

Zum Mechanismus der Bildung von Fullerenen**

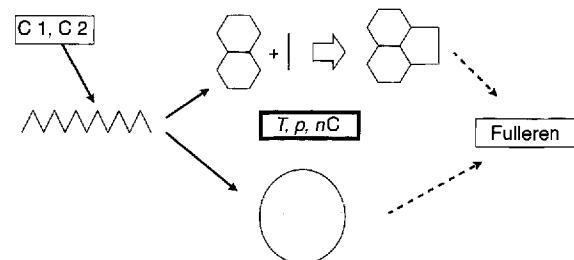
Thilo Belz, Harald Werner, Friedrich Zemlin, Ursula Klengler, Michael Wesemann, Bernd Tesche, Elmar Zeitler, Armin Reller und Robert Schlögl*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Fullerenen^[1] unterscheiden sich von den bisher bekannten Kohlenstoffmodifikationen Graphit (und abgeleitete turbostratische Varianten) und Diamant durch ihren molekularen Charakter. Sie bilden keine zwei- oder dreidimensional ausgedehnte Strukturen, sondern abgeschlossene molekulare Systeme mit sp²-Kohlenstoffatomen als gemeinsamer Baueinheit. Syntheseverfahren für Fullerenen durch thermische Behandlung von Graphit^[2] und durch Pyrolyse von Arenen in Flammen^[3] sowie Trenn- und Reinigungsverfahren^[4] sind heute verfügbar. Röhrchenkohlenstoff^[5] und Zwiebelkohlenstoff^[6], mit den Fullerenen verwandte Produkte, sind zwar strukturell charakterisiert und in mikroskopischen Mengen hergestellt worden, in reiner Form und präparativen Mengen jedoch bisher noch nicht verfügbar^[7]. Die Verschiedenartigkeit der Produkte und der Herstellungsverfahren sowie die Notwendigkeit, allgemein anwendbare Synthesen für neuartige Kohlenstoffmodifikationen zu entwickeln, werfen die Frage nach den Entstehungsmechanismen dieser Verbindungen auf. Die Methode der thermischen Behandlung von Kohlenstoff im Lichtbogen, mit hohen Flüssen hochenergetischer Elektronen oder mit Laserstrahlen hat den Nachteil, daß bisher nur bedingt die selektive Bildung bestimmter Produkte gesteuert werden konnte, obwohl die genauen Herstellungsparameter einen entscheidenden Einfluß auf die Produktverteilung haben^[8]. Wir untersuchten die Bildung von Fullerenen im Lichtbogen trotz der geringen Steuerbarkeit des Reaktionsverlaufs, da dies die gegenwärtig wichtigste Methode zur Herstellung signifikanter Fullerenemengen ist und sie ein großes Potential für die Gewinnung anderer molekularer Kohlenstoff-Formen außer den löslichen Fullerenen aufweist, wenn mehr über die Bildungsprozesse bekannt ist.

Allen Synthesewegen von Fullerenen ist gemeinsam, daß zunächst C_x-Fragmente entstehen, die keine Heteroatome tragen. Folgt man einer ganzen Reihe von Wachstumstheorien^[9], bilden diese Fragmente kleine Ringe, die sich durch Addition von C₁- und C₂-Einheiten unter Bildung von sechs- und fünfgliedrigen Ringen zu Fullerenen vergrößern (Schema 1). Nach einer anderen Wachstumstheorie entstehen zunächst große monocyklische Verbindungen, in denen durch Stoßtemperung unter be-

stimmten Bedingungen sich viele Kohlenstoffatome miteinander zu Kohlenstoffcluster verknüpfen, die zu den thermodynamisch stabilen Fullerenen isomerisieren. Dieser Weg konnte experimentell in der Gasphase durch massenspektrometrische Experimente unter Modellbedingungen für die Fullerenensynthese verifiziert werden^[10]. Die vorgeschlagenen Mechanismen^[11] unterscheiden sich in der Frage, ob viele kleine Ringe aneinanderkondensiert werden und über eventuell gebildete polycyclische Arene zu Fullerenen oligomerisieren oder ob ein großer Kohlenstoffring durch Isomerisierungsreaktionen zu einem Fullereneinheit wird.



Schema 1. Postulierte Mechanismen für die Bildung von Fullerenen.

Alle Bildungswege erfordern in der Umgebung des entstehenden Fullereneinheit eine möglichst inerte Atmosphäre, in der die geringere chemische Stabilität von Fünfringen gegenüber der von Sechsringen nicht dazu führt, daß die Konzentration der Fünfringstrukturen zu gering wird. Außerdem dürfen keine Reaktanten in der Atmosphäre vorhanden sein, die unter den Reaktionsbedingungen stabile Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen eingehen, da dann der Aufbau einer All-Kohlenstoffverbindung unmöglich wird.

Die bisherigen Untersuchungen zum Bildungsmechanismus stützen sich auf Experimente, die in der Gasphase mit massenselektierten Ausschnitten des primären Produktspektrums der Kohlenstoffverdampfung durchgeführt wurden. Strukturuntersuchungen des Hauptprodukts der Fullerenensynthese, dem Fullerenuß, die wesentliche Hinweise auf Bildungsmechanismen geben könnten, fehlen weitgehend^[12]. Dies liegt vor allem an der röntgenamorphen Mikrostruktur des Materials. Unter der Annahme, daß der Fullerenuß die Summe aller Fehlversuche der zu Fullerenen führenden Selbstorganisationsprozesse ist, erwarteten wir eine aus Plättchen bestehende Mikrostruktur, falls die Reaktion über die Polykondensation kleiner Ringe verläuft, oder eine dreidimensionale, ungeordnete Mikrostruktur, falls der Isomerisierungsprozeß dominiert.

Im Lichtbogen einer mit 10% Selektivität lösliche Fullerenen produzierenden Kohlenstoff-Verdampfungsanlage^[13] konnten wir durch Emissionspektroskopie^[14] lediglich die Banden von C₁- und C₂-Einheiten beobachten. Abbildung 1 zeigt niedrig aufgelöste Spektren mit der Bandenzuordnung^[15]. Man erkennt, daß die starke Veränderung des Heliumpartialdrucks, die eine Erhöhung der Ausbeute von 0.025 auf 10% bewirkt, auf keine andersartigen Spezies im Plasma zurückzuführen ist. Die Aufbaureaktionen zu den C_x-Clustern der Laserverdampfungs-

[*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dipl.-Chem. T. Belz, Dipl.-Chem. H. Werner, Dr. F. Zemlin, U. Klengler, M. Wesemann, Dr. B. Tesche, Prof. Dr. E. Zeitler, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4, D-14195 Berlin, Telefax: Int. + 30/8305-377

Prof. Dr. A. Reller, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hermann-Wilhelm-Stiftung und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Fulleren-Pilotprojekt) gefördert.

experimente und zu den Fullerenen laufen offenbar im kalten Teil der Kohlenstoffwolke außerhalb des Beobachtungsbereichs durch die Emissionsspektroskopie (diffuser Untergrund im Sichtbaren) ab. Somit entsprechen die Spektren einem frühen Vorläufer der Fullerenen, aber geben keine direkten Einblicke in die Aufbaureaktion größerer Kohlenstoffgerüste. Selbst das kleine C_3 -Bruchstück mit einer erwarteten Hauptbande bei 405 nm ist nicht detektierbar. Dies stimmt mit früheren Beobachtungen überein^[16], daß bei Laserverdampfungsversuchen C_3 -Einheiten zwar im kalten Teil der Apparatur massenspektrometrisch, nicht aber im Plasmaemissionsspektrum nachgewiesen werden konnten. Der Befund unterstreicht die Bedeutung der kälteren Zonen in der Reaktionskammer, in denen die wichtigen Aufbaureaktionen erfolgen, während die heiße Zone nur als Quelle von Bausteinen^[17] anzusehen ist. Wesentlich für das Geschehen wird allerdings die Geschwindigkeit der Bausteinlieferung sein, die durch die Parameter in der heißen Zone bestimmt ist, wie die Spektren in Abbildung 1 zeigen.

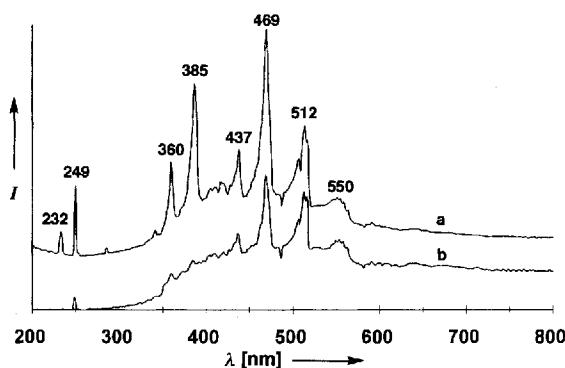


Abb. 1. Emissionsspektren eines Lichtbogens während der Fulleren-Synthese. Entladungsbedingungen: Spcktralkohlen (Ringsdorff RW 4), Durchmesser 6.15 mm, Stromstärke 150 A, Wechselstrom, Elektrodenabstand (geregelt) 3.0 mm. Der Heiumdruck betrug bei der Aufnahme des Spektrums a 10 Pa, bei der des Spektrums b ($\times 4$) 2×10^4 Pa. Die Bande bei 249 nm ist dem C_1 -Fragment zuzuordnen, alle anderen Banden gehören zu Übergängen des Singulett- und Triplet-C₂-Moleküls (232: Mulliken-System; 360, 385: Deslandres-d'Azambuja-System; 437, 469, 512, 550: Swan-System). Zur Signalüberlagerung mit den Banden des CN-Moleküls siehe Text.

Das unterschiedliche Intensitätsverhältnis der Banden der C₂-Bausteine in den Spektren in Abbildung 1 wird durch die Überlagerung der Signale bei 360 und 385 nm durch Banden von CN-Molekülen erklärt, die durch Zugabe von Spuren von Stickstoff zum Quenchgas zu den dominanten Banden des Spektrums werden. Ihr Erscheinen bei kleinem He-Partialdruck (Spektrum a) erklärt sich aus der Tatsache, daß in Abwesenheit des inerten Quenchgases die Bestandteile des Restgases Luft mit den Kohlenstoffbausteinen reagieren, was Konsequenzen für den Wachstumsmechanismus hat.

Die systematische Untersuchung der strukturellen und chemischen Eigenschaften von konventionellem Ruß und Fullerenuß zeigte, daß sich die beiden nanokristallinen Kohlenstoff-Formen deutlich unterscheiden. Dies leitet sich aus der unterschiedlichen Mikrostruktur ab, die mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[18] untersucht wurde. Im mesoskopischen Bereich bestehen beide Materialien aus sphärischen Aggregaten vieler Primärbausteine^[19].

Abbildung 2 zeigt deutlich, daß die kugelförmigen Aggregate in konventionellem Ruß aus vielen planaren Grundstruktureinheiten (basic structural units, BSU)^[20] bestehen, die parallel gestapelt sind^[21]. Stapelfehler durch schief zur Stapelachse eingebaute Plättchen und nichtebene Objekte (BSU mit unter-

schiedlichen Ringgrößen) erzeugen die gekrümmte Sekundärstruktur der Rußpartikel. Zwischen den BSU besteht in der Ebene der Scheibchen keine Korrelation; sie sind turbostratisch^[20] angeordnet.

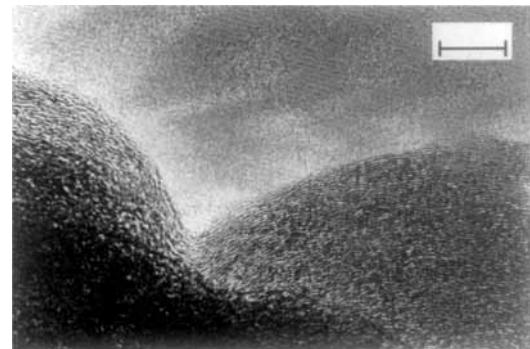


Abb. 2. Hochauflöste TEM-Aufnahme von Ruß (technische Probe FW-1 von Degussa). Die Abstände zwischen den planaren Kohlenstoffplättchen entsprechen dem Zwischenschichtabstand von Graphit mit etwa 340 pm. Die Balkenlänge entspricht 10 nm.

Die Mikrostruktur von Fullerenuß ist deutlich komplexer und hängt stark von den Herstellungsbedingungen ab. Unter den Bedingungen, die zu hohen C₆₀-Ausbeuten führen, können die Strukturen in Abbildung 3 beobachtet werden. Wir erkennen ein Netzwerk kontinuierlich gekrümmter Mehrfachschichten von Kohlenstoff im Inneren des Teilchens. Die Schichtabstände der jeweils parallel verlaufenden Flächen entsprechen denen von konventionellem Ruß oder Graphit. Die laterale Ausdehnung der Kohlenstoffschichten^[22] ist erheblich größer als die der BSU in konventionellem Ruß. Große Volumina der Partikel bestehen aus amorphem Kohlenstoff, der nicht in zweidimensionalen Schichten angeordnet, sondern als Flechtwerk fadenförmiger Polymere vorliegt.



Abb. 3. Hochauflöste TEM-Aufnahme von Fullerenuß. Die Herstellungsbedingungen waren optimiert auf maximale C₆₀-Ausbeute. Man beachte die Hohlräume innerhalb der kontinuierlichen Kohlenstoffschleifen. Der verstärkte Kontrast der Schleifen deutet auf den zweidimensionalen Charakter weniger paralleler Schichtpakete hin (vergleiche dazu Abb. 2). Die Balkenlänge entspricht 10 nm.

Reduziert man den Energieeintrag und den Quenchgasdruck im Plasmaraum, können die Fadenmoleküle an der Peripherie der Fullerenußteilchen direkt beobachtet werden. Abbildung 4

zeigt einen einzelnen Knäuel dieser Kohlenstoff-Fäden. Die kontinuierlichen Krümmungen mit variablen Radien sowohl in der Projektionsebene des Mikroskops als auch senkrecht dazu erklären den „unterbrochenen Kontrast“ (vergleiche dazu den „regelmäßigen Kontrast“ der BSU in Abb. 2) und schließen eine plättchenförmige Primärstruktur aus. Abbildung 4 ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung von möglicherweise unregelmäßig vernetzten Ringen aus Kohlenstoffatomen mit großen Gliederzahlen, wie sie für Fullerene erforderlich sind. Weiterhin erklärt dieses Bild die beobachtete^[1,2], erheblich größere Reaktivität von Fullerenuß im Vergleich zu konventionellem Ruß gegenüber Oxidationen und Chlorierungen.

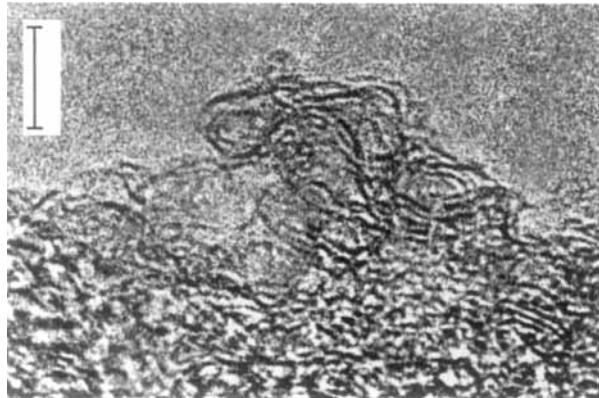


Abb. 4. Ausschnitt einer hochauflösten TEM-Aufnahme von Fullerenuß. Die Herstellungsbedingungen entsprechen einem maximalen Ausbeuteverhältnis von höheren Fullerenen relativ zu C_{60} bei deutlich reduzierter Gesamtausbeute. Die Balkenlänge entspricht 5 nm.

Das Wachstum der Kohlenstoff-Fäden wird weitgehend unterdrückt, wenn man die Plasmaapparatur ohne Quenchgas bei einem Restdruck^[23] von etwa 10^{-4} mbar betreibt. Nun ist die Bedingung der Inertheit der wenigen verbleibenden Stoßpartner nicht mehr erfüllt, und es kommt sehr häufig zu Kettenabbruchreaktionen durch Einbau eines Heteroatoms aus dem Restgas (siehe auch Diskussion zu Abb. 1). Dies macht sich auch in der extrem erniedrigten Geschwindigkeit der Rußbildung bemerkbar. Abbildung 5 zeigt eine höchstaufgelöste TEM-Aufnahme dieses Produkts, wobei durch Farbkodierung ein Schnitt durch

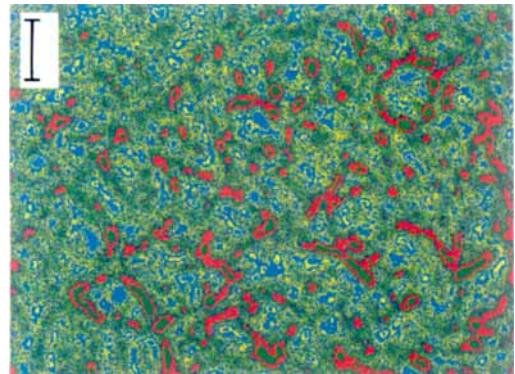


Abb. 5. Falschfarbendarstellung eines Ausschnitts einer hochauflösten TEM-Aufnahme von hartem Fullerenuß. Unter den hier gewählten Bedingungen liegt die Ausbeute an löslichen Fullerenen unter 0.4%. Die Balkenlänge entspricht 2 nm.

die Projektionsebene des Mikroskops erzeugt wurde. Die rot umrandeten Objekte sind kurze Fragmente der Kohlenstoff-Fäden, die in regellosem Orientierung eine vollständig röntgenmorphie, wenig dichte Form sehr harten Kohlenstoffs bilden^[24]. Die mechanische Härte weist auf eine kovalente Verknüpfung der Einheiten aus Abbildung 5 hin.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Mikrostrukturanalyse von verschiedenartigen Fullerenrußen deutliche Hinweise ergeben hat, daß ein wesentlicher Teil aller verdampften Kohlenstoffatome zu Fadenmolekülen kondensiert. Diese schließen sich zu Ringsystemen, die sich intramolekular verknüpfen oder bei zu hohem Energiegehalt aufbrechen und dann bei genügend hoher Dichte intermolekular verknüpft werden. Das korrekte Verhältnis aus Ringwachstum und Stoßtemperung entscheidet über die Ausbeute an löslichen Fullerenen. Die Mehrheit der Ringe kann offenbar nicht zu stabilen Fullerenen abreagieren, da entweder die Gliederzahl nicht passend eingestellt werden kann oder die Verknüpfung zu viel Energie freisetzt, die zur Dissoziation und Polymerisation führt.

Ein Teil des verdampften Kohlenstoffs reagiert offenbar zu planaren Schichten, was durch das frühzeitige Schließen der Ringe und die Bildung von C_5 - und C_7 -Ringen erklärbar ist. Die variable Ringgröße ergibt sich aus der beobachteten kontinuierlichen Krümmung der gebildeten Schichten. Dieser Reaktionsweg, der parallel mit der Verknüpfung großer Monocyclen abläuft, könnte der Bildungsmechanismus von Röhrchen- und Zwiebelkohlenstoff sein. Diese Modifikationen können schwerlich durch Verknüpfung von Monocyclen entstehen und sprechen für einen Kondensationsmechanismus.

Der schädliche Effekt von Heteroatomen als Kettenabbruchreagentien wurde ebenfalls deutlich und deckt sich mit Befunden der Fullerenensynthese^[25]. Dort wurde gezeigt, daß sich durch Zumischen von Heteroatomen zum Quenchgas entweder lineare oder cyclische Absangprodukte des Aufbauprozesses komplexer Kohlenstoffspezies nachweisen lassen. Unsere Beobachtungen zeigen, daß diese Produkte nicht durch Störung des Hauptprozesses, sondern aus verstärkt erfolgenden Nebenreaktionen entstehen.

Unsere Befunde sind eine Ergänzung zu Gasphasenexperimenten^[26] und zeigen, daß im „Kochtopf“ des Plasmaprozesses sowohl Kondensations- als auch Verknüpfungsreaktion von Makrocyclen nebeneinander ablaufen. Gleichzeitig dazu erfolgen Aufbau und Abbau der cyclischen Verbindungen, gesteuert durch den Energiegehalt der Moleküle und der engsten Umgebung. Das „Kochrezept“ für Fulleren, Fullerenuß und planare Schichtstrukturen wird durch die lokalen Eigenschaften der Gasphase außerhalb des Plasmas bestimmt. Diese Beobachtungen und die prinzipiell unterschiedlichen Strukturen im Kondensationsprodukt weisen deutlich auf eine kinetisch kontrollierte Gesamtreaktion hin. Die Selektivität der Kondensation der im Plasma erzeugten kleinen Primärbausteine wird durch deren Konzentration ebenso bestimmt, wie durch die Effizienz des Energieaustauschs^[27] und die Störung der Kohlenstoffverknüpfung durch Heteroatome aus der Umgebung der Kohlenstoff-Fragmente.

Eingegangen am 2. April 1994 [Z 6822]

- [1] R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *29*, 98.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162; W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, *ibid.* **1990**, *347*, 354; G. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 223.
- [3] T. Baum, S. Löffler, P. Löffler, P. Weilmünster, K. H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 841.
- [4] A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*,

- 644; H. Werner, D. Bublak, U. Göbel, B. Henschke, W. Bensch, R. Schlögl, *ibid.* **1992**, *104*, 909 bzw. **1992**, *31*, 868.
- [5] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56; N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579.
- [6] D. Ugarte, *Nature* **1992**, *359*, 707.
- [7] Daran ändern auch die jüngsten Berichte über metallkatalysierte Herstellungsverfahren nichts, da immer noch keine gezielte Synthese möglich ist. R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*, 6.
- [8] Die Ausbeute an löslichen Fullererenen ist eine empfindliche und komplexe Funktion des Heliumkühlgasdrucks, des Elektrodendurchmessers und des Elektrodenabstands, der auch die Selektivität der Bildung der verschiedenen Fullerene beeinflußt: Heiße Plasmen mit kleinen Abständen ergeben vermehrt höhere Fullerene bei kleinerer Gesamtausbeute. Röhrchenkohlenstoff kann bei Gleichstrombetrieb des Lichtbogens angereichert in einem „Pilz“ von Kohlenstoff an der negativen Elektrode gebildet werden. Zwiebelkohlenstoff entsteht offenbar nur bei intensivem Elektronenbeschuß von Fullerenuß, wobei nicht jede Charge unter gleichen Bestrahlungsbedingungen die gewünschten Kohlenstoff-Form ergibt. Ob durch anderes thermische Verfahren Zwiebelkohlenstoff herstellbar ist, ist nicht zweifelsfrei nachgeprüft worden, da zur Identifikation der Zwiebeln bisher nur das Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt werden kann.
- [9] R. F. Curl, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, *343*, 19.
- [10] G. van Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4363; *Nature* **1993**, *363*, 60; G. van Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3835.
- [11] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1420.
- [12] H. Werner, M. Wohlers, D. Herein, D. Bublak, J. Blöcker, A. Reller, R. Schlögl, *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 199; H. Werner, D. Herein, J. Blöcker, B. Henschke, U. Tegtmeyer, T. Schadel-Niedrig, M. Keil, A. M. Bradshaw, R. Schlögl, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *34*, 62.
- [13] Modifizierte ULVIC-BUCKY-II-Anlage mit 6 mm Spektralkohlestäben bestückt, Elektrodenabstand 3 mm, Wechselstrom 150 A, Elektrodenabstand auf konstanten Strom geregelt.
- [14] Diodenarray-Spektrophotometer Beckmann DU 7000, Beobachtung mit einem Quarz-Lichtleiter und einem Quarz-Fensters direkt im Zentrum des Lichtbogens.
- [15] E. A. Röhlung, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6103, zit. Lit.
- [16] M. Jeunehomme, R. P. Schwenker, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2406.
- [17] In Plasmen entstehen auch große Mengen geladener Teilchen, deren elektrische Ladung einen Einfluß auf die Fullerenerbildung haben kann. Damit entsteht eine zusätzliche Selektivität durch die Bausteinquelle. Die Tatsache, daß Fullerene jedoch auch unter Bedingungen entstehen, die keine geladenen Spezies zulassen, zeigt, daß elektrisch geladene Bausteine zwar hilfreich, aber nicht erforderlich sind.
- [18] Alle Proben wurden auf amorphen Kohlenstoff-Filmen nach Deagglomeration im Ultraschallbad in Aceton untersucht. Benutzt wurden Instrumente von Siemens (Elmiskop 102, 120 kV, double tilt, side entry), Jeol (CX 200, 200 kV, double tilt, top entry) und Philips (CM 20, modifiziert mit einem Kryoprojektiv, Ultrahochvakuum im Probenraum, single tilt, side entry).
- [19] F. Atamny, H. Kollmann, W. Bartl, R. Schlögl, *Ultramicroscopy* **1993**, *48*, 281.
- [20] A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon* **1989**, *22*, 1.
- [21] F. Atamny, R. Schlögl, A. Reller, *Carbon* **1992**, *30*, 1123.
- [22] Der Schichtcharakter der mit kontinuierlichem Kontrast abgebildeten Objekte ergibt sich auch aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten, die neben einem komplexen modulierten Untergrund einen deutlichen Peak für den Zwischenschichtabstand von 341 pm aufweisen [13]. Von versehentlich im Produkt auftauchendem Elektrodengraphit kann dieses Material durch seine enorm niedrigeren Verbrennungstemperaturen [12] unterschieden werden.
- [23] Da unsere Apparatur auf die Herstellung größerer Fullerenermengen ausgelegt ist, arbeiten wir mit geregeltem Elektrodenabstand und kontinuierlichen Nachführung der Kohlen aus der Luft, was eine Leckrate in der Größe dieses Restdrucks mit sich bringt. Nur ein Betrieb der gesamten Apparatur in einem Handschuhkasten unter Schutzgas würde diesen Einfluß auf die Reaktion un schädlich machen.
- [24] Vermutlich entsteht dieses Material immer beim Betrieb der Apparatur und „gealtert“ Gasphasenverunreinigungen (Helium 5.0). Solche Partikel könnten weiterhin gut die Rolle für Keime von großen Kondensationsfullerenen übernehmen: A. Goeres, E. Schedelmayer, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 310; H. W. Kroto, K. McKay, *Nature* **1988**, *331*, 328.
- [25] T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1340.
- [26] J. M. Hunter, J. L. Fye, E. J. Rosecamp, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1810.
- [27] Diese wird vom Wärmeleitvermögen und Partialdruck des Quenchgases sowie von einem steilen Temperaturgradienten im Gasraum, der durch eine effiziente Kühlung des Quenchgases mit einem Metallschild um den Plasmaraum erzeugt wird, bestimmt.

Untersuchungen zur Struktur des aktiven Zentrums im sauren Feststoffkatalysator CoAPO-18**

John Meurig Thomas*, G. Neville Greaves*, Gopinathan Sankar, Paul A. Wright, Jiesheng Chen, Andrew J. Dent und Leonardo Marchese

Kristalline, mikroporöse anorganische Katalysatoren, beispielsweise Zeolithe, können wie Enzymkristalle durch Röntgen- oder Neutronenbeugung untersucht werden^[1, 2], wobei aus dem Beugungsmuster eine quantitative Beschreibung der lokalen Umgebung der katalytisch aktiven Stelle abgeleitet werden kann. Bei den mit MeAPO abgekürzten kristallinen Aluminiumphosphat-Katalysatoren, in denen einige Aluminium-Gitteratome isomorph durch zweiwertige Kationen ersetzt sind (Me = Co, Ni, Zn, Mn, Mg usw.), ist dies hingegen nicht so einfach. Beim Einbau von Kationen wie Co^{II} anstelle von Al^{III} wird der Feststoff zu einer Brønstedt-Säure, da zusätzliche Protonen, die locker an Gitter-O-Atome gebunden sind, zum Ladungsausgleich benötigt werden; zudem wird das Aluminiumphosphat redoxaktiv^[3, 4]. Bei der Oxidation der Co^{II}- zu Co^{III}-Zentren verschwindet die Brønstedt-Aktivität. Die Konzentration des eingebauten Kations, hier Co, ist mit selten mehr als einigen Prozent (oft viel weniger) so klein, daß die gewünschte lokale Strukturinformation röntgenographisch nicht erhalten werden kann. Unter diesen Umständen ist Röntgenabsorptionspektroskopie (Röntgenabsorptionsfeinstruktur, EXAFS, und Röntgenabsorptionskantenfeinstruktur, XANES) die geeignete Methode zur Untersuchung der Umgebung der aktiven Stelle, besonders wenn sie zusammen mit Röntgenbeugung verwendet wird^[5], wobei letztere vor allem dazu dient, die Unverzerrtheit der Gesamtstruktur des Katalysators während der verschiedenen Aktivierungs-, Desaktivierungs- und Regenerierungsschritte zu überprüfen.

Wir haben kürzlich^[6, 7] eine Familie von Molekularsieb-Katalysatoren beschrieben, in denen kleine Mengen Co Al-Gitteratome im synthetischen Aluminiumphosphat ALPO-18^[8], das eine Porenstruktur aufweist, ersetzen. Diese sauren Feststoffkatalysatoren H_x(Co_xAl_(1-x)PO₄), x ≤ 0.04, wandeln Methanol effizient in niedrig siedende Olefine (vor allem Ethylen und Propylen) um^[7], ein Prozeß, der bekanntlich^[9–11] eine ziemlich starke Brønstedt-Säure erfordert. Typischerweise wird Methanol bei 400 °C und einer stündlichen Katalysatorbelastung (weight hourly space velocity) von 1.5 vollständig zu Ethylen (22.4%), Propylen (51.2%) und C₄-Olefinen, in erster Linie Butenisonomeren (25.6%), sowie Spuren von Methan umgesetzt.

Die CoAPO-18-Katalysatoren wurden hydrothermal in Gegenwart des organischen Templatzs N,N-Diisopropylethylamin bei 150–180 °C in drei bis zehn Tagen synthetisiert; die Einzelheiten sind andernorts beschrieben worden^[6, 7]. Die Primärprodukte wurden vom Templat befreit, indem sie in O₂-Atmosphä-

[*] Prof. Sir J. M. Thomas, Dr. G. Sankar, Dr. P. A. Wright, Dr. J. Chen
Davy Faraday Research Laboratory
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, GB-London W1X 4BS (Großbritannien)
Telefax: Int. + 44/171/29-3569
Prof. G. N. Greaves, Dr. A. J. Dent
EPSRC, Daresbury Laboratory
GB-Warrington, Cheshire WA4 4AD (Großbritannien)
Dr. L. Marchese
Dipartimento di Chimica I.F.M., Università di Torino (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Prof. C. R. A. Catlow, Dr. R. G. Bell und P. A. Barrett für ihre Unterstützung.