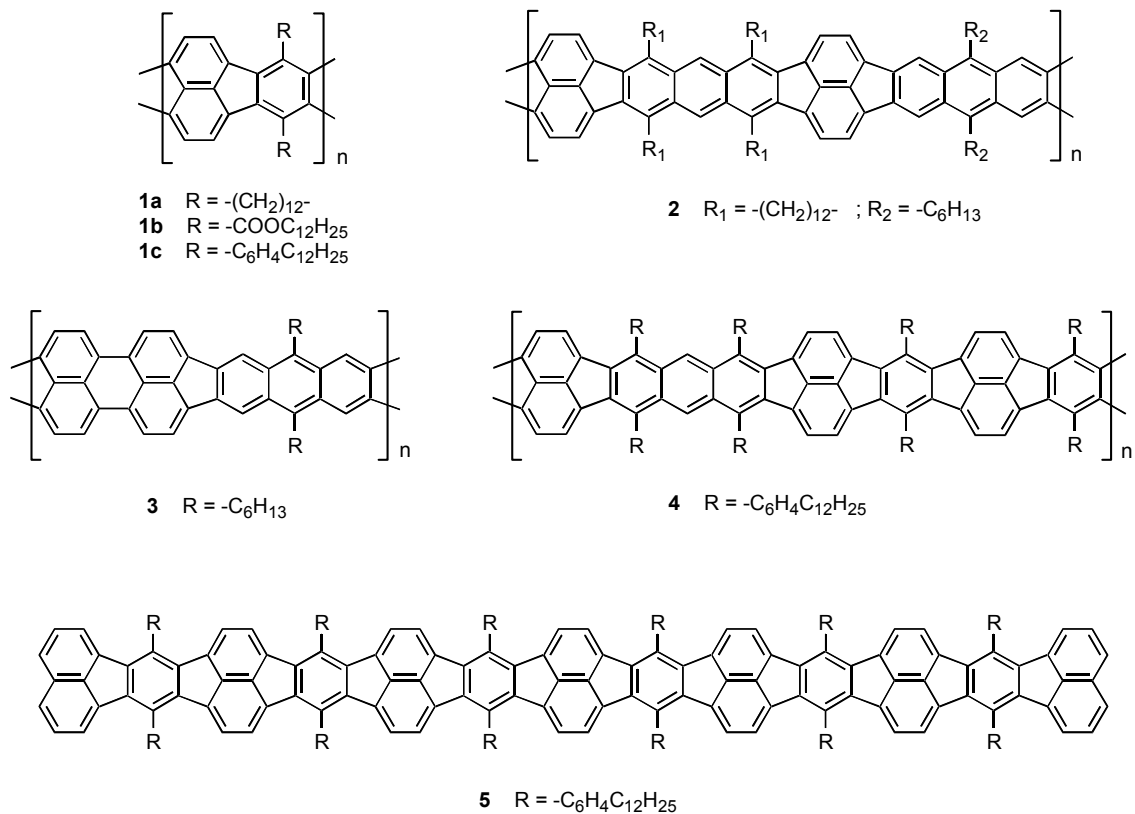


## 2. Aufgabenstellung

Frühere Arbeiten auf dem Gebiet fluoranthenartiger Kohlenwasserstoffe beschäftigten sich mit der Synthese doppelsträngiger aromatischer Polymere und z. T. sehr ausgedehnter Oligomere (Abb. 1). Mit dem Polyfluoranthen (PFA) **1a** durch Löffler<sup>10</sup> konnte erstmals ein doppelsträngiges, vollständig ungesättigtes Polymer synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Weitere Polymersynthesen folgten und führten zu den Polyfluoranthenen **1b,c-4**.<sup>11</sup> Einige der Oligomere, die als Modellverbindungen zu diesen Polymeren dargestellt wurden, zählen zu den größten monodispers synthetisierten und vollständig charakterisierten polycyclisch annelierten Kohlenwasserstoffen (PAHs) überhaupt,<sup>12</sup> wobei der diesbezügliche „Weltrekord“ vom hexameren Fluoranthen **5**<sup>13</sup> mit 32 annelierten Ringen gehalten wird.



**Abb. 1:** Bisher synthetisierte Polyfluoranthene (PFA) und bisher längster bekannter PAH

Bei keiner der genannten Polymersynthesen konnte jedoch die Bildung cyclischer Oligomere nachgewiesen werden, wie man es in einigen Fällen bei der Synthese anderer doppelsträngiger Polymere beobachtet hat.<sup>14</sup>

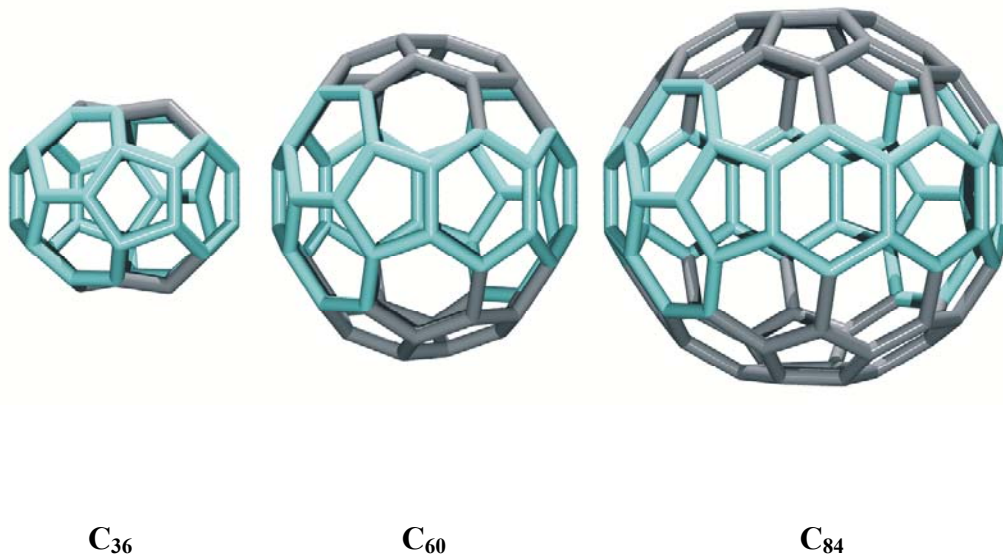
Hieraus leitete sich der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ab. Es galt eine Synthesestrategie zu entwickeln, die den Zugang zu cyclischen Oligomeren der Polyfluoranthene ermöglicht.

Neben der synthetischen Herausforderung war dies Syntheseziel auch insofern interessant, als daß ein etwaiges cyclisches, gürtelförmiges und vollständig ungesättigtes Oligomer deutlich stabiler sein sollte als ein vergleichbares Cyclacene, von denen, wie erwähnt, zwar interessante Eigenschaften erwartet werden, die sich aber bisher auf Grund ihrer vermuteten hohen Reaktivität einem synthetischen Zugang entzogen. Die höhere Stabilität der cyclischen Oligofluoranthene läßt sich aus den gemessenen optischen Bandlücken<sup>10,11</sup> der Polymere ableiten, die mit rund 2 eV im Bereich von Isolatoren liegen. Dies ist für die, auch im Hinblick auf ihre elektrische Leitfähigkeit synthetisierten, Polymere von Nachteil, kann sich aber für die Synthese cyclischer Oligomere als Vorteil herausstellen.

Dem Stabilitätskriterium kommt auch insofern besondere Bedeutung zu, als daß neben den Cyclacenen auch keine gürtelförmigen aromatischen Verbindung anderer Struktur synthetisiert werden konnten. In Folge dessen gibt es keine experimentellen Anhaltspunkte für die relative Reaktivität solcher Verbindungen im Vergleich zu offenkettigen Strukturen. Aus theoretischen Arbeiten an den Cyclacenen läßt sich jedoch ableiten, daß die cyclischen Strukturen eine größere Reaktivität zeigen sollten als offenkettige Oligomere vergleichbarer Größe.<sup>8a</sup> Eine potentiell kontrollierbare Reaktivität der gürtelförmigen Aromaten ist also zunächst ein wichtiges Kriterium in einer Synthesestrategie, bis mit derartigen Verbindungen ausreichende Erfahrungen gewonnen werden konnten.

Ein weiterer Aspekt ist die strukturelle Verwandtschaft cyclischer Oligofluoranthene zu den in den letzten Jahren intensiv bearbeiteten Fullerenen.<sup>4b</sup> So entsprechen cyclische Dimere der Polymere **1** und **2** den Äquatorregionen der Fullerene C<sub>36</sub><sup>15</sup> bzw. C<sub>84</sub> (D<sub>2</sub>) (Abb.2).<sup>16</sup> Letzteres ist das Hauptisomer dieses Fullerenes.

Ein der Äquatorregion des C<sub>60</sub> entsprechendes Polymer konnte zwar bisher nicht synthetisiert werden, jedoch sind seit kurzem wesentliche Grundlagen hierzu gelegt.<sup>17</sup>



**Abb. 2:** Fullerene mit cyclischen Oligofluoranthenen (türkis) als Äquatorregion

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß offenbar bisher keine Arbeiten erschienen sind, die sich mit der Synthese von gürtelförmigen Fullerenauschnitten beschäftigen, obwohl die Entdeckung der „Bucky-balls“ zu einer Vielzahl von Synthesen planarer („Bucky-boards“) und schalenförmiger (Bucky-bowls“) Unterstrukturen Anlaß gab oder frühere Arbeiten hier eingeordnet wurden.<sup>11,12,13,18</sup>

Etwas salopp, läßt sich das Thema dieser Arbeit also auch als „Suche nach den Bucky-belts“ formulieren.