

Koordination an Buckybowls: der erste konkav gebundene Metallkomplex**

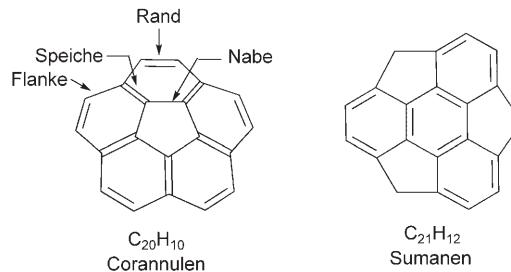
Marina A. Petrukhina*

Buckybowls · Koordinationschemie ·
Strukturaufklärung · Sumanen

Mit der Entdeckung der Fullerene wurde ein neues Forschungsgebiet der metallorganischen Chemie und der Koordinationschemie erschlossen: die Untersuchung von Metallbindungen an gekrümmte π -Kohlenstoffoberflächen. So wurden in den vergangenen zwanzig Jahren zahlreiche exohedrale Übergangsmetallkomplexe von Fullererenen synthetisiert.^[1] Eine kontrollierte chemische Synthese von endohedralem Fullerenzentren ist dagegen noch nicht gelungen. Es konnten lediglich durch Lichtbogenverdampfung von Graphit-Metall-Gemischen bei sehr hohen Temperaturen einige Metallzentren in Fullerenkäfigen eingeschlossen werden. Fortschritte in der Fullerencchemie haben dazu geführt, dass polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit gekrümmten π -Kohlenstoffoberflächen besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Wie C_{60} umfassen diese Polyarene fünf- und sechsgliedrige Ringe, sie sind jedoch nicht vollständig geschlossen und werden daher als „offene geodätische Polyarene“, „Buckybowls“ oder „Fullerenfragmente“ bezeichnet. Im Unterschied zu C_{60} sind diese neuen polyaromatischen Kohlenwasserstoffe erst in den letzten Jahren durch organische Synthesen verfügbar geworden.^[2] Man kennt inzwischen über zwanzig Buckybowls, doch diese Verbindungen sind nach wie vor nicht kommerziell erhältlich.

Die kleinste Untereinheit von C_{60} , die um einen zentralen Fünfring aufgebaut wird, ist Corannulen ($C_{20}H_{10}$), das erstmals im Jahre 1966 durch eine mehrstufige organische Synthese in sehr geringer Gesamtausbeute hergestellt wurde.^[3a] Später wurden dann praktikablere Synthesen auf der Grundlage von Blitzvakuumpyrolyse^[3b] und Ansätzen in Lösung^[3c] entwickelt. Das einfachste Fullerenzfragment mit einem zentralen Sechsring, Sumanen ($C_{21}H_{12}$), wurde erst kürzlich synthetisiert und charakterisiert.^[4]

Aus koordinationschemischer Sicht sind Buckybowls einzigartige Liganden mit mehreren Bindungsmöglichkeiten – konvexe und konkave polyaromatische Flächen sowie



wasserstoffsubstituierte Kohlenstoffatome am Rand. Sie haben mit den Fullererenen die konvexe dreidimensionale Oberfläche aus ungesättigten Kohlenstoffatomen gemeinsam, verfügen aber außerdem über eine leicht zugängliche konkave π -Kohlenstoffoberfläche. In den letzten Jahren wurde die relative Neigung der konvexen und konkaven Oberflächen bezüglich der Bindung von Metallzentren erforscht.^[5] Einerseits könnte eine gezielte Positionierung von Metallzentren innerhalb der Schalen die Möglichkeit eröffnen, Einschlusskomplexe von Fullererenen und Nanoröhren direkt zu erzeugen, andererseits sollte die Koordination von Metallzentren an der Außenseite der Schalen zu Anwendungen bei der Oberflächenaktivierung und der Funktionalisierung von Fullererenen und Nanoröhren führen. Die Ergebnisse von Rechnungen deuten an, dass Buckybowls systemabhängige Präferenzen hinsichtlich der Metallkoordination haben. Die Steuerung ihrer Bindungsreaktionen stellt daher eine große Herausforderung dar. Bei den wenigen Metallkomplexen von Buckybowls, deren Strukturen bisher charakterisiert wurden, handelt es sich hauptsächlich um Corannulenderivate.

Der erste η^6 -Corannulen-Metallkomplex wurde schon vor zehn Jahren isoliert und spektroskopisch untersucht,^[6] jedoch gelang erst 2004 die Strukturaufklärung.^[7] Dabei zeigte sich, wie stark die Bindung des Übergangsmetalls gewölbte polyaromatische Oberflächen beeinflussen kann: Durch die Koordination von zwei Rutheniumzentren an den gegenüberliegenden Seiten von Corannulen wurde das schalenförmige Molekül vollständig geöffnet. Dieser Effekt sollte bedacht werden, wenn die Wirkung der Koordination von Metallzentren an anderen gekrümmten π -Oberflächen, beispielsweise an den Spitzen oder Wänden von Kohlenstoffnanoröhren, beurteilt wird. Später wurden weitere η^6 -Corannulen-Metallkomplexe erhalten.^[8]

[*] Prof. Dr. M. A. Petrukhina
Department of Chemistry
University at Albany
State University of New York
Albany, NY, 12222 (USA)
Fax: (+1) 518-442-3462
E-Mail: marina@albany.edu

[**] Ich danke der National Science Foundation (Career Award NSF-0546945) für die finanzielle Unterstützung und Alexander S. Filatov (University at Albany) für die farbigen Abbildungen.

Die ersten kristallinen η^2 -Komplexe von Corannulen wurden im Jahre 2003 von uns synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert.^[9a] Anders als bei den oben beschriebenen Untersuchungen in Lösung wendeten wir eine gemeinsame Abscheidung aus der Gasphase an,^[9] die sich bei der Kristallisation von Metall- π -Komplexen und bei der mehrfachen Metallierung von Schalen ohne Lösungsmittel als erfolgreich erwies. Verschiedene Rhodium(II)- und Ruthenium(I)-Komplexe mit diskreten^[9c] oder ausgedehnten 1D- und 2D-Strukturen^[9b,d] wurden strukturanalytisch charakterisiert, die terminale η^2 - und verbrückende $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ - und $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Koordination an den Rand (rim) aufweisen. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass stark Lewis-saure Metallzentren bevorzugt am Rand der Buckybowls koordinieren. Durch die gezielte Abschwächung der Elektrophilie des Metallzentrums konnten wir daraufhin die Bindungsart einstellen und den ersten Corannulenkomplex mit Bindung an der Nabe (hub) erhalten. Bei diesem ist ein Ruthenium(I)-Zentrum im η^1 -Modus an ein inneres Kohlenstoffatom auf der konkaven Oberfläche von C₂₀H₁₀ koordiniert.^[10] Interessanterweise ist dies der einzige Komplex, in dem die konkaven Kohlenstoffoberflächen von C₂₀H₁₀ und von C₆₀ eine gewisse Ähnlichkeit hinsichtlich ihrer Metallbindungsreaktionen aufweisen.

Entscheidend ist, dass bei dem oben genannten „Naben“-Komplex, ebenso wie bei allen anderen diskreten η^2 (Rand)- und η^6 -Corannulenkomplexen mit nur einem Metallatom pro Schale, die Metallkoordination an der konkaven Seite stattfindet (Abbildung 1 a, b, d, e). Ein ähnlicher Trend wurde bei der Komplexierung von Ag⁺-Ionen an C₂₀H₁₀ in Lösung beobachtet.^[11] In ausgedehnten Netzwerken, die durch η^2 - und η^1 -Koordination von Ag⁺-Ionen an den Rändern von Corannulen entstehen, wurde ein Metallion immer an der Außenseite der Schale gefunden (Abbildung 1 c). Diese Beobachtung verdeutlicht, dass bei der Metallkoordination an Corannulen generell die konvexe Seite bevorzugt wird. Damit erschien es zweifelhaft, ob man Buckybowls nutzen

könnte, um Einschlussmetallkomplexe zugänglich zu machen. In dieser Hinsicht brachte eine Veröffentlichung von Hirao und Mitarbeitern^[12] zur Synthese und Strukturaufklärung des ersten *endo*-gebundenen Buckybowl-Komplexes den Durchbruch. Vor dieser Arbeit war noch nie eine selektive Koordination von Metallionen an der konkaven Seite experimentell beobachtet worden.

Die *endo*-Koordination eines Metallions wurde bei Sumanen erfolgreich umgesetzt.^[4] Dieses C_{3v}-symmetrische C₆₀-Fragment ist starrer als Corannulen und hat eine tiefere Schale (1.11 Å für C₂₁H₁₂ gegenüber 0.875 Å für C₂₀H₁₀). Es ist anzunehmen, dass Sumanen verschiedene Bindungsarten eingehen kann – von η^1 bis hin zu η^6 –, aber die Untersuchungen zur Koordinationschemie von Sumanen beschränkten sich zuvor auf eine einzige theoretische Studie, die eine η^2 -konvexe Bindung von [Pt(PH₃)₂] voraussagte.^[13] Die Forschungsgruppe um Hirao machte sich die Festkörpersynthese zunutze, um eine Cyclopentadienyleisen-Einheit in der Sumanenschale zu platzieren. Die Metallierung von C₂₁H₁₂ wurde durch den Austausch einer Cyclopentadienyl(Cp)-Gruppe von Ferrocen gegen Sumanen in Gegenwart von Aluminiumpulver und Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel realisiert; das Gegenion des Rohprodukts wurde dann durch Hexafluorophosphat unter Bildung von [CpFe(Sumanen)]PF₆ ersetzt. Um den gewünschten einfach metallierten Sumanenkomplex in 91 % Ausbeute zu erhalten, waren hohe Temperaturen von 120°C und ein Überschuss an Ferrocen und Aluminiumchlorid erforderlich. Das Produkt wurde durch FAB-Massenspektrometrie, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Eine röntgenkristallographische Untersuchung bestätigte darüber hinaus eindeutig die η^6 -Bindung der Cyclopentadienyleisen-Einheit an einen der äußeren Benzolringe von Sumanen von der konkaven Seite her (Abbildung 2).

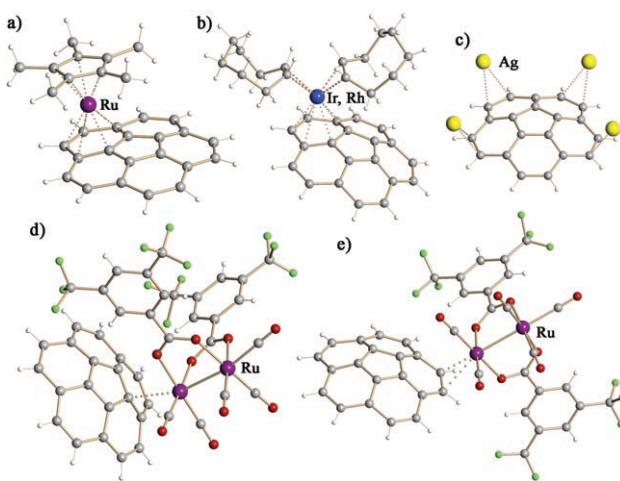


Abbildung 1. Metallkoordination an die konvexe Seite in a) [Cp*Ru(η^6 -C₂₀H₁₀)]⁺,^[7] b) [(coe)₂M(η^6 -C₂₀H₁₀)]⁺ (M = Rh, Ir),^[8a] c) [Ag₄($\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1$ -C₂₀H₁₀)]⁴⁺,^[11] d) [Ru₂{O₂C(3,5-CF₃)₂C₆H₃}(CO)₅(η^1 -C₂₀H₁₀)]¹⁰⁺ und e) [Ru₂{O₂C(3,5-CF₃)₂C₆H₃}(CO)₅(η^2 -C₂₀H₁₀)]¹⁰⁺. Cp* = C₅Me₅, coe = Cycloocten.

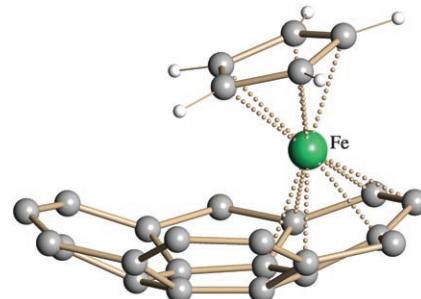


Abbildung 2. Metallkoordination an die konkav Seite in [CpFe(η^6 -C₂₁H₁₂)]⁺.^[12]

Die Bedeutung dieses Ergebnisses geht weit darüber hinaus, dass die Liste der experimentell charakterisierten Komplexe von Buckybowls um einen weiteren Eintrag verlängert wurde oder dass über den ersten Komplex eines 3d-Übergangsmetalls einer Schale und die Entdeckung einer neuen Koordinationsart berichtet wurde. Erstens wurde bestätigt, dass schalenförmige Polyarene tatsächlich als hervorragende Modelle dienen, um Präferenzen bei der Bindung von Metallzentren an gewölbte π -Kohlenstoffoberflächen zu ermitteln. Zweitens wird damit auch bewiesen, dass trotz aller

bekannten Beispiele für die bevorzugte Koordination von Metallzentren an die konvexe Oberfläche von Buckybowls auch die konkave, innere Kohlenstofffläche koordinationsfähig ist. Die Untersuchungen von Hirao und Mitarbeitern können als ein erster Schritt auf dem Weg zu schwer erhältlichen *endo*-Komplexen von Buckybowls betrachtet werden. Als nächstes Ziel sollten Buckybowls anvisiert werden, die stärker gekrümmt sind als Corannulen und Sumanen und eine größere Oberfläche aufweisen.

Zum jetzigen Zeitpunkt ist noch nicht viel zur Koordination an große offene geodätische Polyarene bekannt. Bis-her ist nur über ein Metallierungsprodukt von Dibenzo-[*a,g*]corannulen ($C_{28}H_{14}$) und zwei Metallkomplexe von Semibuckminsterfullerenen ($C_{30}H_{12}$) – die C_3 -symmetrische Hälften von C_{60} – berichtet worden, wobei eine gewisse Reaktivität an der Peripherie der Schale nachgewiesen wurde.^[9b,d,14] Bei allen anderen Studien zur Komplexbildung wurde Corannulen als Modellverbindung verwendet. In dieser Hinsicht sind die Berichte über die Synthese und Strukturaufklärung der größeren Untereinheiten von C_{60} , Pentaindenocorannulen ($C_{50}H_{20}$) und Tetraindenocorannulen ($C_{44}H_{18}$) aus dem Jahr 2007 sehr vielversprechend.^[15] Ihre ausgedehnten π -Kohlenstoffoberflächen sollten sehr tiefe Hohlräume bilden, in denen Metallzentren eingebettet werden können. Derartige Einschlussreagentien sollten in Bereichen wie molekulare Elektronik und Kernspintomographie, Katalyse sowie als Speicher- und Transportform für Reagentien Anwendung finden.

Es soll noch ein weiteres wichtiges Ergebnis der innovativen Studie von Hirao und Mitarbeitern hervorgehoben werden. Da zu erwarten ist, dass große Polyarene wenig flüchtig und löslich sind, könnten Metallierungsreaktionen in Lösung oder in der Gaspause nur eingeschränkt anwendbar sein. Die erste erfolgreiche festkörperchemische Koordination eines Metallzentrums im Inneren einer Schale zeigt jedoch eine Alternative auf. Für größere Schalen sollten neuartige Präparationsmethoden auf der Grundlage von Festkörperreaktionen entwickelt werden, um Metallzentren gezielt an bestimmten Stellen auf gekrümmten polyaromatischen Oberflächen zu binden.

Online veröffentlicht am 23. Januar 2008

-
- [1] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134; b) A. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2123; c) K. Lee, H. Song, J. T. Park, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 78.
 - [2] a) P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235; b) Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843; c) V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868.
 - [3] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380; b) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082; c) T. J. Seiders, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754.
 - [4] a) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878; b) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11580.
 - [5] a) A. Ceccon, A. Gambaro, F. Manoli, A. Venzo, D. Kuck, T. E. Bitterwolf, P. Ganis, G. Valle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 233; b) R. C. Dunbar, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9809; c) U. Deva Priyakumar, M. Punagai, G. P. Krishna Mohan, G. Nahriri Sastry, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3037.
 - [6] T. J. Seiders, K. K. Baldridge, J. M. O'Connor, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4781.
 - [7] P. A. Vecchi, C. M. Alvarez, A. Ellern, R. J. Angelici, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4497.
 - [8] a) J. S. Siegel, K. K. Baldridge, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10644; b) B. Zhu, A. Ellern, A. Sygula, R. Sygula, R. J. Angelici, *Organometallics* **2007**, *26*, 1721.
 - [9] a) M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, J. Mack, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3375; b) M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, L. Peng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5477; c) M. A. Petrukhina, Y. Sevryugina, A. Yu. Rogachev, E. A. Jackson, L. T. Scott, *Organometallics* **2006**, *25*, 5492; d) M. A. Petrukhina, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1690.
 - [10] M. A. Petrukhina, Y. Sevryugina, A. Yu. Rogachev, E. A. Jackson, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7208.
 - [11] E. L. Elliott, G. A. Hernandez, A. Linden, J. S. Siegel, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 407.
 - [12] T. Amaya, H. Sakane, T. Hirao, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8376.
 - [13] Y. Kameno, A. Ikeda, Y. Nakano, H. Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8055.
 - [14] R. M. Shaltout, R. Sygula, A. Sygula, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 835.
 - [15] E. A. Jackson, B. D. Steinberg, M. Bancu, A. Wakamiya, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 484.