

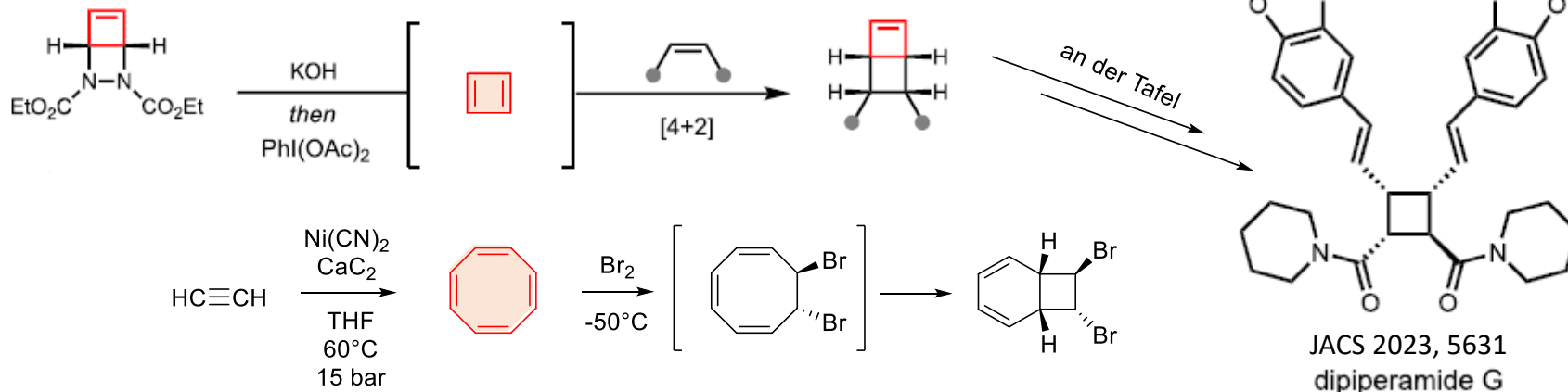
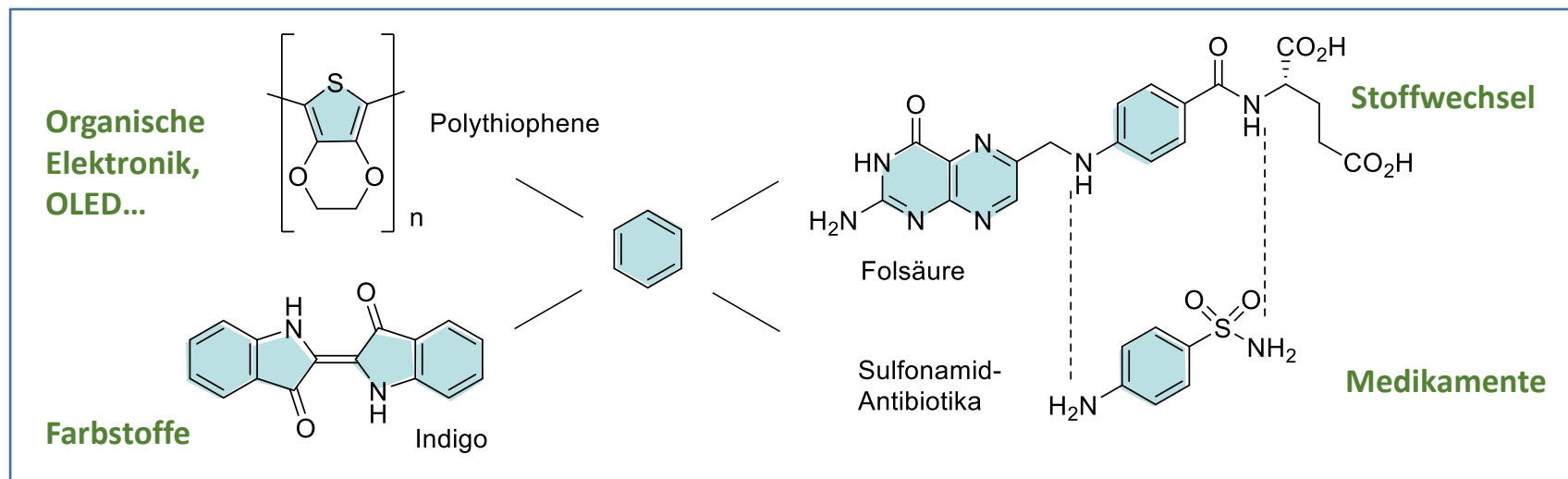
# Annulene: Cyclisch (un)konjugierte $\pi$ -Systeme

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

Hückel-Aromatizität = Stabilität  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen

$4n$   $\pi$ -System = Reaktivität, aber nicht gleichbedeutend mit Antiaromatizität

Cyclobutadien und Cyclooctatetraen (COT) haben  $4n$   $\pi$ -Elektronen (4, 8, 12...) und können keine stabile cyclische Elektronenkonfiguration bilden, weshalb sie Konjugation vermeiden. Beide sind nützliche Reagenzien für die Synthese.



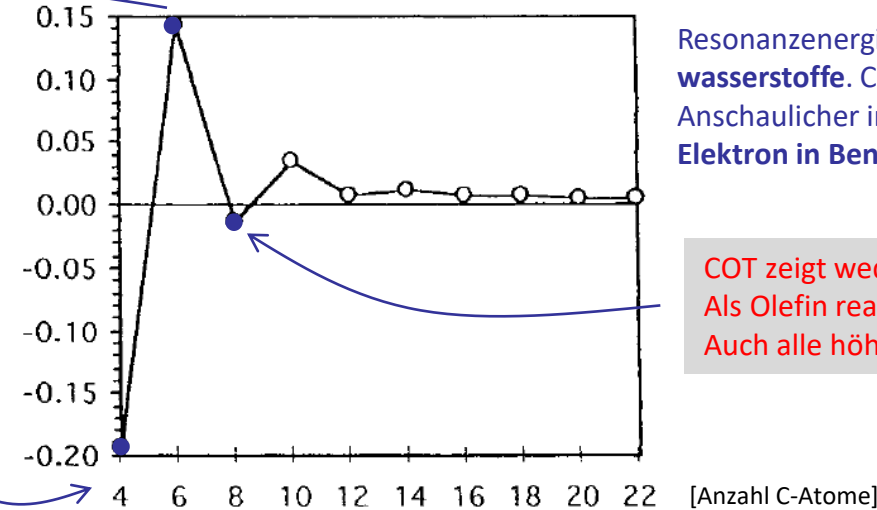
Die *endo* [4+2]-Cycloaddition des Butadiens und der disrotatorische electrocyclic Ringschluß des dibromierten COT sind **pericyclische Reaktionen**

# Resonanzenergie cyclischer Polyene (Annulene)

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

Für größere cyclisch konjugierte  $\pi$ -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.

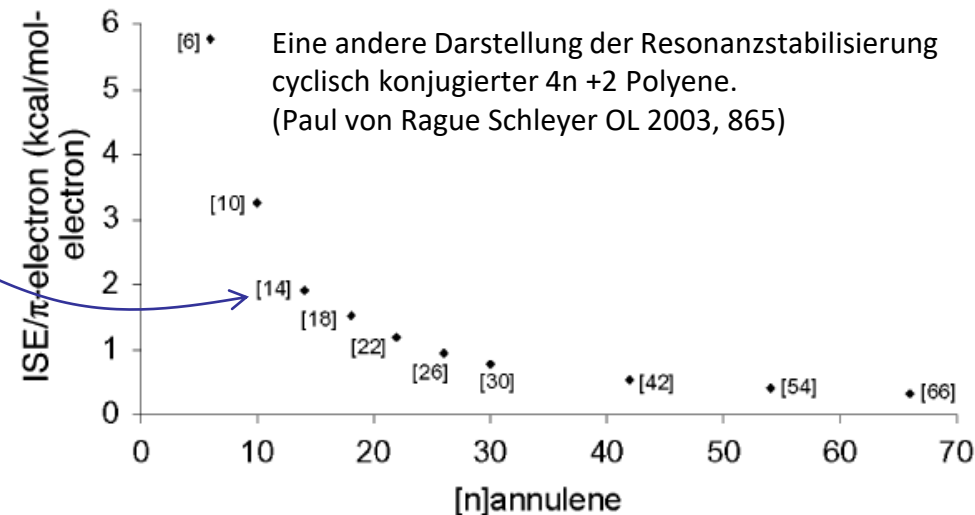
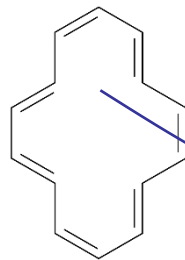


Resonanzenergie pro  $\pi$ -Elektron [eV] für **cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe**. CR 2001, 1472. eV sind keine gängige Einheit in der OC. Anschaulicher im unteren Diagramm: **1 kcal Resonanzstabilisierung pro  $\pi$ -Elektron in Benzol**

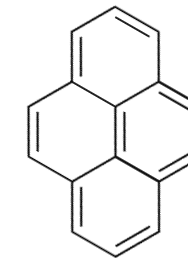
**COT zeigt weder Resonanzstabilisierung noch Antiaromatizität! Als Olefin reagiert es unter Addition an seine Doppelbindungen. Auch alle höheren Annulene reagieren als Olefine.**

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

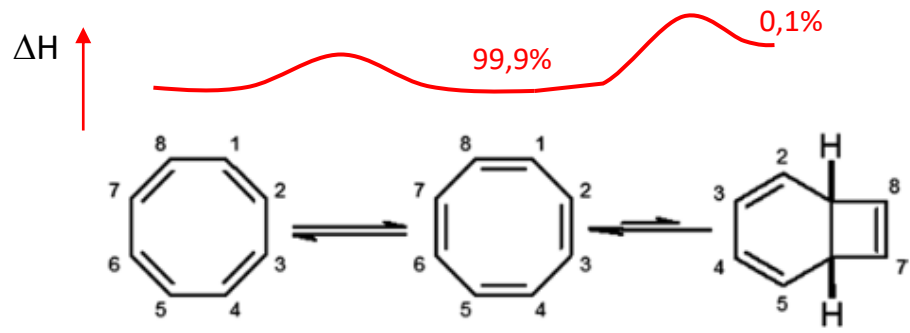
Größere Ringe haben sowohl E- wie auch Z-konfigurierte Doppelbindungen: z. B. **[14]-Annulen**



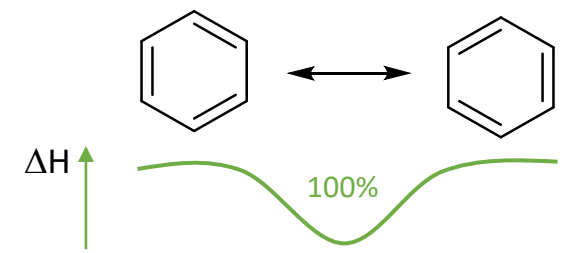
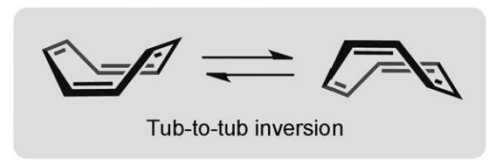
Eine andere Darstellung der Resonanzstabilisierung cyclisch konjugierter  $4n + 2$  Polyene. (Paul von Rague Schleyer OL 2003, 865)



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

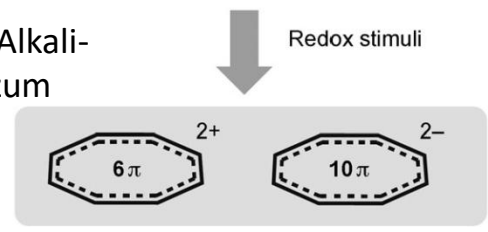


**Valenztautomerie**\*) ist die Verschiebung von Doppelbindungen über eine Energiebarriere hin zu einer identischen Molekülstruktur. Wie z.B in COT, Bullvalen etc. Führt die Bindungsisomerisierung im Gleichgewicht zu einer unterscheidbaren Struktur – erkennbar als zweiter Signalsatz im <sup>1</sup>H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

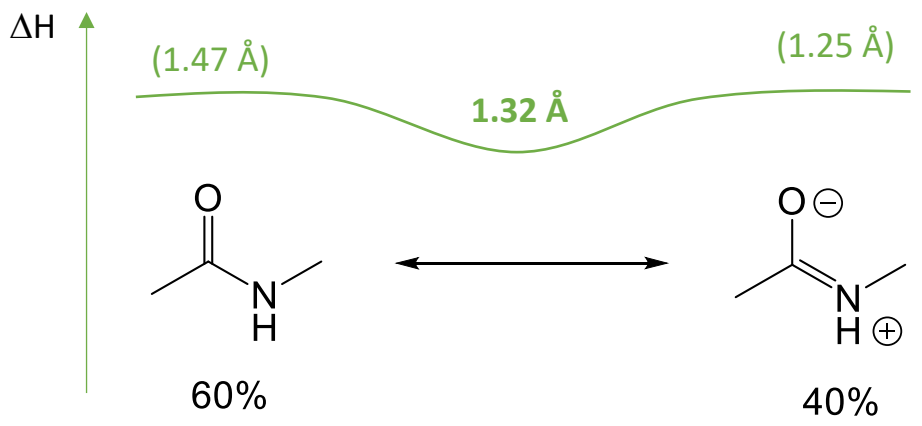


Charakterisieren Sie mit eindeutigen Worten die Unterschiede zwischen **Mesomerie** und **Valenzisomerie**!

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

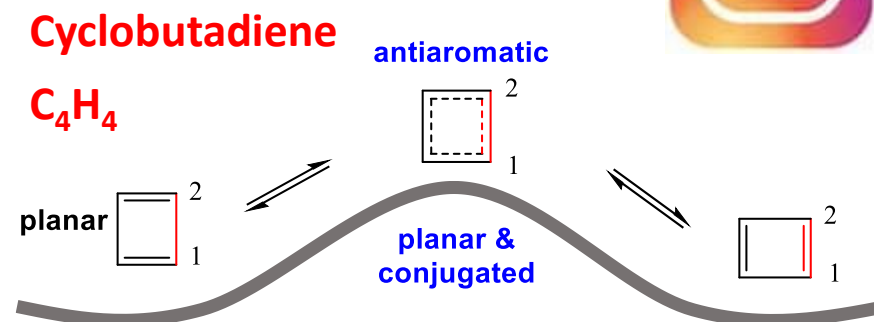
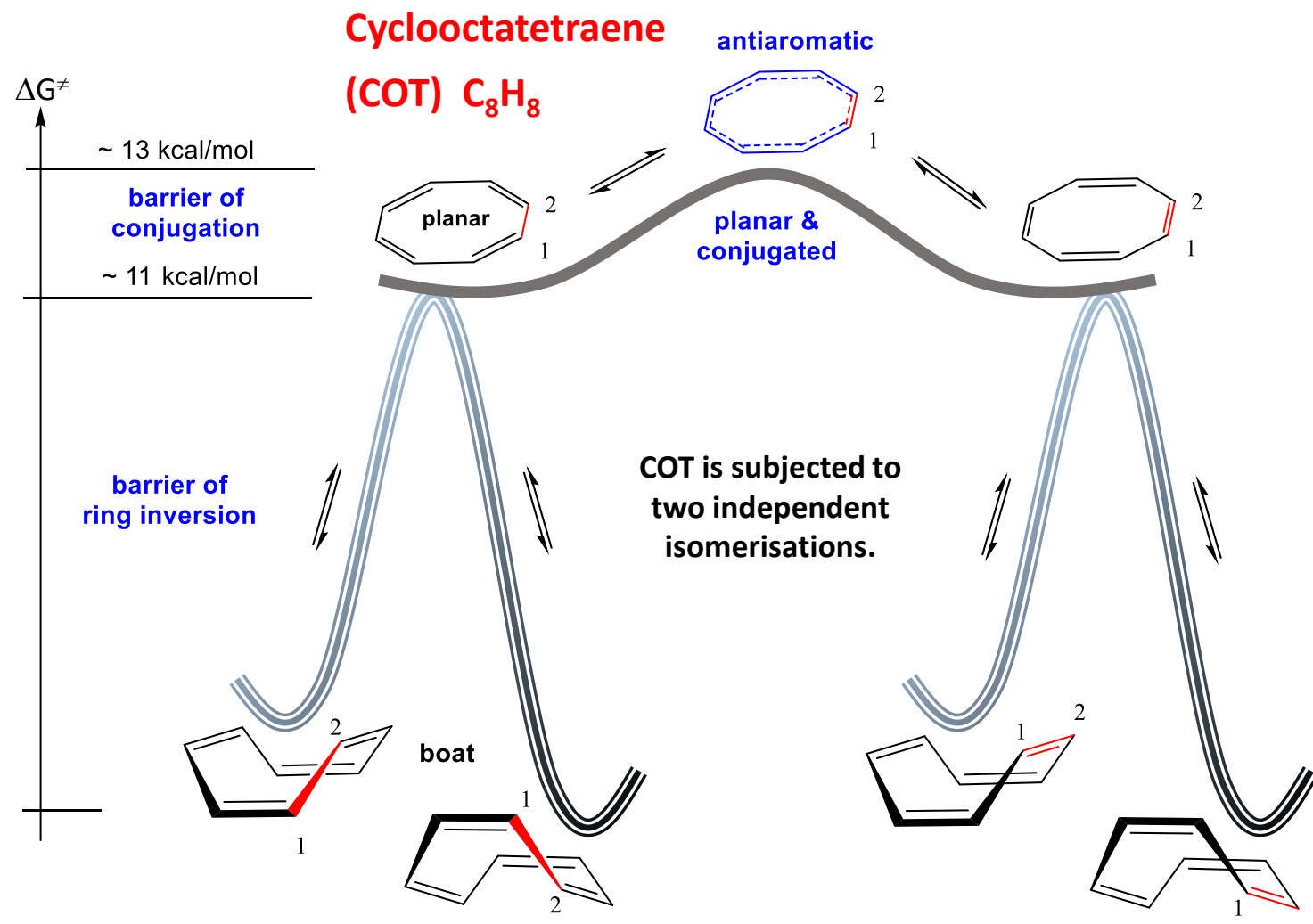


Mesomerie: Die C-N-Bindung eines sekundären Amids ist weder eine Einfach- noch eine Doppelbindung. Die Skelettformel zeigt Ladungstrennung des linearen π-Systems.

*“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).

# Only the transition states of $4n \pi$ -systems are antiaromatic



Cyclobutadiene is highly strained and cannot escape from planarity. Therefore, its ground state lies much higher than that of COT but the activation barrier of the antiaromatic transition state is comparable to COT.

Draw an energy diagram for benzene  $C_6H_6$ .  
Watch out: The mesomeric effect is the opposite of antiaromaticity!

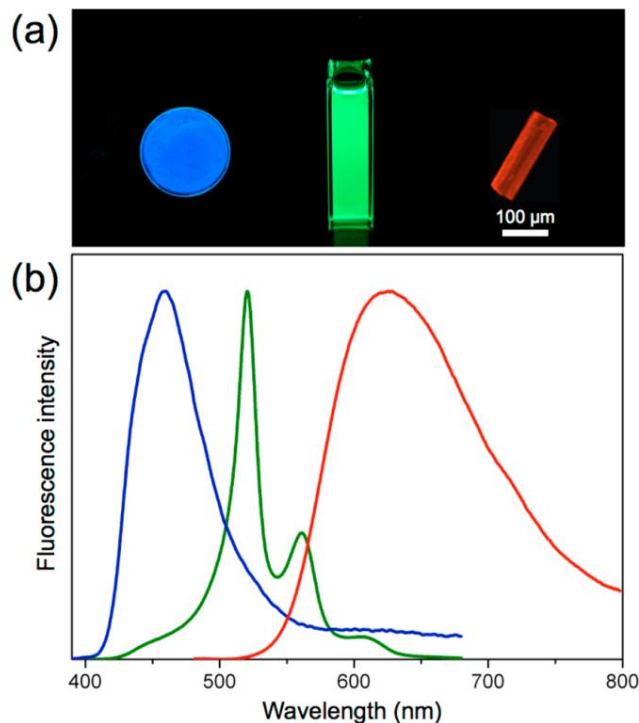
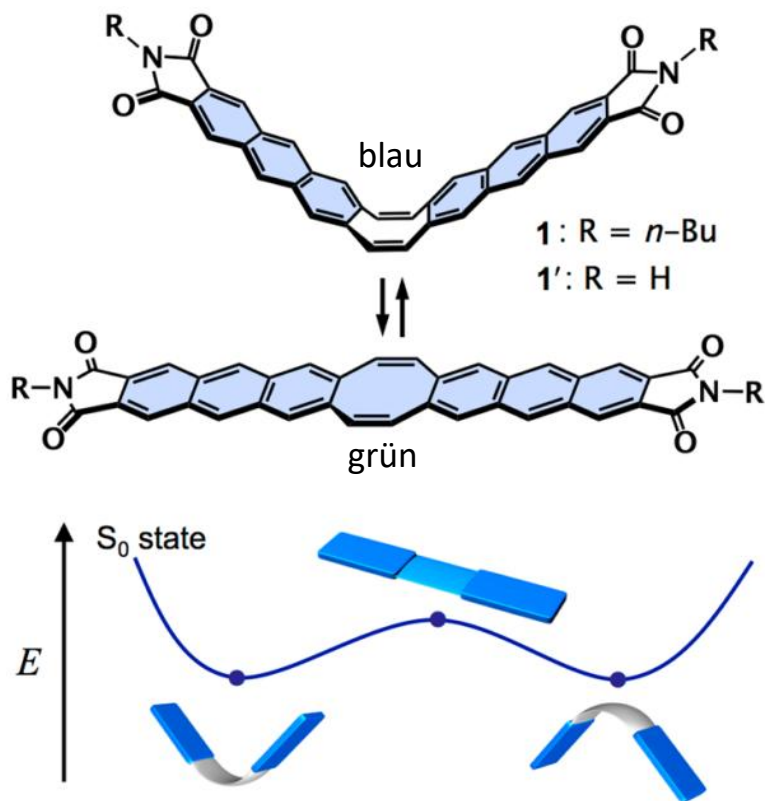


Mark one bond (red C1 - C2) in a thought experiment and you can see the different double bond isomers of the boat structures.

**Note:** The barrier of ring inversion ( $\equiv$ ) is drawn in perspective, perpendicular to bond isomerization.

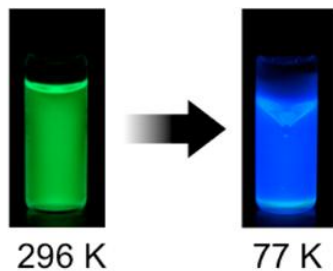
Die Beweglichkeit des COT bestimmt die Ausdehnung des  $\pi$ -Systems und damit die Farbe (Absorptionswellenlänge)

Die 8-Ring-Wanne isoliert die beiden blauen  $\pi$ -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  $\pi$ -conjugated system that consists of a flexible and nonplanar  $\pi$  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  $\pi$ -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).