

Fullerene mit einem geöffneten Ring: eine ganz neue Klasse von Liganden für die supramolekulare Chemie**

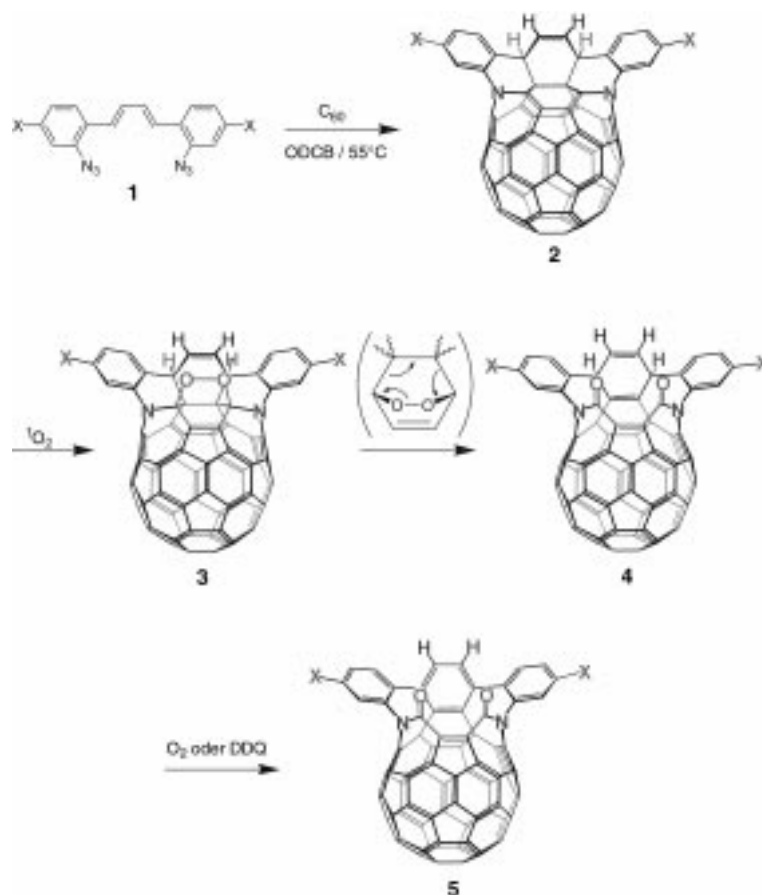
Jean-François Nierengarten*

Während die Chemie an der Oberfläche von C_{60} und höheren Fullerenen ausgiebig untersucht wurde,^[1] hat man den Hohlräumen im Innern dieser Kohlenstoffkäfige kaum Beachtung geschenkt, wiewohl sie zur Aufnahme von Atomen oder kleinen Molekülen groß genug sind.^[2] Dieser Umstand hängt hauptsächlich damit zusammen, dass endohedrale Fullerenkomplexe im präparativen Maßstab nur mit Schwierigkeiten herzustellen sind. In den letzten Jahren gelang der Einbau von Edelgasen und atomarem Stickstoff in den C_{60} -Käfig durch Anwendung von Druck/Hitze oder Plasmareaktionen bis zu einem Ausmaß von 0.1%. Durch Verdampfen von Graphit/Metalloxid- oder -carbid-Verbindungen erhielt man auch einige endohedrale Metallofullerene. Obwohl ihre Präparation eine bemerkenswerte Leistung darstellt, schränken die kleinen Substanzmengen, die man nach zeitaufwändiger HPLC-Trennung erhält, die vollständige Erforschung dieses neuen Gebiets der Fulleren-Chemie erheblich ein. Darum ist die Entwicklung leistungsfähiger Synthesen von endohedralen Fullerenkomplexen eine Organiker beflügelnde Herausforderung. Ein nahe liegender Ansatz ist, in den Fullengerüsten eine Öffnung zu erzeugen, die groß genug zur Aufnahme eines Atoms oder eines kleinen Moleküls ist, und diese anschließend wieder zu schließen. Die Bildung einer effektiven Öffnung an der Oberfläche von Fullerenen erwies sich jedoch als sehr schwierig;^[3] die bahnbrechende Forschung auf diesem Gebiet hat Rubin in einem ausgezeichneten Übersichtsartikel beschrieben.^[4]

Die Arbeitsgruppe von Rubin trug auch erheblich zu den auf diesem Gebiet in den letzten zwei Jahren erzielten Fortschritten bei.^[5, 6] Ihre innovativen Arbeiten sollen hier kurz vorgestellt werden. Dabei muss auch erwähnt werden, dass Stevenson et al. glaubten, in der Synthese endohedraler ringgeöffneter Fulleren-

komplexe erfolgreich gewesen zu sein, doch weitere Untersuchungen ergaben, dass dies nicht zutrifft.^[7]

Die Bildung einer effektiven Öffnung am C_{60} -Kern gelang mit einer originellen Reaktionsfolge, bei der vier Bindungen des Fullerenkäfigs gespalten wurden (Schema 1).^[5] Auf die Reaktion des Diazidobutadiens **1** mit C_{60} folgte eine Abspaltung von N_2 unter Bildung des Iminofullerenderivats **2**. Eine anschließende Reaktion mit Singulett-Sauerstoff führte zur Endoperoxid-Zwischenstufe **3**, die über eine spontane [2+2+2]-Ringöffnung zu **4** umlagerte. Im letzten Schritt entstand bei der Reaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) oder Sauerstoff das dehydrogenierte



Schema 1. Synthese des ringgeöffneter Fulleren **5**. ODCB = *ortho*-Dichlorbenzol, X = *t*Bu.

[*] Dr. J.-F. Nierengarten
Groupe des Matériaux Organiques
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Université Louis Pasteur et CNRS
23 rue du Loess, 67037 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33)3-8810-7246
E-mail: niereng@ipcms.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit ist Prof. François Diederich in Anerkennung seiner Unterstützung und seines Enthusiasmus gewidmet.

Produkt **5**. Diese einzigartige Eintopfreaktion lieferte die bis jetzt größte Öffnung in einem C_{60} -Molekül und ermöglichte es damit zu untersuchen, ob kleine Atome oder Moleküle über diese Öffnung eindringen können.

Die ersten Einbauversuche wurden mit Helium durchgeführt.^[6] Sorgfältige ^3He -NMR-Messungen ergaben einen vollkommen überzeugenden Beweis für den Einbau eines Heliumatoms in das Innere des ringgeöffneten Fulleren **5**. Der Wirt-Gast-Komplex $\text{He}@5$ bildet sich selbst bei niedrigem Heliumdruck. Das Ausmaß des Einbaus bei 3–4 atm (0.05 %) ist näherungsweise gleich dem, das bei der direkten Hochdruckmethode erreicht wurde (0.1 %).^[8] Setzt man **5** bei 400 °C 48 h lang einem H_2 -Druck von 100 atm aus, lässt sich auch molekularer Wasserstoff in den Innenbereich eines Teils der ringgeöffneten Moleküle einbauen (Schema 2). Den zweifelsfreien Beweis für diesen Einbau lieferten sorgfältige NMR-Messungen. Es sei darauf hingewiesen, dass sich auf diesem Weg $\text{H}_2@5$ zu 5 % bildete, was der bisher höchste Betrag ist, den man durch direkten Einbau eines Gases in ein Fullerene erzielen konnte.



Schema 2. Einbau von molekularem Wasserstoff in das Innere des ringgeöffneten Fulleren **5**.

Mit der Bildung einer großen Öffnung am C_{60} -Kern und dem erfolgreichen Einbau von He und H_2 ließen sich zwei kritische Schritte auf dem Weg zu einem leistungsfähigen Ansatz zur Synthese endohedraler Fullerenkomplexe verwirklichen. Das ringgeöffnete Fullerene **5** ist auch das erste Element einer neuen Klasse von Liganden für die Wirt-Gast-Chemie. Außerdem bahnt die Herstellung endohedraler, ringgeöffneter Fullerenkomplexe den Weg zur Synthese origineller Übermoleküle. Da zudem ein Metallion im Innern eines Fulleren von seiner Umgebung wirksam isoliert ist und in vivo nicht freigesetzt wird, sind endohedrale Lanthanoid-

Fulleren-Derivate gute Kandidaten für die konventionelle diagnostische Radiologie (MRI-Kontrastmittel und Kontrastmittel für die Bildgebung mit Röntgen-Strahlen).^[9] Endohedrale Verbindungen zwischen Lanthanoiden und ringgeöffneten Fullerenen sind darum vielleicht für biomedizinische Anwendungen eine interessante Alternative zu endohedralen Metallofullerenen, da sie im präparativen Maßstab leichter herzustellen sein sollten.

- [1] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, 271, 317–323; F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 537–545; A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1235–1237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1195–1197.
- [2] Neuere Beispiele für Endofullerenderivate: T. Ogawa, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3538–3539; T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, S. Okubo, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, R. Nagahata, X. Gao, E. van Caemelbecke, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9316–9317; C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 411–413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 397–399.
- [3] Beispiele für ringgeöffnete Fullerenderivate: J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7003–7004; P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1869–1870; G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 935–943; H. Inoue, H. Yamaguchi, S.-I. Iwamatsu, T. Uozaki, T. Suzuki, T. Akasaka, S. Nagase, S. Murata, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 895–897.
- [4] Y. Rubin, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 67–91, zit. Lit.; siehe auch Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1009–1016.
- [5] G. Schick, T. Jarrosson, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2508–2512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2360–2363.
- [6] Y. Rubin, T. Jarrosson, G.-W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, R. J. Cross, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1591–1594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1543–1546.
- [7] Die Strategie von Stevenson et al. beruhte auf der Synthese eines [2+2]-Cycloaddukts von C_{60} , an die sich über eine Retrocycloaddition eine Ringöffnung anschloss, mit der sich ein Weg in das Innere des Fulleren öffnete. Die Autoren behaupteten allein aufgrund von EPR-Messdaten, dass sie ausgehend vom [2+2]-Cycloaddukt aus C_{60} und Cyclooctatetraen endohedrale Alkalimetall-Fulleren-Komplexe erzeugt hätten: C. D. Stevenson, J. R. Noyes, R. C. Reiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12905–12906. Ein paar Monate später erschien jedoch eine Ergänzung/Korrektur zur ursprünglichen Veröffentlichung; demnach ist die so hergestellte Verbindung kein endohedrales Fulleren-derivat (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4372).
- [8] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vasquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, 367, 256–258.
- [9] L. J. Wilson, D. W. Cagle, T. P. Thrash, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, G. J. Ehrhardt, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 199–207, zit. Lit.