

Annulene: Cyclische (un)konjugierte π -Systeme

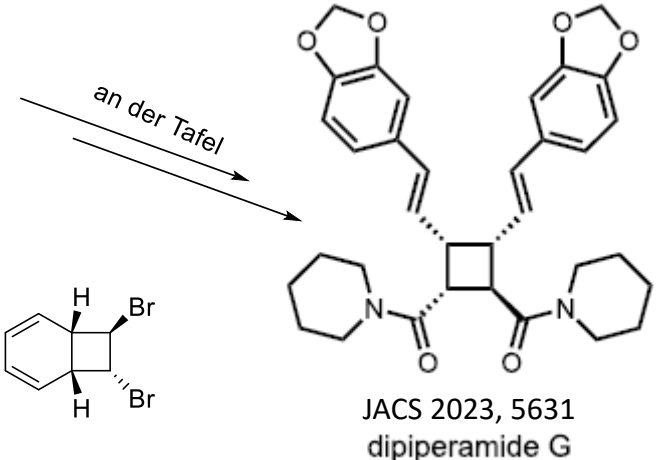
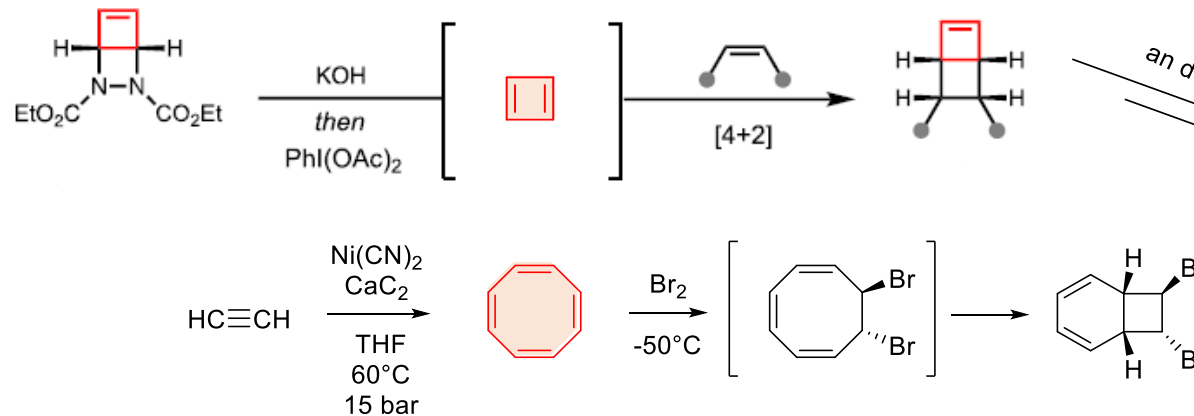
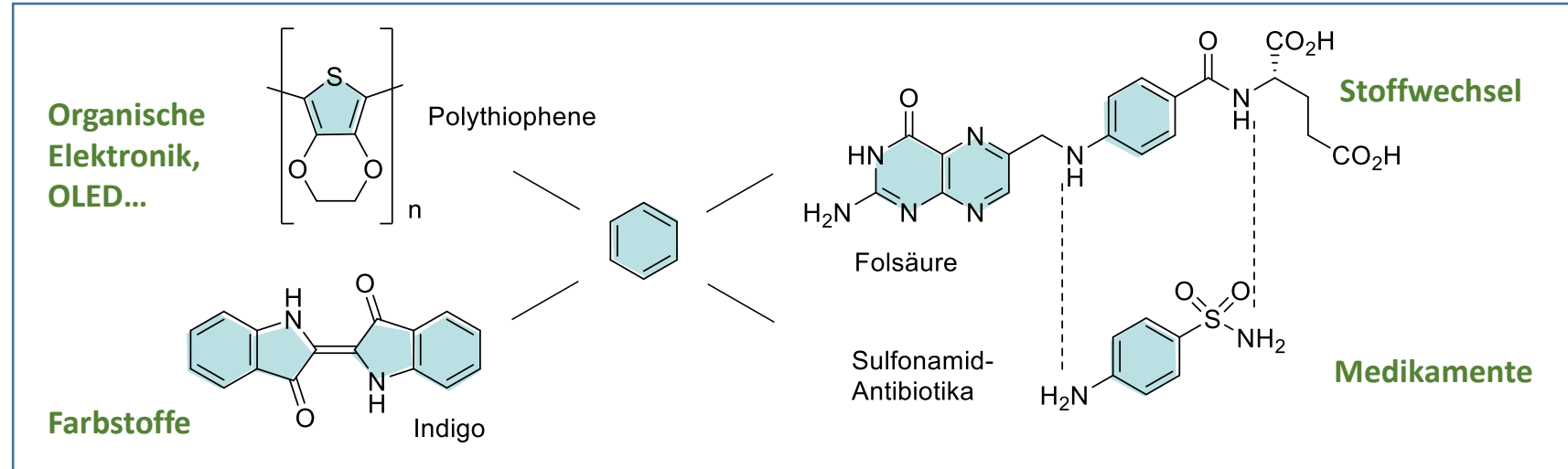
Unterschiedliche stoffliche Eigenschaften basieren auf der cyclischen Konjugation von $4n+2$ π -Elektronen (2, 6, 10...).

Hückel-Aromatizität = Stabilität



Möbius-Topologie des π -Systems = Reaktivität

Cyclobutadien und Cyclooctatetraen (COT) haben $4n$ π -Elektronen (4, 8, 12...) und können keine stabile cyclische Elektronenkonfiguration bilden, weshalb Konjugation vermieden wird. Beide sind wichtige Reagenzien für die Synthese.



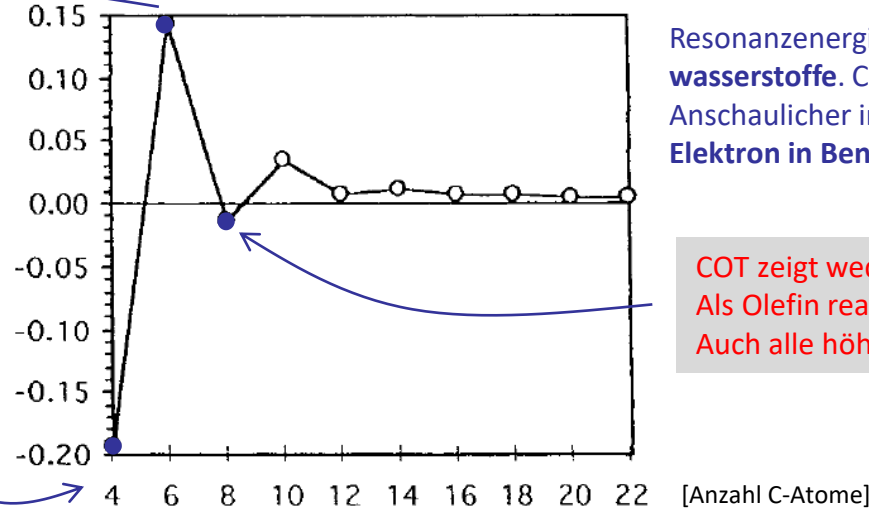
Die *endo* [4+2]-Cycloaddition des Butadiens und der disrotatorische electrocyclische Ringschluß des dibromierten COT sind beides **pericyclische Reaktionen**

Resonanzenergie cyclischer Polyene (Annulene)

Benzol ist der **ideale** Aromat:
Maximale Stabilisierung

Für größere cyclisch konjugierte π -Systeme spielt der destabilisierende Charakter der Antiaromatizität nur noch eine geringe Rolle und für polycyclische Aromaten gar keine mehr.

Cyclobutadien vermeidet die Antiaromatizität dieses berechneten Triplet-Grundzustandes und reagiert mit zwei hochgespannten olefinischen Dobi als Dien in Diels-Alder-Cycloadditionen.

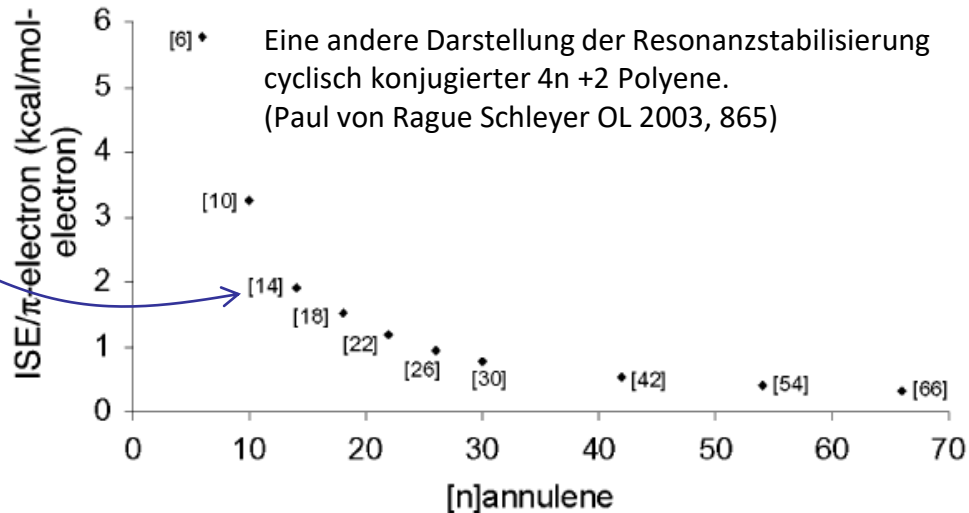
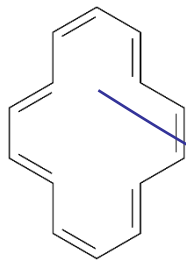


Resonanzenergie pro π -Elektron [eV] für **cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe**. CR 2001, 1472. eV sind keine gängige Einheit in der OC. Anschaulicher im unteren Diagramm: **1 kcal Resonanzstabilisierung pro π -Elektron in Benzol**

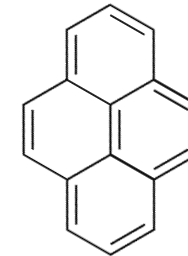
COT zeigt weder Resonanzstabilisierung noch Antiaromatizität! Als Olefin reagiert es unter Addition an seine Doppelbindungen. Auch alle höheren Annulene reagieren als Olefine.

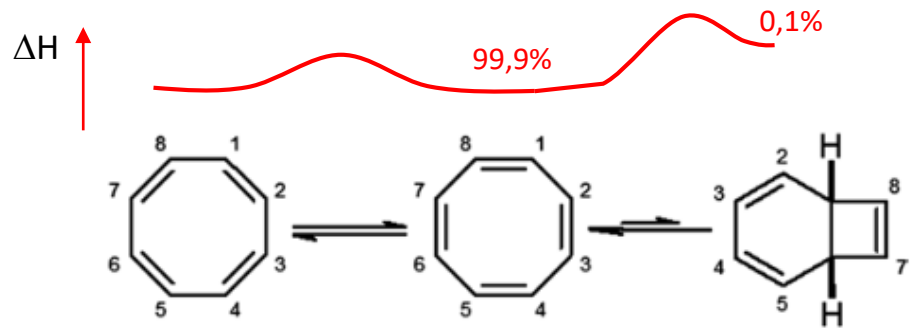
Konjugierte, monocyclische Kohlenwasserstoffe $(CH)_n$ nennt man **Annulene**.

Größere Ringe haben sowohl E- wie auch Z-konfigurierte Doppelbindungen: z. B. **[14]-Annulen**

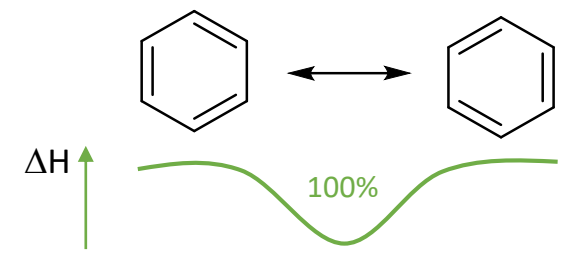
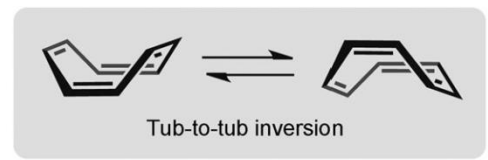


Pyren ist kein Annulene sondern gehört zur großen Gruppe der **PAK** (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe).



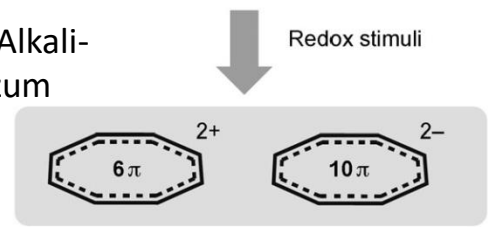


Valenztautomerie*) ist die Verschiebung von Doppelbindungen über eine Energiebarriere hin zu einer identischen Molekülstruktur. Wie z.B in COT, Bullvalen etc. Führt die Bindungsisomerisierung im Gleichgewicht zu einer unterscheidbaren Struktur – erkennbar als zweiter Signalsatz im ¹H NMR – so spricht man von **(Valenz-)Isomerie**. COT kann beides! Wichtig ist die Unterscheidung zur Mesomerie, denn sie ist das Gegenteil!

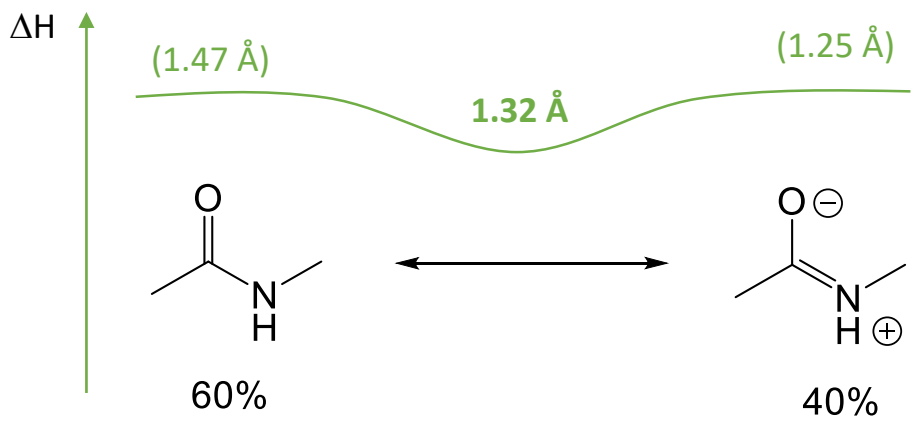


Charakterisieren Sie mit eindeutigen Worten die Unterschiede zwischen **Mesomerie** und **Valenzisomerie**!

2 Elektronenreduktion (z.B. mit Alkali-metallen) oder Oxidation führt zum planaren, aromatischen Dianion



Mesomerie beobachtet man bei cyclischer Konjugation mit Hückel-Aromatizität oder in Ketten mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen



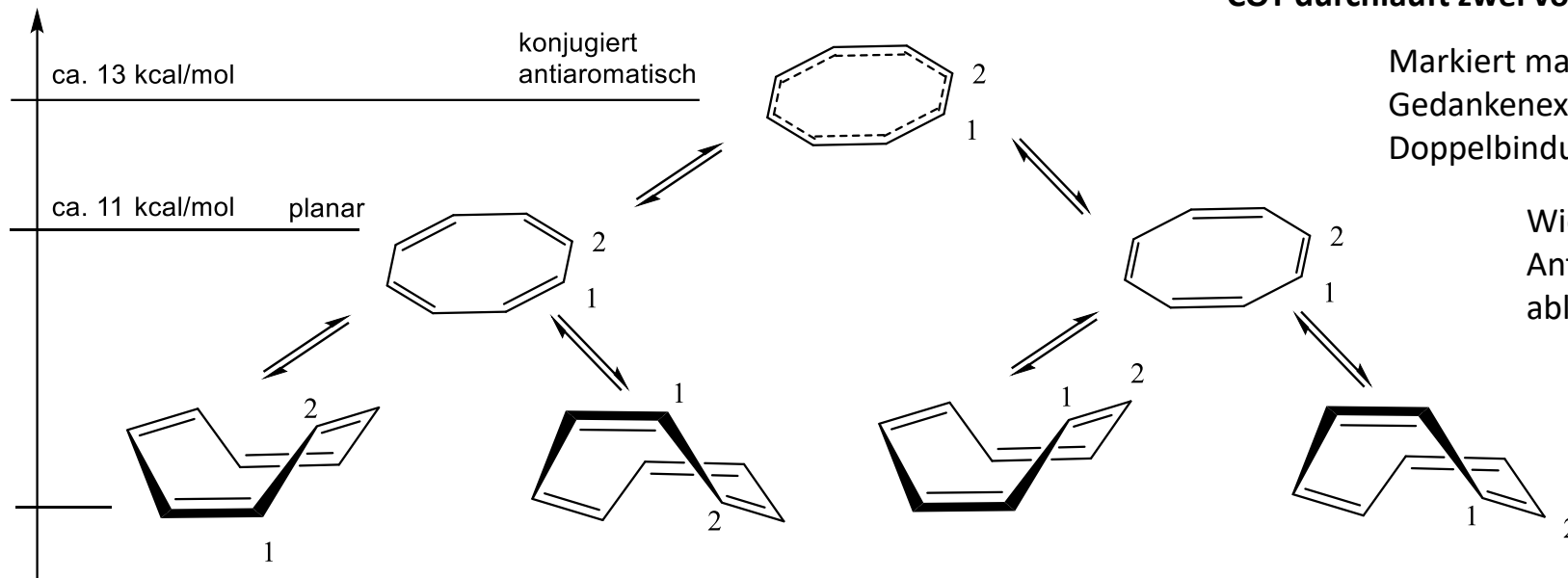
Mesomerie: Die C-N-Bindung eines sekundären Amids ist weder eine Einfach- noch eine Doppelbindung. Die Skelettformel zeigt Ladungstrennung des linearen π-Systems.

*“The N–C bond has about **40 % double-bond character** (bond length 1.32 Å). The amide group is planar, and it has been found to have the trans configuration in all substances studied...”*
Linus Pauling

*) Valenztautomerie nicht mit Tautomerie verwechseln. Das sind Isomere durch Umprotonierung von H-A-B=C zu A=B-C-H (z.B. Keto-Enol).

Cyclooctatetraen (COT) [8]-Annulen, C₈H₈

Sie erinnern sich an diese oder ähnliche Klausurfragen aus dem Grundstudium: *Welche der abgebildeten Molekülstrukturen ist ein Aromat?* Für COT lautet darauf die richtige Antwort: Kein Aromat, schließlich besitzt es 8 π -Elektronen. Mit seinen $4n$ π -Elektronen ist es aber nicht automatisch ein Antiaromat, wie es oft falsch in den Lehrbüchern steht.



COT durchläuft zwei voneinander unabhängige Isomerisierungen.

Markiert man eine Bindung (C¹ und C²) des COT in einem Gedankenexperiment, so sieht man die unterschiedlichen Doppelbindungsisomere der vier abgebildeten Wannen.

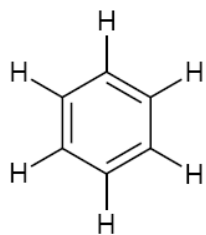
Wie dieses Molekül die energetisch ungünstige Antiaromatizität vermeidet, kann man im ¹H-NMR ablesen.



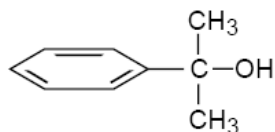
The sequence of historical events which include (a) Willstätter's initial synthesis (1911-1913) of cyclooctatetraene (COT),¹ (b) Hückel's proposition (1937) that this $4n$ system should be characterized by unfavorable π -electron delocalization,² and (c) Reppe's development (1948) of a process which lends itself to large scale commercial production of COT³ has caused this hydrocarbon to become a target of intense experimental and theoretical scrutiny.⁴

Pure & Appl. Chem., Vol.54, No.5, pp.987-1004, 1982.

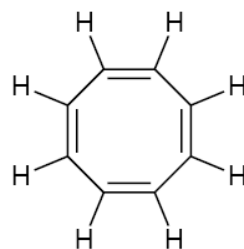
Ringinversion und Doppelbindungsverschiebung im COT



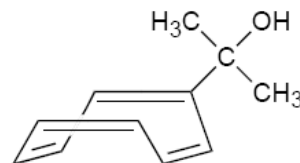
benzene
singlet at $\delta = 7.20$ in HNMR
deshielded by a diamagnetic
ring current



phenyldimethylcarbinol
coincident methyl singlets
enantiotopic methyl groups
ring is planar



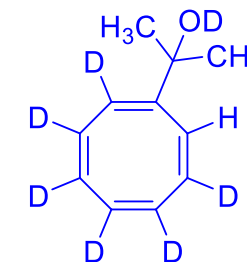
cyclooctatetraene
singlet at $\delta = 5.76$ in HNMR
typical vinyl chemical shift



**cyclooctatetraenyl-
dimethylcarbinol**
non-coincident methyl singlets
diastereotopic methyl groups
ring is "tub" shaped

KINETIC PARAMETERS FOR BOND SHIFT AND RING INVERSION IN CYCLOOCTATETRAENE DERIVATIVES

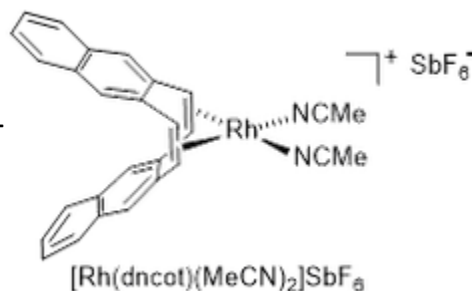
Temp., °C	Process	k (sec. ⁻¹)	ΔF^* (kcal./mole)
41	Bond shift	5.4	17.4
-2	Ring inversion	7.8	14.7



Die cyclische Verschiebung der Doppelbindungen im COT hat eine höhere Barriere als die Inversion der Wannenkonformation (freie Aktivierungsenthalpie ΔF^* in alten Journalen JACS 1964, 3576, heute: ΔG^\ddagger)

Sechsfach deuteriertes **Cyclooctatetraenyl[D6]dimethylcarbinol (blau)** zeigt bei tiefer Temperatur im ¹H-NMR zwei olefinische Signale und zwei diastereotope Methylgruppen. Aus den jeweiligen Koaleszenztemperaturen werden die Energiebarrieren der beiden Prozesse Ringinversion und Isomerisierung der Doppelbindungen unabhängig voneinander bestimmt. Die Rotation um die exocyclische Einfachbindung ist immer um mehrere Größenordnungen schneller als die mit NMR beobachtbaren Prozesse.

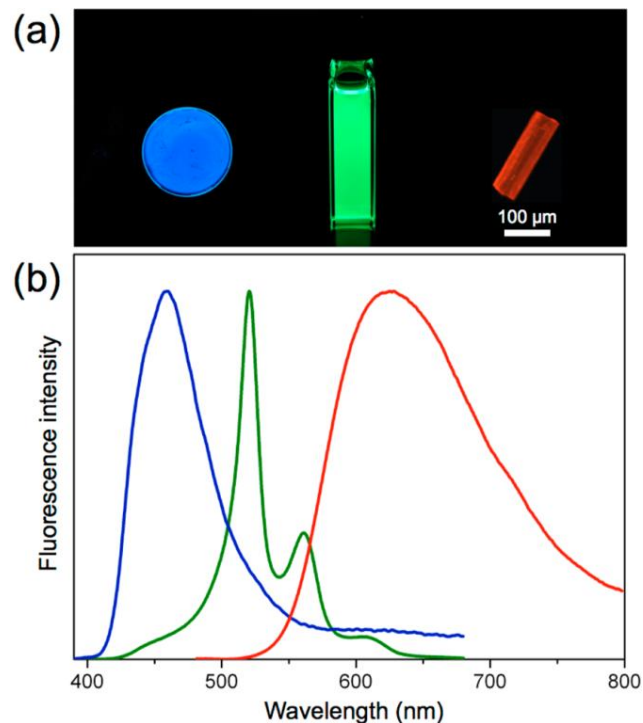
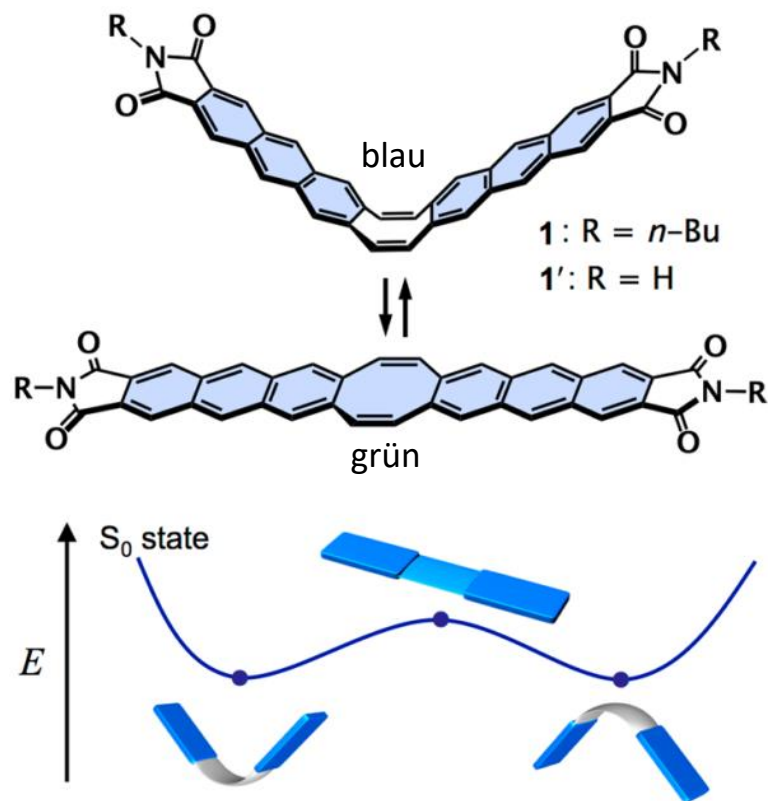
COT-Derivate werden als Liganden verwendet. Z.B. DibenzocOT (DBCOT) oder der abgebildete Rh-Komplex mit „dncot“.



Unsubstituiertes C₈H₈ hat eine Inversionsbarriere von 11 kcal/mol. Substituenten erniedrigen meist diese Barriere. Koordinierte Metalle machen das Gegenteil.

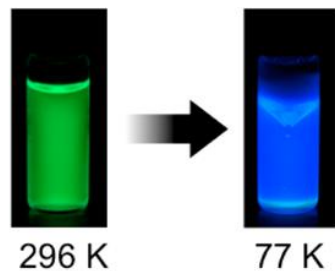
Die Beweglichkeit des COT bestimmt die Ausdehnung des π -Systems und damit die Farbe (Absorptionswellenlänge)

Die 8-Ring-Wanne isoliert die beiden blauen π -Systeme der Verbindung **1** bei tiefer Temperatur und bringt sie in Konjugation beim Erhitzen: Im Zeitmittel planarer Ring (grün).



ABSTRACT: We have designed and synthesized a π -conjugated system that consists of a flexible and nonplanar π joint and two emissive rigid and planar wings. This molecular system exhibits respectively red, green, and blue (RGB) emission from a single-component luminophore in different environments, namely in polymer matrix, in solution, and in crystals. The flexible unit gives rise to a dynamic conformational change in the excited state from a nonplanar V-shaped structure to a planar structure, leading to a dual fluorescence of blue and green colors. The rigid and planar moieties favor the formation of a two-fold π -stacked array of the V-shaped molecules in the crystalline state, which produces a red excimer-like emission. These RGB emissions are attained without changing the excitation energy.

Temperaturabhängige Fluoreszenz-Spektren von **1** in MTHF beim Abkühlen von 163 K (Lösung) auf 77 K (Glas).



RGB Emission von **1** in PMMA-Matrix (blau), DCM (grün) und im Kristall (rot).