

Strategien zur Synthese kurzer Abschnitte von Kohlenstoff-Nanoröhren**

Brian D. Steinberg und Lawrence T. Scott*

aromatische Kohlenwasserstoffe · Cyclophane ·
Makrocyclen · gespannte Moleküle · Synthesemethoden

Professor Julius Rebek, Jr.
zum 65. Geburtstag gewidmet

„Verbogene und verbeulte Benzolringe“ haben Organiker seit der Mitte des letzten Jahrhunderts fasziniert.^[1] Am häufigsten wird die Krümmung durch eine Verbrückung der *para*- (oder *meta*-)Positionen des Benzols mit kurzen Atomketten unter Bildung von Cyclophanen erzwungen.^[1,2] Das Ausmaß der Krümmung steht dabei in umgekehrtem Verhältnis zur Kettenlänge, und diese gespannten Makrocyclen enthalten manchmal mehr als einen verbrückten Benzolring. Ebenso wurden Cyclophane hergestellt, die gebogene Naphthalin-Einheiten oder sogar noch größere Polyarene enthalten. In den vergangenen Monaten waren nun zwei eindrucksvolle Fortschritte auf diesem Gebiet zu verzeichnen. Es gelang die Herstellung mehrerer Cyclophane (Abbildung 1), die klare strukturelle Gemeinsamkeiten mit Kohlenstoff-Nanoröhren aufweisen und die Möglichkeit einer rationalen chemischen Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren in Aussicht stellen.

Den ersten Durchbruch erzielten Bertozzi und Mitarbeiter Ende 2008.^[3] Sie konzipierten eine neue Strategie zur Synthese von Makrocyclen, die gänzlich aus *para*-substitu-

ierten Benzolringen bestehen. Dies erforderte eine neuartige Lösung für eine besonders problematische Transformation in den letzten Stufen, doch schließlich gelang ihnen die Herstellung und spektroskopische Charakterisierung von drei Mitgliedern der zuvor unbekannten Familie der $[N]$ Cycloparaphenylene (**CPP-9**, **CPP-12** und **CPP-18**; $N = 9, 12$ bzw. 18).^[4]

Diese Synthese löst nicht nur ein altes Problem der Cyclophanchemie, sie ist darüber hinaus auch bemerkenswert kurz: Nur fünf Schritte waren notwendig, um die vollständig aromatisierten Makrocyclen aus 1,4-Diiodbenzol zuzufügen (Schema 1). Die *syn*-selektive Addition von 4-Iodphenyllithium an *para*-Benzochinon lieferte den Schlüsselbaustein **1**, aus dem die Zielmoleküle aufgebaut wurden. Ein Teil von **1** wurde in das entsprechende Diboronat **2** umgewandelt, und die nachfolgende Suzuki-Kupplung von **1** mit **2** ergab die Makrocyclen **3a–c** in einer kombinierten Ausbeute von 22 %. Die Bildung des kleinsten dieser cyclischen Oligomere war unerwartet und resultierte vermutlich aus der

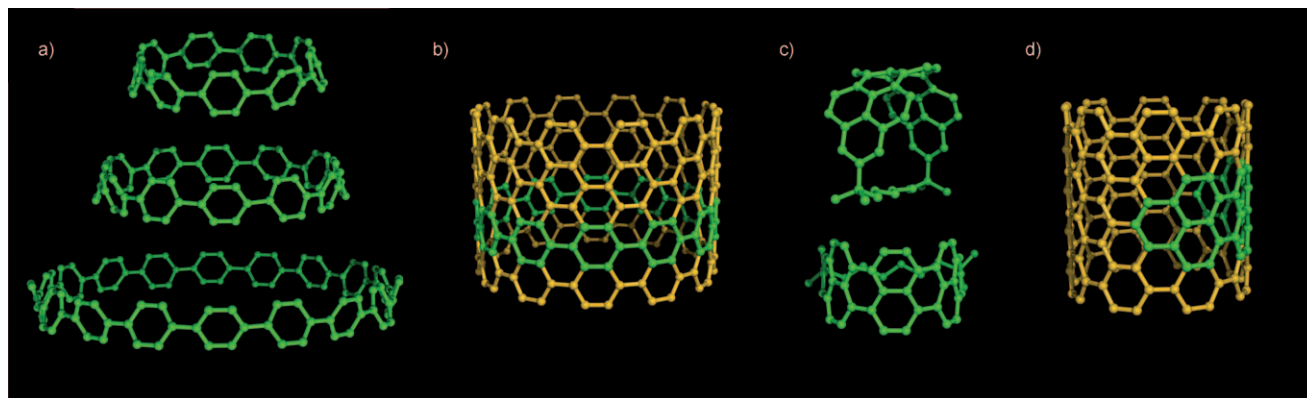
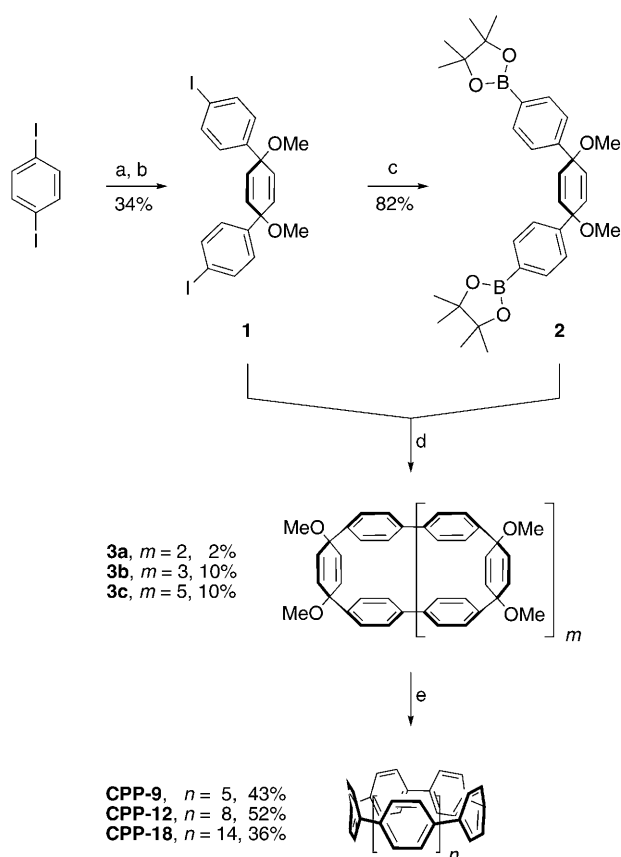


Abbildung 1. a) $[N]$ Cycloparaphenylene (von oben nach unten: **CPP-9**, **CPP-12** und **CPP-18**); b) Abbildung von **CPP-12** auf einen Abschnitt einer $[12,12]$ Kohlenstoff-Nanoröhre; c) 1,1,8,8-Tetramethyl[8](2,11)teropyrenophan (**4**); d) Abbildung der Teropyren-Einheit in **4** auf einen Abschnitt einer $[8,8]$ Kohlenstoff-Nanoröhre.

[*] B. D. Steinberg, 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

[**] Wir danken der U.S. National Science Foundation für finanzielle Unterstützung.

Homokupplung von **2** zu einem acyclischen Dimer, das anschließend eine Kreuzkupplung mit **1** einging. Die Synthesen wurden mit der chromatographischen Trennung der drei Makrocyclen und der anschließenden reduktiven Eliminierung sämtlicher Methoxygruppen mithilfe von Lithium-naphthalenid bei -78°C abgeschlossen. Die bekannte Neigung der Cyclophane zu Gerüstumlagerungen unter sauren



Scheme 1. a) 1. $n\text{BuLi}$, THF, -78°C , 2. Benzochinon; b) 1. NaH, THF, 0°C , 2. MeI, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; c) 1. $n\text{BuLi}$, THF, -78°C , 2. Isopropylpinakolat, -78°C ; d) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Cs_2CO_3 , Toluol/Methanol (10:1), 80°C ; e) Lithiumnaphthalenid, THF, -78°C .

Bedingungen hatte die Entwicklung dieses eleganten Aromatisierungsverfahrens notwendig gemacht.

Für das kleinste dieser drei Cyclophane (**CPP-9**) wurde eine Spannungsenergie von 47 kcal mol^{-1} berechnet. Dagegen sind die Benzol-Untereinheiten in den größeren Ringen weniger stark gebogen: Die berechnete Spannungsenergie von **CPP-12** beträgt nur 28 kcal mol^{-1} und die von **CPP-18** lediglich 5 kcal mol^{-1} . Noch größere $[N]$ Cycloparaphenylene sollten praktisch spannungsfrei sein.

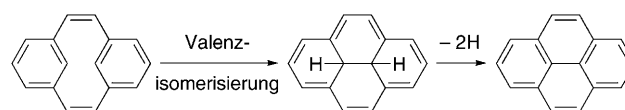
Anders als in Schema 1 gezeigt, neigen sich die Benzolringe in **CPP-18** Rechnungen zufolge entlang dem Kreisumfang nach innen und nach außen, wobei die Diederwinkel zwischen $+34^\circ$ und -34° alternieren (Abbildung 1a), was nahe dem Diederwinkel liegt, der in Biphenyl gefunden wurde.^[5] Es wurde berechnet, dass die Diederwinkel in **CPP-12** zwischen $+33^\circ$ und -33° alternieren, während die ungerade Zahl der Benzolringe in **CPP-9** zwangsläufig zu einer komplizierteren Zusammenstellung von Diederwinkeln führt.

Die faszinierenden Möbius-Konformationen dieser CPPs, deren Diederwinkel das gleiche Vorzeichen haben und von gleichem Betrag bezüglich $180^\circ/N$ sind, liegen nach Rechnungen energetisch zumindest 2 kcal mol^{-1} pro Phenylring höher als die Konformationen bei minimaler Energie. Interessant ist jedoch die Feststellung, dass Diederwinkel von

$+30^\circ$ in **CPP-18** insgesamt zu einer Möbius-Konformation mit anderthalbfacher Drehung ($3 \times 180^\circ$) führen würden; für ein vollständiges Verständnis sämtlicher Konformationen, die diesen faszinierenden „Nanoreifen“ zugänglich sind, sind allerdings ausführlichere Rechnungen erforderlich. Bisher wurden noch keine Röntgenkristallstrukturen veröffentlicht.

Parallel zu dieser Arbeit schlossen Bodwell und Mitarbeiter die Synthese eines Cyclophans ab, das ein langes Polyarenband enthält, das um fast 180° gebogen wird (**4**; Abbildung 1c).^[6] Anhand der Röntgenkristallstruktur wurde ein Wert von 167° für die Biegung der 36-Kohlenstoff-Teropyren-Einheit in **4** bestimmt.^[7] Mit diesem Teropyrenophan hat die Arbeitsgruppe von Bodwell neue Maßstäbe in der Cyclophanchemie gesetzt, sowohl hinsichtlich des größten verbrückten Polyarens (vorheriger Rekord: ein 20-Kohlenstoff-Corannulen^[8]) als auch in Bezug auf das am stärksten gebogene Polyaren (vorheriger Rekord: 109.2° für ein Pyren^[9]).

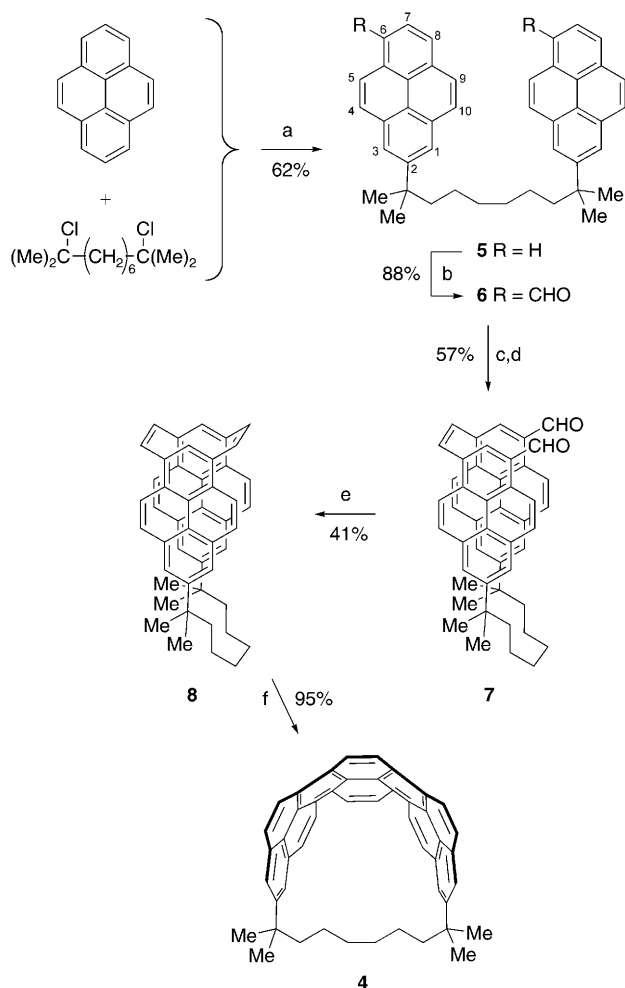
Statt von einem planaren, vollständig aromatischen Teropyren auszugehen und dieses zu biegen, bauten Bodwell und Mitarbeiter das lange Polyaren von **4** im letzten Syntheseschritt auf, indem sie die Enden zweier kürzerer Pyreneinheiten verknüpften, die bereits an ihren anderen Enden miteinander verbunden waren. Diese Strategie nutzt eine Valenzisomerisierung/Dehydrierung, die zuvor eingesetzt wurde, um einfachere [2.2]Metacyclophandiene in Pyrene umzuwandeln (Schema 2).^[9,10]



Scheme 2. Valenzisomerisierung/Dehydrierung zur Überführung von [2.2]Metacyclophandienen in längere Polyarene.

In nur fünf Stufen wurde so das [2.2]Metapyrenophandien **8**, das zwei einander gegenüberstehende Pyreneinheiten enthält, effizient aus einem leicht zugänglichen Dichloralkan synthetisiert (Schema 3). Die bekannte Fähigkeit von tertiären Carbokationen, bei Friedel-Crafts-Alkylierungen selektiv die 2-Position von Pyren anzugreifen, bot eine Möglichkeit, das Ende des einen Pyrens mit dem des anderen durch eine Alkylkette zu verbinden (**5**); die meisten anderen Elektrophile greifen die eigentlich reaktiveren 1-, 3-, 6- und 8-Positionen des Pyrens an. Die Formylierung von **5** ergab wie erwartet das ungehinderte Dialdehyd **6** in 88% Ausbeute. Die McMurry-Kupplung der beiden Aldehydfunktionen in **6** sowie eine zweite Formylierung ergaben das ungesättigte (2,6)Pyrenophan **7**, und eine weitere McMurry-Kupplung lieferte das (2,6,8)Pyrenophandien **8**.^[11] Die Valenzisomerisierung/Dehydrierung zum Teropyrenophan **4** gelang in 95% Ausbeute durch zweitägiges Erhitzen von **8** in *m*-Xylol unter Rückfluss (145°C) mit DDQ.

Historisch wurde die Spannungsenergie in Cyclophane am häufigsten mithilfe von Ringverengungsreaktionen eingebracht, die die Brücken schrittweise verkürzen.^[1,2] Die Strategie der Forschungsgruppen von Bertozzi und Bodwell zur Herstellung ihrer neuen Cyclophane (Abbildung 1) beruhten demgegenüber im letzten Schritt auf der Aromatisie-



Schema 3. a) AlCl_3 , CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 4 h; b) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$, TiCl_4 , CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 2 h; c) TiCl_4 , Zn, Pyridin, THF, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{Rückfluss}$, 5 h; d) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$, TiCl_4 , CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 2 h; e) TiCl_4 , Zn, Pyridin, THF, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{Rückfluss}$, 4 h; f) DDQ, *m*-Xylol, 145°C , 48 h. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

von weniger gespannten, dihydroaromatischen Ringssystemen, um die Spannung aufzubauen. Diese Taktik, den energetischen Aufwand zur Einführung zusätzlicher Spannung mit dem energetischen Gewinn durch Aromatisierung auszugleichen, war zuvor für die Synthese anderer Klassen nichtplanarer aromatischer Verbindungen genutzt worden, wie etwa der schalenförmigen Polyarene Corannulen^[12] und Sumanen;^[13] weitere Anwendungen in der Cyclophanchemie dürften folgen.

Die ^1H -NMR-Spektren von **CPP-9**, **CPP-12**, **CPP-18** und **4** lassen eine beträchtliche Abschirmung der Wasserstoffatome an den aromatischen Ringen durch starke induzierte diamagnetische Ringströme erkennen [$\delta = 7.53$ (**CPP-9**), 7.62 (**CPP-12**), 7.71 (**CPP-18**), 7.42–8.62 ppm (**4**)]. Die Stärke dieser Ringströme belegt, dass innerhalb der aromatischen Ringe aller vier Cyclophane weiterhin eine gute Konjugation besteht, ungeachtet der Nichtplanarität des Systems. Auch die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren aller vier Cyclophane wurden veröffentlicht; **CPP-9** wurde als „gelb-

lich-weiß“ beschrieben, während **CPP-12** und **CPP-18** farblos sind und **4** orange ist.

Die von Bertozzi und Mitarbeitern synthetisierten CPP-Nanoreifen können als kurze Abschnitte von „Armsessel“-Kohlenstoff-Nanoröhren mit unterschiedlichem Durchmesser angesehen werden (Abbildung 1b). Dagegen entspricht das von Bodwell und Mitarbeitern synthetisierte, gebogene Teropyren (**4**) annähernd der Hälfte eines breiteren Abschnitts (eines aromatischen Bandes) einer [8,8]Nanoröhre (Abbildung 1d). Die beiden Forschungsgruppen hoffen nun, Armsesselnanoreifen bzw. Nanobänder als Template einsetzen zu können, auf denen lange, erweiterbare Armsessel-Kohlenstoff-Nanoröhren mit vorgegebenem Durchmesser wachsen. Der gleiche Wachstumsprozess, ausgehend von hemisphärischen Polyarenen mit Armsesselrändern, wurde als ein Weg zu Nanoröhren postuliert, die an einem Ende geschlossen sind;^[14] allerdings ist die Chemie, die das Wachstum derartiger Armsesselnanoröhren aus niedermolekularen Templaten ermöglicht, noch zu entwickeln. Die Erfolge der Forschungsgruppen um Bertozzi und Bodwell stimmen uns aber zuversichtlich, dass auch diese letzte Hürde noch überwunden werden wird.

Eingegangen am 22. Februar 2009

Online veröffentlicht am 28. Mai 2009

- [1] Angaben zu frühen Veröffentlichungen finden sich in: D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204.
- [2] a) *Organic Chemistry*, Bd. 45 (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**; b) *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [3] R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- [4] Weitere mit [N]Cycloparaphenylenen verwandte Macrocyclen sind die „Picoröhre“ von Herges et al.,^[4a] Ringe aus 2,5-verknüpften Pyrrolen von Sessler et al.^[4b,c] sowie Ringe aus 2,5-verknüpften Thiophenen von Bäuerle et al.^[4d] a) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2669; b) D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422; c) T. Köhler, D. Seidel, V. Lynch, F. O. Arp, Z. Ou, K. M. Kadish, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6872; d) G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948.
- [5] a) Der Diederwinkel von spannungsfreiem Biphenyl in der Gasphase beträgt 45° , während Kristallpackungskräfte den Diederwinkel im festen Zustand auf 0° herabsetzen: J. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 59, zit. Lit.; b) die berechnete Rotationsbarriere in Biphenyl beträgt $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311 + G**).
- [6] B. L. Merner, L. N. Dawe, G. J. Bodwell, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5487.
- [7] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle haben Krümmungswinkel von 166.4° und 167.6° .^[6]
- [8] T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754.
- [9] T. Yao, H. Yu, R. J. Vermeij, G. J. Bodwell, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 533, zit. Lit..
- [10] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3510.

- [11] Eigentlich sind die Pyrenophane **7** und **8** (1,7)- bzw. (1,3,7)Pyrenophane. Für die Lesefreundlichkeit wird für die hier verwendeten Deskriptoren jedoch das Nummerierungssystem der Zwischenstufe **5** beibehalten.
- [12] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 380.
- [13] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, 301, 1878.
- [14] a) T. J. Hill, R. K. Hughes, L. T. Scott, *Tetrahedron* **2008**, 64, 11360; b) E. A. Jackson, B. D. Steinberg, M. Bancu, A. Wakamiya, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 484.

Chemie

rund um die Uhr

Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Wiley-VCH, Kundenservice
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de



Mädefessel-Herrmann, K. /
Hammar, F. /
Quadbeck-Seeger, H.-J.
Herausgegeben von der
Gesellschaft Deutscher
Chemiker
2004. X, 244 Seiten, mehr
als 300 Abbildungen kom-
plett in Farbe. Gebunden.
€ 27,90
ISBN 978-3-527-30970-2

WILEY-VCH

42272805_gu