

# Das kleinere Fulleren $C_{50}$ , isoliert als $C_{50}Cl_{10}^{**}$

Zhongfang Chen\*

## Stichwörter:

Fullerene · Kohlenstoffallotrope ·  
Materialwissenschaften · Reaktionsmechanismen ·  
Reaktive Zwischenstufen

Seit der Entdeckung von  $C_{60}$  gab es zahlreiche Versuche, auch kleinere Fullerene zu isolieren.<sup>[1]</sup> Wegen ihrer kondensierten Fünfringe und der erhöhten Spannung sollten Fullerene, die kleiner sind als  $C_{60}$ , hochreaktiv sein. Bei der herkömmlichen Krätschmer-Huffman-Methode, bei der Graphitstäbe durch Bogenentladung in einer Inertgasatmosphäre bei niedrigem Druck verdampft werden, fallen kleinere Fullerene zwar in Spuren an,<sup>[2]</sup> jedoch sind sie aus dem entstehenden Rohruß bislang nicht extrahiert worden. Auch konventionellere Synthesemethoden, die zur Herstellung von  $C_{60}$ <sup>[3]</sup> und seiner Schlüsselbausteine  $C_{20}H_{10}$ ,<sup>[4]</sup>  $C_{36}H_{12}$ <sup>[5]</sup> und Sumanen<sup>[6]</sup> angewendet wurden, können wegen der hohen Reaktivität nicht genutzt werden.

Über die Synthese mikroskopischer Mengen des kleineren  $C_{36}$ -Fullerens durch Gleichstrom-Bogenentladung wurde berichtet.<sup>[7]</sup> Es wurde postuliert, dass ein fullerenähnlicher  $C_{36}$ -Käfig in Form einer kovalent gebundenen Clusteranordnung im festen Zustand vorliegt. Da jedoch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum keine Signale für  $sp^3$ -Kohlenstoffatome gefunden wurden, ist die eindeutige Charakterisierung als ein auf  $C_{36}$  beruhender Feststoff zweifelhaft. Mehrere Versuche, die Erzeugung von  $C_{36}$  durch Bogenentladung zu reproduzieren, blieben erfolglos. Über die Synthese, Reinigung und Identifizierung von  $C_{36}H_6$  und

$C_{36}H_6O$  wurde ebenfalls berichtet, wobei die genauen Strukturen nach wie vor unklar sind.<sup>[8]</sup> Wegen seiner hohen Reaktivität bildet  $C_{36}H_6$  unmittelbar nach dem Entfernen des Lösungsmittels Oligomere oder andere Produkte.

Die Existenz des kleinsten Fullerens,  $C_{20}$ , wurde durch Gasphasensynthese und Charakterisierung durch Anionen-Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen.<sup>[9]</sup> In kondensierter Phase hat das hoch reaktive  $C_{20}$  jedoch nur eine sehr kurze Lebensdauer. Es wurde darüber berichtet, dass eine kristallisierte feste Form von  $C_{20}$  in Proben von Polyethylen ultrahoher Molmasse beim Bestrahlen mit einem  $Ar^+$ -Ionenstrahl entsteht,<sup>[10]</sup> die Charakterisierung wurde durch Rechnungen untermauert.<sup>[11]</sup>

Die Experimente mit  $C_{36}$  und  $C_{20}$  liefern zwei wichtige Erkenntnisse für die Präparation kleiner Fullerene: 1) Kleine Fullerene müssen stabilisiert werden, z. B. durch teilweise Absättigung wie in  $C_{36}H_6$ , 2) Weniger gespannte, größere Käfige sind einfacher herzustellen und zu isolieren als kleinere. Aufbauend auf diesen beiden Prinzipien gelang nun Xie et al. ein bahnbrechender Erfolg: die Synthese von  $C_{50}Cl_{10}$ , dem ersten isolierten und vollständig charakterisierten Derivat eines kleineren Fullerens (Abbildung 1).<sup>[12]</sup>

Gegenüber anderen kleineren Fullerenen weist  $C_{50}$  Besonderheiten auf. Erstens hat es eine vollständig gefüllte Elektronenschale und daher einen hohen aromatischen Charakter.<sup>[13]</sup> Zweitens ist es der kleinste Cluster, für den ein Käfig ohne Dreiergruppen direkt oder sequenziell miteinander verbundene Fünfringe konstruiert werden kann; es enthält nur isolierte Fünfringe und Fünfring-Zweiergruppen. Die schon in frühen Studien zur Fullerenchemie er-

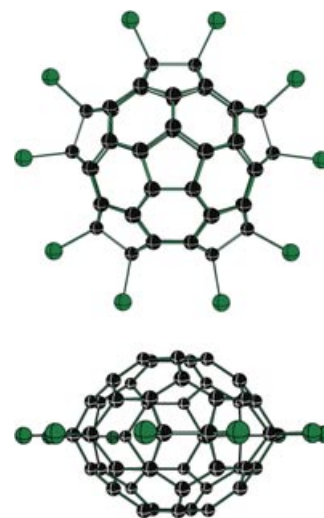


Abbildung 1. Die mit B3LYP/6-31G\* optimierte Struktur von  $C_{50}Cl_{10}$  ( $D_{5h}$ ).

wartete Stabilitätsinsel bei  $C_{50}$ <sup>[14]</sup> ist experimentell (Massenspektrometrie) nachgewiesen worden.<sup>[15]</sup>

Zur Herstellung von  $C_{50}Cl_{10}$  wendeten Xie et al. die Methode der Bogenentladung zwischen Graphitelektroden an; das Verfahren wurde durch Beimischung einer kleinen Menge von Kohlenstofftetrachlorid ( $CCl_4$ ) zur Heliumatmosphäre modifiziert.<sup>[12]</sup> Chlor stabilisiert zum einen die reaktiven kleineren Fullerene und ist zum anderen dafür bekannt, dass es die Fullerenbildung katalysiert.<sup>[16]</sup> Die im Milligrammbereich zur Verfügung stehende Probenmenge machte eine eindeutige Strukturzuordnung möglich. Durch umfangreiche Charakterisierung mit Massenspektrometrie,  $^{13}C$ -NMR-, Infrarotabsorptions-, Raman-, UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie durch theoretische Studien wurde eine

[\*] Dr. Z. Chen  
Department of Chemistry and  
Center for Computational Chemistry  
University of Georgia  
Athens, GA 30602 (USA)  
Fax: (1) 706-542-0406  
E-mail: chen@chem.uga.edu

[\*\*] Die Arbeiten des Autors werden durch die National Science Foundation (Grant CHE-0209857) unterstützt.

$D_{5h}$ -Struktur ermittelt. Nach  $C_{60}F_{20}$ ,<sup>[17]</sup> das ebenfalls einen „Halogenring“ aufweist, ist  $C_{50}Cl_{10}$  das zweite „Saturn-Fulleren“.

Der innere  $C_{50}$ -Kern von  $C_{50}Cl_{10}$  besteht aus zwei  $C_{20}$ -Halbschalen sowie fünf  $C_2$ -Einheiten, die um den Äquator angeordnet sind. Die lokale Spannung innerhalb von  $C_{50}$  wird durch den Pyramidalisierungswinkel  $\theta_p$  ausgedrückt,<sup>[18]</sup> der an den Kohlenstoffatomen der  $C_{20}$ -Halbschalen ( $10.7\text{--}12.8^\circ$ ) ähnliche Werte wie bei  $C_{60}$  annimmt ( $11.6^\circ$ ). Die äquatorialen Kohlenstoffatome weisen einen größeren Pyramidalisierungswinkel auf ( $15.5^\circ$ ), woraus eine höhere Spannung und ihre Bereitschaft zur Bildung exohedraler Addukte folgt. Mit diesen strukturellen Merkmalen erklärt sich die Instabilität eines nackten  $C_{50}$ -Käfigs und die Stabilität von  $C_{50}Cl_{10}$ . Nacktes  $C_{50}$  kann leicht oligomerisieren, und durch kovalente Bindung an die um den Äquator angeordneten Atome können ein- und zweidimensionale Einheiten entstehen. Wie in  $C_{60}$  werden jedoch die  $C_{20}$ -Halbschalen nur sehr schwach miteinander wechselwirken, weshalb Schichtstrukturen zu erwarten sind. Beim Erhitzen könnte  $C_{50}Cl_{10}$  seine Chloratome abgeben und einen nackten  $C_{50}$ -Cluster bilden, der leicht oligomerisieren und zu festen Kohlenstoffspezies reagieren wird.

Exohedrale Fulleren-Derivate sind als Strukturtemplate und Baueinheiten für supramolekulare Architekturen und Nanomaterialien interessant.  $C_{50}Cl_{10}$  bietet für eine weitere chemische Funktionalisierung zehn C-Cl-Reaktionsstellen an. In Solvolysen mit Methanol wurde bereits gezeigt, dass die Chloratome in  $C_{50}Cl_{10}$  durch Methoxygruppen substituiert werden können, sodass mehrere  $C_{50}$ -Derivate vom Typ  $C_{50}Cl_{10-n}(OCH_3)_n$  ( $n=1\text{--}4$ ) zugänglich sind.<sup>[12]</sup> Ähnlich wie bei  $C_{60}X_n$  und  $C_{70}X_n$  ( $X=F, Cl$ ) könnten die Chloratome in  $C_{50}Cl_{10}$  leicht durch eine Vielzahl funktioneller Gruppen substituiert werden, wodurch sich eine große Auswahl von Derivaten für potenzielle Anwendungen ergäbe.

Die Herstellung von  $C_{50}Cl_{10}$  zeigt einen praktikablen Weg für die Synthese von Derivaten kleinerer Fullerene in isolierbaren Mengen auf. Als Nebenprodukte dieses Prozesses wurden  $C_{54}Cl_8$  und  $C_{56}Cl_{10}$  sowie verschiedene

Chloridivate kleinerer Cluster beobachtet. Höchstwahrscheinlich weisen die Chloride ebenfalls Fullerenstrukturen auf, einige könnten aber auch in Form einer tiefen Schale vorliegen. Die Weiterentwicklung und Verfeinerung der Methode von Xie et al. wird die Synthese größerer Mengen dieser Derivate und ihre strukturelle Charakterisierung hoffentlich bald möglich machen. Ein interessantes und vielversprechendes Syntheseziel ist das Fulleren  $C_{32}$ , das ebenfalls eine abgeschlossene Elektronenschale hat und in der Gasphase einen magischen Cluster bildet.<sup>[15]</sup>

Die Stabilisierung und Charakterisierung kleinerer Fullerene wird weiteren Aufschluss über den Mechanismus der Fullerenbildung geben, der, fast zwei Jahrzehnte nach der Entdeckung von  $C_{60}$ , noch immer Rätsel aufgibt. Bezüglich der Bildung von Fullerenen wurden mehrere mechanistische Szenarien formuliert. Hierzu gehören das „Pentagon-Road-Modell“ (Kohlenstoffcluster aus 25 bis 50 C-Atomen liegen als flache oder tiefe offene Graphitschalen vor, an die sich  $C_2$ - und andere kleine Kohlenstoff-Fragmente solange anlagern, bis ein geschlossener Käfig entsteht),<sup>[19]</sup> das „Fullerene-Road-Modell“ (dem Pentagon-Road-Modell ähnelnd, allerdings liegen die Zwischenstufen mit 30–58 C-Atomen als Fullerenkäfige vor)<sup>[20]</sup> und das „Koaleszenz-Anellierungs-Schema“ ( $C_{60}$  wird nicht durch schrittweise Addition von  $C_2$ - und  $C_3$ -Fragmenten gebildet, sondern durch Koaleszenz und Anellierung von Ringen mittelgroßer Kohlenstoffcluster wie  $C_{18}$ ,  $C_{24}$  und  $C_{30}$ ).<sup>[21]</sup> Die vorgeschlagenen Modelle werden jedoch nur durch wenige Informationen gestützt. Das Abfangen von  $C_{50}$  aus dem Ruß einer Bogenentladung zwischen Graphitelektroden liefert zumindest eine experimentelle Bestätigung für die Existenz einer geschlossenen Käfigstruktur unterhalb von  $C_{60}$ , was allerdings mit allen drei Vorschlägen vereinbar ist. Weitere Experimente, z. B. die Reaktion von  $C_{50}$  mit kleinen Kohlenstoffeinheiten ( $C_2$ ,  $C_4$ , ...), werden dazu beitragen, diese Prinzipien sollten derartige Experimente jetzt möglich sein, da  $C_{50}Cl_{10}$  zur Herstellung sauberer Gasphasenproben von  $C_{50}$  verwendet werden kann – analog zu der von Prinzbach et al. beschrie-

benen Herstellung von sauberem  $C_{20}$  in der Gasphase aus  $C_{20}Br_{20}$ .<sup>[9]</sup>

Die Herstellung von  $C_{50}Cl_{10}$  durch Xie et al.<sup>[12]</sup> zeigt einen Weg für die makroskopische Synthese kleinerer Fullerene und ihrer Derivate auf und gibt weiteren Aufschluss zum Mechanismus der Fullerenbildung. Es ist zu hoffen, dass Routineuntersuchungen der Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten kleinerer Fullerene in sehr naher Zukunft möglich werden.

Online veröffentlicht am 20. August 2004

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [3] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, *295*, 1500–1503.
- [4] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082–7084.
- [5] L. T. Scott, M. S. Bratcher, S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8743–8744.
- [6] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878–1878.
- [7] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl, *Nature* **1998**, *393*, 771–774.
- [8] a) A. Koshio, M. Inakuma, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 398–399; b) A. Koshio, M. Inakuma, Z. W. Wang, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7908–7913.
- [9] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff, *Nature* **2000**, *407*, 60–63.
- [10] Z. Wang, X. Ke, Z. Zhu, F. Zhu, M. Ruan, H. Chen, R. Huang, L. Zheng, *Phys. Lett. A* **2001**, *280*, 351–356.
- [11] Z. Chen, T. Heine, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, P. von R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 963–970.
- [12] S. Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R. B. Huang, C. R. Wang, X. Zhang, M. L. Liu, S. L. Deng, L. S. Zheng, *Science* **2004**, *304*, 699.
- [13] a) A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2000**, *113*, 4079–4081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915–3917; b) Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, *J. Mol. Model.* **2001**, *7*, 161–163.
- [14] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529–531.
- [15] Siehe z. B. H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze, G. Seifert, P. W. Fowler, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5378–5381.

- [16] F. Gao, S. Y. Xie, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Chem. Commun.* **2003**, 2676–2677.
- [17] O. V. Boltalina, V. Y. Markov, P. A. Troshin, A. D. Darwish, J. M. Street, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2001**, 112, 809–811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 787–789.
- [18] R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4164–4165.
- [19] R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98–105.
- [20] J. R. Heath, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 24, 1–23.
- [21] S. W. McElvancy, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, 259, 1594–1596.

## Particles From Every Angle

2004. Volume 21  
6 issues per year.  
ISSN Print 0934-0866  
ISSN Online 1521-4117

Have a glance at one  
of the top  
journals in the field

New  
Impact Factor  
0.633



For more information or access to  
an online sample copy, please visit:

[www.interscience.wiley.com/journal/particle](http://www.interscience.wiley.com/journal/particle)



Through the years **Particle & Particle Systems Characterization** has become the leading journal of its kind and the showcase for the cutting edge of theory and research, which is reflected in its impact factor.

**Particle & Particle Systems Characterization** attracts excellent works from all over materials science. The highly respected international Editorial and Advisory Boards provide you with one of the hardest hitting, scientifically sound journals available today.

■ **Special issue in 2004:**  
**Surface Area and Pore Size Characterization**

John Wiley & Sons, Inc. • Fax: +1 201-748-5915  
e-Mail: [subinfo@wiley.com](mailto:subinfo@wiley.com) • [www.wiley.com](http://www.wiley.com)

John Wiley & Sons, Ltd. • Fax: +44 (0) 1243-843232  
e-Mail: [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk) • [www.wiley-europe.com](http://www.wiley-europe.com)

Wiley-VCH • Fax: +49 (0) 6201 606-184  
e-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de) • [www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)

