

# Radialener

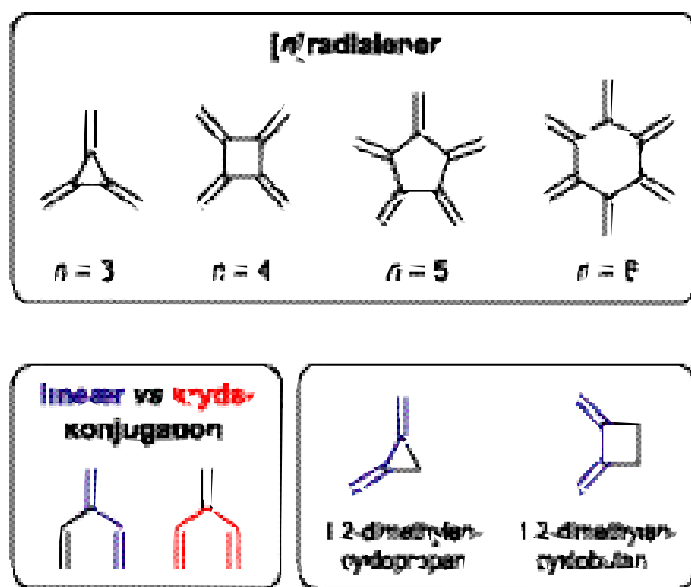
## - Konjugation på kryds og tværs

Radialener er ringe med krydskonjugation, og det giver interessante elektroniske egenskaber. De reduceres let, hvilket tyder på en gevinst af aromaticitet

Af Mogens Brøndsted Nielsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Radialener er ringe med dobbeltbindinger, der stikker ud fra kernen - ligesom stråler fra en skinnende sol (deraf navnet). De har vist sig at have interessante kromofore og redox-egenskaber.

De er præcist defineret cykliske *exo*-methylencykloalkaner med den generelle formel  $C_nH_n$  (figur 1) [1]. [3]Radialenen har bruttoformlen  $C_6H_6$  ligesom benzen, men i benzen er dobbeltbindingerne konjugerede med hinanden i ringen (endocykliske). De exocykliske dobbeltbindinger i [3]radialenen er derimod cyklisk krydskonjugerede.



Figur 1.

Den lineære konjugation i radialener kan kun strække sig over to nabo-dobbeltbindinger. Krydskonjugationens bidrag til elektronernes delokalisering kan derfor afgøres ved at sammenligne radialener og *s-cis*-diener. Beliggenheden af den elektroniske  $\pi\pi^*$ -overgang afslører størrelsen af det konjugerede system. Absorptionsmaksimaet ( $\lambda_{\max}$ ) ændrer sig med 57 nm fra 1,2-dimethylencyklopropan til [3]radialenen ( $\lambda_{\max} = 289$  nm) og med 48 nm fra 1,2-dimethylencyklobutan til [4]radialenen ( $\lambda_{\max} = 296$  nm). Disse markante rødsift tilskrives en større  $\pi$ -elektron delokalisering i radialenerne. Som forventeligt viser røntgenkrytallografiske undersøgelser da også, at de små radialener er plane, mens [6]radialenen er »stolformet«. Fravær af cyklisk krydskonjugation i stolformen resulterer i, at  $\pi\pi^*$ -overgangen ved 220 nm ligger tæt på butadiens [1].

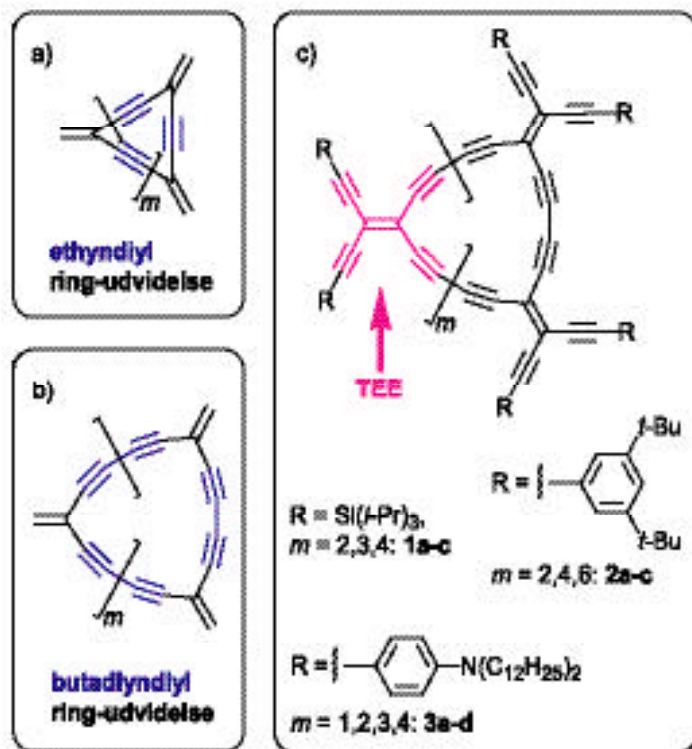
### »Udvidede« radialener

Såkaldte »udvidede« radialener har enten ethyndiyl- eller

butadiyndiyl-broer i ringen imellem hvert par af exocykliske dobbeltbindinger (figur 2a,b). Ringudvidelse vha.  $C_2$ -ethyndiyl-enheder hedder »ring-carbomerisering« [2]. Hvordan opfører sådanne systemer sig nu? Er cyklisk elektrondelokalisering til stede, eller skal de beskrives som sammensat af lineært konjugerede enheder?

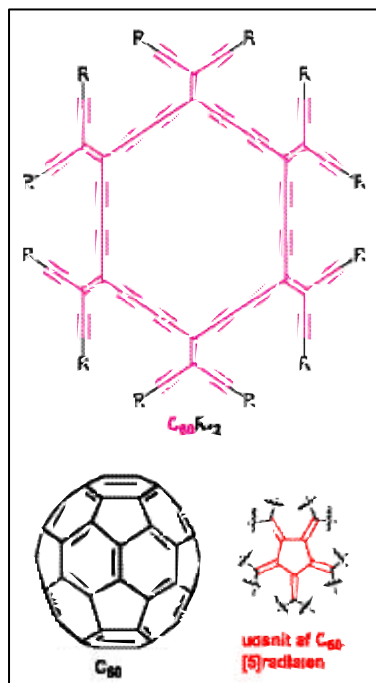
For at besvare dette spørgsmål besluttede vi os for at syntetisere en række butadiyndiyl-udvidede radialener. Vi bruger *geminalt*-substituerede derivater af tetraethynylethen (TEE) [3]. TEE er et plant  $\pi$ -system med i alt ti kulstofatomer. Tre serier (1a-c, 2a-c og 3a-d, figur 2c) blev fremstillet, med hhv. triisopropylsilyl, 3,5-di(*tert*-butyl)phenyl og *N,N*-bis(dodecyl)-*p*-aminophenyl som perifere substituenten (R). Disse udvidede radialener betegnes som perethynylerede pga. de ydre ethynyl-grupper.

Radialenerne 2a-c blev dannet i et samlet udbytte på 31% ved ringslutning af TEE-dimerer, dvs. udgangsforbindelser, hvor to TEE-enheder allerede er sat sammen ét sted. Derfor dannes kun [n]radialener med et lige antal TEE-enheder ( $n = 4, 6, 8$ ).



Figur 2. Definition af ethyndiyl- (a) og butadiyndiyl- (b) udvidede radialener. Perethynylerede udvidede radialener (c) med forskellige perifere substituenten er blevet syntetiseret og karakteriseret [3]. TEE = tetraethynylethen.

Det var muligt at isolere og karakterisere en [8]radialen (**2c**) med otte TEE-enheder og en diameter på et par nanometer. Selvom ringslutningen foretages i fortyndede opløsninger (ca. 0,3 mM), fås også lineære forbindelser som biprodukter. Med [8]radialenen er grænsen sandsynligvis nået for, hvor store ringe af denne type, der kan fremstilles ved denne metode. TEE-baserede [6]radialener har en kerne af 60 kulstofatomer ligesom Buckminsterfullerenen,  $C_{60}$  (figur 3). Det lykkedes at bestemme krystalstrukturen af [6]radialenen **2b** (figur 4) [3].



Figur 3. Den perethynylede kerne af en udvidet [6]radialen er isomerisk med Buckminsterfullerenen  $C_{60}$ . Hver »femkant« i  $C_{60}$  svarer strukturelt til en [5]radialen.

Figur 4. Krystalstrukturen af den udvidede [6]radialen **2b** med tolv perifere 3,5-di(tert-butyl)phenyl-substituenten viser, at den cykliske kerne er stolformet ligesom cyklohexan. Radialener ligner skinnende sole, deraf navnet. Forside på Chem. Eur. J. (2001, vol. 7, issue 15) [3] gengivet med tilladelse fra Wiley-VCH (Copyright).

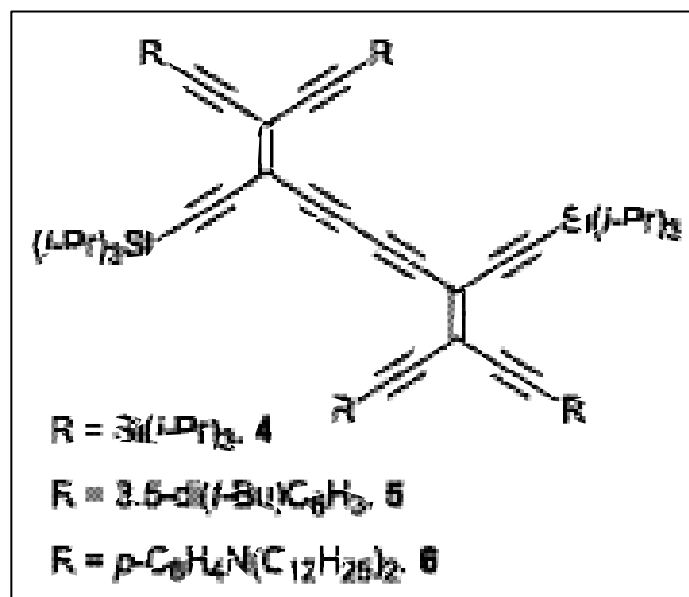


$C_{60}$  er opbygget af  $sp^2$ -hybridiserede kulstofatomer arrangeret i fem- og sekskanter. Alle femkanterne (12 i alt) er isoleret fra hinanden af sekskanter. Fordi alle dobbeltbindinger sidder i sekskanterne, udgår fem exocykliske dobbeltbindinger fra hver femkant. Disse femkanter svarer strukturelt til [5]radialener (figur 3).

### Radialener er effektive solskærme

De udvidede radialener er meget stærke kromoforer. For **3d** måles eksempelvis ekstinktionskoefficienter helt op til  $2,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  og en absorption helt ud til næsten 750 nm. Til sammenligning når absorptionen for TEE-dimeren **6** »kun«

ud til 650 nm (figur 5). Det er netop interessant at sammenligne radialenerne og de tilsvarende acykliske TEE-dimerer **4**, **5** og **6**. En sådan sammenligning kan belyse graden af cyklisk krydskonjugation, idet den længst mulige lineære konjugationsvej i radialenerne kun kan strække sig over to TEE-enheder. Som forventet er de kromofore egenskaber meget afhængige af de ydre substituenten R, mens ringstørrelsen overraskende kun har lille betydning for beliggenheden af absorptionen med lavest energi. Til gengæld observeres for alle tre radialen-serier et rødsift ift. de acykliske dimerer, omend det er mest markant for **3a-d** vs. **6**. Den elektroniske overgang tilskrives i serierne **2a-c** og **3a-d** en intramolekylær ladningsoverførsel fra de perifere donorenheder til den cykliske kerne. Resultaterne viser: at cyklisk krydskonjugation bidrager til elektrondelokaliseringen i de udvidede radialener og støttes af perifere elektrondonorer [3].



Figur 5. Acykliske TEE-dimerer.

### De elsker elektroner

Den cykliske kernes evne til at modtage elektroner afsløres af elektrokemiske målinger. De blev udført i samarbejde med Maurice Gross' gruppe i Strasbourg [3]. [3]-[6]Radialenerne kan modtage fra to til fem elektroner (afhængigt af de perifere grupper og ringstørrelsen) og er langt bedre elektronacceptorer end de acykliske forbindelser. Især reduceres [3]- og [4]radialener meget let, og de adskiller sig markant fra [5]- og [6]radialener. Eksempelvis sker den første reduktion af [4]radialenen **1a** ved et potentiale (-1,08 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ;  $\text{Fc}$  = ferrocen), der er 190 mV mindre negativt end for [6]radialenen **1c** og hele 440 mV mindre negativt end for TEE-dimeren **4**.

Spørgsmålet er nu:

Kan drivkraften for den lette reduktion af de små ringe forklares ved en gevinst af aromaticitet, og kan vi udvide Hückels  $4n+2$  regel til at gælde for krydskonjugerede systemer?

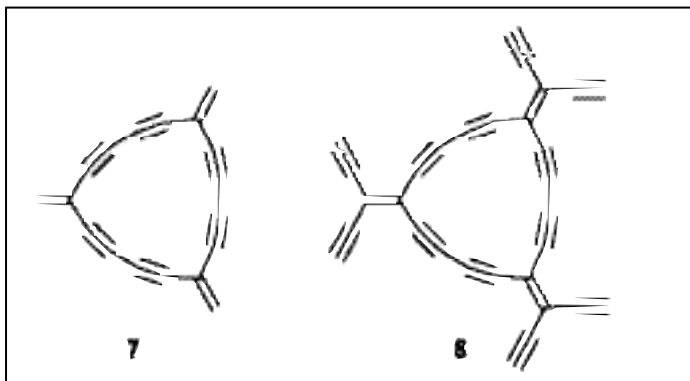
### Støtte fra kvantekemien

De cykliske kerner forventes at være plane for [3]- og [4]radialenerne. Det bekræftes af beregninger, men desværre findes endnu ingen krystallografiske data.

For at studere fortolkningen baseret på en gevinst af aromaticitet ved reduktion allierede vi os med Christine Lepetit og Remi Chauvin i Toulouse. De har udført kvantekemiske beregninger på andre cykliske  $\pi$ -systemer, deriblandt udvidede annulener, dvs. lineært konjugerede ring-carbomerer [4]. Som ➤

mål for magnetisk aromaticitet og anti-aromaticitet (diatropisk vs. paratropisk *ring current*) har Paul von Ragué Schleyer indført den såkaldte NICS-værdi, *Nucleus Independent Chemical Shift* [5]. Negative NICS-værdier indikerer aromaticitet og positive værdier anti-aromaticitet. Benzen er karakteriseret ved en NICS-værdi på -8,0 ppm og cyklobutadien ved en på +27,6 ppm.

NICS-beregninger blev foretaget på de to [3]radialener **7** og **8** (figur 6) i deres neutrale, monoanioniske og dianioniske former [6]. Følgende NICS-værdier beregnes: **7** / **7**<sup>-</sup> / **7**<sup>2-</sup>: +1,5/-2,2 / -3,7 ppm; **8** / **8**<sup>-</sup> / **8**<sup>2-</sup>: -1,2/-2,3/-4,6 ppm. Neutral **7** er altså svagt anti-aromatisk, men NICS-værdien skifter fortegn for monoanionen og falder yderligere for dianionen. Den neutrale forbindelse **8** er allerede svagt aromatisk, men igen falder NICS-værdien ved optag af i alt to elektroner. For både **7** og **8** observeres det, at længden af multiple bindinger forøges ved elektronoptag, mens længden af enkeltbindinger formindskes. Dvs. der sker en vis udligning af bindingslængder ved reduktion. Med andre ord: beregningerne viser, at de reducerede radialener er både magnetisk og strukturelt aromatiske. Det støtter hypotesen om, at en gevinst af aromaticitet er drivkraften bag den lette reducerbarhed.



Figur 6. Udvidede [3]radialener studeret vha. beregninger [6].

Elektronfordelingen i forbindelsen **7** og dens anioner blev nu analyseret vha. ELF-metoden (Electron Localization Function), hvilket muliggør opskrivningen af de vigtigste resonansformer og deres procentvis bidrag til resonanshybridet. Så beregnes et gennemsnitligt antal  $\pi$ -elektroner i den cykliske del på 13,20 for neutral **7** og 14,00 for dianionen **7**<sup>2-</sup>. Værdien for dianionen opfylder netop Hückels  $4n + 2$  aromaticitetsregel ( $n = 3$ ), hvis gyldighed ser ud til at kunne udvides til plane krydskonjugerede ringe (figur 7).



Figur 7. Ved to-elektronreduktion af butadiyndiyl-udvidet [3]radialen fås et cyklisk system indeholdende 14  $\pi$ -elektroner. Disse »elektroniske bilister« skal blot forblive i »rundkørslen« og ignorere »frakørslerne«, så er Hückels  $4n + 2$  regel opfyldt. Forside på Chem. Eur. J. (2003, vol. 9, issue 20) [6] gengivet med tilladelse fra Wiley-VCH (Copyright).

## Hvad sker der nu?

Ud over at bidrage til en fundamental forståelse af cyklisk  $\pi$ -elektrondelokalisering og begrebet krydskonjugation kan radialener muligvis finde materialekjemiske anvendelsesmuligheder som følge af de interessante kromofore og redox-egenskaber.

Radialenernes elektroniske egenskaber er markant forskellige fra de tilsvarende acykliske, krydskonjugerede dendralener. Studier viser, at krydskonjugation er stort set ikke-eksisterende i dendralenerne [7]. Vi har for nylig syntetiseret og karakteriseret en række butadiyndiyl-udvidede dendralener og konstaterer, at selvom krydskonjugation ikke kan helt negligeres i disse systemer, så spiller den kun en underordnet rolle [8].

Syntese af store acetylenbaserede  $\pi$ -systemer udgør det felt, der på engelsk betegnes »Acetylenic Scaffolding« [9], et felt som nyder godt af en lang række effektive metalkatalyserede C-C-koblingsreaktioner. Og vi er ikke kun begrænset til molekylært »stilladsarbejde« i én og to dimensioner! I 2002 lykkedes det eksempelvis Diederich m.fl. [10] at syntetisere en butadiyndiyl-udvidet *cubane*. I hvert af kubens otte hjørner, som er  $sp^3$ -hybridiserede kulstofatomer, er en methoxygruppe. Selve kuben indeholder 56 kulstofatomer, dvs. kun fire færre end i  $C_{60}$ . Den elegante syntesestrategi - baseret på trinvis acetylen-acetylen-koblingsreaktioner - repræsenterer således et stort skridt imod en effektiv totalsyntese af  $C_{60}$ .

## Taksigelser

En stor tak rettes til Prof. François Diederich på Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) i Zürich, hvor undertegnede deltog i udviklingen af dette projekt. Lektor Carsten Christophersen på Københavns Universitet takkes for gennemlæsning og konstruktiv kritik under udarbejdelse af denne artikel. Både det svejtsiske og danske forskningsråd takkes for finansiell støtte.

E-mail-adresse:

Mogens Brøndsted Nielsen: mbn@kiku.dk

## Referencer

1. H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 931-954 (1992).
2. R. Chauvin, *Tetrahedron Lett.*, 36, 397-400 (1995).
3. M. B. Nielsen, M. Schreiber, Y. G. Baek, P. Seiler, S. Lecomte, C. Boudon, R. R. Tykwinski, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, P. J. Skinner, C. Bosshard, P. Günter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, 7, 3263-3280 (2001).
4. C. Lepetit, C. Godard, R. Chauvin, *New J. Chem.*, 25, 572-580 (2001).
5. P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6317-6318 (1996).
6. C. Lepetit, M. B. Nielsen, F. Diederich, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, 9, 5056-5066 (2003).
7. H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23, 948-960 (1984).
8. E. Burri, F. Diederich, M. B. Nielsen, *Helv. Chim. Acta*, 85, 2169-2182 (2002).
9. M. B. Nielsen, F. Diederich, *Synlett*, 544-552 (2002); M. B. Nielsen, F. Diederich, *The Chemical Record*, 2, 189-198 (2002).
10. P. Manini, W. Amrein, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 4339-4343 (2002).

