

- [6] Die hier verwendete Abkürzung entspricht der von Trofimenko eingeführten Nomenklatur: S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943–980.
- [7] H. Fritsch, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1541–1552.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4d**: $C_{35}H_{28}F_7N_2NiOP$, $M_r = 715.27$; Kristallabmessung: $0.6 \times 0.7 \times 0.8 \text{ mm}^3$, $a = 11.410(2)$, $b = 12.500(2)$, $c = 13.950(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 113.30(3)$, $\beta = 93.90(3)$, $\gamma = 111.30(3)^\circ$, $V = 1649.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.440 \text{ Mg m}^{-3}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$. Siemens- $P2_1$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Theta_{\text{max}} = 28.5^\circ$, $-1 < h < 15$, $-16 < k < 16$, $-18 < l < 18$, 9496 gemessene, 8311 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.022$) und 5779 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\mu = 0.71 \text{ mm}^{-1}$, Direkte Methode (SHELXS97) und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL97), Minimierung von $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0.02P^2 + 1.1P]$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, 483 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0953$, max./min. Restelektronendichte $0.405/-0.338 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144043“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Die maximal erreichbare Effizienz mag noch deutlich höher sein. In unseren 100-mL-Autoklaven verstopft ein harter Polyketonpfropfen den Glaseinsatz im Autoklaven, sodass sich vielleicht aus diesem Grund nicht mehr Polyketon bilden kann.
- [10] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543–563.
- [11] M. Misun, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 961–972.
- [12] M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 279–284.

Sphärische Aromatizität in I_h -symmetrischen Fullerenen: die $2(N+1)^2$ -Regel**

Andreas Hirsch,* Zhongfang Chen und Haijun Jiao

Professor Fred Wudl zum 60. Geburtstag gewidmet

Aromatische Verbindungen haben eine stark erhöhte diamagnetische Suszeptibilität.^[1] In den Annulenen folgt das Auftreten von Aromatizität der Hückel-Regel. Annulene mit $4N+2$ π -Elektronen sind aufgrund ihrer geschlossenschalen Struktur unverzerrt (D_{nh} -Symmetrie) und weisen hohe diamagnetische Ringströme auf, während die $4N\pi$ -Annulene häufig verzerrt sind und paratropen Charakter besitzen. Für polycyclische π -Systeme gibt es keine entsprechende Regel. Jedoch weisen auch dort Substrukturen mit $4N+2$ π -Elektronen häufig ausgeprägte diamagnetische Ringströme auf. Eine spezielle Gruppe von polycyclischen π -Systemen sind die sphärischen Fullerene. In neutralem C_{60} erfährt ein eingeschlossener ^3He -Kern nur eine schwache diamagnetische Abschirmung.^[2] In den 20 sechsgliedrigen Ringen

von C_{60} können zwar diamagnetische Ringströme induziert werden^[3] (negative NICS-Werte (NICS = nucleus independent chemical shifts)^[4] im Zentrum^[5] sowie oberhalb und unterhalb der Sechsringe^[6]), die 12 paratropen fünfgliedrigen Ringe^[3] (positive NICS-Werte)^[5] kompensieren jedoch diesen Effekt annähernd, sodass die ^3He -NMR-Verschiebung von $\text{He}@C_{60}$ nur $\delta = -6.3$ beträgt.^[2] Andere neutrale Fullerene^[7] wie $\text{He}@C_{70}$, $\text{He}@C_{76}$, $\text{He}@C_{78}$, $\text{He}@C_{82}$ und $\text{He}@C_{84}$ zeigen ein ähnliches Verhalten.^[5] Die höchste diamagnetische ^3He -NMR-Verschiebung von $\delta = -28.8$ wird bei $\text{He}@C_{70}$ beobachtet.^[2] In den anderen Fällen liegen die chemischen Verschiebungen zwischen diesen beiden Werten.^[5] Dramatische Effekte ergeben sich bei der Reduktion zu den Hexanionen.^[8] Während bei C_{60} die Aufnahme von sechs Elektronen eine extreme Abschirmung zur Folge hat ($\delta(\text{He}@C_{60}^{6-}) = -48.7$) tritt bei C_{70} der umgekehrte Effekt auf ($\delta(\text{He}@C_{70}^{6-}) = 8.3$). Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass a) in beiden Fällen die Fünfringe diatrop werden, b) in C_{60} die Diatropie der Sechsringe zunimmt und c) die in C_{70} stark abnimmt. Die experimentell ermittelten ^3He -NMR-Verschiebungen von Fullerenen werden gut durch Rechnungen reproduziert.^[3, 5, 7, 9–13] Ein Zusammenhang zwischen dem Magnetismus von Fullerenen und deren Clustergröße oder deren Ladungszustand wurde bislang nicht erkannt. Wir zeigen hier am Beispiel von C_{20} ,^[14] C_{60} und C_{80} ^[15] (Abbildung 1), dass das Ausmaß der Gesamtdiatropie ikosaedrischer Fullerene und ihrer durch das π -Elektronensystem hervorgerufenen Gerüstverzerrung vom Besetzungsgrad der äußersten π -Elektronenschale abhängt. Die sich daraus ergebende $2(N+1)^2$ -Regel repräsentiert das sphärische Analogon der $4N+2$ -Regel für die cyclischen Annulene.

Das π -Elektronensystem eines ikosaedrischen Fulleren lässt sich in erster Näherung mit einem sphärischen Elektronengas beschreiben, welches eine Kugeloberfläche umgibt. Die Wellenfunktionen dieses Elektronengases sind durch die entsprechenden Bahndrehimpulsquantenzahlen $l=0, 1, 2, 3, \dots$ charakterisiert. Die s-Schale ($l=0$) kann einem atomaren s-Orbital an die Seite gestellt werden. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Kugeloberfläche eine Knotenfläche bildet und dass im Zentrum die Elektronendichte gegen Null geht (Abbildung 2).^[16] Für $l=1, 2, 3, \dots$ ergeben sich Wellenfunktionen in Analogie zu atomaren p-, d- und f-Orbitalen usw. (Abbildung 2). Die irreduziblen Darstellungen für die Ikosaedersymmetrie lassen sich mit Hilfe der Gruppentheorie durch Symmetrierniedrigung ableiten (Tabelle 1).^[17] Unter Berücksichtigung

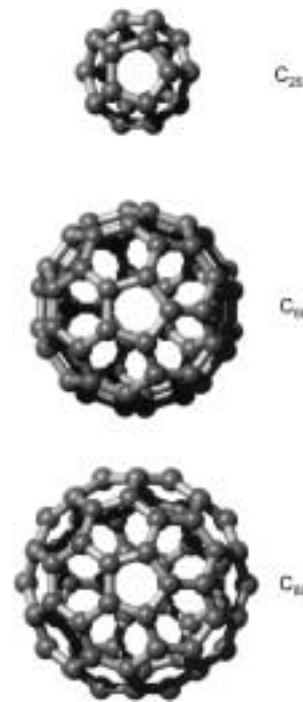


Abbildung 1. Modelle der Fullerene C_{20} , C_{60} und C_{80} .

[*] Prof. Dr. A. Hirsch, Dr. Z. Chen, Dr. H. Jiao
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-26864
E-mail: hirsch@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. Paul von Ragué Schleyer für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

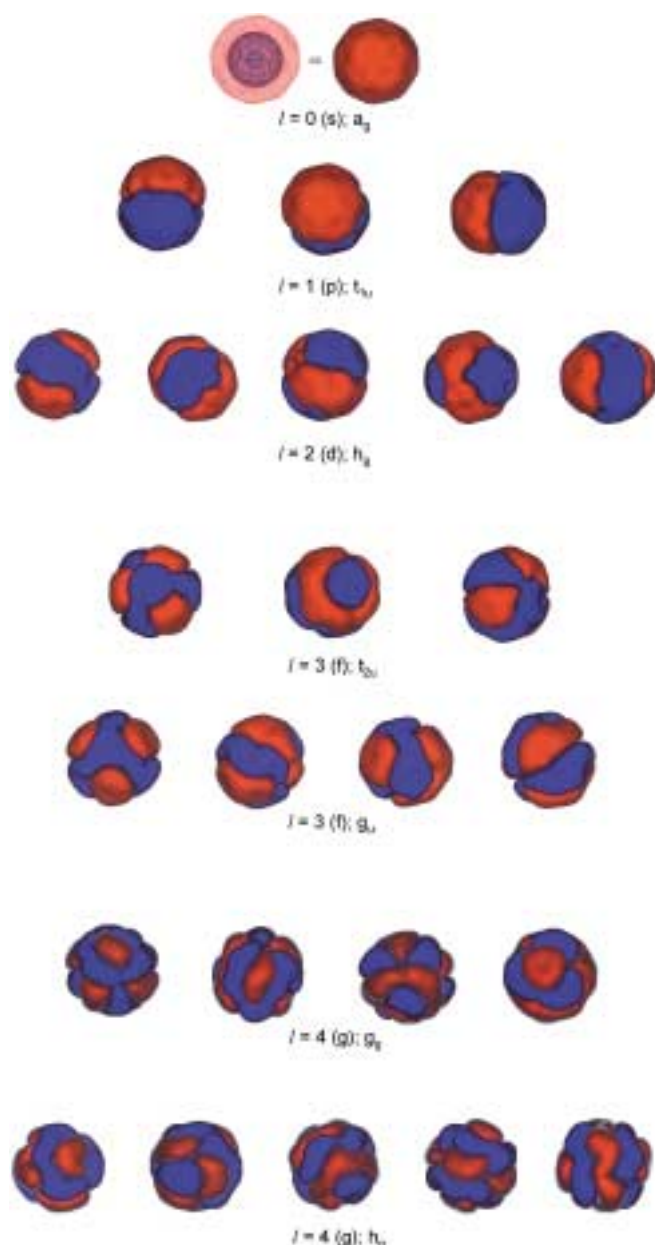


Abbildung 2. Mit PM3/MNDO^[16] berechnete π -Orbitale von C_{60}^{10+} . Die Position des C_{60} -Gerüsts ist in allen Orbitaldarstellungen dieselbe. Das „s“-Orbital ist zusätzlich in der Drahtgerüst(wire-mesh)-Darstellung abgebildet. Dadurch wird die in den anderen Darstellungen verborgene Knotenfläche auf der Kerngerüstoberfläche erkennbar.

sichtigung des Pauli-Prinzips ergibt sich, dass bei Besetzung mit $2(N+1)^2$ Elektronen alle besetzten π -Schalen abgeschlossen sind und eine sphärische Ladungsverteilung aufweisen (Abbildung 2).

So repräsentiert das geladene Fullerene C_{60}^{10+} ein geschlossenschaliges System mit $n_c = 50$ π -Elektronen, bei dem bis einschließlich $l=4$ (g-Schale) alle π -Orbitale vollständig besetzt sind. Die analoge Form der berechneten molekularen s-, p-, d-, f- und g-Orbitale des π -Elektronensystems von C_{60}^{10+} und der Wasserstoffatomorbitale ist offensichtlich (Abbildung 2). Die auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau^[18] berechneten Längen der [6,6]- und [5,6]-Bindungen von C_{60}^{10+} betragen 1.43 bzw. 1.46 Å. Damit ist die Bindungslängenalternanz

Tabelle 1. Elektronen-Grundzustandskonfigurationen^[17] für vollständig (fett) und teilweise gefüllte π -Schalen ikosaedrischer Fullerene.

$l^{[a]}$	Schale	Elektronen pro Schale	$n_c^{[b]}$	HOMO (I_h -Symmetrie ^[c])
0	s	2	2	a_g^2
1	p	6	8	t_{1u}^6
2	d	10	18	h_g^{10}
3	f	14	24	t_{2u}^6
			26	g_u^8
			32	$t_{2u}^6 g_u^8$
4	g	18	40	g_g^8
			42	h_g^{10}
			50	$g_g^8 h_g^{10}$
5	h	22	56	t_{1u}^6 oder t_{2u}^6
			60	h_u^{10}
			62	$t_{1u}^6 t_{2u}^6$
			66	$t_{1u}^6 h_u^{10}$ oder $t_{2u}^6 h_u^{10}$
			72	$t_{1u}^6 t_{2u}^6 h_u^{10}$

[a] Bahndrehimpulsquantenzahlen für eine kugelförmige Schale von π -Elektronen. [b] Zahl der π -Elektronen für Grundzustandskonfigurationen mit geschlossener Schale oder Unterschale. [c] HOMO-Symmetrien aller Niveaus für einen gegebenen Wert für l ; die hochgestellte Ziffer gibt die Zahl an Elektronen bei vollständiger Besetzung an.

(0.03 Å) kleiner als in neutralem C_{60} (0.06 Å) und ähnelt der von T_h -symmetrischen Hexakisaddukten mit benzoiden Substrukturen wie $C_{66}(\text{COOEt})_{12}$.^[19] Wir haben kürzlich darauf hingewiesen, dass die charakteristische Bindungslängenalternanz von neutralem C_{60} ein Folge davon ist, dass hier die äußerste Schale ($l=5$) nicht vollständig besetzt ist.^[20] Bei vollständig besetzten Schalen ist keine Verzerrung durch das π -Elektronensystem zu erwarten, weil die Bahndrehimpulse symmetrisch verteilt sind. In neutralem C_{60} werden die h_u -Orbitale der h-Schale besetzt. Die h_u -Orbitale weisen bindende Wechselwirkungen in den [6,6]-Bindungen auf und antibindende Wechselwirkungen in den [5,6]-Bindungen.^[20] Das Molekül kann sich daher stabilisieren, indem die [6,6]-Bindungen gegenüber den [5,6]-Bindungen verkürzt werden. In C_{60}^{6-} und C_{60}^{12-} wird dieser Effekt wieder aufgehoben,^[21] weil hier die nächst höheren t_{1g} - und t_{1u} -Orbitale^[22] besetzt werden und diese bindende Wechselwirkungen in den [5,6]-Bindungen und antibindende Wechselwirkungen in den [6,6]-Bindungen aufweisen.

Die Korrelation des aromatischen Charakters mit dem Besetzungsgrad der elektronischen Niveaus von C_{60} geht aus Tabelle 2 hervor. Die berechnete ^3He -NMR-Verschiebung des geschlossenschaligen Moleküls $\text{He}@C_{60}^{10+}$ beträgt $\delta = -81.4$ und ist damit auf die bislang größte theoretisch ermittelte diamagnetische Abschirmung zurückzuführen. Für die nächst kleineren und größeren ikosaedrischen Fullerene C_{20} und C_{80} ergibt sich das gleiche Bild. Auch hier weisen die Wellenfunktionen für $l=0, 1, 2, \dots$ die formale Analogie zu den atomaren s-, p- und d-Orbitalen usw. auf. Der diatrophe Charakter von C_{20} ist geringer als der von C_{20}^{2+} , welches durch die Besetzung mit $n_c = 18$ Elektronen ($N=2$) ein geschlossenschaliges System bildet (Tabelle 1). Wie zu erwarten, führt in C_{20} die unvollständige Besetzung der $l=3$ -Schale zu einer unsymmetrischen Verteilung des Bahndrehimpulses. Dies hat eine Verzerrung zu einer C_2 -symmetrischen Struktur zur Folge, während C_{20}^{2+} I_h -symmetrisch ist (Tabelle 3). Bei

Tabelle 2. Berechnete und experimentelle ^3He -NMR-Verschiebungen und Symmetrien von He@C_{60} -Spezies mit unterschiedlichem Besetzungsgrad des π -Elektronensystems.

Spezies	Symmetrie	$\delta(^3\text{He})_{\text{ber.}}^{[b]}$	$\delta(^3\text{He})_{\text{exp.}}$
C_{60}^{10+} (geschlossenchalig, $l=4$)	$I_h^{[a]}$	– 81.4	–
C_{60}	$I_h^{[c]}$	– 8.0	– 6.3 ^[1]
C_{60}^{6-}	$I_h^{[a]}$	– 55.6	– 48.7 ^[8]

[a] Schwache Bindungslängenalternanz zwischen [6,6]- und [5,6]-Bindungen von 0.03 Å für C_{60}^{10+} und von 0.02 Å für C_{60}^{6-} (B3LYP/6-31G*). [b] GIAO-SCF/3-21G//B3LYP/6-31G*. [c] Ausgeprägte Bindungslängenalternanz zwischen [6,6]- und [5,6]-Bindungen von 0.06 Å (B3LYP/6-31G*).

Tabelle 3. Berechnete ^3He -NMR-Verschiebungen und Symmetrien von He@C_{20} - und He@C_{80} -Spezies mit unterschiedlichem Besetzungsgrad des π -Elektronensystems.

Spezies	Symmetrie	$\delta(^3\text{He})^{[a]}$	NICS(5) ^[b]	NICS(6) ^[c]
C_{20}^{2+} (geschlossenchalig, $l=2$)	I_h	– 66.2	– 25.1	–
C_{20}	C_2	– 31.7	– 1.1, – 12.7	–
C_{80}^{8+} (geschlossenchalig, $l=5$)	I_h	– 82.9	– 29.1	– 30.3
C_{80}^{6+}	D_{5d}	– 70.0	– 25.1	– 26.6
C_{80}^{2+}	D_{5d}	– 54.5	– 17.2	– 20.2
C_{80} (Triplet)	D_{5d}	– 8.4	– 17.2	– 4.2
C_{80}^{2-}	D_{5d}	+ 78.6	– 3.7	+ 29.8
C_{80}^{6-}	D_{5d}	– 32.8	– 18.9	– 13.4

[a] GIAO-SCF/3-21G//HF/6-31G*^[18] [b] NICS-Wert im Zentrum der Fünfringe. [c] NICS-Wert im Zentrum der Sechsringe.

Clustergröße 80 bildet das Oktakation C_{80}^{8+} ($n_c=72$) eine geschlossenchalige Struktur mit I_h -Symmetrie (Tabelle 3). In aufsteigender energetischer Reihenfolge sind hier die t_{1u} -, t_{2u} - und h_u -Orbitale der $l=5$ -Schale vollständig besetzt. Deswegen weist das Oktakation die am stärksten ausgeprägten diamagnetischen Ringströme (sowohl in den Fünfringen als auch in den Sechsringen) in dieser Reihe auf (Tabelle 3). Das schrittweise Auffüllen der $l=6$ -Schale führt zunächst zu einer Abnahme des diatropen Verhaltens und schließlich bei C_{80}^{2-} zu einem stark ausgeprägten antiaromatischen Charakter. In C_{80}^{6-} tritt im Zentrum des Clusters wieder eine diamagnetische Abschirmung auf. Abgesehen vom geschlossenchaligen Molekül C_{80}^{8+} mit I_h -Symmetrie erfahren alle hier betrachteten teilgefüllten Systeme eine Verzerrung nach D_{5d} , die im Falle des paratropen Systems C_{80}^{2-} am stärksten ausgeprägt ist.

Gegenüber den cyclischen Annulenen, bei denen die $4N+2$ -Regel gilt, tritt bei den sphärischen Fullerenen die maximale Diatropie seltener auf und es gibt zahlreiche Zwischensituationen, inklusive solcher, bei denen sowohl aromatische als auch antiaromatische Regionen im Molekül vorliegen. Eine zentrale Schlussfolgerung ist, dass bei den ikosaedrischen Fullerenen das Gesamtmolekül betrachtet werden muss, um deren aromatische Eigenschaften zu verstehen. Inwieweit sich das vorgestellte Konzept auf weniger symmetrische Fullerene übertragen lässt, muss noch überprüft werden. Hier kann davon ausgegangen werden,

dass auch lokale Substrukturen wie der graphitähnliche äquatoriale Gürtel von C_{70} das magnetische Verhalten mitbestimmen. Die $2(N+1)^2$ -Regel sollte jedoch universell für alle konjugierten π -Systeme einschließlich anorganischer Verbindungen gelten, bei denen die Kerne symmetrisch auf einer Kugeloberfläche verteilt sind.

Eingegangen am 7. April 2000 [Z14955]

- [1] a) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [2] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256–258.
- [3] A. Pasquarello, M. Schluter, R. C. Haddon, *Science* **1992**, *257*, 1660–1661.
- [4] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [5] M. Bühl, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 734–739.
- [6] P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- [7] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenberg, A. Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9305–9308.
- [8] E. Shabtai, A. Weitz, R. C. Haddon, R. E. Hoffman, M. Rabinovitz, A. Khong, R. J. Cross, M. Saunders, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6389–6393.
- [9] M. Pasquarello, M. Schluter, R. C. Haddon, *Phys. Rev. A* **1993**, *47*, 1783–1789.
- [10] V. Elser, R. C. Haddon, *Nature* **1987**, *325*, 792–794.
- [11] M. Bühl, W. Thiel, H. Jiao, P. von R. Schleyer, M. Saunders, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6005–6006.
- [12] M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 585–589.
- [13] J. Cioslowski, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 361–364.
- [14] C_{20} -Spezies unterschiedlicher Ladung wurden kürzlich zweifelsfrei in der Gasphase nachgewiesen. H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff, *Nature*, im Druck.
- [15] Leeres $I_h\text{-C}_{80}$ wurde bislang vermutlich aufgrund seines instabilen Tripletcharakters nicht isoliert. Demgegenüber konnten kürzlich endohedrale Derivate wie $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, in denen der I_h -symmetrische C_{80} -Cluster als Hexaanion vorliegt, isoliert und vollständig charakterisiert werden: S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harloh, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Nadj, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maltra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [16] Hyperchem 5.0, Hypercube, Waterloo, ON N2L2X2, Kanada, **1997**.
- [17] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [18] Gaussian 98, Revision A.5, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [19] I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755–1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1607–1609.
- [20] A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 1–65.
- [21] a) W. Andreoni, F. Gygi, M. Parinello, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 823; b) J. Kohanoff, W. Andreoni, M. Parinello, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 472.
- [22] Im Fall von C_{60} werden die t_{1g} -Orbitale der $l=6$ -Schale vor den t_{2u} -Orbitalen der $l=5$ -Schale besetzt. Siehe z.B. Lit. [21] und R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459–464.