

Lösliche und röhrenförmige höhere Fullerene zur Verkapselung von Metallen**

Xing Lu, Takeshi Akasaka* und Shigeru Nagase*

Fullerene · Lanthan · Strukturaufklärung ·
Supramolekulare Chemie · Röntgenbeugung

Fullerene sind die einzige lösliche Form des elementaren Kohlenstoffs mit einer definierten Molekülstruktur.^[1] Solche Eigenschaften sind besonders für Chemiker von grundlegender Bedeutung, da sie die Isolierung reiner Isomere, eine weitere chemische Modifizierung sowie eine präzise Strukturaufklärung ermöglichen. In der Anfangsphase der Fullerentforschung waren Überlegungen zur Struktur der Fullerene jedoch ein beliebtes Thema für Theoretiker.^[2] Eine einfache mathematische Ableitung für Polyeder basierend auf dem Euler-Theorem führt zur Schlussfolgerung, dass genau zwölf Fünfecke notwendig sind, um einen geschlossenen Fullerenkäfig zu bilden und dass sich die Zahl der Sechsecke mit der Käfiggröße verändert. Unabhängig davon, ob das Isomer in der Natur vorkommt, ist das kleinste denkbare Fullerene C_{20} , mit nur zwölf Fünfecken. Um der experimentellen Tatsache zu entsprechen, dass C_{60} und C_{70} im Ruß immer am häufigsten auftreten, schlug Kroto die visionäre Regel der isolierten Fünfringe (isolated pentagon rule, IPR) vor, die voraussetzt, dass alle zwölf Fünfecke voneinander durch Sechsecke getrennt sind, um eine hohe Bindungsspannung zu vermeiden.^[2] Entsprechende mathematische Arbeiten wurden in schöner

Weise von Fowler und Manolopoulos in „*An Atlas of Fullerenes*“ dargelegt, die eine vollständige Auflistung aller möglichen Isomere von C_{20} bis C_{50} sowie sämtlicher IPR-Isomere von C_{60} bis C_{100} umfassen.^[3] Beeindruckend ist der Befund, dass die Zahl allein derjenigen Isomere, die die IPR-Regel befolgen, mit der Käfigerweiterung drastisch ansteigt.

Theoretisch ist das System der Fullerene unbegrenzt, in der Realität finden sich aber nicht allzu viele isolierte Fullerenspezies. Die häufigsten und sicherlich am weitestgehen untersuchten Fullerenspezies sind $I_h\text{-}C_{60}$ und $D_{5h}\text{-}C_{70}$ (Nomenklatur in Übereinstimmung mit Lit. [3]). Interessant ist der Strukturübergang von C_{60} zu C_{70} : Dabei wird C_{60} halbiert, die eine Hälfte um 36° relativ zur anderen gedreht und ein 10-Kohlenstoff-Ring dazwischen gefügt, sodass sich C_{70} bildet.^[4] Noch interessanter ist, dass das $D_{5d}\text{-}C_{80}$ -Isomer (leider ist keine Röntgenkristallstruktur vorhanden) unmittelbar aus C_{60} durch Einfügung eines 20-Kohlenstoff-Ringes zwischen die zwei Hälften erhalten werden kann, während das detailliert aufgeklärte $D_{5h}\text{-}C_{90}$ in ähnlicher Weise aus C_{70} hervorgeht (Abbildung 1).^[5] Das röhrenförmige Erscheinungsbild der höheren Fullerene steht zweifellos in Zusammenhang mit Kohlenstoffnanoröhren und liefert wertvolle Hinweise auf die Herkunft derartiger Kohlenstoffallotropen.^[6]

Zusätzlich zu den Problemen, die eine Isolierung reiner Proben aus einer Vielzahl möglicher Isomere der höheren Fullerene bereitet, ist eine weitere wesentliche Hürde für die Gewinnung großer Fullerene deren schlechte Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln, was mit ihren elektronischen Strukturen (besonders den HOMO-LUMO-Energiedifferenzen) im Zusammenhang steht. Infolgedessen wurden Konzepte entwickelt, die auf einer exohedraalen Modifizierung *in situ*,

[*] Prof. Dr. X. Lu, Prof. Dr. T. Akasaka
Life Science Center for Tsukuba Advanced Research Alliance
University of Tsukuba
Tennodai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8577 (Japan)
E-Mail: akasaka@tara.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. X. Lu
State Key Lab of Materials Processing and Die & Mould Technology
College of Materials Science and Engineering, Huazhong University
of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074 (China)

Prof. Dr. S. Nagase
Department of Theoretical and Computational Molecular Science
Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi 444-8585 (Japan)
E-Mail: nagase@ims.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde teilweise unterstützt durch Zuwendungen für wissenschaftliche Forschung auf innovativen Gebieten (Nr. 20108001, „pi-Space“), wissenschaftliche Forschung (A) (Nr. 20245006) und wissenschaftliche Forschung in Schwerpunktbereichen (Nr. 20036008, 20038007), das Next Generation Super Computing Project (Nanoscience), das Nanotechnology Support Project, einen Sonderförderbereich (No. 22000009) des MEXT of Japan sowie durch das strategische japanisch-spanische Kooperationsprogramm, finanziert durch JST und MICINN. X.L. dankt dem National Thousand Talents Program, der National Natural Science Foundation of China (No. 21171061) und der HUST für Unterstützung.

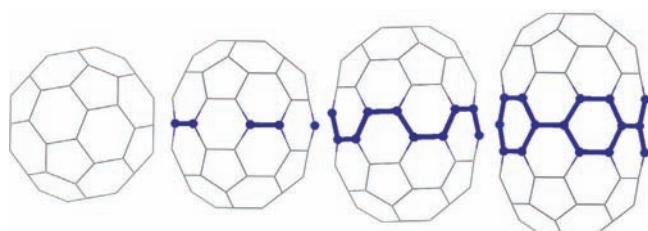


Abbildung 1. Strukturen der energetisch günstigen und wirklich isolierten Isomere von C_{60+10n} ($n=0, 1, 2, 3$), die die Tendenz zur röhrenförmigen Käfigausdehnung verdeutlichen. Von links nach rechts: $I_h\text{-}C_{60}$, $D_{5h}\text{-}C_{70}$, $D_{5d}\text{-}C_{80}$ und $D_{5h}\text{-}C_{90}$.

einer (elektro)chemischen Reduktion/Oxidation und einer endohedraalen Metalldotierung *in situ* basieren, mit der Absicht, die elektronischen Strukturen zu verändern und so die ansonsten unlöslichen Fullerene zu erhalten. Die *In-situ*-Chlorierung ist erfolgreich bei der Gewinnung kleiner Fullerene mit Nicht-IPR-Strukturen wie $C_{50}Cl_{10}$, während die Reduktion/Oxidation nur Mischungen riesiger Fullerene wie $C_{100}-C_{300}$ liefert, die nach der Rückgewinnung unlöslich bleiben.^[7] Somit scheint eine endohedrale Metalldotierung vielversprechend zu sein. Neuere Untersuchungen lieferten einige der fehlenden Metallofullerene ($La@C_{72}-La@C_{82}$), jedoch keine der großen Fullerene.^[8]

Die jüngste Arbeit von Balch und Mitarbeitern ist nun ein großer Schritt vorwärts zur Gewinnung löslicher höherer Fullerene.^[9] Als Neuerung verwendete diese Arbeitsgruppe Chlorbenzol als HPLC-Eluenten, das eine größere Affinität zu Fullerenen/Metallofullerenen als das üblicherweise verwendete Toluol aufweist. Es gelang den Wissenschaftlern so, eine Fraktion anzureichern, die die großen und löslichen Endofullerene $La_2C_{90}-La_2C_{138}$ enthielt, zusammen mit einer zweiten Reihe von Monolanthanmetallofullerenen mit kleineren Käfigen und geringerer Häufigkeit. Schließlich konnte ein reines Isomer mit genau 100 Kohlenstoffatomen und zwei Lanthanzentren, $La_2@D_5(450)-C_{100}$, isoliert und durch Einkristallröntgendiffraktometrie strukturell bestimmt werden (Abbildung 2).

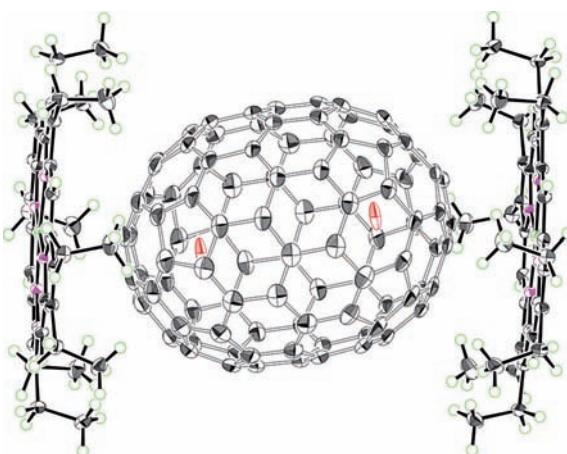


Abbildung 2. Röntgenkristallstruktur von $La_2@D_5(450)-C_{100}$, die die Beziehung zu den beiden umgebenden $Ni^{II}(OEP)$ -Molekülen zeigt. Thermische Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die isolierte Verbindung ist nicht nur insofern einzigartig, als der Ionenkäfig der letzte Eintrag in der von Fowler und Manolopoulos vorgeschlagenen Liste ist,^[3] sondern auch wegen ihrer faszinierenden Struktureigenschaften. Vor allem weist ihr röhrenförmiges Erscheinungsbild erneut auf eine enge Beziehung zu Kohlenstoffnanoröhren hin, obwohl sie wegen ihrer Eigenschaft als Ionenkäfig von der in Abbildung 1 gezeigten Reihe der leeren Fullerene abweicht. Auffallend war die Beobachtung, dass endohedrale Metallofullerene wegen eines intramolekularen Elektronentransfers vom Metallzentrum zum Käfig stets andere Käfigstrukturen als die jeweiligen leeren Fullerene einnehmen. Vorgeschlagen

wurden mehrere instruktive Regeln, um die stabilen Isomere von riesigen metallverkapselnden Fullererenen vorherzusagen.^[10] So erfüllt die Röntgenstruktur von $La_2@D_5(450)-C_{100}$ die von Poblet et al. vorgeschlagene Regel der maximalen Trennung von Fünfecken zur Ordnung der Strukturen von hoch geladenen Endofullerenen. Außerdem ist der röhrenförmige Käfig in der kristallinen Baueinheit durch zwei $Ni^{II}(OEP)$ -Moleküle ($OEP = 2,3,7,8,12,13,17,18$ -Octaethylporphin-Dianion) verkapselt, wobei seine am meisten gekrümmten Bereiche in unerwarteter Weise mit dem planaren Teil des Porphyrins wechselwirken.

Diese Arbeit lieferte klare Belege dafür, dass die endohedrale Metalldotierung ein effektiver Weg ist, um große Fullerene zu stabilisieren und die Zahl der stabilen Isomere womöglich zu verringern. Es wird angenommen, dass die Fünfecke auf Fullerenkäfigen die von den innenliegenden Metallatomen übertragene negative Ladung bevorzugt aufnehmen und dass sie zur Vermeidung von Spannungen möglichst weit voneinander getrennt werden müssen.^[10b] Dies könnte ebenfalls die maximale Trennung der Metallkationen zur Folge haben, die eine starke Wechselwirkung mit den negativ geladenen Fünfecken eingehen. $La_2@D_5(450)-C_{100}$ repräsentiert zusammen mit dem größeren, von denselben Arbeitsgruppen^[11] zuvor veröffentlichten $Sm_2@D_3(822)-C_{104}$ die größten Käfige, für die Röntgenkristallstrukturen vorhanden sind. Beide weisen eine eindeutige Röhrenform auf und sind durch große Metall-Metall-Abstände charakterisiert, sind aber „dicker“ als die Reihe der leeren Fullerene (Abbildung 1). Angesichts der Tatsache, dass $Gd_2C_2@D_3(85)-C_{92}$, das einen planaren Carbidcluster verkapselt, noch dicker ist,^[12] scheint die Käfigform in hohem Maße von der Zusammensetzung der inneren Metallspezies abzuhängen. In dieser Hinsicht könnten die dreieckigen Nitridcluster (z.B. La_3N) nicht als Template für röhrenförmige höhere Fullerene, sondern wahrscheinlich eher für runde wirken.

Fassen wir zusammen: Der Nachweis von löslichen, lanthanhaltigen höheren Fullerenen (La_2C_{90} bis La_2C_{138}) verspricht neue Möglichkeiten für Fullerenchemiker. Das röhrenförmige Erscheinungsbild des isolierten $La_2@D_5(450)-C_{100}$ ist ein Zeichen für dessen enge Verwandtschaft mit Kohlenstoffnanoröhren und belegt zudem die Regel der größtmöglichen Trennung von Fünfecken. Wir haben Grund zur Annahme, dass weitere Erfolge bei der Gewinnung größerer Fullerene folgen werden, die völlig neue Strukturen liefern und möglicherweise neuartige Regeln der Metall-Käfig-Wechselwirkungen und Bildungsmechanismen aufdecken werden. Die metallangereicherte Elektronenkonfiguration, die Röhrenform, die die Ladungsträgermobilität verstärkt, sowie die Prozessierbarkeit solcher riesigen Fullerenehybride in Lösung versprechen eine glänzende Zukunft für den Einsatz derartiger Strukturen als energetische Materialien.

Eingegangen am 29. November 2011
Online veröffentlicht am 6. Februar 2012

[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.

[2] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529–531.

- [3] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Dover Publications, Inc. Mineola, New York, **2006**.
- [4] R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1636–1647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1566–1576.
- [5] a) C. R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Chem. Commun.* **2000**, 557–558; b) H. Yang, C. M. Beavers, Z. M. Wang, A. Jiang, Z. Y. Liu, H. X. Jin, B. Q. Mercado, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 898–902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 886–890.
- [6] Die Seitenverhältnisse von I_h -C₆₀, D_{5h} -C₇₀, D_{5d} -C₈₀ und D_{5h} -C₉₀ betragen 1, 1.12, 1.28 bzw. 1.50.
- [7] a) S. Xie, F. Gao, X. Lu, R. Huang, C. Wang, X. Zhang, M. Liu, S. Deng, L. S. Zheng, *Science* **2004**, *304*, 699; b) J. W. Raebiger, J. M. Alford, R. D. Bolksar, M. D. Diener, *Carbon* **2011**, *49*, 37–46.
- [8] 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) H. Nikawa, T. Yamada, B. P. Cao, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, K. Yoza, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10950–10954; c) T. Akasaka, X. Lu, H. Kuga, H. Nikawa, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, K. Yoza, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9909–9913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9715–9719; d) X. Lu, H. Nikawa, K. Kikuchi, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6480–6483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6356–6359.
- [9] C. M. Beavers, H. Jin, H. Yang, Z. M. Wang, X. Wang, H. Ge, Z. Liu, B. Q. Mercado, M. H. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15338–15341.
- [10] a) A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11835–11849; b) A. Rodríguez-Forteá, N. Alegret, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 955–961.
- [11] B. Q. Mercado, A. Jiang, H. Yang, Z. M. Wang, H. X. Jin, Z. Y. Liu, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9278–9280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9114–9116.
- [12] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17296–17300.