

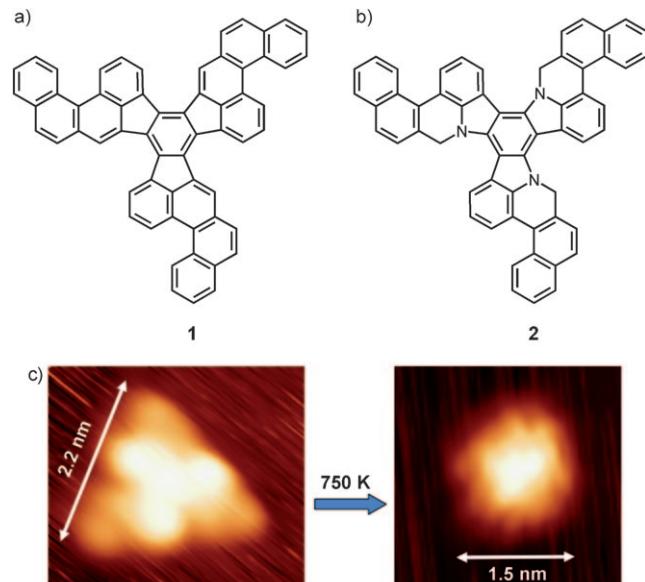
# Auf dem Weg zu isomerenreinen Fullererenen und Heterofullerenen: Anwendung katalytischer Oberflächen\*\*

Lawrence T. Scott\*

Cyclodehydrierungen · Fullerene · Heterocyclen ·  
Heterogene Katalyse · Rastersondenmikroskopie

Das Leistungsvermögen der organischen Synthesechemie lässt sich vielleicht am besten ermessen, wenn man die eindrucksvollen Synthesen komplexer Naturstoffe betrachtet, die heute in guter Regelmäßigkeit die Seiten der Fachjournale füllen. Diese Erfolge haben den Mythos genährt, Chemiker könnten jede beliebige Substanz hervorbringen. Indes sind es gerade die Synthesechemiker, die stets sorgfältig darauf verweisen, wie weit wir hiervon entfernt sind. Wie können wir beispielsweise ein Fullerene („Buckyball“) synthetisieren, in dem drei der Kohlenstoffatome an vorgeborenen Positionen durch Stickstoffatome ersetzt sind? Moleküle wie dieses haben nur wenig mit Naturstoffen gemein, und doch könnte es sein, dass ein kürzlich erzielter Durchbruch den Weg zu derartigen Zielmolekülen ebnen wird.<sup>[1]</sup>

In der betreffenden Studie wendeten Otero et al. zunächst eine thermische Verdampfung im Vakuum an, um den polycyclischen aromatischen  $C_{60}H_{30}$ -Kohlenwasserstoff **1** (Abbildung 1a) auf einer Platin(111)-Oberfläche abzuscheiden. Rastertunnelmikroskopie (STM) der teilweise bedeckten Oberfläche (ca. 0.2 Monoschichten) zeigte deutlich die einzelnen Moleküle als dreieckige Flecken mit einer Breite von etwa 2.2 nm. Beim Erhitzen auf 750 K schlossen sich die Fullerenvorstufen durch sequenzielle oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung und ergaben sphärische  $C_{60}$ -Moleküle auf der Oberfläche. Die STM-Analyse bestätigte, dass die resultierenden Moleküle rund und sowohl schmäler als auch höher als die  $C_{60}H_{30}$ -Vorstufen sind, wie es für Fullerene zu erwarten ist. Echte  $C_{60}$ -Fullerene, die zur Kontrolle auf einer identischen Oberfläche durch thermische Verdampfung im Vakuum abgeschieden wurden, ergaben die gleichen STM-Bilder wie die neu gebildeten Moleküle. Das gleiche Experiment wurde anschließend mit der polycyclischen aromatischen  $C_{57}N_3H_{33}$ -Verbindung **2** (Abbildung 1b) ausgeführt, und man



**Abbildung 1.** a) Aromatische Vorstufe  $C_{60}H_{30}$  (**1**) des Fullerens  $C_{60}$ . b) Aromatische Vorstufe  $C_{57}N_3H_{33}$  (**2**) des Triazafulleren  $C_{57}N_3$ . c) STM-Bild von  $C_{57}N_3H_{33}$  (**2**) auf einer Pt(111)-Oberfläche vor dem Erhitzen (links) und das STM-Bild des Triazafulleren  $C_{57}N_3$  auf einer Pt(111)-Oberfläche nach Erhitzen von **2** auf 750 K (rechts).

erhielt das zuvor unbekannte Heterofulleren  $C_{57}N_3$ . Die Abbildungen 1c und d zeigen STM-Bilder der  $C_{57}N_3H_{33}$ -Triazafullerenvorstufe vor und nach der Cyclisierung.

Aus der vollständigen STM-Analyse geht eindeutig hervor, dass keines der aromatischen Vorstufenmoleküle nach dem Erhitzen auf 750 K in seinem ursprünglichen Zustand verbleibt und dass die Moleküle tatsächlich quantitativ in Fullerene überführt werden. Dieser Befund steht in starkem Kontrast zu den Ergebnissen früherer Arbeiten über die Cyclodehydrierung von **1** zu  $C_{60}$  mit einem UV-Laser<sup>[2]</sup> und der Cyclisierung eines Trichlorderivats von **1** zu  $C_{60}$  durch Blitzvakuumpyrolyse.<sup>[3]</sup> In letzterer Studie fiel das  $C_{60}$  in Mengen an, die zur Isolierung und Charakterisierung durch chromatographische und spektroskopische Methoden ausreichend waren, jedoch betrug die Ausbeute nur etwa 1 %. Ob das Pt-katalysierte Cyclodehydrierungsverfahren, das zum gegenwärtigen Stand nur für Subfemtogramm-Mengen ge-

[\*] Prof. Dr. L. T. Scott  
Department of Chemistry, Merkert Chemistry Center  
Boston College, Chestnut Hill, MA 02467-3860 (USA)  
Fax: (+1) 617-552-6454  
E-Mail: lawrence.scott@bc.edu

[\*\*] Dank gilt der U.S. National Science Foundation für finanzielle Unterstützung sowie Prof. A. Echavarren und Prof. C. Nuckolls für die Bereitstellung von STM-Bildern.

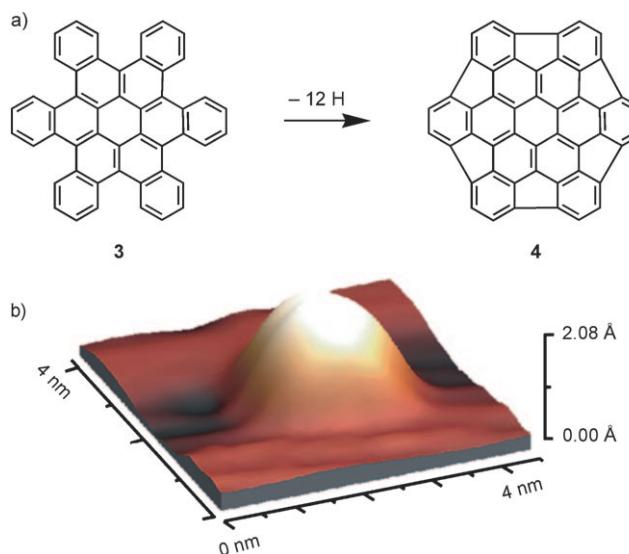
eignet ist, auf die Synthese größerer, präparativ brauchbarer Mengen übertragen werden kann, bleibt abzuwarten. Otero et al., die Experimente mit diesem Ziel aufgenommen haben, berichten über den massenspektrometrischen Nachweis von  $C_{60}$ , das durch die Abscheidung des Kohlenwasserstoffs **1** aus einer Lösung auf ein Platin-Nanopulver und Erhitzen des resultierenden Gemischs bei 700 K im Vakuum ( $10^{-4}$  mbar) gebildet wurde. Das Fernziel ist die Herstellung isolierbarer Mengen isomerenreiner Fullerene und Heterofullerene.

Oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierungen von polycyclischen aromatischen Verbindungen sind relativ neu, prinzipiell aber schon bekannt. So beschrieben Nuckolls und Mitarbeiter vor kurzem die Cyclodehydrierung des  $C_{48}H_{24}$ -Kohlenwasserstoffs **3** zur Bildung des oberflächengebundenen kondensierten Moleküls **4** („nanotube end cap“) (Abbildung 2).<sup>[4]</sup> Bisher gelang es jedoch keiner Forschungs-

Fullerene werden hingegen zahlreiche stabile Isomere erwartet, z.B. 24 Isomere für  $C_{84}$ , 450 für  $C_{100}$  und tausende Isomere für noch größere Fullerene.<sup>[5]</sup> Aus Graphitverdampfungen lassen sich weniger als ein Dutzend dieser Kohlenstoffallotrope in ausreichenden Mengen isolieren, wie sie für eine chemische Untersuchung benötigt würden. Um diesen Zweig der Materialwissenschaft zu erschließen, müssen Methoden entwickelt werden, die alle Arten von Fullerenen und Heterofullerenen „auf Bestellung“ liefern können. Es sind Syntheseverfahren erforderlich, die spezifisch ein einzelnes Isomer eines Fulleren erzeugen, ohne dass andere Isomere oder Fullerene anderer Größe als Beiprodukte anfallen. Erst kürzlich wurde das Verfahren der Blitzvakuumpyrolyse erfolgreich zur gezielten Synthese von reinem  $C_{78}$  angewendet, ohne dass Verunreinigungen durch andere Fullerene entstanden wären; die Isomerenreinheit des Produkts muss aber noch belegt werden.<sup>[6]</sup> Gleichermassen ist in den Arbeiten von Otero et al. die Isomerenreinheit des erzeugten  $C_{57}N_3$  noch unbestätigt.

Auf dem langen Weg zu isomerenreinen Fullererenen und Heterofullerenen durch chemische Synthese liegen noch zahlreiche Probleme vor uns. Mit der hier beschriebenen Studie wurde jedoch ein weiterer Schritt getan, der das Ziel beträchtlich näher bringt.

Online veröffentlicht am 12. Dezember 2008



**Abbildung 2.** a) Cyclodehydrierung des  $C_{48}H_{24}$ -Kohlenwasserstoffs **3** zur Bildung des kondensierten Moleküls **4**. b) STM-Bild von oberflächengebundenem **4** an Ru (0001).

gruppe, eine aromatische Vorstufe auf der Oberfläche eines Cyclodehydrierungskatalysators vollständig zu einem Fullerene zusammenzubauen.

Die Welt der Fullerene beginnt beim  $C_{60}$ , von dem nur das geläufige  $I_h$ -Isomer stabil ist. Für die meisten der höheren

- [1] G. Otero, G. Biddau, C. Sanchez-Sanchez, R. Caillard, M. F. Lopez, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Mendez, A. M. Echavarren, R. Perez, B. Gomez-Lor, J. A. Martin-Gago, *Nature* **2008**, *454*, 865.
- [2] M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, *294*, 828.
- [3] a) L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, *295*, 1500; b) L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4994.
- [4] K. T. Rim, M. Siaj, S. Xiao, M. Myers, V. D. Carpentier, L. Liu, C. Su, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, P. H. McBreen, G. W. Flynn, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7891.
- [5] Zu den hier als stabil gezählten Isomeren gehören nur jene, die die Fünfeckregel (isolated pentagon rule, IPR) befolgen: P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [6] K. Y. Amsharov, M. Jansen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2931.