

# Kristallstrukturen von $C_{94}(CF_3)_{20}$ und $C_{96}(C_2F_5)_{12}$ : Nachweis der Bindungsmuster in $C_{94}$ -(61)- und $C_{96}$ -(145)-Fullerenkäfigen\*\*

Nadezhda B. Tamm, Lev N. Sidorov, Erhard Kemnitz\* und Sergey I. Troyanov\*

Die Forschung auf dem Gebiet der höheren Fullerene wird nicht nur durch die geringen Substanzmengen erschwert, die durch typische Synthesen zugänglich sind, sondern auch durch das Auftreten von zwei oder mehr Käfigisomeren, die der Regel der isolierten Pentagone (IPR; isolated pentagon rule) folgen.<sup>[1]</sup> Die Charakterisierung höherer Fullerene oder ihrer Gemische durch  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie von HPLC-Fractionen führt in der Regel nur zu Aussagen zur Molekülsymmetrie, aber häufig nicht zur Identifizierung definierter Isomere der Käfige.<sup>[2,3]</sup> Theoretische Studien liefern Informationen bezüglich der relativen Stabilitäten der Käfige oder in Form der erwarteten Linienverteilungen im NMR-Spektrum und unterstützen so die Käfigzuordnung.<sup>[4-6]</sup>

Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung höherer Fullerene ist die Herstellung von Derivaten, da diese leichter zu separieren sind. So konnte durch Metallierung und Chlorierung höherer Fullerene das Bindungsmuster in  $C_{76}$ - bis  $C_{80}$ -,  $C_{84}$ - und  $C_{90}$ -Käfigen bestimmt werden. Perfluoralkylierung mit nachfolgender HPLC-Trennung sowie Röntgenstrukturanalyse von Perfluoralkylderivaten ( $R^F$ ) ermöglichten eine Bestätigung der Bindungsmuster in Isomeren von  $C_{76}$ - $C_{78}$ ,<sup>[7]</sup>  $C_{84}$ - $C_{88}$ <sup>[8,9]</sup> und  $C_{92}$ .<sup>[9]</sup> Die experimentelle Charakterisierung noch höherer Fullerene,  $C_{94}$  und  $C_{96}$ , gelang bisher nur anhand der  $^{13}C$ -NMR- und UV/Vis-Spektren von HPLC-Fractionen von Isomergemischen.<sup>[2,3,10]</sup> Wir berichten hier über die Synthese, Trennung und Röntgenstrukturanalyse der  $R^F$ -Derivate  $C_{94}(CF_3)_{20}$  und  $C_{96}(C_2F_5)_{12}$ . Die Ergebnisse liefern einen direkten Beleg für die Bindungsmuster in den bisher höchsten untersuchten Fullerenen,  $C_{94}$  und  $C_{96}$ , für die 134 bzw. 187 IPR-Isomere möglich sind.<sup>[1]</sup>

Ein Gemisch höherer Fullerene  $C_{76}$ - $C_{96}$  (30 mg), die außerdem kleine Mengen an  $C_{60}$  und  $C_{70}$  enthielt, wurde mit einem Überschuss  $CF_3I$  (98 %) in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei 400–420 °C und ca. 6 bar 3 Tage zur Reaktion gebracht. Das orangefarbene Sublimat schied sich im kälteren

Teil der Ampulle ab und enthielt nach MALDI-MS-Analyse ein komplexes Gemisch aus  $CF_3$ -Derivaten von  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  und  $C_{76}$ - $C_{96}$ . Je nach Käfig waren zwischen 12 und 20  $CF_3$ -Gruppen gebunden. Das Gemisch löste sich teilweise in Hexan und wurde dann einer HPLC-Trennung auf einer Cosmosil-Buckyprep-Säule (10 mm Innendurchmesser, 25 cm Länge) mit Hexan als Eluens ( $4.6 \text{ mL min}^{-1}$ ) bei einer Wellenlänge von 290 nm unterzogen. Mehrere Fraktionen, die  $C_{94}(CF_3)_n$ -Verbindungen enthielten, eluierten zwischen 4 und 38 min. Die bei 4.64 min eluierte Fraktion enthielt  $C_{94}(CF_3)_{20}$  als Hauptkomponente. Nach zusätzlicher HPLC-Trennung und Umkristallisation aus einem Toluol/Hexan-Gemisch wurden kleine orangefarbene Kristalle erhalten, die durch Synchrotron-Röntgenbeugung untersucht wurden.<sup>[11]</sup> Andere  $CF_3$ -Derivate, die aus demselben Reaktionsansatz isoliert und röntgenographisch charakterisiert wurden, sind:  $C_{84}(CF_3)_{12,16}$ ,<sup>[8b]</sup>  $C_{86}(CF_3)_{16,18}$ ,<sup>[8c]</sup>  $C_{88}(CF_3)_{18}$ <sup>[9]</sup> und  $C_{92}(CF_3)_{16}$ .<sup>[9]</sup>

Das gleiche Gemisch höherer Fullerene (15 mg) wurde mit einem Überschuss von  $C_2F_5I$  (98 %) in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei 250 °C und ca. 20 bar 5 Tage zur Reaktion gebracht. Überschüssiges  $C_2F_5I$  und  $I_2$  wurden nach Öffnen der Ampulle durch sechsstündiges Erhitzen an Luft bei 100 °C entfernt. Nach MALDI-MS-Analyse enthält das dunkelbraune Produkt zahlreiche  $C_2F_5$ -Derivate von  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  und höheren Fullerenen mit acht bis zwölf gebundenen Gruppen. Das Gemisch wurde teilweise in Hexan gelöst und die erhaltene Lösung einer HPLC-Trennung unterzogen, wobei die gleiche Säule sowie Hexan als Eluens eingesetzt wurden ( $4.6 \text{ mL min}^{-1}$ ). Die MALDI-MS-Analysen der meisten Fraktionen, die zwischen 8 und 27 min eluierten, zeigten geringe Mengen oder Spuren von  $C_{96}(C_2F_5)_{12}$ . Die nochmalige Auftrennung der bei 10.8 min eluierten Fraktion mit anschließender Umkristallisation aus Toluol lieferte kleine Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.<sup>[11]</sup> Aus anderen chromatographischen Fraktionen wurden weitere Verbindungen isoliert und kristallgraphisch untersucht:  $C_{78}(C_2F_5)_{10}$ <sup>[7c]</sup> und  $C_{84}(C_2F_5)_{12}$  mit unterschiedlichen  $C_{84}$ -Käfigen.<sup>[8b]</sup>

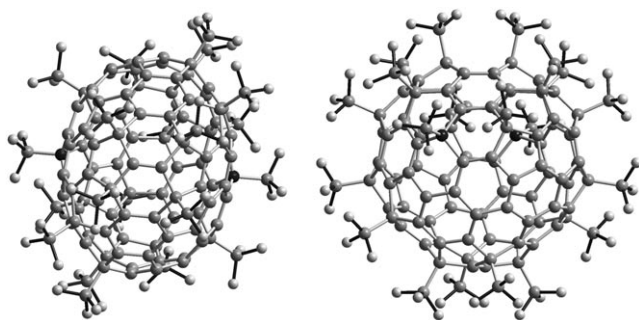
Die Molekülstruktur von  $C_2$ - $C_{94}(CF_3)_{20}$  ist in Abbildung 1 in zwei Projektionen gezeigt. Ein genauerer Blick auf das Bindungsmuster entsprechend des in der Literatur empfohlenen Nummerierungssystems zeigt das Vorliegen des Käfigisomers  $C_2$ - $C_{94}$  (61) an.<sup>[1]</sup> In einer ersten Mitteilung war auf Basis von  $^{13}C$ -NMR-Spektren berichtet worden, dass die  $C_{94}$ -HPLC-Fraktion zwei  $C_2$ -Isomere enthält.<sup>[2a,b]</sup> Später wurde dann über vier Isomere von  $C_{94}$  berichtet:  $C_2$ ,  $C_s$ ,  $C_2$  und  $C_2$ .<sup>[3]</sup> Berechnungen der relativen Energien aller 134 möglichen IPR-Isomere sagen das Isomer 133 ( $C_2$ ) als das stabilste voraus, gefolgt von den Isomeren 42 ( $C_s$ ), 37 ( $C_1$ ), 44 ( $C_s$ ) und 34 ( $C_1$ ). Ein anderer theoretischer Ansatz führte zu der Ab-

[\*] Prof. Dr. E. Kemnitz

Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 030-2093-7277  
E-Mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

Dr. N. B. Tamm, Prof. Dr. L. N. Sidorov, Prof. Dr. S. I. Troyanov  
Department of Chemistry, Moscow State University  
119991 Moscow, Leninskie gory (Russland)  
Fax: (+7) 495-939-1240  
E-Mail: stroyano@thermo.chem.msu.ru

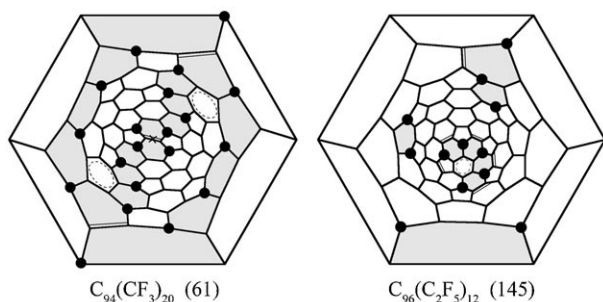
[\*\*] Diese Arbeit wurde anteilig durch die Russian Foundation for Basic Research (09-03-00433 und 09-03-91337) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ke 489/26-2) gefördert. Die Autoren danken Dr. A. A. Goruykov für die Nutzung des Graphikprogramms zur Erstellung der Schlegel-Diagramme.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $C_2-C_{94}(CF_3)_{20}$ , dargestellt entlang der zweizähligen Achse (links) und in senkrechter Richtung (rechts). Zwei schwarz hervorgehobene C-Atome zeigen die Bindungsstellen in THJ-Positionen.

folge: 133, 3 ( $C_2$ ), 15 ( $C_1$ ), 92 ( $C_1$ ) und 42.<sup>[4]</sup> Nach diesen Daten steht das Isomer  $C_{94}$  (61) an der 18. bis 20. Stelle relativer Stabilität. Weiterhin ändert sich danach der relative Gehalt in den Isomerengemischen über einen weiten Temperaturbereich nur unwesentlich. Bei Anwendung eines kombinierten B3LYP/6-31G\*/SAM1-Ansatzes rangiert es jedoch an vierter Stelle.<sup>[4b]</sup> Somit befinden sich unsere Ergebnisse nicht im Widerspruch zu früheren experimentellen Daten bezüglich der Isomersymmetrie ( $C_2$ ),<sup>[2]</sup> jedoch besteht nur eingeschränkte Übereinstimmung mit den meisten theoretischen Vorhersagen. Dennoch ist das Vorliegen von  $CF_3$ -Derivaten mit weiteren  $C_{94}$ -Käfigen in anderen HPLC-Fractionen durchaus möglich.

Im  $C_{94}(CF_3)_{20}$ -Molekül addieren die 20  $CF_3$ -Gruppen  $C_2$ -symmetrisch (Abbildung 2). Alle  $CF_3$ -Gruppen befinden sich in kantenverknüpften *para*- $C_6(CF_3)_2$ -Hexagonen, die drei

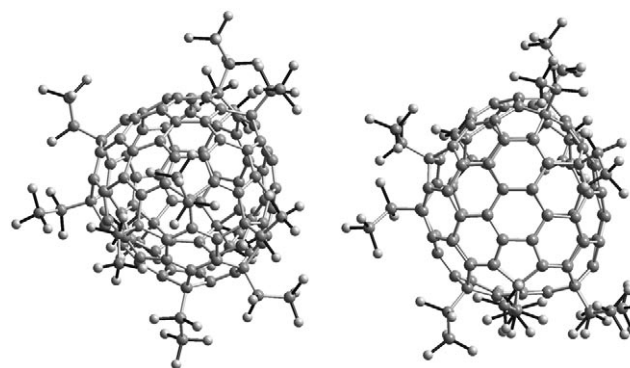


**Abbildung 2.** Schlegel-Diagramme von  $C_2-C_{94}(CF_3)_{20}$  und  $C_1-C_{96}(C_2F_5)_{12}$ . Schwarze Kreise kennzeichnen  $R^f$ -Substituenten, *para*-ständige  $C_6(R^f)_2$ -Hexagone sind grau hervorgehoben, C-C-Doppelbindungen des Käfigs und benzenoide Fragmente sind durch Doppellinien bzw. gepunktete Kreise dargestellt.

cyclische Systeme bilden. Es liegen drei isolierte „interpentagonale“ C-C-Doppelbindungen mit einer mittleren Bindungslänge von 1.31 Å und zwei nahezu planare Benzenoidringe mit mittleren C-C-Bindungslängen von 1.40 Å vor. Während 18  $CF_3$ -Gruppen an Positionen von Pentagon-Hexagon-Verknüpfungen (PHH) anbinden, sind zwei Gruppen an dreifache Hexagon-Verknüpfungspunkte (HHH

oder THJ, „triple hexagon junction“) des Käfigs gebunden. Von letzteren wird angenommen, dass sie aufgrund entstehender sterischer Hinderung nur schwer für eine Addition zugänglich sind. Allerdings wird bei Käfigen mit einer großen Anzahl von Substituenten in THJ-Position die Addition wahrscheinlicher. Tatsächlich wurden derartige Additionen erstmals in zwei Isomeren von  $C_{70}F_{38}$  beobachtet.<sup>[12]</sup> Wegen der größeren sterischen Beanspruchung voluminöser  $CF_3$ -Gruppen kann das  $C_{94}(CF_3)_{20}$ -Molekül als überladen angesehen werden. So enthalten alle bisher strukturell charakterisierten  $CF_3$ -Fullerene ( $C_{60}$ ,<sup>[13]</sup>  $C_{70}$ ,<sup>[14]</sup>  $C_{86}$ ,<sup>[7c]</sup>  $C_{88}$ ,<sup>[9]</sup>) maximal 18 Substituenten. Es muss darauf hingewiesen werden, dass der durchschnittliche C-C- $CF_3$ -Winkel an THJ-Punkten ( $109.8^\circ$ ) wegen der Unterschiede in der Käfigkrümmung deutlich kleiner ist als an PHH-Punkten ( $112.5^\circ$ ).

Das  $C_1-C_{96}(C_2F_5)_{12}$ -Molekül enthält – nach dem hier verwendeten Nummerierungsschema<sup>[1]</sup> – den Kohlenstoffkäfig des Isomers  $C_1-C_{96}$  Nr. 145<sup>[1]</sup> (Abbildung 3). Die früheren



**Abbildung 3.** Zwei Projektionen des  $C_1-C_{96}(C_2F_5)_{12}$ -Moleküls. Die linke Darstellung ist in derselben Orientierung wie im Schlegel-Diagramm in Abbildung 2, rechts, gegeben.

experimentellen  $^{13}C$ -NMR-Daten des durch HPLC erhaltenen komplexen Gemischs von  $C_{96}$ -Isomeren legt das Vorhandensein von vier  $C_1$ - und drei  $C_2$ -Isomeren sowie jeweils einem  $C_s$ -,  $D_{2-}$  und  $D_{3d}$ -Isomer nahe (in abnehmenden Mengenanteilen).<sup>[3]</sup>

Theoretische Analysen aller 187 möglichen IPR-Isomere von  $C_{96}$  sagen Isomer 183 ( $D_2$ ) als das stabilste bei tieferen Temperaturen voraus, gefolgt von den Isomeren 181 ( $C_2$ ), 144 ( $C_1$ ) und 145.<sup>[5a]</sup> Bemerkenswertweise zeigen diese Berechnungen auch, dass das Enthalpie-Entropie-Wechselspiel zur Veränderung der relativen Population bei höheren Temperaturen führt, sodass oberhalb 2200 K die Abfolge  $181 > 144 > 145 > 183$  gilt. Deshalb kann die Übereinstimmung unserer Ergebnisse für Isomer 145 mit früheren experimentellen Daten sowie den theoretischen Analysen als befriedigend angesehen werden, insbesondere wenn man den Nachweis von  $C_{96}(C_2F_5)_{12}$ -Verbindungen in anderen chromatographischen Fractionen berücksichtigt, die Isomere mit unterschiedlichen  $C_{96}$ -Käfigen enthalten könnten.

Anders als im Fall der  $CF_3$ -Derivate sind Fullerene mit mehr als zwölf  $C_2F_5$ -Gruppen bisher nicht beobachtet worden – offensichtlich wegen des höheren sterischen Anspruchs der  $C_2F_5$ -Gruppe. Die Addition von zwölf  $C_2F_5$ -Gruppen im  $C_1$ -

$C_{96}(C_2F_5)_{12}$ -Molekül ist als Schlegel-Diagramm in Abbildung 2, rechts, gezeigt. Alle  $C_2F_5$ -Gruppen in  $C_{96}(C_2F_5)_{12}$  (mit einer Gruppe pro Käfig-Pentagon) sind in *para*- $C_6(C_2F_5)_2$ -Hexagonen so gebunden, dass vier voneinander isolierte Domänen vorliegen ( $p^4, p^2, p, p$ -Notation). Während die Addition von zwölf  $CF_3$ -Gruppen an Fullerenkäfige überwiegend unter Bildung längerer Ketten (wie in  $C_{60}(CF_3)_{12}$ -II,<sup>[15a]</sup>  $C_{70}(CF_3)_{12}$ -I und -II<sup>[16]</sup> und  $C_{84}(11)(CF_3)_{12}$ <sup>[8a]</sup>) oder Ringe (wie in  $C_{60}(CF_3)_{12}$ -I<sup>[15b]</sup>) kantenverknüpfter  $C_6(R^F)_2$ -Hexagone erfolgt, bilden die sterisch anspruchsvolleren  $C_2F_5$ -Gruppen kürzere Ketten (wie in  $C_{84}(C_2F_5)_{12}$  mit den Käfig-Isomeren 11, 18, 22 und 23<sup>[8b]</sup>). Der Käfig in  $C_1$ - $C_{96}(C_2F_5)_{12}$  ist durch das Vorliegen mehrerer C-C-Bindungen mit annäherndem Doppelbindungscharakter (Mittelwert 1.35 Å) und dem Benzennoidring mit einer mittleren Bindungslänge von 1.41 Å gekennzeichnet.

Zusammengefasst wurden erstmals die Käfig-Bindungsmuster in den höchsten bisher untersuchten Fullerenkäfigen  $C_{94}$  (Isomer 61) und  $C_{96}$  (Isomer 145) durch Röntgenstrukturanalyse perfluoralkylierter Derivate erhalten. Weitere Strukturuntersuchungen höherer Fullerene sind Gegenstand laufender Studien.

Eingegangen am 3. August 2009

**Stichwörter:** Bindungsmuster · Fullerene · Perfluoralkylierungen · Strukturaufklärung

- [1] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**.
- [2] a) Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake, M. Kainosho in *Science and Technology of Fullerene Materials* (Hrsg.: P. Bernier et al.), MRS Symposia Proceedings, Pittsburgh, **1995**, 359, 3–9; b) Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake, M. Kainosho in *The Chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) Years Later* (Hrsg.: W. Andreoni), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 139–147.
- [3] T. Minami, Y. Miyake, K. Kikuchi, Y. Achiba in *The 18th Fullerene General Symposium*, The Fullerene Research Association of Japan, Okazaki, **2001**, S. 42.
- [4] a) X. Zhao, Z. Slanina, H. Goto, E. Osawa, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10534–10540; b) Z. Slanina, X. Zhao, F. Uhlik, S.-L. Lee, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *630*, 205–213.
- [5] a) X. Zhao, Z. Slanina, H. Goto, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4479–4484; b) Z. Slanina, X. Zhao, F. Uhlik, S.-L. Lee, L. Adamowicz, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *99*, 640–653.
- [6] G. Sun, *Chem. Phys.* **2003**, *289*, 371–380.
- [7] a) N. B. Shustova, I. V. Kuvychko, R. D. Bolskar, K. Seppelt, S. H. Strauss, A. A. Popov, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15793–15798; b) I. E. Kareev, A. A. Popov, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, K. Seppelt, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13471–13489; c) N. B. Tamm, S. I. Troyanov, *Mendeleev Commun.* **2009**, *19*, 198–199.
- [8] a) I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, O. P. Anderson, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6300–6303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6204–6207; b) N. B. Tamm, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10486–10492; c) S. I. Troyanov, N. B. Tamm, *Crystallogr. Rep.* **2009**, *54*, 598–602.
- [9] N. B. Tamm, S. I. Troyanov, *Chem. Commun.* **2009**, 6035–6037.
- [10] H. Richter, A. J. Labrocca, W. J. Grieco, K. Taghizadeh, A. L. Lafleur, J. B. Howard, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1556–1560.
- [11] Die Daten wurden mit einem MAR225-CCD-Detektor bei 100 K unter Verwendung von Synchrotronstrahlung am BESSY-Speicherring gesammelt ( $\lambda = 0.9050$  Å, BL14.2, PSF der Freien Universität Berlin, Deutschland). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mittels SHELXS97 bzw. SHELXL97 vorgenommen.  $C_{94}(CF_3)_{20} \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C_6H_{14}$ :  $M = 2687.45$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 13.2480(6)$ ,  $b = 43.6743(12)$ ,  $c = 16.8236(6)$  Å,  $\beta = 103.4909(15)^\circ$ ,  $V = 9465.5(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $wR_2 = 0.193$  (für 9931 Reflexe und 914 Parameter),  $R_1 = 0.068$  (für 6230 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ).  $C_{96}(C_2F_5)_{12} \cdot 1.5C_6H_5(CH_3)$ : triklin,  $P1$ ,  $a = 15.415(1)$ ,  $b = 16.002(1)$ ,  $c = 20.698(1)$  Å,  $\alpha = 108.687(3)$ ,  $\beta = 90.439(3)$ ,  $\gamma = 98.456(3)^\circ$ ,  $V = 4775.7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $wR_2 = 0.197$  (für 17745 Reflexe und 1770 Parameter),  $R_1 = 0.074$  (für 10076 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). CCDC 742195, 742196 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [12] a) P. B. Hitchcock, A. G. Avent, N. Martsinovich, P. A. Troshin, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2005**, 75–77; b) P. B. Hitchcock, A. G. Avent, N. Martsinovich, P. A. Troshin, R. Taylor, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1975–1978.
- [13] N. A. Samokhvalova, P. A. Khavrel, V. Yu. Markov, P. S. Samokhvalov, A. A. Goruykov, E. Kemnitz, L. N. Sidorov, S. I. Troyanov, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2935–2938.
- [14] S. M. Avdoshenko, A. A. Goryunkov, I. N. Ioffe, D. V. Ignat'eva, L. N. Sidorov, P. Pattison, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Chem. Commun.* **2006**, 2463–2465.
- [15] a) I. E. Kareev, N. B. Shustova, D. V. Peryshkov, S. F. Lebedkin, S. M. Miller, O. P. Anderson, A. A. Popov, O. V. Boltalina, S. H. Strauss, *Chem. Commun.* **2007**, 1650; b) S. I. Troyanov, A. Dimitrov, E. Kemnitz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2005–2008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1971–1974.
- [16] D. V. Ignat'eva, A. A. Goryunkov, N. B. Tamm, I. N. Ioffe, S. M. Avdoshenko, L. N. Sidorov, A. Dimitrov, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Chem. Commun.* **2006**, 1778–1780.