „Buckyzwiebeln“.^[10] Es ist nicht auszuschließen, daß die Struktur von **7** im Kristall bei der explosionsartigen Umwandlung zu fullerenartigen Kohlenstoffallotropen eine wichtige Rolle spielt: Obwohl **7** üblicher- und irreführenderweise als planares Rechteck dargestellt wird, ergibt die Röntgenstrukturuntersuchung, daß das Molekül im Festkörper eine nichtplanare, verdrehte, D_2 -symmetrische Konformation annimmt, in der die beiden Butadienylbrücken verkreuzt übereinander angeordnet sind.

Die thermische Zersetzung von **7** zu fullerenartigen Substrukturen ist ein Meilenstein der Fullerenbildung und das erste Beispiel der makroskopischen Synthese fullerenoider Kohlenstoffpartikel aus acetylenischen Vorstufen. Molekulare Allotrope des Kohlenstoffs wie C_{60} oder höhere Fullerene ließen sich jedoch nicht in den Zersetzungsprodukten nachweisen. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit **8** interessant,^[11] einem im Festkörper in einer sattelförmigen Konformation vorliegenden Isomer von **7**. Auch **8** geht thermisch induzierte Umwandlungen ein, die im Vergleich zu denen von **7** sogar bei 50 °C tieferen Temperaturen einsetzen und dabei ca. 50 kJ mol⁻¹ mehr Energie freisetzen. Auch bei dieser Umwandlung wird unlösliches, kohlenstoffreiches Material gebildet, über dessen Zusammensetzung aber noch nichts Näheres bekannt ist.

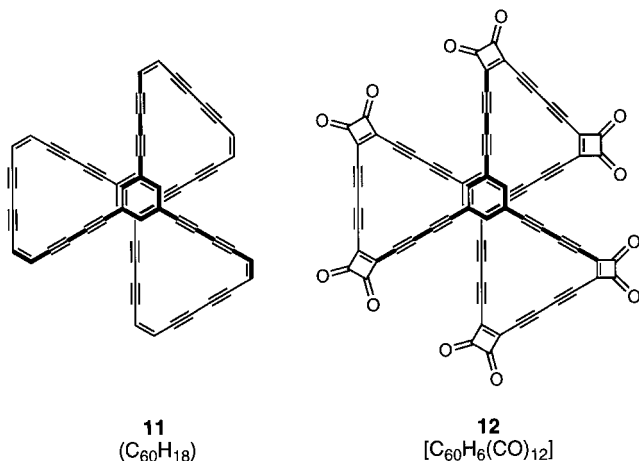
Cyclophane sind bereits seit längerem als Fullerenvorstufen in Betracht gezogen worden,^[12] und allmählich beginnen auch Cyclophane mit Alkynylsubstrukturen, sogenannte „Cyclophane“, eine herausragende Rolle auf diesem Gebiet zu spielen. Zwei experimentelle Befunde verdeutlichen den enormen Energieinhalt von Vertretern dieser Molekülklasse: So explodiert das gürtelförmige [6]Paraphenylacetylen **9**,^[13]



wenn es in Gegenwart von Luftsauerstoff auf 80 °C erhitzt wird; in einer Inertgasatmosphäre werden Temperaturen von ca. 240 °C benötigt, um eine Zersetzung zu bewirken. Die Zersetzungsprodukte, die nicht näher charakterisiert wurden, werden als braunes, polymeres Gemisch beschrieben. Das zweite Beispiel, das [8.8]Paracyclophanoctain **10**,^[14] konnte lediglich in seiner geschützten Form isoliert werden, in der

vier der acht Alkynylgruppen als μ -Acetylendicobalthexacarbonyl komplexiert sind. Versuche, den hochgespannten Kohlenwasserstoff **10** aus seinem Octacobaltkomplex freizusetzen, führten lediglich zu großen Mengen unlöslichen Materials.

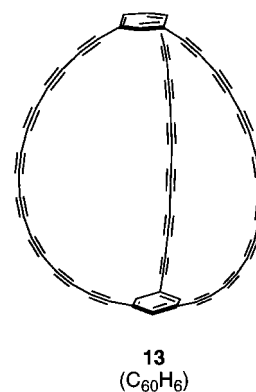
Entscheidende Fortschritte bei der Umwandlung von acetylenischen Cyclophanen in Fullerene wurden kürzlich von Rubin et al. erzielt. Der vielversprechende Ansatz dieser Arbeitsgruppe^[15] beruht auf einer vorgeformten Cyclophinkäfigverbindung aus sechzig Kohlenstoffatomen, die durch geeignete Aktivierungsmechanismen zu Buckminsterfullerenen C_{60} koaleszieren soll. Das prototypische Cyclophin **11**^[16]



($C_{60}H_{18}$), das auf elegante Weise in nur vier Syntheseschritten ausgehend von 1,3,5-Triethinylbenzol erhalten wird, erwies sich als in Lösung und im Dunkeln über mehrere Wochen stabil. **11** liegt im Festkörper in einer chiralen, helicalen D_3 -Konformation vor und racemisiert Rechnungen zufolge selbst bei tiefer Temperatur rasch. Enttäuschend war hingegen das Verhalten von **11** bei Matrix-unterstützten LD-MS-Experimenten: **11** neigt kaum dazu, Wasserstoff abzuspalten und unter Dehydrierung Fulleren C_{60} zu bilden. Das am häufigsten in den Massenspektren detektierbare Ion (Negativionenmodus) entspricht dem Molekülion von **11**, und es tritt nur eine partielle Dehydrierung von **11** zu $C_{60}H_{14}^-$ ein. Das Ausbleiben der Fullerenbildung aus **11** liegt vermutlich zum einen an der großen Flexibilität des Systems, und, vielleicht noch wichtiger, zum anderen an den schlechten Eigenschaften der verbleibenden Wasserstoffatome als Abgangsgruppen des $C_{60}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffs.

In einer logischen Weiterentwicklung dieses Konzepts wandten sich Rubin et al. dem Cyclophin **12**^[17] zu, in dem die vinylenischen Wasserstoffatome von **11** durch 1,2-Dioxocyclobutenogruppen ersetzt worden sind. Diese cyclische Diketoneinheit ist bereits in früheren Arbeiten^[6, 18] erfolgreich als Synthesäquivalent für Alkynylgruppen eingesetzt worden, die daraus durch thermische oder photochemische CO-Abspaltung freigesetzt werden können. Die schrittweise Decarbonylierung von **12** sollte schließlich zum Cyclophin **13** ($C_{60}H_6$) führen. Im Unterschied zur Synthese von **11** ist die Synthese von **12** ein aufwendigeres Mehrstufenverfahren (acht Syntheseschritte). Die Zielverbindung **12** wird schließlich

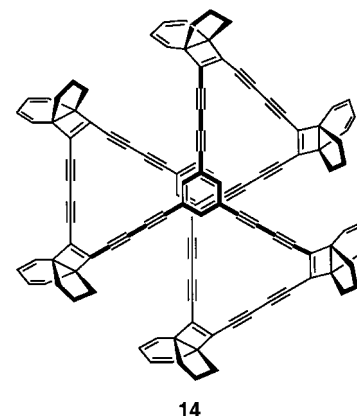
als sehr empfindliches Material erhalten, das lediglich zwei Stunden in CH_2Cl_2 -Lösung stabil ist. Ungeachtet der Instabilität von **12** erwies sich dessen massenspektrometrisches Verhalten als hochinteressant. Das Molekülion von **12**, $C_{60}H_6(CO)_{12}$, konnte weder im Positiv- noch im Negativionenmodus detektiert werden, doch ließen sich Fragmente davon nachweisen, die aus der Abspaltung von acht bis elf CO-



Gruppen hervorgehen. Die am häufigsten auftretenden Ionen im Negativionenmodus sind C_{60}^- und $C_{60}H_6^-$. Das Anion des Kohlenstoffclusters C_{60} wurde eindeutig als Fulleren identifiziert, da sein Fragmentierungsmuster den für sphärische Kohlenstoffpartikel typischen, schrittweisen Verlust von C_2 -Einheiten aufweist. Das wasserstoffreichere Anion $C_{60}H_6^-$ dagegen fragmentiert nicht unter C_2 -Verlust, was darauf hindeutet, daß dieses Ion keine Fullerenstruktur aufweist.

Man kann spekulieren, daß $C_{60}H_6^-$ am ehesten die Struktur **13** zuzuordnen ist. Es ist bemerkenswert, daß die Bildung von Fullerenionen aus acetylenischem **12** im Negativionenmodus detektiert wird, der im Vergleich zum Positivionenmodus allgemein als die „schonendere“ Methode gilt. In früheren Arbeiten wurden ionisierte Kohlenstoffkugeln stets im Positivionenmodus nachgewiesen. Es scheint sich also zu bestätigen, daß **12** strukturell zur Fullerenbildung prädestiniert ist. Dessenungeachtet blieben Versuche zur vollständigen Decarbonylierung in makroskopischem Maßstab durch Bestrahlung verdünnter THF-Lösungen von **12** mit gepulstem Laserlicht erfolglos und führten nicht zur Bildung von Buckminsterfullerenen C_{60} .

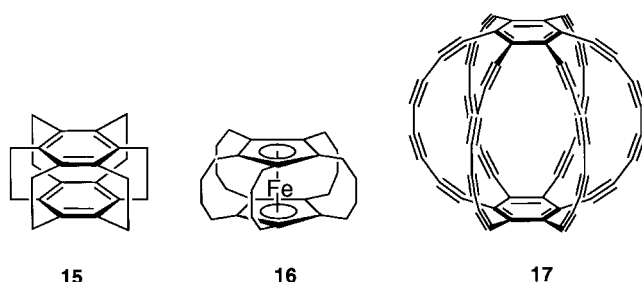
Eine alternative Strategie zur Fullerenherstellung über **13** als Intermediat hat (unabhängig und zeitgleich zu den oben beschriebenen Arbeiten) die Arbeitsgruppe von Tobe eingeschlagen.^[19] Ihre Versuche, die bei der vollständigen Dehydrierung von **11** aufgetretenen Schwierigkeiten zu umgehen, veranlaßten sie zur Synthese des Cyclophins **14**, in



dem sechs Alkynylgruppen durch sogenannte [4.3.2]Propellatrien-Einheiten maskiert sind. Durch Laser-induzierte [2+2]-Cycloreversion^[20] werden die bicyclischen Untereinheiten

unter Austritt von sechs Äquivalenten Indan abgespalten, und das Cyclophin **13** entsteht. Dementsprechend weisen die LD-Massenspektren von **14** (Positivionenmodus) ein intensives Signal für C_{60} -Kationen auf, für das ein C_2 -Fragmentierungsmuster nachgewiesen wurde. Im Negativionenmodus werden dagegen in nur geringem Maße C_{60} -Anionen gebildet, und die Spektren werden von $C_{60}H_6^-$ -Ionen dominiert. Wiederum ergaben sich aus Versuchen zur Photolyse von Lösungen von **14** keine Hinweise auf eine makroskopische Bildung von Fullerenen, und dies, obwohl aus **14** freigesetztes Indan nachgewiesen werden konnte.

Im Hinblick auf die zuvor beschriebenen, vielversprechenden Ergebnisse massenspektrometrischer Untersuchungen scheint eine rationale Fulleren synthese ausgehend von Cyclophin-Vorstufen in Reichweite zu sein. Mit Superphan **15**^[21]



und Superferrocenophan **16**^[22] als lange etablierten strukturellen Vorstufen ist es wahrscheinlich, daß schon bald über die geglückte Herstellung von „Superphin“ **17**, einem acetylenischen Isomer des Buckminsterfullerens, oder gar von einem „Supermetallophin“ berichtet werden kann.

Stichwörter: Alkine • Cyclophane • Fullerene • Massenspektrometrie

- [1] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199–207.
 [2] F. T. Edelman, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 981–985; S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2131–2142.
 [3] Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 495–500; S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S.

- Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, *259*, 1594–1596; N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 77–83.
 [4] Eine Beschreibung der Ereignisse, die zur Isolierung von C_{60} führten: H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111–129. Siehe auch: R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1636–1647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1566–1577; H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1648–1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1578–1593; R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1666–1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1594–1603.
 [5] J. Hunter, J. F. Fye, M. F. Jarrold, *Science* **1993**, *260*, 784–786; D. E. Clemmer, M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8841–8850; G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *Nature (London)* **1993**, *363*, 60–63.
 [6] F. Diederich, Y. Rubin, O. Chapman, N. S. Goroff, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1441–1457.
 [7] K. P. Baldwin, A. J. Matzger, D. A. Scheiman, C. A. Tessier, K. P. C. Vollhardt, W. J. Youngs, *Synlett* **1995**, 1215–1218.
 [8] M. M. Haley, S. C. Brand, J. J. Pak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 864–866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 836–838.
 [9] R. Boese, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2052–2053.
 [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, USA, **1996**.
 [11] M. M. Haley, M. L. Bell, J. J. English, C. A. Johnson, T. J. R. Weakley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956–2957.
 [12] R. Faust, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1429–1432, zit. Lit.
 [13] T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803–2805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664–2666.
 [14] M. M. Haley, B. L. Langsdorf, *Chem. Commun.* **1997**, 1121–1122.
 [15] Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009–1016; Y. Rubin, *Chimia* **1998**, *52*, 118–126.
 [16] Y. Rubin, T. C. Parker, S. I. Khan, C. L. Holliman, S. W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5308–5309.
 [17] Y. Rubin, T. C. Parker, S. J. Pastor, S. J. Salisatgi, C. Boulle, C. L. Wilkins, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1353–1356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1226–1229.
 [18] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1607–1617; Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 6943–6949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698–700.
 [19] Y. Tobe, N. Nakagawa, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4544–4545.
 [20] Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2758–2759; Y. Tobe, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1924–1926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1800–1802.
 [21] Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3126–3127.
 [22] M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1333–1334.