

Zwei Isomere von $C_{60}F_{48}$: ein „eingedelltes“ Fulleren**

Sergei I. Troyanov,* Pavel A. Troshin,
Olga V. Boltalina,* Ilya N. Ioffe, Lev N. Sidorov und
Erhard Kemnitz

$C_{60}F_{48}$ ist das Fulleren mit dem größten Fluorgehalt, was seine besonderen Eigenschaften wie das hohe Reduktionspotential^[1] und die hohe Elektronenaffinität^[2] erklärt; so ist es in der Lage, in Lösung^[1] und sogar in der Gasphase^[3] bis zu zwei Elektronen aufzunehmen. Die kürzlich beschriebene

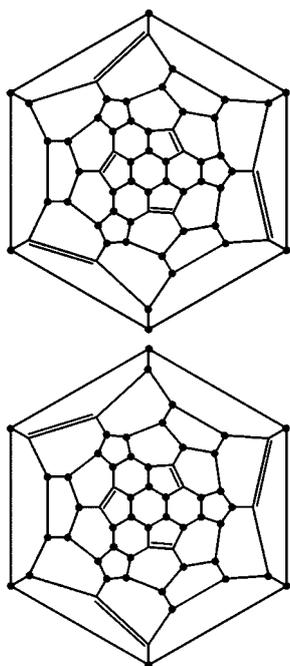


Abbildung 1. Schlegel-Diagramme für das D_3 - (oben) und das S_6 -Isomer (unten) von $C_{60}F_{48}$.

Synthese präparativer Mengen von $C_{60}F_{48}$ durch direkte Fluorierung ermöglicht es nun, die Eigenschaften dieser bemerkenswerten Verbindung näher zu untersuchen.^[4]

Aus ^{19}F -NMR-Messungen wurde für $C_{60}F_{48}$ eine Struktur mit D_3 -Symmetrie abgeleitet.^[5] Neben dem chiralen D_3 -Isomer, das sowohl in der R,R - wie auch der S,S -Form vorkommt, tritt auch eine R,S -meso-Form mit S_6 -Symmetrie auf; beide Isomere bestehen aus zwei äquivalenten, durch C_2 -Rotation bzw. Inversion verbundenen Hemisphären (Abbildung 1). Diese beiden isoenergetischen Isomere sind durch einfache NMR-Untersuchungen nicht zu unterscheiden. Deshalb wurde vorgeschlagen, die Isomerenzusammensetzung von $C_{60}F_{48}$ IR-spektroskopisch^[6] zu ermitteln. Präzisere Aussagen sollten auf der Grundlage von Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchungen möglich sein, wie kürzlich für $C_{60}F_{18}$ und seine oxidierten sowie trifluormethylierten Derivate^[7] gezeigt wurde. Bisher waren jedoch alle Versuche einer exakten Strukturbestim-

mung hochfluorierter Fullerene $C_{60}F_x$ ($x \geq 36$) mittels Röntgenbeugungsmethoden erfolglos, vor allem wegen Rotationsfehlordnung der Moleküle und des Fehlens von Fluorfullerenen stöchiometrischer Zusammensetzung in reiner Form.^[8]

Im Folgenden berichten wir über die erste erfolgreiche Einkristallstrukturbestimmung von $C_{60}F_{48}$. Einkristalle der Molekülkomplexe von $C_{60}F_{48}$ mit *o*- und *m*-Xylol sowie Toluol und Mesitylen wurden untersucht, jedoch nur die Struktur der letzteren Verbindung konnte röntgenographisch gelöst werden. Die Kristallstrukturbestimmung ist durch das gleichzeitige Vorliegen von D_3 - und S_6 -Isomeren der $C_{60}F_{48}$ -Moleküle erschwert, die beide über zwei Positionen statistisch fehlgeordnet sind. Nach gründlicher Analyse gelang es allerdings, die Anteile der *R*- und *S*-Konfigurationen in den beiden Hemisphären des $C_{60}F_{48}$ -Moleküls zu trennen.

Beide Strukturen weisen eine kristallographische dreizählige Achse auf und enthalten sechs isolierte Doppelbindungen, in jeder Hemisphäre drei (Abbildung 2). Entsprechend

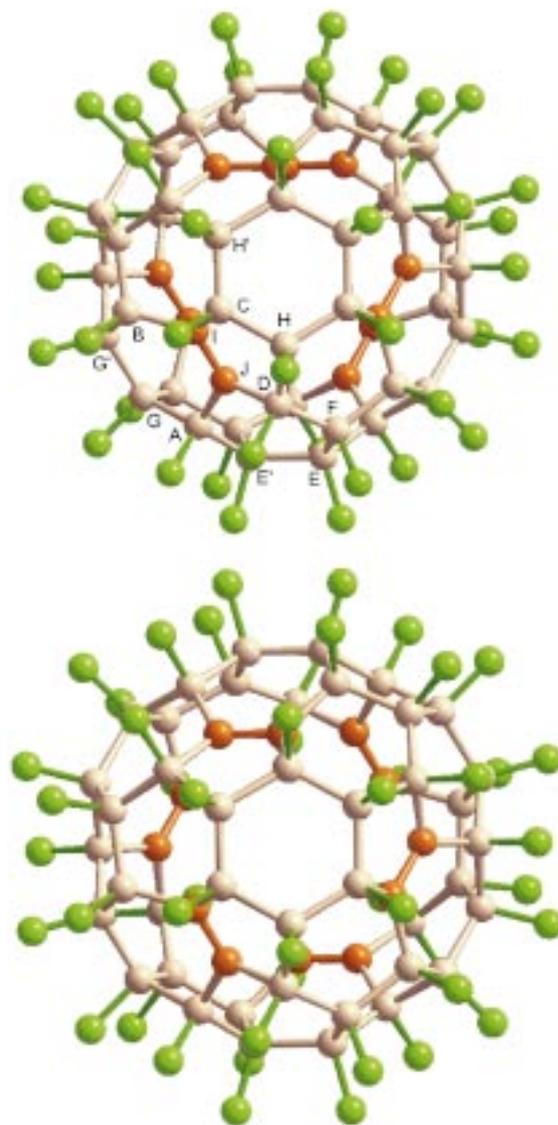


Abbildung 2. Die kristallographisch bestimmten Strukturen des D_3 - (oben) und des S_6 -Isomers (unten) von $C_{60}F_{48}$. Doppelbindungen und sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome sind orange dargestellt.

[*] Dr. S. I. Troyanov, Dr. O. V. Boltalina, P. A. Troshin, I. N. Ioffe,
Prof. L. N. Sidorov
Chemistry Department
Moscow State University
Leninskie Gory, Moscow 119899 (Russland)
Fax: (+7) 095-9391240
E-mail: troyanov@thermo.chem.msu.ru, ovb@capital.ru
Prof. Dr. E. Kemnitz
Institut für Chemie
Humboldt-Universität
Berlin, 10115 (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7277

[**] Diese Arbeit wurde durch das russische Programm „Fullerene und Atomcluster“ sowie vom RFBR (Projekt 99-15-96044m) gefördert. Wir danken Herrn Dr. D. N. Laikov (Institut für Organische Chemie, Universität Zürich) und dem Computerzentrum der Chemischen Fakultät der Staatlichen Universität Moskau für ihre Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen.

der Hybridisierung der C-Atome können die C-C-Bindungen im Kohlenstoffkäfig in drei Gruppen unterteilt werden:^[9] C(sp²)-C(sp³) (**A–D**), C(sp³)-C(sp³) (**E–H**) und C(sp²)-C(sp²) (**I, J**) mit mittleren C-C-Bindungslängen von 1.49–1.53, 1.54–1.63 bzw. 1.30 Å (Tabelle 1). Die C-F-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.36–1.40 Å. Die C-C-Doppelbindungslängen sind deutlich kürzer als die 6,6-Bindungen in C₆₀ (1.40 Å) und sehr nahe den Werten für lokalisierte Doppelbindungen (1.33–1.34 Å). Die längsten C-C-Bindungen (1.60–1.63 Å) liegen im Bereich des Moleküläquators. In C₆₀F₁₈ liegen z. B. sogar noch längere C(sp³)-C(sp³)-Bindungen vor (bis zu 1.67 Å).^[7]

Tabelle 1. Röntgenographisch bestimmte (exp.) sowie aus DFT-Rechnungen erhaltene (ber.) C-C- und C-F-Bindungslängen [Å] in C₆₀F₄₈ (D₃-Isomer).

C-C	exp.	ber.	C-C	exp.	ber.	C-F	exp.	ber.
A–J	1.493(3)	1.488	C–H	1.566(3)	1.582	a	1.385(3)	1.392
B–I	1.513(4)	1.494	C–H'	1.544(3)	1.553	b	1.358(3)	1.390
C–I	1.534(4)	1.503	D–F	1.544(4)	1.570	c	1.362(3)	1.392
D–J	1.530(4)	1.510	D–H	1.606(4)	1.611	d	1.376(4)	1.387
A–E	1.562(3)	1.583	E–F	1.604(3)	1.633	e	1.370(3)	1.368
A–G	1.576(3)	1.574	E–E'	1.627(3)	1.636	f	1.395(3)	1.369
B–F	1.559(3)	1.578	G–G'	1.610(3)	1.610	g	1.366(3)	1.374
B–G	1.558(3)	1.560	I–J	1.301(4)	1.338	h	1.377(3)	1.368

Die gegenseitige Abstoßung der F-Atome führt zu einer deutlichen Verschiebung der vier F-Atome, die an die Kohlenstoffatome **A–D** gebunden sind, und zwar in Richtung des Bereiches über der Doppelbindung. Die Verzerrungen des Käfigs in diesen Bereichen sind derart signifikant, dass deutlich erkennbare konkave Bereiche gebildet werden (Abbildung 3). Somit kann die Serie der kürzlich beschriebenen Fluorfullerene mit verzerrten Käfigen wie C₆₀F₁₈ mit abgeflachtem Käfig^[7] und C₆₀F₂₀ – einem doppelseitig gestauchten Fulleren^[10] – nun um ein „eingedelltes“ C₆₀F₄₈-Fulleren ergänzt werden.

Die Abweichung der Summe der drei C-C-C-Bindungswinkel von 360° ist ein Maß für den konvexen/konkaven Charakter am jeweiligen C-Atom. Sie beträgt für konvexe Bereiche 15–30° für alle sp³-Kohlenstoffatome und für konkave zwischen 3 und 5°. Somit bestehen signifikante Unterschiede in den Abständen zwischen den C-Atomen und dem Zentrum des Kohlenstoffkäfigs in C₆₀F₄₈ im Vergleich zu denen in C₆₀ (3.56 Å),^[11] d. h., die Abstände zu den sp²-hybridisierten C-Atomen (3.05 Å, **I, J**) sind stark verkürzt und die für die beiden Typen von sp³-hybridisierten C-Atomen verlängert (auf 3.79 Å für **A–D** und auf 3.94 Å für **E–H**). Darüber hinaus werden zwei Gruppen von Zentrum-F-Abständen mit mittleren Werten von 5.05 (**a–d**) und 5.31 Å (**e–h**) gefunden. Diese Abstände sind mit den Einkristalldaten für rotierende Moleküle mit einer mittleren Zusammensetzung von C₆₀F₄₆ in Einklang,^[8] bei denen die Abstandsverteilung durch drei sphärische Schalen mit Radien von 3.13 (**I, J**), 3.83 (**A–H**) und 5.12 Å (Fluoratome) gegeben war.

Eine der wichtigsten Konsequenzen aus der Verteilung der Fluoratome über den C₆₀-Käfig ist die effektive Abschirmung der Doppelbindungen, wobei die F...F-Abstände zwischen den Atomen **a** und **c** sowie **b** und **d** lediglich 4.2 Å betragen (Abbildung 4). Deshalb sollte C₆₀F₄₈ weniger reaktiv sein als

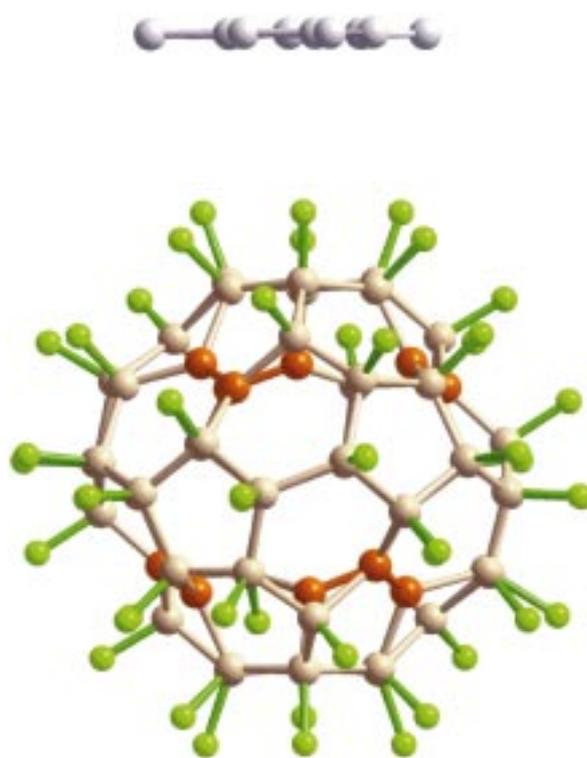


Abbildung 3. Blick auf das D₃-Isomer von C₆₀F₄₈ entlang der nicht-kristallographischen zweizähligen Achse. Außerdem sind zwei Mesitylenmoleküle gezeigt.

C₆₀F_x (x < 48). Tatsächlich ist C₆₀F₄₈ das Endprodukt der direkten Fluorierung.^[4] Damit in Übereinstimmung führten alle Versuche zur vollständigen Fluorierung von C₆₀ unter drastischeren Reaktionsbedingungen zum Aufbrechen des Käfigs, nicht jedoch zur Bildung von C₆₀F₆₀.^[12]

Die Packung von C₆₀F₄₈ im Kristall des Mesitylen-Solvates kann als eine primitive kubische Anordnung mit einem mittleren Zentrum-Zentrum-Abstand von 11.6 Å beschrieben werden. Dieser Abstand beträgt im Fall von rotierenden Molekülen im Kristall von C₆₀F₄₆ 12.2 Å.^[8] Zwei Typen von Mesitylenmolekülen sind parallel über den fluorierten Sechsringen am oberen bzw. unteren Ende des C₆₀F₄₈-Moleküls angeordnet (Abbildung 3). Die Aufeinanderfolge von C₆₀F₄₈- und zwei Typen von Mesitylenmolekülen entlang der dreizähligen Achse kann als Sequenz C₆₀F₄₈-Mesitylen1-Mesitylen1-C₆₀F₄₈-Mesitylen2-Mesitylen2-C₆₀F₄₈... wiedergegeben werden. Die kürzesten C-F-Abstände (3.25–3.60 Å) zwischen

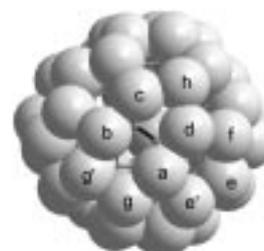


Abbildung 4. Struktur des C₆₀F₄₈-Moleküls (D₃), deutlich zu erkennen ist die Abschirmung der C-C-Doppelbindung (schwarze Linie) durch die benachbarten Fluoratome **a–d**.

den Mesitylen- und den $C_{60}F_{48}$ -Molekülen auf derselben dreizähligen Achse sowie die zu den beiden anderen benachbarten $C_{60}F_{48}$ -Molekülen verhindern offensichtlich die Rotation des Fluorfullerenmoleküls im Kristall.

Experimentelles

$C_{60}F_{48}$ wurde durch direkte Fluorierung von C_{60} (>99.9%, TERMUSA) bei 350 °C wie in Lit. [4] beschrieben erhalten und ohne weitere Reinigung zur Züchtung geeigneter Einkristalle verwendet. Die Reinheit beträgt laut chemischer Analyse, Festkörper- ^{19}F -NMR-Spektrum und Massenspektrum 95%. Für Einkristallstrukturbestimmungen geeignete, schwarzviolette, kubische Kristalle von $C_{60}F_{48} \cdot 2C_6H_5Me_3$ wurden aus Mesitylenlösung erhalten. Für die Strukturuntersuchungen wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm ausgewählt und mit einem Image-Plate-Diffraktometer (IPDS, Stoe) bei 180 K gemessen (Graphitmonochromator, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $2\theta_{max} = 53.5^\circ$). Der Gitterparameter der primitiv-kubischen Zelle wurde mit 1267 Reflexen zu $a = 23.229(3)$ Å verfeinert, $V = 12.534(3)$ Å³, $Z = 8$. Für die Intensitäten von 99277 gemessenen Reflexen wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt, die zu 4526 unabhängigen Reflexen gemittelt wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt ($\mu = 2.16$ cm⁻¹). Die Raumgruppe $Pa\bar{3}$ wurde aus den Auslöschungsbedingungen abgeleitet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-97) gelöst, was zunächst zu einem groben Strukturmodell für das $C_{60}F_{48}$ -Molekül auf einer dreizähligen Achse führte. Jedoch deuteten der hohe R_1 -Wert (20%) sowie das „Aufsplitten“ einzelner Atomlagen auf Fehlordnung in der Struktur hin. Es zeigte sich, dass die Verdopplung einzelner Atompositionen ein Ergebnis der Überlagerung der *R*- und *S*-Konfigurationen zweier Hemisphären ist. Die unterschiedlichen *R/S*-Verhältnisse für die Hemisphäre I (83/17) und die Hemisphäre II (56/44) kann als Überlagerung von $C_{60}F_{48}$ -Molekülen mit einer nichtkristallographischen D_3 - (*R,R'* und *S,S'*) und S_6 -Punktsymmetrie (*R,S'* und *S,R'*) interpretiert werden. In der Mischung beider Isomere in den Einkristallen wurde der Anteil des D_3 -Isomers zu 39–73% berechnet. Die endgültige Verfeinerung gegen F^2 mit 4331 Reflexen und 474 Parametern wurde anisotrop für alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme der 17%-Komponente in der Hemisphäre I und der Mesitylen-H-Atome, die auf berechneten Positionen einbezogen wurden) durchgeführt und lieferte $wR_2 = 0.1589$ und $R_1 = 0.0508$ (SHELXL-97).^[13] Wegen des unterschiedlichen Ausmaßes an Fehlordnung sind die bestimmten Lagen der C- und F-Atome der Hauptkomponenten für die Hemisphäre I genauer (Standardabweichung 0.003–0.004 Å für C-C- und C-F-Bindungen) als die für die Hemisphäre II (Standardabweichung 0.003–0.007 Å). Die besseren Werte für die C-C- und C-F-Bindungslängen von Hemisphäre I wurden für den Vergleich mit den theoretischen Rechnungen herangezogen (Tabelle 1).

Zur Geometrieoptimierung wurden Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen mit dem Programm PRIRODA durchgeführt, das auf einem vereinfachten, aber effizienten Rechenverfahren ohne wesentlichen Genauigkeitsverlust basiert.^[14] Das PBE-Austausch-Korrelations-Funktional^[15] sowie ein Gaussian-Basisatz von TZ2P-Qualität^[14] wurden verwendet. Die Gültigkeit unserer Annahmen wurde am Beispiel von $C_{60}F_{18}$ sowie einigen anderen Fluorkohlenstoffverbindungen überprüft, was auf eine hohe Genauigkeit mit nur leichter Überbestimmung der Bindungslängen (im Durchschnitt 0.01 Å) schließen ließ.

Eingegangen am 24. Januar 2001 [Z16498]

- [1] F. Zhou, G. J. Van Berkel, B. T. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5485.
- [2] R. L. Hettich, C. Jin, R. N. Compton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *138*, 26.
- [3] C. Jin, R. L. Hettich, R. N. Compton, A. Tuinman, A. Derecskei-Kovacs, D. S. Marynick, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2821.
- [4] V. F. Bagryantsev, A. S. Zapol'skii, N. A. Galeva, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2000**, *45*, 1112.
- [5] A. A. Gakh, A. A. Tuinman, J. L. Adcock, R. A. Sachleben, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 819; O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, V. F. Bagryantsev, V. A. Seredenko, A. S. Zapol'skii, J. M. Street, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2275.

- [6] S. J. Austin, P. W. Fowler, J. P. B. Sandall, F. Zerbetto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 155; B. W. Clare, D. L. Kepert, *THEOCHEM* **1997**, 389, 97.
- [7] 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; 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; O. V. Boltalina, P. B. Hitchcock, P. A. Troshin, J. M. Street, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2410.
- [8] F. Okino, S. Kawasaki, Y. Fukushima, M. Kimura, T. Nakajima, H. Touhara, *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, *4*, 873.
- [9] Mit **A–H** werden die sp^3 - und mit **I und J** die sp^2 -Kohlenstoffatome bezeichnet; die Bezeichnungen **a–h** für die Fluoratome wurden aus Lit. [5] übernommen.
- [10] O. V. Boltalina, V. Yu. Markov, P. A. Troshin, A. D. Darwish, J. M. Street, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 787.
- [11] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, *Science* **1991**, *254*, 410.
- [12] A. A. Tuinman, A. A. Gakh, J. L. Adcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5885; O. V. Boltalina, A. K. Abdul-Sada, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 981.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-155328“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhoff, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

Bi₄Te₄⁴⁺ – ein würfelförmiger, polykationischer Hauptgruppenelementcluster**

Johannes Beck,* Michael Dolg und Stefan Schlüter

Elektronenreiche Hauptgruppenelemente sind in der Lage, polykationische Cluster zu bilden. Solche ligandenfreien Cluster sind von den Halogenen Chlor bis Iod, von allen Elementen der Chalkogengruppe, von Bismut sowie von Cadmium und Quecksilber bekannt.^[1] Es gibt mehrere Methoden zu ihrer Herstellung. Bei allen kommen elektrophile und saure Medien wie H₂SO₄, HSO₃F, wasserfreies HF, Salzschnmelzen wie Na[AlCl₄] oder flüssiges SO₂ zum Einsatz. Die jeweiligen Elemente werden durch geeignete Oxidationsmittel wie AsF₅, SbF₅, WCl₆ oder MoOCl₄ oxidiert oder durch ein Elementhalogenid in Gegenwart eines starken Halogenidionenacceptors wie AlCl₃ oder ZrCl₄ in die Polykationen

- [*] Prof. Dr. J. Beck, Dipl.-Chem. S. Schlüter
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-735660
E-mail: j.beck@uni-bonn.de
- Prof. Dr. M. Dolg
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.