

Wirte für Fullerene: maßgeschneiderte Makrocyclen und Käfige

David Canevet, Emilio M. Pérez und Nazario Martín*

Fullerene · Käfigverbindungen · Makrocyclen ·
Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

Professor Tomás Torres
zum 60. Geburtstag gewidmet

Maßgeschneiderte makrocyclische Fullerenrezeptoren erweisen sich als hochaffine Systeme für die selektive Extraktion höherer Fullerene und deren Racematspaltung sowie für die Selbstorganisation funktioneller molekularer Materialien. Dieser Kurzaufsatz fasst einige der wichtigsten Fortschritte zusammen, die auf dem Gebiet der Fullerenwirte erzielt wurden.

1. Einleitung

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1985 stehen die Fullerene im Fokus der chemischen Forschung,^[1] und sie brachten Kroto, Kurl und Smalley im Jahr 1996 einen der „schnellsten“ Nobelpreise der Chemie ein. Ein beträchtlicher Teil der Forschungen galt dabei der Fähigkeit von Fullerenen, als Elektronenakzeptoren zu wirken.^[2] Gegenwärtig sind Fullenderivate das Maß der Dinge für n-leitende Materialien für die Herstellung organischer photovoltaischer Bauelemente.^[3,4]

Die Suche nach molekularen Rezeptoren für Fullerene begann sieben Jahre nach der Entdeckung von C₆₀, unmittelbar nachdem C₆₀ durch Lichtbogen-Verdampfung von Graphit in ausreichenden Mengen verfügbar wurde.^[5] Aus Sicht der molekularen Erkennung sind Fullerene sehr eigentümliche Gastmoleküle. Aufgrund ihrer ungewöhnlichen Form (annähernd kugelförmig) und chemischen Eigenschaften (unpolare Polyene) beschränken sich die nichtkovalenten Kräften, die zur ihrer Bindung herangezogen werden können, auf Dispersionskräfte (π - π - und Van-der-Waals-Kräfte).^[6] Geeignete Fullerenwirte haben deshalb unpolare Kavitäten passender Größe zur Aufnahme des Fulleren mit vorzugsweise aromatischen Erkennungseinheiten.

Im Jahr 1992 beschrieben Ringsdorf et al. die ersten gezielt entwickelten Wirte zur Aufnahme von Fullerenen.^[7]

Deren Rezeptoren beruhten auf einem makrocyclischen Azakronenether, in dem die Stickstoffatome mit aromatischen Gruppen alkyliert oder acyliert und weiterhin mit langen Alkylketten substituiert waren, wodurch sich ein lipophiler „Kelch“ bildete. Zur gleichen Zeit beschrieben Wennerström und Mitarbeitern die Bindung von C₆₀ durch zwei Einheiten γ -Cyclodextrin, wodurch die Solubilisierung der Fullerene in Wasser ermöglicht wurde.^[8] Auch die Gruppen von Raston und Shinkai berichteten in diesem Zeitraum unabhängig voneinander über die selektive Reinigung von C₆₀ vom Fullerenruß durch die selektive Bindung mit *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren.^[9] Das letztere Beispiel regte zur Verwendung von Calixarenen, Calixnaphthalinen, Resorcinarenen, Cyclotrivytrien (CTVs) und Cyclodextrinen für die Entwicklung von Fullerenrezeptoren an, die Bindungskonstanten im Bereich von $\lg K_a = 1-3$ in apolaren Lösungsmitteln aufwiesen. Die einschlägige Literatur wurde bereits in exzellenten Aufsätzen erfasst und wird hier nicht ausführlich diskutiert.^[10,11] Die Konstruktion makrocyclischer Wirte ist eine bewährte Strategie zur Verbesserung sowohl der Affinität als auch der Selektivität von Wirtssystemen.^[11] Folglich wurden in den letzten Jahren auch neue Generationen makrocyclischer Fullerenrezeptoren entwickelt, die den Fokus dieses Kurzaufsatzes bilden.

2. Vollständig organische Makrocyclen

2.1. Aren-Rezeptoren

Wie eingangs erwähnt, sind Calixarene und CTVs schon seit langem als wirksame Fullerenrezeptoren bekannt. Die Möglichkeit, zwei oder mehr dieser Einheiten miteinander zu verbinden, um die Affinität und Selektivität des Rezeptors für Fullergäste zu verbessern, wurde von Matsubara et al. mit der CTV-Einheit^[12] und von Wang und Gutsche mit Calixaren-Derivaten untersucht.^[13] Im erstgenannten Fall beschrieben die Autoren die Erkennungseigenschaften der CTV-Wirte **1-3** (Abbildung 1). Überraschenderweise beob-

[*] Dr. D. Canevet, Dr. E. M. Pérez, Prof. N. Martín
IMDEA-Nanociencia, Facultad de Ciencias
Ciudad Universitaria de Cantoblanco
Avda. Fco. Tomás y Valiente, 7, 28049 Madrid (Spanien)
Dr. E. M. Pérez, Prof. N. Martín
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química
Universidad Complutense, 28040 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 91-394-4103
E-Mail: nazmar@quim.ucm.es
Homepage: <http://www.ucm.es/info/fullerene/>

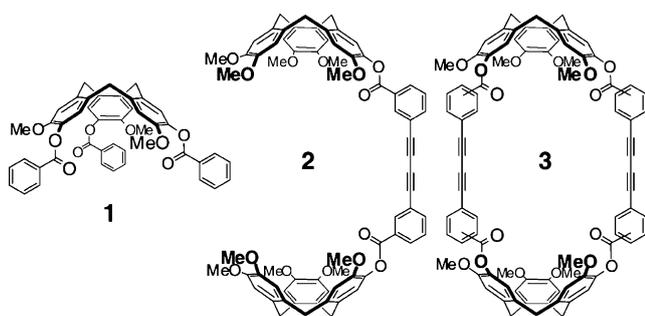


Abbildung 1. Strukturen der Verbindungen 1–3.

achteten sie keine signifikanten Änderungen im Bindungsvermögen. Zum Beispiel zeigt Derivat **2** im Vergleich mit CTV **1** nur eine kleine Verbesserung der Affinität für C_{60} ($\lg K_a = 4.26$ bzw. $\lg K_a = 3.95$ in Benzol bei 298 K).^[12a,b] Auch die Einführung eines zweiten Linkers in **m-3** führt zu keiner wesentlichen Erhöhung der Bindungskonstante, die unter identischen experimentellen Bedingungen $\lg K_a = 4.29$ beträgt.^[12c] Ursache für dieses Verhalten sind vermutlich die langen und starren 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin-Linker, die die synergistische Bindung durch beide CTV-Einheiten verhindern. Diese Vermutung wird auch durch die Tatsache gestützt, dass C_{60} durch die Käfigverbindung **p-3** schlechter gebunden wird als durch **1** ($\lg K_a = 3.79$ unter den gleichen Bedingungen). In diesem Sinne wäre wohl die Reduktion des Butadiin-Linkers auf sein Alkylanalogon interessant gewe-

sen, wie es später für makrocyclische Porphyrin-Dimere beschrieben wurde.^[14] Im Fall von Wang und Gutsche^[13] waren die Ergebnisse sogar noch schlechter, da ihre [4]- und Calix-[6]aren-Käfige keinerlei Affinität für C_{60} zeigten, was ebenfalls der zu geringen Flexibilität der Linker zugeschrieben werden kann.

Trotzdem sollte man nicht vergessen, dass Starrheit nicht notwendigerweise ein Problem darstellen muss. Gesetzt den Fall, dass die Größe und Form des Rezeptors zur Größe des Gastes passt, und dass dieser Zugang zur Kavität des Wirtes hat, kann Starrheit durchaus von Vorteil sein. In der Tat zeichnet sich ein unflexibler Wirt durch einen hohen Grad an Vororganisation aus, was zur Bildung stabilerer Komplexe führt.

Dieses Konzept wurde von Kawase et al. am Beispiel der Cyclo-*p*-phenylacetylene (CPPA) beschrieben.^[15] Anhand von UV/Vis-Titrations wurde gezeigt, dass das sehr starre Cyclo-*p*-hexaphenylacetylen-Gerüst ein guter Wirt für [60]- und [70]Fullerene ist (Bindungskonstanten von $\lg K_a = 4.2$ und 4.3 in Benzol bei Raumtemperatur).^[15b,c] Zusätzlich wurden auch Fluoreszenzmessungen durchgeführt, und bei Zugabe von Aliquoten von C_{60} wurde ein Abfall der Emissionsintensität beobachtet. Die dazugehörige Stern-Volmer-Konstante^[6] lag bei $\lg K_{SV} = 4.8$. Zum Vergleich: die Stern-Volmer-Konstante für C_{70} war höher ($\lg K_{SV} = 5.1$), was mit der leicht höheren Affinität von Cyclo-*p*-hexaphenylacetylen für C_{70} übereinstimmt.



David Canevet (rechts) wurde 1984 in Angers, Frankreich, geboren. Er promovierte bei Professor Marc Sallé an der Universität Angers über multifunktionelle elektroaktive Gelbildner und responsive TTF-Fluorophor-Verbindungen für molekulare Logikelemente. 2010 wechselte er in die Gruppe von Professor Nazario Martín, um an elektronenreichen Pinzettenmolekülen zur Aufnahme von Kohlenstoffnanostrukturen zu forschen. Seine Forschungsinteressen umfassen Wirt-Gast-Wechselwirkungen, Organogele, Donor-Akzeptor-Systeme und die supramolekulare Chemie im Allgemeinen.

Emilio M. Pérez (links) studierte Chemie an der Universidad de Salamanca (BSc 2000; MSc 2001 bei Prof. Joaquín R. Morán) und promovierte 2005 bei Prof. David A. Leigh an der University of Edinburgh. Seine Dissertation wurde mit dem IUPAC Prize for Young Chemists ausgezeichnet. 2005 wechselte er als Postdoc in die Gruppe von Prof. Nazario Martín an der Universidad Complutense de Madrid, und seit 2008 ist er Ramón-γ-Cajal-Forscher am IMDEA-Nanoscience. Seine Forschungsinteressen umfassen die Selbstorganisation funktioneller Materialien und die Konstruktion molekularer Maschinen.

Nazario Martín (Mitte) ist Professor für Chemie an der Universidad Complutense de Madrid und stellvertretender Direktor des IMDEA-Nanoscience. Seine Forschungsinteressen gelten der kovalenten und supramolekularen Chemie von Kohlenstoffnanostrukturen mit Bezug auf neue Reaktivitäten und Chiralität, Elektronentransferprozesse, Photovoltaik-Anwendungen und Nanowissenschaften. Er ist Mitglied der Real Academia de Doctores de España, der Royal Society of Chemistry und Präsident der Real Sociedad Española de Química.

Das Bindungsvermögen cyclischer *p*-Arylacetylene gegenüber Fullerenen könnte durch rationale Veränderung der Wirtstruktur deutlich verbessert werden.^[15c] In einigen Fällen wurde die Größe der aromatischen Oberfläche des Wirtes erhöht, indem einige der Phenyleinheiten durch Naphthyleinheiten ersetzt wurden. Auf diese Weise werden die für die Erkennung verantwortlichen Dispersionskräfte verstärkt, und der Rezeptor **4a** vermochte C₆₀ mit einer Bindungskonstante von lg K_a = 5.0 in Benzol bei Raumtemperatur zu binden. Die supramolekulare Verbindung **4a·4b** erwies sich als ein sehr wirksamer Rezeptor für C₆₀ und führte zu der „zwiebelartigen“ Kohlenstoffnanostuktur C₆₀·**4a·4b** (Abbildung 2).^[15c]

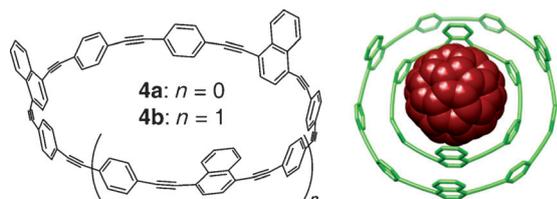


Abbildung 2. Die Verbindungen **4a, b** (links) und eine Darstellung ihrer zwiebelartigen supramolekularen Nanostruktur mit C₆₀ (rechts). Kohlenstoffatome des Wirtes sind grün gezeichnet, C₆₀ ist dunkelrot dargestellt.

Erst kürzlich beschrieben Pasini und Mitarbeiter verschiedene chirale Rezeptoren, die aus zwei^[17a] oder drei^[17b] axial-chiralen (*R*)-Binaphthyleinheiten bestehen, die über starre Abstandhalter verknüpft sind (Abbildung 3).^[17] Die Wirt-Gast-Eigenschaften dieser Rezeptoren hängen stark von der jeweiligen Molekülstruktur ab. Während z. B. Verbindung **8** mit lg K_a = 3.50 in Toluol bei 298 K an [60]Fulleren bindet, zeigt **7** unter den gleichen Bedingungen keinerlei messbare Affinität für C₆₀. Die Tatsache, dass die Makrocyclen **9b** und **9c**, also die *meta*- und *para*-substituierten Analoga, Komplexe mit C₆₀ in verschiedenen Verhältnissen bilden, veranschau-

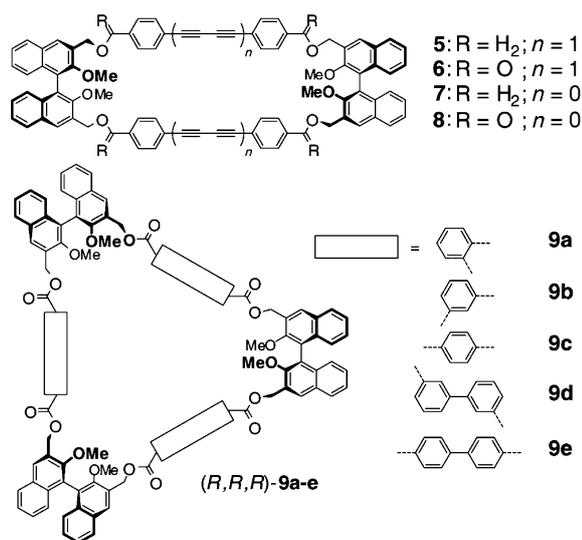


Abbildung 3. Die Binaphthylrezeptoren **5–9**.

licht gut, wie eine kleine strukturelle Veränderung einen großen Unterschied in den Bindungseigenschaften bewirken kann. **9c** bindet [60]Fulleren in einem 1:1-Verhältnis, während **9b**·C₆₀ als Mischung von Komplexen in verschiedenen Verhältnissen existiert. Unter Verwendung der Hill-Gleichung berechneten die Autoren die effektive Bindungskonstante pro Bindungsvorgang zu lg K_{app} = 3.1 in Toluol bei 298 K und einen Hill-Koeffizienten von 2.9, den die Autoren dahingehend interpretieren, dass im Mittel 2.9 Moleküle von **9b** mit dem Fulleren-Gast wechselwirken.^[18] Über die einfachen Erkennungseigenschaften hinaus liegt die interessanteste Eigenschaft dieser Wirte wahrscheinlich in der inhärenten Chiralität. Circular dichroismusstudien mit **9**·C₆₀ zeigten einen Cotton-Effekt in den Absorptionsbanden, der für C₆₀ ungewöhnlich ist. Eine solche chirale Induktion eröffnet vielversprechende Perspektiven sowohl für die Racematspaltung höherer Fullere als auch für die Entwicklung neuer Methoden zur enantioselektiven Funktionalisierung dieser Kohlenstoffnanostrukturen.^[19]

2.2. Aromatische Heterocyklen für die Fullerenerkennung

Abgesehen von Porphyrin-basierten makrocyclischen Wirten, die in Abschnitt 3 besprochen werden, wurden in letzter Zeit auch stickstoffhaltige Heterocyklen wie Pyridin und Pyrrol für die Herstellung von Fullerenwirten verwendet. Die Wechselwirkung zwischen dem Wirt und dem C_n-Gast ist im Allgemeinen das Ergebnis von Dispersionskräften. Als Folge davon ist es sehr wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Heteroatomen in den aromatischen Einheiten die elektronische Verteilung und Polarisierbarkeit des entsprechenden Rezeptors und somit seine Bindungseigenschaften verändert. In diesem Zusammenhang beschrieben Wang et al. zwei Substanzklassen, die Azacalix[*m*]aren[*n*]pyridine und die Azacalix[*n*]pyridine.^[20] Die Herstellung der Derivate **10a** und **10b** (Abbildung 4) ist erstaunlich einfach, und beide werden ausgehend von 1,3-Diaminobenzol und 2,6-Dibrompyridin in drei Schritten gewonnen.^[21] Im Gegensatz zu **10b** führt die Zugabe von **10a** zu einer C₆₀-Lösung zu keiner Farbveränderung. Das lässt darauf schließen, dass mit dem kleineren Makrocyclus **10a** keine Wechselwirkung stattfindet, was durch UV/Vis- und Fluoreszenz-Titrationen bestätigt wurde. Diese Studien demonstrieren, dass **10b** sowohl mit C₆₀ als auch C₇₀ 1:1-Komplexe bildet. Die Autoren nennen Bindungskonstanten von lg K_{SV} = 4.8 für C₆₀ bzw. 5.1 für C₇₀ in

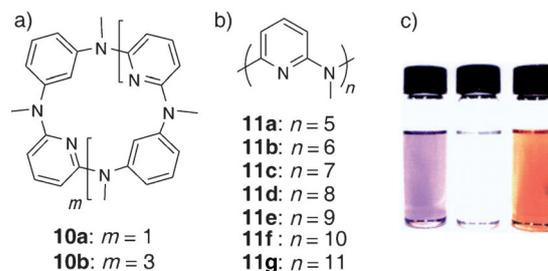


Abbildung 4. a, b) Die Makrocyclen **10** und **11** mit Pyridinringen und c) Lösungen von C₆₀ (links), **10b** (Mitte) und C₆₀·**10b** (rechts).

Toluol bei 298 K, wobei sie allerdings den Effekt einer möglichen dynamischen Fluoreszenzlöschung vernachlässigen.^[16] Später beschrieb die gleiche Gruppe die Synthese einer neuen Reihe von Makrocyclen, die nur aus Pyridinringen aufgebaut sind (**11a–g** in Abbildung 4).^[22] Die Erkennungseigenschaften dieser Wirte gegenüber Fullerenen wurden mit Fluoreszenzspektroskopie untersucht, wobei nur statische Fluoreszenzlöschung berücksichtigt wurde. Überraschenderweise offenbarte diese erschöpfende Untersuchung keine signifikanten Unterschiede zwischen den Rezeptoren **11a–g** bezüglich der Fullenerkennung, obwohl ihre Durchmesser (zumindest im festen Zustand) sehr unterschiedlich sind. Die gleiche Bewertung konnte für zwei Fullerenrezeptoren getroffen werden, die mit einer und zwei Calix[1]aren[4]pyridin-Einheiten ausgestattet sind, wie sie von der gleichen Gruppe beschrieben wurden.^[23] In diesem Fall ermittelten die Autoren eine geringere Bindungskonstante für denjenigen Wirt, der aus zwei Erkennungseinheiten aufgebaut war.

Die 1,8-Naphthyridin-Einheit ist ein anderes Beispiel eines stickstoffhaltigen Aromaten, der kürzlich zur Herstellung von **12**, einem Rezeptor mit zwei Triptycenen-Einheiten, verwendet wurde (Abbildung 5).^[24] Der Erkennungsvorgang wurde durch Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen, die zeigte, dass **12** beide Fullerene in einem 1:1-Verhältnis mit $\lg K_{SV} = 4.9$ in Toluol bei Raumtemperatur bindet.

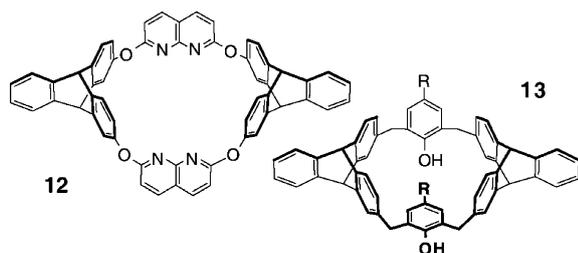


Abbildung 5. Starre Makrocyclen aus Triptyceneeinheiten, die von Chen und Mitarbeitern vorgeschlagen wurden.

Die Rolle des Triptycenen-Fragments im Erkennungsprozess lässt sich auch anhand von Verbindung **13** verdeutlichen,^[25] dessen Struktur mit der des Calix[6]arens vergleichbar ist. **13** bildet mit C_{60} und mit C_{70} 1:1-Einlagerungskomplexe, während Calix[6]aren beide Fullerene in einem 2:1-Verhältnis bindet. Dieses besondere Verhalten ergibt sich aus der Starrheit der Triptycenen-Einheiten, die die Bildung der Doppelkegel-Konformation verhindert, wie sie bei den 2:1-Einlagerungskomplexen zwischen Calix[6]aren und Fullerenen beobachtet wird. Wir glauben, dass dank des hohen Grades an Vororganisation, die durch diese Einheiten verursacht wird und die vermutlich sowohl die Affinität als auch die Selektivität der Rezeptoren erhöht, die Triptycenen-Rezeptoren attraktive Wirte für zukünftige Entwicklungen in der supramolekularen Chemie der Fullerene sind.

Zu Pyrrol-basierten makrocyclischen Fullerenrezeptoren gibt es bislang nur wenige Berichte. Das erste Beispiel wurde von Sessler, Jeppesen und Mitarbeitern mit dem Derivat **14** beschrieben, das durch die Verbindung von vier Tetrathiafulvalen-Einheiten zu einem Calix[4]pyrrol-Gerüst erhalten

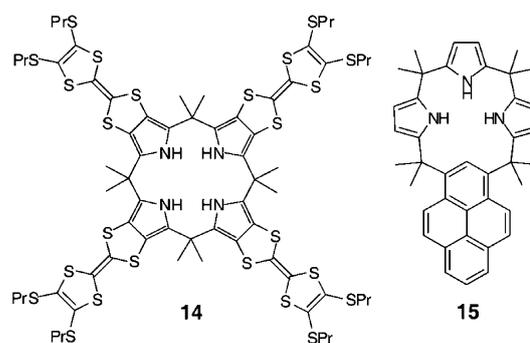
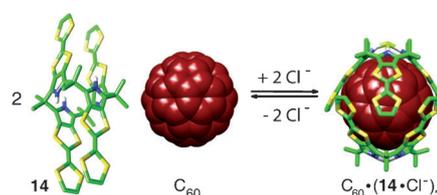


Abbildung 6. Das Calix[4]Pyrrol **14** und der Rezeptor **15**.

wurde (Abbildung 6).^[26] Die Verbindung **14** liegt in Lösung hauptsächlich in der 1,3-alternierenden Konformation vor und wechselwirkt nur sehr schwach mit C_{60} . Dennoch ist es dank der Affinität von Calix[4]pyrrol für Chlorid-Ionen möglich, dieses Molekül in seine Kegelkonformation umzuschalten, was zu der tiefen und elektronenreichen Kavität $14 \cdot Cl^-$ führt (Schema 1).



Schema 1. Verkapselung und Freisetzung von Fulleren durch Komplexierung und Ausfällung von Chlorid-Ionen. C grün, S gelb, N blau, H weiß, Cl hellgrün, C_{60} dunkelrot.

Die Autoren zeigten, dass C_{60} in Dichlormethan von zwei Einheiten von $14 \cdot Cl^-$ umgeben ist und dass die Bildung des 2:1-Komplexes durch zwei sequentielle Gleichgewichte geregelt wird, die $C_{60} \cdot (14 \cdot Cl^-)$ ($\lg K_1 = 3.4$) und $C_{60} \cdot (14 \cdot Cl^-)_2$ ($\lg K_2 = 4.1$) ergeben. Weitere Erfolge wurden später unter Ausnutzung der Eigenschaften von Verbindung **14** erzielt.^[27] Zum Beispiel war es möglich, die Verkapselung und die Abgabe des Fullereingastes durch eine Komplexierungs-/Ausfällungs-Sequenz zu kontrollieren (Schema 1).^[27b] Ausgehend von einer Mischung von **14** und C_{60} bewirkte die Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid den Einschluss des Gastes im Innern von $C_{60} \cdot (14 \cdot Cl^-)_2$, während die anschließende Zugabe von Natriumtetraphenylborat die Chlorid-Ionen ausfällt und dabei das freie Fullerene und **14** in seiner 1,3-alternierenden Konformation regeneriert.

Im letzteren Beispiel ist das Erkennungsereignis zweifellos das Resultat sowohl der Form des Rezeptors, der den konvexen Fullereingast umschließt, als auch des elektronenreichen Charakters des Wirtes, der vier Tetrathiafulvalen-Einheiten enthält. Tatsächlich ist auch die elektronische Komplementarität relevant, wenn man solche Rezeptoren entwickeln will, da Fullerene gut bekannte Elektronenakzeptoren sind. Das Calix[4]pyrrol selbst wechselwirkt nicht mit C_{60} , egal ob mit oder ohne Chlorid-Ion. Infolgedessen war es bis vor kurzem nicht klar, ob die Pyrrolringe am Erken-

nungsprozess beteiligt sind oder nicht. Der Makrocyclus **15**, der zunächst als Fluoridrezeptor entwickelt worden war, besteht aus drei Pyrrol- und einer Pyreneinheit und bildet die stabilen 1:1-Komplexe $C_{60} \cdot (15 \cdot F^-)$ und $C_{70} \cdot (15 \cdot F^-)$ in einer Mischung aus $[D_8]$ Toluol/ CD_3CN (95:5).^[28] In Anbetracht der Tatsache, dass weder Calix[4]pyrrol noch Pyren alleine in der Lage sind, mit Fullerenen stabile Komplexe zu bilden, bestätigt das Beispiel **15** zweifellos, dass die Pyrrolringe zur Erkennung von Fullerenen beitragen.

2.3. π -Expandierte TTF-Wirte

Obwohl das Tetrathiafulvalen(TTF)-haltige Derivat **14** sich als wirksamer Rezeptor für [60]Fulleren erwiesen hat, leiden die meisten TTF-Derivate an der Planarität und der eher kleinen Oberfläche der elektroaktiven Einheit, die zu relativ geringen Wechselwirkungen zwischen dem TTF-Wirt und dem Fullerengast führt.^[29] In diesem Zusammenhang erwies sich die Verbindung **16**, ein π -expandiertes TTF-Derivat (exTTF) mit einer konkaven aromatischen Gestalt, die komplementär zur konvexen Oberfläche von Fullerenen ist, als ein außergewöhnlich erfolgreicher Baustein für Fullerenwirte (Abbildung 7).^[30,31]

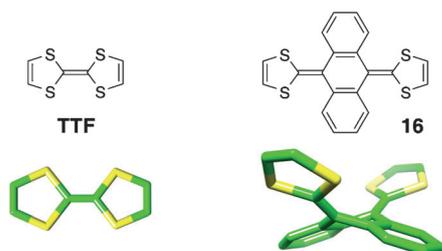


Abbildung 7. a) Die Strukturen von TTF- und exTTF-Bausteinen; b) ihre optimierte Geometrie (PM3, Hyperchem). Die Farbkodierung entspricht der von Schema 1.

Verglichen mit den Cyclotrivyatriylen-Rezeptoren **1–3** zeigen die Derivate **16–20** (Abbildung 7 und Abbildung 8) ein deutlich anderes Bindungsvermögen. Trotz seiner geometrischen und elektronischen Komplementarität bildet das Monomer **16** keinen stabilen Komplex mit Fullerenen.^[31] Gleichwohl profitiert Verbindung **17**, ein exTTF-Pinzettenmolekül, von dem synergistischen Effekt der beiden Einheiten, die C_{60} mit einer Bindungskonstante von $\lg K_a = 3.5$ in Chlorbenzol bei Raumtemperatur binden, was relativ hoch ist, wenn man die fehlende Vororganisation berücksichtigt.^[31] Dieses Ergebnis inspirierte uns zur Entwicklung des Makrocyclus **18b**, einem vororganisierten Wirt, der den entropischen Aufwand verringern soll, der mit der Zusammenführung der beiden exTTF-Einheiten verbunden ist. Diese Strategie erwies sich als lohnenswert, da der Makrocyclus **18b** einer der besten, vollständig organischen Rezeptoren ist, die je beschrieben wurden. Er hat eine Bindungskonstante von $\lg K_a = 6.5$ in Chlorbenzol, das ein sehr gutes Lösungsmittel für Fullerenen ist, und bis zu $\lg K_a = 7.5$ in Benzonitril, das ein weniger konkurrierendes Lösungsmittel ist.^[32]

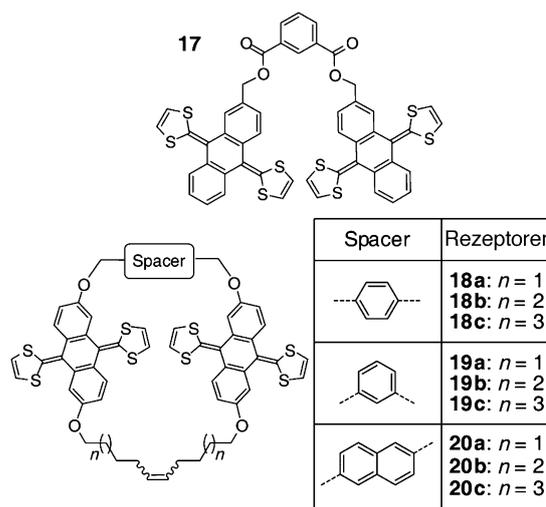


Abbildung 8. Die erweiterten TTF-Rezeptoren **17–20**.

Wir haben die Erkennungseigenschaften einer ganzen Familie von exTTF-Makrocyclen **18–20** gründlich untersucht, indem wir systematisch die Abstandhalter (*p*-Phenyl, *m*-Phenyl und 2,6-Naphthyl) und die Alkenylkettenlänge ($n = 1, 2, 3$) variierten.^[33] Diese Studie erlaubte uns die Entdeckung einiger bemerkenswert effizienter makrocyclischer Fullerenwirte (z. B. bindet **20c** C_{70} mit $\lg K_a = 6.1$ in Chlorbenzol bei Raumtemperatur). Wir konnten auch zeigen, dass kleine strukturelle Änderungen zu wichtigen Änderungen des Bindungsvermögens führen. Zum Beispiel bindet **18c** mit einer Bindungskonstante von $\lg K_a = 3.5$ an C_{60} , die drei Größenordnungen kleiner ist als die seines nahen Verwandten **18b**. Zusätzlich zu den sehr unterschiedlichen Bindungskonstanten in dieser Reihe von Makrocyclen haben wir auch Änderungen der Verhältnisse in den Komplexen gefunden. Zum Beispiel binden sowohl **18a** als auch **19a** [60]Fullerene in einem 1:1- bzw. [70]Fullerene in einem 2:1-Verhältnis. Eine andere Situation ergibt sich mit **20a**, das mit beiden Fullerenen 1:1-Komplexe bildet, weil es einen geringfügig größeren Durchmesser hat.

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Mukherjee und Mitarbeitern ist es wohlbekannt, dass Fullerenen mit Kronenether-Derivaten wechselwirken.^[34] Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft konnten wir einen sehr guten Wirt für [60]- und [70]Fullerene beschreiben, der zwei Kronenethereinheiten um ein zentrales exTTF beinhaltet.^[35] Auf diese Weise ermöglichen die synergistischen n - π - und π - π -Wechselwirkungen der Kronenether und exTTF die Bindung von C_{60} und C_{70} mit einer mikromolaren Affinität in Chlorbenzol.

In Bezug auf Kronenether-Makrocyclen möchten wir zum Schluss einen wichtigen Durchbruch hervorheben, der von Akasaka und Mitarbeitern mithilfe endohedraler Fullerenen erreicht wurde.^[36] Die Autoren beschreiben die selektive Ausfällung von $La@C_{82}$ und $La_2@C_{80}$ in Gegenwart des Azakronen-Derivats 1,4,7,10,13,16-Hexaazacyclooctadecan, was die Trennung mit HPLC-Techniken vereinfacht. Diese Erkenntnisse sind äußerst wichtig für eine breitere Verwendung endohedraler Fullerenen.

3. Metallhaltige Makrocyclen

3.1. Porphyrin-Rezeptoren

Ein deutlicher Anteil der bis heute beschriebenen Fullerenwirte hat sich die Wechselwirkungen von Porphyrin mit Fullerenen zunutze gemacht.^[37] Im Jahr 1999 synthetisierten Aida, Saigo und Mitarbeiter ein cyclisches Dimer eines Zinkporphyrins (**21**, Abbildung 9) und untersuchten dessen

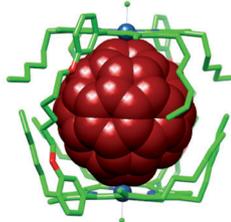
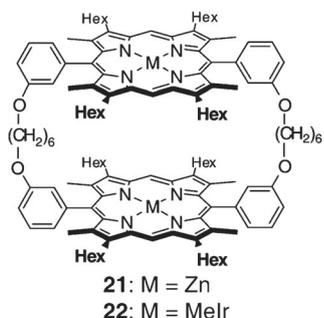


Abbildung 9. Die Strukturen der Verbindungen **21** und **22** (links) und die Kristallstruktur des Komplexes C_{60} -**22** (rechts). Die Farbkodierung entspricht der von Schema 1; Ir blaue Kugeln.

Bindung mit C_{60} .^[14] Verbindung **21** war zu dieser Zeit der beste Wirt für Fullerenen mit einer Bindungskonstante von $\lg K_a = 5.8$ in Benzol bei Raumtemperatur. Dieses Ergebnis eröffnete einen Zugang zur Entwicklung einer ganzen Familie cyclischer Metalloporphyrin-Dimere mit herausragenden Eigenschaften. Eine umfangreiche Zusammenfassung solcher Systeme bis 2007 wurde bereits veröffentlicht,^[38] und wir konzentrieren uns im Folgenden nur auf die jüngsten Entwicklungen.

Tashiro, Aida und Mitarbeiter konnten zeigen, dass ein einzelnes Iridiumporphyrin in der Lage ist, mit $[60]$ Fullerenen einen 1:1-Komplex mit einer Bindungskonstante von $\lg K_a = 5.3$ in Benzol zu bilden. In Übereinstimmung mit dieser hohen Bindungskonstante für ein einzelnes Porphyrin zeigt der dimer Makrocyclus **22** (Abbildung 9) eine Bindungskonstante von $\lg K_a = 8.1$ gegenüber C_{60} in 1,2-Dichlorbenzol (*o*-DCB) bei Raumtemperatur, was bis heute den Weltrekord der Komplexstabilität darstellt.^[39] Noch wichtiger ist, dass die Strukturanalyse sowohl im festen Zustand durch Röntgenbeugung als auch in Lösung mit NMR-Spektroskopie zeigte, dass das entsprechende Porphyrin-Dimer **22** mit Fullerenen bei sehr tiefen Temperaturen η^2 -Koordinationsbindungen bildet, die den Gast zu einer ellipsoiden Form verzerren.

Eine solch leistungsfähige Familie von Rezeptoren ist für Anwendungen wie die enantioselektive Erkennung höherer Fullerenen vielversprechend. Um dies zu erreichen, ist die Einführung von Asymmetrie nötig, was für cyclische Porphyrinwirte auf elegante Weise mit den Verbindungen **23–25** realisiert wurde (Abbildung 10). Die Chiralitätszentren wurden hierbei nicht in die Peripherie des Wirtes, sondern in den Porphyrinring eingeführt, der direkt mit der Elektronenwolke des Fulleren wechselwirkt. Durch Untersuchung der Wechselwirkungen dieser Wirte mit dem kleinsten chiralen Fulleren

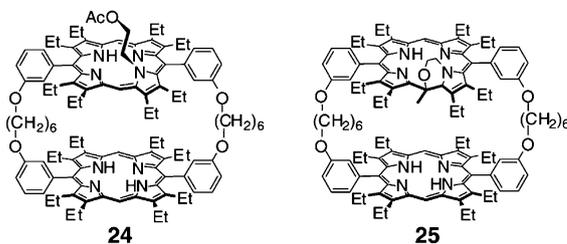
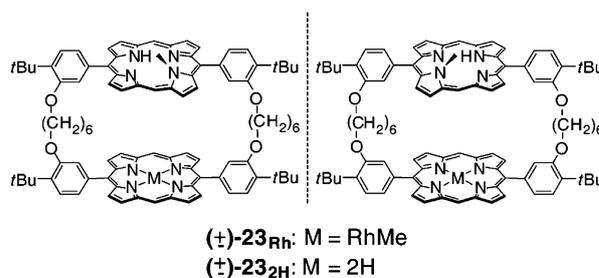


Abbildung 10. Die Strukturen der chiralen Derivate **23–25**.

eren C_{76} konnten Aida und Mitarbeiter zeigen, dass **23**_{Rh} nicht nur für die Detektion von Chiralität in einer racemischen Mischung geeignet ist, sondern auch zur Quantifizierung des Enantiomerenüberschusses mittels NMR-Spektroskopie verwendet werden kann.^[40] Obwohl der Wirt **23**_{Rh} chiral ist und stark mit C_{76} wechselwirkt, weist er selbst keine Enantioselektivität auf. Glücklicherweise ist diese Eigenschaft ein Pluspunkt, wenn der Enantiomerenüberschuss in chiralen Fullerenmischungen quantifiziert werden soll, da für diese Anwendung die Bindungskonstanten für beide Enantiomere gleich sein müssen.

Eine zweite Generation von chiralen Wirten, **24** und **25** (Abbildung 10), wurde erst kürzlich beschrieben.^[41] Diese Rezeptoren weisen drei große Unterschiede zu **23**_{Rh} und **23**_{2H} auf: 1) Die Pyrrolringe sind in β - und β' -Position mit Ethylgruppen substituiert, 2) die Porphyrineinheiten sind nicht metalliert, und 3) die Porphyrineinheiten sind stärker verzerrt. Es ist zu erwarten, dass diese Unterschiede bei der chiralen Diskriminierung helfen, da eine Metallierung die Affinität der Porphyrinringe für Fulleren stark erhöht und somit die Selektivität reduziert. Eine stärker verzerrte Struktur sollte gegenüber beiden Enantiomeren wählerischer sein. Demzufolge würde man erwarten, dass der Makrocyclus **25**, eines der verzerrtesten Phlorin-Derivate, die je beschrieben wurden, der am besten geeignete Makrocyclus für enantioselektive Extraktionen ist. Allerdings führte in diesem Fall die Verzerrung auch zu einer Verringerung des Bindungsvermögens gegenüber C_{76} , wodurch die Extraktion verhindert wurde. Ein erster Fortschritt in dieser Hinsicht wurde im Jahr 2010 mit dem Derivat **24** erreicht, mit dem nach einer einzigen Extraktion angereicherte Fraktionen mit 7% ee an (+)- oder (–)- C_{76} erhalten wurden.^[41]

Ein neuer Ansatz besteht darin, in den Fullerenwirten die Zahl der wechselwirkenden Porphyrineinheiten innerhalb des Makrocyclus zu erhöhen. Ein erstes Beispiel wurde kürzlich mit Verbindung **26** von Anderson und Mitarbeitern beschrieben (Abbildung 11).^[42] Wie aus UV/Vis- und Fluoreszenztitrations (Abbildung 11) berechnet wurde, bietet die

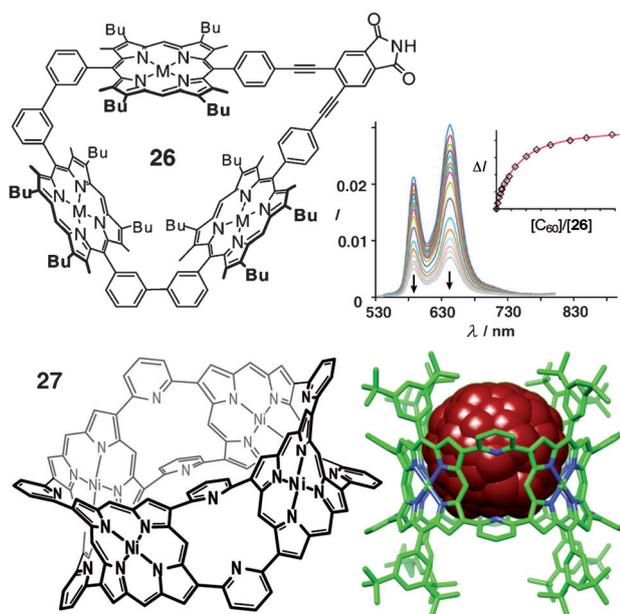
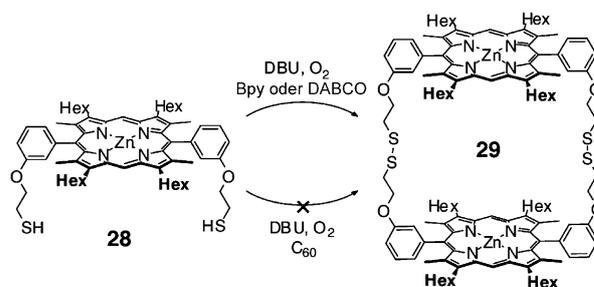


Abbildung 11. Oben: Der Rezeptor **26** mit drei Porphyrineinheiten (links) und die Entwicklung der Fluoreszenzemission von **26** (9.3×10^{-8} M) bei Zugabe von C_{60} in Toluol (rechts). Der Einschub zeigt den Angleich der Fluoreszenzänderung an eine 1:1-Bindungsisotherme (Wiedergabe nach Lit. [42]). Unten: Das „Nanofass“ **27** (links; die 3,5-Di-*tert*-butylphenyl-Substituenten wurden zur besseren Übersicht weggelassen) und die Kristallstruktur des Komplexes mit C_{60} (rechts). Die Farbkodierung entspricht der von Schema 1.

starre Struktur bemerkenswerte Vorteile für die Fulleren-erkennung. **26** weist äußerst hohe Bindungskonstanten gegenüber C_{60} ($\lg K_a = 6.2$), C_{70} ($\lg K_a = 8.2$) und C_{86} ($\lg K_a > 9$) auf (alle in Toluol bei Raumtemperatur). Der beachtliche Unterschied zwischen den Stabilitäten der Komplexe von **26** mit C_{60} und mit den höheren Fullerenen verleiht **26** einen hohen Grad an Selektivität, was in massenspektrometrischen Konkurrenzexperimenten eindrucksvoll gezeigt werden konnte.

Das von Osuka und Mitarbeitern entwickelte „Nanofass“ **27** mit vier miteinander verbundenen Porphyrinen ist bis dato der Rezeptor mit den meisten Porphyrineinheiten (Abbildung 11).^[43] Die Festkörperstrukturen von **27** und C_{60} :**27** lassen konkave Porphyrineinheiten erkennen, deren Form komplementär zu Fullerenen sind. Trotz des erwarteten synergistischen Effekts der vier konkaven Porphyrineinheiten ist die berechnete Bindungskonstante ($\lg K_a = 5.7$ in Toluol) nicht so groß wie vermutet. Die mögliche Ursache hierfür ist im Vorliegen des Nickelzentrums zu suchen, da vorangegangene Studien einen Abfall des Bindungsvermögens um eine Größenordnung zeigten, wenn in makrocyclischen Porphyrindimeren Zink durch Nickel ersetzt wurde.^[44] Die extreme Starrheit von Wirt **27** kann sich auch nachteilig auswirken, da ein gewisser Grad an Flexibilität nötig sein könnte, um die Porphyrin- C_{60} -Abstände zu optimieren.^[14]

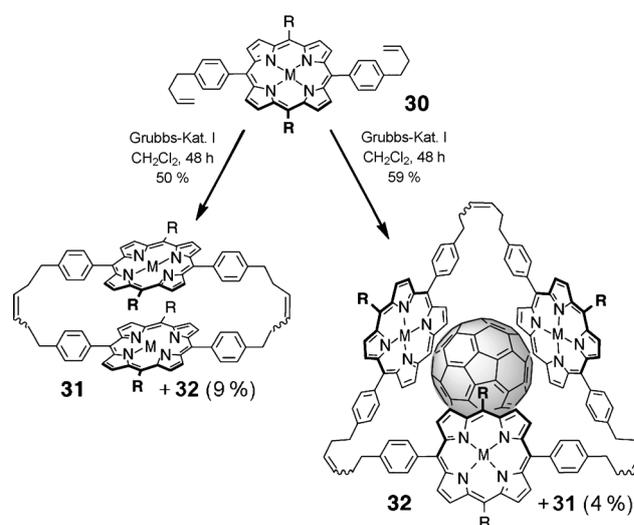
Auch in der dynamischen kombinatorischen Chemie (DCC) wurde die attraktive Porphyrin-Fulleren-Wechselwirkung erforscht.^[45] Die ersten Versuche wurden von Sanders und Mitarbeitern mit dem Vorläufer **28** (Schema 2) be-



Schema 2. Templateffekte führen zur Bildung von **29**. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

schrieben.^[46] Das Dithiol-Derivat kann in Gegenwart von Bipyridin (Bpy) oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) effizient zum cyclischen Dimer **29** umgesetzt werden. Aufgrund der starken Affinität von Fullerenen gegenüber diesem Wirt wurde auch der Einfluss von C_{60} auf das dynamische Gleichgewicht in der Reaktion zu **29** untersucht. Bedauerlicherweise reagieren die Radikale RS^{\cdot} , die während der Reaktion entstehen, mit dem Fullerenemplant, sodass die Möglichkeit, die dynamische Disulfidchemie in Gegenwart eines Fullerenemplants zu nutzen, entfällt.

Ein ähnlicher Templatanatz wurde später von Langford und Mitarbeitern verfolgt,^[47] die einen Fullerenegast als Template verwendeten, der die Porphyrinuntereinheiten vor der Cyclisierungsreaktion vororganisierte. Auf diese Weise konnte das finale Gleichgewicht in Richtung des besten Fullerenwirts verschoben werden (Schema 3).



Schema 3. Templatsynthese des Makrocyclus **32**.

Beispielsweise führt die Metathesereaktion des Porphyrin-Derivats **30** in Abwesenheit des Fullerenemplants hauptsächlich zur Bildung des makrocyclischen Dimers **31** (50% Ausbeute) und erzeugt das cyclische Trimer **32** als ein Nebenprodukt (9% Ausbeute). Wenn die gleiche Reaktion in Anwesenheit von C_{60} oder C_{70} durchgeführt wird, erhält man das Trimer **32** als Hauptprodukt (59% Ausbeute), während das Dimer **31** nun als Nebenprodukt gebildet wird (4%

Ausbeute). Die Durchführung der Reaktion mit beiden Fullerenen verändert das Endergebnis nur wenig, was wenig überraschend ist, da **32** ausreichend groß und flexibel ist, um sowohl C_{60} als auch C_{70} aufzunehmen. Zur Erweiterung dieses Konzepts wäre es von Interesse, höhere Fullerenen zu verwenden und Moleküle herzustellen, die Fulleren selektiv zu extrahieren vermögen.

Eine Erhöhung des Bindungsvermögens von Fullerenrezeptoren ist auch für die Herstellung von funktionellen Materialien interessant, obwohl es bisher in diesem Bereich nur wenige Beispiele gibt.^[48] Nach unserem Wissen wurde der Hauptteil der Arbeit auf diesem Gebiet von der Tani-Gruppe beschrieben, deren Untersuchungen sich auf die Selbstorganisation der makrocyclischen Dimere **33** und **34** konzentrierten (Abbildung 12).^[49–51] Wegen der pyridylsubstituierten

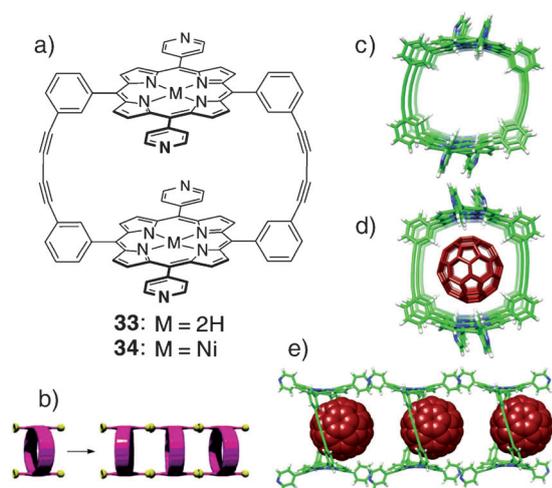


Abbildung 12. a) Die Verbindungen **33–34**, b) ihre Selbstanordnung und die Kristallstrukturen von c) **34** und d,e) C_{60} -**34**. Die Farbkodierung entspricht der von Schema 1.

Porphyrineinheiten und der Starrheit dieser Moleküle bildet sich ein Netzwerk aus $CH\cdots N$ -Wasserstoffbrücken zwischen den Pyrrol- β -Wasserstoffatomen und den Pyridyl-Stickstoffatomen. Des Weiteren entstehen π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Pyridylringen, was das Wachstum von supramolekularen Nanoröhren ermöglicht. Im Fall von **34** bleibt diese Anordnung erhalten, wenn C_{60} mit dem Wirt kokristallisiert wird.^[49] Die lineare Anordnung der Gäste in diesem Material veranlasste die Autoren, die Leitfähigkeit des entsprechenden Materials sorgfältig zu untersuchen.^[50] Diese Messungen zeigten deutlich, dass solch eine Anordnung eine anisotrope und hohe Leitfähigkeit ($\sigma = 0.72 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) entlang der Fullerenachse verursacht. Eine andere Sachlage ergibt sich, wenn C_{60} und **37** kokristallisiert werden.^[51] Im festen Zustand werden keine Nanoröhren beobachtet, und die Fullerenen sind in einer Zickzack-Anordnung organisiert. Diese Strukturänderung führt folglich zu einer verringerten Leitfähigkeit ($0.13\text{--}0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und einer geringeren Anisotropie. Im Besonderen sollten auch die Ergebnisse erwähnt werden, die mit C_{60} -**34** im Zusammenhang mit der organischen Photovoltaik erhalten wurden, da

die Autoren eine photoelektrochemische Zelle mit einer Effizienz von 0.33 % herstellen konnten.

3.2. Metallhaltige Cyclen und Käfige

In diesem Abschnitt möchten wir eine interessante Strategie zur Aufnahme von Fullerenen herausheben, die auf der Verwendung von programmierten Bausteinen beruht, die sich zu Kapseln anordnen können. Hierbei werden Metall-Ligand-Wechselwirkungen genutzt, die den einfachen Aufbau dieser Rezeptoren ermöglichen und einen Hebel bietet, mit dem die Eigenschaften des Wirtes, wie Geometrie und Löslichkeit, abgestimmt werden können.

Zur Herstellung von Fullerenrezeptoren wurde die Palladium(II)-Pyridin-Koordinationschemie aus verschiedenen Gründen häufig verwendet: 1) Die einfache Erzeugung dieser Bindungen, 2) die Möglichkeit, durch Einstellung des Winkels zwischen den Pyridylringen Zugang zu verschiedenen Wirtgeometrien zu haben, und 3) der dynamische Charakter der $Pd\cdots N$ -Bindungen, der die Einstellung des Systems auf den thermodynamisch stabilsten Zustand erlaubt.^[52] Das erste Beispiel einer solchen selbstorganisierten Kapsel wurde von Shinkai und Mitarbeitern 1999 mit dem Homooxalix-[3]aren-Komplex **36** beschrieben (Abbildung 13).^[53] Durch

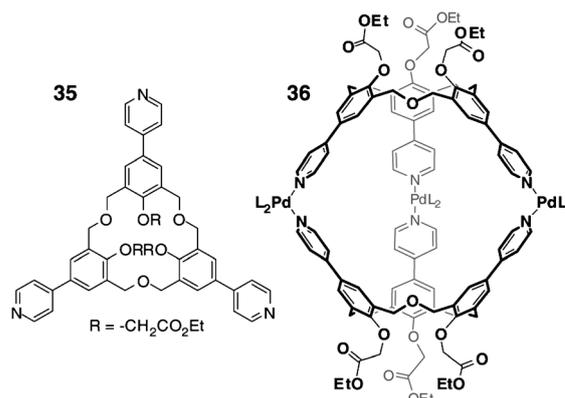
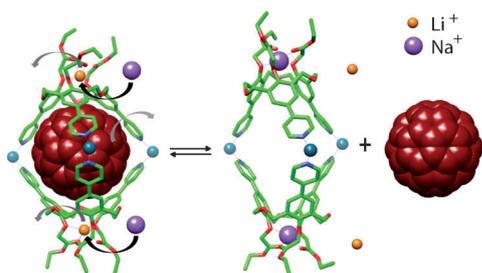


Abbildung 13. Der Metallkäfig **36** und sein Vorläufer **35**. L = 1,3-(Diphenylphosphanyl)propan.

Mischung des Liganden **35** und 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propanpalladium(II)-triflat in einem 2:3-Verhältnis wurde der durch das Metall verbundene Käfig quantitativ erhalten. Der einzige aufgenommene Gast war Fulleren C_{60} mit $\lg K_a = 1.7$ in 1,2-Dichlorethan bei 25 °C. Der Einschluss von C_{60} geht mit der Entstehung neuer Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren einher, die belegen, dass freies und gebundenes C_{60} auf der NMR-Zeitskala sogar bei so hohen Temperaturen wie 90 °C nur langsam austauschen. Demgegenüber zeigten die Signale im NMR-Spektrum des Liganden **35** kaum eine Änderung in Gegenwart von Fulleren, was bedeutet, dass die Bildung der dimeren Kapsel für das Erkennungsergebnis entscheidend ist.

Der Einfluss der Vororganisation trat in einer nachfolgenden Studie noch deutlicher hervor.^[54] Die Käfigstruktur **36** wurde am unteren Rand des Homooxalix[3]aren-Gerüsts

mit $\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ -Ketten funktionalisiert, die es den Autoren erlaubte, den Effekt der Alkalimetallkomplexierung an diesen Stellen zu quantifizieren. Wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet wurde, führt die Zugabe des kleinen Lithiumkations zu einer Spreizung der 4-(4-Pyridyl)phenyl-Einheiten, was wiederum zu einer Verstärkung der Mehrpunktwechselwirkung zwischen dem Fulleren und seinem Wirt führt ($\lg K_a = 3.3$ in 1,2-Dichlorethan bei 25°C). Anders als Lithium verengt das größere Natriumkation die Kavität und verringert die Bindungskonstante um fast drei Größenordnungen ($\lg K_a = 0.7$ in 1,2-Dichlorethan bei 25°C). Überdies nutzten die Autoren diese Eigenschaft für Konkurrenzexperimente mit C_{60} ($\mathbf{36-Li}$)₂ und einem Überschuss Natriumperchlorat (Schema 4). Dieses Experiment ergab eine Verringe-



Schema 4. Freisetzung von C_{60} aus $(\mathbf{36-Li})_2$ durch Komplexierung von Natrium. Die Farbkodierung entspricht der von Schema 1; O rot, Pd hellblau, Li orange, Na violett.

rung des $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals, das mit eingeschlossenem C_{60} assoziiert wird, von 40% auf 10% im Vergleich zur gesamten Gastkonzentration. Später wurde eine ähnliche Kapsel ($\mathbf{37}$) von Pirondini et al. aus einem Resorcinaren-Derivat hergestellt (Abbildung 14).^[55] Einkristalle dieses Metallkäfigs

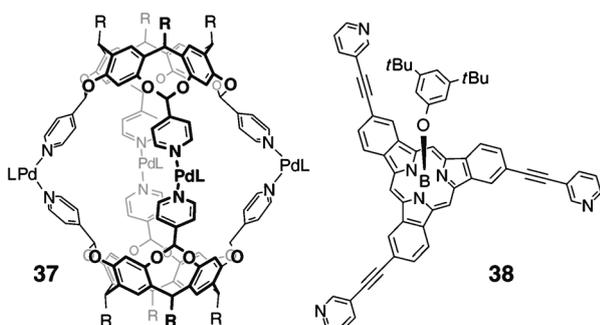
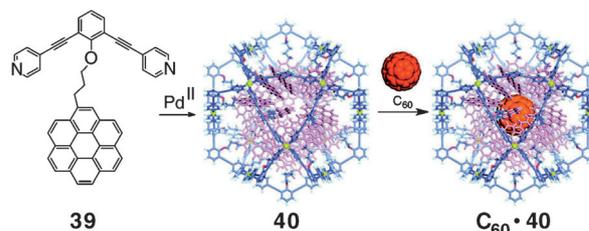


Abbildung 14. Strukturen des Metallkäfigs $\mathbf{37}$ und des Subphthalocyanins $\mathbf{38}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{L} = 1,3$ -(Diphenylphosphanyl)propan).

wurden erhalten, und Röntgenbeugungsstudien offenbarten einen Durchmesser der Kavität von ungefähr 1.2 nm, was für die Aufnahme eines C_{60} -Derivats passend ist. Unter Verwendung von Methanfulleren-Derivaten als Gäste konnte diese Aussage bestätigt werden. Sowohl in den $^1\text{H-NMR}$ - als auch den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren treten eine Reihe neuer Signale auf, und im Massenspektrum konnte der Fulleren-Einchlusskomplex detektiert werden.

Eine ähnliche Strategie wurde mit der Reaktion zwischen dem Derivat $\mathbf{38}$ (Abbildung 14) und (Ethyldiamin)palladium(II)-nitrat $[(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ verfolgt.^[56] Durch den Einbau von elektroaktiven und lumineszierenden Subphthalocyanin-Einheiten entwickelten Torres und Claessens eine neue Kategorie von Rezeptoren. Die Affinität von C_{60} für die Kavität ermöglicht eine enorme Erhöhung der Fullerenlöslichkeit in Aceton (von $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ zu ca. 1 mg mL^{-1}), wodurch dieser Rezeptor ein leistungsstarker Phasentransferkatalysator für C_{60} ist. In diesem Zusammenhang beschrieben Fujita und Mitarbeiter kürzlich die Selbstorganisation des Coronen-Derivats $\mathbf{39}$ zum M_2L_{24} -Komplex $\mathbf{40}$ ($\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$; $\text{L} = \mathbf{39}$; Schema 5).^[57] Unter der Annahme, dass die π -expandierten



Schema 5. Ligand $\mathbf{39}$, sein Komplex $\mathbf{40}$ in Gegenwart von Palladium(II) und der entsprechende C_{60} -Metallkäfig $\text{C}_{60}\cdot\mathbf{40}$. C blau, O rot, N dunkelblau, Pd gelb. Die Pseudo-Lösungsmittelphase ist violett dargestellt.

Coronen-Ebenen mit dem [60]Fulleren wechselwirken, stellten die Autoren Nanokapseln her, die 24 Coronen-Einheiten enthalten. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte gezeigt werden, dass sich in der Kavität eine Pseudo-Lösungsmittelphase bildet (es wird keine wesentliche Verbreiterung oder Aufspaltung der Signale beobachtet).

Genauso wie der $\mathbf{38}_2[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_3]$ -Metallkäfig, so fungiert auch $\mathbf{40}$ als Phasentransferkatalysator für die Solubilisierung von C_{60} in Dimethylsulfoxid, das ein sehr schlechtes Lösungsmittel für Fullereine ist. Darüber hinaus wurde die Rolle der Coronen-Einheiten durch ähnliche Extraktionsexperimente mit Analoga von $\mathbf{40}$ bewiesen, in denen die Coronen-Einheit entweder mit Methoxy- oder 4-Chlornaphthylgruppen ersetzt war. Beide Derivate erwiesen sich als unfähig zur Solvatisierung von C_{60} .

Die gleiche Arbeitsgruppe stellte kürzlich eine bedeutende Studie mit kristallinen Schwämmen für die Aufnahme von Fullerenen vor.^[58] Durch Cokristallisation von 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin und Cobalt(II)-thiocyanat wurde das Metall-organische Gerüst (MOF) $\mathbf{41}$ erhalten (Abbildung 15), das ein sehr effizienter Wirt für verschiedene organische Gäste, einschließlich Fullereine, im festen Zustand ist. Die Experimente bestanden aus dem Eintauchen der Kristalle von $\mathbf{41}$ in eine gesättigte Lösung des Gastes und der Untersuchung der entsprechenden Feststoffe. Mit Tetrathiafulvalen und Diphenylamin konnte das Einschliessereignis leicht verfolgt werden.^[59] Erstaunlicherweise wird beim Mischen der Einkristalle von $\mathbf{41}$ mit diesen in Wasser suspendierten Gastspezies der kristalline Zustand nicht zerstört. Die Gäste diffundieren innerhalb des porösen Materials und besetzen spezifische Stellen im Koordinationsnetzwerk. Diese Stellen sind Tetraeder, die aus vier Liganden und sechs Co-

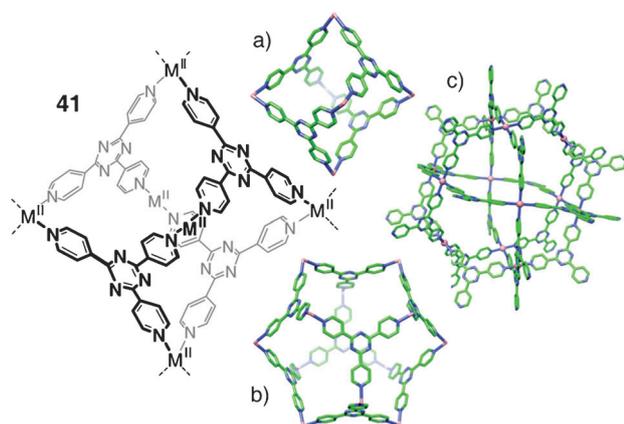


Abbildung 15. Die Käfigstrukturen, die von 2,4,6-Tris(pyridyl)-1,3,5-triazin und Co^{II} gebildet werden. Die Farbkodierung entspricht der von Schema 1; Co pink.

balt(II)-Ecken bestehen (Abbildung 15 a), was auch durch Röntgenkristallographie eindeutig gezeigt werden konnte.

Die Kristallstruktur von **41** belegt die Anwesenheit anderer Kavitäten innerhalb des MOF. Diese Kuboktaeder, die durch zwölf Metallzentren und acht oder vierundzwanzig Liganden begrenzt sind, sind in Abbildung 15 b, c gezeigt. In Anbetracht dieser übergeordneten Hohlräume und des Vorhandenseins großer Kanäle (Durchmesser 1.19 nm) untersuchten die Autoren das Einschussverhalten von **41** gegenüber Fullerenen und konnten zeigen, dass C_{60} und C_{70} mit bis zu 35 Gew.-% aufgenommen werden. Die resultierenden Materialien zeigen sehr gute Retentionsfähigkeiten mit Halbwertszeiten von 15 bzw. 25 Tagen beim Eintauchen in Toluol. Die unterschiedlichen Retentionszeiten ließen auf verschiedene Affinitäten des Wirtes für C_{60} und C_{70} schließen. Tatsächlich ergaben Konkurrenzexperimente mit einer $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ -Mischung (1:1) eine Anreicherung von C_{70} von bis zu 93 % nach zwei aufeinanderfolgenden Extraktionen. Ausgehend von Fullerenruß konnten die Anteile der höheren Fullerene C_{76} , C_{78} und C_{84} um das 2.6- bis 2.7-fache erhöht werden, weshalb solche porösen Feststoffe sehr vielversprechende Materialien für die Extraktion höherer Fullerene sind. Wir glauben, dass in Zukunft bedeutende Verbesserungen durch eine sorgfältige Optimierung der Form und Größe der Kavitäten erreicht werden können, etwa durch die Einführung neuer Metalle und Liganden in die MOFs und durch gezieltes Einstellen der elektronischen Eigenschaften der selbstorganisierten Liganden.

Abschließend weisen wir auf die jüngsten Ergebnisse von Schmittel et al. mit einem neuen C_{60} -Rezeptor hin, der aus Metallporphyrineinheiten und Kupfer(I)-Ionen aufgebaut wurde.^[61] Mit Blick auf die spezielle Koordinationschemie von Cu^{I} schlugen die Autoren die Synthese des prismatischen Metallkäfigs **42** vor (Abbildung 16). Während die Ausgangsstoffe – Tetraacetonitrilkupfer(I)-hexafluorophosphat und die Phenanthrolin- und Terpyridin-Liganden – ohne Templat vermutlich kein **42** bilden können, lieferte die gleiche Reaktion in Gegenwart von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzol oder [60]Fulleren quantitativ dieses Produkt. Beide Templatmoleküle erleichtern die Bildung von **42**, indem sie als

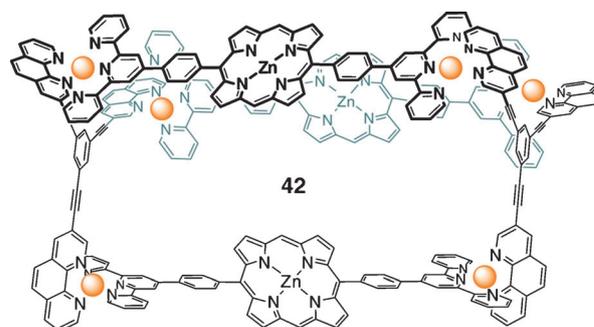


Abbildung 16. Der C_3 -symmetrische Metallkäfig **42**. Cu orange.

„Klebstoff“ für die Porphyrineinheiten wirken und die 11-gliedrige supramolekulare Anordnung stabilisieren. Dieses Beispiel, zusammen mit dem von Langford und anderen beschriebenen Fällen,^[47] demonstriert, dass Fullerenen nicht nur mögliche Gäste, sondern auch mögliche Template für den Aufbau von komplizierten supramolekularen Architekturen sind.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Kurzaufsatzes war es, einen Überblick über das Verhalten und die Wirkungsweise der neuen Generation makrocyclischer Fullerenwirte zu geben. Das Hauptmerkmal dieser Spezies ist ihr hoher Grad an Vororganisation, der den entropischen Aufwand für die Bindung von Fullerengästen reduziert. Dieses Charakteristikum erlaubt auch eine selektivere Bindung von Fullerenen, die besonders im Fall von starren Wirten zum Tragen kommt, die ihre Form nicht dem Gast anpassen können. Trotzdem sollte man nicht vergessen, dass für eine Erhöhung der Selektivität im Gegenzug eine sehr sorgfältige Feinabstimmung der Struktur des Wirtes nötig ist. Insbesondere haben wir gesehen, dass sehr kleine Strukturänderungen erhebliche Unterschiede im Bindungsvermögen hervorrufen, was sowohl zu Erfolgen^[33,41] als auch zu Fehlschlägen^[13,33] führen kann. Trotzdem ist man nun in der Lage, sich die neuen maßgeschneiderten Makrocyclen für diverse Anwendungen zunutze zu machen, z. B. zur enantioselektiven Extraktion höherer Fullerene,^[40,41] und damit die Limitierungen nichtmakrocyclischer Rezeptoren zu überwinden.

Wir haben hier außerdem neue Strategien aufgezeigt, die bei der Entwicklung besserer Rezeptoren helfen sollten. Die Verwendung von Fullerenen als Template für den Aufbau von Rezeptoren scheint ein vielversprechender Ansatz zu sein, um das Gleichgewicht in Richtung des besten Wirtsystems zu verschieben. Der Beweis für die Gültigkeit dieses Prinzip konnte durch die Herstellung des vollständig kovalenten Makrocyclus **32** durch Langford und Mitarbeiter erbracht werden.^[47] Kürzlich verwendeten auch de Mendoza und Mitarbeiter eine attraktive Strategie zur selektiven Bindung von C_{70} und C_{84} in einer CTV-Kapsel, die durch Selbstorganisation mittels Wasserstoffbrücken erhalten wurde.^[62]

Auf eine umgekehrte Weise können auch Fullerenmoleküle zur Feinabstimmung der Eigenschaften molekularer

Materialien, z. B. von Kohlenstoffnanoröhren, verwendet werden.^[63] In diesem Zusammenhang erzielten Sanders und Mitarbeiter spektakuläre Ergebnisse mit der morphologischen Feinabstimmung selbstorganisierter Aminosäureaggregate.^[64] Die helicalen Strukturen, die von dieser Gruppe^[65a,b] sowie von den Gruppen um Toniolo^[65c] und Kawauchi und Yashima^[66] entwickelt wurden, sind vielversprechende Materialien für die Aufreinigung und Racematspaltung höherer Fullere. Diese Ergebnisse ebnet den Weg für die Entwicklung effizienter und strukturell einfacher Materialien, die die Aufreinigung höherer Fullere in größeren Maßstäben ermöglichen werden. Wir gehen davon aus, dass solche höheren Fullere in baldiger Zukunft in der organischen Elektronik und Photovoltaik Anwendung finden werden.

Wir danken den folgenden Institutionen für finanzielle Unterstützung: MICINN (CTQ2008-00795/BQU, PIB2010JP-00196 und CSD2007-00010), FUNMOLS (FP7-212942-1) und CAM (MADRISOLAR-2 S2009/PPQ-1533). E.M.P. dankt für ein Ramón y Cajal-Stipendium. D.C. dankt IMDEA-Nanoscience für ein Postdoc-Stipendium.

Eingegangen am 21. Februar 2011

Online veröffentlicht am 8. September 2011

Übersetzt von Juliane Keilitz, Berlin

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] N. Martín, *Chem. Commun.* **2006**, 2093.
- [3] a) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58; b) Sonderheft „Organic Photovoltaics“ (Hrsg.: J.-L. Brédas, J. R. Durrant), *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1689; c) Sonderheft „Renewable Energy“ (Hrsg.: D. Nocera, D. M. Guldi), *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1.
- [4] a) J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4853; b) D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1587; c) N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, B. Illescas, D. M. Guldi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1015.
- [5] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634.
- [6] E. M. Pérez, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1512.
- [7] F. Diederich, J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, C. Thilgen, D. Weinstein, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1599.
- [8] T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 604.
- [9] a) J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, 368, 229; b) T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699.
- [10] a) J. L. Delgado, J.-F. Nierengarten in *Calixarenes in the Nano-world* (Hrsg.: J. Vicens, J. Harrowfield, L. Baklouti), Springer, Dordrecht, **2007**, S. 173–196; b) P. Lhoták, O. Kunderát in *Artificial Receptors for Chemical Sensors* (Hrsg.: V. M. Mirsky, A. K. Yatsimirsky), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 249–272; c) F. Constabel, K. E. Geckeler in *Functional Nanomaterials* (Hrsg.: K. E. Geckeler, E. Rosenberg), American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, **2006**, S. 377–393; d) Z.-L. Zhong, A. Ikeda, S. Shinkai in *Calixarenes 2001* (Hrsg.: Z. Asfari), Kluwer, Dordrecht, **2001**, S. 476–495.
- [11] *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. W. Steed, J. L. Atwood), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [12] a) H. Matsubara, A. Hasegawa, K. Shiwaku, K. Asano, M. Uno, S. Takahashi, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1998**, 923; b) H. Matsubara, T. Shimura, A. Hasegawa, M. Semba, K. Asano, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1998**, 1099; c) H. Matsubara, S.-y. Oguri, K. Asano, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1999**, 431.
- [13] J. Wang, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12226.
- [14] K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9477.
- [15] a) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5250; b) T. Kawase, K. Tanaka, N. Fujiwara, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1624; c) T. Kawase, K. Tanaka, Y. Seirai, N. Shiono, M. Oda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5597; d) T. Kawase, N. Fujiwara, M. Tsutumi, M. Oda, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5060; e) T. Kawase, K. Tanaka, N. Shiono, Y. Seirai, M. Oda, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1722.
- [16] Stern-Volmer-Konstanten sind kein direktes Maß der Bindungskonstante. Stattdessen hängen sie von einer Vielzahl anderer Faktoren ab, z. B. der dynamischen Fluoreszenzlöschung und der relativen Orientierung von Fluorophor und Quencher; a) B. Valeur in *Molecular Fluorescence: Principle and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) L. Stella, A. L. Capodilupo, M. Bietti, *Chem. Commun.* **2008**, 4744; c) P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1305.
- [17] a) M. Caricato, C. Coluccini, D. Dondi, D. A. V. Griend, D. Pasini, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 3272; b) C. Coluccini, D. Dondi, M. Caricato, A. Taglietti, M. Boiocchi, D. Pasini, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 1640.
- [18] Obwohl er oft als eine direkte Angabe der Zahl verfügbarer Bindungsstellen gesehen wird, ist der Hill-Koeffizient am besten als Wechselwirkungskoeffizient zu betrachten, der das Ausmaß an Kooperativität ausdrückt und dessen Maximalwert der Zahl der Bindungsstellen entspricht.
- [19] S. Filippone, E. E. Maroto, Á. Martín-Domenech, M. Suarez, N. Martín, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 578.
- [20] G. R. Newkome, Y. J. Joo, F. R. Fronczek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 854.
- [21] M. X. Wang, X. H. Zhang, Q. Y. Zheng, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 838.
- [22] a) H.-Y. Gong, X.-H. Zhang, D.-X. Wang, H.-W. Ma, Q.-Y. Zheng, M.-X. Wang, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9262; b) S.-Q. Liu, D.-X. Wang, Q.-Y. Zheng, M.-X. Wang, *Chem. Commun.* **2007**, 3856; c) E.-X. Zhang, D.-X. Wang, Q.-Y. Zheng, M.-X. Wang, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2565.
- [23] J.-C. Wu, D.-X. Wang, Z.-T. Huang, M.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8604.
- [24] S.-Z. Hu, C.-F. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4199.
- [25] X.-H. Tian, C.-F. Chen, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8072.
- [26] K. A. Nielsen, W. S. Cho, G. H. Sarova, B. M. Petersen, A. D. Bond, J. Becher, F. Jensen, D. M. Guldi, J. L. Sessler, J. O. Jeppesen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6848.
- [27] a) K. A. Nielsen, G. H. Sarova, L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lazaro, P. C. Stein, L. Sanguinet, E. Levillain, J. L. Sessler, D. M. Guldi, A. Sastre-Santos, J. O. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 460; b) K. A. Nielsen, L. Martín-Gomis, G. H. Sarova, L. Sanguinet, D. E. Gross, F. Fernández-Lázaro, P. C. Stein, E. Levillain, J. L. Sessler, D. M. Guldi, A. Sastre-Santos, J. O. Jeppesen, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8449.
- [28] J. Yoo, Y. Kim, S.-J. Kim, C.-H. Lee, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4449.

- [29] E. M. Pérez, A. L. Capodilupo, G. Fernández, L. Sánchez, P. M. Viruela, R. Viruela, E. Ortí, M. Bietti, N. Martín, *Chem. Commun.* **2008**, 4567.
- [30] E. M. Pérez, N. Martín, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 523.
- [31] E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7172.
- [32] H. Isla, M. Gallego, E. M. Pérez, R. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1772.
- [33] D. Canevet, M. Gallego, H. Isla, A. de Juan, E. M. Pérez, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3184.
- [34] S. Bhattacharya, A. Sharma, S. K. Nayak, S. Chattopadhyay, A. K. Mukherjee, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4213.
- [35] B. Grimm, J. Santos, B. M. Illescas, A. Muñoz, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17387.
- [36] a) T. Tsuchiya, K. Sato, H. Kurihara, T. Wakahara, T. Nakahodo, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Kato, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6699; b) T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 171.
- [37] a) P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487; b) P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 235.
- [38] K. Tashiro, T. Aida, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 189, zit. Lit.
- [39] M. Yanagisawa, K. Tashiro, M. Yamasaki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11912.
- [40] a) Y. Shoji, K. Tashiro, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10690.
- [41] Y. Shoji, K. Tashiro, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5928.
- [42] G. Gil-Ramírez, S. D. Karlen, A. Shundo, K. Porfyrakis, Y. Ito, G. A. D. Briggs, J. J. L. Morton, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3544.
- [43] J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16356.
- [44] J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1857.
- [45] P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652.
- [46] A. L. Kieran, S. I. Pascu, T. Jarroson, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **2005**, 1276.
- [47] A. R. Mulholland, C. P. Woodward, S. J. Langford, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1494.
- [48] Makrocyclische Porphyrindimere wurden auch für die Konstruktion molekularer Uhren verwendet. Siehe z. B.: K. Tashiro, Y. Hirabayashi, T. Aida, K. Saigo, K. Fujiwara, K. Komatsu, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12086.
- [49] H. Nobukuni, Y. Shimazaki, F. Tani, Y. Naruta, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8975.
- [50] H. Nobukuni, F. Tani, Y. Shimazaki, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Kojima, S. Fukuzumi, S. Seki, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19694.
- [51] H. Nobukuni, Y. Shimazaki, H. Uno, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Kojima, S. Fukuzumi, S. Seki, H. Sakai, T. Hasobe, F. Tani, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11611.
- [52] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417.
- [53] A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4296.
- [54] A. Ikeda, H. Udzu, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1825.
- [55] L. Pirondini, D. Bonifazi, B. Cantadori, P. Braiuca, M. Campagnolo, R. D. Zorzi, S. Geremia, F. Diederich, E. Dalcanale, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2008.
- [56] C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2004**, 1298.
- [57] K. Suzuki, K. Takao, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2544.
- [58] Y. Inokuma, T. F. Arai, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 780.
- [59] M. Kawano, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2592.
- [60] O. D. Fox, M. G. B. Drew, E. J. S. Wilkinson, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2000**, 391.
- [61] M. Schmittel, B. He, P. Mal, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2513.
- [62] a) E. Huerta, G. A. Metselaar, A. Fragoso, E. Santos, C. Bo, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 202; b) E. Huerta, E. Cequier, J. de Mendoza, *Chem. Commun.* **2007**, 5016.
- [63] a) A. N. Khlobystov, D. A. Britz, G. A. D. Briggs, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 901; b) D. A. Britz, A. N. Khlobystov, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637–659.
- [64] J.-L. Wietor, G. Dan Pantoş, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2689.
- [65] a) G. D. Pantoş, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2238; b) E. Tamanini, G. Dan Pantoş, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 81; c) A. Bianco, C. Corvaja, M. Crisma, D. M. Guldi, M. Maggini, E. Sartori, C. Toniolo, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1544.
- [66] T. Kawauchi, A. Kitaura, M. Kawauchi, T. Takeichi, J. Kumaki, H. Iida, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12191.