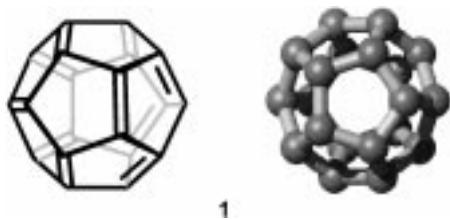


Neue Käfige und ungewöhnliche Gäste: Die Fullerenchemie bleibt spannend

Andreas Hirsch*

Seit Krätschmer, Huffman et al. vor gut zehn Jahren gezeigt haben,^[1] wie Fullerene^[2] in makroskopischen Mengen synthetisiert werden können, haben sich umfangreiche Forschungssaktivitäten zur Chemie dieser molekularen Kohlenstoffallotropen entwickelt. Neben der Isolierung zahlreicher höherer Fullerene^[3] und endohedralem Derivate^[4] stand besonders die gezielte Synthese von exohedralem Fullerenaddukten^[5] im Vordergrund. Nachdem eine Vielzahl von exohedralem Additionsreaktionen gefunden und es gelungen war, die Regioselektivität von Mehrfachadditionen gut zu kontrollieren,^[6] war der Zugang zu maßgeschneiderten Fullerenderivaten eröffnet. Bedingt durch die einzigartigen Eigenschaften der Fullerene – wie deren sphärische und rigide Gestalt, die Fähigkeit, endohedrale Gäste einzulagern,^[4] die leichte und reversible Aufnahme von Elektronen,^[7] die niedrige Reorganisationsenergie verbunden mit außergewöhnlichen photo-physikalischen Eigenschaften^[8] sowie die präzedenzlosen Radikalfängereigenschaften^[9] – konnten nicht nur interessante Materialien wie Supraleiter,^[10] sondern auch Derivate mit bemerkenswerter biologischer Aktivität^[11] wie der Hemmung von HIV-Protease^[12] oder einem hohen neuroprotektiven Potential^[13] gewonnen werden. Die Fullerenchemie war von Anfang an auch geprägt vom unerwarteten Auffinden äußerst reizvoller Strukturen, die sich von den Stammsystemen ableiten. Darunter befinden sich Heterofullerene,^[14] geöffnete Cluster^[15] und supramolekulare Aggregate.^[16] Die Serie von überraschenden Entwicklungen ist ungebrochen.

Um dies zu verdeutlichen, wird hier eine ausgewählte Reihe von neuen Fullerenen präsentiert, die sich durch extreme strukturelle Eigenschaften auszeichnen. So gelang es kürzlich Prinzbach et al., das allerkleinste Fullerene C_{20} **1**



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

zweifelsfrei in der Gasphase nachzuweisen.^[17] Das ist deshalb so bemerkenswert, weil dieses Fullerene nur noch aus kondensierten ungesättigten Fünfringen besteht und daher eine enorm hohe Spannungsenergie aufweist. Bekanntlich ist C_{60} , bei dem alle Fünfringe vollständig von Sechsringen umgeben sind und das demnach der Regel der isolierten Fünfringe (Isolated Pentagon Rule, IPR) genügt, das kleinste Fullerene, das als stabiles Molekül isoliert werden konnte. Zwar gelang es im Massenspektrum von „normalen“ Fullerenen auch kleinere Fullerene nachzuweisen, die beim „Shrink Wrapping“, bei dem schrittweise C_2 -Einheiten „ausgespuckt“ werden, entstehen.^[5a] Doch geht das nur herunter bis zu C_{32} .

Die Bildung von C_{20} wurde erst möglich, als Prinzbach et al. das Dodecahedran $C_{20}H_{20}$ als Ausgangsmolekül wählten, welches als stabiles perhydriertes C_{20} aufgefasst werden kann. Diese Verbindung wurde unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts erschöpfend bromiert und danach einer Gasphasendehydrobromierung unterzogen. Die Fullerestruktur des dabei erhaltenen C_{20} konnte durch Photoelektronenspektroskopie bestätigt werden. Die Spektren lassen auch den Schluss zu, dass C_{20} Jahn-Teller-verzerrt ist. Diese Befunde konnten kürzlich durch Rechnungen bestätigt werden, nach denen in neutralem C_{20} nicht alle π -Schalen vollständig besetzt sind.^[18] Demgegenüber wird für das geschlossenschalige System C_{20}^{2+} vorausgesagt, dass es unverzerrt und hoch diatrop ist und der kürzlich gefundenen $2(N+1)^2$ -Regel für sphärische Aromatizität genügt.^[18] In der Tat sprechen die Intensitäten der C_{20}^{2+} -Signale für eine bemerkenswerte kinetische Stabilität des Minifulleren.^[*]

Der Zugang zu Fullerenderivaten mit ganz ungewöhnlichen Formen ist im Prinzip durch exohedrale Addition von mehreren Addenden an das Stammsystem C_{60} möglich. Dies wurde kürzlich eindrucksvoll mit der Kristallstrukturanalyse des schon 1996 synthetisierten $C_{60}F_{18}$ **2** gezeigt (Abbildung 1).^[19] Wegen der spezifischen Addition der Fluoratome in Form eines Gürtels und des damit verbundenen Auftretens von 18 sp³-hybridisierten C-Atomen entsteht ein halbseitig abgeflachtes Moleköl, dessen Struktur an den Panzer einer Schildkröte erinnert. Das auffälligste Merkmal der Verbindung ist das Vorliegen eines isolierten Benzolrings am Bauch der Schildkröte. Anders als in den C_{60} -Sechsringen sind in

[*] Anmerkungen bei der Korrektur (20. Februar 2001): Die Photoelektronenspektren von C_{20}^{2+} wurden kürzlich durch Berechnungen bestätigt: M. Saito, Y. Miyamoto, *Phys. Rev. Lett.*, im Druck.

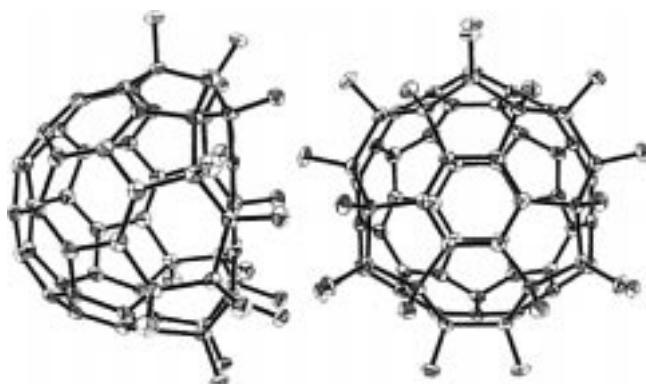
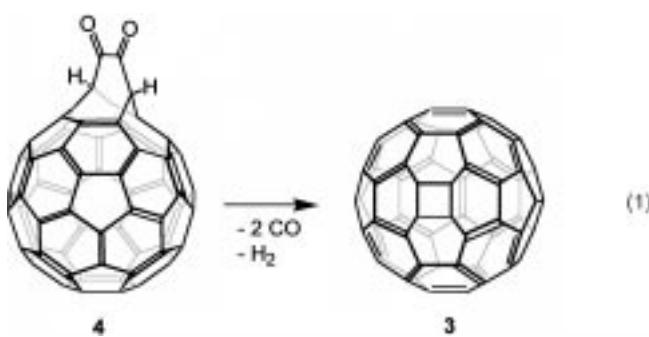


Abbildung 1. Zwei Projektionen der Struktur von $C_{60}F_{18}$ **2** im Kristall (ORTEP).

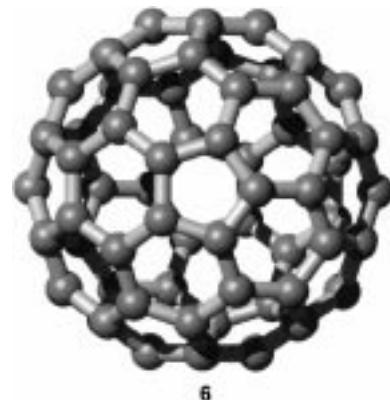
diesem Sechsring alle Bindungslängen vollkommen ausgeglichen. Vermutlich ist die Möglichkeit, diese aromatische Substruktur zu bilden, eine Triebkraft für die Regioselektivität der 18fachen Fluorierung von C_{60} . Kürzlich wurde von derselben Arbeitsgruppe ein hochsymmetrisches $C_{60}F_{20}$ -Isomer isoliert, das eine Saturn-förmige Gestalt aufweist und zwei unabhängige Corannulen-Einheiten enthält, die durch eine $(CF)_{20}$ -Kette zusammengehalten werden.^[20] Andere π -Elektronenchromophore, die nach regioselektiver Mehrfachaddition aus dem Fullerengerüst herausgebildet werden, liegen in den von Rubin et al.^[21] und Diederich et al.^[22] kürzlich synthetisierten Hexaaddukten vor, die neuartige D_3 - oder D_2 -symmetrische Additionsmuster aufweisen.

C_{70} ist das erste höhere IPR-Fulleren. Deshalb sind keine stabilen Fullerene zwischen C_{60} und C_{70} zu erwarten. Neben normalen Fullerenen sind konzeptionell auch nichtklassische Fullerene denkbar. Nichtklassische Fullerene enthalten neben Fünf- und Sechsringen auch noch Cyclen anderer Ringgröße. Ein nichtklassisches Fullerene konnte kürzlich von Rubin et al. in der Gasphase nachgewiesen: C_{62} **3**, welches sich von C_{60} durch einen zusätzlich vorhandenen viergliedrigen Ring unterscheidet.^[23] Die Instabilität von **3** deutet sich zum Beispiel in den unterschiedlich großen HOMO-LUMO-Lücken an: Bei C_{60} beträgt der HOMO-LUMO-Abstand 2.76 eV, bei **3** dagegen nur 1.84 eV. **3** entstand bei der Fragmentierung des Diketons **4** [Gl. (1)], das durch eine



Sequenz von Cycloadditionen hergestellt worden war. Laser-Desorptions-Fourier-Transformations-Massenspektrometrie ergab eine sehr effektive Fragmentierung zum Radikal anion von **3**, wobei schrittweise zwei CO-Gruppen und zwei H-Atome abgespalten wurden.

Im Bereich der endohedralem Fullerene hat kürzlich die Bildung von Komplexen wie $Sc_3N@C_{80}$ **5** großes Aufsehen erregt.^[24] Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die Einführung kleiner Mengen von N_2 in einen Fullereneraktor die Synthese von neuen endohedralem Fullerenen ermöglicht; bei **5** beispielsweise ist die trigonal-planare Sc_3N -Einheit in dem hochsymmetrischen ikosaedrischen C_{80} -Käfig **6** eingeschlos-



sen. Die exakte Struktur von **5** konnte durch Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass bei Raumtemperatur die Sc_3N -Einheit innerhalb des Käfigs frei beweglich ist (es treten nur zwei Signale für die C_{80} -C-Atome auf). Neben C_{20} und C_{60} liegt mit diesem C_{80} -Isomer ein drittes ikosaedrisches Fullerene vor; es ist als leerer Käfig aufgrund seiner offenschaligen Struktur instabil und antiaromatisch und wurde bislang nicht isoliert. In **5** dagegen ist der Käfig durch sechs negative Ladungen stabilisiert und gewinnt so auch an Aromatizität.^[18]

Ein weiteres überraschendes Ergebnis bei den endohedralem Fullerenen war die Synthese von $N@C_{60}$ **7**, bei dem erstmals ein Nichtmetallatom eingeschlossen ist.^[25] Dabei hat besonders verblüfft, dass der eingeschlossene Stickstoff atomar vorliegt und keine Bindung mit dem Fullerengerüst eingeht. Das Fullerene stellt also eine Falle für die sehr reaktiven N-Atome dar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass als Folge der Krümmung die Innenfläche des starren Fullerenkäfigs sehr inert ist, während sich umgekehrt die Außenfläche durch eine hohe Reaktivität auszeichnet.^[26] Die Bildung einer kovalenten Bindung mit dem eingeschlossenen N-Atom, welches über eine halbgefüllte p-Schale (drei ungepaarte Elektronen) verfügt und deshalb eine niedrige Elektronenaffinität aufweist, würde zu einer deutlichen Erhöhung der Spannungsenergie des Gesamtsystems führen. Bedingt durch fehlende Relaxationsmechanismen sind die ESR-Spektren von **7** die mit den kleinsten bislang gemessenen Linienbreiten.^[27] Die Wellenfunktion des eingeschlossenen N-Atoms lässt sich durch nachträgliche exohedrale Adduktbildung mit einem oder mehreren Addendum beeinflussen.^[27] Ursache dafür ist die veränderte Käfigstruktur in den Addukten. Herstellen lassen sich $N@C_{60}$ **7** sowie die vergleichbaren Komplexe $N@C_{70}$ und



P@C₆₀ durch Beschuss dünner Schichten der Fullerene auf eine Kathode mit energiereichen N⁺- bzw. P⁺-Ionen.^[25]

Diese ausgewählten Beispiele der jüngeren Fullerenchemie zeigen mehr denn je, welch hohes Potential an ungewöhnlichen Strukturen mit neuartigen Eigenschaften mit dieser Stoffklasse verbunden ist. Fest steht, dass sich die Fullerenchemie noch immer in einer frühen Phase befindet, und man darf auf künftige Überraschungen gespannt sein.

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [3] C. Thilgen, F. Diederich, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 135–171.
- [4] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.
- [5] a) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317–323.
- [6] a) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *199*, 1–65; F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537–545.
- [7] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3979.
- [8] D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 321–327.
- [9] P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. M. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, *254*, 1183–1185.
- [10] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600–602.
- [11] T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.* **1999**, 663–669.
- [12] a) S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506–6509; b) R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castroro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510–6512.
- [13] L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almli, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. W. Choi, T.-S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 9434–9439.
- [14] a) J. C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, F. Wudl, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 93–134; b) A. Hirsch, B. Nuber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 795–804.
- [15] Für ein neues Beispiel eines Cluster-geöffneten Fullerens siehe: G. Schick, T. Jarrosson, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2508–2512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2360–2363.
- [16] a) F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 263–277; b) A. M. Caddell, C. L. Asplund, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2403–2405; c) M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1915–1918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1845–1848.
- [17] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorf, *Nature* **2000**, *407*, 60–62.
- [18] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4079–4081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915–3917.
- [19] I. S. Neretin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, Y. L. Slovokhotov, O. V. Boltalina, P. A. Troshin, A. Y. Lukonin, L. N. Sidorov, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3411–3414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3273–3276.
- [20] O. V. Boltalina, V. Yu. Markov, P. A. Troshin, A. D. Darwish, J. M. Street, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 809–811; *Angew. Int. Ed.* **2001**, *39*, 787–789.
- [21] G. Schick, M. Levitus, L. D. Kvettko, B. A. Johnson, I. Lamparth, R. Lunkwitz, B. Ma, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3246–3247.
- [22] C. R. Woods, J.-P. Bourgeoise, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3971–3974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3813–3816.
- [23] W. Qian, M. D. Barthberger, S. J. Pastor, K. N. Houk, C. L. Wilkins, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8333–8334.
- [24] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harloh, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Nadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maltra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [25] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075.
- [26] H. Mauser, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858–2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2835–2838.
- [27] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruß, K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2432–2437.

Hochenantioselektiv oder nicht? – Chirale einzähnige Monophosphorliganden in der asymmetrischen Hydrierung

Igor V. Komarov und Armin Börner*

Die Entwicklung war zu Ende, bevor sie richtig begonnen hatte – die Rede ist von der Nutzung einzähniger chiraler Monophosphorliganden in Rhodium(I)-Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung. Zunächst erschien jedoch alles sehr vielversprechend. 1965 fanden Wilkinson und Mitarbeiter, dass [RhCl(PPh₃)₃] die Hydrierung von Olefinen katalysiert.^[1] Nur wenige Monate später berichteten Vaska und

Rhodes über die Anwendung von *trans*-koordinierten Bis(monophosphan)komplexen des Iridiums zur Reduktion von Alkenen.^[2] Auch in anderen, gerade entdeckten Metallkatalysen dominierten Monophosphane. *cis*-Chelatisierende Diposphane wie Bis(diphenylphosphanyl)ethan verlangsamten die Hydrierung um Größenordnungen. Untersuchungen zum Mechanismus belegten, dass die Dissoziation eines Phosphans vom Wilkinson-Komplex für die Initiierung des Katalyzyklus essentiell ist. Aus diesem Grund hielt man zweizähnige Diphosphanliganden, deren Verbleib am Metallzentrum durch den Chelateffekt unterstützt wird, für wenig geeignet.^[3]

Der Vorschlag von Horner und Mitarbeitern aus dem Jahre 1968, auch chirale Monophosphane für die enantioselektive

[*] Prof. Dr. A. Börner, Dr. I. V. Komarov
Institut für Organische Katalyseforschung an der
Universität Rostock e.V.
Buchbinderstraße 5/6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-46693-24
E-mail: armin.boerner@ifok.uni-rostock.de