

Synthese und Strukturanalyse von eindimensionalen sp-hybridisierten Kohlenstoffketten**

Sanghee Kim*

Alkine · Carbene · Cumulene · Polyine ·
Strukturaufklärung

Das hypothetische Kohlenstoffallotrop Carbin wird seit einiger Zeit intensiv erforscht und war auch immer wieder Gegenstand der Debatte.^[1,2] Das Carbinmolekül ist eine eindimensionale, unendlich ausgedehnte Kette von ausschließlich sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die extrem hohe Reaktivität des Carbins hat bisher alle Versuche einer Isolierung vereitelt, und die Existenz und Struktur des Carbins war daher von Beginn an ein kontroverses Thema.

Carbin sollte aufgrund seiner besonderen strukturellen und elektronischen Merkmale über viele interessante Eigenschaften verfügen. Im Prinzip könnte Carbin in zwei isomeren Formen vorliegen (Abbildung 1): mit alternierenden C-C

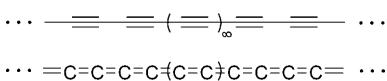


Abbildung 1. Zwei mögliche Isomere Formen von Carbin.

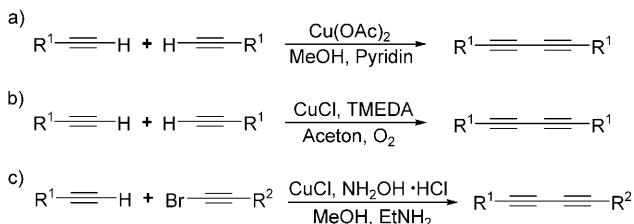
Einfach- und C-C-Dreifachbindungen (Polyin-Form) oder nur mit C-C-Doppelbindungen (Polycumulen-Form).^[3] Berechnungen zufolge ist die Polyin-Form die stabilere Struktur.^[4] Die Forschungen im Bereich der Carbin-Chemie greifen häufig auf das homologe Polyin als ein Modellsystem des Carbins zurück. Man erwartet, dass aus den struktur- und physikochemischen Eigenschaften des Polyins auf die Eigenschaften von Carbin geschlossen werden kann.^[5]

Genau genommen sind Polyine keine Polymere, sondern Oligomere des Acetylen. Die allgemeine Struktur der Polyine kann als $H-(C\equiv C)_n-H$ geschrieben werden. Es gibt eine Reihe von Methoden für die Synthese von Polyinen. Am häufigsten werden die Laser-Ablation von Kohlenstoff-Festkörpern und die Bogenentladung in organischen Lösungsmitteln eingesetzt.^[2] Polyine sind recht stabil in verdünnten Lösungen, nicht aber in konzentrierten Lösungen oder im

festen Zustand. Generell nimmt die Stabilität von Polyinen mit steigender Zahl der Acetylen-Einheiten drastisch ab. Dieses Verhalten lässt auch einige Rückschlüsse über das Stabilitätsverhalten des Carbins zu.

Die Stabilität der Polyine kann durch Anbringen von Endgruppen an den Oligomerketten erhöht werden.^[6] Diese Endgruppen bewirken entweder eine sterische Abschirmung der Kette oder haben stabilisierende elektronische Einflüsse, die die reaktive Polyin-Kette vor einer Vernetzung oder Oxidation schützen. Verschiedene funktionelle Gruppen wie Alkyl-, Aryl-, Trialkylsilyl- und sogar metallorganische Gruppen wurden als Endgruppen verwendet. Auf diese Weise ist es gelungen, Polyine mit Kettenlängen von bis zu 32 Kohlenstoffatomen zu isolieren.^[2] Etliche solcher Endgruppen-substituierter Polyine sind kristallographisch charakterisiert worden, und in einer kürzlich erschienenen Übersicht haben Szafert und Gladysz die Röntgenkristalldaten bisher publizierter Polyinstrukturen umfassend analysiert.^[7]

Für die Synthese von Endgruppen-substituierten Polyinen gibt es eine Reihe von Methoden, von denen die meisten in neueren Übersichten ausführlich behandelt wurden.^[8] Eine der häufigsten Methoden ist die Kupfer-katalysierte oxidative Homokupplung von terminalen Alkinen.^[8,9] Die Geschichte der Homokupplung von Acetylenverbindungen geht bis in das Jahr 1869 zurück, als Glaser fand, dass Kupfer(I)-phenylacetylid an der Luft unter basischen Bedingungen eine oxidative Dimerisierung eingeht.^[9a] Zahllose Modifikationen und Verbesserungen dieser Methode wurden seither beschrieben. Eglinton und Galbraith erzeugten das zur oxidativen Homokupplung benötigte Kupfer(I)-acetylid *in situ* aus überschüssigem $Cu(OAc)_2$ in methanolischem Pyridin (Schema 1a).^[9b] Hay gelang die oxidative Homokupplung von Acetylenen durch Verwendung katalytischer Mengen an



Schema 1. Häufig eingesetzte Reaktionen für die Homo- und Heterokupplung von Alkinen in der Polyin-Synthese. TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethylthylethylenediamin.

[*] Prof. S. Kim

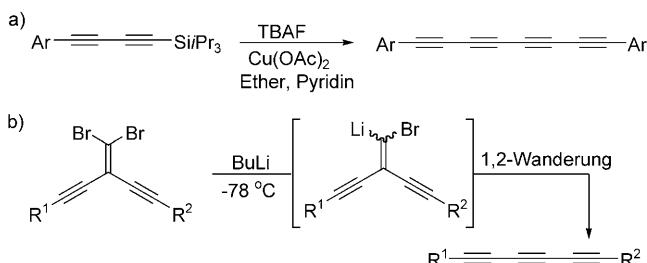
College of Pharmacy, Seoul National University
San 56-1, Shilim, Kwanak, Seoul 151-742 (Korea)
Fax: (+82) 2-880-2487
E-Mail: pennkim@snu.ac.kr
Homepage: <http://www.snupharm.ac.kr/shkim/>

[**] Diese Arbeit wurde von der Korea Science and Engineering Foundation (SRC/ERC-Programm R11-2007-107-02001-0 und WCU-Programm R32-2008-000-10098-0) unterstützt.

CuCl in Gegenwart von TMEDA und O₂ (Schema 1b).^[9c] Neuere Methoden verwenden auch Palladium- anstelle der Kupferkatalysatoren.

Ein Nachteil der oxidativen Homokupplung von Alkinen besteht darin, dass diese Reaktion nicht für die Synthese von Polyinen mit unterschiedlichen Endgruppen (unsymmetrischen Polyinen) oder ungerader Zahl von Acetylen-Einheiten geeignet ist. Eine Lösung für dieses Problem ist die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung, d. h. die Cu^{l} -katalysierte Kreuzkupplung von terminalen Alkinen mit 1-Halogenalkinen in Gegenwart eines Amins (Schema 1c).^[10] Eine Reihe von Varianten wurde entwickelt, darunter auch mehrere Palladium-katalysierte Reaktionen.^[8a]

Diese metallkatalysierten Homo- und Heterokupplungen sind zur Synthese verschiedenster Polyine eingesetzt worden, dennoch bleibt eine Haupteinschränkung bestehen, nämlich dass viele der terminalen Polyine, die als Kupplungspartner benötigt werden, instabil sind. Viele elegante Methoden wurden entwickelt, um diese Einschränkung zu umgehen.^[8] Eine bemerkenswerte Strategie ist die Entschüttung und direkte Umsetzung des terminalen Alkins *in situ*. Bei diesem Ansatz erübrigt sich die Isolierung der instabilen terminalen Alkine im Verlauf der Synthese. Zum Beispiel führte die Behandlung von Silyl-geschützten Diinen mit einer Fluorid-Quelle und anschließende In-situ-Homokupplung des entstehenden terminalen Alkins zu den entsprechenden Tetrainen (Schema 2a).^[11] Eine andere Strategie ist die Bildung



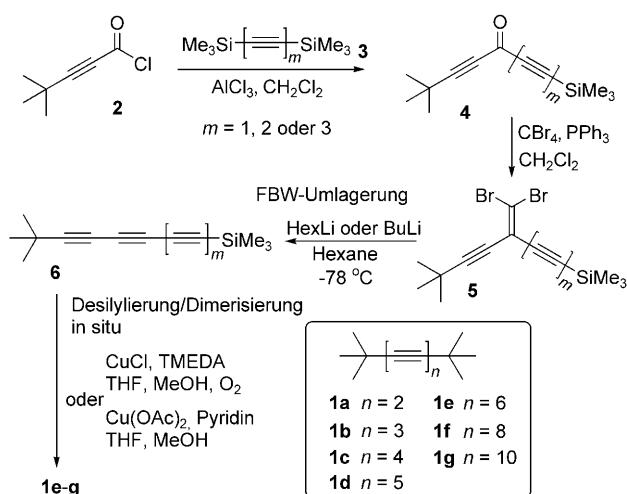
Schema 2. Die Bildung von Polyinen durch a) Desilylierung/oxidative Dimerisierung *in situ* und b) FBW-Umlagerung. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

einer internen Dreifachbindung aus anderen funktionellen Gruppen. Ein typisches Beispiel ist die Fritsch-Buttenberg-Wiechell(FBW)-Umlagerung von Alkylidencarbenoiden (Schema 2b).^[12] Das in situ erzeugte Alkylidencarbenoid wird durch 1,2-Wanderung einer Alkinylgruppe in eine interne C≡C-Einheit überführt und liefert so auf effiziente Weise ein Polyinsystem.

Eine seit jeher zentrale Frage lautet, ob die Bindungslängen der Dreifach- und Einfachbindungen mit zunehmender Länge des Polyins zu einem einzelnen Wert konvergieren. Theoretische Studien sagen voraus, dass mit länger werden der Polyinkette die Dreifachbindung länger und die Einfachbindung kürzer wird, sich die Bindungslängen also annähern.^[2,7] Allerdings wird erwartet, dass die Bindungslängen alternanz (BLA) spätestens auf der Stufe des Decains ($n = 10$) bei einem festen Wert bleibt und nicht weiter sinkt.^[13] Obwohl diese Hypothese mit mehreren Methoden experi-

mentell untersucht wurde (unter anderem durch Röntgenkristallographie), gab es bislang keine überzeugenden experimentellen Belege für ihre Richtigkeit. Bisherige Röntgenstrukturanalysen Endgruppen-substituierter Polyine lieferten keine ausreichenden Informationen, um einzelne Bindungslängen vergleichen zu können oder die Beziehung zwischen Bindungslängen und Polymerlänge aufzudecken. Die Schwierigkeit einer präzisen Strukturbestimmung folgt daraus, dass die Endgruppe die elektronischen Eigenschaften der sp-hybridisierten Kohlenstoffkette stört.

Ein Wasserstoffatom oder auch eine Methylgruppe als Endgruppe würden einen nur minimalen Einfluss auf die Struktur nehmen,^[14] allerdings ist die Synthese von Polyinen mit solchen Endgruppen wegen deren Instabilität schwierig. In einer aktuellen Studie wählten nun Tykwiński und Mitarbeiter eine *t*Bu-Endgruppe, um so eine möglichst gute Balance zwischen der Stabilität des Polyins einerseits und der Beibehaltung der Polyinstruktur andererseits zu gewährleisten.^[15] Die Autoren synthetisierten eine Serie von *t*Bu-substituierten Polyinen **1a–g** (Schema 3) mit bis zu zehn Acetyl-



Schema 3. Synthese des Hexains **1e**, des Octains **1f** und des Decains **1g**.

leneinheiten. Die erhaltenen Polyne sind recht stabil unter Umgebungsbedingungen, sodass mehrere Derivate durch Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Zu bemerken ist, dass das Decain **1g** das längste Polyn ist, das jemals durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.

Die Synthese der höheren *t*Bu-substituierten Polyine **1e–g** umfasste eine FBW-Umlagerung und eine In-situ-Entschützung/Dimerisierung (Schema 3). Die Synthese war an eine früher beschriebene Synthese von Triisopropylsilyl-substituierten Polyinen der gleichen Arbeitsgruppe angelehnt.^[16] Die Friedel-Crafts-Acylierung des Säurechlorids **2** mit dem Bis-silyl-geschützten kurzen Polyin **3** erzeugte das konjugierte Keton **4**. Die Reaktion des nicht aufgereinigten Ketons **4** unter Corey-Fuchs-Bedingungen ergab das Dibromid **5**. Eine mit einem Alkylolithiumreagens eingeleitete FBW-Umlagerung lieferte die entsprechenden Polyine **6** mit jeweils einer Silyl- und *t*Bu-Endgruppe. Diese wurden in situ einer Desilylierung/Dimerisierung ausgesetzt, die in mittleren bis guten

Ausbeuten zu den gewünschten Produkten – Hexain **1e**, Octain **1f** und Decain **1g** – führte.

Die Kristallstrukturen des Diins **1a**, Triins **1b**, Tetrains **1c**, Octains **1f** und Decains **1g** wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Kristallstrukturen der beiden höheren Polyine **1f** und **1g** sind in Abbildung 2 gezeigt. Interessan-

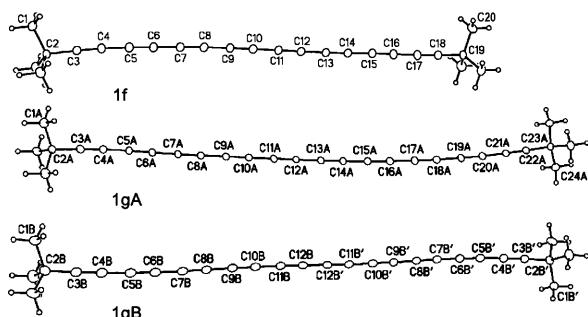


Abbildung 2. ORTEP-Darstellungen (20% Wahrscheinlichkeit) für **1f**, **1gA** und **1gB**. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [15].

terweise wurden für das Decain **1g** zwei unterschiedliche Konformationen beobachtet: unsymmetrisches **1gA** und zentrosymmetrisches **1gB** (Abbildung 2). Es wurde gefunden, dass die Polyinketten dieser Serie annähernd linear sind und aus konjugierten Dreifachbindungen und nicht etwa kumulierten Doppelbindungen bestehen.

Die Kristallstrukturen dieser Serie von *t*Bu-substituierten Polyinen sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch vorhergesagten Strukturen unsubstituierter Polyinketten. Die Daten, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind, liefern auch die für einen Bindungslängenvergleich notwendigen Informationen. Zum Beispiel weichen die experimentellen BLA- und BLA_{avg}-Werte^[17] des Octains **1f** und Decains **1g** nur um 0.01 Å von den für H-(C≡C)₉-H berechneten Werten ab. Der BLA-Wert des Decains **1g** kommt auch dem theoretisch vorhergesagten Wert einer unendlichen Polyinkette nahe (Tabelle 1, Einträge 7 and 8). Die Analyse der Bindungslängen zeigt, dass die BLA- und BLA_{avg}-Werte mit länger werdender Polyinkette stetig abnehmen und bei zehn Acetylen-Einheiten (Decain) ihren Grenzwert erreichen; auch dies ist mit den theoretischen Vorhersagen im Einklang.^[13]

Die von Tykwienski und Mitarbeitern beschriebene Synthese und Röntgenstrukturanalyse einer Serie von *t*Bu-sub-

stituierten Polyinen liefert starke Belege für eine Verringerung der Bindungslängenalternanz mit steigender Kettenlänge und stützt die theoretische Vorhersage, dass die Dreifach- und Einfachbindungslängen von Polyinen auch bei sehr langen Polyinketten nicht konvergieren. Die Ergebnisse liefern auch Einblicke in die Struktur von Carbin, und weitere Studien zur Charakterisierung der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften dieser Polyine mit „minimiertem Endgruppeneffekt“ werden mit Spannung erwartet.

Sehr interessant wäre ein direkter Vergleich zwischen den höheren *t*Bu-substituierten Polyinen und Polycumulen mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen und gleichen Endgruppen. Wegen ihrer kinetischen Instabilität dürfte jedoch die Synthese solcher Polycumulene mit den gegenwärtig verfügbaren Synthesemethoden schwierig, wenn nicht gar unmöglich sein.

Eingegangen am 27. Juli 2009

Online veröffentlicht am 10. September 2009

- [1] *Carbyne and Carbynoid Structures* (Hrsg.: R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, L. Kavan), Springer, Berlin, 1999.
- [2] a) Y. Tobe, T. Wakabayashi in *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwienski), Wiley-VCH, Weinheim, 2005, S. 387–426; b) *Polyynes: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: F. Cataldo), Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- [3] R. B. Heimann, J. Kleiman, N. M. Salansky, *Nature* **1983**, 306, 164–167.
- [4] M. J. Rice, S. R. Phillipot, A. R. Bishop, D. K. Campbell, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 4139–4149.
- [5] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350–1377.
- [6] W. A. Chalifoux, M. J. Ferguson, R. R. Tykwienski, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1001–1006, zit. Lit.
- [7] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2006**, 106, PR1–PR33.
- [8] a) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2740–2767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632–2657; b) W. A. Chalifoux, R. R. Tykwienski, *C. R. Chim.* **2009**, 12, 341–358; c) A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwienski, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1050–1073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1034–1057.
- [9] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422–424; b) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind.* **1956**, 737–738; c) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320–3321.
- [10] P. Cadiot, W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, 1969, S. 597–647.
- [11] M. A. Heuft, S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2883–2886.
- [12] S. Eisler, R. R. Tykwienski in *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwienski), Wiley-VCH, Weinheim, 2005, S. 259–302.
- [13] a) C. D. Zeinalipour-Yazdi, D. P. Pullman, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7377–7386; b) S. Yang, M. Kertesz, V. Zólyomi, J. Körti, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2434–2441; c) M. J. G. Peach, E. I. Tellgren, P. Salek, T. Helgaker, D. J. Tozer, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11930–11935.

Tabelle 1: Zusammenfassung von experimentellen und theoretischen BLA-Daten.^[a]

Nr.	Polyin	BLA [Å]	C–C _{avg} [Å]	C≡C _{avg} [Å]	BLA _{avg} [Å]	Lit.
1	1a	0.184	1.382	1.199	0.183	[15]
2	1b	0.164	1.368	1.202	0.166	[15]
3	1c	0.151	1.365	1.204	0.161	[15]
4	1f	0.140	1.356	1.209	0.147	[15]
5	1g^[b]	0.139	1.352	1.206	0.146	[15]
6	H-(C≡C) ₉ -H	0.1291 ^[c]	1.36175	1.2254	0.13675	[13a]
7	H-(C≡C) _∞ -H	0.1276 ^[c]	–	–	–	[13a]
8	H-(C≡C) _∞ -H	0.133 ^[d]	–	–	–	[13c]

[a] Wiedergabe der Tabelle mit Genehmigung aus Lit. [15]. [b] Mittelwerte von **1gA** und **1gB**. [c] Berechnet auf CCSD(T)/cc-PVTZ-Niveau. [d] Resultierend aus einer BHHLYP-Funktion.

- [14] a) M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, I. Mochida, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 101–108; b) F. Cataldo, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 141–144; c) C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2883–2891.
- [15] W. A. Chalifoux, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwienski, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8056–8060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7915–7919.
- [16] S. Eisler, A. D. Slepkov, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwienski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666–2676.
- [17] BLA: der Bindungslängenunterschied zwischen den zentralen Einfach- und Dreifachbindungen; BLA_{avg} : die Differenz der Durchschnittswerte aller Einzel- und Dreifachbindungen, ausgenommen die terminale C-C(CH₃)₃-Bindung.

**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.

GDCh 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

**Chemie
rund um die Uhr**
K. Mädefessel-Herrmann, F. Hammar, H.-J. Quadbeck-Seeger
Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker
2004. X, 244 Seiten, mehr als 300 Abbildungen komplett in Farbe. Gebunden.
€ 27,90
ISBN 978-3-527-30970-2

WILEY-VCH

42272805_g1