

C₆₀-Fulleren als Tummelplatz für chemische Manipulationen an gekrümmten Oberflächen und in Hohlräumen

Von Helmut Schwarz*

Fullerene beflügeln derzeit nicht nur die Phantasie von Journalisten^[1] und Managern^[2], das Interesse an der dritten allotropen Form von Kohlenstoff spiegelt sich auch in der rasch wachsenden Zahl von Übersichtsartikeln^[3], Highlights^[4], semi-wissenschaftlichen Beiträgen^[5] und der kaum zu glaubenden Zahl von täglich ein bis zwei zur Publikation eingereichten Manuskripten wider^[6]. Ausgelöst wurde dieser Boom durch Krätschmers und Huffmans^[7] geniale, in der Zwischenzeit von mehreren Arbeitskreisen^[8] verbesserte Methode^[9], die es praktisch jedermann ermöglicht, C₆₀ und seine Fulleren-Analoga in makroskopischen Mengen herzustellen^[10]. Als Folge hiervon ist C₆₀-Fulleren vermutlich eines der strukturell und spektroskopisch am besten charakterisierten Moleküle^[3, 7]. Der ärgerliche Schönheitsfehler, daß für seine Bildungsenthalpie ΔH_f^0 die berechneten Daten zwischen 286 und 973 kcal mol⁻¹ schwankten, wurde darüber hinaus kürzlich durch Rüchardt et al.^[11] beseitigt, die aus der Verbrennung von hochreinem C₆₀ $\Delta H_f^0 = 545$ kcal mol⁻¹ herleiteten.

In diesem Beitrag wird eine gedrängte Übersicht über die facettenreiche Chemie von C₆₀ gegeben. Eine ausführlichere Bestandsaufnahme des derzeitigen Wissens über Fullerene wird in Kürze erscheinen^[3b].

1. Metallorganische Derivate von C₆₀: Die ersten Versuche, C₆₀ zu derivatisieren, dienten dem Ziel, die I_h-Symmetrie des Fulleren zu brechen und geordnete Kristalle zu erhalten; Vor allem die erfolgreichen Versuche von Hawkins et al. zur Herstellung von kristallinem [C₆₀(OsO₄)(4-*tert*-butylpyridin)₂]^[12], 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 C₆₀ in den Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen wider, wie es die Theorie vorhersagt^[13]? Agiert C₆₀ als ein elektronenarmer Ligand, wie es MO-Rechnungen nahelegen^[14]? Können metallorganische Fragmente mehrfach an C₆₀ addiert werden, und wenn ja, gibt es geometrische Präferenzen? Befriedigende Antworten auf diese Fragen wurden in den letzten Monaten gefunden^[12, 15]; sie lassen folgende Generalisierungen zu:

1) Es werden ausschließlich die Sechsring/Sechsring-Doppelbindungen in einer η^2 -Koordination angegriffen. Reaktionen an den längeren Sechsring/Fünfring-Doppelbindungen finden nicht statt. Dies gilt auch für den Komplex $[(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[16].

2) Aus der Beobachtung, daß sich relativ leicht Komplexe mit elektronenreichen Pt- und Ir-Fragmenten aufbauen lassen, und der Strukturanalyse der resultierenden C₆₀-Addukte folgt, daß C₆₀ als ein elektronenarmes Olefin fungiert. Die Elektronenverteilung in diesen Komplexen ähnelt der in [O₂Ir(CO)Cl(PPh₃)₂], und es wird vermutet^[15b], daß Übergangsmetallkomplexe, die relativ leicht O₂ binden, auch mit C₆₀ reagieren.

3) Das kürzlich beschriebene^[15d] sechsfach Platin-substituierte Derivat $\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_6\text{C}_{60}$ (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 Platinkomplexfragmente oktaedrisch an C₆₀ angelagert sind, wobei die seltene Punktgruppe T_h resultiert. c) Wiederum erfolgt die Komplexbildung ausschließlich an Sechsring/Sechsring-Doppelbindungen. Da es hiervon bei C₆₀ insgesamt 30 gibt und der (Et₃P)₂Pt-Rest nach Komplexbildung vier benachbarte C-C-Doppelbindungen abschirmt, können maximal sechs solche Reste an C₆₀ angelagert werden.

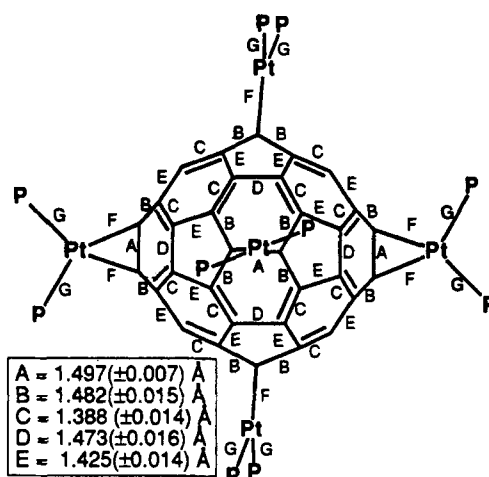
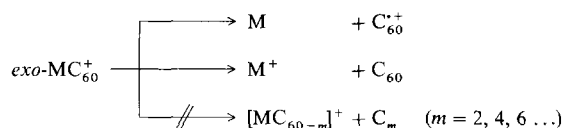


Abb. 1. Struktur des Komplexes $\{(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\}_6\text{C}_{60}$ im Kristall (aus [15 d]).

Daß auch „nackte“ Übergangsmetall-Ionen M⁺ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Rh, La, VO) an die Außenhaut von C₆₀ „angeklebt“ werden können, wurde kürzlich von Freiser et al. demonstriert^[17]. In Gasphasenexperimenten wurde M⁺ mit C₆₀ bei thermischen Energien zur Reaktion gebracht und die resultierenden Komplexe MC₆₀⁺ massenspektrometrisch charakterisiert. Für M = Ni gelang es auch, den Metallocen-analogen Komplex $[\text{Ni}(\text{C}_{60})_2]^+$ herzustellen^[17c]. Wie für exohedral gebaute Komplexe zu erwarten ist (siehe auch Abschnitt 3), wird bei Anregung von MC₆₀⁺ das Metall abgespalten; der C₆₀-Cluster selbst bleibt intakt (Schema 1).



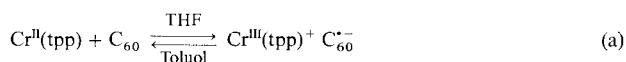
Schema 1. Fragmentierung exohedraaler Komplexe MC₆₀⁺ im Massenspektrometer.

2. Organische Chemie an der C₆₀-Oberfläche: Obwohl mechanistisch nicht immer klar abgrenzbar, scheint eine Einteilung der Prozesse in Redox- und Additionsreaktionen sinn-

[*] 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^[14], und ab-initio-Rechnungen sagen voraus^[14d], daß nicht nur $C_{60}^{\cdot-}$, 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^[18].

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 $M^{2-} \rightarrow M^{\cdot-} + e^-$ 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}^{2-} wird die Coulomb-Abstoßung so groß, daß ein Zerfall erfolgt^[14d]. 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^[19]. Über einen kristallinen (Tetraphenylporphyrinato)chrom(III)-Komplex mit $C_{60}^{\cdot-}$ als Gegenion wurde ebenfalls kürzlich berichtet^[20]. Erwähnenswert scheint auch die Beobachtung, daß die Lage des Redoxgleichgewichts in diesem System durch das Lösungsmittel drastisch beeinflusst wird [Gl. (a)].



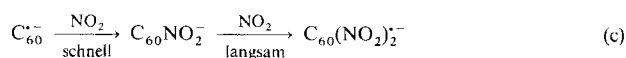
Erste spektroskopische Daten weisen darauf hin, daß auch $Al^{III}(tpp^{\cdot-})$ mit C_{60} unter Elektronentransfer zu $C_{60}^{\cdot-}$ reagiert. Wie die Untersuchungen ferner ergeben haben, scheint es sich bei $C_{60}^{\cdot-}$ um ein außerordentlich schwach koordinierendes Gegenion zu handeln^[20].

Untersuchungen zur Reaktivität von $C_{60}^{\cdot-}$ in der Gasphase^[21] 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 ($\Delta G_{\text{acid}} \leq 317 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder daß der Protonentransfer durch eine große kinetische Barriere gehemmt wird. Beide Erklärungen sind mit der Vorstellung konsistent, daß in $C_{60}^{\cdot-}$ die Ladung stark delokalisiert ist.

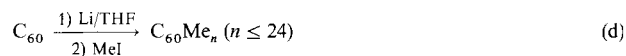
Mit NO_2 hingegen reagiert $C_{60}^{\cdot-}$ unter Assoziation [Gl. (c)]. Daß die Anlagerung eines zweiten Moleküls NO_2



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

Da bei der Reaktion (c) kein Elektronentransfer von $C_{60}^{\cdot-}$ 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 ($EA(C_{60}) = 2.6\text{--}2.8 \text{ eV}$)^[22].

Die Reduktion von C_{60} mit Li/THF/Ultraschall liefert diamagnetische Polyanionen, deren ^{13}C -NMR-Signal um 14 ppm tieffeldverschoben ist – ein für Carbanionen höchst seltener Befund^[23]. 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 geradzahigen methylierten Produkte dominieren. Auch die Reaktion der Polyanionen mit Me_3SiCl gelang, das Quenchen mit D_2O dagegen nicht^[23].

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



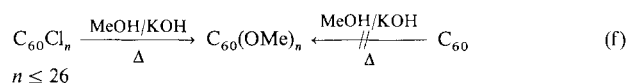
nommen werden, daß die Reduktion ohne strukturelle Veränderung des C_{60} -Clusters abläuft. Für den Einbau von maximal 36 Wasserstoffatomen liefern die Autoren eine einfache Erklärung, die wesentlich von der Erfahrung ausgeht, daß bei der Birch-Reduktion nur konjugierte Doppelbindungen angegriffen werden: 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^[24] 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 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.^[25] stellten partiell fluoriierte Fullerene $C_{60}F_n$ ($30 < n < 50$) mit einem Maximum bei $n = 36$ her, und Taylor et al.^[26] gelang es, in einem 10mg-Experiment nach zwölf Tagen Reaktionsdauer $C_{60}F_{60}$ zu erhalten. Die Tatsache, daß das ^{19}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 handelte^[27].

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

chlorfullerene, beschrieben kürzlich Olah et al.^[28]. Während aus C₆₀ und Br₂ bei mittleren Temperaturen die Verbindungen C₆₀Br₂ und C₆₀Br₄ entstehen, die bei 150 °C das Halogen wieder quantitativ verlieren, liefert die Chlorierung Fullerene, die im Mittel 24 Chloratome enthalten. Auch hier tritt bei Temperaturen oberhalb 400 °C eine komplette Dehalogenierung ein, wie sie auch unter massenspektrometrischen Bedingungen dominiert. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß bei der Reaktion der Polychlorfullerene C₆₀Cl_n mit Me/OH/KOH (Überschuß, Rückfluß) alle Chloratome gegen Methoxygruppen ausgetauscht werden. Nach dem FAB-Massenspektrum enthält das Produktgemisch Verbindungen mit bis zu 26 MeO-Gruppen. Da C₆₀ unter identischen Bedingungen keine Methoxygruppen^[46] anlagert [Gl. (f)], muß geschlossen werden, daß es sich bei dem Aus-

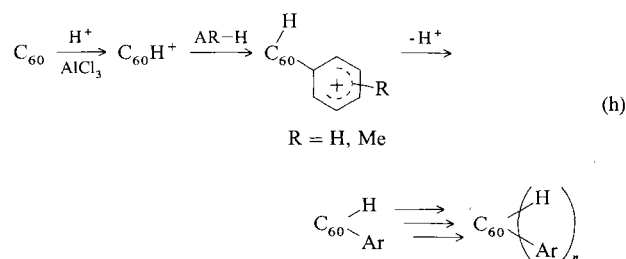


tausch Cl → OMe um eine Frontseiten-Substitution an der Oberfläche des Clusters handelt. Natürlich bedeutet dies nicht, daß wir es hier mit der noch nie verifizierten S_N2-Reaktion unter Retention zu tun haben; eine Kombination von Addition und Eliminierung kann den Befund zwanglos erklären.

Die Polychlorfullerene gehen auch Friedel-Crafts-Reaktionen ein [Gl. (g)]. So entstehen aus C₆₀Cl_n und Benzol oder Toluol in Gegenwart von Spuren AlCl₃ Polyarylfullerene.



Die Säure-katalysierte Anlagerung von Fullerenen an Arene (Fullerinierung) ist ebenfalls möglich^[29]. Mit Benzol entsteht aus C₆₀ in Gegenwart von AlCl₃ als Hauptprodukt C₆₀(HC₆H₅)₁₂ und mit Toluol das *para*-substituierte C₆₀(HC₆H₄CH₃)₁₂-Fulleren. Ob die Reaktion einem SET-Mechanismus folgt oder besser durch Gleichung (h) als Bei-



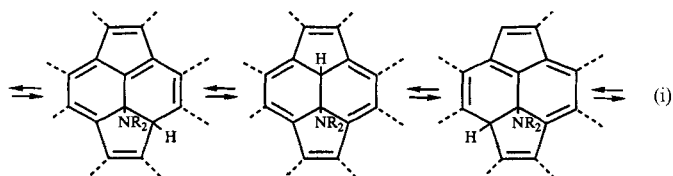
spiel einer elektrophilen Fullerinierung der Arene beschrieben wird, muß offen bleiben. Daß C₆₀/C₇₀-Mischungen und Polystyrol mit AlCl₃ in CS₂ zu hochvernetzten Polymeren reagieren, könnte einige Materialwissenschaftler auf den Plan rufen.

Elektrophile Additionen an C₆₀ wurden auch in der Gasphase studiert^[30], und es wurde unter anderem gefunden, daß die Protonenaffinität (PA) von C₆₀ mit 204–207 kcal mol⁻¹ für ein „Aren“ außerordentlich hoch ist. Die Leichtigkeit, mit der C₆₀H⁺ entsteht, und die beträchtliche

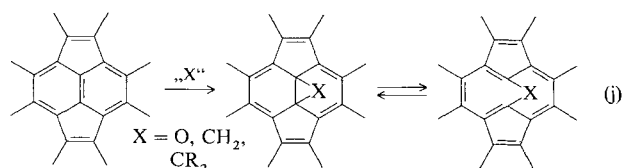
Resistenz von C₆₀H⁺ gegenüber Ladungstransfer oder Fragmentierungsprozessen, verleihen dem Vorschlag von Kroto et al.^[3e] großes Gewicht, daß die diffusen Absorptionen im interstellaren Raum^[3a] durch diese Spezies hervorgerufen sein könnten.

Reaktionen von C₆₀ mit Elektrophilen E⁺ (E = Me, Et, Bu) laufen in der Gasphase ebenfalls leicht ab^[30]. Interessant ist die Beobachtung, daß das Addukt C₆₀(t-C₄H₉)⁺ in Einzelstoßexperimenten hauptsächlich C₄H₈ abspaltet; dies könnte darauf hinweisen, daß bei der Adduktbildung keine C-C-Bindung entstanden ist, sondern das Addukt C₆₀(t-C₄H₉)⁺ besser als ein Protonen-gebundener Komplex des Typs C₆₀...H⁺...C₄H₈ anzusehen ist. Da PA(C₆₀) > PA(C₄H₈) gilt, überrascht es nicht, daß bei einer Fragmentierung nach Stoßanregung das Proton beim C₆₀-Cluster bleibt.

Die Addition von Anionen an C₆₀ führt zu wasserlöslichen Fullerenen. Bei der Reaktion von C₆₀ mit Morpholin entsteht (vermutlich über einen vorgelagerten SET-Schritt) das Produkt C₆₀H₆(N(CH₂CH₂)₂O)₆^[31]. Die ¹H-NMR-Analyse des Addukts weist auf eine reversible, rasche H-Wanderung hin (ΔH⁺ ≤ 10 kcal mol⁻¹), und die entartete [1,5]-sigmatrope Umlagerung macht die H-Atome zu „Globetrottern“ auf der Außenfläche des Fulleren [Gl. (i)].



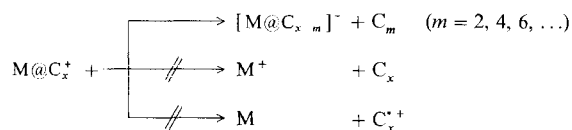
Daß auch Radikale und Carbene an C₆₀ angelagert werden können, soll den Fullerenen nicht den Vorwurf einbringen, sie seien bei der Partnerwahl nicht „wählerisch“, sondern komplettiert nur das Bild eines wohl stabilen, aber eben auch zu außerordentlichen Reaktionen fähigen Moleküls. So berichten Krusic et al.^[32] über die Addition von bis zu 15 photochemisch erzeugten Benzylradikalen an C₆₀, und ESR-Untersuchungen an Derivaten mit drei oder fünf Benzylgruppen weisen darauf hin, daß die Radikalzentren auf der C₆₀-Oberfläche vorwiegend innerhalb von substituierten Fünfringen lokalisiert sind. O- und CH₂-Addukte von C₆₀ wurden von Cooks et al. massenspektrometrisch identifiziert^[33a]. Vermutlich entstehen sie im Zuge photochemischer Prozesse, und die massenspektrometrischen Befunde, daß sowohl das O-Atom als auch die CH₂-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.^[34] beschriebenen C₇₀O um Fulleren-Analoga der Vogelschen Oxa- oder Methano[10]annulene handelt [Gl. (j)],



bleibt derzeit eine reizvolle Vermutung. Die Herstellung eines C_{60} -Epoxids auf photochemischem Wege^[33b] oder durch Reaktion von C_{60} mit Dimethyldioxiran wurde ebenfalls beschrieben^[33c]. In der Reaktion mit Dimethyldioxiran wurde dabei auch das Addukt $C_{60}(1,3\text{-dioxolan})$ isoliert und identifiziert^[33c]. Als Argument für die Einschlebung einer C_1 -Einheit in das C_{60} -Gerüst werden von Wudl et al.^[35] Röntgen- daten für das Produkt der Reaktion von C_{60} mit Diphenyldiazomethan angeführt. Bei dem Produkt soll es sich um Ph_2C_{61} und nicht um das Diphenylcarbenaddukt Ph_2CC_{60} handeln.

3. Endohedrale C_{60} -Komplexe: Die perfekte Leere des ca. 7 Å großen Hohlraums von C_{60} provoziert ganz zwangsläufig Fragen wie die, ob man etwas in ihn hineinstecken könne oder ob Fullerene generell als molekulare Container dienen können und somit das Potential einer endohedralen Chemie^[36] – 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 Fulleren-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 $M@C_x$ vorgeschlagen wurde^[37c], dienen.

Smalley et al.^[37] gelang es, durch Laserverdampfung von dotiertem Graphit metallhaltige Fullerene MC_{60} ($M = La, Ni, Na, K, Rb, Cs$) und LaC_x ($x = 60, 70, 74, 82$) herzustellen. Die Umsetzung der Cluster-Ionen MC_x^+ mit O_2 , NH_3 oder H_2O gelang nicht – das Metall wird durch die Kohlenstoffhaut vor Reaktionen geschützt. Die Anregung mit intensivem Laserlicht liefert wohl Fragmente, aber anders als bei exohedralen Komplexen (Schema 1) wird nicht das Metall abgespalten, sondern der Käfig schrumpft unter Verlust von C_2 oder multiplen Einheiten von C_2 (Schema 2). Erst wenn das eingesperrte Metall nicht mehr innerhalb des Käfigs ausreichend Platz findet, tritt bei weiterer Anregung eine komplette Zerstörung des Clusters ein.



Schema 2. Fragmentierung endohedraler Komplexe $M@C_x^+$ im Massenspektrometer.

Kürzlich gelang es auch, makroskopische Mengen an endohedralen Metall-Fullerenen herzustellen und mit diesen Experimente durchzuführen^[37c, d]. Erwähnenswert sind die Ergebnisse für $La@C_{82}$: Die röntgenphotoelektronenspektroskopische Analyse weist dem zentralen La-Atom eine formale Ladung + 3 zu (zwei Elektronen werden an den C_{82} -Käfig unter Bildung des vermutlich besonders stabilen C_{82}^{2-} 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 $Y_2@C_{82}$ hergestellt worden sein, und über die Herstellung eines löslichen La_2C_{80} wurde ebenfalls berichtet^[37e]. Ob diese Verbindungen einen prinzipiell neuen Weg zu supraleitenden Metallofullerenen weisen? Wer weiß, zumindest die Hoffnung wird von den Autoren genährt^[37d].

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

Der definitive Beweis, daß sich das Edelgas physikalisch im Hohlraum des Clusters befinden muß, wurde kürzlich erbracht^[41], indem es gelang, HeC_{60}^+ zu reduzieren und zu belegen, daß die resultierende Neutralverbindung eine endliche Lebensdauer hat ($> 90 \mu s$). $He@C_{60}$ ist übrigens die erste „Edelgas-Kohlenstoff-Verbindung“, und der Nachweis, daß solche Einschlußverbindungen existieren, substantiiert frühere Spekulationen und „Experimente“, daß Kohlenstoff-Cluster (nicht weiter präzisierter Struktur) als Container für Edelgase – vermutlich auch im interstellaren Raum – fungieren könnten^[42].

Über inverse endohedrale C_{60} -Komplexe berichteten kürzlich zwei Arbeitskreise: O. Wennerström aus Göteborg stellte ein wasserlösliches C_{60} -Supermolekül dar^[43], bei dem C_{60} 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_{60} ^[44]. In das durch H-Brücken stabilisierte Netzwerk aus drei Hydrochinon-Molekülen ist ein C_{60} -Molekül eingeschlossen. Obwohl starke Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt auftreten, bleibt die Orientierung des C_{60} -Fullerens ungeordnet. Der Komplex stellt einen jener raren Fälle dar, bei denen der Gast „gewichtiger“ ist als sein Gastgeber: C_{60} 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^[1, 2, 5] geäußerten Hoffnungen bezüglich des „Wundermoleküls“ C_{60} 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_{60} im Verein mit gewöhnlichem Tageslicht zu den effizientesten Produzenten von Singulett-Sauerstoff gehört^[45].

[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_{60} 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. Allaf, 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 Fulleren-relevanten Aspekten. Interessenten werden via E-mail bedient durch bucky@sol.frlsm.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% an extrahierbarem Fulleren-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 Fulleren-Bildung quantitativ beschreibendes Modell wird vorgestellt von A. Goeres, E. Sedlmayer, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 310. b) Ein für den Mechanismus der Fulleren-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_{2v} - und eines D_3 -symmetrischen Isomers für C_{70} 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. Trinajstić, *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. Weeks, 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. J. Hudgens, J. R. Shapley, *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. Cassidy, 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. Schweikhard, 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. Pénicaud, 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. Aniszfeld, 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. Aniszfeld, 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. Dejarne, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5907; b) K. M. Creagan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, J. P. McCaulry, 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. Cioslowski, *ibid.* **1991**, 113, 4139; c) J. Cioslowski, 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. Bohme, 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-Edelgas-Komplexen siehe a) T. Weiske, J. Hrušák, D. K. Bohme, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 459; b) T. Weiske, D. K. Bohme, 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 C₆₀*, 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.