

- [4] J. W. H. Smeets, R. P. Sijbesma, L. van Dalen, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3710.
- [5] *para*-Methoxymethoxybenzylamin wurde durch Reaktion von *para*-Hydroxybenzonnitril mit Chlordimethylether (F. R. van Heerden, J. J. van Zyl, G. J. H. Rall, E. V. Brandt, D. G. Roux, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 661) und nachfolgende Reduktion mit AlH_3 (N. M. Yoon, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2927) hergestellt.
- [6] $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{dbm})]$ wurde aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Dibenzoylmethan in DMF hergestellt: Yu. S. Varshavskii, T. G. Cherkasova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1967**, *12*, 899.
- [7] J. Granot, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 216.
- [8] R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3122.
- [9] Diese Struktur wurde auch bei dem Phosphanderivat $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3]$ gefunden, siehe: J. J. Levison, S. D. Robinson, *Chem. Commun.* **1968**, 1405; M. R. McLean, R. C. Stevens, R. Bau, T. F. Koetzle, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 173.
- [10] C. G. Spike, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2726.
- [11] 4-Allylbrenzcatechin wurde durch Demethylierung von Eugenol hergestellt: R. E. Ireland, D. M. Walba, *Org. Synth.* **1977**, *56*, 44.
- [12] 5-Allylresorcin wurde durch Pd-katalysierte Kupplung von Allylbromid mit der Grignard-Verbindung von 5-Chlor-1,3-dimethoxybenzol mit nachfolgender Demethylierung des Produktes mit AlI_3 hergestellt.

Materialeigenschaften und Reinheit von C_{60} **

Von Harald Werner, Daniela Bublak, Ulrich Göbel, Bettina Henschke, Wolfgang Bensch und Robert Schlögl*

Das Lichtbogensyntheseverfahren zur Gewinnung größerer Mengen an Fullerenen^[1,2] hat das Interesse an dieser neuen allotropen Form des Kohlenstoffs sprunghaft wachsen lassen^[3]. Sowohl für verlässliche Forschungsergebnisse als auch für mögliche technische Anwendungen ist die Verfügbarkeit von C_{60} in reproduzierbarer Qualität und die Kenntnis der Materialeigenschaften der Fullerenfestkörper wesentlich. C_{60} bildet van-der-Waals-Kristalle mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur^[5,6], in deren Lücken Atome eingelagert werden können, die dem Kristall zum Beispiel Supraleitereigenschaften^[7] verleihen. Man kann Fullerene als molekulare Analoga von mikroporösen Kohlenstoffen auffassen, die wegen der hohen inneren Oberfläche als Adsorbentien vielfältig verwendet werden^[8]. Für die Handhabung, Lagerung und Herstellung von Fullerenen erhebt sich daher die Frage, ob auch diese allotrope Form von Kohlenstoff Stoffe aus der Umgebung adsorbieren kann und sich dadurch Eigenschaftsänderungen der Kristalle ergeben.

Ein Hinweis auf solche Effekte ist zum Beispiel die Tatsache, daß von uns und anderen eine zu große experimentelle Dichte der Kristalle ($1.72\text{--}1.78\text{ g cm}^{-3}$ ^[4,6,9] ermittelt wurde. (Die röntgenographische Dichte aus der Kristallstrukturanalyse von C_{60} beträgt nur 1.68 g cm^{-3} .) Bemerkenswert sind auch Berichte über ein paramagnetisches Verhalten^[10], paramagnetische Verunreinigungen^[11] oder einen „Excess“-Paramagnetismus^[12] von reinem C_{60} . Verschiedentlich finden sich Mitteilungen über vermutete Modifikationsänderungen von C_{60} beim Umkristallisieren^[13] oder über eine Adduktbildung mit Donoren^[3b,14]. Aus gelösten Fullerenen können in Gegenwart von Sauerstoff und Licht^[15] oder durch Reaktion mit Sauerstoffüberträgern^[16] Fullerenoxide mit epoxidartiger Struktur entstehen. Im Ultrahochvakuum (UHV) reagierten Filme von C_{60} unterhalb von

Raumtemperatur mit geringen Mengen Sauerstoff zu Kohlendioxid^[17]. Massenspektrometrische Messungen ergaben Hinweise auf stabile Addukte aus Fullerenen und OH oder $(\text{CH}_2)_x$ ($x = 1\text{--}7$)^[18].

Alle diese Berichte können als Hinweise auf die Relevanz der Analogie von Fullerenen und Aktivkohle angesehen werden und geben Anlaß, die Materialeigenschaften von „reinem“^[19] C_{60} unter diesem Gesichtspunkt zu untersuchen. Mögliche Verunreinigungen sind Lösungsmittel und/oder Bestandteile der Luft. Die folgenden Experimente sollen deren Anwesenheit im C_{60} -Kristallpulver belegen.

In Abbildung 1 sind Pulverdiffraktogramme unterschiedlich vorbehandelter C_{60} -Proben gezeigt. Nur die sublimierte Probe weist ein Diffraktogramm auf, das dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsmuster^[6] genau entspricht. Lagen, Intensitäten und Breiten der Zusatzreflexe der umkristallisierten Proben korrelieren mit der IR-spektroskopisch detektierbaren Menge an Lösungsmittel. Die Lage der Hauptreflexe (kubisch flächenzentriertes Gitter mit $a = 1415.2\text{ pm}$) unterscheidet sich nur wenig in den verschiedenen Proben. Die Zusatzreflexe deuten die Bildung teilkristalliner Solvensaddukte an.

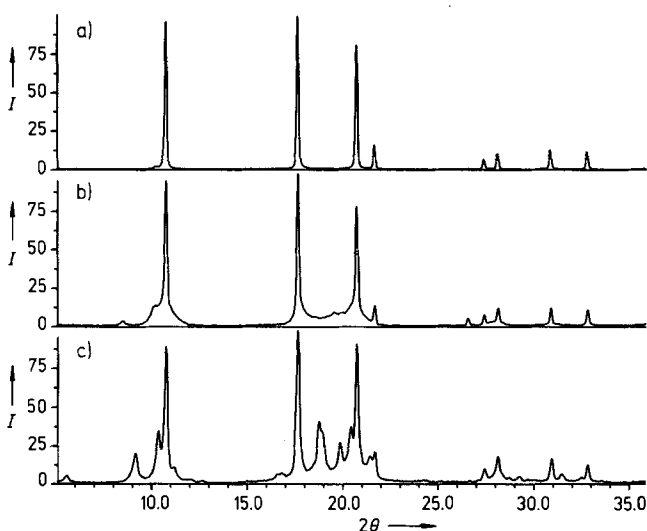


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme von elementaranalytisch reinen ($\text{C } 99\%$) C_{60} -Proben. Die Aufnahmen erfolgten in Markröhrchen unter Argon in fokussierender Guinier-Geometrie mit monochromatischer Kupferstrahlung. a) Nach Sublimation, b) aus Benzol kristallisiert, c) aus Toluol kristallisiert. Die Sublimation wurde im Quarzrohr bei 1×10^{-7} mbar und 900 K durchgeführt. I = relative Intensität.

Durch Trocknen im Ölpumpenvakuum bei etwa 350 K kann das Lösungsmittel so weit entfernt werden, daß im IR-Spektrum keine C-H-Schwingungen mehr zu erkennen sind. Dafür treten jedoch im Fingerprintbereich Schwingungen bei 1627 , 1537 ^[20] und besonders bei 1384 cm^{-1} auf.

Die Schwingung bei 1384 cm^{-1} ist bei sublimierten Proben intensiv und wird bei Lagerung der Proben an Luft und Licht zur intensivsten Bande im Spektrum, ohne daß weitere Banden entstehen oder sich die C_{60} -Banden deutlich verändern. Lage und isoliertes Auftreten können auf eine C-O-Einfachbindung hindeuten, wie sie in Arylethern gefunden wird. Die Röntgenstrukturanalyse eines durch Sublimation gewonnenen Einkristalls zeigte klar Elektronendichtemaxima außerhalb des C_{60} -Perimeters, die statistisch besetzten Sauerstoffpositionen über acht Sechsringflächen zugeordnet wurden^[6].

[*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dipl.-Chem. H. Werner, D. Bublak, Dipl.-Chem. U. Göbel, Dipl.-Chem. B. Henschke, Dr. W. Bensch, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hermann-Wilkom-Stiftung und von der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. Wir danken den Herren Prof. G. Quinkert und Prof. H. Bock für die Unterstützung bei der Aufnahme der IR- bzw. ESR-Spektren.

Die Anwesenheit paramagnetischer Verunreinigungen in stark wechselnden Konzentrationen wurde ESR-spektroskopisch festgestellt. Die Parameter der Spektren^[22] zeigen, daß die Signale kaum einer intrinsischen Spindichte^[12] von reinem C₆₀ zuzuordnen sind, sondern auf paramagnetische Verunreinigungen hindeuten, welche durch Sublimation offenbar effizient, aber nicht vollständig entfernt werden können.

molekularem Niveau festgestellten Stabilität des Moleküls gegen Oxidation voll in Einklang ist^[3b, 16]. Vergleicht man die Sauerstoffdesorption mit den IR-Daten, so korreliert die Intensität der Bande bei 1384 cm⁻¹ nicht mit der Menge an freigesetztem Sauerstoff. Stammt der Sauerstoff tatsächlich aus der Verbindung, die diese IR-Bande erzeugt, so reagiert er in sublimiertem Material entweder mit dem ebenfalls anwesenden Wasserstoff^[21] zu Wasser oder verbindet sich mit

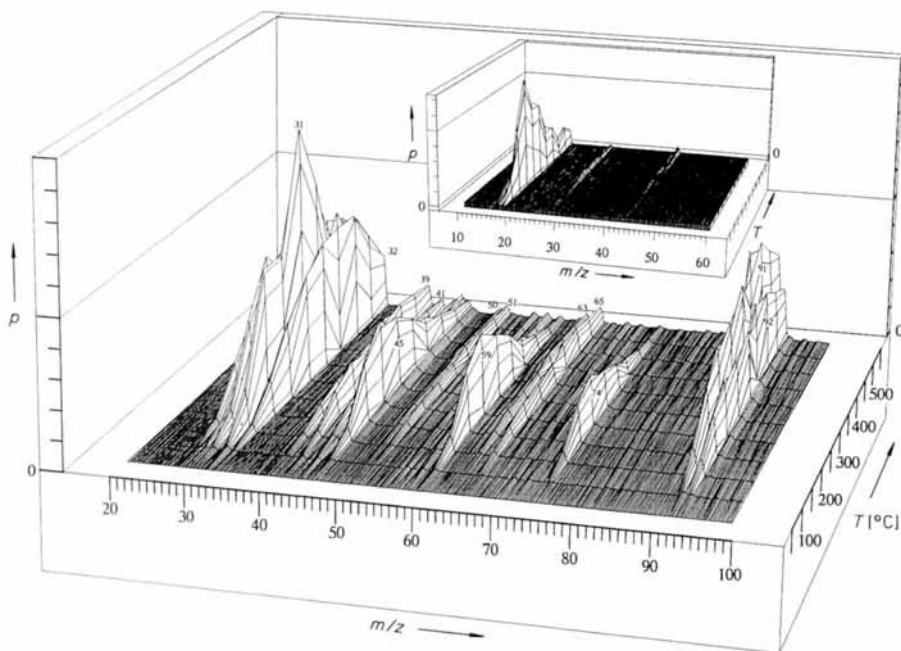


Abb. 2. Zusammenfassung der massenspektrometrisch verfolgten, temperaturprogrammierten Zersetzungsexperimente mit umkristallisiertem (großes Bild) und sublimiertem C₆₀ (kleines Bild). *p* = Druck in beliebigen Einheiten.

Genaueren Aufschluß über die Natur der Spurenverunreinigungen erhält man aus thermischen Abbauexperimenten im UHV^[23]. Durch Variation der Heizgeschwindigkeit zwischen 1 K s⁻¹ und 10 K s⁻¹ kann die Analyse entweder volumenspezifisch oder oberflächensensitiv durchgeführt werden. In Abbildung 2 sind die Volumendesorptionen von aus Toluol umkristallisiertem und von sublimiertem C₆₀ verglichen. Aus sublimiertem Material können bei 500 K nur Wasser sowie Spuren von CO₂ und CO freigesetzt werden, aus umkristallisiertem Material entweichen Sauerstoff, kein Wasser, aber eine Vielzahl organischer Bruchstücke in zwei Temperaturbereichen um 523 K und um 723 K. Die Analyse der Peakprofile aus Abbildung 2 ergibt zwei Reihen von Bruchstücken, welche den Fragmenten von Diethylether (*m/z* 27, 28, 29, 31, 45, 59, 74) und von Toluol (*m/z* 39, 51, 65, 91, 92) zugeordnet werden. Weder CO noch CO₂ wurden nennenswert detektiert. Ether war zum Waschen der Kristalle verwendet worden und wird offenbar genauso in die Kristalle eingebaut, wie das eigentliche Lösungsmittel, welches jedoch hauptsächlich bei höheren Temperaturen entweicht. Die Höhe der Desorptionstemperaturen läßt auf erhebliche Bindungskräfte im van-der-Waals-Kristall schließen. Daß diese Verunreinigungen Auswirkungen auf die Gitterdynamik der Kristalle^[4, 5, 10] haben können, scheint durchaus plausibel.

Wesentlich ist die Freisetzung von molekularem Sauerstoff aus den lösungsmittelhaltigen Kristallen, die bei einer anderen Temperatur (670 K) erfolgt als die Freisetzung der organischen Verunreinigungen. Der Sauerstoff liegt im Kristall in einer Bindung vor, die bei thermischer Aktivierung nicht zur Oxidation des C₆₀ führt, was mit der auch auf

dem Substrat. In lösungsmittelhaltigem Material reagiert der zunächst atomar vorliegende Sauerstoff zu O₂, in keinem Fall jedoch CO₂. Dies entspricht früheren Oxidationsversuchen^[24], bei denen eine CO₂-Entwicklung in verdünntem Sauerstoff erst oberhalb von 700 K festgestellt wurde.

Ein anderes Bild erhält man mit der schnellen Aufheizgeschwindigkeit. In Abbildung 3 sind die Daten für das sublimierte Material (a–c) und das umkristallisierte Material (d–f) zusammengefaßt. Die Desorption von Toluol (nicht dargestellt) zeigt den gleichen Verlauf, wie er in Abbildung 2

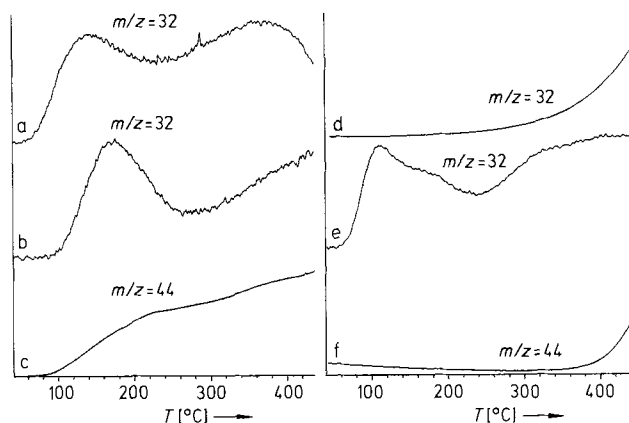


Abb. 3. Ausschnitte aus den Massenspektren der temperaturprogrammierten Desorption von C₆₀-Kristallpulver nach unterschiedlicher Vorbehandlung. a)–c) nach Sublimation, d)–f) nach Umkristallisation und Trocknung. Einzelheiten siehe Text.

zu erkennen ist. Die Unterschiede im Desorptionsverhalten gehen somit auf unterschiedliche Reaktionskinetiken des Sauerstoffs zurück und stammen nicht von meßtechnischen Artefakten.

Abbildung 3a belegt, daß unbehandeltes C₆₀ tatsächlich molekularen Sauerstoff freisetzt, und zwar in zwei Temperaturbereichen, was darauf zurückgeführt werden könnte, daß der Sauerstoff unterschiedlich tief im Volumen des Kristalls sitzen kann. Die Desorption ist nach einmaligem Heizen vollständig, kann aber durch 2 h Behandlung der Probe mit 200 mbar O₂ bei 300 K wieder erzeugt werden (Abb. 3b). Dies zeigt, daß gerade sauberstes Material in normaler Laborumgebung oder unter verunreinigtem Inertgas Sauerstoff aufnimmt. Lagerung unter 1 mbar O₂ für 48 Stunden führt zu oberflächlicher Oxidation, wie die CO₂-Entwicklung belegt (Abb. 3c); dieses Verhalten paßt zu den bekannten spektroskopischen Daten^[17].

Umkristallisiertes Material enthält dagegen anfänglich Sauerstoff in einem anderen Bindungszustand und führt zu einem ähnlichen Spektrum (Abb. 3d) wie dem in Abbildung 2. Es kann jedoch nach Desorption des Lösungsmittels zumindest im oberflächennahen Bereich wie sublimiertes Material beladen werden (Abb. 3e) und ist dann auch gleich oxidationsempfindlich. Das Spektrum 3f stammt von einer Probe, die analog behandelt wurde wie die Probe für das Spektrum 3b, und zeigt, daß eine kurze Einwirkung von O₂ kaum Oxidation hervorruft, sich jedoch CO₂ beim Erhitzen der Probe unter einem kleinem Partialdruck von CO₂ in dieser löst (Absinken der Basislinie bis etwa 650 K).

Zusammenfassend zeigen diese Experimente, daß festes C₆₀ kein inerte van-der-Waals-Kristall, sondern ein komplexer Festkörper ist. Die innere Oberfläche des Kristalls ist entweder mit Lösungsmittelmolekülen abgesättigt oder enthält atomaren Sauerstoff chemisorbiert. Dies ist eine genaue Entsprechung zur Aktivkohle, die organische Substanzen und/oder Sauerstoff in chemisorbierter oder kovalent gebundener Form an der Oberfläche aufweisen kann^[8]. Das Verhalten von festem C₆₀ entspricht auch dem eines einzelnen Fullerenmoleküls, das eine Vielzahl von funktionellen Gruppen an seine äußere Oberfläche zu binden vermag^[3b].

Die Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit C₆₀ kann unterschiedlich stark sein; wir identifizierten als schwächste Bindung eine epoxidartige, die sich durch Tempern (Sublimieren) in eine festere Bindung (Arylether) überführen ließ. Diese Bindungsformen unterscheiden sich in den IR-Daten und im Verhalten bei der thermischen Desorption; ihre Existenz wird durch die massenspektrometrischen Daten, die ESR-Signale und die Ergebnisse der Einkristallröntgenbeugung nahegelegt. Deutlich unterschieden von diesen Sauerstoffaddukten sind die, bei denen der Sauerstoff beim thermischen Abbau CO₂ ergibt; diese Form entsteht unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß an der Kristalloberfläche nur langsam und bildet offenbar die Vorstufe zur Totaloxidation^[17, 18] von C₆₀. Die Existenz von chemisch aktiviertem Sauerstoff sollte bei Betrachtungen zum katalytisch-oxidativen Verhalten von C₆₀ in Betracht gezogen werden.

Das unterschiedliche Desorptionsverhalten der Lösungsmittel Ether und Toluol legt zwar eine unterschiedliche elektronische Wechselwirkung als intrinsische Eigenschaft nahe, erst Experimente an dünnen Filmen können jedoch mögliche topochemische Effekte ausschließen. Wir haben unsere Untersuchungen bisher bewußt so durchgeführt, daß eine photochemisch unterstützte Adsorption ausgeschlossen war, – auch im Dunkeln sind die Einflüsse geringer Mengen an Nicht-C₆₀-Atomen im Kristall bereits komplex genug.

Eingegangen am 31. März 1992 [Z 5271]

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354; R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *ibid.* **1991**, *353*, 149. Wir verwendeten einen Gleichstromlichtbogen mit ca. 1.5 kW Leistung, die durch eine Wasserkühlung der gesamten Apparatur abgeführt wird. Vorteilhaft erwies sich eine kontinuierliche Heliumzufuhr bei einem Gesamtdruck von 140 mbar. Zur Erzielung nennenswerter Ausbeuten sind eine dichte Apparatur (statisch hochvakuumdicht!) und reines Helium von größter Bedeutung. Der in maximal 15% Ausbeute erhaltene Rohextrakt in Toluol wurde unter Lichtausschluß chromatographisch in C₆₀, C₇₀ und höhere Fullerene getrennt und die Reinheit der Fraktionen durch UV/VIS-Spektroskopie ermittelt. Diese hochempfindliche Methode zeigte, daß zu diesem Zeitpunkt nur eine verschwindend geringe Menge an Fullerenoxid vorliegt [15,16]. Konventionelle Elementaranalysen ergaben jeweils etwa 99% C und unter 1% H.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162; H. Kroto, *Science* **1988**, *242*, 1139.
- [3] a) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111; b) H. Schwarz, *ibid.* **1992**, *104*, 301 bzw. **1992**, *31*, 293.
- [4] D. R. Huffman, *Phys. Today* **1991**, *44* (11), 22.
- [5] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2911.
- [6] H. Werner, W. Bensch, R. Schlögl, *Solid State Commun.* **1992**, im Druck.
- [7] K. Holczer, O. Klein, S. M. Huang, P. B. Kauer, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science* **1991**, *252*, 1154.
- [8] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1988**, S. 335.
- [9] H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63.
- [10] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9.
- [11] R. C. Haddon, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, R. Tycko, G. Dabbagh, A. R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Muijsce, M. J. Rossinsky, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, F. A. Thiel, K. Raghavachari, F. Cockayne, V. Elser, *Nature* **1991**, *350*, 46.
- [12] P. M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2780; P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, A. K. Sudgen, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7117.
- [13] D. Heymann, J. C. Stormer, M. L. Pierson, *Carbon* **1991**, *29*, 1053.
- [14] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339; S. M. Gorun, K. M. Creagan, R. D. Sheerwood, D. M. Cox, V. W. Day, C. S. Day, R. M. Upton, C. E. Briant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1556.
- [15] K. M. Creagan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, T. T. Gallagher, A. M. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103.
- [16] Y. Elemen, S. K. Silverman, C. Sheu, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 351.
- [17] G. H. Kroll, P. J. Benning, Y. Chen, T. R. Ohno, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 112.
- [18] J. M. Wood, B. Kahr, S. A. Hooke II, L. Dejarne, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5907.
- [19] Von uns frisch umkristallisiertes C₆₀ [1] zeigte die vier IR-Banden bei 1429, 1183, 577 und 528 cm⁻¹ [4] und in Lösung bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 270 nur ein ¹³C-NMR-Signal bei δ = 143 [3a].
- [20] Die Bande bei 1627 cm⁻¹ wurde einer durch Sauerstoff verstärkten Gerüstschwingung des aromatischen Systems zugeordnet [16], die Bande bei 1537 cm⁻¹ wird auch in der Literatur beschrieben [4,21] und dürfte von einer C-H-Schwingung der als Spurenprodukte entstandenen (CH₂)_x-Derivate [18] herrühren. Diese Bande wird nur bei trockenen Proben sichtbar. Die zugehörige C-H-Streckschwingung kann unterdrückt sein [21].
- [21] H. Gaber, R. Hiss, H.-G. Busmann, J. V. Hertel, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1992**, *3*, 763.
- [22] Einige Proben von nominell reinem C₆₀ wurden bei 200 K als Feststoffe ESR-spektroskopisch untersucht. Die Intensitäten entsprechen Spindichten bis zu N × 10⁻⁶ pro C-Atom, die Linienbreite B ist in Gauß angegeben. Folgende Werte für N, g und B wurden ermittelt: Probe sublimiert (N = 25, g = 2.00007, B = 4.3), Probe umkristallisiert (N = 125, g = 2.00211, B = 0.90), Mischung aus C₆₀ und 10% C₇₀ (N = 125, g = 2.00187, B = 1.3), Sublimationsrückstand (N = 1600, g = 2.00262, B = 0.58).
- [23] U. Göbel, W. Bensch, R. Schlögl, *J. Anal. Chem.* **1992**, im Druck. Für die Messungen wurden 10 mg Kristallpulver auf einem zuvor ausgeheizten Edelstahlträger im UHV (1 × 10⁻⁹ mbar) mit linearen Temperaturgradienten erhitzt. Die Massenspektren des Desorbats (Balzers QMG-112-Quadrupolmassenspektrometer) wurden bezüglich Hintergrundsignalen bereinigt. Aus technischen Gründen ist das Hintergrundsignal bei m/z 2 so intensiv, daß eine H₂-Desorption nicht sicher beobachtet werden kann.
- [24] H. Werner, U. Tegtmeier, J. Blöcker, D. Herein, R. Schlögl, T. Schedel-Niedrig, M. Keil, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, im Druck.