

Trannulene mit „in-plane“-Aromatizität: Elektronenacceptoren zum Speichern von Lichtenergie**

Glenn A. Burley*

Stichwörter:

Annulene · Aromatizität · Fullerene · Trannulene

Paul von Ragué Schleyer

zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclisch-konjugierte Polyene bezeichnet man allgemein als Annulene, zur Spezifizierung wird die Zahl ihrer C-Atome in eckigen Klammern vorangestellt: Benzol, ihr bekanntester Vertreter, ist demnach [6]Annulen.^[1] Entsprechend der Hückel-Regel sind Annulene mit $4n+2$ π -Elektronen aromatisch.^[2] Bis zum Jahr 2001 besaßen alle experimentell nachgewiesenen Annulene entweder ausschließlich *cis*-Konfiguration der Doppelbindungen (etwa im Benzol) oder *cis,trans*-Kombinationen, etwa im [10]Annulen. In allen Annulenen dieser Art stehen die p-Orbitale des π -Systems senkrecht zur Ebene der Kohlenstoffatome des Rings (Abbildung 1 a).

Eine gänzlich andere Anordnung der p-Orbitale findet man in den Trannulenen, d.h. Annulenen, deren Ring ausschließlich aus Doppelbindungen mit *trans*-Konfiguration aufgebaut ist (z. B. **1**, Abbildung 2).^[3,4] Die p-Orbitale liegen in der Ringebene (Abbildung 1 b) und bilden innerhalb des Rings ein cyclisch-konjugiertes π -System. Analog zu den Annulenen sind Trannulene mit $4n+2$ π -Elektronen durch deren cyclische Delokalisierung besonders stark stabilisiert, also „aromatisch“. Um den Unterschied zur herkömmlichen Aromatizität der Annulene zu verdeutli-

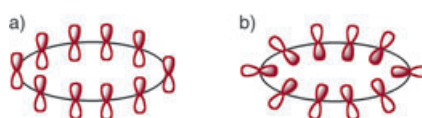


Abbildung 1. In herkömmlichen Annulenen sind die p-Orbitale senkrecht zur Ringebene angeordnet (a), in Trannulenen dagegen in der Ebene (b). Bei $4n+2$ π -Elektronen sind Annulene Aromaten, Trannulene dagegen „in-plane“-Aromaten. Die Situation ist nicht zu verwechseln mit $[4n]$ -Möbius-Aromaten, die als Kombination aus den Anordnungen (a) und (b) betrachtet werden.^[19]

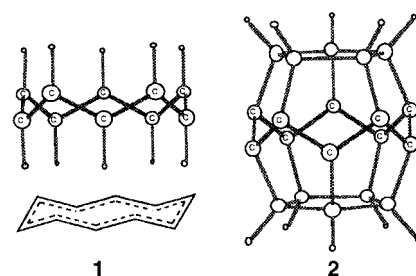


Abbildung 2. [10]Annulene: *all-trans*-Cyclo-decapentaen (1) und die zentrale Einheit des Dodecahedrapentaens (2) sind nach Rechnungen von Schleyer et al. auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau Minima.^[3]

chen, spricht man bei aromatischen Trannulenen wegen der Anordnung der Orbitale der cyclisch delokalisierten Elektronen in der Ringebene von „in-plane“-Aromatizität. Der Begriff „in-plane aromaticity“ wurde durch Schleyer et al. bereits 1979 im Zusammenhang mit der Beschreibung des 3,5-Didehydrophenylkations, des ersten Doppelaromaten, eingeführt.^[5] Da Trannulene energiereicher sind als die isomeren Annulene, erfordert ihre Synthese eine Fixierung der *all-trans*-Konfiguration durch ein spezielles Atomgerüst.

Schleyer et al. berechneten, dass sich Gerüste wie das des Dodecahedrapentaens (**2**, Abbildung 2) zur Stabilisierung von Trannulenen mit „in-plane“-Aromatizität eignen.^[4]

Das erste experimentell realisierte Trannulen erhielten Taylor et al. mit der zufälligen Synthese von **3** (Abbildung 3),^[6] das ein [18]Trannulen innerhalb eines [60]Fulleren-Gerüsts enthält. Dieses 18π -Trannulen entsteht durch dreifache vinyloge nucleophile Substitution (S_N2'') der „äußersten“ Fluor-Substituenten in $C_{60}F_{18}$ durch das Anion des Brommalonsäurediethylesters.^[6,7] Zusätzlich zum aromatischen [18]Trannulen

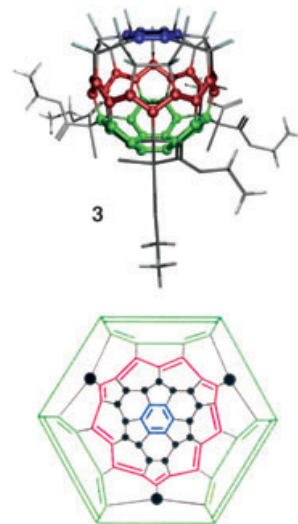


Abbildung 3. Oben: Struktur des aus $C_{60}F_{18}$ und Diethylbrommalonat zugänglichen [18]Trannulens **3** im Kristall.^[6] Das Trannulen bildet den rot eingefärbten „Gürtel“ des Moleküls, die benzolähnliche Teilstruktur oben ist in Blau und der Triphenylen-Teilbereich der unteren Halbkugel in Grün dargestellt. Unten: Schlegel-Diagramm von **3**; die großen schwarzen Kreise stehen für Diethylbrommalonat, die kleinen Kreise für Fluor.

[*] Dr. G. A. Burley

Fakultät Chemie und Pharmazie
Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus F)
81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77756
E-mail:
glenn.burley@cup.uni-muenchen.de

[**] G.A.B. dankt Armin Berndt, Roger Taylor, Johannes Gierlich, Thomas Carell und der Alexander von Humboldt-Stiftung.

nulen befindet sich in der fluorierten Region ein benzolartiger aromatischer Ring, der bereits in der Ausgangsverbindung vorhanden ist. Im nichtfluorierten Teil findet sich ein nichtplanares Triphenylen. Das bemerkenswerte Fullerenderivat **3** kann daher auch als Vertreter einer neuen Klasse doppelaromatischer Systeme angesehen werden.^[8]

Die Trannulensysteme von **2** und **3** sind gemäß der Hückel-Regel aromatisch. Weiterführende theoretische Untersuchungen der Aromatizität von **3** bestätigten die Vorhersagen durch Schleyer et al. Diamagnetischer Ringstrom,^[9,10] Bindungslängenausgleich^[6] und erhöhte Stabilität verglichen mit bekannten Fluorfullerenen^[11] belegen den aromatischen Charakter der Verbindungen.

Zwei neue Trannulene wurden unlängst beschrieben. Das trommelförmige $C_{60}Cl_{30}$ (**4**; Troshin et al.) weist ähnlich wie **3** einen äquatorialen [18]Trannulen-Gürtel auf, der in diesem Fall von zwei benzolähnlichen Unterstrukturen an den Polen flankiert wird (Abbildung 4).^[12] Ebenso beeindruckend ist die Entdeckung einer milden präparativen Route zu einem nichthalogenierten Trannulen durch dreifache Alkylierung des C_{60}^{6-} -Ions.^[8] Chiang et al. erhielten

das Trannulen **5**, in dem der Trannulen-Gürtel von zwei stark verzerrten Triphenylenen umgeben ist (Abbildung 5).^[14]

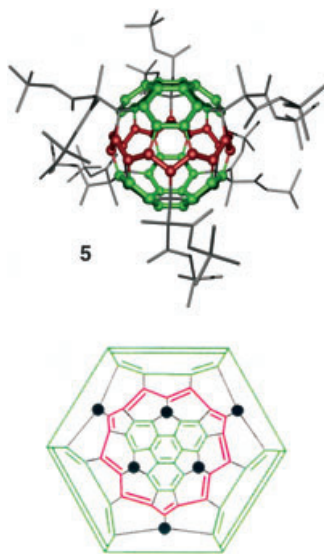


Abbildung 5. Oben: Struktur des aus C_{60}^{6-} und 2-Brom-2-methylmalonatdiethylester zugänglichen Trannulens **5** im Kristall. Der äquatoriale Trannulen-Gürtel (rot) wird hier von zwei Triphenylenen an den Polen flankiert (grün). Unten: Schlegel-Diagramm von **5**; die schwarzen Kreise stehen für 2-Methylmalonsäurediethylester.

Die Familie der Trannulene besteht also bisher aus den drei Verbindungen **3–5**, die nach drei verschiedenen Methoden hergestellt wurden und drei deutlich verschiedene Topologien und aromatische Unterstrukturen aufweisen. Dies spiegelt sich auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wider. Zum Beispiel verursacht die [18]Trannulen-Einheit in **5** signifikante Absorptionen im nahen IR ($\lambda_{\max} = 760$ und 850 nm), während das erste Reduktionspotential ($E_1^{\text{Red}} = -0.49$ V vs Ag/AgCl) dem des ursprünglichen [60]Fullerens ähnelt.^[14] Die fünfzehn Fluoratome im Trannulen **3** sorgen für eine deutliche Blauverschiebung des Absorptionsspektrums ($\lambda_{\max} = 612$ und 658 nm) und für einen drastischen Anstieg der Elektronenaffinität, deutlich erkennbar am ersten Reduktionspotential ($E_1^{\text{Red}} = -0.05$ V vs SCE).^[6,11,15,16] Für das chlorierte Trannulen **4** sind zurzeit nur unzureichende Daten vorhanden, man kann aber erwarten, dass die Anwesenheit von dreißig Chlorato-

men in unmittelbarer Nähe zum Trannulen-System einen noch größeren Anstieg der Elektronenaffinität bewirkt. Die dunkelorangene Farbe von **4** ist ein erster Hinweis auf eine noch stärkere Blauverschiebung als beim Fluorfulleren **3**.

Die sich daraus ergebende Möglichkeit zur gezielten Einstellung der spektroskopischen Eigenschaften zusammen mit der geringen Reorganisationsenergie des [60]Fulleren-Gerüsts machen die beschriebenen [18]Trannulene zu potenziellen Elektronenacceptoren zur Speicherung von Lichtenergie.^[17] Tatsächlich bestätigte das erste Donor-Acceptor-System mit einem Trannulen die Fähigkeit dieser Moleküle, Elektronen aufzunehmen und die Energie in langlebigen ladungsgetrennten Zuständen zu speichern.^[15] Aktuelle Untersuchungen belegen außerdem, dass die photoaktive Komponente des Systems bestimmt, ob es zu einem Ladungs- oder Energietransfer auf das Trannulensystem kommt. Dadurch sollte es prinzipiell möglich sein, die Systeme an spezielle Anwendungen anzupassen.^[18] Die milden Reaktionsbedingungen bei der Synthese der Trannulene **3** und **5** lassen erwarten, dass Trannulene dieser Art leicht zu funktionalisieren sind, was eine Verwendung als molekulare Baueinheiten ermöglichen sollte.

Wenige Jahre nach der Vorhersage durch Schleyer et al.^[4] wurden die ersten Vertreter der Trannulene synthetisiert. Die besonderen Eigenschaften dieser aromatischen Systeme eröffnen neue Forschungsfelder in der Chemie der Fullerene und der organischen Chemie. Es ist davon auszugehen, dass in naher Zukunft noch viele weitere Derivate der bekannten Trannulene, aber auch gänzlich neue Spezies mit faszinierenden Topologien und neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften gefunden werden.

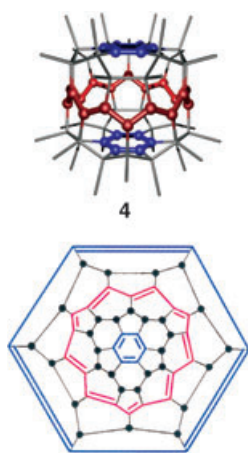


Abbildung 4. Oben: Struktur des aus C_{60} und $SbCl_5$ bei 220 – 250°C zugänglichen Trannulens **4** im Kristall.^[12] Der äquatoriale Trannulen-Gürtel ist in Rot, die beiden benzolartigen Unterstrukturen an den Polen sind in Blau dargestellt. Unten: Schlegel-Diagramm von **4**; die schwarzen Kreise stehen für Chlor.

[*] Das C_{60}^{6-} -Ion ist selbst ein dreidimensionaler Aromat, wie der enorm hohe NICS-Wert von -48.7 belegt.^[13]

- [1] a) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 81–91; b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] a) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204; E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 72, 310; b) E. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, 628; c) E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1938**.

- [3] A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4357–4368.
- [4] A. A. Fokin, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9364–9365.
- [5] a) J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 39, 3707–3710; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, M. N. Glukhovtsev, J. Chandrasekhar, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10129–10134.
- [6] X.-W. Wei, A. D. Darwish, O. V. Boltalina, P. B. Hitchcock, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3077–3080; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2989–2992.
- [7] X.-W. Wei, A. G. Avent, O. V. Boltalina, A. D. Darwish, P. W. Fowler, J. P. B. Sandall, J. M. Street, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 41–46.
- [8] Weitere Beispiele doppelaromatischer Systeme: a) M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1567–1569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1469–1472; b) H.-J. Zhai, A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 1885–1891, zit. Lit.
- [9] G. A. Burley, P. W. Fowler, A. Soncini, J. P. B. Sandall, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2003**, 3042–3043.
- [10] R. W. A. Havenith, A. Rassat, P. W. Fowler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 723–727.
- [11] G. A. Burley, A. G. Avent, I. V. Gol'dt, P. B. Hitchcock, H. I-Matar, D. Paolucci, F. Paolucci, P. W. Fowler, A. Soncini, J. M. Street, R. Taylor, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 319–329.
- [12] P. Troshin, R. N. Lyubovskaya, I. N. Ioffe, N. B. Shustova, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 238–241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 234–237.
- [13] a) A. Hirsch, H. Jiao, Z. Chen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4079–4081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3915–3917.
- [14] T. Canteenwala, P. A. Padmawar, L. Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 26–27.
- [15] G. A. Burley, A. G. Avent, O. V. Boltalina, I. V. Gol'dt, D. M. Guldi, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. Paolucci, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2003**, 148–149.
- [16] G. A. Burley, O. V. Boltalina, T. Drewwello, I. V. Gol'dt, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. Paolucci, J. M. Street, R. Taylor, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2015–2023.
- [17] D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 22–36.
- [18] D. M. Guldi, G. A. Burley, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. Paolucci, J. Ramey, R. Taylor, *Chem. Eur. J.*, eingereicht.
- [19] a) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, 426, 819–821; b) T. Kawase, M. Oda, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4496–4498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4396–4398; c) C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2425–2432.

The definitive work in electrochemistry

Encyclopedia of Electrochemistry

Available Volumes:

- 1: Thermodynamics and Electrified Interfaces
- 2: Interfacial Kinetics and Mass Transport
- 3: Instrumentation and Electroanalytical Chemistry
- 4: Corrosion and Oxide Films
- 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry
- 8: Organic Electrochemistry
- 9: Bioelectrochemistry

Forthcoming Volumes (completed May 2006):

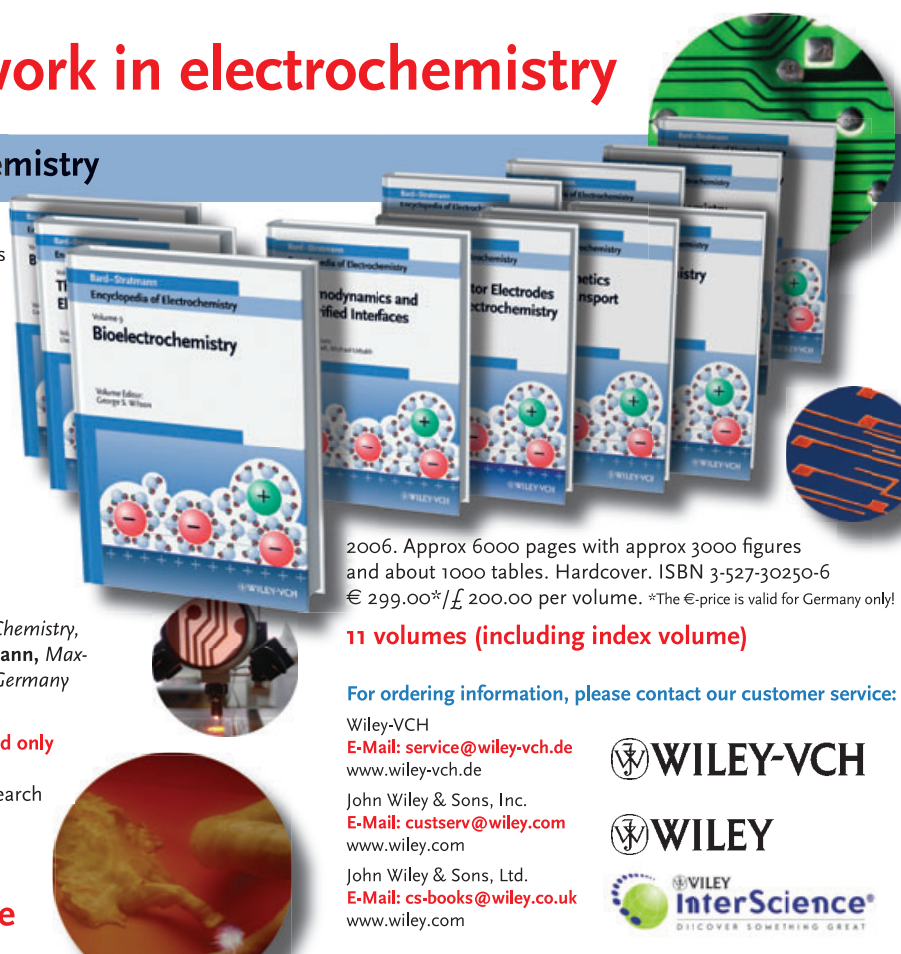
- 5: Electrochemical Engineering
- 7: Inorganic Electrochemistry
- 10: Modified Electrodes
- 11: Index

Editors-in-Chief: Allen J. Bard, *Department of Chemistry, University of Texas, Austin, USA* / Martin Stratmann, *Max-Planck-Institute for Iron Research, Duesseldorf, Germany*

Stay up-to-date in electrochemistry

- a total of 11 volumes makes this **the first and only** complete reference on electrochemistry
- covering **all aspects**, from fundamental research to applications in industry
- **easy access** to electrochemical topics

www.wiley-vch.de/bard/eoe



2006. Approx 6000 pages with approx 3000 figures and about 1000 tables. Hardcover. ISBN 3-527-30250-6
€ 299.00*/£ 200.00 per volume. *The €-price is valid for Germany only!

11 volumes (including index volume)

For ordering information, please contact our customer service:
Wiley-VCH
E-Mail: service@wiley-vch.de
www.wiley-vch.de
John Wiley & Sons, Inc.
E-Mail: custserv@wiley.com
www.wiley.com
John Wiley & Sons, Ltd.
E-Mail: cs-books@wiley.co.uk
www.wiley.com

WILEY-VCH
WILEY
WILEY InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT