

Kristalline Polymernetzwerke aus dodekatopischen [60]Fullenderivaten

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Andreas Kraft
aus Würzburg

Würzburg 2017



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Danksagung

Dr. Florian Beuerle, der mich durch hilfreiche Diskussionen unterstützt hat und immer am Fortgang meiner Arbeit interessiert war.

Prof. Dr. Frank Würthner, der mich freundlich in seine Arbeitsgruppe integriert hat.

Meinen Kooperationspartnern aus der Anorganischen Chemie Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum und Johannes Stangl.

Viktoria Leonhardt für die Hilfe bei der Durchsicht des Manuskriptes.

Dem Kristallographie-Team, Dr. David Schmidt, der auch Pulverdiffraktogramme gemessen hat und Ana-Maria Krause, der kein Kristall zu klein zum Aufsetzen war.

Meinen lieben Kollegen im Arbeitskreis Würthner, die den Universitätsalltag bereichern haben.

Meinen Freunden und meiner Familie.

Abkürzungsverzeichnis

Äq	Äquivalente
BET	BRUNAUER-EMMET-TELLER
BFDH	BRAVAIS, FRIEDEL, DONNAY and HARKER
CHN	Elementaranalyse
COF	<i>Covalent Organic Framework</i>
CV	<i>Capacitance-Voltage</i>
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCTB	2-[(2E)-3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitril
DEF	Diethylformamid
DMA	Dimethylantracen
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
DPV	Differenzpulsvoltammetrie
DTA/TG	Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie
<i>e</i>	<i>equatorial</i>
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
<i>I_h</i>	Ikosaedrische Punktgruppe
IPR	<i>Isolated-Pentagon-Rule</i>
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MALDI	<i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization</i>
MeOH	Methanol
MF	<i>Metal-Fullerene Framework</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>Nuclear-Magnetic-Resonance</i>
OMIM	<i>Organic Molecules with Intrinsic Microporosity</i>

ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ Buttersäuremethylester
pos	positiv
ppm	<i>parts per million</i>
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SAXS	<i>Small-Angle-X-ray Scattering</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
^t Bu	<i>tert-Butyl</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TfO	Triflat
T _h	Disdodekaedrische Punktgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	<i>ultraviolet</i>
Vis	<i>visibile light</i>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand.....	3
2.1	[60]Fullerene.....	3
2.2	Eigenschaften und Struktur von [60]Fulleren.....	3
2.3	Reaktivität.....	7
2.4	Hexakisaddition.....	10
2.5	Komplexe [60]Fulleren-Architekturen.....	17
2.5.1	Kovalente Verknüpfung.....	17
2.5.2	Supramolekulare Verknüpfung.....	20
2.5.3	Metallorganische Verknüpfung.....	25
3	Ziel der Arbeit.....	41
4	Ergebnisse und Diskussion.....	43
4.1	Synthese der T_h -symmetrischen Fullerenbausteine.....	43
4.2	Darstellung von Wasserstoffbrückennetzwerken.....	53
4.2.1	Wasserstoffbrückennetzwerk von C2-H.....	55
4.2.2	VAN-DER-WAALS-Netzwerk von C2-Me.....	60
4.2.3	Wasserstoffbrückennetzwerk von C3-H.....	63
4.2.4	Wasserstoffbrückennetzwerk von C4-H.....	67
4.2.5	Wasserstoffbrückennetzwerk von C5-H.....	76
4.3	Darstellung von Metallfullerennetzwerken.....	77
4.3.1	Metallfullerennetzwerk ZnC2.....	78
4.3.2	Metallfullerennetzwerk ZnC3.....	85
4.3.3	Metallfullerennetzwerk CdC2.....	96
4.3.4	Metallfullerennetzwerk CdC4.....	103
4.3.5	Metallfullerennetzwerk CuC2.....	111
4.3.6	Metallfullerennetzwerk CaC2.....	117
5	Zusammenfassung.....	126
6	Summary.....	134
7	Experimenteller Teil.....	141
8	Literaturverzeichnis.....	158

1 Einleitung

*Wo die Natur aufhört,
ihre eigenen Spezies zu erzeugen,
dort beginnt der Mensch
unter Verwendung natürlicher Dinge
und in Harmonie mit der Natur,
eine unendliche Zahl von Spezies
zu erschaffen.*

LEONARDO DA VINCI

Chemiker versuchen seit jeher der Natur, in ihrer Mühelosigkeit nanoskalige Strukturen auszubilden, nachzueifern und haben es im letzten Jahrhundert durch die kollektive Weiterentwicklung der organischen Synthese ermöglicht, dass nahezu jeder Naturstoff auf künstlichem Wege erreichbar geworden ist. So gelingt heute im chemischen Labor zum Beispiel die Totalsynthese des hochkomplexen Brevetoxin A, eines polyzyklischen Makromoleküls mit zehn Ringen und 22 Stereozentren, das aus 44 Kohlenstoff- und zehn Sauerstoffatomen aufgebaut ist.^[1]

Allerdings scheint diese elaborierte chemische Synthese zu scheitern, wenn es sich um die Darstellung von nanoskaligen Objekten handelt, da die Kontrolle über jede einzelne Bindungsbildung bei sehr großen molekularen Strukturen nicht mehr durchführbar ist. Eine supramolekulare Selbstassemblierung wie sie die Nobelpreisträger CRAM^[2], LEHN^[3] und PEDERSEN^[4] in den 1990er Jahren entwickelt haben ist zum Aufbau von Objekten im Nanometerbereich daher besser geeignet. Die supramolekulare Chemie beschäftigt sich damit, übergeordnete molekulare Strukturen durch intermolekulare Selbstassoziationen aus vielen einzelnen Molekülen aufzubauen. Dabei spielen intermolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen, VAN-DER-WAALS-Kräfte, π - π -Wechselwirkungen und Metall-Ligand-Wechselwirkungen eine dirigierende Rolle.^[5] Und ebenso baut auch die Natur komplexe Strukturen aus einfachen Grundbausteinen auf. Entstehen primitive Biomembranen

schon bei der Mischung amphiphiler Lipide mit Wasser, so handelt es sich bei komplizierteren Biomolekülen wie der DNS schon um ausgeklügelte Polymere die aus einem Phosphatdesoxyribose-Rückgrat und vier verschiedenen heterozyklischen Nucleobasen aufgebaut sind. Die Ausbildung der DNS-Doppelhelix wird auch hier von der supramolekularen Selbstaggregation in Form der allgemein bekannten WATSON-CRICK-Basenpaarung organisiert.^[6] Die erhaltene Überstruktur und deren Informationsgehalt wird dabei von der molekularen Grundstruktur der einzelnen Bausteine und ihrer individuellen Sequenz bestimmt.

Dass durch Selbstorganisation von kleinen Molekülbausteinen auch die Nachahmung von natürlichen, makroskopischen Materialien wie den porösen Zeolithen möglich ist, konnte OMAR YAGHI im Jahr 1995 durch die Synthese des ersten metallorganischen Netzwerkes (Metal-Organic Framework, MOF) zeigen.^[7] Dabei entstehen aus linearen, organischen und multivalenten, anorganischen Bausteinen ausgedehnte Netzwerke mit funktionellen Poren. Die Steuerung der Selbstassemblierung erfolgt bei der Synthese der MOFs durch die einfache Bereitstellung und Kombination geeigneter Molekülbausteine. Gerade die geschickte Wahl der organischen Linkermoleküle führt im Bereich der MOF-Chemie ständig zu neuen und unerwarteten Strukturen. Zusätzlich können die Eigenschaften der bereits untersuchten Netzwerke leicht durch die Modifizierung der organischen Liganden umgestaltet werden. Hierbei ist die Erschließung von geeigneten, neuen Netzwerkkomponenten und die Bereitstellung eines Baukastensystems wichtig für das Verständnis der Selbstorganisation zu funktionellen, makroskopischen Materialien.^[8]

In diesem Zusammenhang beschäftigt sich die vorliegende Arbeit daher mit der Darstellung von neuen funktionellen, organischen Bausteinen und ihrer Organisation zu kristallinen Polymeren. Dabei wird als Ausgangsverbindung auf das nanoskalige und sphärische [60]Buckminsterfulleren zurückgegriffen. Dessen in der organischen Chemie einzigartige Geometrie welche eine dreidimensionale Funktionalisierung zulässt macht das Molekül zu einem neuen und vielversprechenden Baustein für den Aufbau von ausgedehnten, dreidimensionalen Netzwerken.

2 Kenntnisstand

2.1 [60]Fullerene

Die Entdeckung des Buckminster-Fullerens C_{60} durch KROTO, CURL, SMALLEY *et al.*^[9] im Jahr 1985 und vor allem die Entwicklung einer technische Synthese im makroskopischen Maßstab durch KRÄTSCHMER und HUFFMAN^[10] im Jahr 1990 eröffnete ein komplett neues Wissenschaftsfeld zur Erforschung dieser neuen Kohlenstoffnanomaterialien, in dem auch schnell weitere Kohlenstoffmodifikationen wie die Kohlenstoffnanoröhren von IJIMA^[11] und das Graphen von GEIM und NOVOSELOV^[12] gefunden wurden.

Da der Marktpreis für C_{60} in den letzten Jahren extrem gesunken ist können sich heute viele Arbeitsgruppen mit den Eigenschaften dieser sphärischen Kohlenstoffmoleküle beschäftigen. Vor allem rücken nun auch wirtschaftliche Anwendungen in greifbare Nähe oder sind zumindest nicht von vornherein aufgrund des Preises zum Scheitern verurteilt. Fand man eine Anwendung der Fullerene in den vergangenen Jahren hauptsächlich als Elektronenakzeptor in organischen Photovoltaikzellen,^[13] begegnet man ihnen heute unter anderem auch als Amphiphile in der supramolekularen Chemie,^[14] bei den Flüssigkristallen,^[15] in metallorganischen Polymeren^[16] und in der pharmazeutischen Chemie.^[17]

2.2 Eigenschaften und Struktur von [60]Fulleren

Neben den elektronischen Eigenschaften der sphärischen Kohlenstoffmoleküle ist es zunächst die geometrische Einzigartigkeit, die die Phantasie der Chemiker beflügelt. Bei den Fullerenen handelt es sich um käfigartige Kohlenstoffcluster mit der allgemeinen Summenformel C_{20+2n} , wobei n die Anzahl der Sechsringe angibt.^[18] Nach dem EULER'schen Theorem lässt sich ein geschlossenes Polyeder das

n -Sechsecke besitzt nur durch den Einbau von Fünfecken konstruieren. Die Anzahl der Fünfecke ist dabei unabhängig von der Anzahl der Sechsecke immer zwölf.^[19]

Die Struktur von C_{60} wurde postuliert^[20-24] und experimentell^[25-28] bestätigt. Für ein Polyeder das aus 60 Kohlenstoffatomen besteht, sind theoretisch 1812 denkbare Konstitutionsisomere denkbar. Die Tatsache, dass für C_{60} tatsächlich nur ein Isomer mit I_h -Symmetrie gebildet wird, kann durch die *isolated-pentagon-rule* (IPR) erklärt werden.^[29-30] Nach dieser Regel dürfen in stabilen Käfigstrukturen keine annelierten Fünfringe vorliegen, da sonst eine acht- π -Elektronen Pentalen-Struktur vorliegt die energetisch ungünstig ist, da sie nach der HÜCKEL-Regel ein Antiaromat ist. Zusätzlich ist die Winkelspannung bei annelierten Fünfringen erhöht. C_{60} ist dabei das kleinste Fulleren, welches der IPR gehorcht.^[9,31] Die 60 Kohlenstoffatome sind alle chemisch äquivalent und zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum in deuteriertem Benzol ein einziges Signal bei 143.2 ppm.^[32] Diese strukturellen Informationen spiegeln sich in der offiziellen Bezeichnung (C_{60} - I_h)[5,6]-Fulleren wieder.^[33-34] Der erste Term gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome und die Symmetrie an, der zweite kennzeichnet das ausschließliche Vorkommen von Fünf- und Sechsringen und der dritte Term ordnet die Verbindung in die Substanzklasse der geschlossenen käfigartigen Strukturen ein.

Im C_{60} wird jedes Kohlenstoffatom wie beim Graphit von je drei weiteren Kohlenstoffatomen koordiniert und ist nicht mit Wasserstoff abgesättigt. Wegen der Pyramidalisierung durch die Krümmung in die Kugeloberfläche steigt der Hybridisierungsgrad jedoch von sp^2 beim Graphit zu $sp^{2.278}$ beim C_{60} .^[18,29] Thermochemische Untersuchungen haben gezeigt, dass dadurch eine zusätzliche Spannungsenergie von 10.2 kcal/mol auftritt, die auf alle 60 Kohlenstoffatome gleichmäßig verteilt ist.^[35] Die Verringerung dieser Spannungsenergie bei der Addition eines Addenden an die Fullerenoberfläche ist dabei die Haupttriebkraft für exohedrale Funktionalisierungen.^[18]

Ob es sich bei Fullerenen um sphärische Aromaten oder um Polyolefine handelt wurde seit Beginn ihrer Entdeckung immer wieder diskutiert.^[36] Bei der Betrachtung des π -Elektronensystems fällt auf, dass zwar eine gewisse Delokalisierung der Elektronen vorhanden ist, von den 12500 möglichen KEKULÉ-Strukturen aber letztendlich nur eine einzige von Relevanz ist.^[31] Dabei tritt eine relativ große Bindungslängenalternanz von 145 pm für die [5,6]-Einfach- und 138 pm für die [6,6]-

Doppelbindungen auf (siehe Abbildung 1).^[18] Die Doppelbindungen sind dabei also jeweils zwischen zwei Sechsringen lokalisiert. Man kann deshalb C_{60} auch aus annelierten [5]Radialen- oder Cyclohexatrieneinheiten aufgebaut betrachten.^[37] Aus energetischen Gesichtspunkten, wie der Resonanzenergie, der Standardbildungsenthalpie und der isodesmischen Gleichungen, besitzt C_{60} eine aromatische Stabilisierung, sie ist aber deutlich niedriger im Fall des Benzols.^[36] Betrachtet man jedoch die Reaktivität von C_{60} , auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird, ist es sinnvoller C_{60} als elektronenarmes Polyolefin statt als sphärischen Aromaten zu bezeichnen. Aus NMR-spektroskopischer Sicht ist die Beeinflussung der magnetischen Suszeptibilität durch den in Aromaten auftretenden Ringstromeffekt eine wichtige Größe, die im C_{60} allerdings verschwindend gering ausfällt. Tatsächlich ist die fehlende magnetische Suszeptibilität jedoch nicht auf ein Fehlen von Ringströmen, sondern auf die gegenseitige Auslöschung von entgegen gerichteten starken diamagnetischen Strömen in den Sechsringen und paramagnetischen Strömen in den Fünfringen zurückzuführen. In diesem Zusammenhang wurde die Aromatizität auch als doppelbödig (*ambiguous*) beschrieben.^[38]

Die langsame Kristallisation aus Benzol erlaubt eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung, da das eingeschlossene Benzol die Rotation von C_{60} in den schwarzen prismenförmigen Kristallen merklich verlangsamt. Dabei ordnen sich die Fullerene in der hexagonal-dichtesten Packung an.^[39-40] Eine kubisch-dichteste Packung wird allerdings durch eine Phasenumwandlung bei 249 K im Einkristall beobachtet.^[41]

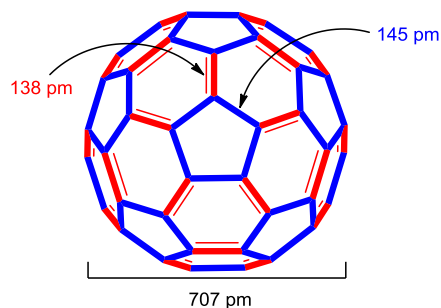


Abbildung 1: Molekülstruktur für C_{60} und Bindungslängenalternanz der Doppel- und Einfachbindungen.

Bereits kurz nach dem ersten Strukturvorschlag für C_{60} wurde durch theoretische Rechnungen vorhergesagt, dass das sphärische Molekül sehr niedrig liegende und jeweils dreifach entartete LUMOs und LUMOs+1 aufweist und damit durch

Reduktion bis zu sechs Elektronen aufnehmen können sollte, während das HOMO relativ tief liegen sollte und eine Oxidation schwierig sein würde.^[42-47] Der Nachweis für einzelne Fulleridanionen konnte nach und nach durch CV- und DPV-Messungen,^[48-53] außerdem durch die Darstellung von verschiedenen Fullersalzen mit Hilfe von elektropositiven Metallen erbracht werden.^[54] Das Fullereniumkation hingegen wurde lediglich spektroskopisch nachgewiesen, da eine Oxidation des Fulleren starke Oxidationsmittel voraussetzt, welche kein reaktives Nucleophil erzeugen das mit dem Fullerenkation reagieren würde.^[55] Diese Beobachtungen bestätigen das HÜCKEL-Diagramm, das in Abbildung 2 gezeigt ist. C₆₀ ist mit einer gemessenen Elektronegativität von 2.65 eV eine der elektronegativsten Kohlenstoffverbindungen, was in den relativ niedrig liegenden LUMOs und LUMOs+1 begründet ist.^[56] Diese tief liegenden LUMOs erklären auch die bereitwillige Reaktivität von C₆₀ mit Radikalen, die zu der Bezeichnung Radikalschwamm (*radical sponge*) geführt hat.^[57] Es konnte zum Beispiel massenspektroskopisch eine Addition von bis zu 34 Methylradikalen beobachtet werden.^[58] Diese elektronischen Eigenschaften machen C₆₀ zu einem sehr interessanten Molekül für die Anwendung in der organische Elektronik oder der pharmazeutischen Chemie.

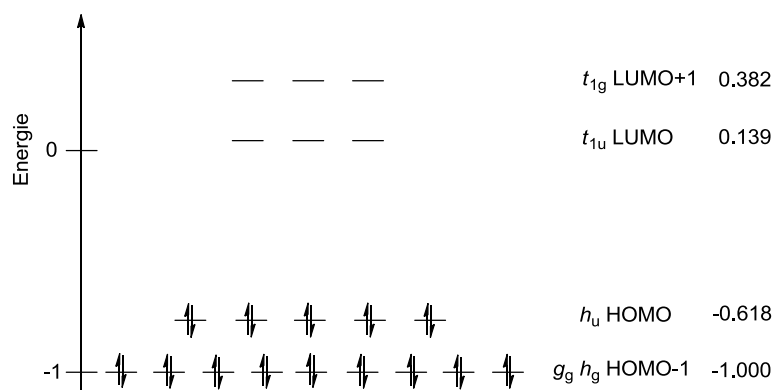


Abbildung 2: Ausschnitt aus dem HÜCKEL-MO-Schema von C₆₀.^[36]

Die Fullerene sind in polar-protischen Lösungsmitteln gänzlich unlöslich und in aliphatischen Lösungsmitteln wenig löslich (0.060 mmol/L in *n*-Hexan). In Kohlenstoffdisulfid ist C₆₀ schon besser löslich. Dagegen findet sich ganz nach dem Merksatz *similia similibus solvuntur* eine gute Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln (3.89 mmol/L in Toluol), bis hin zu einer sehr guten Löslichkeit in

chlorierten oder annelierten aromatischen Lösungsmitteln (37.5 mmol/L in *ortho*-Dichlorbenzol, 45.8 mmol/L in 1-Methylnaphthalin).^[59-60]

2.3 Reaktivität

Die starke Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome ist für die hohe exohedrale Reaktivität gegenüber Additionsreaktionen und gleichzeitig für die endohedrale Inertheit verantwortlich. Daher spricht man auch von einem chemischen FARADAY'schen Käfig, der in der Lage ist extrem reaktive Spezies im Innern einzufangen und zu untersuchen. Dabei wurde bereits wenige Wochen nach der Entdeckung von C_{60} ein endohedrales Komplex massenspektroskopisch nachgewiesen, bei dem ein La-Atom im Käfig des C_{60} eingeschlossen war.^[61] Um diese endohedralen Komplexe zu benennen wird die Notation $M@C_n$ verwendet, wobei M das Atom im Inneren des Fullerenes bezeichnet.^[18] Endohedrale Fullerene können unter anderem dadurch dargestellt werden, indem eine mit Lanthanoxid behandelte Graphitprobe durch Laser-Vaporisierung bei 1200 °C in einem Argonstrom verdampft wird.^[62] Mit der gleichen Technik können auch verschiedene Yttriumspezies@ C_n -Spezies, wie $Y@C_{60}$, $Y@C_{82}$ und $Y_2@C_{82}$, erhalten werden.^[63] Außerdem sind endohedrale Komplexe mit La, Sc, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Ba, Fe und Ti bekannt.^[64] Bei diesem Darstellungsverfahren konnte nur vereinzelt eine Einkapselung des Trägergases Helium beobachtet werden. Größere Mengen $X@C_{60}$ (mit $X = Ne, Ar, Kr, Xe$) können durch Erhitzen (600 – 1000 °C) von C_{60} in der entsprechenden Edelgasatmosphäre bei hohen Drücken (2700 bar) erhalten werden.^[65-67] Dieses Phänomen wird mit dem sogenannten „Fenster-Effekt“ erklärt, bei dem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des Käfigs gebrochen werden müssen, um ein Eindringen der Edelgase zu ermöglichen. Eine weitere interessante Entwicklung der endohedralen Fullerenchemie ist die Synthese von $N@C_{60}$, dem ersten Beispiel für die Einkapselung eines extrem reaktiven Nichtmetallatoms. Es wird dabei so stark abgeschirmt, dass es in atomarer Form mit einem Spin von 3/2 vorliegt.^[68-72]

Wie bereits für die elektronischen Eigenschaften diskutiert wurde, geht C_{60} auf Grund der hohen Elektronegativität bereitwillig Reduktionsreaktionen zu den

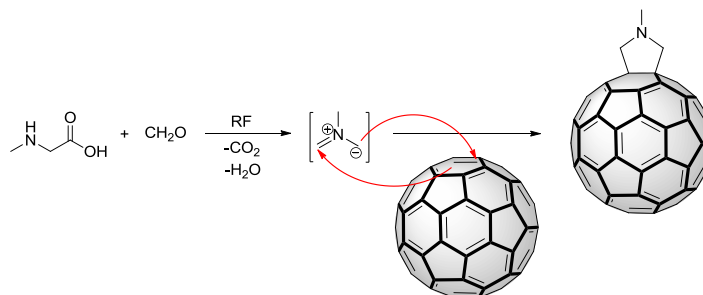
sogenannten Fulleriden ein. Ein mögliches Darstellungsverfahren liefert die Elektrokristallisation, bei der die C_{60} -Anionen elektrochemisch erzeugt werden und die Gegenionen von dem Elektrolyten bereitgestellt werden. Durch dieses Verfahren wurde das erste Fulleridsalz von WUDL *et al.* dargestellt, indem sie C_{60} in *o*-Dichlorbenzol mit Tetraphenylphosphoniumchlorid als Elektrolyten reduzierten.^[73-74] Die elektrochemisch erzeugten Fulleridanionen können auch für die Darstellung von Organofullerenen verwendet werden, indem die Anionen durch Elektrophile abgefangen werden.^[75] Chemisch können Fullerene leicht durch Reaktion mit elektropositiven Metallen reduziert werden.^[53] Hierbei wurde die Supraleitfähigkeit von alkalimetalldotiertem C_{60} entdeckt.^[54] Bei der ersten Verbindung dieser Klasse, K_3C_{60} , erfolgte der Übergang zu einem supraleitenden Zustand bei $T_c = 19.3$ K.^[76-77] Eine einfache Methode größere Mengen der Supraleiter darzustellen ist die stöchiometrische Reaktion von Alkalimetall und C_{60} in flüssigem Ammoniak mit anschließendem Tempern bei hohen Temperaturen.^[78] Die erhaltenen Alkalimetallfulleride können als Interkalationsverbindungen mit einer meist kubisch dichtesten Packung von C_{60} beschrieben werden.^[79] Eine bemerkenswerte Sprungtemperatur von 33 K wurde für $RbC_{52}C_{60}$ beobachtet.^[78]

Neben der elektronischen Manipulation der Fullerenoberfläche durch Reduktion ist auch eine strukturelle Manipulation durch Austausch von Kohlenstoffatomen gegen Heteroatome möglich.^[80] Massenspektrometrisch konnten Cluster mit unterschiedlicher Anzahl an B-,^[81] Nb-^[82] und N-Atomen^[83] nachgewiesen werden. Die Chemie der Heterofullerene beschränkt sich jedoch bis heute weitestgehend auf die Synthese und Derivatisierung von Aza[60]fulleren $C_{59}N$ ^[84-85] und seinem Dimer $(C_{59}N)_2$.^[86-89]

Auch verschiedene Ringöffnungsreaktionen an der Fullerenoberfläche sind möglich.^[90-92] Solche offenen Sphären sind vielversprechende Vorstufen für ausgeklügelte Varianten, endohedrale Komplexe darzustellen. Eine Inklusion von H_2 konnte für einen Vertreter der Gruppe mit anschließendem Ringschluss schon durchgeführt werden.^[93-95]

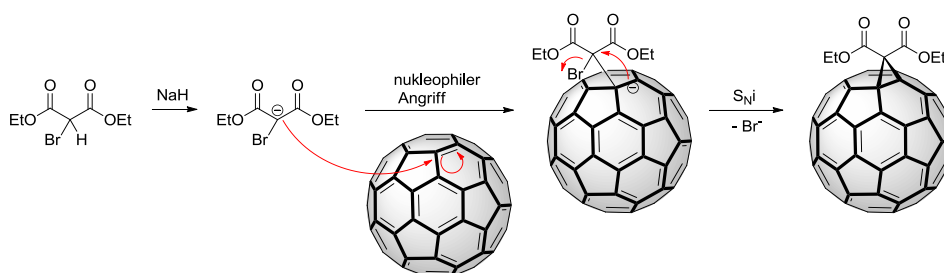
Die bei weitem vielfältigste Modifikationsmöglichkeit stellt jedoch die exohedrale Funktionalisierung dar. Die Reaktivität an der Fullerenoberfläche ist dabei wesentlich davon geprägt, dass aufgrund der Krümmung von sp^2 -hybridisierten

Kohlenstoffatomen in die Kugeloberfläche eine erhebliche Spannungsenergie vorliegt, die bei der Additionsreaktion durch die Bildung von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen wieder abgebaut wird. Bei höheren Additionsgraden konkurriert dieser Spannungsabbau jedoch mit dem Aufbau neuer Spannungen durch ekliptische Wechselwirkungen und Ausbildung planarer Cyclohexanstrukturen. Wie schon bei den strukturellen und elektronischen Eigenschaften beschrieben wurde, besteht C_{60} aus alternierenden längeren [5,6]-Doppelbindungen zwischen Fünf- und Sechsringen und den kürzeren [6,6]-Doppelbindungen zwischen benachbarten Sechsringen und kann somit als elektronenarmes Polyolefin beschrieben werden. Es geht bereitwillig Additionsreaktionen mit Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Sauerstoff-Nukleophilen ein. Beim Angriff von n Nukleophilen an die Doppelbindungen des Fulleren bilden sich die Intermediate $Nu_nC_{60}^{n-}$, welche anschließend durch Addition eines Elektrophils, eine interne Zyklisierung oder durch Oxidation weiterreagieren. Die Addition erfolgt grundsätzlich an den 6,6-Bindungen, da hier die Doppelbindungen lokalisiert sind. Dabei ist die 1,2-Addition bevorzugt, obwohl bei sterisch anspruchsvollen Addenden auch eine 1,4- oder 1,6-Addition beobachtet werden kann.^[18] Die Addition von 1,3-dipolaren Azomethinyliden zu Fulleropyrrolidinen wird als PRATO-Reaktion bezeichnet.^[96-98] Sie ist in Schema 1 für ein *N*-Methylpyrrolidinderivat gezeigt. Die Popularität dieser Methode ist auf die hohe Selektivität der Reaktion gegenüber den [6,6]-Doppelbindungen und die große Akzeptanz gegenüber funktionellen Gruppen zurückzuführen. Die meisten Fulleropyrrolidine können *in situ* aus Aminosäuren und einem willkürlich gewählten Aldehyd oder Keton durch Erhitzen in Toluol erhalten werden. Dabei können bis zu fünf verschiedene Substituenten am Pyrrolidinring eingeführt werden.



Schema 1: *In situ*-Generierung eines Azomethinylides und die PRATO-Reaktion mit C_{60} zu einem *N*-Methylpyrrolidinderivat.^[96]

Die synthetisch vielfältigste und wichtigste exohedrale Funktionalisierung stellt die Cyclopropanierung dar, die auch BINGEL-Reaktion genannt wird.^[99] Sie wurde zuerst als Reaktion eines Diethylbrommalonates in Toluol mit Natriumhydrid als Base beschrieben und ist in Schema 2 gezeigt. Nach Abstraktion des aciden Protons durch die nichtnukleophile Base erfolgt ein nukleophiler Angriff auf die 6,6-Doppelbindung des Fullerenens. Das anionische Intermediat wird durch die folgende intramolekulare nukleophile Substitution abgefangen. Neben dem Cyclopropan-Monoaddukt werden noch nicht umgesetztes C₆₀, sowie höhere Addukte erhalten. Da die Monobromierung von Malonsäureestern oft nicht ohne Dibromierung abläuft und in diesem Fall bei langen Seitenketten des Malonats eine schwierige chromatographische Trennung nach sich zieht, wurde eine *in situ*-Halogenierung mit I₂^[100-101] beziehungsweise Tetrabrommethan^[102] und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base entwickelt, wobei C₆₀ zusammen mit dem Malonat und den Halogenierungsreagenzien in einer Eintopfreaktion eingesetzt wird. Dabei werden für das Monoaddukt gute Ausbeuten von bis zu 60 % erreicht. Die Reaktion kann sowohl mit verschiedenen Malonesterderivaten, als auch mit weiteren analogen Substraten durchgeführt werden, wie unter anderem Dipyridylchlormethan,^[103] silylgeschütztes Monobromdiacetylenmethan^[104] und Nitrobrommethan^[105] um nur wenige Beispiele zu nennen.



Schema 2: Mechanismus der Bingel-Cyclopropanierungsreaktion mit einem Brommalonester und Natriumhydrid.^[99]

2.4 Hexakisaddition

Bei der Chemie der Fullerene hat man aufgrund ihrer einzigartigen Gerüstgeometrie schon sehr früh an die Konstruktion von größeren molekularen Architekturen gedacht, aber erst mit der Entwicklung von regiospezifischen Mehrfachfunktionalisierungen am Fullerenkern wurden erste definierte, supramolekulare Konstruktionen

möglich.^[106] Ein einfaches Nomenklatorsystem um die Position von Mehrfachaddukten an [6,6]-Doppelbindungen zu benennen ist in Abbildung 3 gezeigt.^[107] Hierbei wird das Fulleren in zwei Hemisphären unterteilt, wobei die Erstaddition **A** den Nordpol bestimmt. Die [6,6]-Doppelbindungen die im Äquator zu liegen kommen heißen je nach Orientierung e' , beziehungsweise e'' . Die Doppelbindungen auf der nördlichen Hemisphäre werden mit steigender Entfernung zum Erstaddenden *cis*-1, *cis*-2 und *cis*-3 genannt. Die Doppelbindung im Südpol erhält die Bezeichnung *trans*-1, die übrigen Doppelbindungen der südlichen Hemisphäre werden mit steigender Entfernung als *trans*-2, *trans*-3 und *trans*-4 benannt.

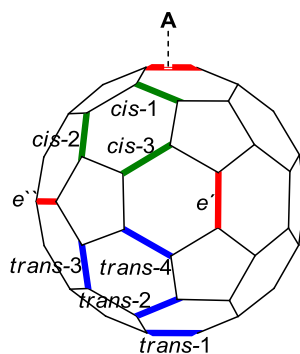
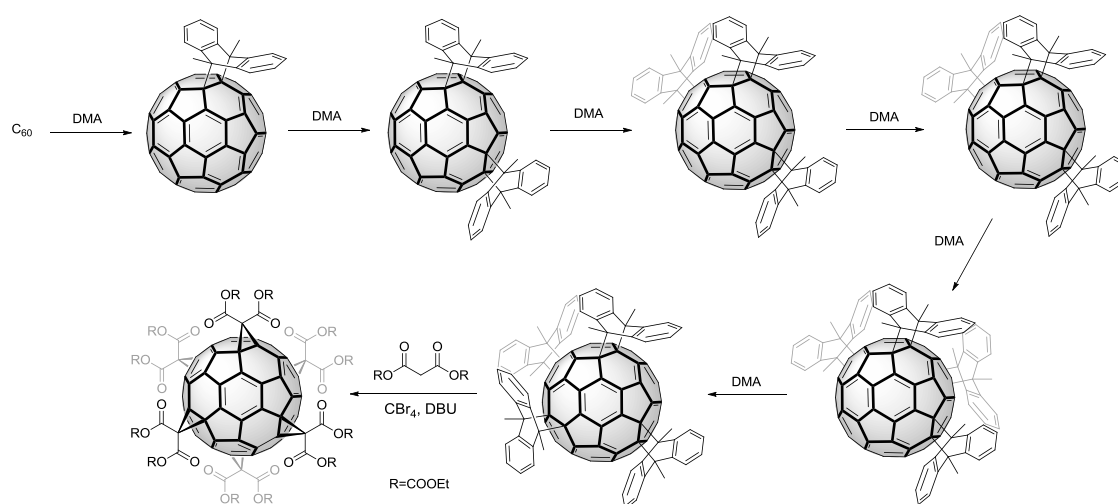


Abbildung 3: Nomenklatur der verschiedenen 6,6-Doppelbindungen in Relation zur Erstaddition **A**.^[107]

Unter den Fullerenmehrfachaddukten erwecken insbesondere die Hexakisaddukte ein besonderes Interesse, da hier dem Chemiker zum ersten Mal T_h -symmetrische organische Moleküle mit oktaedrischer Funktionalisierung als Gerüstbausteine zur Verfügung stehen.^[107-108] Zuerst wurde dieses hochsymmetrische Strukturmotiv von FAGAN *et al.* beschrieben, der ein sechsfach funktionalisiertes Platinderivat darstellen und die perfekte T_h -Symmetrie unter anderem durch eine Kristallstrukturanalyse belegen konnte.^[109] Eine weitere grundlegende Arbeit auf dem Gebiet der Fullerenhexakisaddukte wurde von HIRSCH *et al.* durchgeführt, die zeigen konnten, dass durch sukzessive Additionen von Malonsäurediethylestern durch die BINGEL-Reaktion nacheinander alle *e*-Additionsprodukte und schließlich das T_h -symmetrische Hexakisaddukt erhalten werden können, wobei nach jedem Schritt eine Abtrennung der unerwünschten Regioisomere durchgeführt werden musste (siehe Schema 3).^[107] Aus der Produktanalyse dieser und anderer Arbeiten^[98,110-113] lassen sich für die Regiochemie der Zweitaddition folgende Aussagen ziehen: Die Zweitaddition ist nicht

statistisch. Das *e*-Isomer ist, gefolgt von dem *trans*-3-Isomer, das Hauptprodukt. *Cis*-1-Isomere werden bevorzugt ausgebildet, falls die Sterik der Addenden die enge Nachbarschaft zulässt. Der Angriff an der *e''*-Position ist gegenüber *e'* leicht bevorzugt.^[18]



Scheme 3: Aktivierung der *e*-Doppelbindung und Weiterreaktion zum T_h -symmetrischen Hexakisaddukt.^[18]

KRÄUTLER hatte gezeigt, dass ein Fullerenhexakisaddukt durch eine sechsfache DIELS-ALDER-Reaktion mit einem Überschuss an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien dargestellt werden konnte und dass dieses Addukt thermisch labil ist, die Addition also reversibel war, wobei das Reagenz leicht durch eine Oxidation in Lösung abgefangen werden kann.^[114] WILSON *et al.* nutzten daraufhin Dimethylantracen als reversible, dirigierende Gruppe für die regioselektive Bisaddition^[115] und HIRSCH *et al.* entwickelten daraus die reversible, templatgesteuerte Aktivierung der äquatorialen Doppelbindungen für die Darstellung von Hexakisaddukten. Bei der Verwendung dieses Diens im Überschuss kommt es durch die Kombination aus thermodynamischer und kinetischer Reaktionskontrolle zu der Ausbildung eines Gleichgewichts verschiedener C_{60} /DMA-Addukte mit unvollständigen oktaedrischen Additions-mustern. Die anschließende Reaktion unter irreversibler Cyclopropanierung erfolgt bevorzugt an den aktivierten äquatorialen Doppelbindungen, während die Reversibilität der DMA-Additionen den Angriff auf die „falschen“ Doppelbindungen korrigieren kann.^[18] Diese Reaktionsoptimierung liefert, in einer Eintopfreaktion mit zehn Äquivalenten Dimethylantracen als Templat und acht Äquivalenten Diethylbrommalonat/DBU, T_h -symmetrische Hexakisaddukte mit einer Ausbeute von bis zu 37%.^[116-117] In der gleichen Arbeit konnte eine Kristallstruktur Aufschluss über

die nach der Addition zurückbehaltene neue Gerüststruktur eines nicht aromatischen Oligocyclophans geben, das in Abbildung 4 gezeigt ist. Dabei verringert sich die Bindungslängenalternanz der [6-6]- und [5-6]-Doppelbindungen gegenüber des nicht modifizierten C_{60} um die Hälfte. Interessanterweise verschiebt sich das UV/Vis-Absorptionsmaximum der Mehrfachaddukte hin zu kleineren Wellenlängen: Ist C_{60} in Lösung auf Grund der Absorption bei 410 bis 620 nm, die dem orbitalverbotenen Singlet-Singlet-Übergang entspricht, noch violett,^[118-119] so sind dessen Bis- bis Pentakisaddukte braun bis rot und das Hexakisaddukt (Maximum bei 280 und Schulter bei 330 nm) schließlich nur noch leicht gelblich. Diese optische Erscheinung spiegelt die Abnahme des aromatischen Systems bis hin zum benzoiden Charakter des Hexakisadduktes wieder.

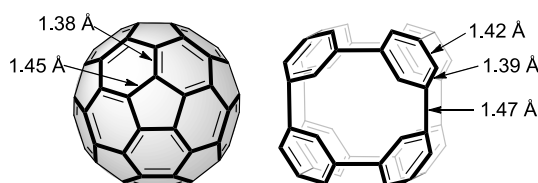


Abbildung 4: Bindungslängenalternanz beim Fulleren im Vergleich zum cyclophanartigen Gerüst des Fullerenhexakisadduktes.

Auch bei dieser Eintopfreaktion konnten die Malonester durch Verwendung von CBr_4 und DBU *in situ* bromiert werden. Die Darstellung des Hexakisadduktes kann dann aus C_{60} mit je zehn Äquivalenten Tetrabrommethan, Malonat, Dimethylantracen und 20 Äquivalenten DBU in einer Eintopfsynthese durchgeführt werden. Dabei sind die Ausbeuten mit 48 % ähnlich hoch wie bei Verwendung von Monobrommalonaten.^[102]

SUN *et al.* war es möglich, durch eine leicht modifizierte BINGEL-Reaktion Malonate zu verwenden, die bis dahin keine zufriedenstellenden Ausbeuten geliefert haben. Bei sterisch anspruchsvollen Gruppen wurden 100 statt zehn Äquivalente Tetrabrommethan verwendet,^[120] bei elektronenschiebenden Gruppen konnte mit dem Überschuss an Tetrabrommethan zusätzlich durch das Weglassen des templatdirigierenden Reagenzes Dimethylantracen die Eintopfreaktion durchgeführt werden.^[121] Die Steigerung der CBr_4 -Konzentration auf diesen großen Überschuss scheint die Sechsfachaddition stark zu begünstigen. Sogar bei typischen Monoadditionsexperimenten mit dem gleichen hohen Überschuss an CBr_4 kommt es zur Ausbildung von bis zu 15 % des Hexakisadduktes. Nähere Untersuchungen zu den

mechanistischen Details wurden bislang auf diesem Feld nicht durchgeführt. Allerdings führt diese alternativ modifizierte BINGEL-Reaktion bei vielen literaturbekannten Beispielen zur eindrucksvollen Darstellung verschiedener Fullerenhexakisaddukte im Gramm-Maßstab.^[122-127]

Im Folgenden werden wenige ausgewählte Vertreter für Fullerenhexakisaddukte vorgestellt. In Abbildung 5 sind die sphärischen Lipofullerene **1** und **2** gezeigt.^[128-129] Sie zeigen mit ihren zwölf langen Alkylketten innerhalb von Lipiddoppelschichten eine hohe Selbstorganisation zu stäbchenförmigen Aggregaten und wandeln dadurch die Phospholipid-Doppelschicht zu einem Kompositmaterial mit neuen physikalischen und mikromechanischen Eigenschaften, wie eine erhöhte Biegesteifigkeit. Dabei haben sie sehr niedrige Schmelzpunkte, **1** ist mit 22 °C das bei Raumtemperatur erste flüssige Fullerenderivat. Tragen die zwölf aliphatischen Seitenarme Butadiyne-Gruppen, wie in **3**, ist eine intermolekulare Vernetzung durch Bestrahlung mit UV-Licht zu Nanosphären möglich.^[130]

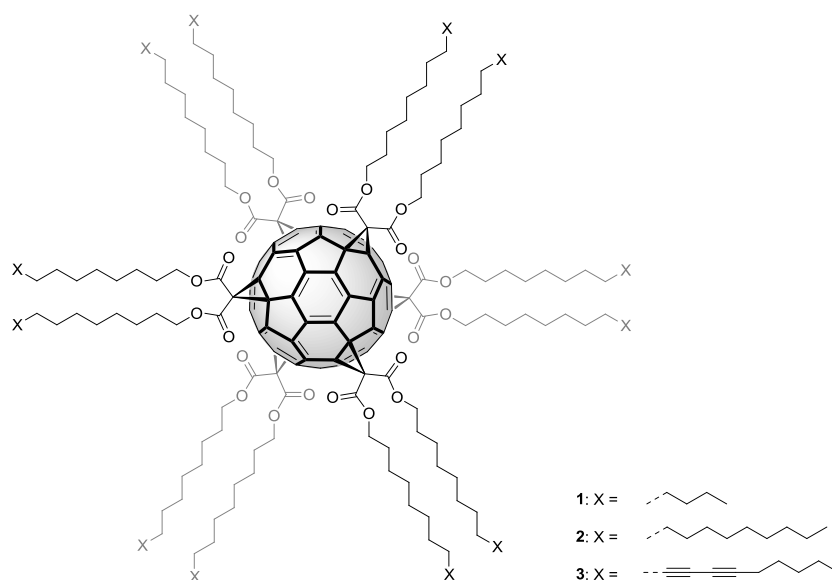


Abbildung 5: Lipofullerene **1** (X = CH₃) und **2** (X = C₆H₁₃) geben Phospholipid-Doppelschichten als Kompositmaterial neue Eigenschaften. Wird **3** verwendet, kann nach Selbstorganisation eine Photopolymerisation durchgeführt werden.

Die Fähigkeit durch Additionsreaktion mit sechs Malonaten insgesamt zwölf Seitenarme einzuführen macht C₆₀ zu einem guten Startpunkt um Flüssigkristalle darzustellen. Die Anordnung von zwölf Mesogenen um den Schwerpunkt, wie zum Beispiel mit Cyanobiphenyleinheiten, erzeugt die strukturelle Anisotropie die für eine intermolekulare Interaktion beim Mesomorphismus nötig ist. SCHÖNBERGER *et al.*

konnten mit dem in Abbildung 6 dargestellten Molekül den ersten Flüssigkristall auf Basis der Hexakisaddition herstellen.^[131] **4** zeigt zwischen 80 und 133 °C ein Verhalten das typisch für eine smektische A-Phase ist, es bildet also Schichten aus. Auf dieser Basis wurde von verschiedenen flüssigkristallinen Fullerenhexakisaddukten berichtet.^[132-136]

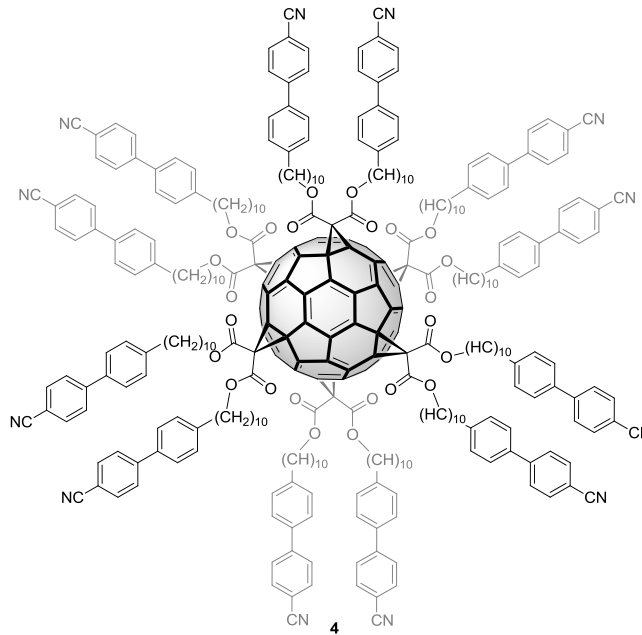


Abbildung 6: Fullerenhexakisaddukt **4** zeigt zwischen 80 und 133 °C mesomorphes Verhalten und bildet eine smektische A-Phase.

HIRSCH *et al.* synthetisierten, durch das im Folgenden erläuterte Verfahren einer symmetrischen Hexakisaddition, große dendrimere Polyelektrolyte, von denen vor allem das Heptafulleren **6** auffällt.^[137-138] Es besteht aus einem zentralen C₆₀-Molekül welches durch Cyclo-[2]-octylmalonat mit je sechs anderen Fullerenen verknüpft werden kann und damit eine sternförmige Architektur aufweist (siehe Abbildung 7). Die peripheren [5:1]Mehrfachaddukte tragen, neben der bereits genannten Cyclo-[2]-octylmalonatgruppe, jeweils fünf Malonester mit Boc-geschützten Aminogruppen CH₂(COO(CH₂)₆NHBoc)₂ und erzeugen nach Entschützung mit TFA 60 positive Ladungen (-(CH₂)₆NH₃⁺). Damit ist es der höchst geladene Polyelektrolyt mit definierter dreidimensionaler Struktur. Die Wasserlöslichkeit von **6** zeigt eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert, während in neutralem oder leicht saurem Milieu die Löslichkeit schlecht ist, ist es im stark Sauren sehr gut löslich. Das UV-Spektrum zeigt die für ein Hexakisaddukt charakteristischen Schultern bei 316 und 335 nm mit

einem außerordentlich hohen Extinktionskoeffizienten von $550000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (bei 254 nm) der die Zusammensetzung aus sieben C_{60} -Chromophoren widerspiegelt. Durch Verwendung eines *t*Butyl-geschützten Malonats $\text{CH}_2(\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COO}^t\text{Bu})_2$ kann durch Entschützung mit TFA das anionische Pendant zu **6** mit 60 $-(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-$ -Gruppen dargestellt werden. **8** zeigt im Basischen eine gute Wasserlöslichkeit.^[139]

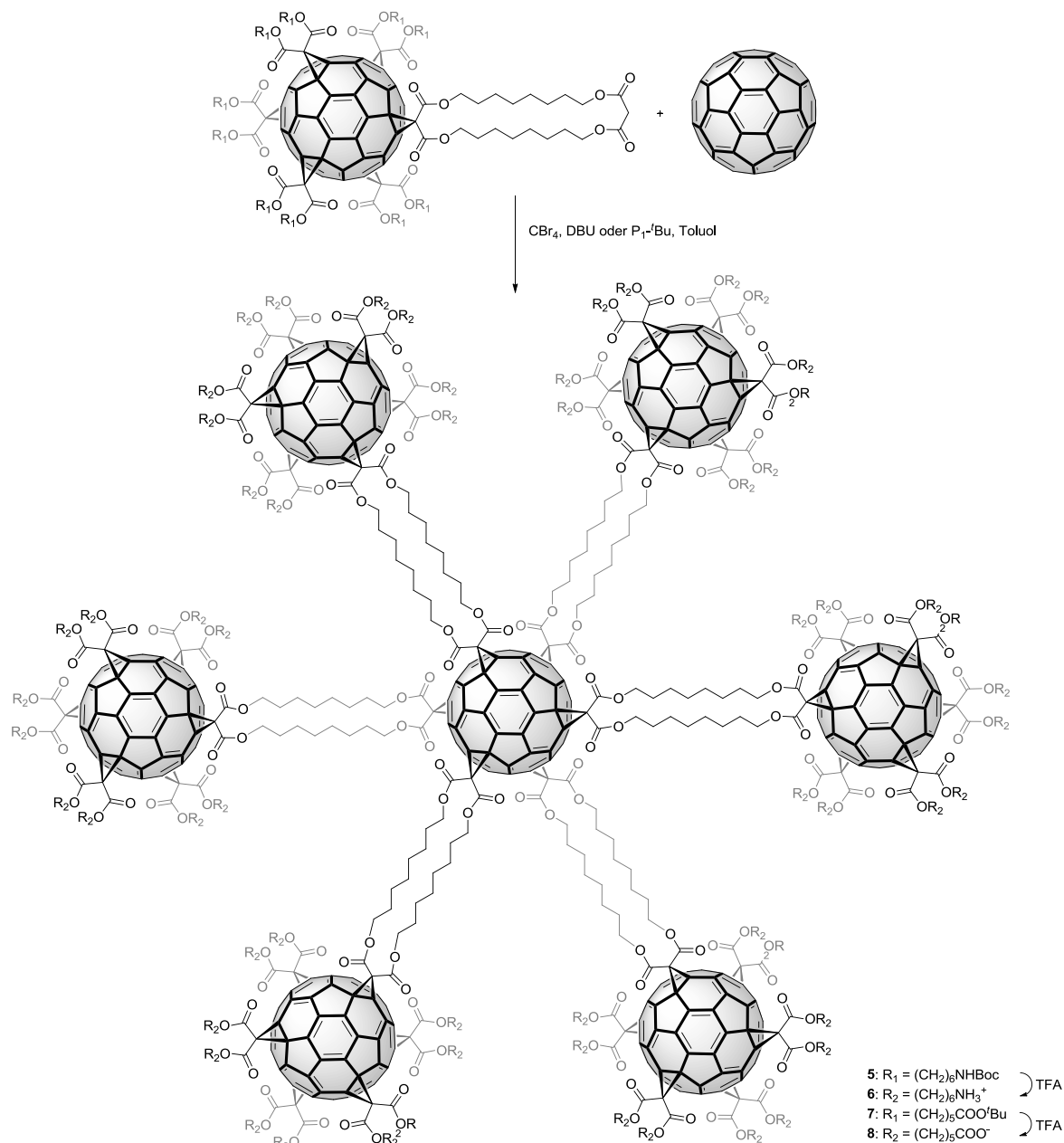


Abbildung 7: Darstellung der Polyelektrolyte **6** und **8**.

Ein weiteres makroskopisches Fullerendendrimer das Maßstäbe durch seine schiere Größe setzte ist das Tridecafulleren, das von MARTÍN *et al.* synthetisiert wurde. Es

wird dargestellt, indem um das zentrale Fullerenderivat, über Click-Chemie, zwölf periphere [5:1]Hexakisaddukte angeordnet werden und soll in der medizinischen Forschung Virusinfektionen wie Ebola eindämmen.^[140]

2.5 Komplexe [60]Fulleren-Architekturen

Die vorgestellten Hexakisaddukte zeigen eindrucksvoll, dass Fullerene bereits gut als molekulare Bausteine etabliert sind. Im Folgenden werden Herangehensweisen aufgezeigt, Fullerene und ihre Derivate zu größeren molekularen Gebilden zu arrangieren.

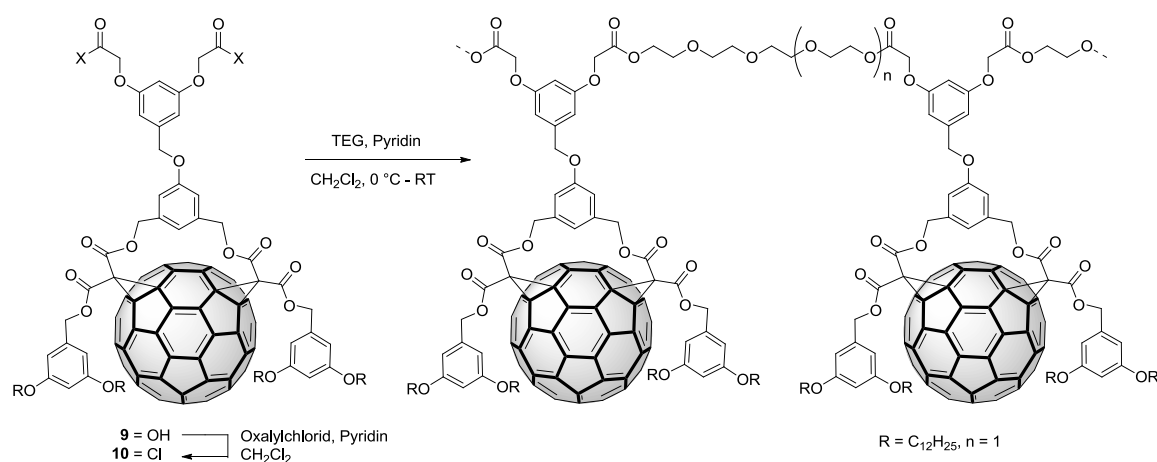
2.5.1 Kovalente Verknüpfung

Für die Materialwissenschaften stellt die geringe Löslichkeit und damit auch die schlechte Prozessierbarkeit aus Lösung ein großes Problem der C₆₀-Chemie dar. Überwunden werden kann es zum Beispiel durch die Addition von löslichkeitsvermittelnden Gruppen wie beim [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester (PCBM) oder die Darstellung eines fullerenhaltigen Polymers. Es gab schon früh nach ihrer Entdeckung Bestrebungen, Fullerene in Polymere einzubauen. Zum Beispiel verfolgten EKLUND *et al.* den naheliegenden Ansatz einen Film aus C₆₀ durch Photopolymerisation zu stabilisieren.^[141] Dabei konnten sie ein Fullerenpolymer darstellen das nicht mehr in Toluol löslich und stark vernetzt war. Allerdings führt die Methode nur zu ungeordneten Strukturen und liefert wenig Spielraum für Modifikationsmöglichkeiten.

Eine Vernetzung von Diisocyanaten, als Prepolymer, mit der Hilfe von Fullerenolen zu Polyurethanen, wie es von CHIANG *et al.* gezeigt wurde, führt zu Elastomeren mit hoher thermischer und mechanischer Stabilität, aber auch hier verläuft die Polymerisation mit einer niedrigen strukturellen Kontrolle und der Schwierigkeit, funktionelle Gruppen einzubringen.^[142]

Die Arbeit mit funktionalisierten Fullerenaddukten als Ausgangsverbindungen erlaubt hingegen die Darstellung von definierteren polymeren Strukturen.

NIERENGARTEN *et al.* gelang es zum Beispiel durch die Synthese des Fullerenbisadduktes **10**, das in Schema 4 dargestellt ist, zum einen die Löslichkeit und damit die Filmbildung von C₆₀ zu steigern. Zum anderen durch die Bereitstellung der beiden Carbonsäuregruppen über Säurechloridbildung eine Polymerisation mit Diolen zu ermöglichen. Die Polyester haben einen hohen Fullerengehalt, sowie eine gute Löslichkeit und konnten daher in eine rein polymerhaltige organische Solarzelle eingebaut werden. (Kurzschlussstrom $0.7 \mu\text{Acm}^{-2}$, Leerlaufspannung 0.33 V, Füllfaktor 0.37)^[143]



Schema 4: Fullerenhaltiges Polymer durch Acylierung und Kondensation mit Tetraethylglykol (TEG).

Eine andere Strategie verfolgten NAKANISHI *et al.*, indem sie funktionalisierte Fullerenmonoaddukte nach einer supramolekularen Selbstorganisation durch Photopolymerisation kreuzvernetzten.^[144] Hierfür stellten sie aus Fullerenmonoaddukt **11** durch Selbstorganisation Doppelschichten in einer THF/Methanol-Mischung dar, fällten sie durch Abkühlung zu flockenartigen Partikeln aus und vernetzten die Moleküle intermolekular durch ihre Diacetylengruppen mittels Bestrahlung mit Licht (siehe Abbildung 8). Sie erhielten hydrophobe Partikel mit einer hohen Stabilität gegenüber Temperaturen von bis zu 200 °C und verschiedenen organischen Lösungsmitteln, sowie sauren und basischen wässrigen Lösungen.

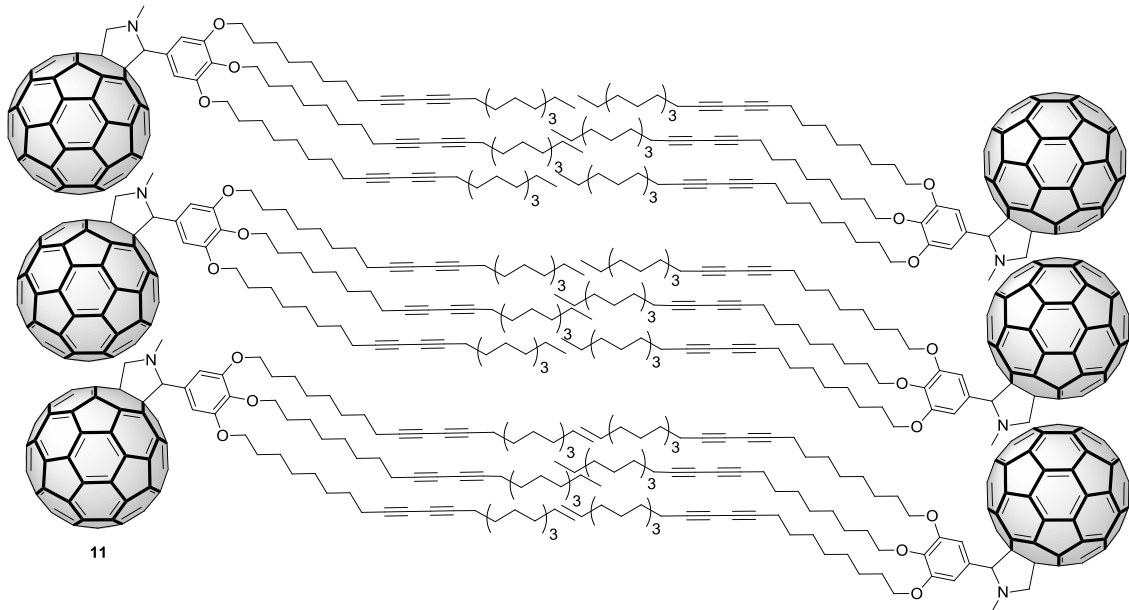


Abbildung 8: Supramolekulare Selbstorganisation der diacetylengruppentragenden Fullerenmonoaddukte **11** zu einer Doppelschicht.

Im Jahr 2015 konnte zum ersten Mal ein funktionalisiertes Hexakisaddukt kovalent vernetzt werden um ein dreidimensionales, fullerenhaltiges Netzwerk darzustellen. Hierzu verwendeten BEIN *et al.* das mit Triethoxysilanmalonaten funktionalisierte Hexakisaddukt **12**, das in Abbildung 9 gezeigt ist, und stellten durch *spin-coating* aus einer Ethanollösung auf verschiedenen Substraten Filme mit hoch geordneter Mesostruktur dar. Diese wurden dann bei 100 °C thermisch behandelt um die Fullerene über Siloxangruppen dreidimensional miteinander zu verknüpfen. Die Struktur wurde durch SAXS, TEM und Festkörper-NMR-Messungen charakterisiert. Die Porosität des Materials wurde durch Stickstoffsorption untersucht, die Isotherme zeigt eine typische Typ-IV-Form, was auf ein mesoporöses Material schließen lässt. Das Material besitzt eine BET-spezifische Oberfläche von $494 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $0.34 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

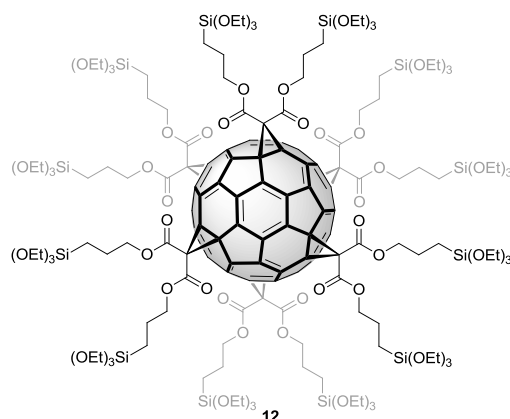


Abbildung 9: Das mit Silanmalonaten funktionalisierte Hexaksiaddukt **12**, mit dem BEIN *et al.* stabile Filme herstellen und diese anschließend zu einem stabilen, porösen kovalenten Netzwerk verknüpfen konnten.

2.5.2 Supramolekulare Verknüpfung

Um die nanophysikalischen Eigenschaften der Fullerene zu untersuchen, ist es essentiell die Moleküle auf eine definierte Weise auf Oberflächen anzuordnen. Poröse ausgedehnte Netzwerke wie MOFs oder COFs erlauben eine solche supramolekulare Organisation von adsorbierten Molekülen. C₆₀ konnte zum Beispiel von THEOBALD *et al.* in den Poren eines Honigwabennetzwerkes aus Perylenbisimid- und Melaminmolekülen auf einer silberbeschichteten Siliziumoberfläche durch Sublimation eingelagert werden.^[145] WANG *et al.* nutzten ein „KAGOMÉ open network“ aus Tetracarbonsäure-azobenzolmolekülen auf einer Graphenschicht, um C₆₀ selektiv in den A-Kanälen zu adsorbieren, während die B-Kanäle unbesetzt bleiben.^[146]

Eine rein supramolekulare Assemblierung ist beim Aufbau von größeren molekularen Gebilden häufig einfacher als das kovalente Arrangement oder die Adsorption in vorgefertigten Poren. Dabei zeigen bereits die amphiphilen Monoaddukte **13-15**, die in Abbildung 10 dargestellt sind, ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten, wie PRATO *et al.* beobachten konnten.^[147] Dabei bilden die Monoaddukte durch Behandlung mit Ultraschall in Wasser Sphären (**13**), Stäbchen (**14**) und Röhren (**15**) und diese Aggregate dienen als Ausgangspunkt, um die Fullereneigenschaften auf Nanometerebene zu untersuchen.

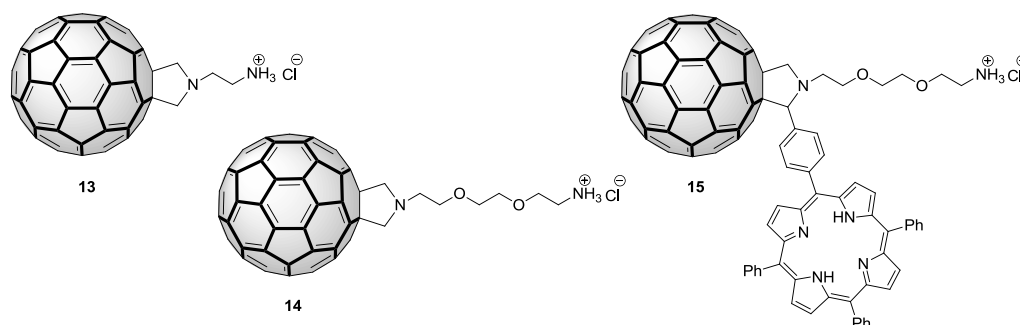


Abbildung 10: Amphiphile Fullerenmonoaddukte die durch Aggregation in Wasser zu Sphären (**13**), Stäbchen (**14**) und Röhren (**15**) führen.

Nachdem bereits Fullerenindimere bekannt waren, bei denen die Monomere mit je einer Kupplungseinheit durch eine vierfache Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten werden,^[148-149] synthetisierten HUMMELEN *et al.* das entsprechende Fullerenmonomer **16** mit zwei Kupplungseinheiten. Mit diesem Monomer konnten sie das supramolekulare Fullerenpolymer darstellen, das in Abbildung 11 gezeigt ist. Die chemischen Eigenschaften des Monomers in Bezug auf das Redox- und UV/Vis-Verhalten bleiben im Polymer weitgehend erhalten. Zusammen mit der guten Löslichkeit in Chloroform ist das System ein hervorragender Startpunkt für die Anwendung in der supramolekularen, organischen Elektronik.

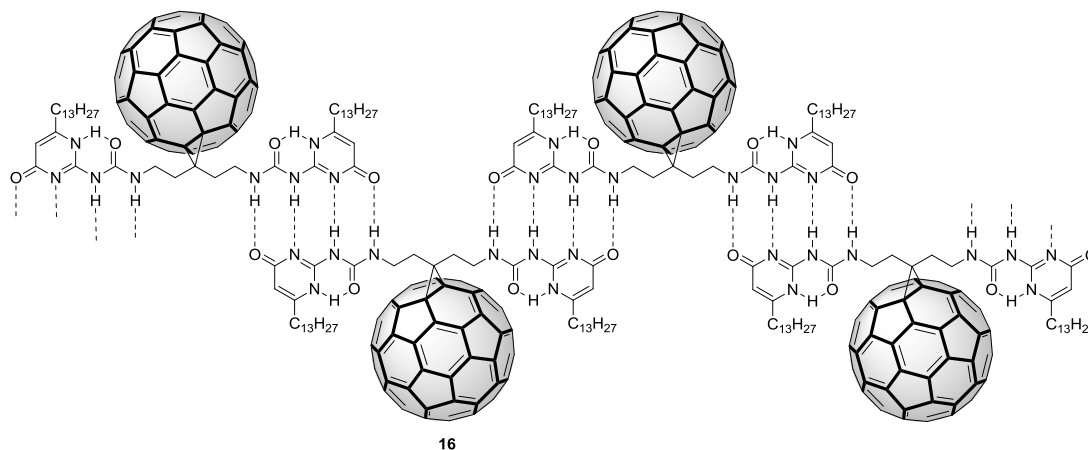


Abbildung 11: Supramolekulares Fullerenpolymer durch Ausbildung von je vier Wasserstoffbrückenbindungen.

Ein sehr vielseitiger supramolekularer Fullerenbaustein stellt das Barbitursäuremonoaddukt **17** dar. Es konnte von BASSANI *et al.* unter modifizierten BINGEL-Reaktionsbedingungen aus C₆₀ und Barbitursäure dargestellt werden.^[150] Durch die Zugabe von einem Melaminderivat (siehe Abbildung 12) konnten sie mit

Hilfe der supramolekulare Dimerisierung und anschließender [2+2]-Photoaddition das Fullerendimer **18** darstellen. Die gleiche Arbeitsgruppe konnte **17** zusammen mit einem Oligothiophenderivat mit endständigen Melamingruppen als homogenen Film in einer Photovoltaikzelle prozessieren.^[151] Dabei erhielten sie durch die supramolekulare Organisation, verglichen mit dem analogen System ohne dirigierende Wasserstoffbrückenbindungen, eine um den Faktor 2.5 verstärkte Umwandlung von Licht in elektrische Energie.

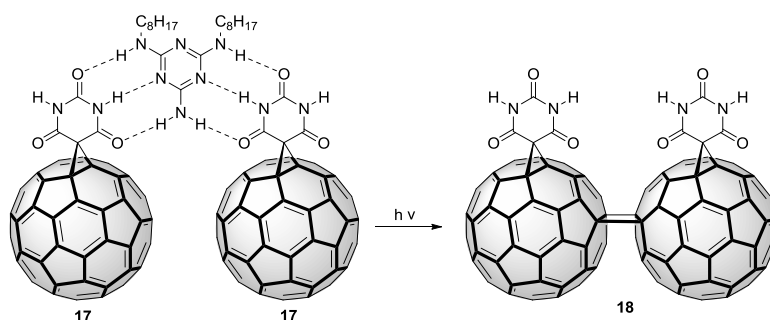


Abbildung 12: Photodimerisierung durch supramolekulare Vororganisation des Barbitursäure-Fullerenmonoadduktes **17**.

PATIL *et al.* untersuchten die supramolekularen Packungseigenschaften des federballförmigen Amphiphils $C_{60}Ph_5(OH)_5$ **19**, das in Abbildung 13 gezeigt ist.^[152] Durch die kontrollierte Zugabe von Wasser in eine THF-Lösung konnte die Größe der gebildeten Vesikeln im Bereich zwischen 70 nm und 288 nm eingestellt werden. Dabei bilden sich ähnlich einem Stapel Federbälle Kopf-Schwanz-Arrangements. Sind die Phenole mit dem hydrophoben Methylester geschützt, bilden sich nadel- und plättchenförmige Agglomerate aus, was die Autoren durch TEM-Aufnahmen nachweisen konnten.

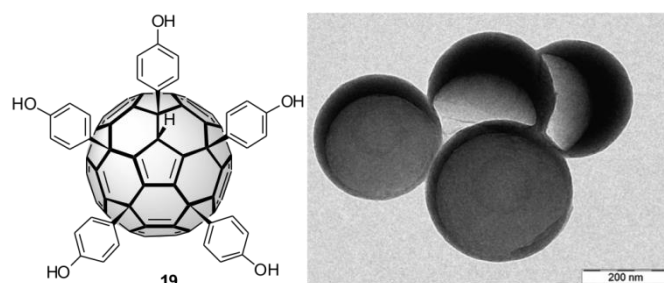


Abbildung 13: Das federballähnliche Amphiphil **19** bildet aus einer THF-Lösung durch langsame Zugabe von Wasser 288 nm große Vesikel aus. (Strukturformel und TEM-Aufnahme). Rechte Abbildung:

Wiedergabe (angepasst) mit Erlaubnis von (V. Mohanta, D. Dey, S. Ramakumar, S. Patil, *Langmuir* **2015**, *31*, 13600-13608.). Copyright (2016) American Chemical Society.

Die Fähigkeit, bis zu sechs Addenden mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf der kugelförmigen Fullerenoberfläche einzuführen, erlaubt eine Feinabstimmung der supramolekularen Moleküleigenschaften in Bezug auf das Aggregationsverhalten. Damit kann auch die Hydrophilie/Hydrophobie des Systems leicht variiert werden, um supramolekulare Anordnungen an Grenzschichten gezielt aufzubauen. Ein schönes Beispiel für die amphiphile Feinabstimmung, die bei Fullerenen möglich ist, stammt von HIRSCH *et al.* mit dem gemischten [5:1]-Hexakisaddukt **20**, das neben einer sehr polaren Kopfgruppe fünf unpolare Schwanzgruppen trägt (siehe Abbildung 14).^[153-154] Dieses künstliche Lipid bildet in Wasser verschiedene Doppelschichtmembranen. Die häufigste Form sind Vesikel mit einem Durchmesser von 50 bis 400 nm (*buckysome*). Durch die 18 Carboxylgruppen lassen sich die Aggregationseigenschaften des Amphiphils durch eine Veränderung des *pH*-Wertes gut steuern. Das Malonamidderivat **21** hat durch die größere Rigidität der Amidgruppen ein signifikant unterschiedliches Aggregationsverhalten und bildet bevorzugt Mizellen aus.^[155] Bei neutralem *pH*-Wert sind es stäbchenförmige Aggregate mit Doppelschichtmembran, bei *pH* 9.2 sind es ausschließlich kugelförmige Mizellen mit einem Durchmesser von 8.5 nm.

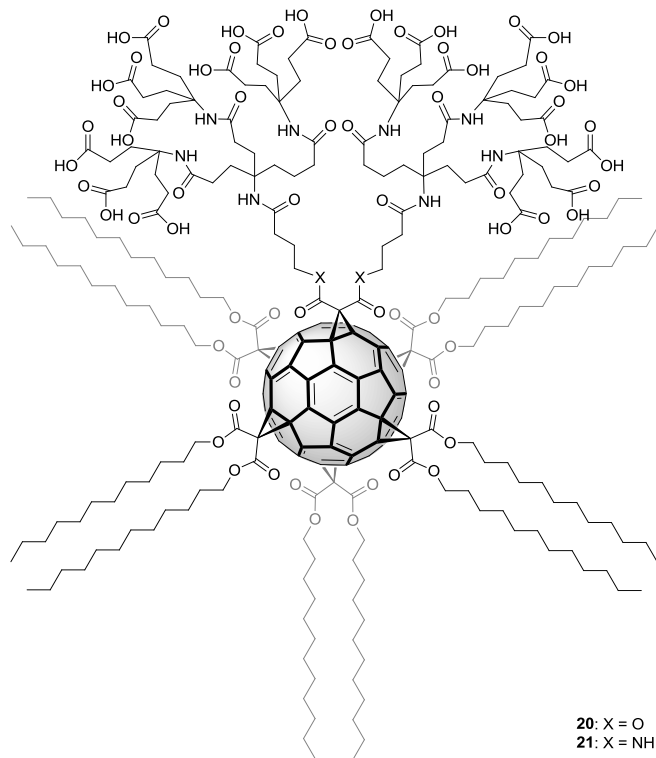


Abbildung 14: Amphiphile Fullerenhexakisaddukte **20** (X = O) und **21** (X = NH).

Um geordnete Kristalle von Fullerenen zu erhalten, wurden in der Anfangszeit zur Kokristallisation Ferrocen,^[30] 1,4-Hydroquinon^[156] und SbPh₃^[157] verwendet, welche durch Ausbildung von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen die Struktur im Kristall stabilisieren. Dieser Ansatz konnte beeindruckend weiterentwickelt werden, indem Fullerenrezeptoren entwickelt wurden die eine gewölbte π -Fläche besitzen und somit dem konvexen Fulleren ein konkaves Gerüst zur Aggregation bereitstellen können. Ein erstes Beispiel für diese Studien liefert das Iridiumaddukt (η^2 -C₆₀)Ir(CO)Cl(C₆H₅CH₂OC₆H₄CH₂PPh₂) das federballähnliche Packungen im Kristall ausbildet.^[158] Weitere interessante selbstorganisierte Addukte konnten etwa auf der Basis von Corannulenen,^[159] ausgedehnten Tetrathiafulvalenen,^[160] und Kohlenstoffnanoringen^[161] gefunden werden.

Neben der starken Wechselwirkung des Fulleren mit konkaven π -Flächen zeigt C₆₀ auch eine sehr starke Affinität zu dem flachen Porphyringerüst. Dieses neue supramolekulare Erkennungsphänomen wurde zuerst in den unüblich kurzen Porphyrin-Fulleren-Abständen von 2.7 - 3.0 Å in Tetraphenylporphyrin/C₆₀-Kokristallaten gefunden.^[162] Der kurze Kontakt wird von VAN DER WAALS-Kräften zwischen der runden π -Fläche des Fulleren und der planaren π -Fläche des Porphyrins bestimmt. Durch Bindungsstudien mit zangenförmigen Bisporphyrinen konnte gezeigt werden, dass das Metall des Porphyrins maßgeblich die Bindungskonstante für die Interaktion zwischen Fulleren und Porphyrin beeinflusst. Die höchste Bindungskonstante konnte dabei für das metallfreie Porphyringerüst in Toluol zu 5200 M⁻¹ bestimmt werden.^[163] Die Porphyrin-Fulleren-Wechselwirkungen sind hier strukturdirigierend, daher sollte es möglich sein mit diesen Bausteinen gezielt poröse Strukturen wie MOFs oder COFs darzustellen.^[164] TATSUMI *et al.* konnten bei der Synthese von 5,10,15,20-Tetra-4-pyridyl-21H,23H-porphin mit Kupfer-(II)-acetat in der Anwesenheit von C₆₀, oder C₇₀ erste Erfolge erzielen, um ausgedehnte Netzwerke mit Fullerenen als molekularen Bausteinen zu erhalten.^[165] Dabei entsteht mit C₆₀ ein zweidimensionales Porphyrin-MOF ohne Einlagerung von Fulleren, mit C₇₀ dagegen ein zweidimensionales Porphyrin-Netzwerk, dessen Porphyrin-Stränge durch die Interkalation von C₇₀ Molekülen dreidimensional vernetzt sind. C₇₀ nimmt hier also die Funktion eines Gerüstbausteines ein ohne dabei die Poren des MOFs zu blockieren. Der Aufbau ist in Abbildung 15 gezeigt.

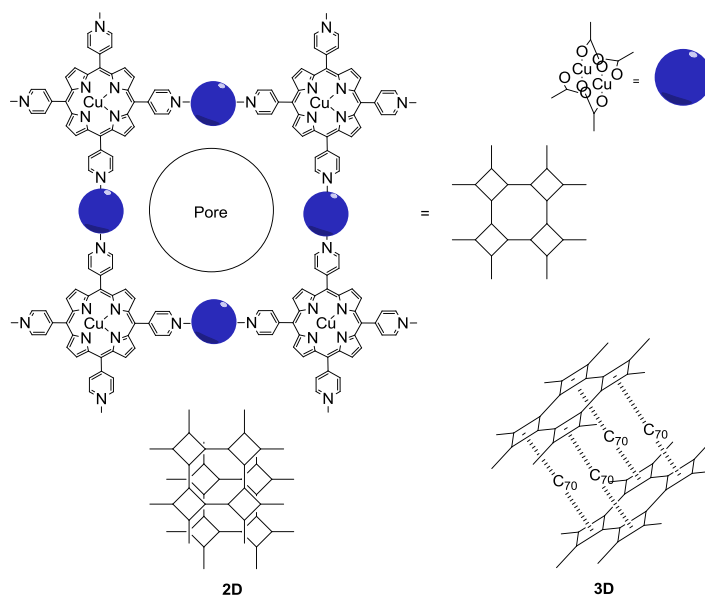


Abbildung 15: Bei der Reaktion des 5,10,15,20-Tetra-4-pyridyl-21H,23H-porphins mit Kupfer-(II)-acetat in der Anwesenheit von C_{60} entsteht ein zweidimensionales MOF (**2D**), während in Anwesenheit von C_{70} eine Interkalation so zwischen den Schichten entsteht, dass das C_{70} /Porphin System als strukturgebender Baustein fungiert (**3D**).^[165]

2.5.3 Metallorganische Verknüpfung[†]

Wird die Anordnung von Fullerenen durch die Ausbildung von metallorganischen Untereinheiten untersucht, lohnt es sich, eine kurze Klärung der Nomenklatur von metallorganischen Koordinationsverbindungen durchzuführen. Nach einer Empfehlung der IUPAC kann eine Einteilung erfolgen in diskrete Verbindungen, eindimensionale Koordinationspolymere sowie zwei- oder dreidimensionale Strukturen, die als Metal-Organic Frameworks (MOFs) bezeichnet werden.^[166]

Eine interessante Syntheseeigenschaft der Fullerene ist ihre hohe Bereitschaft mit Metallen zu reagieren. Nachdem von ersten Metallkomplexen wie dem $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ ^[167] berichtet wurde, hat man auch metallorganische Polymere durch Koordination mit C_{60} dargestellt. Bekannte Beispiele sind Kompositmaterialien die Übergangsmetalle beinhalten, wie das $C_{60}Pd^n$ -Polymer von ITOH *et al.*,^[168] das Ru_3C_{60} von SCHLÖGL *et al.*^[169] oder das Pt_nC_{60} von VUGMAN *et al.*^[170] Allerdings handelt es sich bei diesen Polymeren um undefinierte, amorphe Strukturen, bei denen meist nur

[†] Unterkapitel 2.5.3 wurde bereits veröffentlicht. Wiedergabe (ins Deutsche übersetzt) der Veröffentlichung (A. Kraft, F. Beuerle, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 4651-4663.) Copyright (2016), mit Erlaubnis von Elsevier.

die stöchiometrische Zusammensetzung bekannt ist und die in vielerlei Hinsicht schwer von den Fulleridsalzen unterschieden werden können, die durch die Umsetzung mit elektropositiveren Metallen entstehen.^[171-173]

Eine besser untersuchte Metall-Fulleren-Bindungsvariante ist als Fulleren-Metall Sandwichkomplex bekannt, bei der zwei Fullerenmoleküle direkt über einen Metallcluster verbunden sind. Das erste Beispiel dieser Art ist der Komplex $\{\text{Rh}_6(\text{CO})_5(\text{dppm})_2(\text{CNR})\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-}[(\text{C}_{60})_2]\}$ (R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, dppm = Bis(diphenylphosphino)methan), dessen Kristallstruktur in Abbildung 16a gezeigt ist. Es handelt sich um einen oktaedrischen Rh_6 -Cluster dessen eine Dreiecksfläche $\text{Rh}(1,2,3)$ über einen Isocyanidliganden und einem dppm-Liganden und die andere Dreiecksfläche $\text{Rh}(1,4,5)$ von zwei dppm-Liganden jeweils mit den beiden $\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-C}_{60}$ Liganden koordiniert wird.^[174] Dabei wird das Rh1-Atom η^2 -artig gebunden, es handelt sich hierbei um das erste Beispiel eines Metallatoms, das zwei C_{60} -Käfige miteinander verknüpft. Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen des Dimers konnte eine starke elektronische Kommunikation zwischen den beiden C_{60} -Molekülen beobachtet werden.^[174] In der Folge wurden mehrere Sandwichkomplexe mit C_{60} als Ligand und verschiedenen Metallen dargestellt. Unter anderem führen W und Mo^[175] zu einer verzerrt oktaedrischen Koordination des Metallatoms; Ir bildet einen Ir_4 -Cluster^[176] der eine neuartige $\mu_4\text{-}\eta^1,\eta^1,\eta^2,\eta^2\text{-C}_{60}$ Bindungsart aufweist. Co^[177-178] und Ni^[179] sind ebenfalls möglich. Bei dem Komplex $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu_2\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-C}_{60})_2]$ fallen sowohl der extrem kurze Interfulleren-C-C-Abstand von 2.679 Å als auch der kurze Ni-Ni-Abstand von 3.442 Å auf.^[179] Ein noch kürzerer Interfulleren-C-C-Abstand von 1.571 Å bei dem Dimer $\text{Co}(\text{dppe})_2 \mu_2\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{C}_{60})_2$ aus Abbildung 16b liegt sogar im Bereich von einer C-C-Einfachbindung (1.54 Å im Diamant)^[180]. Diese einzigartige Struktur kann mit einer neuen Hybridbindungsart erklärt werden, bei der die Fullerene sowohl über η^2 -koordiniertes Kobalt, als auch über eine Interfulleren-C-C Bindung verbunden werden.^[178]

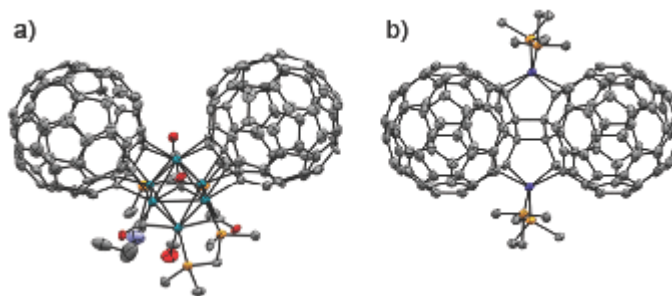


Abbildung 16: a) Kristallstruktur des ersten Fulleren-Metall Sandwichkomplexes $\{\text{Rh}_6(\text{CO})_5(\text{dppm})_2(\text{CNR})_{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^2}[(\text{C}_{60})_2]\}$; ^[174] b) Kristallstruktur des Dimers $[\text{Co}(\text{dppe})_2\mu_2-\eta^2:\eta^2-\eta^2:\eta^2-(\text{C}_{60})_2]$. Wegen der Übersichtlichkeit sind die Phenylgruppen mit Ausnahme des *ipso*-Kohlenstoffatoms von *dppm*, *dppe* und *RNC* nicht gezeigt. Die thermischen Ellipsoide wurden auf 50 % Wahrscheinlichkeit festgelegt. Farbcode: C, grau; O, rot; P, orange; N, violett; Rh, blaugrün; Co, blau, violett.

In diesem Zusammenhang sei auch ein metallverknüpftes Fullerenpolymer erwähnt, welches durch Einkristallstrukturanalyse genauer untersucht werden konnte.^[16] Aus einer stöchiometrischen Mischung von $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ und C_{60} in *ortho*-Dichlorbenzol konnten durch die Reduktion mit Zinkpulver nach Zugabe von DMF oder Benzotrinitril durch langsame Diffusion von *n*-Hexan nadelförmige Kristalle erhalten werden. Das Fullerenpolymer $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{P})_2(\mu-\eta^2, \eta^2-\text{C}_{60})]_{\infty}$, bei dem jedes Nickelatom zwei Fullerenkäfige durch eine η^2 -artige Ni-C(C_{60}) Bindung mit einer Länge von 2.087-2.149 Å verbindet, ist in Abbildung 17 gezeigt. Die nullwertigen Nickelatome koordinieren an je zwei 6-6-Bindungen von verschiedenen C_{60} -Molekülen, als auch zu je zwei Trimethylphosphin-Liganden um ein vierfach koordiniertes Metall zu erhalten. Der Fulleren-Fulleren-Abstand ist auch hier so kurz, dass zwischen jedem C_{60} der eindimensionalen Kette kurze C-C-Kontakte mit einem Abstand von 2.923 Å vorhanden sind. Dabei packen die Polymere so dicht, dass eine dreidimensionale Packung entsteht.

Eine weitere Form der metallverknüpften Kettenpolymerisation von Fullerenen wurde von BALCH *et al.* entwickelt, nachdem sie durch Diffusion einer ethanolischen Silbernitratlösung in eine Lösung von C_{60} in Benzol ein Kompositmaterial erhalten hatten, welches aus einem zeolith-artigen Gerüst aus Silbernitrat besteht in dessen Kavitäten die Fullerenmoleküle eingelagert sind.^[181] Dabei ist jedes Fullerenmolekül so passgenau in die Hohlräume eingebettet, dass keine Diffusion innerhalb der Kanäle möglich ist. Als Packungsmuster wurde hier nicht die kubisch-dichteste Packung gefunden, wie es bei Fullerenen gewöhnlich, zum Beispiel in der Fulleridchemie,

ist,^[182] vielmehr verhalten sich C₆₀ und Silbernitrat hier eher wie zwei molekulare Komponenten die zusammen kokristallisieren.

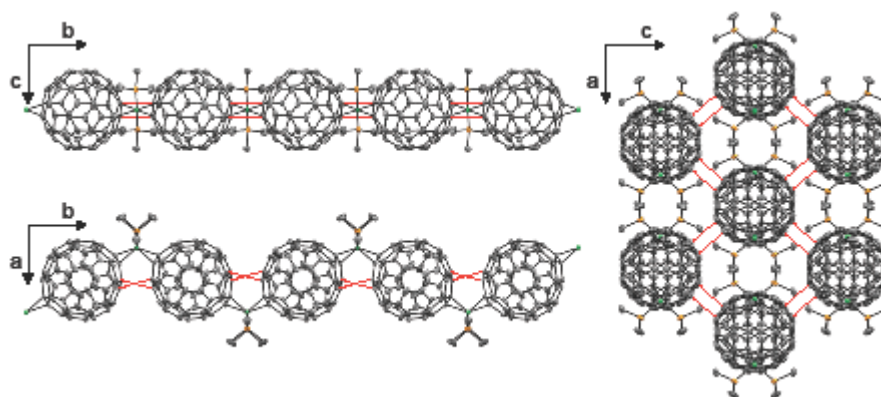


Abbildung 17: Das eindimensionales Nickel-Fulleren-Polymer $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{P})_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})]_{\infty}$ in drei verschiedenen Ansichten. Die kurzen VAN DER WAALS Interfulleren-C-C-Abstände sind durch rote gestrichelte Linien gekennzeichnet. Farben-Code: C, grau; P, orange; Ni, green.

Die Verwendung von exohedral funktionalisierten Fullerenen erlaubt eine bessere Kontrolle über die Metallkoordination und erweitert damit das Repertoire für das Arrangement von Metallfullerenkomplexen erheblich. Die Darstellung von Dimeren kann hier auch wieder für Modellsysteme verwendet werden und gewährt einen tieferen Einblick in die relevanten Metall-Fulleren-Wechselwirkungen. Eine erste definierte intermolekulare Verknüpfung von Fullerenmolekülen durch Metallkomplexierung konnte von DIEDERICH *et al.* 1998 durchgeführt werden.^[103] Hierzu verwendeten sie zuerst ein Fullerenmonoaddukt mit einer Dipyridylmethanogruppe. Durch Komplexierungsversuche mit Metallen erhielten sie jedoch nur ein schwarzes unlösliches Material und führten daher an allen übrigen äquatorialen Positionen des Monoadduktes Malonsäurediethylester als Löslichkeitsvermittelnde Gruppen ein. Die Komplexierung dieses C_{2v} -symmetrischen [5:1]Hexakisadduktes mit äquimolaren Mengen $[\text{cis-Pt}(\text{PET}_3)_2(\text{OTf})_2]_2$ in Dichlormethan lieferte das Tetrakis-triflatsalz des Dimers $[\text{Pt}_2(\mathbf{22})_2(\text{PET}_3)_4](\text{OTf})_4$, welches in Abbildung 18 gezeigt ist, in quantitativer Ausbeute und das Produkt wurde sowohl durch multinukleare NMR-Spektroskopie, als auch durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Der D_{2h} -symmetrische Metallkomplex ist parallelogrammartig über zwei Platin-(II)-Zentren verknüpft, die eine leicht verzerrte quadratisch-planare Koordination aufweisen.

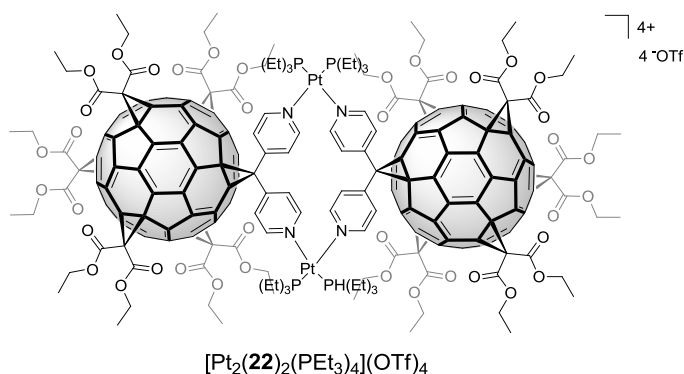


Abbildung 18: Pt(II)-verbrücktes Fulleren-Dimer $[\text{Pt}_2(\mathbf{22})_2(\text{PEt}_3)_4](\text{OTf})_4$.

In der Literatur finden sich viele weitere Beispiele Fullerenendimere durch Metallkoordination darzustellen, wie zum Beispiel das Dimer $[\text{Zn}(\mathbf{23})_2]$ von GULD^[183] und $[\text{M}(\mathbf{24})_2](\text{PF}_6)_2$ oder $[\text{M}(\mathbf{25})_2](\text{PF}_6)_2$ von SUN,^[184] welche in Abbildung 19 gezeigt sind. Diese sind jedoch aus Fullerenmonomeren aufgebaut die sich weniger für eine Polymerisation oder der Darstellung von ausgedehnten Netzwerken eignen, da sie jeweils nur eine Möglichkeit zur Metallkoordination bereitstellen.

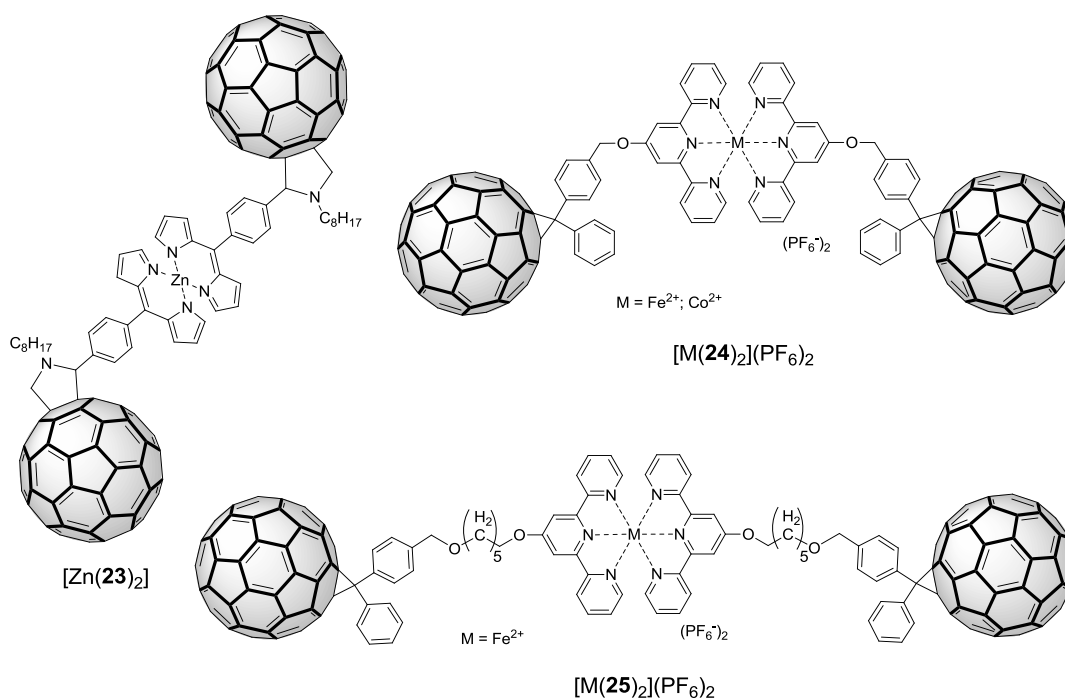


Abbildung 19: Metallverknüpfte Fullerenendimere von Guld^[183] ($[\text{Zn}(\mathbf{23})_2]$) oder von Sun^[184] ($[\text{M}(\mathbf{24})_2](\text{PF}_6)_2$ bzw. $[\text{M}(\mathbf{25})_2](\text{PF}_6)_2$ mit $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ oder Co^{2+}).

NAKAMURA *et al.* haben gezeigt, dass cyclopentadienylartige Fullenderivate auch durch eine starre metallocenophanartige Komplexierung verknüpft werden können.^[185] Dabei wurden zwei Pentaarylfullerene ($\text{C}_{60}\text{Ar}_5\text{H}$, **26**) durch

Cobaltadithiolen und Tetrathiafulvalen (TTF) zu einer Akzeptor-Donor-Akzeptor Anordnung (**26-Co-TTF-Co-26**) verknüpft, wie in Abbildung 20 gezeigt ist. Dabei ist der Kobaltkomplex durch die sterische Abschirmung der Arylgruppen unter Umgebungsbedingungen stabil. Die Dimere kristallisieren in einer lamellaren Struktur bei der die Fullerene und die Tetrathiafulvalene in jeweils verschiedenen Schichten durch VAN DER WAALS-Kräfte dicht gepackt sind.

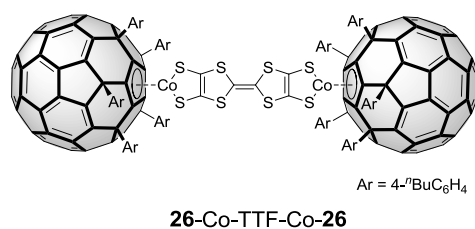


Abbildung 20: Starres metallorganisches Fullerendimer aus Cobaltadithiolen-Tetrathiafulvalene Linkern und Pentaarylfullerenen **26**.

Diese vielversprechenden anfänglichen Ergebnisse zeigen das Potential, welches in Metall-Fulleren-Architekturen liegt. Die Verwendung von monofunktionalisierten Fullerenderivaten resultiert in diskreten dimeren Strukturen und lässt keine Ausbildung von ausgedehnten Netzwerken und Polymeren zu. Deshalb wurden Bausteine synthetisiert, die mehrere Bindungsstellen enthalten und auf ihr Koordinationsverhalten mit Metallen untersucht. Hierfür haben NIERENGARTEN *et al.* das Fullerenbisaddukt **27**, das eine Phenanthrolingruppe zur Koordination aufweist, synthetisiert. Wie erwartet bildet **27** mit dem Kupfer-(I)-Salz Cu(CH₃CN)₄BF₄ das Fullerendimer [Cu(**27**)₂]BF₄, welches in Abbildung 21a gezeigt ist.^[186] Bei der Ausweitung des Konzeptes auf Fullerenaddukte, die mehr als eine Metallbindungsstelle enthalten, haben NIERENGARTEN *et al.* interessanterweise gefunden, dass auch das Bis-Phenanthrolin-Fullerenaddukt **28**, das durch die zweite Donorgruppe prinzipiell dazu in der Lage sein sollte polymere Strukturen zu bilden, nur das helikale Dimer [Cu₂(**28**)₂](BF₄)₂ liefert, welches in Abbildung 21b gezeigt ist.^[187] Bei diesem Beispiel wird deutlich, dass auch bei Monoaddukten die mehr als eine Donorgruppe tragen eine Konkurrenz zwischen Dimerisierung und Polymerisierung entsteht. Die räumliche Trennung der Donorgruppen im Fullerenmonomer durch rigide Abstandhalter scheint also nötig zu sein um polymere Strukturen nach der Komplexbildung zu erhalten.

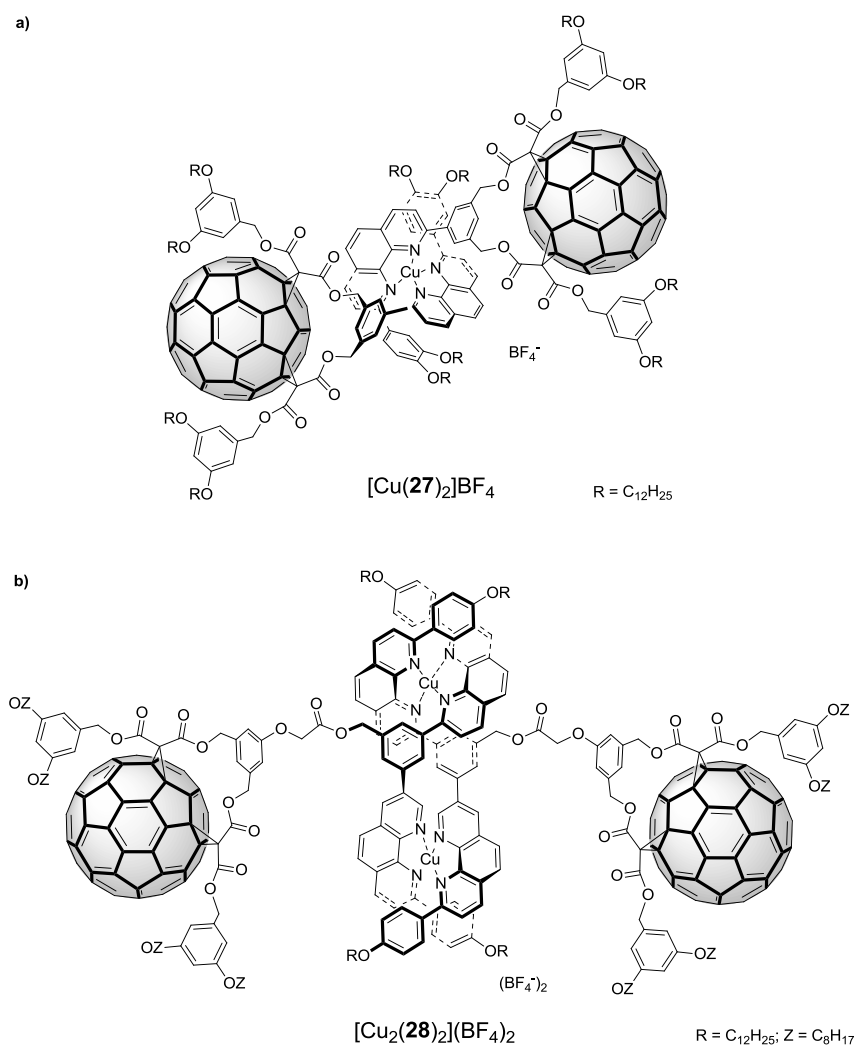


Abbildung 21: a) Phenanthroline Bisaddukt **27** als Baustein für das Fullerendimer $[\text{Cu}(\mathbf{27})_2]\text{BF}_4$. b) Addition einer zweiten Phenanthrolinegruppe führt zu dem Fullerohelikate $[\text{Cu}_2(\mathbf{28})_2](\text{BF}_4)_2$.

Der Effekt einer unterschiedlichen geometrischen Orientierung von Pyridylgruppen im Monoaddukt wurde ebenfalls untersucht. Werden *p*-Pyridylgruppen als Malonesteraddend verwendet, entsteht durch Metallkoordination ein ähnliches Fullerendimer wie das Dimer $[\text{Pt}_2(\mathbf{22})_2(\text{PEt}_3)_4](\text{OTf})_4$ von DIEDERICH,^[103] Dies konnten FAN *et al.* zeigen, indem sie das durch BINGEL-Reaktion erhaltene Fullerenmonoaddukt mit AgPF_6 aus einer Mischung aus Benzol und Acetonitril kristallisiert.^[188] Der so erhaltene [2+2] Metallzyklus $[\text{Ag}_2(\mathbf{29})_2(\text{NCMe})_2](\text{PF}_6)_2$ ist in Abbildung 22a gezeigt. Dabei verbrückt je ein Ag-(I)-Kation den *p*-Pyridylstickstoff einer ersten mit dem *p*-Pyridylstickstoff einer zweiten Fullereinheit und wird noch zusätzlich durch ein Acetonitrilmolekül seitlich koordiniert. Die beiden Arme des Addenden sind paarweise gerichtet und bilden zusammen mit den Metallen einen

Käfig. Eine zusätzliche Stabilisierung erfolgt dabei durch je eine intramolekulare C-H- π Wechselwirkung zwischen den gepaarten *p*-Pyridylringen.

Wird die *p*-Pyridyl- durch eine *m*-Pyridylgruppe ausgetauscht ergibt sich ein neues Koordinationsverhalten. Die Kristallisation aus einer Mischung von Benzol, Methanol und Acetonitril mit AgPF_6 lieferte das Fullerendimer $[\text{Ag}_2(\mathbf{30})_2](\text{PF}_6)_2$ (Abbildung 22b). Durch die starke Verwinkelung sinkt der Interfullerenabstand auf 22.03 Å im Vergleich zu 26.84 Å bei $[\text{Ag}_2(\mathbf{29})_2(\text{NCMe})_2](\text{PF}_6)_2$. Neben der Stabilisierung durch das PF_6^- -Ion als zusätzlichen verbrückenden Liganden, kann eine weitere Stabilisierung durch eine π - π -Wechselwirkung zwischen den gepaarten Pyridylringen beobachtet werden.

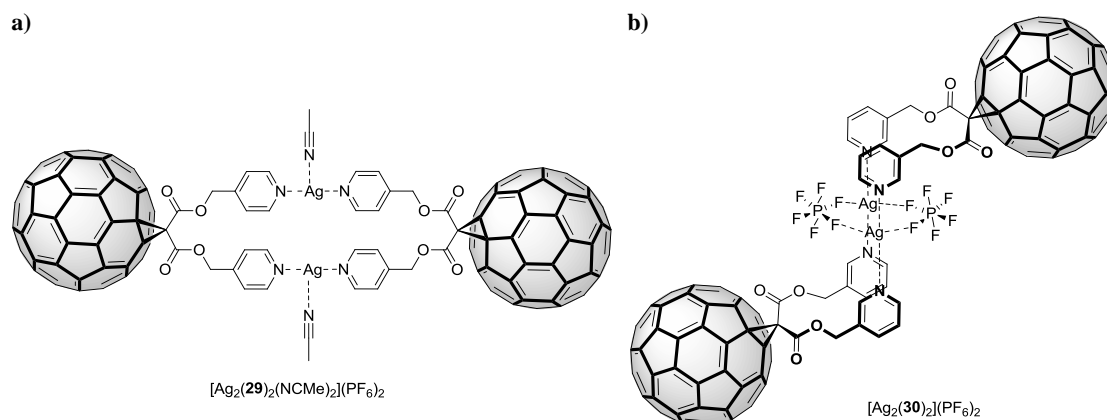


Abbildung 22: [2+2] Metallzyklus aus Silber(I) und a) *p*-Pyridylmalonestermonoaddukt, sowie b) *m*-Pyridylmalonestermonoaddukt. Die intramolekularen π - π -Wechselwirkungen wurden jeweils auf Grund der Übersichtlichkeit nicht gekennzeichnet.

Wird die Kristallisation des *p*-Pyridylmalonesteraddukt aus einer Mischung von Benzol, Methanol und Benzonitril durchgeführt, erhielten die Autoren das eindimensionale, metallorganische Kettenpolymer $\{[\text{Ag}(\mathbf{29})]\text{PF}_6\}_\infty$, wie es in Abbildung 23 dargestellt ist. Die beiden Arme der Addenden sind jeweils aufgespannt und werden durch die Silberionen mit verschiedenen Fullerenen überbrückt, während das PF_6^- -Ion und das Acetonitril die quadratisch-planare Koordination des Silbers vervollständigen. In den sehr kurzen Abständen von 2.08 Å zwischen Ag(I) und dem Fullerenkäfig wird eine Wechselwirkung sichtbar, die die eindimensionalen Stränge zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft, wobei die einzelnen Ebenen als Schichten übereinander angeordnet sind. Dieses Beispiel demonstriert, dass selbst kleine Modifikationen an den flexiblen Malonaten eine große Auswirkung auf die Komplexierungseigenschaften haben können und es scheint, dass eine

Bisfunktionalisierung am gleichen Malonat die Dimerisierung gegenüber der Polymerisierung begünstigt. Zusätzlich spielt die genaue Einstellung der Reaktionsbedingungen eine große Rolle für die Produktbildung.

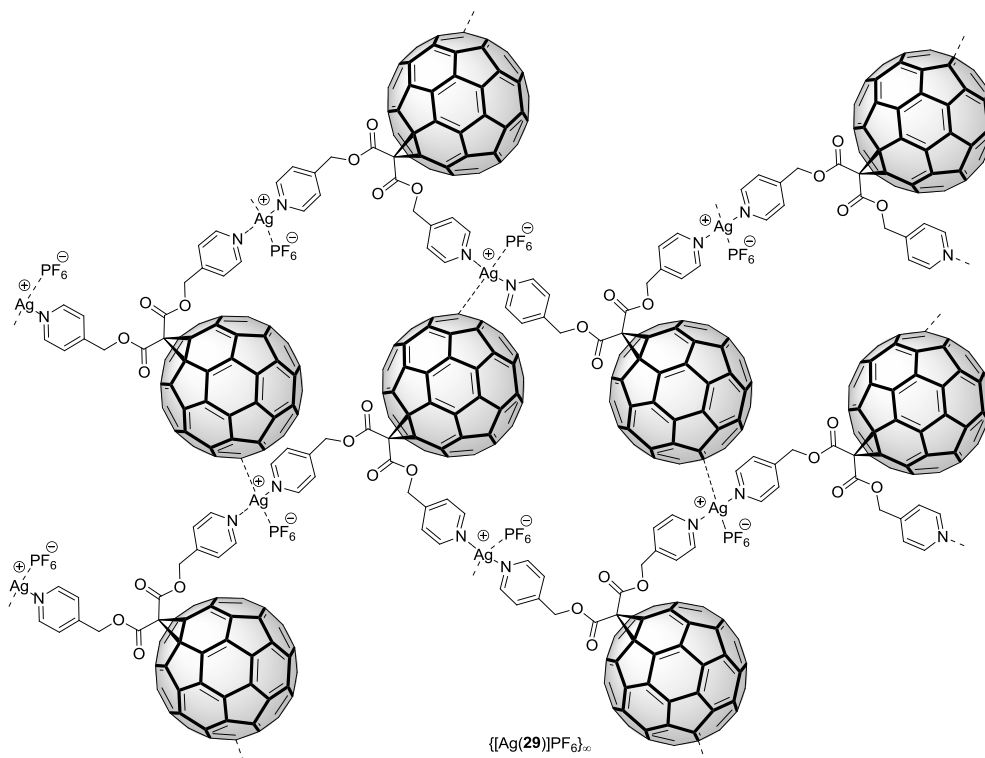


Abbildung 23: Eindimensionales Koordinationspolymer {[Ag(29)]PF₆}_∞ und die Anordnung in einer zweidimensionalen Schicht durch Ag⁺-C₆₀ Wechselwirkungen. Koordiniertes Benzonitril wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Der Einfluss der Armlänge auf die Koordinationseigenschaften ist bei Monoaddukt **31** zu beobachten, das von BRÄSE *et al.* mit verlängerten Seitenarmen synthetisiert wurde.^[189] Bei der Komplexierung dieses verlängerten Fullerenmonoadduktes mit CuCl₂·2H₂O erhielten sie nur den *endo*-Komplex [Cu(**31**)Cl₂], der in Abbildung 24 gezeigt ist und keine Fulleren-Fulleren-Verknüpfungsprodukte. Daraus kann gefolgert werden, dass eine einfache Verlängerung der flexiblen Donorgruppen nicht automatisch die Ausbildung von Polymeren fördert, sondern eine erhöhte Rigidität der Bausteine zielführender sein sollte.

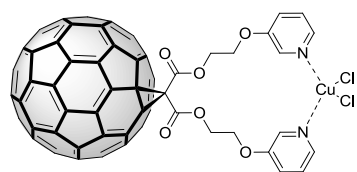
[Cu(31)Cl₂]

Abbildung 24: Eine Verlängerung der Bispyridylseitenarme führt in Anwesenheit von CuCl₂·4H₂O zu dem *endo*-Komplex [Cu(31)Cl₂].

Die Addition von Piperazin an C₆₀ führt zum Piperazinmonoaddukt **32**, dessen Synthese in Abbildung 25a gezeigt ist. Es handelt sich dabei um eine neue Art von exohedraler Bisfunktionalisierung, bei der die beiden dativen Aminogruppen räumlich voneinander getrennt vorliegen und somit die Polymerisierung gegenüber der Dimerisierung bevorzugen sollten. Zusätzlich kommen die Amine sehr nahe an der Oberfläche von C₆₀ zu liegen und machen somit das π -System des Fulleren für eine zusätzliche Koordinationsstelle verfügbar. Dabei synthetisierten BALCH *et al.* zuerst mit Silbernitrat ein Dimer [(**32**)₂Ag(NO₃)·0.5CH₃OH·CH₂Cl₂], bei dem Silbernitrat zwei Fullerenmonoaddukte über je einen Piperazinstickstoff miteinander verbindet (dargestellt in Abbildung 25a). Anschließend stellten sie mit Silber-(I)-trifluoracetat ein kompliziertes polymeres Netzwerk {[**32**][Ag(O₂CCF₃)₂·CS₂]} dar, bei dem sich einzelne Stränge aus repetitiven Einheiten von je zwei Molekülen **32**, zwei Ag(I)-Ionen, vier Trifluoracetationen und zwei CS₂ Molekülen bilden (dargestellt in Abbildung 25b). Dabei sind die Stränge paarweise über Sauerstoffatome verbrückt. In der polymeren Kristallstruktur können Wechselwirkungen zwischen C₆₀ und den Ag-(I)-Ionen beobachtet werden, außerdem spielen die Gegenionen der Silbersalze eine entscheidende Rolle für die Struktur der Komplexe.^[190]

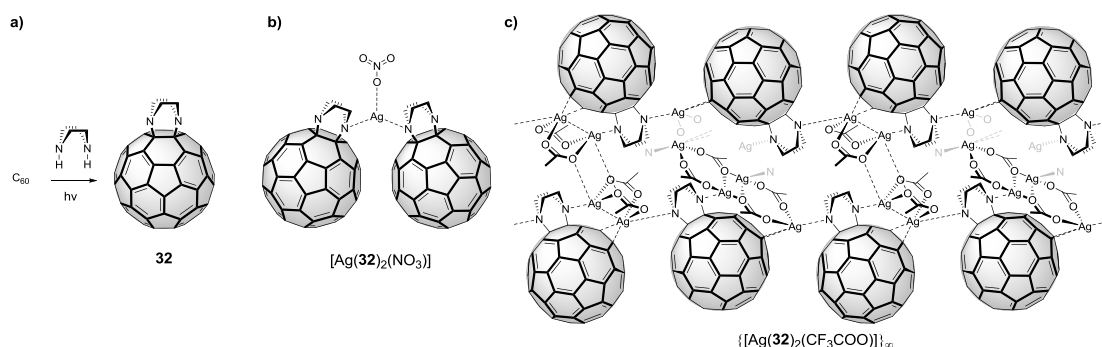


Abbildung 25: a) Dimer aus Piperazinmonoaddukt **32** mit Silbernitrat. b) Paarweise durch Sauerstoffatome verbrückte Fullerenstränge in dem Netzwerk aus Piperazinmonoaddukt **32** und Silber-(I)-acetat. CS₂, H- und F-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Eine Umsetzung des Piperazinmonoadduktes **32** mit $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ lieferte ein eindimensionales Koordinationspolymer $[\text{Rh}_2(\mathbf{32})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]_\infty$, bei dem die alternierenden Fullerene eine intermolekulare Verzahnung mit den anderen Ketten aufweisen (siehe Abbildung 26a).^[191]

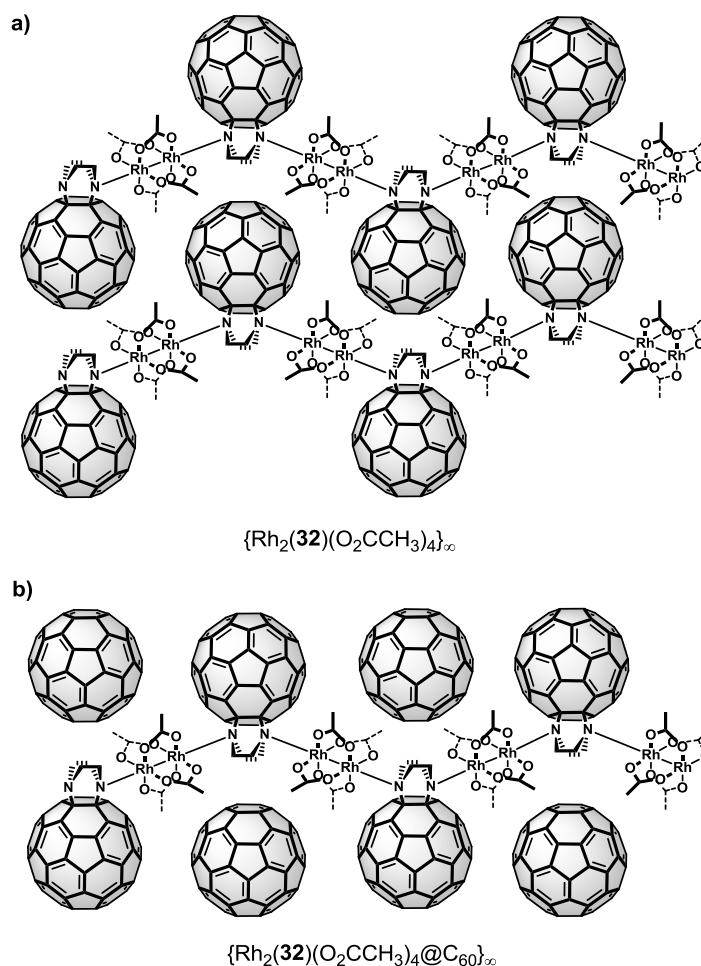


Abbildung 26: a) Intermolekulare Verzahnung der eindimensionalen Polymerketten $[\text{Rh}_2(\mathbf{32})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]_\infty$.

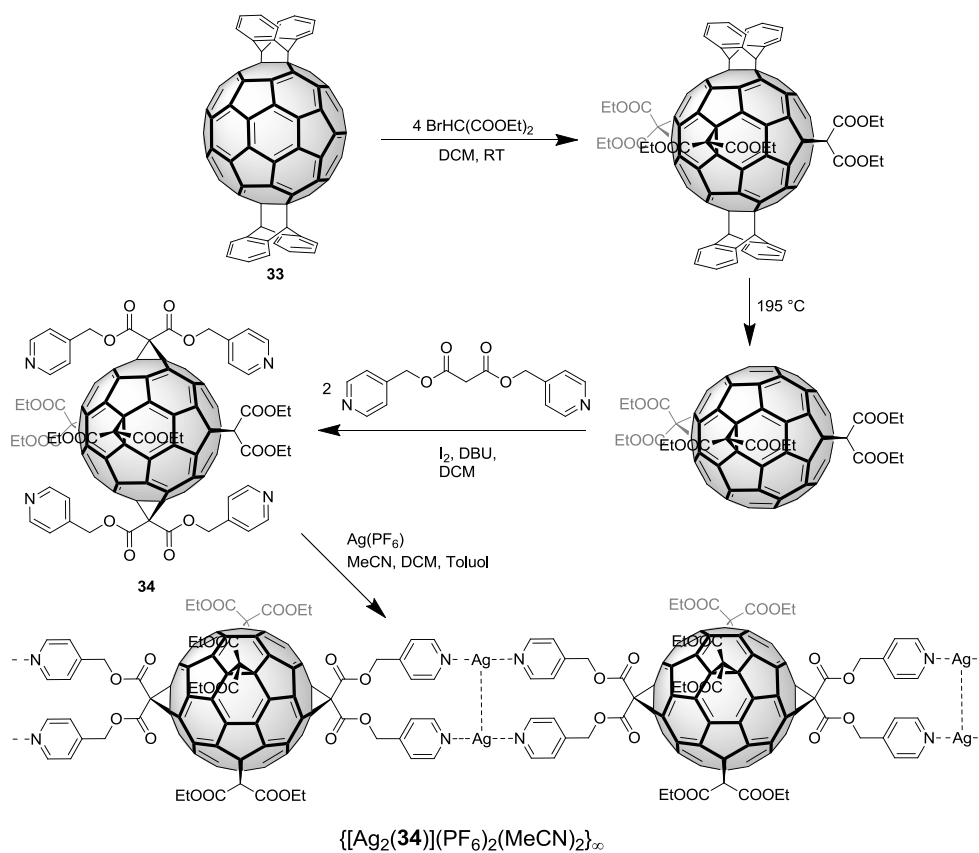
b) Einlagerung von C_{60} in die Zwischenräume der Polymerketten.

Wenn während der Polymerisation C_{60} in der Reaktionsmischung vorhanden war, konnte eine interessante Interkalationsverbindung synthetisiert werden, bei der die Lücken die innerhalb einer Kette durch die alternierenden Fullerenmoleküle entstehen, durch das freie C_{60} gefüllt werden (siehe Abbildung 26b). In der Kristallstruktur zeigen die Kohlenstoffatome des eingelagerten C_{60} deutlich größere thermische Ellipsoide, da sie sich freier bewegen können als die in der Kette gebundenen Atome. Wird die Polymerisation in Anwesenheit von C_{70} durchgeführt bleiben die verzahnten Ketten des Polymers $[\text{Rh}_2(\mathbf{32})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]_\infty$ erhalten und C_{70} wird zwischen den

einzelnen Schichten eingelagert. Wird die Polymerisation in Anwesenheit von C₆₀ und C₇₀ durchgeführt, entscheidet sich das System für die exklusive Aufnahme von C₆₀.

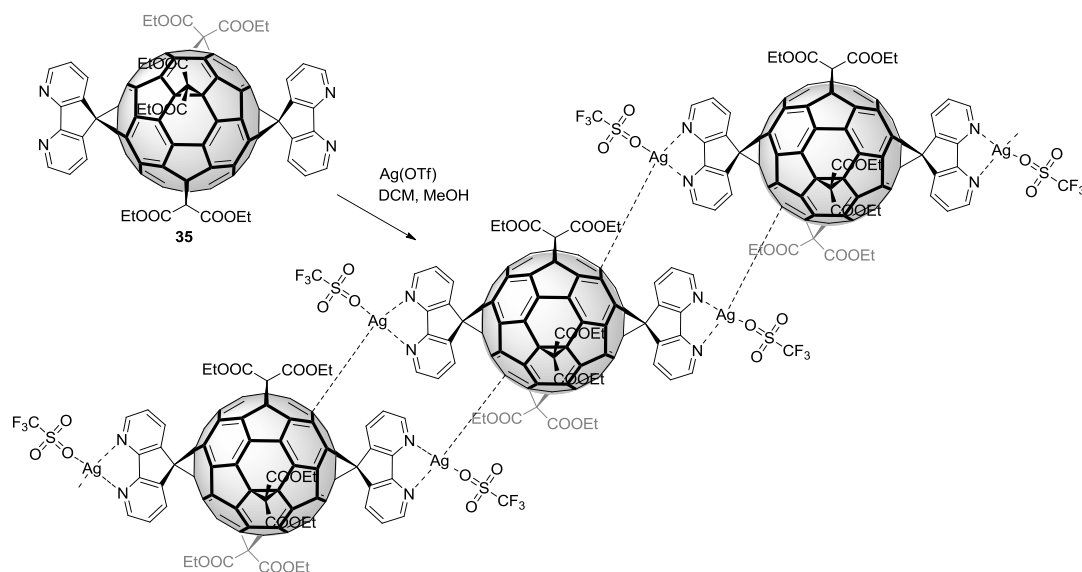
Bisher wurden mehrere metallorganische Fullerendimere oder Polymere diskutiert, die nur aus Fullerenmonoaddukten synthetisiert wurden. Bei diesen Beispielen bleibt die Regiochemie des C₆₀ mit ihrem Zugang zu multiplen Addukten weitgehend ungenutzt, C₆₀ erscheint hier nur als sterisch anspruchsvoller organischer Rest an den Donorgruppen.

Der Einfluss einer zusätzlichen *trans*-1-ständigen Bispyridylmalonestergruppe auf die Metallkoordination wurde von ECHEGOYEN *et al.* untersucht.^[192] Das entsprechende [4:2]Hexakisaddukt wurde durch ein von KRÄUTLER etabliertes Verfahren des orthogonalen Austausches (*orthogonal transposition*)^[193] dargestellt, welches in Schema 5 gezeigt ist. An die vier freien äquatorialen Positionen des antipodischen, D_{2h}-symmetrischen [4+2]-Bisanthracen-Fullerenadduktes **33**^[194-195] wurden vier Diethylmalonestergruppen addiert, die Anthracenschutzgruppen thermisch in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion abgespalten und in einer BINGEL-Addition mit Iod und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en durch je eine Bispyridylmalonestergruppe ersetzt. Eine Lösung des *trans*-1 [4:2]Hexakisadduktes **34** in Dichlormethan lieferte durch Diffusion in eine Ag(PF₆)-Lösung in Acetonitril und anschließendem Eindiffundieren von Toluol unter einer Stickstoffatmosphäre ein lineares, eindimensionales, metallorganisches Polymer mit der Zusammensetzung {[Ag₂(**34**)](PF₆)₂(MeCN)₂}_∞ in Form von gelbgrünen Kristallen. Die Arme der Addenden spreizen sich also nicht wie in dem Polymer {[Ag(**29**)]PF₆}_∞ auf und bilden ein zweidimensionales Netzwerk, sondern gruppieren sich paarweise, wie beim Dimer [Ag₂(**29**)₂(NCMe)₂](PF₆)₂ beobachtet und werden durch zwei Silberionen mit dem nächsten Fulleren verbunden. In der Kristallstruktur wird jeweils zwischen den Silberionen eine argentophile Wechselwirkung, als auch eine π-π-Wechselwirkung zwischen den Pyridylringen der verschiedenen Stränge sichtbar. Dadurch sind die polymeren Stränge so dicht gepackt, dass keine Hohlräume in dem Kristallgitter vorhanden sind.



Schema 5: Darstellung des gemischten *trans*-1 [4:2]Hexakisadduktes **34** und Komplexierung zu einem eindimensionalen Polymer $\{[Ag_2(34)](PF_6)_2(MeCN)_2\}_\infty$.

Ein weiteres eindimensionales Koordinationspolymer konnte von ECHEGOYEN *et al.* durch ein *trans*-1 [4:2]Hexakisaddukt mit 4,5-Diazafluoren als Addend und Ag^+ -Ionen als metallischer Linker dargestellt werden.^[196] Die Synthese des Fullerenbausteines wurde ebenfalls durch das Verfahren der orthogonalen Austausches^[193] (siehe oben) mit 4,5-Diazafluoren als Addenden in der abschließenden BINGEL-Reaktion realisiert. Das *trans*-1 [4:2]Hexakisaddukt **35** wurde in Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von Silber-(I)-trifluormethansulfonat in Methanol überschichtet. Nach Zugabe von Toluol wurde ein eindimensionales Koordinationspolymer in Form von gelbgrünen Kristallen erhalten, dessen Struktur in Schema 6 abgebildet ist. Die Silberionen werden nicht etwa, wie die Autoren erwartet hatten, quadratisch-planar von den Diazafluorenstickstoffatomen zweier Fullereinheiten koordiniert, sondern bilden ein verzerrt tetraedrisches Zentrum mit einer $Ag-C(C_{60})$ und $Ag-O(-SO_3)$ Koordination und nur einer Diazafluoreneinheit aus.

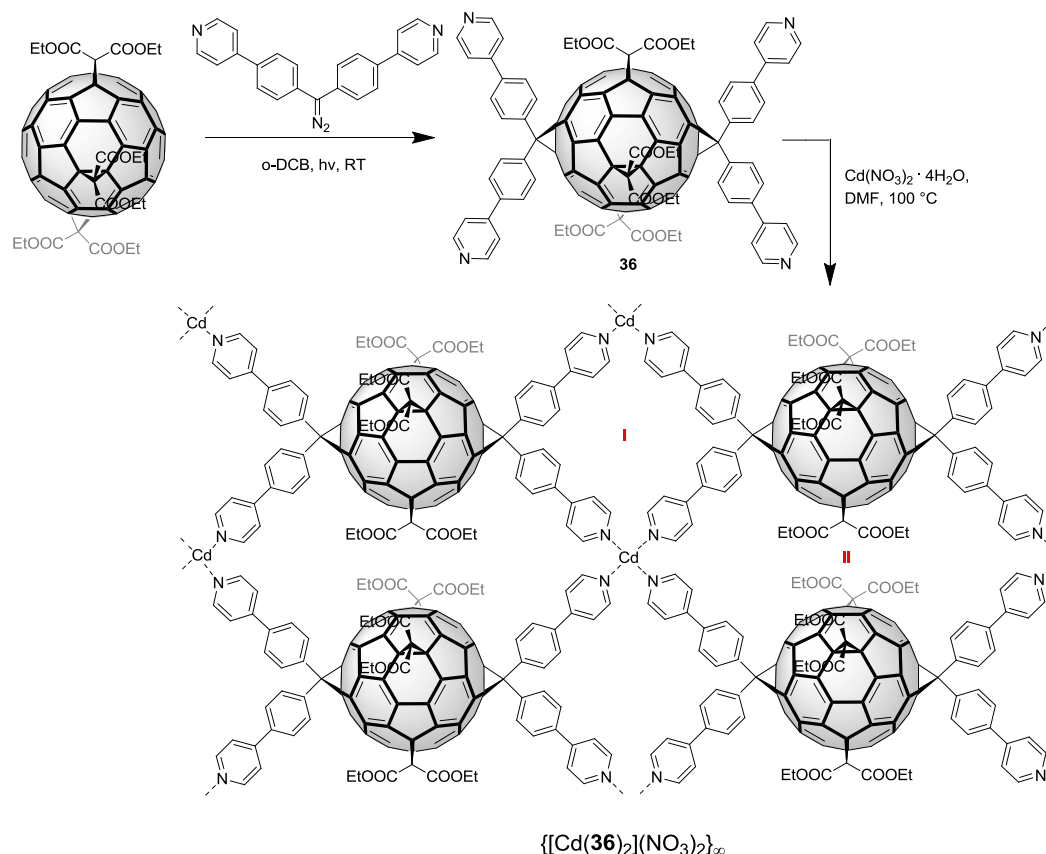


Schema 6: Darstellung des 1-dimensionalen Silber-Koordinationspolymer $[Ag_2(\mathbf{35})(OTf)_2]_\infty$ aus dem gemischten [4:2]Hexakisaddukt **35** und AgOTf.

Wird die Kristallisation mit $AgBF_4$ als Silberionenquelle durchgeführt, erhält man einen Komplex, bei dem die Silberionen von je zwei Stickstoffatomen der Diazafluorengruppe, als auch von zwei Toluolmolekülen koordiniert werden und somit keine Kettenbildung entstehen kann.

Den ersten Erfolg ein MOF mit einem Fullenderivat als strukturdirigierendem Linker darzustellen, gelang ECHEGOYEN *et al.* im Jahr 2014.^[197] Sie verwendeten ebenfalls ein *trans*-1 [4:2]Hexakisaddukt, verlängerten aber die Pyridylgruppen durch je einen Phenylring und konnten somit zum einen die Länge des rigiden Linkers vergrößern und zum anderen die sterische Hinderung bei der Metallkoordination verringern. In Schema 7 ist gezeigt, dass diese Manipulation des Fullengerüsts tatsächlich ein zweidimensional aufgespanntes metallorganisches Netzwerk $\{[Cd(\mathbf{36})_2](NO_3)_2\}_\infty$ ermöglicht. Die Synthese wurde mit $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in DMF bei 100 °C durchgeführt, wobei durch Überschichtung mit Methanol nach einigen Wochen gelbe Kristalle erhalten werden konnten. Jedes Cadmiumion wird vierfach über Pyridylstickstoffatome von vier verschiedenen Molekülen koordiniert. Das zweidimensionale Netzwerk enthält in den quadratischen Öffnungen I noch unkoordinierte Fullerenmoleküle **36**, die durch intermolekulare Wechselwirkungen die zweidimensionalen Schichten zusammenhalten. Dadurch entsteht auch der große Abstand zwischen den Schichten von 14.52 Å. Die Öffnungen II sind vollständig mit den Diethylmalonestergruppen ausgefüllt. Die NO_3^- Gegenionen konnten bei der

Strukturverfeinerung nicht aufgelöst werden, sollten sich für den Ladungsausgleich aber noch in den Poren befinden.



Schema 7: Darstellung des gemischten [4:2]Hexakisadduktes **36** und Synthese des zweidimensionalen MOFs $\{[Cd(36)_2](NO_3)_2\}_\infty$ mit Cd-(II)-Ionen.

Die bisher diskutierten metallorganischen Fullerenarrangements wurden entweder aus Monoaddukten aufgebaut oder beinhalten [4:2]Hexakisaddukte als ausgedehnte lineare Linker, bei denen jedoch die vier zusätzlichen Addenden nur löslichkeitsfördernde Dummy-Gruppen darstellen. Aktuelle Literaturrecherchen ergaben jedoch zwei vielversprechende [6:0]Hexakisaddukte, die als Bausteinvariante eingesetzt werden könnten um eine echte dreidimensionale Vernetzung zu erreichen (siehe Abbildung 27). CHRONAKIS *et al.* synthetisierten die T_h -symmetrische [6:0]Hexakisaddukte **37** und **38**, die ein oktaedrisches Arrangement von 1,2-Glycolgruppen tragen und die Einbindung in ein kovalent organisches Netzwerk (*Covalent Organic Framework*, COF) durch Ausbildung von dynamisch-kovalenten Boronsäureestern oder einer Metallkoordination erlauben sollten.^[198] Die Gruppe von Bräse berichtete kürzlich von der Synthese von Hexakis(bisoxazoliny)-Derivativen

39-41, die sechs rigide metallchelate-Gruppen in einem oktaedrischen Arrangement tragen und von ersten Untersuchungen bezüglich einer sechsfachen Metallkoordination.^[199] Bis zum Beginn dieser Arbeit gelang jedoch noch keiner Arbeitsgruppe der Einbau von [6:0]Hexakisaddukten in ein dreidimensionales, ausgedehntes Netzwerk durch Metallkoordination oder supramolekularer Selbstaggregation.

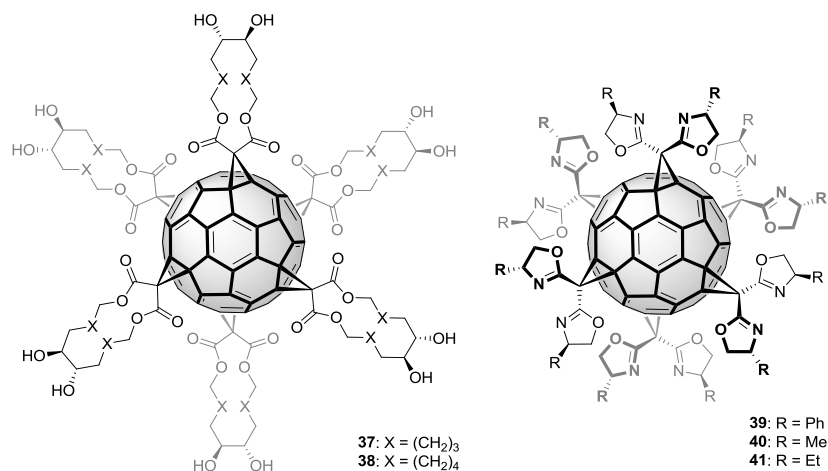


Abbildung 27: Neue hexatopische organische Bausteine die eine oktaedrische Koordinationsgeometrie aufweisen für die Darstellung von ausgedehnten Netzwerken.^[198-199]

3 Ziel der Arbeit

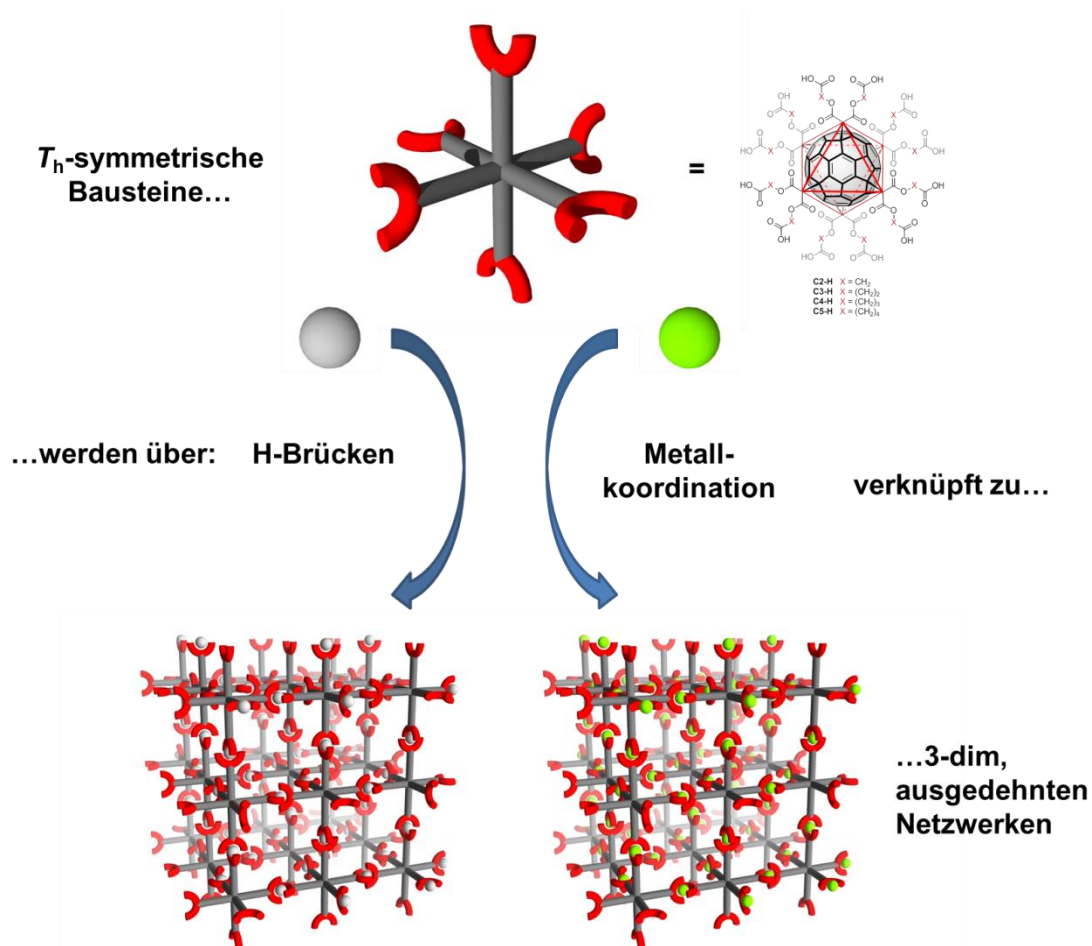
Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines neuen Konzeptes, das durch die Verknüpfung von funktionalisierten [60]Fullerenderivaten mit verschiedenen Metallen und Metallclustern zu metallorganischen Netzwerken (Metal-Organic Frameworks, MOFs) führen sollte. Zum ersten Mal soll das in der organischen Chemie einzigartige Strukturmotiv des T_h -symmetrischen [60]Fullerenhexakisadduktes als verzweigter Ligand in einem MOF implementiert werden. Während in der MOF-Chemie häufig lediglich lineare, ditopische, oder tritopische, organische Linkermoleküle Verwendung finden und unter den Carboxylat-MOFs lediglich Topizitäten bis zum oktatopischen Liganden erforscht wurden, kann hingegen mit C_{60} leicht ein dodekatopischer Ligand durch Einführung von sechs Malonataddenden im Hexakisaddukt erhalten werden. Von einem Liganden mit einer derart erhöhten Topizität können durch die Kombination mit Metallen vollständig neue Strukturen erwartet werden (siehe **Schema 8**).

Um eine Strukturvarianz zu erreichen, sollten die T_h -symmetrischen [60]Fullerenhexakisaddukte mit unterschiedlich, langen Seitenarmen dargestellt werden. Dafür sollte zuerst auf der Basis von teilweise bekannten Syntheseprotokollen Malonsäurederivate mit *tert*-butyl-geschützten, endständigen Carbonsäuregruppen synthetisiert werden. Auf der Grundlage der gut etablierten sechsfachen Bingelreaktion mit anschließender saurer Entschützung sollten die dodekatopischen Fullerenbausteine erhalten werden.

Mithilfe der synthetisierten Bausteine sollte mit der Ausbildung von kristallinen, supramolekularen Fullerenetzwerken fortgefahren werden. Hierfür sollten die sphärisch, arrangierten zwölf Carbonsäuregruppen der Fullereinheiten durch Manipulation der Lösungsmittelpolaritäten eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und einen Einbau in kristalline Netzwerke ermöglichen. Die hohe Symmetrie der Bausteine sollte einen positiven Einfluss auf die Kristallinität haben, während die Vielzahl an Säuregruppen durch einen multivalenten Effekt die Struktur stabilisieren sollte. Durch die Variation der verschiedenen Fullerenbausteine sollte

auch der Einfluss der unterschiedlich langen Seitenarme auf die Ausbildung von kristallinen Netzwerken getestet werden.

Weiterhin sollte die Bildung von dreidimensionalen Metallfullerennetzwerken untersucht werden. Hierfür sollten die Möglichkeiten der Netzwerkbildung zwischen den unterschiedlichen Fullerenbausteinen und geeigneten Metallionen und Metallclustern erforscht werden. Die erhaltenen kristallinen Strukturen sollten analysiert und miteinander verglichen werden. Im Falle von porösen Metallfullerennetzwerken sollte auch untersucht werden, ob die Porenstrukturen nach der Synthese durch geeignete Verfahren stabilisierbar sind und ob sie eine Verwendung in der Gasadsorption ermöglichen.



Schema 8: Ziel der Arbeit als konzeptuelles Piktogramm.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese der T_h -symmetrischen Fullerenbausteine[†]

Die Fullerenbausteine, die in dieser Arbeit für den Aufbau der ausgedehnten Netzwerke verwendet wurden haben die allgemeine Summenformel $C_{60}(C(COO(CH_2)_{n-1}COOH)_2)_6$ mit $n = 2$ für **C2-H**, 3 für **C3-H**, 4 für **C4-H** und 5 für **C5-H**, wobei n jeweils die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette repräsentiert. Sie weisen eine in der organischen Chemie einzigartige Symmetrie und Topizität auf, unter den Carboxylat-MOFs wurden bisher lediglich Topizitäten bis zum oktatopischen^[200] Liganden verwendet. Die Punktgruppe T_h umfasst dabei die volle Punktsymmetriegruppe eines Oktaeders, sowie die Inversionsoperationen (4 drei- und 3 zwei-zählige Drehachsen und eine horizontale Spiegelebene). Die Verwendung von Malonesterderivaten als BINGEL-Addenden erlaubt das Einführen von zwölf funktionellen Gruppen, welche in der Peripherie des Bausteines ikosaedrisch angeordnet sind. Abbildung 28 zeigt das Strukturprinzip, das diesen Bausteinen zu Grunde liegt. Durch die Variation der Alkylkettenlänge an der Position n lassen sich unterschiedliche lange Seitenarme realisieren und damit kann sowohl die Flexibilität des organischen Linkers als auch die Dimension des resultierenden ausgedehnten Netzwerkes variiert werden. Eine Verlängerung der Alkylkette führt dabei zu mehr Freiheitsgraden in der Anordnung der Seitenarme, aber nicht automatisch zu einer Vergrößerung des Netzwerkes, da mit der flexibleren Kette auch die Ausbildung von neuen Koordinationsgeometrien möglich wird.

Als funktionelle Gruppen wurden Carbonsäuregruppen verwendet. Sie können mit Hilfe der BINGEL-Hexakisaddition leicht als *tert*-Butylester eingeführt werden und sind sowohl für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken,^[201-202]

[†] Die Forschungsergebnisse die die Synthese des Bausteines **C3-H** betreffen wurden teilweise in der Bachelorarbeit von PATRICK ROTH aus Würzburg (Würzburg 2014) vorgelegt.

als auch für die Koordination mit Metallen und Metallclustern in der MOF-Synthese hinreichend bekannt.^[8]

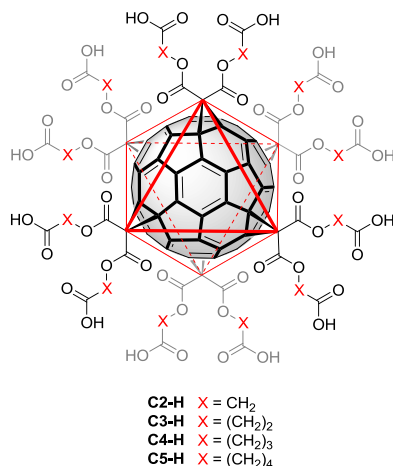
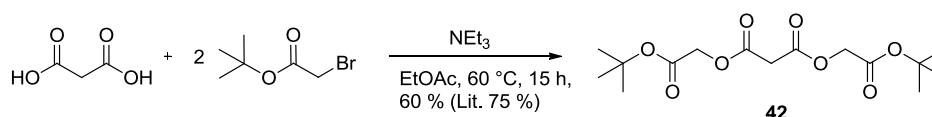


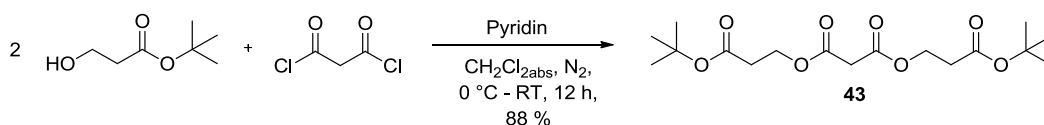
Abbildung 28: T_h symmetrisches [6:0]Hexakisaddukt mit einem ikosaedralen Arrangement der funktionellen Gruppen.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Hexakisaddukte ist die Synthese der entsprechenden Malonester. Die Synthese des Malonsäureesters **42** wurde nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift durch nukleophile Substitution durchgeführt.^[203] Zu einer Lösung aus Malonsäure und zwei Äquivalenten Triethylamin in Ethylacetat wurden zwei Äquivalente *tert*-Butyl-2-bromoacetat zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Da die Reaktion nach Literaturvorschrift selbst nach 14 tägiger Reaktionszeit magere Ausbeuten von 42 % lieferte wurde die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht, was eine Steigerung der Ausbeute auf 63 % nach 15 Stunden ermöglichte. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur war nicht förderlich und senkte erneut die Ausbeute. Die Synthese ist in Schema 9 gezeigt.



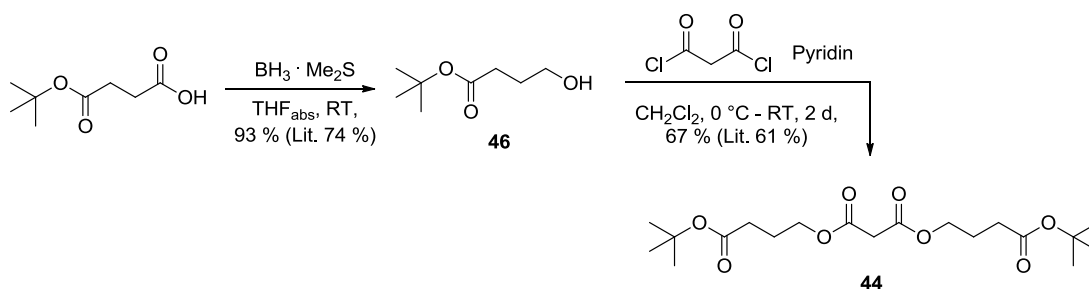
Schema 9: Darstellung des Malonates **42** nach modifizierter Literaturvorschrift.^[203]

Schema 10 zeigt die Darstellung des Malonesters **43**. Malonylchlorid wurde in trockenem Dichlormethan unter Schutzgas vorgelegt. Pyridin deprotoniert die Alkoholgruppe. Bei 0 °C wird *tert*-Butyl-3-hydroxypropionat zugetropft. Die Reaktion lieferte nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur und säulenchromatographischer Reinigung eine gute Ausbeute von 88 %.



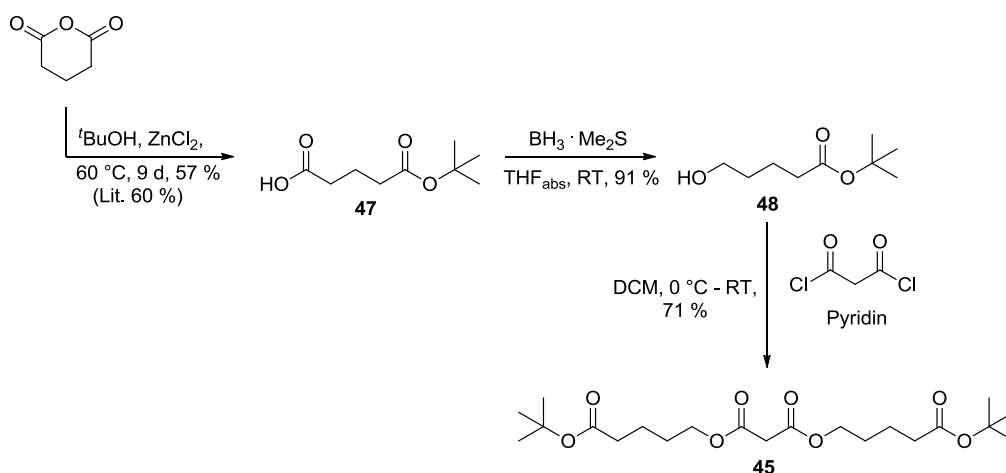
Schema 10: Darstellung des Malonesters **43**.

Für die Darstellung des Malonesters **44** wurde zuerst der Alkohol 4-Hydroxybutansäure-*tert*-butylester synthetisiert (siehe Schema 11). Die literaturbekannte Reduktion^[204] von mono-*tert*-Butylsuccinat lieferte durch den Dimethylsulfid-Borankomplex selektiv die Alkoholgruppe in Anwesenheit des *tert*-Butylesters mit einer sehr guten Ausbeute von 93 %. Die Veresterung des Alkohols mit Malonylchlorid in Anwesenheit von Pyridin folgt den literaturbekannten Vorschriften und lieferte **44** mit einer guten Ausbeute von 67 %.^[137]



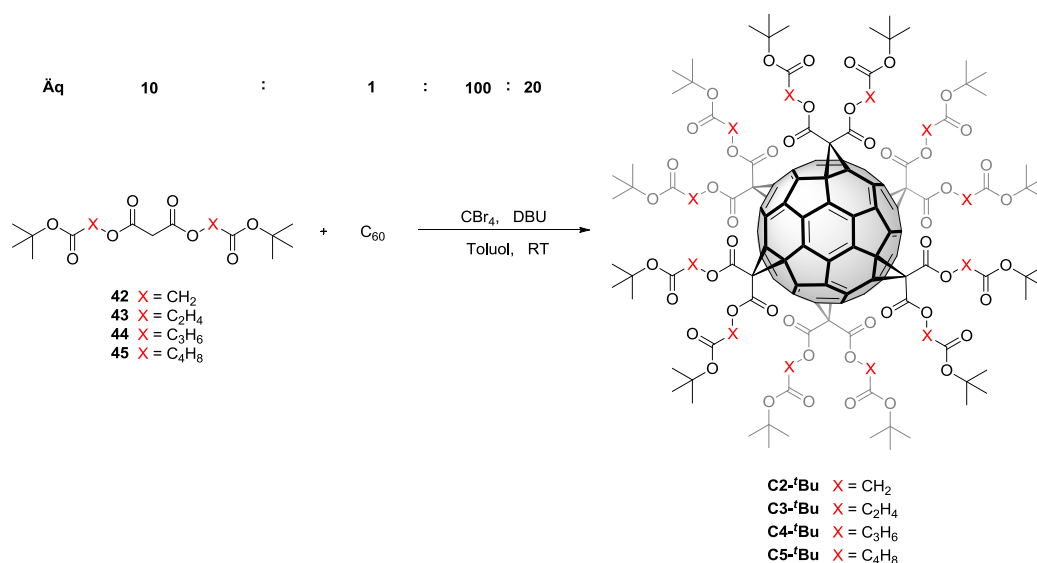
Schema 11: Die Synthese des Malonsäureesters **44** verläuft nach literaturbekannter Syntheseschritte.^[137,203]

Die Synthese des Malonsäureesters **45** ist in Schema 12 gezeigt. Ausgehend von Glutarsäureanhydrid wurde der Glutarsäure-mono-*tert*-butylester durch eine Ringöffnungsreaktion mit *tert*-Butanol nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift dargestellt.^[205] Allerdings war ein zusätzlicher Reinigungsschritt nötig. Hierfür wurde das Rohprodukt in Diethylether durch Ausschütteln mit einer gesättigten Natriumcarbonatlösung in die wässrige Phase überführt, mit Diethylether gewaschen und anschließend durch Protonierung mit Salzsäure und Extraktion mit Diethylether mit einer guten Ausbeute von 57 % isoliert. Die selektive Reduktion der Säuregruppen neben dem *tert*-Butylester erfolgte mit dem Dimethylsulfid-Borankomplex. Nach basischer Extraktion als Reinigungsschritt wurden mit 91 % sehr gute Ausbeuten von **48** erhalten. Die Reaktion von zwei Äquivalenten des 5-Hydroxypentansäure-*tert*-butylesters mit Malonylchlorid in Anwesenheit von zwei Äquivalenten Pyridin lieferte nach einer säulenchromatographischen Reinigung den Malonsäureester **45** in guten Ausbeuten.



Schema 12: Darstellung des Malonsäureesters **45** aus dem Glutarsäureanhydrid in drei Schritten. Erster Schritt nach Literaturvorschrift.^[205]

Die Darstellung der T_h -symmetrischen Fullerenhexakisaddukte erfolgte analog zu den in der Literatur bekannten Syntheseverfahren die von HIRSCH *et al.* eingeführt wurden. Insbesondere wurde dabei nach der erweiterten Methode nach SUN *et al.* verfahren, bei der die Notwendigkeit der Templataktivierung in den Hintergrund gerät und stattdessen mit einem großen Überschuss an Bromierungsreagenz gearbeitet wird. Auf die Entwicklung der Verfahren wurde bereits in Abschnitt 2.4. ausführlich eingegangen. Die allgemeine Reaktionsdurchführung der Hexakisaddition bei der pro Addend zwei Seitenarme eingeführt werden ist für alle Malonataddenden im Schema 13 gezeigt.



Schema 13: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der T_h -symmetrischen Hexakisadduktbausteine.

Es wurden jeweils ein Äquivalent [60]Fulleren, zehn Äquivalente des entsprechenden Malonates, sowie 100 Äquivalente Tetrabrommethan in trockenem Toluol gelöst und unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Mischung wurde über einen Zeitraum von 20 bis 40 Minuten eine Lösung aus 20 Äquivalenten DBU in trockenem Toluol zugetropft. Die Farbe der Lösung wechselt dabei rasch von violett über braun bis hin zu rot/orange-rot, was eine direkte Folge der Additionsreaktionen ist und einen praktischen Indikator für den Fortschritt der Reaktion darstellt. Laufen die ersten Additionen noch relativ rasch ab, benötigt die Bildung der höheren Mehrfachaddukte, insbesondere der Hexakisaddukte, eine ausgedehnte Reaktionszeit. Die vollständige Reaktion zu den Hexakisaddukten wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Toluol/Ethylacetat = 6:1) und war im Durchschnitt nach vier bis sechs Tagen beendet. Neben dem gelben Fleck für das Hexakisaddukt zeigt das Dünnschichtchromatogramm noch weitere Mehrfachaddukte als rote, braune und rotviolette Elutionen, während der violette Spot für das reine [60]Fulleren nicht mehr auftaucht. Die Isolation des gewünschten Hexakisadduktes wurde jeweils durch zweifache Säulenchromatographie erreicht. Zuerst wurde eine grobe Trennung durchgeführt um die ausgefallenen DBU-Salze, das überschüssige Tetrabrommethan, sowie die niederen Tris- und Tetrakisaddukte abzutrennen. Mit der zweiten Säulenchromatographie kann das Hexakisaddukt ($R_f = 0.29$ für **C2-'Bu**) in reiner Form von den Pentakis- und Tetrakisaddukten ($R_f = 0.35$ bzw. 0.49 für **C2-'Bu**) isoliert werden.

Für **C2-'Bu** wurde eine Isolierung der Produktfraktionen beispielhaft durchgeführt um das Produktverhältnis der Eintopfreaktion zu analysieren. Dabei hatte das Hexakisaddukt eine Ausbeute von 25 %, während die Pentakisaddukte als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 30 % erhalten wurden. Tetrakisaddukte hatten eine Gesamtausbeute von 22 % und Trisaddukte konnten nicht isoliert werden, da diese nur in Spuren vorhanden waren. Eine weitere Umsetzung der erhaltenen niedrigeren Addukte kann hier nicht zu einer Ausbeutesteigerung des gewünschten Hexakisadditionsproduktes führen, da es sich bei den Nebenprodukten nicht ausschließlich um reine *e*-Additionen handelt, diese aber für eine symmetrische Sechsfachaddition zwingend notwendig sind.

Während die Synthese nach dem vorgestellten Verfahren für die Hexakisaddukte **C2'-Bu**, **C4'-Bu** und **C5'-Bu** problemlos durchgeführt wurde, konnte das Syntheseprotokoll nicht einfach auf die Darstellung von **C3'-Bu** übertragen werden. Die Reaktionsmischung zeigte nach der Eintopfreaktion zwar auf der Dünnschichtchromatographie-Platte auch verschiedenfarbige Banden, es handelte sich aber nicht um diskrete Spots, sondern um einen kontinuierlichen Farbverlauf von rot bis rotbraun. Die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie lieferte dementsprechend keine sauberen Verbindungen, es konnten lediglich auf Grund der unterschiedlichen Eluationsgeschwindigkeiten grob drei rötliche Fraktionen erhalten werden. Die Analyse der Fraktionen zeigte Tetrakis- und Pentakisaddukte mit teilweise fragmentierten Seitenarmen. Abbildung 29 zeigt das MALDI-Spektrum der ersten Fraktion. Das Signal mit einem Masse- zu Ladungsverhältnis von $m/z = 1980$ kann dem Tetrakisaddukt unter Abspaltung von *tert*-Butylacrylat und Kohlenstoffdioxid zugeordnet werden. Drei weitere Signale mit niedrigeren Massen- zu Ladungsverhältnissen können mit weiteren Abspaltungen von *tert*-Butylacrylat und Kohlenstoffdioxid erklärt werden. Obwohl die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Mischfraktionen, auf Grund der statistischen Abspaltungen, keiner diskreten Verbindung zugeordnet werden können, kann aus den erhaltenen Daten geschlossen werden, dass die Fragmentierung der Seitenketten eine Folge der Reaktionsdurchführung sein muss.

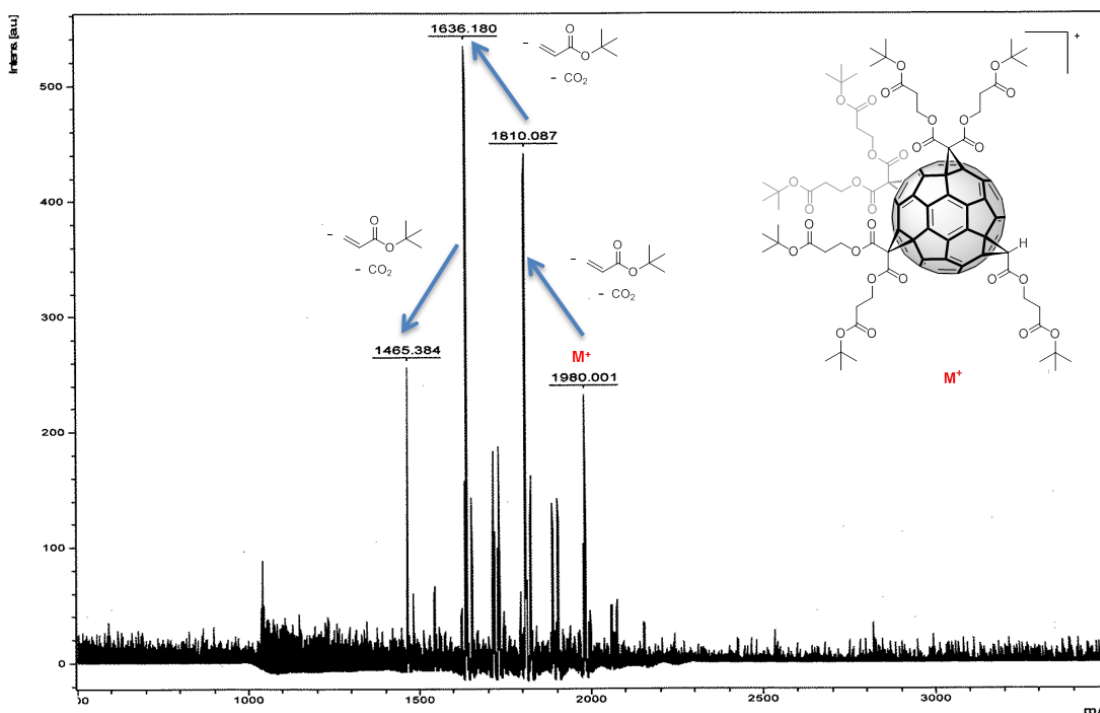
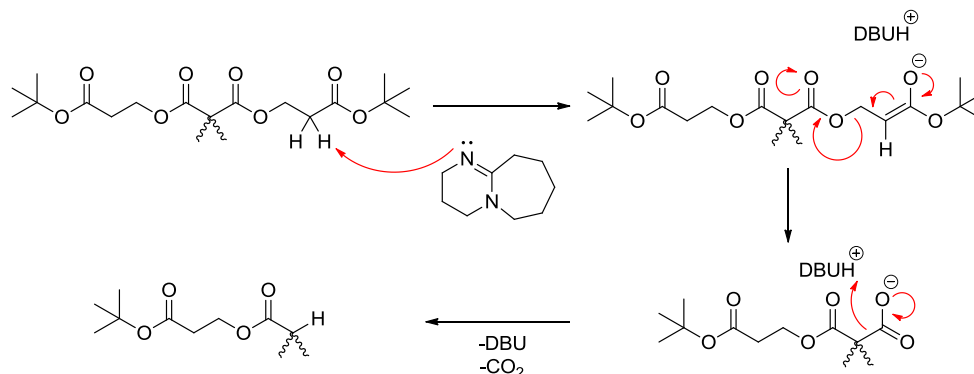


Abbildung 29: MALDI-Spektrum von der ersten Fraktion aus der Säulenchromatographie von **C3-Bu** nach dem ursprünglichen Syntheseverfahren. Die einzelnen Signale sind ausgehend von dem Tetrakisfragment M^+ durch sequentielle Abspaltung von *tert*-Butylacrylat und Decarboxylierung erklärbar. MS (MALDI, DCTB, pos)

Schema 14 zeigt einen plausiblen Mechanismus für die basische Eliminierung von *tert*-Butylacrylat aus **C3-Bu** und anschließender Decarboxylierung. Im ersten Schritt erfolgt die Deprotonierung durch 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) am α -C-Atom des *tert*-Butylesters und die Tautomerisierung in die Enolform. Durch das konjugierte Umklappen der Elektronenpaare kann nun, unter Abspaltung des *tert*-Butylacrylats, die Bindung zur Malonesterfunktion gebrochen werden. Anschließend findet die Decarboxylierung statt.

Da die Acidität der Malonesterprotonen dennoch deutlich höher ist als die der Protonen an der terminalen Esterfunktion wurde die Reaktionsführung im Folgenden so angepasst, dass zwar noch zehn Äquivalente des Malonates verwendet wurden, aber nur noch sechs Äquivalente der Base DBU. Außerdem wurde die Tropfgeschwindigkeit der Base durch Verwendung einer Spritzenpumpe auf eine Dauer von drei Tagen ausgedehnt um zu gewährleisten, dass zuerst die Malonesterprotonen abstrahiert werden und die Addenden mit dem Fulleren reagiert haben. Durch die strenge Verwendung äquimolarer Mengen der Base in Bezug auf C_{60}

und einer ausreichend langsamen Zutropfgeschwindigkeit konnte **C3-Bu** mit einer zufriedenstellenden Ausbeute von 15 % dargestellt werden.



Schema 14: Mechanismusvorschlag zur baseninduzierten Eliminierung von *tert*-Butylacrylat aus dem Malonester von **C3-Bu** und anschließender Decarboxylierung.

Da als Ziel der Arbeit ausgedehnte Fullerenetzwerke mit kristalliner Morphologie angestrebt wurden, war die Reinheitskontrolle der Fullerenbausteine von großer Bedeutung. Ein unvollständiges Additionsmuster an den Fullerenbausteinen hat Fehlstellen und Defekte in den dreidimensionalen Strukturen zur Folge, was das Lösen der Kristallstrukturdaten erschwert und das geordnete Wachstum von Einkristallen in der Regel unterbindet. Allerdings ist die Reinheitskontrolle des Hexakisadduktes auf wenige Methoden begrenzt. In der Massenspektrometrie können die höheren Additionsprodukte schlecht von den niedrigeren unterschieden werden, da bei der Ionisation eine Eliminierung der Addenden auftreten kann und somit das Intensitätsverhältnis der m/z -Signale keinen Rückschluss auf die tatsächliche Mengenverhältnisse und somit keine Aussage bezüglich der Reinheit zulässt. Bei der CHN-Elementaranalyse ist es wiederum bekannt, dass Fullenderivate oft nicht vollständig verbrennen und somit zu niedrige Massenprozent des Kohlenstoffs aufweisen. In der NMR-Spektroskopie können Mischfraktionen verschiedener Additionsprodukte leicht für analysenreine Hexakisaddukte gehalten werden, da die hohe Symmetrie der Hexakisaddukte für eine sechsfach höhere Intensität der Signale der Seitenketten gegenüber von unsymmetrischen Addukten sorgt. Das oktaedrische Additionsmuster kann im ¹³C-NMR-Spektrum der Hexakisaddukte durch drei spezifische Signale des cyclophanartigen Fullerenengerüsts bei 68.91 (12C, C₆₀-sp³), 141.03 (24C, β-C₆₀-sp²) und 146.07 (24C, α-C₆₀-sp²) ppm nachgewiesen werden (siehe Abbildung 30).

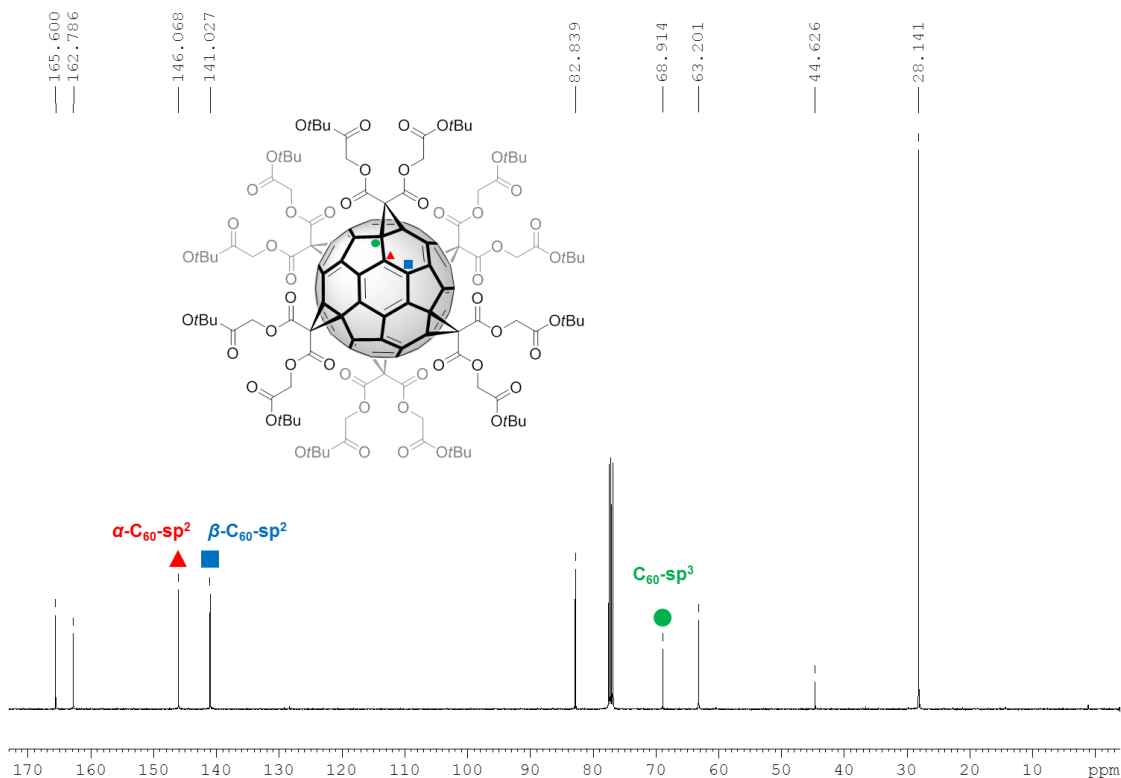


Abbildung 30: ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3 , RT) von $\text{C}_2\text{-Bu}$ als Beispiel für ein analysenreines Fullerenhexakisaddukt. Die charakteristischen Signale für das cyclophanartige Fullerenengerüst sind im Spektrum markiert.

Eine einfache Identifikation der Hexakisaddukte ist hingegen über die hellgelbe Farbe möglich, was die Standardlabormethode Dünnschichtchromatographie zu einem wertvollen Werkzeug macht, die eine reine Hexakisaddition als gelben, die Mischfraktion von Pentakis- und Hexakisaddition aber schon als orangen Spot erscheinen lässt. Neben dem subjektiven Farbeindruck liefert die UV/Vis-Spektroskopie eindeutige Beweise für eine saubere Hexakisaddition in Form zweier heraustretender Schultern für das Absorptionsmaximum bei 281 nm (siehe Abbildung 31) und kann somit als Indikator für eine analysenreine Sechsfachaddition verwendet werden.

Die in dieser Arbeit synthetisierten *tert*-butylgeschützten Hexakisaddukte konnten in vernünftigen Ausbeuten zwischen 15 % und 26 % ($\text{C}_2\text{-Bu}$, 25 %; $\text{C}_3\text{-Bu}$, 15 %; $\text{C}_4\text{-Bu}$, 25 %, $\text{C}_5\text{-Bu}$; 16 %) erhalten und nach den vorgestellten Analysemethoden charakterisiert werden.

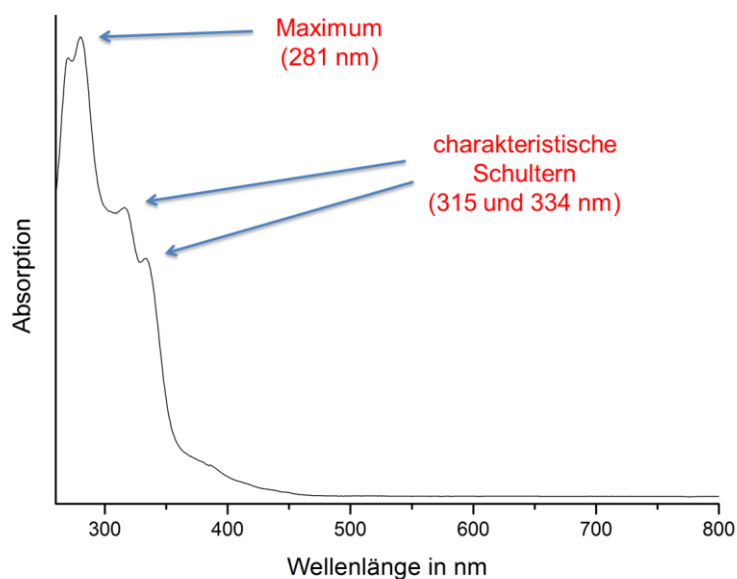


Abbildung 31: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **C2-*t*Bu** in CH_2Cl_2 als Beispiel für eine saubere Fullerenhexakisaddition. Die für das Additionsmuster charakteristischen Schultern sind im Spektrum markiert.

Die Entschützung der Hexakisaddukte erfolgte jeweils durch eine saure Abspaltung von Isobuten (oder *t*BuOH, falls Wasser im Reaktionsgemisch) in CH_2Cl_2 und Trifluoressigsäure (TFA) und ist in Abbildung 32 gezeigt. Die Ausbeuten waren hier nahezu quantitativ. Nach der Trocknung im Hochvakuum wurden jeweils hellgelbe Feststoffe erhalten.

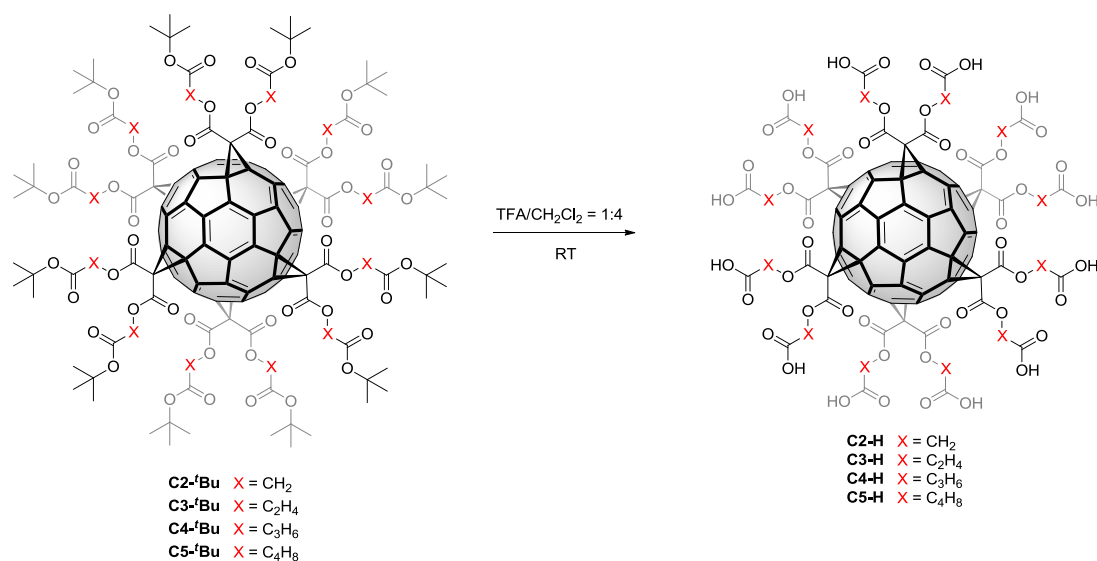


Abbildung 32: Entschützung der *tert*-Butylgruppen durch saure Abspaltung von Isobuten in CH_2Cl_2 und TFA.

4.2 Darstellung von Wasserstoffbrückennetzwerken

Vergleichbar zu den mikrokristallinen kovalenten organischen Netzwerken (*Covalent Organic Frameworks*, COFs)^[206-207] die durch dynamisch kovalente Chemie über Boronsäureester, Boroxine, Triazine, Imin- oder Hydrazonbindungen verknüpft sind, wurden auch rein organische Netzwerke, die eine Porosität aufweisen, auf supramolekularer Basis hergestellt. Dabei können Netzwerke mit einer intrinsischen Porosität, wie zum Beispiel Kristalle von organischen Käfigmolekülen oder Calixarene, von Netzwerken mit extrinsischer Porosität unterschieden werden, die erst aufgrund einer rigiden Anordnung der einzelnen Bausteine eine Porosität aufweisen.^[208] Zum einen kann diese extrinsische Porosität über ein ineffektives Packungsmuster der Moleküle erfolgen wie zum Beispiel bei den triptycenbasierten organischen Molekülen mit intrinsischer Mikroporosität (OMIMs).^[209-210] Zum anderen können intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine raumerfüllende Packung auf kristalliner Ebene verhindern, wie beispielsweise für ein Triptycentrisbenzimidazol gezeigt wurde.^[211] Wird beim Kristalldesign die intermolekulare Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen einbezogen, lohnt ein Ausblick auf die „goldene Regel“ des Kristalldesigns, wie sie SUBRAMANIAN *et al.* aufführen:^[212] Die Struktur in Kristallen wird nur durch die Stärke und Richtung von intermolekularen und interionischen Wechselwirkungen bestimmt. Dabei kommt es bei der Kristallpackung zu einer Optimierung zweier entgegengesetzter Faktoren, der Vermeidung von Vakuum und der Maximierung der attraktiven, nicht-kovalenten Wechselwirkungen. Bei Molekülen mit mehreren Carbonsäuren spielen die klassischen Säuredimere eine entscheidende Rolle für die Ausbildung von ein-, zwei- und drei-dimensionalen polymeren Strukturen, falls es ihre räumliche Orientierung zulässt.

In Kapitel 2.5.2 wurden bereits verschiedene Fullerenderivate beispielhaft vorgestellt, die durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung supramolekulare Aggregate wie Dimere, eindimensionale Polymere oder Mizellen bilden. Fullerenhaltige Wasserstoffbrückennetzwerke im Festkörper wurden bisher in der Literatur noch nicht untersucht. Aber gerade im Hinblick auf die Fähigkeit der vorhandenen Dodekensäuren, bis zu zwölf Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden zu

können, stehen vor allem diese ausgedehnten supramolekularen Netzwerke im Interesse dieser Arbeit.

Eine gezielte Verknüpfung der T_h -symmetrischen, sphärischen Dodekasäuren über Wasserstoffbrückenbindungen sollte zu geordneten dreidimensionalen Netzwerken führen, deren Fulleren-Fulleren-Abstände durch die Länge der Seitenarme variierbar sind. Die Stabilisierung des Netzwerkes kann dabei über die kooperative Ausbildung von bis zu zwölf Wasserstoffbrückenbindungen pro Fullereneinheit erfolgen. Dabei ist prinzipiell die Ausbildung von Säuredimeren oder catemeren Strukturen möglich.^[213]

Die Löslichkeiten der dargestellten Fullerendodekasäuren sind auf Grund ihrer zwölf Carbonsäuregruppen sehr beschränkt. Es sind generell stark polare Lösungsmittel wie Methanol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid nötig um die vielen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen und die Fullerene in Lösung zu bringen. Dennoch wird die Löslichkeit der Dodekasäuren auch über die Länge der Seitenarme bestimmt. Der Löslichkeitsstudie aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass eine Verlängerung der Seitenarme mit einer gesteigerten Löslichkeit einhergeht und dass ab **C4-H** auch Tetrahydrofuran gut als Lösungsmittel einsetzbar ist.

Tabelle 1: Qualitative Löslichkeiten der dargestellten Fullerendodekasäuren in ausgewählten Lösungsmitteln. „+“ steht hier für eine gute Löslichkeit, „(+“ für eine begrenzte und „-“ für unlöslich.

	MeOH	THF	CH ₃ Cl
C2-H	+	-	-
C3-H	+	(+)	-
C4-H	+	+	-
C5-H	+	+	-

Diese Beobachtungen der Löslichkeiten lassen auf ein außerordentlich stabiles Packungsverhalten der Dodekasäuren im Festkörper schließen. Die Röntgenstrukturaufklärung an Einkristallen kann einen genauen Einblick in die supramolekulare Packung der Festkörper und in die darin ausgebildeten Wasserstoffbrückennetzwerke liefern.

4.2.1 Wasserstoffbrückennetzwerk von C2-H[†]

Die Einkristalle von **C2-H**, die in Abbildung 33 gezeigt sind, wurden durch langsames Eindiffundieren von Dichlormethandämpfen in eine Lösung aus **C2-H** in Methanol erhalten. Die Dodekensäure kristallisiert dabei über mehrere Wochen in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (CCDS-Nummer: 941847, siehe Anhang) aus. In der erhaltenen Kristallstruktur weisen die flexiblen Seitenarme von **C2-H** eine dreifache Fehlordnung auf, da jedoch die C₆₀-Grundgerüste von keiner Fehlordnung betroffen sind und die Seitenarme sich nur durch kleine Abweichungen unterscheiden geht die folgende Diskussion der Struktur von der Hauptfraktion aus.

Die Elementarzelle besteht aus drei symmetrisch äquivalenten **C2-H**-Molekülen und beherbergt zusätzlich 18 Methanol- und drei sechsfach fehlgeordnete Dichlormethanmoleküle. Das Netzwerk kann somit mit der Summenformel [(**C2-H**)(MeOH)₉(CH₂Cl₂)₂] beschrieben werden.

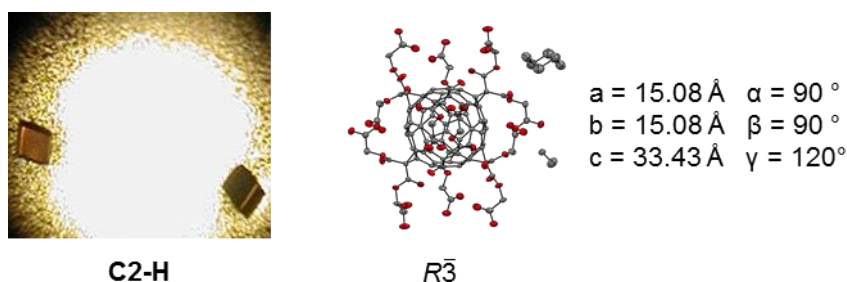


Abbildung 33: Einkristalle des Fullerenbausteines **C2-H**, ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot; H sind nicht gezeigt.

In Abbildung 34 ist gezeigt, dass es für die Monomereinheiten des Wasserstoffbrückennetzwerkes vier unterschiedliche Anordnungen der zwölf Seitenarme gibt. Drei Seitenarme an den Polregionen zeigen jeweils nach oben (Nordpol), beziehungsweise nach unten (Südpol) und bilden somit die Gruppen **I** und **IV**. Die äquatorialen Seitenarme die in Richtung Südpol zeigen bilden Gruppe **II**. Die äquatorialen Seitenarme die in Richtung Nordpol zeigen bilden Gruppe **III**. Diese alternierende Anordnung der Seitenarme reflektiert die S_6 -Symmetrie des Moleküls und ist der Ausgangspunkt für ein effektives Packungsmuster.

[†] Das Unterkapitel wurde bereits weitgehend veröffentlicht. Wiedergabe (angepasst) der Veröffentlichung (A. Kraft, M. Gsänger, F. Beuerle, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 523-528.) Copyright (2016), mit Erlaubnis von Wiley.

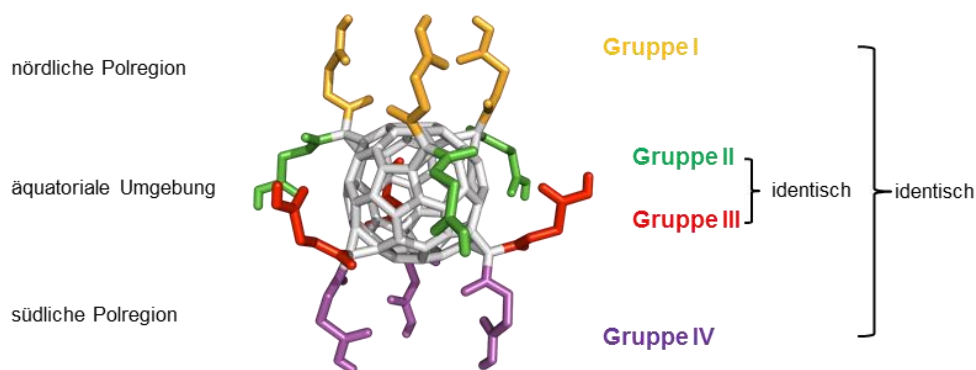


Abbildung 34: Die verschiedenen Anordnungen der Seitenarme im Monomer des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C2-H**.

In der kristallographischen a-b-Ebene sind diese Monomere in einer dichtgepackten hexagonalen Schicht angeordnet, so dass die Gruppen **I** und **IV** nach oben beziehungsweise nach unten zeigen und äquivalent sind. Aus der dichten Packung resultieren jeweils in einer Schicht nach unten hydrophile Taschen, durch die Carbonsäuregruppen der Seitenarme von Gruppe **II**, und nach oben hydrophobe Taschen, durch die aliphatische Rückseite der selben Arme (siehe Abbildung 35).

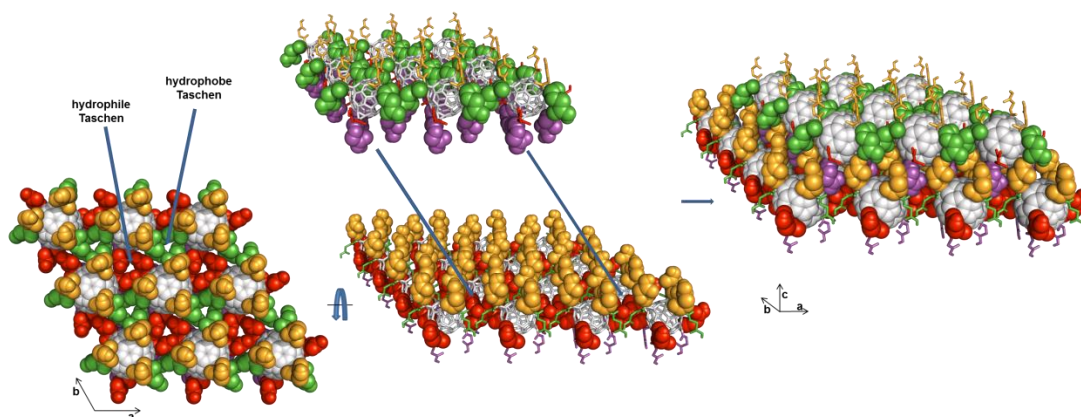


Abbildung 35: Die hydrophilen Taschen die aus der Seitenarmgruppe **III** (in rot) entstehen werden in der nächsten Schicht durch die polaren Seitenarme der Gruppe **IV** (in violett) gefüllt. Die jeweils relevanten Seitenarmgruppen wurden fett hervorgehoben.

Die Seitenarme von Gruppe **III** bilden die Taschen analog dazu aus, nur in umgekehrter Orientierung. Die Packung der einzelnen Schichten in Richtung der c-Achse erfolgt nun so, dass die von Gruppe **III** gebildeten hydrophilen Taschen von den hydrophilen Gruppen **IV** der leicht versetzten nächsten Schicht abgeschlossen werden und somit Tetraederlücken in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung bilden. Analog dazu werden die hydrophilen Taschen von Gruppe **II** aus der unteren Schicht

mit den Säuren aus Gruppe **I** gefüllt. Dabei schließt jedes Carbonsäuredimer ein Methanolmolekül ein. Die hydrophoben Taschen bilden die Oktaederlücken und beinhalten je ein Dichlormethanmolekül, das sechsfach fehlgeordnet ist. Es kommt also in dem Kristall von **C2-H** nicht zur Ausbildung von klassischen Säuredimeren, da die räumliche Anordnung der kurzen Seitenarme so eine Geometrie nicht zulassen.

In Abbildung 36 ist der Wasserstoffbrückencluster der Tetraederlücken nochmals detaillierter dargestellt. Es können keine reinen Säuredimere beobachtet werden, da die Seitenarme nicht linear aufeinandertreffen, sondern jeweils ein protisches Molekül eingelagert wird. Hierfür finden sich fehlgeordnet für 55.2 % der Carbonsäuredimere ein Einschluss von einem Methanolmolekül, bei 25.4 % überbrückt dies ein Molekül Wasser und bei 19.4 % liegt eine der koordinierenden Säuregruppe unerwarteter Weise als Methylester vor und bildet die Wasserstoffbrückenbindungen nur über die Carboxylgruppe der Esterbindung. Die Veresterung könnte bedingt durch den langsamen Kristallisationsprozess, der mehrere Wochen dauert, mit geringen Spuren von Trifluoressigsäure als Katalysator erfolgt sein.

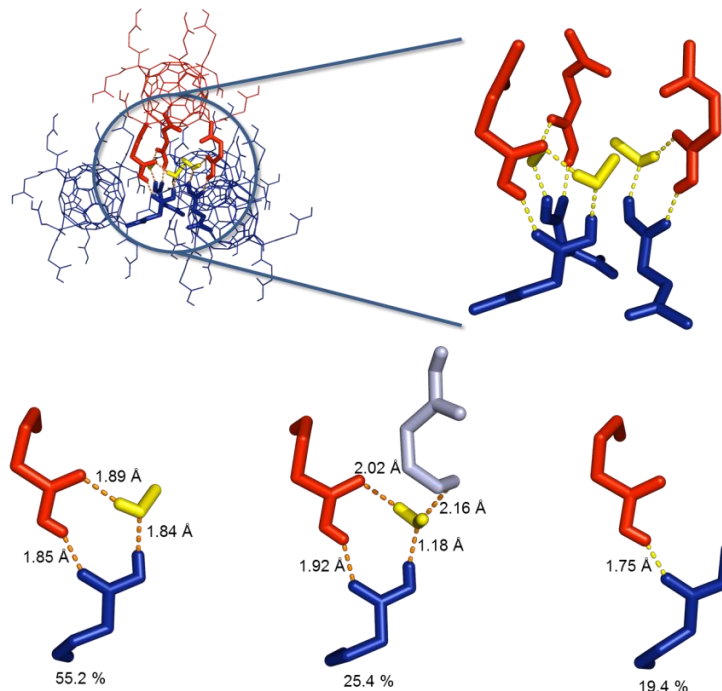


Abbildung 36: Oben: Tetraederlücke mit interkaliertem Methanol (links, gelb) und mit interkaliertem Wasser (rechts, gelb). Unten: Carbonsäuredimer verbrückt über Methanol (links), Wasser (mitte) und die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Methylester und Säure (rechts).

Interessanterweise bestehen keine supramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Fullerenen innerhalb einer Schicht, die Ausbildung des Netzwerkes erfolgt

ausschließlich über die Koordination der hydrophilen Gruppe **IV** mit den aus Gruppe **III** gebildeten hydrophilen Taschen in den Tetraederlücken (oder von **I** mit **II**). Dabei ist jedes **C2-H** mit insgesamt sechs weiteren **C2-H**-Monomeren verbunden, wie in Abbildung 37 zu sehen ist. Hierbei werden pro Tetraederlücke drei Methanolmoleküle und pro Oktaederlücke ein fehlgeordnetes Dichlormethanmolekül eingeschlossen.

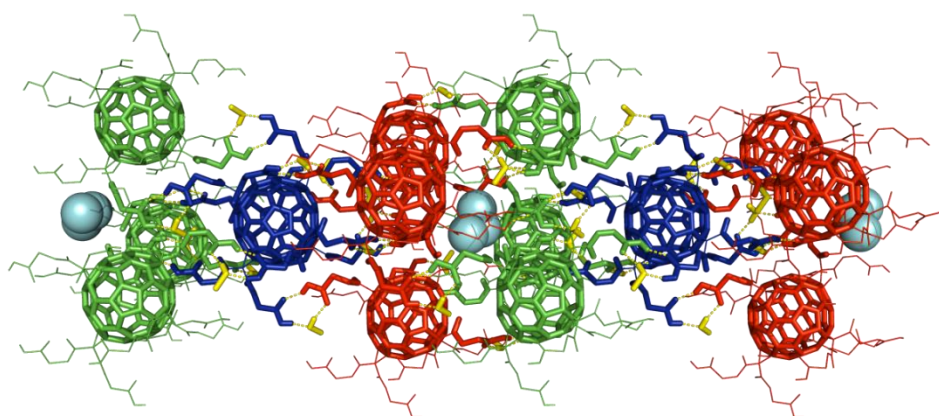


Abbildung 37: Jedes Fullerenmonomer (blau) ist mit jeweils sechs weiteren Monomeren (grün, rot) über Wasserstoffbrückenbindungen in den Tetraederlücken verbunden. MeOH, gelb; CH₂Cl₂, türkis.

Abbildung 38 zeigt die hydrophobe Oktaederlücke in der ein fehlgeordnetes Dichlormethanmolekül eingelagert ist. Vermutlich sind die Lösungsmittelmoleküle maßgeblich am Kristallisationsprozess beteiligt, da alle Kavitäten des **C2-H**-Gerüsts passgenau ausgefüllt werden. Zudem überwinden die protischen Lösungsmittelmoleküle die Distanz zwischen den Carbonsäuredimeren entlang der *c*-Achse.

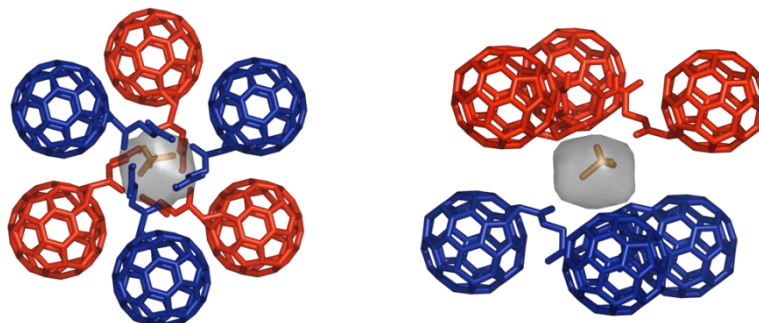


Abbildung 38: Oktaederlücke mit einem Dichlormethanmolekül (gelb). Die graue Sphäre deutet den Platzbedarf für die beobachtete Fehlordnung an. Ansicht von oben (links); Ansicht von der Seite (rechts).

Durch das alternierende Stapeln resultiert in Richtung der kristallographischen *c*-Achse ein kubisch-dichtestes ABC-Packungsmuster welches in Abbildung 39

gezeigt ist. Es ähnelt stark der kubisch-flächenzentrierten Struktur von reinem C_{60} , bei der die Fulleren-Fulleren-Abstände 10.0 \AA betragen.^[41] Aus der Literatur ist bekannt, dass auch Fulleridsalze üblicherweise in einer kubisch dichtesten Packung kristallisieren, wobei die Tetraeder- und Oktaederlücken mit Metallionen gefüllt sind.^[77] Bei den Fulleriden kann zusätzlich eine Aufweitung der Fulleren-Fulleren-Abstände bei der Verwendung von großen Ionen wie Rb^+ oder Cs^+ beobachtet werden.^[214] Bei dem hier untersuchten dreidimensionalen Fullerenetzwerk ist die Rotation der Fullerenkerne durch die Wasserstoffbrückenbindungen gehemmt, was bei der Untersuchung des reinen C_{60} im Festkörper immer zu sehr großen Schwingungsellipsoiden geführt hat.^[10,40] Der Fulleren-Fulleren-Abstand ist hier durch die Seitenarme stark geweitet und beträgt 15.1 \AA in der ab-Ebene und 14.1 \AA zwischen den einzelnen ab-Ebenen. Der Abstand zwischen den sich wiederholenden A-Schichten beträgt 33.4 \AA . Im Vergleich mit der Packung von reinem C_{60} ist das H-Brückennetzwerk von **C2-H** zwar aufgeweitet, aber durch die Seitenarme und Lösungsmiteleinlagerungen immer noch ein dicht gepacktes Netzwerk.

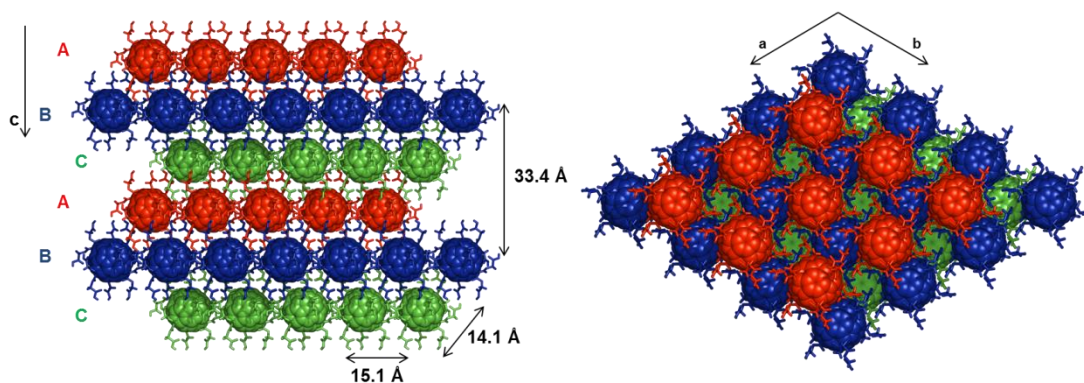


Abbildung 39: Das kubisch-dichte ABC-Packungsmuster des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C2-H**.

Die Tatsache, dass jedes **C2-H**-Molekül 24 Wasserstoffbrückenbindungen zu insgesamt 18 unterschiedlichen Molekülen ausbildet, macht das Netzwerk zu einem der komplexesten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke die bisher in der Literatur untersucht wurden. Allerdings sind die Poren der Struktur voneinander isoliert und mit Lösungsmitteln gefüllt, so dass hier kein poröser Feststoff vorliegt.

Die im unpolaren Milieu selbstinduzierte Gruppierung der Carbonsäuren zu Wasserstoffbrückenclustern erzeugt eine Koordinationsumgebung die vielleicht durch geeignete Metallionen oder Metallcluster gefüllt werden können. Das macht **C2-H** zu

einem potentiellen neuen Ligandentypus in der MOF-Synthese, in der die übergeordnete Struktur bereits durch das organische Netzwerk angelegt ist. In diesem Fall würden Ligand und Metall die klassische Rollenverteilung tauschen. Das Metall findet dann nur noch als Linker Verwendung, während der organische Baustein die strukturdirigierende Funktion des Metalls übernimmt.

4.2.2 VAN-DER-WAALS-Netzwerk von C2-Me[†]

Bei weiteren Versuchen die Fullerenensäure **C2-H** mit Metallsalzen in Methanol umzusetzen, kam es zu einer ungeplanten, vollständigen Veresterung der Dodekensäure mit der gleichzeitigen Bildung von messbaren Einkristallen. Die langsame Dampfdiffusion von Methanol in eine Lösung von **C2-H** in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur lieferte nach sechs Wochen gelb-orange, große, rautenförmige Kristalle mit abgerundeten Kanten. Die Einkristalle sind in Abbildung 40 dargestellt.

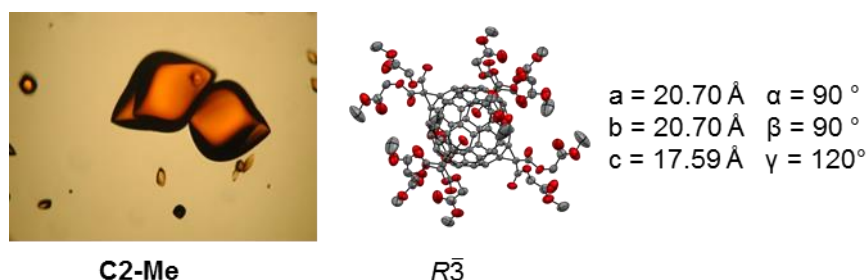


Abbildung 40: Rautenförmige Einkristalle der vollständig veresterten Dodekensäure **C2-H**; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot; H sind nicht gezeigt.

Die vollständige Veresterung der Carbonsäuren mit Hilfe von Methanol kann durch etwaige vorhandene Spuren von Trifluoressigsäure erklärt werden. Trifluoressigsäure wurde bei der Entschützung der *tert*-Butylgruppen eingesetzt und könnte während der Kristallisation als Katalysator für die Veresterung mit Methanol fungieren. Zusätzlich haben die veresterten Methylester eine in den polaren Lösungsmitteln herabgesetzte Löslichkeit und werden durch die Kristallisation kontinuierlich dem Gleichgewicht der

[†] Das Unterkapitel wurde bereits weitgehend veröffentlicht. Wiedergabe (angepasst) der Veröffentlichung (A. Kraft, P. Roth, D. Schmidt, J. Stangl, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 5982-5987.) Copyright (2016), mit Erlaubnis von Wiley.

Veresterung entzogen. Dieser langsame Kristallisationsprozess erklärt wiederum die gute Qualität der erhaltenen Einkristalle.

Der Methylester **C2-Me** kristallisiert ebenfalls in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (CCDS-Nummer: 1443877, siehe Anhang). Die große Elementarzelle des Kristalls enthält drei Moleküle des methylveresterten **C2-H** und keine weiteren Einschlüsse von Lösungsmittelmolekülen. Im Monomer des Methylesters wird die hohe Symmetrie des S_6 -Symmetrieoperators deutlich. Die Seitenarme in Abbildung 41 sind dementsprechend farbig hervorgehoben und zeigen die Ausbildung von vier verschiedenen Orientierungen, die dem Arrangement des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks von **C2-H** sehr ähnelt (Vergleiche Abbildung 34).

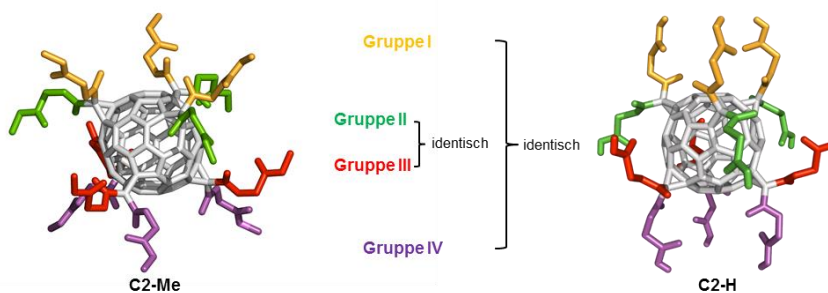


Abbildung 41: Monomer des VAN-DER-WAALS-Netzwerkes **C2-Me** mit der farbigen Hervorhebung der verschiedenen Seitenarmen und **C2-H** im Vergleich.

Da die Säurefunktionen durch die Methylestergruppen blockiert wurden, sind die einzelnen Fullereinheiten ausschließlich über VAN-DER-WAALS-Kräfte angeordnet und bilden kein supramolekulares Netzwerk aus. Die übergeordnete Struktur zeigt dabei ein kubisch dichtestes ABC-Packungsmuster wie für das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk von **C2-H**, das allerdings stark verzerrt vorliegt (siehe Abbildung 42). Hierbei zeigen die einzelnen Schichten einen Interfullerenabstand von 13.3 Å und die Fullerene in einer Schicht einen Abstand von 20.6 Å. Der Abstand zwischen den sich wiederholenden gleichen A-Schichten beträgt 17.6 Å. Die Dimensionen des Netzwerkes sind also gut mit denen des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C2-H** vergleichbar. Allerdings ist die Raumauffüllung der Packung hier noch effektiver.

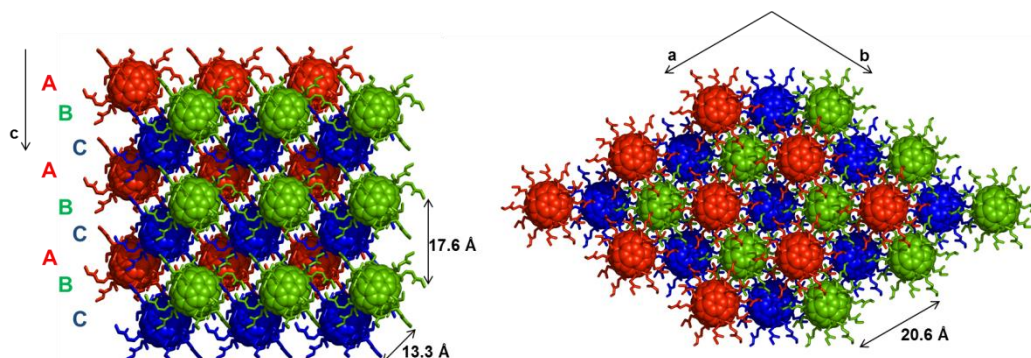


Abbildung 42: Verzerrtes kubisch-dichtestes ABC-Packungsmuster von **C2-Me** in Blickrichtung der a-Achse (links) und c-Achse (rechts).

Die Packung der Monomere um die Oktaederlücke ist in Abbildung 43 gezeigt. Auf der rechten Seite sind die mittleren Moleküle in einer raumfüllenden Darstellung gezeigt. Das VAN-DER-WAALS-Netzwerk ist hier so eng gepackt, dass keine freien Räume im Kristall entstehen und keine Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen werden. Auch die bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung entstehenden Tetraeder- und Oktaederlücken sind durch die Seitenarme vollständig gefüllt. Die einzelnen Seitenarme sind in Richtung der c-Achse nach oben und nach unten hin so ausgerichtet, dass sie wie Zahnräder ineinander greifen. Demnach handelt es sich bei **C2-Me** nicht um ein Beispiel für eine extrinsische Porosität.

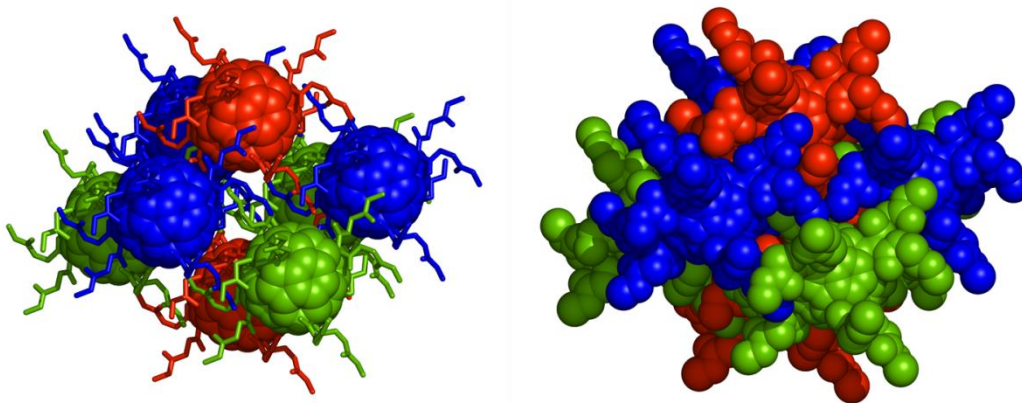


Abbildung 43: Ausschnitt aus dem Packungsmuster von **C2-Me** der die kubisch-dichteste Kugelpackung mit den Bausteinen um die Oktaederlücke zeigt (links). Raumfüllende Darstellung zeigt die vollständige Ausfüllung aller Hohlräume (rechts).

Der Vergleich des VAN-DER-WAALS-Netzwerkes von **C2-Me** mit dem Wasserstoffbrückennetzwerk von **C2-H** bringt die Vermutung auf, dass das Packungsverhalten von den großen Fulleregrundstrukturen diktiert wird, während die

Entstehung der Hohlräume durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungsclustern zwischen den freien Säuregruppen in **C2-H** induziert wird. Daher erfolgen die weiteren Kristallisationen nicht aus Methanol um eine Interkalation in die Carbonsäuredimere zu unterbinden. Ferner wird untersucht, ob eine methanolfreie Kristallisation in Kombination mit den verlängerten Seitenarmen zu stabileren Carbonsäuredimeren und zu größeren Poren führen kann.

4.2.3 Wasserstoffbrückennetzwerk von **C3-H**[†]

Abbildung 44 zeigt Einkristalle des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C3-H** mit der Zusammensetzung [(**C3-H**)(Et₂O)₄], welche durch langsame Dampfdiffusion von Diethylether in eine ethanolische Lösung von **C3-H** erhalten wurden.

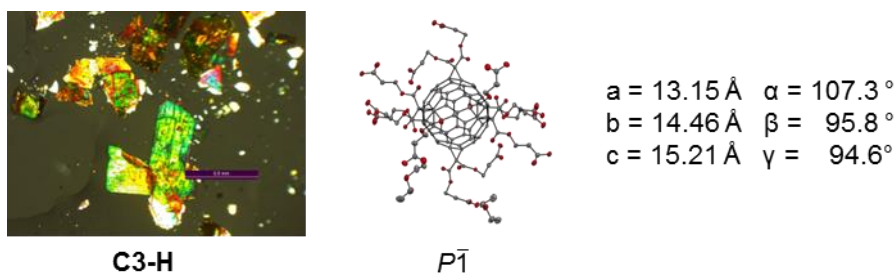


Abbildung 44: Einkristalle des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C3-H** wurden aus der langsamen Dampfdiffusion von Et₂O in eine alkoholische Lösung von **C3-H** erhalten; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbcodierung: C, grau; O, rot. H nicht gezeigt.

C3-H kristallisiert als einziges Netzwerk in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (CCDS-Nummer: 1498265, siehe Anhang) aus und hat demnach gegenüber dem Monomer eine reduzierte Symmetrie. Der Grund dafür, dass die für das Monomer höchstmögliche Symmetrie im Kristall nicht eingenommen wird, ist vermutlich die ungerade Zahl der Kohlenstoffatome in den Seitenarmen und die damit zusammenhängende Schwierigkeit intermolekulare Säuredimere auszubilden. In der

[†] Das Unterkapitel wurde bereits weitgehend veröffentlicht. Wiedergabe (angepasst) der Veröffentlichung (A. Kraft, P. Roth, D. Schmidt, J. Stangl, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5982-5987.) Copyright (2016), mit Erlaubnis von Wiley und Wiedergabe (angepasst) der Veröffentlichung (A. Kraft, J. Stangl, A. Krause, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 1–9). Creative Commons Attribution License (<http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/pdf/1860-5397-13-1.pdf>)

Elementarzelle findet sich demnach auch nur ein Molekül der Dodekasäure **C3-H**, sowie vier Diethylethermoleküle. In Abbildung 45 ist gezeigt, dass die zwölf Seitenarme auf Grund ihrer Koordinationsumgebung in vier unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden können. Dabei sind alle Arme durch Inversionsymmetrie durch den Fullerenmittelpunkt in einander überführbar. Die Säuren von Gruppe **I-III** bilden Wasserstoffbrückenbindungen als Carbonsäuredimere aus, wohingegen die Säuren der Gruppe **IV** je ein Diethylethermolekül koordinieren. Hier wird also im Gegensatz zu **C2-H** die Ausbildung von klassischen Säuredimeren auf Kosten der Maximierung der intermolekularen Fulleren-Fulleren-Wechselwirkungen ausgebildet.

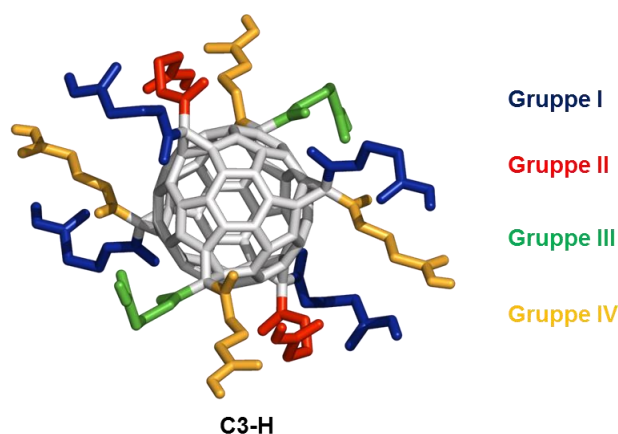


Abbildung 45: Das Monomer des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C3-H** mit der Zuordnung der Arme in vier unterschiedliche Gruppen nach Art der Koordinationsumgebung.

Die einzelnen Fullerene bilden über die Seitenarme der Gruppe **I** ein zweidimensionales Netz in der kristallographischen b-c-Ebene aus. Dieses ist in Abbildung 46 links gezeigt. Jedes **C3-H**-Molekül ist auf diese Weise mit vier weiteren Monomeren verknüpft. In Abbildung 46 rechts ist zu sehen, dass die Arme der Gruppe **I** nicht linear über „Zick-zack-Ketten“ angeordnet, sondern gebogen sind. Somit kommt es bei der Verknüpfung von zwei Säuren zur Ausbildung einer „S“-förmigen Anordnung. Diese Geometrie erlaubt im Gegensatz zum Wasserstoffbrückennetzwerk von **C2-H**, bei dem die Säuregruppen durch protische Lösungsmittelmoleküle überbrückt werden mussten, die Ausbildung von klassischen Carbonsäuredimeren mit einem Wasserstoffbrücken-Bindungslänge von 1.8 Å. Durch die „S“-Form entstehen auf der konvexen Seite der Arme durch die Methylengruppen wieder hydrophobe Bereiche.

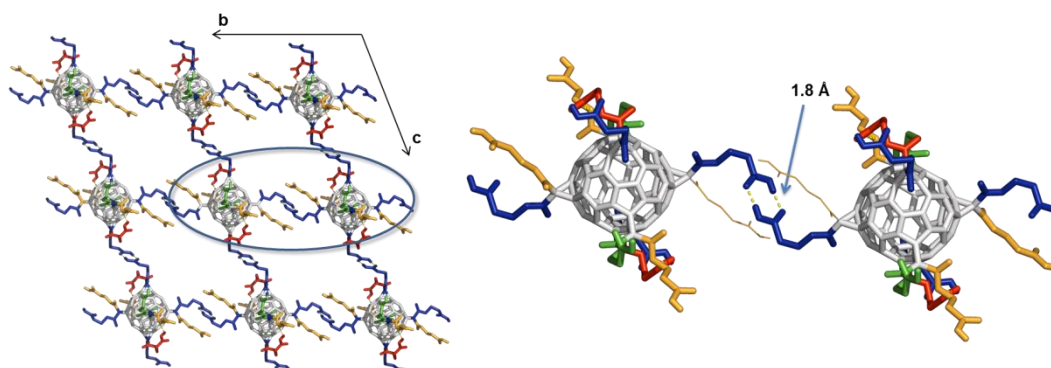


Abbildung 46: Die Monomere spannen mit Hilfe der Seitenarme aus Gruppe **I** eine zweidimensionale Netzebene auf (links). Die „S“-förmige Koordination der Arme generiert auf der Rückseite hydrophobe Taschen und gewährleistet die Ausbildung von klassischen Carbonsäuredimeren (rechts).

In Abbildung 47 ist zu sehen, dass die Stapelung der einzelnen b-c-Ebenen, zu einem dreidimensionalen Netz versetzt erfolgt. Dabei bilden die Arme der Gruppe **II** (rot) vertikale Carbonsäuredimere mit einer Bindungslänge von 1.8 \AA zwischen den Schichten aus, während die hydrophoben Rückseiten der Arme aus Gruppe **I** übereinander zu liegen kommen. Dabei entsteht eine zusätzliche Quervernetzung durch eine 2.0 \AA lange Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Säuregruppe von Gruppe **III** (grün) und dem Carboxylsauerstoffs der Malonestergruppe von Gruppe **II**.

Wird dieses Packungsmuster weiter in der kristallographischen a-Achse ausgedehnt resultiert erneut wie in **C2-H** ein kubisch-dichtestes ABC-Packungsmuster mit jedoch stark verzerrter Geometrie (siehe Abbildung 48). Der Abstand der Fullerene in einer Schicht beträgt 20.3 \AA und zwischen den Schichten 14.5 \AA . Bis zur Wiederholung der gleichen A-Schicht beträgt der Abstand 20.3 \AA . Im Vergleich mit dem Netzwerk von **C2-H** ist vor allem der Interfullerenabstand innerhalb der Schicht mit einer Verlängerung um 34.6% stark vergrößert, während der Interfullerenabstand zwischen den Schichten nur um 2.5% steigt.

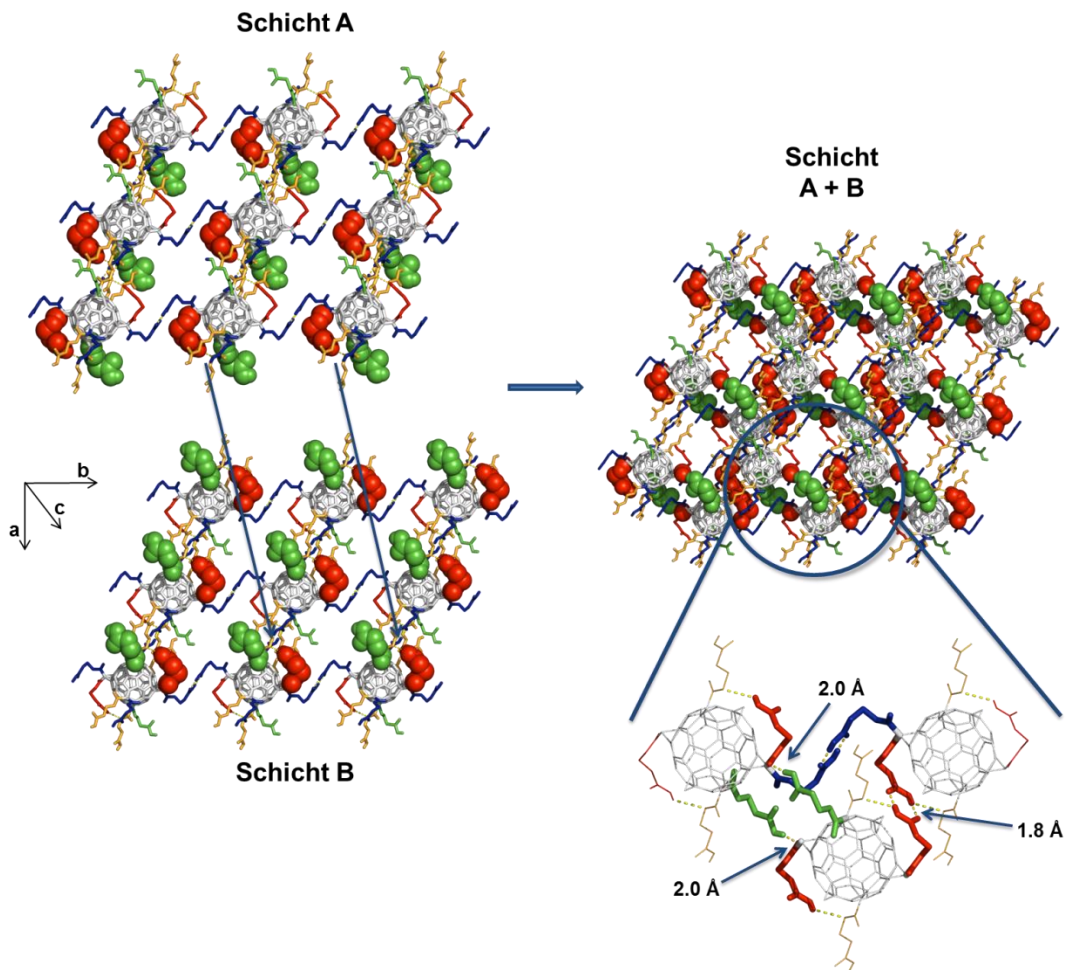


Abbildung 47: Verknüpfung der b-c-Ebenen durch Ausbildung von H-Brückenbindungen der roten und grünen Seitenarme (Gruppe II und III). Detailansicht der Vernetzung zwischen zwei Schichten über die Carbonsäuredimere der Arme aus Gruppe II und Quervernetzung mit Armen der Gruppe III und des

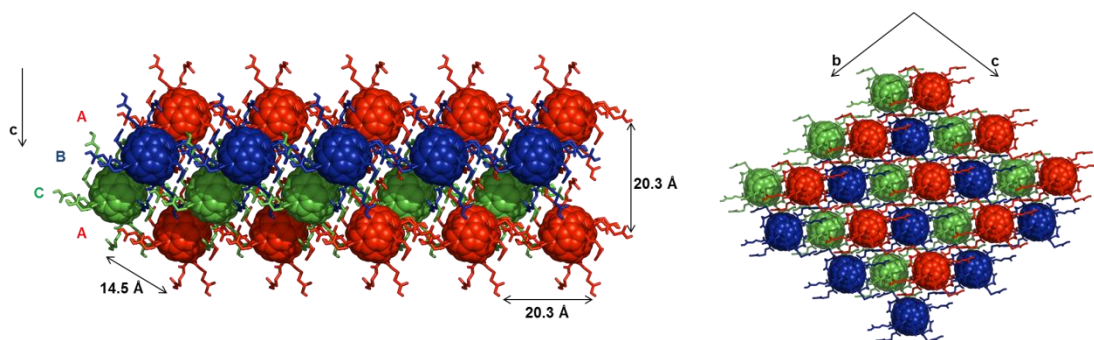


Abbildung 48: Seitansicht (links) und Frontalansicht (rechts) des kubisch dichtesten ABC-Packungsmusters von C3-H.

Die verzerrte Koordinationsgeometrie und die verlängerten Strukturparameter der Packung resultieren in kleinen Tetraederlücken, dafür aber in sehr großen Oktaederlücken. Abbildung 49 zeigt den Hohlraum der Oktaederlücke als graue,

halbtransparente Oberfläche. Die Seitenarme aus Gruppe **IV** sind nicht am Strukturaufbau beteiligt und zeigen alle in die Oktaederlücken in der sie je ein Diethylethermolekül koordinieren. So sind die entstandenen Kavitäten vollständig mit je vier Diethylethermolekülen gefüllt. Da die Porosität des Kristalls nicht auf einem untereinander verknüpften Porensystem, sondern auf isolierten Kavitäten beruht, ist die Entfernung des Lösungsmittels aus den Hohlräumen nicht ohne Aufbrechen der Kristallstruktur möglich. Ob sich ein verknüpfendes Porensystem durch eine weitere Verlängerung der Seitenarme darstellen lässt wurde durch eine Kristallisation der Dodekasäure **C4-H** untersucht.

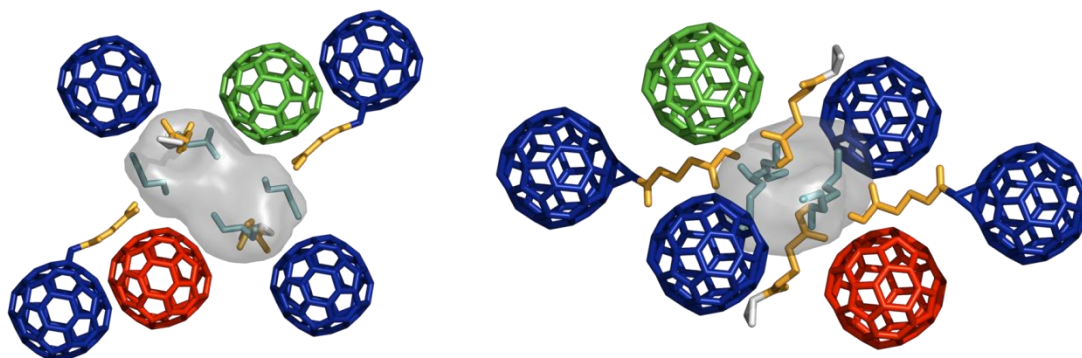


Abbildung 49: Darstellung des Hohlraumes der Oktaederlücke als graue, halbtransparente Oberfläche aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Die Seitenarme der Gruppe **IV** (gelb) zeigen in die Lücke und koordinieren jeweils ein Et₂O-Molekül (türkis).

4.2.4 Wasserstoffbrückennetzwerk von **C4-H**[†]

Auch von **C4-H** kann ein kristallines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk durch langsame Dampfdiffusion von Diethylether in eine ethanolische Lösung der Dodekasäure dargestellt werden. Es kristallisiert hierbei in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit der Zusammensetzung $[(\mathbf{C4-H})(\text{Et}_2\text{O})_6]$ als lange Nadeln aus (CCDS-Nummer: 1498266, siehe Anhang). Die Elementarzelle besteht aus drei identischen Monomeren. Die Kristalle sind in Abbildung 50 gezeigt.

[†] Das Unterkapitel wurde bereits weitgehend veröffentlicht. Wiedergabe (angepasst) der Veröffentlichung (A. Kraft, J. Stangl, A. Krause, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 1–9). Creative Commons Attribution License (<http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/pdf/1860-5397-13-1.pdf>)

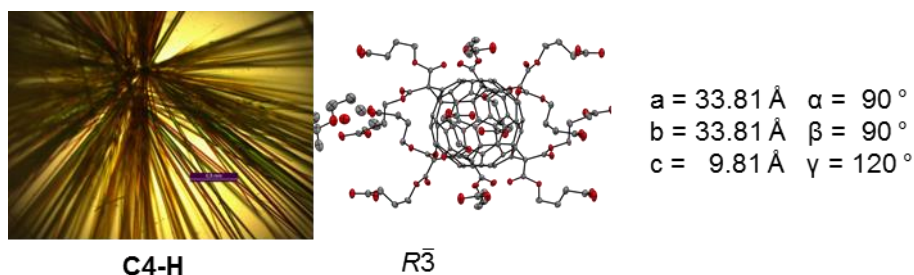


Abbildung 50: Kristalle des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes die aus der ethanolischen Lösung von **C4-H** durch Dampfdiffusion von Et₂O gewonnen wurden; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot; H sind nicht gezeigt.

In Abbildung 51 ist der monomere Fullerenbaustein des Netzwerkes gezeigt, bei dem die Arme erneut in vier verschiedene Gruppen unterschieden werden können. Dabei sind die Arme analog zu dem von Netzwerk von **C2-H** arrangiert, mit dem Unterschied, dass die Arme dieses Mal in ihrer „Zick-zack“-Kette weitgehend gestreckt vorliegen. Dabei ist die Anordnung der Arme nicht isotrop, sondern an den Polen abgeflacht. Die äquatorialen Gruppen **II** und **III** zeigen hier ebenso in die Richtung der entgegengesetzten Pole. Auf Grund der verlängerten Seitenarme liegt jedoch die Carbonsäuregruppe von Gruppe **III** zwischen den Seitenarmen der Gruppe **I** und **II**, die Carbonsäuregruppe von Gruppe **II** zwischen den Armen von **III** und **IV**. Es kommt also zu einer Umkehrung von Gruppe **II** und **III** in Bezug auf ihre Koordinationshöhen.

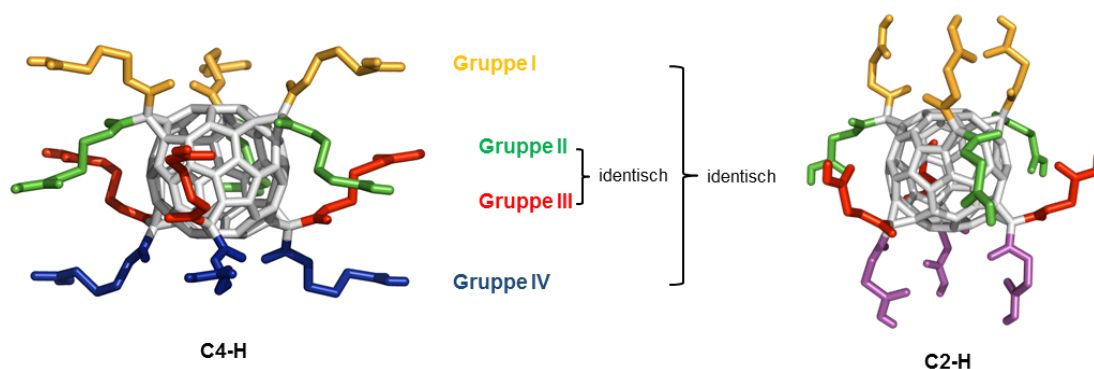


Abbildung 51: Monomer des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C4-H** mit einer Einteilung der Seitenarme in vier verschiedene Koordinationsgruppen.

Durch diese veränderte Geometrie der Seitenarme zeigt **C4-H** ein völlig neues Bindungsverhalten: Jedes Monomer bildet zu sechs Nachbarn Wasserstoffbrückenbindungen über Carbonsäuredimere aus, wie es in Abbildung 52 links gezeigt ist. Die Dimere werden jeweils nur aus den Säuren der Gruppe **I** mit **III**, sowie aus den

Gruppen **II** mit **IV** gebildet. Somit erfolgen die Bindungen ausschließlich zu Fullerenen, die über oder unter der jeweiligen Ebene liegen (siehe Abbildung 52 rechts). Zusätzlich fällt auf, dass gemäß der „goldenen Regel“ (siehe Kapitel 4.2) es jetzt bei **C4-H**, durch die erhöhte Flexibilität der Seitenarme, möglich geworden ist die bevorzugten klassischen Säuredimere an jedem der zwölf Seitenarme auszubilden. Somit ist die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen in dem Kristall maximal.

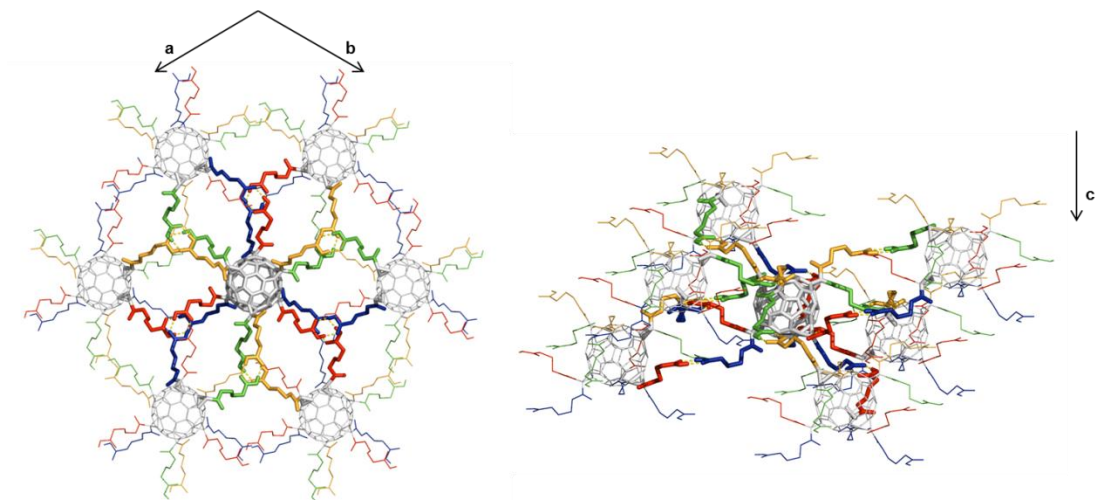


Abbildung 52: Das **C4-H**-Monomer bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu seinen sechs Nachbarmolekülen in verschiedenen Ebenen aus. Blickrichtung entlang der c-Achse (links) und Seitensicht entlang der ab-Diagonalen (rechts).

In Abbildung 53 ist auf der linken Seite zu erkennen, dass zwei Dodekensäuren je über zwei Arme auf zwei verschiedenen Höhen durch Carbonsäuredimere miteinander verbunden sind. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen beträgt ebenfalls 1.8 \AA , wie im Netzwerk von **C2-H**. Die beiden verknüpften Arme bilden eine Schlaufe aus und können demnach als ein Makrozyklus angesehen werden. Durch die alternierende Verknüpfung, bei der jeweils die Dodekensäure in der gleichen Schicht übersprungen wird, kommt es zu einem wendeltreppenartigen Aufbau des Netzwerkes. Verfolgt man den Verlauf der Wasserstoffbrückenbindungen weiter, fällt auf, dass die gesamte Kristallstruktur aus zwei separaten Teilgittern zusammengesetzt ist, die untereinander keinerlei Verbindungsstellen haben. Auf der rechten Seite von Abbildung 53 sind die beiden interpenetrierenden Wendeltreppen deutlich hervorgehoben.

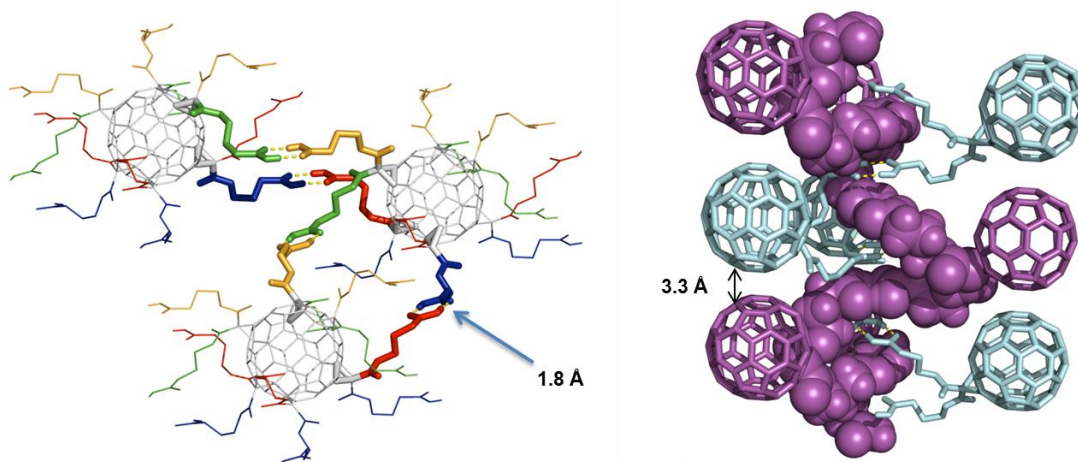


Abbildung 53: Vier verschiedene Kombinationen für die Carbonsäuredimere. Durch die Verknüpfung von je zwei Armen zwischen zwei Monomeren kommt es zur Ausbildung einer Schleife (links). Interpenetrierender Aufbau der zwei wendeltreppenartigen Teilgitter (rechts).

Die beiden interpenetrierenden Gitter sind dabei in Richtung der kristallographischen *c*-Achse so dicht gepackt, dass die Sechsringe, die sich an den Polen der Fullerenkerne befinden bis auf einen Abstand von 3.3 Å nahe kommen. Abbildung 54 zeigt die Packung der beiden interpenetrierenden Gitter farbig hervorgehoben.

Wird gezielt die Packung der Fullerengerüste betrachtet, kann die Struktur, trotz interpenetrierenden Charakters der Seitenarme, wieder als verzerrtes kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einem ABC-Packungstyp beschrieben werden (siehe Abbildung 55). Dabei kommt es durch die Abflachung und Streckung der Arme zu einer erheblichen Gitteraufweitung. Die Dodekensäuren sind hier innerhalb der Schicht 33.8 Å und zwischen den verschiedenen Schichten 19.8 Å weit voneinander entfernt. Der Abstand zwischen den sich wiederholenden A-Schichten ist in dieser Struktur auf 9.8 Å geschrumpft. Das entspricht im Vergleich zu der ABC-Packung in **C2-H** einer Vergrößerung innerhalb der Schicht um 124 % und zwischen den Schichten um 40 %, während der Abstand zwischen den gleichen A-Schichten um 71 % geschrumpft ist.

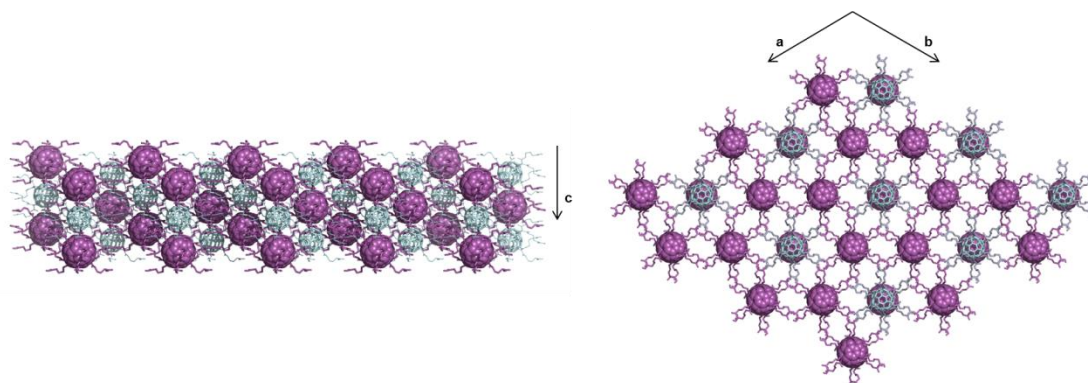


Abbildung 54: Darstellung der interpenetrierenden Teilgitter in zwei verschiedenen Farben und Raumauffüllungen.

Die Packungsweise scheint weiterhin von den Fullerenengerüsten diktiert zu werden. Allerdings steigt der strukturdirigierende Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen stark an, was in dem hohen Grad der Aufweitung bei den Interfullerenabständen deutlich wird (siehe Abbildung 55).

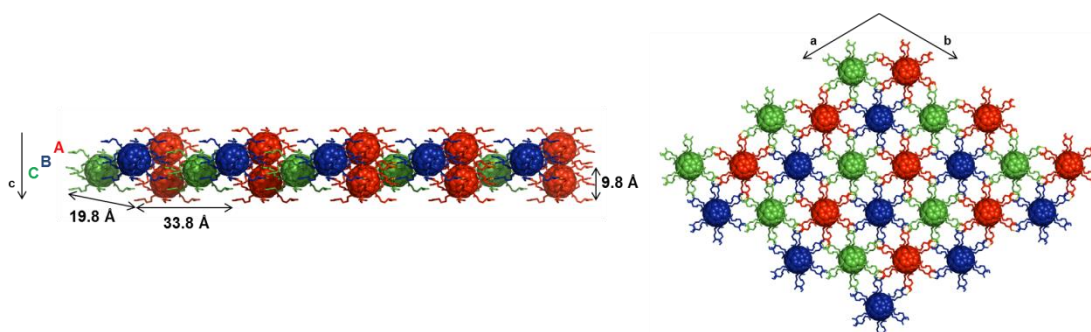


Abbildung 55: Darstellung der Fullerenpackung als kubisch-flächenzentrierte ABC-Packung in der Seiten- (links) und Frontalansicht (rechts).

Durch die Stapelung der Armschlaufen wird in Richtung der kristallographischen c -Achse zwischen jedem Fullerenpaar ein Hohlraum aufgespannt. Somit entstehen um jedes Monomer je sechs Poren, die mit je zwei koordinierten Diethylethermolekülen besetzt sind. Insgesamt kommt es pro Fullereinheit zu einem Einschluss von sechs Molekülen Diethylether. Eine Darstellung der entstandenen Hohlräume liefert Abbildung 56. Da die Hohlräume untereinander zu einer gemeinsamen Pore in Richtung der c -Achse verbunden sind, sollte sich das eingeschlossene Lösungsmittel entfernen lassen.

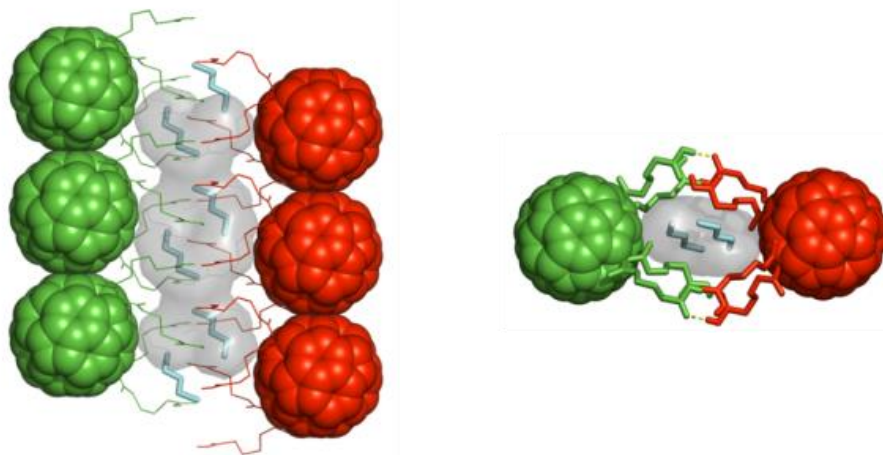


Abbildung 56: Die Arme von zwei Fullerenstapeln spannen je eine durchgehende Pore auf, welche mit je zwei Et₂O-Moleküle (türkis) pro Fullerendimer gefüllt ist. Das frei zugängliche Porenvolumen ist als graue Oberfläche angedeutet.

Um die Poren von den eingeschlossenen Diethylethermolekülen zu befreien wurden größere Mengen des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C4-H** synthetisiert und nach der Isolation aus dem Lösungsmittelgemisch des Reaktionsgefäßes durch einfaches Stehen bei Umgebungsbedingungen für drei Tage vorgetrocknet. Danach erfolgte eine weitere Aktivierung der Poren durch Trocknung unter Vakuum bei Raumtemperatur unter $2.0 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar für je 24 Stunden und Aufnahme einer BET-Adsorptionsisothermen[†] mit Stickstoff beziehungsweise Argon (siehe Abbildung 57). Das Wasserstoffbrückennetzwerk zeigt dabei eine lineare Isotherme und keine Mikroporosität. Für Stickstoff ist eine minimale Hysterese sichtbar. Es wurde eine Oberfläche von $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und für Argon nur eine Oberfläche von $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt. Die innere Oberfläche von $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für Stickstoff lässt nicht auf ein stark poröses Material schließen, ist aber für eine einfache Bedeckung der äußeren Oberfläche zu groß.

[†] Alle Sorptionsmessungen wurden von M.SC. JOHANNES STANGL im Arbeitskreis von PROF. DR. KLAUS MÜLLER-BUSCHBAUM im Institut für Anorganische Chemie Würzburg durchgeführt.

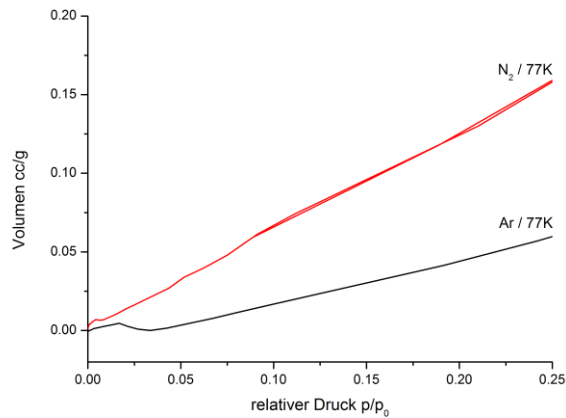


Abbildung 57: BET-Adsorptionsisotherme des Wasserstoffbrückennetzwerkes von **C4-H** gemessen mit Ar ($18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und N_2 ($40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) bei 77 K.[†]

Nach der BFDH-Kristallmorphologie-Abschätzung, bei der die Kristallebenen den Diffraktogrammen der Probe zugeordnet werden können, liegen die Poren von **C4-H** entlang der Wachstumsrichtung der langen Nadel (siehe Abbildung 58). Somit können auch kinetische Effekte bei der Gasspeicherung eine Rolle spielen, die sich in Kanälen entlang der nadelartigen Kristalle sehr viel stärker auswirken.

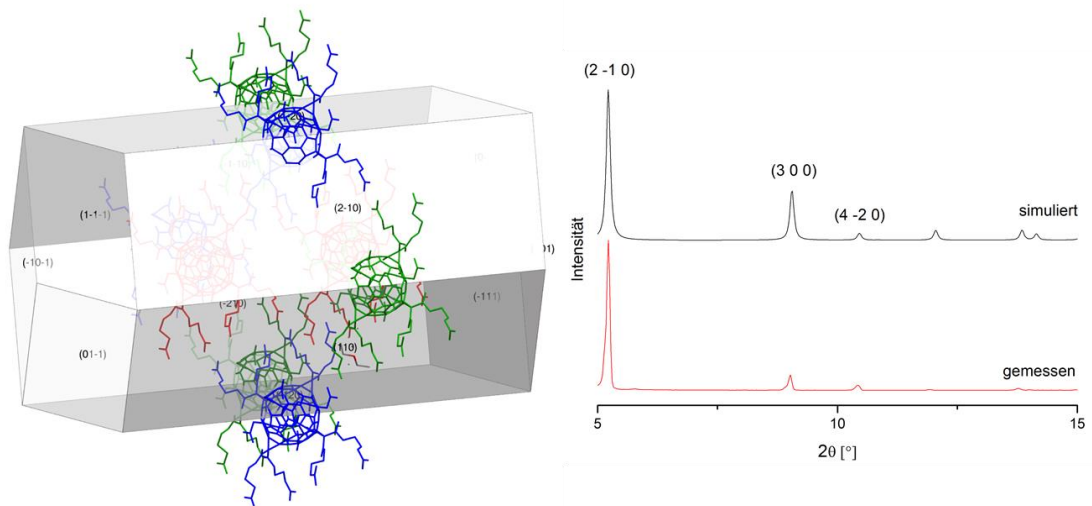


Abbildung 58: Berechnung der BFDH-Kristallmorphologie aus dem Pulverdiffraktogramm von **C4-H**. Die fehlenden Reflexe im gemessenen Diffraktogramm sind auf die große Anisotropie des Kristallhaufens zurückzuführen.

[†] Alle Sorptionsmessungen wurden von M.SC. JOHANNES STANGL im Arbeitskreis von PROF. DR. KLAUS MÜLLER-BUSCHBAUM im Institut für Anorganische Chemie Würzburg durchgeführt.

Um die Auswirkungen der Aktivierung auf das Netzwerk zu untersuchen wurde eine Reihe von Messungen durchgeführt. Eine Elementaranalyse gibt die genaue Zusammensetzung der berechneten Elemente bei vollständiger Aktivierung wieder und ist somit ein Hinweis darauf, dass keine chemische Zersetzung erfolgt.

Eine DTA/TG-Messung der nichtaktivierten Probe zeigt einen Gewichtsverlust von 16 % bis 180 °C (siehe Abbildung 59). Danach folgt ein endothermes Signal, dass das Schmelzen der Kristalle anzeigt. Bei einer Messung unter analogen Bedingungen unter Verwendung der bei 70 °C im Vakuum getrockneten Probe bleibt der Masseverlust bis 180 °C marginal. Der beobachtete Masseverlust ist in guter Übereinstimmung mit den in der Röntgenstruktur gefundenen Lösungsmittelmolekülen.

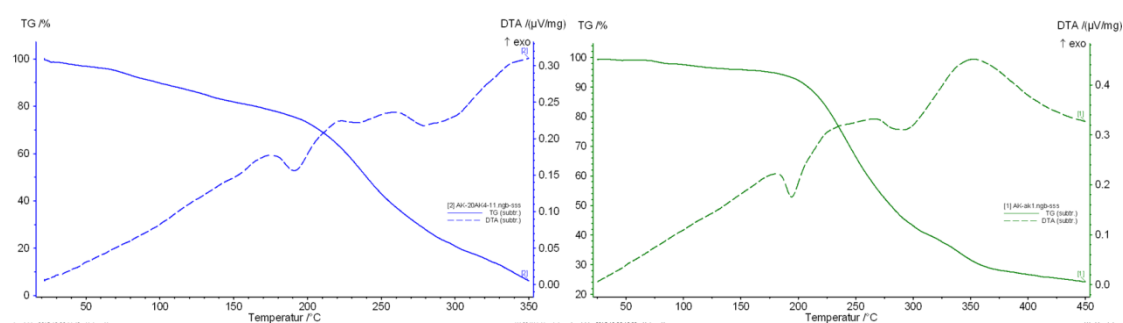


Abbildung 59: DTA/TG-Diagramm für das Wasserstoffbrückennetzwerk von **C4-H** ohne (links) und mit Aktivierung bei 70 °C im Vakuum (rechts).[†]

Beim Erhitzen des kristallinen Materials auf einem Mikroskopheiztisch kann ein Aufbrechen der Einkristalle ab einer Temperatur von 40 °C beobachtet werden, bei 198 °C schmilzt das Material (siehe Abbildung 60). Das Aufbrechen kann mit einer Verdampfung des Lösungsmittels erklärt werden, da sich die Temperatur gut mit dem Siedepunkt von Diethylether deckt (36 °C bei 1013 mbar).

[†] DTA/TG-Messungen wurden von DR. FRANZISKA BREDE im Arbeitskreis von PROF. DR. KLAUS MÜLLER-BUSCHBAUM im Institut für Anorganische Chemie Würzburg durchgeführt.

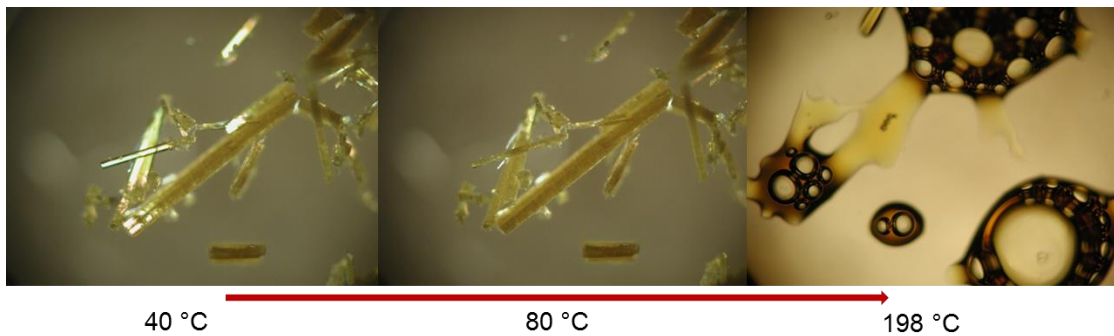


Abbildung 60: Betrachtung der Einkristalle unter dem Mikroskop bei verschiedenen Temperaturen.

Die SEM-Aufnahmen vor und nach der Aktivierung von **C4-H** mittels Elektronenmikroskopie ist in Abbildung 61 gezeigt und bestätigt die optische Integrität der Morphologie vor und nach der Aktivierung, die als stark anisotrop und nadelförmig beschrieben werden kann.

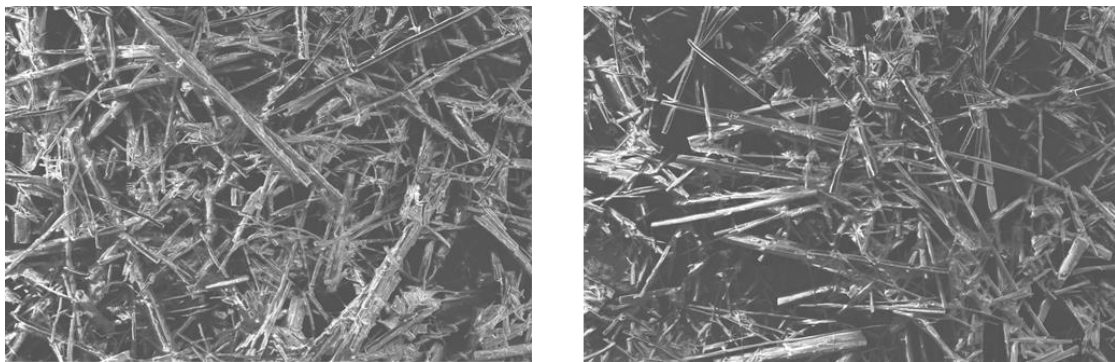


Abbildung 61: Die SEM-Aufnahme vor (links) und nach der Aktivierung (rechts) zeigt den stark anisotropen Charakter der Kristalle, der sich durch die Aktivierung kaum ändert.

Die Untersuchung des Materials mittels Pulverdiffraktometrie legt allerdings eine strukturelle Veränderung des Netzwerkes durch die Aktivierung im Vakuum nahe (siehe Abbildung 62).

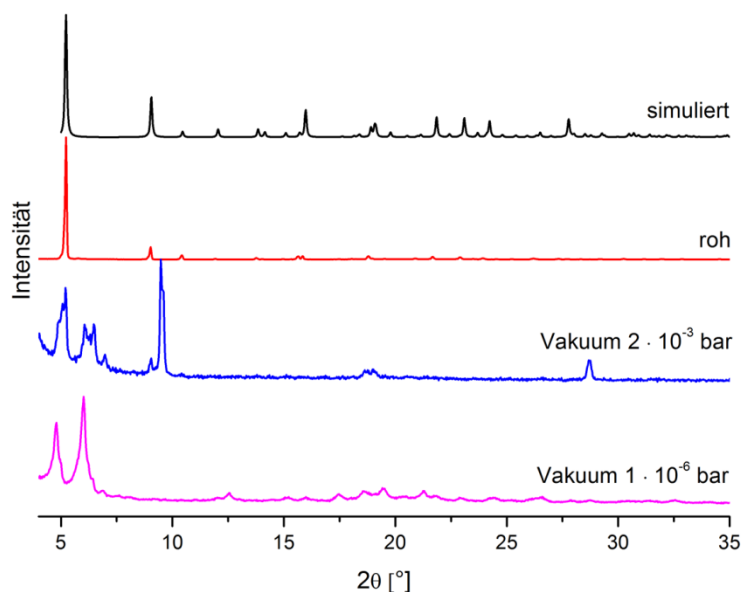


Abbildung 62: Pulverdiffraktogramme vor und nach der Aktivierung im Vakuum und der Vergleich mit dem aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm.

Diese kann auf die Flexibilität der Seitenarme zurückgeführt werden. Hierbei scheinen die adsorbierten Diethylethermoleküle die Stabilität der Poren aufrechtzuerhalten, während das Entfernen des Lösungsmittels durch die Aktivierung die ausgestreckten Seitenarme zum Kollabieren bringt. Damit ist ein Brechen oder eine Umlagerung der H-Brückenbindungen naheliegend und somit auch ein Verschließen der Poren, was das Netzwerk teilweise für die Gasmoleküle unzugänglich macht.

4.2.5 Wasserstoffbrückennetzwerk von C5-H

Mit steigender Länge der Seitenarme steigt auch deren Flexibilität stark an und der Aufbau von kristallinen Strukturen wird zunehmend schwieriger. Die verlängerte Dodekensäure **C5-H** stößt dabei schließlich an die Grenze des mit den zur Verfügung stehenden Analysengeräten Machbaren. Kristallisationsversuche für **C5-H** wurden zunächst mit Diethylether aus einer Ethanollösung durchgeführt. Bessere Ergebnisse wurden aber durch langsame Dampfdiffusion von Hexan in eine Lösung von **C5-H** in Tetrahydrofuran erzielt. Die erhaltenen Kristalle sind in Abbildung 63 gezeigt. Es konnten zwar große Einkristalle erhalten werden, allerdings streuen diese die Reflexe in der Röntgenanalyse nicht ausreichend weit, um eine Strukturbestimmung durchzuführen. Es kann vermutet werden, dass die Porosität des Netzwerkes weiterhin

zunimmt, so dass auch eine größere Anzahl ungeordneter Lösungsmittel im Kristall eingeschlossen werden und somit die Röntgenstrukturanalyse wegen der diffusen Elektronendichteverteilung kein auswertbares Ergebnis liefert. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im weiteren Verlauf der Arbeit drauf verzichtet, Fullerenaddukte mit noch längeren Seitenarmen zu synthetisieren.

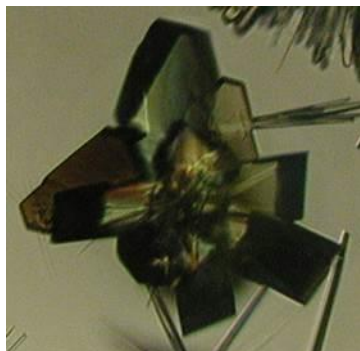


Abbildung 63: Einkristalle von **C5-H**, erhalten durch Dampfdiffusion von Hexan in eine Lösung von **C5-H** in THF.

4.3 Darstellung von Metallfullerennetzwerken[†]

War die Untersuchung der einzelnen Dodekensäuren schon vielversprechend im Hinblick auf die Ausbildung von neuartigen, supramolekularen Strukturen und porösen Netzwerken, so soll die Implementierung der Fullerenbausteine in metallorganische Netzwerke den aktuellen Stand, der in Kapitel 2.5.3. bereits vorgestellt wurde, um den Einsatz von dodekatopischen Fullerenbausteinen erweitern. Bisher wurden in der Literatur lediglich metallorganische Polymernetzwerke beschrieben, die Fullerenmonoaddukte oder [4:2]Hexakisaddukte als lineare Linkermoleküle verwenden. Das T_h -symmetrische Additionsmuster wurde dabei ausschließlich für die Einführung von bis zu vier löslichkeitsvermittelnden Dummiesubstituenten verwendet. Wird das Potential von C_{60} , Donorguppen dreidimensional um den sphärischen Grundkörper zu arrangieren, nicht ausgenutzt, ist der Fulleregrundkörper lediglich redundant vorhanden, da dieser durch die Funktionalisierung mit Addenden die elektronischen Eigenschaften als

[†] Teile des Kapitels die **ZnC2** und **ZnC3** betreffen wurden bereits veröffentlicht. Wiedergabe (angepasst) der Veröffentlichung (A. Kraft, P. Roth, D. Schmidt, J. Stangl, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5982-5987.) Copyright (2016), mit Erlaubnis von Wiley.

Elektronenakzeptor verliert und für einen einfachen, linearen Linkerbaustein zu viel Platz im Netzwerk einnimmt. Die Verwendung eines [6:0]Hexakisadduktes in einer oktaedrischen oder ikosaedrischen Geometrie wurde bisher noch nicht untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt welche die neuen dodekatopischen Fullerenbausteine **C2-H** bis **C4-H** in ausgedehnte metallorganische Netzwerke implementieren und somit einen neuen organischen Ligandentypus mit einer, in der MOF-Chemie, einzigartigen Topizität etablieren.

Für die synthetisierten Metallfullerenetzwerke wird im Folgenden **MC_n** als neue Abkürzung verwendet, wobei **M** für das verwendete Metall und **C_n** für den verwendeten Fullerenbaustein steht.

4.3.1 Metallfullerenetzwerk ZnC₂

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung des Komplexierungsverhaltens der fullerenbasierten, organischen Linkermoleküle wurde die Umsetzung der Dodekasäuren mit Zn-(II)-Ionen gewählt. Von diesen Ionen ist seit der Synthese von **MOF-5**^[215] bekannt, dass sie mit sechs Carboxylaten und einem zentralen Oxidation basische Zn₄O-Cluster bilden, wobei je zwei Zinkionen von einem Carboxylat überbrückt koordiniert werden.^[216] Damit ergibt sich für den tetraedrischen Zn₄O-Cluster mit den sechs Carboxylaten insgesamt eine oktaedrische Koordination. Dieser Metallclusterbaustein ist als sekundäre Baueinheit (*Secondary Building Unit, SBU*) in der MOF-Synthese gut etabliert, da dieser durch die Carbonsäuren als mehrzählige Liganden in der Position starr gebunden vorliegt und so dem Netzwerk eine hohe Rigidität verleiht.^[8] Es können nach diesem Koordinationsprinzip zum Beispiel mit verschiedenen polytopen Carboxylatlinkern wie 1,4-Benzoldicarboxylat,^[215] 1,3,5-Benzoltricarboxylat^[7] oder 1,3,5,7-Adamantantetracarboxylat^[217] MOFs aufgebaut werden, die eine permanente poröse Struktur aufweisen. Außerdem konnte auf der Basis von **MOF-5**, bei dem die Zn₄O-Cluster durch 1,4-Benzoldicarboxylate verknüpft sind, das isoretikuläre Prinzip entwickelt werden, bei dem durch die Variation der organischen ditopischen Linkern zwar die Dimensionen der Zellparameter verändert werden, aber die kubisch primitive Struktur von **MOF-5** erhalten bleibt.^[218-220]

Für die Darstellung von Zink-Carboxylat-MOFs wird in der Literatur als Metallionenquelle meist Zinknitrat-Hexahydrat mit den geeigneten polytopen Carbonsäurelinkern unter solvothermalen Reaktionsbedingungen umgesetzt.^[218] Dabei wird die reaktive Spezies aus den entsprechenden Carbonsäuren durch Deprotonierung mittels freier Amine, die beim thermischen Zerfall des Lösungsmittels Diethylformamid (DEF) entstehen, oder durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen Triethylamin erzeugt.^[215,218,221-222] Die Durchführung einer solvothermalen Synthese ist mit den Dodekasäuren jedoch nicht möglich, da sie ab einer Temperatur von 80 °C in Diethylformamid als amorpher Niederschlag ausfallen. Eine weitere Temperaturerhöhung führt des Weiteren zu einer Zersetzung der Dodekasäuren in der Reaktionsmischung. Unter Zugabe von stöchiometrischen Mengen Triethylamin bei Raumtemperatur wurde eine vollständige Ausfällung der Fullerenbausteine beobachtet. Neuere Arbeiten^[223-225] über eine modulierte MOF-Synthese könnten zu einer besseren Kontrolle über den Nukleationsprozess führen und somit die Bildung von einkristallinen Material ermöglichen. Dabei kommt es am Metallion durch die Zugabe von Monocarbonsäuren als Modulatoren zu einer kompetitiven Wechselwirkung mit den polytopen Carbonsäuren und somit zu einer verzögerten, kontrollierbarereren Nukleation.

Auf der Basis dieser Syntheseprotokolle war unter Verwendung eines hohen Überschusses an Zinkionen und des Zusatzes von Essigsäure als Modulator der Einbau von Zinkclustern in das Netzwerk von **C2-H** möglich. Hierzu wurde **C2-H** in Diethylformamid mit einer Konzentration von 4.02 mmol/L gelöst und durch Zugabe von zwölf Äquivalenten Triethylamin durch Deprotonierung ausgefällt. Es folgte eine Zugabe von 91 Äquivalenten Zinknitrat-Hexahydrat und gerade so viel Essigsäure (30 Äq), bis eine klare rotorangene Lösung entsteht. Da die Essigsäure bei der Reaktion als Modulator dient, kann die sofortige Nukleation und das Ausfällen von amorphen Produkten durch einen großen Überschuss vollständig unterdrückt werden. Die Lösung wurde filtriert und im Ofen bei 40 °C für zwei Wochen aufbewahrt. Durch Filtration konnte das Metallfullerennetzwerk **ZnC2** als rotorangener kristalliner Feststoff erhalten werden (siehe Abbildung 64). Wurden mehr Äquivalente Essigsäure, oder weniger Äquivalente Zinknitrat-Hexahydrat bei der Synthese verwendet, konnte keine Keimbildung beobachtet werden. Daher ist ein sorgfältiges

Einstellen der Konzentrationen von Triethylamin und Essigsäure essentiell für die Kristallisation. Die Temperierung im Ofen bei 40 °C ist nicht zwingend, die Temperaturkonstanz führt jedoch zu einem kontrollierteren Kristallwachstum.

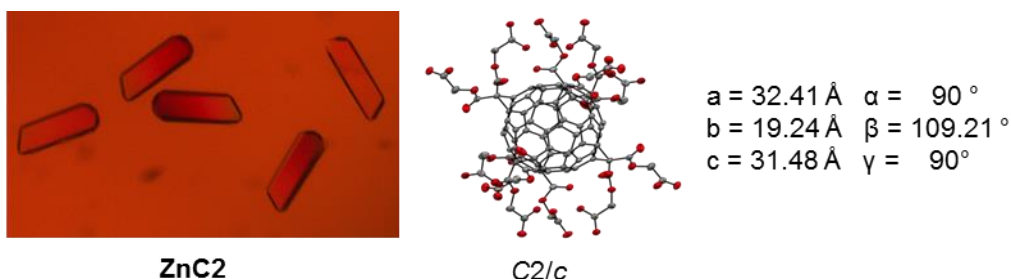


Abbildung 64: Einkristalle des Metallfullerenetzwerks **ZnC2**; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) des Monomers und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot. H sind nicht gezeigt.

Das Metallfullerenetzwerk **ZnC2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit der allgemeinen Summenformel $[(\text{Zn}_4\text{O})_2(\text{C2})(\text{DEF})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ und drei Monomeren in der Elementarzelle aus (CCDS-Nummer: 1000449, siehe Anhang). Ein Vergleich mit der Struktur von **C2-H** zeigt, dass durch die Bereitstellung von Zinkionen im Reaktionsgemisch tatsächlich formal ein Zinkclustern in das Netzwerk eingebaut wird. Hierbei ändert sich die Anordnung der Seitenarme im Monomer nur marginal. In Abbildung 65 ist im Vergleich zu dem Wasserstoffbrückennetzwerk von **C2-H** zu sehen, dass die Anordnungen von Gruppe **I** und **IV** an den entgegengesetzten Polen nur geringfügig unterschiedlich sind, die Seitenarme sind also nicht mehr identisch angeordnet, da ja die C_3 -Drehachse fehlt. Gruppe **II** und **III** ändern jedoch ihre Orientierung und sind nun ebenfalls in Richtung der benachbarten Polgruppen orientiert. Somit bleibt der äquatoriale Gürtel des Bausteines frei von funktionellen Gruppen und nur die jeweiligen Polenden sind an der Bildung der Zinkcluster beteiligt.

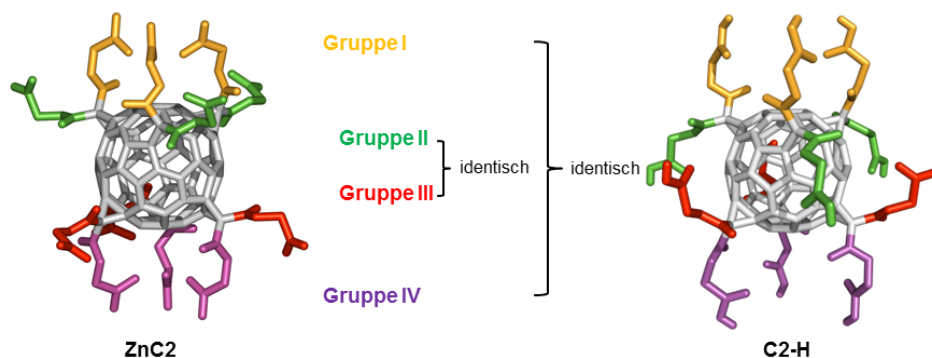


Abbildung 65: Anordnung der Seitenarme des Monomers von **ZnC2** in vier unterschiedlichen Gruppen.

Der Aufbau des Koordinationsnetzwerkes durch die Seitenarme erfolgt, wie es in Abbildung 66a) gezeigt ist. Alle drei Carbonsäuren von Gruppe **IV** koordinieren gemeinsam an einem Zinkcluster, mit je einer Säure der Gruppe **II** von drei unterschiedlichen Monomeren der darunterliegenden Schicht. Das hat zur Folge, dass an der Bildung jedes Zinkclusters vier Monomere beteiligt sind und jedes Monomer mit insgesamt zwölf anderen Monomeren verknüpft ist (siehe Abbildung 66b).

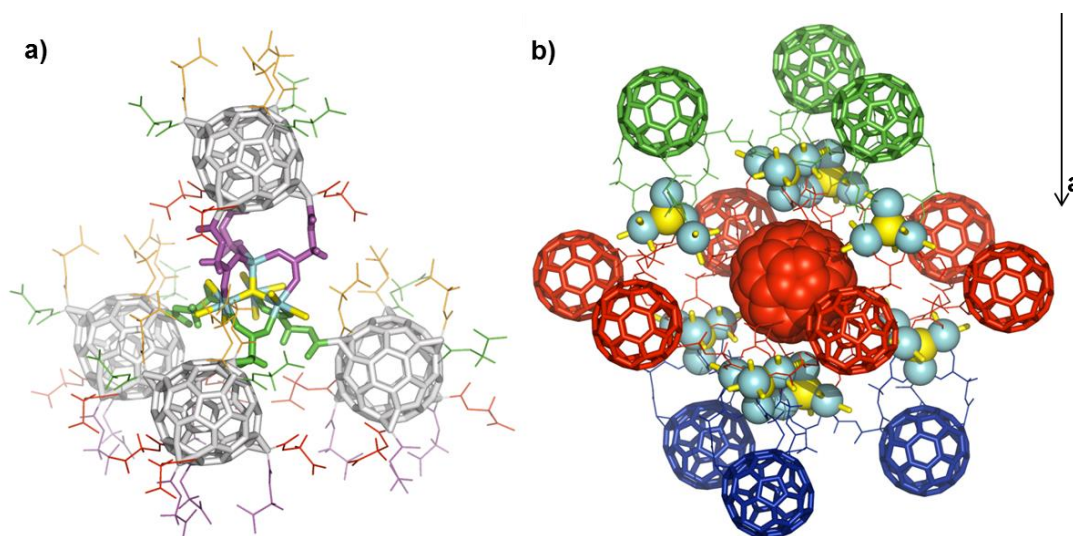


Abbildung 66: a) Die Koordination des Zinkclusters erfolgt über die Seitenarme der Gruppe **IV** mit den Seitenarmen der Gruppe **II** aus der unteren Schicht. b) Jedes Monomer koordiniert zu zwölf weiteren Dodekäsäuren über Zinkcluster. Farbkode: O, gelb; Zn, türkis.

In Abbildung 67 ist der Zinkcluster von **ZnC2** und zum Vergleich zusätzlich der strukturoptimierte Cluster aus **MOF-5** im Detail dargestellt, der bei der Synthese als Modellverbindung fungierte. Es fällt auf, dass dieser keine perfekte tetraedrische Anordnung von Zn_4O mit dem Sauerstoffatom als Tetraedermittelpunkt zeigt, da die Koordination mit den Carbonsäuren dazu führt, dass ein Zn-(II)-ion weggezogen wird

und so der Zn_4O -Cluster aufbricht. Eine symmetrische Koordination ist also mit diesen Liganden aufgrund der sterischen Hinderung der großen Fullerenengerüste nicht möglich. Die fehlenden Koordinationsstellen sind im **ZnC2**-Netzwerk durch koordinierende Diethylformamidmoleküle abgesättigt.

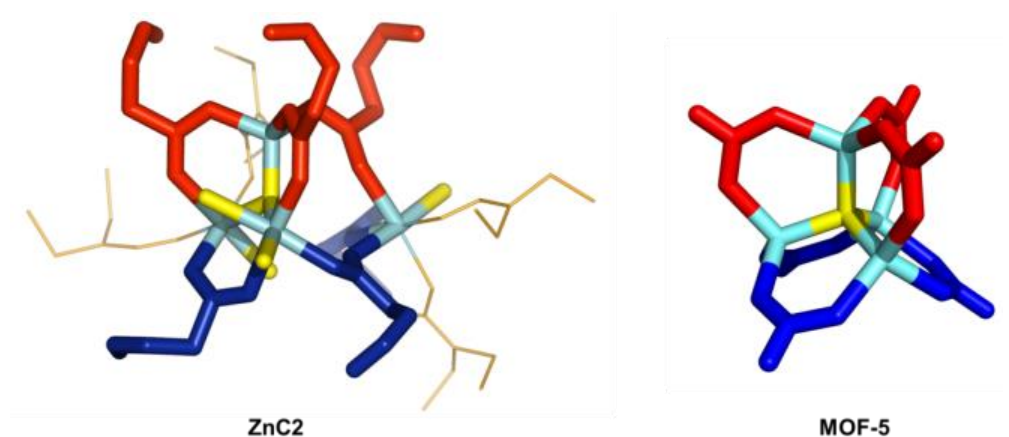


Abbildung 67: Links ist der verzerrte Zn_4O -Cluster aus dem Metallfullerenetzwerk **ZnC2** gezeigt. Die fehlenden Koordinationsstellen sind mit Diethylformamidmolekülen abgesättigt. Rechts ist der tetraedrische Zn_4O -Cluster aus dem **MOF-5** dargestellt (Strukturoptimierung wurde mit Spartan`14 Version 1.2.0 durchgeführt). Farbkode: O, gelb; Zn, türkis; DMF, orange.

In der Abbildung 68 sind die verschiedenen Bindungslängen gezeigt, die im Metallcluster auftreten.

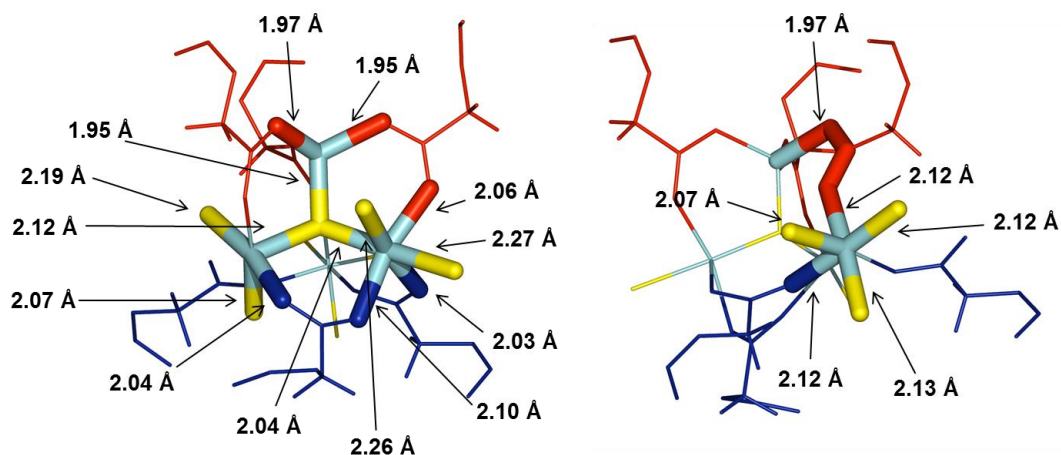


Abbildung 68: Bindungslängen des Metallclusters von **ZnC2**.

In der Analogie zum Wasserstoffbrückennetzwerk von **C2-H** erfolgt der Zusammenhalt des Netzwerkes über die Tetraederlücken, wobei der Wasserstoffbrückencluster durch den Zinkcluster Zn_4O ersetzt wird. Aus der ausschließlichen Bindung über die Tetraederlücken resultieren freie Oktaederlücken,

die mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind (siehe Abbildung 69 c). Dieser analoge Aufbau des Netzwerkes legt nahe, dass die strukturdirigierende Wirkung tatsächlich von den Dodekäsäuren als organische Liganden ausgeht. Allerdings sind die Dimensionen der Lücken durch die Überbrückung der Zn_4O -Cluster stark vergrößert. In Abbildung 69 c) deutet die violette Fläche den entstandenen Hohlraum an. Die koordinierten Diethylformamidmoleküle sind orange dargestellt, alles nicht koordinierte Lösungsmittel ist kristallographisch nicht aufgelöst und die Restelektronendichte wurde mit der SQUEEZE-Routine der Platonsoftware entfernt. Die Poren sind an den Engstellen der Oktaederlücken durch koordinierte DEF-Moleküle teilweise unterbrochen, so dass die Hohlräume lediglich über enge Stellen miteinander verbunden sind.

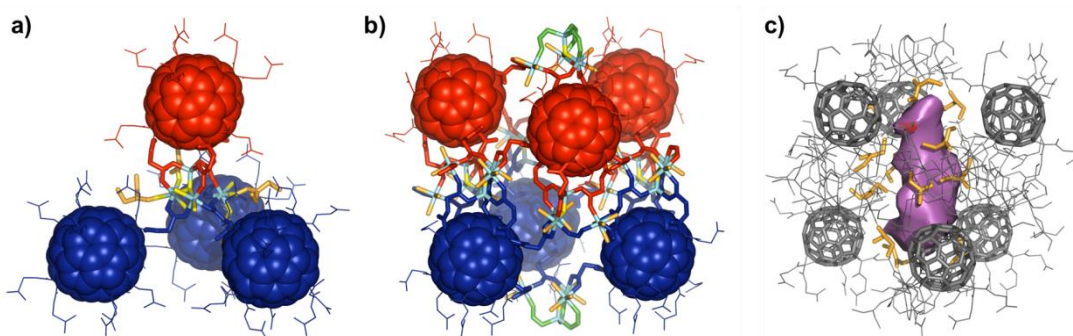


Abbildung 69: a) Die aus der kubisch dichtesten Kugelpackung entstandenen Tetraederlücken enthalten den Bindungscluster Zn_4O ; b) die Oktaederlücken bleiben frei und haben c) einen erweiterte Kavität als violette Fläche dargestellt ist. Farbkode: O, gelb; Zn, türkis; DEF, orange.

Betrachtet man das in Abbildung 70 gezeigte übergeordnete Organisationsprinzip des Metallfullerenetzwerkes, so fällt auf, dass ebenfalls ein kubisch dichtestes ABC-Packungsmuster entsteht. Die Packung wird also wieder durch die Fullerenengerüste diktiert. Allerdings führt der Einbau der Zinkcluster zu einer aufgeweiteten Struktur. Die Fullerenbausteine zwischen den einzelnen Ebenen besitzen einen Abstand von 18.8 \AA , der Abstand in der kristallographischen c-Achse ist auf 19.2 \AA geweitet und der Abstand zwischen den sich wiederholenden A-Schichten beträgt 46.0 \AA . Das entspricht einer Aufweitung von 33 %, 27 % und 38 % im Vergleich zum Wasserstoffbrückennetzwerk von **C2-H**.

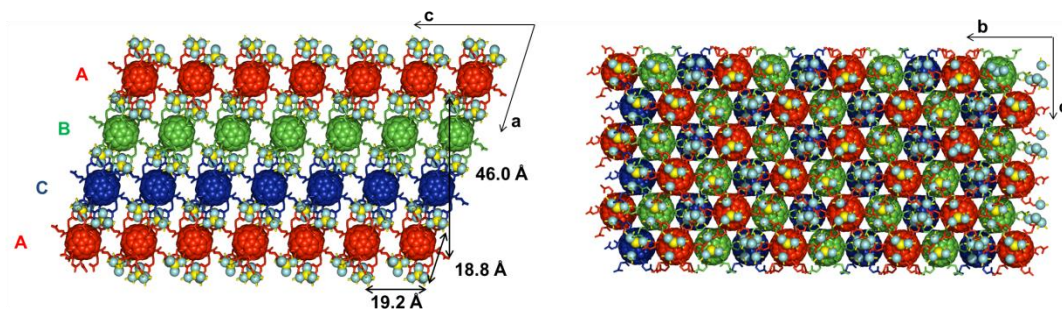


Abbildung 70: Das Metallfullerennetzwerk **ZnC2** zeigt ein kubisch-dichtestes ABC-Packungsmuster in der Front- und Seitansicht.

Der nächste Schritt für eine Adressierung der Poren besteht in der Entfernung der in den Kavitäten eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen. Hierfür wurde die Stabilität des Metallfullerennetzwerkes **ZnC2** unter verschiedenen Aktivierungsbedingungen durch Pulverdiffraktometrie untersucht. Zur Aktivierung der Poren wurden die Kristalle mit verschiedenen leichter flüchtigen Lösungsmitteln überschichtet um einen Austausch der Lösungsmittel zu gewährleisten. Dabei wurde versucht die Lösungsmittel schrittweise auszutauschen, so dass zuerst Dimethylformamid verwendet wurde und danach polare Lösungsmittel wie Ethanol, Tetrahydrofuran und Aceton, um das Dimethylformamid zu ersetzen. Zum Schluss kamen erst die unpolaren, sehr leicht flüchtigen Lösungsmittel wie Diethylether, Dichlormethan und Pentan zum Einsatz. Nach jedem Aktivierungsschritt wurde die Stabilität des Gitters durch Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Einwirkung von polar-protischen Lösungsmittel und Tetrahydrofuran auf **ZnC2** führten zur allmählichen Auflösung des Metallfullerennetzwerkes, da im Pulverdiffraktogramm eine zunehmende Amorphisierung durch die Verbreiterung der Reflexe zu sehen ist. In Abbildung 71 ist zu erkennen, dass ein kurzes Waschen des synthetisierten Metallfullerennetzwerkes mit Dichlormethan oder Aceton zu keiner signifikanten Änderung führt. Werden die Netzwerke jedoch mit den Lösungsmitteln überschichtet und über längere Zeit als Suspension aufbewahrt, kommt es zu einer deutlichen Verbreiterung der Reflexe. Diese Verbreiterung der Reflexe deutet auf die zunehmende Bildung eines amorphen Materials hin. Das anschließende Trocknen der aktivierten Proben im Vakuum führt zu einer Verschiebung der Reflexe hin zu größeren Winkel, was einer Verkürzung der Zellparameter und damit einer eventuellen Phasenumwandlung des Netzwerkes entsprechen könnte. Aus der daraufhin gemessenen BET-Adsorptionsisothermen

konnte mit den durch diese Standardaktivierungsmethoden behandelten Metallfullerennetzwerke keine innere Oberfläche bestimmt werden. Die vorhandenen Daten deuten auf ein Kollabieren des Netzwerkes hin. Die aus der Literatur bekannten Zink-MOFs zeigen zwar eine Hydrolyseinstabilität,^[226] weisen jedoch auf Grund der Rigidität des Zn_4O -Clusters eine permanente Porosität auf. Der bei dem Metallfullerennetzwerk **ZnC2** beobachtete Zinkcluster hat jedoch eine verzerrte Geometrie und scheint daher die Stabilität des Netzwerkes negativ zu beeinflussen. Da der unvollständig koordinierte Zinkcluster eine Folge der zu kurzen Seitenarme mit der Kombination der sterisch anspruchsvollen Fullerergerüsteinheiten ist, wurden im weiteren Verlauf der Arbeit auch die Dodekasäuren mit den verlängerten Seitenarmen, **C3-H** und **C4-H**, auf ihre Koordination mit Zinkclustern hin untersucht.

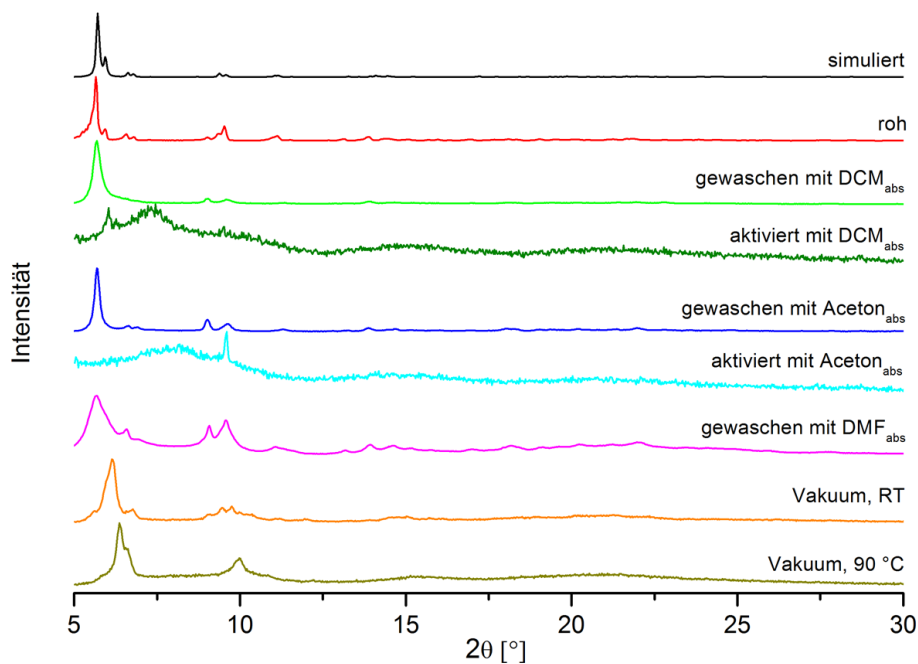


Abbildung 71: Pulverdiffraktogramme des Metallfullerennetzwerkes **ZnC2** nach verschiedenen Aktivierungsversuchen. Das simulierte Diffraktogramm wurde aus der Einkristallstruktur mit Mercury 3.3 berechnet. Das nichtaktivierte Diffraktogramm (roh) wurde direkt nach der Synthese ohne Aktivierung aufgenommen.

4.3.2 Metallfullerennetzwerk **ZnC3**

Das *Isoretikuläre Prinzip* wurde von YAGHI *et al.* postuliert und besagt, dass durch Variation der Dimensionen der organischen Linkermoleküle die Porengröße und

Funktionalität des MOFs verändert werden können, ohne die ursprüngliche Topologie des MOFs zu verlieren.^[217-218,227] Dieses Prinzip konnten YAGHI *et al.* unter anderem eindrucksvoll beweisen, indem sie 16 Varianten des literaturbekannten **MOF-5** darstellten, wobei eine Aufweitung der Netzwerke erfolgte, ohne die zugrundeliegende Grundstruktur des Netzwerkes zu zerstören. Diesem Prinzip zu Grunde wurden Untersuchungen gestartet, das Metallfullerenetzwerk **ZnC2** mit den höheren homologen Fullerenbausteinen **C3-H**, **C4-H** und **C5-H** zu ausgedehnten Metallfullerenetzwerken auszubauen und um einen stabileren Zinkcluster zu erhalten. Entgegen der Erwartung konnte das Metallfullerenetzwerk **ZnC3** aber aus Zinknitrat-Hexahydrat und dem Fullerenbaustein **C3-H** nicht einfach analog zu **ZnC2** erhalten werden. Durch einfaches Variieren der Reaktionsparameter konnte eine anfänglich erhaltene Kristallisation mit der gewünschten Verbindung nicht erneut reproduziert werden, da hier die feine Balance zwischen Essigsäure, Triethylamin und der Zinkquelle noch diffiziler war als bei **ZnC2**. Die Lösung des Problems wurde gefunden und kann sicher reproduziert werden, indem die Konzentration von **C3-H** und 90 Äquivalenten Zinknitrat-Hexahydrat, sowie des Modulators Trifluoressigsäure, in Diethylformamid festgelegt und konstant gehalten wird, die Konzentration von Triethylamin aber durch langsame Dampfdiffusion kontinuierlich erhöht wird. Wird die kritische Konzentration von Triethylamin erreicht kommt es zu den ersten Kristallisationskeimen. Eine weitere Erhöhung der Konzentration hilft, die Ausbeute an Kristallen zu steigern. Der Austausch des Modulators Essigsäure durch die stärkere Säure Trifluoressigsäure führt hier ebenfalls zu besseren Ergebnissen. Durch diese Methode können plättchenartige, hexagonale Einkristalle wie sie Abbildung 72 zeigt, innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Verfahren eignet sich ebenfalls zur Darstellung größerer Mengen des Metallfullerenetzwerks **ZnC3**.

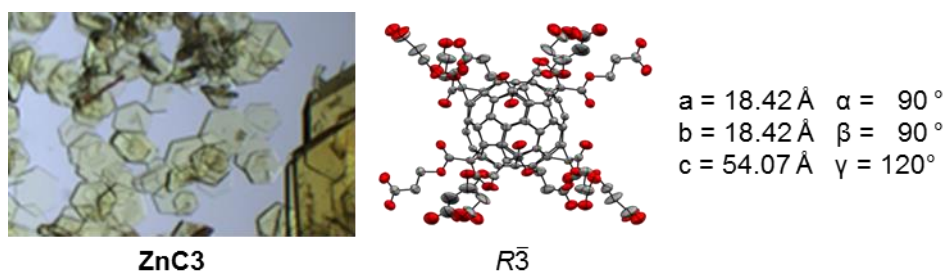


Abbildung 72: Hexagonale, plättchenartige Einkristalle von dem Metallfullerenetzwerk **ZnC3**; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) des Monomers und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot. H sind nicht gezeigt.

Das Metallfullerenetzwerk **ZnC3** kristallisiert in der triklinen Punktgruppe $R\bar{3}$ mit der allgemeinen Summenformel $[(Zn_4O)(C_3)(Zn_2OH)_2(DEF)_6]$ und drei Monomeren in der Elementarzelle aus (CCDS-Nummer: 1443876, siehe Anhang). Eine Einteilung der Arme in Abbildung 73 erfolgt auf Grund der Koordinationsumgebungen und unterscheidet sich von der Anordnung im H-Brückennetzwerk von **C3-H**. Hier können pro Kugelhälfte zwei verschiedene Gruppen ausgemacht werden, welche durch Punktsymmetrie durch den Fullerenmittelpunkt in die beiden Gruppen auf der anderen Kugelhälfte überführt werden können. Das heißt, Gruppe **I** ist punktsymmetrisch zu Gruppe **IV** und Gruppe **II** ist punktsymmetrisch zu Gruppe **III**.

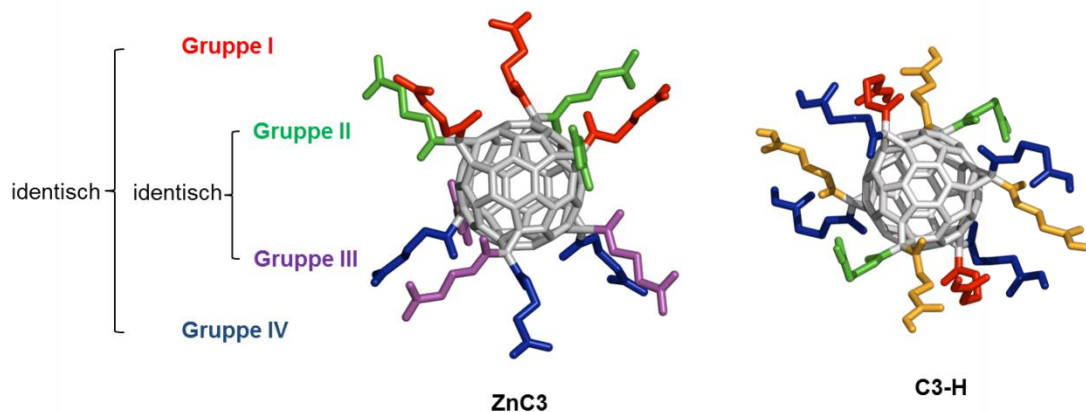


Abbildung 73: Der monomere Baustein vom Metallfullerenetzwerk **ZnC3** und die Aufteilung der Seitenarme in vier verschiedenen Gruppen nach ihrer Koordinationsumgebung im Vergleich zu **C3-H**.

Die Anordnung der Fullerenbausteine erfolgt wieder in der kubisch dichtesten Kugelpackung mit einem ABC-Packungsmuster, wie es in Abbildung 74 dargestellt ist. Vergleicht man die Strukturparameter mit denen von **C3-H** ist vor allem der Interfullerenabstand mit 20.9 \AA zwischen den Ebenen als Folge der verlängerten Seitenarme um 44 % geweitet und auch der Abstand zwischen den sich wiederholenden A-Schichten ist um 167 % auf 54.1 \AA geweitet. Allerdings schrumpft der Abstand der Fullerene innerhalb einer Schicht um 9 % auf 18.4 \AA .

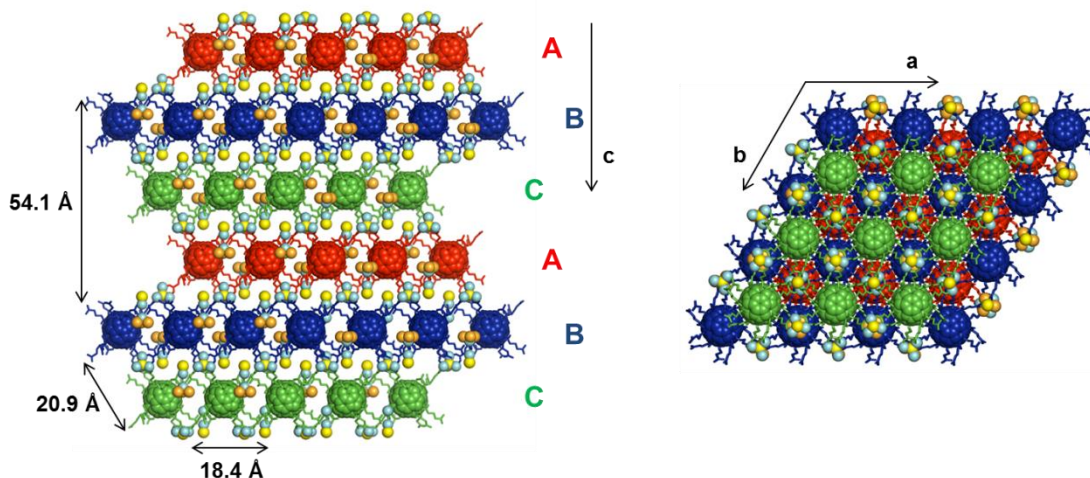


Abbildung 74: ZnC_3 zeigt das ABC-Packungsmuster einer kubisch-dichtesten Kugelpackung in der Frontal- und Seitansicht. Farbkode: O, gelb; Zn, türkis; DEF, orange.

In Abbildung 75 ist der Aufbau einer Fullerebene gezeigt. Die Monomere sind so angeordnet, dass sich jeweils drei Dodekensäuren über die ausgestreckten Arme aus Gruppe **I** und **IV** in räumlicher Nähe befinden. Dadurch treffen sich auch die Arme von Gruppe **II** von je drei anderen Bausteinen. Die Schnittpunkte der Arme sind jeweils die Mittelpunkte für die Zinkcluster $\text{Zn}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$. Die nächste Schicht der Monomere ist versetzt mit der ersten Schicht, so dass die Arme von Gruppe **I** der ersten Schicht mit den Armen der Gruppe **IV** aus der folgenden Schicht eine oktaedrische Koordinationsgeometrie für die Zinkcluster ausbilden. Diese Cluster nehmen den zentralen Platz in der Oktaederlücke ein. Die Arme der Gruppen **II** und **III** zeigen dabei genau in die Tetraederlücken und liegen direkt unter dem Fullengerüst der oberen Schicht so dass keine zusätzlichen Carbonsäuren für eine vollständige oktaedrische Koordination zur Verfügung stehen und hier nur ein unvollständiger $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{RCOO})_3$ -Cluster entsteht.

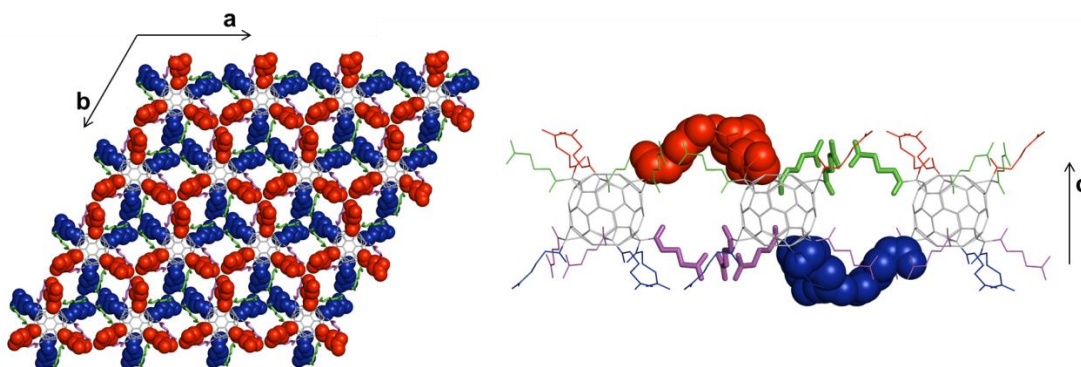


Abbildung 75: Packung der Monomere von **ZnC3** in der ab-Ebene und ein Ausschnitt der Struktur in dem die Seitenarme aus Gruppe **I** und **IV** welche die oktaedrische Koordinationsumgebung schaffen durch die raumfüllende Darstellung hervorgehoben sind. Die Zinkcluster und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Abbildung 76 zeigt die Zinkcluster der Oktaederlücke. Der Großteil der auftretenden Cluster besteht bei **ZnC3** also tatsächlich aus den literaturbekannten tetraedrischen Zn_4O -Clustern mit oktaedrischer Koordination von sechs Carbonsäuren. Es wird aber eine symmetriebedingte Fehlordnung bei der Überbrückung der Säuregruppen beobachtet, da der tetraedrischer Cluster in einer oktaedrischen Lücke sitzt. In 21.9 % der Fälle sind die Säuren der oberen Schicht vertikal am Zn_4O -Cluster koordiniert und die Säuren der unteren Schicht horizontal (Abbildung 76 a), in 21.9 % ist der umgekehrte Fall anzutreffen. Bei den restlichen Oktaederlücken wird eine unvollständige Clusterbildung als Fehlordnung beobachtet, bei der nur ein Zn_3O -Cluster gebildet wird der in 28.1 % der Fälle von unten und in 28.1 % der Fälle von oben koordiniert wird (Abbildung 76 b). Vermutlich sind diese 56.2 % der unvollständigen Cluster auf Grund einer nicht vollständigen Protonierung der Säuregruppen während des Kristallisationsprozesses entstanden. Das bedeutet, dass der Einbau in den Kristall bereits beginnt, bevor alle Säuregruppen quantitativ deprotoniert wurden.

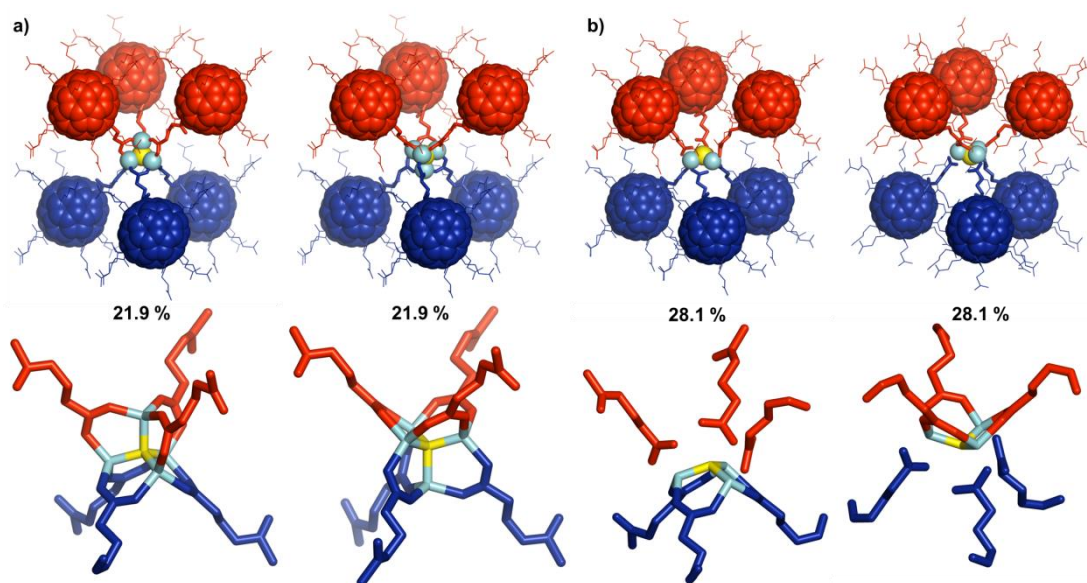


Abbildung 76: Fehlordnungen der Oktaederlücke von ZnC_3 mit ihrem prozentualen Anteil an der Gesamtstruktur. Von links nach rechts: Vertikale Anordnung der oberen Carbonsäuren im Cluster. Horizontale Anordnung der oberen Carbonsäuren im Cluster. Von oben unvollständig koordinierter Zinkcluster, Zn_3O . Von unten unvollständig koordinierter Zinkcluster, Zn_3O . Farbkode: O, gelb; Zn, türkis.

Abbildung 77 zeigt neben der Oktaederlücke auch den Zinkcluster der Tetraederlücke. Dieser liegt direkt unter dem Fullerenengerüst der darüberliegenden Schicht und ist somit von allen geeigneten Koordinationspartnern abgeschirmt. Demnach entsteht ein unvollständiger Zn_2O -Cluster mit einem oktaedrisch koordinierten $\text{Zn}(\text{II})$ -Ion, durch Koordination von drei Carboxylsauerstoffen und drei Diethylformamidmolekülen, und einem verzerrt tetraedrisch koordinierten $\text{Zn}(\text{II})$ -Ion mit drei Carboxylsauerstoffen und einem Hydroxidion für den Ladungsausgleich.

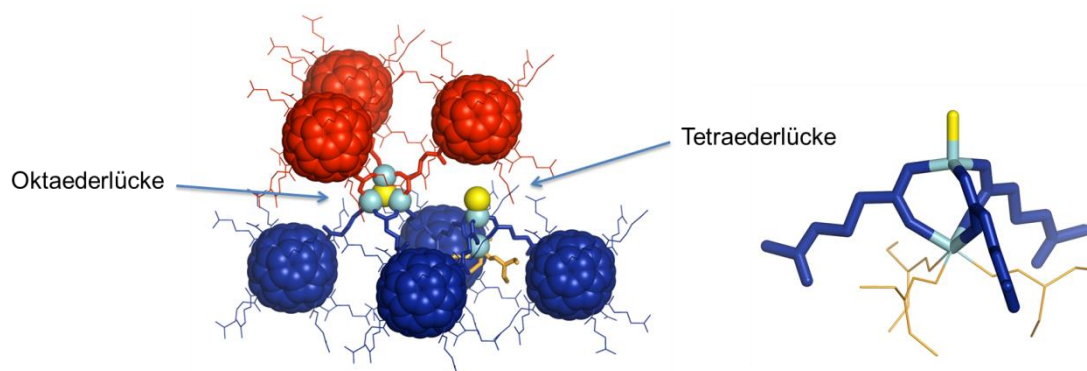


Abbildung 77: Der vollständige Zn_4O -Cluster der Oktaederlücke im Vergleich zum unvollständigen Zn_2O -Cluster der Tetraederlücke. Farbkode: O, gelb; Zn, türkis; DEF, orange.

Abbildung 78 zeigt die Bindungslängen der beiden Metallcluster die in **ZnC3** auftauchen.

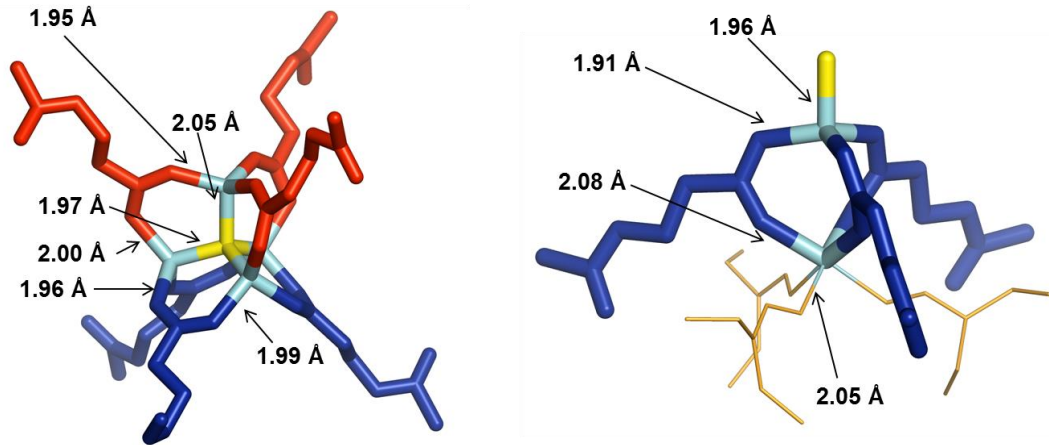


Abbildung 78: Bindungslängen der beiden Metallcluster von **ZnC3**.

In diesem Metallfullerenetzwerk sind nur wenige Diethylformamidmoleküle an der Koordination der unvollständigen Zinkcluster in den Tetraederlücken beteiligt. Da die verbleibenden Lösungsmittelmoleküle nicht koordiniert in den Poren des Netzwerkes vorliegen (kristallographisch nicht aufgelöst und Restelektronendichte durch Platon-SQUEEZE entfernt), sollte die Stabilität der bindenden Metallcluster nicht durch eine Aktivierung der Struktur herabgesetzt werden. Die Porenstruktur ist in Abbildung 79 gezeigt. Während die Fullerene innerhalb der Schicht durch die Metallcluster sehr dicht gepackt sind, so weist das Netzwerk zwischen den Schichten freie Hohlräume auf. Die Hohlräume der bindenden Metallcluster in den Oktaederlücken sind ähnlich zu einer Säulenhalle unterbrochen. Damit ergibt sich eine zweidimensionale Porenstruktur die entlang der c-Achse nicht durchgängig ist.

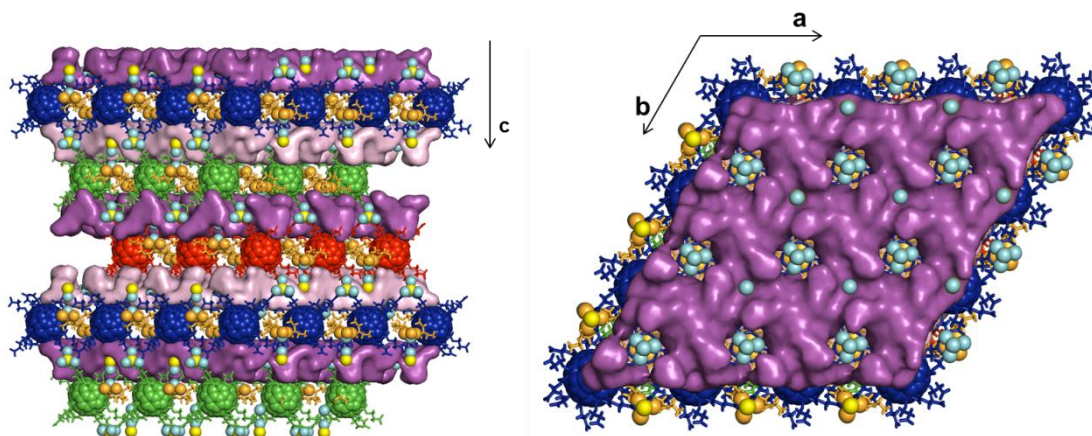


Abbildung 79: Darstellung der zweidimensionalen Poren in ZnC3 durch violette Oberflächen. Farbkode: O, gelb; Zn, türkis; DEF, orange.

Um das ungebundene Lösungsmittel aus den Poren zu entfernen, wurden Untersuchungen zur Aktivierung angestellt. Abbildung 80 zeigt eine Übersicht über die Pulverdiffraktogramme die in diesem Zusammenhang aufgenommen wurden. Es wurde jeweils ein kurzer Waschgang mit Dimethylformamid durchgeführt um die in den Poren zurückgebliebenen Edukte auszuwaschen. Daraufhin wurden die Kristalle durch dispergieren in verschiedenen flüchtigen Lösungsmitteln aktiviert. Während das Material nach dem kurzen Waschgang mit Dimethylformamid weitgehend die Reflexe des Rohprodukts im Pulverdiffraktogramm behält, kann mit zunehmender Polarität der verwendeten Lösungsmittel eine steigende Amorphisierung beobachtet werden. Nach der Aktivierung der Rohsubstanz mit Dimethylformamid und 1,4-Dioxan wurde ein Pulverdiffraktogramm erhalten, welches vergleichbar zu dem simulierten Spektrum ist und den Reflex bei 8.5° noch am deutlichsten behält. Diese Kristalle wurden für die Aufnahme einer BET-Adsorptionsisothermen[†] verwendet. Es konnte eine innere Oberfläche von $25 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt werden. Diese geringe innere Oberfläche könnte ein Grund davon sein, dass der Austausch und die Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum zu einer Kontraktion des zweidimensionalen Porensystems führen. Dass die Verknüpfungen des Netzwerkes aus flexiblen Armen bestehen, sollte für die vollständigen Zinkcluster in den Oktaederlücken kein Problem darstellen, da die Stabilität der Zn_4O -Cluster hinreichend bekannt ist. Da die Cluster der

[†] Alle Sorptionsmessungen wurden von M.Sc. Johannes Stangl im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum im Institut für Anorganische Chemie Würzburg durchgeführt.

Tetraederlücken aber nur für eine zweidimensionale Stabilität in der a-b-Ebene beitragen ist es von Nachteil, dass 56.2 % der Cluster in den Oktaederlücken unvollständig bleiben und keine echten Stützen in der kristallographischen c-Achse darstellen. Da die BET-Messung aus dem Vakuum heraus bis zu Normaldruck durchgeführt wurde, können die kontrahierten Poren durch das einströmende Messgas nicht wieder aufgebläht werden.

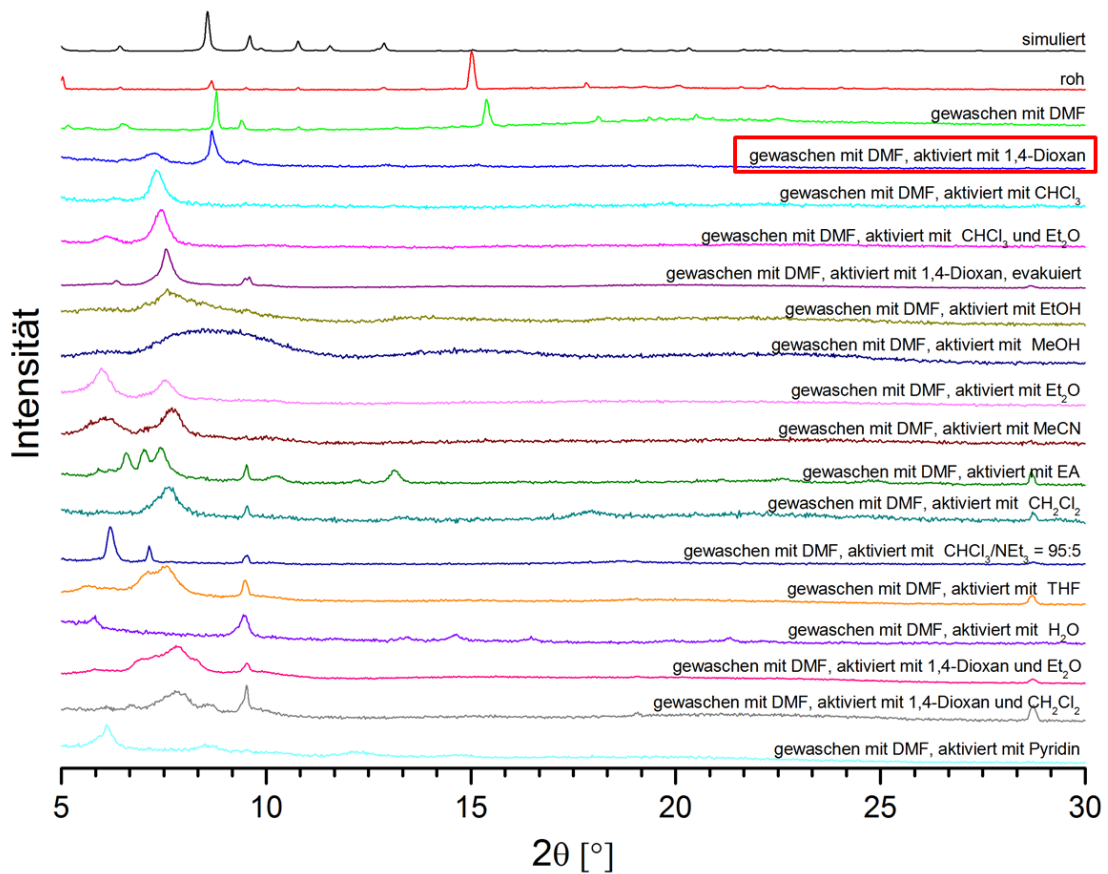
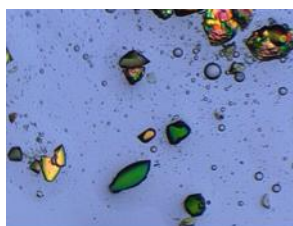


Abbildung 80: Pulverdiffraktogramme von den verschiedenen Wasch- und Aktivierungsuntersuchungen die mit dem Metallfullerenetzwerk ZnC_3 durchgeführt wurden und der Vergleich mit dem aus der Kristallstruktur berechnetem Pulverdiffraktogramm (schwarz) und dem nicht behandelten Rohprodukt (rot).

Eine weitere Strukturaufweitung der Zinkfullerenetzwerke konnte nicht untersucht werden, da die Verwendung der Dodekensäure **C4-H** mit 70 Äquivalenten des Zinksalzes in Diethylformamid und Trifluoressigsäure bei 55 $^\circ C$ zwar Einkristalle bildete, diese jedoch in der Röntgenstrukturuntersuchung nicht ausreichend weit streuten. Die ellipsoiden Kristalle sind in Abbildung 81 gezeigt.



ZnC4

Abbildung 81: Die ellipsoiden Einkristalle der Umsetzung von Zinknitrat-Hexahydrat mit dem Fullerenbaustein **C4-H** zeigen ein grünes Auslöschchen unter dem Polarisationsmikroskop.

Die Diskussion der Strukturparameter der Zink-Fullerenetzwerke zeigt, dass weder die Darstellung noch die Ausbildung der Netzwerke dem *Isoretikulären Prinzip* unterliegen. Der entscheidende Unterschied zu den von YAGHI *et al.* untersuchten isoretikulären Strukturen besteht in der Rigidität der verwendeten Bausteine. Von FÉREY *et al.* wurde bereits darauf hingewiesen, dass es bei der Einführung von flexiblen Bausteinen zu einer drastischen Änderung der Strukturparameter und zu einer Beschränkung der Anwendbarkeit des *Isoretikulären Prinzips* nur für rigide Bausteine kommt.^[228] Generell kann gesagt werden, dass bei den in dieser Arbeit untersuchten Metallfullerenetzwerken das *Isoretikuläre Prinzip* nicht anwendbar ist, obwohl auch Gemeinsamkeiten in den Strukturen gefunden werden können.

Die Strukturen, der bisher diskutierten Fullerenetzwerke **C2-H**, **C3-H**, **C4-H**, **ZnC2** und **ZnC3** sind in Abbildung 82 noch einmal zusammengefasst gezeigt. Ihr übergeordnetes Packungsverhalten wird maßgeblich von den großen Fullerenosphären und nur indirekt durch die Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen bestimmt. Es werden jeweils kubisch-dichteste Packungen ausgebildet, die teilweise, wie bei dem Netzwerk von **C4-H**, stark verzerrt vorliegen. Die Verzerrung korreliert mit der Verlängerung und der damit einhergehenden Steigerung der Flexibilität. Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungscluster der rein organischen Netzwerke lieferte dabei weitgehend identische Taschen wie beim Einbau der Metallclustern. Das bedeutet, dass die Dodekasäuren durch ihren sphärischen Grundkörper und der polaren Seitenarme strukturdirigierend sind und die verwendeten Cluster und Metalle lediglich die Dimensionen der Strukturen variieren können. In den traditionellen MOFs dagegen, sind vor allem die Koordinationseigenschaften der anorganischen Netzbestandteile für die Ausbildung der Struktur verantwortlich und die organischen Bausteine lediglich als Linker vorhanden. Da in den hier vorgestellten

Metallfullerenetzwerken Metall und organischer Ligand ihre Funktion tauschen, kann das neue Organisationsprinzip in dem der sterisch anspruchsvolle, dodekatopische organische Ligand die strukturdirigierende Wirkung übernimmt, als inverses MOF bezeichnet werden.

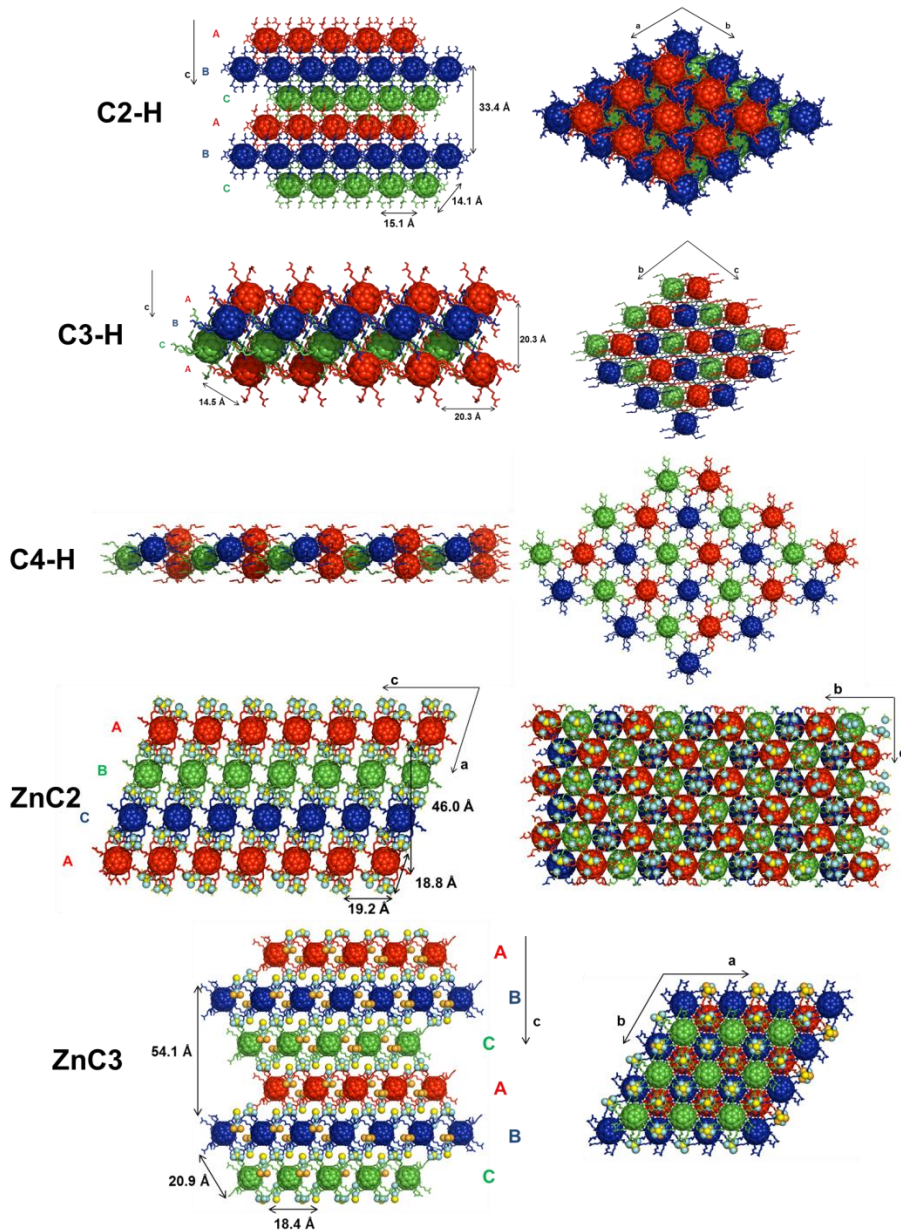


Abbildung 82: Übersicht über die Fulleren Wasserstoffbrücken- und Metallnetzwerke, bei denen das übergeordnete Strukturprinzip von den Fullerenengrundkörpern diktiert wird. Es wird jeweils eine kubisch-dichteste Packung der Fullerene eingenommen, die häufig verzerrt vorliegt.

Eine negative Auswirkung des vorgestellten Organisationsprinzips der Dodekasäuren sind die sehr labilen Netzwerkstrukturen. Einen Ausweg könnte die Verwendung von

anderen Metallionen oder Metallcluster liefern, welche eventuell stabilere Strukturen hervorbringen könnten.

4.3.3 Metallfullerennetzwerk CdC2

Von Cadmiumionen ist bekannt, dass sie mit Polycarboxylatliganden poröse MOFs bilden. Außerdem ist das zweiwertige Cadmiumion in der Lage, mit Carboxylatliganden vielseitige Koordinationsumgebungen zu erzeugen. Die Flexibilität reicht dabei von oligonuklearen^[229] über undekanuklearen^[230] Clustern, bis hin zu ausgedehnten, eindimensionalen Cadmiumketten^[231] als SBU. Um das Konzept der neuen fullerenhaltigen Liganden in der MOF-Synthese auf weitere Metalle auszudehnen, wurde daher auf Cadmiumacetat-Dihydrat als Metallsalz zur Darstellung von weiteren Metallfullerennetzwerken zurückgegriffen.

In einem Dimethylformamid/Wasser-Gemisch bildet die Dodekensäure **C2-H** mit Cadmiumacetat-Dihydrat als Ionenquelle bei Temperaturen zwischen 55 und 85 °C bereitwillig metallorganische Verbindungen, die als amorphes Pulver oder mikrokristalline Niederschläge, aus der Reaktionsmischung ausfallen. Die Zugabe von Essigsäure als Modulator erhöht in geringen Konzentrationen die Löslichkeit der Edukte, werden mehr als 30 Äquivalente in Bezug auf das Cadmium verwendet, wird die Ausbildung von Niederschlag und Kristallen jedoch vollständig unterdrückt. Das sorgfältige Einstellen der Konzentrationen von Edukten und Modulator Essigsäure ist also wieder essentiell für die Bildung von Einkristallen, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Eine kontrollierte Kristallisation des Metallfullerennetzwerkes **CdC2** gelang bei Raumtemperatur durch eine Phasendiffusion der Reaktionsteilnehmer, zwischen Dimethylformamid und Wasserphase nach einem Tag. Hierfür wurde die wässrige Phase, die die Metallsalze und Essigsäure enthält, vorsichtig mit der Dimethylformamidphase überschichtet, die den Fullerenliganden enthält. Das Volumenverhältnis von Dimethylformamid/Wasser beträgt 2:1. Mit dem Stoffmengenverhältnis von Cadmium-(II)-Ionen zum Fullerenbaustein **C2-H** von 2,4, einer Gesamtkonzentration von Cd^{2+} 11,9 mmol/L und 3,4 Äquivalenten Essigsäure konnten gelbe, plättchenförmige Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 83). Interessanterweise kommt es beim einfachen Lösen der

Edukte in einer Mischung aus beiden Lösungsmitteln erst nach einigen Wochen zur Nukleation und Ausbildung von Kristallen, deren Qualität für die Röntgenstrukturanalyse im Vergleich zur Kristallisation durch Phasendiffusion aber vermindert war.

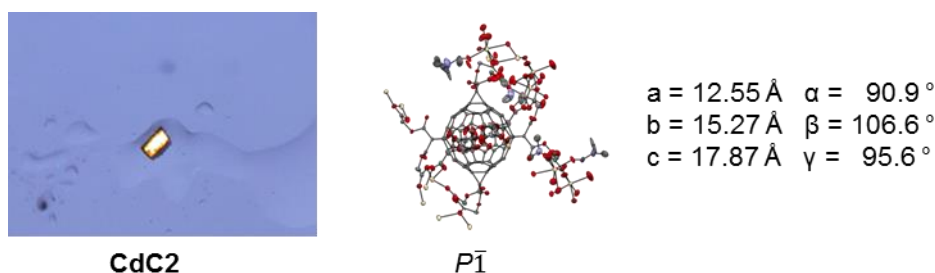


Abbildung 83: Einkristall des Metallfullerenetzwerkes **CdC2**; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot; N, violett; Cd, gelb. H nicht gezeigt.

Das Metallfullerenetzwerk **CdC2** hat die allgemeine Summenformel $[(\mathbf{C2})\text{Cd}_6(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus, was sich in der niedrigen Symmetrie des Monomers im Kristall widerspiegelt. Durch ein Inversionszentrum können jeweils zwei verschiedene Seitenarme ineinander überführt werden. Die Seitenarme sind in Abbildung 84 durch unterschiedliche Farben hervorgehoben, um die Symmetrie zu veranschaulichen.

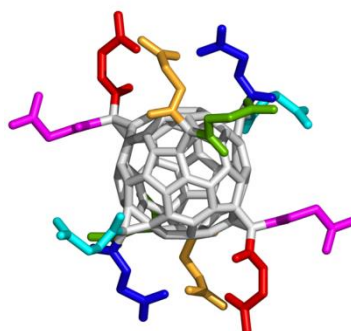


Abbildung 84: Monomer des Metallfullerenetzwerkes **CdC2**. Die Seitenarme, die durch das Inversionszentrum ineinander überführt werden können, sind in jeweils gleichen Farben dargestellt.

Das Metallfullerenetzwerk **CdC2** ist kein weiteres Beispiel für das in Kapitel 4.3.2 vorgestellte Organisationsprinzip des inversen MOFs. Vielmehr wird die Struktur von dem Metall dirigiert, indem die Fullerenbausteine an den „zick-zack“-förmigen Cadmium-Ketten als SBU koordinieren. Dabei werden abwechselnd zwei Dodekensäuren oberhalb und unterhalb der Kette über die Seitenarme der unteren

Fullerenhemisphäre, beziehungsweise der oberen Hemisphäre gebunden. Abbildung 85 zeigt die um eine Cadmiumkette auftretenden Koordinationsverhältnisse.

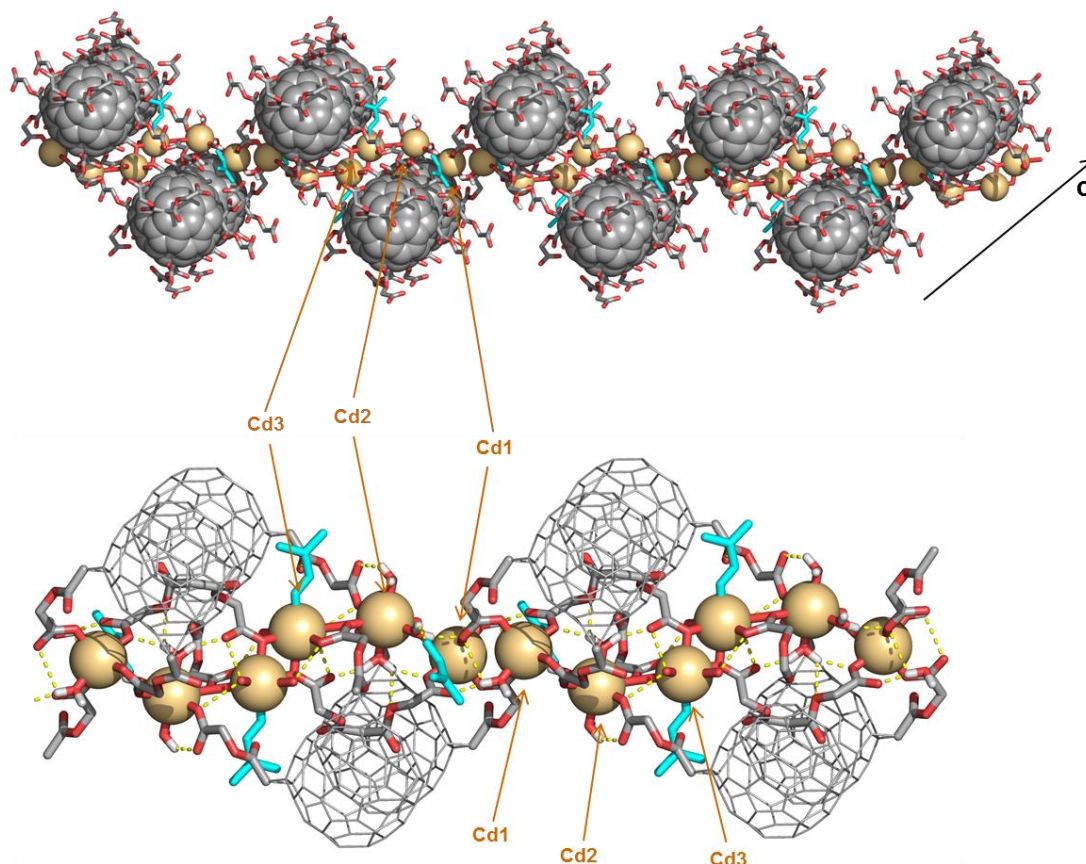


Abbildung 85: Oben: Darstellung aller Fullerenbausteine die durch eine Cadmiumkette koordiniert werden und die adsorbierten DMF-Moleküle in türkis. Unten: Cadmiumkette, bei der zur Übersichtlichkeit nur die relevanten Seitenarme gezeigt sind. Farbcode: C, H, grau; O, rot; Cd, hellbraun; DMF, türkis. Nichtpolare H ist nicht gezeigt.

Die Cadmiumkette selbst ist aus drei unterschiedlichen Cadmiumionen aufgebaut, die sich, durch Spiegelung an einem Inversionszentrum, immer wiederholen. Die Kette besteht also aus Cd1, Cd2, Cd3, Cd3, Cd2, Cd1 und so weiter. Cd1 (KZ: 5) bildet mit einem weiteren Cd1-Ion ein Dimer indem es durch zwei Seitenarme überbrückt wird. Es wird von zwei weiteren Carbonsäuren und einem Wassermolekül koordiniert. Cd2 (KZ: 6) wird von drei Seitenarmen und drei Wassermolekülen koordiniert. Bei Cd3 (KZ: 7) erfolgt wiederum die Ausbildung eines Dimers mit dem nachfolgenden Cd3. Es erfährt eine Koordination von drei Carbonsäuren über vier Carboxylsauerstoffe, einem Wassermolekül und einem Dimethylformamidmolekül. Bei der Organisation der Carbonsäuren kann eine Streckung der Seitenarme beobachtet werden, bei der Cd1

und Cd3 jeweils durch die zwei Carbonsäuren von einem Malonataddenden überbrückt werden.

Am Cd3 kann eine Fehlordnung mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit beobachtet werden, bei der ein Wassermolekül durch ein Dimethylformamidmolekül an der Koordinationsstelle ausgetauscht wird und die Koordination über den äußeren Seitenarm nur noch über einen Carboxylsauerstoff erfolgt (Abbildung 86b). Die Koordinationszahl ist also auf sechs vermindert. Abbildung 86c und d) zeigt die Cadmiumbindungsabstände für beide Fehlordnungen an.

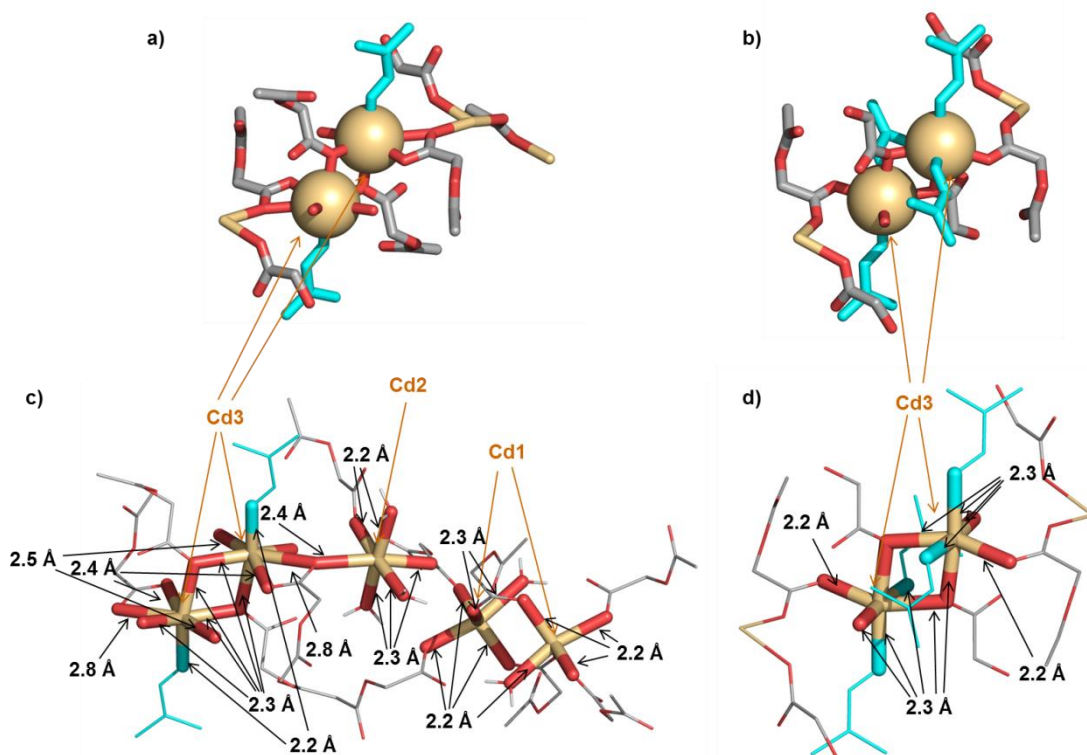


Abbildung 86: a) Cd3-Dimer. b) Fehlgeordnetes Cd3-Dimer. c) Bindungsabstände der Cd-Kette. d) Bindungsabstände des fehlgeordneten Cd3-Dimers.

Aus der alternierenden Koordination der Fullerenbausteine an die „Zick-zack“-Kette resultiert die Ausbildung von verschiedenen Poren. In Abbildung 87 ist das übergeordnete Netzwerk aus drei verschiedenen Richtungen ohne (a) und mit den darin enthaltenen Lösungsmittelmolekülen (b) gezeigt. Der Interfullerenabstand entlang der a-Achse beträgt 12.6 Å, der b-Achse 15.3 Å und der c-Achse 17.9 Å. Das Netzwerk weist jedoch in der a-c-Ebene seine größten Porenöffnungen auf, da die „Zick-zack“-Ketten in der b-c-Achse so liegen, dass sich die konvexen Stellen auf Grund der Symmetrie in den Poren befinden und diese somit einengen, obwohl der

Interfullerenenabstand dort am größten ist. Die Darstellung in Abbildung 87 macht deutlich, dass in Richtung der kristallographischen b-Achse ein Porensystem entsteht, welches nur durch adsorbierte Dimethylformamidmoleküle blockiert ist.

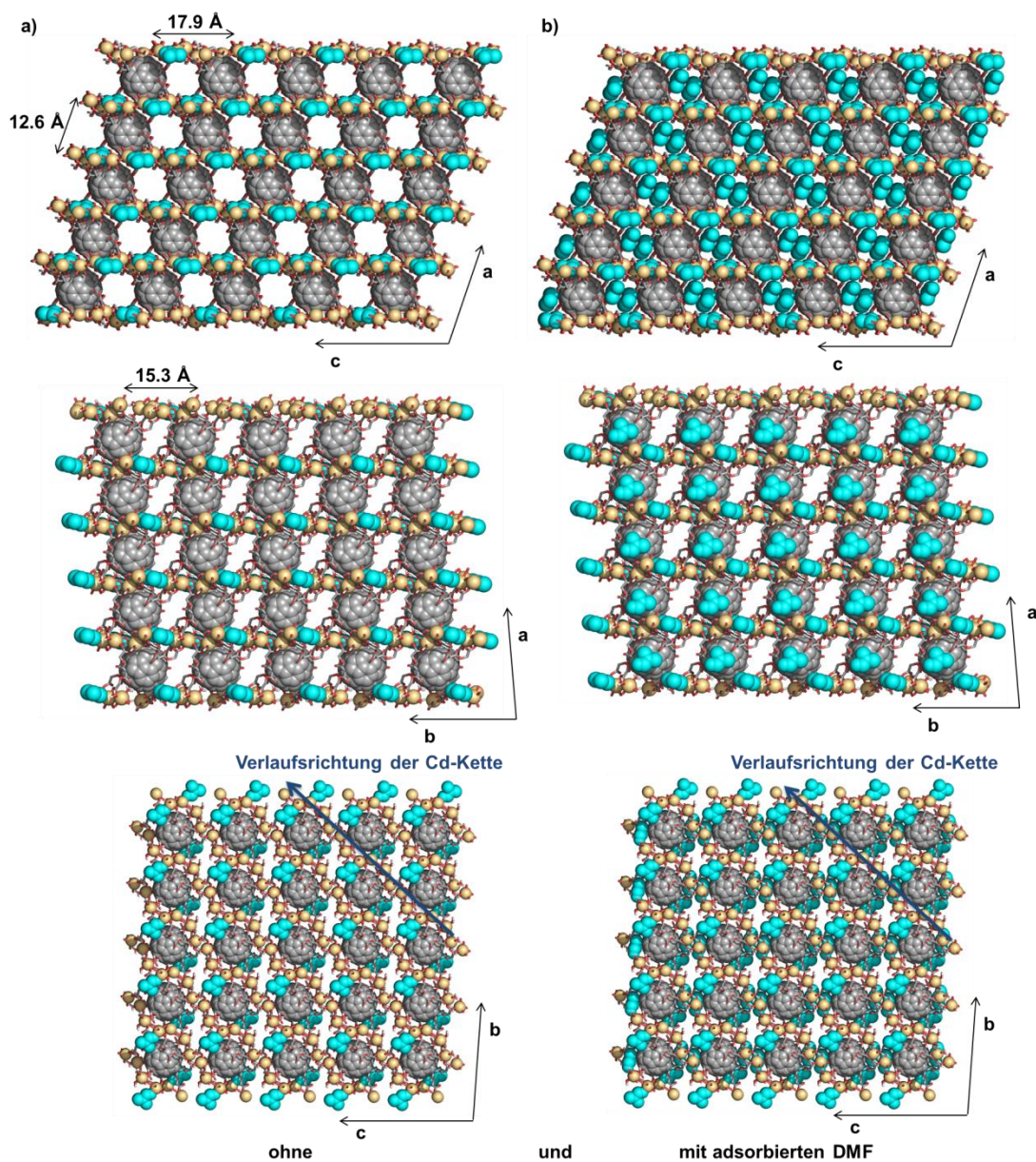


Abbildung 87: a) Gerüststruktur des Metallfullerenennetzwerkes CdC_2 ohne und b) mit den eingelagerten DMF-Molekülen. Farbcode: C, H, grau; O, rot; Cd, hellbraun; DMF, türkis.

Da die oben beschriebene Darstellung über die Phasendiffusionsmethode zwar messbare Einkristalle liefert, aber für die Darstellung von größeren Mengen CdC_2 nicht geeignet war, wurde ein Verfahren bei erhöhter Temperatur entwickelt. Hier wird die Kristallisation im Ofen bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ nach dem Durchmischen der Reaktionsmischung im Ultraschallbad durchgeführt. Bei dieser Methode ist eine

Zugabe von Essigsäure als Modulator nicht notwendig. Die resultierenden kleineren Kristalle sind zwar nicht zur Einkristallanalyse geeignet, die Pulverreflexe sind jedoch weitgehend vergleichbar mit dem simulierten Spektrum (siehe Abbildung 88) und die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

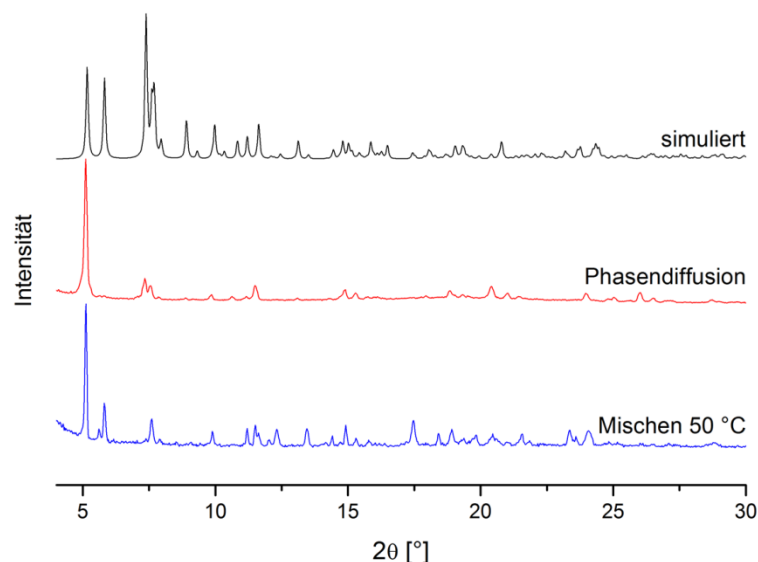


Abbildung 88: Pulverdiffraktogramme von **CdC₂**, dargestellt durch Phasendiffusion und der hochskalierten Variante bei 50 °C und Vergleich mit dem aus der Einkristallstruktur simulierten Diffraktogramm.

Der fehlende Reflex bei 6° des Diffraktogrammes der Phasendiffusionsmethode ist wahrscheinlich auf die starke Anisotropie der **CdC₂**-Kristalle zurückzuführen, während die Methode im Ofen bei 50 °C sehr viel kleinere Kristalle und damit eine viel homogenere Pulverprobe produziert.

Obwohl die Kristallstruktur nur je ein Dimethylformamidmolekül pro Monomer aufgelöst zeigt, so verblieb nach dem Lösen der Kristallstruktur eine Restelektronendichte zurück, die den ungeordneten Lösungsmittelmolekülen in den Poren entsprechen und mit der SQUEEZE-Funktion entfernt wurde. Um das Lösungsmittel aus den Poren des Metallfullerennetzwerkes zu entfernen wurden Aktivierungsstudien durchgeführt, bei denen zuerst ein Waschgang mit dem Lösungsmittelgemisch der Reaktion, Dimethylformamid/Wasser (2:1), durchgeführt wurde um eventuell vorhandene Edukte zu entfernen. Anschließend wurden die Kristalle über verschiedenen Lösungsmitteln einen Tag lang suspendiert. Die Pulverdiffraktogramme werden in Abbildung 89 mit dem aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm verglichen. Während der erste Reflex bei 5° durch die

Behandlung mit den Lösungsmitteln nicht mehr detektiert wird, so können die weiteren charakteristischen Reflexe bei 6° und 7° durch Tetrahydrofuran und Aceton weitgehend erhalten werden. Die Behandlung mit Ethanol und Dichlormethan führt zu einer Reflexverbreiterung und zur Amorphisierung. Da die Kristallinität der Probe nach der Aktivierung mit Aceton am höchsten erschien, wurde mit einem weiteren Austauschschritt fortgefahren. Hier liefert Diethylether gegenüber Pentan die schärferen Reflexe.

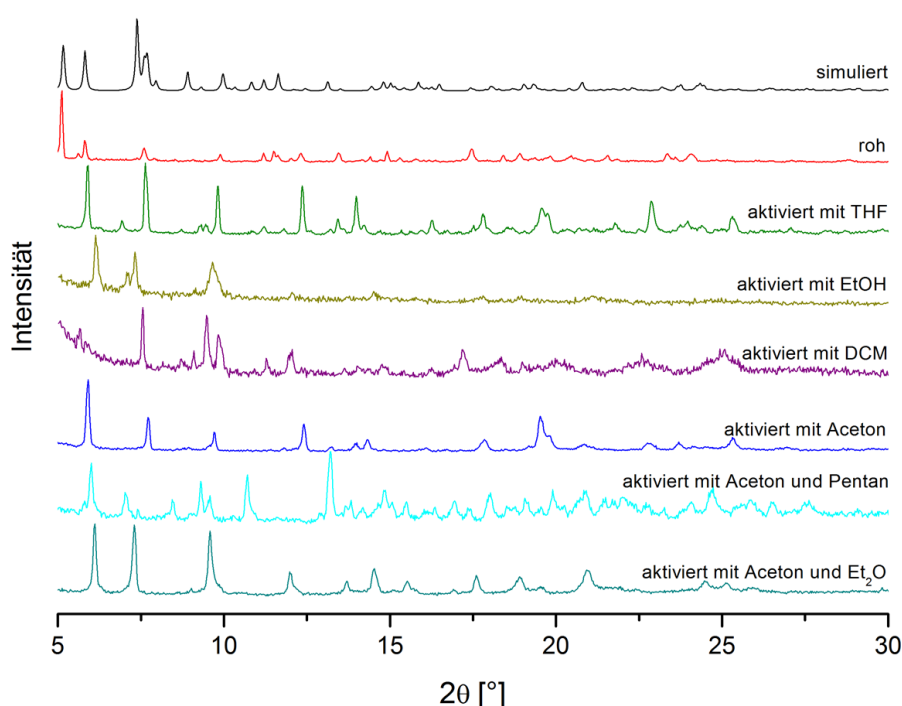


Abbildung 89: Vergleich der Pulverdiffraktogramme vor und nach dem Aktivieren mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Die anschließende Messung der BET-Adsorptionsisothermen wurde von dem porösen Material nach der Aktivierung mit Aceton und Diethylether und anschließender Trocknung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Oberfläche von **Cdc2** konnte zu $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Dieser für einen porösen Feststoff sehr niedrige Wert kann dadurch erklärt werden, dass die flexiblen Seitenarme der Dodekensäure die Struktur im Unterdruckbereich nicht stabilisieren können. Eine Veränderung der Gitterparameter des Netzwerkes wird durch die Verschiebungen der Reflexe im Pulverdiffraktogramm schon bei einem Austausch der Lösungsmittel sichtbar. Wird das Material bei der Adsorptionsmessung vollständig evakuiert, kollabiert das

Netzwerk und kann durch das einströmende Messgas nicht wieder hergestellt werden, da die Messung nur bis zum Normaldruck durchgeführt werden kann.

4.3.4 Metallfullerennetzwerk CdC4^\dagger

Da die Umsetzung der nächst größeren Dodekensäure **C3-H** mit dem Cadmiumsalz keine kristallinen Resultate lieferte, wurde mit der Dodekensäure **C4-H** als Baustein fortgefahren. Durch die Phasendiffusion von Cadmium(II)-acetat in Wasser mit **C4-H** in Dimethylformamid konnte ein weiteres Metallfullerennetzwerk **CdC4** erhalten werden. Es wurde durch die Variation der Stöchiometrien gezeigt, dass ein Stoffmengenverhältnis von Cadmiumionen zum Baustein **C4-H** von 7:1, mit dem Zusatz von Essigsäure mit einem Stoffmengenverhältnis von **C4-H** zur Essigsäure von 6:1, zu sehr guten Einkristallen des Metallfullerennetzwerkes **CdC4** führt. Die Gesamtkonzentration an Cadmiumionen beträgt dabei für eine optimale Konzentration $8.7 \mu\text{mol/L}$. Der Zusatz von Essigsäure ist auch hier nötig, da ein Weglassen zum Ausfällen des Cadmiumsalzes führt. In Abbildung 90 sind die bläulich-gelben, stäbchenförmigen Einkristalle von **CdC4** mit einem hexagonalen Querschnitt gezeigt.

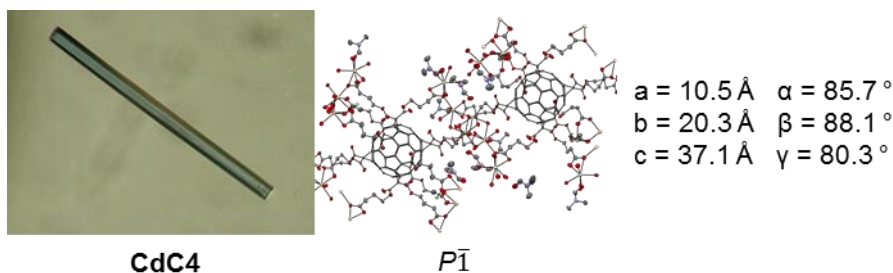


Abbildung 90: Einkristalle des Metallfullerennetzwerkes **CdC4**; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot; N, violett; Cd, gelb. H nicht gezeigt.

Das Netzwerk **CdC4** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit der allgemeinen Summenformel $[(\text{C4})_2\text{Cd}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{DMF})_4] \cdot (\text{DMF})_{12}$ aus. Die Elementarzelle ist mit einer Längsachse von $c = 37.1 \text{ \AA}$ so groß, da zwei unterschiedliche monomere Fullerenbausteine in dem Netzwerk vorhanden sind. Die beiden Monomere sind in

[†]Die Forschungsergebnisse dieses Unterkapitels wurden teilweise in der Bachelorarbeit von CHANTAL ROGER aus Kaufbeuren (Würzburg 2016) vorgelegt.

Abbildung 91 zeigt. Die Orientierung der Carbonsäuren ist in beiden grundsätzlich gleich, die genaue Anordnung der Seitenarme unterscheidet sich jedoch marginal, da die langen $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{COO}^-$ Seitenarme sehr viele Freiheitsgrade in ihrer konformellen Anordnung aufweisen.

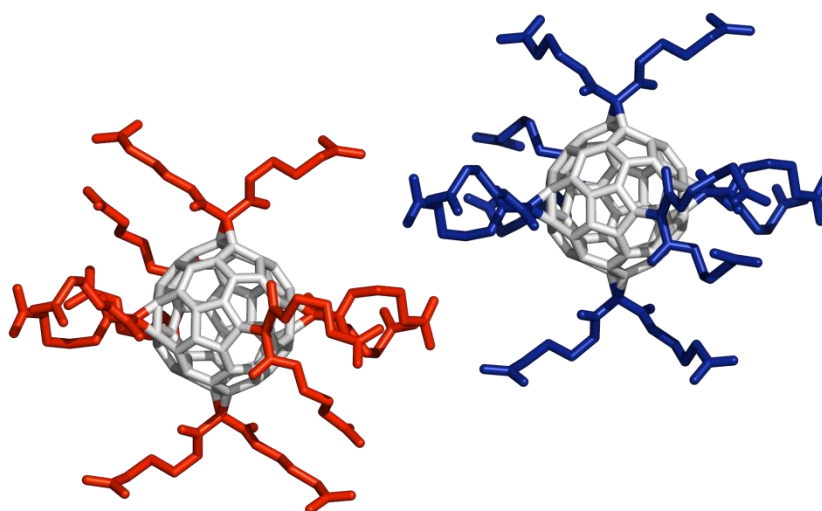


Abbildung 91: Die beiden unterschiedlichen monomeren Fullereneinheiten aus dem Metallfullerenetzwerk **CdC4**. Bis auf wenige Abweichungen in den aliphatischen Ketten ist die grundlegende Orientierung der Carbonsäuren gleich.

Abbildung 92 zeigt das übergeordnete Packungsmuster des Metallfullerenetzwerkes. Bei Betrachtung der einzelnen Fullereneinheiten fällt die Analogie zu dem Wasserstoffbrückennetzwerk von **C4-H** auf, da die Seitenarme in der b-c-Ebene flach aufgespannt vorliegen und sich die Fullerengerüste in Richtung der a-Achse bis auf 4.1 \AA sehr nahe kommen. Der Zusammenhalt der Struktur erfolgt aber nicht über Wasserstoffbrückenbindungen, sondern analog zu dem Netzwerk von **CdC2**, durch die Koordination zwischen linearen Cadmiumsträngen, welche die Seitenarme aufspannen. Die strukturdirigierenden Metallstränge verlaufen dabei in Richtung der c-Achse jeweils zwischen den verschiedenen Monomeren und verbinden die beiden Fullereneinheiten abwechselnd. Dabei entstehen so wie bei einer Leiter zwischen den einzelnen Sprossen Hohlräume. In Abbildung 92 ist unten links in hellblauen und hellroten Oberflächen die Füllung der Poren mit Lösungsmittelmolekülen dargestellt. Dabei sind pro Formeleinheit 14 Wasser- und vier Dimethylformamidmoleküle an der Clusterbildung beteiligt und zwölf Dimethylformamidmoleküle in den Poren eingelagert.

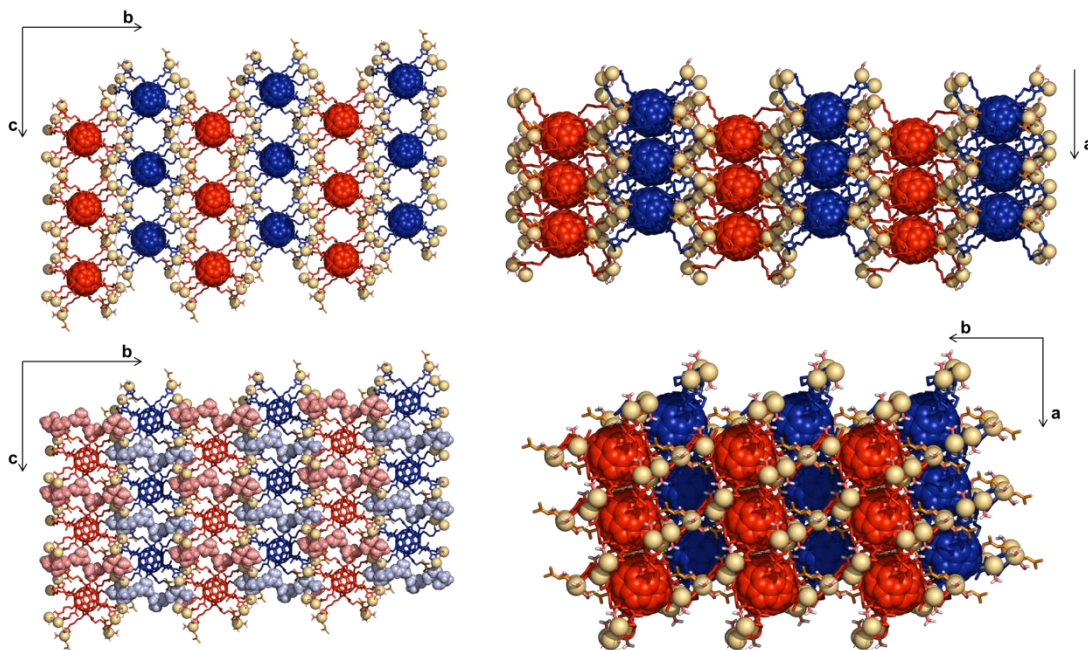


Abbildung 92: Das Metallfullerenetzwerk **CdC4** in der b-c-Ebene ohne und mit eingelagertem Lösungsmittel als pastellfarbene Oberflächen (links) und Seitansicht in der a-c- und a-b-Ebene (rechts). Farbkode: H, grau; O, rot; Cd, hellbraun; DMF, orange; unpolarer H ist nicht gezeigt.

Der „zick-zack“-förmige Cadmiumcluster ist in Abbildung 93 gezeigt. Die eindimensionale Metallkette ist ähnlich wie bei **CdC2** aus sechs kristallographisch unterscheidbaren Cadmiumionen aufgebaut, die sich wiederholen. Dabei sind alle Ionen siebenfach koordiniert, außer Cd3 welches eine sechsfache Koordination aufweist. Die siebenfache Koordination ist für Cadmium(II) nicht ungewöhnlich, es sind mehrere metallorganische Polymere bekannt.^[232-233] Vermutlich ist die Heptakoordination an Cd3 aus sterischen Gründen nicht möglich, da hier die Koordination von fünf verschiedenen Seitenarmen erfolgt, die sterisch sehr anspruchsvoll sind. Die anderen, siebenfach koordinierten, Cadmiumionen werden hingegen nur von zwei, beziehungsweise vier verschiedenen Carbonsäuren koordiniert. Cd1 wird auf der konvexen Seite der „Zick-zack“-Kette von zwei Seitenarmen über je zwei Sauerstoffe der Carbonsäuren koordiniert. Zwei Wassermoleküle und ein Dimethylformamidmolekül vervollständigen die Heptakoordination. Cd2 erfährt die Koordination auf der konvexen Seite von drei verschiedenen Carbonsäuren mit insgesamt vier Sauerstoffen und einem Wassermolekül. An der konkaven Seite koordiniert eine Carbonsäure mit beiden Sauerstoffatomen. Cd3 erfährt die Koordination, wie bereits erwähnt, von fünf

verschiedenen Carbonsäuren mit insgesamt sechs Sauerstoffatomen. Cd4 hat ähnliche Koordinationsumgebung wie Cd1, jedoch annähernd spiegelverkehrt entlang der c-Achse. Cd5 und Cd6 werden von beiden Seiten jeweils von einem Malonataddenden und somit von vier Carbonsäuren und je einem Wassermolekül koordiniert. Die koordinierten Wassermoleküle bilden jeweils zu benachbarten Sauerstoffatomen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Bindungslängen der Metallbindungen sind in Abbildung 94 gezeigt.

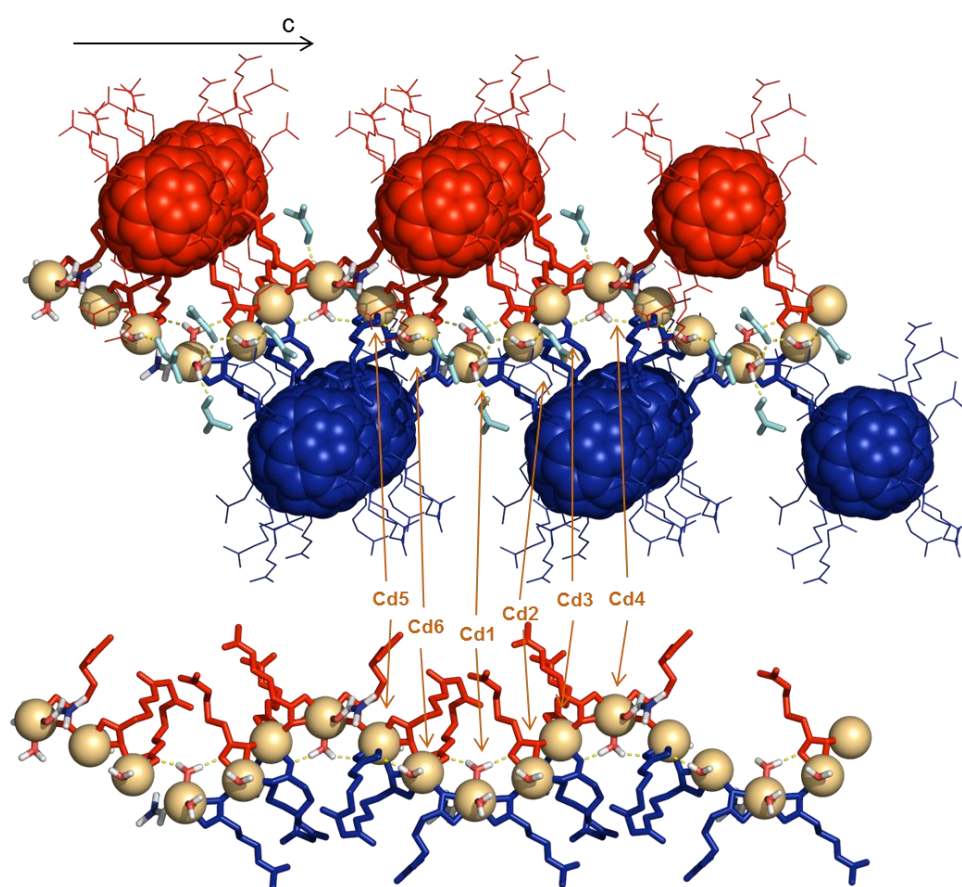


Abbildung 93: Ausschnitt des zick-zack-förmigen Cadmiumclusters und dessen Koordinationsumgebung, eingelagerte DMF-Moleküle sind türkis gefärbt (oben). Isolierte Betrachtung der eindimensionalen Cadmiumkette (unten). Die H-Brücken sind gestrichelt gezeigt. Farbkode: C, H, grau; O, rot; Cd, hellbraun; N, blau; unpolarer H ist nicht gezeigt.

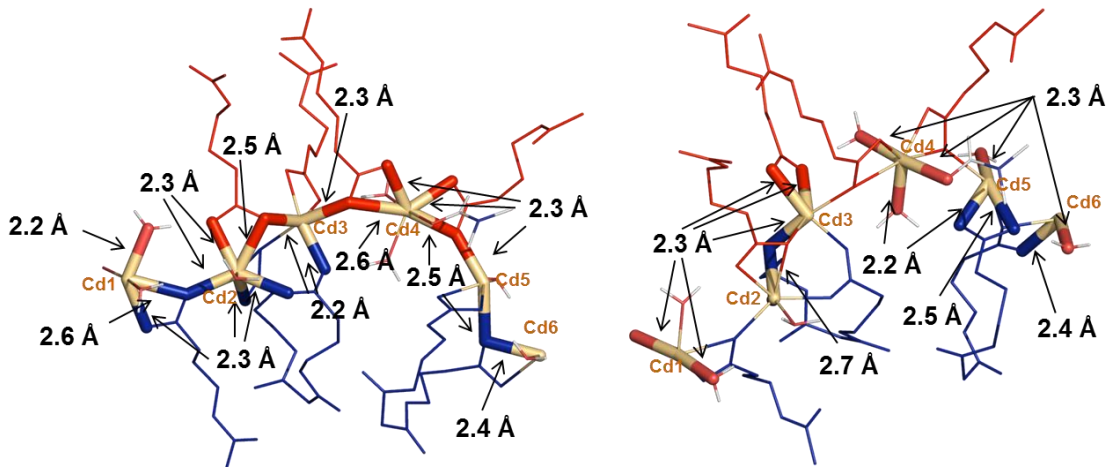


Abbildung 94: Bindungslängen zwischen Liganden und der Cd-Kette in **CdC4**.

Die alternierende Koordination der Fullerenbausteine an der Cadmiumkette bewirkt analog zu dem Netzwerk von **CdC2** die Ausbildung einer Porenstruktur, die in Abbildung 95 gezeigt ist. Auf Grund der beiden unterscheidbaren Monomere existieren auch zwei unterscheidbare Poren. Die Abstände der Fullerenene in der b-c-Ebene betragen 21.5 Å, beziehungsweise 21.7 Å und sie spannen somit eine 13.2 Å weite Pore auf. Der Interfullerenabstand in Richtung der a-Achse beträgt nur 10.5 Å. Das eindimensionale Porensystem macht einen sinnvollen Vergleich mit dem Cadmiumnetzwerk **CdC2** nicht möglich. Auch ein Vergleich mit dem metallfreien Netzwerk von **C4-H** ist nicht sinnvoll, da das Packungsverhalten der beiden interpenetrierenden Netzwerke verschieden ist. Das mit Dimethylformamid gefüllte Porensystem von **CdC4** ist in der Abbildung 95 unten mit einer grauen Oberfläche dargestellt.

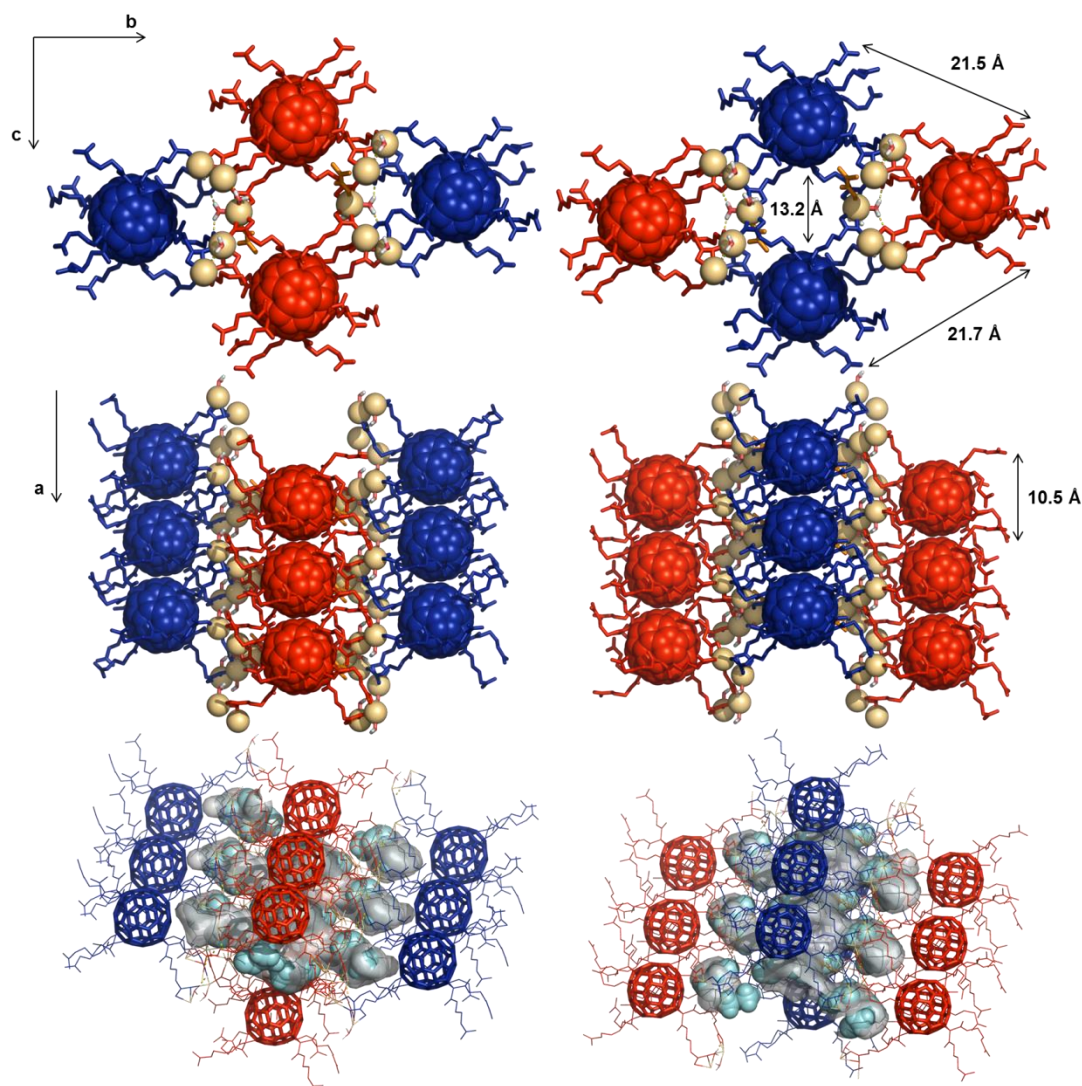


Abbildung 95: Darstellung der beiden unterschiedlichen Poren in der b-c-Ebene (oben), in Blickrichtung der a-Achse (mitte) und Seitansicht mit Hervorhebung des frei zugänglichen Porenvolumens als graue Oberfläche (unten). Farbkode: H, grau; O, rot; Cd, hellbraun; DMF, türkis; unpolarer H ist nicht gezeigt.

Da die Poren durchgängig sind, sollten die Dimethylformamidmoleküle aus dem Netzwerk, die nur über Wasserstoffbrückenbindungen koordinieren, eventuell durch Aktivierung entfernbar sein. Hierfür wurden die Pulverdiffraktogramme nach verschiedenen Aktivierungsmethoden mit dem aus der Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogramm verglichen (siehe dazu Abbildung 96). Die Diffraktogramme sind zwar nicht deckungsgleich, die Abweichungen zwischen simuliertem und nichtaktiviertem Diffraktogramm können jedoch vermutlich mit dem großen Temperaturunterschied von 200 K zwischen der Einkristall- und der Pulvermessung erklärt werden. Da es sich erneut um ein flexibles Netzwerk handelt,

wirkt sich der Temperaturunterschied auch stark auf die Reflexverschiebung aus. Die fehlenden Reflexe sind wahrscheinlich der starken Anisotropie geschuldet, die durch das lineare Kristallwachstum zu langen Stäbchen resultiert. Eine Aktivierung mit Diethylether und Tetrahydrofuran führt lediglich zu einer geringen Reflexverbreiterung. Die Verwendung von Dichlormethan hingegen führt zu einer starken Phasenänderung und zur Detektion eines neuen Reflexes bei 21° .

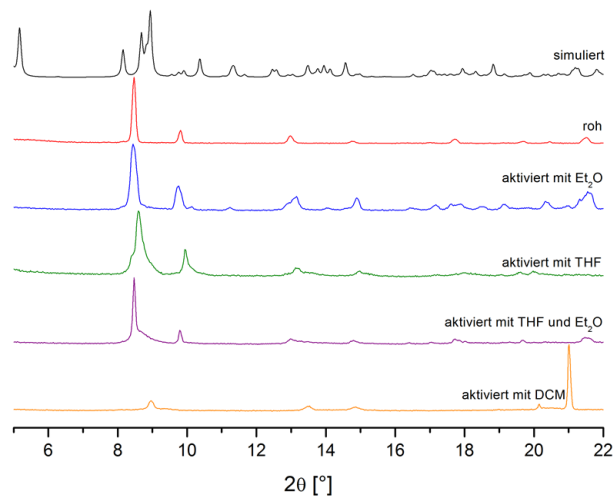


Abbildung 96: Pulverdiffraktogramme des Metallfullerenetzwerkes **CdC4** simuliert aus den Einkristallstrukturdaten, nach der Synthese (roh) und nach Aktivierung mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Daher erfolgte die erste Aktivierung der Kristalle zuerst mit Tetrahydrofuran, da dieses als polares Lösungsmittel das eingelagerte Dimethylformamid besser herauslösen kann. Zur weiteren Aktivierung wurde Diethylether verwendet, da es den höheren Dampfdruck und niedrigeren Siedepunkt besitzt und somit leichter aus den Poren zu entfernen ist. Nach dem Lösungsmittelaustausch wurde die Probe bei 35°C im Hochvakuum aktiviert und eine BET-Adsorptionsisotherme mit Stickstoff aufgenommen (siehe Abbildung 97). Die innere Oberfläche von **CdC4** wurde hierbei zu $29\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt.

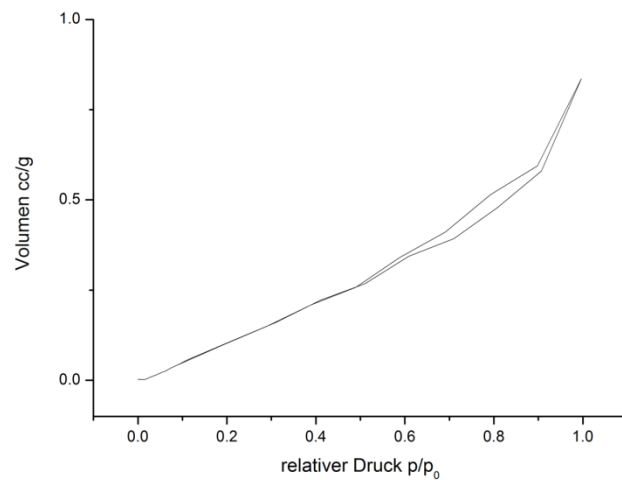


Abbildung 97: Stickstoff-Adsorptionsisotherme von dem mit THF und Et₂O aktivierten Metallfullerenetzwerk CdC₄. Zu sehen ist die Adsorption und Desorption des Gases mit einer leichten Hysterese.

Nach der Messung wurde das Pulverdiffraktogramm aus Abbildung 98 zur Strukturkontrolle aufgenommen. Da eine deutliche Amorphisierung des Netzwerkes zu sehen ist, kann die Struktur unter den extremen Unterdruckbedingungen die Stabilität der Poren nicht aufrechterhalten. Wurde die Substanz bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C gemessen, ist die BET-Adsorptionsisotherme nicht mehr auswertbar. Vermutlich kommt es dann zu einem vollständigen Kollabieren der Struktur.

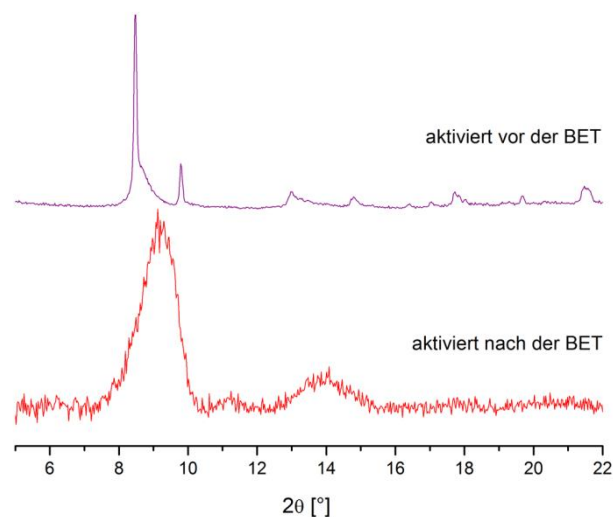


Abbildung 98: Vergleich der Pulverdiffraktogramme vor und nach der Aktivierung im Hochvakuum bei 35 °C und der BET-Messung.

Die starke Tendenz von Cadmium kettenförmige Cluster zu bilden dominiert die beiden Metallfullerennetzwerke **CdC2** und **CdC4**. Eine strukturdirigierende Wirkung der organischen Fullerenbausteine, wie bei den vorher untersuchten Netzwerken, ist hier nicht mehr zu beobachten. Die Seitenarme werden lediglich durch die Koordination mit den Cadmiumketten aufgespannt. Dass trotzdem poröse Strukturen entstehen ist vermutlich auf den sterischen Anspruch der Fullerenosphären zurückzuführen. Da die Carbonsäuren mit den Cadmiumionen sehr bereitwillig Bindungen ausbilden, werden somit die Seitenarme der Monomere in Form gestreckt, während die großen Sphären eine zu enge Packung verhindern.

4.3.5 Metallfullerennetzwerk CuC2

Kupfer ist ebenfalls dafür bekannt, stabile MOFs mit Carboxylatliganden zu bilden.^[234-236] Die bevorzugte Koordinationsgeometrie der kupferhaltigen SBUs ist das Dikupfer(II)-Tetracarboxylat, das auch als Kupfer-*paddlewheel*-cluster bekannt ist. Die Grundstruktur ist einem Schaufelrad ähnlich, bei dem die beiden Kupferionen die Achse und die vier Carboxylatgruppen die Schaufelblätter darstellen. Daraus ergibt sich eine tetratope SBU für Carbonsäuregruppen.

Für die Umsetzung mit der Dodekäsäure **C2-H** wurde als Kupferquelle $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und unterschiedliche Mischungen aus Dimethylformamid/Wasser, Dimethylformamid/Aceton und Ethanol/Wasser bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C eingesetzt. Hierbei führte eine Zugabe von Essigsäure als Modulator jeweils zu blaugrünen Niederschlägen und kleinen Kristallen, die auf eine Bildung von Kupfer(II)-Acetat, Grünspan, zurückzuführen ist. Ein Erhitzen ohne Zugabe von Essigsäure führte in Ansätzen mit verschiedenen Konzentrationen häufig zu einer Bildung von kleinen, plättchenförmigen, gelbgrünen Kristallen. Mittels Röntgenstrahlung vermessbare, größere Kristalle konnten jedoch erst durch eine Grenzflächendiffusion erhalten werden. Hierfür wurden sechs Äquivalente $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in einem Teil Wasser mit einer Lösung aus einem Äquivalent **C2-H** in zwei Teilen Dimethylformamid vorsichtig überschichtet und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Gesamtkonzentration der Kupferionen beträgt dabei 0.01 mol/L.

Nach sechs Tagen konnten die gelbgrünen, stäbchenförmigen Kristalle aus Abbildung 99 erhalten werden.

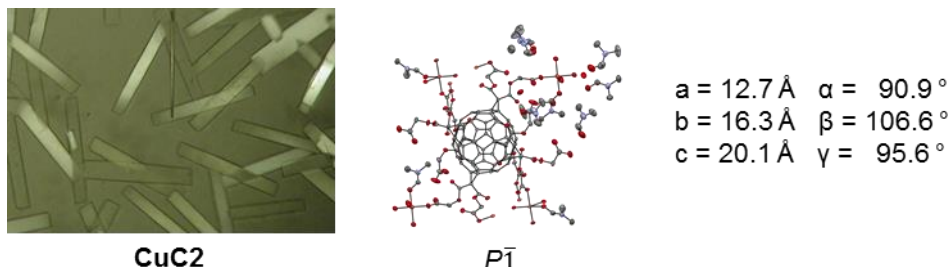


Abbildung 99: Durch Grenzflächendiffusion erhaltene Kristalle des Metallfullerenetzwerkes **CuC2**; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbenkode: C, grau; O, rot; N, violett; Cu, orange. H sind nicht gezeigt.

Das Metallfullerenetzwerk **CuC2** kristallisiert hier in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Cu}_2(\text{C}_2)(\text{H})_4(\text{DMF})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ aus. Die Elementarzelle enthält nur ein Monomer, bei dem die Seitenarme durch ein Inversionszentrum ineinander überführt werden können. Die symmetrischen Seitenarme sind in Abbildung 100 gleich eingefärbt.

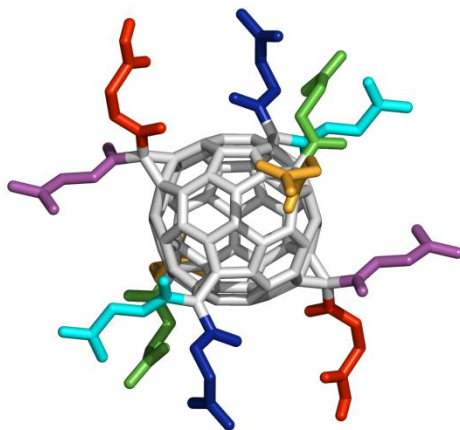


Abbildung 100: Der monomere Baustein in dem Metallfullerenetzwerk **CuC2**.

Durch die Umsetzung von **C2-H** mit Kupfer-(II)-Ionen erfolgt eine zweidimensionale Metallkoordination in der a-b-Ebene mit einem Interfullerenabstand von 20.9 Å. Die einzelnen Ebenen sind in Richtung der c-Achse ineinander verzahnt und über supramolekulare Bindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk ausgeweitet. In dieser Richtung beträgt der Abstand zwischen den Fullerenen 20.1 Å. Abbildung 101 zeigt den Aufbau der dreidimensionalen Struktur.

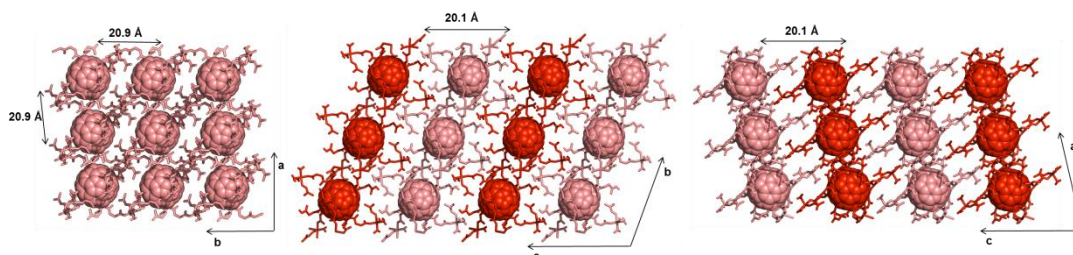


Abbildung 101: Das metallverknüpfte, zweidimensionale Netzwerk **CuC2** in der a-b-Ebene und seine Anordnung in drei Dimensionen durch eine supramolekulare Verzahnung in Richtung der c-Achse.

Die Koordinationsverhältnisse innerhalb einer a-b-Schicht sind im Detail in Abbildung 102 gezeigt. Es werden zwar auch wie bei den literaturbekannten Kupfer-*paddlewheel*-Clustern vier Dodekensäuren über ein Kupferdimer koordiniert, die Verknüpfung ist jedoch trotzdem grundverschieden. Jeweils zwei diagonal gegenüberliegenden Fullerene bilden mit je zwei Armen einen Metallzyklus aus (siehe Abbildung 102 unten, rechts).

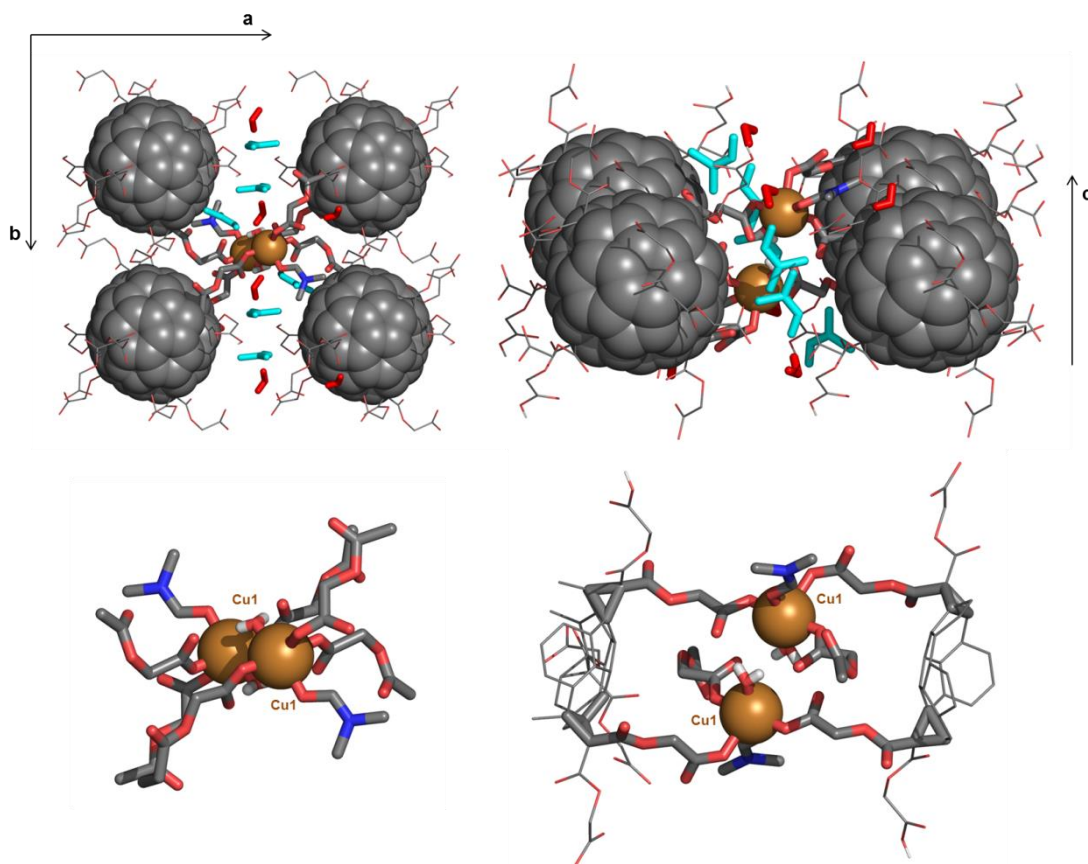


Abbildung 102: Darstellung der Koordinationsverhältnisse von **CuC2** innerhalb der a-b-Ebene. Farbcode: C, grau; H, weiß; O, rot; N, blau; Cu, braun; nichtkoordiniertes DMF türkis, nichtkoordiniertes Wasser rot.

Von den anderen beiden Bausteinen ist jeweils nur ein Carboxylat an der Koordination beteiligt. Die übrigen Koordinationsstellen des oktaedrischen Kupfers sind durch ein Dimethylformamid- und ein Wassermolekül abgesättigt, welche jeweils über das Sauerstoffatom koordinieren. Die Zwischenräume sind mit weiteren Wasser- und Dimethylformamidmolekülen besetzt. Insgesamt finden sich pro **C2**-Baustein 14 Dimethylformamid- und zwölf Wassermoleküle.

Abbildung 103 beschreibt die supramolekulare Packung in Richtung der c-Achse. In dieser Richtung wird der dimere Kupfercluster, der für die zweidimensionale Koordination in der a-b-Ebene verantwortlich ist und aus zwei inversionssymmetrischen Kupferionen Cu1 besteht, formal zu einem tetrameren Cluster aufgeweitet. Jeweils links und rechts des Dimers koordiniert ein weiteres Kupferion Cu2. Diese terminalen Kupferionen werden jeweils von einer Carbonsäure, einem Dimethylformamidmolekül und drei Wassermolekülen koordiniert. Die Wassermoleküle sind für den intermolekularen Zusammenhalt durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den benachbarten Carboxylgruppen verantwortlich. Hierzu bilden die Protonen von zwei koordinierten Wassermolekülen mit einem Seitenarm des benachbarten dimeren Clusters Wasserstoffbrückenbindungen aus und eine Bindung wird durch ein freies Wassermolekül zum Dimethylformamid-Sauerstoffatom überbrückt. Die Koordination auf der anderen Seite des Dimers erfolgt entsprechend spiegelbildlich. Die beiden tetrameren Cluster werden jeweils durch eine umarmende Koordination von je einem Malonat verbunden. Also Cu2 mit Cu1 des zweiten tetrameren Clusters und Cu1 mit Cu2 des anderen tetrameren Clusters.

Da der Zusammenhalt der a-b-Schichten nur über Wasserstoffbrückenbindungen verläuft, handelt es sich bei **CuC2** um ein zweidimensionales metallorganisches Polymer. Dabei fallen besonders die vielen Wasserstoffbrückenbindungen auf, die die koordinierten Wassermoleküle untereinander und zu den Kupferionen ausbilden. Die Länge der H-Brückenbindungen variiert dabei von 1.8 Å bis 2.5 Å.

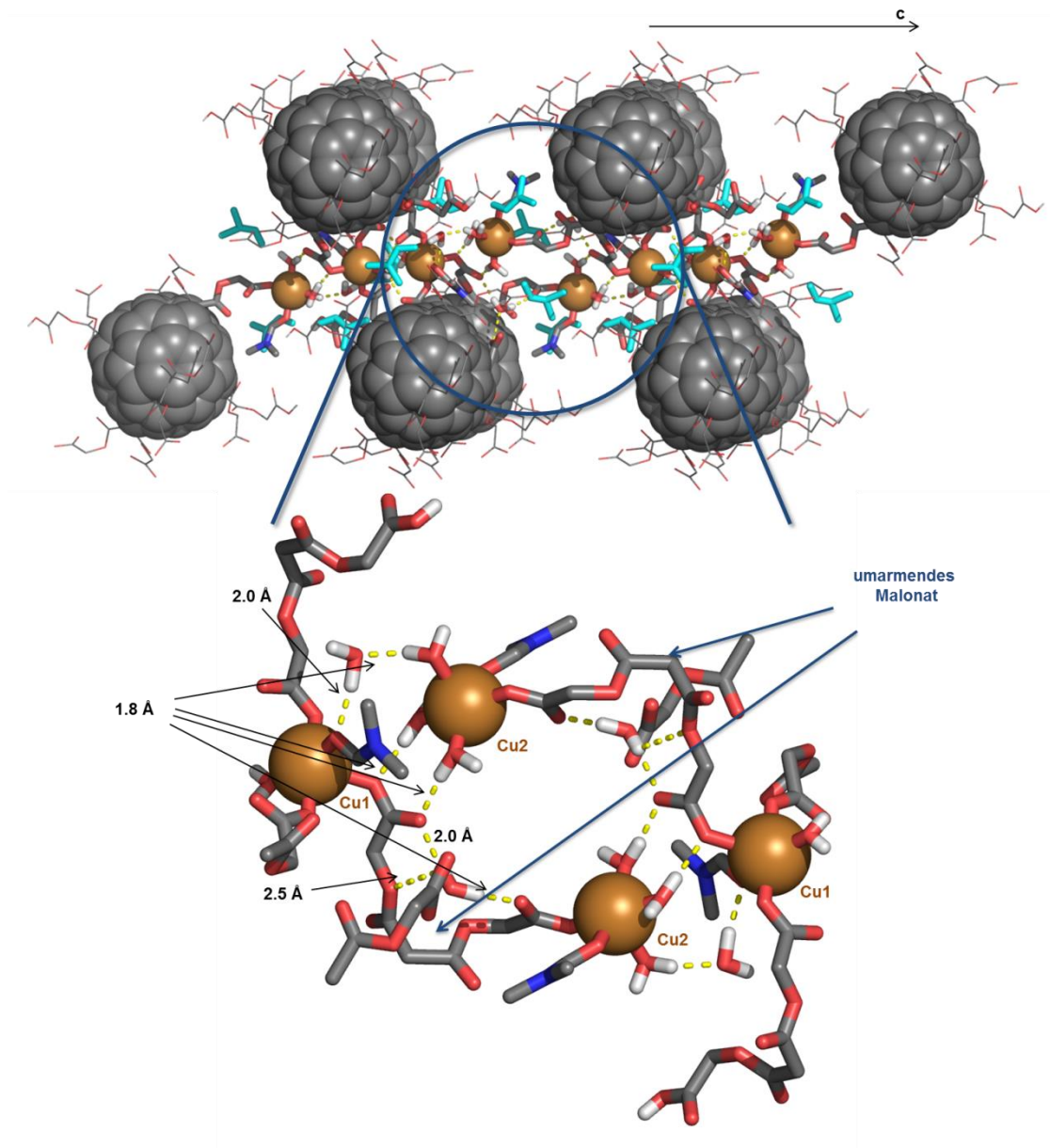


Abbildung 103: Koordinationsverhältnisse von **CuC2** in Richtung der c-Achse. Oben: Mit allen freien DMF-Molekülen. Unten: Detail des Kupferclusters mit allen koordinierten Seitenarmen und über H-Brückenbindungen verknüpfte Wassermoleküle. Farbkode: C, grau; H, weiß; O, rot; N, blau; Cu, braun; nichtkoordiniertes DMF, türkis; nichtkoordiniertes Wasser, rot.

Die Metallbindungsabstände von Cu1 und Cu2 zu ihren Liganden ist in Abbildung 104 gezeigt.

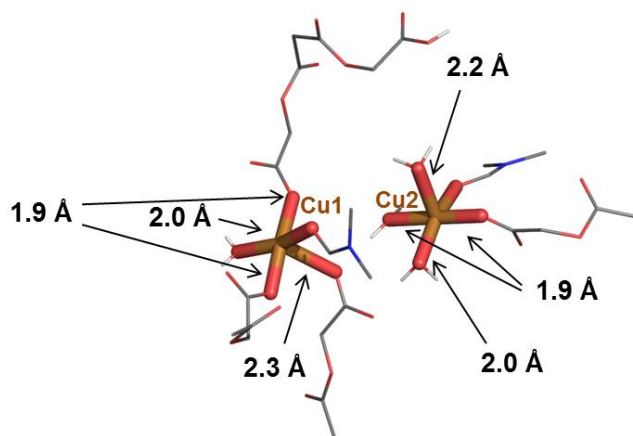


Abbildung 104: Die Koordinationsumgebung der beiden Cu-(II)-ionen.

Die effiziente Packung innerhalb der einzelnen Schichten und die intermolekulare Verzahnung der Ebenen ineinander führen zu einer nahezu vollständigen Ausfüllung des Raumes. Die wenigen Hohlräume in der Struktur des Metallfullerenetzwerkes sind mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Die Entfernung des ungebundenen Lösungsmittels ist nicht einfach zu bewerkstelligen, da das supramolekular gebundene Wasser, das an der Ausbildung der dreidimensionalen Struktur maßgeblich beteiligt ist, auch entfernt werden würde und somit ein Kollabieren der Struktur wahrscheinlich wäre. Zudem sind keine durchgängigen Hohlräume vorhanden.

Kupfer als anorganischer Bestandteil hat in den Metallfullerenetzwerken die Fähigkeit sich den Koordinationsumgebungen gut anzupassen. Die strukturdirigierende Wirkung geht hier maßgeblich von den H-Brückenbindungen der koordinierten Wassermoleküle aus, da die Säuregruppen vollständig an Cu-(II)-Ionen und über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden vorliegen. Das Resultat ist ein sehr dicht gepacktes Netzwerk. Da die Lösungsmittelmoleküle wesentlich an der Strukturausbildung beteiligt sind, wurde hier auf Aktivierungsversuche in Bezug auf eine Porositätsmessung verzichtet.

4.3.6 Metallfullerennetzwerk CaC2

In der MOF-Chemie konnte in den letzten Jahren ein Trend beobachtet werden, der von der Verwendung von toxischen Metallionen wie Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} und In^{3+} wegführt und mit der Implementierung von biokompatiblen Metallionen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} und Zn^{2+} eine Anwendung in der Biomedizin möglich macht. Von diesen endogenen Metallionen ist insbesondere Ca^{2+} interessant, da es kostengünstig ist und eine sehr hohe Biokompatibilität aufweist. Der menschliche Körper hat ungefähr ein Kilogramm Kalzium eingelagert, welches wichtige Funktionen im Knochenaufbau und der Nervenimpulsübertragung übernimmt. Demnach können poröse, kalziumhaltige Netzwerke gut für das *drug delivery*, der Verwendung als Trägermaterial für Arzneimittel, eingesetzt werden.^[237] Die Bildung und Kristallisation der MOFs auf Basis der Erdalkalimetalle ist häufig schwierig^[238-239] und daher sind verhältnismäßig wenige Strukturen mit Kalzium bekannt. Da Ca^{2+} -Ionen schon relativ groß sind, werden in Koordinationsnetzwerken hohe Koordinationszahlen von sechs bis acht beobachtet.^[240] Dabei werden als Koordinationsumgebungen von Kalzium häufig verschiedene isolierte Cluster^[241] beobachtet, häufig werden aber polyhedrale Kalziumketten^[238,242-243] ausgebildet.

Die Kristallisation des Metallfullerennetzwerkes **CaC2** konnte wieder aus einem Lösungsmittelgemisch Dimethylformamid/Wasser mit einem Verhältnis von 2:1 bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Allerdings ist die Nukleation für den Beginn des Kristallisationsprozesses schwierig herauszulösen. Die würfelförmigen, hellgelben Kristalle, die in Abbildung 105 gezeigt sind, wurden nach fünf Tagen durch eine anfängliche Dampfdiffusion von Dichlormethan erhalten. Hier wurde eine Keimbildung ausschließlich an der Kunststoffoberfläche des Deckels des Kristallisationsgefäßes beobachtet. Daher war das vollständige Auffüllen des Schraubdeckelglases durch Diffusion essentiell für den Start der Kristallisation. Als Kalziumionenquelle wurde $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit zwölf Äquivalenten in Bezug auf **C2-H** und einer Gesamtkonzentration von 66.6 mmol/L verwendet. Dieses Verfahren ist gut reproduzierbar, ein sofortiges Mischen der Lösungsmittel in den gleichen Anteilen wie bei der Dampfdiffusion führte allerdings nie zu einem Kristallisationskeim und auch andere Methoden zur Darstellung von **CaC2** schlugen fehl. Zum Beispiel kommt es beim Erhitzen auf 55 °C der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzungen zur

Ausbildung eines amorphen Niederschlags. Bei einem Stoffmengenverhältnis von $\text{Ca}^{2+}/\text{C2-H} = 6:1$ führt ein Erwärmen auf 85 °C zur Ausbildung eines glasigen Films. Das Eindiffundieren von Diethylether führt zu keinem Effekt.

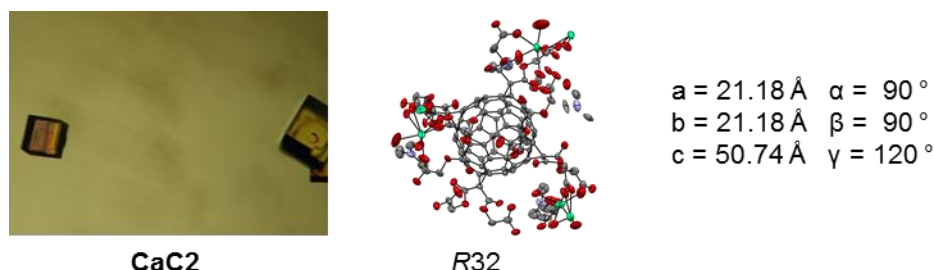


Abbildung 105: Durch Dampfdiffusion von CH_2Cl_2 erhaltenes Metallfullerennetzwerk **CaC2**; ORTEP-Präsentation (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) und Parameter der Elementarzelle. Farbcodierung: C, grau; O, rot; N, violett; Ca, grün. H nicht gezeigt.

Das Metallfullerennetzwerk **CaC2** kristallisiert in der Raumgruppe *R32* mit der allgemeinen Summenformel $[(\text{C2})(\text{H})_6][(\text{Ca})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})](\text{DMF})_{1.5}$ und bildet eine Elementarzelle mit sechs Monomeren aus. Das Inversionszentrum liegt hier nicht im Mittelpunkt der Fullerene und es kommt zur Ausbildung einer Doppelschichtstruktur. Ein einzelner Monomerbaustein ist in Abbildung 106 gezeigt. Es ist wieder eine deutliche Einteilung der Seitenarme in vier Gruppen erkennbar. Dabei ähnelt die Anordnung der Gruppen **I** und **II** der Anordnung in dem metallfreien Wasserstoffbrückennetzwerk des Eduktes **C2-H**. Die Gruppen **III** und **IV** sind äquatorial orientiert. Aus der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass die Seitenarme von Gruppe **II** zweifach fehlgeordnet vorliegen. Da diese Seitenarme jedoch, wie später gezeigt wird, für die Ausbildung des Metallnetzwerkes unerheblich sind, wird in der folgenden Diskussion lediglich auf die koordinierenden Seitenarme eingegangen.

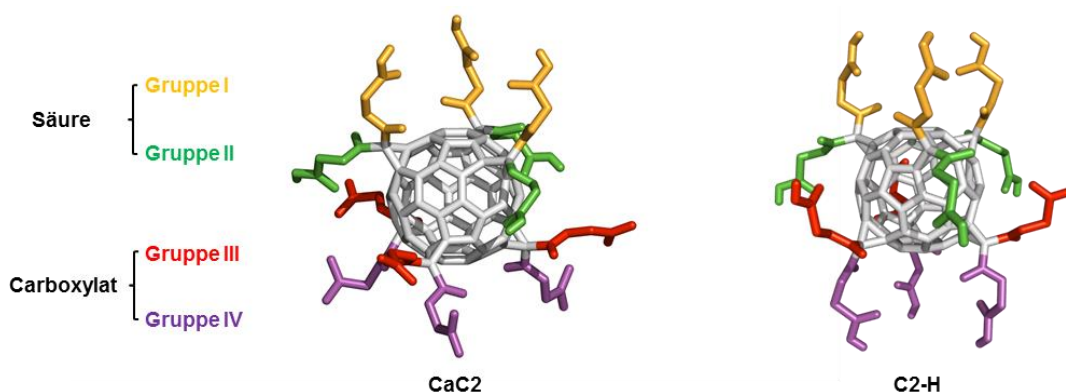


Abbildung 106: Anordnung der Seitenarme des Monomers von **CaC2** und Einteilung in vier verschiedenen Gruppen und Vergleich mit dem Monomer aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk von **C2-H**.

Abbildung 107a zeigt, dass für die Ausbildung des dreidimensionalen Netzwerkes je zwei Monomere über zwei Kalziumionen zu einem komplementären, das heißt C_2 -symmetrischen, Dimer verbunden werden. Für die Ausbildung der dimeren Kalziumcluster sind ausschließlich die Seitenarme **III** und **IV** der unteren Hemisphäre von zwei Bausteinen beteiligt. Somit verbleiben zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Seitenarme der oberen Hemisphäre. Die Carbonsäuren aus Gruppe **VI** koordinieren je über beide Sauerstoffatome an dem ersten Ca^{2+} -Ion und mit einem Sauerstoff an dem zweiten Ca^{2+} -Ion. Die übrigen Koordinationsstellen werden durch eine Carbonsäure aus Gruppe **III** des zweiten Monomers, einem Dimethylformamidmolekül und zwei Wassermolekülen vervollständigt. Das acide Proton aus Gruppe **II** bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zur Carboxylgruppe aus Gruppe **IV** des ersten Monomers. Durch die C_2 -Achse zwischen beiden Kalziumionen ergibt sich eine komplementäre Koordination am zweiten Ca^{2+} -Ion. Auf der Abbildung 107b ist der Zusammenschluss von drei dimeren Bausteinen zu einem hexameren Konglomerat gezeigt. Abbildung 108 zeigt die Koordinationsumgebung des Ca-(II)-Ions.

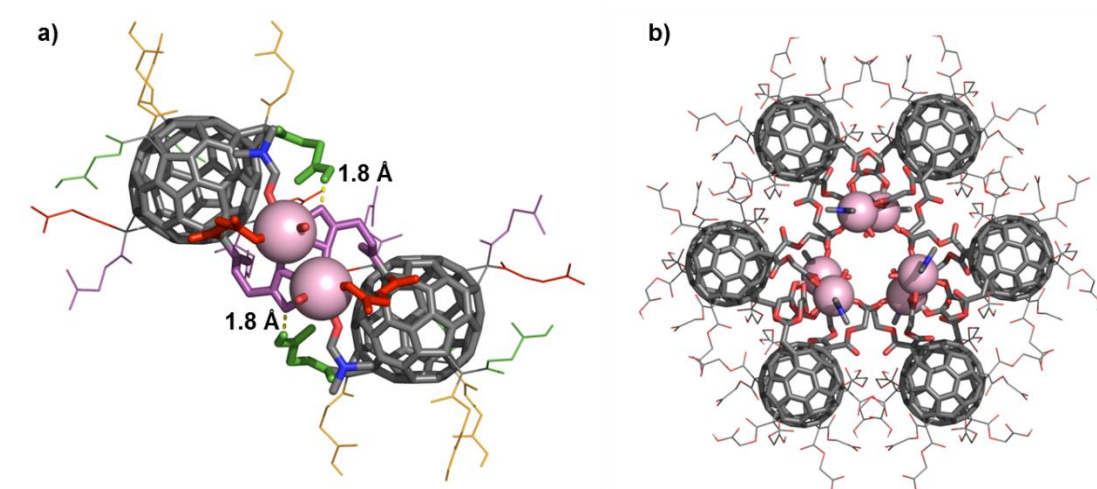


Abbildung 107: a) Die kleinste Koordinationseinheit stellt der dimere Kalziumcluster dar. b) In dem Netzwerk erfolgt die Anordnung zu einem hexameren Konglomerat (rechts). Farbenkode: C, grau; H, weiß; Sauerstoff, rot; N, blau; Ca, rosa; Protonen des koordinierten H_2O sind nicht gezeigt.

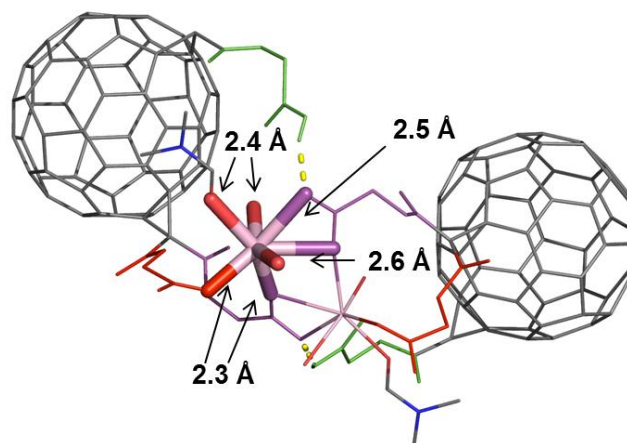


Abbildung 108: Bindungsabstände der Liganden zum Ca-(II)-Ion.

Was oben ausschnittsweise für ein Dimer gezeigt wurde, setzt sich mit den übrigen Seitenarmen auf drei Seiten fort. Jedes Monomer ist über Metallcluster mit drei weiteren Monomeren zu einem Tetraeder verbunden. In Abbildung 109 ist eine Schichtebene mit dem Ausschnitt eines Tetraeders im Detail gezeigt. Auf der rechten Seite der Abbildung 109 ist zu sehen, dass die Seitenarme der Gruppe **I** frei bleiben und nach oben und unten für die Bildung weiterer Wasserstoffbrückenbindungen und der Verzahnung zwischen den einzelnen Doppelschichten bereitliegen.

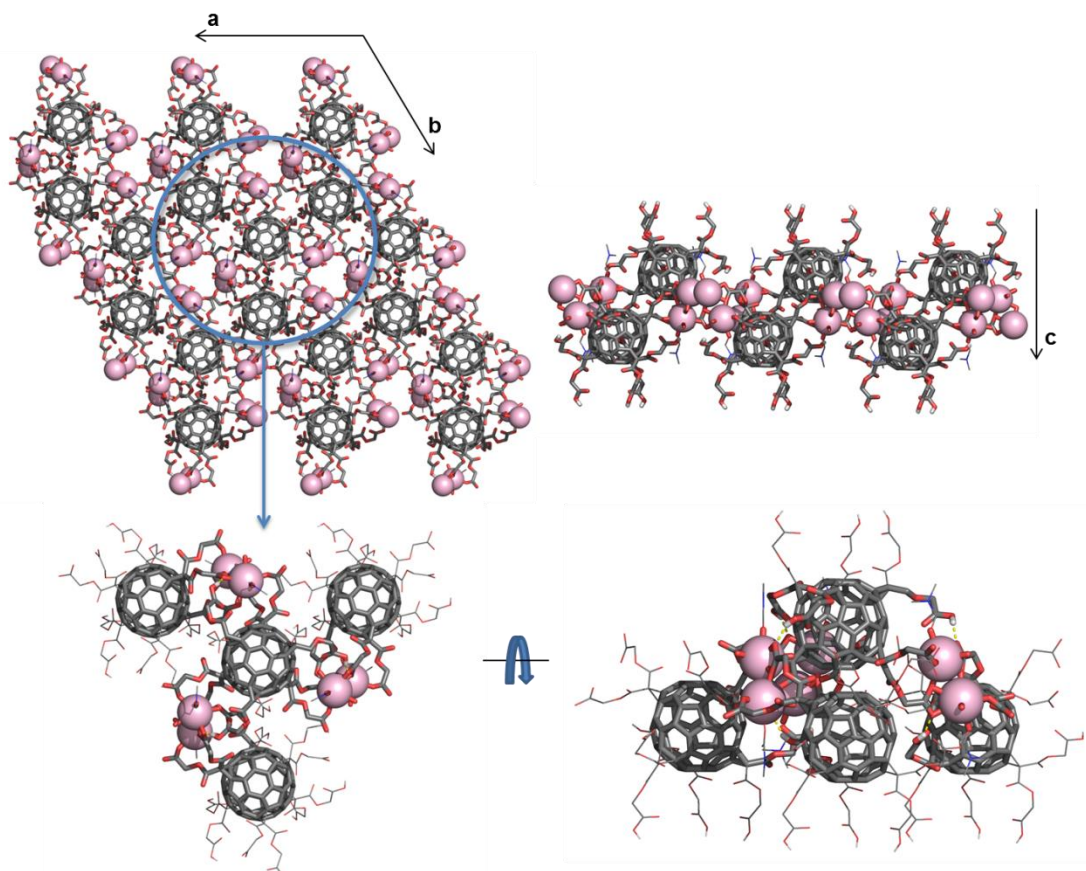


Abbildung 109: Oben: Eine **CaC2**-Doppelschicht aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Unten: Ausschnitt eines Tetraeders. Jedes Monomer ist über Kalziumdimere mit drei anderen Monomeren verbunden. Farbenkode: C, grau; H, weiß; Sauerstoff, rot; N, blau; Ca, rosa; Protonen des koordinierten H_2O sind nicht gezeigt.

Die Doppelschichtstrukturen werden durch die Verzahnung entlang der *c*-Achse durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Abbildung 110a zeigt einen Ausschnitt aus der Doppelschicht und die Verzahnung mit der nächsten Doppelschicht. Der monomere Baustein (in rot) bildet mit Hilfe der Carbonsäuren aus Gruppe **I** 1.7 Å lange H-Brücken mit den Carboxylgruppen der Gruppe **III** aus der oberen Hälfte der Doppelschicht (in blau) aus. In der Abbildung 110b und c sind zum Vergleich die Tetraederlücken von **C2-H** und **ZnC2** gezeigt. Durch die Anordnung der Carbonsäuren in den Tetraederlücken ist der strukturdirigierende Einfluss der Dodekensäuren deutlich sichtbar. Je nachdem welche Moleküle in der Reaktionsmischung vorhanden sind, kommt es zum Einbau von Methanolmolekülen im Netzwerk von **C2-H**, Zinkcluster bei **ZnC2** oder eben Kalziumcluster in **CaC2**.

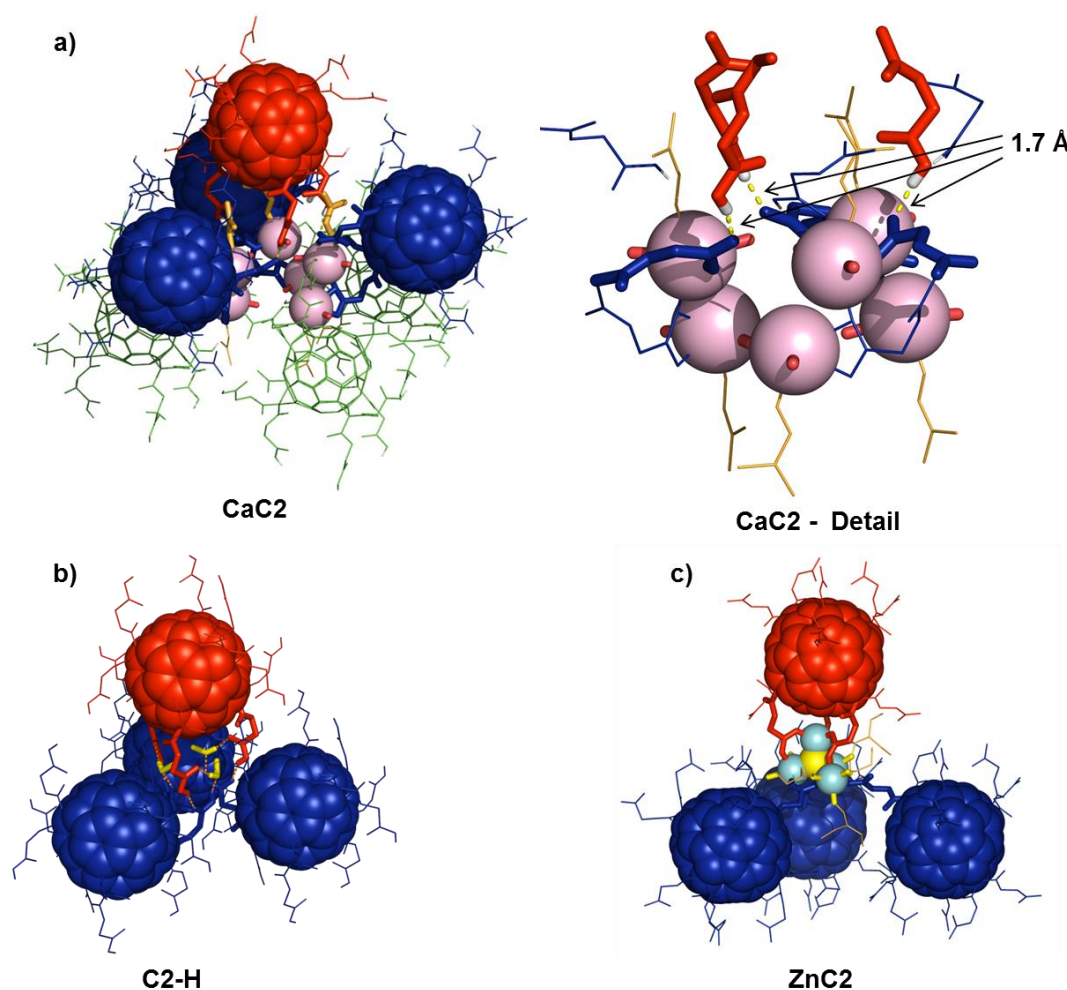


Abbildung 110: a) Ausschnitt aus dem H-Brückenclusters der zwei Doppelschichten miteinander verknüpft. Im Detail werden für die Übersichtlichkeit nur relevante Seitenarme und Metallionen gezeigt. b) Vergleich der Tetraederlücken von dem H-Brückennetzwerk **C2-H** und c) mit dem Metallfullerenetzwerk von **ZnC2**. Farbenkode: Ca, rosa; MeOH und DMF orange; O, gelb; Zn, türkis.

Abbildung 111 zeigt, dass durch die H-Brücken-dirigierte Stapelung der Doppelschichten die Fulleren Grundstrukturen erneut in der kubisch dichtesten ABC-Packung angeordnet sind, wobei die zweidimensionalen Kalziumschichten abwechselnd zwischen den Ebenen A und B, C und A' und dann B' und C' liegen, bis sich das Muster wiederholt. Die einzelnen Schichten sind somit abwechselnd über Metallkoordinationen und H-Brücken verknüpft. Das Netzwerk von **CaC2** kann also als zweidimensionales Hybridnetzwerk aus Metall- und H-Brückenbindungen beschrieben werden. Der Abstand zwischen zwei Doppelschichten beträgt 20,9 Å und zwischen zwei Monomeren innerhalb einer Schicht 21,2 Å. Der Abstand zwischen den sich wiederholenden A-Schichten, beträgt 25,35 Å, da der Abstand zwischen zwei

identischen Monomeren 50.7 \AA beträgt. Auf Grund der kubisch dichtesten Kugelpackung kann das Netzwerk mit dem H-Brückennetzwerk von **C2-H** verglichen werden, wenn die Fullerenrundkörper isoliert betrachtet werden. Die Struktur wird durch die Koordination mit den Kalziumclustern in einer Schicht um 40 % aufgeweitet, jedoch kommt es zwischen den sich wiederholenden A-Schichten zu einer Kontraktion um 24 %.

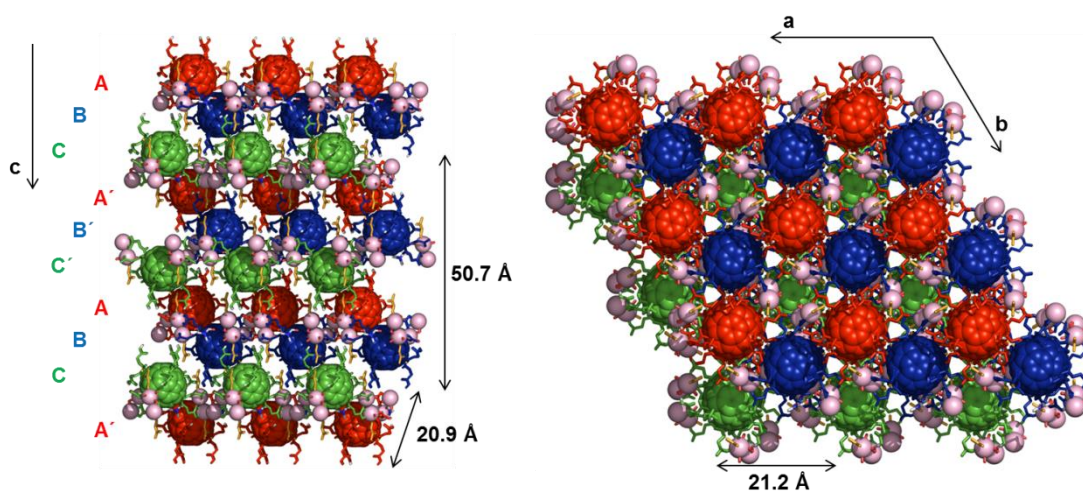


Abbildung 111: Trotz alternierender Schichtfolge sind die Fullerenengerüste in einer verzerrt kubisch-dichtesten Packung angeordnet. Farbcodierung: Ca, rosa; DMF, orange.

Wegen den alternierenden Bindungsclustern zwischen den Schichtfolgen existieren zwei unterschiedliche Oktaederlücken. Die Lücke, die in der Kalziumschicht entsteht, beinhaltet die drei beschriebenen, dimeren Kalziumcluster (siehe Abbildung 112 links). Wohingegen die Lücke in der Wasserstoffbrückenbindungsschicht unkoordinierte, kristallographisch nicht aufgelöste Lösungsmittelmoleküle beinhaltet. Die übrigen Strukturhohlräume sind mit Diethylformamidmolekülen dekoriert (siehe Abbildung 112 rechts). Die Kavitäten des Netzwerkes sind durch die Lösungsmittelmoleküle verschlossen und somit voneinander isoliert und zeigen keine verbundenen Poren. Eine Entfernung des eingeschlossenen Lösungsmittels ist vermutlich nur unter einer strukturellen Veränderung durchführbar.

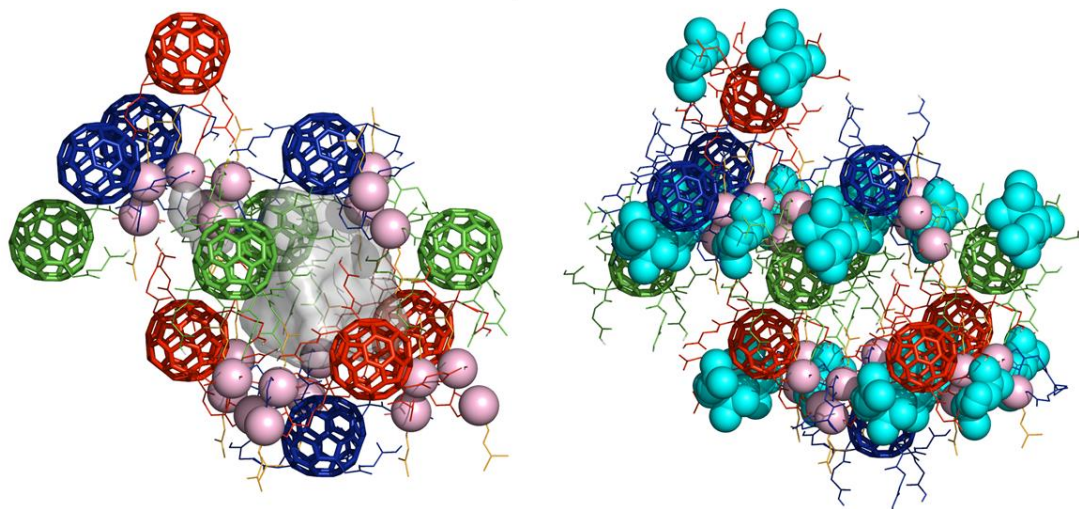


Abbildung 112: Links: Durch die alternierende Verknüpfung zwischen den einzelnen Fullereneschichten tauchen auch zwei verschiedene Oktaederlücken auf. Die Lücke in der Clusterschicht beinhaltet den Metallcluster, die Lücke in der H-Brückenschicht bleibt frei. Die Kavitäten sind als graue Oberflächen gezeigt. Rechts: Der Doppeloktaeder mit allen adsorbierten DMF-Molekülen. Farbenkode: Ca, rosa; DMF_{koordiniert}, orange; DMF_{adsorbiert}, türkis.

Durch eine Aktivierungstestreihe mit verschiedenen leicht flüchtigen Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, dass das Pulverdiffraktogramm nach der Behandlung mit Tetrahydrofuran und Dichlormethan seine kristalline Struktur durch das Auftreten von scharfen Reflexen beibehält (siehe Abbildung 113). Allerdings konnte das Material nicht auf seine innere Oberfläche hin untersucht werden, da nach einer Aktivierung am Ultrahochvakuum des BET-Gerätes eine Zersetzung in Form einer Schwarzfärbung aufgetreten ist.

Dennoch handelt es sich bei **CaC2** um ein interessantes Hybridpolymernetzwerk, das verschiedene strukturelle Charakteristika des H-Brückennetzwerkes von **C2-H** und der Zinkclusternetzwerke **ZnC2** und **ZnC3** in sich vereint.

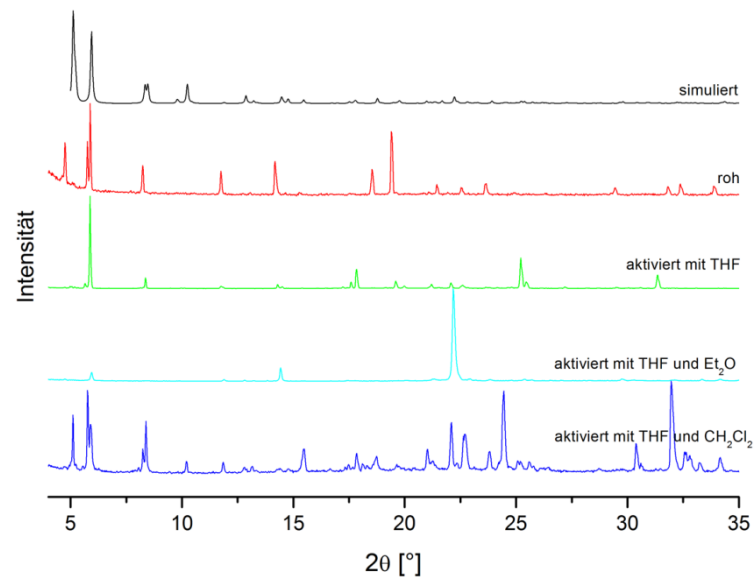


Abbildung 113: Pulverdiffraktogramme der Aktivierungstestreihe von CaC_2 mit verschiedenen leicht flüchtigen Lösungsmitteln.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Serie von dodekatopischen [60]Fullerenhexakisaddukten, die mit zwölf Carbonsäuregruppen dekoriert sind, auf ihre Eigenschaften hin untersucht, ausgedehnte, kristalline Polymernetzwerke mit einer eventuellen Porosität darzustellen. Hierbei wurden die Fähigkeiten der synthetisierten Dodekasäuren ausgenutzt über Wasserstoffbrückenbindungen und Metallkoordinationen supramolekulare Kontakte auszubilden und ausgedehnte Netzwerke zu knüpfen.

In Kapitel 2 werden zunächst die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften des sphärischen [60]Fullerenmoleküls, als Ausgangsverbindung für die Darstellung der supramolekularen Bausteine, vorgestellt. Insbesondere wird die chemische Funktionalisierbarkeit von C_{60} in verschiedenen Reaktionstypen unter Einbeziehung der selektiven, multiplen Funktionalisierbarkeit und der Fähigkeit T_h -symmetrische Hexakisaddukte auszubilden, beschrieben. Danach folgt in dem Unterkapitel 2.5 ein kurzer Literaturüberblick über das intermolekulare Vernetzen von C_{60} und dessen Derivaten zu größeren Molekülverbänden und polymeren Strukturen mit besonderem Augenmerk auf metallorganische Hybridarchitekturen, die aus funktionalisierten Fullerenen und Metallionen oder Metallclustern aufgebaut sind.

Die Synthese der vier dodekatopischen, T_h -symmetrischen [60]Fullerenhexakisaddukte **C2-H**, **C3-H**, **C4-H** und **C5-H** mit unterschiedlich langen Alkylketten in den Seitenarmen wird in Kapitel 4.1 beschrieben. Der Strukturtyp ist in Abbildung 114 gezeigt. Auszugsweise wird hier auch die Identifizierung der Moleküle und Kontrolle ihrer Reinheit mittels spektroskopischer Methoden vorgestellt.

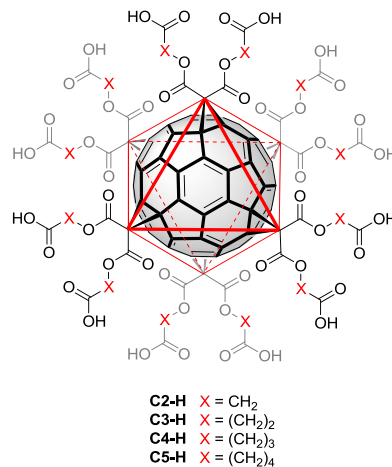


Abbildung 114: T_h -symmetrische, dodekatopische [6:0]Fullerenhexakisaddukte als Bausteine für die Darstellung von kristallinen Polymernetzwerken.

In Kapitel 4.2 wird die Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken aus den synthetisierten Dodekensäuren beschrieben und deren erhaltenen Einkristallstrukturdaten diskutiert. Das Unterkapitel 4.2.2 beschäftigt sich zusätzlich mit der Kristallstruktur eines VAN-DER-WAALS-Netzwerkes des Dodekensäuremethylester **C2-Me**, welcher *in situ* bei Kristallisationsversuchen von **C2-H** erhalten wurde.

Ein Vergleich der supramolekularen Netzwerke untereinander zeigt, dass das Packungsverhalten der Fullerenderivate, trotz Interaktion der Carbonsäuren mit benachbarten Fullerenbausteinen und Lösungsmittelmolekülen, maßgeblich von den großen, sphärischen Fullerengrundkörpern bestimmt wird. Die erhaltenen Netzwerke weisen dabei alle kubisch-dichteste ABC-Packungsmuster auf, wie es auch bei reinem C₆₀^[244] im Festkörper oder bei den Fulleriden^[214] beobachtet wird. Die unterschiedlich langen Seitenarme bestimmen dabei lediglich die Dimensionen der Packungen, eine mögliche Verzerrung, sowie die Ausprägungen der entstehenden Tetraeder- und Oktaederlücken. Im Fall von **C4-H** richten die Wasserstoffbrückenbindungen der Carbonsäuregruppen die Seitenarme aus und bilden somit ein geordnetes, poröses Netzwerk aus. In den supramolekularen Netzwerken wird überwiegend die Raumgruppe $R\bar{3}$ beobachtet, außer für **C3-H**, bei der die kritische Länge der Seitenketten, mit der Raumgruppe $P\bar{1}$, eine geringere Symmetrie erzwingt. Alle dargestellten supramolekularen Netzwerke sind in Abbildung 115 zusammengefasst.

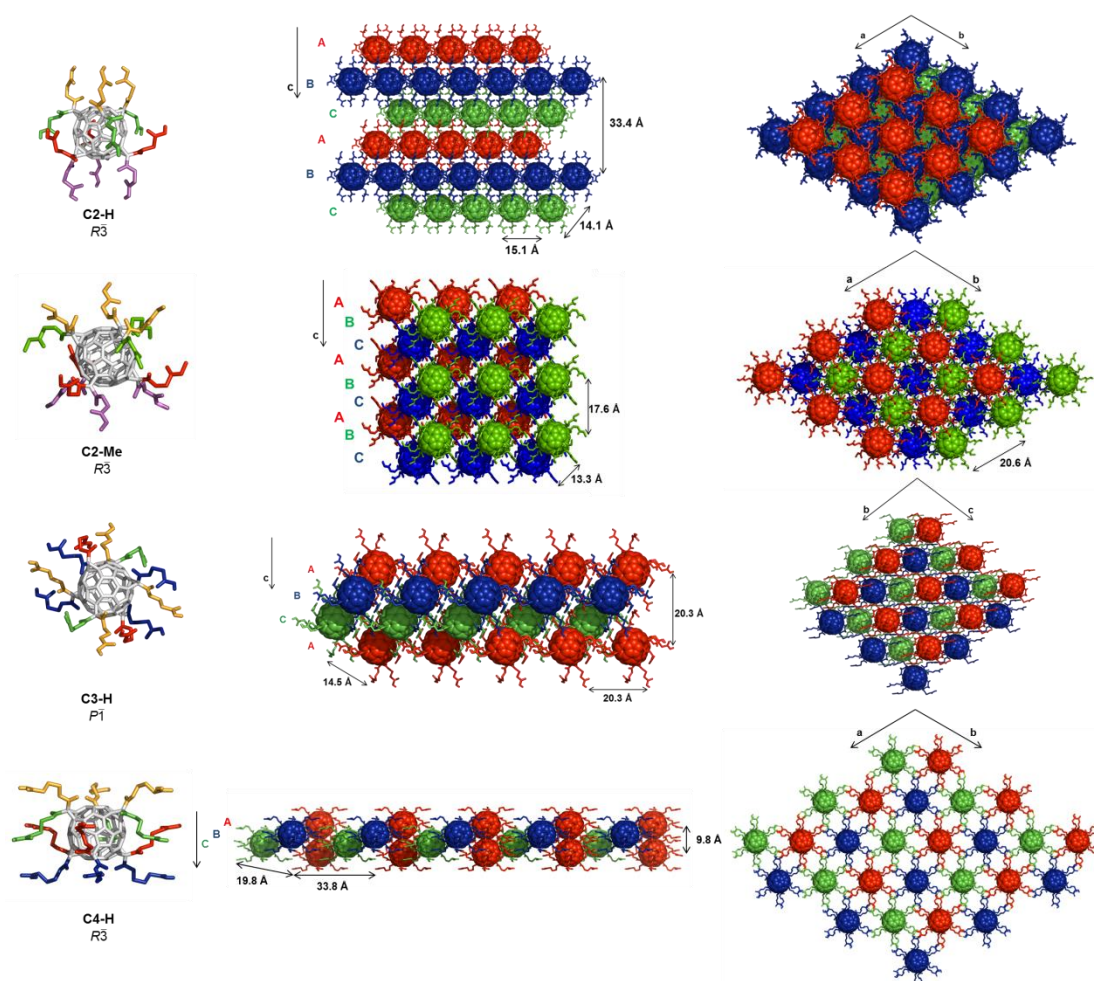


Abbildung 115: Übersicht der dargestellten Wasserstoffbrücken- und VAN-DEER-WAALS-Netzwerke.

Obwohl die Anzahl der Säuregruppen in den Bausteinen jeweils gleich ist, wird in jedem Wasserstoffbrückennetzwerk ein eigener Typus an verknüpfenden H-Brückenbindungsclustern beobachtet. Bei **C2-H** erfolgt die Knüpfungsbindung durch die Bereitstellung und Auffüllung von hydrophilen und hydrophoben Taschen, wobei die Distanz zwischen den Säuregruppen durch die Interkalation von Lösungsmittelmolekülen überbrückt wird. In **C3-H** führt die dreidimensionale Vernetzung über „S“-förmige Säuredimere. Und bei **C4-H** handelt es sich um zwei interpenetrierende Teilgitter, bei der zwei helikale H-Brückennetzwerke ineinander verschachtelt sind. Gemäß der „goldenen Regel“ des Kristalldesigns^[212] (siehe Kapitel 4.2) maximieren die Netzwerke die Anzahl der klassischen Säuredimere mit dem steigenden Grad der geometrischen Flexibilität der Seitenarme. Bei **C2-H** sind die Arme noch zu kurz, so dass die Verknüpfung über H-Brückencluster verläuft. **C3-H** bildet mit acht Armen Säuredimere aus und **C4-H** verwendet alle Seitenarme für die

Ausbildung von Säuredimeren. Der Vergleich des raumausfüllenden VAN-DER-WAALS-Netzwerkes von **C2-Me** mit dem H-Brückennetzwerk von **C2-H** legt zudem nahe, dass die Ausprägung von Hohlräumen ein Effekt der gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen sein muss.

Aktivierungsversuche der Porenstruktur des H-Brückennetzwerks von **C4-H** und die Bestimmung der inneren Oberfläche durch Gasadsorption runden das Kapitel ab. Die innere Oberfläche konnte auf $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für die BET-Adsorptionsisotherme mit Stickstoff bestimmt werden. Durch den Vergleich der Pulverdiffraktogramme vor und nach der Aktivierung konnte eine Phasenumwandlung festgestellt werden, die ein Kollabieren der Poren nahelegt.

Die Implementierung von Metallen und Metallclustern in die Netzwerkstrukturen der Dodekensäuren wird im Kapitel 4.3 beschrieben. Hier konnte durch den Einbau von Zinkoxid-cluster in die Netzwerke von **C2-H** und **C3-H** die Hypothese eines „inversen MOFs“ aufgestellt werden. Da sich die Zinkoxid-Cluster formal in die vorhandenen H-Brückencluster der Fullerenetzwerke implementieren ließen, ohne dass sich das Packungsverhalten der Fullerenrundkörper wesentlich veränderte, kann geschlussfolgert werden, dass die strukturdirigierende Wirkung nicht wie in der klassischen MOF-Chemie üblich vom Metall, sondern vom organischen Bestandteil ausgeht. Das heißt Metall und Ligand tauschen hier ihre Funktionalität in Bezug auf ihre strukturdirigierende Wirkung. Die Zink-Fullerenetzwerke sind in Abbildung 116 dargestellt.

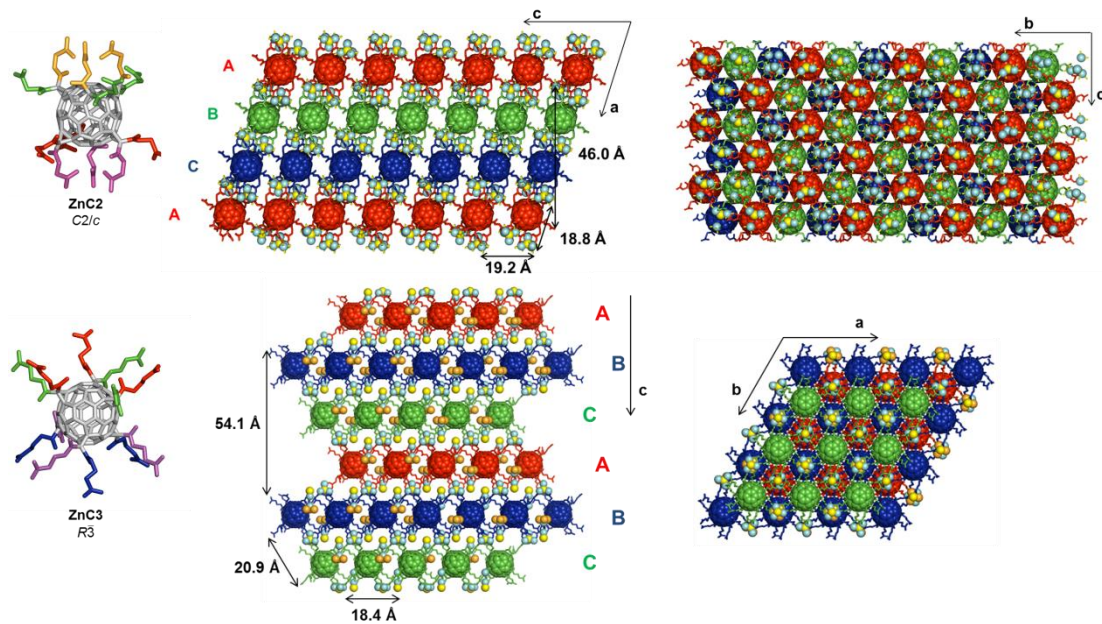


Abbildung 116: Der Einbau von Zinkoxidclustern in die Oktaeder- und Tetraederlücken der Fullerenbausteine von **C2-H** und **C3-H** führt zu Metallfullerenetzwerken.

Das Prinzip des „inversen MOFs“ ist jedoch nicht auf die Metallfullerenetzwerke **CdC2** und **CdC4** übertragbar. Die Struktur wird hier durch hohe Bereitschaft von Cadmium mit den Carbonsäuregruppen Komplexe zu bilden dominiert. Cadmium bildet „zick-zack“-förmige, lineare Metallstränge aus, an denen die Seitenarme der Fullerenbausteine über Koordination mit den Carbonsäuregruppen aufgespannt werden. In Abbildung 117 sind die beiden erhaltenen, porösen Cadmium-Netzwerke dargestellt.

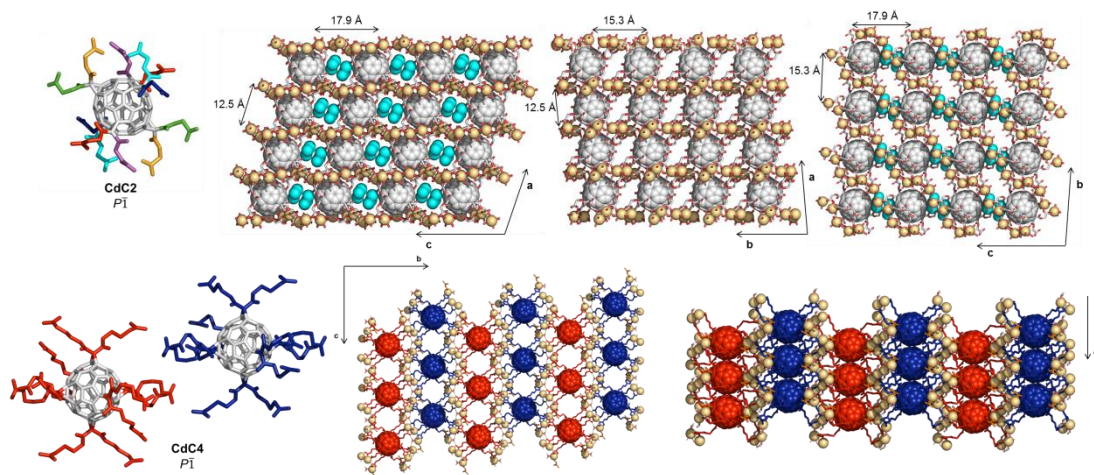


Abbildung 117: Die Cadmiumstränge spannen die Netzwerke von **C2-H** und **C4-H** auf.

Im Netzwerk von **CuC₂**, das in Abbildung 118 gezeigt ist, kann die strukturdirigierende Wirkung weder dem Metall, noch der Dodekensäure zugesprochen werden. Es kommt zur Ausbildung von zweidimensionalen metallorganischen Polymeren, indem je vier Fullerenbausteine über ein Kupferdimer koordiniert werden. Die Koordination von zwei weiteren Kupferionen, die jeweils endständig das Dimer zu einem Tetramer erweitern, führen zu einer vollständigen Inklusion der Metallionen in das Carbonsäurenetzwerk. Die freien Koordinationsstellen an den Kupferionen sind mit Wassermolekülen abgesättigt. Daraus resultiert die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und den Carboxylgruppen der Seitenarme und somit die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes mit einer sehr effektiven Raumauffüllung.

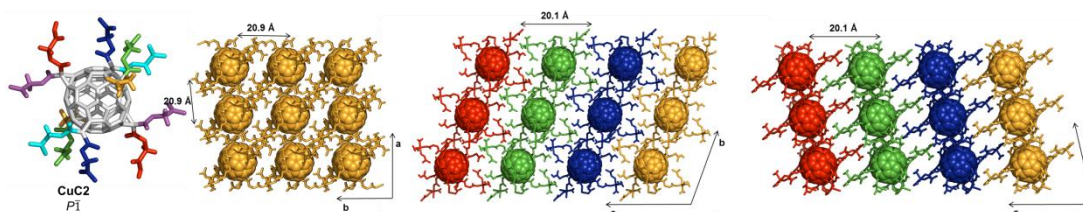


Abbildung 118: Das Metallfullerenetzwerk von Kupfer und **C₂-H** zeigt eine enge Verschachtelung der Bausteine und bildet keine Hohlräume aus.

Das Metallfullerenetzwerk **CaC₂**, das am Ende von Kapitel 4.3 behandelt wird, stellt einen Grenzfall zwischen H-Brücken- und Metallfullerenetzwerk dar. Die Struktur ist in Abbildung 119 gezeigt. Sie weist bezüglich der Clusterbildungen in den Oktaeder- und Tetraederlücken viele Parallelen zu den zinkhaltigen Netzwerken **ZnC₂** und **ZnC₃** auf. Die Clusterbildung von Kalzium erfolgt jedoch nur in jeder zweiten Oktaederlücke und die entstehenden Tetraederlücken werden, wie in dem H-Brückennetzwerk von **C₂-H** von drei Carbonsäuren aus der oberen Schicht gefüllt. Die jeweils andere Oktaederlücke bleibt hingegen frei und schließt einen Hohlraum ein. Zudem ist **CaC₂** ein Hybridnetzwerk, da jeweils zwei Schichten zu einer metallorganischen Doppelschicht verknüpft sind und die Doppelschichten untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Dabei entsteht die Koordination der Säuregruppen in hydrophilen Taschen, analog zum H-Brückennetzwerk von **C₂-H**.

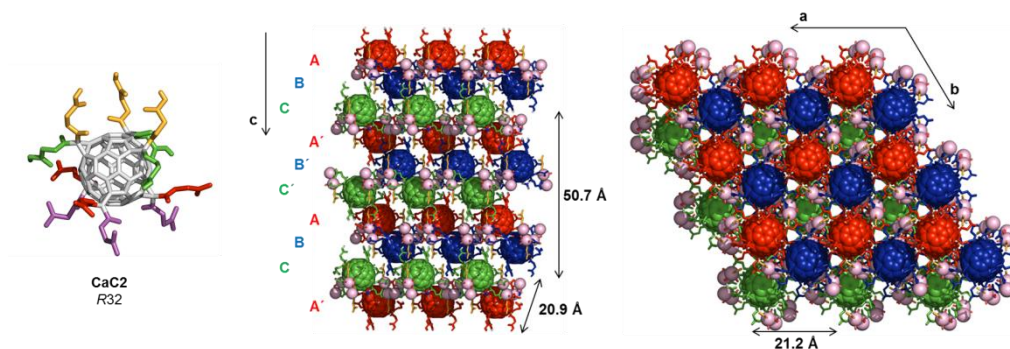


Abbildung 119: Das Hybridnetzwerk von **CaC2** bildet abwechselnd metallorganische und H-Brücken-Verknüpfungen zwischen den Schichten aus.

Die erhaltenen Metallfullerenetzwerke wurden jeweils durch Pulverdiffraktometrieuntersuchungen in verschiedenen Aktivierungsversuchen untersucht. Die Netzwerke **ZnC2** und **CaC2** haben keine sinnvoll auswertbaren BET-Adsorptionsisothermen gezeigt. Von **ZnC3** konnte eine geringe innere Oberfläche von $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, bei **CdC2** $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und bei **CdC4** $29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Größere innere Oberflächen mit stabileren Porositäten können vermutlich dann erhalten werden, wenn eine Möglichkeit gefunden wird Fullerenhexakisaddukte mit rigideren Seitenarmen zu synthetisieren.

Trotz des starken, multivalenten Einflusses der zwölf Säuregruppen und ihrer Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungs- und Metallcluster, konnte beobachtet werden, dass die strukturdirigierende Wirkung in den Netzwerken von **C2-H**, **C3-H**, **C4-H**, **ZnC2**, **ZnC3** und **CaC2** durch die Ausbildung eines jeweils kubisch dichtesten ABC-Packungsmusters vom nanoskaligen, sphärischen Fullerenengerüst ausgeht.

Es konnten in der vorliegenden Arbeit neue, vielseitige molekulare Bausteine für den Aufbau von dreidimensional vernetzten, kristallinen Strukturen entwickelt werden. Mit Hilfe dieser Bausteine konnten, in ihrer Komplexität und ihrem Vernetzungsgrad einzigartige, Wasserstoffbrückennetzwerke im Einkristall untersucht werden. Durch den Einbau der oktaedrischen Bausteine in Metallfullerenetzwerke gelang hier zum ersten Mal die Implementierung von [6:0]Hexakisaddukten bei denen die isotrope, sphärische Funktionalisierung effizient für eine echte, dreidimensionale Vernetzung der Fullerengrundkörper genutzt wurde. Die wenigen bekannten fullerenhaltigen MOFs beinhalteten bisher Hexakisaddukte lediglich als lineare Linker oder waren, wie bei $\{[\text{Cd}(\mathbf{36})_2](\text{NO}_3)_2\}_\infty$, lediglich zweidimensional verknüpft. Die

neuen, außergewöhnlichen Strukturen der Metallfullerennetzwerke wurden beschrieben und diskutiert. Die Verwendung der Dodekasäuren als dodekatopische Linkermoleküle führte zusätzlich zu einer Ausweitung der Topizitätspalette in der MOF-Synthese, bei der bisher in der Literatur lediglich Linkermoleküle mit einer maximal oktatopischen^[200] Qualität zum Einsatz kamen. Zusätzlich konnte der Begriff des „inversen MOFs“ eingeführt werden, bei dem der strukturdirigierende Einfluss vom organischen Baustein ausgeht und dadurch organischer Linker und anorganisches Koordinationszentrum ihre Funktion in der klassischen MOF-Synthese tauschen.

6 Summary

In the present work, a series of dodecatopic [60]fullerene hexakisadducts bearing twelve carboxylic acids, has been synthesized and characterized. Their properties to build up crystalline, polymeric and possible porous structures have been investigated. This takes advantage of the synthesized dodecaacids in forming supramolecular contacts by hydrogen bonds or metal coordination to elongated frameworks.

Chapter 2 introduces the basic physical and chemical properties of the spherical [60]fullerene as a precursor for the synthesis of the supramolecular building blocks. In particular the chemical functionalization of C_{60} in different types of reactions is developed, with special regard to the selective, multiple addition patterns which lead to T_h -symmetrical hexakisadducts. The following chapter 2.5 gives a short literature survey concerning the intermolecular arrangement of C_{60} and its derivatives to build up enlarged molecular arrays and polymeric structures with a special focus on the metal-organic hybrid architectures built from functionalized fullerenes and metal ions or clusters.

The synthesis of the four dodecatopic T_h -symmetrical [60]fullerene hexakisadducts **C2-H**, **C3-H**, **C4-H** and **C5-H** with varying length of alkyl chains in the side arms is presented in chapter 4.1. The structural type is depicted in Figure 120. The identification and control of the purity by spectroscopic methods are also presented in parts.

Chapter 4.2 is describing the syntheses of hydrogen bonding networks with the help of the received dodecaacids and the discussion of their obtained crystal structures. Subsection 4.2.2 presents in addition the VAN DER WAALS network of the dodecaacidmethylester **C2-Me** which has been obtained *in situ* by the crystallization process of **C2-H**.

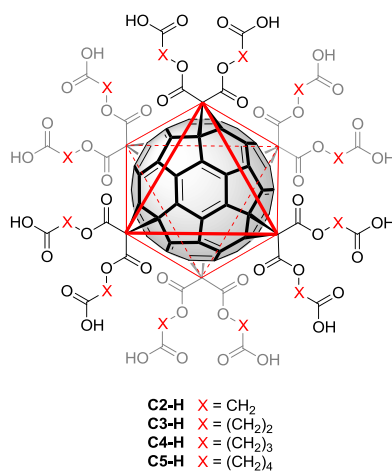


Figure 120: T_h -symmetrical and dodecatopic [6:0]fullerene hexakisadducts as basic building blocks.

Furthermore it could be shown by comparison of the packing-modes of the fullerene-derivatives, that the structures were dictated by the big, spherical fullerene-scaffold, despite the interaction of the carboxylic acids with neighbouring building blocks and solvent molecules. All of the examined networks exhibit an ABC-type cubic-close packing-mode, which is also present in the solid state packing of pristine C₆₀^[244] or the fulleride-salts^[214]. The varying length of the side arms determines only the dimensions of the packing, a tentative distortion and the shape of the tetrahedral and octahedral sites. In case of **C4-H**, the hydrogen-bonds of the carboxylic acids induce a highly ordered, porous network-structure by stretching the side-arms. The crystallization of the networks occurs in the spacegroup $R\bar{3}$, except for **C3-H**, whereas the critical length of the side arms forces the system to the lower symmetry of $P\bar{1}$. The obtained supramolecular networks are summarized in Figure 121.

Even though the number of the acid groups in all of the building-blocks is same, every hydrogen-bonding-network exhibits an unique type of connecting H-bonding clusters. The variety comprises here different coordination-motifs: The provision and occupation of hydrophilic and hydrophobic pockets, observed in **C2-H**, by bridging the gap between the individual carboxylic acids with encapsulated solvent molecules. “S”-shaped acid-dimers of **C3-H** which lead to a three-dimensional linkage. And the exhibition of two interpenetrated scaffolds of **C4-H** in which two helical H-bonding networks are interlaced. Corresponding to the „golden rule“ of crystal-engineering^[212] (see chapter 4.2) the networks maxims their number of classical acid dimers due to the increasing degree of the geometrical flexibility of the side arms. In **C2-H** the arms are

still too short, that is why the connection is built from H-bonding clusters. **C3-H** forms dimers out of eight arms and **C4-H** uses all of its side arms for the formation of acid dimers. The comparison of the VAN DER WAALS network of **C2-Me** with the H-bonding network of **C2-H** also suggests that the exhibition of the cavities is derived from the directional hydrogen bonds.

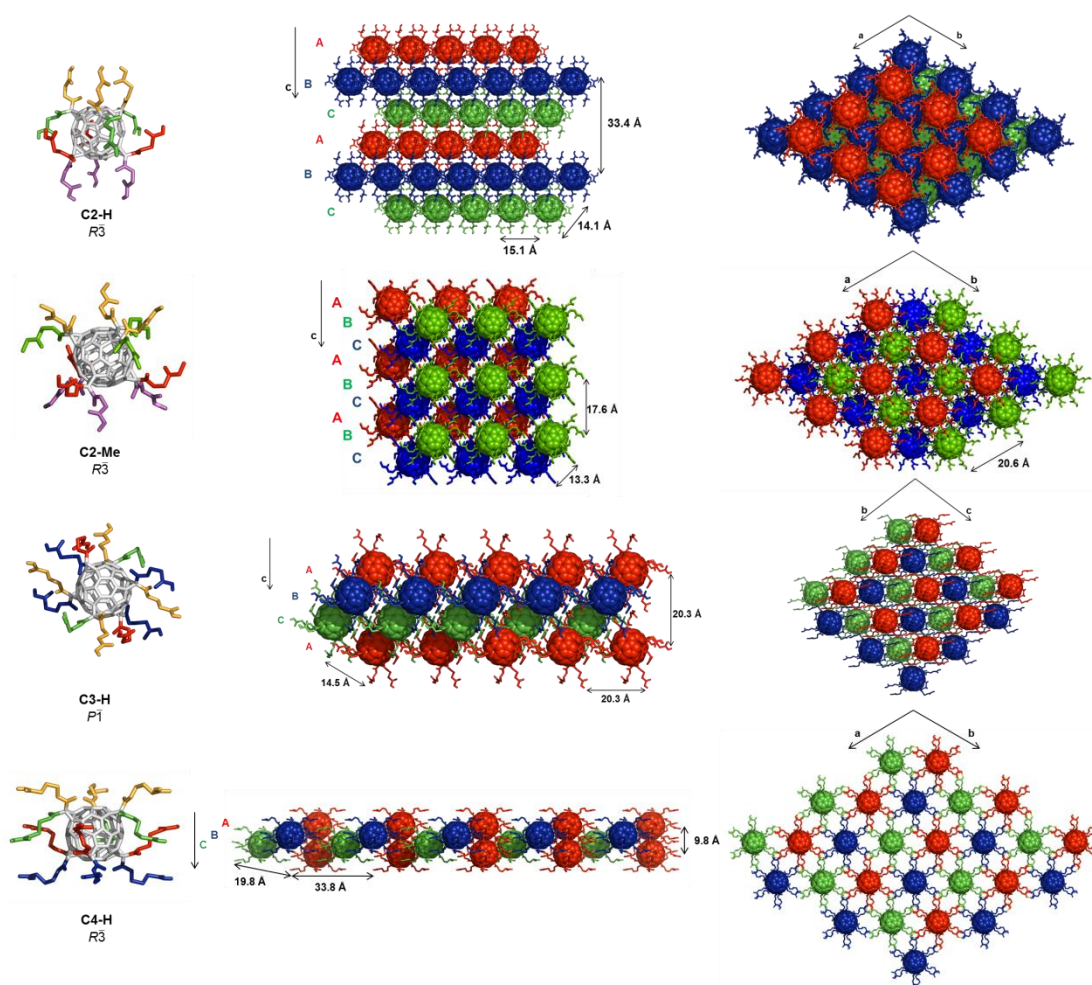


Figure 121: Overview of the obtained hydrogen bonding- and VAN DER WAALS-networks.

The chapter closes with activation-studies of the porous H-bonding network of **C4-H** and the determination of its inner surface by measuring gas adsorption-isotherms. From the BET-adsorption-isotherm of nitrogen, a value of $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ could be assigned as the inner surface of the material. A phase-transition could be determined, by comparing the powder-X-ray-diffraction patterns before and after the activation-process, which suggests the collapse of the pore system.

The implementation of metals and metalclusters into the network structures of the dodecaacids is described in chapter 4.3. With the insertion of zincoxide clusters into the networks of **C2-H** and **C3-H**, the hypothesis of an “inverse MOF” could be proposed. The formal integration of zincoxide clusters into the already existing H-bonding clusters of the fullerene networks, leads to a comparable packing-mode of the fullerenes. That is why the conclusion can be drawn, that the structure-directing effect is not derived from the metal-center, which is usually the case in MOF-chemistry but from the organic part. This means, that metal and ligand are changing their functionality in regard of their structure-directing impact. The zinc-fullerene networks are depicted in Figure 122.

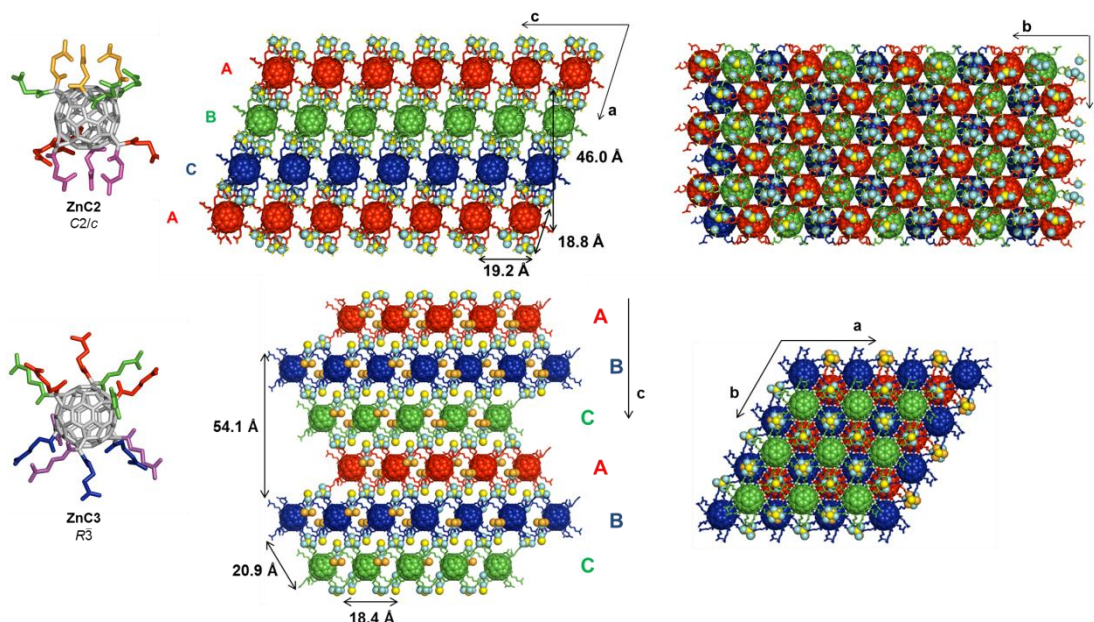


Figure 122: The implementation of zincoxide-clusters into the octahedral- and tetrahedral sites of the fullerene-building blocks **C2-H** and **C3-H** leads to metal-fullerene frameworks.

However, the principle of the “inverse MOF” is not applicable for the metal-fullerene frameworks of **CdC2** and **CdC4**. This is due to the high affinity of cadmium in building complexes with carboxylic acids. In these frameworks, cadmium is forming “zig-zag”-like, linear metal-strands which are coordinated to the carboxylic acids. This arrangement stretches the side arms of the fullerenes in the manner that the cadmium-networks exhibit porous structures. They are presented in Figure 123.

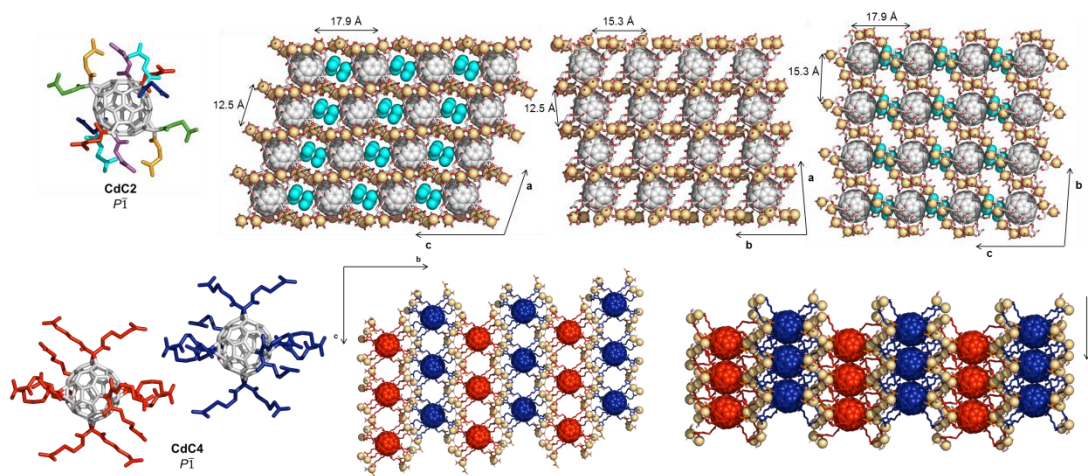


Figure 123: Cadmium strands stretch the networks of **C2-H** and **C4-H**.

The structure directing effect in the network of **CuC2**, which is shown in Figure 124, can neither be assigned to the metal, nor to the dodecaacid. Two-dimensional, metal-organic polymers are formed, in which groups of four fullerene building blocks are coordinated by one copper dimer. The implementation of further two copper ions to one end of the dimer, each, leads to a complete inclusion of the metal ions into the network of the carboxylic acids. The saturation of the free coordination sites by water and the formation of hydrogen bonds between water and the carboxylic acids of the side-arms leads to a very effective spacefilling of the packing.

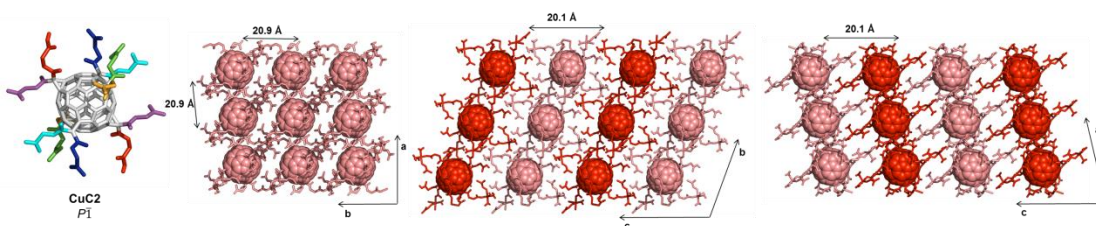


Figure 124: The metal-fullerene network of copper and **C2-H** is packed dense and does not exhibit any cavity.

The metal-fullerene-framework of **CaC2** is shown at the end of chapter 4.3. It is a borderline case between hydrogen bonding- and metal-fullerene frameworks. Its structure is shown in Figure 125. **CaC2** exhibits many similar structural properties to the zinc-containing frameworks of **ZnC2** and **ZnC3** in regard to cluster formation in the octahedral- and tetrahedral sites. But the calcium clusters are formed solely in every second octahedral site and the resulting tetrahedral sites are filled with the carboxylic acids from the upper layer. The remaining octahedral sites stay vacant and

form cavities. Thereby, **CaC2** is a hybrid-framework too. It is derived from the linkage of two layers connected to a metal-organic double-layer and the double-layers interconnected by hydrogen-bonds. The coordination of the acid groups forms here again hydrophilic pockets like the ones we have seen in the hydrogen bonding-framework of **C2-H**.

The obtained metal-fullerene-frameworks have been studied by different activation-methods through powder-X-ray-diffraction-measurements. The frameworks of **ZnC2** and **CaC2** show no reasonable exploitable BET-adsorption-isotherms, whereas that of **ZnC3** shows a poor inner surface-area of $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, **CdC2** of $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and **CdC4** of $29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The use of other fullerene-hexakisadducts which provide a higher grade of rigidity to the system may lead to a bigger inner-surface and to pores with a better stability.

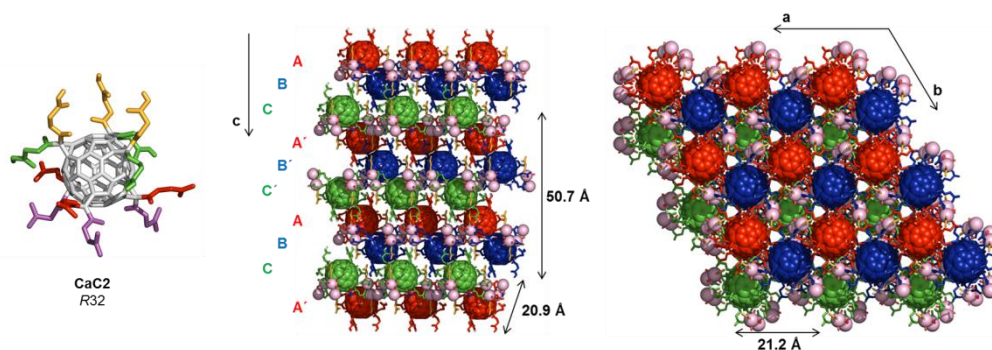


Figure 125: The hybrid-framework of **CaC2** forms metal-organic and hydrogen-bonds between the layers in an alternated fashion.

In the present work new and versatile molecular building blocks, which can be used in order to build up three-dimensional linked, crystalline structures, have been developed. Crystalline hydrogen bonding clusters, which exhibit an outstanding interconnectivity and complexity, could be examined with the help of these building blocks. With the implementation of these octahedral building blocks into metal-organic frameworks, the spherical, isotropical functionalization of these [6:0]hexakisadducts has been utilized for the first time in an three-dimensional array. The few literature known MOFs which contain fullerene molecules used hexakisadducts solely as linear linker or have them implemented into two dimensions, as it could be found in $\{[\text{Cd}(\mathbf{36})_2](\text{NO}_3)_2\}_\infty$. The novel, extraordinary structures of the metal-fullerene frameworks have been outlined and discussed. The usage of

dodecaacids as dodecatopic linker molecules also extends the range of the concept of topicity in MOF-chemistry. The present literature knows linker molecules with a solely octatopic quality. In addition the concept of the “inverse MOF” could be introduced, which means, that the structure-directing influence is derived from the organic building block. That is why the functionality of organic linker and inorganic center of coordination are interchanged due to the classical MOF-synthesis.

7 Experimenteller Teil

Materialien und Methoden

Chemikalien und Lösungsmittel

Bei den eingesetzten Reagenzien handelt es sich um kommerziell erhältliche Chemikalien der Firmen Acros, Aldrich, Merck, Fluka und TCI. Weitere Chemikalien wurden über die Chemikalienversorgung der Hochschule bezogen. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Substanzen ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Toluol wurde mit der Lösungsmitteltrocknungsanlage „PureSolv MD 5“ des Unternehmens Innovative Technology getrocknet.

Dünnschichtchromatographie

Der Fortschritt der Reaktionen wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Verwendet wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtete Aluminiumfolien der Firma Merck KGaA, Darmstadt. Die Detektion der farblosen Verbindungen erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht bei 254 nm und 366 nm oder nach Entwicklung in einer Iodkammer beziehungsweise mit 1 %iger wässriger KMnO₄-Lösung.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit einem vario MICRO cube der Firma Elementar durchgeführt und sind in Massenprozent angegeben.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker* AV 400 (400 MHz für ¹H- und 100 MHz für ¹³C-Spektren) und einem *Bruker* DMX 600 (600 MHz für ¹H- und 150 MHz für ¹³C-Spektren) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm-Werten angegeben und beziehen sich auf das Signal des jeweils verwendeten, unvollständig deuterierten Lösungsmittels als internen Standard. Bei Signalmultiplizitäten sind jeweils die Signalmittelpunkte angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett), dd (Dublett von Dubletts) und s br (breites Singulett) wiedergegeben. Für die NMR-Spektroskopie wurden die deuterierten Lösungsmittel Chloroform (CDCl₃) und Dimethylsulfoxid (DMSO-*d*₆) der Firmen *Eurisotop* und *Deutero GmbH* verwendet.

Massenspektrometrie

Die MALDI-TOF (*Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight*) Massenspektren wurden mit einem *Bruker* autoflex II gemessen. Die EI-Massenspektren wurden mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer des Typs MAT90 der Firma *Finnigan* aufgenommen.

Röntgenkristallographie

Die Einkristalle wurden auf einen 100 μ m MiTeGen MicroLoop mithilfe eines perfluorinierten polyalkylether aufgesetzt. Die Kristallstrukturdaten der Verbindungen wurden mit einem *Bruker* D8 Quest Kappa Diffraktometer mit einem Photon100 CMOS Detektor und durch Montel-Multischichtoptik monchromatisierter CuK α -Strahlung gemessen. Die Bilder wurden mit einem *Bruker*-Software-Paket verarbeitet, gleiche Reflexe wurden vereinigt. Die Daten wurden für Absorptionseffekte mit einer multi-scan Technik korrigiert (SADABS).^[245] Die Strukturen wurden durch Anwendung direkter Methoden gelöst, mit dem SHELXTL-Softwarepaket^[246] verfeinert und mittels Fouriertechniken entwickelt. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen

zugeordnet und in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen. Nicht zuordenbare Restelektronendichte wurde mit der SQUEEZE-Routine der Platon Software entfernt.

Die gelösten Kristallstrukturen wurden mit Mercury 3.3 analysiert. Das Bildmaterial wurde aus den Kristallstrukturdaten mit Hilfe von PyMOL erstellt.

Säulenchromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde in selbstgepackten Glassäulen verschiedener Größe mit Kieselgel (Korngröße 4-63 μm der Firma *Merck*) durchgeführt. Der Eluent ist jeweils angegeben.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden an einem Polarisationsmikroskop des Typs BX41 der Firma *Olympus* und einem Temperaturregler TP94 der Firma *Linkam* ermittelt und sind nicht korrigiert.

Sorptionmessungen (BET)[†]

Alle Sorptionsmessungen wurden auf dem Gerät Autosorb AS-1C von Quantachrome durchgeführt. N₂- (Linde Gas, Reinheit > 99.999%) and Ar- (Linde Gas, Reinheit > 99.999%) Physisorption wurden bei 77 K mit einer dynamischen p_0 -Bestimmung mit einer p_0 -Zelle bei $p = 760$ mmHg bestimmt. Die erhaltenen Daten wurden mit der AS1Win Software Version 2.11 von Quantachrome analysiert und interpretiert. Die Proben wurden bei Raumtemperatur und bei 70 °C mit Drücken von $2.0 \cdot 10^{-3}$ bis $1.0 \cdot 10^{-6}$ für je 24 Stunden aktiviert. Die Proben wurden an der Ausgasstation so lange behandelt, bis die Ausgasrate mindestens unter zwei Microns/Minute ($1.33 \cdot 10^{-3}$ bar ·

[†] Alle Sorptionsmessungen wurden von JOHANNES STANGL im Arbeitskreis von Prof. Dr. KLAUS MÜLLER-BUSCHBAUM im Institut für Anorganische Chemie Würzburg durchgeführt.

min⁻¹) Druckanstieg gefallen war. Danach wurden sie mit N₂ (Fa. Linde Gas, 5.0) oder Ar (Fa. Linde Gas, 5.0) geladen, bevor die Messungen ausgeführt wurden.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem Spektrometer des Typs Lambda 35 der Firma *Perkin Elmer*[®] mit einer Spektralbandbreite von 1 nm und einer Scanrate von 120 nm/min durchgeführt. Es wurden konventionelle Quarzglaszküvetten mit einer Zellenlänge von 1 cm verwendet. Die Spektren wurden gegen eine Referenzküvette mit dem jeweiligen reinen Lösungsmittel gemessen. Für die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wurden spektroskopisch reines Dichlormethan und Methanol (Uvasol[®] von Merck) als Lösungsmittel verwendet.

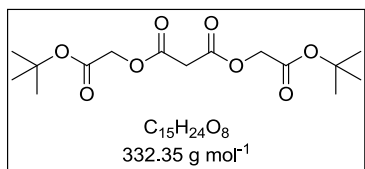
Zentrifuge

Nach einem Umfällen der Produkte wurde der ausgefallene Feststoff durch Zentrifugieren an einer Zentrifuge des Typs 2-5 der Marke *Sigma* vom Lösungsmittel abgetrennt.

Synthesen

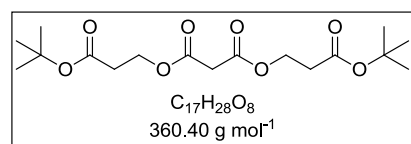
Malonate

Bis(2-(*tert*-butoxy)-2-oxoethyl)-Malonat 42



Malonat **42** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift mit einer erhöhten Temperatur von 60 °C dargestellt.^[203]

Bis(3-(*tert*-butoxy)-3-oxopropyl)-Malonat 43^[247]



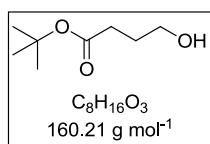
tert-Butyl-3-hydroxypropionat (1.00 mL, 990 mg, 6.77 mmol, 2 Äq) und Pyridin (546 μ L, 536 mg, 6.77 mmol, 2 Äq) wurden unter Schutzgas in

10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von Malonylchlorid (330 μ L, 478 mg, 3.39 mmol, 1 Äq) in 10 mL trockenem Dichlormethan bei 0 °C innerhalb von einer Stunde zugetropft. Die erhaltene violette Lösung wurde für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion vollständig war, wurde die Mischung mit einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (2 · 50 mL), sowie mit destilliertem Wasser (50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan extrahiert (3 · 30 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und das grüne Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; Hexan/Ethylacetat = 3:1). Es wurde ein farbloses Öl (1.07 g, 2.97 mmol, 88 %) erhalten.

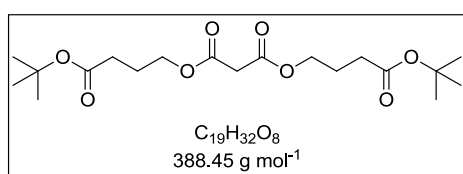
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ = 1.44 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.57 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, CH₂CO₂tBu), 3.36 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂), 4.36 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, CH₂CH₂CO₂tBu) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ = 28.18 (6C, C(CH₃)₃), 34.94 (2C, CH₂COO), 41.38 (1C, OOCCH₂COO), 61.28 (2C, CH₂CH₂OOC), 81.32 (2C, C(CH₃)₃), 166.27 (2C, OOCCH₂COO), 169.7 (2C, (CH₃)₃COOC) ppm.

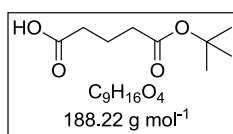
EA: Berechnet für: C₁₇H₂₈O₈: C, 56.65; H, 7.83. Gefunden: C, 56.19; H, 7.82.

4-Hydroxybutansäure-*tert*-butylester 46

4-Hydroxybutansäure-*tert*-butylester **46** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[204]

Bis(4-(*tert*-butoxy)-4-oxobutyl)-Malonat 44

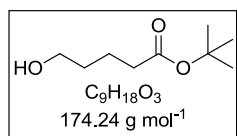
Bis(4-(*tert*-butoxy)-4-oxobutyl)-Malonat **44** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[137]

Glutarsäure-mono-*tert*-butylester 47

Glutarsäure-mono-*tert*-butylester **47** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[205] Um **47** sauber zu erhalten war ein zusätzlicher Reinigungsschritt nötig. Hierfür

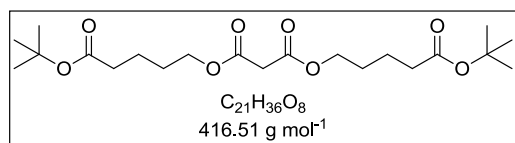
wurde das Rohprodukt mit einer gesättigten Natriumcarbonat Lösung extrahiert (4 · 50 mL). Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Diethylether extrahiert (6 · 30 mL). Die Entfernung des Lösungsmittels bei verringertem Druck lieferte das Produkt als farbloses Öl (9.34 g, 49.6 mmol, 57 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ = 1.44 (s, 9H, CH₃), 1.92 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.30 (t, 2H, CH₂C(CH₃)₃), 2.42 (t, 2H, OOHCCCH₂) ppm.

5-Hydroxy-pentanoic Acid *tert*-Butyl Ester 48

Zu einer Lösung von **48** (1.01 g, 5.37 mmol, 1 Äq) in 15 mL trockenem THF wurde bei 0 °C $BH_3 \cdot Me_2S$ (94%) (568 μL , 5.63 mmol, 1.05 Äq) zugetropft. Nachdem die Mischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden 100 mL einer gesättigten K_2CO_3 Lösung zugegeben. Danach wurde die Mischung mit Diethylether extrahiert (3 · 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das Produkt als farblose Flüssigkeit (854 mg, 4.90 mmol, 91 %).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 1.44$ (s, 9H, CH_3), 1.59 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2OH$), 1.68 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2OH$), 2.26 (t, 2H, $HOCH_2$), 3.65 (t, 2H, CH_2COO) ppm.

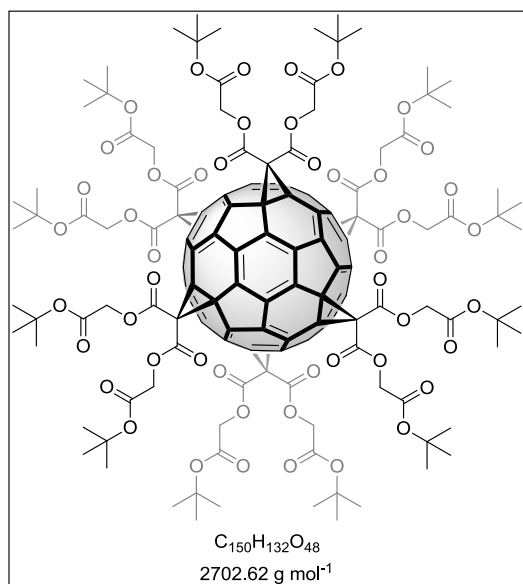
***Bis*(5-(*tert*-butoxy)-5-oxopentyl)-Malonat 45**

Eine Lösung von **45** (854 mg, 4.90 mmol, 2 Äq) und Pyridin (396 μL , 4.90 mmol, 2 Äq) wurde bei 0 °C unter Schutzgas gerührt. Zu dieser Mischung wurde Malonylchlorid (238 μL , 2.45 mmol, 1 Äq) zugetropft. Die Lösung färbte sich dabei blau. Nachdem die Mischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographisch (SiO_2 , Ethylacetat/Hexan = 1:4) gereinigt. Malonat **45** wurde (726 mg, 1.74 mmol, 71 %) als gelbliches Öl erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 1.44$ (s, 18H, CH_3), 1.66 (m, 8H, $CH_2CH_2CH_2OH$), 2.25 (t, 4H, CH_2OH), 3.37 (s, 2H, $OOCCH_2COO$), 4.15 (t, 4H, $HOCH_2$) ppm.

[60]Fullerenhexakisaddukte

(Bis(2-(*tert*-butoxy)-2-oxoethyl)-malonyl)-[6:0]Hexakisaddukt C2-*t*Bu



C_{60} (300 mg, 416 μmol , 1 Äq), CBr_4 (13.8 g, 41.6 mmol, 100 Äq) und Bis(2-(*tert*-butoxy)-2-oxoethyl)-Malonat **42** (1.38 g, 4.16 mmol, 10 Äq) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 150 mL trockenem Toluol gelöst. Anschließend wurde DBU (1.25 mL, 8.32 mmol, 20 Äq) in 20 mL trockenem Toluol gelöst und über einen Zeitraum von 40 Minuten zur Reaktionsmischung getropft. Dabei wechselte die Farbe rasch von violett zu

dunkel-rot. Nach sechs Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung durch eine Säulenfiltration mit Ethylacetat vom Lösungsmittel abgetrennt. Nach säulenchromatographischer Auftrennung (SiO_2 ; Toluol/Ethylacetat 10:1) wurde das Hexakisaddukt C2-*t*Bu (284 mg, 105 μmol , 25 %) sauber als rot-orangener kristalliner Feststoff erhalten. Zusätzlich konnte das Tetrakisaddukt (187 mg, 91.5 μmol , 22 %) und das Pentakisaddukt (296 mg, 125 μmol , 30 %) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$, RT, siehe Anhang Spektrum 1): $\delta = 1.45$ (s, 72H, CH_3), 4.67 (s, 24H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $CDCl_3$, RT, siehe Anhang Spektrum 2): $\delta = 28.14$ (36C, CH_3), 44.63 (6C, OOC(COO)), 63.20 (12C, OCOCH₂COO), 68.91 (12C, $C_{60}\text{-sp}^3$), 82.84 (12C, $C(CH_3)_3$), 141.03 (24C, $\beta\text{-}C_{60}\text{-sp}^2$), 146.07 (24C, $\alpha\text{-}C_{60}\text{-sp}^2$), 162.79 (12C, *t*BuO₂C), 165.60 (12C, CCOO) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): $m/z = 2702$ [M]⁺.

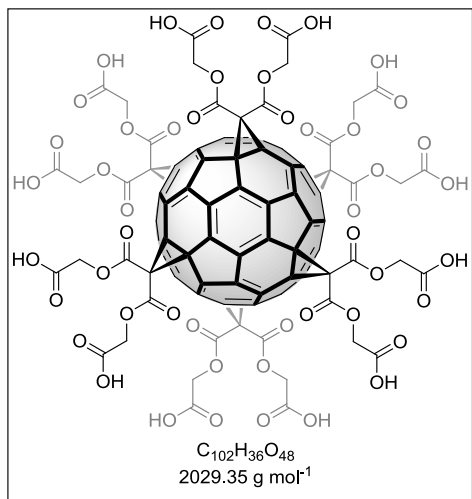
UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 281, 315$ (sh), 334 (sh) nm.

R_f (Toluol/Ethylacetat 8:1): 0.21.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 710, 840, 950, 1020, 1070, 1090, 1150, 1200, 1250, 1310, 1380$ ($C(CH_3)_3$), 1420 (CH_2), 1740 (CO), 2930, 2980 cm^{-1} .

EA: Berechnet für: $C_{150}H_{132}O_{48}$: C, 66.66; H, 4.92. Gefunden: C, 66.27; H, 5.24.

Fulleren Dodekasäure C2-H



Die Dodekasäure **C2-Bu** (191 mg, 71.0 μmol) wurde in 15 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ (4:1) gelöst und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt um einen gelb-braunen Niederschlag zu erhalten. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Trifluoressigsäure wurden unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene Niederschlag wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde die Dodekasäure **C2-H** (144 mg, 71.0 μmol , 100 %) als gelbes Pulver erhalten. Einkristalle

konnten durch langsame Dampfdiffusion von Dichlormethan in eine Lösung von **C2-H** in Methanol über mehrere Wochen erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT, siehe Anhang Spektrum 3): $\delta = 4.81$ (s, 24H, CH_2) ppm.

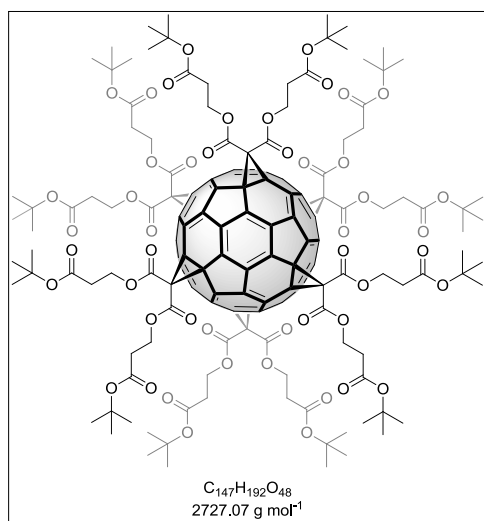
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT, siehe Anhang Spektrum 4): $\delta = 44.65$ (6C, $\text{OOC}(\text{COO})$), 62.88 (12C, $\text{OCOCH}_2\text{COOH}$), 68.24 (12C, $\text{C}_{60}\text{-sp}^3$), 140.32 (24C, $\beta\text{-C}_{60}\text{-sp}^2$), 145.28 (24C, $\alpha\text{-C}_{60}\text{-sp}^2$), 162.13 (12C, OCCC), 167.88 (12C, COOH) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): $m/z = 2028$ $[\text{M}]^+$.

UV/Vis (MeOH): $\lambda = 280, 314$ (sh), 333 (sh) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 710, 760, 820, 890, 1020, 1070, 1095, 1165, 1200, 1370, 1420$ (CH_2), 1730 (COO) cm^{-1} .

EA: Berechnet für: $\text{C}_{102}\text{H}_{36}\text{O}_{48}$: C, 60.37; H, 1.79. Gefunden: C, 53.57; H, 2.76.

Bis(3-(*tert*-butoxy)-3-oxopropyl)-malonyl-[6:1]Hexakisaddukt C3-'Bu

C₆₀ (95.8 mg, 133 μ mol, 1 Äq), Bis(3-(*tert*-butoxy)-3-oxopropyl)-Malonat **43** (481 mg, 1.33 mmol, 10 Äq) und Tetrabrommethan (4.41 g, 13.3 mmol, 100 Äq) wurden in 75 mL trockenem Toluol gelöst. DBU (119 μ L, 798 μ mol, 6 Äq) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 20 mL trockenem Toluol gelöst und mit Hilfe einer Spritzenpumpe in einem Zeitraum von drei Tagen zu der Mischung getropft. Es wurde

fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Mischung wurde durch eine zweifache Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂; Toluol/Ethylacetat = 5:1). Es wurde das Hexakisaddukt **C3-'Bu** (56.1 mg, 19.5 μ mol, 15 %) als gelbes Pulver erhalten.

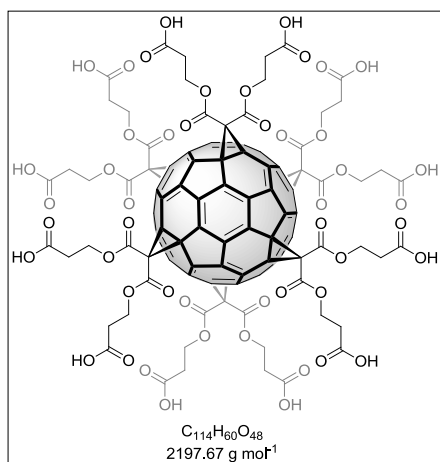
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT, siehe Anhang Spektrum 5): δ = 1.49 (s, 108H, C(CH₃)₃), 2.80 (t, ³J = 6.9 Hz, 24H, CH₂CO₂tBu), 4.72 (t, ³J = 6.9 Hz, 24H, CH₂CH₂CO₂'Bu) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT, siehe Anhang Spektrum 6): δ = 28.24 (36C, C(CH₃)₃), 34.68 (12C, CH₂CO₂'Bu), 45.04 (12C, O₂CCH₂CO₂), 62.56 (12C, CH₂CH₂CO₂'Bu), 69.07 (12C, C₆₀-sp³), 81.38 (12C, C(CH₃)₃), 141.09 (24C, C₆₀-sp²), 146.00 (24C, C₆₀-sp²), 163.41 (12C, O₂CCH₂CO₂), 169.34 (12C, CO₂'Bu) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): m/z = 2870 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ = 281, 315 (sh), 334 (sh) nm.

EA: Berechnet für: C₁₄₇H₁₉₂O₄₈: C, 67.77; H, 5.48. Gefunden: C, 66.26; H, 5.48.

Fulleren Dodekasäure C3-H

Hexakisadduktes **C3-Bu** (61.0 mg 21.2 μmol) wurde in 4 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ (4:1) gelöst und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Trifluoressigsäure wurden unter vermindertem Druck vom Reaktionsgemisch abdestilliert. Der Rückstand wurde mit der Hilfe von Ultraschall in Dichlormethan suspendiert. Das Produkt wurde durch Dekantieren isoliert und im Hochvakuum

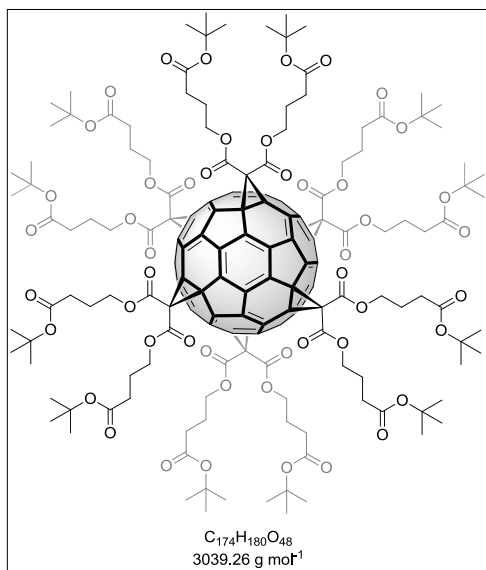
bei 40 °C getrocknet um einen hellgelben Feststoff (41.0 mg, 18.7 μmol , 88 %) zu erhalten. Einkristalle konnten durch langsame Dampfdiffusion von Hexan in eine Lösung von **C3-H** in Ethanol innerhalb von zwei Tagen erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT, siehe Anhang Spektrum 7): $\delta = 2.68$ (t, $^3J = 6.0$ Hz, 24H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 4.42 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 12.44 (s br, 12H, CO_2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT, siehe Anhang Spektrum 8): $\delta = 32.80$ (12C, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 45.02 (12C, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 62.96 (12C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 68.46 (12C, $\text{C}_{60}\text{-sp}^3$), 140.53 (24C, $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$), 145.01 (24C, $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$), 162.42 (12C, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 171.46 (12C, CO_2H) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): $m/z = 2197$ $[\text{M}]^+$.

EA: Berechnet für: $\text{C}_{114}\text{H}_{60}\text{O}_{48} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 60.51; H, 2.74. Gefunden: C, 60.51; H, 2.74.

Bis(4-(*tert*-butoxy)-4-oxobutyl)-malonyl-[6:1]Hexakisaddukt C4-^tBu

C₆₀ (565 mg, 785 μmol, 1 Äq), CBr₄ (26.0 g, 78.4 mmol, 100 Äq) und Bis(4-(*tert*-butoxy)-4-oxobutyl)-Malonat **44** (3.10 g, 7.84 mmol, 10 Äq) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 500 mL trockenem Toluol vorgelegt. DBU (2.34 mL, 15.7 mmol, 20 Äq) wurde in 60 mL trockenem Toluol gelöst und innerhalb von 20 Minuten zu der Mischung getropft. Die Farbe wechselte schnell von violett zu dunkel-rot. Die Reaktionsmischung wurde für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde die Mischung durch eine Säulenfiltration mit Ethylacetat von Toluol befreit. Eine weitere säulenchromatographische Trennung (SiO₂; Toluol/Ethylacetat 10:1) lieferte **C4-^tBu** (600 mg, 197 μmol, 25 %) als gelblichen kristallinen Feststoff.

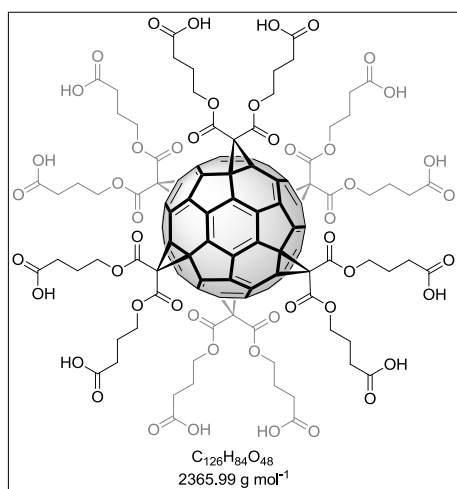
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT, siehe Anhang Spektrum 9): δ = 1.44 (s, 108H, C(CH₃)₃), 1.99 (m, 24H, CH₂CH₂CH₂), 2.31 (t, ³J = 7.4 Hz, 24H, CH₂CO₂^tBu), 4.30 (t, ³J = 6.5 Hz, 24H, CH₂CH₂CH₂CO₂^tBu) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT, siehe Anhang Spektrum 10): δ = 24.10 (12C, CH₂CH₂CH₂), 28.26 (36C, C(CH₃)₃), 31.80 (12C, CH₂CO₂^tBu), 45.25 (6C, O₂CCH₂CO₂), 66.17 (12C, CH₂CH₂CO₂^tBu), 69.16 (12C, C₆₀-sp³), 80.72 (12C, C(CH₃)₃), 141.15 (24C, C₆₀-sp²), 145.99 (24C, C₆₀-sp²), 163.75 (12C, O₂CCH₂CO₂), 171.89 (12C, CO₂^tBu) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): *m/z* = 3038 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ = 281, 315 (sh), 334 (sh) nm.

EA: Berechnet für C₁₇₄H₁₈₀O₄₈: C, 68.76; H, 5.97. Gefunden: C, 68.87; H, 6.09.

Fulleren Dodekasäure C4-H

Zu einer Lösung von **C4-Bu** (250 mg, $86.3 \mu\text{mol}$) in 7 mL Dichlormethan wurden 1.7 mL Trifluoressigsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert. Das Produkt wurde durch Aufschlännen in Dichlormethan gereinigt und durch Zentrifugieren und Dekantieren isoliert. Nach dem Trocknen im

Hochvakuum wurde die Dodekasäure **C4-H** (185 mg, $78.6 \mu\text{mol}$, 91 %) als gelblicher Feststoff erhalten. Einkristalle konnten durch langsame Dampfdiffusion von Hexan in eine Lösung von **C4-H** in Ethanol innerhalb von zwei Tagen erhalten werden.

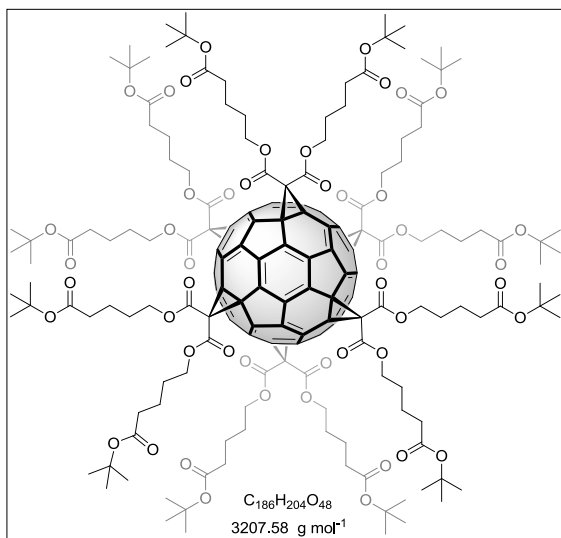
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT, siehe Anhang Spektrum 11): $\delta = 1.85$ (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.27 (t, 24H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 4.30 (t, 24H, COOCH_2), 12.16 (s br, 12H, CO_2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT, siehe Anhang Spektrum 12): $\delta = 23.47$ (12C, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 29.71 (12C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 45.44 (6C, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 66.35 (12C, COOCH_2), 68.67 (12C, $\text{C}_{60}\text{-sp}^3$), 140.71 (24C, $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$), 145.02 (24C, $\text{C}_{60}\text{-sp}^2$), 162.75 (12C, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 173.64 (12C, CO_2H) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): $m/z = 2365$ $[\text{M}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 281, 315$ (sh), 334 (sh) nm.

EA: Berechnet für: $\text{C}_{126}\text{H}_{84}\text{O}_{48}$: C 63.96, H 3.58. Gefunden: C 63.96, H 3.58.

Bis(5-(*tert*-butoxy)-5-oxopentyl)-malonyl-[6:1]Hexakisaddukt C5-^tBu

C₆₀ (125 mg, 174 μmol, 1 Äq), CBr₄ (5.77 mg, 17.4 mmol, 100 Äq) und das Malonat **45** (726 mg, 1.74 mmol, 10 Äq) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 60 mL trockenem Toluol gelöst. DBU (519 μL, 3.48 mmol, 20 Äq) wurde in 40 mL trockenem Toluol gelöst und innerhalb von 30 Minuten zu der Reaktionsmischung getropft. Dabei

änderte sich die Farbe der Lösung schnell von violett zu rot. Die Mischung wurde vier Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (SiO₂, Toluol/Ethylacetat = 6:1) gereinigt. Nach einer zweiten säulenchromatographischen Auftrennung (SiO₂; Pentan/Ethylacetat 8:1) wurde das Hexakisaddukt **C5-^tBu** (88.2 mg, 27.5 μmol, 16 %) als orangenes Öl erhalten, das nach kurzer Zeit als gelber Feststoff erstarrt.

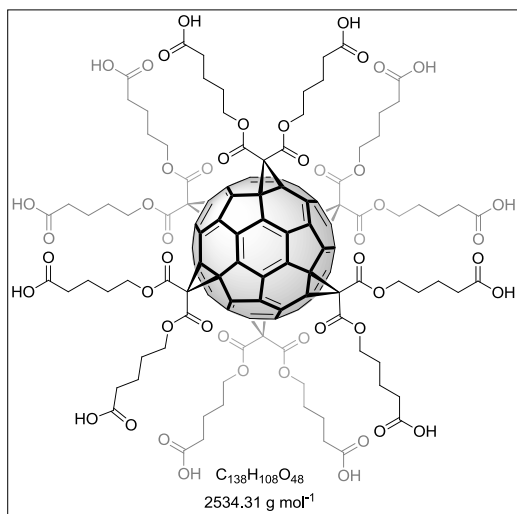
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT, siehe Anhang Spektrum 13): δ = 1.44 (s, 108H, C(CH₃)₃), 1.69 (m, 48H, CH₂CH₂CH₂COO), 2.25 (t, 24H, CH₂CO₂^tBu), 4.26 (t, 24H, CH₂OOC) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT, siehe Anhang Spektrum 14): δ = 21.47 (12C, CH₂CH₂CH₂OOC), 27.93 (36C, C(CH₃)₃), 28.27 (12C, CH₂CH₂CH₂OOC), 34.93 (12C, CH₂OOC), 45.38 (12C, O₂CCH₂CO₂), 66.65 (12C, CH₂CO₂^tBu), 69.19 (12C, C₆₀-sp³), 80.36 (12C, C(CH₃)₃), 141.18 (24C, C₆₀-sp²), 145.93 (24C, C₆₀-sp²), 163.85 (12C, O₂CCH₂CO₂), 172.59 (12C, CO₂^tBu) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): *m/z* = 3207 [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ = 281, 317 (sh), 335 (sh) nm.

EA: Berechnet für: C₁₈₆H₂₀₄O₄₈: C, 69.65; H, 6.41. Gefunden: C, 69.36; H, 6.49.

Fulleren Dodekasäure C5-H

Hexakisadduktes **C5-Bu** (1.24 g, 387 μ mol) wurde in 42 mL Dichlormethan gelöst und mit 11 mL Trifluoressigsäure versetzt. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur konnte der ausgefallene Niederschlag durch Dekantieren isoliert werden. Der Feststoff wurde in Dichlormethan suspendiert, zentrifugiert und erneut dekantiert. Ein gelber Feststoff wurde als Produkt (980 mg, 387 μ mol,

100 %) erhalten. Einkristalle konnten durch langsame Dampfdiffusion von Hexan in eine Lösung von **C5-H** in Tetrahydrofuran innerhalb von zwei Tagen erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, RT, siehe Anhang Spektrum 15): δ = 1.51 (m, 24H, CH₂CH₂CH₂), 1.64 (m, 24H, CH₂CH₂CH₂), 2.21 (t, 24H, CH₂CO₂H), 4.28 (t, 24H, COOCH₂), 12.02 (s br, 12H, CO₂H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, RT, siehe Anhang Spektrum 16): δ = 20.87 (12C, CH₂CO₂H), 29.38 (12C, CH₂CH₂CH₂), 32.98 (12C, CH₂CH₂CH₂), 45.61 (6C, O₂CCH₂CO₂), 66.90 (12C, COOCH₂), 68.70 (12C, C₆₀-sp³), 140.75 (24C, C₆₀-sp²), 144.98 (24C, C₆₀-sp²), 162.80 (12C, O₂CCH₂CO₂), 174.17 (12C, CO₂H) ppm.

MS (MALDI, DCTB, pos): m/z = 2533 [M]⁺.

UV/Vis (MeOH): λ = 280, 316 (sh), 334 (sh) nm.

EA: Berechnet für: C₁₃₈H₁₀₈O₄₈: C, 63.74; H, 4.23. Gefunden: C, 64,54; H, 4.64.

Metallfullerennetzwerke

Metallfullerennetzwerk ZnC2

Die Dodekasäure **C2-H** (81.4 mg, 40.2 μmol , 1 Äq) wurde in 10 mL Diethylformamid gelöst. Durch die Zugabe von Triethylamin (66.8 μL , 482 μmol , 12 Äq) wurde **C2-H** ausgefällt und durch die weitere Zugabe von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.09 g, 3.66 mmol, 91 Äq) und 690 μL Essigsäure wieder in Lösung gebracht. Die rot-orangene Lösung wurde durch einen Spritzenfilter in ein Schraubdeckelglas filtriert und bei 40 °C für zwei Wochen stehen gelassen. Die orangenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt. **ZnC2** (77.0 mg, 29.9 μmol , 74 %) wurde als rot-orangene Kristalle erhalten.

Metallfullerennetzwerk ZnC3

Dodekasäure **C3-H** (29.7 mg, 13.5 μmol , 1 Äq) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (362 mg, 1.22 mmol, 90 Äq) wurden in 3.38 mL DEF suspendiert und durch Zugabe von Trifluoressigsäure (20.7 μL , 270 μmol , 20 Äq) in Lösung gebracht. Die gelb-orangene Lösung wurde durch einen Spritzenfilter in ein Schraubdeckelglas filtriert. Durch langsame Dampfdiffusion von Triethylamin (56.2 μL , 405 μmol , 30 Äq) in die Lösung wurde nach vier Tagen **ZnC3** (18.2 mg, 8.40 μmol , 62 %) als gelb-orangene Kristalle mit hexagonaler Form erhalten.

Metallfullerennetzwerk ZnC4

Gelbe, ellipsenförmige Kristalle wurden aus einer Lösung der Dodekasäure **C4** (4.19 mg, 1.78 μmol , 1 Äq) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47.7 mg, 160 μmol , 90 Äq) in 224 μL DEF mit einem Zusatz von TFA (41.1 μL , 534 μmol , 300 Äq) im Ofen bei 55 °C nach fünf Tagen erhalten. Die Kristalle konnten nicht zur Strukturaufklärung verwendet werden.

Metallfullerennetzwerk CdC2

Gelbe plättchenförmige Kristalle von **CdC2** wurden durch die Grenzflächendiffusion zwischen einer Lösung von $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.04 mg, $3.90 \mu\text{mol}$, 2.36 Äq) in $110 \mu\text{L}$ Wasser und einem Zusatz von Essigsäure ($0.753 \mu\text{L}$, $13.2 \mu\text{mol}$, 8 Äq) (schwerere Phase) und einer Lösung der Dodekasäure **C2-H** (3.34 mg, $1.65 \mu\text{mol}$, 1 Äq) in $219 \mu\text{L}$ DMF (leichtere Phase) innerhalb von einem Tag erhalten.

Metallfullerennetzwerk CdC4

Gelb-grüne stäbchenartige Kristalle von **CdC4** wurden durch Grenzflächendiffusion von einer Lösung von $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.16 mg, $4.35 \mu\text{mol}$, 7 Äq) in $149 \mu\text{L}$ Wasser mit einem Zusatz von Essigsäure ($5.40 \mu\text{L}$, $135 \mu\text{mol}$) und einer Lösung der Dodekasäure **C4** (1.44 mg, $0.608 \mu\text{mol}$, 1 Äq) in $351 \mu\text{L}$ DMF nach drei Tagen erhalten.

Metallfullerennetzwerk CuC2

Gelb-grüne stäbchenartige Kristalle von **CuC2** wurden durch Grenzflächendiffusion von einer Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($979 \mu\text{g}$, $4.05 \mu\text{mol}$, 6 Äq) in $135 \mu\text{L}$ H_2O (schwerere Phase) und einer Lösung der Dodekasäure **C2-H** (1.37 mg, $0.675 \mu\text{mol}$, 1 Äq) in $270 \mu\text{L}$ DMF (leichtere Phase) nach sechs Tagen erhalten.

Metallfullerennetzwerk CaC2

Würfelförmige gelbe Kristalle von **CaC2** wurden durch langsame Dampfdiffusion von Dichlormethan in eine Lösung von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.53 mg, $10.4 \mu\text{mol}$, 12 Äq) und **C2-H** (1.76 mg, $0.867 \mu\text{mol}$, 1 Äq) in $156 \mu\text{L}$ eines Dimethylformamid/Wasser-Gemisches (2:1) nach fünf Tagen erhalten.

8 Literaturverzeichnis

- [1] K. C. Nicolaou, Z. Yang, G.-q. Shi, J. L. Gunzner, K. A. Agrios, P. Gartner, *Nature* **1998**, 392, 264–269.
- [2] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009–1020.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112.
- [4] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021–1027.
- [5] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1992**, 461–467.
- [6] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737–738.
- [7] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706.
- [8] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319–330.
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [10] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354–357.
- [11] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [12] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666–669.
- [13] A. J. Ferguson, J. L. Blackburn, N. Kopidakis, *Mater. Lett.* **2013**, 90, 115–125.
- [14] M. Chen, H. Zhu, S. Zhou, W. Xu, S. Dong, H. Li, J. Hao, *Langmuir* **2016**, 32, 2338–2347.
- [15] M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, 419, 702–705.
- [16] D. V. Konarev, S. S. Khasanov, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11960–11965.
- [17] Z. Zhou, *Pharmaceutics* **2013**, 5, 525–541.
- [18] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [19] W. Krätschmer, *Von Fuller bis zu Fullerenen*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**.
- [20] J. M. Schulman, R. L. Disch, M. A. Miller, R. C. Peck, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 45–48.
- [21] H. P. Lüthi, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 135, 357–360.
- [22] D. Dunlap, B. Samori, C. Bustamante, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1988**, 242, 275.
- [23] G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176, 423–427.
- [24] M. Haser, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 497–500.
- [25] C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3190–3192.

- [26] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, 353, 147–149.
- [27] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. D. Vrtes, *Science* **1991**, 254, 410.
- [28] S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, 254, 408–410.
- [29] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2007**.
- [30] J. D. Crane, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1764–1765.
- [31] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203–207.
- [32] H. Ajie, M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630–8633.
- [33] W. H. Powell, F. Cozzi, G. P. Moss, C. Thilgen, R. J. R. Hwu, A. Yerin, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 629–695.
- [34] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. W. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1213–1235.
- [35] H.-D. Beckhaus, C. Rückhardt, M. Kao, C. S. Foote, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 69–70; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 63–64.
- [36] M. Bühl, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1153–1184.
- [37] A. Hirsch, *Chem. unserer Zeit* **1994**, 2, 79–87.
- [38] R. C. Haddon, *Science* **1993**, 261, 1545–1550.
- [39] A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 56–58.
- [40] M. F. Meidine, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1534–1537.
- [41] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley Jr, A. B. Smith, D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2911–2914.
- [42] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, 459–464.
- [43] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593–601.
- [44] A. D. J. Haymet, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 421–424.
- [45] S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 545–550.
- [46] P. D. Hale, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6087–6088.
- [47] A. Rosén, B. Wästberg, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2525–2526.
- [48] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flangan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634–8636.
- [49] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050–1051.
- [50] D. Dubois, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4364–4365.
- [51] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7773–7774.
- [52] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978–3980.
- [53] C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1075–1120.

- [54] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600–601.
- [55] R. D. Bolskar, R. S. Mathur, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13093–13094.
- [56] L.-S. Wang, J. Conceicao, C. Jin, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 5–11.
- [57] C. N. McEwen, R. G. McKay, B. S. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4412–4413.
- [58] P. J. Kusik, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, *254*, 1183–1185.
- [59] K. M. Kadish, R. S. Ruoff, *Fullerenes*, Wiley Interscience, New York, **2000**.
- [60] N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, C. K. Mathews, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6077–6079.
- [61] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779–7780.
- [62] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564–7568.
- [63] J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 460–464.
- [64] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.
- [65] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256–258.
- [66] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, M. L. Cross, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194.
- [67] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, *271*, 1693–1697.
- [68] A. T. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcala, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075–1078.
- [69] B. Pietzak, K. Lips, M. Waiblinger, A. Weidinger, E. Dietel, A. Hirsch, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 353–358.
- [70] B. Pietzak, M. Waiblinger, T. A. Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Carbon* **1998**, *36*, 613–615.
- [71] T. Suetsuna, N. Drago, W. Harneit, A. Weidinger, H. Shimotani, S. Ito, H. Takagi, K. Kitazawa, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5079–5083.
- [72] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1195–1197.
- [73] P. M. Allemand, G. Srdanow, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2780–2781.
- [74] B. Miller, J. M. Rosamilia, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 273–276.
- [75] C. Caron, R. subramanian, F. D'Souza, J. Kim, W. Kutner, T. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8505–8506.
- [76] K. Holczer, O. Klein, S.-m. Huang, R. B. Kaner, K.-j. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science* **1991**, *252*, 1154–1157.
- [77] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, K. Holczer, *Nature* **1991**, *351*, 632–634.
- [78] D. R. Buffinger, R. P. Ziebarth, V. A. Stenger, C. Recchia, C. H. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9267–9270.

- [79] S. Margadonna, K. Prassides, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 639–652.
- [80] O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5191–5207.
- [81] T. Guo, C. Jin, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4948–4950.
- [82] D. E. Clemmer, J. M. Hunter, K. B. Shelimov, M. F. Jarrold, *Nature* **1994**, *372*, 248–250.
- [83] T. Pradeep, V. Vijayakrishnan, A. K. Santra, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10564–10565.
- [84] J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **1995**, *269*, 1554–1556.
- [85] B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1996**, 1421–1422.
- [86] F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1999**, 2199–2200.
- [87] F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2001**, 1316–1317.
- [88] F. Hauke, A. Hirsch, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3697–3708.
- [89] K.-C. Kim, F. Hauke, A. Hirsch, P. D. W. Boyd, E. Carter, R. S. Armstrong, P. A. Lay, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4024–4025.
- [90] Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009–1016.
- [91] J. Roncali, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 483–495.
- [92] J.-F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2973–2974.
- [93] M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8024–8033.
- [94] M. Carravetta, Y. Murata, M. Murata, I. Heinmaa, R. Stern, A. Tontcheva, A. Samoson, Y. Rubin, K. Komatsu, M. H. Levitt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4092–4093.
- [95] Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7152–7153.
- [96] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798–9799.
- [97] N. Tagmatarchis, M. Prato, *Synlett* **2003**, *2003*, 0768–0779.
- [98] M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519–526.
- [99] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [100] J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2101–2103.
- [101] J.-F. Nierengarten, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7737–7740.
- [102] X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1595–1596.
- [103] T. Habicher, J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1916–1919.
- [104] P. Timmerman, H. L. Anderson, R. Faust, J. Nierengarten, T. Habicher, P. Seiler, F. Diederich, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4925–4947.
- [105] M. Keshavarz-K., B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5149–5159.
- [106] F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 263–277.
- [107] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. K. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385–9386.
- [108] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 829–848.
- [109] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408–9409.
- [110] K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1203–1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1174–1176.
- [111] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, U. Bunz, R. Nunlist, G. E. Ball, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7954–7955.

- [112] C. C. Henderson, C. M. Rohlffing, R. A. Assink, P. A. Cahill, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 803–805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 786–788.
- [113] Y. Nakamura, N. Takano, T. Nishimura, E. Yashima, M. Sato, T. Kudo, J. Nishimura, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1193–1196.
- [114] B. Kräutler, J. Maynollo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 87–88.
- [115] S. R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5707–5710.
- [116] I. Lamparth, C. Maichle–Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1607–1609.
- [117] I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5065–5075.
- [118] S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J. P. Hare, T. John Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Chem. Phys.* **1992**, *160*, 451–466.
- [119] Z. Gasyna, P. N. Schatz, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 283–291.
- [120] H. Li, A. Kitaygorodskiy, R. A. Carino, Y.-P. Sun, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 859–861.
- [121] H. Li, S. A. Haque, A. Kitaygorodskiy, M. J. Meziani, M. Torres-Castillo, Y.-P. Sun, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5641–5643.
- [122] J. Iehl, R. Pereira de Freitas, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2008**, *21*, 2450–2452.
- [123] J. Iehl, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7306–7309.
- [124] P. Pierrat, S. Vanderheiden, T. Muller, S. Bräse, *Chem. Commun.* **2009**, 1748–1750.
- [125] P. Pierrat, C. Réthoré, T. Muller, S. Bräse, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11458–11460.
- [126] S. K. Dey, F. Beuerle, M. A. Olson, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1425–1427.
- [127] F. Hörmann, W. Donaubaue, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3329–3337.
- [128] M. Hetzer, S. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, T. M. Bayerl, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 913–917.
- [129] M. Hetzer, T. Gutberlet, M. F. Brown, X. Camps, O. Vostrowsky, H. Schönberger, A. Hirsch, T. M. Bayerl, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 637–642.
- [130] M. Hetzer, H. Clausen-Schaumann, S. Bayerl, T. M. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1962–1965.
- [131] T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schönberger, *Chem. Commun.* **1999**, 2103–2104.
- [132] D. Felder-Flesch, L. Rupnicki, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 304–309.
- [133] S. Gottis, C. Kopp, E. Allard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 957–962.
- [134] H. Mamlouk, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, D. Felder-Flesch, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2199–2205.
- [135] H. Mamlouk-Chaouachi, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, D. Felder-Flesch, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9121–9129.
- [136] S. Campidelli, T. Brandmuller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2006**, 4282–4284.
- [137] P. Witte, F. Hörmann, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7423–7433.

- [138] L. K. Wasserthal, A. Kratzer, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 2355–2361.
- [139] F. Hörmann, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3188–3197.
- [140] A. Muñoz, D. Sigwalt, B. M. Illescas, J. Luczkowiak, L. Rodríguez-Pérez, I. Nierengarten, M. Holler, J.-S. Remy, K. Buffet, S. P. Vincent, J. Rojo, R. Delgado, J.-F. Nierengarten, N. Martín, *Nat Chem* **2016**, 8, 50–57.
- [141] A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Science* **1993**, 259, 955–957.
- [142] L. Y. Chiang, L. Y. Wang, C.-S. Kuo, *Macromolecules* **1995**, 28, 7574–7576.
- [143] M. Gutierrez Nava, S. Setayesh, A. Rameau, P. Masson, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1584–1589.
- [144] J. Wang, Y. Shen, S. Kessel, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yagai, D. G. Kurth, H. Möhwald, T. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2166–2170.
- [145] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, 424, 1029–1031.
- [146] M. Li, K. Deng, S.-B. Lei, Y.-L. Yang, T.-S. Wang, Y.-T. Shen, C.-R. Wang, Q.-D. Zeng, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6717–6721.
- [147] V. Georgakilas, F. Pellarini, M. Prato, D. M. Guldi, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99, 5075–5080.
- [148] M. T. Rispens, L. Sanchez, J. Knol, J. C. Hummelen, *Chem. Commun.* **2001**, 161–162.
- [149] J. J. Gonzalez, S. Gonzalez, E. M. Priego, C. Luo, D. M. Guldi, J. d. Mendoza, N. Martin, *Chem. Commun.* **2001**, 163–164.
- [150] N. D. McClenaghan, C. Absalon, D. M. Bassani, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13004–13005.
- [151] C.-H. Huang, N. D. McClenaghan, A. Kuhn, J. W. Hofstraat, D. M. Bassani, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3409–3412.
- [152] V. Mohanta, D. Dey, S. Ramakumar, S. Patil, *Langmuir* **2015**, 31, 13600–13608.
- [153] A. P. Maierhofer, M. Brettreich, S. Burghardt, O. Vostrowsky, A. Hirsch, S. Langridge, T. M. Bayerl, *Langmuir* **2000**, 16, 8884–8891.
- [154] M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1845–1848.
- [155] S. Burghardt, A. Hirsch, B. Schade, K. Ludwig, C. Böttcher, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3036–3039.
- [156] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1339–1351.
- [157] M. Fedurco, M. M. Olmstead, W. R. Fawcett, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 390–392.
- [158] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5455–5457.
- [159] A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3842–3843.
- [160] E. Huerta, H. Isla, E. M. Pérez, C. Bo, N. Martín, J. d. Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5351–5353.
- [161] T. Kawase, K. Tanaka, Y. Seirai, N. Shiono, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5597–5600.

- [162] P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487–10495.
- [163] D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6604–6612.
- [164] D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 5088–5092.
- [165] T. Ohmura, A. Usuki, Y. Mukae, H. Motegi, S. Kajiya, M. Yamamoto, S. Senda, T. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 700–704.
- [166] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001–3004.
- [167] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, *252*, 1160–1161.
- [168] H. Nagashima, A. Nakaoka, Y. Saito, M. Kato, T. Kawanishi, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 377–379.
- [169] M. Wohlers, B. Herzog, T. Belz, A. Bauer, T. Braun, T. Rühle, R. Schlögl, *Synth. Met.* **1996**, *77*, 55–58.
- [170] M. H. Herbst, N. M. Pinhal, F. A. T. Demétrio, G. H. M. Dias, N. V. Vugman, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *272*, 127–130.
- [171] K. Kamarás, G. Klupp, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7366–7378.
- [172] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127–133.
- [173] A. L. Balch, K. Winkler, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3812–3882.
- [174] K. Lee, H. Song, B. Kim, J. T. Park, S. Park, M.-G. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2872–2873.
- [175] X. Jin, X. Xie, K. Tang, *Chem. Commun.* **2002**, 750–751.
- [176] G. Lee, Y.-J. Cho, B. K. Park, K. Lee, J. T. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13920–13921.
- [177] D. V. Konarev, S. I. Troyanov, Y. Nakano, K. A. Ustimenko, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Organometallics* **2013**, *32*, 4038–4041.
- [178] D. V. Konarev, S. I. Troyanov, K. A. Ustimenko, Y. Nakano, A. F. Shestakov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4597–4599.
- [179] D. V. Konarev, S. I. Troyanov, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 17920–17923.
- [180] L. Pauling, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1223–1236.
- [181] M. M. Olmstead, K. Maitra, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 231–233.
- [182] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127–133.
- [183] Y. Rio, D. Sánchez-García, W. Seitz, T. Torres, J. L. Sessler, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3956–3959.
- [184] K. Fu, K. Henbest, Y. J. Zhang, S. Valentin, Y.-P. Sun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *150*, 143–152.
- [185] Y. Matsuo, M. Maruyama, S. S. Gayathri, T. Uchida, D. M. Guldi, H. Kishida, A. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12643–12649.
- [186] Y. Rio, G. Enderlin, C. Bourgogne, J.-F. Nierengarten, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Accorsi, N. Armaroli, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8783–8793.

- [187] F. Cardinali, H. Mamlouk, Y. Rio, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2004**, 1582–1583.
- [188] J. Fan, Y. Wang, A. J. Blake, C. Wilson, E. S. Davies, A. N. Khlobystov, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8013–8016.
- [189] P. Pierrat, C. Réthoré, T. Muller, S. Bräse, *Synlett* **2008**, *11*, 1706–1710.
- [190] C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1339–1345.
- [191] A. Aghabali, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15152–15155.
- [192] C.-H. Chen, A. Aghabali, A. J. Metta-Magana, M. M. Olmstead, A. L. Balch, L. Echegoyen, *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 18487–18491.
- [193] R. Schwenninger, T. Müller, B. Kräutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9317–9318.
- [194] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1296–1298.
- [195] B. Kräutler, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1204–1206.
- [196] P. Peng, F.-F. Li, F. L. Bowles, V. S. P. K. Neti, A. J. Metta-Magana, M. M. Olmstead, A. L. Balch, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3209–3211.
- [197] P. Peng, F.-F. Li, V. S. P. K. Neti, A. J. Metta-Magana, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 160–163.
- [198] M. Riala, K. L. Maxouti, C. P. Ioannou, N. Chronakis, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1132–1135.
- [199] S. M. Seifermann, C. Réthoré, T. Muller, S. Bräse, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2817.
- [200] M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2013**, *114*, 1343–1370.
- [201] L. Leiserowitz, *Acta Crystallographica Section B* **1976**, *32*, 775–802.
- [202] A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 131–143.
- [203] X. Yu, W.-B. Zhang, K. Yue, X. Li, H. Liu, Y. Xin, C.-L. Wang, C. Wesdemiotis, S. Z. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7780–7787.
- [204] F. Liu, H.-Y. Zha, Z.-J. Yao, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6679–6684.
- [205] A. Fürstner, A. Korte, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 310–318.
- [206] X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010–6022.
- [207] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [208] M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10082–10091.
- [209] B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 17308–17313.
- [210] L. J. Abbott, N. B. McKeown, C. M. Colina, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 11950–11960.
- [211] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252–5255.
- [212] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 357–401.
- [213] T. Beyer, S. L. Price, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 2647–2655.
- [214] K. Tanigaki, I. Hirose, T. W. Ebbesen, J. Mizuki, Shimakawa, Y. Kubo, J. S. Tsai, S. Kuroshima, *Nature* **1992**, *356*, 419–421.
- [215] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [216] W. Clegg, D. R. Harbron, C. D. Homan, P. A. Hunt, I. R. Little, B. P. Straughan, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 51–60.

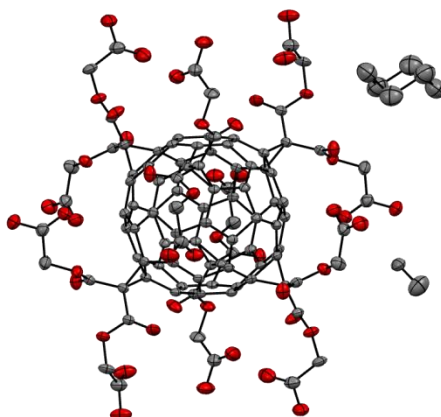
- [217] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [218] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [219] S. Hausdorf, F. Baitalow, T. Böhle, D. Rafaja, F. O. R. L. Mertens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10978–10981.
- [220] B. Chen, X. Wang, Q. Zhang, X. Xi, J. Cai, H. Qi, S. Shi, J. Wang, D. Yuan, M. Fang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3758–3767.
- [221] F. Debatin, A. Thomas, A. Kelling, N. Hedin, Z. Bacsik, I. Senkowska, S. Kaskel, M. Junginger, H. Müller, U. Schilde, C. Jäger, A. Friedrich, H.-J. Holdt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1258–1262.
- [222] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- [223] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743.
- [224] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531–4538.
- [225] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.
- [226] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176–14177.
- [227] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [228] T. Devic, O. David, M. Valls, J. Marrot, F. Couty, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12614–12615.
- [229] S. Zang, Y. Su, Y.-Z. Li, J. Lin, X. Duan, Q. Meng, S. Gao, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 122–129.
- [230] Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, M. Xue, X. Wei, D.-J. Wang, S.-L. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6126–6130.
- [231] M. M. Wanderley, C. Wang, C.-D. Wu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9050–9053.
- [232] F. Marandi, A. A. Soudi, A. Morsali, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1932–1934.
- [233] C. N. Babu, P. Suresh, N. Sampath, G. Prabusankar, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1075*, 147–153.
- [234] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [235] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745–4749.
- [236] F. Nouar, J. F. Eubank, T. Bousquet, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1833–1835.
- [237] S. R. Miller, E. Alvarez, L. Fradcourt, T. Devic, S. Wuttke, P. S. Wheatley, N. Steunou, C. Bonhomme, C. Gervais, D. Laurencin, R. E. Morris, A. Vimont, M. Daturi, P. Horcajada, C. Serre, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7773–7775.
- [238] M. Mazaj, G. Mali, M. Rangus, E. Žunkovič, V. Kaučič, N. Zabukovec Logar, *J. Phys. Chem.* **2013**, *117*, 7552–7564.
- [239] A. E. Platero-Prats, V. A. de la Peña-O'Shea, N. Snejko, Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11632–11640.

- [240] D. Banerjee, J. B. Parise, *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 4704–4720.
- [241] M. C. Das, S. K. Ghosh, E. C. Sanudo, P. K. Bharadwaj, *Dalton. Trans.* **2009**, 1644–1658.
- [242] Z.-W. Wei, C.-X. Chen, S.-P. Zheng, H.-P. Wang, Y.-N. Fan, Y.-Y. Ai, M. Pan, C.-Y. Su, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7311–7313.
- [243] D. Banerjee, Z. Zhang, A. M. Plonka, J. Li, J. B. Parise, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 2162–2165.
- [244] F. Beuerle, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7447–7455.
- [245] G. M. Sheldrick, in *SADABS, Vol. 2.05*, University of Göttingen, Germany, **2002**.
- [246] T. Beck, A. Krasauskas, T. Gruene, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section D* **2008**, *64*, 1179–1182.
- [247] T. Y. Zakharian, D. W. Christianson, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3645–3648.

Kristallographische Daten

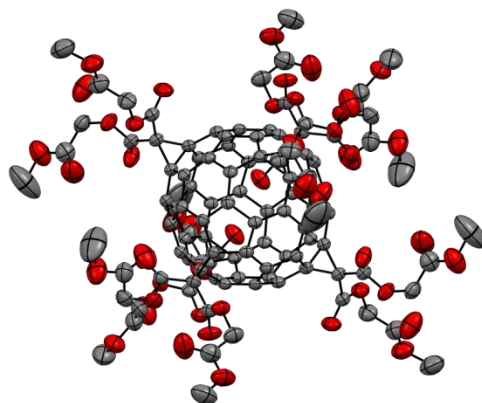
Wasserstoffbrückennetzwerk C2-H

CCDS-Nummer	941847
Summenformel	$C_{105.07}H_{53.30}Cl_{1.79}O_{49.83}$
Molare Masse	$2176.47 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 15.0752(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.0752(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ $c = 33.4263(13) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$
Volumen	$6578.8(6) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	3,
Röntgenographische Dichte	1.648 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.633 mm^{-1}
F(000)	3339
Kristallgröße	$0.088 \cdot 0.081 \cdot 0.058 \text{ mm}^3$
Θ Messbereich	3.634 to 68.186°
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$, $-17 \leq k \leq 17$, $-32 \leq l \leq 40$
Reflexe gemessen / unabhängig	15509 / 2247 [$R_{\text{int}} = 0.0325$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 67.679$	96.2%
Absorptionskorrektur	multi-scan
Max. und min. Transmission	0.6861 and 0.7531
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2247 / 336 / 495
Anpassungsgüte an F^2	1.040
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R1 = 0.0430$, $wR2 = 0.1248$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0487$, $wR2 = 0.1302$
Größter Beugungsreflex und -defekt	0.301 and -0.199 e \AA^3



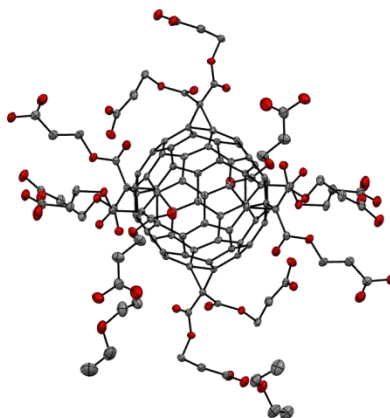
Van-der-Waals-Netzwerk C2-Me

CCDS-Nummer	1443877
Summenformel	$C_{114}H_{60}O_{48}$
Molare Masse	$2197.62 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 20.6300(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.6300(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ $c = 17.5728(10) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$
Volumen	$6476.9(5) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	3,
Röntgenographische Dichte	1.690 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.152 mm^{-1}
F(000)	3384
Kristallgröße	$0.25 \cdot 0.21 \cdot 0.21 \text{ mm}^3$
Θ Messbereich	3.528 to 74.835°
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 5$, $-25 \leq k \leq 25$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflexe gemessen / unabhängig	47047 / 2956 [$R_{int} = 0.0315$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 67.679$	100%
Absorptionskorrektur	multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7538 and 0.7047
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2956 / 5 / 260
Anpassungsgüte an F^2	1.113
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R1 = 0.0747$, $wR2 = 0.2381$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0774$, $wR2 = 0.2415$
Größter Beugungsreflex und -defekt	0.850 and $-0.690 \text{ e \AA}^{-3}$



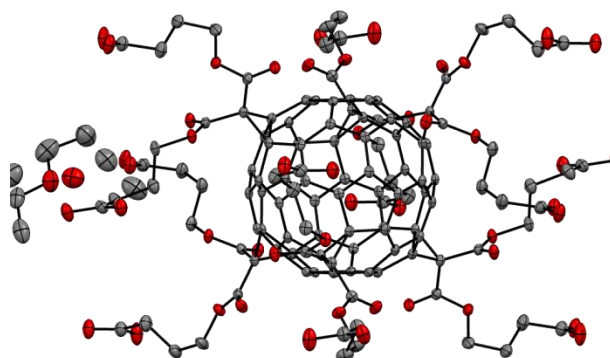
Wasserstoffbrückennetzwerk C3-H

CCDS-Nummer	1498265
Summenformel	$C_{130}H_{100}O_{52}$
Molare Masse	2494.09 g mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triclinic, $P\bar{1}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 13.1513(5)$ Å, $\alpha = 107.332(3)^\circ$ $b = 14.4631(7)$ Å, $\beta = 95.752(3)^\circ$ $c = 15.2117(7)$ Å, $\gamma = 94.594(2)^\circ$.
Volumen	2729.6(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle, Röntgenographische Dichte	1, 1.517 g cm ⁻¹
Absorptionskoeffizient	1.010 mm ⁻¹
F(000)	1296
Kristallgröße	0.453 · 0.044 · 0.028 mm ³
Θ Messbereich	3.069 to 74.700°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexe gemessen / unabhängig	42237 / 11068 [R(int) = 0.0346]
Vollständigkeit zu $\Theta = 67.679$	99.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7538 and 0.6426
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	11068 / 0 / 830
Anpassungsgüte an F^2	1.040
Endwerte von $R [I > 2(\sigma(I))]$	$R1 = 0.0490$, $wR2 = 0.1302$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0622$, $wR2 = 0.1398$
Größter Beugungsreflex und -defekt	0.561 and -0.584e Å ³



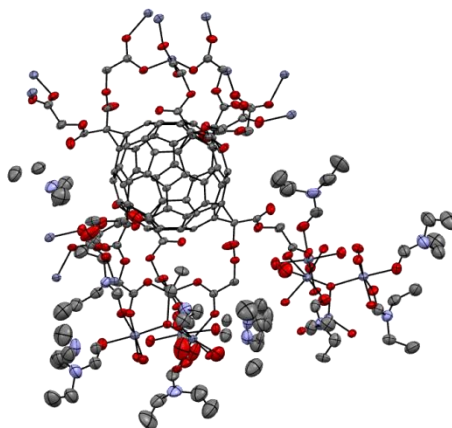
Wasserstoffbrückennetzwerk C4-H

CCDS-Nummer	1498266
Summenformel	$C_{150}H_{144}O_{54}$
Molare Masse	$2810.64 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 33.8114(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 33.8114(9) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ $c = 9.8056(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$
Volumen	$9708.0(6) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	3,
Röntgenographische Dichte	1.442 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.927 mm^{-1}
F(000)	4428
Kristallgröße	$0.194 \cdot 0.059 \cdot 0.032 \text{ mm}^3$
Θ Messbereich	2.614 to 75.142° .
Indexbereich	$-40 \leq h \leq 42$, $-42 \leq k \leq 42$, $-12 \leq l \leq 12$
Reflexe gemessen / unabhängig	44836 / 4438 [$R(\text{int}) = 0.0442$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 67.679$	100%
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7538 and 0.6709
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4438 / 0 / 350
Anpassungsgüte an F^2	1.066
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R1 = 0.0488$, $wR2 = 0.1414$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0556$, $wR2 = 0.1471$
Größter Beugungsreflex und -defekt	0.419 and $-0.424 \text{ e \AA}^{-3}$



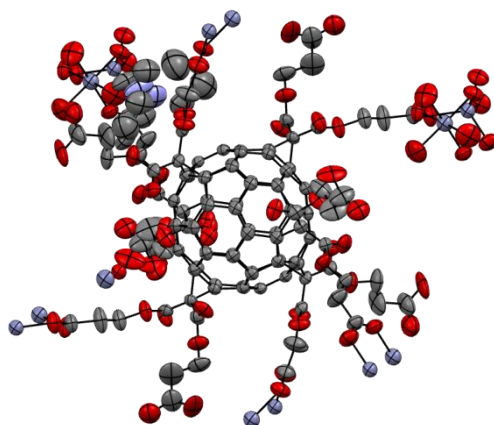
Metallfullerennetzwerk ZnC2

CCDS-Nummer	1000449
Summenformel	$C_{102}H_{24}O_{48} (Zn_4O)_2 \cdot 7.90 C_5H_{11}NO \cdot 6.62 O \cdot 0.74 HCOOH$
Molare Masse	3511.33 g mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoclinic, <i>C2/c</i> (Nr. 15)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 2.4109(10) \text{ Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 19.2358(10) \text{ Å}, \beta = 109.208(2)^\circ$ $c = 31.4795(12) \text{ Å}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	18533.3(13) Å ³
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	4,
Röntgenographische Dichte	1.258 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.826 mm ⁻¹
F(000)	7157
Kristallgröße	0.425 · 0.166 · 0.101 mm ³
Θ Messbereich	2.713 to 72.497°.
Indexbereich	-40 ≤ h ≤ 36, -23 ≤ k ≤ 23, -38 ≤ l ≤ 38
Reflexe gemessen / unabhängig	125105 / 16596 [<i>R</i> _{int} = 0.0267]
Vollständigkeit zu Θ = 67.679	100%
Absorptionskorrektur	multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7538 and 0.6113
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	18360 / 699 / 1278
Anpassungsgüte an <i>F</i> ²	1.042
Endwerte von <i>R</i> [<i>I</i> > 2(σ(<i>I</i>))]	<i>R</i> 1 = 0.0701, w <i>R</i> 2 = 0.2147
<i>R</i> Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0738, w <i>R</i> 2 = 0.2205
Größter Beugungsreflex und -defekt	1.371 and -0.859 e Å ³



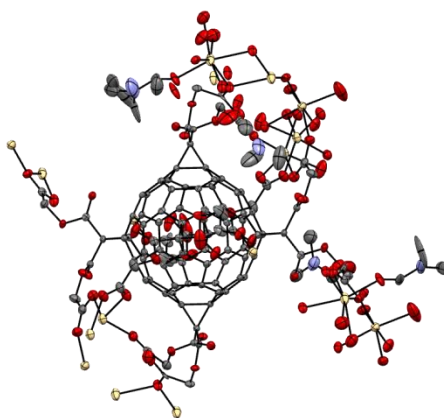
Metallfullerenetzwerk ZnC3

CCDS-Nummer	1443876
Summenformel	$C_{114}H_{48}O_{48} (Zn_3O) \cdot$ $0.44ZnC_5H_{11}NO \cdot (Zn_2O)_2 \cdot$ $(C_5H_{11}NO)_6$
Molare Masse	3326.76 g mol ⁻¹
Temperatur	233(2)K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 18.4160(4) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 18.4160(4) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 54.0709(12) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$
Volumen	15881.2(8) Å ³
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	3,
Röntgenographische Dichte	1.044 g cm ⁻¹
Absorptionskoeffizient	1.477 mm ⁻¹
F(000)	5098
Kristallgröße	0.655 · 0.495 · 0.173 mm ³
Θ Messbereich	2.451 to 72.241°.
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 22, -66 ≤ l ≤ 66
Reflexe gemessen / unabhängig	102844 / 6994 [<i>R</i> _{int} = 0.0338]
Vollständigkeit zu Θ = 67.679	100%
Absorptionskorrektur	multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7538 and 0.6005
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	6994 / 353 / 513
Anpassungsgüte an <i>F</i> ²	1.024
Endwerte von <i>R</i> [<i>I</i> > 2(σ(<i>I</i>))]	<i>R</i> 1 = 0.0858, w <i>R</i> 2 = 0.2740
<i>R</i> Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0906, w <i>R</i> 2 = 0.2806
Größter Beugungsreflex und -defekt	1.133 and -0.485 e Å ³



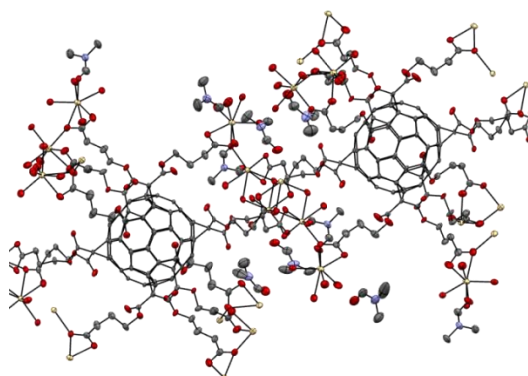
Metallfullerennetzwerk CdC2

Summenformel	$C_{117}H_{75}Cd_6N_5O_{64}$
Molare Masse	3249.22 g mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triclinic, $P\bar{1}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 12.5498(5)\text{Å}$, $\alpha = 90.917(2)^\circ$ $b = 15.2683(5)$, $\beta = 106.624(2)^\circ$ $c = 17.8674(6)\text{Å}$, $\gamma = 95.551(2)^\circ$
Volumen	3261.7(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	1
Röntgenographische Dichte	1.654 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	8.581 mm ⁻¹
F(000)	1612
Kristallgröße	$a \cdot b \cdot c$ mm ³
⊙ Messbereich	2.583 to 73.463°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexe gemessen / unabhängig	47476 / 12788 [R(int) = 0.0390]
Vollständigkeit zu $\theta = 67.679$	99.3%
Absorptionskorrektur	multi-scan
Max. und min. Transmission	0.4984 and 0.7538
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	12788 / 356 / 1068
Anpassungsgüte an F^2	1.038
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R1 = 0.0493$, $wR2 = 0.1369$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0514$, $wR2 = 0.1394$
Größter Beugungsreflex und -defekt	1.888 and -2.026 e Å ³



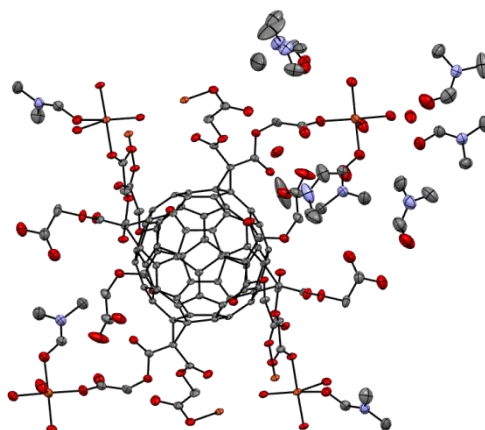
Metallfullerenetzwerk CdC4

Summenformel	$C_{150}H_{142}Cd_6N_8O_{63}$
Molare Masse	$3739.18 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	Triclinic, $P\bar{1}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 10.4978(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.7330(10)^\circ$ $b = 20.3050(4)$, $\beta = 88.1060(10)^\circ$ $c = 37.0941(8) \text{ \AA}$, $\gamma = 80.3450(10)^\circ$
Volumen	$7771.6(3) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	2,
Röntgenographische Dichte	1.598 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	7.286 mm^{-1}
F(000)	3780
Kristallgröße	$0.308 \cdot 0.059 \cdot 0.042 \text{ mm}^3$
Θ Messbereich	2.212 to 73.627°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-24 \leq k \leq 24$, $-45 \leq l \leq 45$
Reflexe gemessen / unabhängig	132753 / 30446 [R(int) = 0.0652]
Vollständigkeit zu $\Theta = 67.679$	99.8%
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7536 and 0.5026
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	30446 / 0 / 2066
Anpassungsgüte an F^2	1.051
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R1 = 0.0669$, $wR2 = 0.1875$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0741$, $wR2 = 0.1953$
Größter Beugungsreflex und -defekt	4.878 and $-2.122 \text{ e \AA}^{-3}$



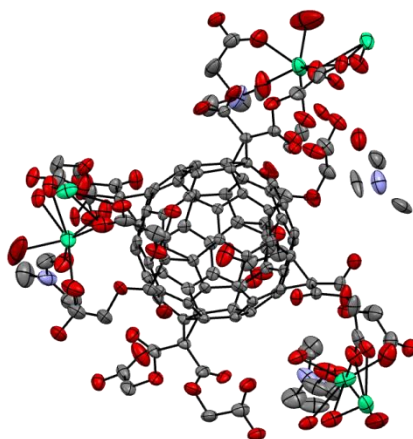
Metallfullerennetzwerk CuC2

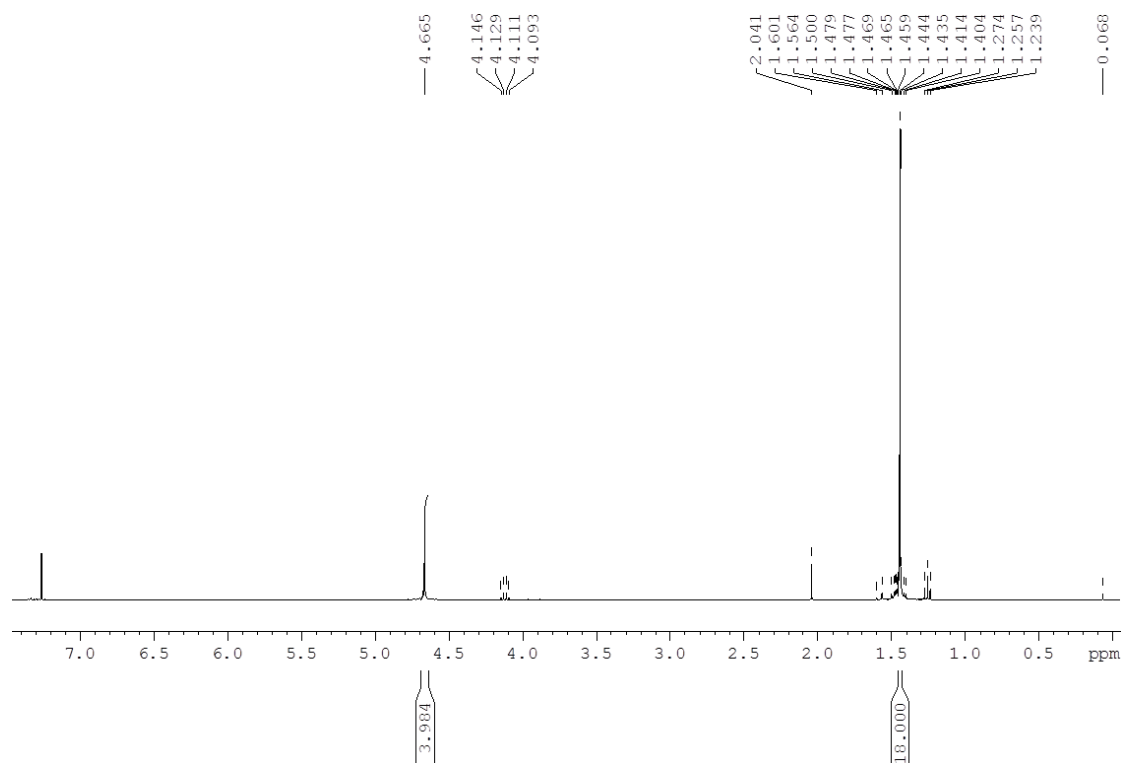
Summenformel	$C_{72}H_{75}Cu_2N_7O_{37}$
Molare Masse	1757.47 g mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triclinic, $P\bar{1}$ (Nr. 148)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 12.8650(4)$ Å, $\alpha = 111.3080(10)^\circ$ $b = 16.2889(5)$, $\beta = 101.2540(10)^\circ$ $c = 20.1106(6)$ Å, $\gamma = 90.7360(10)^\circ$
Volumen	3834.5(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	2,
Röntgenographische Dichte	1.522 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.561 mm ⁻¹
F(000)	1820
Kristallgröße	0.065 · 0.130 · 0.023 mm ³
⊙ Messbereich	2.414 to 74.848°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, - 25 ≤ l ≤ 25
Reflexe gemessen / unabhängig	50113 / 15487 [R(int) = 0.0471]
Vollständigkeit zu $\theta = 67.679$	99.2%
Absorptionskorrektur	multi-scan
Max. und min. Transmission	0.6775 and 0.7538
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	15487 / 22 / 1143
Anpassungsgüte an F^2	1.029
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R1 = 0.0648$, $wR2 = 0.1915$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0810$, $wR2 = 0.2061$
Größter Beugungsreflex und -defekt	2.292 and -1.036 e Å ³



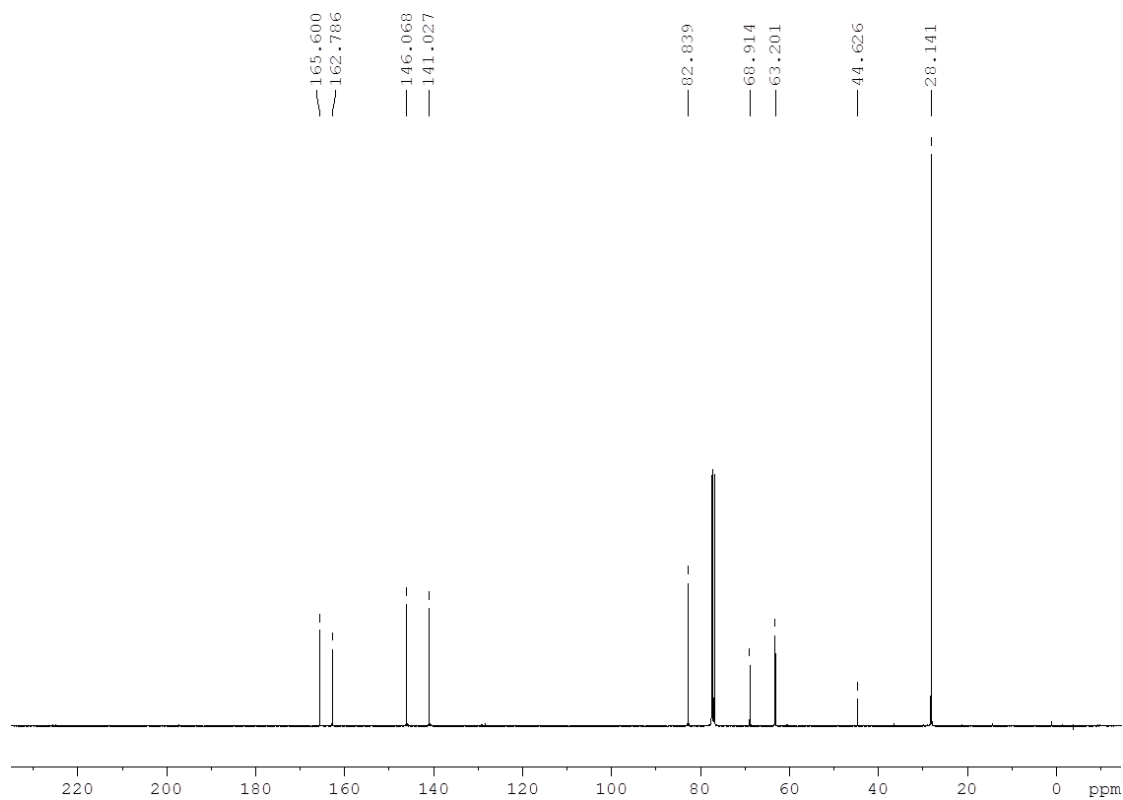
Metallfullerenetzwerk CaC2

Summenformel	$C_{115.50}H_{60.45}Ca_3N_{4.50}O_{58.50}$
Molare Masse	$2567.37 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, $R32$ (Nr. 155)
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 21.1848(4) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 21.1848(4) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 50.7380(8) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$
Volumen	$19720.3(8) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle,	6,
Röntgenographische Dichte	1.297 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.913 mm^{-1}
$F(000)$	7878
Kristallgröße	$a \cdot b \cdot c \text{ mm}^3$
Θ Messbereich	2.561 to 72.363°
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 26, -25 \leq k \leq 26, -$ $61 \leq l \leq 62$
Reflexe gemessen / unabhängig	44017 / 8684 [$R(\text{int}) = 0.0285$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 67.679$	100%
Absorptionskorrektur	multi-scan
Max. und min. Transmission	0.6015 and 0.7536
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	8684 / 168 / 645
Anpassungsgüte an F^2	1.089
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R1 = 0.0729, wR2 = 0.2132$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0751, wR2 = 0.2171$
Absolute Strukturparameter	$0.043(4)$
Größter Beugungsreflex und -defekt	1.252 and $-0.399 \text{ e \AA}^{-3}$

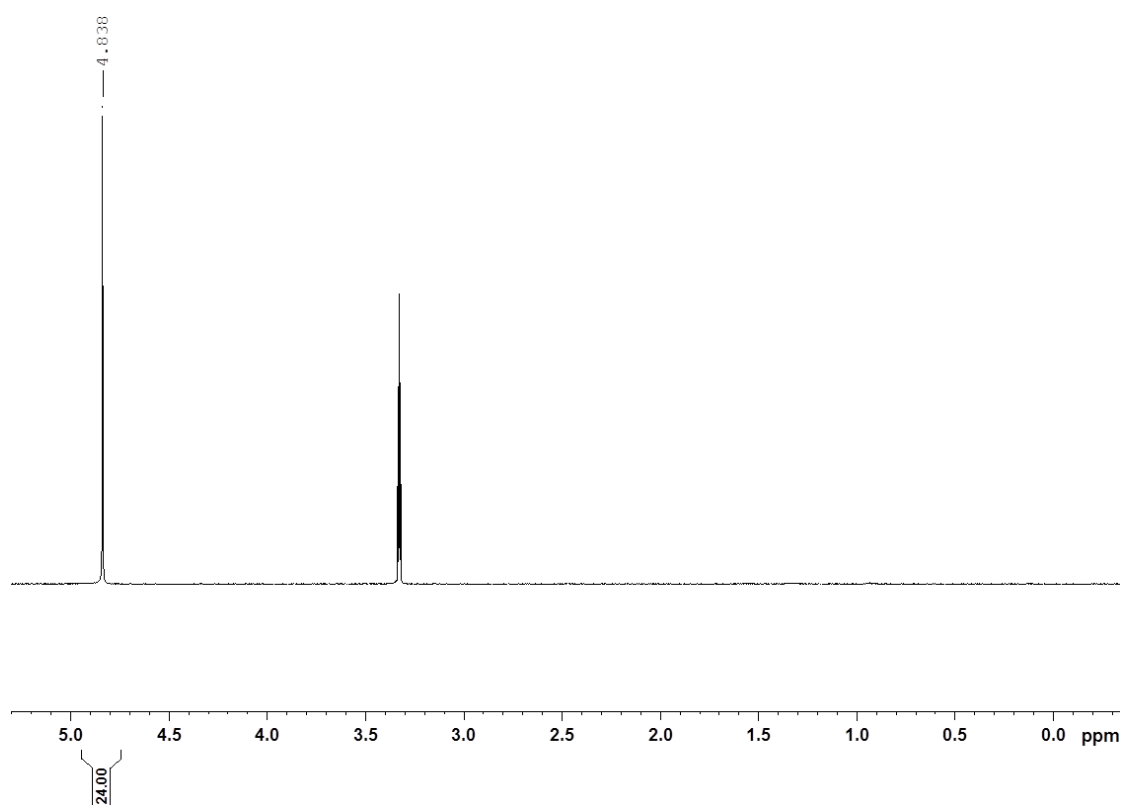




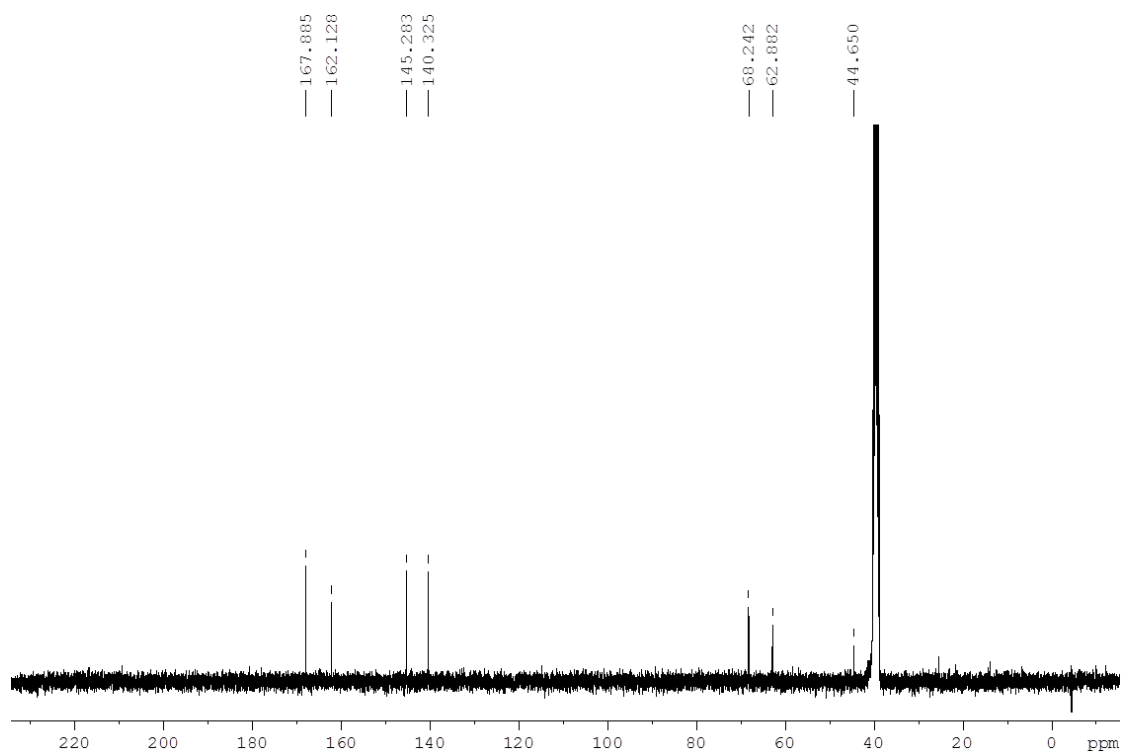
Spektrum 1: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT): C2-Bu



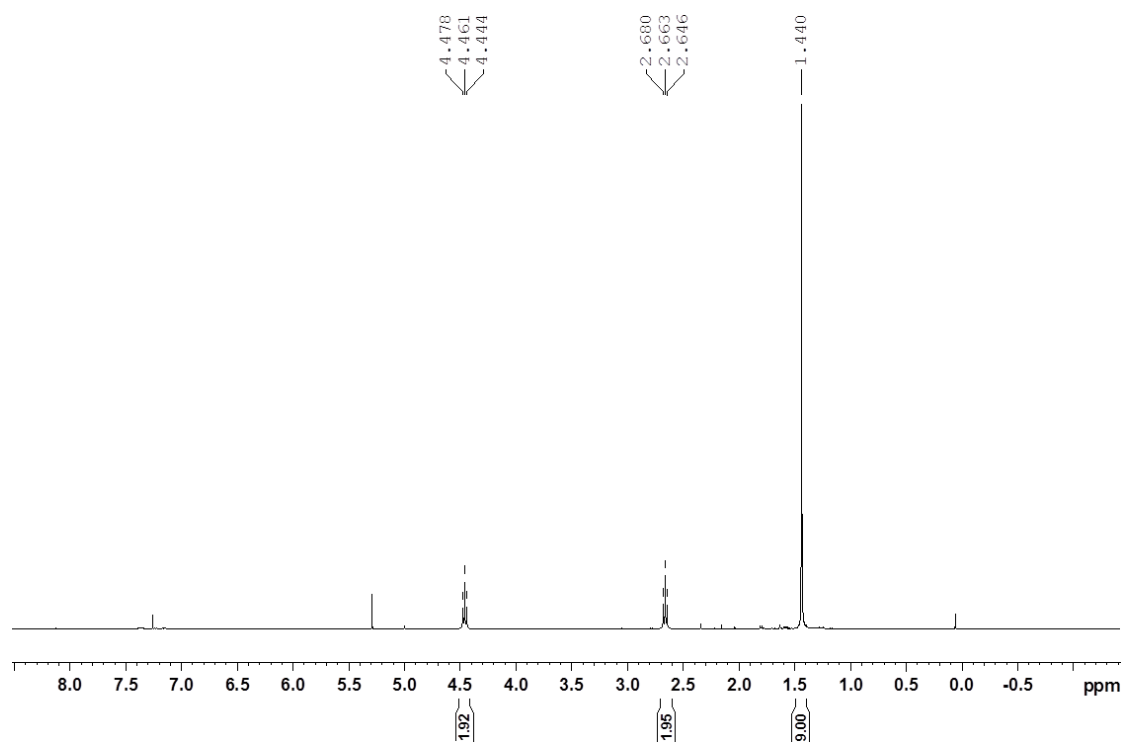
Spektrum 2: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , RT): C2-Bu



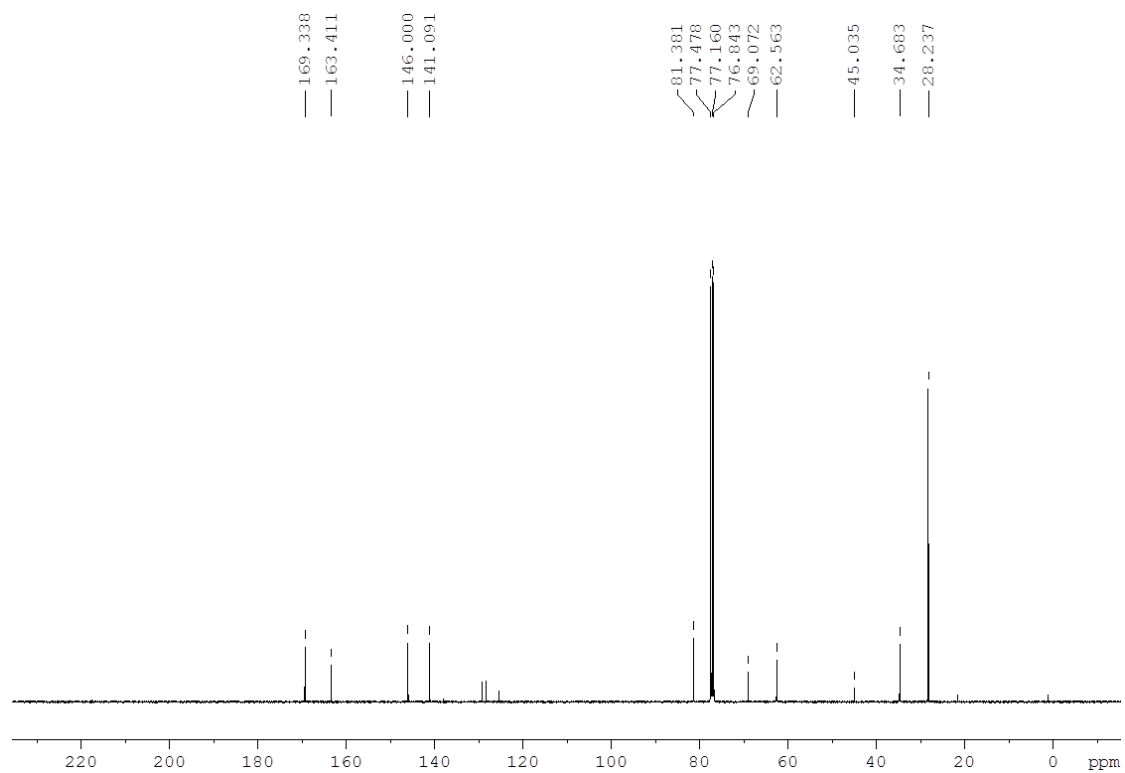
Spektrum 3: ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , RT): C2-H



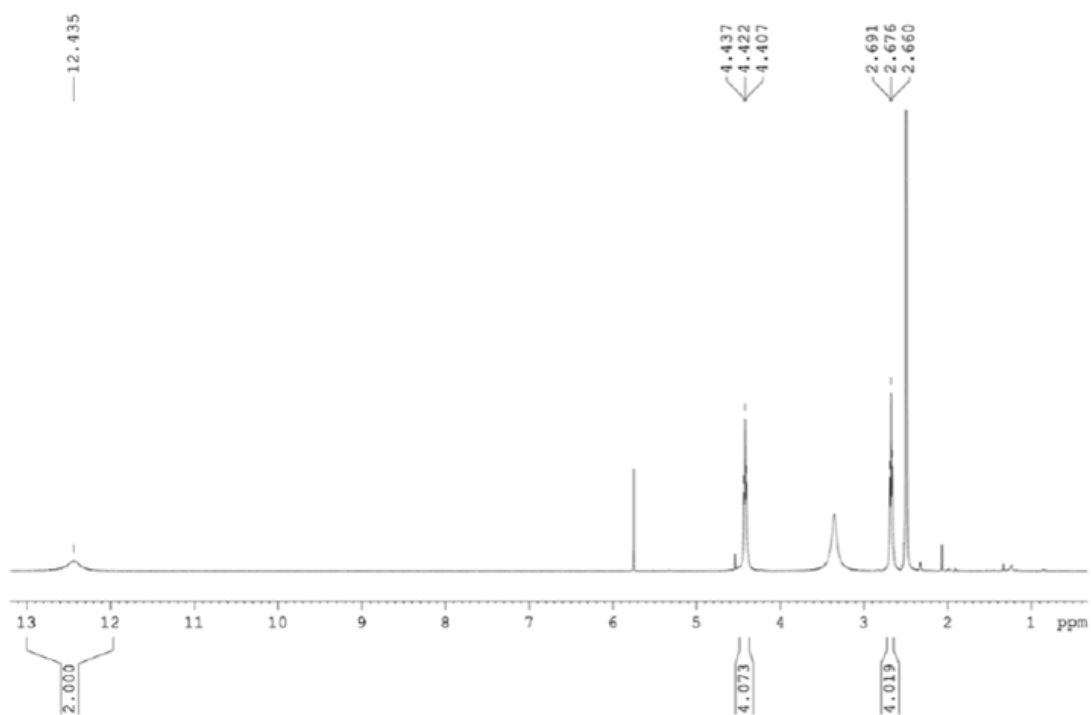
Spektrum 4: ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , RT): C2-H



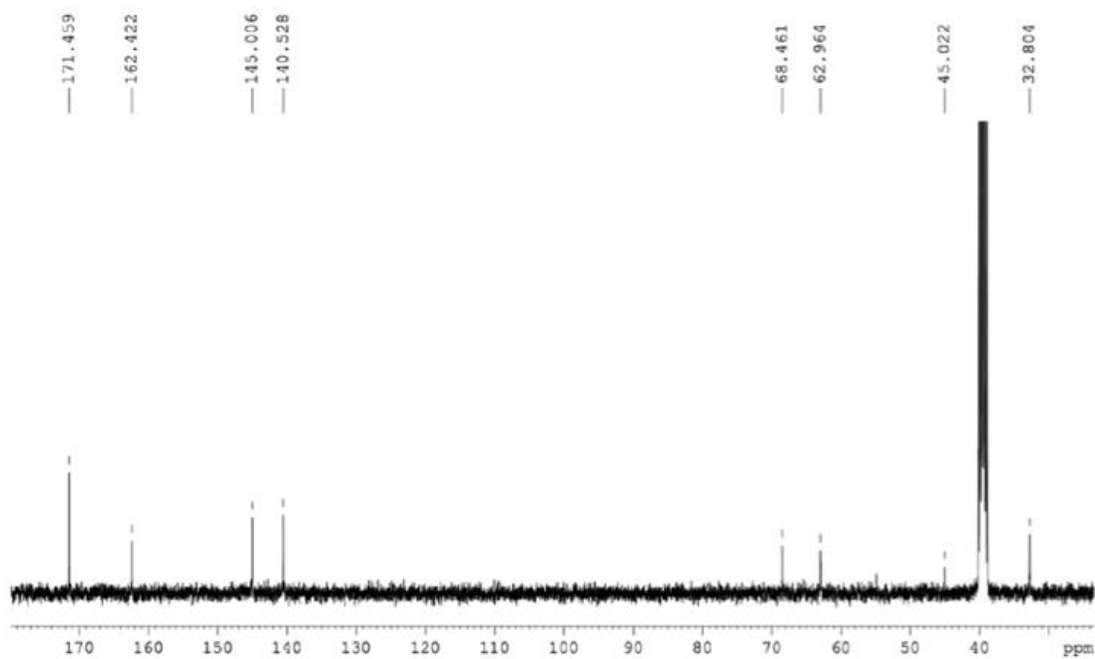
Spektrum 5: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT): C3-Bu



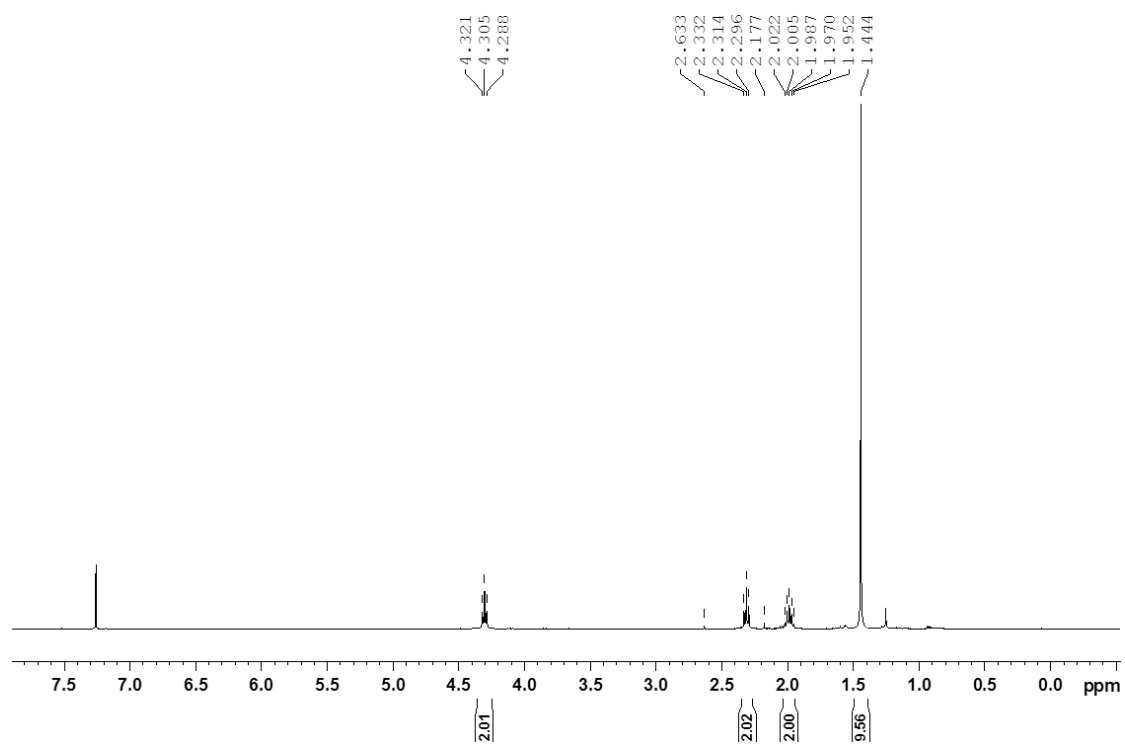
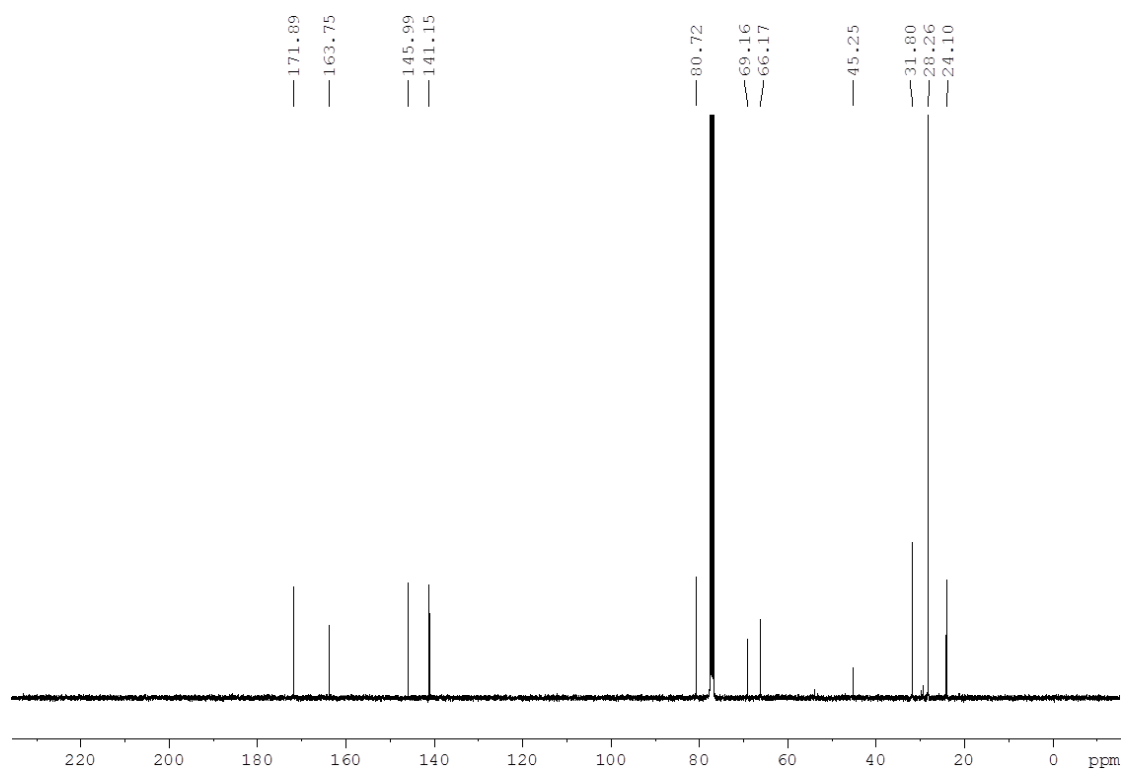
Spektrum 6: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , RT): C3-Bu

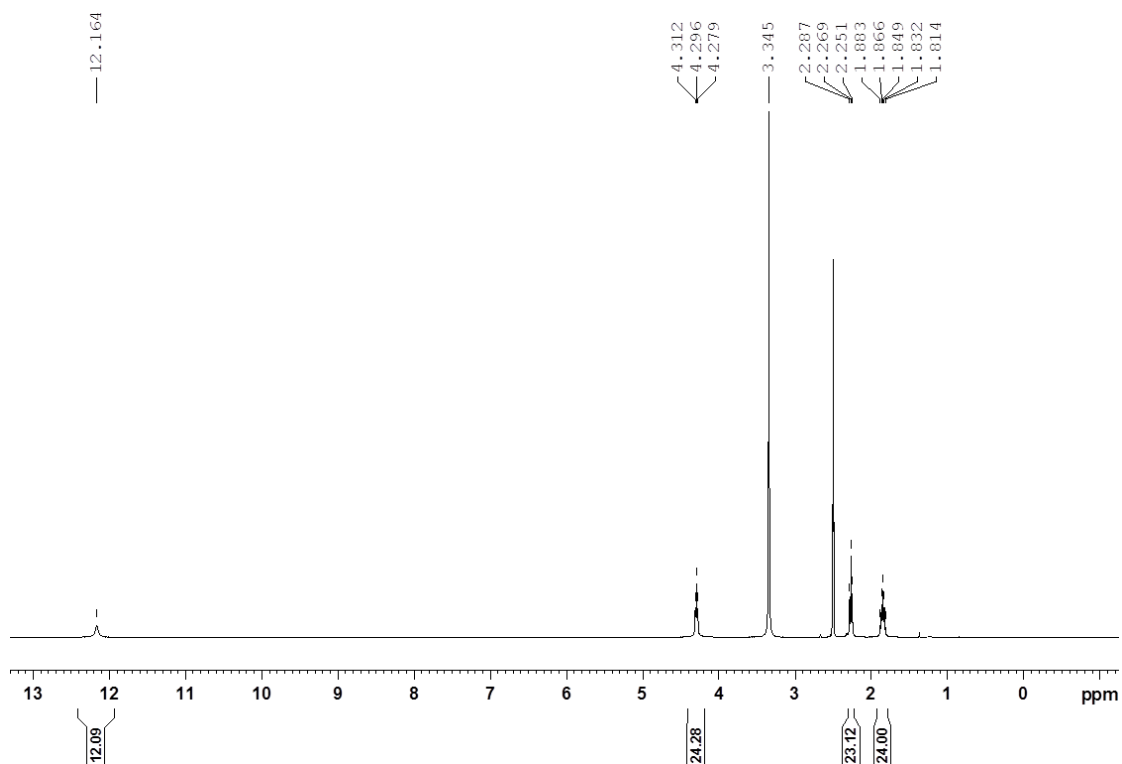


Spektrum 7: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): C3-H

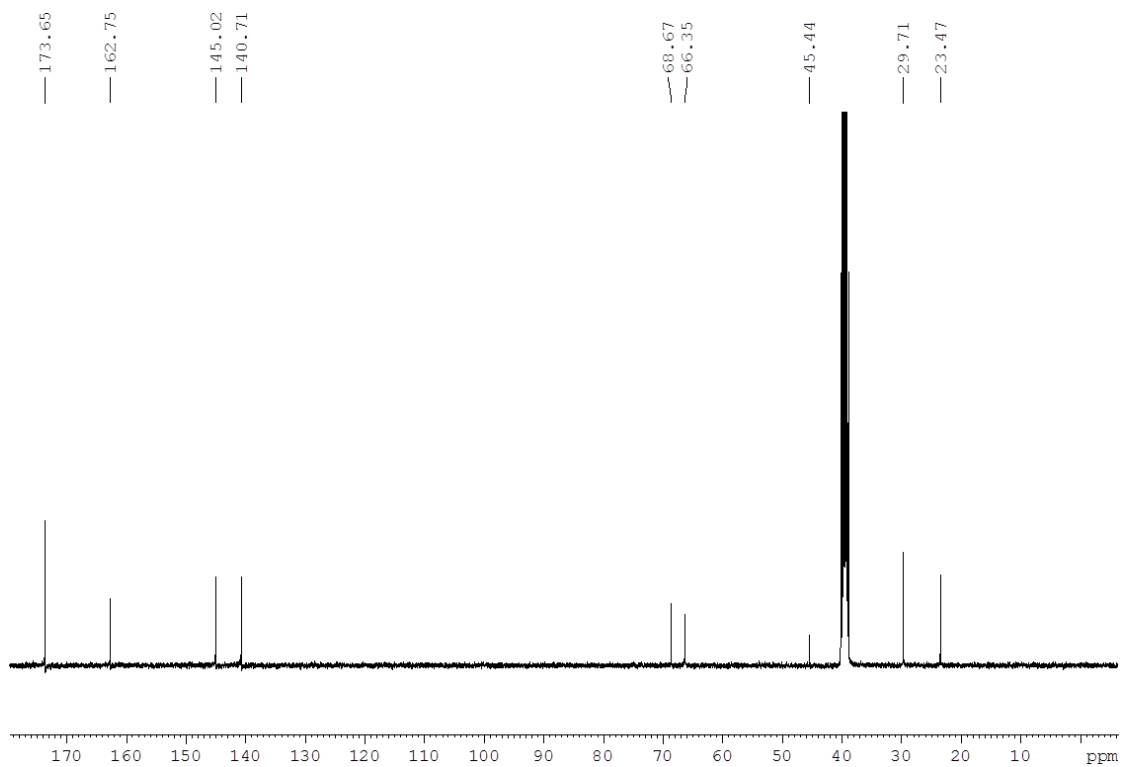


Spektrum 8: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): C3-H

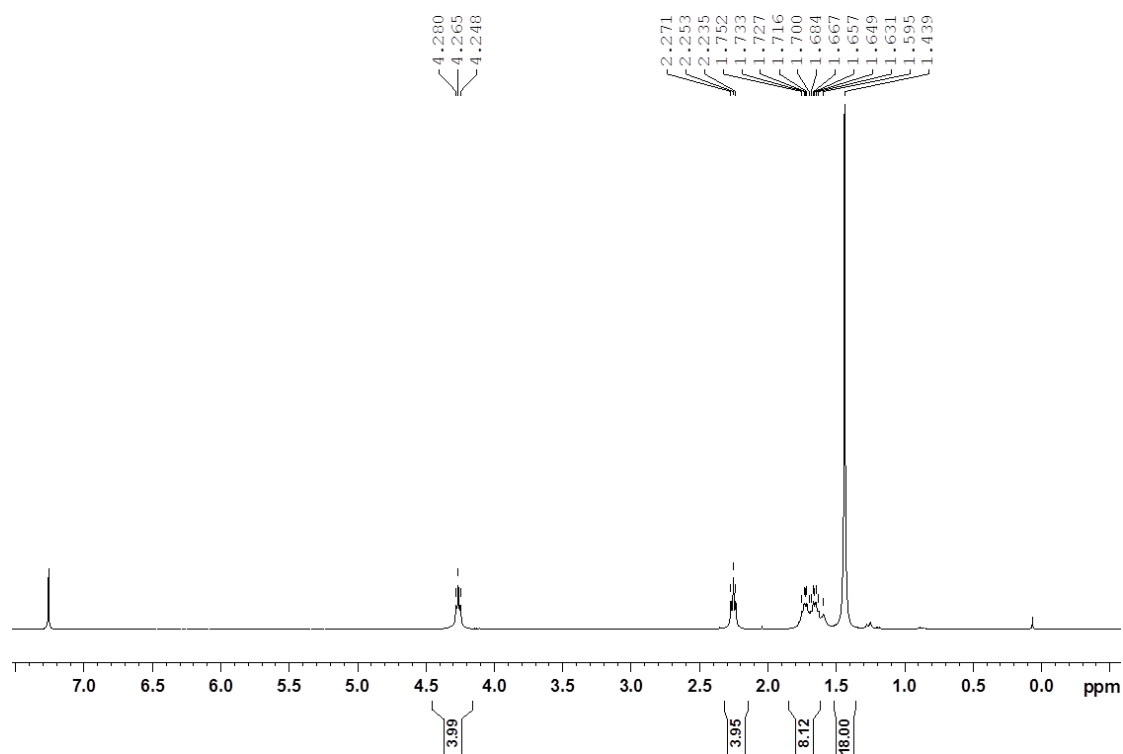
Spektrum 9: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): C4-BuSpektrum 10: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): C4-Bu



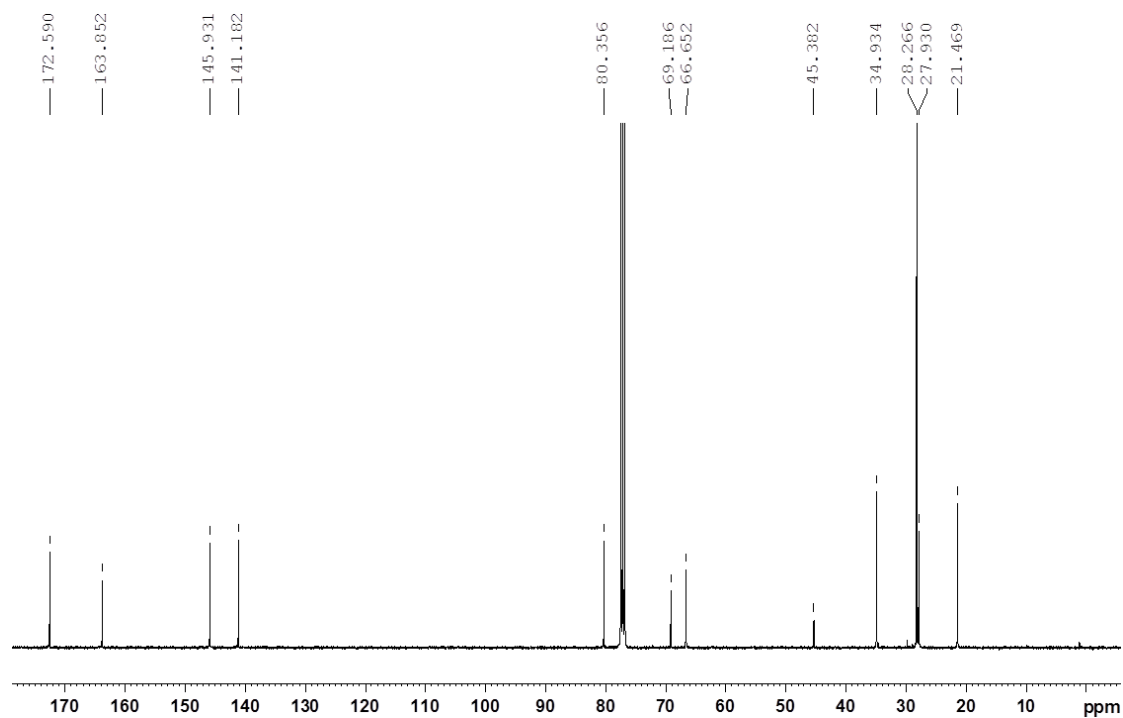
Spektrum 11: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): C4-H



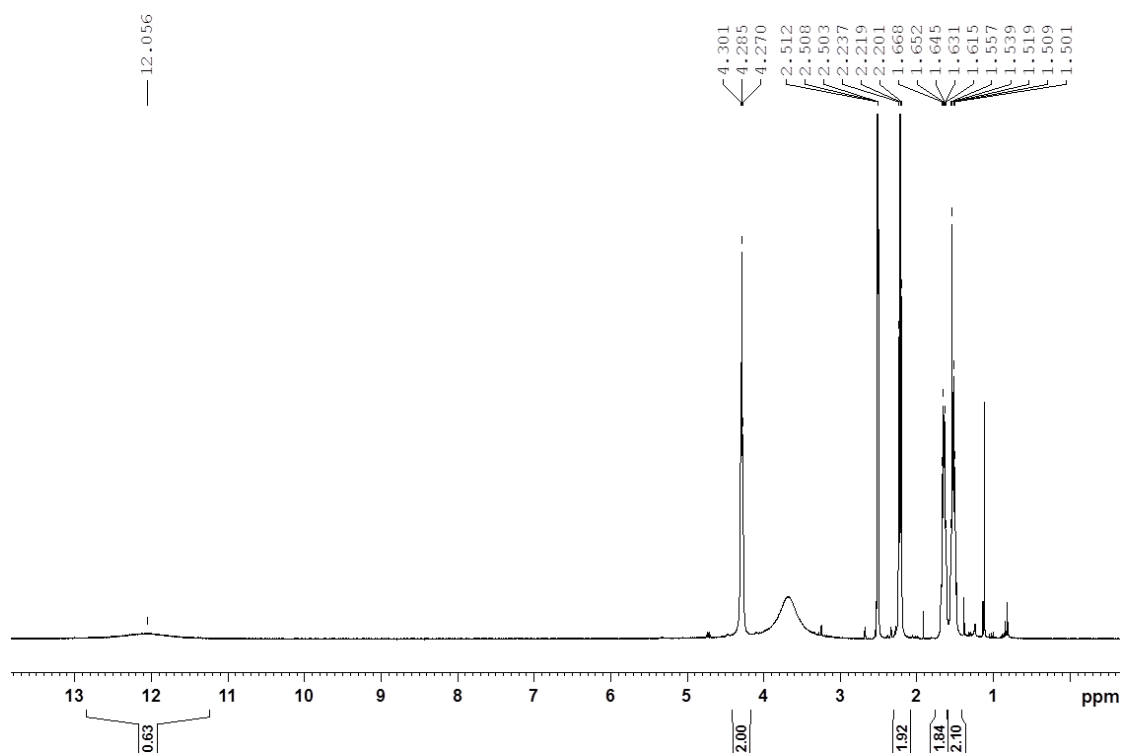
Spektrum 12: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): C4-H



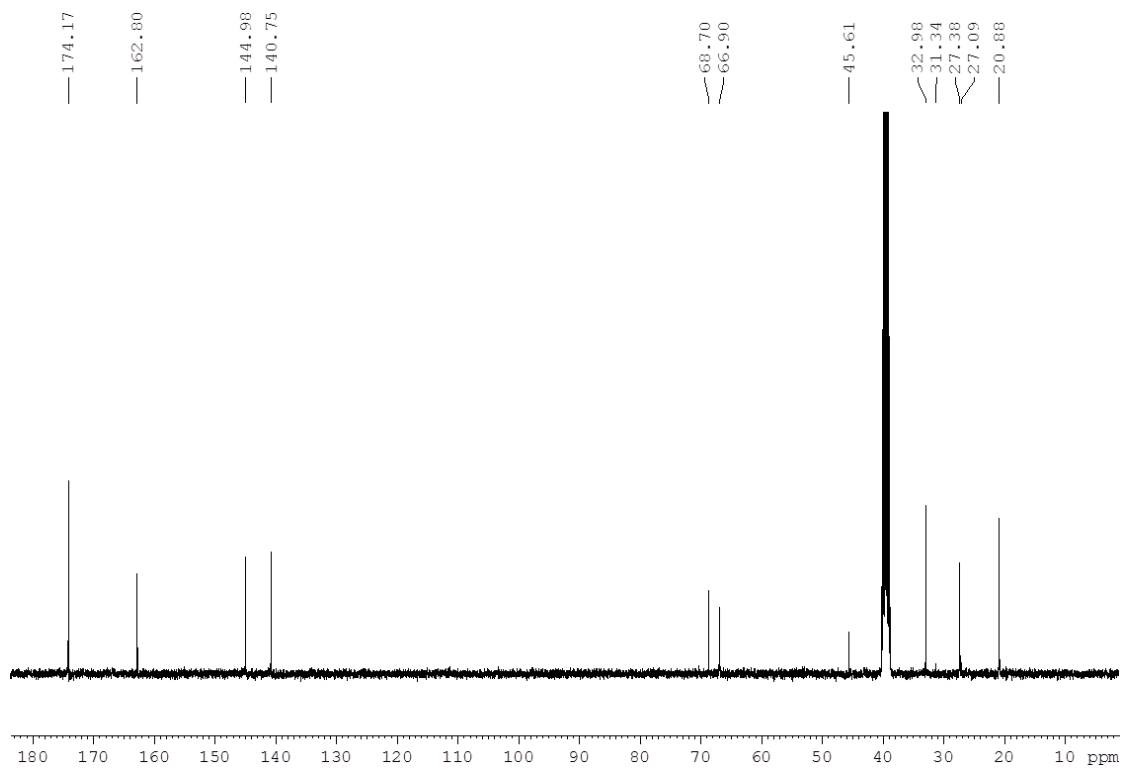
Spektrum 13: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT): C5-Bu



Spektrum 14: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , RT): C5-Bu



Spektrum 15: ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): C5-H



Spektrum 16: ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): C5-H