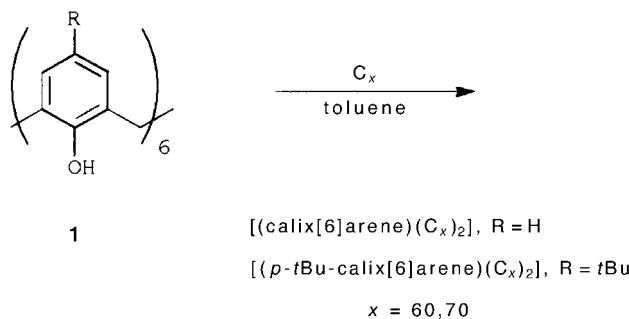


C₆₀- und C₇₀-Verbände in den zangenartigen Hohlräumen von Calix[6]aren**

Jerry L. Atwood,* Leonard J. Barbour,
Colin L. Raston und Ida B. N. Sudria

Die Herstellung von Supramolekülen unter Verwendung elektronenarmer Fullerene ist für das Kristall-Engineering, für die Synthese neuartiger Nanostrukturen sowie für die Entwicklung der Wirt-Gast-Chemie zur Reinigung von Fullerenen von Bedeutung.^[1-17] Wirtmoleküle, die definierte, gleichwohl schwache Komplexe mit C₆₀ und/oder C₇₀ bilden sind Calix[5]-, Calix[6]- und Calix[8]arene,^[5-11] Cyclotriverratrylen (CTV),^[14, 15] γ -Cyclodextrin^[16] und Azakronenether.^[17] Zwei Komplexe aus dem steifen, tassenförmigen CTV und C₆₀ konnten strukturell charakterisiert werden, und in beiden liegen lokale Wirt-Gast-Strukturen vor, in denen die Moleküle nach der Art von auf Sockeln ruhenden Bällen aneinander gebunden sind, wobei Fulleren-Fulleren-Wechselwirkungen in den Strukturen dominieren. Bei Calix[6]- und Calix[8]arenen lassen sich die lokalen Strukturen schwer voraussagen,^[11] da die Calixarenemoleküle durch Torsionen entlang der C_{Ar}-CH₂-C_{Ar}-Bindungen vor der Komplexierung bereits bestimmte Strukturen einnehmen könnten.

Die Calix[6]arene **1** ($R = H, tBu$) bilden fullerenreiche Komplexe mit C_{60} und C_{70} , die als 1:2-Komplexe isoliert werden konnten (Schema 1). Die Synthese von zwei dieser



Schema 1. Reaktion von Calixarenen mit C₆₀ und C₇₀

Verbindungen ist beschrieben worden,^[6] und die beiden neuen Verbindungen [(*p*-tBu-Calix[6]aren)(C₆₀)₂] und [(Calix[6]aren)(C₇₀)₂] wurden auf ähnliche Weise in analysenreiner Form, aber in konzentrierteren Toluollösungen hergestellt. Von den vier Komplexen ließen sich zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nur von [(Calix[6]aren)-

[*] Prof. J. L. Atwood, Dr. L. J. Barbour
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia,
Columbia, MO 65211 (USA)
Fax: (+1) 573-884-9606
E-mail: chemja@showme.missouri.edu

Prof. C. L. Raston, I. B. N. Sudria
Department of Chemistry, Monash University
Clayton Melbourne Victoria 3168 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council, vom Department of Industry, Science and Tourism (Australien) und von der National Science Foundation (USA) gefördert. Wir danken Dr. Charles L. Barnes für Hilfe bei der Lösung der Kristallstruktur des C₆₀-Komplexes.

$(C_{60})_2$] und [(Calix[6]aren) $(C_{70})_2$] erhalten.^[18a] Diese wurden durch kontrolliertes Verdampfen von 1:1-Mischungen aus Toluol und Dichlormethan gezüchtet, in denen je 5 mg des Fulleren und des Calixarens gelöst waren. Dabei entstanden in mehreren Tagen große schwarze Kristalle, während die Mischungen an Dichlormethan verarmten. Dichlormethan blockiert die Komplexierung von Calixarenen mit C_{60} und C_{70} wahrscheinlich durch die Bildung symmetrischer nichtklassischer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen des Lösungsmittels und den π -Elektronenwolken der aromatischen Calixarenringe.^[6, 7] Calix[6]aren unterscheidet beim Komplexieren kaum oder gar nicht zwischen C_{60} und C_{70} , *p-tBu*-Calix[6]aren hingegen bindet bevorzugt C_{70} . Dekomplexiert man mit Dichlormethan, wird C_{70} mit bis zu 95% Reinheit erhalten.

Die Komplexe [(Calix[6]aren)(C₆₀)₂] und [(Calix[6]aren)-(C₇₀)₂] sind trotz der anisotropen Form von C₇₀ isostrukturell und kristallisieren beide in der Raumgruppe P4₁2₁. Die Calixarenmoleküle liegen in einer Doppelkegelkonformation vor, wobei jeder der beteiligten flachen Hohlräume von einem Fullerenzentrum besetzt ist. Die Gesamtanordnung ähnelt den Backen einer Zange, die zwei benachbarte Kugeln/Ellipsoide einklemmen (Abb. 1).

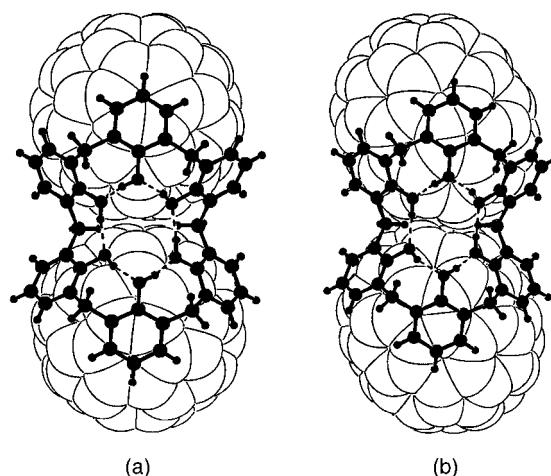


Abb. 1. Ansicht der Strukturen von $[(\text{Calix}[6]\text{aren})(\text{C}_{60})_2]$ (a) und $[(\text{Calix}[6]\text{aren})(\text{C}_{70})_2]$ (b) von der Unterseite des Calixarendoppelkegels. Die Atome und Bindungen der Calixarenmoleküle sind in Kugel-Stab-Darstellung, die der Fullere als van-der-Waals-Oberflächen gezeichnet. Wasserstoffbrückenbindungen sind mit unterbrochenen Linien angedeutet.

In beiden Strukturen sind die Fullerenmoleküle unsymmetrisch über den Hohlräumen der bindenden Calixarene angeordnet. Das Zentrum des C₆₀-Moleküls weist zu den nächstgelegenen Ringzentren Abstände von 7.06(7), 6.91(7) und 6.65(8) Å auf. In der Struktur des Komplexes mit C₇₀ zeigt die Hauptachse des ellipsenförmigen C₇₀-Moleküls nicht zum Calixarenenhohlräum. Das C₇₀-Zentrum hat zu den nächstgelegenen Ringzentren Abstände von 6.85(6), 7.23(7) und 7.46(7) Å.

Jedes Fullerentetraedermolekül befindet sich in der Nähe von sechs anderen Fullerenmolekülen und zwar in der Form, daß dessen Zentrum die gemeinsame Spitze zweier Fulleren-Tetraeder bildet; diese so angeordneten Fullerenmoleküle sind weniger als 11 Å voneinander entfernt. Die eckenverknüpften Tetra-

eder bilden eine dreidimensionale Anordnung, die von Calix[6]aren- und Solvensmolekülen durchsetzt ist. Die Abstände zwischen unabhängigen Zentren sind 10.04(7), 10.11(7), 10.21(8) und 10.76(7) Å bei der C₆₀- und 10.53(7), 10.56(8), 10.60(7) und 10.66(8) Å bei der C₇₀-Verbindung. Die Abstände zwischen den Calixaren- und den Fullereneinheiten sind etwas größer, als die typischen Abstände für entsprechende van-der-Waals-Wechselwirkungen, was auch für die Abstände zwischen den Fullereneinheiten der Supramoleküle und für die der Fullerenerüberstruktur gilt. Alle Hydroxygruppen der Calixarenmoleküle befinden sich auf einer Seite des Moleküls und sind peripher um den Doppelkegel angeordnet. Diese Anordnung ähnelt der in Strukturen von festem *p*-Bu-Calix[6]aren.^[19] Die OH-Streckschwingungsbanden beider Calix[6]aren-Fulleren-Komplexe verschieben sich von ca. 3260 zu 3080 cm⁻¹, was auf eine erhebliche Zunahme der Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen unter den Hydroxygruppen hinweist. Dagegen verschieben sich die OH-Streckschwingungsbanden der *p*-Bu-Calix[6]aren-Komplexe beider Fullerene nicht signifikant relativ zum nichtkomplexierten Calixaren.

In Lösung könnten Fullerendimerisierungen, die durch den polarisierenden Einfluß der Calix[6]aren-Zangen bedingt werden, zu größeren Supramolekülen höherer Ordnung führen, deren Strukturen möglicherweise einigen der hier beschriebenen Strukturen ähneln und/oder micellenartige Formen annehmen, in denen ein zentraler Kern aus Fullerenen von einer Schicht aus Calixarenmolekülen bedeckt ist. Toluollösungen aus C₆₀ und diesen Calixarenen in den 5.4 nm großen Poren eines mesoporösen Silicats weisen eine Absorptionsbande bei 450 nm auf, die Elektronenübergängen zwischen Fullereneinheiten zugeordnet wurden.^[13] Banden dieser Art konnten mit C₇₀ nicht festgestellt werden, obwohl spektroskopischen Ergebnissen zufolge C₇₀-Moleküle in Acetonitril/Toluol-Lösungen aggregieren.^[20]

Es scheint, als ob in Gegenwart von Calix[6]aren und *p*-Bu-Calix[6]aren die Dimerisierung von Fullerenen gegenüber isolierten, in nur einer Calixarenöffnung befindlichen Fullerenen bevorzugt ist. Eine derartige Wechselwirkung würde einige der Wasserstoffbrückenbindungen brechen. Dies ist bei Calix[5]aren-Komplexen von C₆₀ und C₇₀ nicht der Fall, bei denen generell die Kegelkonformation bevorzugt ist.^[21, 22]

Unsere Ergebnisse sind ein wichtiger Fortschritt bei der Entwicklung supramolekularer Verbände, die auf calixaren-vermittelten Fullerene-Fulleren-Bindungen beruhen. Weiterhin haben sie Auswirkungen auf das Design von Wirtmolekülen für Fullerene und andere große Cluster wie ikosaedrische Carborane, bei denen vor kurzem die erste Wirt-Gast-Verbindung beschrieben wurde.^[23]

Eingegangen am 23. Oktober 1997 [Z11073]

Stichwörter: Calixarene • Fullerene • Supramolekulare Chemie

[1] M. M. Olmstead, A. S. Ginwalla, B. C. Noll, D. S. Tinti, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7737–7745, zit. Lit.

[2] a) D. M. Eichhorn, S. Yang, W. Jarrell, T. F. Baumann, L. S. Beall, A. J. P. White, D. J. Williams, G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Chem.*

Soc. Chem. Commun. **1995**, 1703–1704; b) L. Y. Chaing, J. W. Swirczewski, K. Liang, J. Millar, *Chem. Lett.* **1994**, 981–984.

- [3] C. L. Raston in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 777–787.
- [4] a) O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339–1351; b) O. Ermer, C. A. Robke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10077–10082.
- [5] T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 288–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 259–260.
- [6] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, *368*, 229–232.
- [7] T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699–702.
- [8] R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, G. H. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6965–6966.
- [9] T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 249–252.
- [10] W. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 531–532.
- [11] C. L. Raston, J. L. Atwood, P. J. Nichols, I. B. N. Sudria, *Chem. Commun.* **1996**, 2615–2616.
- [12] K. Araki, K. Akao, A. Ikeda, T. Suzuki, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 73–76.
- [13] A. Drljaca, C. Kepert, C. L. Raston, C. A. Sandoval, T. D. Smith, L. Spiccia, *Chem. Commun.* **1997**, 195–196.
- [14] J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C. L. Raston, R. S. Burkhalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10346–10347.
- [15] J. L. Atwood, M. J. Barnes, M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1996**, 1449–1450.
- [16] a) T. Andersson, G. Westman, G. Stenhammar, M. Sundahl, O. Wannerstrom, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 597–600; b) Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1597–1599.
- [17] F. Diederich, J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesniy, H. Ringsdorf, C. Thilgen, D. Weinstein, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1683–1686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1599–1602.
- [18] a) Kristallstrukturanalyse von [(Calix[6]aren)(C₆₀)₂]·C₇H₈: Kristallabmessungen 0.20 × 0.20 × 0.15 mm³, tetragonal, Raumgruppe P4₁2₁2, *a* = *b* = 18.8262(6), *c* = 25.6416(12) Å, *V* = 9088.0(6) Å³, *ρ*_{ber.} = 1.586 g cm⁻³, *λ*(Mo_{Kα}) = 0.71070 Å, *T* = 173 K, 49124 Reflexe, davon 9311 unabhängige in der Verfeinerung. Die abschließende Verfeinerung gegen *F*² konvergierte mit *R*₁ = 0.1193 (*wR*₂ = 0.2821) für 6309 unabhängige Reflexe (*I* > 2σ(*I*)), 1.34 ≤ *θ* ≤ 26.40°), 788 Parameter und 90 Beschränkungen. Maximale Restelektronendichte 0.49 e⁻ Å⁻³. – Kristallstrukturanalyse von [(Calix[6]aren)(C₇₀)₂]·C₇H₈: Kristallabmessungen 0.50 × 0.40 × 0.30 mm³, tetragonal, Raumgruppe P4₁2₁2, *a* = *b* = 19.5897(7), *c* = 26.1122(14) Å, *V* = 10020.7(7) Å³, *ρ*_{ber.} = 1.598 g cm⁻³, *λ*(Mo_{Kα}) = 0.71070 Å, *T* = 173 K, 58301 Reflexe, davon 11096 unabhängige in der Verfeinerung. Die abschließende Verfeinerung gegen *F*² konvergierte mit *R*₁ = 0.1260 (*wR*₂ = 0.3911) für 8628 unabhängige Reflexe (*I* > 2σ(*I*)), 1.30 ≤ *θ* ≤ 27.16°), 884 Parameter und 105 Beschränkungen. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.61 e⁻ Å⁻³. – Die Strukturen wurden unter Verwendung des Siemens-SHELX-TL-Programmpakets gelöst und verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, während Wasserstoffatome auf berechneten Lagen eingeführt wurden, wobei ihre Temperaturfaktoren auf 1.2mal größere Werte als die der an sie gebundenen Atome festgesetzt wurden. Differenz-Elektronendichtekarten konnten die Atomlagen aller Fullereneinheiten entnommen werden, die im letzten Strukturmodell berücksichtigt und mit voller Besetzung verfeinert wurden. Allerdings wurden während aller Verfeinerungsstadien schwache Peaks für die Elektronendichten festgestellt, die über die Oberflächen der Fullereneinheiten verteilt waren. Dies weist auf eine geringe Fehlordnung hin, die nicht modelliert wurde. Ein weiterer Hinweis auf Fullereneinheiten waren die negativen Werte für die anisotropen Temperaturfaktoren einiger Fullereneinheiten. Die Bindungslängen zwischen Fullereneinheiten wurden auf Werte von 1.45(1) Å für die 6:5-Ringverbindungen und 1.38(1) Å für die 6:6-Ringverbindungen festgesetzt.^[18b] Ein auf einer zweizähligen Dreieckachse befindliches Toluolmolekül wurde in beiden Strukturen lokalisiert. Wegen Fehlordnungen konnte die Methylgruppe des Toluolmoleküls in der Struktur des C₆₀-Komplexes nicht lokalisiert werden, und daher wurden für dieses Molekül keine Wasserstoff-

atome eingeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100886“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) M. Fedurco, M. Olmstead, W. R. Fawcett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 390–392.

- [19] a) M. Halit, D. Oehler, M. Perrin, A. Thozet, R. Perrin, J. Vicens, M. Bourakhouadar *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 613–623; b) G. D. Andreotti, F. Ugozzoli, A. Casnati, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, *119*, 47–50; c) P. Thuery, N. Keller, M. Lance, J.-D. Vigner, M. Nierlich, *J. Inclusion Phenom.* **1995**, *20*, 373–397.
- [20] Y. P. Sun, C. E. Bunker, *Nature* **1993**, *365*, 398.
- [21] T. Harada, S. Shinkai *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2231–2242.
- [22] J. W. Steed, C. P. Johnson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. R. Reily, R. L. Hollis, P. H. Smith, D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11426–11433.
- [23] R. J. Blanch, M. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 520–522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 504–506.

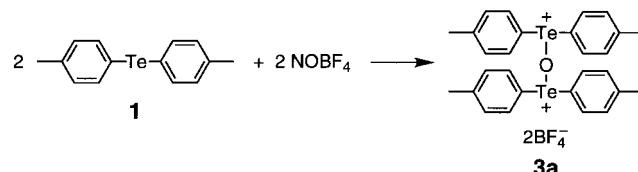
Insertion eines O-Atoms zwischen Te-Atome bei der Oxidation von Diaryltellurverbindungen mit NOBF_4 oder mit $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}/\text{O}_2$: Bis[diaryltellur(iv)]-oxid-Dikationen**

Kenji Kobayashi, Nobuo Deguchi, Ernst Horn und Naomichi Furukawa*

Obwohl über σ -gebundene Dichalkogen-Dikationen, die durch intramolekulare Reaktionen unter Ausnutzung trans-anularer Effekte entstehen, schon sehr viel bekannt ist,^[1] wurde der Bindungsbildung durch intermolekulare Reaktionen viel weniger Aufmerksamkeit zuteil. Musker et al. haben darauf hingewiesen, daß das aus 1,5-Dithiacyclooctan und Nitrosyltetrafluoroborat NOBF_4 (1 Äquiv.) hergestellte Radikalkation im festen Zustand unter Bildung eines intermolekularen Dithia-Dikations dimerisiert.^[2] Unser Ziel ist die Synthese eines Ditellura-Dikations, das intermolekular gebildet wird, und von Multitelluran-Dikationen;^[3] wir berichten hier über die Herstellung, die Kristallstruktur und die Eigenschaften des Bis[diaryltellur(iv)]-oxid-Dikations in **3**,^[4, 5] das erstmals offenbar dadurch entstand, daß ein Sauerstoffatom aus einem Stickstoffmonoxid- oder aus einem Disauerstoffmolekül durch chemisch unterschiedliche Oxida-

tionen von Diaryltellurverbindungen zwischen zwei Telluratome eingebaut wurde.

Die Umsetzung von Bis(4-methylphenyl)tellurid **1** mit NOBF_4 (1 Äquiv.) in wasserfreiem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ bei -40°C unter Argon lieferte in 30 min quantitativ Bis[bis(4-methylphenyl)tellur(iv)]-oxid-bis(tetrafluoroborat) **3a** (Schema 1). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum von in CD_3CN gelöstem **3a**



Schema 1. Synthese von **3a** aus **1** und NOBF_4 .

zeigt ein Signal bei $\delta = 1301.3$, das relativ zu dem von **1** um 646 ppm tieffeldverschoben ist. Diese ausgeprägte Tieffeldverschiebung ist charakteristisch für eine kationische Spezies. Im FAB-MS-Spektrum von **3a** ist das Stammignal des Moleküliums M^+ bei m/z 655 enthalten [$M^+ = (M - 2\text{BF}_4^- + \text{F}^-)^+$]. Die Verbindung **3a** reagierte unter Argon mit Thiophenol (4 Äquiv.) quantitativ zu **1** und Diphenyldisulfid. Die Umsetzung von **3a** mit Natronlauge lieferte quantitativ Bis(4-methylphenyl)tellur-oxid **2**. Diese Ergebnisse bestätigen zweifellos die Bildung von **3a** mit der dikationischen Te-O-Te-Brücke, in der die Te-Atome dreifach koordiniert sind (Schema 1).

Bis[(halogeno)diaryltellur(iv)]-oxide mit vierfach koordinierten Te-Atomen werden im allgemeinen durch thermisches Dehydratisieren von Diaryltellur-hydroxid-halogeniden und deren Derivaten hergestellt.^[4–6] Die vorliegende Reaktion ist nicht von dieser Art. Sie verläuft unter wasserfreien und anaeroben Bedingungen bei -40°C spontan. Die Reaktion führte in Gegenwart von H_2^{18}O (2 Äquiv.) zu **3a**, dessen FAB-MS-Spektrum keine Hinweise auf den Einbau eines ^{18}O -Atoms enthielt. Demzufolge könnte Stickstoffmonoxid NO, das bei der Redoxreaktion von **1** mit NOBF_4 entsteht, die Quelle des Sauerstoffatoms in **3a** sein. So würde ein Radikalkation von **1** oder das entsprechende, durch Dimerisierung gebildete Ditellura-Dikation mit NO zu **3a** reagieren.^[7, 8]

Die Hypothese, daß NO die Sauerstoffquelle ist, wurde durch die Reaktion von **1** mit dem NO-Syntheseäquivalent Ethylnitrit (1 Äquiv., 10 Gew.-% in Ethanol) in Gegenwart von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 Äquiv.) als Oxidationsmittel in CH_3CN unter Argon teilweise bestätigt, wobei quantitativ eine ähnliche dikationische Te-O-Te-verbrückte Spezies entstand.

Das ähnliche dikationische Bis[diaryltellur(iv)]-oxid-ditriplat **3b** erhielt man quantitativ durch Umsetzen eines 1:1-Gemisches aus **1** und **2** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf_2O , 1 Äquiv.) in wasserfreiem CH_3CN zwischen -40°C und Raumtemperatur unter Sauerstoff in 1 h (Schema 2).^[9] Die Reaktion von **1** mit Tf_2O (0.5 Äquiv.) unter den gleichen Bedingungen lieferte ebenfalls quantitativ **3b**. Es ist nicht zu erwarten, daß das Triplat-Ion in Lösung als Gegenion die Te-Atome koordiniert, da die chemische Verschiebung

[*] Prof. Dr. N. Furukawa, Dr. K. Kobayashi, N. Deguchi, Dr. E. Horn
Department of Chemistry and Tsukuba Advanced Research Alliance
Center, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Fax: (+81) 298-53-4313
E-mail: furukawa@staff.chem.tsukuba.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Nr. 07404035) sowie von der University of Tsukuba (TARA-Projekt) gefördert.