### SYNTESEKEMI



## 6,6,12-Grafyn - en ny kulstof-allotrop

6,6,12-Grafyn er en endnu ikke-eksisterende kulstof-allotrop, der fås ved at indsætte ekstra kulstof-atomer imellem sekskanterne i grafen. Vi har fremstillet nogle små udsnit af denne allotrop ved trinvise alkyn-koblingsreaktioner. Disse molekyler er særdeles gode elektronacceptorer, da der dannes aromatiske ringe ved reduktion. Måske er dette en egenskab, der kan overføres til 6,6,12-grafyn.

Af Mogens Brøndsted Nielsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Grafit og diamant er de hyppigst forekommende krystallinske former af kulstof. Sådanne forskellige former af det samme grundstof benævnes allotroper. I diamant er alle kulstofatomerne sp<sup>3</sup>-hybridiserede, og hvert atom sidder bundet til fire andre i en tetraederisk geometri. Denne struktur gør diamant til et hårdt materiale. I grafit er alle kulstof-atomerne derimod sp<sup>2</sup>-hybridiserede, og hvert atom sidder bundet til tre andre. Atomerne er placeret i et plant, hexagonalt gitter, dvs. et gitter opbygget af sekskanter. Et sådant lag benævnes grafen. De enkelte grafen-lag kan let "skrælles af", og grafit er et blødt materiale.

Grafen er blevet kaldt et "vidundermateriale" i computerindustrien på grund af dets mekaniske og elektrisk ledende egenskaber. Ved at indføre ekstra kulstof-atomer imellem grafens sekskanter opnås nye allotroper, som benævnes grafyner [1,2]. Beregninger antyder, at de elektroniske egenskaber af grafyner kunne være endnu bedre end grafens. Man kan indsætte ekstra kulstof-atomer på mange måder, og de forskellige varianter af grafyn har derfor hvert deres navn. En bestemt variant er iden-



# Mød nogle af ventilationsbranchens mest erfarne luftakrobater.

AAF/Dinair er en af verdens førende producenter af luftfiltre. Koncernen har mere end 3.000 ansatte i 22 lande. Vi har 100 års erfaring og en vision om til stadighed, at være førende indenfor global forskning og produktion på området. Som nogle af de eneste i verden, udvikler vi f.eks. HEPA filtre i PTFE - alle testet og godkendt iht. EN 1822. Filtrene både reducerer tryktab og giver en energibesparelse på op til 50%. AAF/Dinair erdesuden verdens eneste producent af PAO testede Membran filtre - godkendt til bl.a. pharma produktion, også med 50% reduktion af tryktab. Disse historier og mange andre, uddyber vi gerne ved lejlighed.



Kontakt en af vores erfarne Luftakrobater i AAF Danmark på tlf.: 70 26 01 66 eller check aafeurope.dk



Figur 1. 6,6,12-Grafyns struktur med nogle udsnit fremhævet i kulør.

Figur 2. *Til venstre:* Modelsystemer for forskellige udsnit af 6,6,12-grafyn. *Til højre:* Syntese-"redskaber".



reaktioner. Sonogashira-koblingen er en palladium(0)-katalyseret kobling, der bruges til at koble et sp-hybridiseret kulstof-atom (fra en terminal alkyn) med et sp<sup>2</sup>-hybridiseret kulstof-atom (fra enten en alken eller en benzenring), hvorpå der oftest sidder et halogen-atom (Br eller I). Glaser-Hay reaktionen er en kobber(I)katalyseret oxidativ kobling af to terminale alkyner til en buta-1,3-diyn. Luftens ilt kan bruges som oxidationsmiddel, og reaktionen udføres derved blot under kraftig omrøring i en åben kolbe. Ilt reduceres til vand i reaktionen. Vi fandt for nogle år siden ud af, at denne vanddannelse hæmmer reaktionen, hvorfor vi nu konsekvent tilsætter 4Å molecular sieves (et effektivt "tørringsmiddel") til reaktionsblandingen [5].



tificeret som særlig interessant, nemlig 6,6,12-grafyn [3]. Den fås ved at indsætte både sp<sup>2</sup>- og sp-hybridiserede kulstof-atomer imellem sekskanterne som vist i figur 1. Det er imidlertid en kæmpe udfordring at fremstille selv små udsnit af denne grafyn-variant. Men vi har for nyligt taget de første skridt og fremstillet små modelsystemer og studeret disses egenskaber i opløsning [4]. Det overordnede mål er at etablere korrelationer imellem disses strukturer og egenskaber, som kan bruges til eksperimentelt at forudsige 6,6,12-grafyns egenskaber.

#### Syntese af modelsystemer

Figur 1 viser nogle farvede udsnit af 6,6,12-grafyn, for hvilke vi designede modelsystemerne **1**, **2** og **3** (figur 2). Syntesen af disse modelsystemer, som alle indeholder opløselighedsgørende *tert*-butyl-substituenter, skete ud fra mindre byggesten, der blev koblet sammen i trinvise Sonogashira og Glaser-Hay



Figur 3. De sidste trin i syntesen af forbindelsen 2.





Figur 4. Øverst til venstre: UV-Vis absorptionsspektre optaget i dichlormethan. Til højre: Cykliske voltammogrammer optaget i dichlormethan med 0,1 M Bu4NPF6 som bæreelektrolyt; potentialer er imod ferrocen/ferrocenium-redoxparret (Fc/Fc+). Nederst til venstre: Mulig resonansform af forbindelse 3's dianion. Figur modificeret fra [4].

For at tillade trinvise koblinger beskyttes de terminale alkyner med trialkylsilyl-grupper, som først fjernes, når en kobling skal foretages. Her udnyttes, at trimethylsilyl-gruppen kan fjernes under mildere betingelser (kaliumcarbonat og methanol) end triisopropylsilylgruppen (der kræver en fluorid-kilde som for eksempel tetrabutylammoniumfluorid). Sådanne trinvise reaktioner er vist i figur 3 for de sidste trin i syntesen af forbindelsen **2** [4].



Figur 5. Resonansform for en oligomer/ polymer (n = antal enheder) med uparrede elektroner i hver ende og 14  $\pi_z$ aromatiske ringe på rad og række.

#### Elektroniske egenskaber

De tre modelsystemers UV-Vis absorptionsspektre er vist i figur 4. Det store konjugerede system 3 har en grøn farve i opløsning, og denne forbindelses længste bølgelængde-absorption er markant rødskiftet i forhold til de to mindre systemers. HOMO-LUMO energiforskellen er således mindst for dette system. Figur 4 viser også forbindelsernes cykliske voltammogrammer. De undergår alle en reversibel reduktion til en monoanion, og forbindelserne 2 og 3undergår endvidere en reversibel reduktion til en dianion. Forbindelse 3 er den stærkeste elektron-acceptor af de tre; den undergår sin første reduktion ved et potential, der er 40 mV lavere (mindre negativt) end for 2, som reduceres ved et potential, der er 110 mV lavere end for 1. Vi tilskriver de lette reduktioner af 2 og 3 til dannelse af favorable Hückelaromatiske ringe. Man kan eksempelvis for 3's dianion tegne en resonansform med tre ringe hver indeholdende 14  $\pi_{z}$ -elektroner (for trippel-bindingerne kan kun det ene elektronpar bruges - her betegnet som værende i z-aksens retning). Dette antal  $\pi$ -elektroner opfylder netop Hückels  $4n+2\pi$ -elektron-regel for aromaticitet (med n = 3) for en konjugeret, plan, monocyklisk ring. Aromaticitetsgevinst underbygges af NICS (nucleus independent chemical shift) beregninger. For dianionen fås således

negative NICS-værdier i hver rings centrum, hvilket er tegn på diatropiske *ring-currents* [4].

#### Hvad nu?

Som et nyt mål vil det være interessant at forlænge forbindelserne yderligere i både "lodret" og "vandret" retning. Et interessant spørgsmål er, hvornår der vil opnås "mætning" i de elektroniske egenskaber. Dvs. hvor lille kan eksempelvis HOMO-LUMO-forskellen gøres? Viden herom kunne give en idé om 6,6,12-grafyns elektroniske båndgab og dermed dets ledende egenskaber. Vores elektrokemiske studier forudsiger, at 6,6,12-grafyn vil være en glimrende elektronacceptor, dvs. vil kunne fungere som et "elektron-reservoir". Men man kan måske også forestille sig, at dannelse af 14  $\pi_z$  aromatiske ringe spiller en vigtig rolle for den neutrale struktur af 6,6,12-grafyn, hvis der placeres uparrede elektroner langs periferien øverst og nederst som vist for et oligomer/ polymer-fragment af 6,6,12-grafyn i figur 5. Forhåbentligt bliver vi klogere herpå i fremtiden, hvis vi kan få adgang til større og større udsnit.

#### Tak til

Ph.d. Martin Drøhse Kilde, som initierede projektet og udførte det beskrevne syntesearbejde samt optiske studie, ph.d. Cecilie Lindholm Andersen og lektor emeritus Ole Hammerich for det elektrokemiske studie, ph.d. Freja Eilsø Storm og prof. Kurt V. Mikkelsen for beregningsstudiet.

#### E-mail:

Mogens Brøndsted Nielsen: mbn@chem.ku.dk

#### Referencer

- Y. Li, L. Xu, H. Liu, Y. Li, "Graphdyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction", *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 2572-2586.
- A. Torres-Pinto, C.G. Silva, J.L. Faria, A.M.T. Silva, "Advances on Graphyne-Family Members for Superior Photocatalytic Behavior", *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2003900.
- D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, "Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones", *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, 086804.
- 4. M.D. Kilde, A.H. Murray, C.L. Andersen, F.E. Storm, K. Schmidt, A. Kadziola, K.V. Mikkelsen, F. Hampel, O. Hammerich, R.R. Tykwinski, M. Brøndsted Nielsen, "Synthesis of radiaannulene oligomers to model the elusive carbon allotrope 6,6,12-graphyne", *Nat. Comm.* **2019**, *10*, 3714.
- M.H. Vilhelmsen, J. Jensen, C.G. Tortzen, M. Brøndsted Nielsen, "The Glaser-Hay Reaction: Optimization and Scope based on 13C-NMR Kinetics Experiments", *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 701-711.