

# Selbstorganisation und Struktur eines anorganischen 3 × 3-Gitters aus neun Silber-Ionen und sechs Liganden \*\*

Paul N. W. Baxter, Jean-Marie Lehn\*, Jean Fischer und Marie-Thérèse Youinou

Die Selbstorganisation vorprogrammierter Komponenten zu nichtkovalenten supramolekularen Verbindungen wurde in den letzten Jahren zu einem zentralen Thema der supramolekularen Chemie<sup>[1, 2]</sup>. Vor allem anorganische Überstrukturen bilden sich spontan aus maßgeschneiderten Liganden und ausgewählten Metall-Ionen, die ihrem Koordinationsalgorithmus folgend die Bindungszentren ablesen. Wir haben die Selbstorganisation unterschiedlicher Typen solcher Strukturen beschrieben: Helicate, d. h. doppel-<sup>[1, 3, 4]</sup> und tripelhelicale Komplexe<sup>[5]</sup>, sowie kreis- und zylinderförmige<sup>[6]</sup> oder überdachte<sup>[7]</sup> anorganische Multikomponentensysteme.

Die Selbstorganisation von Metall-Ionen mit organischen Partnern zu definierten Strukturen bietet ferner ein faszinierendes Potential für die Entwicklung elektroionischer Elemente zur Informationsspeicherung. Daher ist das kontrollierte Erzeugen von neuen zwei- und dreidimensionalen Netzwerken aus Metall-Ionen unmittelbar von Interesse.

Aufgrund der bisherigen Erfahrungen sollten sich starre, lineare, polytope Liganden mit zweizähligen Koordinationsstellen selbstorganisierend in eine quadratische Matrix aus tetraedrisch koordinierten Metallzentren einfügen. Daraus folgend würde ein *n*-toper Ligand ein anorganisches *n* × *n*-Gitter (*n* × *n*)<sub>G</sub> bilden, das aus *n*<sup>2</sup> Metallatomen und 2*n* Liganden aufgebaut ist. Für *n* = 3 ist dies schematisch in Abbildung 1

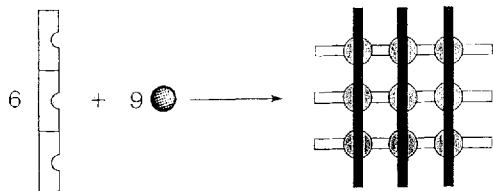
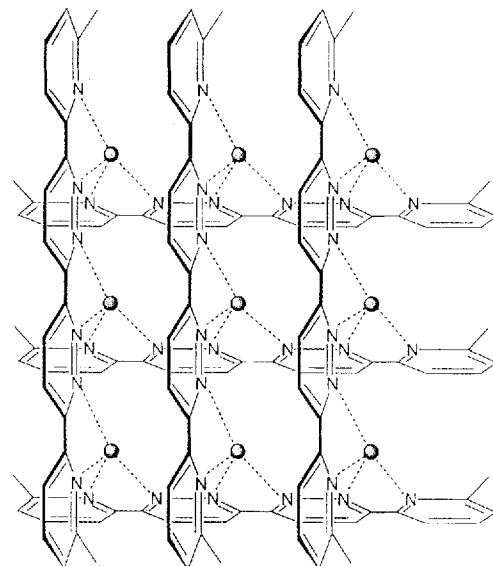


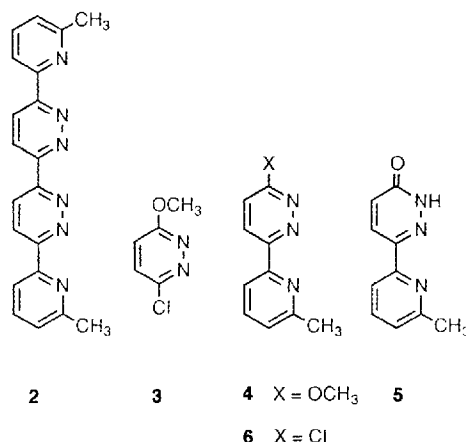
Abb. 1. Schematische Darstellung eines anorganischen, supramolekularen 3 × 3-Gitters aus neun Metall-Ionen und sechs tritopen, linearen Liganden.

dargestellt. Wir beschreiben nun die Selbstorganisation des 3 × 3-Gitters **1**, das aus einer Anordnung von neun Silber(I)-Ionen und sechs tritopen Liganden **2** besteht. Der analoge ditope Ligand 3,6-Bis(2-pyridyl)pyridazin bildet einen quadratischen 2 × 2-Komplex aus vier Liganden und vier Cu<sup>I</sup>-Ionen<sup>[8 a]</sup>. Dieser Ligand liefert makrobicyclische Strukturen, die zweikernige Cryptate aufbauen können<sup>[8 b]</sup>.

Der Ligand 6,6'-Bis[2-(6-methylpyridyl)]-3,3'-bipyridazin wird wie folgt hergestellt: Eine Lösung von 1 Äquiv. 3-Chlor-6-methoxypyridazin **3** und 1.3 Äquiv. 2-Methyl-6-trimethylstannylpyridin in Toluol werden in Gegenwart von katalytischen



**1**: [Ag<sub>9</sub>L<sub>6</sub>]<sup>9+</sup> (L = **2**)



Mengen an [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 20 h unter Rückfluß erhitzt<sup>[9 a]</sup>. Die chromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab **4** in 83–90% Ausbeute (Schmp. 61–62°C). Durch Erhitzen unter schwachem Rückfluß in 33% HBr/CH<sub>3</sub>COOH wurde **4** zu **5** (92% Ausbeute, Schmp. 228–229°C) demethyliert. Die nachfolgende Chlorierung durch Erhitzen von **5** mit einem Überschuß an POCl<sub>3</sub> führte zu **6** (98% Ausbeute, Schmp. 148–149°C). Unter Verwendung eines reduzierten Ni-Katalysators, der aus einer Mischung von 1 Äquiv. *n*Bu<sub>4</sub>Ni, 1 Äquiv. Zinkpulver und 0.3 Äquiv. [NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] hergestellt wird<sup>[9 b]</sup>, führte die abschließende Kupplungsreaktion in Dimethylformamid bei 55°C zu **2** (80% Ausbeute, Schmp. 307–308°C). Die Gesamtausbeute in bezug auf Verbindung **3** betrug 63%.

Einen Silberkomplex mit dem Liganden **2** erhält man quantitativ durch Umsetzen von **2** mit AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1.5. Dazu werden zu 0.051 g (0.15 mmol) **2** und 0.058 g (0.226 mmol) Silbertriflat (Aldrich, 99%) 5 mL Nitromethan gegeben und 1 min im Ultraschallbad vermischt. Die milchig gelbe Suspension wurde danach bei Raumtemperatur 12 h gerührt, wobei der Feststoff innerhalb der ersten Stunde vollständig in Lösung geht. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, das zurückbleibende gelbe Pulver in Benzol kurz im Ultraschallbad behandelt und danach im Vakuum filtriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zweitägiges Trocknen im Hochvakuum (25°C/5 × 10<sup>-7</sup> Torr) führt zu einer Ausbeute von 99%.

[\*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. P. N. W. Baxter  
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88411020

Prof. Dr. J. Fischer, Dr. M.-T. Youinou  
Laboratoires de Cristallographie Structurale et de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, Strasbourg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre Nationale de la Recherche Scientifique (URA 422 und URA 424) gefördert. Wir danken P. Maltèse für <sup>109</sup>Ag-NMR-Messungen.

Die so erhaltene Substanz wurde durch Elementaranalyse<sup>[10]</sup>,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{109}\text{Ag}$ -NMR-Spektroskopie sowie eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Insbesondere die NMR-Daten waren mit einer  $3 \times 3$ -Gitterstruktur wie **1** in Einklang. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Liganden **2** zwei Signalsätze im Verhältnis 2:1, entsprechend den zwei unterschiedlichen Umgebungen von **2**. Besonders aussagekräftig ist das  $^{109}\text{Ag}$ -NMR-Spektrum, das in der Tat die nach der Struktur **1** zu erwartenden drei Signale im Verhältnis 4:4:1 für die Silberatome an den Ecken, auf den Kantenmitten und jenem im Zentrum des  $3 \times 3$ -Gitters aufweist (Abb. 2).

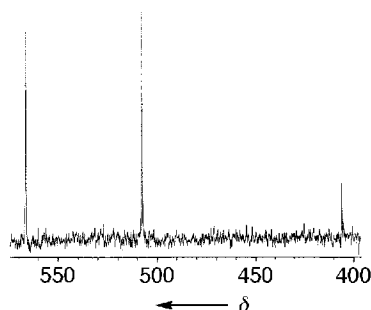


Abb. 2.  $^{109}\text{Ag}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ag}_9\text{L}_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_9$  ( $\text{L} = \mathbf{2}$ ) in  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$  (18.620 MHz). Chemische Verschiebungen (von links nach rechts) = 566.06, 507.56, 406.13 (Standard: 2 M  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Aus einer Nitromethanolösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> erhalten werden. Die Struktur des entstandenen Komplexes enthält neben  $[\text{Ag}_9\text{L}_6]^{9+}$ -Ionen ( $\text{L} = \mathbf{2}$ ) **7** (Abb. 3 oben) unkoordinierte Triflat-Anionen und

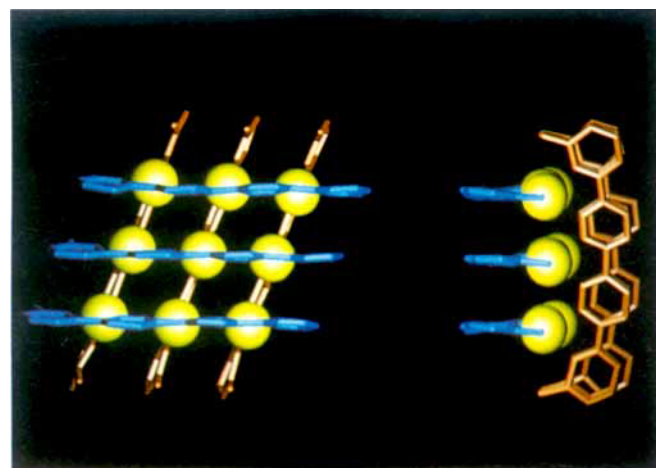
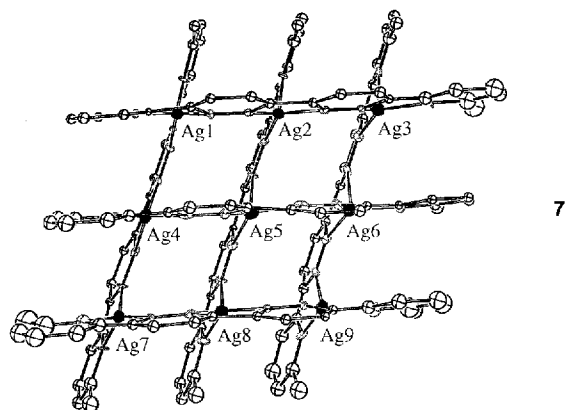


Abb. 3. Struktur des durch Selbstorganisation entstandenen anorganischen  $3 \times 3$ -Gitters von  $[\text{Ag}_9\text{L}_6]^{9+}$  ( $\text{L} = \mathbf{2}$ ) im Kristall. Oben: Struktur von **7**; unten links: Aufsicht auf die Struktur von **1**; unten rechts: Seitenansicht der Struktur von **7**, die die Krümmung der Liganden **2** verdeutlicht.

Lösungsmittelmoleküle. Die Struktur von **7** entspricht insgesamt einem diamantähnlichen  $3 \times 3$ -Gitter aus neun  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen, in dem die reguläre quadratisch-planare Koordination, wie in **1** gezeigt, verzerrt ist. Das Gitter in **7** stellt somit eine verzerrte Raute dar. Der Diederwinkel zwischen den besten Ebenen der Liganden beträgt etwa  $72^\circ$ , der durchschnittliche Ag-Ag-Abstand ca.  $3.72 \text{ \AA}$ . Alle Silberatome haben eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit demselben durchschnittlichen Diederwinkel von ungefähr  $72(3)^\circ$  zwischen den N-Ag-N-Ebenen, die von den beiden Liganden **2** gebildet werden, die an ein Silber-Ion gebunden sind. Die Ionen  $\text{Ag1}$ ,  $\text{Ag3}$ ,  $\text{Ag7}$  und  $\text{Ag9}$  bilden die Eckpunkte der größten Raute in **7** und liegen fast in derselben Ebene ( $\text{Ag1-Ag3 } 7.403(4)$ ,  $\text{Ag1-Ag7 } 7.529(4)$ ,  $\text{Ag3-Ag9 } 7.432(4)$ ,  $\text{Ag7-Ag9 } 7.418(4) \text{ \AA}$ ; Innenwinkel  $\text{Ag3-Ag1-Ag7 } 107.04(5)$ ,  $\text{Ag1-Ag3-Ag9 } 72.81(4)^\circ$ ). Ein zweiter Satz von Silber-Ionen ist in die größte Raute auf deren Kantenmitten eingefügt und bildet ein gefaltetes Quasi-Rechteck ( $\text{Ag2-Ag4 } 6.026(4)$ ,  $\text{Ag4-Ag8 } 4.367(4)$ ,  $\text{Ag2-Ag6 } 4.444(4) \text{ \AA}$ ; Innenwinkel  $\text{Ag4-Ag2-Ag6 } 90.58(6)$ ,  $\text{Ag2-Ag4-Ag8 } 88.20(6)$ ,  $\text{Ag2-Ag6-Ag8 } 87.54(6)$ ,  $\text{Ag4-Ag8-Ag6 } 91.37(6)^\circ$ ). Das Zentrum wird vom neunten Silberatom  $\text{Ag5}$  besetzt. Die neun Silberatome bilden eine leicht gebogene sattelartige Oberfläche:  $\text{Ag2}$ ,  $\text{Ag8}$  und  $\text{Ag4}$ ,  $\text{Ag6}$  liegen ungefähr  $0.25 \text{ \AA}$  über bzw. unter der besten Ebene, die von allen Silberatomen gebildet wird, während  $\text{Ag3}$ ,  $\text{Ag7}$  und  $\text{Ag1}$ ,  $\text{Ag9}$  ca.  $0.06 \text{ \AA}$  darüber- bzw. darunterliegen;  $\text{Ag5}$  liegt in der besten Ebene. Dieses zentrale  $\text{Ag5}$ -Ion wird von vier Pyridazin-Stickstoffatomen koordiniert ( $\text{Ag-N-Abstand } 2.437 \text{ \AA}$ ). Die Silber-Ionen  $\text{Ag1}$ ,  $\text{Ag3}$ ,  $\text{Ag9}$  und  $\text{Ag7}$  an den Eckpunkten der Raute sind jeweils an zwei Pyridin- und zwei Pyridazin-Stickstoffatome gebunden ( $\text{Ag-N-Abstand } 2.323 \text{ \AA}$ ), die Silber-Ionen  $\text{Ag2}$ ,  $\text{Ag4}$ ,  $\text{Ag6}$ ,  $\text{Ag8}$  wechselwirken dagegen mit einem Pyridin- und drei Pyridazin-Stickstoffatomen ( $\text{Ag-N-Abstand } 2.342 \text{ \AA}$ ).

Je drei der sechs Liganden **2** liegen oberhalb bzw. unterhalb der besten Ebene, die durch die neun Silber-Ionen beschrieben wird. Obwohl jeder mit den Silber-Ionen gebildete Chelatring planar ist, beobachtet man innerhalb der Liganden **2** eine signifikante Drehung aus der Ebene mit einem maximalen Drehwinkel von  $16.3(4)^\circ$ . Der durchschnittliche Abstand der besten Ebenen zweier benachbarter Liganden ist mit  $3.74(8) \text{ \AA}$  etwas größer, als er für van-der-Waals-Kontakte erwartet wird (ca.  $3.4 \text{ \AA}$ ). Die in Abbildung 3 unten, rechts zu sehende leichte Krümmung des Liganden **2** kann – zumindest zum Teil – auf die Struktur der Pyridazineinheiten zurückgeführt werden, die kein regelmäßiges Sechseck bilden.

Die Lage der Signale im  $^{109}\text{Ag}$ -NMR-Spektrum ist möglicherweise sowohl von der Art der koordinierenden N-Atome als auch von der Zahl der benachbarten  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen abhängig. Die Zuordnung der Signale von links nach rechts in Abbildung 2 folgt dem Schema  $[\text{Ag}(\text{Position}) (\text{Zahl der benachbarten Ag-Ionen}) (\text{Art der koordinierenden N-Atome})]$ , d.h. konkret  $[\text{Ag}(\text{Spitze}) (2) (\text{Pyridin})_2(\text{Pyridazin})_2]$ ,  $[\text{Ag}(\text{Kante}) (3) (\text{Pyridin})_2(\text{Pyridazin})_3]$ ,  $[\text{Ag}(\text{Zentrum}) (4) (\text{Pyridazin})_4]$ .

Das Erzeugen des  $3 \times 3$ -Gitters **7** stellt eine spontane und optimale Anordnung einer geschlossenen, anorganischen Überstruktur aus insgesamt fünfzehn Komponenten, und zwar aus sechs Liganden und neun Metall-Ionen, dar. Man erkennt die drei grundlegenden Phasen der Bildung einer programmierten supramolekularen Verbindung – Erkennung, Orientierung und Terminierung<sup>[1, 6]</sup>, wobei geometrische, thermodynamische und Entropiefaktoren eine Rolle spielen. Erkenntnisse über Effekte, die zur Bildung von **7** beitragen, sollen durch die Ausweitung der vorliegenden Untersuchungen auf andere Gitterverbindungen gewonnen werden.

Die Selbstorganisation des Komplexes **7** eröffnet den Weg zu einer Familie von vielkernigen, anorganischen  $m \times n$ -Netzwerken, die eine neue Facette einer kontrollierten Anordnung von Metall-Ionen in vorgegebenen Reihen und Mustern darstellen. Liganden, die entweder alle dieselbe ( $m = n$ ) oder aber eine unterschiedliche Anzahl ( $m \neq n$ ) von zweizähligen Koordinationsstellen aufweisen, würden quadratische bzw. rechteckige Anordnungen bewirken. Gitter aus oktaedrisch koordinierten Metallzentren und Liganden, die koordinierende Untereinheiten vom Terpyridin-Typ enthalten, sind ebenfalls vorstellbar<sup>[16]</sup>.

Nicht zuletzt soll an dieser Stelle auf die Analogie dieser gitterähnlichen Strukturen mit aus Quantenpunkten aufgebauten Gittern<sup>[17]</sup>, die in der Mikroelektronik von größtem Interesse sind, hingewiesen werden. Die hier behandelten Gitterstrukturen bestehen aus Ionenpunkten, die noch kleiner als Quantenpunkte sind, aber, da sie sich selbstorganisieren, keiner Nanotechnik bedürfen. Solche supramolekulare Verbindungen könnten ein Beispiel für digitale, supramolekulare Chips mit mehreren Zuständen sein, um Informationen zu speichern oder sie aus diesen Mustern wiederzugewinnen. Die verschiedenen Zustände der elektrisch oder mit Licht steuerbaren Chips könnten im Prinzip das Ergebnis entweder unterschiedlicher Anordnungen der Ionenpunkte in der Ebene oder spezifischer optischer oder Oxidationsniveaus sein. Indem diese Gitter zu geschichteten Systemen gestapelt werden, sollte man ebenso die Ausweitung in drei Dimensionen in Betracht ziehen.

Eingegangen am 9. Juli 1994 [Z 7115]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.
- [2] a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 27, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095.
- [4] Für verwandte Komplexe siehe folgenden Übersichtsartikel: E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013.
- [5] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703.
- [6] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69.
- [7] E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990.
- [8] a) M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 733; b) K. Watson, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [9] Arbeitsvorschrift zur Kupplungsreaktion siehe: a) Y. Yamamoto, Y. Azuma, H. Mitoh, *Synthesis* **1986**, 564; b) M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 80.
- [10] Elementaranalyse: Gef. (Ber.) für  $\mathbf{1} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_9 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ : C 35.10 (35.14), H 2.52 (2.33), N 11.28 (11.44).
- [11] Kristallstrukturdaten von  $\mathbf{1} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_9 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)_5 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$  ( $\text{C}_{135}\text{H}_{129}\text{N}_4\text{O}_{45}\text{F}_{27}\text{S}_9\text{Ag}_9$ ):  $M = 4818.1$ , gelbe Kristalle, monoklin,  $a = 28.579(4)$ ,  $b = 22.450(2)$ ,  $c = 31.494(3)$  Å,  $\beta = 116.35(2)^\circ$ ,  $V = 18107.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.767$ ,  $F_{000} = 9584$ ,  $\mu = 11.516$  cm<sup>-1</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$ . Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels (Nitromethan) konnte ein geeigneter Kristall von  $\mathbf{1} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_9 \cdot (\text{CH}_3\text{NO}_2)_5 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$  ( $500 \times 420 \times 400$  µm<sup>3</sup>) erhalten werden, der in Paraton-N-Öl (Exxon) auf die Spitze einer Glasfaser montiert wurde. 34 284 Reflexe wurden bei  $-100^\circ\text{C}$  auf einem CAD4-F-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$  Å; Graphitmonochromator) gemessen,  $\theta/2\theta$ -Scans, variable Geschwindigkeit, Scanbreite =  $21.0 \pm 0.34$  tg( $\theta$ ),  $2^\circ < \theta < 25^\circ$ . Die stündliche Messung dreier Standardreflexe zeigte ein Abklingen der Intensitäten um 13%; lineare, zeitabhängige Korrekturfunktion. Die Rohdaten wurden in Intensitäten umgerechnet und mit Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Es sind Absorptionskorrekturen angewandt worden, die aus psi-Scans von 4 Reflexen berechnet wurden. Die Struktur wurde letztendlich mit 12 897 Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$  bestimmt und verfeinert. Die Positionen der neun Ag-Atome wurde mit Direkte Methoden bestimmt. Der Rest der Nicht-Wasserstoffatome wurde mit aufeinanderfolgenden Differenz-Fourier-Karten lokalisiert. Aufgrund der starken thermischen Bewegungen sind die O- und F-Atome von drei der neun Triflat-Anionen schlecht aufgelöst. Bis zu diesem Punkt wurde das Molen-Pro-

gramm [12] auf einem VAX-Computer verwendet. Die Struktur wurde mit dem SHELX-93-Programm [13] ( $F^2$ -Verfeinerung) verfeinert, das die nicht kristallographischen Symmetrien ausnützt, die durch die chemisch identischen Einheiten eingebracht werden. Die 12-Pyridazin-, 12 Methylpyridineinheiten und die 9 Triflat-Anionen sowie die 5 Nitromethanmoleküle wurden jeweils als identische, starre Gruppen verfeinert ( $\sigma$  der äquivalenten Bindungslängen: 0.03 Å). Die Geometrien wurden jeweils aus Lit. [8, 14, 15] entnommen. Pyridazin und Methylpyridin wurden als planare Gruppen angenommen (max. Abweichung 0.2 Å). Dieses reduziert die Variablen für die Verfeinerung auf 624 und berücksichtigt das schlechte Verhältnis aus beobachteten und gemessenen Daten sowie das schlechte Streuvermögen des Kristalls. Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Zuletzt wurde ein  $R(F)$ -Wert von 0.109 erreicht. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [12] Molen, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, Holland, 1990.
- [13] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993.
- [14] A. Gimelseed, E. L. Bominaar, E. Bill, A. X. Trautwein, H. Winkler, H. Nasri, P. Doppelt, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2741.
- [15] J. M. Kessler, J. H. Nelson, J. Fischer, A. DeCian, W. H. Bearden, N. Fujii, unveröffentlicht.
- [16] G. Hanan, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [17] M. A. Reed, *Sci. Am.* **1993**, 268, 98; *Spektrum der Wissenschaft*, März 1993, S. 52.

## Spacer-kontrollierte Fernfunktionalisierung von Buckminsterfullerenen: regiospezifische Bildung eines Hexaadduktes\*\*

Lyle Isaacs, Richard F. Haldimann und François Diederich\*

Nach der Entwicklung einer Vielzahl von Methoden zur Monofunktionalisierung von Buckminsterfullerenen  $\text{C}_{60}$ <sup>[1]</sup> steht nun die regiospezifische Bildung kovalenter Mehrfachaddukte im Vordergrund der Fullerenchemie<sup>[2]</sup>. Reversible Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen<sup>[3]</sup> oder Halogenen<sup>[4]</sup> führen jeweils zu den thermodynamisch stabilsten Isomeren oder aber zu einem Isomer, das selektiv aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert. Im Gegensatz dazu werden bei der sukzessiven Umsetzung von  $\text{C}_{60}$  in irreversiblen Reaktionen Gemische der möglichen Mehrfachaddukte gebildet. Die Reinigung der Produkte erfolgt dann durch aufwendige und die Stoffmengen limitierende HPLC-Trennung der Isomergemische oder, sofern möglich, durch mehrfaches Kristallisieren<sup>[2]</sup>. In unseren Bemühungen, wirksamere Methoden zur gezielten Darstellung einzelner Regioisomere bei Mehrfachadditionen an  $\text{C}_{60}$  zu entwickeln, haben wir uns der Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung zugewendet. Dieses von Breslow<sup>[5]</sup> eingeführte Konzept wurde bereits erfolgreich zur regioselektiven Funktionalisierung von Steroiden und langkettigen Alkanen benutzt. Wir berichten hier von der Anwendung dieses Prinzips auf die Darstellung von Bis- und Trisaddukten von  $\text{C}_{60}$ . Ausgehend von den Trisaddukten gelingt die regiospezifische Bildung eines Hexaadduktes, in dem sich die sechs funktionellen Gruppen in pseudooktaedrischen Positionen auf der  $\text{C}_{60}$ -Oberfläche befinden (Positionen a–f, Abb. 1). Eine derartige Orientierung der Substituenten wurde bisher nur bei Übergangsmetallkomplexen

\* Prof. Dr. F. Diederich, L. Isaacs, R. F. Haldimann  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH Zentrum, Universitätsstrasse 16  
CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1109

\*\* Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.