

Atome und reaktive Moleküle im Karzer

Von Henning Hopf*

Der Wunsch, Elektronen, Atome, Ionen und schließlich komplette Moleküle in Verbindungen „einzuschließen“, die auf irgendeine Art „hohl“ sind, ist durch die überaus raschen Entwicklungen in der Supramolekularen Chemie nicht nur immer wieder neu geweckt, sondern in zunehmendem Maße auch erfüllt worden. Dabei ist das Bestreben, derartige Einkapselungen vorzunehmen, älter als die Wirt-Gast-Chemie wie beispielsweise entsprechende Experimente mit dem ja auch hohlen Adamantan und verwandten Bi- und Polycyclen zeigen. Woher dieses starke Streben nach „Verstecken“ kommt, dürfte wohl nur psychologisch deutbar sein, hat aber ganz sicher etwas damit zu tun, daß die Kompartimentbildung eines der Kennzeichen des Lebens ist: mit dem Gleichwerden von „Innen“ und „Außen“ tritt der Tod ein.

Wo auch immer die tieferen Ursachen dieses Versteckwunsches liegen mögen (für den es ja auch in der Kunst und Volkskunst zahllose Beispiele gibt, vom Verpackungskünstler *Christo* angefangen bis zur russischen Matrioschkapuppe-in-der-Puppe) – im folgenden sollen zwei Arbeiten diskutiert werden, in denen über spektakuläre „Karcerisierungen“ (lat. carcer = Umfriedung, Gefängnis, Kerker) berichtet wird. Im ersten Fall geht es um die Stabilisierung eines reaktiven Moleküls durch Einschluß in einen molekularen Hochsicherheitstrakt, im zweiten um das erstmalige Verbringen eines (allerdings völlig inerten) Atoms in ein Molekülgefängnis.

Höchstreaktive Verbindungen, die unter Normalbedingungen nicht die geringste Überlebenschance hätten, einer direkten oder indirekten Beobachtung zugänglich zu machen, ist eine sehr reizvolle und wichtige Aufgabe, da derartige Molekülsysteme nicht nur zur Überprüfung theoretischer Modelle geeignet sind, sondern immer auch die Entwicklung der präparativen und apparativen Methodik herausfordern und vorantreiben.

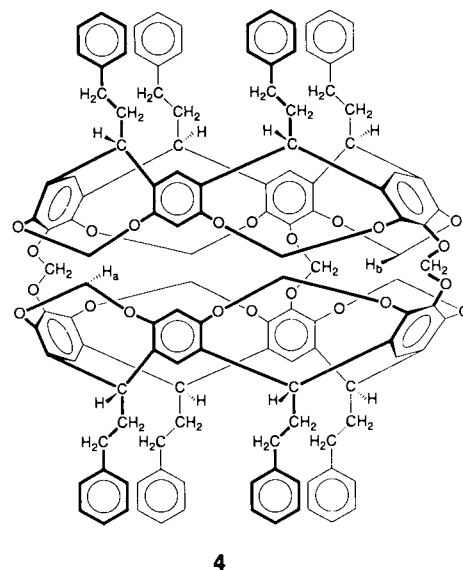
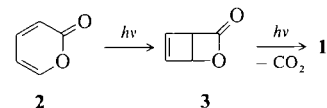
Im Laufe der Jahre sind zur Zähmung „nichtexistenter“ Verbindungen mehrere leistungsfähige chemische Verfahren entwickelt worden, von denen der Schutz der reaktiven Spezies vor externem Angriff durch sperrige Substituenten, die Verringerung der Reaktivität durch Komplexbildung mit Metallatomen oder metallhaltigen Fragmenten und das Ausfrieren und Isolieren in der Tieftemperaturmatrix die größte Bedeutung haben dürften. Die Beobachtung höchstreaktiver Verbindungen durch ultraschnelle spektroskopische Methoden oder im Massenspektrometer (in neuerer Zeit auch unter den perfekt isolierenden Bedingungen des interstellaren Raums) haftet für den präparativ arbeitenden Chemiker der Nachteil an, daß keine direkt (d. h. mit dem bloßen Auge) sichtbaren Substanzmengen produziert werden. Allerdings haben auch seine „chemischen“ Verfahren Nachteile: Sie können die Eigenschaften seines Beobachtungsgegenstands zum Teil drastisch verändern, und die aussagekräftigste spektroskopische Methode der Chemie, die NMR-Spektro-

skopie, ist nur von begrenztem Wert oder auch gar nicht einsetzbar.

Es dürfte kaum ein reaktives Molekül der Organischen Chemie geben, an dem die geschilderten Stabilisierungsmethoden so umfassend und erfolgreich eingesetzt worden sind, wie Cyclobutadien **1**, neben Benzol die Schlüsselsubstanz aller Aromatizitätstheorien und -kriterien. Das hat dazu geführt, daß vor einigen Jahren von einem der führenden Forscher auf diesem Gebiet die Meinung vertreten wurde, „dieses Kapitel zu schließen“. Es sei „nunmehr gesicherter Stoff fürs Lehrbuch“^[1].



Diesem Rat sind *D. J. Cram*, *M. E. Tanner* und *R. Thomas* von der University of California in Los Angeles nicht gefolgt, die einen seit langem bekannten, ursprünglich auf *Corey* zurückgehenden und von mehreren Forschungsgruppen untersuchten Cyclobutadien-bildenden Prozeß, die Photoisomerisierung/Fragmentierung von α -Pyron **2**, bei der der Bicyclus **3** durchlaufen wird, im Inneren eines Käfigmoleküls, des Hemicarceranden **4**, studiert haben^[2].



Wird der sich aus den Komponenten beim Rückflußkochen in Chlorbenzol bildende **2** · **4**-Komplex bei Raumtemperatur in einem NMR-Rohr in CDCl_3 oder $(\text{CD}_2)_4\text{O}$ mit einer Xenonlampe bestrahlt, so ist alsbald im 500 MHz- ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes neues Singulett zu erkennen, das einem Komplex aus **1** und dem Wirtmolekül **4** zugeordnet werden muß. Die nach innen weisenden Protonen H_a und

[*] Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

H₆ des Liganden liefern ebenfalls scharfe Signale (Dubletts) im ¹H-NMR-Spektrum, was als deutlicher Hinweis auf den Singulettgrundzustand des 1 · 4-Komplexes aufzufassen ist. Läge 1 im Triplettzustand vor, wären drastisch verbreiterte und auch verschobene Wirtssignale zu erwarten, wie unter anderem ein Vergleich mit dem (Triplett)Sauerstoff-Komplex von 4 belegt. Außerdem spricht die Schärfe dieser Signale des Hemicarceranden dafür, daß der Cyclobutadien-Gast in seinem Käfig rasch rotieren und das mit entstandene Kohlendioxid seinem Gefängnis, das beiden Insassen keinen Platz böte, entflohen sein muß.

Auch der Mechanismus der Cyclobutadienbildung unter diesen „Komplexierungsbedingungen“ und die Folgechemie von einmal gebildetem 1 wurden untersucht. Interessant ist hierbei unter anderem die Beobachtung, daß eingekapseltes 1 bei der Weiterbestrahlung zu Acetylen zerfällt, wie es auch von in einer Argonmatrix bei 8 K hergestelltem 1 bekannt ist. Außer dem ¹H-NMR-Spektrum – über hinausgehende NMR-Untersuchungen (¹³C-NMR-Spektrum, Kopplungskonstanten) berichten die Autoren leider noch nichts – wurden auch die FT-IR-Spektren der verschiedenen Wirt-Gast-Vorstufen (2 · 4, 3 · 4) und schließlich des 1 · 4-Komplexes registriert.

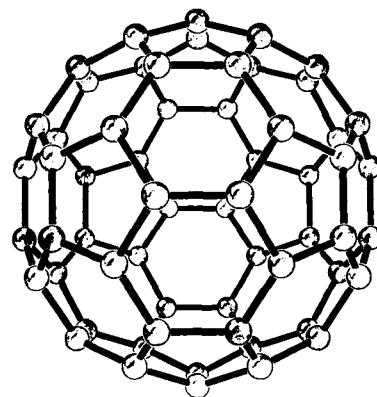
Die Cramsche Arbeit ist im übrigen erfrischend „chemisch“: das als Folgeprodukt aus 1 durch Cyclobutadien-Dimerisierung/Valenztautomerisierung gebildete Cyclooctatetraen wird (auch) durch seinen typischen Geruch identifiziert, das Spaltprodukt Acetylen als Kupfersalz ausgefällt. Unbeantwortet ist derzeit die Frage, wie das anregende Licht in den Kerker hinein – und zum α-Pyron 2 hingelangt. Möglicherweise dienen die Arylsubstituenten des Wirts als Photosensibilisatoren.

Zum Schluß der eleganten Arbeit präsentiert *Cram* einen Gedanken, der sicherlich noch für anregende, eventuell auch kontroverse Diskussionen sorgen wird. Seiner Meinung nach handelt es sich bei den „inneren Phasen“ von Carceranden und Hemicarceranden um eine neue Materieform, einen neuen Typ von Aggregatzustand („a new phase of matter“). Anders als beispielsweise die Innenräume/flächen von Clathraten und Zeolithen sind die der obigen Moleküle unabhängig von Form und aktuellem Aggregatzustand: Hemicarceranden und verwandte supramolekulare Systeme sowie ihre Komplexe („Hemicarceplexe“) können in fester, flüssiger oder gasförmiger Phase existieren. Ihr konstitutives Merkmal – der Hohlraum, die innere Oberfläche – wird über alle Phasengrenzen hinweg beibehalten. Anders ausgedrückt: die Innenflächen und -räume dieser Systeme sind keine makroskopischen Eigenschaften (bulk properties).

Ein zweiter molekularer Container, für den die Frage eines Molekül- oder wenigstens Atomeinschlusses von Anfang an diskutiert wurde, ist das C₆₀-Fulleren 5.

Bereits in ihren Pionierexperimenten (simultane Laserverdampfung von Salz/Graphitmischungen) hatten *Smalley* et al. behauptet, C_x · M-Cluster (x ≥ 60, M = La, Cu, Ba, Sr) mit im Molekülinneren gebundenen Metallatomen erhalten zu haben. Diese Ansicht war von *Kaldor* et al. kritisiert worden, deren Meinung nach beispielsweise im Falle von C₆₀ · La das Metallatom an der Außenfläche komplexiert wird. Da es inzwischen Metallkomplexe von C₆₀-Fulleren 5 mit extern koordiniertem Metallatom gibt (Strukturbeweis durch Röntgenstrukturanalyse!), hat der Kaldorsche Vorschlag durchaus etwas für sich.

Nachdem mit der Krätschmer-Huffman-Methode mittlerweile eine bequeme Möglichkeit zur Erzeugung makroskopischer Mengen an C₆₀ 5 und C₇₀ zur Verfügung steht, lag es nahe, die Suche nach einer „endohedralen“ Chemie der Fullerene wieder aufzunehmen. Über den Einbau von Heliumatomen in C₆₀⁰- und C₇₀⁰-Fulleren im Massenspektrometer durch Kollision dieser vorher massenselektierten Ionen mit dem „stationären“ Edelgas berichten nun vier Arbeitsgruppen in einer gemeinsamen Publikation [*H. Schwarz* und *T. Weiske* (Technische Universität, Berlin), *K. Böhme* (York University, Ontario), *J. Hrušák* (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag) und *W. Krätschmer* (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg)]^[3].



5

In einem speziellen Tandem-Massenspektrometer wurden zunächst beschleunigte C_x⁺-Ionen mit Stoßgasen wie H₂, D₂, Ar und SF₆ „abgefangen“. In allen Fällen wird ein Fragmentierungsmuster erhalten, das für die Abspaltung von C₂⁺, C₄⁺, C₆⁺ und C₈⁺-Bruchstücken aus dem C₆₀⁺-Ion spricht. Ein völlig andersartiges Muster wird mit Heliumatomen als Stoßpartner registriert. Wohl werden auch unter diesen Bedingungen wieder C_n-Fragmente abgespalten, aber bei allen Signalen treten zusätzlich Peaks bei höheren Massen auf (+ 4 bei Verwendung von ⁴He, + 3 mit ³He). Diese überraschende Beobachtung sagt über den Ort der „Bindung“ des Edelgasatoms zunächst natürlich nichts aus. Komplexe mit exohedral koordiniertem Heliumatom würden vermutlich ein ähnliches Fragmentierungsbild liefern.

Weshalb favorisieren die Autoren dennoch die Einschlußstruktur? Zum einen liefert das C₇₀⁰-Ion – das sich im übrigen gegenüber den erwähnten anderen Stoßgasen ganz ähnlich wie 5 verhält – im Experiment mit Helium unter anderem das Fragment C₆₀⁰/He. Wie ein extern gebundenes Heliumatom während dieses tiefgreifenden Fragmentierungs-/Käfigreparatur-Prozesses an der Außenfläche „kleben“ bleiben soll, ist schwer vorstellbar. Zumal laut ab-initio-MO-Berechnungen an Modellverbindungen ohne Innen/Außen-Diskriminierung (z.B. C₆H₆⁺) mit He-Bindungsenergien von ca. 0.2 eV zu rechnen ist und z.B. für den Prozeß C₆₀⁰ → C₅₈⁰ + C₂ mindestens 4–5 eV veranschlagt werden müssen. Das exohedrale Heliumatom müßte also längst verschwunden sein, bevor es zur C_n-Fragmentierung kommt – in direktem Gegensatz zum Experiment.

Seither ausgeführte Kollisionsexperimente zeigen, daß auch Neon von C_{60}^{\oplus} eingefangen werden kann – allerdings mit deutlich schlechter Ausbeute als im Falle des kleineren Heliums.

Die Entwicklung der Fullerenchemie hat sich zunächst im „unwägbaren“ Bereich vollzogen (interstellarer Raum, Massenspektrometer), erst mit der Gewinnung sichtbarer Mengen erfolgte der präparative Durchbruch. Vielleicht wiederholt sich diese Entwicklung bei den endohedralen Fulleren-

derivaten jetzt, nachdem es gelungen ist, erste Atome in das Innere dieser molekularen Container zu plazieren.

- [1] G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
 [2] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1024.
 [3] T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 103 (1991) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 884.

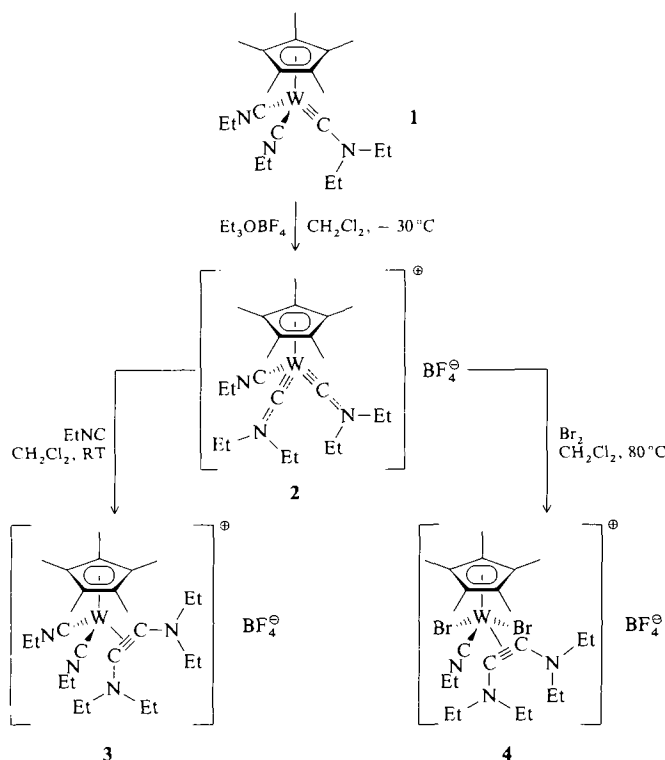
Gezielte Kupplung von C_1 -Liganden: metallorganische Modellreaktionen

Von Helmut G. Alt*

Die CC-Kupplung ist der wichtigste Aufbauschritt für organische Fein- und Großchemikalien. Metallverbindungen spielen dabei als Reagentien und (meist) als Katalysatoren eine unverzichtbare Rolle. Dennoch ist man von einem mechanistischen Verständnis metallzentrierter Verknüpfungsreaktionen von C_1 -Bausteinen – etwa in der Fischer-Tropsch-Synthese – weit entfernt. Zu dieser grundlegenden Thematik haben jetzt *Filippou et al.* von der Technischen Universität München wichtige neue Erkenntnisse gewonnen, über die sie

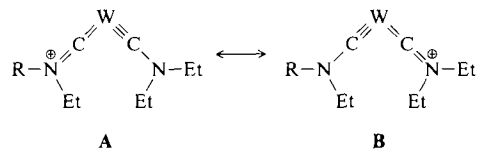
in diesem Heft berichten^[1]: Es gelang nicht nur die gezielte Synthese von einkernigen Bis(carbin)-Metallkomplexen **2**, sondern auch die C_1 - C_1 -Verknüpfung der beiden Carbinliganden zu einem Alkin (**2** → **3/4**, siehe Schema 1).

Wie können unter schonenden Bedingungen zwei Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen gleichzeitig geöffnet werden, wenn dabei ein Elektronendefizit am Metallzentrum entsteht? *Filippous* Konzept basiert auf Extended-Hückel-Rechnungen, die voraussagen, daß die Kupplung von zwei Carbinliganden an einem d^4 -Metallzentrum zwar symmetrierlaubt ist und spontan erfolgen sollte, eine Stabilisierung des Bis(carbin)komplexes aber erreicht werden kann, wenn sich π -Donorsubstituenten am Carbinkohlenstoffatom befinden^[1-3]. Genau dies ist bei *Filippous* Komplexen der Fall: Die mesomeren Grenzstrukturen **A** und **B**, für die es spektroskopische Hinweise gibt^[1, 4-6], lassen erkennen, daß derartige Bis(carbin)komplexe „partiell reduzierte“ Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen aufweisen. Das bei der Kupplungsreaktion entstehende Alkin fungiert als Vierelektronenligand, so daß das Metallzentrum nur ein Defizit von zwei Elektronen hat, das vom neu eintretenden Isocyanid- oder den beiden Bromoliganden kompensiert werden kann.



Schema 1. Synthese des Bis(carbin)komplexes **2** durch Alkylierung von **1** mit *Meerweins* Reagens und $C_1 + C_1$ -Verknüpfung in der Ligandensphäre von **2** unter Bildung von **3** und **4**. RT = Raumtemperatur.

[*] Prof. Dr. H. G. Alt
 Laboratorium für Anorganische Chemie
 Universität Bayreuth
 Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth



Diese klassische Kupplungsreaktion war kein Zufallstreffer, sondern das Resultat einer planmäßigen Strategie: So haben *Filippou et al.* schon früher bei der säureinduzierten CC-Kupplung von Carbin- mit Isocyanidliganden zu Inaminen und bei der reduktiven CC-Kupplung von zwei Isocyanidliganden zu Indaminen Bis(carbin)komplexen eine Schlüsselrolle zugewiesen^[7].

Auch bei anderen metallzentrierten Verknüpfungen von C_1 -Bausteinen^[8, 9], etwa der zweier Carbonylliganden zu Bis(siloxy)acetylenen^[10], ist es naheliegend im Licht der Befunde von *Filippou et al.*^[1] die Existenz von Bis(carbin)-Intermediaten anzunehmen. Die hier exemplarisch geschilder-