

# Von Graphen und Graphenen: molekulares Design und chemische Studien aromatischer Verbindungen\*\*

Kim K. Baldridge und Jay S. Siegel\*

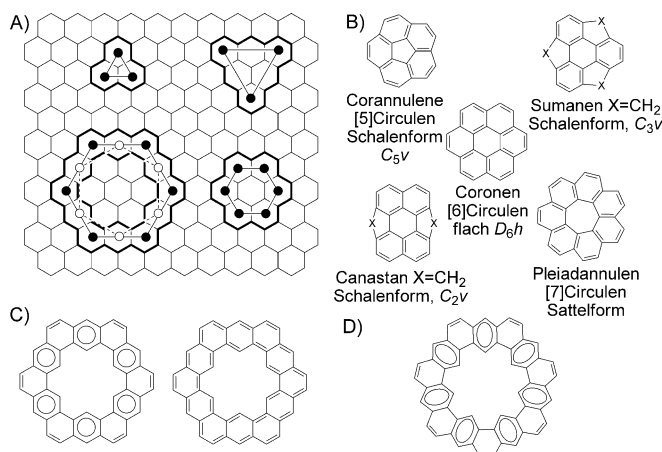
Aromatizität · Computerchemie · Graphen ·  
Materialwissenschaften · Nanostrukturen

Kurt Mislow zum  
90. Geburtstag gewidmet

Die jüngste Begeisterung für Graphen gilt vor allem der Physik und den Materialeigenschaften dieser technologisch wichtigen Substanz. Aber auch die Chemie befasst sich ausgiebig mit dem Graphen, weil es neuartige molekulare Designs zu inspirieren vermag. Durch die gezielte Synthese von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs), die mit Graphen verwandt sind, aber eine homogene molekulare Zusammensetzung aufweisen, verfeinern wir unsere Fähigkeit zur gezielten Kontrolle von Strukturen und Eigenschaften auf molekularer Ebene. Mehrere Studien an neuartigen PAHs demonstrierten kürzlich, welche Überraschungen dieses Gebiet bereithält. Zusammengefasst zeigen diese Studien ein nützliches Designprinzip für zukünftige Arbeiten auf, das in der Anwendung der qualitativen Graphentheorie liegt.<sup>[1]</sup>

Graphen wird durch einen hexagonalen Molekülgraph beschrieben, der an gewöhnlichen Maschendraht erinnert (Abbildung 1 A).<sup>[2]</sup> Innerhalb des Molekülgraphen von Graphen findet man Subgraphen einer Vielzahl neuartiger aromatischer Kohlenwasserstoffe; einige dieser Subgraphen (C3 und C6) können herangezogen werden, um die „Kunst“ des molekularen Designs durch Graphersetzung zu veranschaulichen.<sup>[3]</sup> Ausgehend vom Benzol als „Gruppenelement“<sup>[4]</sup> aus 6 Atomen, die die Knoten (vertices) eines Molekülgraphen repräsentieren, lassen sich symmetrische C3-Subgraphen im Graphen konstruieren, von denen man je nach Länge der Verbindungsstücke (links) zwischen den Ringen zu Molekülen wie neutralen Phenalenyl- und Triangulenradikalen sowie Strukturen höherer Ordnung gelangt.<sup>[5]</sup> In analoger Weise führt der Aufbau von symmetrischen C6-Subgraphen zum Coronen (d.h. [6]Circulen; Abbildung 1 B) und Kekulen (Abbildung 1 C), zwei archetypischen PAHs mit zentraler Bedeutung für unser Verständnis der Chemie benzenoider und somit auch graphenoider Verbindungen.<sup>[6]</sup>

Diese elementaren Fragmente des Graphens erweisen sich als vorrangige Synthesziele und Modelle zur Erklärung



**Abbildung 1.** A) Graphen mit C3- und C6-Subgraphen. B) Desymmetrisierung von Coronen. C) Struktur von Kekulen mit Beschreibung nach Clar oder als „Ring im Ring“. D) Septulen.

von Materialeigenschaften. Systematisch kann man so vorgehen, dass man Ringgrößen und Atomsorten variiert. Ausgehend von Coronen (als ein [n]Circulen) könnte man konzeptionell die inneren und die äußeren Ringe verändern. Ändert man den inneren Ring, so gelangt man vom [6]Circulen (Coronen) zu [5]Circulen (Corannulene) oder [7]Circulen (Pleiadannulen; Abbildung 1 B). Einhergehend mit dieser Verkleinerung oder Vergrößerung des inneren Rings kommt es zu einer Verzerrung aus der Planarität zu schalen- bzw. sattelförmigen Strukturen.<sup>[7]</sup> Man beachte, dass sich durch Ändern des inneren Rings auch die Zahl der Knoten und Brückenglieder und damit die Ordnung des Molekülgraphen ändert.

Die äußeren Ringe können auf verschiedene Weise verändert werden. Der Einfachheit halber wollen wir hier zwei symmetrische Fälle betrachten: a) Änderung von Ringen entlang einer diametrischen Achse und b) Änderung von Ringen, die eine dreifach symmetrische Gruppierung bilden (Abbildung 1 B). Im Fall (a) führt Ringkontraktion zu einem Einrollen der Schicht ähnlich einem Basketballkorb, während Ringexpansion eine Wölbung oder, idealerweise, helikale Verdrehung verursacht. Im Fall (b) führt Ringkontraktion zu einer Schalenform (z.B. beim Sumanen und heteroatomigen Analoga; Abbildung 1 B), während Expansion Faltung oder Rippenbildung der Schicht verursacht. Diese Strukturver-

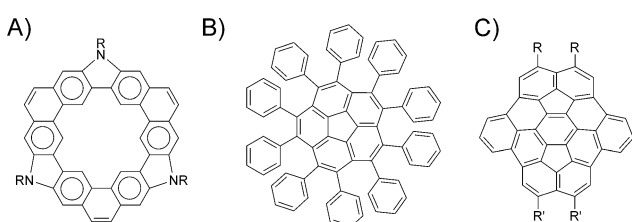
[\*] Prof. K. K. Baldridge, Prof. J. S. Siegel  
Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich  
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)  
E-Mail: jss@oci.uzh.ch  
Prof. J. S. Siegel  
School of Pharmaceutical Science and Technology  
Tianjin University, Tianjin (P.R. China)

[\*\*] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für Fördermittel.

zerrungen stellen grundlegende Strukturstörungen ebener Schichten dar und können auf andere elementare Fragmente übertragen werden.

Bei dem archetypischen  $[n]$ Cycloannulen Kekulen resultiert eine Änderung der äußeren Ringgröße in einer veränderten Ordnung des Molekülgraphen, wie anhand der Synthese von Septulen durch King und Mitarbeiter demonstriert wurde (Abbildung 1 C und D).<sup>[8]</sup> Die berechnete Sattelform des Septulens (als flache Mulde auf der Potentialenergiefläche) wellt sich mittels Pseudorotation, wodurch eine dynamische siebenfache Symmetrie resultiert. Die spezifischen Bindungslängen (experimentelle und berechnete) sprechen für eine Clar-Elektronenstruktur.<sup>[9]</sup>

Myśliwiec und Stępień synthetisierten Chrysaorol als ein Beispiel für die Kontraktion des äußeren Kekulen-Rings und den Austausch von Heteroatomen in drei symmetrieverwandten Zentren (Abbildung 2 A).<sup>[10]</sup> Im Einklang mit den



**Abbildung 2.** A) Decaphenylcorannulen. B) [6]Chrysaorol. C) Buckybowl.

Strukturverzerrungen, wie sie bei der Kontraktion von Coronen zu Sumanen beobachtet wurden, nimmt Chrysaorol ebenfalls eine schalenförmige Geometrie an; eine zusätzliche Eigenschaft ist, dass die Kohlenstoffatome des inneren Rings ein [18]Annulen beschreiben.

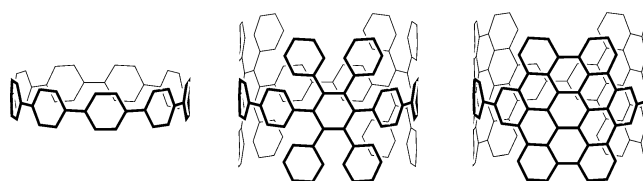
Das Verknüpfen von Arenen durch Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist eine leistungsfähige chemische Methode. Fortgeschrittene Verfahren auf diesem Gebiet umfassen die direkte Arylierung von Arylboronaten mit Arenen durch Iridium-Einschub in eine C-H-Bindung des Arens. In einer neueren Studien brachten nun Scott, Itami und Mitarbeiter diese Vorgehensweise auf eine neue Ebene durch die Perarylierung von Corannulen (Abbildung 2 B).<sup>[11]</sup> Die sterische Hinderung der Perarylierung zeigt sich in der sehr flachen Schalenform der persubstituierten Corannulene, die am Computer vorhergesagt und aus den ungeordneten Kristallstrukturen abgeleitet wurde.

Das auf Molekülgraphen basierte Design von Kohlenstofffragmenten muss nicht auf Graphen als Startpunkt beschränkt sein. Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren sind gleichermaßen geeignet, was sich auch in der vielfältig untersuchten Chemie des Corannulens und anderer  $C_{60}$ -Fragmente widerspiegelt. Sehr interessant sind die hochentwickelten „Orangenschalen“- oder Origami-artigen Strategien für die Herstellung und das „Vernähen“ offener Netzwerke.<sup>[12]</sup> Zu nennen wäre hier die Methode von Amsharov et al., die hochaktiviertes Aluminiumoxid und Temperaturen von ungefähr 400 °C verwendeten.<sup>[13]</sup> Verwandte Arbeiten mit

stark Lewis-sauren Organosilyl-Kationen könnten ebenfalls eine wichtige Rolle auf diesem Gebiet spielen.<sup>[14]</sup>

Weniger häufig sind Studien, die zu Fragmenten von Fullerenen höherer Ordnung wie z. B.  $C_{70}$  führen, aber auch hier gab es in jüngster Zeit Fortschritte. Wu und Mitarbeiter<sup>[15]</sup> erzeugten ein schalenförmiges Fragment von  $C_{70}$  und zeigten, dass die Strukturinversion über einen hochenergetischen nichtplanaren Übergangszustand verläuft. In ihren photoelektronischen Eigenschaften ähneln diese Fragmente Fulleren-basierten Materialien.

Kohlenstoffgürtel und -röhren (Abbildung 3) werden intensiv erforscht. Jüngste Beispiele stammen von den Arbeitsgruppen um Jasti<sup>[16]</sup> und Itami.<sup>[17]</sup> In einer neueren Studie kombinierten Müllen und Mitarbeiter Jastis Methode mit einer Scholl-Oxidation und erhielten cyclische Arene mit Coronenkomponenten.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 3.** Cyclo-*p*-phenylen-Subgraphen aus Armchair-Nanoröhren.

Das Modellieren der Strukturodynamik und die quantitative Vorhersage physikochemischer Eigenschaften liefern wichtige Beiträge auf diesem Gebiet. Ein Problem ist leider, dass man sich meist auf die Rationalisierung existierender Spezies beschränkt, während es nur wenige verlässliche Vorhersagestudien gibt. Dies äußert sich in Behauptungen, dass für mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe Berechnungen mit niedrigen Basissätzen ohne Berücksichtigung von Korrelationseffekten (z. B. Dispersionswechselwirkungen) „bessere“ Ergebnisse liefern als Methoden auf dem neuesten Stand. Solche Studien verwenden routinemäßig Vergleiche von röntgenkristallographischen und quantenmechanischen Bindungslängen/Bindungswinkeln als kritische Kriterien.<sup>[19]</sup> Fälschlicherweise vernachlässigen sie aber Dynamiken höherer Ordnung sowie elektronische und photophysikalische Eigenschaften und vermitteln daher eine Fehleinschätzung von Rechenmethoden. Selbst qualitativ exzellente Synthesearbeiten, wie sie hier zitiert wurden,<sup>[10]</sup> setzen solche Methoden auf niedrigem Niveau als gültig voraus.

Im Gegensatz zu diesen Missbräuchen kann die seriöse Anwendung quantenmechanischer Methoden zu genaueren Einblicken bezüglich der Vorhersage molekularer Eigenschaften führen.<sup>[8,20]</sup> Höhere Wachsamkeit ist geboten, um sich gegen die Flut qualitativ schlechter Computerdaten zu stemmen. Analog zu den Kriterien, die für die Validierung synthetisierter Verbindungen herangezogen werden (Elementaranalyse, Massenspektren, NMR-Spektren, Schmelzpunkt usw.), könnten Qualitätskriterien für quantenmechanische Elektronenstrukturdaten helfen, zu verhindern, dass zufällige Übereinstimmungen als rigorose Strukturmodelle durchgehen.

Studien zur Synthese und Modellierung von Molekülen, die elementare Subgraphen von Kohlenstoffallotropen darstellen, haben chemische Spezies mit Anwendungen in molekularen Funktionseinheiten wie Halbleitern, Photovoltaik-elementen oder als Luminophore hervorgebracht. Diese Moleküle werden nun zum Gegenstand der Prozesschemie und der Kommerzialisierung.<sup>[21]</sup> Zusammengefasst definieren molekulares Design, chemische Synthese, Analyse von Eigenschaften und skalierungsfähige Produktion eine Übergangsforschung mit großem Potenzial für die Chemie und die Gesellschaft. Das auf Molekülgraphen basierte Design von Materialien bietet einen systematischen Weg, um sich in diese Bestrebungen einzuklinken.

Eingegangen am 24. Januar 2013

Online veröffentlicht am 16. April 2013

- 
- [1] Einstiegslektüre zu Molekülgraphen in der Chemie: N. Trinajstić, *Chemical Graph Theory*, CRC, Boca Raton, **1992**.
- [2] Man stelle sich einen Molekülgraphen als einen Satz von Objekten (*Knoten*) vor, die durch *Verbindungsstücke* verknüpft sind (z. B. ein Atom oder Cluster von Atomen als *Knoten* und Bindungen oder Ringfusionen als *Verbindungsstück*).
- [3] Übersichtsartikel über Graphersetzungen: Y. Sritana-Anant, T. J. Seiders, J. S. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *196*, 1–43.
- [4] J. Loschmidt, *Konstitutionsformeln der Organischen Chemie in Graphischer Darstellung*, Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1860**.
- [5] Man stelle sich die Acen-Serie als einen acyclischen Molekülgraphen mit zwei Benzol-Knoten und einer einzelnen Ringfusion als Verbindungsstück vor.
- [6] H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503.
- [7] a) T. J. Seiders, J. S. Siegel, *Chem. Br.* **1994**, *30*, 313–316; b) Y. T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843–4867.
- [8] B. Kumar, R. L. Viboh, M. C. Bonifacio, W. B. Thompson, J. C. Buttrick, B. C. Westlake, M.-S. Kim, R. W. Zoellner, S. A. Varganov, P. Mörschel, J. Teteruk, M. U. Schmidt, B. T. King, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12967–12972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12795–12800.
- [9] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, New York, **1972**.
- [10] D. Myśliwiec, M. Stępień, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1757–1761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1713–1717.
- [11] Q. Zhang, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15664–15667.
- [12] a) L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, *295*, 1500–1503; b) 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*, 865–868.
- [13] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4672–4675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4594–4597.
- [14] O. Allemann, P. Romanato, S. Duttwyler, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Science* **2011**, *332*, 574–577.
- [15] T.-C. Wu, M.-K. Chen, Y.-W. Lee, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1327–1331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1289–1293.
- [16] J. Xia, M. R. Golder, M. E. Foster, B. M. Wong, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19709–19715.
- [17] H. H. Omachi, Y. Y. Segawa, K. Itami, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1378–1389.
- [18] T. Nishiuchi, X. Feng, V. Enkelmann, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16621–16625.
- [19] Siehe zum Beispiel: M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, J. Mack, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5713–5716.
- [20] L. Zoppi, J. S. Siegel, K. K. Baldrige, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 1–12.
- [21] A. Butterfield, B. Gilomen, J. S. Siegel, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 664–676.
-