

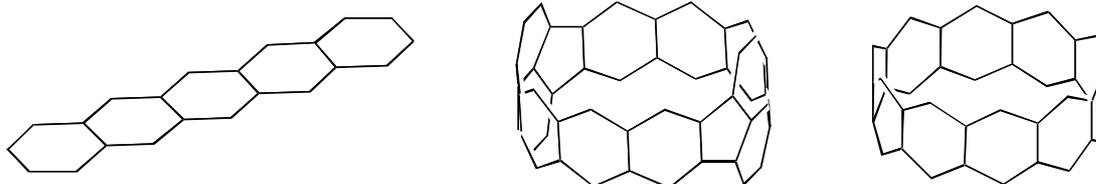
10. AM1-Berechnung cyclischer Fluoranthene, Cyclacene und linearer Acene

Die bisher nicht vollständig geglückte Aromatisierung von **57** wirft die Frage nach möglichen Ursachen auf.

Aus den Experimenten zur Aromatisierung deutet sich die Rolle der Spannung an, aber auch andere Gründe sind in Betracht zu ziehen. Neben der Wahl und Durchführung der experimentellen Methoden, kommen insbesondere Ursachen, die auf inhärente Eigenschaften des vollständig aromatisierten Cyclus **60** zurückzuführen sind, in Frage, wie dessen thermodynamische und kinetische Labilität.

Eine endgültige Beantwortung der Frage ist erst nach einer erfolgreichen Synthese von **60**, oder ähnlichen Verbindungen, mit daran anschließenden experimentellen Untersuchungen möglich, jedoch können theoretische Methoden erste Hinweise liefern.

Während die Cyclacene als Prototypen gürtelförmiger PAHs seit vielen Jahren im Blickpunkt des Interesses der theoretischen Chemie stehen⁸ und auch in jüngster Zeit verstärkt bearbeitet werden, sind offenbar keine Arbeiten zu den Eigenschaften nicht alternierender gürtelförmiger PAHs wie **60** erschienen. Im folgenden soll daher der Versuch einer ersten Einordnung derartiger gürtelförmiger PAHs unternommen werden. Als theoretische Methode wurde die semiempirische AM1-Methode⁶² gewählt, die es zum einen erlaubt, mit den zur Verfügung stehenden Ressourcen, elektronische und thermodynamische Eigenschaften auch größerer Moleküle zu berechnen. Zum anderen liegen eine Reihe von Arbeiten vor, die auf diesem theoretischen Niveau lineare $[n]$ Acene⁶³ und $[n]$ Cyclacene^{8c,d,g} behandeln. Diese Verbindungsklassen dienen in der anschließenden Diskussion als Referenzen für die Eigenschaften gürtelförmiger PAHs wie **60**.



Lineare Acene sowie Cyclacene scheinen als Referenzsysteme besonders geeignet, da **60** strukturell Eigenschaften von beiden Substanzklassen in sich vereinigt. Zum einen besitzt es die gürtelförmige, vollständig konjugierte Struktur der Cyclacene und zum anderen formal individuelle, durch Fünfringe annelierte, lineare Aceneinheiten. Die linearen Acene bilden zudem eine Verbindung zur präparativen Chemie, da die ersten Vertreter dieser homologen Reihe bis zum Heptacen synthetisiert⁶⁴ werden konnten und somit experimentelle Bezugswerte liefern. Daneben bietet sich das Heptacen, als größtes bisher isoliertes lineares Acen, als Referenz für das mit den gegenwärtigen synthetischen Methoden machbare an. Diese „Heptacengrenze“ dient in der weiteren Diskussion als Orientierungspunkt zur Abschätzung der Stabilität und Handhabbarkeit eines vollständig aromatisierten Cyclus **60**.

Die weitere Diskussion gliedert sich in vier Abschnitte

- Zur Vereinfachung der Diskussion der berechneten Moleküleigenschaften soll zunächst eine einfache aber eindeutige Nomenklatur für Verbindungen vom Typ **60** eingeführt werden. Dies scheint notwendig, da zur besseren Beurteilung der Eigenschaften auch eine Reihe homologer Verbindungen und offenkettiger Modellverbindungen diskutiert werden, die anders nur mit sehr unhandlichen Namen eindeutig zu benennen sind.
- Im zweiten Abschnitt wird, unter teilweiser Vorwegnahme von Ergebnissen der folgenden Abschnitte, die Ausgangsfrage nach möglichen Ursachen der noch nicht bewerkstelligten Aromatisierung diskutiert.
- In Abschnitt drei steht die Frage nach der Natur von Verbindungen wie **60** im Vordergrund, insbesondere das Ausmaß der Delokalisierung des π -Systems und deren Abhängigkeit von der Größe des π -Systems. Hierzu werden cyclische Verbindungen mit entsprechenden offenkettigen Modellverbindungen verglichen.
- Der vierte Abschnitt befaßt sich mit der Beurteilung der Zuverlässigkeit der erhaltenen Ergebnisse.

10.1 Nomenklaturvorschlag für fluoranthenartige PAHs

Formal handelt es sich bei Cyclofluoranthene um ein cyclisches Dimer des Naphto[2,3:k]-fluoranthenes, weshalb sich die allgemeine Bezeichnung Cyclofluoranthene anbietet.

Eine Fluorantheneinheit ist durch zwei Acenuntereinheiten charakterisiert, die über einen Fünfring *peri*- bzw. *ortho*-anneliert sind (Abb. 53).

Die beiden Acenuntereinheiten werden durch zwei Parameter **p** und **q** beschrieben, wobei **p** die Zahl der Sechsringe in der *peri*-annelierten und **q** die Zahl Sechsringe in der *ortho*-annelierten Aceneinheit angibt.

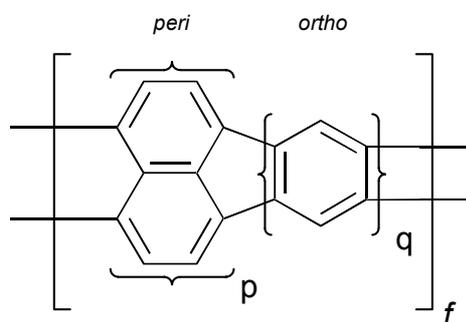


Abb. 53: Aufbau einer Fluorantheneinheit

Zur vollständigen Beschreibung oligomerer Fluoranthene muß ein dritter Parameter **f** eingeführt werden, der die Anzahl der Fluorantheneinheiten im Molekül beschreibt. Der Parameter **f** unterscheidet sich qualitativ von **p** und **q**, die die Zahl bestimmter Strukturelemente wiedergeben, in dem Sinne, daß er die Anzahl von Wiederholungseinheiten beschreibt, ähnlich einem Polymerisationsgrad. Um diesen qualitativen Unterschied zu verdeutlichen wird er kursiv geschrieben.

In der Reihenfolge **f,p,q** werden die drei Parameter, ähnlich den [*n*]Cyclacenen, in eckigen Klammern, durch Kommata getrennt, vor die Bezeichnung der Substanzklasse gestellt. Für den Grundkörper von **60** ergibt sich so [2,2,3]Cyclofluoranthene.

Alle drei Parameter können unabhängig voneinander variiert werden, wobei **f** jede positive ganze Zahl annehmen kann, **p** und **q** alle positiven ganzen Zahlen einschließlich null (wenn auch nicht gleichzeitig). Nimmt **f** den Wert 1 an, so ist seine Angabe optional und kann weggelassen werden ([1,2,5] ≡ [2,5]).

Aus der Möglichkeit, daß sowohl q als auch p die Werte 0 und 1 annehmen können, leiten sich auch Strukturen ab, die nicht als Cyclofluoranthene bezeichnet werden können. So ergibt sich für $p = 2$ und $q = 0$ die Struktur eines cyclischen Perylens (Abb. 54), wie es von Vögtle postuliert wurde⁶⁵ und Gegenstand aktueller Untersuchungen von Bodwell²¹ ist. Für $p = 1$ und $q = 0$ ergibt sich die Struktur eines cyclischen p -Phenylens, für $p = 0$, $q = 1$ die eines cyclischen Biphenylens. Schließlich ergibt die Parameterkombination $p = q = 1$ ein verbrücktes cyclisches p -Phenylen, dessen Verknüpfungsmuster als offenkettiges Leiterpolymer (Polyindenoinden) von Scherf und Müllen⁶⁶ dargestellt werden konnte.

Im weiteren wird daher die allgemeinere Bezeichnung *Circocene* (CC) für solche gürtelförmigen Aromaten verwendet, deren Strukturen sich durch die Parameter $[f,p,q]$ vollständig beschreiben lassen.

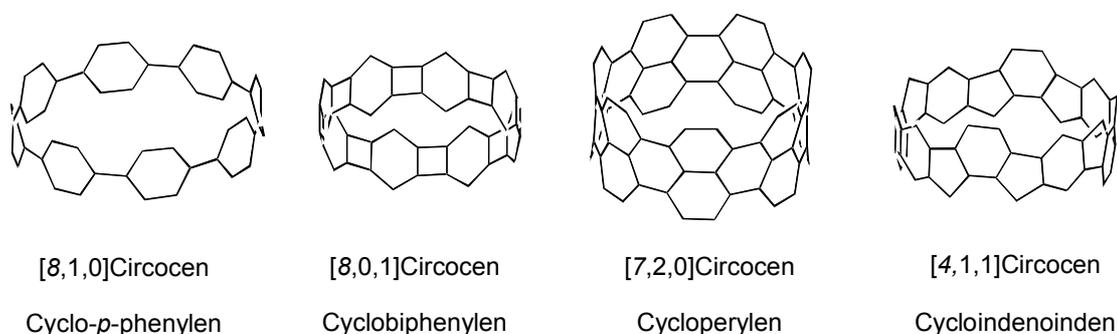


Abb. 54: Nicht fluoranthenartige Circocene

Neben Circocenen, die sich durch ein einfaches f,p,q Tripel beschreiben lassen und daher als *einfache Circocene* bezeichnet werden, sind auch solche denkbar, die aus unterschiedlichen Untereinheiten aufgebaut sind. Die einzelnen Untereinheiten werden jeweils durch ein Parametertripel beschrieben ($[f,p,q: f',p',q':...]$) und durch einen Doppelpunkt voneinander getrennt. Die Reihenfolge der f,p,q -Tripel richtet sich nach der Abfolge der Untereinheiten im Molekül, wobei die Einheit mit dem größten p , oder bei gleichem p , die mit dem größten q zuerst aufgeführt wird. In Anlehnung an die IUPAC Fusion-Nomenklatur für PAHs wird dazu das Molekül so orientiert, daß diese Untereinheit vorne rechts zu liegen kommt und die weiteren von rechts nach links aufgeführt werden.

Circocene, die durch mehrere f,p,q -Tripel beschrieben werden müssen, werden als *gemischte Circocene* bezeichnet.

Die gemischten Circocene lassen sich weiter in drei Gruppen unterteilen. Solche, die gleiche **p** aber unterschiedliche **q** haben und daher als **q-gemischte Circocene** bezeichnet werden, solche mit gleichem **q** aber unterschiedlichem **p**, die als **p-gemischte Circocene** bezeichnet werden, und schließlich solche die sich sowohl in **p** und **q** unterscheiden und als **p,q-gemischte Circocene** bezeichnet werden (Abb. 55).

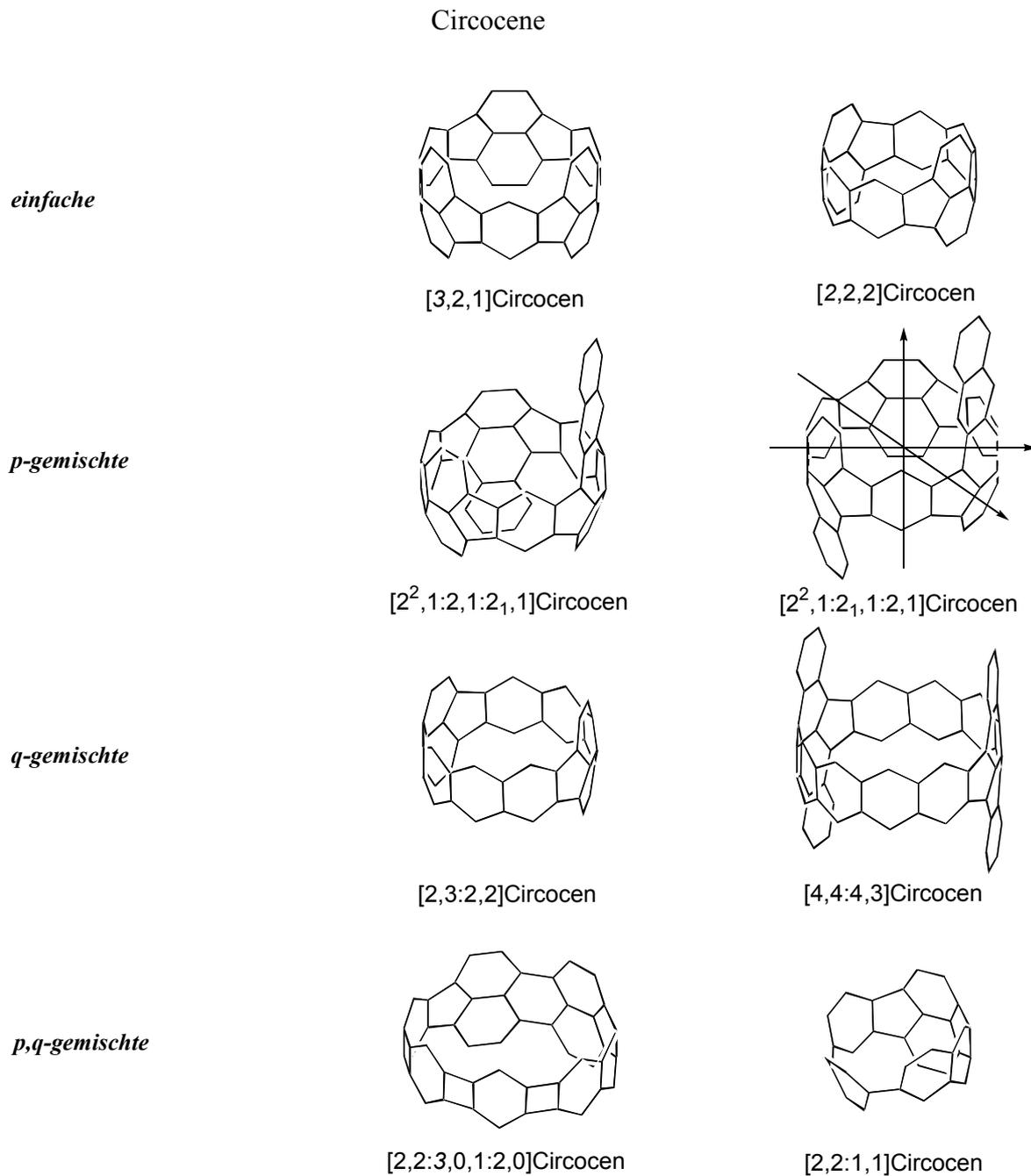


Abb. 55: Beispiele für die Anwendung des **f,p,q**-Nomenklatorsystems

Durch eine Erweiterung werden auch stereochemische Aspekte erfaßt, die für Verbindungen mit $p > 2$ auftreten können. So gibt es für das [2,3,2]Circocen zwei Strukturisomere. Die zusätzlichen Benzolringe an der *peri*-annelierten Aceneinheit können in diesem Molekül entweder auf der selben oder auf der entgegengesetzten Seite der makrocyclischen Ringebene stehen. Um dies zu beschreiben ist es notwendig, zwei zusätzlicher Hilfsparameter r und s einzuführen. Der Parameter r gibt die Anzahl der zusätzlichen Benzolringe über der makrocyclischen Ringebene an, und s die, die unterhalb der Ringebene liegen. Die Parameter werden an p hoch bzw. tiefgestellt (p^r_s). Damit lassen sich die zwei Isomere des [2,3,2]Circocen als [2,2¹,2]Circocen bzw. [2¹,2:2₁,2]Circocen unterscheiden. Sind die zusätzlichen Benzolringe einer *peri*-annelierten Aceneinheit symmetrisch zur makrocyclischen Ringebene angeordnet, ist die Anwendung der Hilfsparameter nicht erforderlich ([2,4,2]Circocen statt [2,2¹₁,2]Circocen). Dies gilt auch für Verbindungen deren Bezeichnung bereits ohne die Hilfsparameter eindeutig ist (z. B. [3,2:2,1]Circocen). Weiter wird das Molekül zur Benennung so orientiert, daß die maximale Anzahl der Benzolringe der größten *peri*-annelierten Aceneinheit über der makrocyclischen Ringebene liegen ($r \geq s$) (z.B. [2²,4:2₁,1]CC nicht [2₂4:2¹,1]CC).

Für Circocene mit mindestens drei unterschiedlichen Fluorantheneinheiten können schließlich auch stereoisomere Verbindungen auftreten. Um sie eindeutig zu benennen wird das Molekül so orientiert, daß die *peri*-annelierte Aceneinheit mit dem größten p (einschließlich r) im vorderen, oberen, rechten Oktant eines kartesischen Koordinatensystem liegt, mit dem Ursprung im Zentrum des Makrocyclus. Die übrigen Untereinheiten werden dann wieder von rechts vorne nach links aufgeführt.

Obwohl dieser Nomenklaturvorschlag für gürtelförmiger PAHs abgeleitet wurde, können mit dem f,p,q -System auch offenkettige Verbindungen und Polymere einfach und anschaulich bezeichnet werden, die sonst nur schwer zu benennen sind. So ergibt sich z. B. der Name des PAH **5** (Abschn. 2) einfach zu [6,2,1:2,0]Fluoranthene und die Namen der Polymere **1-4** zu [2,1]PFA, [2,3]PFA, [2,3:2,0]PFA und [2,3:2,2,1]Polyfluoranthene.

Durch seine einfache und breite Anwendbarkeit auf eine Vielzahl strukturell z. T. sehr unterschiedlicher Verbindungen, einschließlich stereochemischer Aspekte, kann das vorgestellte f,p,q -Nomenklatursystem als wertvolles Hilfsmittel für die Diskussion zukünftiger präparativer und theoretischer Arbeiten an solchen Verbindungen dienen.

10.2 Vergleich von linearen Acenen, Cyclacenen und Circocenen

Anlaß zur theoretischen Betrachtung der Circocene war, wie erwähnt, die Fragestellung ob sie stabil genug sind, um isolierbar zu sein, und ob sich gegebenenfalls aus Berechnungen Anhaltspunkte für mögliche Ursachen der bisher erfolglosen Synthesversuche zum hexylsubstituierten [2,2,3]Circocen ableiten lassen.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden Berechnungen zu den einfachen [2,2,q]Circocenen mit $q = 1-5$ und den q-gemischten [2,q:2,q-1]Circocenen mit $q-1 > 0$ auf RHF-AM1-Niveau durchgeführt. Als Referenzsysteme dienen zum einen die [n]Acene mit $n = 1-12,15$ ($n =$ Zahl der annelierten Sechsringe), die von Notario⁶³ auf AM1-Niveau untersucht wurden und gute bis sehr gute Korrelationen mit den zu Verfügung stehenden experimentellen Daten (bis Heptacen) zeigen. Als zweite Verbindungsklasse werden die [n]Cyclacene mit $n = 4-16$ als Referenzsysteme herangezogen, von denen bisher kein Vertreter isoliert werden konnte, was ihrer postulierten hohen Reaktivität zugeschrieben wird. Die Daten der Cyclacene beruhen z. T. auf Neuberechnungen der von Türker^{8c,d,g} publizierten Werte für $n = 4-9$. Die Begründung für diese Neuberechnung wird in Abschnitt 10.4 gegen. Die Ausdehnung der Berechnungen auf $n = 16$ war auf Grund der Größe des [2,2,5]Circocens notwendig.

Da in diesem Abschnitt die Ausgangsfragestellung nach der relativen Stabilität von Acenen, Cyclacenen und Circocenen im Vordergrund steht, erfolgt eine detaillierte Besprechung der Strukturen der Circocene erst in Abschnitt 10.3.

Allgemeine Methode

Alle Strukturen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Hilfe der semiempirischen AM1-Methode unter restricted Hartree-Fock (RHF) Bedingungen und Verwendung des Polack-Ribiere Algorithmus mit dem Programm *HyperChem 6.03*⁶⁷ ohne Symmetrieeinschränkungen Geometrie optimiert, wobei der Gradientenwert (RMS) auf 0,01 kcal/Å und die Konvergenzgrenze auf 0,0001 kcal/mol festgelegt wurde.

10.2.1 Orbitalenergien von linearen Acenen, Cyclacenen und Circocenen

Die Energien der HOMOs (höchste besetzte Molekülorbitale) und LUMOs (niedrigste unbesetzte Molekülorbitale) können nützliche Hinweise auf einige wichtige Moleküleigenschaften liefern. So lassen sich nach dem Koopmann'schen Theorem⁶⁸ das erste Ionisationspotential (IP) einer Verbindung in guter Näherung mit dem negativen Wert der Energie des HOMOs und die Elektronenaffinität (EA) mit dem negativen Wert des LUMOs identifizieren.

$$\text{IP} \equiv -\varepsilon_{\text{HOMO}}$$

$$\text{EA} \equiv -\varepsilon_{\text{LUMO}}$$

Das IP und die EA bieten ein Maß dafür wie leicht ein Elektron aus dem Molekül entfernt bzw. von diesem Molekül aufgenommen wird, was als Anhaltspunkt für eine diesbezügliche Reaktivität gewertet werden kann. Die Arbeit von Notario⁶³ zeigt, daß die IPs der linearen Acene, wie auch andere berechnete Eigenschaften, gut mit den experimentellen Daten korrelieren. Am Beispiel der IP ist dies in Abbildung 56 dargestellt.

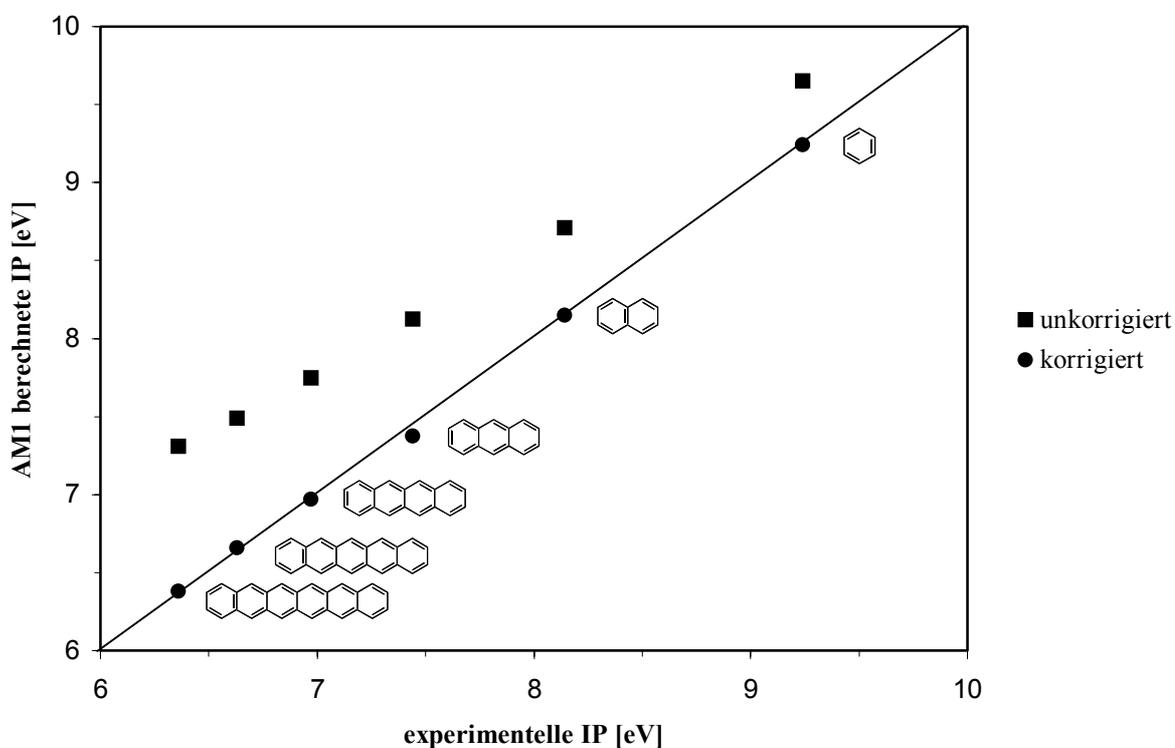


Abb. 56: AM1 berechnete gegen experimentelle IPs für lineare Acene nach Notario⁶³

Die aus den HOMO Energien berechneten IPs zeigen zwar durchweg zu große Werte (ϵ_{HOMO} zu klein), lassen sich aber über eine einfache lineare Gleichung (Gl. 1) sehr gut auf die experimentellen Werte skalieren. Eine ähnliche Beziehung wurde für die EA gefunden (Gl. 2).

$$\text{IP} = - (1,22\epsilon_{\text{HOMO}} + 2,535) \quad \text{Gl. 1}$$

$$\text{EA} = - (1,27\epsilon_{\text{LUMO}} + 0,506) \quad \text{Gl. 2}$$

Die HOMO-, LUMO-Energien für lineare Acene ($n = 1-12,15$), Cyclacene ($n = 4-16$) und Circocene ($[2,2,q]$, $[2,q:2,q-1]$ $q = 1-5$, $q-1 > 0$) sind in Abbildung 57 wiedergegeben. Als Bezugsgröße wurde hier die Gesamtzahl der π -Elektronen gewählt, da die Zahl der annelierten Sechsringe (n), wie für den Vergleich von linearen Acenen und Cyclacenen üblich, für die Circocene wenig aussagekräftig ist. Die π -Elektronenzahl der linearen Acene berechnet sich zu $4n+2$, die der Cyclacene zu $4n$ und die der Circocene zu $\Sigma f(4(\mathbf{p} + \mathbf{q} + 1))$ (z. B. $[2,2,3]$ Circocen $\equiv 48 e^-$). Neben den Orbitalenergien sind als horizontale Linien die HOMO- und LUMO-Energien des Heptacens, dem bisher größten isolierten linearen Acen, hervorgehoben („Heptacengrenze“).

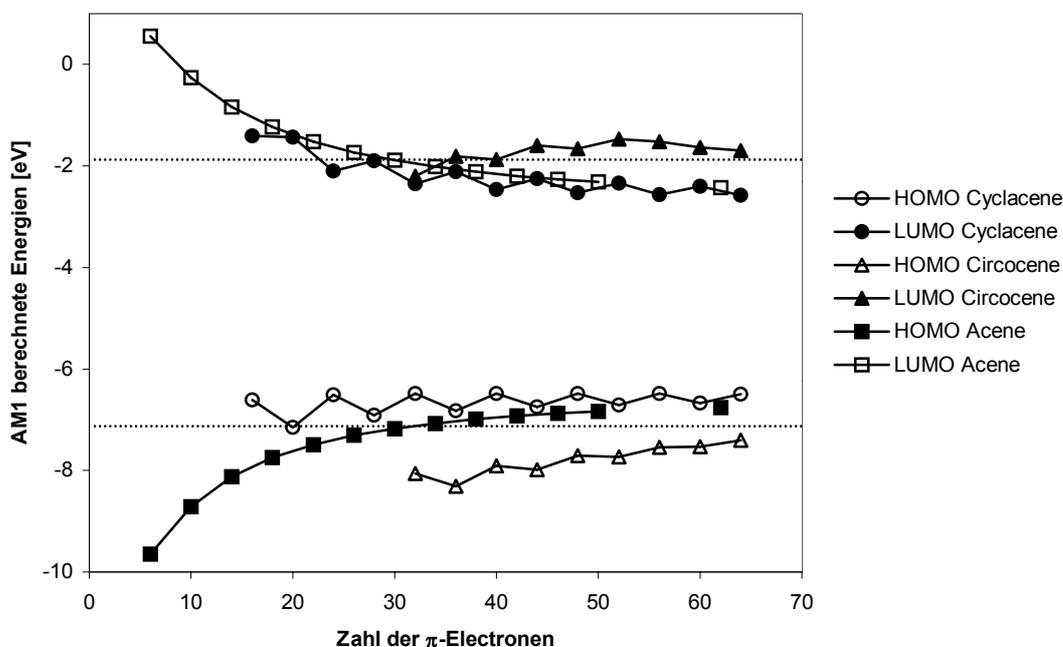


Abb. 57: AM1 berechnete HOMO-, LUMO-Energien der linearen Acene, Cyclacene und Circocenen gegen die π -Elektronenzahl. Horizontale Linien = „Heptacengrenze“

Mit Ausnahme der LUMO-Energien des [4]Cyclacens und des [5]Cyclacens, liegen alle anderen Orbitalenergien der Cyclacene innerhalb bzw. an der Grenze des Bereichs, der für die linearen Acene bisher synthetisch nicht zugänglich ist. Insofern bestätigen diese Werte rein qualitativ die trotz einiger Versuche bisher nicht gelungene Synthese eines Cyclacens. Die Orbitalenergien der Circocene dagegen liegen, mit Ausnahme des LUMOs des [2,2,1]Circocens, außerhalb dieses Bereichs, woraus man einen ersten Anhaltspunkt für die größere Stabilität der Circocene im Vergleich zu den Cyclacenen ableiten kann. Anders ausgedrückt sollten die Circocene schwerer oxidierbar und schwerer reduzierbar sein, als lineare Acene und Cyclacene mit vergleichbarer bzw. gleicher Elektronenzahl.

Auf die Dichotomie bzw. Alternanz der Orbitalenergien der Cyclacene und Circocene wird in Abschnitt 10.3 näher eingegangen.

Die Differenz der HOMO- und LUMO-Energien, die HOMO-LUMO-Lücke, ist eine weitere Größe, die Aufschluß über die Stabilität eines PAHs geben kann. So bestehen Zusammenhänge zwischen der HOMO-LUMO-Lücke (Bandlücke E_g), UV-Übergängen und der Reaktivität eines PAHs. Für viele Verbindung kann eine niedrige Anregungsenergie, die mit einer kleinen HOMO-LUMO-Lücke in Verbindung gebracht werden kann, mit einer hohen Reaktivität korreliert werden.⁶⁹ Erstmals wurde ein derartiger Zusammenhang von Clar formuliert,⁷⁰ der mit der Zunahme der *para*-Reaktivität (heute Diels-Alder-Reaktivität) einen zunehmenden bathochromen Shift der *p*-Bande (*para*-Bande) korrelierte. Die *para*-Bande in UV/Vis-Spektren von PAHs wird dem HOMO-LUMO-Übergang zugeschrieben. Diese Beziehung zwischen Reaktivität und Absorption der *p*-Bande wurde an vielen homologen Reihen bestätigt.⁷¹

Abbildung 58 zeigt die Bandlücken für die drei berechneten Verbindungsklassen. Bezüglich der oben genannten Zusammenhänge zwischen HOMO-LUMO-Lücke und Reaktivität liegen, mit Ausnahme des [5]Cyclacens, die Cyclacene wieder alle jenseits der Heptacengrenze und stützen damit ebenfalls die These, wonach unter den hier behandelten Verbindungen solche, die jenseits der Heptacengrenze liegen gegenwärtig synthetisch nicht zugänglich sind. Die HOMO-LUMO-Lücken der Circocene liegen dagegen alle oberhalb dieser Grenze im Bereich der HOMO-LUMO-Lücken von Tetracen und Hexacen. Unter Annahme der Gültigkeit des oben beschriebenen Zusammenhangs von Bandlücke und Reaktivität und der zumindest qualitativen Gültigkeit der AM1-Methode auch für die Circocene, sollten demnach zumindest die mittelgroßen Circoene, zu denen auch **60** zählt, ohne extreme Vorsichtsmaßnahmen handhabbar sein.

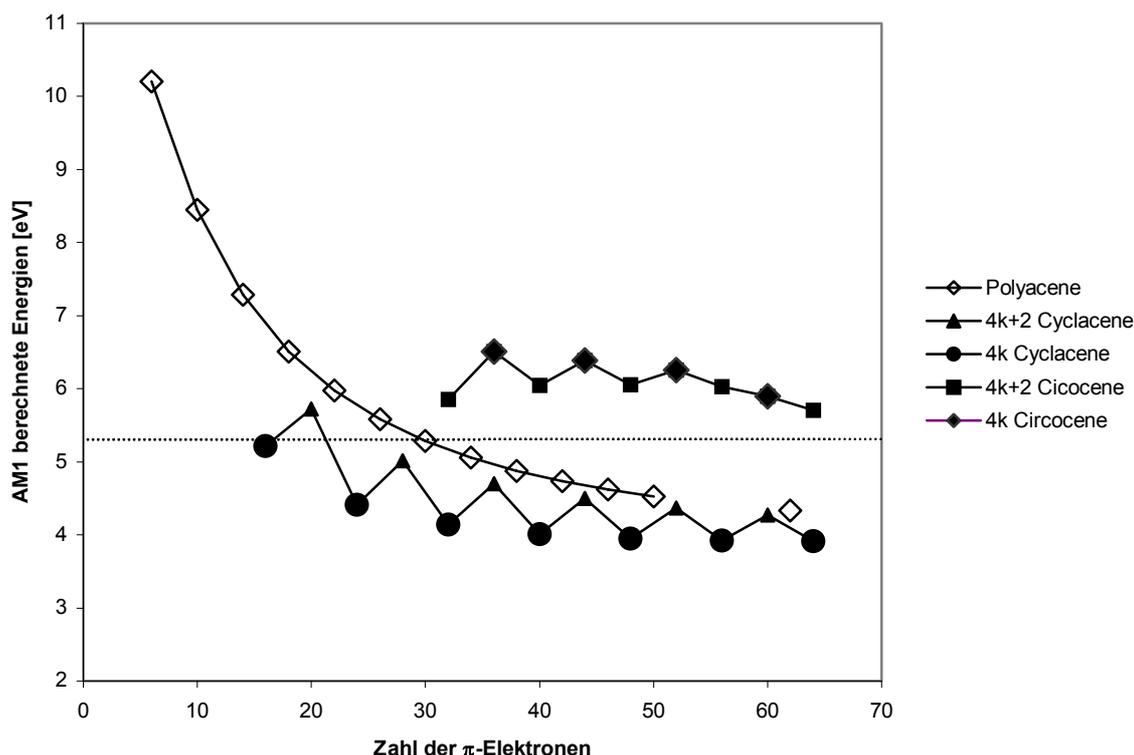


Abb. 58: AM1 berechnete HOMO-LUMO-Lücken der linearen Acene, Cyclacene und Circocene gegen die π -Elektronenzahl. (Die horizontale Linie = "Heptacengrenze"); $4k+2$ bzw. $4k = \pi\text{-e}^-$ ($k = 0,1,2,\dots$)

10.2.2 Bildungsenthalpien und Protonenaffinitäten

Als weiteres grobes Kriterium für die Stabilität einer Verbindung kann deren Bildungsenthalpie (ΔH_f) betrachtet werden. Definiert ist sie als Reaktionsenthalpie für den Aufbau aus den Elementen. Naturgemäß hängt ΔH_f daher, neben der Art der Bindungen, elektronischen und sterischen Beiträgen, stark von der Anzahl der Atome im Molekül ab. Dagegen ist die Reaktivität nur wenig von der Anzahl der das Molekül aufbauenden Atome abhängig. Diese vereinfachte Beschreibung zeigt, daß eine direkte Korrelation zwischen Reaktivität und Bildungsenthalpie in der Regel nicht aufgestellt werden kann, jedoch geben außergewöhnlich hohe oder außergewöhnlich niedrige Bildungsenthalpien, im Vergleich zu Referenzsystemen, Hinweise auf eine erhöhte bzw. reduzierte thermodynamische Stabilität, die dann oft mit einer entsprechenden Reaktivität einher geht.

Abbildung 59 zeigt die berechneten Bildungsenthalpien der linearen Acene, der Cyclacene und der Circocene als Auftragung gegen die Zahl der π -Elektronen. Die Wahl der π -Elektronenzahl als Bezugsgröße ist hier willkürlich gewählt. Die Auftragung der Bildungsenthalpien gegen irgendeine andere linear abhängige Eigenschaft der betrachteten Substanzklassen würde ein ähnliches Bild ergeben.

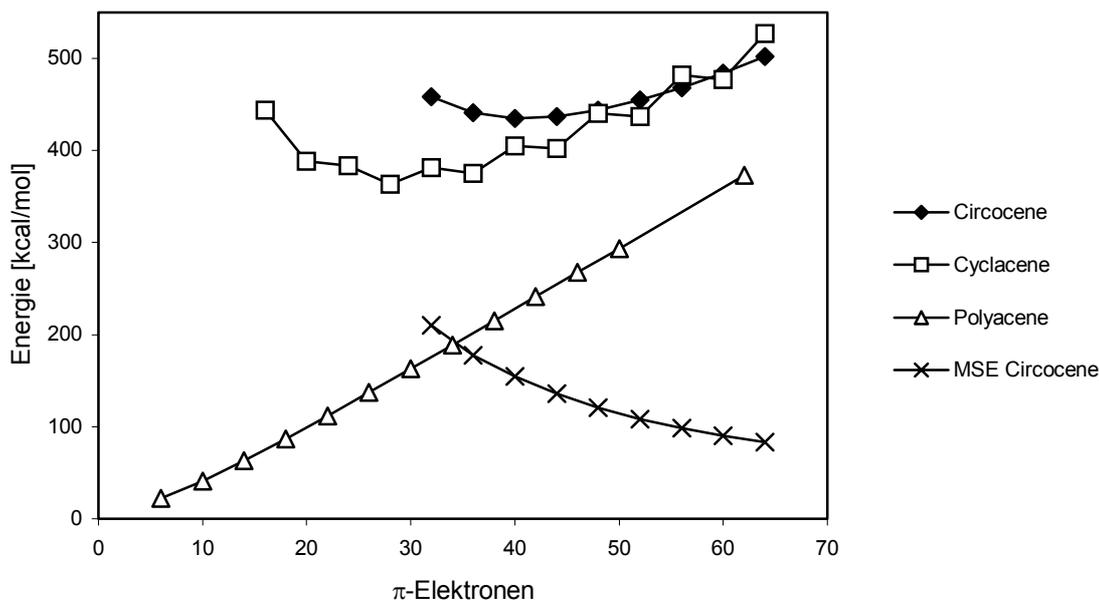


Abb. 59: AM1 berechnete Bildungsenthalpien (ΔH_f) der linearen Acene, Cyclacene und Circocene und abgeschätzte makrocyclische Spannungsenergie (MSE) der Circocene gegen die Zahl der π -Elektronen

Auffällig sind drei Charakteristika. Zum einen liegen die Bildungsenthalpien der Circocene und Cyclacene deutlich höher als die der linearen Acene, zum zweiten durchlaufen erstere jeweils ein Minimum beim [7]Cyclacene bzw. beim [2,2,2]Circocene und zum dritten zeigen hier nur die Cyclacene eine Dichotomie.

Der V-förmige Verlauf der Bildungsenthalpien der Cyclacene und Circocene und ihre im Vergleich zu den linearen Acenen insgesamt höheren Werte sind auf die makrocyclische Ringspannung und der damit verbundenen geringeren Überlappung der p-Orbitale zurückzuführen. Dies zeigt der Verlauf der abgeschätzten makrocyclischen Spannungsenergien (MSE) der Circocene (zur Berechnung der MSE s. Abschn. 10.3).

Mit wachsender Größe der cyclischen Moleküle nimmt sowohl die Gesamtspannung als auch die Spannung pro Baueinheit ab, womit der Beitrag der Bindungsenergien zu ΔH_f dominierend wird, was mit einem Übergang in einen linearen Anstieg einher geht.

Neben der MSE der makrocyclischen Verbindungen spielt für die insgesamt höheren Bildungsenthalpien aber auch die Tatsache eine Rolle, daß die Circocene wasserstoffärmer als die Cyclacene und diese wiederum wasserstoffärmer als die linearen Acene sind.

Auch wenn sich aus den Vergleich der Bildungsenthalpien nur sehr vage Aussagen über die Stabilität der Circocene ableiten lassen, sprechen die ΔH_f -Werte der mittelgroßen bis großen Cyclen nicht prinzipiell gegen einen Syntheserfolg.

Einen besseren Einblick in die Reaktivität der Circocene im Relation zu den Cyclacenen und linearen Acenen kann ein Vergleich der Gasphasen-Protonenaffinitäten liefern.

Die Protonenaffinität (PA) ist die Reaktionsenthalpie für die Anlagerung eines Protons und läßt sich nach Gleichung 3 berechnen.

$$PA = \Delta H_f(B) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(BH^+) \quad \text{Gl. 3}$$

Die PAs scheinen gerade für PAHs besonders geeignete theoretisch vorhersagbare Eigenschaften zur Abschätzung der Reaktivität zu sein, da der Angriff eines Protons oder eines anderen Elektrophils der einleitende Schritt für die elektrophile aromatische Substitution ist. Sie zählt bekanntermaßen für Aromaten, neben der DA-Reaktion, deren Verlauf wie erwähnt mit der Bandlücke (E_g) korreliert werden kann, zu den wichtigsten Reaktionstypen.

Nach Gleichung 3 kompensieren sich darüber hinaus, zumindest teilweise, etwaige systematische, in der AM1-Methode begründete Fehler der Bildungsenthalpien.

Unter Verwendung des experimentellen Wertes der Gasphasen-Bildungsenthalpie des Protons (367.2 kcal/mol)⁷² konnte Notario zeigen, daß die so berechneten Werte für die PAs der linearen Acene mit $n = 1-5$ bis auf ± 3 kcal/mol mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Dies ist ein exzellentes Ergebnis wenn man berücksichtigt, daß z. B. für Benzol experimentelle Werte von 179.4 kcal/mol⁷³ bis 181.3 kcal/mol⁷⁴ angegeben werden.

Im Unterschied zu den Cyclacenen, für die es nur zwei unterschiedliche Positionen für den Angriff eines Protons gibt, sind es für die berechneten Circocene bis zu 17 Positionen beim [2,5:2,4]Circocen. Abbildung 60 zeigt die für verschiedene Positionen berechneten PAs der Circocene.

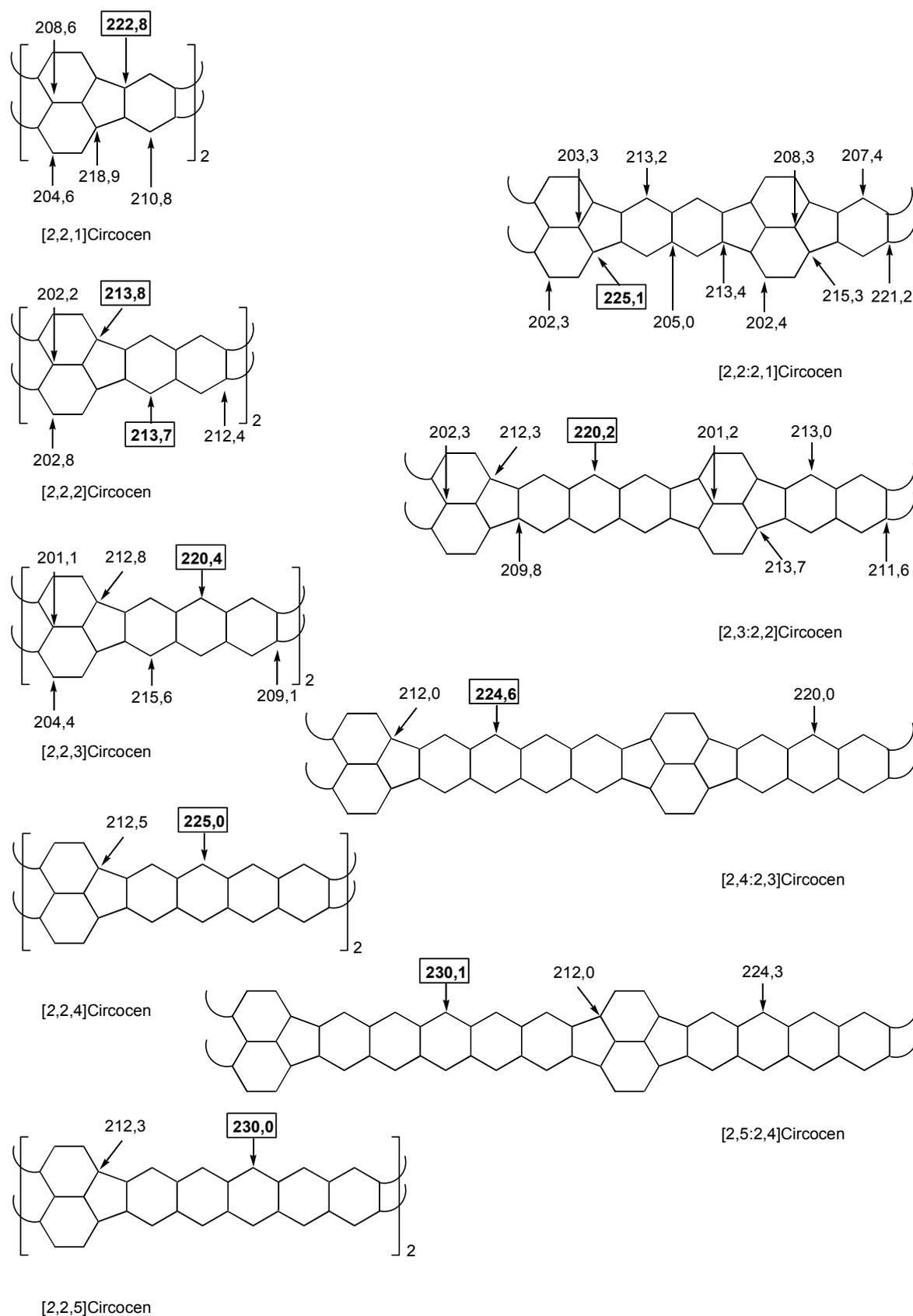


Abb. 60: Protonenaffinitäten (kcal/mol) einfacher und q-gemischter Circocene.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die cyclischen Strukturen abgerollt und ohne Doppelbindungen dargestellt (Schnitt durch die gekrümmten Bindungen).

Auffällig ist ein Wechsel der Positionen mit der größten PA zwischen den kleinen und großen Circocenen. Für die beiden kleinsten Circocene ([2,2,1]CC, [2,2:2,1]CC) werden die größten PAs an den quartären C-Atomen gefunden, die die Fünfringe aufbauen. Dies erinnert an die Fullereene, bei denen eine bevorzugte Reaktivität an 6,6-Bindungen beobachtet wird. Die 6,6-Bindungen der Pyracycleneinheiten der Circocene zeigen allerdings die kleinsten PAs. Zwischen dem [2,2,1]Circocen und dem [2,2:2,1]Circocen kommt es zu einem Wechsel der Position von den *ortho*-annelierten Benzoleinheiten zur *peri*-Position der *peri*-annelierten Naphthalineinheiten. Beim [2,2,2]Circocen zeigen dann alle *peri*-Positionen der beiden unterschiedlichen Naphthalineinheiten nahezu ausgeglichene PAs. Ab dem [2,3:2,2]Circocen werden die größten PAs für die zentralen Sechsringe der *ortho*-annelierten Aceneinheiten gefunden. Die Circocene zeigen dann eine acenartige Reaktivität.

Die Positionen mit der größten PA der Circocene stimmen mit denen der Kohlenstoffatome mit den größten Orbitalkoeffizienten im HOMO überein. Dies ist eine Beobachtung, die allgemeiner Natur ist, und auch für andere Verbindungsklassen gefunden wird.⁷⁵

Die Protonenaffinitäten der [n]Cyclacene mit $n = 4-16$ wurden für die Protonierung an einem tertiären C-Atom berechnet, die der linearen Acene wurden der Arbeit von Notario entnommen. Vergleicht man die PAs von Circocenen, Cyclacenen und linearen Acenen (Abb. 62), so liegen wieder alle PAs der Circocene diesseits der „Heptacengrenze“, während alle PAs der Cyclacene im für die linearen Acene synthetisch nicht zugänglichen Bereich liegen. Somit sprechen auch die PA der Circocene nicht gegen einen Syntheseerfolg eines [2,2,3]Circocens, dessen PA zwischen der des Tetracens und des Pentacens liegt.

In Vorgriff auf Abschnitt 10.4 sei angemerkt, daß die schlechte Korrelation der PA des [6]Cyclacens mit denen der übrigen geradzahligen Cyclacene und deren ungewöhnlicher Anstieg mit steigendem n u. U. in einer Schwäche der AM1-Methode bei der Berechnung der Cyclacene begründet ist. Da die Gültigkeit der AM1-Methode für die linearen Acene gezeigt werden konnte und die berechneten Eigenschaften der Circocenen, zum einen in sich konsistent und zum anderen eher acen- als cyclacenenartig sind (s. a. Abschn. 10.3), sollten die bisherigen Aussagen bezüglich der Circocene aber gültig bleiben.

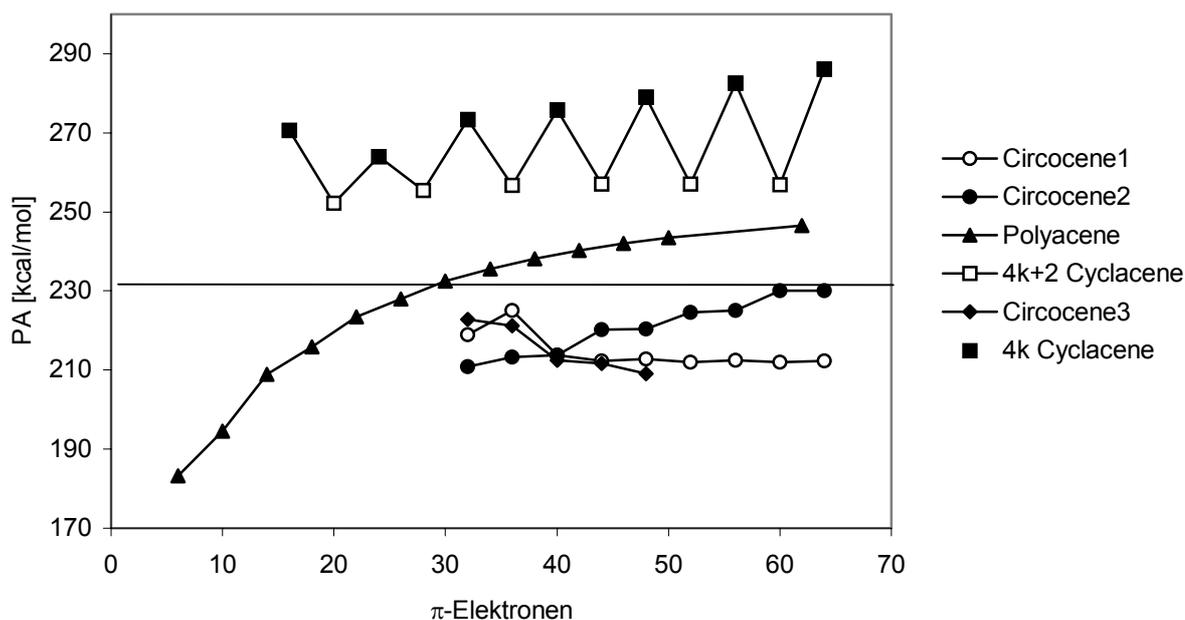


Abb. 61: Vergleich der AM1 berechneten Protonenaffinitäten (PA) der linearen Acene, Cyclacene und Circocene. (Circocene 1 \equiv *peri*-Positionen der *peri*-annelierten Naphthalineinheiten; Circocene 2 \equiv *peri*-Positionen der *ortho*-annelierten Aceneinheiten; Circocene 3 \equiv *ortho*-Positionen der *ortho*-annelierten Aceneinheiten)

Zusammenfassend lässt sich soweit sagen, daß weder die berechneten HOMO- und LUMO-Energien, die HOMO-LUMO-Lücke, die Bildungsenthalpien noch die Protonenaffinitäten grundsätzlich gegen eine mögliche Synthese bzw. gegen eine ausreichende Stabilität der hier besprochenen Circocene sprechen. Alle elektronischen Eigenschaften und die PAs, besonders der mittelgroßen Circocene, zu denen auch das [2,2,3]Circocen als Zielmolekül des präparativen Teils dieser Arbeit zählt, liegen im Bereich der für die linearen Acene gegenwärtig synthetisch zugänglich ist. Auch die Bildungsenthalpien geben keinen Hinweis auf eine besonders hohe Reaktivität bzw. Instabilität.

In den berechneten Eigenschaften ist das [2,2,3]CC am ehesten mit dem Tetracen bzw. Pentacen zu vergleichen.

10.2.3 Spannungsenergien des [2,2,3]Circocens und seiner Vorstufen

Da alle Ergebnisse der Berechnungen für eine ausreichende Stabilität auch des hexylsubstituierten [2,2,3]Circocens sprechen, müssen andere Faktoren für dessen bisher nicht geglückte Synthese in Betracht gezogen werden. Aufgrund der Überlegungen im Zusammenhang mit den Dehydratisierungsversuchen, scheint insbesondere die Spannungsenergie von Bedeutung zu sein.

Die wesentlichen Ergebnisse Dehydratisierungsversuche an **57** sind im folgenden noch einmal zusammengefaßt:

- Die Dehydratisierung erfolgt im Gegensatz zu offenkettigen Modellverbindungen an den *exo*-Oxanorbornen-Verknüpfungen.
- Ein einfach dehydratisiertes Produkt konnte weder isoliert noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.
- Ein definiertes Dehydratisierungsprodukt einer *endo*-Oxanorbornen-Verknüpfung konnte weder isoliert werden, noch fanden sich NMR-spektroskopische Hinweise.
- Die Dehydratisierungsversuche mit TMSI zeigen eine ungewöhnliche Reaktivität, in dem Sinne, daß die *endo*-Oxanorbornen-Verknüpfung offenbar reversibel gespalten wird.
- Ein qualitativer Vergleich der Strukturen von **57** und **59** zeigte, daß bei der Aromatisierung der *exo*-Oxanorbornen Verknüpfungen offenbar weniger makrocyclische Ringspannung aufgebaut wird, als dies bei der einer *endo*-Verknüpfung der Fall wäre.

Um den letzten Punkt zu quantifizieren und damit gegebenenfalls eine fundiertere Interpretation für die übrigen Punkte zu finden, wird im folgenden die Entwicklung der makrocyclischen Ringspannung bei sukzessiver Dehydratisierung ausgehend von Cyclus **57** bis zum [2,2,3]Circocen untersucht, wobei zur Verkürzung der Rechenzeit die Berechnungen an den entsprechenden Grundkörpern ohne Hexylseitenketten erfolgte.

Methode

Als Referenz zur Ermittlung der Spannungsenergien der teilweise aromatisierten Makrocyclen A_r ($r = 4-1$) (Abb. 62) und des [2,2,3]Circocens ($A_{r=0}$) dienen die offenkettigen Modellverbindungen C_r ($r = 4-1$) und das [2,2,3]Fluoranthene C_0 , wobei r die Zahl der Sauerstoffbrücken bezeichnet.

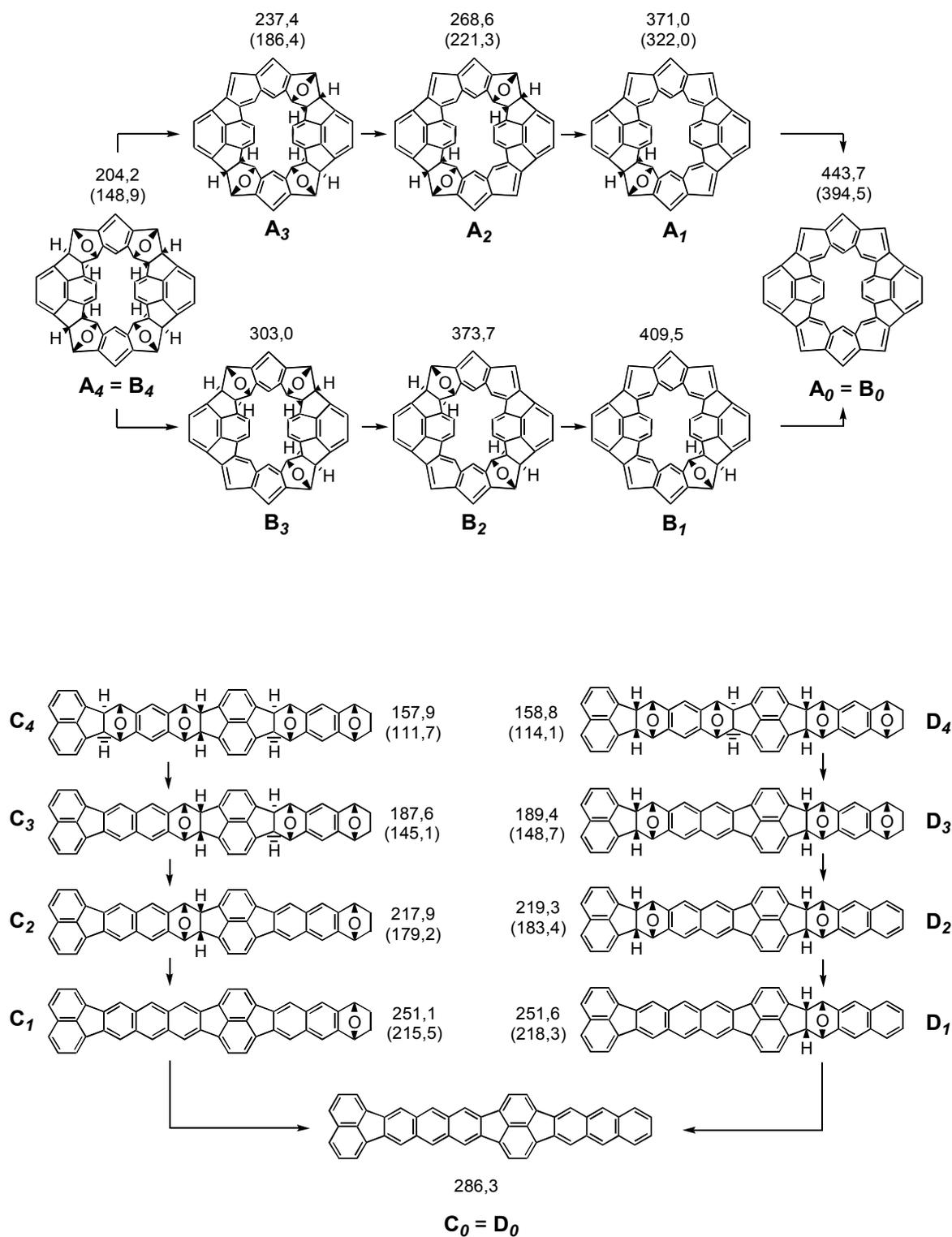


Abb. 62: Strukturen der Circoenvorstufen und Modellverbindungen zur Berechnung der MSE mit Bildungsenthalpien (AM1) in kcal/mol. In Klammern: Werte aus PM3-Berechnungen

Die Modellverbindungen C_r leiten sich formal durch hydrierende Spaltung eines der annelierten Fünfringe der Makrocyclen A_r mit gleichem r ab, wie am Beispiel der Spaltung von A_4 zu C_4 in Abbildung 63 gezeigt.

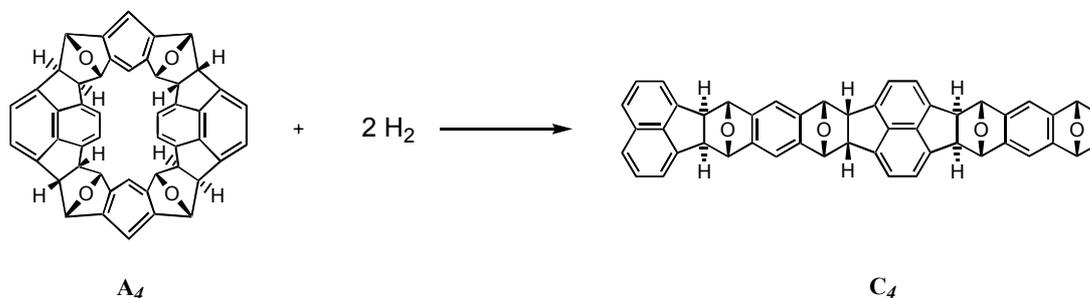


Abb. 63: Formale Spaltungsreaktion zur Bildung der Modellverbindungen C_r und D_r aus den makrocyclischen Verbindungen A_r und B_r am Beispiel $A_4 \rightarrow C_4$

Die Verbindungen C_r wurden als spannungsfrei bezüglich der makrocyclischen Ringspannung betrachtet. Um dies zu überprüfen, wurden die Bildungsenthalpien einer zweiten Reihe von Modellverbindungen (D_r) berechnet (Abb. 62). Die Reihen C_r und D_r unterscheiden sich durch die Abfolge der *exo*- und *endo*-Verknüpfungen. So hat C_4 das Verknüpfungsmuster *exo-endo-exo-term* und D_4 *endo-exo-endo-term*, wobei *term* die terminalen Oxanorboren-Gruppen bezeichnet. Die Folgeglieder der Reihe C_r leiten sich durch sukzessive Dehydratisierung ab. Entsprechend den experimentellen Beobachtungen wurden dabei zuerst die *exo*-Verknüpfungen aromatisiert. Die terminalen Oxanorboren-Gruppen wurden in Reihe C_r als *endo*- und in Reihe D_r als *exo*-konfiguriert behandelt. Die berechneten Bildungsenthalpien (AM1) sind ebenfalls in Abbildung 62 wiedergegeben. Für die beiden Reihen werden nahezu identische Bildungsenthalpien berechnet. Die größte Differenz von 1,1 kcal/mol wurde für C_4 und D_4 berechnet. Dieses Ergebnis rechtfertigt es die Modellverbindungen als frei von sterischer Spannung zu betrachten, zeigt zum anderen aber auch, daß die Größe des π -Systems scheinbar keinen besonderen Einfluß auf die Bildungsenthalpien dieser Verbindungen hat. Trotz dieser scheinbaren Unabhängigkeit der Bildungsenthalpien der Modellverbindungen (mit gleichem r) vom π -System, wurden zur Berechnung der Spannungsenergien der Makrocyclen A_r die Verbindungen der Reihe C_r herangezogen, da sie bis auf die vollständig aromatisierten Strukturen ($r = 0$) das selbe π -System haben. Damit kompensieren sich etwaige Einflüsse, die auf die Ausdehnung der π -Systeme zurückzuführen sind. Eine Ausnahme macht diesbezüglich A_0 , für das naturgemäß keine offenkettige Modellverbindung mit gleichem π -System gefunden werden kann.

Die direkte Berechnung der makrocyclischen Spannung aus den Bildungsenthalpien der cyclischen Verbindungen und denen der Modellverbindungen ist nicht möglich, auch wenn der Trend aus ihnen schon ersichtlich ist. Hierzu muß der Beitrag der Reaktionsenthalpie für die Spaltungsreaktion nach Abbildung 63 berücksichtigt werden.

Dieser würde sich nach dem Hess'schen Satz nach Gleichung 4 ergeben, jedoch wäre in der so berechneten Reaktionsenthalpie $\Delta H_{r(\text{Spaltung})}$ wieder der Beitrag der makrocyclischen Ringspannung enthalten.

$$\Delta H_{r(\text{Spaltung})} = \Delta H_f(\mathbf{C}_r) - \Delta H_f(\mathbf{A}_r) + 2\Delta H_f(\text{H}_2) \quad \text{Gl. 4}$$

Um den Beitrag, der nur auf die eigentliche Spaltungsreaktion zurück geht, zu isolieren, wurden die Reaktionsenthalpien $\Delta H_{r(\text{Spaltung})}$ für eine Reihe von Modellreaktionen berechnet (Abb. 64). Zur Berechnung der Reaktionsenthalpien wurde $\Delta H_f(\text{H}_2) = 0$ kcal/mol verwendet ($\Delta H_f(\text{H}_2)_{\text{AM1}} = -5,2$ kcal/mol). Es zeigt sich, daß die $\Delta H_{r(\text{Spaltung})}$ in einem sehr engen Bereich variieren, wobei die Reaktionsenthalpien für die Spaltung an einer *exo*-Oxanorbornen-Verknüpfung etwas kleiner sind als die für eine *endo*-Verknüpfung. Aus diesen Werten wurden die mittleren $\Delta H_{r(\text{Spaltung-}exo)} = 32,9 \pm 0,7$ kcal/mol und $\Delta H_{r(\text{Spaltung-}endo)} = 34,2 \pm 1,2$ kcal/mol berechnet. Die etwas größere Varianz für die *endo*-Verknüpfungen ist auf die stärkere Abhängigkeit von sterischen Einflüssen zurückzuführen.

Mit diesen Werten ließ sich jetzt die makrocyclische Spannungsenergie (MSE) nach Gleichung 5 berechnen.

$$\text{MSE} = \Delta H_f(\mathbf{A}_r) - \Delta H_f(\mathbf{C}_r) - \Delta H_{r(\text{Spaltung-}endo)} - \Delta \text{Res} \quad \text{Gl. 5}$$

Dabei ist ΔRes der Beitrag zur Bildungsenthalpie von \mathbf{A}_r der auf die Änderung der Resonanzenergie durch die Vergrößerung des π -Systems bei der Dehydratisierung zurückgeht. Die Änderung der Resonanzenergie, die ihre Ursache in der Krümmung der π -Systeme hat, ist in MSE enthalten. Für \mathbf{A}_r mit $r = 4-1$ ist $\Delta \text{Res} = 0$, da es in den $\Delta H_f(\mathbf{C}_r)$ bereits enthalten ist. Ein Wert ΔRes für das [2,2,3]Circocen \mathbf{A}_0 läßt sich nicht ohne weiteres angeben, jedoch deutet der Vergleich der Bildungsenthalpien der Reihen \mathbf{C}_r und \mathbf{D}_r darauf hin, daß er die Größenordnung weniger kcal/mol haben sollte. Die berechnete MSE für \mathbf{A}_0 hat aber dadurch einen Fehler in der Größenordnung von ΔRes .

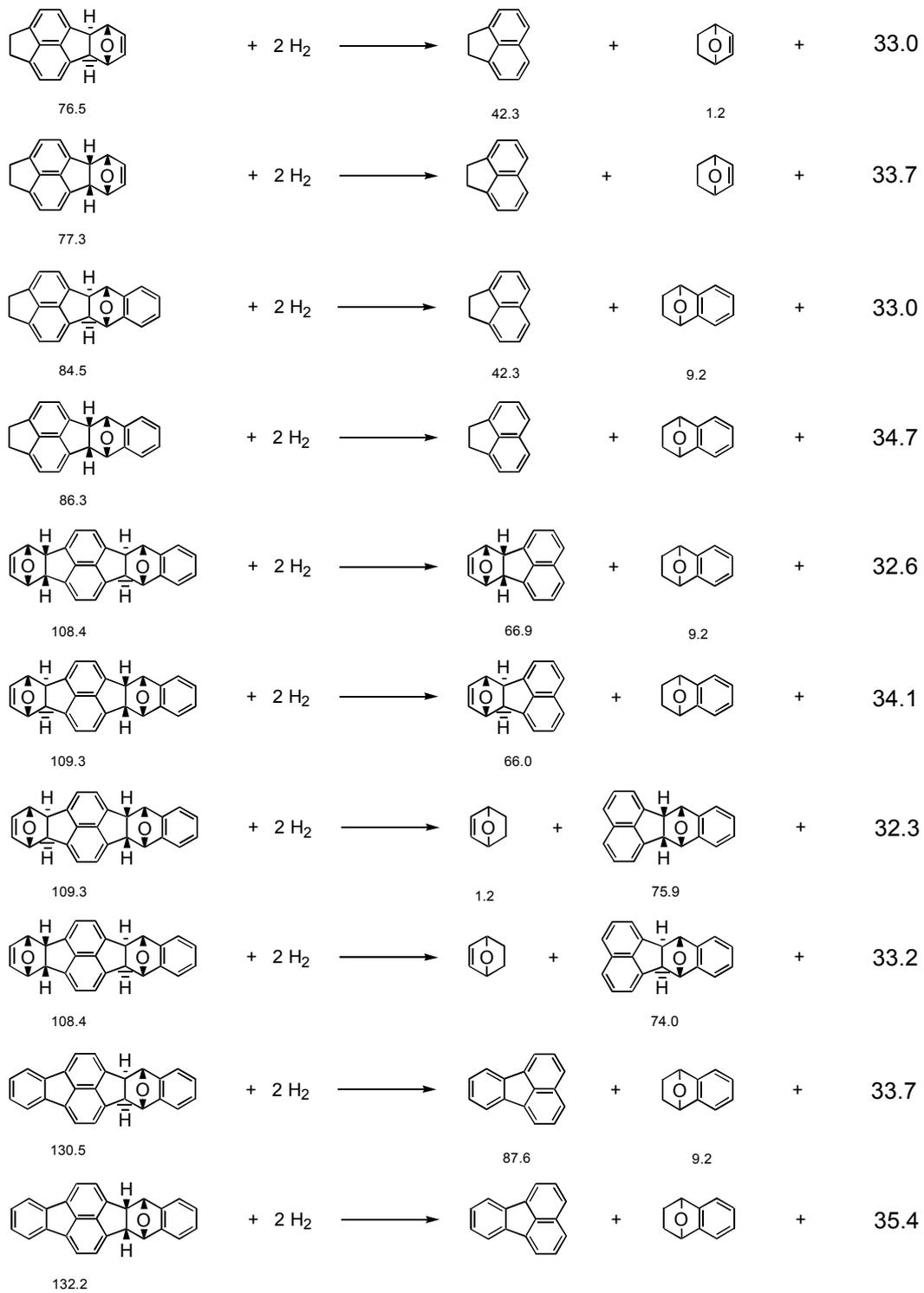


Abb. 64: Modellreaktionen zur Berechnung von $\Delta H_{f(\text{Spaltung})}$ nach Abb. 63.

Zahlen = AM1 berechnete ΔH_f und $\Delta H_{f(\text{Spaltung})}$ in kcal/mol. ($\Delta H_f(\text{H}_2) = 0$)

Die so berechneten MSE sind für die Reihen A_r und B_r in Abbildung 65 dargestellt. Die MSE von A_4 ist mit 12 kcal/mol klein - die Verbindung ist nahezu spannungsfrei. Übertragen auf **57** stimmt dieses Ergebnis sowohl mit den zur der Syntheseplanung angestellten Überlegungen (Abschn. 3), als auch mit den Schlußfolgerungen zur Struktur von **57** im Kristall (Abschn. 7.1) und den Betrachtungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Cyclisierungsreaktion ($54 \rightarrow 57$; Abschn. 7.2) überein.

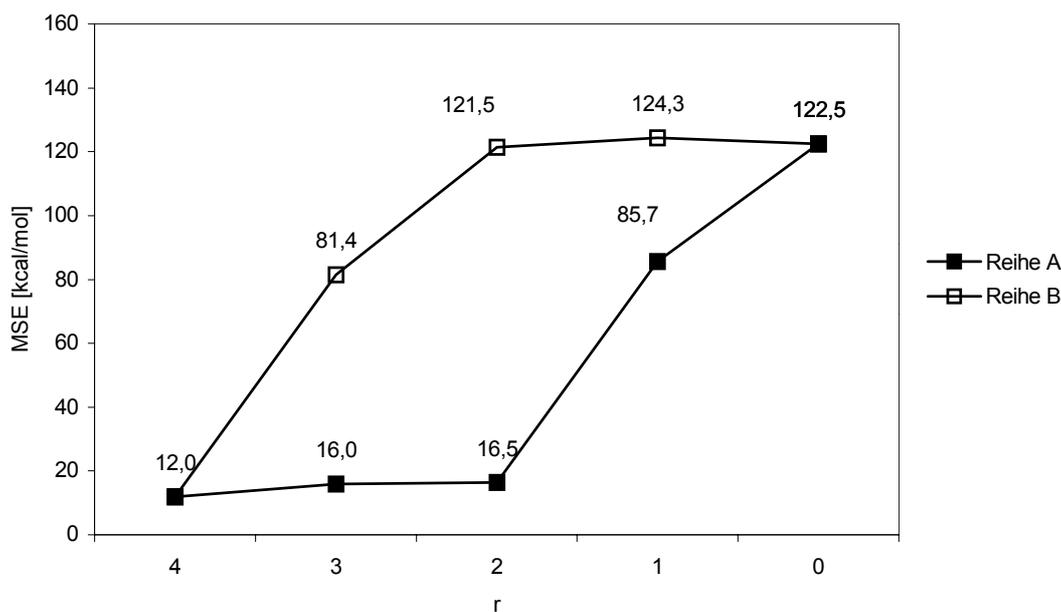


Abb. 65: MSE der Verbindungsreihen A_r (A) und B_r (B)

Die MSE des [2,2,3]Circocens ist mit rund 123 kcal/mol nicht ausgeprägt hoch. Jeder annelierte Fünf- bzw. Sechsring hat damit im Durchschnitt rund 9 kcal/mol der Spannungsenergie zu übernehmen. Wie ein Vergleich mit den Spannungsenergien einiger kleiner Kohlenwasserstoffe⁷⁷ zeigt (Tab. 4), sollte die MSE des [2,2,3]Circocens, für sich genommen, dessen Synthese also nicht grundsätzlich verhindern.

Verbindung	SE [kcal/mol]	Verbindung	SE [kcal/mol]
Cyclopropan	27,5	Cyclopenten	4,1
Cyclopentan	6,2	[1,1,1]Propellan	98,0
Cyclooctan	9,7	Norbornen	19,2

Tab. 4: Ausgewählte Spannungsenergien (SE) einiger Kohlenwasserstoffe. Werte nach Lit. 77

Interessante Aufschlüsse, im Zusammenhang mit den experimentellen Beobachtungen, liefert die Entwicklung der MSE zwischen \mathbf{A}_4 und \mathbf{A}_0 . Durch den ersten Dehydratisierungsschritt ($\mathbf{A}_4 \rightarrow \mathbf{A}_3$) wird die MSE nur geringfügig um rund 4 kcal/mol erhöht und bleibt im zweiten ($\mathbf{A}_3 \rightarrow \mathbf{A}_2$) praktisch konstant. Erst im dritten Dehydratisierungsschritt ($\mathbf{A}_2 \rightarrow \mathbf{A}_1$) nimmt die makrocyclische Ringspannung deutlich um rund 70 kcal/mol auf 85,7 kcal/mol zu. Im letzten Schritt ($\mathbf{A}_1 \rightarrow \mathbf{A}_0$) steigt die MSE um weitere 37 kcal/mol an. Die Aromatisierung der *exo*-Oxanorboren-Verknüpfungen verläuft also im wesentlichen spannungsneutral, während die der *endo*-Oxanorboren-Verknüpfungen zu einer deutlichen Zunahme der MSE führen. Dies zeigt sich auch im Vergleich zur Reihe \mathbf{B}_r . In beiden Reihen (\mathbf{A}_r , \mathbf{B}_r) müssen in einem einzigen Aromatisierungsschritt, dem der Aromatisierung der ersten *endo*-Oxanorboren-Verknüpfung, rund 57% der Gesamtspannung aufgebaut werden.

Der Einfluß der MSE spiegelt sich ebenfalls in den Reaktionsenthalpien für die Dehydratisierungsreaktionen (Gasphase) wider (Tab. 5). Zur Berechnung wurde die experimentelle Bildungsenthalpie des Wassers in der Gasphase verwendet ($\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})_g = -57,8$ kcal/mol),⁷² von der sich der nach der AM1-Methode berechnete Wert aber nur geringfügig unterscheidet (-59,3 kcal/mol).

Reaktion	ΔH_r [kcal/mol]	Konfiguration	Reaktion	ΔH_r [kcal/mol]	Konfiguration
$\mathbf{A}_4 \rightarrow \mathbf{A}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-24,6	<i>exo</i>	$\mathbf{B}_4 \rightarrow \mathbf{B}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+41,0	<i>endo</i>
$\mathbf{A}_3 \rightarrow \mathbf{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-26,6	<i>exo</i>	$\mathbf{B}_3 \rightarrow \mathbf{B}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+13,0	<i>endo</i>
$\mathbf{A}_2 \rightarrow \mathbf{A}_1 + \text{H}_2\text{O}$	+44,6	<i>endo</i>	$\mathbf{B}_2 \rightarrow \mathbf{B}_1 + \text{H}_2\text{O}$	-22,0	<i>exo</i>
$\mathbf{A}_1 \rightarrow \mathbf{A}_0 + \text{H}_2\text{O}$	+14,9	<i>endo</i>	$\mathbf{B}_1 \rightarrow \mathbf{B}_0 + \text{H}_2\text{O}$	-23,7	<i>exo</i>
$\mathbf{A}_4 \rightarrow \mathbf{A}_0 + 4 \text{H}_2\text{O}$	+8,3		$\mathbf{B}_4 \rightarrow \mathbf{B}_0 + 4 \text{H}_2\text{O}$	+8,3	
$\mathbf{A}'_4 \rightarrow \mathbf{A}'_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$			-32 kcal/mol		
$\mathbf{A}'_2 \rightarrow \mathbf{A}'_0 + 2 \text{H}_2\text{O}$			+72 kcal/mol		
			PM3 ($\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -53,4$ kcal/mol)		
$\mathbf{A}'_4 \rightarrow \mathbf{A}'_0 + 4 \text{H}_2\text{O}$			+40 kcal/mol		

Tab. 5: Dehydratisierungsenthalpien für die Verbindungsreihen \mathbf{A}_r und \mathbf{B}_r (AM1). „Konfiguration“ der reagierenden Oxanorboren-Verknüpfung; \mathbf{A}'_r ≡ tetramethylsubstituiert an *ortho*-annelierten Aceneinheiten, PM3-Berechnungen nach Klärner⁷⁸

Für beide Reihen \mathbf{A}_r und \mathbf{B}_r ist die Dehydratisierung der ersten *endo*-Verknüpfung der deutlich endothermste Schritt, aber auch die Reaktion der zweiten *endo*-Verknüpfung ist noch endotherm. Dies kann auf die MSE zurückgeführt werden. Dagegen verläuft die Aromatisierung der *exo*-Verknüpfungen mit $\Delta H_r \approx -25 \text{ kcal/mol}$ exotherm. Diese ΔH_r sind damit von ähnlicher Größenordnung, wie die ΔH_r für die entsprechenden Reaktionen der offenkettigen Modellverbindungen \mathbf{C}_r und \mathbf{D}_r (Tab. 6).

Reaktion	ΔH_r [kcal/mol]	Konfiguration	Reaktion	ΔH_r [kcal/mol]	Konfiguration
$\mathbf{C}_4 \rightarrow \mathbf{C}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-29,0	<i>exo</i>	$\mathbf{D}_4 \rightarrow \mathbf{D}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-27,2	<i>exo</i>
$\mathbf{C}_3 \rightarrow \mathbf{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-27,5	<i>exo</i>	$\mathbf{D}_3 \rightarrow \mathbf{D}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-27,9	<i>term</i>
$\mathbf{C}_2 \rightarrow \mathbf{C}_1 + \text{H}_2\text{O}$	-24,6	<i>endo</i>	$\mathbf{D}_2 \rightarrow \mathbf{D}_1 + \text{H}_2\text{O}$	-25,5	<i>endo</i>
$\mathbf{C}_1 \rightarrow \mathbf{C}_0 + \text{H}_2\text{O}$	-22,6	<i>term</i>	$\mathbf{D}_1 \rightarrow \mathbf{D}_0 + \text{H}_2\text{O}$	-23,1	<i>endo</i>
$\mathbf{C}_4 \rightarrow \mathbf{C}_0 + 4 \text{H}_2\text{O}$	-102,8		$\mathbf{D}_4 \rightarrow \mathbf{D}_0 + 4 \text{H}_2\text{O}$	-103,7	

Tab. 6: Dehydratisierungsenthalpien für die Verbindungsreihen \mathbf{C}_r und \mathbf{D}_r (AM1)

„Konfiguration“ der reagierenden Oxanorboren-Verknüpfung; *term* = terminal vergl. Abb. 62

Berechnungen auf semiempirischen PM3-Niveau⁷⁶ von Klärner⁷⁸ (Tab. 5) an tetramethylsubstituierten Derivaten (\mathbf{A}'_r) bestätigen die AM1-Berechnungen und verschärfen die daraus folgenden Aussagen sogar. Sie zeigen für die Endothermie der Dehydratisierung der *endo*-Oxanorboren-Verknüpfungen deutlich größere Werte, was auch für die Bilanz der Gesamtreaktion gilt, wogegen die Exothermie der Aromatisierung der *exo*-Verknüpfungen etwas geringer ausfällt.

Vergleicht man die Reaktionsenthalpie für $\mathbf{A}_4 \rightarrow \mathbf{A}_0 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (8,3 kcal/mol; AM1) mit der vierfachen Dehydratisierung der *exo*-Oxanorboren-Verknüpfungen des Dideoxykohnkens **69** nach Stoddart⁹ (Abb. 66), werden die Auswirkungen der MSE noch deutlicher. Für die Reaktion von **69** zum Octahydro-[12]Cyclacen **70**, die mit 56 %iger Ausbeute beschrieben wird,^{*} wurde eine Reaktionsenthalpie von $-104,6 \text{ kcal/mol}$ berechnet (AM1). Sie ist damit fast ebenso groß wie die für die offenkettigen Modellverbindungen \mathbf{C}_r bzw. \mathbf{D}_r . Durch das Abwinkeln der vier 1,4-Cyclohexadien-Ringe können die aromatischen Untereinheiten von **70** eine weitgehend planare Konformation einnehmen, womit das Dehydratisierungsprodukt weitgehend frei von MSE bleibt.

* Isoliert wurde ein Valenzisomer mit zwei Naphthalineinheiten und je einer Benzol- bzw. Anthraceneinheit.

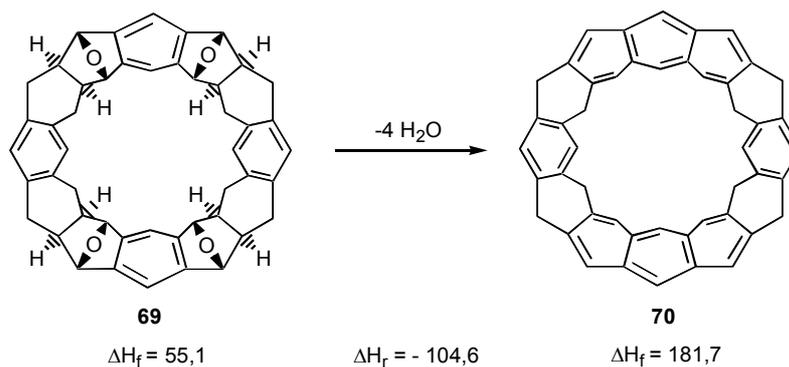


Abb. 66: AM1 berechnete Reaktionsenthalpie der vierfachen Dehydratisierung des Dideoxykohnkenns

Stellt man den hier erhaltenen Ergebnissen der Berechnung zur makrocyclischen Spannungsenergie die einleitend beschriebenen experimentellen Beobachtungen gegenüber, erhält man qualitativ eine volle Übereinstimmung.

- Die Exothermie der Dehydratisierungsreaktionen an den *exo*-Verknüpfungen, in Kombination mit dem nahezu spannungsneutralen Verlauf, deckt sich mit der Isolierung des zweifach dehydratisierten Makrocyclus **59**.
- Die geringfügig negativere ΔH_r für den zweiten Aromatisierungsschritt ($A_3 \rightarrow A_2$), bei gleichzeitiger minimaler Änderung der MSE, steht mit dem Fehlen von Hinweisen auf ein Monodehydratisierungsprodukt in Einklang.
- Der starke Anstieg der MSE für den dritten Aromatisierungsschritt ($A_2 \rightarrow A_1$), kann als wesentliche Ursache für das Fehlen von Hinweisen auf Produkte der Aromatisierung einer *endo*-Oxanorborenen-Verknüpfung gewertet werden. Die MSE wirkt sich hier, für die untersuchten Dehydratisierungsreaktionen, in einer außergewöhnlich endothermen Reaktionsenthalpie aus.
- Obwohl hier nicht explizit berechnet, kann die offensichtlich günstigere Rückreaktion des „Tetraiodids“ **65** zum Cyclus **57**, anstelle der erwarteten Eliminierung von HI, ebenfalls mit dem zur HI Eliminierung nötigen Spannungsaufbau begründet werden.
- Schließlich bestätigt die niedrige MSE von A_4 die Forderung nach geringer Spannungsenergie zur Synthese von **57** und damit die diesbezüglichen experimentellen Ergebnisse.

Im Gegensatz zu den Cyclacenen scheint also die zu große Reaktivität eines [2,2,3]Circocen nicht die Hauptursache für die bisher erfolglosen Synthesversuche zu **59** zu sein. Dies schließt dessen Bildungsenthalpie und damit die darin enthaltene makrocyclische Spannungsenergie ein. Dagegen ist der notwendige Aufbau dieser

makrocyclischen Spannungsenergie offenbar von großer Bedeutung und dürfte die wesentliche Ursache für die nicht vollständige Aromatisierung von **57** sein.

Nach den Überlegungen aus Abschnitt 3 ergibt sich aber daraus ein Dilemma für die Darstellung von **60**, über den vorgestellten Syntheseansatz. Einerseits wird eine makrocyclische Vorstufe wie **57** nur dann bevorzugt gebildet, wenn sie weitgehend spannungsfrei ist, andererseits sollte ihre vollständige Aromatisierung dann besonders aussichtsreich sein, wenn die Vorstufe bereits einen wesentlichen Teil der MSE beinhaltet. Für zukünftige Syntheseversuche muß daher der Aspekt des Aufbaus der MSE besonders berücksichtigt werden, der auch für die Darstellung anderer Circocene von großen Einfluß auf den Syntheserfolg sein sollte.

Eine Alternative könnte der Umweg über partiell hydrierte makrocyclische Zwischenstufen bieten, wie in Abb. 67 dargestellt.

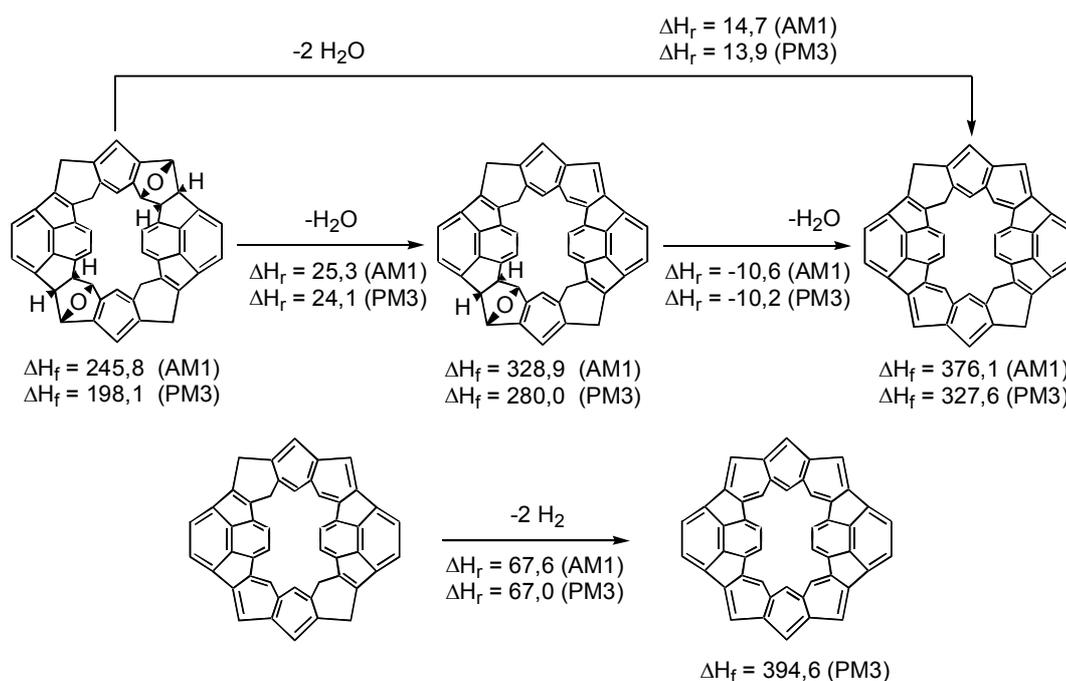


Abb. 67: Synthese des [2,2,3]Circocens über partiell hydrierte Zwischenstufen.

AM1 bzw. PM3 berechnete Reaktionsenthalpien (ΔH_r) und Bildungsenthalpien (ΔH_f) in kcal/mol

Die partielle Hydrierung macht die Aromatisierung der ersten *endo*-Oxanorborenen-Verknüpfung um rund 20 kcal/mol weniger endotherm und führt im Folgeschritt sogar zu einer exothermen Dehydratisierung. Die vollständige Aromatisierung müßte dann über eine Dehydrierung mit einer ΔH_r von rund 67 kcal/mol erfolgen.

10.3 Strukturelle und elektronische Eigenschaften der Circocene

Nachdem im vorigen Abschnitt der Schwerpunkt auf der relativen Stabilität der Circocene im Vergleich zu linearen Acenen und Cyclacenen und die MSE unter präparativen Gesichtspunkten im Vordergrund standen, sollen in diesem Abschnitt die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der [2,2,q]Circocene, hinsichtlich der Natur dieser Verbindungsclassen, untersucht werden. Dabei stehen die Fragen nach dem ungewöhnlichen Verlauf der Bandlücken der Circocene (Abb. 58, Abschn. 10.2) und allgemeine Eigenschaften ihrer π -Systeme im Vordergrund.

10.3.1 Struktur der Circocene

Zur Überprüfung der Glaubwürdigkeit der auf RHF-AM1-Niveau berechneten Strukturen sind in Tabelle 7 und 8 ausgewählte Strukturparameter des [2,2,1]Circocens und des [2,2,5]Circocens denen von experimentellen und berechneten Werten einiger Vergleichsverbindungen (Abb. 64) gegenübergestellt.

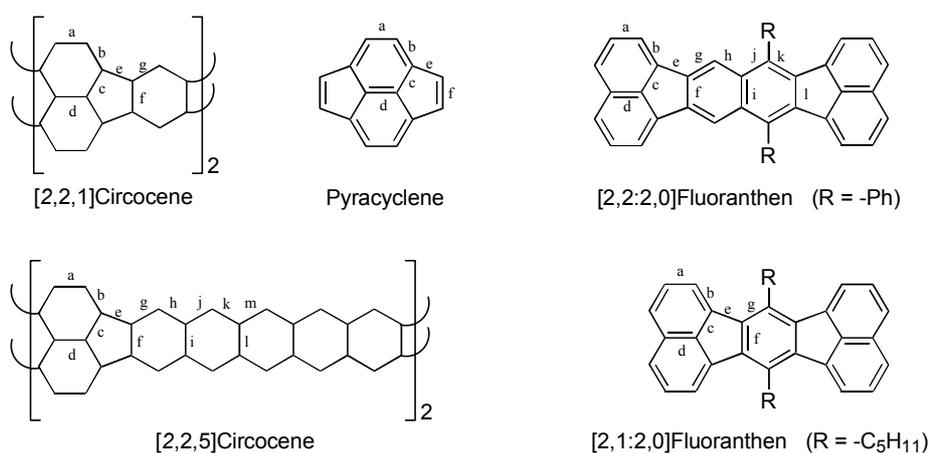


Abb. 68: Strukturen einiger Circocene und Vergleichsverbindungen. Bindungslängen und -winkel s. Tab. 7 und Tab. 8; Cyclische Strukturen sind abgerollt mit Schnitt durch die gebogenen Bindungen dargestellt.

Verbindung	Methode	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
[2,2,1]CC	AM1	1.427	1.382	1.445	1.386	1.485	1.438	1.402						
[2,2,5]CC	AM1	1.433	1.378	1.438	1.368	1.470	1.488	1.354	1.446	1.444	1.382	1.424	1.433	1.402
[2,1:2,0]FA	AM1	1.425	1.370	1.439	1.393	1.468	1.442	1.390						
	X-ray ⁷⁹	1.422	1.373	1.418	1.387	1.480	1.424	1.393						
[2,2:2,0]FA	AM1	1.425	1.370	1.439	1.394	1.468	1.461	1.364	1.429	1.418	1.436	1.371	1.463	
	X-ray [*]	1.420	1.370	1.417	1.398	1.473	1.442	1.367	1.420	1.440	1.433	1.369	1.444	
Pyracylene	AM1	1.447	1.377	1.432	1.348	1.486	1.376							
	X-ray ³³	1.443	1.379	1.397	1.360	1.492	1.346							
Pentacene	AM1						1.434	1.358	1.441	1.442	1.381	1.421	1.435	1.401
	X-ray ⁸⁰						1.43	1.35	1.42	1.44	1.38	1.40	1.45	1.39

Tab. 7: Berechnete und experimentelle Bindungslängen (Å) für ausgewählte Ciconene (CC) und Vergleichsverbindungen (FA = Fluoranthen). Bindungen entsprechend Abb. 64 ;* diese Arbeit

Verbindung	Methode	b-e	c-d	c-e	e-f	e-g	f-g	g-h	h-i
[2,2,1]CC	AM1	129,9	119,2	104,0	108,9	119,0	120,3	116,3	
[2,2,5]CC	AM1	135,3	121,0	104,5	108,4	129,6	120,4	119,2	119,9
[2,1:2,0]FA	AM1	136,6	124,3	105,8	108,5	130,1	121,4	117,1	
	X-ray	136,0	124,3	106,3	108,0	130,1	121,9	116,7	
[2,2:2,0]FA	AM1	135,9	124,2	105,9	108,2	131,5	120,3	120,0	119,9
	X-ray	135,3	123,7	106,1	108,4	131,2	120,4	120,6	120,6
Pyracylene	AM1	142,1	122,6	102,2	110,4				
	X-ray	140,6	122,5	102,7	109,8				

Tab. 8: Ausgewählte berechnete und experimentelle Bindungswinkel (°) für einige Ciconene (CC) und Vergleichsverbindungen (FA= Fluoranthen). Bindungswinkel entsprechend Abb. 64.

Sowohl die berechneten Bindungslängen, als auch die Bindungswinkel stimmen gut bis sehr gut mit den aus Röntgenstrukturanalysen gewonnenen Daten überein. Die größten Abweichungen treten für die Bindungen der Fünfringe auf. Die c- und f-Bindungen werden aus der Berechnung um rund 0,02 Å zu lang angegeben, während die e-Bindung etwas zu kurz berechnet wird. Ihre relativen Bindungslängenzunahmen bzw. -abnahmen mit zunehmender Ausdehnung der *ortho*-annelierten Aceneinheit werden aber auch aus der Theorie reproduziert.

Die zum Teil deutlich kleineren Bindungswinkel der Ciconene können der Pyramidalisierung der sie aufspannenden Atome zugeschrieben werden, eine unmittelbare Folge der gürtelförmigen Struktur der Ciconene.

Der Vergleich der Pyracylen- und Acenuntereinheiten der Circocene mit Pyracylen und Pentacen zeigt, daß auch die Strukturen der Circocene plausibel wiedergegeben werden, so daß die AM1-Methode zur Beschreibung dieser Strukturen geeignet erscheint.

Die Strukturen der einfachen $[2,2,q]$ Circocene wurden für $q = 1-5$ ohne Symmetriebeschränkung auf D_{2h} und die der gemischten $[2,q;2,q-1]$ Circocene ($q-1 > 0$) auf C_{2v} Symmetrie optimiert. Im Gegensatz zu den kreisförmigen Cyclacenen zeigen die Circocene ein leicht ellipsoide Form, wobei der Durchmesser zwischen den Pyracylenpolen im Mittel $0,2 \text{ \AA}$ kleiner ist als zwischen den *ortho*-annelierten Aceneinheiten, mit Ausnahme des $[2,2,1]$ Circocenes bei dem es sich umgekehrt verhält. Die ellipsoide Form kann auf die größere Energie zur Pyramidalisierung der Pyracyleneinheiten im Vergleich zur Krümmung der *ortho*-annelierten Aceneinheiten zurückgeführt werden. Die mittleren Durchmesser reichen von $5,1 \text{ \AA}$ bis $11,5 \text{ \AA}$ für das $[2,2,1]$ Circocene bzw. das $[2,2,5]$ Circocene (Abb. 69). Im Vergleich zu den $[n]$ Cyclacenen haben die Circocene mit einer π -Elektronenzahl von $4n$ einen um rund $0,25 \text{ \AA}$ kleineren Durchmesser als die $[n-1]$ Cyclacene.

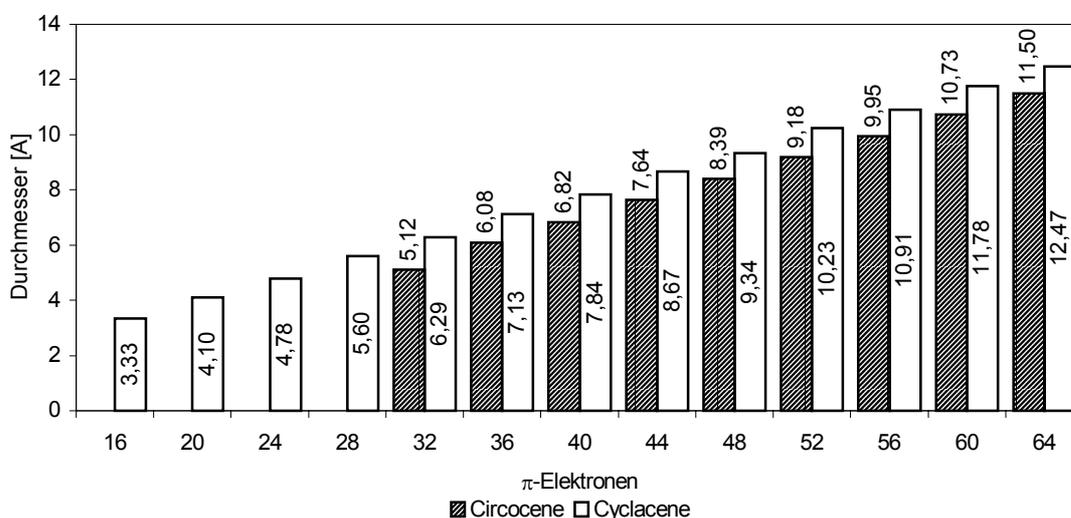


Abb. 69: Durchmesser der Cyclacene und mittlerer Durchmesser der Circocene

Die in Tabelle 7 angegebenen Bindungslängen der Circocene stellen Extremwerte dar, zwischen denen die Bindungslängen der übrigen Circocene (einschließlich der *q*-gemischten) systematisch variieren (Abb. 70). Während sich die Bindungslängen der *peri*-annelierten Naphthalineinheit (a-e in Abb. 68) mit der Ausdehnung des

π -Elektronensystems nur wenig ändern ($\Delta_{\max} = 0.014 \text{ \AA}$), treten deutliche Bindungslängenänderungen für die *ortho*-annelierten Aceneinheiten auf (f-l Abb. 68). Letzteres ist offenbar eine unmittelbare Folge der Größe der *ortho*-annelierten Aceneinheiten, wie man aus dem Verlauf der Bindungslängen zwischen den einfachen Circocenen erkennt. Aber auch die Gesamtgröße des π -Systems hat hier einen Einfluß. Dieser ist zwar klein, wird aber beim Vergleich der Bindungslängen q-gemischter und einfacher Circocene mit *ortho*-annelierten Aceneinheiten gleicher Größe deutlich.

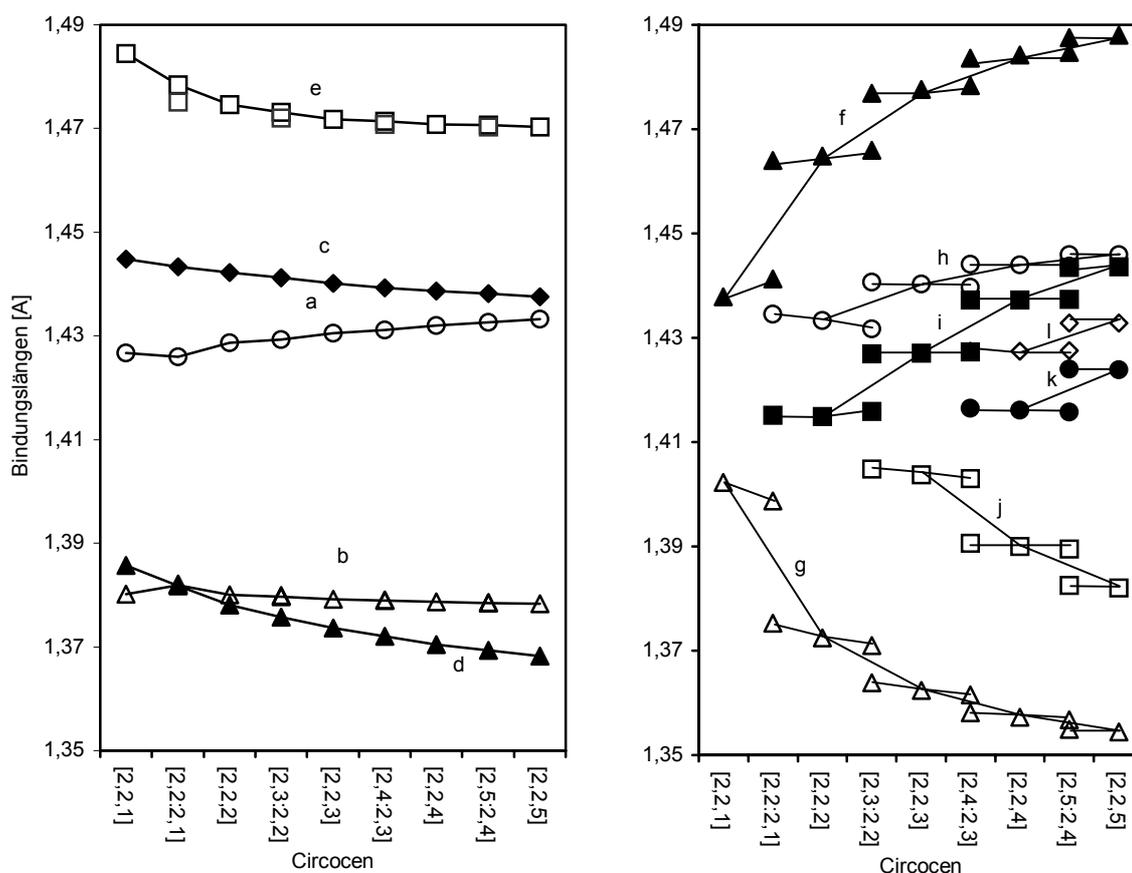


Abb. 70: Entwicklung der AM1 berechneten Bindungslängen (Å) der *peri*-annelierten (a-e) und *ortho*-annelierten (f-l) Aceneinheiten der Circocene

Nimmt man die Bindungslängenalternanz und die Entwicklung der Bindungslängen (Abb. 71) als Kriterium für die Delokalisierung bzw. Lokalisierung der π -Elektronen, deuten die Daten auf eine mit der Größe der Circocene zunehmende Lokalisierung der π -Elektronen auf den Acenuntereinheiten hin. Dies gilt insbesondere für das [2,2,5]Circocene, dessen Bindungslängen sehr nahe bei denen des Pentacens bzw. des Pyracens liegen.

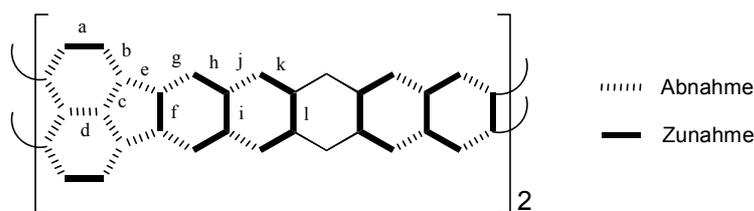


Abb. 71: Relative Bindungslängenänderungen mit zunehmender Größe der Circocene

Ausnahmen bilden hier nur die am Aufbau der Fünfringe beteiligten Bindungen e und f, deren Bindungslängenänderungen (Abnahme für e, Zunahme für f) für einen Beitrag einer Delokalisierung über die Acenuntereinheiten sprechen. Insbesondere die Abnahme der Bindungslänge von e, kann als Indiz für eine teilweise Delokalisierung der π -Elektronen über das gesamte Molekül gewertet werden. Dies macht ein Vergleich mit den analogen Bindungen der offenkettigen Modellverbindungen deutlich (Abb. 72). Die Bindungslängenabnahme fällt für die Circocene ausgeprägter aus und führt zu kleineren Werten.

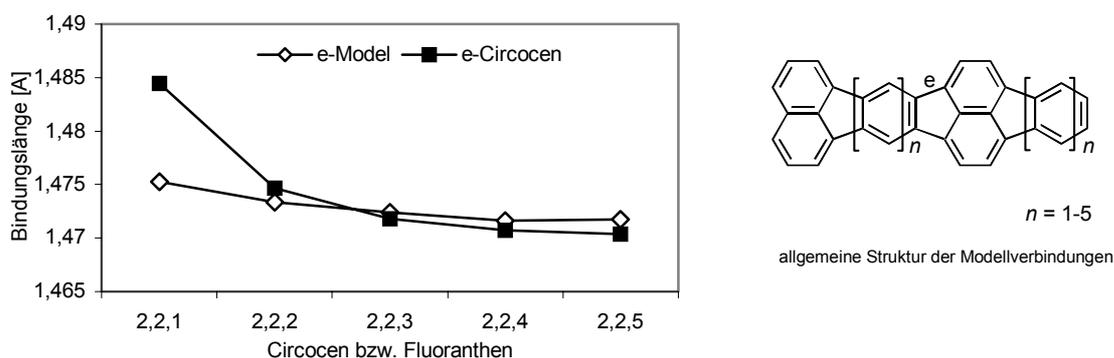
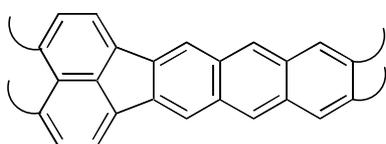
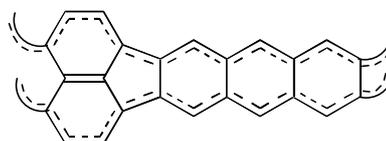


Abb. 72: Vergleich der e-Bindungslängen von einfachen Circocenen und offenkettigen Modellverbindungen

Die Strukturparameter der Circocene sprechen insgesamt jedoch eher für Valenzisomere mit lokalisierten Doppelbindungen vom Typ A, als für eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen über die äußeren Perimeter mit isolierter Doppelbindung im Zentrum der Pyracyleneinheit nach Typ B.



Typ A



Typ B

10.3.2 Elektronische Struktur der Circocene

Näheren Aufschluß über die Natur der π -Elektronensysteme der Circocene können die HOMO-, LUMO-Energien und Bandlücken geben. Wie erwähnt lassen sich diese Größen mit Elektronenaffinitäten, Ionisierungspotentialen, elektronischen Übergängen und Reaktivitäten korrelieren.

Der Verlauf der Bandlücken der Circocene zeigt mehrere auffällige Merkmale (Abb. 58 in Abschn. 10.2 .1 und Abb. 73).

- Für die kleinen bis mittelgroßen Circocene tritt eine deutliche Dichotomie der Bandlücken auf, die für die großen Circocene weitgehend verloren geht.
- Der Verlauf der Bandlücken der einfachen und q-gemischten Circocene unterscheidet sich anfangs deutlich, gleicht sich aber bei den großen Circocenen an.
- Trotz größerer Ausdehnung der π -Systeme steigt die Bandlücke der einfachen Circocene bis zum [2,2,3]Circocen an, bleibt beim [2,2,4]Circocen nahezu konstant und fällt erst zum [2,2,5]Circocen wieder ab. Die q-gemischten Circocene zeigen dagegen eine stetige Abnahme der HOMO-LUMO-Lücke.

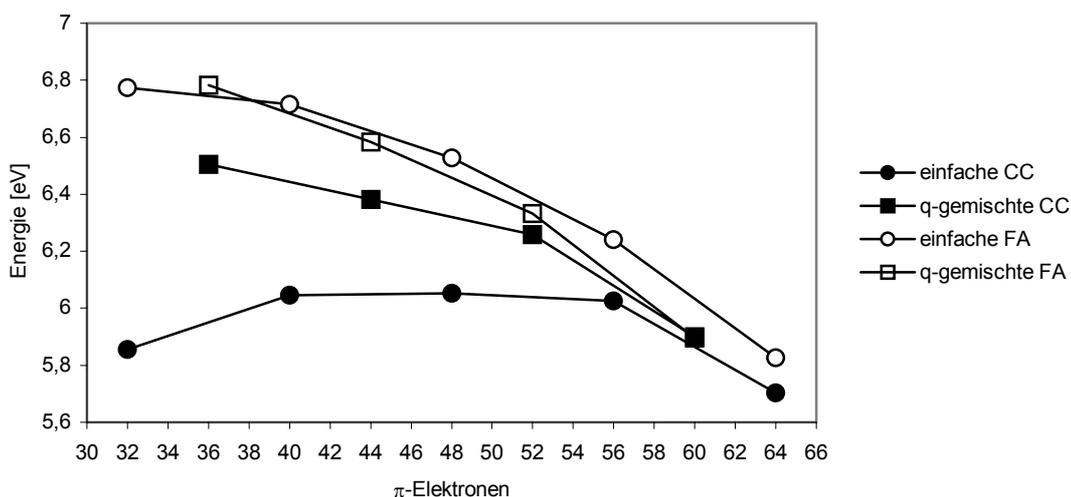


Abb. 73: HOMO-LUMO-Lücken für einfache und q-gemischte Circocene (CC) und Fluoranthene (FA) vom Typ [2,2,q] bzw. [2,q;2,q-1] ($q = 1-5$, $q-1 > 0$) gegen die Zahl der π -Elektronen

Die Dichotomie der Bandlücken zwischen einfachen und q-gemischten Circocenen erinnert zunächst an eine ähnliche Dichotomie bei den $[n]$ Cyclacenen mit geradem und ungeradem n . Für die Cyclacene läßt sich dies in einfacher Weise mit dem Aufbau des π -Systems aus zwei trannulenartigen⁵ (all-*trans*-Annulene) aromatischen $4k+2$ π -Elektronen Perimetern bei ungeradem n und zwei antiaromatischen $4k$ Perimetern bei geradem n interpretieren ($k =$ ganze Zahl).⁸ Unter RHF-AM1-Bedingungen spiegelt sich dies bei den Cyclacenen auch in einer Dichotomie der Bildungsenthalpien (Abb. 59) wider. Dabei sind die „ungeraden“ aromatischen Cyclacene relativ stabiler als die „geraden“ antiaromatischen. Es ist naheliegend, für die Circocene eine ähnliche Interpretation heranzuziehen. Unter der Annahme, daß den zentralen Doppelbindungen der *peri*-annelierten Aceneinheiten nur eine verbrückende Funktion zukommt (Typ B), wofür die relativ kurzen Bindungslängen dieser Doppelbindung sprechen, lassen sich den einfachen Circocenen ebenfalls zwei aromatische $4k+2$ Perimeter und den q-gemischten Circocenen zwei antiaromatische $4k$ Perimeter zuordnen. Im Gegensatz zu den Cyclacenen schlägt sich dies jedoch nicht in einer Dichotomie der Bildungsenthalpien zwischen „aromatischen“ und „antiaromatischen“ π -Systemen nieder. Auch die Strukturen der Circocene zeigen keinen ausgeprägten Einfluß von aromatischen und antiaromatischen Perimetern wie man dies bei den Cyclacenen (s. Abschn. 10.4) beobachten kann. Für die Dichotomie der Bandlücken der Circocene müssen daher andere Ursachen in Betracht gezogen werden. Einblick in die Ursachen geben die Orbitalkoeffizienten der HOMOs der einfachen und q-gemischten Circocene. Als Beispiel sind in Abbildung 74 die HOMOs des $[2,2,3]$ Circocens und des $[2,3:2,2]$ Circocens dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist das HOMO des $[2,2,3]$ Circocenes gleichmäßig über das Molekül verteilt, während im Falle des q-gemischten Circocens das HOMO um die längere *ortho*-annelierte Aceneinheit lokalisiert ist und die kürzere Aceneinheit nur kleine Orbitalkoeffizienten trägt. Das HOMO des $[2,3:2,2]$ Circocens zeigt zudem große Ähnlichkeit zu denen der Modellverbindungen $[2,3:2,2]$ FA und $[0,1:2,3:2,1]$ FA, die sich durch Spaltung eines Fünfrings bzw. durch einen Schnitt durch die *ortho*-annelierte Naphthalineinheit ableiten. Ähnliche Verhältnisse findet man für die übrigen kleinen bis mittelgroßen Circocene, wobei die Tendenz zur einseitigen Lokalisierung bei den q-gemischten Circocenen mit der Größe zunimmt.

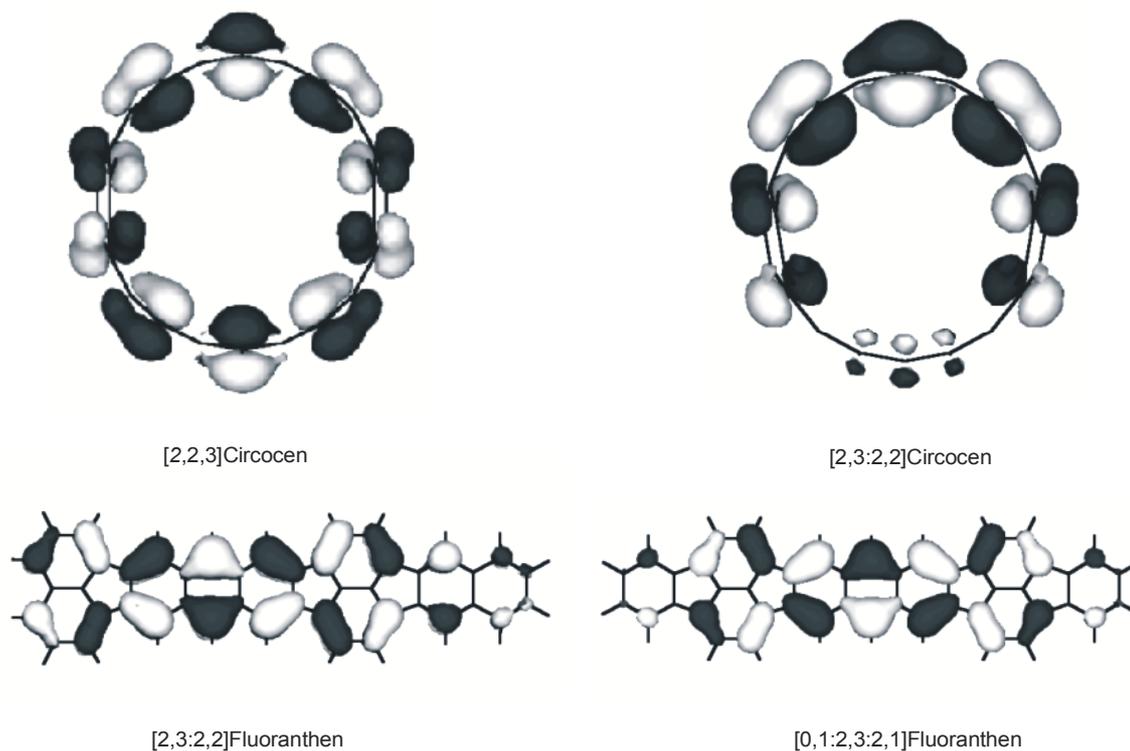


Abb. 74: HOMOs einfacher und q-gemischter Circocene und Fluoranthene

Die Dichotomie zwischen einfachen und q-gemischten Circocenen wird also nicht durch aromatische oder antiaromatische π -Elektronenperimeter hervorgerufen, sondern durch die einseitige Lokalisierung der HOMOs der q-gemischten Circocene. Dies führt, im Vergleich zu den Grenzorbitalen der einfachen Circocene, zu einer Absenkung der HOMO-Energien bei gleichzeitiger Anhebung der Energien der LUMOs (Abb. 57) und in Folge dessen zu einer größeren Bandlücke. Die q-gemischten Circocene ähneln also stärker den offenkettigen Modellverbindungen, als die einfachen Circocene. Der Einfluß der cyclischen Struktur ist aber auch bei ihnen an den kleineren Bandlücke, im Vergleich zu den offenkettigen Modellverbindungen, zu erkennen (Abb.73).

Neben der Dichotomie der HOMO-LUMO-Lücken ist auch die Entwicklung der Bandlücken mit der Ausdehnung des π -Systems ungewöhnlich. Während die stetige Abnahme bei den q-gemischten Circocenen noch den Erwartungen entspricht, auch wenn die Abnahme für die kleinen und mittelgroßen Verbindungen „gedämpft“ verläuft, ist der Anstieg der Bandlücken mit der Ausdehnung des π -Systems bei den einfachen Circocenen, bis zum [2,2,3]Circocen, atypisch.

Bei diesem Phänomen, das für die offenkettigen Modellverbindungen nicht beobachtet wird, handelt es sich jedoch weder um ein Artefakt der Berechnungen, noch um ein Spezifikum der Circocene. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Kertez⁸¹ in theoretischen Arbeiten zu polymeren Fluoranthenen ([2,q]PFA und [4,q]PFA mit $q = 1-3$) erhalten. Ebenso weisen Berechnungen aus der Gruppe von Brédas an Polyfluoranthenen ([2,1]PFA, [2,3]PFA) in diese Richtung,⁸² beide Autoren geben jedoch keine Interpretation dieser Ergebnisse.

Die „dimeren“ Circocene zeigen in diesem Punkt offenbar „polymerartige“ Eigenschaften, die bei den dimeren Modellverbindungen noch nicht auftreten.

Für die Circocene zeigt der Verlauf der HOMO- und LUMO-Energien (Abb. 75), daß der Ursprung dieses Phänomens in einem Anstieg der LUMO-Energien bis zum [2,2,4]Circocen liegt. Dieses Verhalten ist gegen den Trend der Absenkung der LUMO-Energien bei Ausdehnung des π -Systems, wie man es z. B. bei den linearen Acenen und Cyclacenen findet (Abb. 57 Abschn. 10.2.1). Der allgemeine Verlauf der HOMO-Energien entspricht dagegen den Erwartungen.

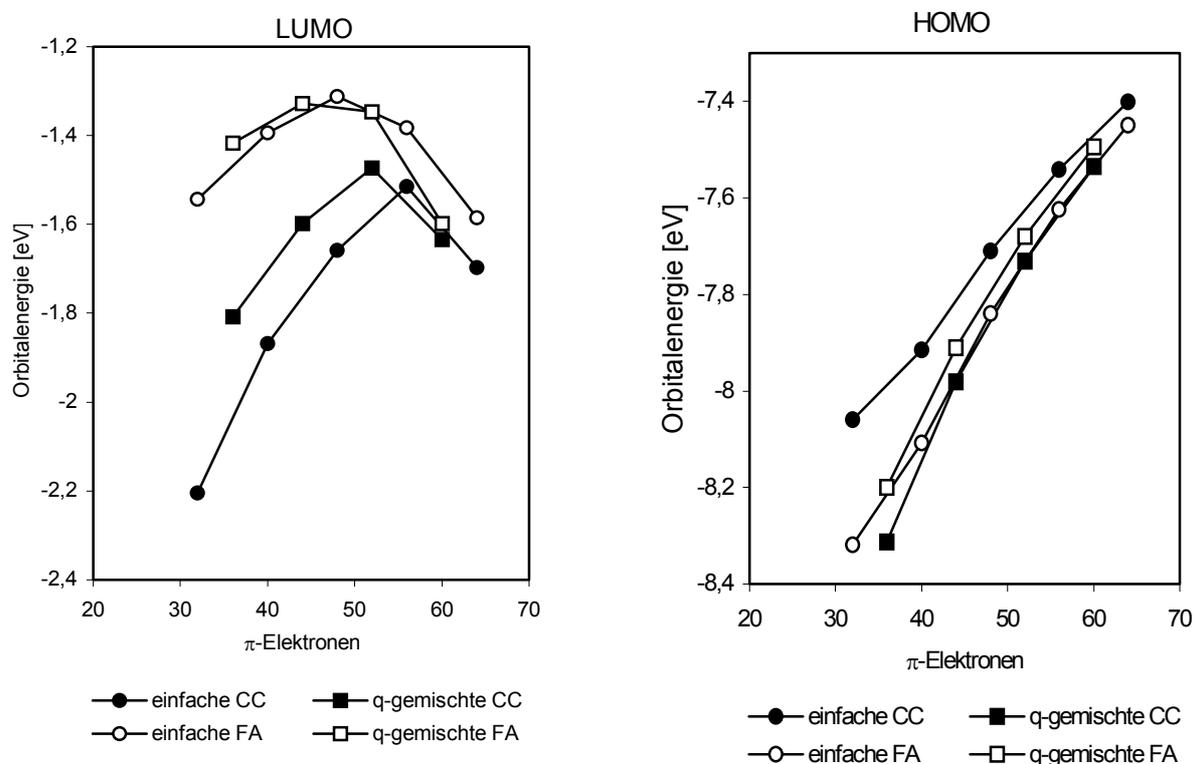


Abb. 75: AM1 berechnete Orbitalenergien für einfache [2,2,q] und q-gemischte [2,q;2,q-1] Circocene (CC) und Fluoranthene (FA); $q = 1-5$; $q-1 > 0$

Der Anstieg der LUMO-Energien ist jedoch nicht alleine ausschlaggebend, da dieser auch für die q-gemischten Circocene sowie für die einfachen und q-gemischten Fluoranthene beobachtet wird. Für letztere wirkt sich dies jedoch nur in der erwähnten „Dämpfung“ der Abnahme der Bandlücke mit größer werdendem π -System aus. Bei den einfachen Circocenen führt offenbar die „gleichmäßige“ Verteilung der Grenzorbitale über das Molekül zu einer besseren Stabilisierung der LUMOs, bis zum [2,2,4]Circocen, einerseits und einer stärkeren energetischen Anhebung der HOMOs andererseits. Daraus resultiert ein steilerer Anstieg der LUMO-Energien und ein flacherer Anstieg der HOMO-Energien, was zusammengenommen zu einer Abnahme der Bandlücken führt.

Das Durchlaufen eines Maximums der LUMO-Energien beim [2,2,4]Circocen, mit dem Abfall der Orbitalenergie zum [2,2,5]Circocen, kann auf ein level crossing zwischen diesen Verbindungen zurückgeführt werden (Abb. 76).

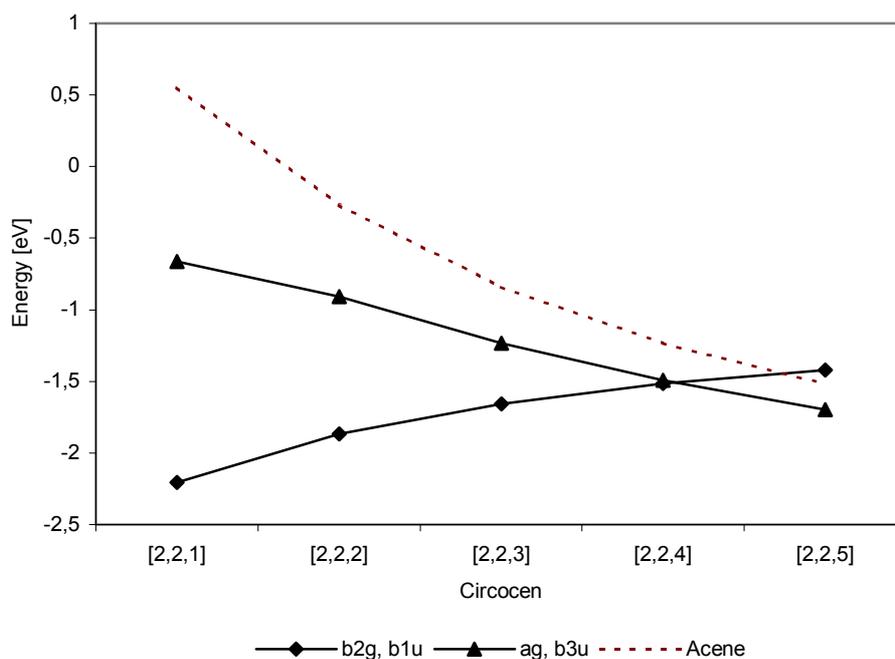


Abb. 76: LUMO-Energien der einfachen Circocene (Angaben zur Symmetrie der MOs) und linearen $[n]$ Acene ($n = 1-5$)

Auch die HOMOs der einfachen Circocene zeigen ein level crossing, jedoch erfolgt dies schon zwischen dem [2,2,1]CC und dem [2,2,2]CC (Abb. 77).

Der Wechsel der Symmetrie der Grenzorbitale lässt sich mit dem Wechsel zwischen „pyracylenartigen“ und „acenartigen“ Grenzorbitalen interpretieren.

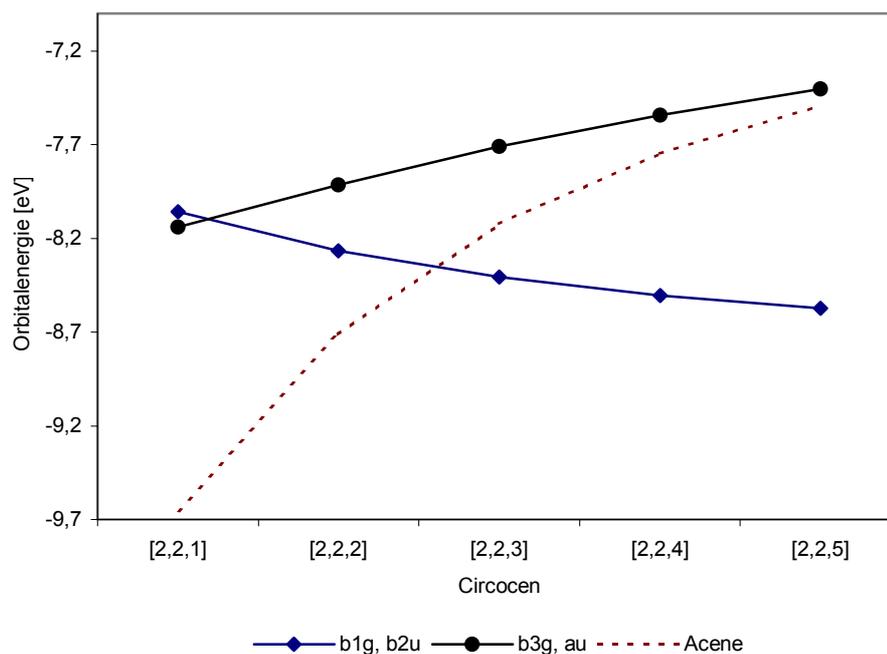
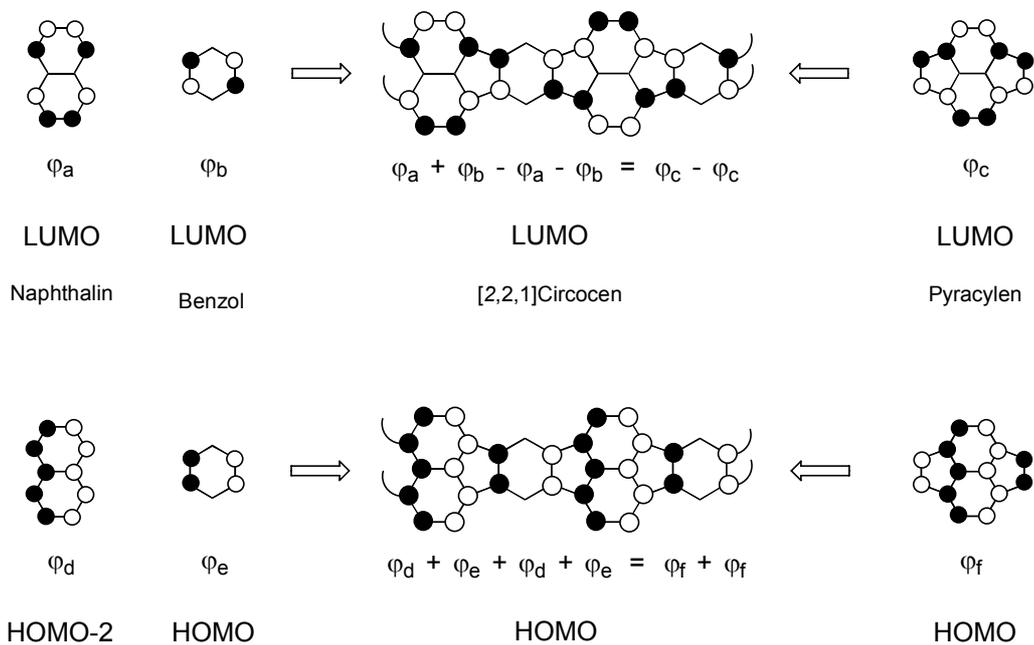


Abb. 77: HOMO-Energien der einfachen Circocene (Angaben zur Symmetrie der MOs) und linearen [n]Acene ($n = 1-5$)

Zur Erläuterung dieser Begriffe sind in Abb. 78a die Grenzorbitale des [2,2,1]Circocens schematisch dargestellt. Das LUMO kann in zweierlei Weise durch Linearkombination von π -Orbitalen kleinerer Fragmente des Circocens gebildet werden. Zum einen ergibt sich das LUMO durch Linearkombination des LUMOs des Naphthalins und dem symmetrieäquivalenten LUMO des Benzols, zum anderen läßt es sich aber auch durch antibindende Linearkombination des LUMOs des Pyracylens bilden. In ähnlicher Weise kann das HOMO des [2,2,1]Circocens aus dem HOMO-2 des Naphthalins und dem symmetrieäquivalenten HOMO des Benzols oder aus dem HOMO des Pyracylens konstruiert werden. Solche „pyracylenartigen“ MOs lassen sich auch für die übrigen einfachen Circocene bilden, wobei jeweils das LUMO bzw. das HOMO-2 der *ortho*-annelierten Naphthalineinheit mit dem symmetrieäquivalenten MO der *peri*-annelierten Aceneinheit linear kombiniert wird. Diese MOs haben für CC mit ungeradem q b_{2g} (LUMO) bzw. b_{1g} (HOMO) Symmetrie und für CC mit geradem q b_{1u} (LUMO) bzw. b_{2u} (HOMO) Symmetrie (vergl. Abb. 76 u. 77).

a)

"pyracylenartige" Molekülorbitale



b)

"acenartige" Molekülorbitale

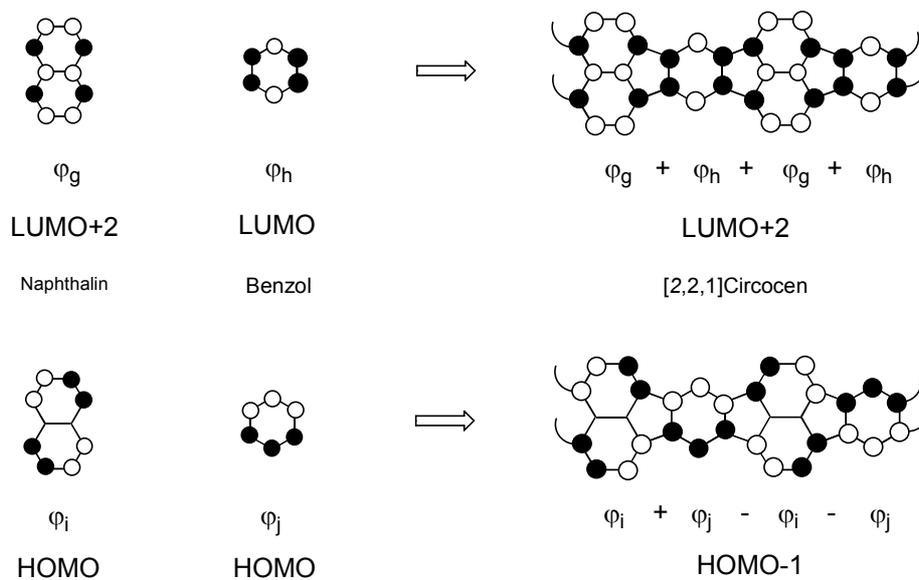


Abb. 78: Konstruktion der Grenzorbitale der Circocene aus Fragmentorbitalen, am Beispiel des [2,2,1]Circocens. („abgerollt“ dargestellt, Schnitt durch die gebogenen Bindungen)

Die „acenartigen“ Molekülorbitale der einfachen Circocene, die ab dem [2,2,2]Circocen das HOMO und beim [2,2,5]Circocen das LUMO bilden, können ebenfalls durch Linearkombination von Fragmentorbitalen der Acenuntereinheiten konstruiert werden (Abb. 78b). Die Linearkombination wird für sie mit dem LUMO+2 der *peri*-annelierten Naphthalineinheit und den LUMOs der *ortho*-annelierten Aceneinheiten bzw. dem HOMO der *peri*-annelierten Naphthalineinheit und den HOMOs der *ortho*-annelierten Aceneinheiten durchgeführt.

Die Einteilung in pyracylenartige und acenartige MOs ist nicht rein formaler Natur, sondern spiegelt sich auch in den Orbitalkoeffizienten wider. Dies trifft insbesondere für die LUMOs zu, bei denen die pyracylenartigen die größten Orbitalkoeffizienten an den *peri*-annelierten Aceneinheiten zeigen, während die acenartigen die größten Orbitalkoeffizienten an der *ortho*-annelierten Aceneinheit haben (Abb.79). Bei den HOMOs ist dieser Effekt weniger ausgeprägt.

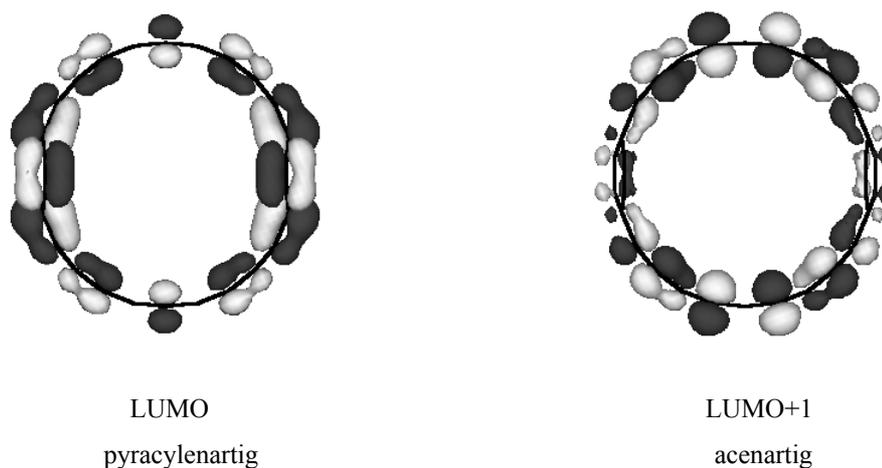


Abb. 79: Pyracylenartige und acenartige Grenzorbitale des [2,2,4]Circocens

Mit dieser Beschreibung kann eine Interpretation für die Entwicklung der Grenzorbitalenergien, insbesondere der der LUMOs, gegeben werden. Die pyracylenartigen LUMOs sind zwischen den *ortho*- und *peri*-annelierten Aceneinheiten, also über die Fünfringe, bindend. Gleichzeitig sind die symmetrieäquivalenten Fragmentorbitale energetisch sehr ähnlich ($\text{LUMO}_{(\text{Benzol})} = 0.55 \text{ eV}$; $\text{LUMO}_{(\text{Naphthalin})} = -0.27 \text{ eV}$; $\text{LUMO}+2_{(\text{Pentacen})} = -0,28 \text{ eV}$). Dies führt zu einer deutlichen Stabilisierung, damit energetisch Absenkung und zu tiefliegenden LUMOs. Mit der Ausdehnung der *ortho*-annelierten Aceneinheit wird die Überlappung, auf Grund der kleiner werdenden

Orbitalkoeffizienten der *ortho*-annelierten Aceneinheiten zwischen den Fragmentorbitalen kleiner und führt zu einem Anstieg der LUMO-Energien.

Die acenartigen LUMOs sind ebenfalls über die Fünfringe bindend, jedoch wirkt sich hier der stabilisierende Effekt weniger stark aus, da das LUMO+2 der *peri*-annelierten Naphthalineinheit energetisch hoch liegt (1,21 eV) und damit die Überlappung mit den Fragmentorbitalen der *ortho*-annelierten Aceneinheiten gering ist. Mit der Ausdehnung der *ortho*-annelierten Aceneinheiten wird die energetische Differenz zwischen den Fragmentorbitalen der Acenuntereinheiten größer und damit werden die Eigenschaften der MOs der *ortho*-annelierten Aceneinheiten dominierender. Dies führt insgesamt zur Abnahme der Orbitalenergien mit größer werdender *ortho*-annelierter Aceneinheit und zu einer Angleichung an die LUMO-Energien der linearen Acene (vergl. a. Abb. 76).

Für die HOMOs der Circocene kann eine ähnliche Argumentation gefunden werden, da sie aber einen deutlich geringeren Einfluß auf den Verlauf der HOMO-LUMO-Lücken der Circocene haben, soll dies hier nicht näher ausgeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich mit dieser qualitativen Interpretation das [2,2,1]Circocen in seinen elektronischen Eigenschaften als pyracylenartig einstufen, da bei ihm beide Grenzorbitale von diesem Typ sind. Das andere Extrem stellt das [2,2,5]Circocen dar, dessen Grenzorbitale beide vom acenartigen Typ sind. Die übrigen einfachen Circocene stellen diesbezüglich Übergangsstrukturen dar, die ein acenartiges HOMO und ein pyracylenartiges LUMO haben. Mit diesem Übergang von pyracylenartigen und acenartigen Eigenschaften ist die nur „geringe“ Abhängigkeit der Bandlücke von der Größe des π -Systems verbunden. Gleichzeitig läßt sich das Ausmaß der Delokalisierung der π -Elektronen - stark vereinfacht - mit einem Übergang von einer „Lokalisierung“ auf der Pyracyleneinheit beim [2,2,1]Circocen zur „Lokalisierung“ auf der *ortho*-annelierten Aceneinheit beim [2,2,5]Circocen interpretieren. Die Delokalisierung der π -Elektronen über das gesamte Molekül ist aber bei allen Circocenen an den, im Vergleich zu den Modellverbindungen, kleineren HOMO-LUMO-Lücken zu erkennen. Zusammen mit den Berechnungen der PAs (vergl. Abb. 56) sollte dem [2,2,2]Circocen dabei die Rolle des Circocens mit der maximalen Delokalisierung zukommen. Das [2,2,3]Circocen ist das Circocen mit der größten HOMO-LUMO-Lücke und stellt bezüglich dieser Eigenschaft den Übergang zwischen pyracylenartigen und acenartigen Circocenen dar.

Insgesamt sollte die homologe Reihe der hier berechneten Circocene, nicht zuletzt wegen ihrer „heterogenen“ Eigenschaften, auch weiterhin interessante Synthesziele sein.

10.4 Gültigkeit der AM1-Methode für lineare Acene, Cyclacene und Circocene

In der vorangegangenen Diskussion wurden schon an verschiedenen Stellen Beispiele und Anhaltspunkte für Zuverlässigkeit der semiempirischen AM1-Methode zur Vorhersage der Eigenschaften der Untersuchten Substanzklassen aufgeführt. Dies gilt insbesondere für die von Notario⁶³ untersuchten linearen Acene. Hier stimmen die theoretischen Daten z. T. sehr gut mit den zu Verfügung stehenden experimentellen Werten überein (Protonenaffinitäten, Strukturen) oder lassen sich über einfache Gleichungen gut bis sehr gut auf die experimentellen Daten skalieren. Damit kann die AM1-Methode als geeignetes Hilfsmittel zur Beschreibung dieser Substanzklasse betrachtet werden.

Für die Cyclacene und Circocene ist diese Aussage naturgemäß schwerer zu treffen, da hier noch kein direkter Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist. Von vorne herein muß bei der Beurteilung der Ergebnisse aus semiempirischen Berechnungen das Gewicht daher stärker auf qualitativen Aussagen und Tendenzen liegen.

Zur Bewertung dieser Aussagen kann man sich zudem nur auf indirekte Anhaltspunkte stützen. Hier sind zum einen die Korrelationen der Daten innerhalb einer homologen Reihe, der Vergleich von Struktureigenschaften mit möglichst ähnlichen Verbindungen bekannter Struktur (Röntgenstrukturdaten) und der Vergleich der Ergebnisse mit solchen zu nennen, die mit Methoden auf höherem theoretischem Niveau (*ab initio*, DFT) ermittelt wurden.

Für die Circocene ist auch der letzte Punkt nur eingeschränkt anwendbar, da offenbar bisher keine theoretischen Untersuchungen zu dieser Substanzklasse durchgeführt wurden und nur eine Arbeit an strukturverwandten offenkettigen Polymeren bekannt ist,⁸¹ neben einzelnen theoretischen Daten aus der Gruppe von Bredas⁸² - ebenfalls für polymere Verbindungen. Diese Arbeiten stützen jedoch qualitativ ein wesentliches Ergebnis, das der zunächst ansteigenden HOMO-LUMO-Lücke der einfachen Circocene.

Die übrigen Ergebnisse zu den Circocenen können im Rahmen der verwendeten Methode ebenfalls als schlüssig angesehen werden. Hier sind zunächst die Strukturparameter (Bindungslängen, Bindungswinkel usw.) zu nennen, die gut zu denen berechneter Vergleichsverbindungen passen, die ihrerseits gute bis sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zeigen. Die thermodynamischen Daten zeigen für die homologe Reihe der Circocene eine gute Korrelation und auch die für die Vorstufen zum [2,2,3]Cicocen berechneten Spannungsenergien und Reaktionsenthalpien lassen sich gut mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang bringen. Zwar gilt gerade für

Aussagen bezüglich von Bildungsenthalpien die semiempirische PM3-Methode als zuverlässiger,⁸³ jedoch zeigen die Ergebnisse aus der Gruppe von Klärner, daß die Aussagen, die sich aus der Verwendung der AM1-Methode ableiten lassen, dadurch eher verschärft denn entkräftet werden. Die PM3-Methode gilt zudem als recht unzuverlässig zur Vorhersage von Protonenaffinitäten. Was die elektronischen Eigenschaften betrifft, scheint das „Korrelationskriterium“ zunächst gegen die Anwendbarkeit der AM1-Methode für die Circocene zu sprechen, jedoch lassen sich die beobachteten Dichotomieeffekte zwischen einfachen und q-gemischten Circocenen, sowie die unerwartete Entwicklung der Orbitalenergien und der damit verbundenen Bandlücken gut mit den strukturellen Besonderheiten der Circocene in Einklang bringen. Zudem werden diese Ergebnisse, wie erwähnt, durch Untersuchungen an Polymeren teilweise bestätigt.

Insgesamt finden sich soweit keine Anhaltspunkte, die den in den vorhergehenden Abschnitten erhaltenen Ergebnissen und Aussagen zu den Circocenen grundsätzlich widersprechen. Probleme treten jedoch auf, wenn man die Gültigkeit der AM1-Methode zur Vorhersage der Eigenschaften der Cyclacene beurteilt, die ja neben den linearen Acenen als Bezugssystem für die relative Stabilität der Circocene herangezogen wurden.

Dies ist nicht nur im Fehlen experimenteller Vergleichsdaten begründet, sondern auch in der z. T. schlechten Korrelationen der in der Literatur berichteten, auf AM1-Niveau berechneten, Eigenschaften untereinander und den z. T. widersprüchlichen Aussagen, die sich aus dem Vergleich mit Berechnungen auf höherem theoretischen Niveau (DFT) ergeben.

Die Schwierigkeiten liegen vor allem in drei Punkten begründet.

- Die von Türker^{14d,g} berichteten Eigenschaften des [5]Cyclacenes und des [6]Cyclacenes korrelieren schlecht mit den übrigen auf AM1-Niveau berechneten Cyclacenen.
- Berechnungen auf RHF-AM1-Niveau sagen eine größere Stabilität der [n]Cyclacene mit ungeradem n im Vergleich zu den $n-1$ und $n+1$ Cyclacenen voraus, während aus DFT-Berechnungen mit UB3YLP eine größere Stabilität der geradzahligen [n]Cyclacene hervorgeht.
- Die Strukturen der Cyclacene werden auf AM1- bzw. DFT-Niveau unterschiedlich vorhergesagt.

Die schlechte Korrelationen der Eigenschaften des [5]Cyclacens mit denen der übrigen Cyclacenen ist einfach zu erklären, da die von Türker beschriebene Struktur nicht die eines Cyclacenes ist, sondern die einer C_{2v} -symmetrischen Dewar-Benzol-Verbindung (Abb. 80). Offenbar konnte Türker keine Minimumstruktur auf der Potentialhyperfläche finden, die einem Cyclacen entspricht. Neuberechnungen auf RHF-AM1-Niveau zeigen, daß eine D_{5h} -symmetrische Cyclacenstruktur gefunden werden kann, wenn man ausgehend von einer auf MM-Niveau voroptimierten Struktur die SCF-Konvergenzgrenze auf 10^{-5} kcal/mol und der RMS-Gradient auf 10^{-6} kcal/Å setzt. Erst durch Anwendung dieser ungewöhnlich engen Konvergenzgrenzen kann die so erhaltene Struktur über eine Schwingungsfrequenzanalyse als die Minimumstruktur des [5]Cyclacens identifiziert werden, deren Eigenschaften dann gut mit denen der übrigen Cyclacene korrelieren.

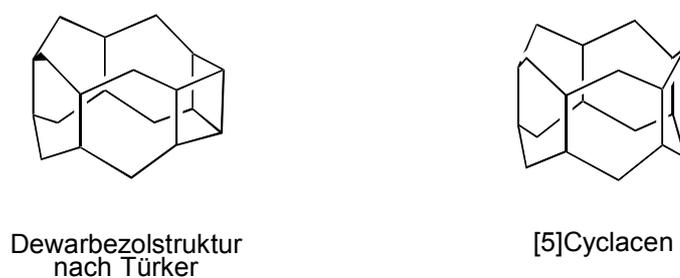


Abb. 80: AM1-Strukturen des [5]Cyclacens nach Türker und durch Neuberechnung.
(Doppelbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet)

Obwohl für das [5]Cyclacen letztlich eine plausible Minimumstruktur unter AM1-Bedingungen gefunden werden kann, weisen die engen Konvergenzgrenzen auf Schwierigkeiten bei der Berechnung der Cyclacene hin. Ihr Ursprung hängt mit den möglichen Valenzisomeren, die man für die Cyclacene formulieren kann, zusammen.

Für die Strukturen der [n]Cyclacene können drei Valenzisomere in Betracht gezogen werden (Abb. 81).

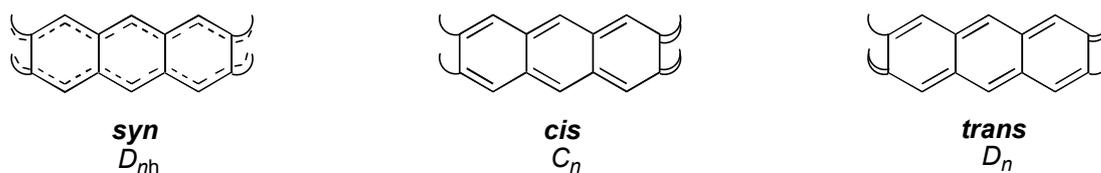


Abb. 81: Valenzisomere Strukturen der [n]Cyclacene mit Punktgruppe

In der D_{nh} -symmetrischen *syn*-Struktur sind die π -Elektronen vollständig über die äußeren Perimeter delokalisiert, während in den *cis*- und *trans*-Strukturen die Lokalisierung der π -Elektronen überwiegt, die auf eine Peierls-Verzerrung⁸⁴ zurückgehen.

Die AM1-Berechnungen ergeben nun für das [4]Cyclacene eindeutig eine *syn*-Struktur, während für die [*n*]Cyclacene mit geradem $n > 6$ *trans*-Strukturen und für Cyclacene mit ungeradem $n > 5$ *cis*-Strukturen berechnet werden. Das [5]Cyclacene und das [6]Cyclacene bilden also den Übergang zwischen „delokalisierten“ und „lokalisierten“ π -Systemen.

Dies äußert sich auch dadurch, daß man für diese beiden Cyclacene mehrere energetisch dicht beieinander liegende stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche findet. So findet sich für das [5]Cyclacene neben der D_{5h} -symmetrischen *syn*-Struktur ein C_1 -symmetrischer Übergangszustand 2ter Ordnung, der nur rund 6 kcal/mol energiereicher ist (Tab. 9) und schon eine, wenn auch sehr kleine, Bindungsalternanz von rund 0.005 Å zeigt.

Symmetrie	E_{tot} [kcal/mol]	E_{bind} [kcal/mol]	ΔH_f [kcal/mol]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Gap [eV]	Neg. Eigenwerte
C_{2v} (Dewar)	-61914,29	-3563,50	375,32	-7,51	-0,86	6,65	0
C_1	-61895,47	-3544,69	394,14	-7,18	-1,54	5,64	2
D_{5h} (<i>syn</i>)	-61901,45	-3550,66	388,16	-7,15	-1,43	5,72	0

Tab. 9: AM1 berechnete Eigenschaften valenzisomerer [5]Cyclacene
(neg. Eigenwerte beziehen sich auf Schwingungsfrequenzanalysen)

Ähnliche Probleme treten für das [6]Cyclacene auf. Auch hier scheint die Dewarbenzol-Struktur das globale Minimum zu sein. Die cyclaceneartige Minimumstruktur zeigt hier schon die *trans*-Struktur der größeren geradzahigen Cyclacene, ist aber nur um etwa 14 kcal/mol energieärmer als ein D_{6h} -symmetrischer Übergangszustand mit *syn*-Struktur (Tab. 10)

Symmetrie	E_{tot} [kcal/mol]	E_{bind} [kcal/mol]	ΔH_f [kcal/mol]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Gap [eV]	Neg. Eigenwerte
C_{2v} (Dewar)	-74386,12	-4365,17	361,41	-7,39	-1,29	6,10	0
D_6 (<i>trans</i>)	-74363,83	-4342,89	383,70	-6,51	-2,10	4,41	0
D_{6h} (<i>syn</i>)	-74349,59	-4328,65	397,93	-5,79	-2,74	3,05	1

Tab. 10: AM1 berechnete Eigenschaften valenzisomerer [6]Cyclacene

Der Wechsel zwischen *cis*- und *trans*-Strukturen der Cyclacene lässt sich mit dem Modell aromatischer und antiaromatischer $4k+2$ bzw. $4k$ π -Elektronenperimeter korrelieren, und dies wiederum mit den Dichotomien, die man für die meisten Eigenschaften der Cyclacene unter AM1-Bedingungen findet. Insgesamt korrelieren mit den Neuberechnungen des [5]Cyclacens und des [6]Cyclacens die Daten der Cyclacene untereinander jetzt sehr gut. Eine Ausnahme sind die berechneten Protonenaffinitäten der „antiaromatischen“ Cyclacene, die, neben der Abweichung für das [6]Cyclacen, einen stetigen Anstieg auf sehr große Werte zeigen (286 kcal/mol für [16]Cyclacen), die selbst für ein unendlich langes Polyacen nicht erreicht werden (263 kcal/mol, AM1⁶³; 239-279 kcal/mol andere Methoden⁸⁵).

Weiter kompliziert wird die Bewertung der AM1-Berechnungen an den Cyclacenen durch eine Arbeit von Kim,^{8b} der diese Verbindungsklasse auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht hat. Diese gilt im Allgemeinen als zuverlässig, kommt aber zum Teil zu grundsätzlich anderen Aussagen. So werden alle Strukturen der Cyclacene als *syn*-Strukturen beschrieben und, was auch qualitativ einen entscheidenden Unterschied macht, die „antiaromatischen“ geradzahligen Cyclacene werden als relativ stabiler als die „aromatischen“ ungeradzahligen Cyclacene berechnet.

Neben dem Theorieniveau unterscheiden sich Kims Berechnungen aber auch in der Behandlung der Spinorbitale. Während die bisher erwähnten Berechnungen unter restricted Hartree-Fock (RHF) Bedingungen durchgeführt wurde, d. h. die Elektronen werden in einem Orbital gepaart, wie es für Moleküle mit Singlet Grundzuständen üblich ist, wendet Kim die UB3LYP-Methode (unrestricted 3 Becke-Parameter mit Lee-Yang-Parr-Funktionalen) an, bei dem jedes Elektron in einem eigenen Spinorbital berechnet wird.

Führt man UHF-AM1-Berechnungen für die Singlet Grundzustände der Cyclacene durch so findet man auch für sie *syn*-Strukturen mit der selben reaktiven Stabilität für geradzahlige und ungeradzahlige Cyclacene wie sie aus UB3LYP-DFT-Rechnungen hervorgehen. Damit einher gehen aber deutlich größere HOMO-LUMO-Lücken, die sogar größer sind als die der linearen Acene mit gleichem n .

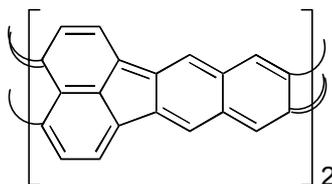
Die so auf UHF-AM1-Niveau berechneten *syn*-Strukturen konnten für die untersuchten Cyclacene ($n = 5-8$) durch Schwingungsfrequenzanalysen unter RHF-Bedingungen als Übergangszustände bzw. angeregte Schwingungszustände identifiziert werden.

Offenbar werden unter RHF-Bedingungen auf AM1-Niveau die Strukturen mit alternierenden Bindungslängen bevorzugt, während unter UHF-Bedingungen dies, wie bei den UB3LYP-Berechnungen für die *syn*-Strukturen gilt. Die vorhergesagten Eigenschaften

der Cyclacene hängen also offenbar sehr empfindlich von der eingesetzten theoretischen Methode ab.

Als Ursache für diese Abhängigkeit können die geringen Energieunterschiede zwischen den *syn*-Strukturen einerseits und den *cis*- bzw. *trans*-Strukturen andererseits angesehen werden. So liegt für das [7]Cyclacen unter UHF-AM1-Bedingungen die *cis*-Struktur (aus RHF-AM1-Rechnungen) energetisch nur etwa 8 kcal/mol über der *syn*-Struktur, während unter RHF-AM1-Bedingungen die *syn*-Struktur (aus UHF-AM1-Rechnungen) nur rund 5 kcal/mol über der *cis*-Struktur liegt.

Testrechnungen an den Circocenen ergeben, daß auch für sie unter UHF-AM1-Bedingungen etwas andere Strukturen gefunden werden. Die Bindungslängen sind auch hier ausgeglichener, lassen sich jedoch nicht mit einer vollständigen Delokalisierung der π -Elektronen über die äußeren Perimeter in Einklang bringen, wie sie von der valenzisomeren Struktur vom Typ B beschrieben wird. Für die kleineren Cicocene bis zum [2,2,3]Circocene lassen sich die Bindungslängen am ehesten mit einer chinoiden Struktur vom Typ C beschreiben.



Typ C

Insgesamt stimmen die unter RHF-AM1-Bedingungen erhaltenen Strukturparameter der Acenuntereinheiten der Circocene aber besser mit denen der Acene aus Röntgenstrukturuntersuchen überein. Auch andere Eigenschaften werden unter RHF-Bedingungen plausibler wiedergegeben. So findet sich unter UHF-Bedingungen das Minimum der HOMO-LUMO-Lücken beim [2,2,3]Circocen und steigt zum [2,2,5]Circocen wieder an. RHF-AM1-Berechnungen scheinen daher für die Circocene die geeignetere Beschreibung zu liefern. Da sie zudem eher den Acenen als den Cyclacenen ähneln, bei ihnen das Problem der relativen Stabilitätsunterschiede zwischen „aromatischen“ und „anti-aromatischen“ Eigenschaften nicht auftritt, und sich auch unter UHF-AM1-Bedingungen die relative Stabilitätsreihenfolge Circocene > lineare Acene > Cyclacene nicht ändert (bei ähnlicher π -Elektronenzahl), sollten auch vor diesem Hintergrund die gemachten Aussagen zu den Circocenen gültig bleiben.