

# Bildung eines gekrümmten Silbernitratnetzes, das sich der Form von $C_{60}$ anpaßt und es umschließt – strukturelle Charakterisierung von $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5^{**}$

Marilyn M. Olmstead, Kalyani Maitra und Alan L. Balch\*

Professor Raymond M. Keefer zum 85. Geburtstag gewidmet

Wegen seiner nahezu sphärischen Struktur ist  $C_{60}$  attraktiv für die Konstruktion größerer, supramolekularer Strukturen. Seine gekrümmte äußere Oberfläche ist eine interessante Herausforderung: Viele der dem Chemiker zur Verfügung stehenden Bausteine haben flache Oberflächen, die irgendwie verändert werden müssen, um das Fulleren wirkungsvoll entweder teilweise oder vollständig zu umhüllen.  $C_{60}$  bildet mit einer Reihe schalenförmiger Moleküle, z. B. mit Calixarenen,<sup>[1]</sup> Cyclodextrinen<sup>[2]</sup> und Cyclotrimeratrylen,<sup>[3]</sup> schwache Komplexe, und einige der Assoziate wurden strukturell charakterisiert. Es wurden Metallkomplexe mit speziellen Liganden hergestellt, die so entworfen wurden, daß sich flache Benzolringe zu gekrümmten Armen zusammenfügen, die  $C_{60}$  einkreisen können.<sup>[4]</sup> Es ist auch bekannt, daß Fullerene mit einer Vielfalt organischer, metallorganischer und anorganischer Verbindungen Mischkristalle bilden.<sup>[5]</sup>

Wir berichten hier über die Bildung eines komplexen Netzes aus sehr einfachen Komponenten, nämlich Silber(I)-nitrat und  $C_{60}$ . Es ist bekannt, daß Silberionen mit Olefinen und Arenen reagieren, doch liegen nur wenige Berichte über Wechselwirkungen von Silberionen mit  $C_{60}$  vor. Die Existenz von  $[Ag_xC_{60}]^+$  ( $x = 1-5$ ) und  $[Ag(C_{60})_2]^+$  in der Gasphase wurde durch massenspektrometrische Untersuchungen nachgewiesen.<sup>[6]</sup> Die Anwesenheit von Silberionen hat keinen Einfluß auf das Elektronenspektrum von gelöstem  $C_{60}$ .<sup>[7]</sup> Im Unterschied dazu gibt es in den Spektren von Fullerenen, die durch Zugabe potentiell koordinierender Aminoethergruppen chemisch modifiziert sind, Änderungen, die  $Ag^+-C_{60}-\pi$ -Wechselwirkungen zugeordnet wurden.<sup>[8]</sup>

Durch die Diffusion einer Ethanollösung von Silbernitrat in eine Benzollösung von  $C_{60}$  wurden in 63% Ausbeute dunkelrote, fast schwarze Blöcke von  $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5$  erhalten. Die Struktur dieses neuen Feststoffs wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Wie man in Abbildung 1 sieht, hat der Feststoff eine komplexe Struktur, in der die Silbernitratkomponente ein Zeolith-artiges Netz bildet.<sup>[9]</sup> Innerhalb dieses Netzes bilden sich runde Hohlräume, die von den Fullerenmolekülen ausgefüllt werden. Abbildung 1a zeigt eine Ansicht der Gesamtstruktur mit van-der-Waals-Oberflächen; Abbildung 1b zeigt dasselbe Segment ohne die Fullerenmoleküle. Die Hohlräume, die von den Fullerenen

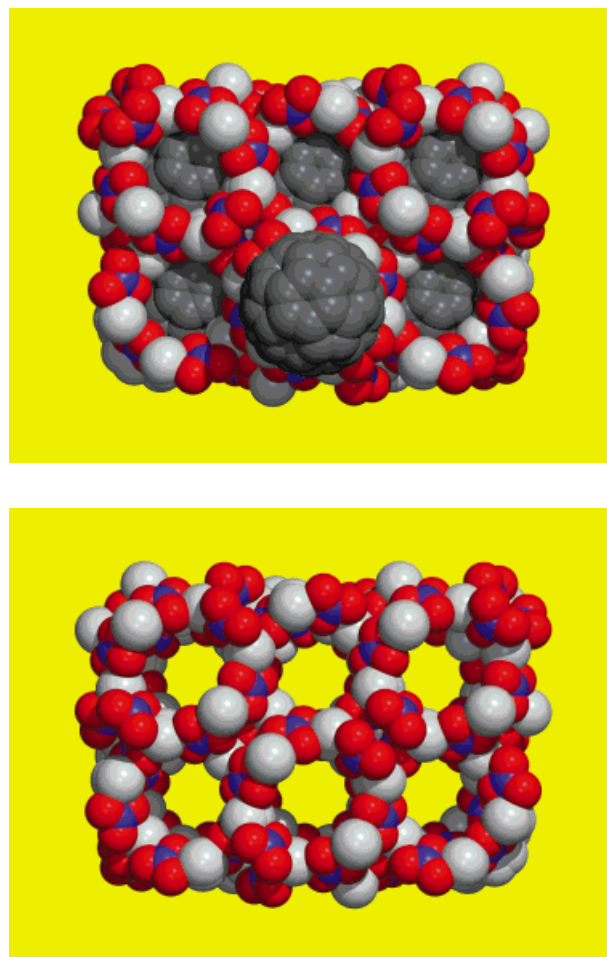


Abbildung 1. Struktur von  $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5$  mit van-der-Waals-Konturen für die Atome. a) Teil der Gesamtstruktur, wobei nur ein Fulleren in der obersten Schicht dargestellt ist. b) Teil des Silbernitratnetzes ohne die Fullerenmoleküle. Silber hellgrau, Sauerstoff rot, Stickstoff dunkelblau, Kohlenstoff dunkelgrau.

besetzt werden, sind deutlich sichtbar und bilden offensichtlich Kanäle innerhalb des Silbernitratnetzes. Allerdings schließt das Silbernitratnetz jedes Fulleren derart ein, daß eine Bewegung des Fullerenmoleküls von einem Hohlraum zum anderen ausgeschlossen ist.

In Abbildung 2 ist das Silbernitratnetz als Stereobild dargestellt. Es gibt vier „Bänder“, die das Fulleren in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen umgeben. Abbildung 3 zeigt einige Details der Anordnung des Bandes, das dem Fulleren am nächsten kommt. Die Nitrationen weisen die erwartete trigonal-planare Geometrie auf und sind vollständig geordnet. Jedes Silberion ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, wobei die Ag-O-Abstände im Bereich von 2.34(12) bis 2.814(12) Å liegen. Ag1 befindet sich auf einer Spiegelebene senkrecht zu *a* (Position *m*), Ag2 ebenfalls auf dieser Ebene, es ist aber hinsichtlich der Spiegelebene, die senkrecht zu *b* (Position *d*) steht, fehlgeordnet. Der Ag2...Ag2'-Abstand beträgt 1.137(9) Å. Ag3 ist bezüglich eines Inversionszentrums (Position *e*) fehlgeordnet und 0.633(13) Å von seinem zentrosymmetrischen Gegenstück entfernt. Das  $C_{60}$ -Molekül befindet sich auf einer Stelle (Position *d*) mit *mm*-Symmetrie. Zur asymmetrischen Einheit gehören insgesamt 1.25  $Ag^+$ , 1.25  $(NO_3)^-$  und 0.25  $C_{60}$ .

[\*] Prof. Dr. A. L. Balch, Dr. M. M. Olmstead, Dr. K. Maitra  
Department of Chemistry  
University of California, Davis  
Davis, CA 95616 (USA)  
Fax: (+1) 530-752-8995  
E-mail: albalch@ucdavis.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation (Grant CHE 9610507) unterstützt. Wir danken Dr. B. Bolskar für hilfreiche Diskussionen.

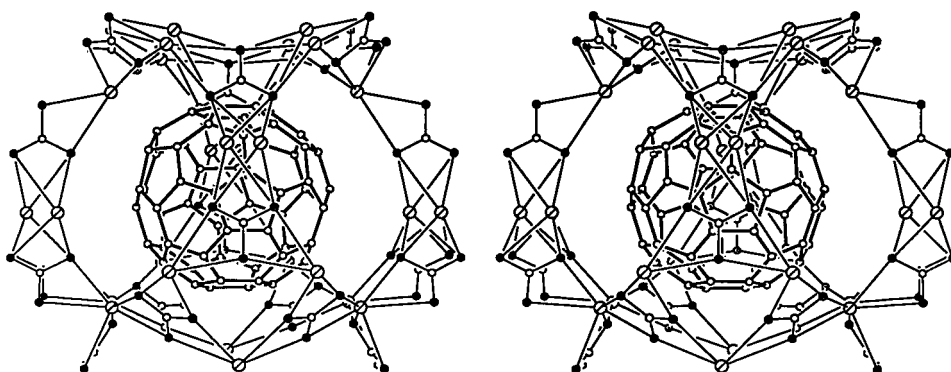


Abbildung 2. Stereobild, das zeigt, wie das Silbernitratnetz das Fullerene umschließt. Die Silberionen sind durch Kreise mit einem Schrägstrich, die Stickstoffatome durch schwarze Kreise und die Sauerstoffatome durch einfache weiße Kreise dargestellt.

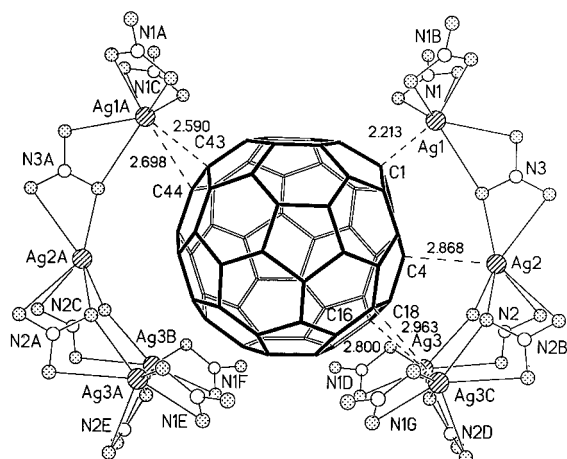


Abbildung 3. Darstellung eines Fragments der Struktur von  $C_{60}[Ag(NO_3)]_5$ , die die Wechselwirkung der beiden engsten Bänder mit einer Orientierung des Fulleren erkennen läßt. Die Abstände der anderen Orientierungen des Fulleren sind identisch.

Der Fullerenhohlraum befindet sich im Schnittpunkt zweier senkrecht zueinander stehender Spiegelebenen, aber die Fullerenmoleküle selbst befinden sich nicht im Mittelpunkt davon; der Mittelpunkt des Fullerenmoleküls ist um  $0.185 \text{ \AA}$  von der speziellen Position mit  $mm$ -Symmetrie entfernt, und eine der Fullerenpiegelebenen ist um  $5.2^\circ$  aus der kristallographischen Spiegelebene verdreht. So ergeben sich innerhalb des Hohlraums vier mögliche Positionen des Fulleren. Abbildung 3 zeigt eine dieser Orientierungen sowie die Art der Fulleren-Silber-Bindungen entlang der Bänder mit dem kürzesten Abstand zum Fulleren. Die anderen beiden Bänder sind von dem Fulleren im abgebildeten Hohlraum weiter entfernt. Die Abstände zwischen Ag2 und Ag3 und den Fullerenkohlenstoffatomen sind ziemlich groß und entsprechen nicht gewöhnlichen Bindungslängen. Ag1 reagiert jedoch auf zwei Weisen mit dem Fulleren: Auf einer Seite liegt eine  $\eta^2$ -Koordination vor, wobei die Ag-C-Abstände ( $2.590(10)$  und  $2.698(10) \text{ \AA}$ ) innerhalb des für diese Bindungsart charakteristischen Bereiches liegen.<sup>[10]</sup> Auf der gegenüberliegenden Seite ist der Ag1-C1-Abstand mit  $2.213(6) \text{ \AA}$  ziemlich kurz, und das Silberion befindet sich direkt über einem einzelnen Kohlenstoffatom, so daß man

von  $\eta^1$ -Koordination sprechen kann. Dies ist das erste Mal, daß eine  $\eta^1$ -Koordination eines Übergangsmetallions an ein Fulleren kristallographisch nachgewiesen wurde.<sup>[11]</sup> Es ist bekannt, daß ein Silberion sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ -artig von Olefinen und Arenen koordiniert werden kann und daß das Silberion im Fall der  $\eta^2$ -Bindung nicht notwendigerweise symmetrisch zum Olefin angeordnet ist.<sup>[12]</sup>

Obwohl sich Silbernitrat gut in Wasser löst, ist kristallines  $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5$  in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit stabil. Ein Kristall, der 1 h in Wasser eingetaucht wurde, behielt seine Fähigkeit zur Röntgenbeugung; nach 20 h unter Wasser lieferte der Kristall, dessen äußere Form bis dahin nicht sichtbar verändert war, bei Drehkristallaufnahmen keine klaren Reflexe mehr. Gegenüber einer wäßrigen Kochsalzlösung sind  $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5$ -Kristalle stabiler. Nach 28 h in einer Kochsalzlösung behält ein Kristall seine Fähigkeit zur Röntgenbeugung bei; sie geht erst nach 5 d in Lösung verloren. Die größere Stabilität gegenüber einer Kochsalzlösung schreiben wir dem Ausfallen von Silberchlorid an der Oberfläche des Kristalls und der daraus folgenden Behinderung der Diffusion zu.

Wir richteten unsere Aufmerksamkeit auch auf die Einlagerung von Metallatomen in das  $C_{60}$ -Gitter an Tetraeder- und Oktaederlücken der kubisch dichten  $C_{60}$ -Packung.<sup>[13]</sup> Zum Teil wurde die Arbeit auf diesem Gebiet dadurch angeregt, daß bei Verbindungen mit der Zusammensetzung  $(\text{Alkalimetall})_3C_{60}$  Supraleitfähigkeit festgestellt wurde.<sup>[14]</sup> Die vorliegende Untersuchung ergab, daß es möglich ist, Methoden in Lösung zu verwenden, um neue Fullerenphasen aufzubauen, die anorganische Komponenten einschließen. Bemerkenswerterweise gibt es bei  $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5$  keine kubisch dichte Packung der  $C_{60}$ -Moleküle. Darüber hinaus ist  $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5$  der erste Fall, bei dem ein Fulleren mit einer ionischen und nicht mit einer zweiten molekularen Komponente zusammen kristallisiert. Die bei  $C_{60}\{Ag(NO_3)\}_5$  gefundene komplexe Struktur ist auch mit den Strukturen einer Vielzahl neuer Feststoffe verwandt, die durch Einsatz anorganischer und organischer Komponenten hergestellt wurden.<sup>[15]</sup> Am anderen Ende der Größenskala wurde z.B. das Acetylenid in  $Ag_2C_2 \cdot 8AgF$  durch neun Silberionen vollständig eingeschlossen.<sup>[16]</sup> Darüber hinaus wurde eine Hydrothermalsynthese einer dichten, kristallinen Verbindung aus alternierenden anorganischen und organischen Schichten ausgearbeitet, um den Fumarsäurekomplex  $[Cu_2(O_2CCH=CHCO_2)]$  zu bilden.<sup>[17]</sup>

#### Experimentelles

Eine Lösung von  $2.1 \text{ mg}$  ( $2.9 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ )  $C_{60}$  in Benzol wurde vorsichtig mit einer gesättigten Lösung von Silber(i)-nitrat in wasserfreiem Ethanol überschichtet. Die Mischung wurde eine Woche störungsfrei und vor Licht geschützt aufbewahrt. Während dieser Zeit bildeten sich in 63 % Ausbeute

(bezogen auf  $C_{60}$ ) dunkelrote, nahezu schwarze, kubische Kristalle. Das IR-Spektrum von  $C_{60}[(Ag(NO_3))_5]$  in Nujol enthält im Bereich zwischen 1339 und  $1311\text{ cm}^{-1}$  eine intensive, breite Schulter, die der Nitratgruppe entspricht, und einen weiteren Peak bei  $1180\text{ cm}^{-1}$ , der für  $C_{60}$  charakteristisch ist.

Kristallstrukturanalyse von  $C_{60}[Ag(NO_3)]_5$ : schwarze Blöcke,  $0.04 \times 0.10 \times 0.12\text{ mm}$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/nmc$ ,  $a = b = 13.934(3)$ ,  $c = 18.504(3)\text{ Å}$ ,  $V = 3835.2(15)\text{ Å}^3$ ,  $\lambda = 0.71073\text{ Å}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{bere}} = 2.719\text{ Mg m}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 2.615\text{ mm}^{-1}$ ;  $\omega$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ;  $T = 140\text{ K}$ ; 2049 Reflexe gesammelt, 1852 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.033$ ) in die Verfeinerung einbezogen, LP- und Absorptionskorrekturen (Psi-Scans), min./max. Transmission =  $0.74/0.90$ , Lösung durch Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen  $F^2$  (SHELXL-97). 141 Parameter,  $R = 0.1486$ ,  $wR = 0.2301$  für alle Daten;  $R1 = 0.0843$  berechnet für 1004 beobachtete Daten ( $> 2\sigma(I)$ ). Das Fullerenmolekül wurde als starre Gruppe verfeinert, wobei Parameter einer gut bestimmten Struktur eingesetzt wurden.<sup>[18]</sup> Eine Verzwillingung ist eine unbefriedigende Erklärung für die Fehlordnung, da keine abnormalen Peakformen oder unerwünschten Reflexe zwischen den Schichtlinien nachgewiesen wurden. Die Bestimmung der Raumgruppe war völlig eindeutig; es gab daher nur eine geringfügige Verletzung (0, 0, 11) der Bedingungen für systematische Abwesenheiten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102135“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 14. Juli 1998 [Z12145]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 234–236

**Stichwörter:** Fullerene • Netzstrukturen • Nitrate • Silber

- [1] J. L. Atwood, L. J. Barbour, C. L. Raston, I. B. N. Sudria, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1029–1031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 981–983; J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, 368, 229–231.
- [2] Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1597–1599.
- [3] J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C. L. Raston, R. S. Burkhall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10346–10347.
- [4] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5455–5457; V. J. Catalano, N. Parodi, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 537–541.
- [5] M. M. Olmstead, A. S. Ginwalla, B. C. Noll, D. S. Tinti, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7737–7745; A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 56–58; J. D. Crane, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. M. R. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1764–1765; R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, S. J. Heyes, M. J. Rosseinsky, J. F. C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1367–1368.
- [6] J. E. Reddic, J. C. Robinson, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 203–208.
- [7] A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7091–7094.
- [8] A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1997**, 407–408.
- [9]  $C_{60}$  wurde in ein vorgebildetes, großporiges Alumophosphat eingelagert: A. Gügel, K. Müllen, H. Reichert, W. Schmidt, G. Schön, F. Schüth, J. Spickermann, J. Titman, K. Unger, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 618–619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 556–557.
- [10] Da das Fulleren als eine starre Gruppe modelliert wurde, ist jede Verzerrung des Fulleren durch Koordination verdeckt, und die Ag-C-Abstände unterliegen einer zusätzlichen Unsicherheit.
- [11] Übersichtsartikel über exohedrale Metallofullerene: A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2123–2165.
- [12] H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1979–1985.
- [13] Übersichtsartikel: M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1497–1513.
- [14] O. Gunnardson, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, 69, 575–606; R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127–133.
- [15] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328–2361.
- [16] G.-C. Guo, G.-D. Zhou, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 652–654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 630–632.
- [17] D. M. Young, U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1331–1332.
- [18] M. Fedurco, M. M. Olmstead, W. R. Fawcett, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 390–392.

## Kontrolle der Sekundärstruktur synthetischer Oligomere durch solvophobe und koordinative Wechselwirkungen\*\*

Ryan B. Prince, Takashi Okada und Jeffrey S. Moore\*

Die Untersuchung der konformativen Ordnung synthetischer Kettenmoleküle in Lösung ist ein wichtiges Forschungsgebiet, bei dem das Ziel verfolgt wird, die Eigenschaften und Funktionen natürlicher Biopolymere nachzuahmen. Die Konformere synthetischer Oligomere sind zum Teil schon gut untersucht, und ihr Entstehen beruht auf einer Vielzahl unterschiedlicher Wechselwirkungen, z. B. auf intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen,<sup>[1–3]</sup> Donor-Acceptor-Komplexen<sup>[4]</sup> oder koordinativen Metall-Ligand-Wechselwirkungen.<sup>[6–9]</sup> Auch die wegen lokaler sterischer oder elektrostatischer Wechselwirkungen eingeschränkte Drehbarkeit von Monomeren wurde zum Aufbau größerer Strukturen genutzt.<sup>[1, 5]</sup> Bei Proteinen und Nucleinsäuren entstehen geordnete Strukturen durch ein Zusammenspiel spezifischer und unspezifischer nichtkovalenter Kräfte. Insgesamt sprechen die meisten Hinweise dafür, daß unspezifische hydrophobe Wechselwirkungen die energetische Triebkraft für die Faltung des Moleküls sind, während gerichtete Wechselwirkungen bei der weiteren Ausprägung der Struktur eine Rolle spielen. Auf der Suche nach einem System, bei dem ungerichtete Kräfte als Triebkräfte für die Bildung geordneter Strukturen wirken, haben wir über das Lösungsverhalten einer homologen Reihe *meta*-verknüpfter Phenylacetylen-Oligomere **1** berichtet.<sup>[10]</sup> Diese weisen eine helicale Struktur mit röhrenförmigen Hohlraum im Innern auf, der bei geeigneter Modifizierung zur Entwicklung neuer Rezeptorsysteme oder Katalysatoren genutzt werden könnte.

Wir berichten hier über eine derartige Modifizierung des röhrenförmigen Hohlraums, die unter Nutzung solvophober

[\*] Prof. J. S. Moore, R. B. Prince, T. Okada  
Departments of Chemistry, Materials Science & Engineering  
and the Beckman Institute for Advanced Science and Technology  
University of Illinois at Urbana-Champaign  
Urbana, IL 61801 (USA)  
Fax: (+1) 217-244-8068  
E-mail: moore@aries.scs.uiuc.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt (Stipendium CHE 97-27172).