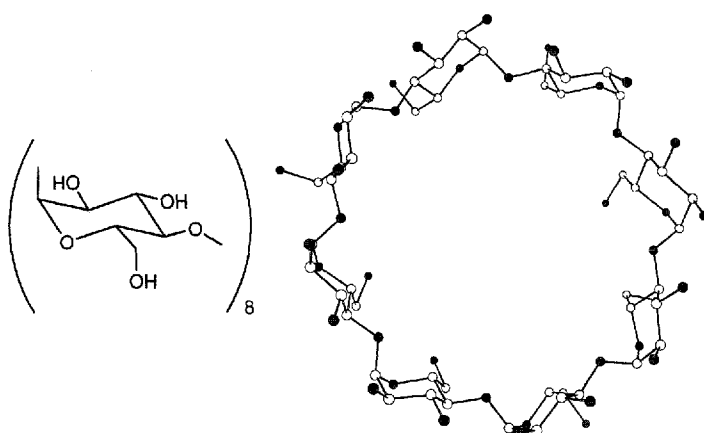


## Fullerene auf dem Weg von großen zu Übermolekülen

Edwin C. Constable\*

Wie alle Gebiete menschlicher Bemühungen hat auch die Chemie von Zeit zu Zeit ihre besonders bevorzugten Themen. In der ersten Hälfte der achtziger Jahre waren es die Hochtemperatursupraleiter, danach kamen die supramolekulare Chemie und die Chemie der neuen Kohlenstoffallotrope, der Fullerene. Nach der strengen Definition von Jean-Marie Lehn<sup>[1]</sup> sind Fullerene lediglich als große Moleküle zu betrachten, typisch für Übermoleküle dagegen ist, daß sie durch intermolekulare bindende Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Vereinzelte Beispiele von Fulleren-haltigen Übermolekülen sind bereits früher beschrieben worden<sup>[2]</sup>, doch erst in letzter Zeit ist eine Reihe von Beiträgen erschienen, deren gemeinsames Thema die Plazierung von Fullerenen als Gastmolekülen im Hohlraum entsprechend konstruierter Wirtmoleküle ist. Außer wegen der offensichtlichen Eleganz dieser Systeme interessiert diese supramolekulare Chemie auch wegen der Möglichkeit, bestimmte Fullerene aus dem üblichen Kohlenstoffrußgemisch leicht zu isolieren.

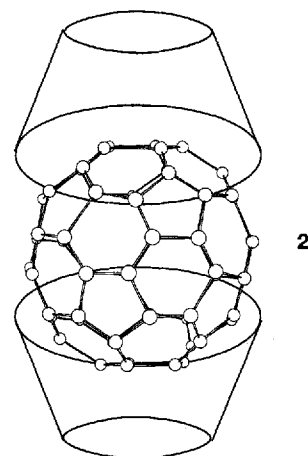
Die wichtigste Erkenntnis war, daß es cyclische Wirtmoleküle gibt, die die richtigen Hohlraumdimensionen für den Einschluß eines Fulleren-gastmoleküls aufweisen. Die entscheidenden Beobachtungen gehen auf das Jahr 1992 zurück, als Wennerström et al. die Solubilisierung von  $C_{60}$  in Wasser durch Komplexbildung mit dem Wirtmolekül  $\gamma$ -Cyclodextrin beschrieben<sup>[3]</sup>. Die Cyclodextrine (CDs) bilden eine Familie cyclischer Oligosaccharide, die aus Stärke gewonnen werden. Am häufigsten sind  $\alpha$ -CD, bestehend aus sechs Glucopyranoseeinheiten, mit einem Hohlraumdurchmesser von 500 pm,  $\beta$ -CD, bestehend aus sieben Glucopyranoseeinheiten, mit einem Hohlraumdurchmesser von 650 pm sowie  $\gamma$ -CD **1** (Schema 1), bestehend aus acht Glucopyranoseeinheiten, mit einem Hohlraumdurchmesser von 850 pm. Während die Hohlräume von  $\alpha$ - und  $\beta$ -CD zu klein sind, um  $C_{60}$  einzuschließen, erwarteten Wennerström et al., daß der Hohlraum von  $\gamma$ -CD gerade groß genug dafür sein sollte. Obwohl  $\gamma$ -CD etwas zu klein ist, um  $C_{60}$  vollständig einzuschließen, könnte es doch einen 2:1-Komplex der Form **2** bilden. Wennerström et al. zeigten dann, daß eine wäßrige Lösung, die zu >99% den CD- $C_{60}$ -Komplex enthält, resultiert, wenn eine wäßrige Lösung von  $\gamma$ -CD mit einem festen Gemisch aus  $C_{60}$  und  $C_{70}$  gekocht wird. Mit  $\beta$ -CD fand keine solche Extraktion von  $C_{60}$  statt. Spektrophotometrische Untersuchungen und Molecular-modeling-Studien legten die Bildung eines



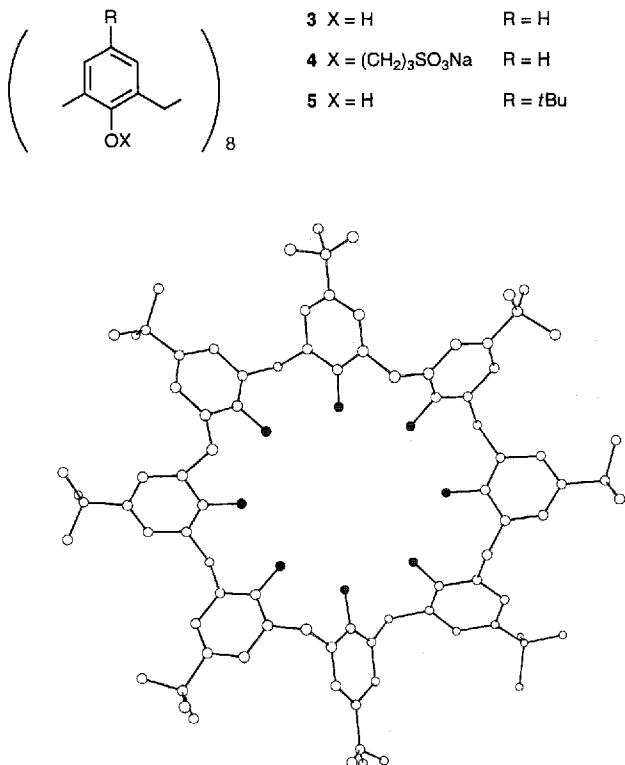
Schema 1. Zwei Ansichten von  $\gamma$ -CD **1**. In der rechten Darstellung sind die Sauerstoffatome gerastert wiedergegeben und die Wasserstoffatome weggelassen.

2:1-CD- $C_{60}$ -Komplexes nahe. Durch Extraktion der wäßrigen Lösung des Addukts mit Toluol konnte eine reine Lösung von  $C_{60}$  im organischen Lösungsmittel erhalten werden. Die Gewinnung größerer Mengen  $C_{60}$  mit dieser Methode ist wahrscheinlich nicht sinnvoll möglich, da die Löslichkeit des  $\gamma$ -CD- $C_{60}$ -Komplexes in der wäßrigen Phase nur etwa  $10^{-4}$  M ist.

Die Arbeiten von Wennerström et al. sind als grundlegend anzusehen, auch wenn es ihnen nicht gelang, Fullerene aus einer flüssigen Phase zu extrahieren, und sie auch nicht zeigen konnten, daß auf diesem Weg eine präparativ nützliche Methode zur Gewinnung von reinem  $C_{60}$  über den CD-Komplex zugänglich ist. Das erste Problem wurde von Williams und Verhoeven angegangen, die erkannten, daß das ähnlich gebaute Calix[8]aren **3** als Wirtsystem die richtige Hohlraumgröße für das  $C_{60}$ -Gastmolekül bietet<sup>[4]</sup>. Diese Autoren zeigten, daß eine wäßrige Lösung des Sulfonats **4** aus einer Lösung von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  in Toluol nur  $C_{60}$  extrahierte, wobei eine gelbe wäßrige Lösung des 4- $C_{60}$ -Komplexes entstand.



[\*] Prof. E. C. Constable  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)  
Telefax: Int. + 61/322-1554



Schema 2. Oben: Allgemeine Formel der Calix[8]arene 3–5. Unten: Struktur von 5 mit den Sauerstoffatomen gerastert wiedergegeben und ohne Wasserstoffatome.

In einer Veröffentlichung in dieser Zeitschrift beschäftigten sich Yoshida et al. erneut mit der Struktur des CD- $C_{60}$ -Komplexes<sup>[5]</sup>. Durch Flüssigphasenextraktion von Fullerenen aus Toluol in eine wässrige Lösung bestätigten sie die selektive Komplexierung von  $C_{60}$  durch  $\gamma$ -CD – weder wurde  $C_{70}$  eingeschlossen noch wurde eine Komplexierung durch  $\alpha$ - oder  $\beta$ -CD beobachtet. Sie kochten eine purpurfarbene Lösung von  $C_{60}$  in Toluol mit wässrigem  $\gamma$ -CD unter Rückfluß, und dabei ging  $C_{60}$  vollständig in die wässrige Phase über. Anschließendes Reinigen durch Fällern, Gefriertrocknen und Umkristallisieren ergab purpurfarbene Kristalle des reinen 2:1- $\gamma$ -CD- $C_{60}$ -Komplexes. Detaillierte NMR- und CD-spektroskopische Untersuchungen führten zum Strukturvorschlag 2 ( $C_{60}$  zweifach durch  $\gamma$ -CD überdacht), der auch durch Molecular-modeling-Studien gestützt wird.

Die ersten erfolgreichen *Reinigungen* von Fullerenen mit Hilfe der Wirt-Gast-Chemie wurden etwa parallel dazu durch die Arbeitskreise von Atwood<sup>[6]</sup> und Shinkai<sup>[7]</sup> veröffentlicht. Beide nutzten die Spezifität von Calix[8]arenen für  $C_{60}$ , um präparativ nützliche Methoden zur Reinigung von Fullerenen zu entwickeln. Atwood et al. zeigten, daß durch die Einphasenreaktion zwischen einer Lösung von  $C_{60}$  in Toluol und einer Lösung des Calix[8]arens 5 in Toluol der 1:1-5- $C_{60}$ -Komplex ausgefällt werden kann. Ging man von Kohlenstoffruß aus, bestand das Rohprodukt aus 89%  $C_{60}$ - und 11%  $C_{70}$ -Komplex, was einer 90proz. Extraktion von  $C_{60}$  aus dem Ruß entspricht! Zweimaliges Umkristallisieren des Komplexgemischs ergab den 1:1-Komplex von  $C_{60}$  in >99.5% Reinheit. Aus den Rückständen und Mutterlaugen konnten  $C_{70}$ -Fraktionen mit einer Reinheit von 87% erhalten werden. Beide Arbeitsgruppen beschäftigten sich auch mit der Freisetzung der Fullerene aus den Calix-

[8]arenkomplexen. Dies erwies sich als höchst einfach. Durch Behandeln des 1:1-Komplexes mit Chloroform (wohl beim Versuch, NMR-Spektren zu erhalten) wurde das Fulleren ausgefällt und eine Lösung des Wirtmoleküls in Chloroform erhalten. Die Effektivität dieser Methode zur Reinigung von  $C_{60}$  ist beeindruckend. Atwood et al. berichten, daß sie 0.28 g reines  $C_{60}$  aus 7.5 g Kohlenstoffruß isolieren konnten. Zusätzlich präsentieren sie erste Ergebnisse zur Anreicherung von  $C_{70}$ -Fraktionen mit Hilfe von Calix[6]arenen. Shinkai et al. beschreiben ebenfalls die Selektivität von Calix[8]arenen gegenüber Calix[6]- und Calix[4]arenen bei der Extraktion von  $C_{60}$ . Sie erhielten 0.102 g 99.8proz.  $C_{60}$  aus 0.200 g Kohlenstoffruß, der 72 Gew.-%  $C_{60}$  enthielt. Kürzlich haben Verhoeven et al. weitere Studien zum 5- $C_{60}$ -System veröffentlicht<sup>[8]</sup>. Der 1:1-Komplex wurde bei der Reaktion von  $C_{60}$  mit 5 in Kohlenstoffdisulfid als metallisch-grüner Festkörper isoliert. Durch Lösen in Chloroform wurde dieser grüne Festkörper wieder in seine Komponenten zerlegt. Verhoeven et al. bestätigten auch die selektive Bindung von  $C_{60}$  gegenüber der von  $C_{70}$ .

Was ist nun die Art der Bindung zwischen dem Wirtmolekül und dem Fullerengastmolekül? Die primäre Wechselwirkung dürfte auf den  $\pi$ -Bindungseigenschaften der aromatischen Oberfläche des Gastmoleküls beruhen. Jedoch gibt es hier je nach Wirtsystem widersprüchliche Deutungen. Bei 8-CD besteht die Vorstellung, daß  $C_{60}$  als  $\pi$ -Säure<sup>[9]</sup> fungieren könnte und daß die Bindung durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren der Zucker-, Ether- und Hydroxy-Sauerstoffatome zustandekommt. Dies wird durch das Elektronenspektrum des Addukts gestützt, das typisch für einen Charge-Transfer-Komplex ist. Eine weitere Stabilisierung ist durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den beiden  $\gamma$ -CD-Wirtmolekülen denkbar.

Im Fall des Calix[8]arens 5 als Wirtmolekül sind die primären Wechselwirkungen vermutlich jene zwischen den  $CH_3$ -Gruppen der *tert*-Butylsubstituenten und der  $\pi$ -Wolke des Fulleren. Mit anderen Worten: Das Fulleren agiert als  $\pi$ -Donor! Diese Art der CH- $\pi$ -Wechselwirkung ist für Calixarene gut gesichert<sup>[10]</sup> und könnte erklären, warum  $C_{60}$  einen Komplex mit einem Wirtmolekül eingeht, das eigentlich ein wenig zu klein ist. Das Gastmolekül liegt nicht tief in der Höhlung, sondern etwas darüber und wechselwirkt primär mit der Oberfläche aus *tert*-Butylgruppen. Das erklärt auch, warum die Bindung von  $C_{60}$  an Calix[8]arene ohne *tert*-Butylgruppen sehr schwach ist. Die Spaltung des Komplexes durch Chloroform kann dann durch konkurrierende Wasserstoffbrückenbindung der aciden CH-Gruppe des Solvens sowohl an das Fulleren als auch an die aromatischen Oberflächen des Calix[8]arens erklärt werden<sup>[11]</sup>. Diese Überlegungen zum 1:1-Komplex aus 5 und  $C_{60}$  mögen für die Situation in Lösung richtig sein, scheinen aber für den Festkörper nicht zuzutreffen. Shinkai und Atwood nehmen an, daß das Calix[8]aren in einer eimerähnlichen Form vorliegt, obwohl beiden klar ist, daß ein Mißverhältnis zwischen den Größen von Wirt- und Gastmolekül besteht. Calix[8]arene sind jedoch in bezug auf ihre Konformation beweglich und können daher Konformere bilden, bei denen die aromatischen Ringe alle nach oben oder nach unten weisen. Bei der Konformation, die Shinkai und Atwood annehmen, zeigen alle aromatischen Ringe in dieselbe Richtung. Durch detaillierte <sup>13</sup>C-NMR-Studien am 1:1-5- $C_{60}$ -Komplex lieferten Verhoeven et al. überzeugende Be-

lege dafür, daß 5 eine Konformation einnimmt, bei der zwei der aromatischen Ringe entgegengesetzt zu den restlichen orientiert sind, die Alternate-cone-Konformation<sup>[8]</sup>. Dieses Konformer sollte einen für C<sub>60</sub> etwas geeigneteren, größeren Hohlraum aufweisen. Wir müssen daher wohl genaue kristallographische Untersuchungen dieser Komplexe abwarten, um die Art der Wirt-Gast-Wechselwirkungen im festen Zustand klären zu können.

Warum sind nun diese Ergebnisse so faszinierend? Darauf gibt es zwei Antworten. Die erste, naheliegende bezieht sich auf die Gewinnung der Fullerene. Durch diese Wirt-Gast-Chemie ist die Aussicht auf billige und bequeme Methoden zur raschen Isolierung hochreiner Fullerene gegeben. Shinkai et al. merken an, daß ihre Methode es ermögliche, „to obtain the gram-order of high-purity C<sub>60</sub> without using any precious apparatus“<sup>[7]</sup>. In diesen kostenbewußten Zeiten sollten wir vielleicht auch Atwoods finanzielles Argument zur Kenntnis nehmen, daß seine Methode „will lead to a 50-fold reduction in the cost of production of high-purity C<sub>60</sub>, noting the current Aldrich price of \$ 2800 per gram“<sup>[6]</sup>. Eine warnende Bemerkung ist hier vielleicht angebracht: Die Preise der Fullerene im Handel sind wohl mehr durch deren Neuheit und die begrenzte Nachfrage als durch die wirklichen Produktionskosten gegeben. Der Preis würde mit Sicherheit fallen, wenn es einen Markt für 100 kg-Mengen C<sub>60</sub> gäbe! Die üblichen Trennmethode basieren auf chromatographischen Verfahren. Während die Originalmethoden, die Kieselgel oder Aluminiumoxid als stationäre Phasen verwendeten<sup>[12]</sup>, zeitaufwendig und wenig effektiv sind, gelingt mit Aktivkohle die relativ leichte Abtrennung von reinem C<sub>60</sub> in Grammengen<sup>[13]</sup>. Zur Abtrennung von C<sub>60</sub> nach dem neuesten Stand der Technik ist es wahrscheinlich in bezug auf Kosten und Zeitaufwand fast gleich, ob chromatographische oder Extraktionsmethoden gewählt werden. Anders ist dies bei der spezifischen Reinigung der höheren Fullerene. Hier könnte das Extraktionsverfahren von Atwood et al. zukunftssträftig sein, auch wenn eine neue Arbeit von Tour et al.<sup>[14]</sup> zeigt, daß die Chromatographie an Kieselgel/Kohle als stationärer Phase gegenwärtig der effektivste Weg ist, handhabbare Mengen (> 1 g) an C<sub>70</sub> zu erhalten. Die dabei nötigen großen Mengen an Solvens und die relativ langen Trennzeiten geben jedoch den

„Extraktoren“ eine Chance, in der nächsten Zukunft hier besser zu werden.

Der zweite Grund, warum dieses Arbeitsgebiet als so stimulierend betrachtet wird, ist ein mehr allgemeiner. Ich persönlich bin an dem Einfluß dieser Trennmethode auf die Anorganische Chemie interessiert. Die Fullerene C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> sind Allotrope des Elements Kohlenstoff. Auch viele andere Elemente bilden allotrope Modifikationen mit unterschiedlichen molekularen Strukturen. Daher sollte man über die Möglichkeit nachdenken, solche auf Größenunterschieden basierende Methoden zur Trennung und Reinigung anderer homoelementarer Substanzen anzuwenden. Ist die sich rasch entwickelnde Fullerenchemie der Anfang einer ganz neuen Ära in der Hauptgruppenelementchemie? Um diese Frage beantworten zu können, werden wir wohl weitere Ergebnisse abwarten müssen.

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [2] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1339; O. Ermer, C. Robke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10077; 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; A. L. Balch, V. J. Catalona, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5455; S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *ibid.* **1993**, 115, 6506.
- [3] T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 604.
- [4] R. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, 111, 531.
- [5] Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1597.
- [6] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, 368, 229.
- [7] T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699.
- [8] R. M. Williams, J. M. Zwiier, J. W. Verhoeven, G. H. Nachttegaal, A. P. M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6965.
- [9] Z. Yoshida, I. Dogane, H. Ikehira, T. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 201, 4816.
- [10] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [11] W. L. Jorgenson, D. L. Severence, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4768; J. L. Atwood, F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, R. L. Vincent, *Nature* **1991**, 349, 685; J. L. Atwood, S. G. Bott, G. Jones, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1349.
- [12] A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4543; P. Bhayrapa, A. Penicaud, M. Kawamoto, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 936; K. Chatterjee, D. H. Parker, P. Wurz, K. R. Lykke, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3253; K. C. Khemani, M. Prato, F. Wudl, *ibid.* **1992**, 57, 3254.
- [13] W. A. Scrivens, P. V. Bedworth, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7917.
- [14] W. A. Scrivens, A. M. Cassell, B. L. North, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6939.