

Linear-polymere C_{70}^{2-} -Ionen**

Holger Brumm, Eva Peters und Martin Jansen*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 70. Geburtstag gewidmet

Zu den auffälligsten Merkmalen der Fullereene gehört ihre leichte Reduzierbarkeit und die Vielzahl der negativen Ladungen, die sie annehmen können. Nachgewiesen sind C_{60}^- bis C_{60}^{12-} [1] und C_{70}^- bis C_{70}^{9-} [2]. Solche Anionen, die naturgemäß vorzugsweise in Verbindungen mit elektropositiven Metallen realisiert sind, geben im Festkörper Anlass zu den verschiedenartigsten strukturellen und elektronischen Phänomenen. Die Fulleridanionen können isoliert,[1] als Dimere[3] oder als Polymere[4] vorliegen, und unter den Alkali- und Erdalkalifulleriden finden sich Isolatoren sowie Halb- und metallische Leiter.[1] Einige werden schließlich bei bemerkenswert hohen Sprungtemperaturen von 40 K supra-leitend.[5] Die von C_{60} abgeleiteten Fulleride sind bei weitem am eingehendsten bearbeitet. Für C_{70} ist vorzugsweise die Verbindungsbildung mit Alkalimetallen[2] untersucht worden, und über das System Ba/C_{70} [6] wurden orientierende Untersuchungen durchgeführt. Enttäuschenderweise geht keine der bisher identifizierten C_{70}^{n-} enthaltenden Phasen bei Abkühlung in den supraleitenden Zustand über.

Eine schlüssige Deutung der mittlerweile vorliegenden vielfältigen Experimentalbefunde ist nachhaltig beeinträchtigt durch den eklatanten Mangel an zuverlässigen Strukturinformationen. So gelang es in keinem der bisher beschriebenen Fälle von verknüpften Fulleriden, die Struktur vollständig aufzuklären und alle Atompositionen zu verfeinern. Gleichwohl erscheint durch das bis jetzt vorliegende experimentelle Material die Existenz polymerer und oligomerer $(C_{60}^{n-})_x$ -Ionen hinreichend gesichert. Letzte Zweifel an der Art der Verknüpfungen bleiben allerdings bestehen; vor allem bietet der derzeitige Kenntnisstand keine tragfähige Basis für eine Analyse des Ausmaßes der Lokalisierung von Ladungen in polymeren Fulleriden. Von Fulleriden mit vollständig ausgeordneten, isolierten C_{60}^{2-} -Ionen gelangen erst wenige Strukturbestimmungen an Einkristallen,[7] die eine Überprüfung der theoretisch entwickelten Modelle für die zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung[1] erlaubten.

Im Zuge der Ausdehnung unserer Arbeiten an Fulleriden auf C_{70} umfassende Systeme gelang uns die erstmalige Synthese von linear polymerisiertem C_{70}^{2-} (Abbildung 1) in Form eines Bariumsalzes, $[Ba(NH_3)_9]C_{70}^{2-} \cdot 7NH_3$ **1**, und dessen Strukturbestimmung mit Einkristalldaten.[8] **1** entsteht bei der Reduktion von C_{70} mit Barium in flüssigem Ammoniak. Das Produkt fällt bei Raumtemperatur in flüssigem Ammoniak in Form von schwarzen Nadeln an, die bei Normaldruck oberhalb von $-33^\circ C$ unter Ammoniakabspaltung verwittern.

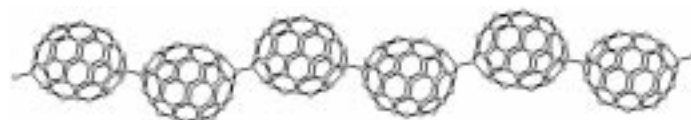


Abbildung 1. Darstellung eines linear-polymeren $(C_{70}^{2-})_n$ -Ions. Die Bindungslängen der verbrückenden C-C-Einfachbindung betragen jeweils $1.53(2) \text{ \AA}$. Der kleinste intermolekulare Abstand zwischen zwei Fulleren-schwerpunkten beträgt 10.11 \AA , der kleinste intramolekulare Abstand 10.47 \AA .

Barium ist in **1** neunfach durch Ammoniak in Form eines stark verzerrten, dreifach überdachten trigonalen Prismas koordiniert (Abbildung 2). Die Abstände von Barium zu den koordinierenden Stickstoffatomen variieren zwischen $2.89(2)$ und $3.09(2) \text{ \AA}$, was mit Literaturdaten[7b, 9] in Einklang ist. Sieben der neun Ammoniakliganden kann jeweils ein weiteres, nicht an Barium gebundenes Ammoniak-Solvatmolekül zugeordnet werden (N-N-Abstände von $2.98(5)$ bis $3.69(4) \text{ \AA}$).

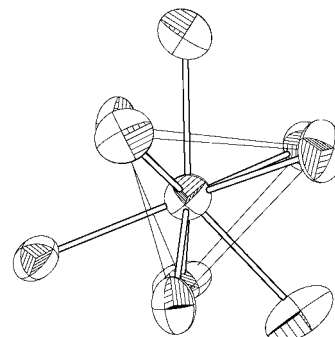


Abbildung 2. Darstellung der kationischen Baueinheit (anisotrope Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Das Ba^{2+} -Ion wird in der ersten Sphäre von neun NH_3 -Molekülen in Form eines stark verzerrten, dreifach überdachten trigonalen Prismas koordiniert.

Alle Kohlenstoffatome des Fullerenkäfigs konnten lokalisiert und verfeinert werden. Die bereits erwähnte Verknüpfung der Fullereineinheiten zu linearen Ketten erfolgt über je ein Kohlenstoffatom aus zwei gegenüberliegenden Fünfringen, durch die in neutralem C_{70} die fünfzählige Drehachse verläuft. Durch diese Art der Verknüpfung ergibt sich ein leicht zickzackartiger Verlauf in der (001)-Ebene, wobei der Winkel zwischen den Verbindungslinien der Schwerpunkte dreier benachbarter Fullerenkäfige 151° beträgt. Die Länge der verbrückenden Bindung beträgt $1.53(2) \text{ \AA}$, was der Länge einer C-C-Einfachbindung entspricht. Diese Tatsache und auch die Bindungswinkel an den verbrückenden Kohlenstoffatomen charakterisieren diese als eindeutig sp^3 -hybridisiert.

Innerhalb der Ketten beträgt der kleinste Abstand zwischen zwei Fulleren-schwerpunkten 10.47 \AA . Die Fulleridketten sind entlang [100] in Form einer hexagonal dichten Stabpackung angeordnet (Abbildung 3), eine Gegebenheit, die durch ein Verhältnis der *b*- und *c*-Achslängen nahe $\sqrt{3}$ widergespiegelt wird. Die kleinsten intermolekularen Abstände zwischen den Fulleren-schwerpunkten einer Kette und den jeweils sechs benachbarten entsprechen mit 10.11 \AA van-

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. H. Brumm, E. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

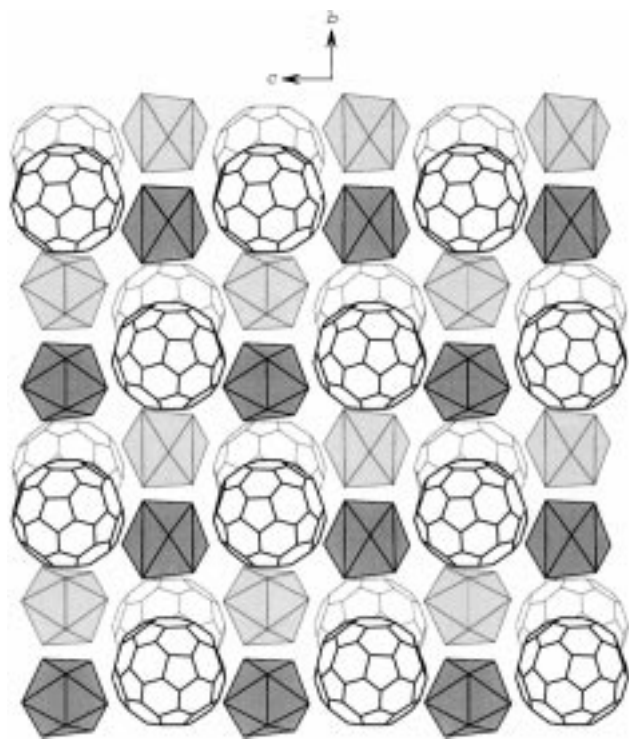


Abbildung 3. Darstellung der Kristallstruktur von **1**. Blickrichtung entlang der (C_{70}^{2-}) -Ketten, die in Form einer hexagonal dichten Stabpackung angeordnet sind.

der-Waals-Kontakten und geben keine Hinweise auf nennenswerte Bindungswechselwirkungen.

Durch die eindimensionale Verkettung und die damit einhergehende Bildung von zwei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen wird die Punktsymmetrie der C_{70} -Einheit von D_{5h} des ungeladenen Fulleren auf C_2 (Lagesymmetrie: C_1) erniedrigt (Abbildung 4). Diese Punktsymmetrie, die zunächst nur die allgemeine Topologie einer Einheit des $(C_{70}^{2-})_n$ -Polymers bezüglich der Anordnung von Fünf- und Sechsringen sowie der beiden vierbindigen Kohlenstoffatome erfasst, wird innerhalb der Fehlergrenzen auch von den Abstandsvariationen, wie sie sich in Folge der Ladungslokalisierung ausbilden, befolgt (Abbildung 5). Als eine generelle Tendenz verliert die Alternanz der Bindungslängen ausgehend von den Verbrückungsstellen an Ausprägung. So zeigen der Fünfring und die beiden Sechsringe, an denen das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom beteiligt ist, noch „Dien-Charakter“, und die Delokalisierung der π -Elektronen nimmt zur Mitte des Fullerids hin zu. Anzeichen für eine Lokalisierung der negativen Überschussladungen an bestimmten Kohlenstoffatomen gibt es daher nicht.

Experimentelles

In einem ausgeheizten Schlenk-Gefäß mit unten angeschmolzener Ampulle ($\varnothing = 8$ mm) wurden unter Argon 4.0 mg Ba (2.91×10^{-5} mol) und 25.1 mg durch Sublimation gereinigtes C_{70} (2.99×10^{-5} mol) vorgelegt. Das Schlenk-Gefäß wurde anschließend evakuiert und Ammoniak aufkondensiert. Dieses Eduktgemenge wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und die Glasampulle abgeschmolzen. Nach drei Wochen bei -33°C verfärbte sich die anfänglich blaue Lösung rotbraun. Anschließend wurde die Ampulle vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 4 Monate gelagert. In diesem Zeitraum bildeten sich am Boden und an der Glaswand

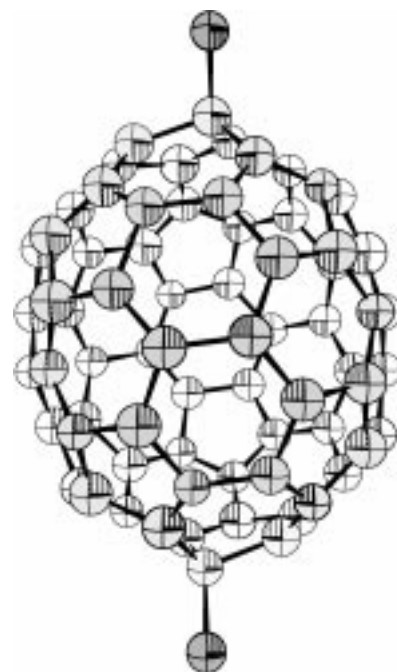


Abbildung 4. Darstellung einer C_{70}^{2-} -Baueinheit entlang der nichtkristallographischen zweizähligen Drehachse (isotrope Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit).

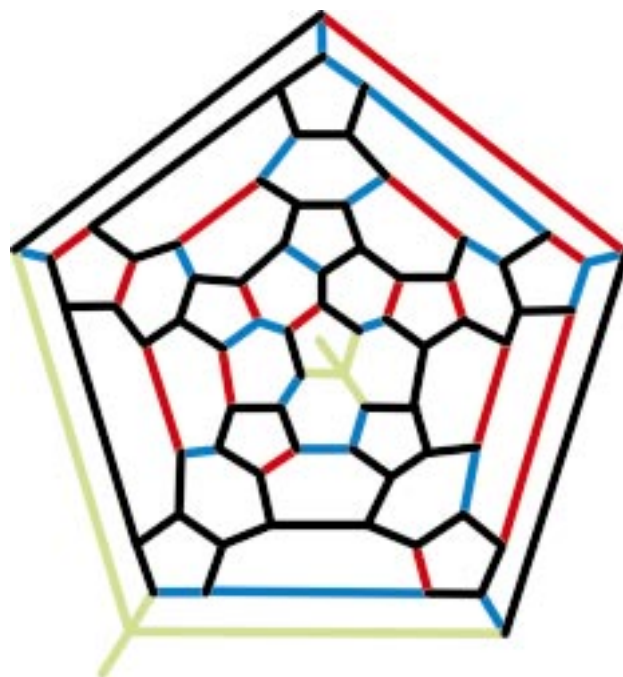


Abbildung 5. Schlegel-Diagramm einer C_{70}^{2-} -Baueinheit. Eine blaue Kodierung entspricht Bindungslängen kleiner 1.39 \AA , schwarz 1.39 bis 1.47 \AA , rot 1.47 bis 1.52 \AA und grün größer als 1.52 \AA . Die mittlere Standardabweichung der Bindungslängen beträgt 0.02 \AA , die maximale 0.03 \AA .

schwarz glänzende Nadeln. Zum Öffnen der Ampulle unter Argon wurde erneut mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Bei -78°C wurde das aufgetaute Ammoniak mit den Kristallen unter Schutzgas in entgast und gekühltes Perfluorpolyetheröl (Galden HT230) eingebracht. Mit einer auf einem vorjustierten Goniometerkopf befestigten Glaskapillare wurde ein für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall aus dem Öl entnommen, sofort mit flüssigem Stickstoff gekühlt und auf das Diffraktometer gesetzt.

Eingegangen am 22. Dezember 2000 [Z16318]

- [1] C. A. Reed, R. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1075–1119.
- [2] M. Kobayashi, Y. Akahara, H. Kawamura, H. Sato, H. Shinohara, Y. Saito, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 16877–16880.
- [3] G. Oszlanyi, G. Bortel, G. Faigel, L. Granasy, G. M. Bendele, P. Stephens, L. Forro, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11849–11852.
- [4] P. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature* **1994**, *370*, 636–639; G. Oszlanyi, G. Baumgartner, G. Faigel, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4438–4441.
- [5] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming, B. R. Zegarski, *Solid State Commun.* **1995**, *93*, 327–330.
- [6] X. H. Chen, D. H. Chi, Z. Sun, T. Takenobu, Z. S. Liu, Y. Iwasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5729–5732; T. Takenobu, X. Chen, Y. Iwasa, T. Mitani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *340*, 617–622.
- [7] a) P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4145–4146; T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. E. Spahr, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 502–504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 486–488; K. Himmel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **1998**, 1205–1206; K. Himmel, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1183–1186; b) K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3437–3439.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **1**: schwarze Nadeln, Kristalldimensionen $0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), $a = 20.289(4)$, $b = 20.357(4)$, $c = 12.870(3) \text{ Å}$, $V = 5315(2) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.563 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 2544$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $T = 143 \text{ K}$, SMART-CCD (Bruker-AXS), 26738 gemessene Reflexe, 6954 symmetrieunabhängige Reflexe, Empirische Absorptionskorrektur (SADABS^[10]), $R_{\text{int}} = 0.2677$, Der angegebene R_{int} -Wert beinhaltet alle gemessenen Daten bis zu einem Winkel von $2\theta = 45.4^\circ$. Sein hoher Wert ist bedingt durch einen hohen Anteil von Reflexen mit sehr geringer Intensität im hohen Winkelbereich. Werden beispielsweise nur Reflexe bis zu einem Winkel von $2\theta = 30^\circ$ betrachtet, so sinkt der R_{int} auf 0.1606. Eine Bestimmung und Verfeinerung der Positionen aller Atome ist jedoch nur unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe möglich. Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit Direkten Methoden,^[11] die der Leichtatomlagen mittels Differenz-Fourier-Synthesen.^[12] Die beste Anpassung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde unter der Annahme einer nichtkristallographischen zweizähligen Drehachse der C_{70}^{2-} -Baueinheit, wie in Abbildung 4 dargestellt, und der Verknüpfung der korrelierenden Bindungslängen erhalten. Die anisotropen Temperaturfaktoren waren positiv definiert, führten allerdings in Einzelfällen zu physikalisch wenig sinnvollen Auslenkungsparametern. Im Zuge der Verfeinerung ergaben sich keine Hinweise auf eine Verzwilligung. Die gefundene absolute Konfiguration ist durch einen Flack-Parameter von 0.052 abgesichert. Verfeinerte Parameter = 750, $R_1 = 0.1188$, wR_2 (alle Daten) = 0.2846, GOF = 0.894. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-157752“ 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).
- [9] J. Daniels, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833–1838.
- [10] G. M. Sheldrick, SADABS, Göttingen, **1998**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS97, Programs for Crystal Structure Determination and Refinement of Structures, Göttingen, **1997**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programs for Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1997**.

Farblich abstimmbare Elektrolumineszenz kolumnarer flüssigkristalliner Arencarbonsäurealkylester**

Thomas Hassheider, Stephan A. Benning, Heinz-Siegfried Kitzerow, Marie-France Achard und Harald Bock*

Kolumnare Flüssigkristalle, die aus einem polycyclischen aromatischen Kern und flexiblen Seitenketten bestehen, vereinen die guten Ladungstransporteigenschaften aromatischer Einkristalle mit der Fähigkeit viskoser Flüssigkeiten, dünne Filme zu bilden.^[1] So können dünne Filme aus großen, einheitlich orientierten Domänen hergestellt werden, indem das Material bei höheren Temperaturen im flüssigkristallinen Zustand getempert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die aus scheibenförmigen Molekülen gebildeten Säulen der kolumnaren Phase richten sich im Allgemeinen senkrecht zur Oberfläche aus. Da die Nähe der aromatischen Kerne die Beweglichkeit von Ladungsträgern entlang einer Säulenchse besonders unterstützt, weisen solche Filme eine sehr hohe Ladungsträgermobilität senkrecht zur Filmebene auf.

Diese halbleitenden Materialien können in Leuchtdioden verwendet werden.^[2] Diese bestehen aus einem organischen Film oder mehreren organischen Schichten, die zwischen einer Anode mit sehr hoher Austrittsarbeit (üblicherweise aus dem transparenten Halbleiter Indium-Zinn-Oxid, ITO) und einer Kathode mit geringer Austrittsarbeit (z. B. Al oder Mg) eingeschlossen sind.^[3] In Anordnungen, die nur eine einzelne organische Schicht enthalten, muss das fluoreszierende organische Material eine genügende Affinität sowohl zu Elektronen als auch zu Löchern aufweisen, damit sowohl positive als auch negative Ladungsträger in die organische Schicht injiziert werden können. Um die Rekombination der Ladungsträger wirkungsvoll auf eine dünne Schicht im Innern der Probe zu beschränken und eine strahlungslose Rekombination an den Elektrodenflächen zu verhindern, ist es nützlich, Mehrschichtdioden herzustellen,^[4] in denen die Rekombination an der Grenzfläche zwischen einer lochleitenden Schicht (hole transporting layer, HTL) und einer elektronenleitenden Schicht (electron transporting layer, ETL) stattfindet. Durch eine geeignete Folge mehrerer emittierender Schichten kann aufgrund von additiver Farbmischung auch eine weiße Elektrolumineszenz erzielt werden.^[5]

Um die hervorragenden Möglichkeiten des Ladungstransports und der Bildung orientierter dünner Filme durch kolumnare Flüssigkristalle mit der Fähigkeit zur Emission

[*] Dr. H. Bock, Dr. M.-F. Achard
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS
115, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600 Pessac (Frankreich)
Fax: (+33) 556-845600
E-mail: bock@crpp.u-bordeaux.fr
T. Hassheider, S. A. Benning, Prof. H.-S. Kitzerow
Fachbereich Chemie, Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

[**] Wir danken Nguyen Huu Tinh (Bordeaux), Joachim Wendorff und Jörg Kopitzke (Marburg) sowie Reinhold Oesterhaus (Paderborn) für ihren Rat und ihre Unterstützung sowie der Bayer AG für eine Probe von Baytron P.