

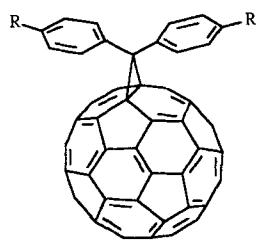
- [15] Alle elektrochemischen Experimente wurden unter Argon durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung eingesetzt, bei der die Enzym(Monolage)-Au-Elektrode als Arbeitselektrode, eine Kohlenstoffelektrode als Gegen-elektrode und SCE (Standard-Kalomelektrode) als Referenzelektrode geschaltet waren. Alle Experimente liefen bei Raumtemperatur (22 °C) ab. Die Isomerisierung der Nitrospiropyran-Elektronenüberträger **1** und **2a** zu **1b** bzw. **2b** wurde mit einer 18-W-Quecksilberstablampe (Oriel-6042) erreicht, die mit einem Langwellenfilter (360 nm < λ < 380 nm) ausgestattet war. Die Rückisomerisierung von **1b** und **2b** zu **1a** bzw. **2a** wurde durch Bestrahlung der Lösung mit einer 150-W-Xenon-Lampe erzielt, die mit einem Schott-Filter, $\lambda > 475$ nm ausgerüstet war.
- [16] I. Willner, A. Riklin, N. Lapidot, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6438.
- [17] Es sollte beachtet werden, daß die Photostimulierung von GR durch **2a** oder **2b** nur nach längerer Zeit der elektrochemisch biokatalysierten Reduktion von GSSG erkannt werden konnte, weil GR eine deutlich geringere Aktivität als GOD aufweist.

Elektrochemischer Nachweis von „Through-space“-Wechselwirkungen in Spiromethanofullerenen**

Matthias Eiermann, Robert C. Haddon, Brian Knight, Q. Chan Li, Michele Maggini, Nazario Martín, Toshinobu Ohno, Maurizio Prato, Toshiyasu Suzuki und Fred Wudl*

Buckminsterfullerenen C_{60} ^[1] kann effizient zu Methanofullerenen und Fulleroiden^[2] derivatisiert werden. Dagegen ist die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von C_{60} , aus der sich in Analogie zur klassischen Chemie benzoider aromatischer Systeme ein breites Spektrum von Anwendungen eröffnen könnte, nach wie vor eine Herausforderung^[3] geblieben.

Die mit Cyclovoltammetrie (CV) bestimmten elektrochemischen Eigenschaften von Diphenylmethanofullerenen **1**, die in den *p*- und *p'*-Positionen der Phenylgruppen mit elektronenschiebenden (electron donating groups, EDG) oder elektronenziehenden Gruppen (electron withdrawing groups, EWG) substituiert sind, hängen nicht von der Natur der funktionellen Gruppen ab^[4]. Im Gegensatz dazu zeigen spiroverknüpfte Ana-



[*] Prof. Dr. F. Wudl, Dr. M. Eiermann, B. Knight, Q. C. Li, N. Martín, T. Ohno, T. Suzuki

Institute for Polymers and Organic Solids

Departments of Physics and Chemistry, University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

Telefax: Int. + 805/893-4755
E-mail: wudl@physics.ucsb.edu

R. C. Haddon
AT & T Bell Laboratories, Murray Hill, NJ (USA)

M. Maggini
Centro Meccanismi Reazioni Organiche del CNR
Dipartimento di Chimica Organica, Padova (Italien)

M. Prato
Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Trieste (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch das MRL-Programm und die National Science Foundation über Award DMR-91-3048 und die Grants DMR-91-22536, DMR-91-11097 und CHE-89-08323 gefördert. M. E. ist der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und Prof. P. C. Ford, UCSB, für ihre Unterstützung im Rahmen eines Feodor-Lynen-Forschungsstipendiums zu Dank verpflichtet. M. P. und F. W. danken der NATO für ein Reisestipendium. N. M. dankt der Universidad Computense de Madrid für ein „Del-Amo“-Stipendium.

loga beachtliche Substituenteneffekte, für die wir die Bezeichnung „Perikonjugation“ vorgeschlagen haben^[5]. Wir berichten nun über unsere an 1,1-(4-Oxocyclohexa-2,5-dieno)- und 9,9-Fluorenofullerenen gesammelten experimentellen Befunde und stellen die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen vor.

Die direkteste Methode, den Einfluß von Addenden auf die elektronischen Eigenschaften von C_{60} zu studieren, ist die Cyclovoltammetrie. Die CV-Messungen wurden in *o*-Dichlorbenzol durchgeführt, weil in diesem Medium im Falle von C_{60} vier Reduktionswellen detektiert werden können^[6] und die untersuchten spiroverknüpften Methanofullerene darin am besten löslich sind. Da in einigen der gemessenen Cyclovoltammogramme mehrere irreversible Prozesse erkennbar sind, werden in Tabelle 1 und im Text die Peakpotentiale anstelle der üblichen gemittelten Potentialwerte angegeben und diskutiert. Alle beschriebenen Verbindungen wurden nach gängigen Methoden synthetisiert^[2, 7].

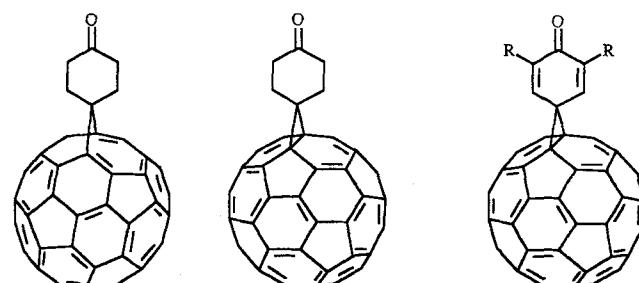
Tabelle 1. Peakpotentiale *E* der Reduktionen in mV gegen Ferrocen/Ferrocenium; die experimentellen Ungenauigkeiten betragen ± 5 mV.

Verb.	<i>E</i> _(1, red.)	<i>E</i> _(2, red.)	<i>E</i> _(> 2, red.)
C_{60}	-1123	-1455	-1913, -2383
1 (R = H)	-1151	-1531	-2031
2a	-1158	-1550	-2010, -2379 [d]
2b	-1164	-1554	-2044, -2504
3	-1081 [b, f]	-1559 [f]	
4	-1097 [e]	-1620 [d]	-2037
5	-1042 [a]	-1197 [a]	-1602, -2016
6	-1143	-1501	-1703, -2073
7 [12]	-1176	-1541 [a, b]	-1915, -2070
8	-1070 [a]	-1383 [a]	-1516 [d], -1942 [d], -2092 [d], -2477 [d]
9	-1175	-1479	-1615, -2235
10 [12]	-1249	-1590 [a-c]	-2045, -2311
11	-1040 [a]	-1352 [a]	-1523 [d], -1933 [d], -2045 [d], -2444 [d]
12 [12]	-1150 [a]	-1510 [a]	-1627 [d], -1894 [d], -2063 [d], -2293 [d]
13	-1073 [a]	-1368 [a]	-1573 [d], -2010 [d], -2391 [d]

[a] Irreversibel. [b] Peakposition ist abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. [c] Erscheint bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten strukturiert. [d] Die Reversibilität konnte nicht zweifelsfrei festgestellt werden. [e] Zwei-Elektronen-Prozeß.

[f] Vorschubgeschwindigkeit 10 mVs^{-1} .

Die 5/6- und 6/6-Isomere **2a** bzw. **2b** des 1,1-(4-Oxocyclohexa-2,5-dieno)-Derivats von Buckminsterfullerenen konnten voneinander getrennt werden und damit ihre Eigenschaften mit CV separat untersucht werden. Ihre ersten Reduktionen sind vollständig reversibel und treten bei Potentialen von -1158 bzw. -1164 mV (gegen Ferrocen/Ferrocenium) auf, was in dem für „normale“ Methanofullerenen typischen Bereich liegt^[2, 8]. Im Vergleich dazu ist die Reduktion des 6/6-Addukts **3** mit zwei



2a

2b

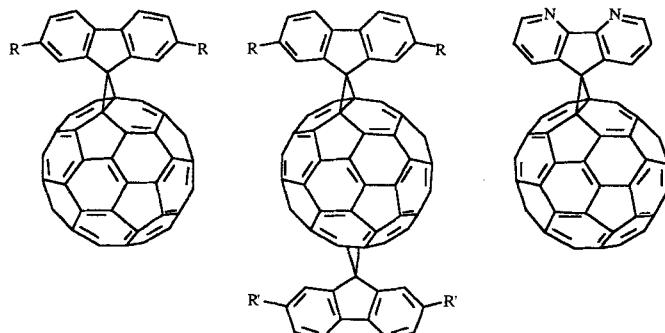
3: R = H

4: R = Bu

5: R = Me

Doppelbindungen in der Cyclohexaneinheit um über 70 mV gegenüber **2b** erleichtert. Die entsprechenden Di-*tert*-butyl- und Dimethylderivate **4** bzw. **5** zeigen dieselben Eigenschaften (Tabelle 1), allerdings ist die Reduktion von **5** irreversibel.

Alle im folgenden beschriebenen Fluorenofullerene **6–13** konnten ausschließlich als Addukte an 6/6-Ringkanten isoliert werden; 5/6-Isomere waren nicht nachweisbar. Unter der An-



6: R = H

7: R = NBn₂

8: R = NO₂

9: R = H, R' = H

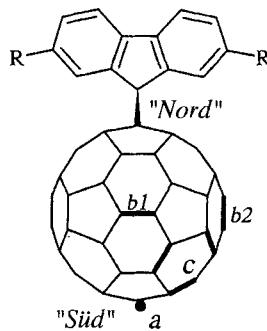
10: R = NBn₂, R' = NBn₂

11: R = NO₂, R' = NO₂

12: R = NBn₂, R' = NO₂

13

nahme, daß hierbei ein generelles Strukturprinzip von Fluorenofullerenen zum Tragen kommt, das auf die Umwandlung eines Mono- in ein Bisaddukt angewendet werden kann, scheinen ausschließlich sterische Faktoren die Position des zweiten Addenden relativ zum ersten zu bestimmen^[9]. Dementsprechend wurden alle Bis(fluoreno)fullerene als Gemische aus fünf (**12**: sechs) Regioisomeren^[10] (Schema 1) erhalten, deren Auf trennung mit HPLC nur zum Teil gelang.



Schema 1. Mögliche Position eines zweiten Addenden am „Südpol“ (a), am „Äquator“ (b1, b2) und dazwischen (c, drei Möglichkeiten) [10]. Symmetriäquivalente Positionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Cyclovoltammogramme dieser spiroannelierten Methanofullerenen zeigen deutlich den Einfluß der Addenden auf das C₆₀-Gerüst. Die Lagen (Tabelle 1) der ersten zwei Reduktionswellen korrelieren signifikant mit den elektronischen Eigenschaften der Fluorenylgruppen^[11].

Im Falle der unsubstituierten und der ausschließlich mit EDGs substituierten Fluorenofullerenen (**6**, **7**, **9**, **10**) sind die ersten und zweiten Reduktionen vollständig elektrochemisch reversibel. Die Aufnahme des dritten Elektrons ist hingegen elektrochemisch irreversibel und weist einen von der Vorschubgeschwindigkeit abhängigen Abstand zwischen Reduktion und Reoxidation auf (Abb. 1).

Die Strom-Spannungs-Kurven der mit EWGs substituierten Methanofullerenen **8**, **11–13** sind hingegen schwieriger aufzulö-

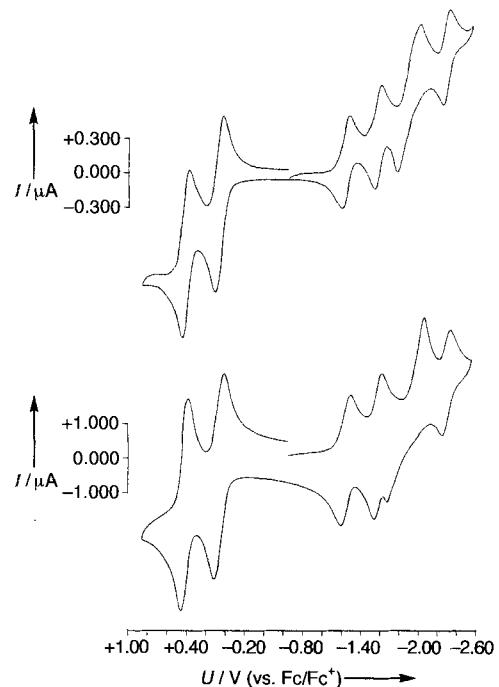


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von **10** (oben: 10 mV s⁻¹; unten: 100 mV s⁻¹, Potential gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺).

sen. Die ersten bis dritten Reduktionen sind elektrochemisch irreversibel mit komplexen mehrfachen Reoxidationswellen (Abb. 2). Dieses Verhalten ist bislang noch nicht vollständig

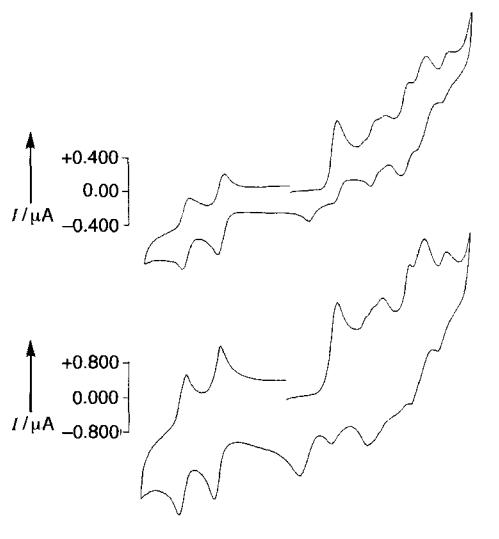
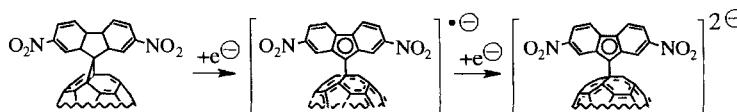


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von **12** (oben: 10 mV s⁻¹; unten: 100 mV s⁻¹, Potential gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺).

verstanden und wird weiter untersucht, könnte aber auf eine Öffnung der Cyclopropaneinheit zurückzuführen sein, wie in Schema 2 angedeutet.

Der entscheidende strukturelle Unterschied zwischen den (9,9-Fluoreno)fullerenen **6–13** und den (Diphenylmethano)fullerenen **1** besteht darin, daß in letzteren die Phenylringe in ihrer Bewegung zwar prinzipiell frei sind, jedoch eine Schmetterlingsartige Anordnung „parallel“ zur C₆₀-Oberfläche bevorzugen, die aromatischen Ringe der Fluorenofullerenen dagegen in einer



Schema 2.

zur Kugeloberfläche rechtwinkligen Anordnung fixiert sind. Die Cyclohexadienon-Derivate **3–5** haben ähnliche Strukturen. Modelle legen die Existenz einer außergewöhnlichen Perikonjugation nahe, die sich von der Spirokonjugation^[13] darin unterscheidet, daß p_z -Orbitale der Addenden mit den zu den Brückenkopfatomen benachbarten „ p_z “-Orbitalen des Fullerenen wechselwirken. Obwohl ein Spiroatom auch die π -Elektronensysteme in **3–13** voneinander trennt, unterscheidet sich die Art der Wechselwirkung der entsprechenden p_z -Orbitale geometrisch vollständig von der der Spirokonjugation. Dies wird in einer Betrachtung der relativen Anordnungen der beteiligten Atomorbitale zueinander deutlich (Abb. 3).

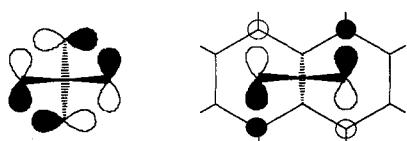
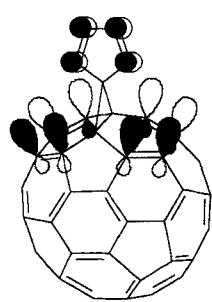


Abb. 3. Schematische Ansicht der Orbitalwechselwirkungen bei Spirokonjugation (links) und Perikonjugation (rechts).

Zur Beschreibung der Wechselwirkung wurden MNDO-Rechnungen für das spiroverknüpfte Cyclopentadienofulleren **14** durchgeführt. Die optimierte Struktur mit einer transanularen Cyclopropanbindung von 1.602 \AA ^[14] weist eine bindende Wechselwirkung des HOMOs zwischen Cyclopentadien- und C_{60} -Teilstruktur auf (Abb. 4). Das LUMO hat a_1 -Symmetrie, die energetisch folgenden Orbitale haben b_2 - und b_1 -Symmetrie. Gibt man eine transanulare Bindung vor, die 2.0 \AA lang ist, so steigt die Energie um 13 kcal mol^{-1} , und das HOMO zeigt keine bindende Wechselwirkung mehr zwischen den Teilstrukturen. Das b_1 -Orbital wird dann zum LUMO, gefolgt von den a_1 - und b_2 -Orbitalen. Bezuglich der transanularen Bindung ist es antibindend, so daß die Besetzung mit Elektronen (z.B. durch elektrochemische Reduktion) die Bindung schwächt. Auf diesen Grenzorbitalwechselwirkungen könnten die komplizierten Befunde der elektrochemischen Untersuchungen von **6–13** beruhen.

Abb. 4. HOMO-Wechselwirkung im Cyclopentadienofulleren **14**. Die übrigen am HOMO beteiligten Atomorbitale wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Möglichkeit, Donor- und Acceptoreigenschaften von Methanofullerenen zu beeinflussen – eine Feinabstimmung der elektrochemischen Eigenschaften – erweitert das ohnehin schon umfangreiche Spektrum möglicher Fullerene-Modifikation beträchtlich. Weitere Forschungsarbeiten sind im Gange, um ein vertieftes theoretisches Verständnis der Effekte zu erlangen und die hier diskutierten Befunde zur Herstellung noch stärker elektropositiver und elektronegativer Methanofulleren zu nutzen.

Eingegangen am 8. Februar 1995 [Z 7701]

Stichworte: Elektrochemie · Fullerene · „Through-space“-Effekte

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354; 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. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634.
- [2] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, *254*, 1186; F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157; M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfli, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8479, zit. Lit.; F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243.
- [3] M. Keshavarz-K., B. M. Knight, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, eingereicht.
- [4] Die Signale sind aber bezogen auf C_{60} um $30\text{--}90 \text{ mV}$ zu negativeren Potentialen verschoben.
- [5] F. Wudl, T. Suzuki, M. Prato, *Synth. Met.* **1993**, *59*, 297. Die in dieser Arbeit angegebenen CV-Daten wurden in THF aufgenommen.
- [6] CV-Bedingungen: 0.15 M (*n*Bu)₄NBF₄ in *o*-Dichlorbenzol, 25°C . Arbeitselektrode: Pt-Scheibe (Durchmesser 2 mm). Gegenelektrode: Pt-Draht. Bezugselektrode: aq. Ag/AgCl. Potentiostat: BAS-100A, Scangeschwindigkeit 100 mV s^{-1} . Das Lösungsvermögen anderer Standardlösungsmittel für CV (THF, Acetonitril) sowie von Toluol/Acetonitril (Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978) war nicht für alle hier beschriebenen Verbindungen ausreichend.
- [7] Alle Verbindungen liefern zufriedenstellende spektroskopische und analytische Daten. Als Beispiel sind die von **10** und **13** angegeben: **10**: $C_{142}H_{68}N_4$; $M = 1830.13$; $^1\text{H-NMR}$ ($CS_2/[D_6]$ /Cyclohexan 10:1): $\delta = 4.30\text{--}4.85$ (m, 16 H, $\text{Ph}-CH_2$), 6.65–7.55 (m, 48 H, Phenyl-H, Fluoren-H), 7.80–8.50 (10 d, $J = 2 \text{ Hz}$, 4 H, Fluoren-1-H, -8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($CS_2/[D_6]$ /Cyclohexan 10:1): $\delta = 55.0\text{--}56.0$ (fünf Signale), 76.9–79.8 (neun Signale), 110.2–111.6 (neun Signale), 113.1–113.7 (fünf Signale), 119.5–119.8 (fünf Signale), 126.8–127.8 (zehn Signale), 128.7–129.3 (vier Signale), 131.4–132.5 (acht Signale), 137.6–149.0 (77 Signale); FAB-MS: m/z 1827–1829; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1610 \text{ (m, 1570 w, 1495 m, 1485 s, 1450 m, 1355 w, 1230 w, 960 w, 800 w, 730 w, 695 w, 530 cm}^{-1}$ (s); UV/Vis (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 221, 245, 324, 344 \text{ sh, 430 sh, 470, 569 sh, 623 sh, 692 nm}$. Anal. ber. für $C_{142}H_{68}N_4$: C 93.19, H 3.75, N 3.06; gef. C 93.11, H 3.78, N 2.99. **13**: $C_{71}H_{62}N_2$; $M = 886.85$; $^1\text{H-NMR}$ ($CS_2/CDCl_3$): $\delta = 7.48$ (dd, $J = 8.1, 4.4 \text{ Hz}$, 2 H), 8.92 (dd, $J = 4.4, 0.9 \text{ Hz}$, 2 H), 9.08 (dd, $J = 8.1, 0.9 \text{ Hz}$, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CS_2/CD_2Cl_2): $\delta = 123.0, 132.1, 139.2, 141.5, 141.6, 142.4, 143.4, 143.6, 144.1, 144.9, 145.0, 145.3, 145.6, 149.0, 150.7$ (zu geringe Löslichkeit für den Nachweis der Brückenkopf- und Brückenkopfatome um $\delta = 70\text{--}85$); FAB-MS: m/z 887, 886; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910 \text{ (w, 1565 w, 1410 s, 1165 w, 1035 w, 815 w, 750 s, 745 vs, 530 cm}^{-1}$ (s); UV/Vis (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 200, 211, 256, 308, 327, 433 \text{ sh, 470, 695 nm}$. Anal. ber. für $C_{71}H_{62}N_2$: C 96.16, H 0.68, N 3.16; gef. C 96.02, H 0.81, N 3.17.
- [8] M. Eiermann, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8364.
- [9] A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437.
- [10] Die Zahl der Isomere wurde aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeleitet. Bezeichnet man die Position des ersten Addenden als „Nordpol“ des Fulleren, so ergeben sich vier unterschiedliche 6/6-Ringkantentypen auf der „Südhalbkugel“ und somit vier Regioisomere Bisaddukte. Zwei weitere unterschiedliche Positionen auf dem „Äquator“ führen dann zu zwei zusätzlichen Bisaddukten, wenn die beiden Addenden verschieden sind (insgesamt sechs Regioisomere); andernfalls resultiert nur ein zusätzliches Regioisomer (insgesamt fünf).
- [11] Die in den CVs aller Isomerenmischungen der Bisaddukte **9–12** beobachteten Signalformen ähneln im allgemeinen denen der entsprechenden Monoaddukte, was für einen erstaunlich geringen Einfluß spricht, den die relativen Lagen der Substituenten zueinander auf die Redoxpotentiale haben.
- [12] Alle Verbindungen mit Dibenzylaminogruppen (**7**, **10**, **12**) können jeweils in zwei Stufen reversibel in den aminosubstituierten Fluorenylgruppen oxidiert werden. Peakpotentiale der Oxidation: **7**: +114 mV, +463 mV; **10**: +147 mV, +473 mV (Zwei-Elektronen-Prozeß); **12**: +129 mV, +464 mV (siehe Abb. 1 und 2) (gegen Ferrocen/Ferrocenium). Dieses Verhalten wurde auch bei 2,7-Bis(dibenzylamino)-9-fluoren nachgewiesen.
- [13] H. Dür, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 559; T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985, S. 226. Spirokonjugation zeigt sich nicht nur in einer bathochromen Verschiebung in den UV/Vis-Spektren, sondern auch in deutlichen Veränderungen der Cyclovoltamogramme: P. Maslak, M. P. Augustine, J. D. Burkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5359.
- [14] Die erste vollständig charakterisierte Struktur eines Methanofullerenen wurde kürzlich publiziert: J. Osterrodt, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc.* **1994**, 1607. Jüngst wurde über eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse eines 6/6-Methanofulleren mit einer Bindungslänge der Cyclopropanbasis von $1.574(3) \text{ \AA}$ berichtet: H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1628.