

ABSTRACT OF THE DISSERTATION

- I. En Route to the Synthesis of the Heterocorannulenes
II. Synthesis and Study of Silver (I) and Copper (I) Complexes of Diazafluoranthene
Derivatives

by

Nelli Rahanyan

University of Zurich, 2010

Professor Jay S. Siegel, Chair

I. Non-planar polyarenes represent a growing class of aromatic compounds possessing unique electronic properties, which can be attributed to their special molecular structure. Corannulene $C_{20}H_{10}$, the smallest curved subunit of fullerene, has many structural and electronic parallels to C_{60} . Incorporation of heteroatoms into fullerene architectures manifests special electronic and physical properties. An open question is how this parallel withstands heteroatom substitution into the corannulene scaffold. Heterocorannulenes are interesting objects of study with regard to photophysical, metal binding, and stereodynamic properties. The first part of this dissertation is dedicated to the synthetic work aimed at the formation of such bowl-shaped heteroaromatics. Two basic areas of research are addressed: 1) to the synthesis of a novel 1,2-diazacorannulenes and 2) construction of 1,6-dithiacorannulenes.

Attempts at the synthesis of the first nitrogen-containing heterobuckybowl led to the isolation of two series of 8,9-diazafluoranthenes. Synthesis of these compounds has been accomplished using an inverse electron demand [2 + 4] cycloaddition strategy. The crystal structures of 17 members of this series of diazafluoranthenes are reported. Stereochemical analysis shows that diazafluoranthenes, substituted across the bay region, are helically-twisted strained aromatic molecules. The dihedral angle between pyridazyl vs naphthyl rings ranges from 0.5° to 20.9° , and follows the degree of steric congestion in the bay region. The crystal structures are compared to computational structures

determined using density functional theory, with the M06-2X/cc-pVDZ method.

Synthesis of dithiatetrahydrocorannulenes proceeds via 1,6-dibromo-7,10-bis(bromomethyl)fluoranthene or 1,6-dibromo-7,10-bis(bromomethyl)-3,4-dichlorofluoranthene – key intermediates in this synthesis. The former was synthesized from naphthalene-2,7-diol in 8 steps, whereas the later comes from acenaphthene in 5 steps. Ring closure was accomplished by an intramolecular copper-catalyzed C–S coupling reaction. Interconversion barriers between bowl/flat structures as well as relative energies for different structural conformations have been determined using density functional theory, with the M06-2X/TZVP method.

II. Metallosupramolecular chemistry, the chemistry of metal ion-ligand association, allows one to synthesize complexes of different leitmotifs, including rotaxanes, catenanes, cages and grids. The second part of this dissertation describes complexation reactions of 7,10-disubstituted diazafluoranthene derivatives with three different silver salts and $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$. Expected $[2 \times 2]$ grid-like molecular association was obtained from the reaction of 2,5-di-*tert*-butyl-7,10-di(pyrimidin-2-yl)-8,9-diazafluoranthene with $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$. In the case of the sterically-hindered ligand 2,5-di-*tert*-butyl-7,10-di(pyridin-2-yl)-8,9-diazafluoranthene, butterfly-like tetrameric complex $[\text{Cu}_4(\text{L})_4][\text{PF}_6]_4$ was obtained from the system acetone/pentane. The reaction of 2,5-di-*tert*-butyl-7,10-di(pyridin-2-yl)-8,9-diazafluoranthene with Ag^+ salts affords complexes of two structural motifs. The use of relatively small anions, namely $[\text{PF}_6]^-$ and $[\text{SbF}_6]^-$, leads to the formation of tetranuclear complexes, differing from grid-type structures, whereas the larger anion $[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ favors the formation of a wave-type dimeric structure. 2,5-di-*tert*-butyl-7,10-di(pyrimidin-2-yl)-8,9-diazafluoranthene and 2,5-di-*tert*-butyl-7,10-di(thiazol-2-yl)-8,9-diazafluoranthene, which are less hindered in terms of H–heterocycle repulsion, afford crystals of dinuclear and polymeric complexes with AgPF_6 and AgSbF_6 .

ZUSAMMENFASSUNG

- I. En Route to the Synthesis of the Heterocorannulenes
II. Synthesis and Study of Silver (I) and Copper (I) Complexes of Diazafluoranthene Derivatives

von

Nelli Rahanyan

Universität Zurich, 2010

Professor Jay S. Siegel, Vorsitz

I. Nicht planare Polyarene stellen eine wachsende Klasse an aromatischen Verbindungen dar und besitzen spezielle elektronische Eigenschaften. Corannulen, C₂₀H₁₀, die kleinste Untereinheit der Fullerene (C₆₀), besitzt verschiedenste strukturelle und elektronische Parallelen zu C₆₀-Molekülen. Die Einführung von Heteroatomen in einem fulleren-ähnlichen Aufbau bietet neuartige elektronische und physikalische Eigenschaften. Eine bisher ungeklärte Frage stellt die Position der Heteroatome im Corannulengerüst dar. Heterocorannulene spielen eine wichtige Rolle hinsichtlich photosphysikalischen, metallbindenden und stereodynamischen Eigenschaften. Der erste Abschnitt dieser Dissertation konzentriert sich auf die synthetische Arbeit bezüglich des Aufbaus und der Synthese solcher gebogenen schalenförmige Heterocorannulene. Zwei Hauptziele werden in dieser Arbeit ausgeführt: 1) die Synthese von neuartigen 1,2-Diazocorannulenen und 2) der Aufbau von 1,6-Dithiacorannulenen.

Versuche zur Synthese der ersten stickstoffhaltigen Heterocorannulene führte zum Erhalt zweier Reihen von 8,9-Diazafluoranthenen. Um diese Komponenten zu erhalten, wurde eine [2+4] Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf verwendet. Die Kristallstrukturen der 17 Mitglieder dieser Serie von Diazafluoranthenen wurden bestimmt. Stereochemische Analysen zeigen, dass nur die Moleküle der Diazafluoranthenen, welche an der Stelle der Bay-Region substituiert sind, helikal verdreht sind.

Der Torsionswinkel zwischen Pyridazyl- vs Naphthyl-Ringen variieren zwischen 0.5° bis 20.9° und folgen dem Grad der sterischen Hinderung in der Bay-Region. Die Kristallstrukturen hierzu wurden durch ein Berechnungsverfahren, der sogenannten Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit der M06-2X/cc-pVDZ Methode bewiesen.

Die erfolgreiche Synthese des Dithiatetrahydrocorannulens erfolgte über 1,6-Dibromo-7,10-bis(bromomethyl)fluoranthen beziehungsweise über 1,6-Dibromo-7,10-bis(bromomethyl)-3,4-dichlorofluoranthen – die Schlüsselzwischenstufen dieser Synthese. Das zuerst erwähnte Intermediat wurde in acht Stufen ausgehend von Naphthalen-2,7-diol synthetisiert, das Zweite innerhalb 5 Stufen ausgehend von Acenaphtene als Vorläufer. Der Ringschluss wurde durch eine intramolekulare Kupfer-katalysierte C-S Kupplung erreicht. Interkonversionsbarrieren zwischen der schalenförmige und der flachen Struktur, sowie relative Energien von verschiedenen strukturellen Konformationen wurden durch Dichtefunktionaltheorie per M06-2X/cc-pVDZ Methode bestimmt.

II. Metallosupramolekulare Chemie, oder ebenso die Chemie der Metallion-Liganden-Bindung, bietet die Möglichkeit zur Herstellung von Komplexen aus unterschiedlichsten Leitmotiven wie z.b. Rotaxane, Catenane, Käfige und Gittergerüste. Der zweite Teil der Dissertation befasst sich mit Komplexbildung von Derivaten der disubstituierten 7,10-Diazofluoranthene mit drei verschiedenen Silbersalzen sowie $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$. Die erwartete [2 x 2] gerüstähnliche molekulare Assoziation wurde durch die Reaktion von 2,5-Di-*tert*-butyl-7,10-di-(pyrimidin-2-yl)-8,9-diazafluoranthen mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ erhalten. Bei Verwendung des sterisch gehinderten Liganden 2,5-Di-*tert*-butyl-7,10-di(pyridin-2-yl)-8,9-diazafluoranthene, wurde ein schmetterlingsähnlicher tetramerischer Komplex $[\text{Cu}_4(\text{L})_4][\text{PF}_6]_4$ in Aceton/Pentan gewonnen. Die Reaktion von 2,5-Di-*tert*-butyl-7,10-di(pyridin-2-yl)-8,9-diazafluoranthen mit Ag (I) Salzen brachte Komplexe mit zwei unterschiedlichen strukturellen Bausteinen hervor. Durch Verwendung von relativ kleinen Anionen, $[\text{PF}_6]^-$ sowie $[\text{SbF}_6]^-$, werden vierkernigen Komplexe gebildet, die sich von den Strukturen des Gittergerüsts unterscheiden. Hingegen werden durch grössere Anionen $[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ bevorzugt wellenähnliche dimere Strukturen gebildet. 2,5-Di-*tert*-butyl-7,10-di-(pyrimidin-2-yl)-8,9-diazafluoranthen und 2,5-Di-*tert*-butyl-7,10-di(thiazol-2-yl)-8,9-diazafluoranthen sind

bezogen auf die *H*-heterozyklische Abstossung weniger sterisch hindernd und führen zu diatomaren und polymerischen Komplexen mit AgPF₆ und AgSbF₆.