

# *para*-Verknüpfte Cyclophenylene und halbkugelförmige Polyarene: Bausteine für einwandige Kohlenstoffnanoröhren?

Uwe H. F. Bunz,\* Sebastian Menning und Nazario Martín\*

Alkine · Kohlenstoff · Macrocyclen · Nanoröhren · Polyarene

Professor François Diederich zum 60. Geburtstag gewidmet

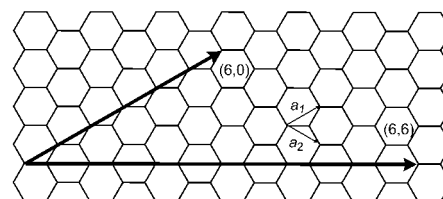
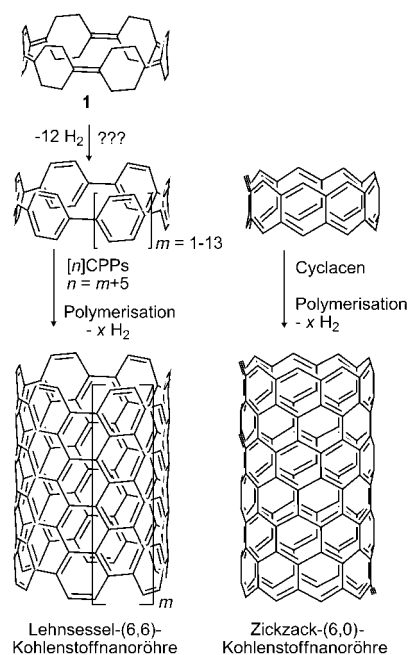
## 1. Einleitung

Die Synthese und Charakterisierung starrer aromatischer Makrocyclen begann mit der Herstellung des Dimers von 1,2-Diethinylbenzol und verwandter Diethinyle, erstmals beschrieben von Sondheimer, Eglinton und Galbraith sowie Raphael – ein früher Höhepunkt dieses Forschungsgebiets.<sup>[1]</sup> Seit dieser Zeit ist die Zahl der Synthesen und Anwendungen konjugierter makrocyclischer Spezies geradezu explodiert, wie in einem exzellenten Aufsatz von Iyoda et al. berichtet wird.<sup>[2]</sup> Ein wichtiger Aspekt dieses Forschungsgebiets ist die Totalsynthese von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und ihren cyclischen oder bandartigen Ausschnitten.<sup>[3,4]</sup>

Kohlenstoffnanoröhren haben vielversprechende Eigenschaften für eine Reihe von Anwendungen<sup>[3]</sup> und kommen als „Lehnstuhl“- (*n, n*) oder „Zickzack“-Röhren (*n, 0*) vor. Diese beiden Typen einwandiger Kohlenstoffröhren (SWNTs) sind achiral, während alle anderen Kombinationen von Indices (*n, m*) chirale SWNTs ergeben. Die (*n, m*)-Indices definieren die SWNTs bezüglich Durchmesser und Chiralität und fixieren ihre elektronische Struktur. Nur SWNTs, die der  $n-m=3q$ -Regel ( $q$  = natürliche Zahl) gehorchen, sind metallisch, weshalb auch nur ein Drittel aller SWNTs metallischen Charakter hat.<sup>[3c,d]</sup> Sowohl die Strukturen als auch die Eigenschaften der CNTs sind definiert durch Durchmesser und Helizität. Es wäre daher wichtig, Design und Herstellung von SWNTs mithilfe gebräuchlicher, rational anwendbarer Synthesesequenzen steuern zu können. Lehnstuhlröhren kann man auf dem Papier durch das einfache Aufeinanderstecken von [*n*]-Cyclo(*para*-phenylenen) ([*n*]CPPs;  $n$  = Zahl der Phényleneinheiten) erhalten, während die Zickzackröhren auf dem Papier durch dehydrierende Polymerisation von Cyclacenen erhalten werden (Schema 1). Die Synthese beider

Segmente ist schwierig, und die Cyclacene sind bisher trotz intensiver Forschung unbekannt.<sup>[5]</sup>

[*n*]CPPs sind präparativ anspruchsvolle Zielstrukturen, wenngleich die verwandten, partiell hydrierten Verbindungen **1** schon seit den 1980ern bekannt sind (Schema 1). Es wurde allerdings nicht versucht, **1** zu [*n*]CPP zu dehydrieren.<sup>[6]</sup> Allerdings wird das Gebiet der [*n*]CPPs seit deren erster Synthese durch Jasti und Bertozzi aus dem Jahr 2008 intensiv vorangetrieben. Vor jener Arbeit hatten Bäuerle et al. das topologisch verwandte, cyclische, 2,5-verbundene Oligothio-



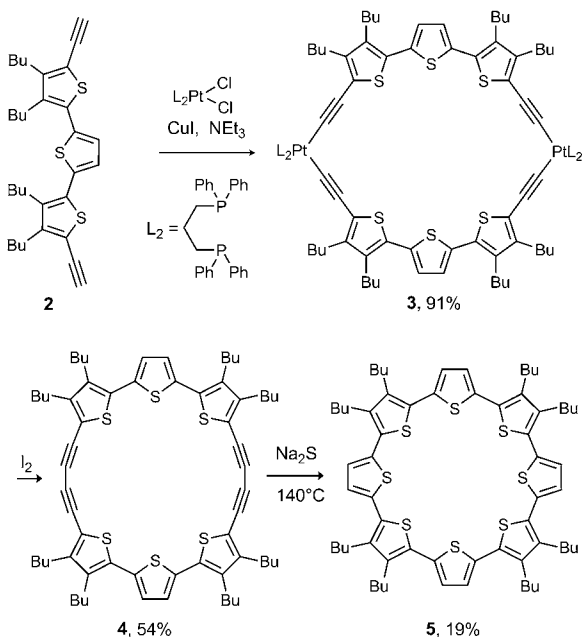
**Schema 1.** Struktur der CPPs und ihre Verwandtschaft zu Nanoröhren (oben). Bildung von SWNTs aus Graphenschichten (unten).

[\*] Prof. U. H. F. Bunz, Dipl.-Chem. S. Menning  
Organisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de

Prof. N. Martín  
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química,  
Universidad Complutense, 28040 Madrid (Spanien)  
und  
IMDEA-Nanociencia, Campus UAM, 28048 Madrid (Spanien)  
E-Mail: nazmar@quim.ucm.es

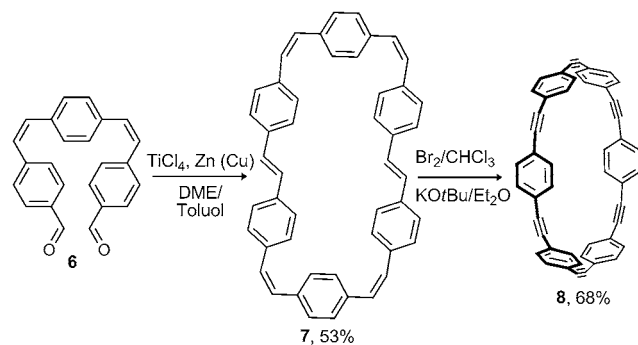
phen **5** über einen intermediären Platinkomplex aufgebaut, der durch Reaktion mit Iod das Platintemplat eliminiert und das Tetrain **4** liefert, das sich durch Reaktion mit Natriumsulfid in die Zielstruktur **5** überführen lässt (Schema 2).<sup>[7]</sup>

Zur Erinnerung: Kawase, Oda et al. hatten mit den *para*-verknüpften Oligo(phenylenethynylenen) ( $[n]$ CPPE, **8**) eine weitere, den CPPs verwandte Substanzklasse hergestellt.<sup>[8]</sup> Die McMurry-Kupplung von **6** ergab **7**, das über erschöpfende Bromierung und nachfolgende Eliminierung **8** zu-



**Schema 2.** Synthese des *para*-Cyclothiophens **5**.

gänglich machte (Schema 3).<sup>[8]</sup>  $[n]$ CPPEs mit  $n=5-9$  sind durch diese Route zugänglich und zeigen faszinierende Strukturen und Eigenschaften, wie in einem schönen Übersichtsartikel von Kawase beschrieben.<sup>[8]</sup>



**Schema 3.** Synthese des Odaschen Hexains,  $[6]$ CPPE. DME = Dimethoxyethan.



Uwe Bunz ist Ordinarius (Lehrstuhl I) am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Er promovierte 1991 bei Prof. G. Szeimies an der LMU München und war 1991/92 Postdoktorand an der UC Berkeley bei Prof. K. P. C. Vollhardt. Vor Antritt seiner jetzigen Stelle war er an der University of South Carolina zunächst Associate Professor (1997–2001) und dann Full Professor (2001–2002) sowie schließlich Full Professor am Georgia Institute of Technology (2003–2010). Seine Forschungsinteressen sind konjugierte Materialien, kohlenstoffreiche Verbindungen und die Alkinchemie.



Sebastian Menning studierte Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Bei seiner Diplomarbeit beschäftigte er sich mit der Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Fullerene im Arbeitskreis von Prof. S. Bräse. Seit 2011 arbeitet er in der Gruppe von Prof. U. Bunz an konjugierten aromatischen Verbindungen für die organische Elektronik.



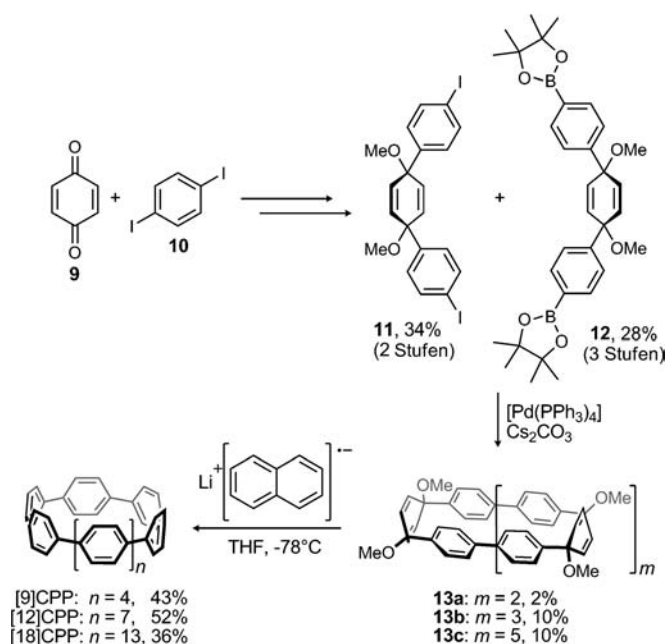
Nazario Martín ist Lehrstuhlinhaber an der Universidad Complutense (UCM) von Madrid und Codirektor des Institute for Advanced Studies in Nanoscience of Madrid (IMDEA-Nanoscience). Er promovierte 1984 an der UCM bei Prof. C. Seoane und war 1987/88 Postdoktorand bei Prof. M. Hanack (Universität Tübingen). Seine Forschungsinteressen umfassen die molekulare und supramolekulare Chemie von Kohlenstoffnanostrukturen. Er ist Kuratoriumsmitglied mehrerer Fachzeitschriften, Fellow der The Royal Society of Chemistry und war Präsident der Real Sociedad Española de Química (2006–2012).

## 2. Synthese der CPPs

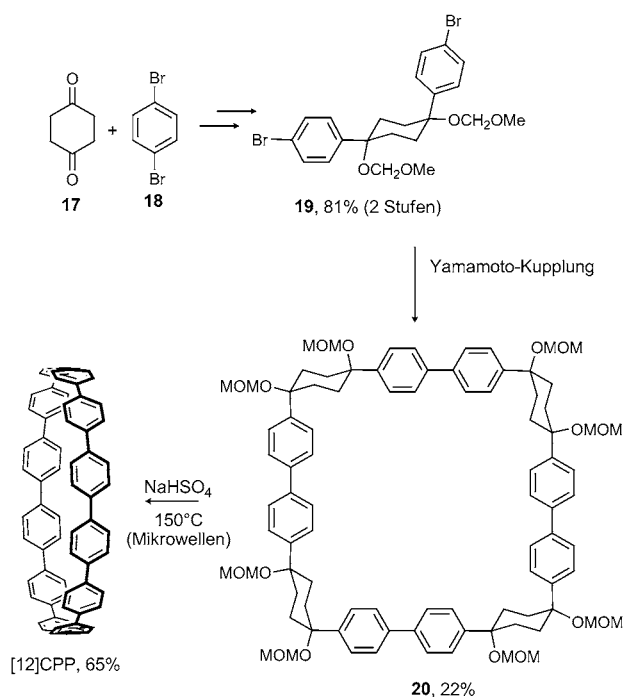
Die Synthese der CPPs nach Bertozzi et al. (Schema 4) geht von Dimethoxycyclohexadien als Scharnier aus, um die cyclischen Vorstufen **13a–c** durch eine Suzuki-Kupplung von **11** mit **12** zu erhalten.<sup>[9]</sup> Reduktion von **13a–c** mit Lithium-naphthalenid induziert eine anionische Etherspaltung mit doppelter Expulsion von Methoxid unter Aromatisierung des makrocyclischen Gerüsts und der Bildung von  $[9]$ -,  $[12]$ - und  $[18]$ CPP.

Das Konzept eignet sich ebenfalls zur Herstellung von  $[6]$ CPP über eine mehrfache Methoxideliminierung aus der Vorstufe **16** in 48 % (Schema 5).<sup>[10]</sup> Der schwierigste Schritt in dieser Sequenz ist die Bildung des Ringes **16**; dieser schließt sich in nur 12 % Ausbeute in einer Suzuki-Kupplung von **15** mit 1,4-Benzoldiboronsäure. Dies ist trotzdem eine beeindruckende Leistung von Jasti und Xia, die auf ihrer früheren Arbeit (Lit. [7]), CPP herzustellen, aufbaut.<sup>[11]</sup>

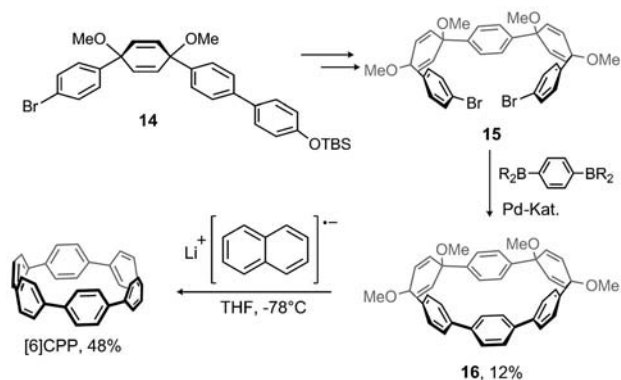
Zwei weitere Konzepte zur Herstellung größerer CPPs wurden publiziert. Itami et al. erhielten CPPs ausgehend von



**Schema 4.** Synthese der  $[n]$ CPPs durch Bertozzi et al.



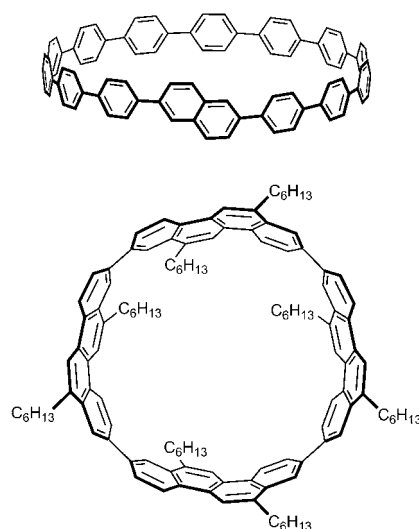
**Schema 6.** Synthese von [12]CPP durch Itami et al.



**Schema 5.** Synthese von [6]CPP durch Jasti und Xia. R = OH, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

1,4-Dibromobenzol (**18**) und 1,4-Cyclohexandion (**17**), aus denen mit einer Cer-organischen Verbindung und nachfolgendem Schützen des gebildeten Diols das Eckstück **19** hergestellt wurde (Schema 6). Eine Yamamoto-Kupplung bildete **20** in sehr guten Ausbeuten.<sup>[12]</sup> Entschützung, doppelte Eliminierung und folgende Lufoxidation von **20** lieferten [12]CPP in 65% Ausbeute. Dies ist ein praktikabler Weg, substanzielle Mengen größerer CPPs herzustellen. Mehrere weitere CPPs wurden mithilfe dieser Methode synthetisiert. Der Gruppe um Itami gelang es ebenfalls, chirale, Naphthalin enthaltende CPPs herzustellen (Abbildung 1).<sup>[13,14]</sup> [9]Cyclo-1,4-naphthylen wurde ebenfalls von dieser Gruppe hergestellt.<sup>[15]</sup>


Die dritte unabhängige Synthese von CPPs wurde von Yamago et al. entwickelt<sup>[16]</sup> und erinnert an Bäuerles Konzept der Oligothiophenherstellung.<sup>[7]</sup> Das distanniierte Terphenyl

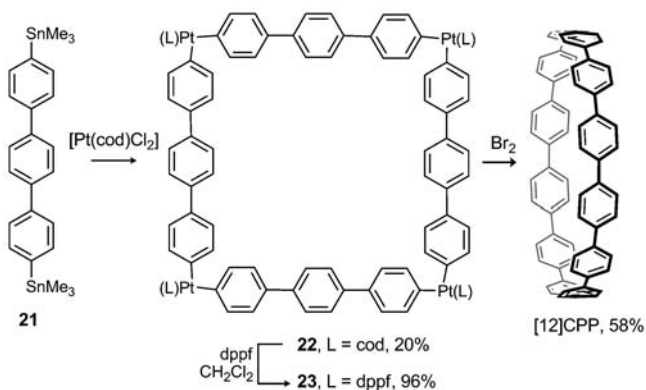


**Abbildung 1.** Chirale, Naphthalin oder Chrysen enthaltende CPPs.<sup>[14]</sup>

**21** ergibt nach Reaktion mit  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  das makrocyclische Templat **22** (Schema 7). Ligandenaustausch mit dpfp zu **23** und anschließende oxidative Deplatiniierung ergeben [12]CPP oder, abhängig von der Vorstufe, andere  $[n]$ CPPs in brauchbaren Ausbeuten. Dieses Synthesekonzept ist clever, aber da stöchiometrische Mengen an Platincomplexen und dpfp verwendet werden, auch teuer – Multigramm-Mengen von CPPs wird man so kaum herstellen. Die drei vorgestellten Konzepte ermöglichen es aber, eine ganze Serie von  $[n]$ CPPs mit  $n = 6$ –18 (Tabelle 1) herzustellen, wenn auch [17]CPP unbekannt bleibt.

**Tabelle 1:** Bekannte CPPs, ihre Hersteller sowie Jahr ihrer Synthese. Ebenfalls gezeigt sind ihre Emissionseigenschaften und Spannungsenergien (ber. in kcal mol<sup>-1</sup>).

	<i>n</i> =	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Jasti/Bertozzi		2012	2011		2008			2008						2008
Yamago				2010	2011	2011	2011	2011	2011					
Itami					2011			2009		2010	2010	2010		
Emission $\lambda_{\text{max}}$ [nm]			592	533	498	474	460	451	442					
Spannungsenergie		96	84	72	66	58	54	48	46	41	39	36		32
Spannungsenergie/ Ringgröße		16.0	12.0	9.0	7.3	5.8	4.9	4.0	3.5	2.9	2.6	2.3		1.8



**Scheme 7.** Synthese von [12]CPP durch Yamago et al. cod = 1,5-Cyclooctadien, dpfp = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

### 3. Eigenschaften und Strukturen der CPPs

Die Gruppen um Bertozzi, Yamago und Jasti publizierten die Emissionseigenschaften von [6–13]CPP. [6]CPP ist überraschenderweise nichtfluoreszierend, während [7–13]CPPs Emissionsmaxima von 592 nm ([7]CPP) bis 423 nm ([13]CPP; Tabelle 1)) aufweisen. Der Trend ist überraschend, da die kleineren Ringe rotverschoben emittieren – normalerweise ist der umgekehrte Fall zu beobachten: Größere Oligomere haben niedrigere HOMO-LUMO-Lücken. Die Absorptionsspektren der CPPs sind einander ähnlich und zeigen einen  $\lambda_{\text{max}}$ -Wert von ca. 340 nm, mit großer Stokes-Verschiebung. Das kleinste fluoreszierende CPP ([7]CPP) emittiert – sehr ungewöhnlich – im Orangenen, die größeren Derivate im Blauen oder Grünen. Die Eigenschaften der linearen Oligophenylene und der CPPs nähern sich einander für größere Verbindungen an. Die überraschende und ungewöhnliche Emissionsrotverschiebung wird aber auch im Falle der kleineren CPPEs beobachtet.

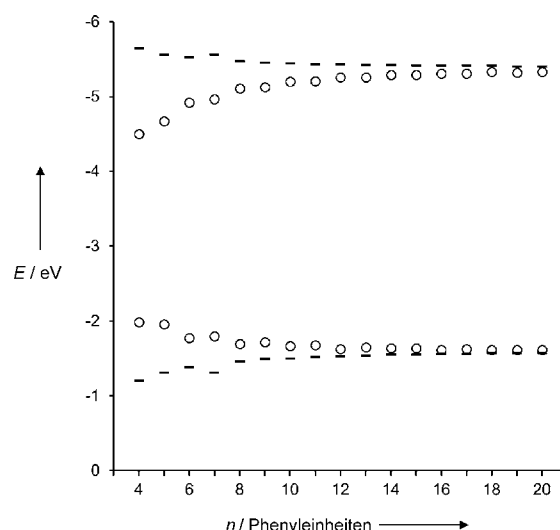
Zur Erklärung dieses Verhaltens führten Yamago et al. quantenchemische Rechnungen an CPPs und linearen Oligophenylenen verschiedener Größe durch und erhielten die HOMO-LUMO-Lücken, wie in Abbildung 2 gezeigt.<sup>[16]</sup> Der beobachtete Trend in den experimentellen HOMO-LUMO-Lücken wird durch die Rechnungen bestätigt. Der Beitrag

chinoider Grenzstrukturen und eine wohl vorliegende Rehybridisierung sind anscheinend verantwortlich für die anomal rotverschobenen Emissionen der kleineren CPPs.

Itami et al. berechneten die Spannungsenergien der [n]CPPs durch DFT-Methoden (Tabelle 1).<sup>[17]</sup> Das kleinste bisher hergestellte CPP, [6]CPP, hat eine Spannungsenergie von 96 kcal mol<sup>-1</sup> insgesamt, entsprechend 16 kcal mol<sup>-1</sup> pro Benzoleinheit. Der Spannung wird durch die Verbiegung der Benzolringe Rechnung getragen, die sich in

eine Bootkonformation verzerren. In den größeren CPPs (*n* > 10) sind die Spannungsenergien auf einer benzolringnormierten Basis gering und die Bindungswinkel kaum mehr verzerrt.

Für [6],- [9]- und [12]CPPs wurden Molekülstrukturen im Kristall erhalten (Abbildung 3). Sowohl aus Rechnungen als auch anhand der Strukturen sieht man, dass benachbarte

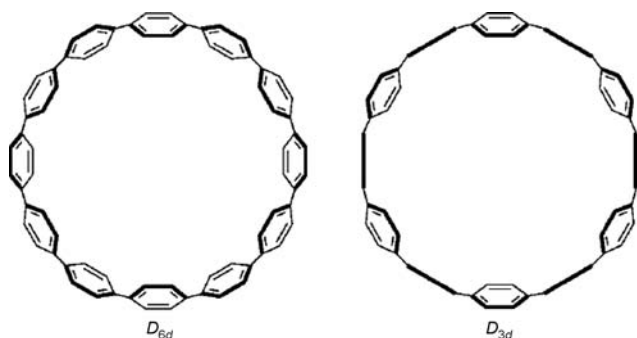


**Abbildung 2.** Berechnete HOMO- und LUMO-Positionen für CPPs (○) und lineare Oligomere derselben Größe (----). Oben: Daten zeigen die HOMO-Position. Unten: Daten zeigen die LUMO-Position.



**Abbildung 3.** Molekülstrukturen von [6],- [9]- und [12]CPP im Einkristall. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [10, 12].



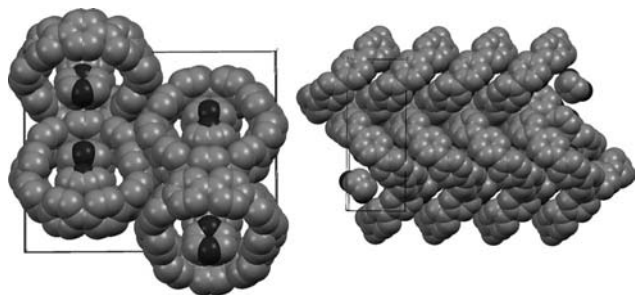


**Abbildung 4.** Zwei optimierte Strukturen von [12]CPP. Die linke Konformation entspricht dem Energieminimum, während die rechte energetisch um  $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [12a, 17].

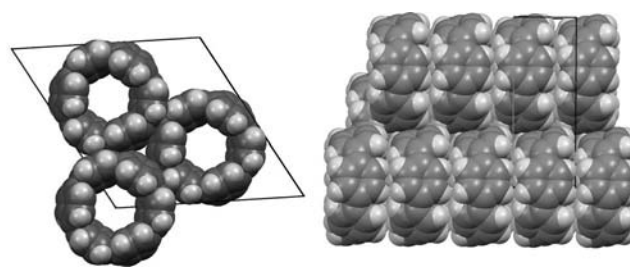
Benzolringe in CPPs nicht koplanar, sondern verdreht zueinander angeordnet sind (Abbildung 4). Der Grund für die Verdrehung liegt in der sterischen Wechselwirkung zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen benachbarter Phenylringe.

Die kristallographisch beobachtete Konformation (Abbildung 3) von [12]CPP ist aber nicht die berechnete,  $D_{6d}$ -symmetrische Minimumenergie (Abbildung 4), sondern ähnelt der  $D_{3d}$ -symmetrischen Form, die gemäß den Rechnungen energetisch um  $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt. Für die Unterschiede in berechneter und beobachteter Konformation im Kristall sind wahrscheinlich Packungseffekte verantwortlich. In den CPPs mit ungerader Zahl von Benzolringen, hier [9]CPP, ist die wechselseitig gekippte Anordnung benachbarter Ringe nicht möglich, und die *ortho*-Wechselwirkungen werden durch ein kompliziertes Verdrehungsmuster vermieden. Dieses Muster wird wahrscheinlich durch die beiden im Inneren befindlichen THF-Moleküle induziert. Die Verdrehung zwischen benachbarten Ringen in der Struktur von [9]CPPs liegt zwischen  $0$  und  $42^\circ$ . Im kristallographisch ebenfalls untersuchten [6]CPP hingegen alternieren die Torsionswinkel symmetriebedingt ganz strikt zwischen  $25.7$  und  $27.1^\circ$ . Diese Torsionswinkel sollten zu dem für Biphenyl in der Gasphase berechneten Torsionswinkel in Bezug gesetzt werden ( $41.2^\circ$ ; B3LYP 6-311 G\*\*).

Alle drei CPPs packen in einem röhrenförmigen Motiv, aber bei [9]- und [12]CPP sind die Stapel gekippt und die Moleküle gegeneinander versetzt (Abbildung 5), während bei [6]CPP die Packungsachse senkrecht zum Ring steht und eine Kohlenstoffröhre praktisch vorgebildet wird (Abbildung 6).

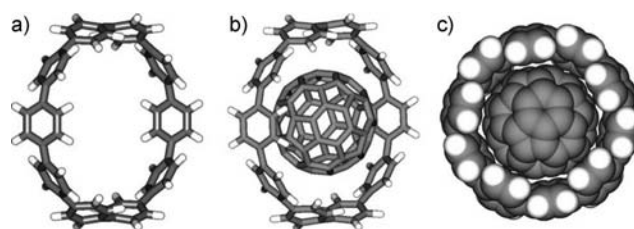


**Abbildung 5.** Zwei Ansichten der röhrenförmigen Packung von [9]CPP.



**Abbildung 6.** Zwei Ansichten der röhrenförmigen Packung von [6]CPP.

Die Bindungskonstante für die Bindung zwischen [10]CPP und  $C_{60}$  ( $K_{\text{bind}} = 3\text{--}4 \times 10^6$ ) wurde in einem Stern-Volmer-Experiment in der Gruppe von Yamago ermittelt.<sup>[18]</sup> Die ausgezeichnete Passung von  $C_{60}$  in das CPP ist verantwortlich für diese erstaunliche Wechselwirkung. Abbildung 7

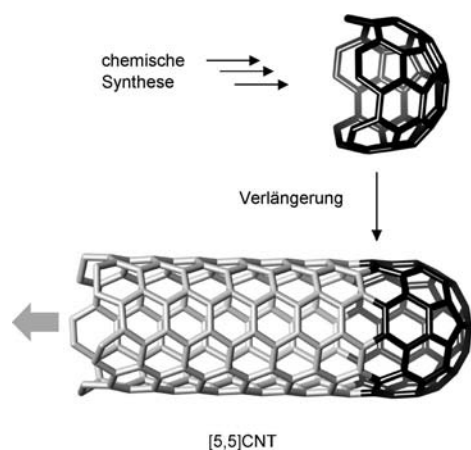


**Abbildung 7.** Struktur von a) [10]CPP und b) dem [10]CPP- $C_{60}$ -Komplex (Seitenansicht); c) dessen Van-der Waals-Modell (von oben), optimiert mit dem M062X/6-31G\*-Basissatz. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [18].

zeigt die quantenchemische Berechnung des gebildeten Schlüssel-und-Schloss-Komplexes. Sowohl kleinere als auch größere CPPs binden ebenfalls an  $C_{60}$ , allerdings deutlich schwächer. [10]CPP hat die perfekte Größe und könnte deshalb dazu verwendet werden, verschiedene Fullerene zu trennen oder zumindest  $C_{60}$  aus einer Fullerenmischung zu extrahieren.

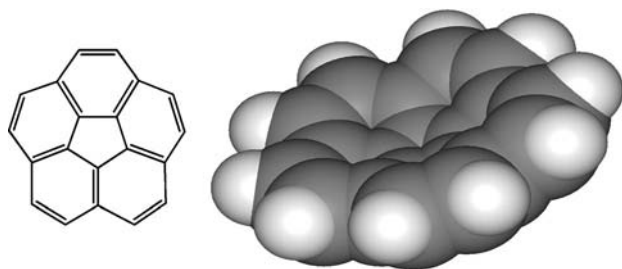
#### 4. Geodäsische polycyclische aromatische Verbindungen

CNTs werden chemisch „heterodox“ in heterogenkatalytischen Prozessen hergestellt;<sup>[19]</sup> im Prinzip sollte es aber möglich sein, rationale chemische Synthesen für wachsende CNTs ausgehend von kleinen, gebogenen, aromatischen Kohlenwasserstoffemplaten kontrolliert nasschemisch durchzuführen. Alternativ kann die Verlängerung der gebogenen Kohlenwasserstoffe auch durch die repetitive Addition von Kohlenstoffatomen zur Schaffung neuer Ringe stattfinden. Hierdurch würden CNTs mit definierten Durchmessern und Orientierungen der Ringe in den Seitenwänden resultieren. Diese CNTs wären strukturtreu, und man hätte perfekte Kontrolle über Typ und Chiralität, d.h. über die physikalischen (leitend gegenüber halbleitend) und chemischen Eigenschaften (Abbildung 8).



**Abbildung 8.** Strategie für die rationale chemische Synthese von CNTs mit definierten einheitlichen Durchmessern und Chiralitäten. Es handelt sich dabei um [5,5]-Kohlenstoffnanoröhren, die ausgehend von einem halbkufigen  $C_{50}H_{10}$ -Templat entstehen würden.

Der Nachteil dieser Synthesestrategie ist, dass zunächst gebogene Polyarene als notwendige Ausgangsmaterialien in kontrollierter Weise synthetisiert werden müssen.<sup>[20]</sup> Schalenförmige  $\pi$ -konjugierte Verbindungen oder geodäsische Polyarene sind nicht nur interessant als Modellverbindungen für Fullerene, sondern auch als mögliche Intermediate für die Synthese von Fullerenderivaten, Heterofullerenen und endohedralen Fullerenen.<sup>[21–24]</sup> Lange Zeit war die Synthese geodäsischer Polyarene oder „Fullerenfragmente“ eine schwierige Aufgabe.<sup>[25]</sup> Corannulen ([5]Circulen), eine relativ einfache Verbindung, entsteht z. B. durch das Anheften von fünf Benzolringen an einen Cyclopentanring. Es hat einen konkaven Molekülbau (Buckybowl, Buckyschale; Abbildung 9), wurde zuerst 1966 synthetisiert und kann seit 2000 in

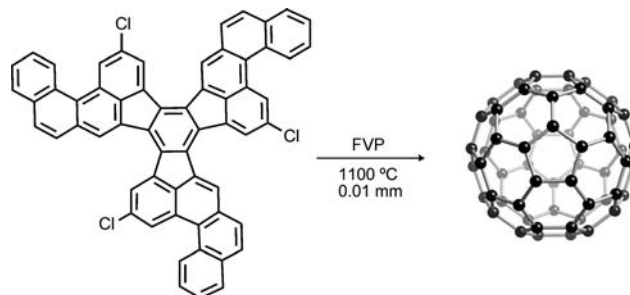


**Abbildung 9.** Schalenförmiges Corannulen oder [5]Circulen ( $C_{20}H_{10}$ ).

größerem Maßstab hergestellt werden.<sup>[26,27]</sup> Siegel et al. haben kürzlich sogar eine Corannulensynthese entwickelt, die es ermöglicht, das Material im kg-Maßstab zu erhalten.<sup>[28]</sup>

Corannulen ist formal ein konstituierendes Fragment aller Fullerene, die der Fünfeckregel (isolated pentagon rule, IPR), wie  $C_{60}$ , gehorchen. Diese Regel besagt, dass in allen stabilen Fullerenen die fünfgliedrigen Ringe von Benzolringen umgeben sind, d. h. sie alle bilden Corannuleneinheiten.<sup>[29,30]</sup> Allerdings ging die erste rationale chemische Synthese von  $C_{60}$  nicht von Corannulen aus. Scott et al. wandelten 2002 eine käufliche Verbindung über zwölf Stufen in  $C_{60}$  um. Das Ful-

leren wurde in isolierbaren Mengen und in Ausbeuten um 1 % erhalten. Die letzte Stufe war eine Flash-Pyrolyse (FVP) eines chlorierten polycyclischen Arens  $C_{60}H_{27}Cl_3$  bei etwa  $1100^\circ\text{C}$  (Schema 8). Im Endprodukt wurden keine anderen

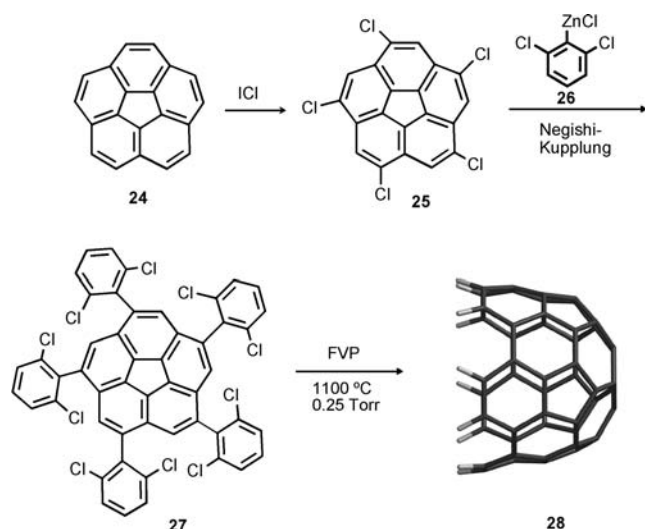


**Schema 8.** FVP einer Vorstufe zur Synthese von [60]Fulleren ausgehend von  $C_{60}H_{27}Cl_3$ .

Fullerene, wie  $C_{70}$  oder höhere Verwandte, gefunden. Dies kann als Beleg gedeutet werden, dass das chlorierte Aren intramolekular in einer Art molekularen Reißverschlusses  $C_{60}$  durch konsequente C-C-Kupplungen bildet.<sup>[31]</sup>

Dieselbe Strategie wurde in einem anderen technischen Verfahren genutzt, in dem sie die Bildung von  $C_{60}$  und dem Triazafulleren  $C_{57}N_3$  ausgehend von geeigneten aromatischen Vorstufen durch eine hocheffiziente oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung ermöglichte.<sup>[32]</sup> Abscheidung des Ausgangsmaterials auf einer Pt(111)-Oberfläche mit nachfolgender Pyrolyse bei 750 K wandelt die Ausgangsmaterialien quantitativ in die Fullerene oder Heterofullerene um. Diese Methode könnte die Produktion verschiedener Fullerene und Heterofullerene aus geeigneten Vorstufen ermöglichen. Wenn dieser Prozess in einer Atmosphäre der molekularen Gäste durchgeführt wird, sollte es möglich sein, Atome oder kleine Moleküle während der Entstehung des Fulleren einzubauen; man würde so zu endohedralen Fullerenen gelangen.<sup>[33]</sup>

Der wichtigste Schritt in der Synthese dieser schalenförmigen Kohlenwasserstoffe ist die Krümmung der planaren Vorstufenarene. Dieser Schlüsselschritt kann durch Flash-Pyrolyse ausgeführt werden und wurde zuerst von Scott zu diesem Zweck erprobt, wird aber heutzutage von vielen Gruppen auf dem Gebiet der Synthese neuartiger Fullerene und Fullerenderivate verwendet.<sup>[34]</sup> Gekrümmte Polyarene haben kürzlich mit der stufenweisen Synthese der schalenförmigen Verbindung  $C_{50}H_{10}$  durch Scott et al. große Aufmerksamkeit erregt.<sup>[35]</sup> Die Synthese von **28** wurde in drei Synthesestufen ausgehend von Corannulen (**24**) durchgeführt (Schema 9). Chlorierung von **24** lieferte das Pentachlorid **25**, das in einer fünffachen Negishi-Kupplung mit 2,6-Dichlorphenylzinkchlorid (**26**) die Verbindung **27** ( $C_{50}H_{20}Cl_{10}$ , Einkristallstrukturanalyse liegt vor) bildet. Flash-Pyrolyse ( $1100^\circ\text{C}/0.25$  Torr) ergab **28**. Unter diesen Bedingungen wird die sequenzielle Bildung reaktiver (Multi-)Radikalspezies durch mehrfachen C-Cl-Bindungsbruch erwartet. Die hohe Temperatur ermöglicht ebenfalls die Verzerrung und Krümmung der planaren Intermediate und führt zur Bildung der



**Schema 9.** Synthese des halbkugelförmigen Polyarens  $C_{50}H_{10}$  (**28**) ausgehend von Corannulen.

geodäsischen Verbindungen. Das Endprodukt **28** wird als rotorangefarbener Feststoff in 2–3 % Ausbeute isoliert.

**28** ist sowohl luft- als auch thermostabil und hervorragend löslich in organischen Lösungsmitteln, was seine vollständige Charakterisierung ermöglichte. Eine Einkristallstrukturanalyse von **28** zeigte, dass der Durchmesser der Verbindung bei ca. 9.4 Å liegt, was dem Durchmesser einer (5,5)-Nanoröhre oder dem von  $C_{60}$  sehr nahe kommt.

Die Synthese dieses domförmigen Polyarens **28** ebnet den Weg für die Herstellung anderer Buckybowls, deren Durchmesser und Randstrukturen nach Belieben variiert werden können. Weiterhin sollte die kontrollierte Verlängerung der domförmigen Verbindungen den Erhalt von Kohlenstoffnanoröhren ermöglichen, in denen Durchmesser und Randfunktionalisierung wohldefiniert sind. Sowohl Chiralität als auch Leitfähigkeit sollten daher einstellbar sein. Die Verwirklichung dieser Vision rückt näher, bleibt aber eine anspruchsvolle Aufgabe.

## 5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Seit 2008 sind [6]–[18]CPPs über drei Syntheserouten hergestellt worden. Die CPPs sind überraschend löslich in organischen Lösungsmitteln, da sie anscheinend keine effizienten intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bilden können. Hexiphenyl, das lineare Gegenstück zu [6]CPP, ist dagegen wegen effizienter  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im festen Zustand unlöslich. Die Fluoreszenzeigenschaften der CPPs sind ebenfalls ungewöhnlich, da die Emissionswellenlänge für kleinere CPPs sich zum Roten verschiebt, ganz im Gegensatz zu denen linearer Oligophenylene, bei denen sich die Emissionswellenlängen bei Verkleinerung ins Blaue verschieben.<sup>[36]</sup>

CPPs könnten die nasschemische Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit perfekt maßgeschneidertem Durchmesser ermöglichen. Man könnte dies entweder durch thermische Fusion im festen Zustand oder durch eine

Scholl-Oxidation von [n]CPPs in Lösung erreichen. Für den ersten Zugang scheint das [6]CPP ideal zu sein, da es im festen Zustand „nanoröhrenmäßig“ gepackt ist, während der zweite Zugang CPP-Oligomere erfordern würde, die unter geeigneten Bedingungen in Lösung oxidativ dehydriert werden könnten. Ein gänzlich anderer Zugang zu den Kohlenstoffnanoröhren würde ebenfalls mit einem CPP starten, dessen Rand modifiziert werden müsste und von dem aus die Röhre „Stockwerk für Stockwerk“ aufgebaut würde. Jedes dieser Konzepte dürfte wichtige Fortschritte auf diesem in jedem Sinne spannungsvollen Gebiet bringen.

Aber auch die geodäsischen Polyarene zeigen ein großes Potenzial für die Synthese von Templaten für den Aufbau von Kohlenstoffnanoröhren, von denen ausgehend strukturell einheitliche CNTs hergestellt werden können. Allerdings bleibt es eine schwierige Aufgabe, die korrekte Synthesemethode zu finden, die ausgehend von einer Halbkugelverbindung wie **28** die Verlängerung in eine Röhrenstruktur ermöglicht. Nur das Repertoire moderner Synthesemethoden wird es ermöglichen, diese Herausforderung zu meistern.

Eingegangen am 23. Februar 2012

Online veröffentlicht am 30. April 2012

- [1] a) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 263; b) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 350; c) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81.
- [2] M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522.
- [3] a) R. Jasti, C. R. Bertozzi, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494*, 1; b) *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis Characterization, Functionalization, and Applications* (Hrsg.: N. Martín, D. M. Guldi), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; c) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204; d) G. G. Samsonidze, A. Grüneis, R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 205402.
- [4] a) J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. L. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470; b) M. Suzuki, A. Comito, S. I. Khan, Y. Rubin, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2346; c) U. Scherf, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489; d) A. D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831.
- [5] U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, D. Philp, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 119.
- [6] J. E. McMurtry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, W. Schäfer, D. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5018.
- [7] a) G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948; b) J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481.
- [8] a) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664; b) T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1624; c) T. Kawase, Y. Nishiyama, T. Nakamura, T. Ebi, K. Matsumoto, H. Kurata, M. Oda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1086; d) T. Kawase, *Synlett* **2007**, 2609.
- [9] a) R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646; b) zur Methode siehe ebenfalls: M.



- Srinivasan, S. Sankararaman, H. Hopf, B. Varghese, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 660.
- [10] J. Xia, R. Jasti, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2474.
- [11] a) T. J. Sisto, M. R. Golder, E. S. Hirst, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15800; b) T. J. Sisto, R. Jasti, *Synlett* **2012**, 483.
- [12] a) Y. Segawa, S. Miyamoto, H. Omachi, S. Matsuura, P. Senel, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Itami, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3244; b) Y. Segawa, P. Senel, S. Matsuura, H. Omachi, K. Itami, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 423.
- [13] H. Omachi, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10202.
- [14] a) H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2480; b) S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 492.
- [15] A. Yagi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2962.
- [16] a) S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 757; b) T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8354.
- [17] a) Y. Segawa, H. Omachi, K. Itami, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2262; b) S. M. Bachrach, D. Stück, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6595.
- [18] T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8342.
- [19] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5403.
- [20] a) E. H. Fort, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6626; b) B. D. Steinberg, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5400.
- [21] Der Name „geodäsische Polyarene“ ist eine Erinnerung an die geodäsischen Strukturen des Architekten Buckminster Fuller, nach dem C<sub>60</sub> benannt wurde: L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V. Preda, R. B. M. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 209.
- [22] N. Martín, *Chem. Commun.* **2006**, 2093.
- [23] a) J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **1995**, 269, 1554; b) O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5191.
- [24] a) T. Akasaka, S. Nagase, *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer, Dordrecht, **2002**; b) L. Feng, Z. Slanina, S. Sato, K. Yoza, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martín, D. M. Guldi, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5909.
- [25] *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis Unusual Reactions, and Coordination Chemistry* (Hrsg.: M. A. Petrukhina, L. T. Scott), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [26] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 380.
- [27] A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6323.
- [28] A. M. Butterfield, R. Sigrist, J. S. Siegel, Twelfth International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12), Awaji Island, Japan, **2009**, abstr. No. PP-041. A. M. Butterfield, B. Gilomen, J. S. Siegel, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, DOI: 10.1021/op200387s.
- [29] a) H. W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529; b) N. Martín, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5431.
- [30] Während C<sub>60</sub> und jedes andere Fulleren, das der IPR gehorcht, mit zwölf Fünfecken in der Struktur einen geschlossenen Käfig bilden, können polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die eine beliebige Zahl fünfgliedriger Ringe aufweisen (aber weniger als zwölf), schalenförmige Moleküle mit sowohl konvexen als auch konkaven Oberflächen ergeben. Viele solcher Moleküle enthalten C<sub>60</sub>-Substrukturen oder andere höhere Fullerene und werden oft Fullerenfragmente oder Buckybowls genannt.
- [31] a) L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. De Meijere, *Science* **2002**, 295, 1500; b) siehe ebenfalls: M. M. Boorum, Y. V. Vasilev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, 294, 828.
- [32] G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A. M. Echavarren, R. Pérez, B. Gómez-Lor, J. A. Martín-Gago, *Nature* **2008**, 454, 865.
- [33] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* **2005**, 307, 238.
- [34] a) L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4965; b) V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4868.
- [35] L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 107.
- [36] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292.