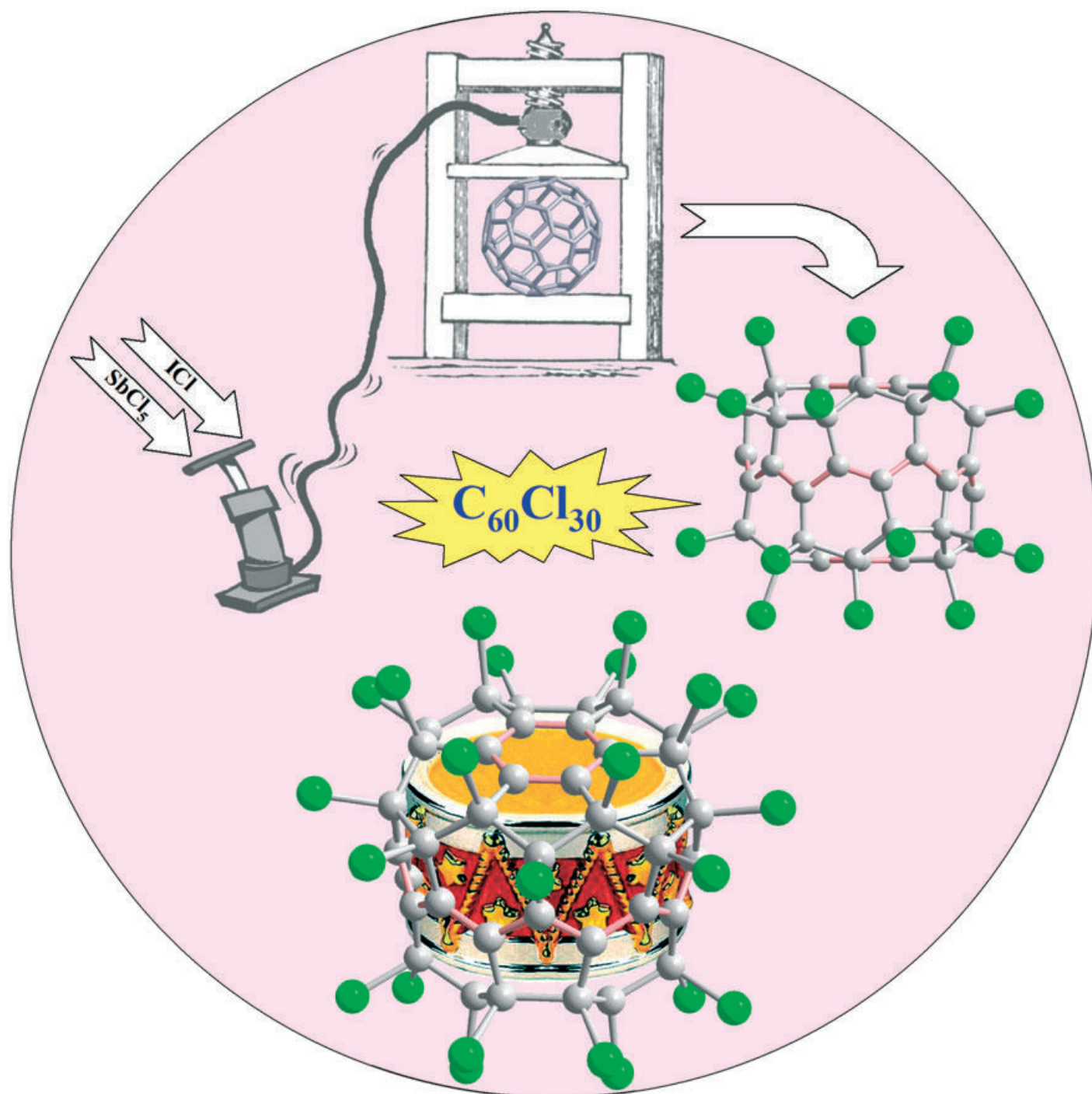


Zuschriften



Das hoch chlorierte, thermisch stabile [60]Fulleren $C_{60}Cl_{30}$ enthält ein zylinderförmiges Kohlenstoffgerüst aus einem äquatorialen 18 π -Trannulen-Ring, der über zwei 15-gliedrige Ringe aus Cl-substituierten Kohlenstoffatomen mit zwei aromatischen Sechsringen verbunden ist. Mehr zur Synthese und zu den Eigenschaften von $C_{60}Cl_{30}$ erfahren Sie in der Zuschrift von P. A. Troshin, S. I. Troyanov et al. auf den folgenden Seiten.

Synthese und Struktur des hoch chlorierten [60]Fullerens $C_{60}Cl_{30}$ mit trommelförmigem Kohlenstoffkäfig**

Pavel A. Troshin,* Rimma N. Lyubovskaya,
Ilya N. Ioffe, Natalia B. Shustova, Erhard Kemnitz und
Sergey I. Troyanov*

Halogenierte Fullerene sind geeignete Vorstufen für die Synthese komplexer Fullerenderivate, von denen einige aus materialwissenschaftlicher Sicht interessant sind.^[1] Die Präparation und strukturelle Charakterisierung von Fullerenbromiden^[2] und -fluoriden^[3] hat einen beachtlichen Stand erreicht. Jedoch sind ungeachtet zahlreicher Berichte über die Chlorierung von C_{60} mit unterschiedlichen Chlorierungsmitteln^[4] bisher lediglich zwei diskrete Fullerenchloride isoliert worden. Die Struktur von $C_{60}Cl_6$, gebildet in der Reaktion von ICl und C_{60} in Benzol, wurde aus ^{13}C -NMR- und IR-Spektren abgeleitet.^[4b] $C_{60}Cl_{24}$ wurde durch Reaktion von C_{60} mit VCl_4 oder $SbCl_5$ als Chlorierungsmittel erhalten. Durch Vergleich der experimentellen mit den berechneten IR-Spektren wurde $C_{60}Cl_{24}$ eine tetraedrische Struktur zugeschrieben,^[5] die der von $C_{60}Br_{24}$ ähnelt.^[2a,d]

Wir berichten hier über die Synthese und Struktur eines neuartigen, hoch chlorierten Fullerenchlorides, $C_{60}Cl_{30}$. Diese Verbindung kann mit ICl , ICl_3 oder $SbCl_5$ als Chlorierungsmittel erhalten werden. Typischerweise wurden 50 bis 100 mg C_{60} in großem Überschuss (ca. 2 g) des Chlorierungsmittels in eine Glasampulle eingeschmolzen und 1 bis 3 Tage zwischen 220 und 250 °C gehalten. Anschließend wurden die Ampullen geöffnet und der Überschuss an Chlorierungsmittel sowie Zersetzungsprodukte im Vakuum bei 150 °C entfernt. Reines $C_{60}Cl_{30}$ (**1**) wurde aus der Reaktion von C_{60} mit $SbCl_5$ erhalten, während bei Chlorierung mit ICl das Solvat $C_{60}Cl_{30} \cdot 2ICl$ (**2**) gebildet wurde. Beide Verbindungen bilden dunkelorangefarbene, an Luft stabile Kristalle. Das IR-Spek-

trum von $C_{60}Cl_{30}$ ist in Abbildung 1 dargestellt. Die stärksten Banden wurden bei $\tilde{\nu} = 439, 450, 471, 479, 730, 775, 822, 854, 895, 903, 918, 958, 993$ und 1447 cm^{-1} beobachtet.^[6] $C_{60}Cl_{30}$ ist unlöslich in den meisten herkömmlichen Lösungsmitteln wie

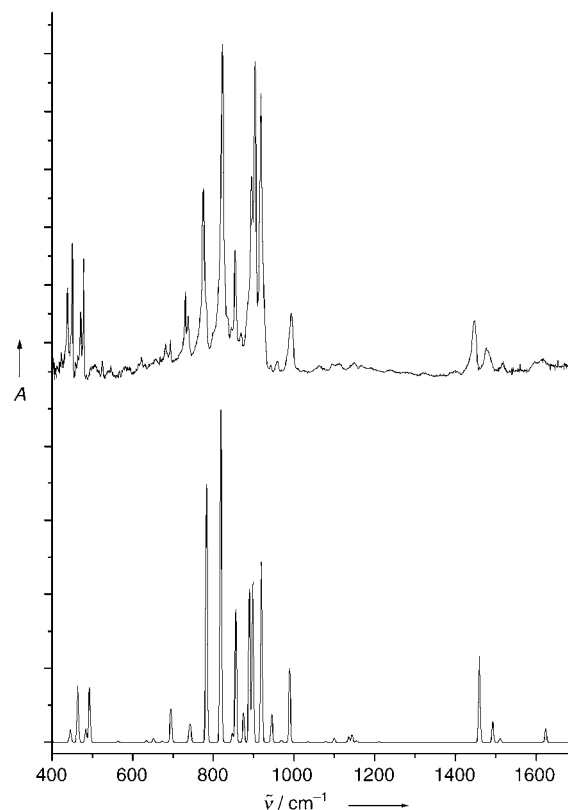


Abbildung 1. Experimentelles (oben) und berechnetes IR-Spektrum (unten) von $C_{60}Cl_{30}$.

Diethylether, 1,4-Dioxan, Dichlormethan, Chloroform und Tetrachlormethan. In CS_2 , Toluol und Chlorbenzol ist es wenig löslich; für 1,2-Dichlorbenzol wurde eine Löslichkeit von ca. 0.2 mg mL^{-1} ermittelt. Die thermische Stabilität von $C_{60}Cl_{30}$ ist erstaunlich hoch; es zerfällt erst zwischen 450 und 500 °C zu C_{60} und Cl_2 (Abbildung 2). Damit liegt die Zersetzungstemperatur von $C_{60}Cl_{30}$ um etwa 120 ° höher als die von $C_{60}Cl_{24}$.^[4b,5] Der Masseverlust von 60.1 % für $C_{60}Cl_{30}$ stimmt gut mit dem berechneten Wert von 59.75 % überein.

Röntgen-Einkristallstrukturen von $C_{60}Cl_{30}$ (**1**) und $C_{60}Cl_{30} \cdot 2ICl$ (**2**) konnten mit guter Präzision bestimmt werden.^[7] Während das isolierte Molekül von $C_{60}Cl_{30}$ D_{3d} -Symmetrie zeigen sollte, wird die kristallographische Symmetrie in **1** und **2** zu C_i bzw. C_{2h} erniedrigt. Das $C_{60}Cl_{30}$ -Molekül lässt zwei planare, aromatische Sechsringe an den gegenüberliegenden Seiten des Käfigs erkennen sowie einen äquatorialen 18π -trans-Annulen-Ring (Trannulen) (Abbildung 3). $C_{60}Cl_{30}$ ist das erste Molekül, in dem der Trannulening von den benzenoiden Ringen durch zwei 15-gliedrige Ringe, die aus chlorierten sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen, getrennt ist. Eine derartige Anordnung führt zu der einzigartigen „Trommelform“ des Kohlenstoffkäfigs.

[*] P. A. Troshin, Prof. R. N. Lyubovskaya
Institute of Problems of Chemical Physics of RAS
142432 Chernogolovka, Moscow Region (Russland)
Fax: (+7) 096-2521852
E-mail: troshin@cat.icp.ac.ru

Dr. I. N. Ioffe, N. B. Shustova, Prof. Dr. S. I. Troyanov
Chemistry Department
Moscow State University
119992 Moscow (Russland)
Fax: (+7) 095-9391240
E-mail: troyanov@thermo.chem.msu.ru

Prof. Dr. E. Kemnitz
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
12489 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeiten wurden zum Teil durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (KE 489/20-1) und die Russische Stiftung für Grundlagenforschung (03-03-04006 und 04-03-32870a) unterstützt. Wir danken A. A. Popov für die Unterstützung bei der Skalierung des theoretischen IR-Spektrums sowie M. Feist und N. V. Chelovskaya für thermoanalytische Messungen.

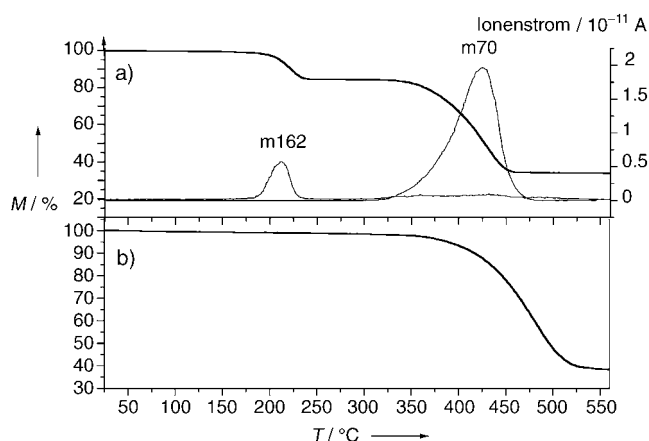


Abbildung 2. Thermoanalytische Daten für $C_{60}Cl_{30} \cdot 2ICl$ (a) und $C_{60}Cl_{30}$ (b).

In $C_{60}F_{18}$ liegt nur ein sechsgliedriges, planares Aromatenfragment vor, das von einem fluorierten Ring aus 15 sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen umgeben ist.^[8] Die S_N2 -Substitution von drei zusätzlichen, außen liegenden Fluoratomgruppen durch unterschiedliche Malonatgruppen führt zu Verbindungen der Zusammensetzung $C_{60}F_{15}[CX(COOR)_2]_3$, die ebenfalls 18-Annulen-Ringe enthalten. Diese erfüllen die magnetischen und geometrischen Kriterien von Aromatizität, obwohl sie nicht vollständig vom Rest des π -Systems getrennt sind.^[9]

Die IR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten der vor vollständigem Ablauf der Reaktion isolierten Produkte belegen, dass tetraedrisches $C_{60}Cl_{24}$ als Intermediat während der Synthese von $C_{60}Cl_{30}$ auftritt. Folglich muss mit der Bildung von D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ aus T_h - $C_{60}Cl_{24}$ eine Umordnung von mindestens 18 Cl-Atomen im Fullerenkäfig einhergehen. Eine analoge Migration von Fluoratomgruppen, die zur Bildung der thermodynamisch stabilsten Strukturen führt, ist als „fluorine dance“ bekannt und wird bei der Bildung von $C_{60}F_{48}$ durch Fluorierung von $C_{60}F_{36}$ oder der Umwandlung von C_{12} - $C_{60}F_{36}$ in C_{32} - $C_{60}F_{36}$ beobachtet.^[10b] Die Bildung von $C_{60}Cl_{30}$ aus $C_{60}Cl_{24}$ ist das erste Beispiel für „chlorine dance“. Der

thermisch initiierte „chlorine dance“ scheint hinreichend langsam zu sein, um andere mögliche Intermediate durch Unterbrechung der Reaktion abfangen zu können.

Dichtefunktionalrechnungen wurden ausgeführt, um die relativen Stabilitäten höherer Chloride von C_{60} zu ermitteln.^[11] Zwei Hauptfaktoren beeinflussen demnach die Stabilität von Chlorfullerenen oberhalb $C_{60}Cl_{24}$: destabilisierende Van-der-Waals-Abstoßungskräfte zwischen benachbarten Chloratomen und Stabilisierungseffekte der aromatischen Fragmente (benzenoide Ringe). Besonders starke Spannungen wurden für solche Strukturen beobachtet, bei denen Chloratome von drei weiteren Chloratomen umgeben sind („Dreierkontakte“). Der Ausschluss von Strukturen mit „Dreierkontakten“ lässt maximal zwei isolierte benzenoide Ringe in Chlorfullerenmolekülen mit geschlossenen Elektronenschalen zu. Eine von zwei möglichen Strukturen, die zwei aromatische Sechsringe und keine „Dreierkontakte“ enthalten, ist exakt das von uns gefundene $C_{60}Cl_{30}$ -Isomer. Es ist um ca. 110 kJ mol⁻¹ energetisch günstiger als das weniger stabile $C_{60}Cl_{30}$ -Isomer, in dem eine nichtparallele Anordnung von zwei aromatischen Sechsringen vorliegt. Die bemerkenswerte thermische Stabilität von $C_{60}Cl_{30}$ hat wahrscheinlich kinetische Ursachen, denn die Entfernung von Cl-Atomen sollte die aromatischen Fragmente destabilisieren. Es ist anzunehmen, dass $C_{60}Cl_{30}$ die Endstufe der Chlorierung von C_{60} ist, denn eine weitere Einbindung von Chloratomen hätte die Zerstörung der aromatischen Ringe zur Folge.

Zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Strukturen von $C_{60}Cl_{30}$ wurde eine sehr gute Übereinstimmung gefunden (Tabelle 1). Die aromatischen Sechsringe sind alle perfekt planar, wobei die Summe der Valenzwinkel der aromatischen C-Atome nicht unter 359.9° liegt; die 6/6- (a') und 5/6-Bindungen (a'') in diesen Ringen sind kaum unterscheidbar. Ebenso sind die 6/6- (h) und 5/6-Bindungen (i) im äquatorialen Trannulenring nahezu gleich lang, was zusätzlich seinen aromatischen Charakter belegt. Die sp^3 - sp^3 -C-C-Bindungen sind mit 1.70 Å (e) stärker gestreckt, wenn man diese mit ähnlichen Bindungen in $C_{60}F_{18}$ und $C_{60}F_{36}$ vergleicht, die „nur“ 1.67 Å lang sind.^[9,12] Das berechnete IR-Spektrum von $C_{60}Cl_{30}$ stimmt gut mit dem experimentell ermittelten überein (Abbildung 1).

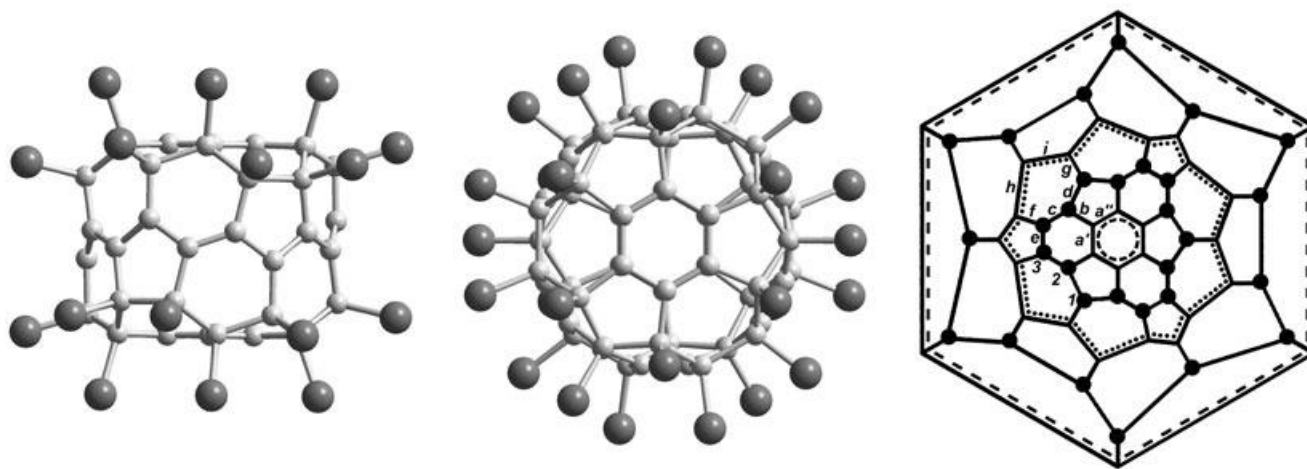


Abbildung 3. Auf- und Seitenansicht sowie Schlegel-Diagramm des $C_{60}Cl_{30}$ -Moleküls.

Tabelle 1: C-C- und C-Cl-Bindungen [Å] in $C_{60}Cl_{30}$, entsprechend der gemittelten Daten^[a] für **1** und **2** und nach DFT-Rechnungen.

Bindungstyp ^[b]	1	2	ber.
C-C			
a', sp ² -sp ² , 6/6	1.367	1.372	1.372
a'', sp ² -sp ² , 5/6	1.377	1.374	1.380
b, sp ² -sp ³ , 5/6	1.476	1.476	1.479
c, sp ³ -sp ³ , 6/6	1.576	1.582	1.582
d, sp ³ -sp ³ , 5/6	1.622	1.620	1.628
e, sp ³ -sp ³ , 5/6	1.693	1.699	1.699
f, sp ² -sp ³ , 5/6	1.509	1.509	1.509
g, sp ² -sp ³ , 6/6	1.494	1.494	1.496
h, sp ² -sp ² , 6/6	1.381	1.386	1.381
i, sp ² -sp ³ , 5/6	1.391	1.392	1.391
C-Cl			
1	1.776	1.772	1.800
2	1.788	1.786	1.815
3	1.787	1.779	1.811

[a] Die Standardabweichungen der individuellen Bindungslängen betragen 0.002 Å für **1** und 0.003–0.004 Å für **2**. [b] Kennzeichnung entsprechend dem Schlegel-Diagramm in Abbildung 3.

Es ist bekannt, dass Sauerstoff elongierte C-C-Bindungen in $C_{60}F_{18}$ angreifen kann, wodurch sich unter Bindungsspaltung intramolekulare Ether bilden.^[13] Verunreinigungen von $C_{60}F_{18}O$ in einigen $C_{60}F_{18}$ -Proben wurden durch Röntgen-Einkristalluntersuchungen festgestellt,^[9b] wobei auf Basis der charakteristischen Elektronendichtemaxima geschlossen wurde, dass der Sauerstoff in der Nähe der längsten C-C-Bindungen einbaut. Ähnliches wurde für eine Verbindung **1a** beobachtet, wenn in der versuchten Synthese von **1** nicht gereinigtes $SbCl_5$ eingesetzt wurde;^[7] die Daten zeigen, dass eine der *e*-Bindungen mit 1.722 Å länger ist als die beiden anderen *e*-Bindungen (1.690 Å). Unter Berücksichtigung der statistischen Überlappung mit $C_{60}Cl_{30}$ ist diese verlängerte Bindung ein Indiz für das Vorliegen des Ethers $C_{60}Cl_{30}O_2$ (ca. 7%) mit zwei gespaltenen C-C-Bindungen.

Die chemischen Eigenschaften von $C_{60}Cl_{30}$ scheinen sehr vielseitig. Die elongierten C-C-Bindungen bieten sich als geeignete Stellen einer weiteren Derivatisierung des Moleküls an. Die benzenoiden Ringe lassen eine metallorganische η^6 -Koordination zu, wie es kürzlich für $C_{60}F_{18}$ berichtet wurde.^[14] Erste Untersuchungen zeigen, dass $C_{60}Cl_{30}$ nucleophile Substitutionsreaktionen eingehen kann, die aber deutlich langsamer sind als bei $C_{60}Cl_{24}$ beobachtet. Vertiefende Untersuchungen zur Reaktivität von $C_{60}Cl_{30}$ sind Gegenstand der weiteren Forschung.

Eingegangen am 4. August 2004

Online veröffentlicht am 12. November 2004

Stichwörter: Chlorierungen · Dichtefunktionalrechnungen · Fullerene · Strukturaufklärung

[1] G. A. Burley, A. G. Avent, I. V. Gol'dt, P. B. Hitchcock, H. Al-Matar, D. Paolucci, F. Paolucci, P. W. Fowler, A. Soncini, J. M. Street, R. Taylor, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 319.

[2] a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, E. Wasser-

man, *Science* **1992**, *256*, 822; b) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479; c) P. A. Troshin, D. Kolesnikov, A. V. Burtsev, R. N. Lubovskaya, N. I. Denisenko, A. A. Popov, S. I. Troyanov, O. V. Boltalina, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2003**, *11*, 47; d) S. I. Troyanov, P. A. Troshin, O. V. Boltalina, E. Kemnitz, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2003**, *11*, 61.

[3] R. Taylor, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 359.

[4] a) G. A. Olah, I. Buci, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedy, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9385; b) P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1230; c) D. Heymann, F. Cataldo, R. Fokkens, N. M. M. Nibbering, R. Vis, *Fullerene Sci. Technol.* **1999**, *7*, 159; d) P. A. Troshin, O. Popkov, R. N. Lyubovskaya, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2003**, *11*, 163.

[5] S. I. Troyanov, N. B. Shustova, A. A. Popov, M. Feist, E. Kemnitz, *Zh. Neorg. Khim.* **2004**, *49*, 1413.

[6] IR-Spektren wurden an KBr-Presslingen mit einem Nicolet-200-FT-Spektrometer mit 128 Scans und 0.5 cm⁻¹ Auflösung aufgenommen.

[7] Die Datensammlung für die Kristalle von $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09 Cl_2$ (**1**) und $C_{60}Cl_{30} \cdot 2ICl$ (**2**) erfolgte an einem IPDS-Diffraktometer (Stoe) bei 170 K bzw. 150 K (Graphit-monochromatisierte MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). **1**: monoklin, $P2_1/n$, $a = 12.539(1)$, $b = 13.507(1)$, $c = 17.106(2)$ Å, $\beta = 99.98(1)^\circ$, $V = 2853.3(5)$ Å³, $Z = 2$; 19414 Reflexe gemessen, davon unabhängig 6347. Strukturlösung mit SHELXS-97. Die endgültige anisotrope LS-Verfeinerung (SHELXL-97) mit 416 Parametern ergab $wR_2 = 0.054$ und $R_1 = 0.021$. In der Struktur von **1a** wurden zusätzliche Peaks nach der Lokalisierung aller Atome in $C_{60}Cl_{30}$ gefunden, die einem O- und zwei Cl-Atomen mit einem verfeinerten Besetzungsgrad von 0.067(2) zugeordnet wurden. **2**: tetragonal, $P4_2/m$, $a = 13.492(2)$, $c = 17.027(3)$ Å, $V = 3099.5(9)$ Å³, $Z = 2$; 30901 Reflexe gemessen, davon unabhängig 3818. Beide ICl-Moleküle sind über mehrere Positionen fehlgeordnet. Die anisotrope LS-Verfeinerung mit 257 Parametern ergab Werte von $wR_2 = 0.098$ und $R_1 = 0.035$. CCDC 246573–246575 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[8] a) I. S. Neretin, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, Yu. L. Slovokhotov, O. V. Boltalina, P. A. Troshin, A. Yu. Lukonin, L. N. Sidorov, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3273; b) S. I. Troyanov, O. V. Boltalina, I. V. Kuvytchko, P. A. Troshin, E. Kemnitz, P. B. Hitchcock, R. Taylor, *Fullerene Sci. Technol.* **2002**, *10*, 243.

[9] G. A. Burley, P. W. Fowler, A. Soncini, J. P. B. Sandall, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2004**, 3042.

[10] a) A. A. Gakh, A. A. Tuinman, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7137; b) A. Avent, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2002**, 2726.

[11] DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Priroda durchgeführt (D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151), das eine schnelle Einbindung von RI-Techniken beinhaltet. Das PBE-Austauschkorrelationsfunktional (J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865) und ein Basissatz auf TZ2P-Niveau wurden verwendet.

[12] P. B. Hitchcock, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2002**, 2078.

[13] O. V. Boltalina, B. de La Vaissière, P. W. Fowler, P. B. Hitchcock, J. P. B. Sandall, P. A. Troshin, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2000**, 1325.

[14] M. D. Francis, O. V. Boltalina, J. F. Nixon, R. Taylor, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2003**, *11*, 115.