

# C<sub>60</sub>-Fullerenen als Tummelplatz für chemische Manipulationen an gekrümmten Oberflächen und in Hohlräumen

Von Helmut Schwarz\*

Fullerene beflogen derzeit nicht nur die Phantasie von Journalisten<sup>[1]</sup> und Managern<sup>[2]</sup>, das Interesse an der dritten allotropen Form von Kohlenstoff spiegelt sich auch in der rasch wachsenden Zahl von Übersichtsartikeln<sup>[3]</sup>, Highlights<sup>[4]</sup>, semi-wissenschaftlichen Beiträgen<sup>[5]</sup> und der kaum zu glaubenden Zahl von täglich ein bis zwei zur Publikation eingereichten Manuskripten wider<sup>[6]</sup>. Ausgelöst wurde dieser Boom durch Krätschmers und Huffmans<sup>[7]</sup> geniale, in der Zwischenzeit von mehreren Arbeitskreisen<sup>[8]</sup> verbesserte Methode<sup>[9]</sup>, die es praktisch jedermann ermöglicht, C<sub>60</sub> und seine Fullerene-Analoga in makroskopischen Mengen herzustellen<sup>[10]</sup>. Als Folge hiervon ist C<sub>60</sub>-Fullerenen vermutlich eines der strukturell und spektroskopisch am besten charakterisierten Moleküle<sup>[3, 7]</sup>. Der ärgerliche Schönheitsfehler, daß für seine Bildungsenthalpie ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> die berechneten Daten zwischen 286 und 973 kcal mol<sup>-1</sup> schwankten, wurde darüber hinaus kürzlich durch Rüchardt et al.<sup>[11]</sup> beseitigt, die aus der Verbrennung von hochreinem C<sub>60</sub> ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> = 545 kcal mol<sup>-1</sup> herleiteten.

In diesem Beitrag wird eine gedrängte Übersicht über die facettenreiche Chemie von C<sub>60</sub> gegeben. Eine ausführlichere Bestandsaufnahme des derzeitigen Wissens über Fullerene wird in Kürze erscheinen<sup>[3b]</sup>.

**1. Metallorganische Derivate von C<sub>60</sub>:** Die ersten Versuche, C<sub>60</sub> zu derivatisieren, dienten dem Ziel, die I<sub>h</sub>-Symmetrie des Fulleren zu brechen und geordnete Kristalle zu erhalten; Vor allem die erfolgreichen Versuche von Hawkins et al. zur Herstellung von kristallinem [C<sub>60</sub>(OsO<sub>4</sub>)(4-tert-butylpyridin)<sub>2</sub>]<sup>[12]</sup>, zeigten aber auch, daß die Derivatisierung neue interessante Fragen aufwarf, z.B.: Spiegeln sich die elektronischen Unterschiede der beiden Typen von C-C-Bindungen in C<sub>60</sub> in den Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen wider, wie es die Theorie vorhersagt<sup>[13]</sup>? Agiert C<sub>60</sub> als ein elektronenärmer Ligand, wie es MO-Rechnungen nahelegen<sup>[14]</sup>? Können metallorganische Fragmente mehrfach an C<sub>60</sub> addiert werden, und wenn ja, gibt es geometrische Präferenzen? Befriedigende Antworten auf diese Fragen wurden in den letzten Monaten gefunden<sup>[12, 15]</sup>; sie lassen folgende Generalisierungen zu:

1) Es werden ausschließlich die Sechsring/Sechsring-Doppelbindungen in einer η<sup>2</sup>-Koordination angegriffen. Reaktionen an den längeren Sechsring/Fünfring-Doppelbindungen finden nicht statt. Dies gilt auch für den Komplex [(η<sup>2</sup>-C<sub>70</sub>)Ir(CO)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[16]</sup>.

2) Aus der Beobachtung, daß sich relativ leicht Komplexe mit elektronenreichen Pt- und Ir-Fragmenten aufbauen lassen, und der Strukturanalyse der resultierenden C<sub>60</sub>-Addukte folgt, daß C<sub>60</sub> als ein elektronenarmes Olefin fungiert. Die Elektronenverteilung in diesen Komplexen ähnelt der in [O<sub>2</sub>Ir(CO)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], und es wird vermutet<sup>[15b]</sup>, daß Übergangsmetallkomplexe, die relativ leicht O<sub>2</sub> binden, auch mit C<sub>60</sub> reagieren.

3) Das kürzlich beschriebene<sup>[15d]</sup> sechsfach Platin-substituierte Derivat [{(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt}<sub>6</sub>C<sub>60</sub>] (Abb. 1) ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert: a) Es ist das erste Beispiel eines strukturell einwandfrei charakterisierten mehrfach substituierten Fulleren. b) Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß die sechs Platinfragmente oktaedrisch an C<sub>60</sub> angelagert sind, wobei die seltene Punktgruppe T<sub>h</sub> resultiert. c) Wiederum erfolgt die Komplexierung ausschließlich an Sechsring/Sechsring-Doppelbindungen. Da es hiervon bei C<sub>60</sub> insgesamt 30 gibt und der (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Rest nach Komplexierung vier benachbarte C-C-Doppelbindungen abschirmt, können maximal sechs solche Reste an C<sub>60</sub> angelagert werden.

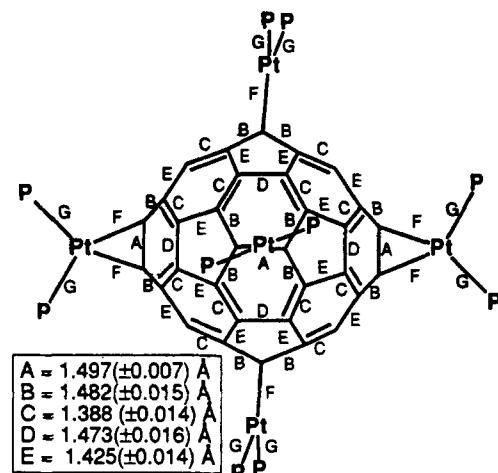
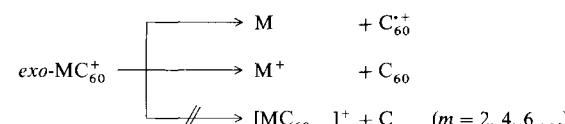


Abb. 1. Struktur des Komplexes [{(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt}<sub>6</sub>C<sub>60</sub>] im Kristall (aus [15d]).

Daß auch „nackte“ Übergangsmetall-Ionen M<sup>+</sup> (M = Fe, Co, Ni, Cu, Rh, La, VO) an die Außenhaut von C<sub>60</sub> „angeklebt“ werden können, wurde kürzlich von Freiser et al. demonstriert<sup>[17]</sup>. In Gasphasenexperimenten wurde M<sup>+</sup> mit C<sub>60</sub> bei thermischen Energien zur Reaktion gebracht und die resultierenden Komplexe MC<sub>60</sub><sup>+</sup> massenspektrometrisch charakterisiert. Für M = Ni gelang es auch, den Metallocen-analogen Komplex [Ni(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> herzustellen<sup>[17e]</sup>. Wie für exohedral gebaute Komplexe zu erwarten ist (siehe auch Abschnitt 3), wird bei Anregung von MC<sub>60</sub><sup>+</sup> das Metall abgespalten; der C<sub>60</sub>-Cluster selbst bleibt intakt (Schema 1).



Schema 1. Fragmentierung exohedralem Komplex MC<sub>60</sub><sup>+</sup> im Massenspektrometer.

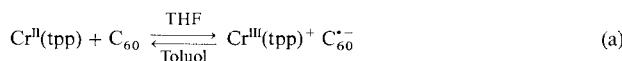
**2. Organische Chemie an der C<sub>60</sub>-Oberfläche:** Obwohl mechanistisch nicht immer klar abgrenzbar, scheint eine Einteilung der Prozesse in Redox- und Additionsreaktionen sinnvoll.

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

voll. Wie schon erwähnt, ist  $C_{60}^-$  elektronenarm, d.h. seine Elektronenaffinität (EA) ist hoch<sup>[14]</sup>, und ab-initio-Rechnungen sagen voraus<sup>[14d]</sup>, daß nicht nur  $C_{60}^-$ , sondern auch  $C_{60}^{2-}$  einem gebundenen Zustand entspricht. Tatsächlich gelang es Marshall et al., beide Ionen in der Gasphase durch Elektronenanlagerung an  $C_{60}$  herzustellen<sup>[18]</sup>.

Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als *freie* Dianionen (d.h. solche ohne stabilisierende Wechselwirkung mit Gegenionen) nur selten eine endliche Lebensdauer haben. Eine Stabilisierung wird entweder dadurch erreicht, daß die beiden Ladungen an funktionellen Gruppen „verankert“ werden, die auf Distanz gehalten werden, oder daß Solvationseffekte helfen, die intrinsische Instabilität bezüglich der Elektronenabgabe  $M^{2-} \rightarrow M^{+-} + e^-$  abzuschwächen.  $C_{60}^{2-}$  bedarf dieser Tricks nicht, da mit den in das  $C_{60}$ -Gerüst eingefügten Elektronen immer noch ein gebundener Zustand resultiert. Erst bei freiem  $C_{60}^{3-}$  wird die Coulomb-Abstoßung so groß, daß ein Zerfall erfolgt<sup>[14d]</sup>. In Lösung spielen natürlich die bei Ionen zu erwartenden Umgebungseffekte eine Rolle, und es überrascht deshalb nicht, daß die komplette Serie bis hin zu  $C_{60}^{5-}$  cyclovoltammetrisch erzeugt wurde<sup>[19]</sup>. Über einen kristallinen (Tetraphenylporphyrinato)chrom(III)-Komplex mit  $C_{60}^-$  als Gegenion wurde ebenfalls kürzlich berichtet<sup>[20]</sup>. Erwähnenswert scheint auch die Beobachtung, daß die Lage des Redoxgleichgewichts in diesem System durch das Lösungsmittel drastisch beeinflußt wird [Gl. (a)].



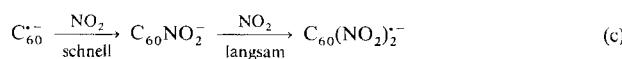
Erste spektroskopische Daten weisen darauf hin, daß auch  $Al^{III}(tpp)^-$  mit  $C_{60}$  unter Elektronentransfer zu  $C_{60}^-$  reagiert. Wie die Untersuchungen ferner ergeben haben, scheint es sich bei  $C_{60}^-$  um ein außerordentlich schwach koordinierendes Gegenion zu handeln<sup>[20]</sup>.

Untersuchungen zur Reaktivität von  $C_{60}^-$  in der Gasphase<sup>[21]</sup> ergaben, daß bei der Reaktion mit  $H_2O$ ,  $Me_2CHOH$ ,  $CF_3CH_2OH$ ,  $EtCO_2H$  und  $CF_3CO_2H$  *kein* Protonentransfer stattfindet [Gl. (b)]. Dies bedeutet entweder, daß  $C_{60}H$  eine



außerordentlich starke Säure ist ( $\Delta G_{acid} \leq 317 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) oder daß der Protonentransfer durch eine große kinetische Barriere gehemmt wird. Beide Erklärungen sind mit der Vorstellung konsistent, daß in  $C_{60}^-$  die Ladung stark delokalisiert ist.

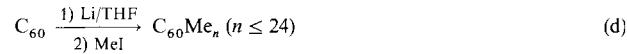
Mit  $NO_2$  hingegen reagiert  $C_{60}^-$  unter Assoziation [Gl. (c)]. Daß die Anlagerung eines zweiten Moleküls  $NO_2$



um drei Zehnerpotenzen langsamer ist als die des ersten, könnte mit dem Dublettcharakter von  $C_{60}^-$  zusammenhängen. Dieses Spin-Argument muß aber nicht zutreffen, da mit  $O_2$  und  $NO$  bereits die erste Anlagerung an  $C_{60}^-$  unmeßbar langsam ist.

Da bei der Reaktion (c) kein Elektronentransfer von  $C_{60}^-$  zu  $NO_2$  stattfindet, muß  $EA(C_{60}) > EA(NO_2) = 2.27 \text{ eV}$  sein; dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit dem PE-spektroskopischen überein ( $EA(C_{60}) = 2.6 - 2.8 \text{ eV}$ )<sup>[22]</sup>.

Die Reduktion von  $C_{60}$  mit Li/THF/Ultrاسchall liefert diamagnetische Polyanionen, deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal um 14 ppm *tieffeldverschoben* ist – ein für Carbanionen höchst seltener Befund<sup>[23]</sup>. Methylierung der  $C_{60}$ -Polyanionen mit  $MeI$  im Überschuß liefert polymethylierte  $C_{60}$ -Fullerene [Gl. (d)], die bis zu 24 Methylgruppen enthalten und bei



denen ferner die geradzahligen methylierten Produkte dominieren. Auch die Reaktion der Polyanionen mit  $Me_3SiCl$  gelang, das Quenchen mit  $D_2O$  dagegen nicht<sup>[23]</sup>.

Eine der ersten Derivatisierungen von  $C_{60}$  war die Birch-Reduktion<sup>[8b]</sup>, bei der farbloses  $C_{60}H_{36}$  entstand. Da bei der Oxidation des Hydrierungsprodukts mit Dichlordicyanbenzoquinon (DDQ)  $C_{60}$  regeneriert wird [Gl. (e)], muß ange-



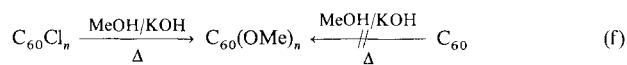
nommen werden, daß die Reduktion ohne strukturelle Veränderung des  $C_{60}$ -Clusters abläuft. Für den Einbau von maximal 36 Wasserstoffatomen liefern die Autoren eine einfache Erklärung, die wesentlich von der Erfahrung ausgeht, daß bei der Birch-Reduktion nur konjugierte Doppelbindungen angegriffen werden: Das Hydrierungsprodukt  $C_{60}H_{36}$  muß zwölf isolierte Doppelbindungen enthalten (pro Fünfring eine), d.h. es können höchstens  $(60 - 2 \times 12) = 36$  C-Atome von  $C_{60}$  hydriert werden.

Die von Saunders angestellten Stabilitätsüberlegungen<sup>[24]</sup> bezüglich des Dodecahedran-analogen  $C_{60}H_{60}$  harren noch einer experimentellen Prüfung. Nach MM3-Rechnungen ist das Stereoisomer mit 60 *exo*-Wasserstoffatomen außerordentlich gespannt (Spannungsenergie (SE) =  $836(!) \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Das isomere  $C_{60}H_{60}$  mit nur *einem endo*-Wasserstoffatom ist bereits  $53 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler, und das globale Minimum wird mit einer  $C_1$ -symmetrischen Struktur korreliert, bei der zehn Wasserstoffatome nach innen weisen. Kein Zweifel, die „Käfigbastler“ unter den Organikern sind gefordert, Substanz und eine Antwort zu liefern!

Über erfolgreiche Fluorierungsexperimente berichteten zwei Gruppen. Selig et al.<sup>[25]</sup> stellten partiell fluorisierte Fullerene  $C_{60}F_n$  ( $30 < n < 50$ ) mit einem Maximum bei  $n = 36$  her, und Taylor et al.<sup>[26]</sup> gelang es, in einem 10mg-Experiment nach zwölf Tagen Reaktionsdauer  $C_{60}F_{60}$  zu erhalten. Die Tatsache, daß das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $C_{60}F_{60}$  nur eine einzige Linie enthält, muß allerdings nicht unbedingt auf eine  $I_h$ -Symmetrie des Produkts hinweisen, da die Äquivalenz der sechzig Fluor- und Kohlenstoffatome auch bei einer Reduktion zur Symmetrie  $I$  erhalten bliebe – mit der Konsequenz allerdings, daß es sich dann bei  $C_{60}F_{60}$  um eine chirale Struktur handelt<sup>[27]</sup>.

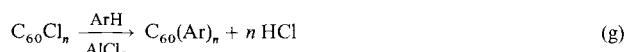
Die Chlorierung und Bromierung von Fullerenen, in Kombination mit einer nucleophilen Methoxylierung oder einer  $AlCl_3$ -vermittelten Friedel-Crafts-Reaktion der Poly-

chlorfullerene, beschrieben kürzlich Olah et al.<sup>[28]</sup>. Während aus  $C_{60}$  und  $Br_2$  bei mittleren Temperaturen die Verbindungen  $C_{60}Br_2$  und  $C_{60}Br_4$  entstehen, die bei  $150^\circ C$  das Halogen wieder quantitativ verlieren, liefert die Chlorierung Fullerene, die im Mittel 24 Chloratome enthalten. Auch hier tritt bei Temperaturen oberhalb  $400^\circ C$  eine komplette Dehalogenierung ein, wie sie auch unter massenspektrometrischen Bedingungen dominiert. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß bei der Reaktion der Polychlorfullerene  $C_{60}Cl_n$  mit  $MeOH/KOH$  (Überschuß, Rückfluß) alle Chloratome gegen Methoxygruppen ausgetauscht werden. Nach dem FAB-Massenspektrum enthält das Produktgemisch Verbindungen mit bis zu 26 MeO-Gruppen. Da  $C_{60}$  unter identischen Bedingungen keine Methoxygruppen<sup>[46]</sup> anlagert [Gl. (f)], muß geschlossen werden, daß es sich bei dem Austausch  $Cl \rightarrow OMe$  um eine Frontseiten-Substitution an der Oberfläche des Clusters handelt. Natürlich bedeutet dies nicht, daß wir es hier mit der noch nie verifizierten  $S_N2$ -Reaktion unter Retention zu tun haben; eine Kombination von Addition und Eliminierung kann den Befund zwanglos erklären.

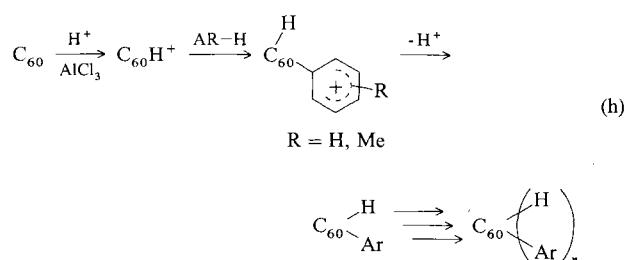


tausch  $Cl \rightarrow OMe$  um eine Frontseiten-Substitution an der Oberfläche des Clusters handelt. Natürlich bedeutet dies nicht, daß wir es hier mit der noch nie verifizierten  $S_N2$ -Reaktion unter Retention zu tun haben; eine Kombination von Addition und Eliminierung kann den Befund zwanglos erklären.

Die Polychlorfullerene gehen auch Friedel-Crafts-Reaktionen ein [Gl. (g)]. So entstehen aus  $C_{60}Cl_n$  und Benzol oder Toluol in Gegenwart von Spuren  $AlCl_3$  Polyarylfullerenen.



Die Säure-katalysierte Anlagerung von Fullererenen an Arene (Fullerinierung) ist ebenfalls möglich<sup>[29]</sup>. Mit Benzol entsteht aus  $C_{60}$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  als Hauptprodukt  $C_{60}(HC_6H_5)_12$  und mit Toluol das *para*-substituierte  $C_{60}(HC_6H_4CH_3)_12$ -Fulleren. Ob die Reaktion einem SET-Mechanismus folgt oder besser durch Gleichung (h) als Bei-



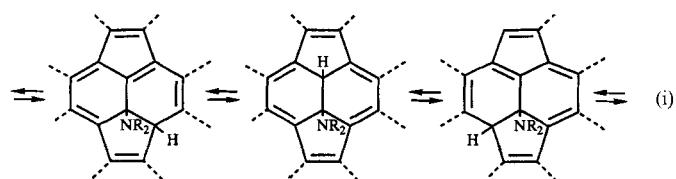
spiel einer elektrophilen Fullerinierung der Arene beschrieben wird, muß offen bleiben. Daß  $C_{60}/C_{70}$ -Mischungen und Polystyrol mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  zu hochvernetzten Polymeren reagieren, könnte einige Materialwissenschaftler auf den Plan rufen.

Elektrophile Additionen an  $C_{60}$  wurden auch in der Gasphase studiert<sup>[30]</sup>, und es wurde unter anderem gefunden, daß die Protonenaffinität (PA) von  $C_{60}$  mit  $204 - 207 \text{ kcal mol}^{-1}$  für ein „Aren“ außerordentlich hoch ist. Die Leichtigkeit, mit der  $C_{60}H^+$  entsteht, und die beträchtliche

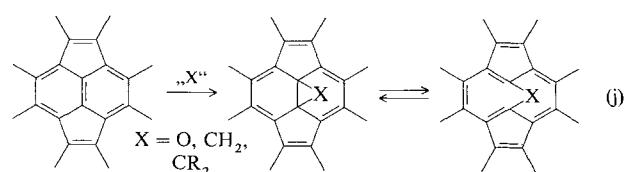
Resistenz von  $C_{60}H^+$  gegenüber Ladungstransfer oder Fragmentierungsprozessen, verleihen dem Vorschlag von Kroto et al.<sup>[31]</sup> großes Gewicht, daß die diffusen Absorptions im interstellaren Raum<sup>[3a]</sup> durch diese Spezies hervorgerufen sein könnten.

Reaktionen von  $C_{60}$  mit Elektrophilen  $E^+$  ( $E = Me, Et, Bu$ ) laufen in der Gasphase ebenfalls leicht ab<sup>[30]</sup>. Interessant ist die Beobachtung, daß das Addukt  $C_{60}(t-C_4H_9)^+$  in Einzelstoßexperimenten hauptsächlich  $C_4H_8$  abspaltet; dies könnte darauf hinweisen, daß bei der Adduktbildung keine C-C-Bindung entstanden ist, sondern das Addukt  $C_{60}(t-C_4H_9)^+$  besser als ein Protonen-gebundener Komplex des Typs  $C_{60} \cdots H^+ \cdots C_4H_8$  anzusehen ist. Da  $PA(C_{60}) > PA(C_4H_8)$  gilt, überrascht es nicht, daß bei einer Fragmentierung nach Stoßanregung das Proton beim  $C_{60}$ -Cluster bleibt.

Die Addition von Anionen an  $C_{60}$  führt zu wasserlöslichen Fullererenen. Bei der Reaktion von  $C_{60}$  mit Morpholin entsteht (vermutlich über einen vorgelagerten SET-Schritt) das Produkt  $C_{60}H_6(N(CH_2CH_2)_2O)_6$ <sup>[31]</sup>. Die  $^1H$ -NMR-Analyse des Addukts weist auf eine reversible, rasche H-Wanderung hin ( $\Delta H^\ddagger \leq 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), und die entartete [1,5]-sigmatrope Umlagerung macht die H-Atome zu „Globetrottern“ auf der Außenfläche des Fullerens [Gl. (i)].



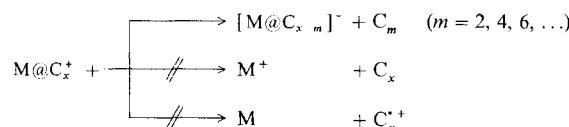
Daß auch Radikale und Carbene an  $C_{60}$  angelagert werden können, soll den Fullererenen nicht den Vorwurf einbringen, sie seien bei der Partnerwahl nicht „wählerisch“, sondern komplettiert nur das Bild eines wohl stabilen, aber eben auch zu außerordentlichen Reaktionen fähigen Moleküls. So berichten Krusic et al.<sup>[32]</sup> über die Addition von bis zu 15 photochemisch erzeugten Benzylradikalen an  $C_{60}$ , und ESR-Untersuchungen an Derivaten mit drei oder fünf Benzylgruppen weisen darauf hin, daß die Radikalzentren auf der  $C_{60}$ -Oberfläche vorwiegend innerhalb von substituierten Fünfringen lokalisiert sind. O- und  $CH_2$ -Addukte von  $C_{60}$  wurden von Cooks et al. massenspektrometrisch identifiziert<sup>[33a]</sup>. Vermutlich entstehen sie im Zuge photochemischer Prozesse, und die massenspektrometrischen Befunde, daß sowohl das O-Atom als auch die  $CH_2$ -Gruppe nur bei beträchtlicher Energiezufuhr abspaltbar sind, implizieren, daß es sich um kovalent gebundene Einheiten handelt. Ob es sich bei diesen Verbindungen oder auch bei dem von Diederich et al.<sup>[34]</sup> beschriebenen  $C_{70}O$  um Fullerene-Analoga der Vogelschen Oxa- oder Methano[10]annulene handelt [Gl. (j)],



bleibt derzeit eine reizvolle Vermutung. Die Herstellung eines C<sub>60</sub>-Epoxids auf photochemischem Wege<sup>[33b]</sup> oder durch Reaktion von C<sub>60</sub> mit Dimethyldioxiran wurde ebenfalls beschrieben<sup>[33c]</sup>. In der Reaktion mit Dimethyldioxiran wurde dabei auch das Addukt C<sub>60</sub>(1,3-dioxolan) isoliert und identifiziert<sup>[33c]</sup>. Als Argument für die Einschiebung einer C<sub>1</sub>-Einheit in das C<sub>60</sub>-Gerüst werden von Wudl et al.<sup>[35]</sup> Röntgendiffrakturen für das Produkt der Reaktion von C<sub>60</sub> mit Diphenyldiazomethan angeführt. Bei dem Produkt soll es sich um Ph<sub>2</sub>C<sub>61</sub> und nicht um das Diphenylcarbenaddukt Ph<sub>2</sub>CC<sub>60</sub> handeln.

**3. Endohedrale C<sub>60</sub>-Komplexe:** Die perfekte Leere des ca. 7 Å großen Hohlraums von C<sub>60</sub> provoziert ganz zwangsläufig Fragen wie die, ob man etwas in ihn hineinstecken könnte oder ob Fullerene generell als molekulare Container dienen können und somit das Potential einer endohedrealen Chemie<sup>[36]</sup> – Chemie im Innern des Käfigs – bieten. Zwei fundamental verschiedene Prinzipien bieten sich zur Realisierung an: 1) Bei der „Verdampfung“ von Graphit werden im Zuge des Aufbaus der Fullerene-Cluster zufällig vorhandene Atome M eingeschlossen. 2) In einem bimolekularen Hochenergiestoß durchdringen Atome M die Hülle der Fullerene. Sind die Atome einmal physikalisch eingesperrt, so werden sie durch hohe Barrieren am Verlassen ihres Karzers gehindert. Beide Konzepte wurden tatsächlich verwirklicht, und wenige Beispiele mögen zur Verdeutlichung der faszinierenden Aspekte endohedraler Fullerene, für die das Symbol M@C<sub>x</sub> vorgeschlagen wurde<sup>[37c]</sup>, dienen.

Smalley et al.<sup>[37]</sup> gelang es, durch Laserverdampfung von dotiertem Graphit metallhaltige Fullerene MC<sub>60</sub> (M = La, Ni, Na, K, Rb, Cs) und LaC<sub>x</sub> (x = 60, 70, 74, 82) herzustellen. Die Umsetzung der Cluster-Ionen MC<sub>x</sub><sup>+</sup> mit O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>O gelang nicht – das Metall wird durch die Kohlenstoffhaut vor Reaktionen geschützt. Die Anregung mit intensivem Laserlicht liefert wohl Fragmente, aber anders als bei exohedrealen Komplexen (Schema 1) wird nicht das Metall abgespalten, sondern der Käfig schrumpft unter Verlust von C<sub>2</sub> oder multiplen Einheiten von C<sub>2</sub> (Schema 2). Erst wenn das eingesperrte Metall nicht mehr innerhalb des Käfigs ausreichend Platz findet, tritt bei weiterer Anregung eine komplett Zerstörung des Clusters ein.



Schema 2. Fragmentierung endohedraler Komplexe M@C<sub>x</sub><sup>+</sup> im Massenspektrometer.

Kürzlich gelang es auch, makroskopische Mengen an endohedrealen Metall-Fullerenen herzustellen und mit diesen Experimente durchzuführen<sup>[37c, d]</sup>. Erwähnenswert sind die Ergebnisse für La@C<sub>82</sub>: Die röntgenphotoelektronenspektroskopische Analyse weist dem zentralen La-Atom eine formale Ladung + 3 zu (zwei Elektronen werden an den C<sub>82</sub>-Käfig unter Bildung des vermutlich besonders stabilen C<sub>82</sub><sup>2-</sup> abgegeben, und das dritte Elektron ist innerhalb des Hohlraums delokalisiert). Die Verbindung konnte mit siedendem Toluol extrahiert werden, und der Kohlenstoff-Cluster be-

wahrte sie effizient davor, von dem feuchtwarmen Houstoner August-Klima zersetzt zu werden. Ähnliche Resultate werden für den Yttrium-Komplex berichtet. Mit Yttrium soll auch ein doppelt dotiertes Y<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> hergestellt worden sein, und über die Herstellung eines löslichen La<sub>2</sub>C<sub>80</sub> wurde ebenfalls berichtet<sup>[37e]</sup>. Ob diese Verbindungen einen prinzipiell neuen Weg zu supraleitenden Metallofullerenen weisen? Wer weiß, zumindest die Hoffnung wird von den Autoren genährt<sup>[37d]</sup>.

Die zweite Variante, das Eindringen in ein intaktes Fullerene, wurde zunächst an der TU Berlin<sup>[38]</sup> und später in anderen Laboratorien<sup>[39]</sup> realisiert. Es konnte gezeigt werden, daß die Edelgasatome He und Ne in C<sub>60</sub><sup>+</sup> eingebaut werden, wenn hochbeschleunigte C<sub>60</sub><sup>+</sup>-Ionen in einem Molekularstrahlexperiment durch eine stationäre Edelgasatmosphäre geschossen werden<sup>[40]</sup>. Auch hier zerfallen die resultierenden MC<sub>60</sub><sup>+</sup>-Komplexe (He, Ne) bei weiterer Anregung nach dem für endohedrale Verbindungen typischen Muster unter Retention von M und Abspaltung von C<sub>m</sub> (Schema 2).

Der definitive Beweis, daß sich das Edelgas physikalisch im Hohlraum des Clusters befinden muß, wurde kürzlich erbracht<sup>[41]</sup>, indem es gelang, HeC<sub>60</sub><sup>+</sup> zu reduzieren und zu belegen, daß die resultierende Neutralverbindung eine endliche Lebensdauer hat (> 90 µs). He@C<sub>60</sub> ist übrigens die erste „Edelgas-Kohlenstoff-Verbindung“, und der Nachweis, daß solche Einschlüsse existieren, substanziert frühere Spekulationen und „Experimente“, daß Kohlenstoff-Cluster (nicht weiter präzisierter Struktur) als Container für Edelgase – vermutlich auch im interstellaren Raum – fungieren könnten<sup>[42]</sup>.

Über inverse endohedrale C<sub>60</sub>-Komplexe berichteten kürzlich zwei Arbeitskreise: O. Wennerström aus Göteborg stellte ein wasserlösliches C<sub>60</sub>-Supermolekül dar<sup>[43]</sup>, bei dem C<sub>60</sub> in γ-Cyclodextrin eingesperrt ist, und die (vorläufige) Krönung auf diesem Gebiet lieferte O. Ermer, Köln, mit der Herstellung und strukturellen Charakterisierung eines 3:1-Komplexes von Hydrochinon und C<sub>60</sub><sup>[44]</sup>: In das durch H-Brücken stabilisierte Netzwerk aus drei Hydrochinon-Molekülen ist ein C<sub>60</sub>-Molekül eingeschlossen. Obwohl starke Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt auftreten, bleibt die Orientierung des C<sub>60</sub>-Fullerens ungeordnet. Der Komplex stellt einen jener seltenen Fällen dar, bei denen der Gast „gewichtiger“ ist als sein Gastgeber: C<sub>60</sub> ist 2.2mal schwerer als die drei Hydrochinon-Moleküle zusammen und beansprucht 50 % des Kristallvolumens für sich.

Zugegeben, man ist noch meilenweit davon entfernt, die in populär- und pseudowissenschaftlichen Nachrichten<sup>[1, 2, 5]</sup> geäußerten Hoffnungen bezüglich des „Wundermoleküls“ C<sub>60</sub> auch nur annähernd erfüllt zu sehen, aber sein in diesem Beitrag skizziertes Potential und seine Exklusivität mögen einige auf den Geschmack gebracht haben. Einen guten Appetit zu wünschen, verbietet sich allerdings angesichts der Tatsache, daß C<sub>60</sub> im Verein mit gewöhnlichem Tageslicht zu den effizientesten Produzenten von Singulett-Sauerstoff gehört<sup>[45]</sup>.

[1] Siehe beispielsweise *Der Spiegel*, in dessen Ausgabe 1991, 48, 284 mit dem Titel „Schiffe in der Flasche“ den Fullerenen eine „ganz neue Chemie“ zugetraut wird.

[2] In *Capital* 1991, 91, 257 wird C<sub>60</sub> als „Stoff der Stoffe“ apostrophiert, und es wird spekuliert, daß das Molekül die Welt so verändern könnte wie einst die Kernspaltung.

[3] Jüngere Übersichten: a) H. W. Kroto, *Science* 1988, 242, 1139; b) W. Weltner, Jr., R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1713; c) R. E. Smalley in

- Atomic and Molecular Clusters* (Hrsg.: E. R. Bernstein), Elsevier, Amsterdam, 1990, Kapitel 1; d) J. S. Miller, *Adv. Mater.* 1991, 3, 262; e) H. W. Kroto, A. W. Allafs, S. P. Balm, *Chem. Rev.* 1991, 91, 1213; f) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* 1992, 104, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 111; g) S. W. McElvany, M. M. Ross, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992, im Druck; h) R. N. Thomas, *Angew. Chem.*, im Druck. i) Die März-Ausgabe 1992 von *Acc. Chem. Res.* wird ausschließlich der Chemie von Fullerenen gewidmet sein.
- [4] a) J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1991, 103, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 70; b) F. Diederich, R. L. Whetten, *ibid.* 1991, 103, 695 bzw. 1991, 30, 678; c) H. Hopf, *ibid.* 1991, 103, 1137 bzw. 1991, 30, 1117; d) H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 2871; e) R. E. Smalley, *Sciences (NY)* 1991, 31, 22; f) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Sci. Am.* 1991, 265(4), 32; *Spektrum Wiss.* 1991 (12), 88.
- [5] a) R. M. Baum, *Chem. Eng. News* 1990, 68(44), 22; b) R. Baum, *ibid.* 1991, 69 (15), 4; c) E. Pennisi, *Sci. News (Washington)* 1991, 140, 120; d) J. Baggott, *New Sci.* 1991, 131 (1776), 34.
- [6] Bucky News Service liefert einen nahezu vollständigen Überblick zu (fast) allen Fullerene-relevanten Aspekten. Interessenten werden via E-mail bedient durch bucky@sol1.Irsm.upenn.edu.
- [7] a) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)*, 1990, 347, 354; b) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* 1990, 170, 167.
- [8] Die ursprüngliche Ausbeute von 1% aus extrahierbarem Fullerene-Material [7] wurde beträchtlich erhöht: a) 8% (R. Taylor, J. P. Hare, A. Abdul-Sada, H. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1423); b) 10% (R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. N. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8634); c) 14% (H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *ibid.* 1990, 94, 8630); d) 25–35% (F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. M. Alvarez, S. J. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Kuch, *Science* 1991, 252, 548); e) 44% (D. H. Parker, P. Wurz, K. Chatterjee, K. R. Lykke, J. E. Hurst, M. J. Pellin, J. C. Hemminger, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7499).
- [9] Ein neuer Syntheseweg bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (Verdampfung von Kohlenstoff in einem Hochfrequenzofen anstelle der üblichen Lichtbogenmethode) wurde beschrieben von G. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.* 1992, 104, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 223.
- [10] a) Ein die Fullerene-Bildung quantitativ beschreibendes Modell wird vorgestellt von A. Goeres, E. Sedlmayer, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 184, 310. b) Ein für den Mechanismus der Fullerene-Bildung interessantes experimentelles Resultat (statistischer Einbau von  $C_2$ -Einheiten in  $C_{60}$ ) ist zu finden bei J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9394. c) Die ausschließliche Isolierung eines  $C_{48}$ - und eines  $D_3$ -symmetrischen Isomers für  $C_{78}$  ist vermutlich ebenfalls nicht belanglos für die Genese von Fullerenen: F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, J. Chao, M. M. Alvarez, *Science* 1991, 254, 1768.
- [11] H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* 1992, 104, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 63, zit. Lit.
- [12] a) J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shibato, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 6250; b) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. D. Loren, F. J. Hollander, *Science* 1991, 252, 312.
- [13] D. Arnic, N. J. Trinajstic, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1990, 1595.
- [14] a) R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 125, 459; b) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science* 1988, 242, 1017; c) D. E. Weaks, W. G. Harter, *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 4744; d) A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 9288; e) R. L. Hettich, R. N. Compton, R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* 1991, 67, 1242.
- [15] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* 1991, 252, 1160; b) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3980; c) R. S. Koefod, M. F. Hudgens, J. R. Sharpley, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8957; d) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *ibid.* 1991, 113, 9408.
- [16] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8953.
- [17] a) L. M. Roth, Y. Huang, J. T. Schwedler, C. J. Cassady, D. Ben-Amotz, B. Kahr, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6298; b) Y. Huang, B. S. Freiser, *ibid.* 1991, 113, 9418; c) *ibid.* 1991, 113, 8186.
- [18] P. A. Limbach, L. Schweikhart, K. A. Cowen, M. T. McDermott, A. G. Marshall, J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6795.
- [19] Jüngere Literatur: a) D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4364; b) P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *ibid.* 1991, 113, 1050; c) D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *ibid.* 1991, 113, 7773.
- [20] A. Pénaud, J. Hsu, C. A. Reed, A. Koch, K. C. Khemani, P.-M. Allemand, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6698.
- [21] L. S. Sunderlin, J. A. Paulino, J. Chow, B. Kahr, D. Ben-Amotz, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5489.
- [22] S. H. Yang, C. L. Pelletier, J. Conceicao, O. Chesnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 139, 233.
- [23] J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Lorents, Y. K. Bae, R. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3205.
- [24] M. Saunders, *Science* 1991, 253, 330.
- [25] H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A. R. McGie, W. J. Romanow, J. P. McCanley, Jr., A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5475.
- [26] J. H. Holloway, E. G. Hope, R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 966.
- [27] a) G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 176, 423; b) P. W. Fowler, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 2685.
- [28] G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Anisfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9385.
- [29] G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Anisfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9387.
- [30] S. W. McElvany, J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 6186.
- [31] A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1309.
- [32] P. J. Krusic, E. Wasserman, K. F. Preston, J. R. Morton, P. N. Keizer, *Science* 1991, 254, 1183.
- [33] a) J. M. Wood, B. Kahr, S. H. Hoke II, L. Dejarme, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5907; b) K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, J. P. McCaulley, Jr., D. R. Jones, T. T. Gallagher, A. M. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; c) Y. Elemes, S. Silverman, C. Sheu, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- [34] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. M. Alvarez, S. J. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* 1991, 252, 548.
- [35] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarson, *Science* 1991, 254, 1186.
- [36] Für theoretische Arbeiten zu endohedralen Komplexen siehe a) A. Rosen, B. Wästberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8701; b) J. Ciosowski, *ibid.* 1991, 113, 4139; c) J. Ciosowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 3730; d) A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *ibid.* 1991, 94, 5004; e) D. Bakewies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3704; f) B. Wästberg, A. Rosen, *Phys. Scr.* 1991, 44, 276.
- [37] a) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Lin, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7779; b) F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *ibid.* 1988, 110, 4464; c) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 7564; d) J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. P. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, eingereicht; e) M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10561.
- [38] a) T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, *Angew. Chem.* 1991, 103, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 884; b) T. Weiske, J. Hrušák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* 1992, 75, 79.
- [39] a) M. M. Ross, J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 5720; b) K. A. Caldwell, D. E. Giblin, C. S. Hsu, D. Cox, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8519; c) Z. Wan, J. F. Christian, S. C. Anderson, *J. Phys. Chem.*, eingereicht; d) K. A. Caldwell, D. E. Giblin, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; e) E. E. B. Campbell, R. Ehrlich, A. Hielscher, J. M. A. Frazav, I. V. Hertel, *Z. Phys. D.*, im Druck; f) R. C. Mowrey, M. M. Ross, J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.*, eingereicht; g) S. W. McElvany, M. M. Ross, J. H. Callahan, *Acc. Chem. Res.*, im Druck.
- [40] Für Experimente zur Erzeugung von zwei- und dreifach geladenen Fulleren-Edegas-Komplexen siehe a) T. Weiske, J. Hrušák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 186, 459; b) T. Weiske, D. K. Böhme, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 8451.
- [41] T. Weiske, T. Wong, W. Krätschmer, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 1992, 104, 242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 183.
- [42] a) R. S. Lewis, B. Srinivasan, E. Anders, *Science* 1975, 190, 1251; b) S. Niemeyer, K. Marti, *Proc. Lunar Planet. Sci. B* 1981, 12, 1177; c) D. Heymann, *J. Geophys. Res.* B 1986, 91, E 135.
- [43] O. Wennerström, *Interdisciplinary Workshop on C<sub>60</sub>*, 6.–7. Dezember 1991, Roskilde, Dänemark.
- [44] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* 1991, 74, 1339.
- [45] a) R. R. Hung, J. J. Grabowski, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 6073, zit. Lit.; b) M. Terazima, N. Hirota, H. Shinohara, Y. Saito, *ibid.* 1991, 95, 9080.
- [46] R. Taylor et al. konnten diesen Befund nicht bestätigen; persönliche Mitteilung, 21. Januar 1992.