

Das Fullerene C₇₂Cl₄: Eine Ausnahme bestätigt die Regel**

Nazario Martín*

Chlorierungen · Exoedrische Funktionalisierung ·
Fullerene · Regel der isolierten Fünfringe

Eine zentrale Frage zu den Fullerenen lautet: Warum ist unter all den möglichen Käfigen, die mit Kohlenstoffatomen gebildet werden können, das Fullerene mit 60 Atomen bevorzugt? Fullerene C_n bestehen aus Sechsringen ($n \geq 20$ mit der Ausnahme von $n=22$) und Fünfringen (12 bei allen Fullerenkäfigen; die Fünfringe bewirken die gekrümmten Strukturen), warum aber entstand von den 1812 möglichen Isomeren mit 60 Kohlenstoffatomen nur das C₆₀-Molekül mit der Ikosaedersymmetrie I_h (das erste und häufigste molekulare Kohlenstoffallotrop mit Fußballform)?

Diese grundlegenden Fragen wurden 1987 von H. Kroto beantwortet, der 1996 gemeinsam mit R. Smalley und R. Curl den Nobelpreis erhielt. Kroto zufolge nimmt die lokale Spannung mit der Zahl der Bindungen, die von zwei Fünfringen geteilt werden (Pentalen), zu und damit die Stabilität der Moleküle ab. Dieser „Regel der isolierten Fünfringe“ (IPR, „isolated pentagon rule“) zufolge müssen alle Fünfringe von Sechsringen umgeben sein, sodass sie Corannulen-Einheiten bilden.^[1] Die Resonanzdestabilisierung bei benachbarten Fünfringen (8 π-Elektronen; die Hückel-Regel ist nicht erfüllt) und die aufgrund der Käfigkrümmung verringerte π-Orbital-Überlappung tragen zu der bekannten Destabilisierung von Nicht-IPR-Fullerenen bei.^[2] Erst kürzlich wurde eine Kopf-Schwanz-Ausschlussregel vorgeschlagen, um die höhere Stabilität von Fullerenen, die der IPR-Regel entsprechen, zu erklären.^[3]

Für Käfige mit einer gegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen ist die Zahl der Nicht-IPR-Fullerenisomere sehr viel größer als jene der IPR-Fullerenen. Neben zweifach anellierten Fünfringen wurden in Nicht-IPR-Fullerenen auch drei-

fach direkt anellierte Fünfringe und kürzlich dreifach sequenziell anellierte Fünfringe gefunden.^[4] Es besteht also beträchtliches Interesse an der Untersuchung der enormen Zahl möglicher Fullerenen, für die andere chemische Reaktivitäten und Eigenschaften als für IPR-Fullerenen erwartet werden.

Zur Stabilisierung von Nicht-IPR-Fullerenen werden zwei verschiedene Strategien verfolgt, nämlich endoedrische und exoedrische Derivatisierung.^[5] Endoedrisch stabilisierte Fullerenen sind schon seit den frühen Jahren der Fullerensforschung bekannt; es handelt sich dabei um Kohlenstoffkäfige, die Atome, kleine Moleküle oder Cluster in ihrem Innenraum enthalten (Abbildung 1). Die elektronischen Eigenschaften

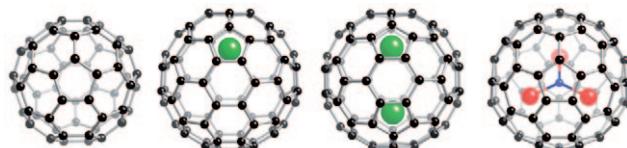


Abbildung 1. Molekülmodelle des leeren IPR-Fulleren C₆₀ und der endoedrisch stabilisierten Fullerene La@C₈₂, La₂@C₈₀ und Sc₃N@C₈₀.

dieser „Endofullerene“ werden durch Elektronentransfer von der eingeschlossenen Einheit (Metallatom oder Metalcluser) auf den Kohlenstoffkäfig erklärt. Auf diese Weise konnten instabile Cluster verkapselt werden, die nicht für sich allein existieren können.^[6]

Während bereits in den frühen 1990er-Jahren theoretische Arbeiten Hinweise dafür lieferten, dass kurzelbige Nicht-IPR-Fullerenen durch eingekapselte Cluster stabilisiert werden könnten, wurden die ersten derartigen Nicht-IPR-Fullerenen, nämlich Sc₂@C₆₆^[7] und Sc₃N@C₆₈,^[8] erst im Jahr 2000 hergestellt. Eine wichtige Beobachtung dabei war, dass sich die Kohlenstoffkäfige von Endofullerenen von jenen der leeren Fullerenen unterscheiden. Dabei sind die elektronischen Wechselwirkungen der eingeschlossenen Spezies mit dem Kohlenstoffkäfig entscheidend für die Stabilisierung des endoedrischen Fulleren. Poblet und Mitarbeiter entwickelten eine einfache Regel zur Vorhersage der Stabilität des endoedrischen Komplexes auf der Basis der berechneten HOMO-LUMO-Lücke des „ionischen“ Endofulleren. Diese Energielücke kann näherungsweise aus dem Abstand von LUMO-3 und LUMO-4 des neutralen Käfigs berechnet

[*] Prof. Dr. N. Martín

Departamento de Química Orgánica I
Facultad de Ciencias Químicas
Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 91-394-4103
und
IMDEA-Nanociencia
Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (Spanien)
E-Mail: nazmar@quim.ucm.es
Homepage: <http://www.ucm.es/info/fullerene>

[**] Ich danke dem spanischen Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) (Projekte CTQ2008-00559/BQU, consolider-Ingenio CSD2007-00010) und der Comunidad Autónoma de Madrid (Projekt MADRISOLAR-2, S2009/PPQ1533) für finanzielle Unterstützung.

werden und ermöglicht die Vorhersage der stabilsten IPR- und Nicht-IPR-Fullerenen.^[9]

Bei Nicht-IPR-Endofullerenen koordinieren die Metallatome stark an die anellierten Fünfringe, ähnlich wie es bei vielen metallorganischen Spezies an der Innenfläche von Pentalen-Einheiten beobachtet wird.^[10] Dieses Verhalten bildet einen scharfen Gegensatz zu IPR-Endofullerenen, bei denen sich die verkapselten Metallatome oder Cluster bewegen.^[11]

Die zweite der genannten Strategien, also die exoedrische Derivatisierung, ermöglicht wegen der hohen Reaktionsfähigkeit anellierter Fünfringe die Herstellung vielfältiger Nicht-IPR-Derivate. Auf das erste kleine Fullerene $\#^{271}\text{C}_{50}$ (die Fowler–Manolopoulos-Nomenklatur zur Unterscheidung von Isomeren wird durch Symmetrie und/oder Spiralalgorithmen festgelegt), das 2004 mit Chloratomen als $\#^{271}\text{C}_{50}\text{Cl}_{10}$ gefasst und stabilisiert wurde,^[12] folgten viele weitere Beispiele. Die Stabilisierung dieser Nicht-IPR-Fullerenderivate wurde durch das „Prinzip des Spannungsabbaus“ auf der Grundlage einer Umhybridisierung von Kohlenstoffatomen aus dem sp^2 - in den sp^3 -Zustand sowie durch das „Prinzip der lokalen Aromatizität“ erklärt, nach dem die lokale Aromatizität des nichtderivatisierten sp^2 -Kohlenstoff-Gerüsts nach dem Derivatisierungsvorgang erhalten bleibt. Auf der Grundlage dieser beiden Prinzipien konnte die Stabilität vieler exoedrisch funktionalisierter Nicht-IPR-Fullerenen vorhergesagt werden.

Seit der Entdeckung von C_{60} wurde eine Reihe fußballförmiger Moleküle synthetisiert und charakterisiert, nämlich C_{70} bis C_{96} , die alle über leere IPR-Isomere verfügen. Die einzige bekannte Ausnahme ist der Cluster mit 72 Kohlenstoffatomen: Das leere C_{72} -Fullerenen konnte nie isoliert und charakterisiert werden, obwohl das $D_{6d}\text{-C}_{72}$ -Isomer an sich der IPR-Regel entspricht. Die Besonderheit dieses $D_{6d}\text{-C}_{72}$ -Isomers ($\#^{11190}\text{C}_{72}$) liegt darin, dass es nicht das stabilste Isomer der C_{72} -Familie ist. Tatsächlich ist es um 11–15 kcal mol^{-1} energiereicher als das Nicht-IPR-Isomer $\#^{11188}\text{C}_{72}$. Diese theoretische Vorhersage aus dem Jahr 1997^[13] blieb lange ohne Bestätigung, bis schließlich 2010 klare experimentelle Belege vorgelegt wurden. Dabei handelt es sich um eine herausragende Entdeckung in der Fullerentforschung, die gleichzeitig und unabhängig von den Forschungsgruppen von Xie^[14] und Jansen^[15] veröffentlicht wurde, und um das bislang einzige Beispiel, bei dem ein leeres Nicht-IPR-Fullerenen stabiler ist als sein IPR-Isomer.

Frühere Versuche zur Stabilisierung des C_{72} -Fullerenen durch endoedrische Funktionalisierung führten zu chemisch modifizierten Endofullerenen mit weniger stabilen Käfigen, nämlich $\text{La}_2@\#^{10611}\text{C}_{72}$, $\text{La}_2@\#^{10612}\text{C}_{72}$ und $\text{Ce}_2@\#^{10611}\text{C}_{72}$, bei denen die Stabilisierung durch Elektronentransfer von den Metallatomen im Inneren des Käfigs auf den Fullerenkäfig erfolgt.^[16] Diese Endofullerenen weisen hochreaktive anellierte Fünfringe auf, bei denen aber die Kohlenstoffatome der [5,5]-Verknüpfungen weniger reaktionsfähig sind als die benachbarten Atome. Dies kann damit erklärt werden, dass die Doppelbindung der anellierten Fünfringe mit den stabilisierenden Metallatomen wechselwirkt und daher weniger reaktiv für eine weitere exoedrische Funktionalisierung ist.

Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass die Stabilisierung des erhaltenen Endofullerenen hauptsächlich auf der Stabilität des negativ geladenen Käfigs beruht, unabhängig von der Stabilität des neutralen Käfigs.^[19b] Daher beschritten die Arbeitsgruppen von Xie und Jansen zum Fassen des schwer zugänglichen $\#^{11188}\text{C}_{72}$ -Isomers (Abbildung 2) den

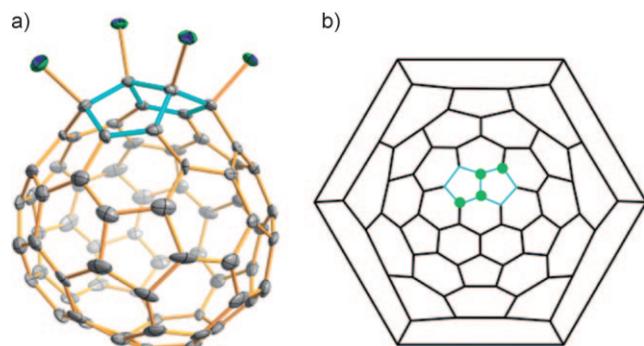


Abbildung 2. a) Ergebnis einer Röntgenkristallstrukturanalyse von $\#^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$; anellierte Fünfringe sind blau dargestellt. b) Das Schlegel-Diagramm zeigt die Positionen der vier Chloratome (aus Lit. [14]).

Weg der exoedrischen Stabilisierung, bei der die Stabilität des reinen, leeren Fullerens ein zentraler Punkt ist. Beide Arbeitsgruppen konnten den $\text{C}_{2v}\text{-C}_{72}$ -Fullerenenkäfig nach einer exoedrischen Chlorierung isolieren und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisieren.^[14,15]

Die beiden Arbeitsgruppen stellten die neue Verbindung $\#^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ mit ähnlichen experimentellen Verfahren in Milligramm-Mengen her. Dabei wird mithilfe eines Krätschmer-Huffman-Kohlebogenreaktors^[14] oder eines Hochfrequenzofens^[15] in Gegenwart von CCl_4 als Chlorierungsmittel ein Ruß erhalten, aus dem $\#^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ durch HPLC in hoher Reinheit abgetrennt werden kann.

Das neue Fullerenderivat zeigte sich stabil in Toluollösung (mit dunklerroter Farbe) und in festem Zustand unter Umgebungsbedingungen, ohne dass ein Abbau durch HPLC erkennbar war. Das elektronische Spektrum zeigt Absorption im sichtbaren Bereich bis etwa 800 nm. Als die Probe einer Laserdesorptions-Ionisierungs(LDI)-Massenanalyse unterzogen wurde, kam es zu dem typischen Verlust von Chloratomen, der auch bei verwandten chlorierten Fullerenen beobachtet wurde, wodurch das neue C_{72} -Fulleren mit m/z 864.0 entstand.

Beide Arbeitsgruppen führten Röntgenstrukturanalysen mit geeigneten Einkristallen von $\#^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ durch und konnten zeigen, dass der $\#^{11188}\text{C}_{72}$ -Käfig von vier Chloratomen stabilisiert wird, die kovalent an die Pentaleneinheit gebunden sind (Abbildung 2). Dieses Additionsmuster senkt die Symmetrie des C_{72} -Moleküls von C_{2v} auf C_2 und führt zur Entstehung von zwei Stereoisomeren des C_{72}Cl_4 -Moleküls. Das Chlorierungsmuster kann mit den genannten Prinzipien von „Spannungsabbau“ und „lokaler Aromatizität“ erklärt werden, da der Spannungsabbau als Folge der Addition von Chlor an die gemeinsamen Kohlenstoffatome der aneinander grenzenden Fünfringe (Fünfring-Fünfring-Verknüpfung) die lokale Spannung wesentlich verringert. Die Anlagerung der

beiden anderen Chloratome bewirkt eine Umhybridisierung der Kohlenstoffatome von sp^2 zu sp^3 und liefert so eine Struktur, die dem Prinzip der „lokalen Aromatizität“ entspricht.

Zusammengefasst ist das herausragende experimentelle Ergebnis über die höhere Stabilität eines Nicht-IPR-Fulleren im Vergleich zu seinem verwandten IPR-Isomer bis heute im Zusammenhang der Fullerene eine Ausnahme, die die Regel bestätigt. Die neuen Befunde verletzen die vermeintlich universelle IPR-Regel für Fullerene, bestätigen aber die wichtigen Prinzipien von „Spannungsabbau“ und „lokaler Aromatizität“, die bei der Vorhersage der Stabilität vieler Fullerenderivate sehr nützlich sind. Die IPR-Regel ist bei reinen Fullerensmolekülen gültig, bei Fullerenderivaten kommen aber zusätzliche Faktoren ins Spiel, aufgrund derer sogar ein Nicht-IPR-Käfig der stabilste sein kann.

Die leichte Zugänglichkeit, die gute Verfügbarkeit (in Milligramm-Mengen) und der niedrige Chlorierungsgrad machen das neue $C_{72}Cl_4$ -Fulleren für weitere chemische Derivatisierung geeignet. Diese Ergebnisse öffnen neue Wege für die Untersuchung der chemischen Reaktivität, der optischen und elektronischen Eigenschaften und der praktischer Anwendungen^[17] dieser ungewöhnlichen Nicht-IPR-Fulleren. Da nichtderivatisiertes C_{2v} - C_{72} -Fulleren bislang nicht isoliert werden konnte, sollte die mögliche Synthese dieses Moleküls weitere Berechnungen und Experimente anregen.

Eingegangen am 22. Februar 2011,
veränderte Fassung am 17. März 2011
Online veröffentlicht am 3. Mai 2011

- [1] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529–531.
- [2] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203–207.
- [3] S. Schein, T. A. Friedrich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 19142–19147.
- [4] T.-Z. Tan, J. Li, F. Zhu, X. Han, W.-S. Jiang, R.-B. Huang, Z. Zheng, Z.-Z. Qian, R.-T. Chen, Z.-J. Liao, S.-Y. Xie, X. Lu, L.-S. Zheng, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 269–273 und zit. Lit.
- [5] Aktuelle Übersicht: Y.-Z. Tan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 450–460.
- [6] *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters* (Hrsg.: T. Akasaka, S. Nagase), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**. Aktuelle Übersichten über endoedrische Fullerene: a) L.

Dunsch, S. Yang, *Small* **2007**, 3, 1298–1320; b) M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7650–7675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7514–7538; c) M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 92–102; d) S. Osuna, M. Swart, M. Solà, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 3585–3603.

- [7] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2000**, 408, 426–427.
- [8] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, 408, 427–428.
- [9] a) J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7396–7399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7230–7233; b) A. Rodríguez-Fortea, N. Alegret, A. Balch, J. M. Poblet, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 955–961.
- [10] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1122–1140.
- [11] Bei Endofullerenen, die nur ein Metallatom enthalten, koordiniert dieses im Allgemeinen an den Käfig und zeigt keine erkennbare Bewegung.
- [12] S. Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R.-B. Huang, C.-R. Wang, X. Zhang, M.-L. Liu, S.-L. Deng, L.-S. Zheng, *Science* **2004**, 304, 699–699.
- [13] K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12693–12694.
- [14] Y.-Z. Tan, T. Zhou, J. Bao, G.-J. Shan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17102–17104.
- [15] K. Ziegler, A. Mueller, K. Y. Amsharov, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17099–17101.
- [16] a) T. Wakahara, H. Nikawa, T. Kikuchi, T. Nakahodo, G. M. A. Rahman, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14228–14229; b) X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9129–9136; c) X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8770–8773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8642–8645.
- [17] Einige Endofullerenen haben aktuelles Interesse für Photovoltaikanwendungen gefunden: a) R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. S. Gayathri, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. Van Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 208–212; b) J. R. Pinzón, M. E. Plonska-Brzezinska, C. M. Cardona, A. J. Athans, S. S. Gayathri, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, T. Torres, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4241–4244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4173–4176.