





# Extraktion und Isolierung neuer endohedralear Fullerene

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Karin Bucher

Kiel

2006

Referent: Professor Dr. W. Bensch

Koreferent: Professor Dr. Dr. h.c. M. Jansen

Tag der mündlichen Prüfung: 07.07.2006

Zum Druck genehmigt: 19.07.2006

*Meiner Familie*



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart angefertigt. Mein Dank gilt Professor Dr. Dr. h.c. M. Jansen für die Bereitstellung und Betreuung des interessanten Themas und die wissenschaftlichen Freiräume, die er mir gelassen hat, sowie seiner motivierenden Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. W. Bensch für die freundliche Übernahme der Fernbetreuung.

Mein weiterer Dank gilt insbesondere den Kollegen des Arbeitskreises Jansen für die tolle Atmosphäre und die reibungslose Zusammenarbeit. Zu nennen sind hier Herr Dr. M. Panthöfer, Herr Dr. A. Hannemann, Herr Dr. A. Reich, Herr Dr. O. Haufe, Frau Dr. D. Shopova, Herr Dr. K. Amsharov, Herr L. Epple, sowie Herr M. Rieger und Herr J. Tomada. Zusätzlich danke ich allen Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes für ihre freundliche und unbürokratische Unterstützung.

Professor Dr. M. Mehring und Herrn Dr. J. Mende danke ich für die stets sehr kooperative und unkomplizierte Zusammenarbeit im Bereich der ESR-Analytik. Für die Einweisungen, Beratung und Unterstützungen bei den zahlreichen angewandten analytischen Messmethoden möchte ich mich weiterhin bei Prof. Dr. P. Lemmens, Herrn P. Scheib und Herrn A. Schulz (Raman), Herrn W. König (UV und IR), Herrn K. Hertel (X-ray), Herrn PD Dr. R. Dinnebier und Herrn B. Hinrichsen (Pulverdiffraktometrie), Frau E. Peters und Herrn Dr. J. Nuß (Einkristallstrukturanalyse), Frau G. Siegle, Herrn E. Schmitt und Herrn Dr. R. Kremer (DSC) und Herrn Dr. M. Konuma (XPS) bedanken.

Des weiteren möchte ich mich für die Bereitstellung von Leihgeräten bedanken: ASE® 200 von der Firma Dionex in Idstein (in Vertretung: Herrn Dr. A. Hillmann, Herrn F. Höfler und Herrn Dr. B. E. Richter), Mikrowellengerät *MARS5* von der Firma CEM in Kamp-Lintfort (in Vertretung: Herrn H. Blahusch) und den Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor ELSD DDL31 der Firma Bischoff in Leonberg (in Vertretung: Herrn G. Reindl).

Ferner möchte ich für die Durchführung von Service-Messungen bei Herrn Dr. J. Lüthmann (Fa. Malvern, Herrenberg), Herrn Dr. R. Weisemann (Fa. Bruker Biospin, Rheinstetten), Frau Dr. A. Kiehne, Herrn Dr. A. Jakob und Herrn F. J. Mayer-Posner (Fa. Bruker Daltronik GmbH, Bremen und Leipzig) bedanken.

Herrn Prof. Dr. W. Dammertz danke ich für die Unterstützung bei der Entscheidung zu promovieren und sein freundliches Interesse an dem Fortgang meiner Promotion. Tiefer Dank gilt auch Herrn Dr. S. Augner, Herrn Dr. J. Mende und Herrn Dr. S. Vensky für fruchtbare Diskussionen, konstruktive Kritik und die offenen Ohren.

Meinen Freunden gilt mein Dank für Verständnis, Ablenkung und emotionale Unterstützung. Ohne sie wäre manches in der Promotionszeit schwerer gewesen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir in allen Lebenslagen die größtmögliche Unterstützung zukommen ließ und somit das Schreiben dieser Arbeit erst möglich machten.

# Kurze Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation stand neben der Effizienzerhöhung der Fullerenextraktion aus Rohruß die Isolierung neuer kleiner endohedralearer Fullerenen des Typs  $M@C_{72}$  ( $M = \text{Metall in der Oxidationsstufe } 2+$ ) mittels Standardisierung der HPLC-Isolierung im Mittelpunkt. Hierzu werden im Anschluss an eine umfassende theoretische Einführung die im Rahmen der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse in den Bereichen der Fulleren-Extraktion, Isolierung und Charakterisierung detailliert dargestellt, in den Stand der Forschung eingebettet und diskutiert.

Für die Optimierung der Fullerenextraktion aus Rohruß, wurden zwei Alternativen zur herkömmlichen Extraktion nach Soxhlet untersucht: die Mikrowellenunterstützte Extraktion (MAE), sowie erstmalig auch die Lösungsmittelbeschleunigte Extraktion (ASE). Beim Einsatz der MAE wurde eine erheblich höhere Effizienz bei der selektiven Extraktion von endohedralen Fullerenen in Schwefelkohlenstoff gegenüber dem Standardverfahren beobachtet. Erste Versuche mit der ASE zeigten unter anderem, dass nach 5 min statischer Extraktion eine Ausbeuteerhöhung um 26 %, gegenüber einer zehnstündigen Soxhlet-Extraktion im selben Lösungsmittel, erzielt werden kann. Zusätzlich erscheint weiteres Optimierungspotenzial gegeben. Wie diese Arbeit zeigt, haben beide Verfahren gute Voraussetzungen, um die Soxhlet-Extraktion als Standard-Verfahren abzulösen.

Mittels einer Standardisierung der HPLC-Isolierung wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Fullerenen des Typs  $M@C_{72}$  ( $M = \text{Eu, Sr, Yb}$ ) isoliert und mittels LDI-TOF-Massenspektrometrie sowie UV-Vis-NIR-Spektroskopie charakterisiert. Ferner wurde erstmals ein W-Band Echo-ESR-Spektrum von  $\text{Eu}@C_{72}$  dokumentiert und mit theoretischen Simulationen verglichen.

Ferner konnte entgegen bereits dokumentierter Veröffentlichungen ein reversibler Phasenübergang in  $C_{60}(S_8)_2$  mittels Differential-Kalorimetrie gemessen und anschließend mit verschiedenen röntgenographischen Methoden bestätigt werden. Darüber hinaus zeigen zusätzliche Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie eindeutige Hinweise auf einen weiteren Phasenübergang in einem niedrigeren Temperaturbereich.



# Abstract

In this thesis the main focus was on heightening the efficiency of fullerene-extraction from raw soot. The isolation of new small endohedral fullerenes of the type  $M@C_{72}$  ( $M = \text{metal, oxidation state } 2+$ ) was documented by means of standardization of the HPLC-isolation. Beginning with a comprehensive theoretical introduction, knowledge gained on fullerene extraction, isolation and characterization is presented. They are placed in context to the current literature.

For the optimization of the fullerene-extraction from raw soot, two alternative techniques were examined and compared with the conventional Soxhlet-extraction: the microwave assisted extraction (MAE), and the accelerated solvent extraction (ASE), presented here for the first time. With the employment of the MAE a substantially higher efficiency was observed for the selective extraction of endohedral fullerenes with carbon disulfide in relation to the standard technique. First attempts with the ASE showed among other things, that after 5 min of static extraction a yield increase of about 26 % can be obtained, in relation to a ten-hour Soxhlet extraction in the same solvent. This method has great potential. As shown in this work both techniques have the ability to replace the Soxhlet extraction as a standard technique.

By means of a standardization of the HPLC-isolation within this dissertation fullerenes of the type  $M@C$  ( $M = \text{Eu, Sr, Yb}$ ) were isolated for the first time and characterized using LDI-TOF mass spectrometry and UV-Vis-NIR-spectroscopy. Furthermore an electron spin echo spectrum of  $\text{Eu}@C_{72}$  was documented for the first time and compared with theoretical simulations.

Furthermore a reversible phase transition in  $C_{60}(S_8)_2$  could be observed by means of differential calorimetry and was confirmed using X-ray diffraction techniques. This is in contrast to current beliefs. Additional Raman investigations show clear indications of a further phase transition at lower temperature range.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>Apparaturen und Arbeitstechniken</b>	<b>15</b>
1.1	Schutzgasanlage . . . . .	15
1.2	Lösungsmitteltrocknung . . . . .	16
1.3	Entfernen von Lösungsmittel . . . . .	16
1.4	HPLC-Fließmittel-Rückgewinnung . . . . .	17
1.5	Probenlagerung . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Analytik</b>	<b>19</b>
2.1	Massenspektrometrie . . . . .	19
2.2	UV-Vis-NIR-Spektrometrie . . . . .	24
2.3	Schwingungsspektroskopie . . . . .	25
2.3.1	Schwingungsspektroskopie an Fullerenen . . . . .	25
2.3.2	IR-Spektroskopie . . . . .	28
2.3.3	Raman-Spektroskopie . . . . .	29
2.3.4	Polarisationsabhängige Raman-Streuung an Fullerenen . . . . .	29
2.4	Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie . . . . .	31
2.4.1	Resonanzbedingung . . . . .	32
2.4.2	CW- und Puls-Spektroskopie . . . . .	34

---

2.5	Thermische Analyse — Differential-Kalorimetrie . . . . .	36
2.6	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie . . . . .	36
2.7	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	37
2.8	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse . . . . .	38
2.9	Röntgenbeugungsmethode . . . . .	38
2.9.1	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	38
2.9.2	Einkristalldiffraktometrie . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Darstellung von Fullerenen</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>Extraktion von Fullerenen</b>	<b>45</b>
4.1	Grundlagen . . . . .	45
4.1.1	Fest-Flüssig-Extraktion . . . . .	46
4.1.2	Einfluss der Temperatur auf die Viskosität und die Diffusion .	48
4.1.3	Löslichkeit von Fullerenen . . . . .	49
4.2	Überblick der Extraktionsmethoden . . . . .	52
4.3	Mikrowellenunterstützte Extraktion . . . . .	54
4.3.1	Eigenschaften von Mikrowellen . . . . .	54
4.3.2	Theoretische Grundlagen der Erwärmung durch Mikrowellen . . . . .	55
4.3.3	Einfluss des Lösungsmittels . . . . .	56
4.3.4	Temperatur- und Druckeffekte . . . . .	61
4.3.5	Apparativer Aufbau . . . . .	61
4.3.6	Probenvorbereitung und Durchführung einer Extraktion . . .	63
4.4	Beschleunigte Lösungsmittlextraktion . . . . .	64
4.4.1	Extraktionsprinzip . . . . .	64
4.4.2	Apparativer Aufbau . . . . .	65
4.4.3	Probenvorbereitung . . . . .	67
4.4.4	Durchführung einer ASE-Extraktion . . . . .	68

---

<b>5</b>	<b>Chromatographische Trennung von Fullerenen</b>	<b>71</b>
5.1	Grundlagen . . . . .	71
5.2	Überblick der stationären Phasen zur Trennung von Fullerenen . . . . .	74
5.2.1	Fullerentrennung auf Normalphase . . . . .	74
5.2.2	Fullerentrennung auf Umkehrphasen . . . . .	75
5.2.3	Stationäre Phasen zur präparativen Trennung von Fullerenen . . . . .	75
5.2.4	Ausschlusschromatographie zur Trennung von Fullerenen . . . . .	80
5.3	Methodenentwicklung . . . . .	80
5.3.1	Einfluss des Kapazitäts- und Selektivitätsfaktors auf die Auflösung . . . . .	81
5.3.2	Einfluss der stationären Phase auf die Fullerentrennung . . . . .	81
5.3.3	Einfluss der mobilen Phase auf die Fullerentrennung . . . . .	85
5.4	Aufbau der verwendeten HPLC . . . . .	89
5.4.1	Probenfiltration . . . . .	89
5.4.2	Probenaufgabe . . . . .	91
5.4.3	Präparative HPLC . . . . .	92
5.4.4	Analytische HPLC . . . . .	92
5.4.5	Zyklisierung in der HPLC . . . . .	92
5.4.6	Verwendete Trennsäulen . . . . .	93
5.4.7	Verwendete Detektoren . . . . .	94
5.4.8	Betrieb der HPLC unter Schutzgasbedingungen . . . . .	96
<b>III</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>97</b>
<b>6</b>	<b>Versuche zur Extraktion endohedraler Fullerene</b>	<b>99</b>
6.1	Vorbemerkung . . . . .	99
6.2	Mikrowellenunterstützte Extraktion . . . . .	100

---

6.2.1	Vergleich von Extrakten aus Soxhlet- und Mikrowellenunterstützter Extraktion . . . . .	100
6.2.2	Vergleich verschiedener organischer Lösungsmittel . . . . .	103
6.3	Beschleunigte Lösungsmittlextraktion . . . . .	105
6.3.1	Einfluss der Extraktionsdauer und Anzahl der Extraktionszyklen auf die Fullerenextraktion . . . . .	106
6.3.2	Einfluss der Lösungsmittel und der Extraktionstemperatur auf die Fullerenextraktion . . . . .	109
6.3.3	Einfluss des Extraktionsdrucks auf die Fullerenextraktion . . . . .	116
6.3.4	Untersuchungen zur zweistufigen Extraktion . . . . .	118
6.4	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Isolierung endohedraaler Fullerene</b>	<b>125</b>
7.1	Vorbemerkungen . . . . .	125
7.2	Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels für die Probenaufgabe in die HPLC . . . . .	127
7.3	Extraktion von $\text{Eu}@C_{72}$ . . . . .	129
7.4	Isolierung kleiner endohedraaler Fullerene: $M@C_{72}$ ( $M = \text{Eu}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}$ ) . . . . .	133
7.4.1	Bisher isolierte kleine endohedrale $C_{72}$ -Fullerene . . . . .	133
7.4.2	Chromatographische Isolierung von endohedralem $\text{Eu}@C_{72}$ . . . . .	136
7.4.3	Zusammenfassung weiterer isolierter $M@C_{72}$ -Fullerene . . . . .	143
7.5	Isolierung endohedraaler Fullerene: $\text{Eu}@C_{74}$ und $\text{Eu}@C_{76}$ . . . . .	152
7.5.1	Vorbemerkung . . . . .	152
7.5.2	Chromatographische Isolierung . . . . .	153
7.6	Vergleich eines ELSD mit einem DAD . . . . .	163
7.6.1	Vergleich der Empfindlichkeit eines ELSD mit einem DAD . . . . .	164
7.6.2	Untersuchung der Peaks zwischen 7 min und 11 min . . . . .	165
7.6.3	Untersuchung der Peaks zwischen 11 min und 13 min . . . . .	168
7.7	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	169

---

<b>8</b>	<b>Charakterisierung von isolierten Fullerenen</b>	<b>171</b>
8.1	Massenspektrometrische Untersuchungen . . . . .	171
8.2	UV-Vis-NIR-Spektroskopie . . . . .	176
8.3	Raman-Spektroskopie . . . . .	180
8.4	XPS-Untersuchungen . . . . .	182
8.5	ESR-Untersuchungen . . . . .	184
8.5.1	Charakterisierung von $\text{Eu}@C_{74}$ . . . . .	184
8.5.2	Charakterisierung von $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$ . . . . .	186
8.6	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	188
<b>9</b>	<b>Kristallisation von <math>C_{60}(S_8)_2</math></b>	<b>193</b>
9.1	Synthese von $C_{60}(S_8)_2$ . . . . .	194
9.2	Strukturelle Phasenumwandlung . . . . .	195
9.2.1	Differential-Kalorimetrische Untersuchung . . . . .	195
9.2.2	Pulverdiffraktometrische Untersuchung . . . . .	196
9.3	Kristallstrukturbestimmung von $C_{60}(S_8)_2$ . . . . .	200
9.4	Kristallstrukturbeschreibung der $C_{60}(S_8)_2$ -Phasen . . . . .	200
9.4.1	Monokline Raumtemperaturphase $\beta\text{-}C_{60}(S_8)_2$ . . . . .	200
9.4.2	Trikline Tieftemperaturphase $\alpha\text{-}C_{60}(S_8)_2$ . . . . .	202
9.4.3	Strukturvergleich . . . . .	205
9.5	Ramanspektroskopische Untersuchungen . . . . .	212
9.6	Polarisationsabhängige Ramanspektroskopische Untersuchungen . . . . .	215
9.7	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	216
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>219</b>
10.1	Zusammenfassung . . . . .	219
10.2	Ausblick . . . . .	227
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>231</b>

---

<b>Anhang</b>	<b>243</b>
<b>A Übersicht einiger Molekulargewichte von Fullerenen</b>	<b>245</b>
<b>B Anhang für Kapitel 7</b>	<b>247</b>
B.1 Chromatographische Isolierung von endohedralem $\text{Ca}@C_{72}$ . . . . .	247
B.2 Isolierung von endohedralem $\text{Sr}@C_{72}$ . . . . .	250
B.3 Isolierung von endohedralem $\text{Yb}@C_{72}$ . . . . .	252
B.4 Isolierung von endohedralem $\text{Eu}@C_{74}$ und $\text{Eu}@C_{76}$ . . . . .	255
B.5 Vergleich eines ELDS mit einem DAD . . . . .	259
<b>C Anhang für Kapitel 8</b>	<b>263</b>
<b>D Anhang für Kapitel 9</b>	<b>265</b>
D.1 Röntgenographische Daten zu $(\text{S}_8)_3(\text{BrPOT})_8$ . . . . .	265
D.2 Röntgenbeugungpulverdiffraktometrie . . . . .	269
D.3 Röntgenographische Daten zu $\beta\text{-C}_{60}(\text{S}_8)_2$ . . . . .	270
D.4 Röntgenographische Daten zu $\alpha\text{-C}_{60}(\text{S}_8)_2$ . . . . .	272
D.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	280
<b>E Verwendete Gase, Trocknungsmittel und Chemikalien</b>	<b>283</b>
<b>F Publikationsliste</b>	<b>285</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>287</b>

## Verwendete Abkürzungen

1,1,2,2-TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethen
$a$	Effektiver hydrodynamischer Radius
$\alpha$	Polarisierbarkeit (Kapitel 4.3)
$\alpha$	Selektivitätsfaktor (Kapitel 5.1)
$\alpha_{el}$	Elektronenpolarisation
$\alpha_{ion}$	Ionenpolarisation
$\alpha_o$	Orientierungspolarisation
$A$	Fläche
ASE	Accelerated Solvent Extraction bzw. Beschleunigte Lösungsmittelextraktion
$B$	Magnetfeldstärke
BP	Buckyprep
BP-M	Buckyprep-M
BrPOT	2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin
$c$	Kohäsions-Energiedichte
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
CD	Cyclodextrin
$\text{CS}_2$	Schwefelkohlenstoff
CW	Continuous wave bzw. kontinuierliche Schwingung
$\delta$	Hildebrand-Löslichkeitsparameter
$D$	Diffusionskoeffizient

---

DAD	Diodenarray-Detektor
DBM	Dibrommethan
DSC	Differential-Kalorimetrie
$\varepsilon$	relative Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon$	Anfangsenergie (Kapitel 2)
$\varepsilon'$	Dispersion
$\varepsilon''$	Verlustzahl
$\eta$	Viskosität
$E$	elektrisches Feld
$E_a$	Aktivierungsenergie
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie (Kapitel MS)
$E_{\text{lok}}$	lokale Feldstärke
$E_B$	Bindungsenergie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy bzw. Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie
ELSD	Evaporative Light Scattering Detector bzw. Verdampfungs-Lichtstreuendetektor
eV	Elektronenvolt
ESI	Electrospray Ionization bzw. Elektrospray-Ionisierung
ESR	Electron Spin Resonance bzw. Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie
$f$	Reibungskoeffizient
Fa.	Firma
FEP	Perfluorethylenpropylen-Copolymer
$\Delta_r G^0$	molare Freie Standard-Reaktionsenthalpie
$\Delta H_{\text{verd,m}}$	molare Verdampfungsenthalpie
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis
g	Gramm
GB	Großbritannien

---

GHz	Gigahertz
h	Stunde
hPa	Hektopascal
Hrsg.	Herausgeber
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography bzw. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
<i>I</i>	Kernspin
IP	Ionisierungspotential
IPR	Isolated Pentagon Rule bzw. Isolierte Pentagon Regel
IR	Infrarot
J	Joule
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
K	Kelvin
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante
<i>k'</i>	Kapazitätsfaktor
kHz	Kilohertz
kW	Kilowatt
$\lambda$	Wellenlänge
l	Liter
<i>L</i>	Länge
LDI	Laser-Desorptions-Ionsionisation
$\mu$	Permeabilität
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$\mu\text{l}$	Mikroliter
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\mu\text{mol}$	Mikromol
m	Meter
<i>M</i>	Molmasse
ms	Millisekunde

---

$m/z$	Masse/Ladung
mg	Milligramm
min	Minute
mJ	Millijoule
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mT	Millitesla
MAE	Microwave Assisted Extraction bzw. Mikrowellenunterstützte Extraktion
MPa	Megapascal
nm	Nanometer
ns	Nanosekunde
$n_r$	Brechungsindex
$N$	Bodenzahl
$N_A$	Avogadro-Zahl
NIR	Nahes Infrarot
$\phi$	Volumenanteil
$p$	Depolarisationsverhältnis
$P'$	Polaritätsindex
$p_p$	permanentes elektrisches Dipolmoment
$p_{ind}$	induziertes Dipolmoment
$P_{Mol}$	molare Polarisierbarkeit
pm	Pikometer
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBB	3-[(Pentabromobenzyl)oxy]-propylsilyl Kieselgel
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PEEK	Polyetheretherketon
PYE	[2-(1-Pyrenyl)ethyl]silyl Kieselgel
$R$	Gaskonstante
$R_S$	Auflösung in der Chromatographie

---

$R_{\text{MS}}$	Auflösung in der Massenspektrometrie
RP	Reversed Phase bzw. Umkehrphase
$S$	Elektronenspin
$\tau$	Evolutionszeit
$t'$	Ankunftszeit der Ionen am Detektor
$t_{\text{R}}$	Retentionszeit
$t_0$	Totzeit
T	Temperatur
$T_1$	longitudinale Relaxation
$T_2$	transversale Relaxation
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TOF	Time-of-Flight
TOF-MS	Time-of-Flight-Massenspektrum
TPP	Tetraphenylporphyrin Kieselgel
UV	Ultraviolett
$\nu$	Frequenz
$v$	Geschwindigkeit
$V_0$	elektrisches Potential
$V_{\text{m}}$	molares Volumen
Vis	sichtbarer Spektralbereich
$\varrho$	Dichte
$w_{\text{A}}$	Peakbreite des Substanzpeaks A an der Basis
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy bzw. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
$z$	Ladung



Teil I

Einleitung

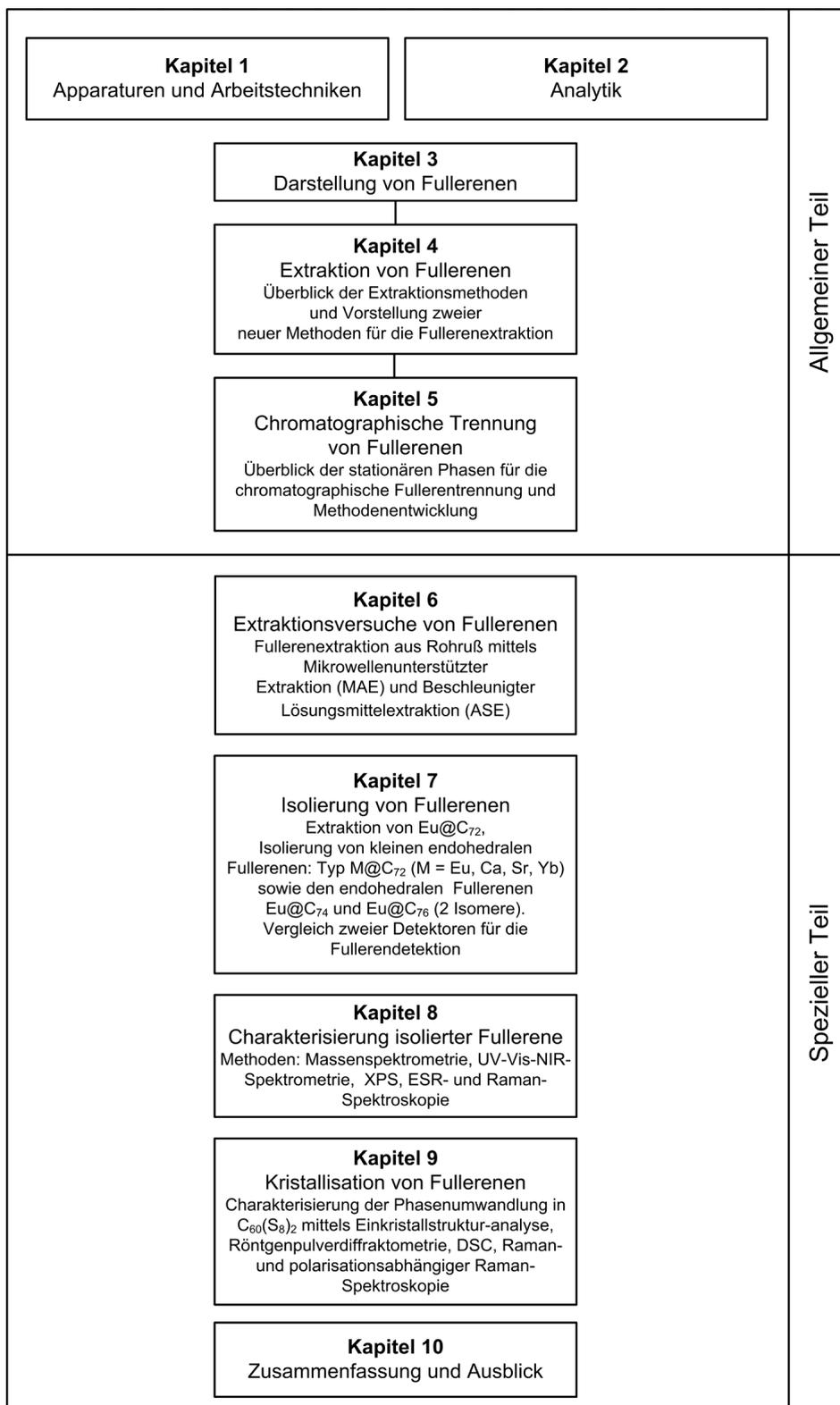


# Einleitung

Die Nanotechnologie ist eine Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Ein prominentes Beispiel für neuartige Strukturen in dieser Größenskala sind Fullerene mit  $C_{60}$  als Prototyp, dessen Durchmesser etwa 1 Nanometer beträgt. Nach der Entdeckung dieser neuen Stoffklasse 1985 [1] und des 1990 entwickelten Verfahrens zur Darstellung makroskopischer Fullerenmengen [2, 3] setzten weltumfassende Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet ein. Wegen ihrer besonderen Strukturmerkmale, stets charakterisiert durch exakt zwölf Pentagone und  $n/2 - 10$  Hexagone, ist es möglich alle denkbaren geschlossenen  $C_n$ -Käfige zu konstruieren. Von ihren außergewöhnlichen Eigenschaften sind Physiker, Biologen und Chemiker gleichermaßen fasziniert [4].  $C_{60}$  selbst zeichnet sich durch eine nahezu perfekte Kugelform und eine hohe mechanische Stabilität des Moleküls aus, weshalb dieses Fulleren als potentieller Schmierstoff infrage kommt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, an den Fullerenkäfig, insbesondere an den Doppelbindungen, funktionelle Gruppen, wie bioaktive bzw. bioselektive Moleküle, zu addieren. So wurde bereits ein  $C_{60}$ -Derivat synthetisiert, welches das HIV-Protease-Enzym blockiert und dadurch die Erzeugung weiterer HIV-Viren hemmt [5]. Werden  $C_{60}$  und  $C_{70}$  beispielsweise in Polymere wie Polyvinylcarbazol eingebaut, so entsteht ein fotoleitender Film, der technische Anwendung in Fotokopiergeräten finden kann [6, 7]. Prinzipiell ist der Hohlraum bereits im  $C_{60}$  so groß, dass jedes Element des Periodensystems darin Platz finden könnte. So können Radionuklide in Fullerene eingekapselt werden (so genannte endohedrale Fullerene) und gezielt in Diagnostik und Therapie eingesetzt werden. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind denkbar.

Der möglichen herausragenden Bedeutung dieser vergleichsweise neuen Stoffklasse folgend, steht die Extraktion und Isolierung, d. h. die Aufbereitung zur weiteren Untersuchung bzw. anschließenden Nutzung, im Vordergrund dieser Arbeit. Die mittels Ko-Verdampfung von Graphit und einem Heteroelement mit dem Hochfrequenzofen-Verfahren [8–10] dargestellten Rohruße enthalten neben endohedralen Fullerenen, leere Fullerene und weitere Kohlenstoffverbindungen (Hauptbestandteile). Der Fullereneanteil (leere und endohedrale Fullerene) macht ca. 10 % der Gesamtmasse aus, wobei jedoch bevorzugt kleinere endohedrale Fullerene, wie  $M@C_{72}$  bis  $M@C_{76}$ , in den Rohrußen enthalten sind. Da die Darstellung des Rohrußes mühsam, die Soxhlet-Extraktion langwierig und die anschließende Isolierung endohedraler Fullerene mittels chromatographischer Trennung sehr schwierig ist, war es ein besonderes Anliegen dieser Arbeit die Effizienz der Fullereneextraktion aus Rohruß zu erhöhen. Ferner stand die Isolierung neuer kleiner endohedraler Fullerene des Typs  $M@C_{72}$  ( $M$  = Metall in der Oxidationsstufe 2+) im Mittelpunkt. Dazu war es ein weiteres Ziel dieser Arbeit, eine generell anwendbare, standardisierte Methode zur chromatographischen Isolierung derselben zu entwickeln.

In Abbildung 0.1 ist eine graphische Zusammenfassung der verschiedenen Teilgebiete sowie des logischen Flusses der vorliegenden Dissertation wiedergegeben.



**Abbildung 0.1:** Graphische Zusammenfassung der untersuchten Teilgebiete der vorliegenden Dissertation.



## Teil II

### Allgemeiner Teil



# 1 Apparaturen und Arbeitstechniken

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit isolierten Fullerene wurden unter Ausschluss von Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit gehandhabt. Ihre Isolierung und Charakterisierung erfordert neben dem sorgfältigem Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre den Einsatz spezieller Arbeitstechniken. Die verwendeten Apparaturen und Arbeitstechniken sind im folgenden Kapitel beschrieben.

## 1.1 Schutzgasanlage

Alle Präparationen wurden unter Verwendung einer im Arbeitskreis Jansen entwickelten Schutzgasanlage aus Borsilicat 3.3 (Duran) durchgeführt. Der vakuumführende Strang der Anlage wurde mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe RV5 (Saugleistung  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ ; Endvakuum  $10^{-3} \text{ mbar}$ ; Fa. Edwards, West Sussex, GB) betrieben. Zur Überprüfung des Drucks im Bereich von  $10^3$  bis  $10^{-3} \text{ mbar}$  wurde ein Pirani Thermovac TR211 (Fa. Leybold-Heraeus, Köln) eingesetzt. Zwischen Schutzgasanlage und Pumpe war eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle geschaltet.

Als Schutzgas diente Argon 4.6 (Fa. Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf), das mit einer speziellen Gasreinigungsanlage von Feuchtigkeit und letzten Fremdgasspuren befreit wurde. Das Argon wurde hierfür durch vier hintereinander geschaltete Trockentürme geleitet, die mit Blaugel (Vortrocknung), KOH (Trocknung und Entfernung saurer Gase), Molekularsieb  $0,3 \text{ nm}$  (Trocknung und Entfernung von niederen Kohlenwasserstoffen), Phosphorpentoxid (Sicapent®), Fa. Merck, Darmstadt; Trocknung) und Titanschwamm ( $T = 1025 \text{ K}$ , Fa. Deutsche Titan GmbH, Essen; Entfernung von Sauerstoff und Stickstoff) gefüllt waren. Der Argongasstrom

wurde mittels eines mit Siliconöl gefüllten Blasenzählers überwacht.

Die Schliffverbindungen der Glasgeräte wurden mit Ramsey-Fett (Fa. Leybold-Heraeus, Köln), Siliconfett (schweres Hochvakuumfett; Fa. Wacker, München) oder Teflonmanschetten (Fa. VWR, Darmstadt) abgedichtet.

## 1.2 Lösungsmittelrocknung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden vor Verwendung absolutiert, also im Lösungsmittel gelöste Gase und Feuchtigkeit entfernt. Für die Trocknung der Extraktionsmittel wurde eine klassische Rückflussapparatur (Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler) unter Zusatz eines geeigneten Trocknungsmittels eingesetzt. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurden Natrium, Phosphor-pentoxid oder Calciumchlorid verwendet. Die Lagerung der absolutierten Lösungsmittel erfolgte entweder über Natrium oder Molekularsieb (Porengröße 0,4 nm).

## 1.3 Entfernen von Lösungsmittel

Zum Aufkonzentrieren der chromatographisch getrennten Fullerenfraktionen wurden in Abhängigkeit vom abzutrennenden Lösungsmittelvolumen zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt.

- Kleine Lösungsmittelmengen (bis ca. 5 ml) wurden im statischen Vakuum der Schutzgasanlage entfernt.
- Zum Abtrennen größerer Lösungsmittelvolumina kamen zwei Rotationsverdampfer (Laborota 4000, Fa. Heidolph, Schwabach) zum Einsatz. Diese Rotationsverdampfer wurden gemeinsam über eine Membranpumpe (Rotavac control, Endvakuum 20 mbar, Fa. Heidolph, Schwabach) betrieben. Die destillative Abtrennung des Lösungsmittels aus der Vorlage wurde automatisiert, in dem eine Teflonschlauchverbindung zwischen den einzelnen Rotationsverdampfern und den Fraktionssammelgefäßen des chromatographischen Systems

eingesetzt wurde. Aufgrund des Unterdrucks (20 mbar) im Rotationsverdampfer wurde über die Schlauchverbindung frisches Probenmaterial in die Vorlage eingesaugt, wobei der Zustrom über einen Teflon-Hahn entsprechend der Verdampfungsrate eingestellt wurde. Das unter Vakuum stehende Vorlagengefäß wurde mit Argon aus der Schutzgasanlage über das Belüftungsventil an der Pumpe geflutet.

## 1.4 HPLC-Fließmittel-Rückgewinnung

Als Fließmittel wurde für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) überwiegend Toluol (HPLC-Reinheit ROTISOLV®<sup>®</sup>, Fa. Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe) eingesetzt. Um den Fließmittelverbrauch gering zu halten, wurde das mittels Rotationsverdampfer destillativ abgetrennte Toluol im Argongegenstrom in die Zwei-Liter-Blase einer Rektifikationsapparatur eingefüllt und über eine Füllkörperkolonne mit Raschigringen aus Glas (6 × 6 mm; Fa. Scherf Präzision Europa GmbH, Meiningen-Dreißigacker) rektifiziert. Die Belastung der ein Meter langen Kolonne betrug bei adiabatischer Arbeitsweise 760 ml/h.

## 1.5 Probenlagerung

Die im Rahmen dieser Arbeit gesammelten Fullerenfraktionen wurden bis zur weiteren Verwendung auf drei unterschiedliche Arten gelagert.

- Kleine Probenvolumina (bis 2 ml) wurden bis zur weiteren Verwendung in 2 ml fassende Probengefäße mit Aluminium-Bördelrand-Deckel mit Septen aus PTFE/Neopren gegeben. Diese Proben wurden im Argongegenstrom verschlossen und im Gefrierschrank bei 243 K gelagert. Für sehr kleine Probenvolumina (bis 150  $\mu$ l) wurden in diese Probengefäße konische Glaseinsätze mit einem Fassungsvermögen von 200  $\mu$ l eingeführt. Ein gasdichter Verschluss des Glaseinsatzes mit dem Aluminium-Bördelrand-Deckel mit PTFE/Neopren-Septum war durch die Bauform gewährleistet (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Probenlagerung kleiner Probenvolumina in einem Bördelrand-Gläschen. Links: 2 ml Bördelrand-Gläschen mit konischem Glaseinsatz und Aluminium-Bördelrand-Deckel mit PTFE/Neopren-Septum. Rechts: zusammengesetztes Probenlagerungsgläschen mit 100  $\mu\text{l}$  Probe.

- Für die Lagerung größerer Probenvolumina (ca. 50 ml) für eine Dauer von bis zu drei Wochen wurden Spitz- oder Rundkolben mit seitlichem Hahn verwendet. Teflon-Manschetten wurden zum Abdichten der Schliffe benutzt, um Verunreinigungen durch Schliff fett in der Probe zu vermeiden.
- Vorgetrennte Fullerenextrakte wurden bei einer Lagerung von länger als drei Wochen in Toluol oder Xylol gelöst, unter Schutzgas in Glasampullen (50 ml bzw. 100 ml) abgeschmolzen und in einem Flüssig-Stickstoff-Lagerbehälter (GT40, Fa. Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf) gelagert.

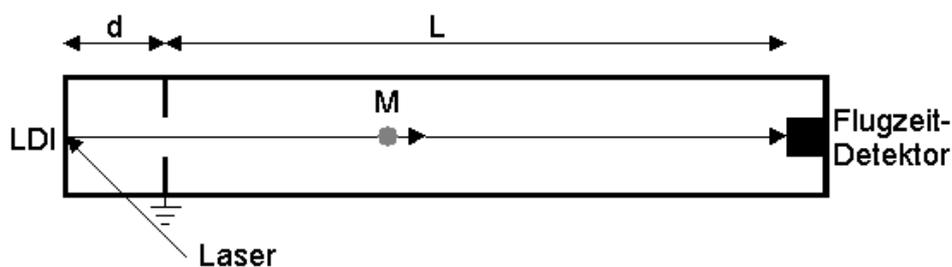
## 2 Analytik

### 2.1 Massenspektrometrie

Alle massenspektrometrischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem Biflex II (Fa. Bruker-Daltronik GmbH, Bremen) durchgeführt. Die eingesetzte Laser-Desorptions-Ionisationsmethode (LDI) eignet sich besonders für nicht-flüchtige oder thermolabile Verbindungen [12]. Als Massenanalysator steht neben einem Flugzeitdetektor (englisch: **T**ime-**o**f-**f**light; TOF) ein Reflekttron zur Verfügung.

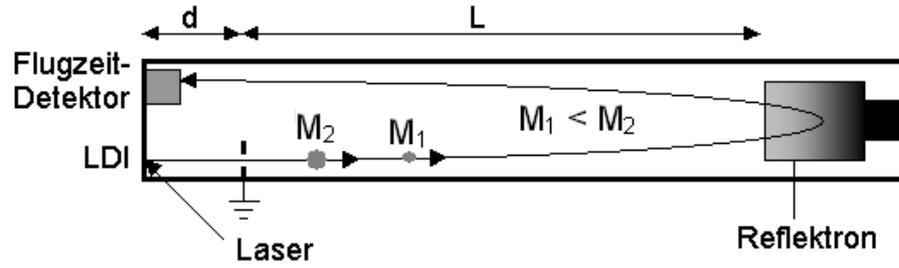
#### Vergleich der Flugzeitmethode mit der Reflektionstechnik

Für die Analyse der Fullerene wurde neben der Flugzeitmethode (Abbildung 2.1) auch die Reflektionstechnik (Abbildung 2.2) herangezogen. Das Funktionsprinzip



**Abbildung 2.1:** LDI mit Flugzeitdetektor. Die durch die Ionisierung mittels Laser (LDI) erzeugten Ionen, der Masse  $M$ , werden auf der Strecke  $d$  beschleunigt und entsprechend ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses in der feldfreien Driftröhre  $L$  getrennt und detektiert.

eines Flugzeit-Massenspektrometers basiert auf der Detektion der unterschiedlichen



**Abbildung 2.2:** LDI mit Flugzeit-Reflektionsdetektor. Die durch die Ionisierung mittels Laser (LDI) erzeugten Ionen unterschiedlicher Masse ( $M_1$  und  $M_2$  mit  $M_1 < M_2$ ) werden auf der Strecke  $d$  beschleunigt und entsprechend ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses in der feldfreien Driftröhre  $L$  getrennt und detektiert.

Flugzeiten der Ionen. Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  eines bei einem elektrischen Potential  $V_0$  erzeugten Ions der Masse  $m$  und der Ladung  $z$  kann mit

$$E_{\text{kin}} = zV_0 = \frac{1}{2} mv^2 \quad (2.1)$$

beschrieben werden (Gleichung 2.1).

Die Geschwindigkeit  $v$  der Ionen wird unter der Annahme des Energieerhaltungssatzes (vollständige Umwandlung der potentiellen Energie in kinetische Energie) gemäß Gleichung 2.2 berechnet. Unter idealen Bedingungen wird ein Ion nach der Zeit  $t$  am Ende des Flugrohres mit der Länge  $L$  detektiert (Gleichung 2.3).

$$v = \sqrt{\frac{2zV_0}{m}} \quad (2.2)$$

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zV_0}} \quad (2.3)$$

In der Realität weisen die Ionen, insbesondere solche mit gleicher Molekülmasse, eine Verteilung von Anfangsgeschwindigkeiten auf. Es ergibt sich eine Verteilung der Anfangsenergien  $\varepsilon$ , weshalb auch die Ionen mit einer entsprechenden zeitlichen Verteilung am Detektor ankommen. Die Verteilung der Ankunftszeit  $t'$  der Ionen am Detektor kann mit Gleichung 2.4 beschrieben werden.

$$t' = L \sqrt{\frac{m}{2(zV_0 + \varepsilon)}} \quad (2.4)$$

Aufgrund dieser Verteilung ist die Auflösung eines Flugzeit-Massenanalysators beschränkt. Die Auflösung  $R_{\text{MS}}$  wird beschrieben mit

$$R_{\text{MS}} = \frac{m}{\Delta m}, \quad (2.5)$$

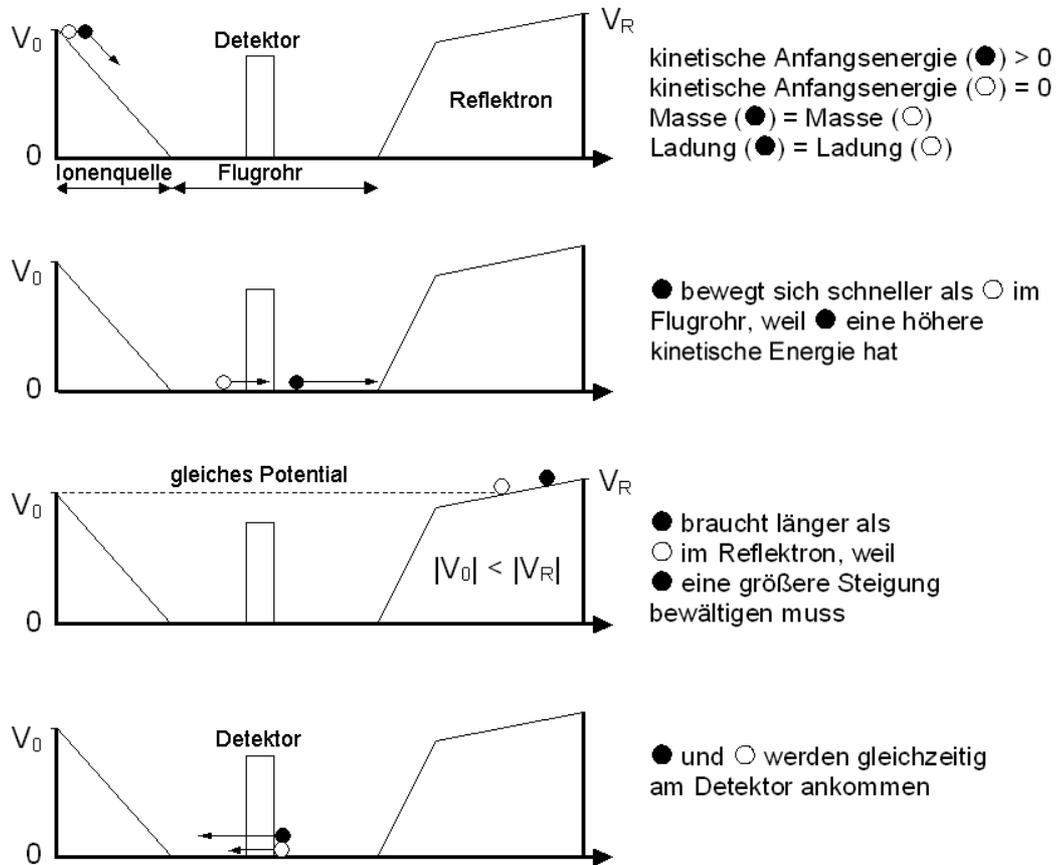
wobei  $m$  die Masse und  $\Delta m$  die Massendifferenz zwischen zwei benachbarten Signalen ist, welche gerade noch aufgelöst werden können (Gleichung 2.5) [12]. Eine verbesserte Auflösung kann erreicht werden, wenn Ionen gleicher Ladung und Masse zeitgleich am Detektor ankommen, auch wenn ihre Anfangsgeschwindigkeiten und kinetischen Anfangsenergien verschieden sind.

Dies Anforderung wird mit einem elektrostatischen Ionenspiegel, einem so genannten Reflektron, realisiert. Durch das Umkehren der Ionen auf dem Weg zum Detektor wird deren Flugzeit ihrer kinetischen Energie angepasst, so dass es zu einem gleichzeitigen Eintreffen von Ionen gleicher Ladung und Masse kommt (Abbildung 2.3).

### Massenspektrometrische Untersuchung von Fullerenen

Die Proben wurden auf einem aus Metall gearbeiteten Probenhalter mit zehn Probenpositionen unter Schutzgasbedingungen aufgetragen und in die Ionenquelle eingeführt. Zur Ionisierung der Probenmoleküle wurde ein Laser (Nitrogen-VSL-337i, Bruker Daltronik GmbH, Leipzig) mit einer Wellenlänge von 337 nm eingesetzt. Die Pulsdauer betrug 3 ns. Mit einer logarithmisch abgestuften Abschwächerscheibe war eine Feineinstellung der auf die Probe treffenden Laserenergiedichte möglich. Eine zu hoch gewählte Energiedichte führt zu einer Fragmentierung der Probenmoleküle (siehe Abbildung 2.4, Seite 23) sowie zu einer unerwünschten Verschiebung des Schwerpunkts des Massensignals [13].

Die durch die Ionisierung erzeugten Ionen wurden im Vakuum ( $< 4,2 \times 10^{-6}$  mbar) zum Massenanalysator mit einer Beschleunigerspannung von 19,5 kV beschleunigt. In der feldfreien Driftröhre von 1 m Länge werden die Ionen entsprechend ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses getrennt und anschließend detektiert.



**Abbildung 2.3:** Funktionsprinzip eines Reflektrons zur Verbesserung der Auflösung. Das Umkehren der Ionen führt zu dem Effekt, dass die Flugzeit ihrer kinetischen Energie angepasst wird, so dass ein synchrones Eintreffen von Ionen gleicher Masse und Ladung am Detektor gewährleistet werden kann [13].

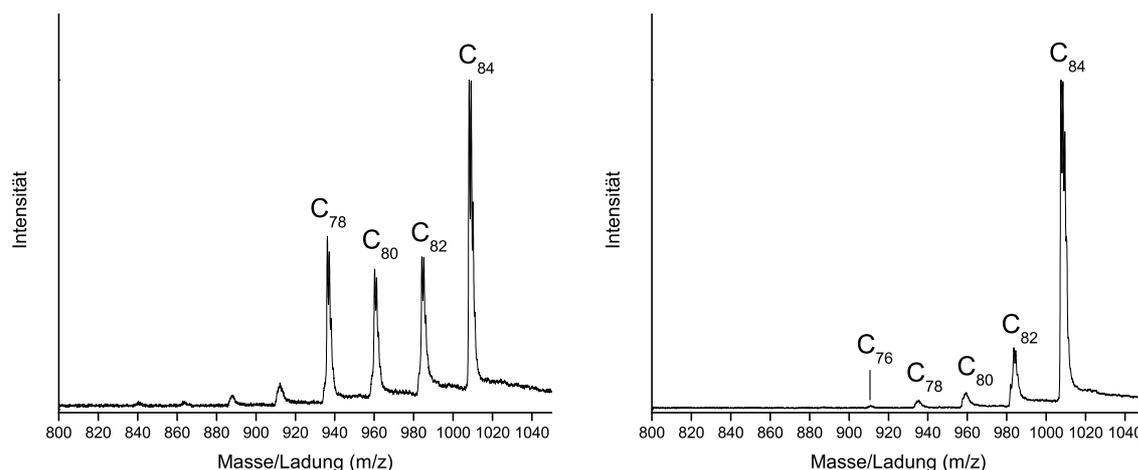
Unter Verwendung des Reflektrons (Spannung  $\pm 20$  kV) erfolgt die Detektion der Ionen mittels eines ETP-Detektors (Verzögerungszeit von 1 ns, Detektorspannung 1,7 kV). Der ETP-Detektor besteht aus einer Kombination von Dynoden- und Sekundärelektronenvervielfacher und verfügt über einen 1 GHz Digitizer.

Die mit dem Biflex II erreichte Auflösung betrug ungefähr 1200 (Gleichung 2.5), womit eine Hochauflösung nicht möglich ist. Für die Datenakquisition wurde die Software XACQ [14] eingesetzt. Die Rohdatenverarbeitung erfolgte mit XMASS [15]. Zur Kalibrierung können intern die neben leeren Fullerenen stets vorhandenen Natrium- und Kaliumion herangezogen werden.

Vor einem erneuten Einsatz der Metall-Proben-träger wurden sie mechanisch gereinigt, gefolgt von einer Behandlung im Ultraschallbad in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Toluol, n-Hexan und Aceton). Nach Ausheizen der Proben-träger im dynamischen Vakuum ( $10^{-6}$  bar) und 1073 K waren sie wiederverwendbar.

Für die massenspektrometrische Reinheitsprüfung der im Rahmen dieser Arbeit isolierten Fullerene bzw. endohedrale Fullerene wurde die Reflektionstechnik eingesetzt. Es wurden hierfür alle Proben im Anionen- und Kationenmodus gemessen und die resultierenden Massenspektren mit den berechneten Isotopenmustern [16] verglichen. In Anhang A (Seite 245) wird eine Übersicht einiger Molekulargewichte von leeren Fullerenen und endohedralen Fullerenen zusammengefasst.

Bei hochangeregten Fullerenen kann eine sukzessive Abspaltung von  $C_2$ -Einheiten beobachtet werden. Diese Abspaltung wird in der Fullerenchemie als *shrink wrapping* bezeichnet und kann als ein indirekter Hinweis für das Vorliegen endohedraler Fullerene angesehen werden [17–19]. In Abbildung 2.4 ist ein Beispiel hierfür gegeben.



**Abbildung 2.4:** Time-of-Flight-Massenspektren zweier Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. Links: Fullerenmischung bestehend aus  $C_{78}$ - bis  $C_{84}$ -Fullerenen. Rechts:  $C_{84}$ -Fulleren mit sukzessiver  $C_2$ -Abspaltung bis zu  $C_{74}$  mit exponentiell abfallender Intensität (*shrink wrapping*).

Bei der in Abbildung 2.4 (links) gemessenen Probe handelt es sich um eine Mischung aus den Fullerenen  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  und  $C_{84}$ . Im Vergleich hierzu ist in Abbildung 2.4 (rechts) ein  $C_{84}$ -Fulleren dargestellt, welches ein *shrink wrapping* durchläuft. Da jedoch nicht bei jedem Fullerenkäfig eine  $C_2$ -Abspaltung stattfindet, nimmt die Intensität exponentiell von  $C_{84}$  bis  $C_{74}$  hin ab (Abbildung 2.4, rechts). Für  $C_{60}$  beispielsweise ist für die Abspaltung eines  $C_2$ -Fragments eine Energie von 7,65 eV bei einer Elektronenaffinität von 2,65 eV erforderlich [20, 21].

## 2.2 UV-Vis-NIR-Spektrometrie

Bei der Absorptionsspektroskopie im ultravioletten, sichtbaren (UV-Vis) und nahen Infrarot-Bereich (NIR) werden durch Bestrahlung von chemischen Verbindungen mit monochromatischem Licht Elektronenübergänge angeregt. Die resultierenden Spektren dienen zur Charakterisierung und Strukturaufklärung [12].

Zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Dissertation isolierten Fullerene wurde ein UV-Vis-NIR-Spektrometer Lambda 9 (Fa. Perkin-Elmer, Norwalk, USA) eingesetzt. Die Fullerene wurden hierfür in Schwefelkohlenstoff gelöst und in Ultra-Microküvetten aus Quarz (Suprasil, 10 mm Weglänge, 15 mm Zentrumshöhe, Apertur 1,5 mm, Volumen 40  $\mu$ l; Fa. VWR, Bruchsal) gefüllt. Üblicherweise wurden Spektren im Frequenzbereich zwischen 400 nm und 2400 nm bei einer Auflösung von 80 nm/min aufgenommen.

Die UV-Vis-Spektroskopie liefert bei den Untersuchungen der endohedralen Fullerene wichtige Hinweise zur Identifizierung der Fullerenstruktur durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Literaturspektren. Eine besondere Bedeutung findet die UV-Vis-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Fullerenisomeren, da hier die Massenspektrometrie keine Strukturzuordnung erlaubt und für die alternativ mögliche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie deutlich mehr Probe benötigt wird.

## 2.3 Schwingungsspektroskopie

In der Schwingungsspektroskopie werden miteinander verbundene Atome durch Absorption von Strahlung geeigneter Frequenz in höhere Schwingungszustände angeregt. In Feststoffen schwingen Atome mit Frequenzen von etwa 300 GHz bis 300 THz.

Generell werden Molekülschwingungen durch die Gesamtheit der Auslenkungen der einzelnen Atome im Molekül hervorgerufen. Ein Fulleren  $C_n$  (mit  $n = 60, 70, 72, 74, 76, 78, \dots$ ) hat  $3n - 6$  verschiedene Schwingungen (Freiheitsgrade) und seine Symmetrie ist durch die irreduzible Darstellung der Schwingungsmoden im Zentrum der Brillouinzone  $\Gamma_{\text{vib}}$  gegeben. Schwingungs- oder Rotationsanregungen können im Allgemeinen mit zwei verschiedenen Techniken gemessen werden, der Infrarotabsorption (IR) und der Raman-Spektroskopie.

In Fullerenen weisen mehrere Schwingungstypen eine vergleichbare Energie auf. Dies wird als Entartung bezeichnet. Der Grad ihrer Entartung gibt die Anzahl der in einem Schwingungstyp zusammenfallenden Schwingungsmuster an. Eine Klassifizierung der Moden in einem System erfolgt aufgrund der Symmetrie der Auslenkung und nach dem Grad ihrer Entartung. Anhand der Gruppentheorie lassen sich die aktiven und stillen Schwingungen komplizierter Moleküle sowie auch für höhere Fullerene ermitteln. Die Charaktertafeln der Punktgruppen liefern eine praktische Vorschrift zur Ermittlung IR-aktiver Schwingungen (Änderung des elektrischen Dipolmoments) und Raman-aktiver Schwingungen (Änderung der Polarisierbarkeit).

### 2.3.1 Schwingungsspektroskopie an Fullerenen

Werden Fullerene kristallisiert, ändert sich das Schwingungsverhalten der Moleküle nur wenig, da die intermolekularen Bindungen zwischen den Fullerenmolekülen um vieles schwächer sind als die intramolekularen Bindungen der Kohlenstoffatome innerhalb eines Fullerenes. Es kann jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen den intermolekularen und intramolekularen Vibrationsmoden festgestellt werden [22,23].

Generell lassen sich die Schwingungsspektren in drei Bereiche unterteilen. Inter-molekulare Moden, optische Phononen und Pendelmoden sind bei Wellenzahlen unter  $200\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, während die intramolekularen Moden für radiale Schwingungen und die *Atmungs*-Mode bei ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  gemessen werden können. Im Bereich von  $1400\text{ cm}^{-1}$  lassen sich die tangentialen Moden beobachten [23, 24]. In Tabelle 2.1 sind die für die vorliegende Arbeit relevanten Fullerene und deren Raman-aktive, IR-aktive sowie Raman- und IR-aktive Schwingungen aufgeführt. Die Existenz eines Inversionszentrums führt zur ausschließlichen Beobachtung von geraden (ungeraden) Moden in der Raman-Streuung (IR-Absorption).

**Tabelle 2.1:** Schwingungstypen bei Fullerenen.

Fulleren (Symmetrie)	Optisch anregbare Moden		
	Raman	IR	Raman + IR
$C_{60}$ ( $I_h$ )	10	4	0
$C_{70}$ ( $D_{5h}$ )	53	31	0
$C_{72}$ ( $D_{6d}$ )	45	26	0
$C_{74}$ ( $D_{3h}$ )	93	56	37
$C_{76}$ ( $D_2$ )	222	165	165
$C_{76}$ ( $T_d$ )	59	29	29
$C_{78}$ ( $C_{2v}$ )	172	228	172
$C_{78}$ ( $C_{2v}'$ )	173	228	173
$C_{78}$ ( $D_3$ )	115	113	76

### Schwingungsspektroskopie am Beispiel von $C_{60}$

Für ein isoliertes  $C_{60}$ -Molekül ergeben sich 174 Schwingungsfreiheitsgrade. Aufgrund der hohen Symmetrie werden jedoch nur 46 Moden beobachtet, welche sich in zehn verschiedene Symmetriegruppen einteilen lassen. Die irreduzible Darstellung für die

Schwingungen eines  $C_{60}$ -Moleküls ist in Gleichung 2.6 wiedergegeben.

$$\Gamma_{\text{vib}, I_h-C_{60}} = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + 1A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (2.6)$$

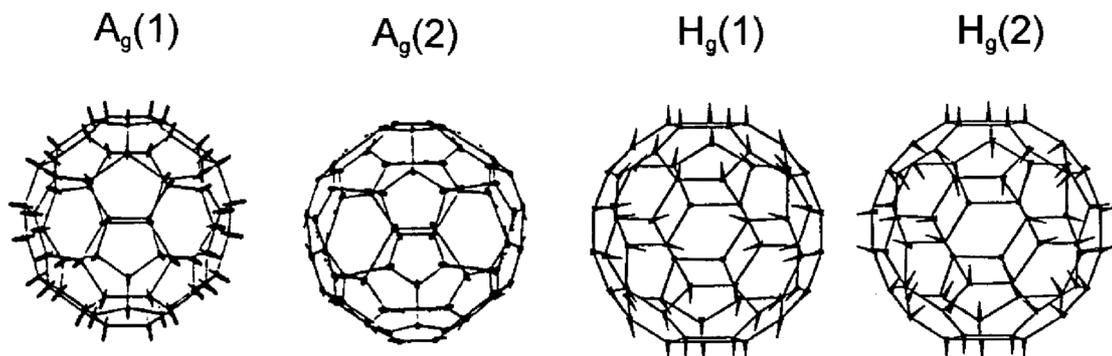
Ausgehend von 174 Schwingungsfreiheitsgraden für ein  $C_{60}$ -Molekül zeigt sich nach der Gruppentheorie, dass sich 10 der 46 Moden Raman-aktiv ( $2A_g + 8H_g$ ), 4 IR-aktiv ( $4F_{1u}$ ) und die verbleibenden 32 Moden optisch ruhig verhalten. Die oben angegebene irreduzible Darstellung (Gleichung 2.6) lässt sich somit auf die optisch erlaubten Moden ( $\Gamma_{\text{opt. Moden}}$ ) vereinfachen (Gleichung 2.7):

$$\Gamma_{\text{opt. Moden}} = 2A_g + 8H_g + 4F_{1u}. \quad (2.7)$$

Des Weiteren können am  $C_{60}$ -Molekül polarisationsabhängige Moden beobachtet werden, wobei ausschließlich die beiden totalsymmetrischen  $A_g$ -Moden polarisierbar sind [23, 25].

So stellt die  $A_g(1)$  eine eindimensionale Mode höchster Symmetrie dar, welche eine simultane, radiale Schwingung aller 60 Kohlenstoffatome ist und sich in einer periodischen Änderung des Molekülradius auswirkt (*Atmungs-Mode*,  $493 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei der *pinch-Mode* ( $1466 \text{ cm}^{-1}$ ), welche die zweite totalsymmetrische  $A_g$ -Mode [ $A_g(2)$ ] ist, besitzen die Auslenkungen einen tangentialen Charakter. Im Wesentlichen stellt diese Mode eine Streckung der hexagonalen Ringe und eine Kontraktion der pentagonalen Ringe dar.

Bei den acht fünffach entarteten  $H_g$ -Moden handelt es sich um komplexe Schwingungen, welche in einem Frequenzbereich von  $273 \text{ cm}^{-1}$  [ $H_g(1)$ ] bis  $1578 \text{ cm}^{-1}$  [ $H_g(8)$ ] beobachtet werden. Bei der  $H_g(1)$ -Mode wird zum Beispiel das Molekül abwechselnd zigarren- und laibchenförmig verzerrt, während die  $H_g(2)$ -Mode ein scheinbar kompliziertes Auslenkungsmuster aufweist. Speziell die beiden zuletzt genannten Moden werden als besonders wichtig für das Auftreten der Supraleitung angesehen, da sie stark an die elektronischen Freiheitsgrade koppeln [22, 23]. In Abbildung 2.5 sind die Auslenkungsmuster der Schwingungen für einige dieser Moden dargestellt. Die Pfeile deuten die Kohlenstoffauslenkungen einer bestimmten Eigenmode an.



**Abbildung 2.5:** Optisch anregbare Schwingungen des C<sub>60</sub>-Moleküls. Dargestellt sind die totalsymmetrische *Atmungs*-Mode [A<sub>g</sub>(1)] und *pinch*-Mode [A<sub>g</sub>(2)] sowie die beiden niedrigsten fünffach entarteten Deformationsmoden [H<sub>g</sub>(1)] und [H<sub>g</sub>(2)] [26].

### 2.3.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist sowohl in der quantitativen als auch in der qualitativen Analytik weit verbreitet. Der Infrarot-Bereich des Spektrums umfasst Strahlung mit Wellenzahlen von 12800 cm<sup>-1</sup> bis 200 cm<sup>-1</sup> bzw. Wellenlängen von 780 nm bis 50 μm. Der wichtigste Anwendungsbereich betrifft die Identifizierung organischer Verbindungen, da diese im mittleren Infrarot-Bereich (200 cm<sup>-1</sup> bis 4000 cm<sup>-1</sup>, Fingerprint-Region) viele Minima und Maxima aufweisen, die sich zum Vergleich eignen [12].

Die in dieser Arbeit enthaltenen IR-Spektren wurden einem evakuierbaren FT-IR-Spektrometer mit Genzel-Interferometer (Modell IFS113v, Fa. Bruker-Optics, Ettlingen) angefertigt. Ein DTGS-Detektor (Deutero-TriGlycin-Sulfat) und ein Siliziumcarbid-Globalar kamen als Strahlenquelle zum Einsatz. Die Auflösung des Spektrums entspricht bei dieser Messanordnung 2 cm<sup>-1</sup>. Die Proben wurden in Form eines KBr-Presslings (0,5 bis 4 mg Probe auf 500 mg KBr, ϕ = 13 mm, Pressdruck 750 MPa) gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS [27].

### 2.3.3 Raman-Spektroskopie

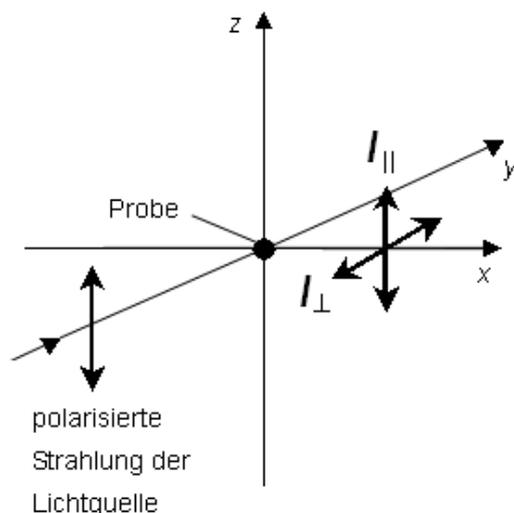
Die ramanspektroskopischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem FT-Raman Spektrometer LabRam und einem Dilor XY (Fa. Jobin Yvon, Bensheim) mit drei Lasern verschiedener Wellenlänge (514,5 nm, 632,8 nm und 784,7 nm) durchgeführt. Die Messanordnung erfolgte dergestalt, dass das Spektrum der inelastischen Lichtstreuungsprozesse in Rückstreuengeometrie gemessen wurde. Die Proben wurden hierbei auf unterschiedliche Weise präpariert. Die Kristalle wurden teilweise direkt auf einem Objektträger oder bei feuchtigkeitsempfindlichen Proben unter Schutzgas in Quarzampullen abgefüllt und gemessen.

### 2.3.4 Polarisationsabhängige Raman-Streuung an Fullerenen

Neben der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Raman-Spektroskopie wurde zusätzlich die Polarisationsabhängigkeit des gestreuten Lichts einiger Proben untersucht. Es wurden hierfür ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 532,1 nm und ca. 3 mW Laserleistung eingesetzt.

Mittels linear polarisiertem Licht aus einem Laser wird die Symmetrie der Schwingung durch unterschiedliche Intensitäten in verschiedenen Polarisationskonfigurationen beobachtet. Die experimentelle Umsetzung dieser Analyse erfolgt durch das Einbringen eines Polarisationsrotators ( $\lambda/2$ -Plättchen) zwischen Lichtquelle und Probe und eines Polarisationsanalysators (Filter) zwischen Probe und Monochromator. Die Aufnahme von selektiven Spektren einer Probe mit polarisiertem Licht in der  $yz$ -Ebene ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Ein Teil der resultierenden Streustrahlung ist parallel ( $\parallel$ ) zum einfallenden Lichtstrahl polarisiert. Ein anderer Teil des gestreuten Lichts ist in der Waagrechten ( $\perp$ ), der  $xy$ -Richtung polarisiert. Raman-Linien sind charakterisiert durch das Depolarisationsverhältnis  $p$ , definiert als das Verhältnis der integrierten Intensitäten der Banden ( $A$ ) der gestreuten Intensitäten waagrecht ( $A_{\perp}$ ) und senkrecht ( $A_{\parallel}$ ) zum einfallenden Lichtstrahl (Gleichung 2.8) [12]:

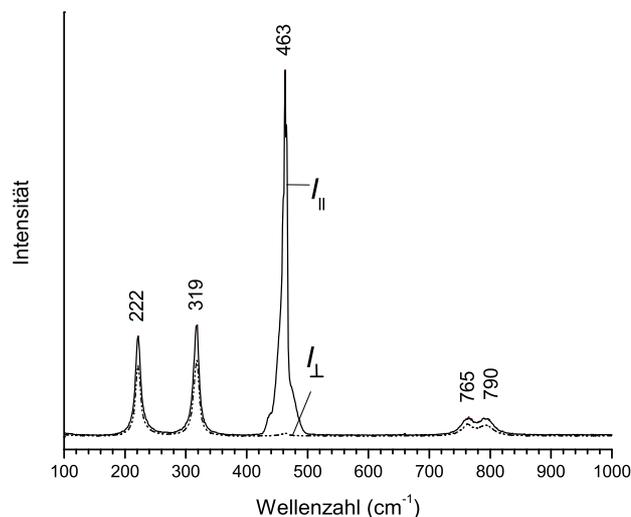
$$p = \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}}. \quad (2.8)$$



**Abbildung 2.6:** 90°-Raman-Streuung mit in  $z$ -Richtung polarisierter Strahlung und mit  $y$ -polarisiertem in  $x$ -Richtung ( $\perp$ ) und mit  $z$ -polarisiertem in  $x$ -Richtung ( $\parallel$ ) beobachteten Streulicht.

Dieses Depolarisationsverhältnis  $p$  ist von der Symmetrie der Schwingung abhängig. Unterschiedliche Depolarisationsverhältnisse  $p$  beschreiben, ob das gestreute Licht planar polarisiert ( $p_{\parallel}$ ) oder natürlich, unpolarisiert ( $p_{\perp}$ ), ist. Nur vollkommen symmetrische Schwingungen geben ein Depolarisationsverhältnis von  $p_{\perp} < \frac{6}{7}$  und  $p_{\parallel} < \frac{3}{4}$  und nur diese Schwingungen werden als „polarisierte“ Moden bezeichnet (zum Beispiel die beiden totalsymmetrischen  $A_g$ -Moden des  $C_{60}$ -Fullerens). Sie enthalten alle vollkommen symmetrischen Schwingungen, weil mindestens eine Komponente des polarisierbaren Tensors in jeder Punktgruppe vollkommen symmetrisch ist [28]. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.7 wiedergegeben. Das fünfatomige Tetrachlorkohlenstoff weist neben einer totalsymmetrischen  $A_1$ -Mode ( $463 \text{ cm}^{-1}$ ), welche fast vollständig polarisiert ist ( $p = A_{\perp}/A_{\parallel} \approx 0$ ), drei weitere Fundamentalschwingungen Raman-aktiv (1  $E$ - und 2  $F_2$ -Moden) auf. Die entarteten Moden bei  $222 \text{ cm}^{-1}$ ,  $319 \text{ cm}^{-1}$ ,  $765 \text{ cm}^{-1}$  und  $790 \text{ cm}^{-1}$  sind depolarisiert, wobei das depolarisierte Dublett ( $765/790 \text{ cm}^{-1}$ ) auf eine Fermi-Resonanz zurückzuführen ist [29].

Alle polarisationsabhängigen Raman-Untersuchungen wurden in einer Rückstreu-



**Abbildung 2.7:** Depolarisation der Raman-Streuung am Beispiel von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff. Bei der völlig symmetrischen Pulsationsschwingung bei  $463\text{ cm}^{-1}$  von Tetrachlorkohlenstoff handelt es sich um die fast vollständig polarisierte  $A_1$ -Bande. Im Gegensatz hierzu zeigen die Banden bei  $222\text{ cm}^{-1}$ ,  $319\text{ cm}^{-1}$  und einem Dublett bei  $765/790\text{ cm}^{-1}$ , die von asymmetrischen Schwingungen herrühren, ein Depolarisationsverhältnis von etwa 0,75 auf (Anregungswellenlänge  $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$ ).

geometrie mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 514,5\text{ nm}$  ( $2,41\text{ eV}$ ), eines  $\text{Ar}^+$  Lasers durchgeführt. Der einfallende Laserstrahl ( $4\text{ mW}$ ) war hierbei auf eine  $0,1\text{ mm}$  große Fläche fokussiert. Für alle Messungen wurde ein Spektrometer (DILOR-XY) mit einem flüssig-Stickstoff gekühlten CCD-Detektor für die Datenaufnahme verwendet.

## 2.4 Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die ESR-Spektroskopie (englisch: **E**lectron **S**pin **R**esonance, ESR) angewandt, um anhand der Kristallfeldparameter eine Aussage über die Spinwertigkeit und die Symmetrie des Käfigs von endohedralen Europium-Fullerenen zu treffen. Nachfolgend werden kurz die theoretischen Grundlagen der

ESR dargestellt, Anmerkungen zur Aufnahme von Magnetfeld-Spektren, sowie zu Relaxations- und Dekohärenz-Untersuchungen.

### 2.4.1 Resonanzbedingung

Das magnetische Moment des freien Elektrons resultiert aus dessen quantenmechanischem Eigendrehimpuls  $\vec{S}$ . Dieser besitzt die Spinquantenzahlen  $m_s = -S, \dots, S$ . In einem äußeren Magnetfeld  $B_0$  führt die Zeeman-Wechselwirkung zu einer Aufspaltung der Energieniveaus  $|m_s\rangle$  proportional zur Feldstärke und zu  $|m_s|$ . Durch Einstrahlung eines resonanten magnetischen Wechselfeldes entsprechender Übergangsfrequenz, können zwischen den Spinquantenzuständen Übergänge induziert werden.

Die Proportionalitätskonstante der Beträge des magnetischen Spinmoments  $|\vec{\mu}_S|$  und des Eigendrehimpulses  $|\vec{S}|$  ist das so genannte gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  (Gleichung 2.9). Dieses Verhältnis lässt sich auch durch den g-Faktor, das Bohrsche Magneton  $\mu_B$ , das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  ( $\hbar = h/(2\pi)$ ) und den Eigendrehimpuls  $\vec{S}$  beschreiben:

$$|\vec{\mu}_S| = \gamma |\vec{S}| = -g \frac{\mu_B}{\hbar} |\vec{S}|. \quad (2.9)$$

Der Hamilton-Operator der Zeeman-Wechselwirkung  $\mathcal{H}_0$  des Elektronenspins ist gegeben durch:

$$\mathcal{H}_0 = h\mu_B g B_0 S. \quad (2.10)$$

Die Energien der Spinzustände  $|m_s\rangle$  ergeben sich daraus zu:

$$E_{(m_s)} = g\mu_B B_0 m_s, \quad (2.11)$$

entsprechend daraus die Übergangsenergien:

$$h\nu = \Delta E_{(m_S, m_{S+1})} = g\mu_B B_0 \Delta m_S; \quad (2.12)$$

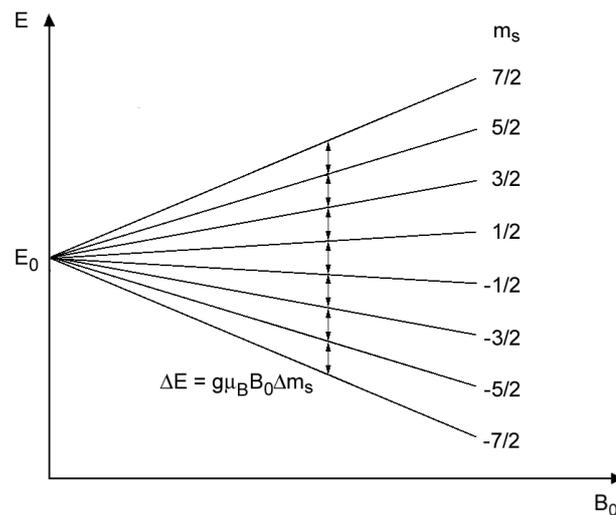
$\nu$  bezeichnet dabei die Larmor-Frequenz. Die Frequenz des zur Induktion von Übergängen notwendigen magnetischen Wechselfeldes muss im Resonanzfall der Larmor-Frequenz entsprechen. Die Auswahlregel für Spinübergänge lautet  $\Delta m_S = \pm 1/2$ .

Neben der Zeeman-Wechselwirkung erfährt der Spin  $S$  auch eine Wechselwirkung mit seiner Umgebung – dies können Hyperfeinwechselwirkung mit anderen Spins oder eine Feinstrukturwechselwirkung bzw. Kristallfeldwechselwirkung  $H_{CF}$  sein. Diese setzt sich aus den so genannten Stephenson-Operatoren zusammensetzt:

$$H_{CF} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4, \quad (2.13)$$

die später durch Anpassung an die aufgenommenen Spektren bestimmt werden können. Dadurch werden Aussagen über die lokale Symmetrie des Zentrums erhalten.

$\text{Eu}^{2+}$  besitzt einen Elektronenspin  $S = 7/2$  mit den Spinquantenzuständen  $m_s = -S, \dots, S$ . Die schematische Darstellung der Zeeman-Wechselwirkung in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld  $B_0$  zeigt Abbildung 2.8. Der Kernspin  $I = 5/2$  des



**Abbildung 2.8:** Zeeman-Aufspaltung am Beispiel des  $\text{Eu}^{2+}$ -Elektronenspins  $S = 7/2$  in die Spinquantenzustände  $m_s$  in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke  $B_0$ .

$\text{Eu}^{2+}$  erfährt ebenfalls eine Zeeman-Wechselwirkung, die jedoch rund drei Größenordnungen kleiner ist als die des Elektronenspins und wird daher nicht betrachtet; ebenso, die so genannte Hyperfein-Wechselwirkung zwischen Elektron- und Kernspin [29,31].

Die Zielsetzung besteht in der Bestimmung der Kristallfeldparameter des endohe-

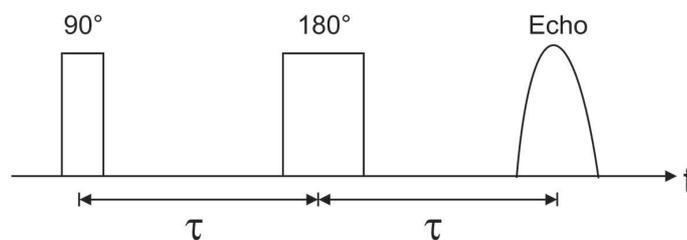
dralen Europium-Fullerens ( $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$  und  $\text{Eu}@C_{74}$ ) mittels Aufnahme von CW- bzw. Echo-Magnetfeld-Spektren. Neben der Zeeman-Wechselwirkung tritt hier die anisotrope Feinstrukturwechselwirkung des Europium-Elektronenspins mit der Umgebung auf. Die Aufnahme von Magnetfeld-Spektren einer polykristallinen Probe sollte daher erwartungsgemäß ein Pulverspektrum zeigen.

### 2.4.2 CW- und Puls-Spektroskopie

Grundsätzlich werden zur Aufnahme von Magnetfeld-Spektren zwei Methoden unterschieden: CW- und Puls-Spektroskopie. Bei der Registrierung eines CW-Spektrums wird ein kontinuierliches Wechselfeld konstanter Frequenz bei Variation des  $B_0$ -Feldes eingestrahlt. Im Resonanzfall ändert sich die Probenmagnetisierung, die als Signal detektiert wird.

In der Puls-Spektroskopie wird genauso verfahren, jedoch wird hierbei gepulst eingestrahlt und beispielsweise die Echo-Magnetisierung in Abhängigkeit von  $B_0$  aufgezeichnet.

Abbildung 2.9 zeigt hierzu die Hahn-Echo-Sequenz zur Erzeugung eines Spinechos. Dieses Echo stellt eine makroskopische Magnetisierung der Probe dar. Die Sequenz



**Abbildung 2.9:** Hahn-Echo-Sequenz (weitere Erläuterungen im Text).

erklärt sich wie folgt:

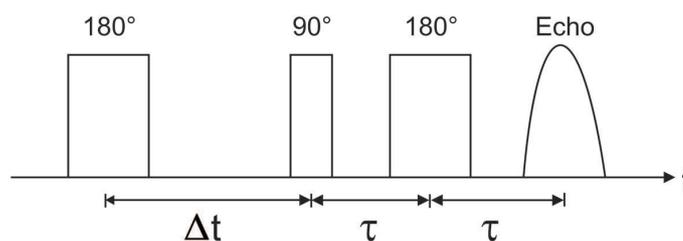
1. Einstrahlung eines  $90^\circ$ -Pulses, welcher die Spins im Boltzmann-Gleichgewicht aus der  $z$ -Richtung ( $B_0$ -Richtung) in die  $xy$ -Ebene dreht.
2. Die Spins präzidieren danach in der  $xy$ -Ebene. Im Bild des mitrotierenden

Koordinatensystems laufen die Spins im Fall von Inhomogenitäten in der  $xy$ -Richtung auseinander und die makroskopische Magnetisierung wird zu Null (englisch: **F**ree **I**nduction **D**ecay, FID).

3. Nach einer Evolutionszeit  $\tau$  wird ein  $180^\circ$ -Refokussierungspuls eingestrahlt, was im Prinzip einer Umkehr der Präzessionsrichtung entspricht.
4. Nach einer weiteren Evolutionszeit  $\tau$  führt die „umgekehrte Spinpräzession“ wieder zu einer makroskopischen Magnetisierung (dem Spinecho), welches als Messsingal aufgenommen ist.

Die Aufnahme des Spinechos in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke  $B$  liefert ein Spektrum. Aufgrund von Dekohärenzprozessen können durch die Hahn-Echo-Sequenz nicht alle Spins refokussiert werden. Dieser so genannte  $T_2$ -Zerfall der  $xy$ -Magnetisierung lässt sich durch resonante Einstrahlung der Echo-Sequenz mittels Variation der Evolutionszeit  $\tau$  bestimmen (transversale Relaxation).

Durch das Einstrahlen einer Mikrowelle, wird das System aus dem Boltzmann-Gleichgewicht gebracht. Der Übergang zurück in den Gleichgewichtszustand ist ein Relaxationsprozess mit der mittleren Zerfallszeit  $T_1$  (longitudinale Relaxation). In Abbildung 2.10 ist eine typische Pulssequenz zur Bestimmung von  $T_1$  dargestellt.



**Abbildung 2.10:** Pulssequenz eines Inversionserholungsexperiments zur Bestimmung von  $T_2$  (weitere Erläuterungen im Text).

Bei der Inversionserholung wird im Abstand  $\Delta t$  vor einer Hahn-Echo-Pulsfolge ein  $\pi$ -Puls eingestrahlt. Hierdurch wird zunächst die Magnetisierung aus der  $z$ -Richtung in die  $-z$ -Richtung transformiert. Während der anschließenden Evolutionszeit  $\Delta t$

relaxiert das Spinsystem. Wird die Höhe des Echosignals über  $\Delta t$  aufgetragen, ergibt sich im Allgemeinen eine Exponentialfunktion mit der Zeitkonstante  $T_1$ , die longitudinale Zerfallszeit, welche auch als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet wird. Die Dauer der Relaxationszeit ist im Allgemeinen temperaturabhängig.

In sämtlichen ESR-Untersuchungen wurden endohedrale Europium-Fullerene in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einem Bruker W-Band Spektrometer bei 94 GHz bzw. 2 bis 4 Tesla (ELEXSYS E580; Bruker, Rheinstetten) analysiert.

## 2.5 Thermische Analyse — Differential-Kalorimetrie

Sämtliche Analysen der Differential-Kalorimetrie (englisch: **D**ifferential **S**canning **C**alorimetry, DSC) wurden mit einem Pyris 1 (Perkin Elmer, Monza, Italien) und einem Temperaturgradienten von 10 K/min unter Einsatz von 30 mg bis 40 mg Probe durchgeführt.

## 2.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (englisch: **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, XPS) zur Klärung des Oxidationszustands des Europiums in den endohedralen Europium-Fullerenen eingesetzt, da dessen Bestimmung eine notwendige Information für die weitere ESR-Analyse der Europium-Fullerene darstellt.

Bei der XPS wird Röntgenstrahlung als Photonenquelle verwendet und auf die Silicium-Waver präparierten Fullerene geschossen. Es werden dabei Elektronen aus Rumpfniveaus von der Probe abgegeben. Der Bereich der kinetischen Energie der Elektronen ( $E_{\text{kin}}$ ) liegt zwischen 100 bis 1000 eV. Die Bindungsenergie lässt sich aus

der kinetischen Energie berechnen (Gleichung 2.14):

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \phi - E_{\text{B}}, \quad (2.14)$$

wobei  $h\nu$  die Energie der einfallenden Strahlung,  $\phi$  ein Korrekturfaktor, der die Austrittsarbeit des Analysators wiedergibt,  $E_{\text{kin}}$  die kinetische Energie der emittierten Elektronen und  $E_{\text{B}}$  die Bindungsenergie der emittierten Elektronen sind [29].

Alle Proben wurden auf einem AXIS Ultra (Kratos Analytical, Manchester, GB) mit einem hemisphärischen Analysator (Spectrum Mode, 8 Channeltron multi-detector) durchgeführt. Für die Messungen wurde die  $\text{Al}_\alpha$ -Linie eingesetzt. Die Durchlassenergie betrug 20 eV.

## 2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Alle Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung von Kristalloberflächen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop XL 30 TMP (Fa. Philips Electron Optics, Eindhoven, Niederlande) durchgeführt.

Um eine Elektronenmikroskopabbildung einer Festkörperoberfläche zu erhalten, wird diese mit einem fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters überstrichen. Auf diese Art wird die gesamte Information der Probe direkt aus der Probenoberflächenkartierung gewonnen.

Zur Analyse werden die Proben auf einem Probenhalter mit Indium-Folie präpariert. Dieser Halter kann in der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung bewegt sowie in jeder Achse rotiert werden. Diese Funktionalität ist notwendig, um die Proben aus unterschiedlichen Perspektiven betrachten zu können. Bei der Wechselwirkung von Elektronenstrahlen mit Festkörpern kommt es zu einer Vielzahl von Signalen. Generell lassen sich diese Signale in eine elastische und unelastische Wechselwirkung einteilen. Der angeregte Festkörper emittiert dann Sekundärelektronen, Auger-Elektronen und Röntgenstrahlen, welche getrennt voneinander detektiert werden. Rückgestreute Elektronen werden an einem separaten Detektor aufgezeichnet [12].

## 2.8 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Für die Elementanalyse wird im Elektronenmikroskop die durch Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit der Probe freigesetzte charakteristische Röntgenstrahlung bestimmt. Physikalische Grundlage der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (englisch: **E**nergy **D**ispersive **X**-ray Analysis, EDX) bildet das Moseleysche Gesetz, das die lineare Beziehung zwischen den Quadratwurzeln der Frequenzen für eine gegebene Linie (K oder L) und den Ordnungszahlen der entsprechenden Elemente darstellt.

Der Detektor ist in einer separaten, vom Probenraum durch ein Berylliumfenster abgetrennten Vakuumkammer untergebracht. Um thermisches Rauschen zu unterdrücken und die Halbleitereigenschaften des lithiumgedrifteten Detektorkristalls zu erhalten, wurde die Vakuumkammer mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Neben den charakteristischen Röntgenlinien der in der Probe vorhandenen Elemente zeigt das EDX-Spektrum die Si-K $_{\alpha}$ -Linie des Detektormaterials und der Bremsstrahlung.

Die energiedispersive Röntgenmikroanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung von Kristallen und deren Zusammensetzung eingesetzt. Hierbei wurde ein EDX-Gerät der Fa. EDAX (Taunusstein-Neuhof) mit einem S-UTW-Si-Detektor (Super-Ultra-Thin-Window, Polymerwindow, Detektorfläche 10 mm<sup>2</sup>, Auflösung < 135 eV für Mangan-K $_{\alpha}$ ) verwendet.

## 2.9 Röntgenbeugungsmethode

### 2.9.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die routinemäßige Röntgenpulverdiffraktometrie wurde ein automatisches Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe & Cie, Darmstadt) in Debye-Scherrer-Geometrie eingesetzt. Das Diffraktometer arbeitet mit monochromatischer Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung (Germaniummonochromator (111),  $\lambda = 154,06$  pm). Für die Detektion standen zwei

ortsempfindliche Proportionalzähler (PSD, Position Sensitive Detector) mit einem Öffnungswinkel von ca.  $6^\circ$  (linearer PSD, Auflösung  $\Delta 2\Theta = 0,06^\circ$ ) und von ca.  $140^\circ$  (gebogener PSD, Auflösung  $\Delta 2\Theta = 0,15^\circ$ ) zur Verfügung. Ein externer Siliziumstandard wurde zur Nullpunktkorrektur der Rohdaten verwendet. Die Messdatenauswertung erfolgte mit dem Programmpaket WinXPow [32].

Alle temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Messungen wurde an der Beamlinie X7B des National Synchrotron Light Source (NSLS, Brookhaven National Laboratory, USA) durchgeführt. Die Daten wurden in der Transmissionsgeometrie gesammelt. Für die Kühlung stand ein Cryostream 600 Kaltluftgebläse (Oxford Cryosystems, GB) und ein motorisierter Goniometerkopf zur Verfügung. Die gemörserten Proben wurden hierfür in einem 0,2 mm dicken Markröhrchen (Fa. Hilgenberg, Malsfeld) eingeschmolzen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Powder3D [33].

### 2.9.2 Einkristalldiffraktometrie

Einkristallstrukturbestimmungen bei 100 K und 298 K erfolgten unter Verwendung eines SMART APEX (Fa. Bruker AXS, Karlsruhe). Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgten mit dem Programmpaket SHELXTL [34]. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond visualisiert [35,36].



### 3 Darstellung von Fullerenen

Obwohl zwei der Kohlenstoffmodifikationen, Diamant und Graphit, seit langem bekannt sind, wurde die dritte Modifikation erst 1985 entdeckt. Bei Untersuchungen von Kohlenstoffclustern in Molekularstrahlen beobachteten Curl, Kroto, Heath, O'Brien und Smalley geschlossene Kohlenstoffkäfige der Zusammensetzung  $C_n$  ( $C_n$  mit  $n = 2m$  und  $m = 30, 35, 36, 37, 38, 39, \dots$ ) [1]. Für diese Entdeckung erhielten Curl, Kroto und Smalley im Jahre 1996 den Nobelpreis für Chemie.

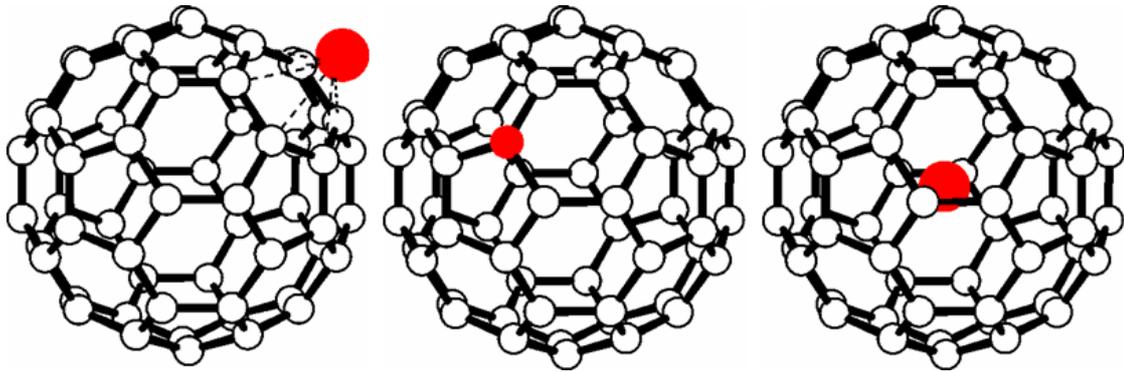
Die Fullerenmoleküle (englisch: Bucky balls) wurden nach dem amerikanischen Architekten, Richard Buckminster Fuller benannt. Das bisher kleinste Fulleren ist das  $C_{60}$ -Molekül (auch Buckminsterfulleren genannt), welches ein regelmäßiges Polyeder aus zwölf Fünfecken und 20 Sechsecken bildet<sup>1</sup>. Jedoch variieren bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, ab einer bestimmten Käfiggröße des Fulleren, die geometrische Anordnung der Pentagone und Hexagone wodurch Fullerenisomere möglich werden. Als Stabilitätskriterium für Fullerene wurde die *Isolated Pentagon Rule* (IPR) durch Smalley und Kroto aufgestellt [37,38]. Diese Regel besagt, dass in existenzfähigen Fullerenen die Pentagone isoliert voneinander vorliegen müssen. Dies wird dadurch erreicht, dass jedes Pentagon von fünf Hexagonen umgeben ist. Wie später gezeigt wird, gibt es jedoch Ausnahmen zu dieser Regel.

Fullerene können auf verschiedenen Wegen funktionalisiert werden, wobei Heteroelemente über drei grundsätzlich verschiedene Wege eingeführt werden (Abbildung 3.1).

---

<sup>1</sup>Das Euler-Theorem gibt eine Beziehung zwischen der Anzahl der Ecken  $E$ , Kanten  $K$  und Flächen  $F$  für alle konvexen Polyeder an:  $E + F = K + 2$ . Ein Fulleren  $C_n$  hat  $K = 3n/2$  Kanten,  $E = n$  Ecken und damit  $F = n/2 + 2$  Flächen. Somit enthält jedes Fulleren genau zwölf Pentagone und  $n/2 - 10$  Hexagone.

Zum einen ist es möglich die Heteroelemente in die Lücken der Fullerenpackung (exohedrale bzw. ionische Fulleride) oder direkt in das Gerüst (Heterofullerene) einzubauen. Endohedrale Fullerene ( $M@C_n$ ) liegen dann vor, wenn ein Heteroelement oder ein Fremdmolekül M im Fullerenkäfig mit variabler Größe ( $C_n$  mit  $n = 2m$  und  $m = 30, 35, 36, 37, 38, 39, \dots$ ) eingeschlossen vorliegt, welches mit dem Zeichen @ symbolisiert wird.



**Abbildung 3.1:** Beispielhafte Darstellung chemischer Funktionalisierungen von Fullerenen mit Heteroelementen.

### Herstellungsmethoden

Im Labor sind für die Darstellung von fullerenhaltigen Rohrußen verschiedene Methoden bekannt [4, 23]. Für die vorliegende Dissertation stand die Darstellung der Ruße nicht im Mittelpunkt der Forschung. Daher wird hier nur ein Überblick der in der Literatur beschriebenen Methoden wiedergegeben:

- Die ursprüngliche Form der Fullerendarstellung, gleichsam das Verfahren der ersten Generation, stellt die Laserverdampfung von Graphit in einer Heliumatmosphäre dar, wie sie von Kroto, Heath, O'Brien, Curl und Smalley im Jahre 1985 erstmals für die Darstellung von Fullerenen eingesetzt wurde [1]. Hierbei wurde mit Hilfe eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (5 ns, c.a 30 mJ/Puls, 532 nm) Graphit von einer rotierenden Graphitscheibe verdampft und die entstandenen Cluster durch einen kühlenden Heliumstrom weiter transportiert.

- Ein entscheidender Durchbruch gelang W. Krätschmer und D. Huffman im Jahre 1990 durch die Entwicklung des Lichtbogenverfahrens. Das neu entwickelte Verfahren ermöglichte erstmals Fullereine in makroskopischen Mengen zu erhalten [2,3]. Hierbei werden zwei Graphitelektroden in einer Heliumatmosphäre unter vermindertem Druck in einer Stahlkammer verdampft. Die Elektroden sind so angeordnet, dass während der Verdampfung des Graphits im Lichtbogen der Elektrodenabstand konstant gehalten wird, wodurch eine nahezu kontinuierliche Produktion von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  Fullerenen in Grammausbeuten ermöglicht wird.
- Sämtliche, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten endohedralen metallofullerenhaltigen Rohruße wurden mit dem Hochfrequenzofen-Verfahren von Peters und Jansen dargestellt [8–10]. Bei diesem Verfahren handelt es sich im Wesentlichen um ein steuerbares Darstellungsverfahren für leere Fullereine ( $C_n$ , mit  $n = 2m$  und  $m = 30, 35, 36, 37, 38, 39, \dots$ ) und endohedrale Fullereine ( $M@C_n$ , mit  $n = 2m$  und  $m = 30, 35, 36, 37, 38, 39, \dots$ ) durch induktives Verdampfen von Graphit bzw. Graphit und einem Metall. Ein großer Vorteil des Hochfrequenzofen-Verfahrens gegenüber dem Lichtbogenverfahren ist, dass deutlich geringere Temperaturen für die Darstellung von Fullerenen aufgewendet werden, wodurch bevorzugt kleinere endohedrale Fullereine, wie  $M@C_{72}$  bis  $M@C_{76}$ , in den Rohrußen enthalten sind.

### Darstellung der verwendeten Fullerenruße

Die Darstellung der eingesetzten erdalkalimetall-fullerenhaltigen Rohruße,  $M@C_n$  (mit  $M = \text{Eu, Ca, Sr, Ba}$ ) wurde ausführlich in der Dissertation von Reich [10] beschrieben. Das Verfahren zur Darstellung endohedraler Ytterbium-Fullerene wurde, aufbauend auf den Arbeiten von Reich, durch Epple weiterentwickelt und durchgeführt [39].

Im Wesentlichen besteht eine Anlage aus einem Hochfrequenzgenerator mit Oszil-

lator und Induktor, einer Vorrichtung zur Vakuumerzeugung und Schutzgaseinspeisung und einem Pyrometer zur Temperaturmessung wie ausführlich in der Dissertation von Möschel beschrieben [40].

Das Hochfrequenzofen-Verfahren basiert auf der Verdampfung eines Graphitkörpers im Zentrum einer Hochfrequenzsendespule. Der experimentelle Aufbau des Hochfrequenzofens besteht aus einer Quarzröhre, in der ein Hohlzylinder aus Graphit platziert ist, welcher unter einer Heliumatmosphäre (300 hPa, 230 l/h) induktiv erhitzt wird. Ein Heteroelementpressling (bestehend aus einem Gemisch von Graphit, mit Metall, Metallborid oder Metalloxid) wird auf einer Graphitkrone im Inneren des Hohlzylinders positioniert und mittels induktiver Heizung durch einen externen Generator (30 kW, 420 kHz) erhitzt. Der entstandene fullerenhaltige Rohruß wird in zwei in Reihe geschaltete Kühlfallen bei 77 K abgeschieden, in Glasampullen überführt und vor der Fest-Flüssig-Extraktion mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie charakterisiert.

## 4 Extraktion von Fullerenen

In der vorliegenden Dissertation wurde nach einer alternativen Extraktionsmethode für Fullerene und endohedrale Fullerene gesucht, mit welcher eine effiziente, zeit- und kostengünstige Fullerenextraktion aus Rohruß in präparativem Maßstab möglich ist.

In der Literatur wird für das Abtrennen von Fullerenen aus der Rußmatrix überwiegend die Sublimation, Ultraschallbehandlung oder die Soxhlet-Extraktion eingesetzt [23, 30]. Die Fullerenextrakte werden mit der weit verbreiteten Soxhlet-Extraktion nach langen Extraktionszeiten mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Eine direkte Probenaufgabe in das Chromatographie-System ist erst nach einem aufwendigen Austausch des Schwefelkohlenstoffs durch zum Beispiel Toluol möglich. Aufgrund dieser langwierigen Probenvorbereitung wurde erstmals und erfolgreich im Rahmen dieser Arbeit die Mikrowellenunterstützte Extraktion (MAE) und die Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) eingesetzt.

### 4.1 Grundlagen

In vielen Fällen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit  $k(T)$  eines chemisch-physikalischen Vorgangs exponentiell mit der Reaktionstemperatur  $T$  zusammen. Empirisch wurde beobachtet, dass für sehr viele Reaktionskonstanten die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 4.1) gilt [31]:

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.1)$$

Mit dem Faktor  $A$ , in welchem die Stoßzahl einfließt, der Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Gaskonstante  $R$  ist die Gleichung vollständig beschrieben.

Nicht nur die Kinetik, sondern auch das Gleichgewicht wird durch eine Temperaturänderung beeinflusst. Der Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der molaren Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$  werden durch die Beziehung

$$\ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{mit } T_2 > T_1 \quad (4.2)$$

beschrieben. Sowohl  $K$  als auch  $\Delta_r G^\circ$  hängen nur von der Temperatur ab [31]. Als Faustregel wird eine Verdopplung bzw. Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit angenommen, wenn die Temperatur um 10 K erhöht wird.

#### 4.1.1 Fest-Flüssig-Extraktion

Bei der Extraktion von Fullerenen aus Rohruß handelt es sich um eine Fest-Flüssig-Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. Für die Gleichgewichtseinstellung durch Stofftransport sind zwei Transportvorgänge zu unterscheiden [41]:

- Molekulare Diffusion

Bei der molekularen Diffusion wird ein Stoff im molekularen Bereich transportiert. Dieser Vorgang kann in Phasengrenzschichten und Feststoffen auftreten.

- Konvektive Diffusion

Konvektive Diffusion (Konvektion) tritt nur bei freier oder erzwungener Strömung auf, so dass Stoffe im Bereich ganzer Molekülballen zusätzlich zur Wirkung des Konzentrationsgefälles transportiert werden können.

Zwischen den Phasen verläuft der Stofftransport in mehreren Prozessschritten, wobei der langsamste Schritt die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt. Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung wird neben der Sorptionsgeschwindigkeit, also der Sorptionskinetik, von Transportwiderständen am Kornrand und im Korninneren bestimmt. Im Folgenden sei kurz auf den generellen Ablauf eines Sorptionsprozesses zerlegt in vier Teilschritte eingegangen [41,42]:

### 1. Desorption

Unter Desorption ist die Überführung der adsorbierten Fullerene in die flüssige Phase zu verstehen. Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche stellt hierbei die treibende Kraft für die Adsorption und Desorption der Fullerene dar. Die Adsorptionsrate ist dabei von der Konzentration der Fullerene in der Flüssigkeit unmittelbar an der Phasengrenze, von der Anzahl der freien Bindungsflächen, von der Aktivierungsenergie und den Extraktionsbedingungen abhängig.

### 2. Stofftransport in den Poren der Rußmatrix

Parallel und nacheinander laufen verschiedene Diffusionsmechanismen ab. Die beim Desorptions-Schritt in Lösung gegangenen Fullerene werden durch Diffusion aus den Poren und von der Matrixoberfläche wegtransportiert. Die Diffusion ist eine Teilchenbewegung, die durch Konzentrationsunterschiede hervorgerufen wird. Die Diffusion in den feinen Mikroporen wird durch Zusammenstöße der Lösungsmittelmoleküle mit den Porenwänden behindert (Knudsen-Diffusion). Auf der anderen Seite erfolgt die Diffusion in großen Mikroporen (Porenradius entspricht der Größenordnung des Adsorptmoleküls) ausschließlich entlang der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion). Die Diffusionsgeschwindigkeit ist von der Desorptionsgeschwindigkeit des ersten Schritts in den größeren Mikroporen abhängig.

### 3. Stoffaustausch

Auf den Transport innerhalb der Matrix erfolgt der Austritt der gelösten Fullerene durch Grenzfildiffusion. Durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten oder Rühren während der Extraktion kann der den Rußpartikel umgebende fluide Grenzfild zwischen bewegtem und ruhendem Lösungsmittel klein gehalten werden, wobei sich die Diffusionszeit verkürzt.

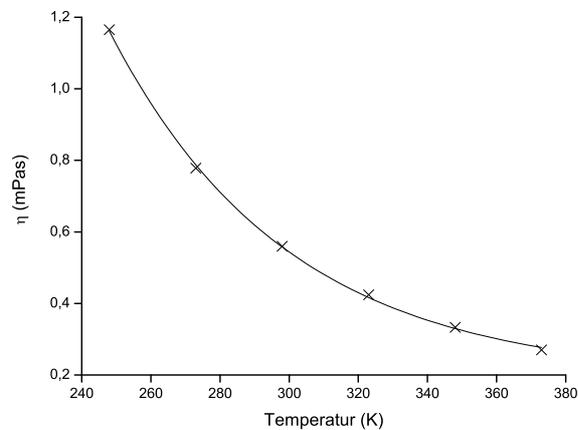
### 4. Äußerer Stofftransport

Beim äußeren Stofftransport treten nun gleichzeitig Diffusion und Konvektion

auf, wobei die konvektive Diffusion im Vergleich zur molekularen Diffusion sehr schnell verläuft.

### 4.1.2 Einfluss der Temperatur auf die Viskosität und die Diffusion

In vielen organischen Lösungsmitteln wird eine exponentielle Abnahme der Viskosität bei zunehmender Temperatur beobachtet (Abbildung 4.1) [43]. Über die Stokes-



**Abbildung 4.1:** Exponentielle Abnahme der Viskosität  $\eta$  in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel von Toluol.

Einstein-Beziehung wird der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizient  $D$  und der Viskosität  $\eta$  erhalten (Gleichung 4.3):

$$D = \frac{kT}{f} \quad , \quad \text{mit} \quad f = 6\pi\eta a, \quad (4.3)$$

wobei  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $f$  der Reibungskoeffizient und  $a$  der effektive hydrodynamische Radius eines kugelförmigen Teilchens ist. Laut Gleichung 4.3 nimmt die Diffusionsrate mit steigender Temperatur zu.

Der Diffusionskoeffizient  $D$  gibt an, wie schnell Moleküle in der Richtung eines Konzentrationsgradienten wandern. Da jedoch die Diffusion in der Regel ein sehr langsamer Prozess ist, müssen Mischungen aus Extraktionsmittel und Analyten gerührt werden, wenn eine gute Durchmischung sichergestellt sein soll.

### 4.1.3 Löslichkeit von Fullerenen

Die Abhängigkeit der Löslichkeit der Fullerene von der Temperatur und der Art des Extraktionsmittels muss bekannt sein, um Fullerene voneinander trennen zu können. Bis zum heutigen Tage existiert keine zufriedenstellende theoretische Erklärung oder Vorhersage für die Löslichkeit von Fullerenen sowie für die Änderungen der Löslichkeit beim Wechsel des Extraktionsmittels oder des Fullerenes [4].

Die Löslichkeit von  $C_{60}$  wurde beispielsweise experimentell in annähernd 150 verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt. Sivaraman trug im Jahr 1992 erstmals die Löslichkeit von  $C_{60}$  für eine Reihe von Extraktionsmitteln gegenüber dem Hildebrand-Löslichkeitsparameter auf [44]. Ruoff untersuchte die Löslichkeit von  $C_{60}$  in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit, der Polarität, der Molekülgröße und der Kohäsions-Energiedichte des Lösungsmittels. Hierbei konnte ein direkter Zusammenhang mit dem Hildebrand-Löslichkeitsparameter festgestellt werden [45].

Generell wird die Löslichkeit eines Analyten in einem Lösungsmittel erhöht, wenn die Polarisierbarkeit, die Polarität, die Molekülgröße und die Kohäsions-Energiedichte des Lösungsmittels mit den Parametern des entsprechenden Analyten übereinstimmen. Der Hildebrand-Löslichkeitsparameters  $\delta$  (Dimension:  $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$ ) wird aus der molaren Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{\text{verd,m}}$  abgeleitet. Mittels dieses Löslichkeitsparameters  $\delta$ , ist eine semi-quantitative Aussage über die Löslichkeit von Stoffen möglich.

Die Kohäsions-Energiedichte  $c$  wird aus der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{\text{verd}}$  erhalten, wobei  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $V_m$  das molare Volumen ist [46]. Die Wurzel der Kohäsions-Energiedichte  $c$  wird Löslichkeitsparameter  $\delta$  genannt und mit Gleichung 4.4 beschrieben:

$$\delta = \sqrt{c} = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{verd,m}} - RT}{V_m}}. \quad (4.4)$$

Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ist als  $(n_r^2 - 1)/(n_r^2 + 2)$  definiert (di-

mensionslos), wobei  $n_r$  der Brechungsindex bei einer bestimmten Wellenlänge ist (Natrium-D-Linie). Aus der relativen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  (dimensionslos) lässt sich die Polarität des Lösungsmittels errechnen, welche als  $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$  definiert ist (dimensionslos). Nach Maxwell gilt  $n_r = \sqrt{\varepsilon\mu}$  ( $\mu$  Permeabilität) und  $\mu \simeq 1$ .

Aus der Theorie von Hildebrand ergibt sich, dass  $C_{60}$  in einem Lösungsmittel mit ähnlich großem Hildebrand-Löslichkeitsparameter  $\delta$  eine gute Löslichkeit zeigt. Aus Tabelle 4.1 geht hervor, dass 1-Chlornaphthalin, Schwefelkohlenstoff und Toluol gute Extraktionsmittel für  $C_{60}$  darstellen und einen  $\delta$ -Wert zwischen  $18 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$  und  $20 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$  annehmen. Dagegen weisen Aceton und Nitrobenzol eine sehr geringe Löslichkeit für  $C_{60}$  auf, obwohl diese beiden Lösungsmittel ebenfalls einen hohen Löslichkeitsparameter  $\delta$  haben. Diese Ergebnisse zeigen, dass zwar Trends für eine Vielzahl von Extraktionsmitteln sichtbar werden, nicht aber ein universeller Löslichkeitsparameter mit dem Hildebrand-Parameter  $\delta$  gefunden werden kann [45].

### Temperaturabhängige Löslichkeit von $C_{60}$

Eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von  $C_{60}$  wird in einer Reihe von Lösungsmitteln beobachtet. Einerseits kann die Löslichkeit bei abnehmender Temperatur steigen, zum anderen durchläuft die Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum.

Für  $C_{60}$  in Schwefelkohlenstoff wurde beispielsweise ein Maximum bei 273 K beobachtet [47, 48]. Des Weiteren zeigte Doome [49], dass das Maximum der Löslichkeit von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  in 1,2-Dichlorbenzol bei 310 K bzw. bei 328 K liegt.

**Tabelle 4.1:** Löslichkeit von  $C_{60}$  in verschiedenen Lösungsmitteln bei 295 K unter Angabe des Hildebrand-Löslichkeitsparameter  $\delta$  und der Parameter der reinen Lösungsmittel: Brechungsindex  $n_r$ , Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und des molaren Volumens  $V_m$  [44,45]. \* Bei einer Dichte von 1,678 g/ml für reines  $C_{60}$ (fest) [45].

Lösungsmittel	$\delta$ (MPa $^{\frac{1}{2}}$ )	Löslichkeit (mg/ml)	$n_r$	$\varepsilon$	$V_m$ (ml/mol)
$C_{60}$	20,0	–	1,96	3,61	429*
1-Chlornaphthalin	20,0	51,0	1,63	5,00	136
1-Methylnaphthalin	20,3	33,0	1,62	2,92	142
1,2-Dichlorbenzol	20,5	27,0	1,55	9,93	113
1,2,4-Trichlorbenzol	19,0	8,5	1,57	3,95	125
1,1,2,2-Tetrachlorethan	19,8	5,3	1,49	8,2	64
Aceton	20,0	0,001	1,36	20,70	90
Benzol	18,6	1,7	1,50	2,28	89
Chlorbenzol	19,6	7,0	1,52	5,71	102
Chloroform	19,0	0,16	1,45	4,81	86
n-Hexan	14,9	0,043	1,38	1,89	131
Nitrobenzol	20,5	0,80	1,56	35,74	103
Schwefelkohlenstoff	20,5	7,9	1,63	2,64	54
Tetrachlorkohlenstoff	17,6	0,32	1,46	2,24	80
Toluol	18,2	2,8	1,50	2,44	106
Xylol	18,0	5,2	1,50	2,40	123

## 4.2 Überblick der Extraktionsmethoden

Nachfolgend wird eine Übersicht gängiger Extraktionsmethoden aufgeführt. Viele dieser Methoden wurden im Rahmen dieser Dissertation für die Extraktion von Fullerenen aus Rohruß eingesetzt. Im Anschluss an diese Übersicht werden die in dieser Arbeit vertieft untersuchten Extraktionsmethoden (Mikrowellenunterstützte Extraktion (MAE) und Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE)) in Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4 erläutert.

- **Kaltextraktion**

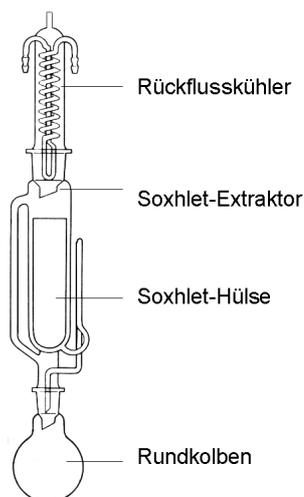
Unter Kaltextraktion versteht man die Extraktion eines festen Extraktionsguts mit flüssigen Extraktionsmitteln. Die Probe wird hierbei mit dem Extraktionsmittel in einem dicht verschlossenes Gefäß wiederholt geschüttelt. Die Extraktion erfolgt bei Raumtemperatur, so dass diese Methode insbesondere für thermolabile Verbindungen angewandt wird. Neben dem manuellen Schwenken werden auch Schüttelmaschinen eingesetzt.

Ein Vorteil dieser Technik besteht in der geringen thermischen Belastung der Probe und in dem geringen apparativen Aufwand. Diesen Vorteilen stehen der relativ hohe Lösungsmittelverbrauch bei Mehrfachextraktionen, die manuelle Filtration und die lange Extraktionszeit gegenüber.

Zur Klärung einer lösungsmittelabhängigen Extraktion von Fullerenen und endohedralen Fullerenen wurden im Rahmen dieser Arbeit bariumfullerenhaltige Rohrußmischungen einer Kaltextraktion unterzogen.

- **Soxhlet-Extraktion**

In einem Soxhlet-Extraktor wird das Lösungsmittel im Rundkolben über einem Heizpilz zum Sieden gebracht (Abbildung 4.2). Der Lösungsmitteldampf kondensiert am Rückflusskühler und tropft auf die Probe in der Soxhlet-Hülse. Der Flüssigkeitsstand im Soxhlet-Extraktor steigt mit der Zeit an. Die Extraktionslösung fließt, sobald das obere Heberknie erreicht wird, in den Kolben zurück



**Abbildung 4.2:** Soxhlet-Extraktions-Apparatur bestehend aus einem Rundkolben, einem Soxhlet-Extraktor mit Soxhlet-Hülse und Rückflusskühler.

und ein neuer Extraktionszyklus beginnt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis keine Färbung des Lösungsmittels im Extraktionsraum erkennbar ist.

Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass der Extrakt und der Restruß getrennt voneinander erhalten werden. Nachteilig ist die lange Extraktionszeit und der Verbrauch großer Mengen an Extraktionsmittel (100 ml bis 150 ml). Ein weiterer gewichtiger Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Temperatur in der Soxhlet-Hülse weit unter dem Siedepunkt des Extraktionsmittels liegt, die Temperatur des Extrakts hingegen während der gesamten Extraktionszeit bei der Siedetemperatur gehalten wird.

So weit nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Extrakte fullerenhaltiger Rußproben im Rahmen der hier vorliegenden Dissertation mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Extraktor gewonnen.

- **Automatisierte Soxhlet-Extraktion**

Bei der automatisierten Soxhlet-Extraktion wird das Extraktionsgut in einer Soxhlet-Hülse für einige Zeit in das siedende Extraktionsmittel getaucht. Durch die höhere Temperatur im Vergleich zur Soxhlet-Extraktion (vergleiche

Seite 52) wird die Extraktionskinetik beschleunigt und die Extraktionsdauer verkürzt. Anschließend wird die Extraktionshülse in einen konventionellen Soxhlet-Extraktor überführt und mit dem kondensierten Extraktionsmittel extrahiert [50].

## 4.3 Mikrowellenunterstützte Extraktion

Ein großes Einsatzgebiet von Mikrowellen im chemischen Labor ist die Extraktion von organischen Schadstoffen in verschiedenen Matrices sowie zur Isolierung und präparativen Gewinnung von Naturstoffen [51]. Im Jahr 1986 stellten Ganzler und Salgo erstmals die Mikrowellenunterstützte Extraktion (englisch: **M**icrowave **A**ssisted **E**xtraction; MAE) unter Einsatz von konventionellen Haushalts-Mikrowellengeräten vor [52]. Auf diese Weise können in Abhängigkeit vom Lösungsmittel PAKs, PCBs, Kohlenwasserstoffe, Pestizide und Phenole extrahiert werden [53, 54].

Youngman und Green untersuchten erstmals im Jahr 1999 die Extraktierbarkeit von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  aus fullerenhaltigem Ruß mit nur einem Lösungsmittelgemisch in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer [55].

Ziel der Extraktionsversuche im Rahmen dieser Arbeit war es, ein für endohedrale Fullerene spezifisches Lösungsmittel zu finden, sowie die dafür nötige Extraktionsdauer zu ermitteln. Bei der mikrowellenunterstützten Methode können Extraktionen bis zu einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von bis zu 573 K in verschlossenen Druckgefäßen durchgeführt werden. Sämtliche Extraktionsversuche wurden mit dem Mikrowellengerät *MARS5* (Fa. CEM GmbH, Kamp-Lintfort) durchgeführt. Die Auswahl der Lösungsmittel erfolgte über die Dielektrizitätskonstante.

### 4.3.1 Eigenschaften von Mikrowellen

Elektromagnetische Wellen im Bereich der Ultrahochfrequenz mit einer Wellenlänge von ca. 1 mm bis 1 m werden als Mikrowellen bezeichnet. Der Frequenzbereich

(300 GHz bis 300 MHz) der Mikrowellen liegt zwischen dem Bereich der Infrarotstrahlung und der Radiowellen.

Kommerzielle Mikrowellengeräte für Haushalt und Labor werden mit einer Frequenz von 2,45 GHz (Wellenlänge 12,2 cm) betrieben. Die typische Leistung dieser Mikrowellengeräte entspricht 600 bis 700 Watt [56].

### 4.3.2 Theoretische Grundlagen der Erwärmung durch Mikrowellen

Die Erwärmung mittels Mikrowellenenergie beruht auf der erzwungenen Ausrichtung von Dipolen im elektromagnetischen Feld ( $E \neq 0$ ), bei welcher es durch intermolekulare Stöße zum Energieübertrag kommt.

Im Folgenden wird auf die verschiedenen Polarisierungen, wie die Verschiebungspolarisation, die Ionenpolarisation und die Orientierungspolarisation, eingegangen.

#### Unpolare Moleküle

Werden Moleküle einem elektrischen Feld  $E$  ausgesetzt, so werden in den Molekülen oder Atomen Dipole erzeugt. Unpolare Moleküle wie  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  und  $CCl_4$  sind zentrosymmetrisch und haben daher kein permanentes Dipolmoment, jedoch ein induziertes Dipolmoment im Feld  $E \neq 0$ . Diese induzierte Polarisation wird Verschiebungspolarisation genannt und kann in die Elektronenpolarisation  $\alpha_{el}$  (Verschiebung der Elektronenwolke relativ zu den Atomkernen) und die Ionenpolarisation  $\alpha_{ion}$  (Verschiebung von Kationen relativ zu Anionen) unterteilt werden (Abbildung 4.3). Das induzierte Dipolmoment  $p_{ind}$  lässt sich mit der Gleichung 4.5 berechnen:

$$p_{ind} = \alpha E_{lok}. \quad (4.5)$$

Die Verschiebungspolarisation verhält sich proportional zur lokalen Feldstärke am Ort des Moleküls  $E_{lok}$ . Der Proportionalitätsfaktor heißt Polarisierbarkeit  $\alpha$  (Dimension:  $As^2/V$ ) [57].

Über die Clausius-Mossotti-Gleichung (Gleichung 4.6) ist die auf ein Mol bezogene molare Polarisierbarkeit  $P_{\text{Mol}}$  definiert (Dimension:  $\text{m}^3/\text{mol}$ ). Sie verknüpft die makroskopischen Größen (die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$ , die Dichte  $\rho$ , Avogadro-Zahl  $N_{\text{A}}$  und die Molmasse der Substanz  $M$ ) mit der mikroskopischen Größe (der Polarisierbarkeit  $\alpha$ ):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_{\text{A}}}{\varepsilon_0} \alpha \equiv P_{\text{Mol}}. \quad (4.6)$$

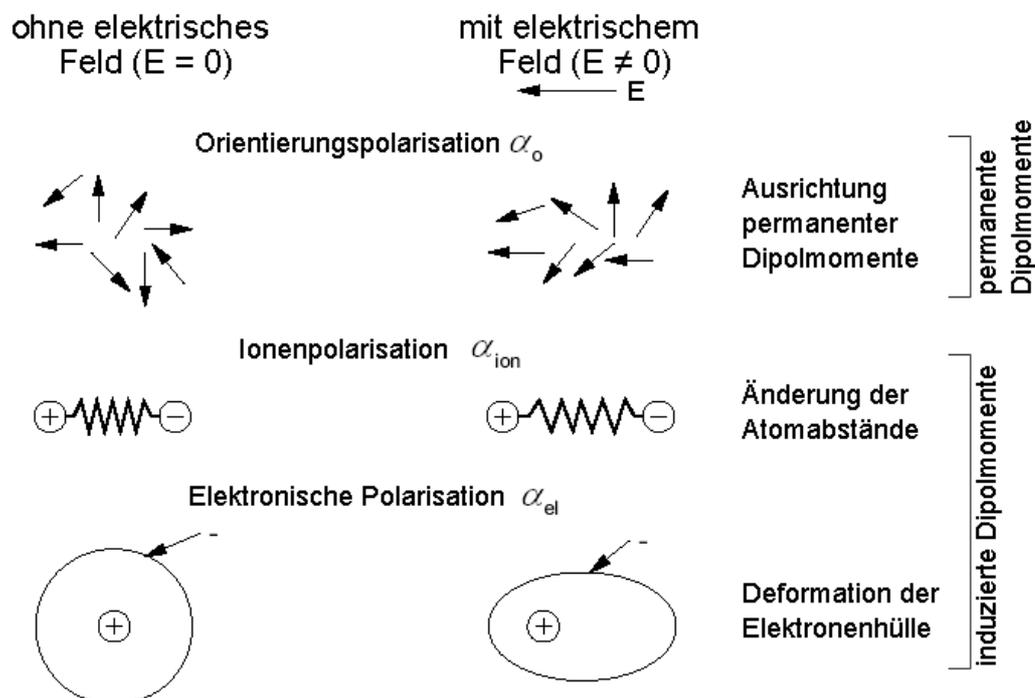
### Polare Moleküle

Polare Moleküle wie HCl und  $\text{NH}_3$ , welche bereits ein permanentes elektrisches Dipolmoment  $p_{\text{p}}$  haben, erfahren eine temperaturabhängige Orientierungspolarisation  $\alpha_{\text{o}}$ . Diese Polarisation stellt den wichtigsten Mechanismus zum Beitrag der Energieübertragung in Form von Wärme dar.

Die Orientierungspolarisation  $\alpha_{\text{o}}$  beruht auf der Ausrichtung von permanenten Dipolmomenten im elektromagnetischen Feld (Abbildung 4.3). Infolge der Ausrichtung der Dipole im Takt der wechselnden Polarität des elektrischen Feldes kommt es durch intermolekulare Stöße zum Energieübertrag und somit zur Erwärmung. Dieser erzwungenen Ausrichtung wirkt die Brownsche Molekularbewegung entgegen, die eine Gleichverteilung der Richtungen anstrebt [57, 58]. Die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Frequenz des angelegten Feldes ist in Abbildung 4.4 wiedergegeben [31, 57]. Der starke Rückgang der Polarisierbarkeit ist Folge der schnellen Feldumkehr (in einer Flüssigkeit etwa  $10^{-9}$  bis  $10^{-12}$  s), da die polaren Moleküle aufgrund des Trägheitsmoments des gesamten Moleküls ihr nicht mehr folgen können.

### 4.3.3 Einfluss des Lösungsmittels

Die Wahl des Lösungsmittels für die Mikrowellenunterstützte Extraktion hat einen wesentlichen Einfluss. So muss das Lösungsmittel Mikrowellenenergie absorbieren und diese Energie in Form von Wärme an andere Moleküle im System übertragen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Löslichkeit von Fullerenen und endohedralen

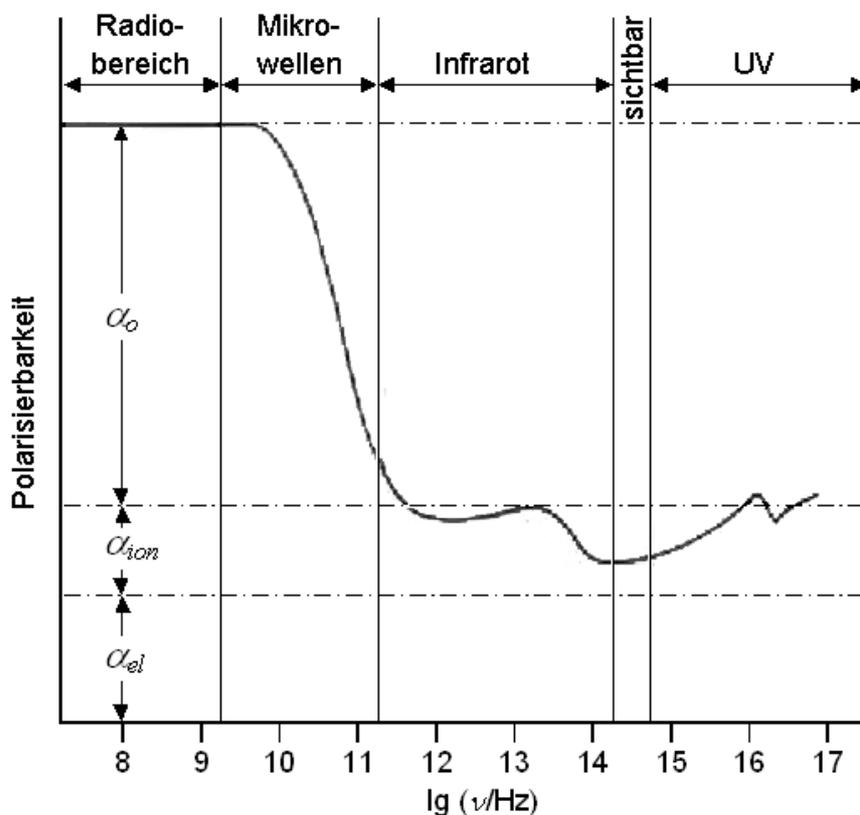


**Abbildung 4.3:** Polarisierbarkeit von Materie. Die elektronische Polarisation  $\alpha_{el}$  und die Ionenpolarisation  $\alpha_{ion}$  gehören beide zur Verschiebungspolarisation und treten bei unpolaren Molekülen auf. Bei der Orientierungspolarisation  $\alpha_o$ , welche bei polaren Molekülen auftritt, richten sich permanente Dipole unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes  $E$  aus.

Barium-Fullerenen aus Rohruß in verschiedenen Lösungsmitteln unter Einwirkung von Mikrowellenenergie untersucht.

Die Einkopplung der Mikrowellenenergie ist direkt von der Art und Anzahl der enthaltenen Dipole, sowohl im Analyten als auch im Lösungsmittel, abhängig. Die Höhe des Dipolmomentes eines Moleküls im System (bestehend aus Analyt und Lösungsmittel) und deren Anzahl pro Volumeneinheit wirken sich direkt auf die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  aus.

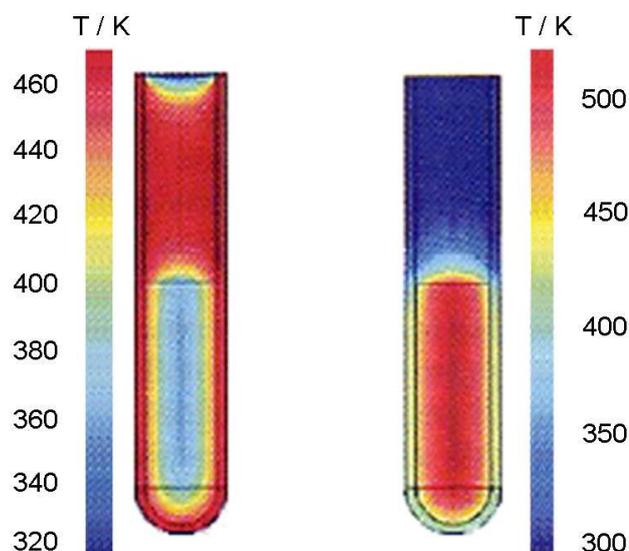
Die Erwärmung des Lösungsmittels mit Mikrowellenenergie erfolgt durch Absorption innerhalb des gesamten Lösungsmittels. Dieser Effekt stellt einen entscheidenden Unterschied zur herkömmlichen Erwärmung dar, bei welcher die Wärmeenergie von



**Abbildung 4.4:** Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Frequenz des angelegten Feldes. Der starke Rückgang der Orientierungspolarisation  $\alpha_o$  bei schneller Feldumkehr ist die Folge der trägen Masse des gesamten Moleküls mit permanenten Dipolen. Die Elektronenpolarisation  $\alpha_{el}$  und die Ionenpolarisation  $\alpha_{ion}$  spielen eine untergeordnete Rolle [31,57].

außen durch Konvektion, Strahlung oder Leitung zugeführt und über die Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Lösungsmittels verteilt wird. In Abbildung 4.5 wird das Temperaturprofil der herkömmlichen Erwärmung und der Erwärmung durch Mikrowellenenergie einander gegenübergestellt [59].

Das Dipolmoment eines Lösungsmittels ist über die Debye-Clausius-Mosotti-Gleichung mit der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  verknüpft. Um das Verhalten eines Dielektriums im elektrischen Wechselfeld angeben zu können, muss die relative



**Abbildung 4.5:** Vergleich des farblich kodierten Temperaturprofils einer thermischen Erwärmung und Erwärmung durch Mikrowellenenergie. Links: Bei Zufuhr der Wärmeenergie von außen erfolgt der Wärmeaustausch über die thermisch gut leitende Gefäßwand. Rechts: Erwärmung des Lösungsmittels mit Mikrowellenenergie durch Absorption innerhalb des gesamten Extraktionsmittels im mikrowellentransparenten Gefäß [59].

Dielektrizitätskonstante komplex geschrieben werden (Gleichung 4.7):

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (4.7)$$

Die Real- und Imaginärteile von  $\varepsilon$  sind über die so genannte Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft, so dass Verlust (Absorption,  $\varepsilon''$ ) und Brechung (Dispersion,  $\varepsilon'$ ) in Korrelation stehen. Da  $\varepsilon$  komplex ist, wird nach der Maxwell-Beziehung auch der Brechungsindex komplex und es ergibt sich Gleichung 4.8:

$$\sqrt{\varepsilon' + i\varepsilon''} = n + ik \quad (4.8)$$

Über die Dispersion und die Absorption lassen sich die dielektrischen Eigenschaften von Materie bzw. der Lösungsmittelmoleküle definieren. Der erste dieser zwei Parameter, die Dispersion  $\varepsilon'$ , beschreibt die Polarisierbarkeit eines Moleküls im elektrischen Feld. Die Größe des Dipolmoments eines Moleküls und die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit wirken sich direkt auf  $\varepsilon'$  aus; dieser Parameter ist somit

auch ein Maß für die Fähigkeit, Mikrowellenenergie zu absorbieren.

Der zweite Parameter,  $\varepsilon''$ , ist ein Maß für die Effizienz, mit welcher die elektromagnetische Energie der Mikrowellenstrahlung in Wärme umgewandelt wird. Er wird auch als Verlustzahl  $\varepsilon''$  bezeichnet.

Der Grad des Energieübertrags wird von beiden Größen ( $\varepsilon'$  sowie  $\varepsilon''$ ) bestimmt und als Dissipationsfaktor  $\tan(\delta)$  bezeichnet (Gleichung 4.9):

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (4.9)$$

Der Dissipationsfaktor  $\tan(\delta)$  ist ein Maß für die Fähigkeit des Materials bzw. des Lösungsmittels, die Mikrowellenenergie zu absorbieren und sie in Form von Wärme auf andere Moleküle innerhalb des Systems bei gegebener Frequenz und Temperatur zu übertragen. Je höher der Wert des Dissipationsfaktors  $\tan(\delta)$  ist, umso besser ist der Energieeintrag [54]. In Tabelle 4.2 wird eine Übersicht von Dissipationsfaktoren einiger gängiger Lösungsmittel gegeben. Es gilt hierbei jedoch zu beachten, dass die elektrischen Stoffkennwerte  $\varepsilon'$  und  $\tan(\delta)$  frequenz- und temperaturabhängig sind [58].

**Tabelle 4.2:** Übersicht einiger Extraktionsmittel mit deren Dissipationsfaktoren  $\tan(\delta)$  (bei 298 K).

Sehr gut koppelnde Lösungsmittel $\tan(\delta) > 0,5$		Gut koppelnde Lösungsmittel $\tan(\delta) 0,1 - 0,5$		Gering koppelnde Lösungsmittel $\tan(\delta) < 0,1$	
Ethanol	1,350	2-Butanol	0,447	Chloroform	0,091
DMSO	0,825	DMF	0,161	THF	0,047
Methanol	0,659	Dichlorethan	0,123	Toluol	0,040
Nitrobenzol	0,589	Chlorbenzol	0,101	n-Hexan	0,020

#### 4.3.4 Temperatur- und Druckeffekte

Fullerene sind durch van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der Matrix gebunden. Temperatur und Druck können somit einen Einfluss auf die Extraktionskinetik haben.

Nachfolgend sind die Temperatureffekte aufgelistet [60–62]:

- Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität des Lösungsmittels ab (Kapitel 4.1.2, Seite 48), wodurch das Eindringen des Lösungsmittels in die Poren des Rußes vereinfacht wird. Dieser Prozess bewirkt, dass eine effektivere Extraktion ermöglicht wird.
- Bei höherer Temperatur brechen die Matrix-Analyt-Bindungen eher auf. Der Übergang der Probe in das Extraktionsmittel ist somit erleichtert.

Des Weiteren wirken sich Druckeffekte in folgender Weise aus [60]:

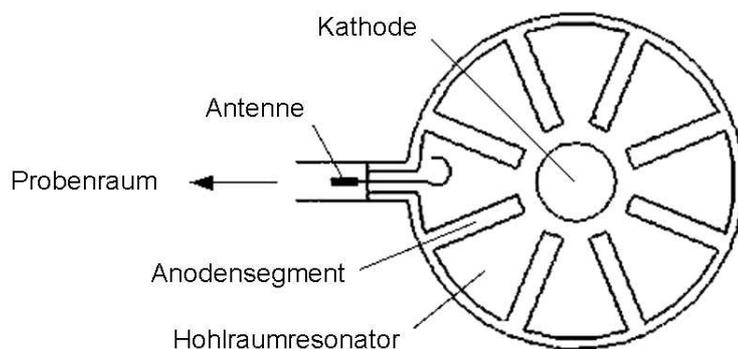
- Unter erhöhtem Druck bleiben die Lösungsmittel auch oberhalb des Siedepunktes bei Normaldruck flüssig.
- Der Druck erleichtert das Eindringen des Extraktionsmittels in den Ruß. Die im Ruß eingeschlossenen Fullerene können so extrahiert werden.

Hohe Temperaturen und Drücke verbessern die Aufnahmefähigkeit des Analyten in das Extraktionsmittel. Zudem führt eine erhöhte Diffusionsrate zu einer schnelleren Extraktion vor allem in geschlossenen Gefäßen [60].

#### 4.3.5 Apparativer Aufbau

Im Allgemeinen besteht ein Mikrowellengerät zur Mikrowellenunterstützten Extraktion von Proben aus einem Magnetron, einem Wellenleiter, dem Probenraum und den Extraktionsgefäßen.

Das Magnetron wird zur Erzeugung von Mikrowellen verwendet. Es besteht im Einzelnen aus einer Kathode, welche von einer zylindrischen Anode mit mehreren Ausbuchtungen aus Kupfer umgeben ist (Abbildung 4.6). In der Kathode werden durch thermische Emission Elektronen emittiert und zur Anode hin beschleunigt. In den Ausbuchtungen der Anode koppeln die Elektronenbewegung und Resonatormoden und übertragen sie an die Auskoppelantenne in den Hohlleiter. Vom Hohlleiter aus gelangen die Mikrowellen dann in den Probenraum.



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung eines Magnetrons zur Erzeugung von Mikrowellen.

Im Probenraum des Mikrowellengerätes befindet sich eine Streuscheibe an der Decke des Probenraums, welche für eine diffuse Strahlung der Mikrowellenstrahlen sorgt. Zusätzlich stehen die Probengefäße auf einem Probenkarussell, durch welche die parallele Extraktion von bis zu zwölf Proben gewährleistet ist. Die 80 ml fassenden Extraktionsgefäße sind mit einem Berstdeckel versehen, wodurch Extraktionen von bis zu 8 MPa möglich werden.

Das Gerät verfügt über eine Temperaturregelung, über welche die Mikrowellenleistung gesteuert wird. Eine konstante Extraktionstemperatur (gemessen im Kontrollbehälter) wird somit sichergestellt. Durch die integrierte Rühroption mittels magnetischer Rührkerne in den einzelnen Extraktionsbehältern ist eine gleichmäßige Temperatur- und Probenverteilung im Extraktionsmittel erreichbar [63].

### 4.3.6 Probenvorbereitung und Durchführung einer Extraktion

Zur Mikrowellenunterstützten Extraktion wurde das aus Teflon gearbeitete Extraktionsgefäß mit Argon gespült, mit Rohruß gefüllt und mit absolutiertem Extraktionsmittel versetzt. Ein magnetischer Rührfisch wurde zur Homogenisierung mit in das Extraktionsgefäß gegeben.

Die Extraktion des fullerenhaltigen Rußes fand unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung im Mikrowellengerät *MARS5* (Fa. CEM GmbH, Kamp-Lintfort) statt. Die Proben wurden zwei Stunden und vier Stunden bei der Siedetemperatur des entsprechenden Lösungsmittels (bei Normaldruck) gehalten und nach Abkühlen des Lösungsmittels auf Raumtemperatur filtriert. Der Extraktionsphase ist eine Aufheizphase vorgeschaltet, in der das Lösungsmittel in einem festgelegten Zeitfenster bis zur Extraktionstemperatur aufgeheizt wird. In Tabelle 4.3 sind die Bedingungen (Extraktionstemperatur, Mikrowellenleistung, Aufheizzeit) der Aufheizphasen mit Temperatur-Zeit-Rampe für einige verwendete Lösungsmittel wiedergegeben.

**Tabelle 4.3:** Aufheizphase mit Temperatur-Zeit-Rampe, am Beispiel fünf verwendete Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Extraktions-	Mikrowellen-		Aufheizzeit
	temperatur	leistung		
	(K)	(W)	(%)	(min)
1,2,4-Trichlorbenzol	486	1200	100	10
Anisol	420	1200	100	15
Chloroform	325	1200	100	10
Schwefelkohlenstoff	320	600	100	5
Pyridin	388	1200	100	5

## 4.4 Beschleunigte Lösungsmittlextraktion

Die Extraktion von festen Proben mit flüssigen Extraktionsmitteln unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck ist als Beschleunigte Lösungsmittlextraktion (engl: **A**ccelerated **S**olvent **E**xtraction, ASE) bzw. als Lösungsmittlextraktion unter Druck (englisch: **P**ressurized **S**olvent **E**xtraction, PSE) bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals der Einsatz der Beschleunigten Lösungsmittlextraktion (ASE) für die Extraktion von fullerenhaltigem Rohruß untersucht. Die ASE unterscheidet sich hierbei von der zuvor beschriebenen Mikrowellenunterstützten Extraktion (MAE; Kapitel 4.3) im Wesentlichen durch die Form des Energieeintrags zur Erwärmung. Im Folgenden wird auf das Extraktionsprinzip und den apparativen Aufbau eines ASE-Geräts eingegangen.

### 4.4.1 Extraktionsprinzip

Die Extraktion der Probe erfolgt bei Temperaturen von 323 K bis 473 K. Um das Lösungsmittel oberhalb des Siedepunktes (bei Normaldruck) als Flüssigkeit einsetzen zu können, wird die Extraktion der Probe unter Druck (bis 200 bar) in einer Edelstahlhülse durchgeführt. Im Vergleich zur konventionellen Soxhlet-Extraktion verläuft die Extraktion eines Analyten mittels ASE aufgrund der erhöhten Temperatur, welche zu einer beschleunigten Desorption der Fullerene von den Rußpartikeln und zu einer beschleunigten Kinetik des Lösungsprozesses der Fullerene im Extraktionsmittel führt, schneller. Des Weiteren wird in vielen organischen Lösungsmitteln eine exponentielle Abnahme der Viskosität mit zunehmender Temperatur beobachtet (Abbildung 4.1, Seite 48), welche mit einer Zunahme der Diffusionsrate verbunden ist. Diese Theorie basiert auf der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 4.1, Seite 45), welche bei ansteigender Temperatur der meisten organischen Lösungsmittel eine zunehmende Desorptionskinetik beschreibt [31].

Basierend auf der abnehmenden Viskosität und der zunehmenden Diffusion des Lösungsmittels erfolgt ein Massentransport der Fullerene in das Extraktmittel schneller

als bei der konventionellen Soxhlet-Extraktion (siehe Kapitel 4.3.4, Seite 61). Die van't Hoff-Gleichung (Gleichung 4.2, Seite 46) besagt, dass bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K die Reaktionsgeschwindigkeit um das Zwei- bis Dreifache ansteigt. Sie eignet sich daher hervorragend zur Abschätzung der Extraktionszeit.

Eine derartige Abschätzung wird am Beispiel einer Kaltextraktion bei 293 K, einer Soxhlet-Extraktion bei 320 K (Siedepunkt von Schwefelkohlenstoff) und einer Beschleunigten Lösungsmittelextraktion bei 373 K in Tabelle 4.4 dargestellt. Eine 20-stündige Soxhlet-Extraktion bei 320 K erzielt somit vergleichbare Resultate wie eine 2,3-minütige Beschleunigte Lösungsmittelextraktion bei 373 K unter Druck. Üblicherweise wird mit der ASE eine Extraktionszeit zwischen fünf Minuten und zehn Minuten gewählt [64].

Durch die erhöhte Temperatur wird darüber hinaus die Löslichkeit der Analyten im Extraktionsmittel vergrößert, wodurch sich der Lösungsmittelverbrauch bei erhöhter Extraktionstemperatur verringert.

**Tabelle 4.4:** Vergleich der Extraktionsdauer von Kaltextraktion, Soxhlet-Extraktion und Beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE).

	Kaltextraktion <sup>b</sup>	Soxhlet-Extraktion <sup>a</sup>	ASE <sup>b</sup>
Temperatur	293 K	320 K	373 K
$\Delta T$ (10 K)	–	2,7×	8×
Beschleunigung	1	2 <sup>2</sup> – 3 <sup>2</sup>	2 <sup>8</sup> – 3 <sup>8</sup>
Extraktionszeit	80 h = 4800 min	12 h = 720 min	2,3 min

<sup>a</sup> experimenteller Wert, <sup>b</sup> berechneter Wert

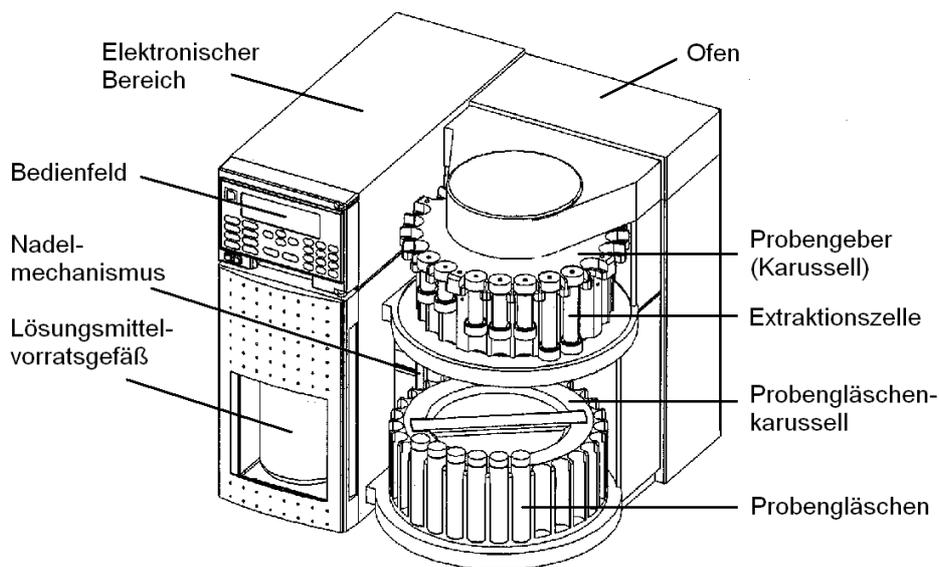
#### 4.4.2 Apparativer Aufbau

Im Allgemeinen besteht eine ASE aus einem Lösungsmittelvorratsgefäß, einer Pumpeneinheit, einem Ofen mit Extraktionszelle, der Stickstoffversorgung und dem Sammel-

gefäß für den Extrakt. In der hier vorliegenden Dissertation wurden für sämtliche Rußextraktionen ein ASE® 200 (Fa. Dionex, Idstein) verwendet.

### Aufbau der ASE® 200

Für die Beschreibung des ASE-Aufbaus sind in Abbildung 4.7 die wichtigsten Elemente des Extraktors beschriftet. Aus dem Lösungsmittelvorratsgefäß wird über eine



**Abbildung 4.7:** Schematischer Aufbau eines ASE® 200-Extraktors.

pneumatische Druckverstärkerpumpe (Förderrate: 40 ml/min) die Extraktionszelle mit Lösungsmittel befüllt. Die Pumpe stellt auch den für die Extraktion gewählten Solldruck ein, wodurch Druck und Temperatur unabhängig voneinander gewählt werden können. Zwischen Pumpe und Extraktionszelle (siehe *Aufbau der Extraktionszelle*, Seite 67) sind zwei Ventile geschaltet. Das erste Ventil (Spülventil) kommt beim Spülen der Zelle mit Stickstoff 5.0 zum Einsatz. Bei dem zweiten Ventil handelt es sich um ein Sicherheitsventil (Reliefventil), über welches im Fall einer Verstopfung der Druck in der Extraktionszelle abgelassen wird.

Das Lösungsmittel wird über die AutoSeal-Arme durch ein pneumatisches Ventil und innenliegenden Dichtungen, die sich in den Kappen der Extraktionszelle be-

findet, abgedichtet. Im Ofen wird die Extraktionszelle über Kontaktflächen auf die Extraktionstemperatur von bis zu 473 K aufgeheizt.

Das Laden von maximal 24 Extraktionszellen wird über das Karussell des Probengebers möglich. Dieselbe Anzahl an Extrakten kann anschließend über das zweite Karussell (Probengläschenkarussell) in 60 ml fassende Schraubdeckelgläser mit teflonbeschichteten Siliconsepten (Fa. Nalge Nunc International, I-Chem™ Brand Products, Rochester, NY, USA) gesammelt werden [65].

### **Aufbau der Extraktionszelle**

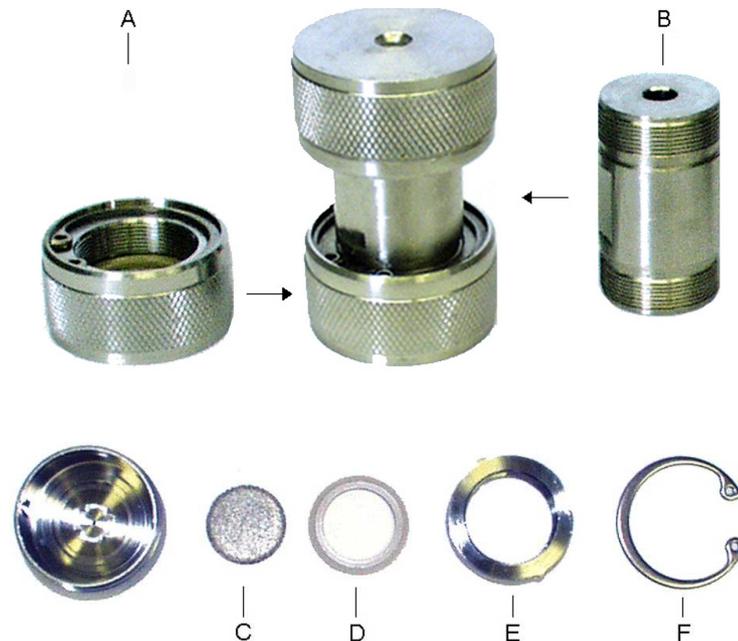
Die ASE-Extraktion findet aufgrund der erhöhten Temperatur und des Drucks in druckfesten Extraktionszellen aus Edelstahl statt. Diese Zellen bestehen aus zwei zylindrisch aufgebauten Kappen (A) und einem Mittelteil (B). Standardmäßig werden die Kappen mit Edelstahlfritten (C) (Porengröße 10  $\mu\text{m}$ ), einer Hochdruckdichtung aus PEEK (D), einer Gewindehülse (E) und einem Spannring (F) betrieben (Abbildung 4.8).

Da das Extraktionsgut für nachfolgende Extraktionszyklen möglichst quantitativ in der Extraktionszelle zurückgehalten werden sollte, wurde die Filterwirkung der Edelstahlfritte durch zwei zusätzliche Lagen Filterpapier aus Zellulose in der unteren Kappe (A) verstärkt.

### **4.4.3 Probenvorbereitung**

Die Extraktionszelle wurde bis auf die obere Kappe zusammengesetzt, mit Argon 4.6 gespült und mit fullerenhaltigem Rohruß befüllt. Nach dem Füllen und Verschließen der Zelle wurde diese für die Extraktion in das Probenkarussell des Extraktors ASE® 200 gehängt.

Sämtliche Extraktionsmittel wurden vor Verwendung in der ASE absolutiert. Die nach der Extraktion erhaltenen Fulleren-Extrakte wurden vor der weiteren Verarbeitung über einen Spritzenfilter mit PTFE-Membran (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing$  2 cm,



**Abbildung 4.8:** Aufbau einer 1 ml ASE-Extraktionszelle bestehend aus zwei Kapfen (A) und einem Mittelteil (B) aus Edelstahl. Die Kappe (A) einer solchen Zelle ist aus einer Edelstahlfritte (C), einer Hochdruckdichtung aus PEEK (D), einer Gewindehülse (E) und einem Spannring (F) zusammengesetzt.

Fa. Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe) in eine Einweg-Kunststoffspritze eingesaugt.

#### 4.4.4 Durchführung einer ASE-Extraktion

Im Rahmen dieser Dissertation wurde erstmals die Extraktion von fullerenhaltigem Rohruß mittels Beschleunigter Lösungsmittelextraktion durchgeführt. Im Folgenden werden die wichtigsten Einzelschritte erläutert [65] (Abbildung 4.9):

##### 1. Laden der Zelle.

Die Extraktionszelle wird automatisch mittels AutoSeal-Arme vom Karussell (Probengeber) in den Ofen befördert und über pneumatische Ventile abgedichtet (Abbildung 4.9a).

##### 2. Füllen der Zelle mit Extraktionsmittel.

Über die Pumpe wird Lösungsmittel in die Extraktionszelle befördert, bis der

gewünschte Druck (bis 200 bar) erreicht ist. Das statische Ventil schließt, sobald sich 1 ml Extraktionsmittel im Sammelgefäß befindet (Abbildung 4.9b).

3. Aufheizen der Zelle und statische Extraktion.

Die Extraktionszelle und das Lösungsmittel werden aufgeheizt und unter Druck für die Dauer der statischen Extraktion bei konstanter Extraktionstemperatur (323 K bis 473 K) gehalten (Abbildung 4.9c).

4. Spülen der Extraktionszelle mit Extraktionsmittel.

Das statische Ventil öffnet und der Extrakt fließt in das Sammelgefäß. Frisches Lösungsmittel wird durch die Zelle gepumpt, um das noch an der Matrix anhaftende Extrakt in das Sammelgefäß zu überführen (Abbildung 4.9d).

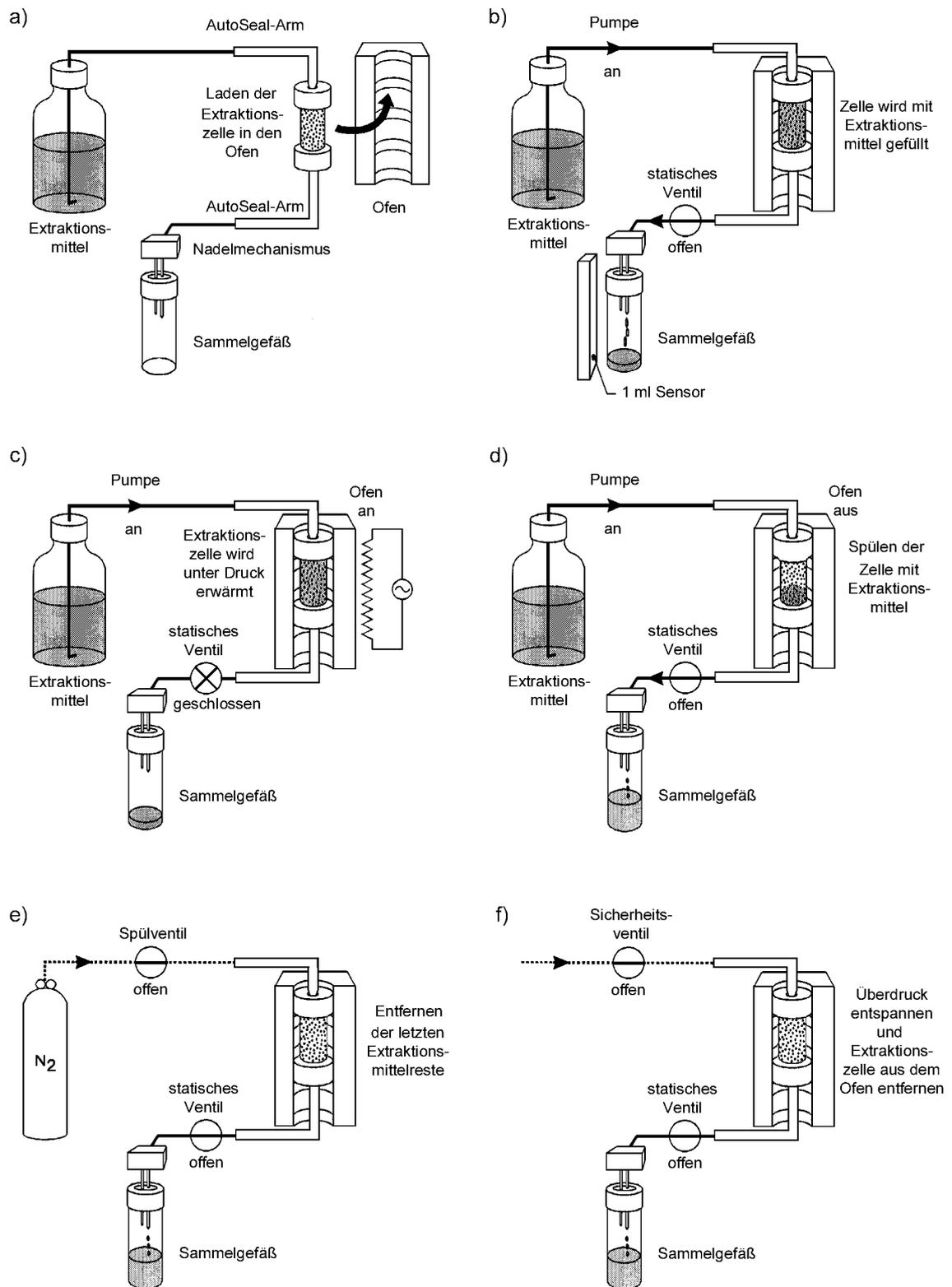
5. Spülen der Extraktionszelle mit Stickstoff.

Extraktionsmittelreste werden mittels eines Stickstoffstroms aus der Extraktionszelle in das Sammelgefäß transportiert (Abbildung 4.9e).

6. Überdruck in der Extraktionszelle entspannen.

Zusätzlich wird die Extraktionszelle auf Raumtemperatur abgekühlt und die Zelle mittels AutoSeal-Arme aus dem Ofen zurück in das Karussell platziert (Abbildung 4.9f).

Die erhaltenen Rußextrakte in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden zur weiteren Probenvorbereitung für die HPLC-Anlage über einen Spritzenfilter mit PTFE-Membran (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing$  2 cm, Fa. Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe) filtriert. Fullerenhaltige Schwefelkohlenstoff-Extrakte wurden ausschließlich über ASE-Anti-Haft-Hülsen für Extraktionszellen (Fa. Schleicher & Schuell MicroScience GmbH, Dassel) vom Ruß abgetrennt.



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung der einzelnen Extraktionsschritte einer Beschleunigten Lösungsmittel-Extraktion (ASE). Beschreibung siehe Kapitel 4.4.4 auf Seite 68.

# 5 Chromatographische Trennung von Fullerenen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten individuelle endohedrale Fullerene isoliert werden. Daher stand als Voraussetzung hierfür die Optimierung des chromatographischen Systems im Mittelpunkt.

Nachstehend wird ausführlich auf die Entwicklung der stationären Phasen für die Fullertrennung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eingegangen. Seit Entdeckung der Fullerene wird versucht, diese in ausreichenden Mengen und maximaler Reinheit zu erhalten. Lösungsmittel und stationäre Phasen mit hoher Kapazität und Selektivität sind daher für eine effiziente Trennung dieser Stoffklasse notwendig.

Die HPLC stellt aufgrund ihrer Empfindlichkeit, ihrer Eignung zur Trennung nichtflüchtiger und thermisch instabiler Verbindungen und der vielseitigen Anwendbarkeit auf verschiedenste Substanzklassen die am häufigsten eingesetzte analytische Trenntechnik dar [12].

## 5.1 Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf den Kapazitätsfaktor und den Selektivitätsfaktor eingegangen. Diese Faktoren spielen besonders bei der Methodenoptimierung (Kapitel 5.3, Seite 80) eine wichtige Rolle. Des Weiteren ist speziell der Selektivitätsfaktor für die Entwicklung neuer stationärer Phasen von großer Bedeutung und wird häufig zum Vergleich dieser herangezogen.

### Die Retentionszeit

Die Retentionszeit  $t_R$  setzt sich aus der Aufenthaltszeit der Substanz in der mobilen Phase (stoffunspezifischer Teil), der so genannten Totzeit  $t_0$ , und der Verweildauer einer Substanz in der stationären Phase  $t'_R$  (stoffspezifischer Teil) zusammen (Gleichung 5.1):

$$t_R = t_0 + t'_R. \quad (5.1)$$

### Der Kapazitätsfaktor

Die Retentionszeit  $t_R$  ist von den Säulenparametern (Durchmesser und Länge), der stationären Phase, dem Fluss, der Temperatur, dem Analyten und der mobilen Phase abhängig. Sie wird mit Gleichung 5.2 in eine dimensionslose Größe umgeformt:

$$k' = \frac{(t_R - t_0)}{t_0}. \quad (5.2)$$

Der Kapazitätsfaktor  $k'$  ist als Verhältnis der Aufenthaltszeiten einer Komponente in der stationären und in der mobilen Phase definiert. Er ist ausschließlich abhängig von der Temperatur, der stationären und der mobilen Phase. Diese Parameter sind beeinflusst von der Wechselwirkung der Substanz mit der stationären Phase.

Um eine chromatographische Trennung in einer akzeptablen Zeit durchzuführen, wird ein  $k'$  zwischen 2 und 5 angestrebt. Für komplexere Gemische muss dieser Bereich auf 0,5 bis 20 erweitert werden, um den Substanzen genügend Zeit zu deren Trennung zur Verfügung zu stellen.

### Der Selektivitätsfaktor

Der Selektivitätsfaktor  $\alpha$  ist ein Maß für die Trennfähigkeit eines chromatographischen Systems für die gegebene Substanzmischung. Er stellt das Verhältnis der Aufenthaltszeit zweier Komponenten (A und B) in der stationären Phase dar (Gleichung 5.3):

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_0}{(t_R)_A - t_0}, \quad \text{mit } (t_R)_B > (t_R)_A. \quad (5.3)$$

Der Selektivitätsfaktor  $\alpha$  ist — ähnlich dem Kapazitätsfaktor  $k'$  — unabhängig von den Säulendimensionen und dem Fluss. Durch Einsetzen von Gleichung 5.2 in Gleichung 5.3 und anschließender Umformung wird eine Beziehung zwischen dem Selektivitätsfaktor zweier Substanzen und deren Kapazitätsfaktoren erhalten (Gleichung 5.4):

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} \quad , \quad \text{mit} \quad k'_B > k'_A. \quad (5.4)$$

Der Selektivitätsfaktor  $\alpha$  als auch der Kapazitätsfaktor  $k'$  werden ausschließlich durch die Chemie beeinflusst (zum Beispiel Art des Füllmaterials, Temperatur, Molekülgröße und Form) und können somit durch die Wahl einer anderen stationären Phase oder der Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase beeinflusst werden. In Kapitel 5.3 (Seite 80) werden diese Einflüsse am Beispiel einer chromatographischen Fullerentrennung aufgezeigt, welche im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

### Die Auflösung

Die Auflösung  $R_S$  einer chromatographischen Säule stellt ein Maß für die Fähigkeit eines chromatographischen Systems dar, zwei Analyten voneinander zu trennen. Diese Größe ist abhängig von der Bodenzahl  $N$  einer chromatographischen Säule, dem Selektivitätsfaktor  $\alpha$  und dem Kapazitätsfaktor  $k'$  (Gleichung 5.5):

$$R_S = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{k'_B + 1}{k'_B} \right) \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right). \quad (5.5)$$

Hierbei führt der erste Term (mit  $\sqrt{N}$ ), der mit kinetischen Effekten verknüpft ist, zur Bandenverbreiterung (sog. Peakverbreiterung). Der zweite Term in Gleichung 5.5, welcher  $k'$  enthält, ist neben der Temperatur auch von den Eigenschaften der stationären Phase als auch von den Eigenschaften der mobilen Phase abhängig. Der dritte Term, der ausschließlich von den Eigenschaften der beiden Analyten (A und B) abhängt, ist ein Ausdruck für die Selektivität [12]. Durch Änderung der fundamentalen Parameter (Bodenzahl  $N$ , Selektivität  $\alpha$  und Kapazität  $k'$ ) ist eine Optimierung der Trennung möglich (siehe Kapitel 5.3, Seite 80).

Die Auflösung  $R_S$  kann mit Gleichung 5.6 aus der Retentionszeit  $t_R$  und der Peakbreite der Substanzpeaks (A und B) an der Basis  $w_A$  und  $w_B$  berechnet werden:

$$R_S = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{w_B + w_A}. \quad (5.6)$$

## 5.2 Überblick der stationären Phasen zur Trennung von Fullerenen

Für die chromatographische Trennung von Fullerenen wurden seit der Entdeckung dieser alle vier grundlegenden flüssigchromatographischen Verfahren eingesetzt. Es handelt sich im Einzelnen um die Verteilungschromatographie, die Adsorptionschromatographie, die Ionenchromatographie und die Ausschluss- oder Gelchromatographie. Die verschiedenen Verfahren ergänzen sich, wie insbesondere die Verteilungs- und Adsorptionschromatographie, gegenseitig.

Folgende chromatographische Trennungen von Fullerenen sind hierbei von großem Interesse:

- Trennung höherer Fullerene als  $C_{60}$  und  $C_{70}$ ,
- präparative Trennungen,
- Trennung von Isomeren,
- Trennung von Fullerenderivaten sowie die
- Trennung von endohedralen Metallofullerenen.

### 5.2.1 Fullertrennung auf Normalphase

Polare anorganische Adsorbentien wie Kieselgel [66] und Aluminiumoxid [66–69] wurden bei den ersten Trennungen von Fullerenen eingesetzt. Bei der Trennung auf Normalphase kommen relativ unpolare Lösungsmittel wie n-Hexan zum Einsatz. Da Fullerene jedoch eine begrenzte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zeigen, ist

die Normalphasentrennung von Fullerenen für präparative Anwendungen ungeeignet.

### 5.2.2 Fullertrennung auf Umkehrphasen

Zeitgleich zur Trennungen von Fullerenen auf Normalphasen kamen Umkehrphasen zum Einsatz. Es wurden hierfür verschiedene Octadecyl-Silicagele ( $C_{18}$ ) [70–77] bezüglich ihrer Selektivität für Fullerene untersucht. Der Einsatz von polareren Fließmitteln wie Toluol in der RP-Chromatographie ermöglicht den Zugang zu größeren Mengen von Fullerenen.

### 5.2.3 Stationäre Phasen zur präparativen Trennung von Fullerenen

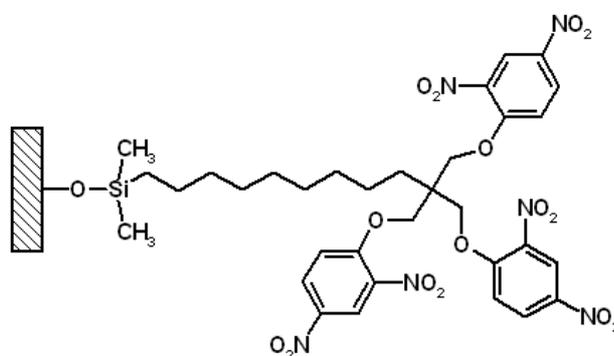
Die Entwicklung von neuen Trennphasen beruht auf den verschiedenen Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den Fullerenen. Eine Einteilung in drei Gruppen ist möglich. Zum einen gibt es Phasen mit Elektronen-Akzeptor-Gruppen [78–89], mit Elektronen-Donator-Gruppen [79,90–92] und Phasen mit Gruppen, welche die Fullerene in ihre Hohlräume aufnehmen können [93,94].

#### Stationäre Phasen mit Elektronen-Akzeptor-Gruppen

Stationäre Phasen, welche im Arbeitskreis von Pirkle ursprünglich zur Trennung chiraler Verbindungen synthetisiert wurden, können zum einen chemisch veränderten Phasen mit Elektronen-Akzeptor-Gruppen und Elektronen-Donator-Gruppen zugeordnet werden. Diese Gruppen stellten sich als Trennphasen mit moderater Selektivität gegenüber Fullerenen heraus [78].

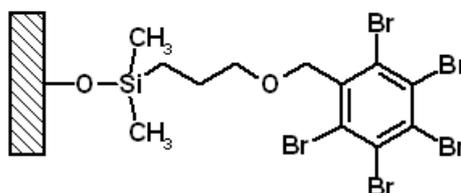
Eine hohe Selektivität zwischen  $C_{60}$  und  $C_{70}$  wird bei chemisch modifizierten Kieselgelen mit aromatischen Resten erzielt. Stationäre Phasen, welche zu Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen fähig sind, haben substituierte Aromaten mit elektronenziehenden Nitro- oder Bromgruppen. Durch die Einführung dieser Gruppen wurde die

Kapazität gegenüber Fullerenen erhöht, zu welcher die Buckyclutcher der Fa. Regis (Morton Grove, USA) zählen. Diese stationäre Phase war die erste kommerziell erhältliche Säule zur Trennung von Fullerenen. Die Seitengruppe des hierfür verwendeten Silicagels besteht aus Tri-Dinitrophenyl-Gruppen, deren tripodale Anordnung der  $\pi$ -Systeme eine Wechselwirkung mit den Fullerenen ermöglicht (Abbildung 5.1) [79]. Da für die Buckyclutcher-Säule Toluol als mobile Phase eingesetzt wird, ist eine Trennung größerer Mengen von Fullerene realisierbar.



**Abbildung 5.1:** Funktionelle Seitengruppe der Buckyclutcher-Phase.

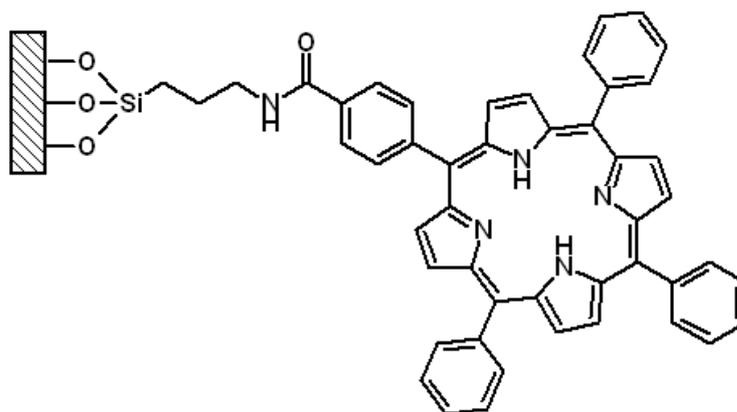
Der Durchsatz großer Fullerenmengen ist auch durch ein 3-[(Pentabromobenzyl)oxy]-propylsilyl-Kieselgel (PBB) möglich (Abbildung 5.2) [80]. Ähnlich der Buckyclutcher-Säule kann hier auch Lösungsmittel wie 1,2,4-Trichlorbenzol und Schwefelkohlenstoff eingesetzt werden.



**Abbildung 5.2:** Funktionelle Seitengruppe der PBB-Phase.

Es wurde weiter beobachtet, dass Tetraphenylporphyrin-Kieselgel (TPP) für die Trennung von  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  und höherer Fullerene eingesetzt werden kann (Abbildung 5.3). Ursprünglich wurden diese Phasen für die Trennung anionischer Aromate [81] und

polycyclischer Kohlenwasserstoffe [82,83] synthetisiert. So wird ein Zinktetraphenylporphyrinat (ZnTPP) mit einem Abstand der Porphyrin-Ringe von  $680 \times 680$  pm und einem diagonalen Abstand der meso-ständigen Phenyl-Gruppen von ungefähr 1100 pm eine  $\pi$ -elektronenreiche Höhle für zum Beispiel ein 710 pm großes  $C_{60}$ -Fulleren bieten [84]. Als Beispiel für den Einsatz dieser stationären Phase zur Trennung endohedraler Fullerene sind  $La@C_{82}$  und  $Y@C_{82}$  zu nennen [85].



**Abbildung 5.3:** Funktionelle Seitengruppe der TPP-Phase.

Eine den Porphyrinen strukturell verwandte Stoffklasse sind die synthetisch zugänglichen Phthalocyanine. Gumanov [86] gelang im Jahr 1996 auf einem mit Phthalocyanin modifiziertem Silicagel eine bis dahin unerreichte Selektivität von  $\alpha_{(C_{70}/C_{60})} = 7,8$ . Zur qualitativen Einordnung der Phthalocyanin-Phasen sind in Tabelle 5.1 weitere Trennphasen und deren Selektivitätsfaktoren  $\alpha$  aufgelistet.

Die Entwicklung der oben aufgeführten Trennphasen basierte auf den strukturellen Merkmalen von Fullerenen. So sind für die Selektivität der Trennung die Molekülform und die Aromatizität der Fullerene und Fulleren-Isomere von großer Bedeutung.

### Stationäre Phasen mit Elektronen-Donator-Gruppen

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind bessere Elektronen-Donatoren als Phenyl-Gruppen und treten daher favorisiert mit den elektronegativen Fullerenmolekülen in Wechselwirkung. Für die Trennung von Fulleren haben sich

**Tabelle 5.1:** Übersicht der wichtigsten stationären Phasen zur präparativen Trennung von Fullerenen unter Angabe des Selektivitätsfaktors  $\alpha_{C_{70}/C_{60}}$  (\* diese Arbeit).

Stationäre Phase	Jahr der Veröffentlichung	Eluent	Selektivität $\alpha_{C_{70}/C_{60}}$
PYE	1993 [90]	Toluol	1,80
TPP	1993 [83–85, 95–97]	Toluol	4 – 7
Buckyprep	1993 [80]	Toluol	1,8
Buckyclutcher	1995 [79]	Toluol	1,45
PBB	1995 [80]	Toluol	2,45
Buckyprep-M		Toluol	1,60*

neben der Buckyclutcher-Säule (Elektronen-Akzeptor-Phase) drei weitere stationäre Phasen des Elektronen-Donator-Typs durchgesetzt.

So wurde erstmals im Jahr 1993 eine [2-(1-Pyrenyl)ethyl]silyl-Phase (PYE, Fa. Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan) verwendet (Abbildung 5.4) [90–92]. Bei der unter dem Handelsnamen Buckyprep (BP, Fa. Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan) bekannt gewordenen stationären Phase handelt es sich um ein [3-(1-Pyrenyl)propyl]silyl-modifiziertes Kieselgel (Abbildung 5.5). Für die Trennung der Fullerene mit diesen Phasen können neben Toluol auch Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol und Schwefelkohlenstoff eingesetzt werden.

Seit Ende 2004 ist eine neue stationäre Phase zur Trennung von Fullerenen auf dem Markt. Die Buckyprep-M (BP-M, Fa. Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan) ist speziell für die Trennung von endohedralen Fullerenen entwickelt worden (Abbildung 5.6). Vor Verwendung der Buckyprep-M-Säule im Rahmen der vorliegenden Arbeit (Isolierung von  $Eu@C_{72}$ , Kapitel 7.4.2, Seite 136) sind ausschließlich endohedrale Ytterbium-Fullerene auf dieser neuen stationären Phase getrennt worden [98].

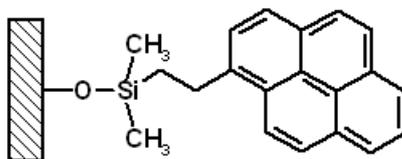


Abbildung 5.4: Funktionelle Seitengruppe der PYE-Phase.

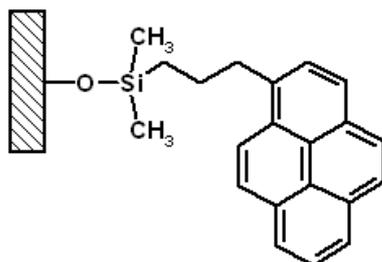


Abbildung 5.5: Funktionelle Seitengruppe der Buckyprep-Phase.

### Stationäre Phasen mit Hohlräumen

Die dritte Gruppe der stationären Phasen, welche für präparative Trennungen eingesetzt wird, beruht auf dem unterschiedlichen Einlagerungsverhalten von Fullerenen in einen an die stationäre Phase gebundenen Kelch. Dieses Einlagerungsverhalten basiert auf Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen, die nicht nur bei Tetraphenylporphyrin Kieselgel (TPP, Abbildung 5.3) beobachtet wurden, sondern auch bei Cyclodextrinen und Calixarenen.

Chemisch gebundene Cyclodextrine kommen in den Kelchgrößen  $\beta$ -Cyclodextrin (CD) und  $\gamma$ -CD für die Fullertrennung zum Einsatz [93, 94]. Zu der mit Calixaren modifizierten Trennphasen gehört die kommerziell erhältliche CALTRESX®-Fulleren-Phase (Fa. Syntrex Roth & Menyes GbR, Greifswald). Diese stationäre Phase wurde sowohl zur Trennung von Fullerenen als auch für die Trennung von Fullenderivaten eingesetzt. Das Trennprinzip der CALTRESX-Phase beruht neben der Wechselwirkung auf dem Größenausschluß.

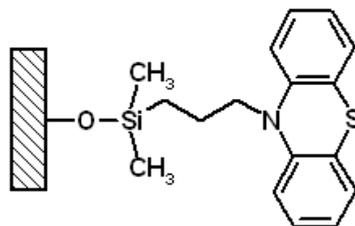


Abbildung 5.6: Funktionelle Seitengruppe der Buckyprep-M-Phase.

## 5.2.4 Ausschlusschromatographie zur Trennung von Fullerenen

Neben den bisher beschriebenen stationären Phasen für die Adsorptionschromatographie verwendeten Meier und Selegue [99–101] erstmals im Jahr 1992 eine Größenausschluß-Säule, um die Fullerene C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> zu trennen.

## 5.3 Methodenentwicklung

Das Ziel der Methodenentwicklung bestand darin, durch Variation experimenteller Bedingungen die für die chromatographische Trennung der Fullerenextrakte und Fullerenfraktionen optimierten Versuchsbedingungen zu ermitteln.

Eine optimierte Trennung liegt vor, wenn die Komponenten eines Gemisches mit dem geringstmöglichen Zeitaufwand vollständig voneinander getrennt werden können. Diese Anforderung kann entweder durch die Verringerung der Peakbreite oder durch die Änderung der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Komponenten erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Optimierung der Trennbedingungen für die Fullerenproben ausschließlich über die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten, das heißt über die Vergrößerung des Peakabstandes. Eine Variation dieses Parameters erfolgt direkt durch die Änderung der Variablen, welche den Kapazitäts- und Selektivitätsfaktor beeinflussen.

### 5.3.1 Einfluss des Kapazitäts- und Selektivitätsfaktors auf die Auflösung

Die Auflösung  $R_S$  der Säule stellt ein quantitatives Maß für die Trennfähigkeit zweier Analyten dar. Durch die drei fundamentalen Parameter (Bodenzahl  $N$ , Selektivität  $\alpha$  und Kapazität  $k'$ ), die sich nahezu unabhängig voneinander einstellen lassen, ist so durch Variation einzelner Parameter eine Optimierung der chromatographischen Trennung möglich (siehe Kapitel 5.1, Seite 73).

Mit Gleichung 5.5 wird die Auflösung  $R_S$  beschrieben, welche aus drei Termen besteht und die mehr oder weniger unabhängig voneinander eingestellt werden können. In Tabelle 5.2 ist eine Übersicht der wichtigsten Änderungen wiedergegeben, welche zu einer Optimierung der Trennbedingungen führen. Neben den wichtigsten Änderungsmöglichkeiten sind deren praktische Umsetzung sowie Querverweise auf weiterführende Kapitel wiedergegeben.

### 5.3.2 Einfluss der stationären Phase auf die Fullerentrennung

Die stationäre Phase nimmt aufgrund ihrer Chemie einen entscheidenden Einfluss auf das chromatographische Verhalten eines Analyten. So wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation das Elutionsverhalten einer Fullerenmischung mit zwei verschiedenen stationären Phasen untersucht. Unter identischen Trennbedingungen (Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol) wurde je eine Probe auf eine Buckyprep-Säule und eine Buckyprep-M-Säule injiziert und die HPLC-Chromatogramme, wie in Abbildung 5.7 gezeigt, erhalten.

**Tabelle 5.2:** Parameter zur Optimierung der Leistungsfähigkeit einer chromatographischen Säule. Überblick einiger Variablen zur Variierung der Bodenzahl  $N$ , der Kapazität  $k'$  und der Selektivität  $\alpha$  zur Verbesserung der chromatographischen Auflösung  $R_S$ .

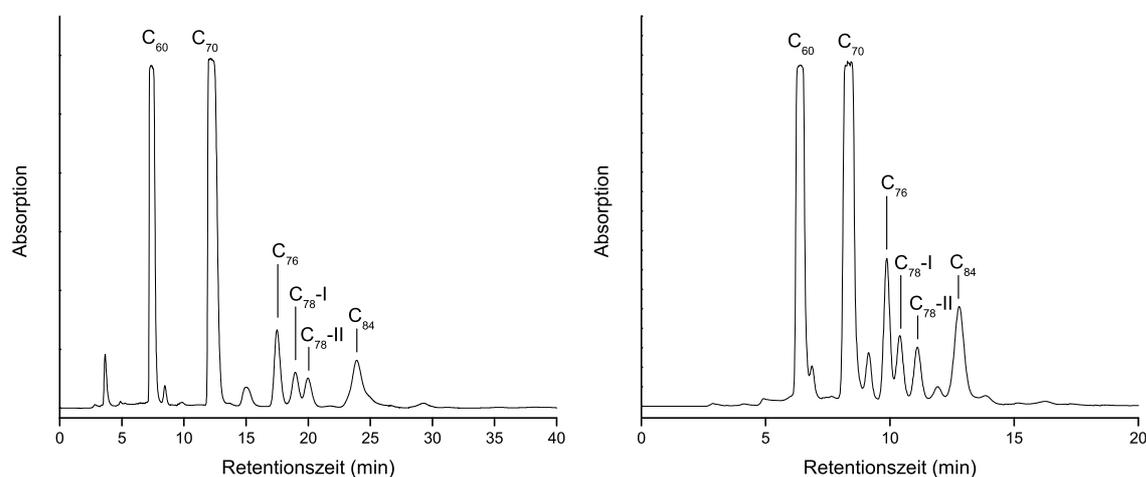
Term	Änderung	Praktische Umsetzung und Bemerkung
$\sqrt{N}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erhöhung der Bodenzahl <math>N</math></li> </ul>	<p>Säule verlängern bzw. Zyklisierung, (siehe Kapitel 5.4.5, <i>Zyklisierung in der HPLC</i>, Seite 92)</p> <p>Nachteil: Trenndauer steigt</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Senkung der Bodenhöhe <math>H^a</math></li> </ul>	<p>Erhöhung der Temperatur der stationären und mobilen Phase</p> <p>Vorteil: Viskosität des Lösungsmittels sinkt, siehe Abbildung 4.1 (Seite 48)</p>
$\left(\frac{k'_B+1}{k'_B}\right)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erhöhung der Temperatur</li> </ul>	<p>Erhöhung der Temperatur der stationären und mobilen Phase</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zusammensetzung der stationären Phase</li> </ul>	<p>Siehe Kapitel 5.3.2, <i>Einfluss der stationären Phase auf den Kapazitätsfaktor</i>, Seite 83 (Abbildung 5.8)</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zusammensetzung der mobilen Phase</li> </ul>	<p>Siehe Kapitel 5.3.3, <i>Einfluss der mobilen Phase auf den Kapazitätsfaktor</i>, Seite 86 (Abbildung 5.9)</p>
$\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zusammensetzung der stationären Phase</li> </ul>	<p>Siehe Kapitel 5.3.2, <i>Einfluss der stationären Phase auf den Selektivitätsfaktor</i>, Seite 84 (Tabelle 5.3)</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zusammensetzung der mobilen Phase</li> </ul>	<p>Siehe Kapitel 5.3.3, <i>Einfluss der mobilen Phase auf den Selektivitätsfaktor</i>, Seite 86 (Tabelle 5.5)</p>

<sup>a</sup> Die Bodenhöhe  $H$  ist mit der Bodenzahl  $N$  über Gleichung  $H = \frac{L}{N}$  verbunden.

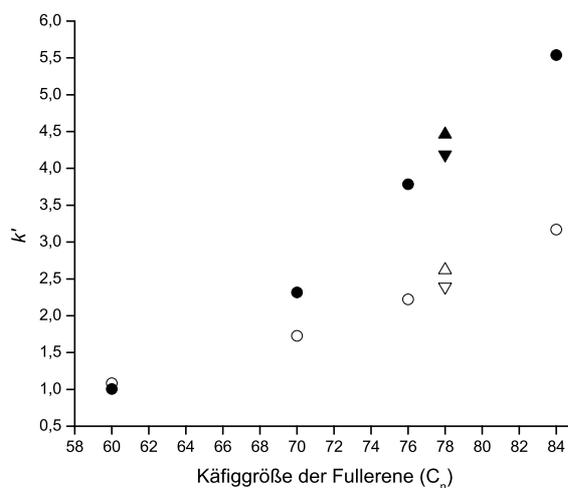
### Einfluss der stationären Phase auf den Kapazitätsfaktor

Ein direkter Vergleich beider stationärer Phasen für die erzielten Trennungen der Fullereine auf einer Buckyprep (Abbildung 5.7, links) und Buckyprep-M (Abbildung 5.7, rechts) ist mittels Kapazitätsfaktor  $k'$  (siehe Kapitel 5.1, Seite 71) möglich. In Abbildung 5.8 sind die  $k'$ -Werte für Buckyprep und Buckyprep-M gegenüber der Anzahl der Kohlenstoffatome einzelner Fullereine dargestellt.

Wie aus Abbildung 5.8 ersichtlich, liegen die Kapazitätsfaktoren  $k'$  für  $C_{60}$  bis  $C_{84}$  auf der Buckyprep zwischen 1 und 5,5 sowie zwischen 1 und 3,1 auf der Buckyprep-M. Durch einen Wechsel der stationären Phase von der Buckyprep auf die Buckyprep-M wird eine Halbierung (um genau 47 %) der Laufzeit der chromatographischen Trennung von Fullerenen unter identischen Trennbedingungen erzielt, allerdings auch unter Verschlechterung der Auflösung  $R_S$  von  $C_{76}$  und dem darauf folgenden  $C_{78}$ -Isomer (Abbildung 5.7).



**Abbildung 5.7:** Vergleich der HPLC-Chromatogramme einer Fullerenmischung auf der Buckyprep (links) und Buckyprep-M (rechts) (Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal; I und II stehen für verschiedene Isomere).



**Abbildung 5.8:** Vergleich der Kapazitätsfaktoren  $k'$  von Buckyrep (●) und Buckyrep-M (○) in Abhängigkeit von der Fullerenkäfiggröße  $C_n$ . Für das Fullerene  $C_{78}$  wurden die  $k'$ -Werte für zwei verschiedene Isomere ermittelt: Isomer  $C_{78}$ -I (▼ auf der Buckyrep und ▽ auf der Buckyrep-M) und  $C_{78}$ -II (▲ auf der Buckyrep und △ auf der Buckyrep-M) (vergleiche Abbildung 5.7). (Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm).

### Einfluss der stationären Phase auf den Selektivitätsfaktor

Nicht nur der Kapazitätsfaktor  $k'$ , sondern auch der Selektivitätsfaktor  $\alpha$  ist von der Chemie der stationären Phase (zum Beispiel Art des Füllmaterials, Temperatur, Molekülgröße und Form) und nicht von physikalischen Prozessen abhängig. In Tabelle 5.5 sind die Selektivitätsfaktoren benachbarter Fullerene ( $C_{76}$ ,  $C_{78}$ -I und  $C_{78}$ -II) in Toluol für Buckyrep und Buckyrep-M dokumentiert.

Aus der Tabelle 5.3 geht hervor, dass zur Isolierung der beiden  $C_{78}$ -Isomere die Buckyrep-M bevorzugt vor der Buckyrep zur Trennung eingesetzt werden sollte. Auf der anderen Seite eignet sich zur Isolierung von  $C_{76}$  die Buckyrep. Im Folgenden wird auf den Einfluss der mobilen Phase auf den Kapazitätsfaktor  $k'$  bei der Fullerenentrennung eingegangen.

**Tabelle 5.3:** Vergleich der Kapazität  $k'$  und Selektivität  $\alpha$  von Buckyprep und Buckyprep-M am Beispiel von  $C_{76}$  und von zwei  $C_{78}$ -Isomeren ( $C_{78}$ -I und  $C_{78}$ -II) (Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol).

Stationäre Phase	Kapazität $k'$			Selektivität $\alpha$	
	$C_{76}$	$C_{78}$ -I	$C_{78}$ -II	$C_{78}$ -I/ $C_{76}$	$C_{78}$ -II/ $C_{78}$ -I
Buckyprep	4,75	5,23	5,53	1,100	1,058
Buckyprep-M	2,42	2,58	2,82	1,090	1,068

### 5.3.3 Einfluss der mobilen Phase auf die Fullerentrennung

Der Kapazitätsfaktor  $k'$  wird nicht nur durch die Wahl der stationären Phase beeinflusst, sondern auch durch die Zusammensetzung der mobilen Phase. Die Wechselwirkung des gelösten Analyten mit dem Lösungsmittel spielt hierbei eine große Rolle.

Ein in der Chromatographie weit verbreiteter Index ist der Polaritätsindex  $P'$ , welcher die Polarität von Lösungsmitteln beschreibt und die von Snyder [102] empirisch ermittelte elutrope Reihe liefert. Dieser Polaritätsindex  $P'$  hat sich für die Verteilungs- und Adsorptionschromatographie als sehr nützlich erwiesen. In Tabelle 5.4 sind einige Lösungsmittel mit deren Polaritätsindizes dargestellt. Durch Mischen zweier Lösungsmittel lässt sich nahezu jeder beliebige Polaritätsindex  $P'_{AB}$  einstellen. Der Index einer Mischung zweier Eluenten kann mit der Gleichung

$$P'_{AB} = \phi_A P'_A + \phi_B P'_B \quad (5.7)$$

berechnen werden, wobei  $P'_A$  und  $P'_B$  die Polaritätsindizes der beiden jeweiligen Lösungsmittel sind und  $\phi_A$  und  $\phi_B$  ihre Volumenanteile.

**Tabelle 5.4:** Polaritätsindizes einiger gebräuchlicher Eluenten.

Lösungsmittel	Polaritätsindex $P'$
Cyclohexan	0,04
n-Hexan	0,1
Kohlenstofftetrachlorid	1,6
Toluol	2,4
Tetrahydrofuran	4,0
Acetonitril	5,8
Wasser	10,2

### **Einfluss der mobilen Phase auf den Kapazitätsfaktor**

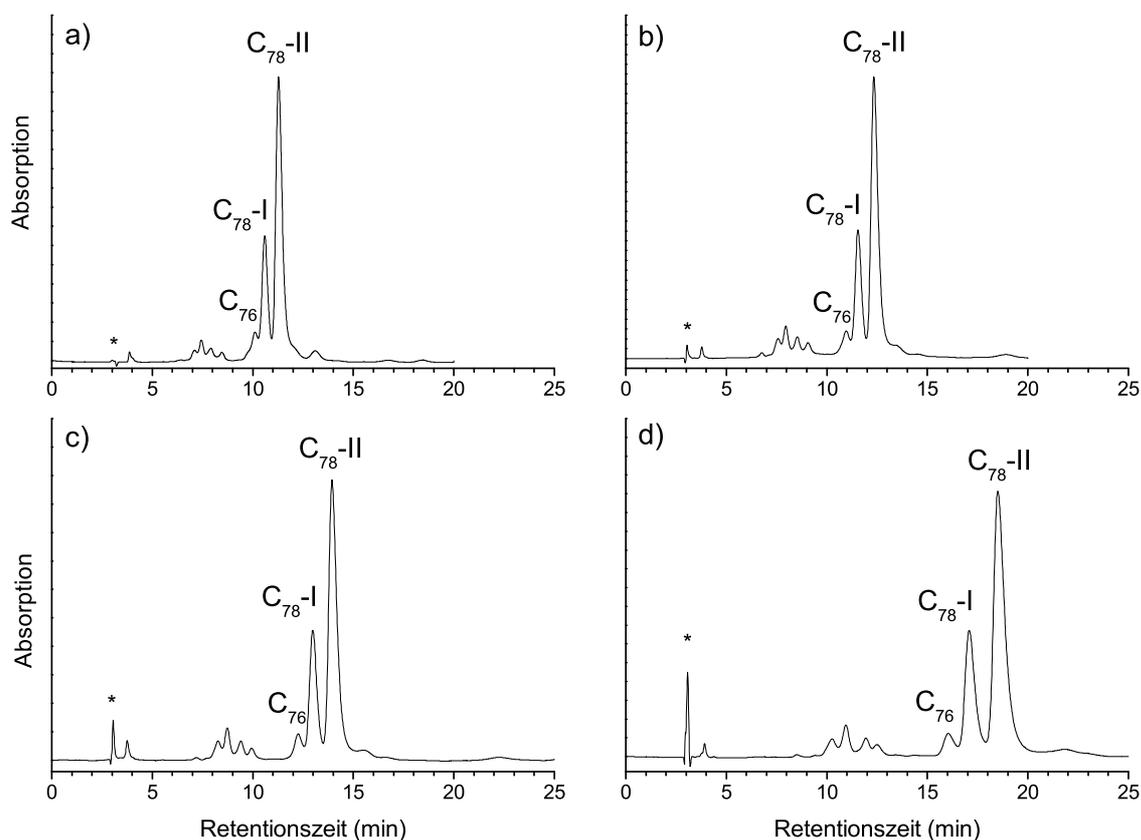
Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Eluenten-Kombinationen aus Toluol und n-Hexan für die Isolierung von Fullerenen eingesetzt. Im folgenden Kapitel wird das Elutionsverhalten von Fullerenen in Abhängigkeit von der Eluentenzusammensetzung eingegangen.

In Abbildung 5.9 sind die HPLC-Chromatogramme am Beispiel einer Mischung aus Toluol/n-Hexan als Einflussfaktor einer systematischen Änderung des Elutionsverhaltens wiedergegeben. In Abbildung 5.10 sind die  $k'$ -Werte in Abhängigkeit von der Eluentenzusammensetzung bzw. vom Polaritätsindex  $P'_{\text{Toluol/n-Hexan}}$  auf einer Buckyprep-M dargestellt. Die Änderung der Zusammensetzung des Eluenten hat nicht nur Einfluss auf den Kapazitätsfaktor  $k'$ , sondern auch auf den Selektivitätsfaktor  $\alpha$ . Der Einfluss auf  $\alpha$  wird im nächsten Kapitel beschrieben.

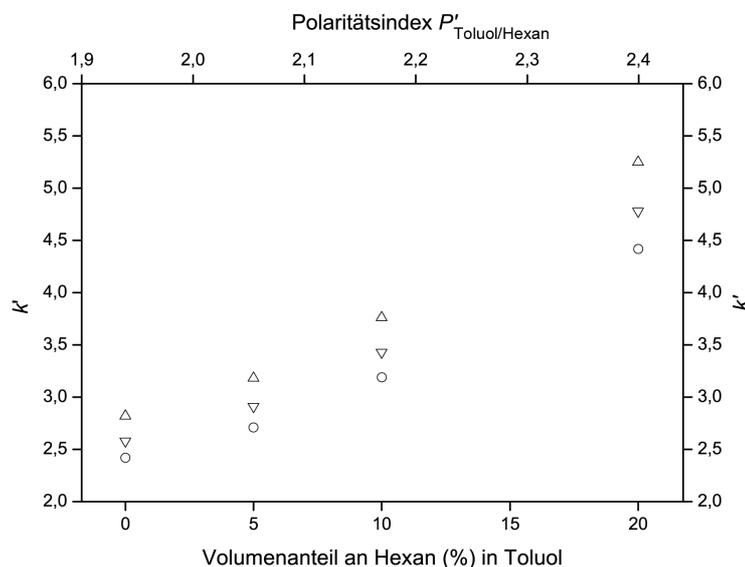
### **Einfluss der mobilen Phase auf den Selektivitätsfaktor**

Als Beispiel für den Einfluss einer Variation der mobilen Phase auf die Selektivität  $\alpha$  sind in Tabelle 5.5 Selektivitätsfaktoren benachbarter Fullerene ( $C_{76}$ ,  $C_{78}$ -I und  $C_{78}$ -II) für zwei verschiedene stationären Phasen (Buckyprep und Buckyprep-M) in

Toluol wiedergegeben. Des Weiteren sind für diese zwei Phasen die Selektivitäten  $\alpha$  für  $C_{78}\text{-I}/C_{76}$  und  $C_{78}\text{-II}/C_{78}\text{-I}$  unter Einfluss von n-Hexan aufgeführt.



**Abbildung 5.9:** Einfluss der Eluentenzusammensetzung auf die chromatographische Trennung einer Fullerenmischung am Beispiel verschiedener Toluol/n-Hexan-Mischungen: (a) Toluol ( $P'_{\text{Toluol}} = 2,4$ ), (b) Toluol + 5 % n-Hexan ( $P'_{\text{Toluol}+5\%\text{n-Hexan}} = 2,28$ ), (c) Toluol + 10 % n-Hexan ( $P'_{\text{Toluol}+10\%\text{n-Hexan}} = 2,17$ ) und (d) Toluol + 20 % n-Hexan ( $P'_{\text{Toluol}+20\%\text{n-Hexan}} = 1,94$ ) (Trennbedingungen: Buckyprep-M, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star =$  Injektionssignal).



**Abbildung 5.10:** Einfluss des n-Hexan-Anteils und Polaritätindex auf den Kapazitätsfaktor  $k'$  von  $C_{76}$  und  $C_{78}$  (Buckyprep-M, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm; die Symbole stehen für:  $\circ = C_{76}$ ,  $\nabla = C_{78}$ -I und  $\triangle = C_{78}$ -II).

**Tabelle 5.5:** Vergleich der Selektivität  $\alpha$  am Beispiel von  $C_{76}$  und von zwei  $C_{78}$ -Isomere ( $C_{78}$ -I und  $C_{78}$ -II) auf einer Buckyprep-M-Säule (BP-M) in Abhängigkeit von der Eluentenzusammensetzung (Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $1,0$  ml/min,  $303$  K).

Stationäre Phase	Eluentenzusammensetzung Toluol/n-Hexan (Vol%/Vol%)	Selektivität $\alpha$	
		$C_{78}$ -I/ $C_{76}$	$C_{78}$ -II/ $C_{78}$ -I
BP-M	100/0	1,068	1,090
BP-M	95/5	1,073	1,093
BP-M	90/10	1,077	1,095
BP-M	80/20	1,081	1,100

## 5.4 Aufbau der verwendeten HPLC

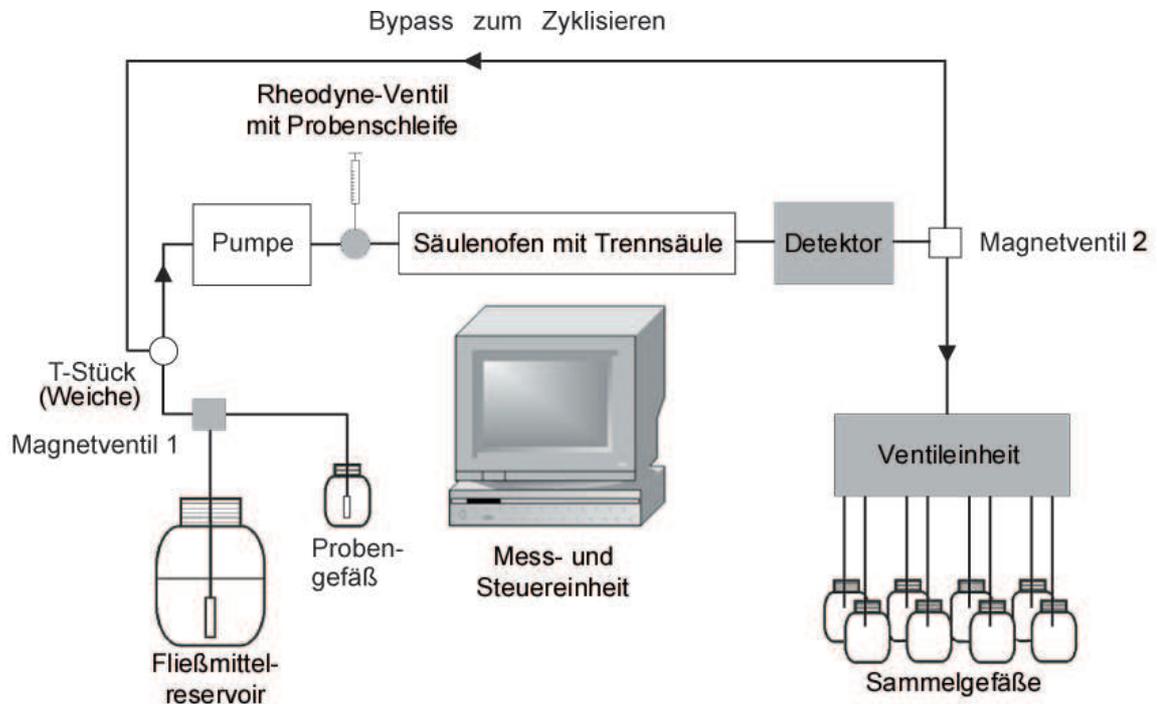
Im Allgemeinen besteht eine HPLC aus dem Fließmittelvorrat, einer Pumpeneinheit, einem Probeneinlasssystem, der Trennsäule, einem Detektor und einer Messeinheit (Abbildung 5.11). In der hier vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene HPLC-Anlagen verwendet. Für Trennungen größerer Probenvolumina (5 ml bis 20 ml) stand eine präparative HPLC-Anlage zur Verfügung (siehe Kapitel 5.4.3, Seite 92), welche durch eine analytische HPLC ergänzt (siehe Kapitel 5.4.4, Seite 92) wurde.

Für die präparative und analytische HPLC-Anlage wurde zur Steuerung der Pumpen, der Magnetventile, der Detektoren sowie der Ventileinheiten (Fraktionssammler) die Software BORWIN PDA Software (Fa. Jasco, Groß-Umstadt) verwendet [103].

Alle Fließmittel wurden vor Verwendung über ein Reagenzientableau S7210 (Fa. Sykam, Fürstenfeldbruck) mit Helium 4.6 (Fa. Westfalen, Münster) entgast. Ferner wurde für die Temperierung der Trennsäulen ein Säulenofen S4011 (Fa. Sykam, Fürstenfeldbruck; max. Temperatur: 342 K) eingesetzt. Als Fraktionssammler wurden zwei Ventileinheiten S6340 (Fa. Sykam, Fürstenfeldbruck) mit je zehn Ausgängen verwendet. Alle Fraktionen wurden in Schottflaschen (100 ml bis 1 l) mit Flaschenaufsatz-Verteiler und Hahnküken aus FEP (Fa. Bohlender GmbH, Grünsfeld) unter Lichtausschluss in einem im Verlaufe dieser Arbeit konzipierten Unterbauschrank gesammelt.

### 5.4.1 Probenfiltration

Alle Proben wurden vor der Probenaufgabe in das chromatographische System oder zur massenspektrometrischen Untersuchung über einen Spritzenfilter mit PTFE-Membran (Porengröße 200 nm, Ø 2 cm, Fa. Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe) in eine Glasspritze (Fortuna® OPTIMA® mit Luer Lock Tip, Fa. Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe) oder Kunststoffspritze (Fa. Braun Melsungen AG, Melsungen) im Argongegenstrom eingesaugt.



**Abbildung 5.11:** Aufbau der verwendeten HPLC-Anlage bestehend aus einem Fließmittelreservoir, einer Pumpeneinheit, einem Probeneinlasssystem (optional über das Rheodyne-Ventil mit Probenschleife oder über das Magnetventil 1 zur saugseitigen Injektion aus dem Probengefäß), der Trennsäule (für präparative Trennungen ausschließlich unter Verwendung einer Vorsäule; optional mit Thermostatisierung), dem Detektor und einer Ventileinheit mit Sammelgefäßen. Mittels Bypass zum Zyklisieren ist eine erneute Aufgabe nicht ausreichend getrennter Substanzen auf die Trennsäule möglich. Es muss hierzu das Magnetventil 2 geschaltet werden, wobei die Probe über das T-Stück vor der Pumpeneinheit eingeschleust wird. Grau unterlegte HPLC-Elemente kennzeichnen eine Verbindung mit der Mess- und Steuereinheit. So wird das Magnetventil 1 und die Ventileinheit gesteuert, die Betriebszustandsgröße (wie zum Beispiel Absorption) des Detektors und das Startsignal des Rheodyne-Ventils gemessen.

### 5.4.2 Probenaufgabe

Für die Probenaufgabe in die HPLC-Anlage standen zwei verschiedene Probeneinlasssysteme zur Verfügung. So wurde für alle Injektionen von bis zu 5 ml Probe ein Sechswegventil (Typ 7725, Fa. Rheodyne, Bensheim) eingesetzt. Für Injektionen ab 5 ml, wurde eine automatisierte, variable Probenaufgabe (saugseitige Injektion unter Innertgasbedingungen) über ein Magnetventil (Abbildung 5.11, Magnetventil 1) gewährleistet. Die Probe wurde hierbei direkt aus dem Probenvorratsgefäß über ein poröses Filterelement geleitet und auf die Trennsäule injiziert, während die Fließmittelansaugung unterbrochen wird. Das angesaugte Probenvolumen ist somit direkt abhängig vom eingestellten Fluss und der Dauer der Ansaugung. Die Steuerung des Magnetventils erfolgte über die Software BORWIN PDA Software der Mess- und Steuereinheit.

Da die Reihenfolge der Geräteeinheiten der HPLC-Anlagen bei den zwei verwendeten Probeneinlasssystemen nicht identisch war, sind diese in Tabelle 5.6 aufgeführt.

**Tabelle 5.6:** Gegenüberstellung der beiden eingesetzten Probeneinlasssystem für das chromatographische System.

Gerätereihefolge in Abhängigkeit vom Probeneinlasssystem:	
saugseitige Injektion	Sechswegventil
1. Fließmittelvorrat	1. Fließmittelvorrat
2. Pumpeneinheit	2. Probeneinlass
3. Probeneinlass über ein Magnetventil (Magnetventil 1, Abb. 5.11)	über ein Rheodyne-Ventil
4. Trennsäule	3. Pumpeneinheit
	4. Trennsäule

### 5.4.3 Präparative HPLC

Das präparative HPLC-System umfasste ein 10 l fassendes Fließmittelvorratsgefäß. Die Probenaufgabe erfolgte entweder über ein Magnetventil (Fa. Sykam, Fürstentfeldbruck) oder über ein Rheodyne-Ventil 7725 (Fa. Rheodyne, Bensheim), wie in Tabelle 5.6 beschrieben.

Neben einer seriellen Doppelkolbenpumpe S1121 (Fa. Sykam, Fürstentfeldbruck; Förderrate: 1 ml/min bis 40 ml/min) wurde als Detektor für die präparative HPLC ein variabler Wellenlängendetektor UVIS 200 (Wellenlängenbereich: 190 nm bis 380 nm; Fa. Linear Instruments, Fremont, CA, USA) eingesetzt.

### 5.4.4 Analytische HPLC

Das für die analytische Trennung verwendete Fließmittel wurde mit einer seriellen Doppelkolbenpumpe S1021 (Fa. Sykam, Fürstentfeldbruck; Förderrate: 0,1 ml/min bis 8,0 ml/min) mit analytischem Pumpenkopf aus einem 2,5 l fassenden Vorratsgefäß angesaugt. Die Probenaufgabe erfolgte mit einem Sechswegenventil 7725 (Fa. Rheodyne, Bensheim) mit unterschiedlich großen Probenschleifen (0,2 ml bis 5,0 ml). Ein Diodenarray-Detektor MD-1515 (Wellenlängenbereich: 190 nm bis 900 nm; Fa. Jasco, Groß-Umstadt) wurde für die analytische und semipräparative Trennung verwendet.

### 5.4.5 Zyklisierung in der HPLC

Um zwei nicht ausreichend voneinander getrennte Substanzen zu trennen, wurde auf der analytischen HPLC eine Zyklisierung durchgeführt. Unter Zyklisierung in der Chromatographie wird ein erneutes Injizieren retardierter Proben auf die stationäre Phase verstanden, was zu einer Kreisführung dieser Probe führt, welche durch einen Bypass (siehe Abbildung 5.11) realisiert wird. Bei einer gegebenen stationären Phase kann so eine Verbesserung der Auflösung zum Beispiel durch eine Erhöhung der Bodenzahl in der Säule erzielt werden (*Die Auflösung*, Kapitel 5.1, Seite 73). Durch

die Kreisführung der Probe mittels Bypass wird die Erhöhung der Bodenzahl in die Praxis umgesetzt.

### 5.4.6 Verwendete Trennsäulen

Für die Trennung von Fullerenen wurden im Rahmen dieser Arbeit vier verschiedene stationäre Phasen verwendet. Die eingesetzten stationären Phasen sind in Tabelle 5.7 aufgeführt und wurden ausschließlich in isokratischer Arbeitsweise betrieben.

**Tabelle 5.7:** Verwendete stationäre Phasen, Säulendimensionen sowie chromatographischer Einsatz unter Angabe der entsprechenden Flußraten.

Stationäre Phase	Säulendimension	HPLC	Eluentenfluss
Buckyprep	20 × 250 mm	präparativ	20 ml/min
Buckyprep-M	20 × 250 mm	präparativ	12 ml/min
Buckyprep	10 × 250 mm	semipräparativ	5 ml/min
BuckyclutcherI	10 × 250 mm	semipräparativ	3 ml/min
Buckyprep	4,6 × 250 mm	analytisch	1 ml/min
Buckyprep-M	4,6 × 250 mm	analytisch	1 ml/min
Hypercarb	4,6 × 50 mm	analytisch	0,5 ml/min

Sämtliche eingesetzten Buckyprep-Säulen sowie die präparative und analytische Buckyprep-M Säule wurden von der Fa. Nacalai Tesque Inc. (Kyoto, Japan) bezogen. Für die präparativen und semipräparativen Trennungen wurden zum Schutz vor Verunreinigungen vor den jeweiligen Säulen (Buckyprep und Buckyprep-M; Säulendimension: 10 × 20 mm bzw. 20 × 20 mm) entsprechende Vorsäulen verwendet. Die präparative und analytische Buckyprep wurde routinemäßig mit einem Toluol/1,2,4-Trichlorbenzol-Gradienten betrieben, um Verschmutzungen von der Säule zu eluieren.

Die Buckyclutcher (10 × 250 mm) stammt von der Fa. Regis (Morton Grove, USA)

und wurde ebenfalls mit einer Vorsäule (10 × 10 mm) betrieben.

In die Reihe der stationären Phasen wurde hier die Hypercarb (Fa. Thermo Electron Corporation, Dreieich) aufgenommen. Die Hypercarb wurde erstmals im Rahmen der vorliegenden Dissertation für die Festphasenextraktion von Fullerenen eingesetzt.

Um die Verschmutzung mit ungelösten Partikeln aller analytischen Trennsäulen zu verhindern, wurde ein Inline-Frittenfilter (Porengröße 2,0 µm, Fa. Valco Instruments Co. Inc., Houston, USA) verwendet.

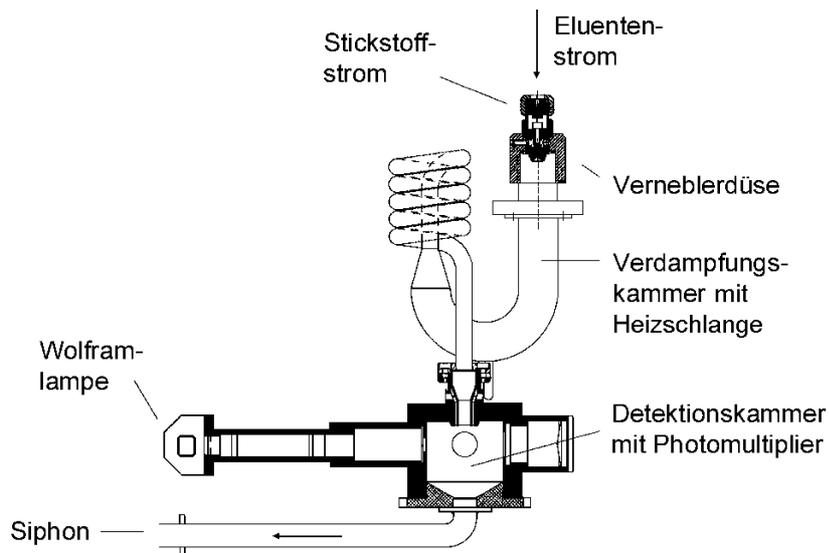
### 5.4.7 Verwendete Detektoren

Für die Detektion von Fullerenen wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Arten von Konzentrationsdetektoren eingesetzt. Neben einem variablen Wellenlängendetektor UVIS 200 (Wellenlängenbereich: 190 nm bis 380 nm, Fa. Linear Instruments, Fremont, CA, USA) wurde überwiegend ein Diodenarray-Detektor MD-1515 (Wellenlängenbereich: 190 nm bis 900 nm, Fa. Jasco, Groß-Umstadt) verwendet.

Erstmals erfolgte im Rahmen dieser Dissertation der Einsatz eines Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor (ELSD DDL31, Fa. Bischoff, Leonberg) für die Detektion von Fullerenen. Dieser universelle Detektor wurde gezielt zur Untersuchung von so genannten Pseudopeaks im HPLC-Chromatogramm eingesetzt, wo dass ein für jeden Analyten im Eluenten ein der Masse proportionales Signal erhalten wird. Der ELSD wurde hierfür mit dem DAD in Reihe geschaltet, wobei das Eluat zuerst den DAD und im Anschluss daran in den ELSD geleitet wurde.

Nachstehend wird kurz auf das Funktionsprinzip des ELSD (englisch: **Evaporative Light Scattering Detector**) eingegangen. Ein schematischer Aufbau eines Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Der Eluentenstrom wird nach der Säule durch eine Verneblerdüse in die Verdampfungskammer eingebracht. In der Verneblerdüse wird der Eluent mit Stickstoff 5.0 zu einem feinen Aerosol versprüht, wodurch feinste Nebeltröpfchen entstehen. Die Verdampfungskammer wird

durch eine Heizschlange thermostatisiert (mit regelbarer Verdampfertemperatur), in welcher die mobile Phase verdampft wird und die Probenmoleküle als Mikrotropfen mit dem Stickstoffstrom in die Detektionskammer weitergeführt werden. Das von den Mikrotropfen gestreute Licht trifft auf einen Photomultiplier, welcher in einem Winkel von  $120^\circ$  zur Wolframlampe in der Detektionskammer angebracht ist. Bei der Elution eines Peaks ändert sich nicht die Anzahl, sondern die Größe der Mikrotropfen. Da die Intensität des gestreuten Lichtes weitgehend eine Funktion der Tropfengröße ist, liefert der ELSD ein direkt masseabhängiges Signal nichtflüchtiger Substanzen [104].



**Abbildung 5.12:** Schematischer Aufbau eines Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors (ELSD) für die HPLC. In der Verneblerdüse wird der Eluentenstrom mit Stickstoff zu einem feinen Aerosol vernebelt und die Probenmoleküle mit dem Stickstoffstrom durch die Verdampfungskammer geleitet. Nach Verdampfen des Eluenten in der Heizschlange gelangen die Probenmoleküle in die Detektionskammer mit Wolframlampe. Das von den Mikrotropfen gestreute Licht trifft auf den Photomultiplier.

### 5.4.8 Betrieb der HPLC unter Schutzgasbedingungen

Alle für die HPLC eingesetzten Fließmittel wurden vor Verwendung mit Helium 4.6 (Fa. Westfalen, Münster) entgast, um so eventuell ablaufende Reaktionen von Fullerenen mit den gelösten Gasen zu unterbinden. Über Schlauchverbindungen und Gasverteilerdosen (Fa. Sykam, Fürstfeldbruck) waren die Fraktions-Sammelgefäße der HPLC-Anlage mit dem Schutzgassystem verbunden. Durch diesen Aufbau konnte ein kontinuierlicher Argonstrom durch die gesammelten Fraktionen gewährleistet werden.

Teil III

Spezieller Teil



# 6 Versuche zur Extraktion endohedraler Fullerene

## 6.1 Vorbemerkung

Der erste Schritt in der Probenvorbereitung besteht in der Extraktion der Fullerene aus dem Rohruß. Hierbei ist es für die weitere Analytik wichtig, dass neben den leeren Fullerenen auch endohedrale Fullerene in hoher Ausbeute extrahiert werden und die gelösten Fullerene in einem für die folgende Analytik geeigneten Lösungsmittel vorliegen.

Die Soxhlet-Extraktion, die für die Extraktion von Fullerenen aus Rohruß als Standard-Verfahren betrachtet werden kann, liefert gute Extraktionsausbeuten mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Die Extraktionsmethode beruht auf einer zeitintensiven Mehrfachextraktion der Rohrußmatrix von bis zu 20 h für einen der acht bis zehn für die spätere chromatographische Isolierung notwendigen präparativen Ansätze (ca. 200 mg Rohruß). Zusätzlich muss vor der chromatographischen Trennung der Schwefelkohlenstoff durch ein anderes Lösungsmittel, zum Beispiel Toluol, ersetzt werden. Die aufwendige praktische Umsetzung des Lösungsmittelwechsels des Fullerenextrakts erfolgte zu Beginn der Dissertation durch vollständiges Entfernen des Schwefelkohlenstoffs (Einengung bis zur Trockene) im konstanten Argonstrom und anschließender Aufnahme des Rückstandes in Toluol. Trotz kurzer Ultraschallbehandlung des Extrakts verbleibt bei dieser Vorgehensweise ein unlöslicher Rückstand, der die Ausbeute verringert und so die weitere Analyse systematisch verfälscht. Das Ziel der nachstehenden Untersuchungen war es sowohl die benötigte

Zeit zur Präparation der Proben zu reduzieren als auch die Bildung des unlöslichen Rückstandes zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden zwei Alternativen zur herkömmlichen Extraktion nach Soxhlet untersucht: die Mikrowellenunterstützte Extraktion (MAE) sowie die Beschleunigte Lösungsmittlextraktion (ASE).

## 6.2 Mikrowellenunterstützte Extraktion

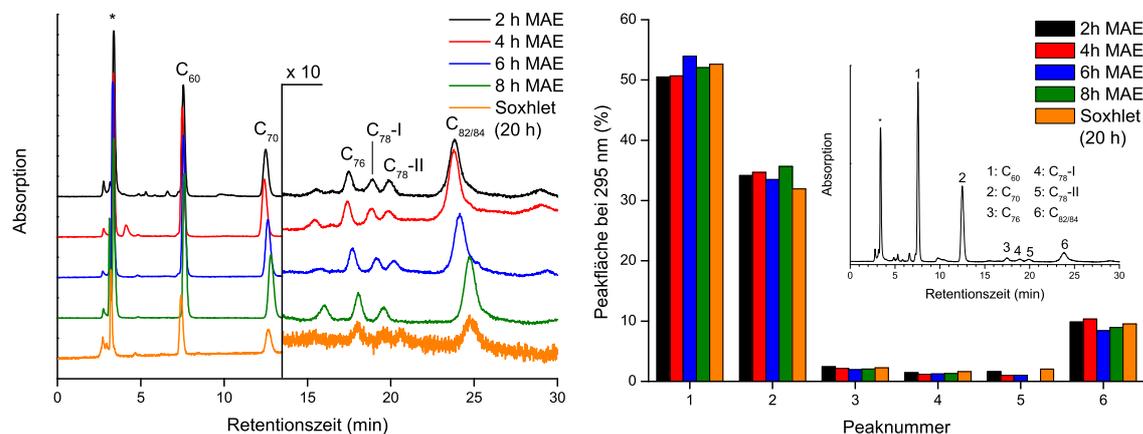
Erstmals untersuchte Youngman im Jahr 1999 die zeitabhängige Extraktion von Fullerenen aus Rohruß mittel Mikrowellenunterstützten Extraktion (MAE) mit einer Toluol-Acetonitril-Mischung als Lösungsmittel über einen Zeitraum von über 340 min [51]. Im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit wurden neben der Zeitabhängigkeit der Extraktion auch die Lösungsmittelabhängigkeit untersucht und die Ergebnisse direkt mit der herkömmlichen Soxhlet-Extraktion verglichen.

### 6.2.1 Vergleich von Extrakten aus Soxhlet- und Mikrowellenunterstützter Extraktion (MAE)

Zum Vergleich der MAE (*MARS5*, Fa. CEM GmbH, Kamp-Lintfort) mit der Soxhlet-Extraktion wurden beide Methoden mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt. Bei der MAE wurden vier verschiedene Extraktionszeiten (2 h, 4 h, 6 h und 8 h) mit jeweils 20 mg fullerenhaltigem Rohruß (endohedrale Calcium-Fullerene) bei 321 K in 10 ml Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Soxhlet-Extraktion erfolgte ebenfalls bei 321 K über einen Zeitraum von 20 h und mit ca. 100 ml Lösungsmittel.

Die gewonnenen Extrakte wurden filtriert, zur Trockene eingeeengt und in exakt 1 ml Toluol (1000  $\mu$ l Kolbenhubpipette, Fa. Eppendorf AG, Hamburg) aufgenommen. Die Charakterisierung der Extrakt-Zusammensetzung erfolgte mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie und chromatographischer Analyse. In Abbildung 6.1 (links) sind die gewonnenen HPLC-Chromatogramme der einzelnen Extraktionsdauern in der MAE und dem Soxhlet-Extrakt dokumentiert, wobei die Absorptionen

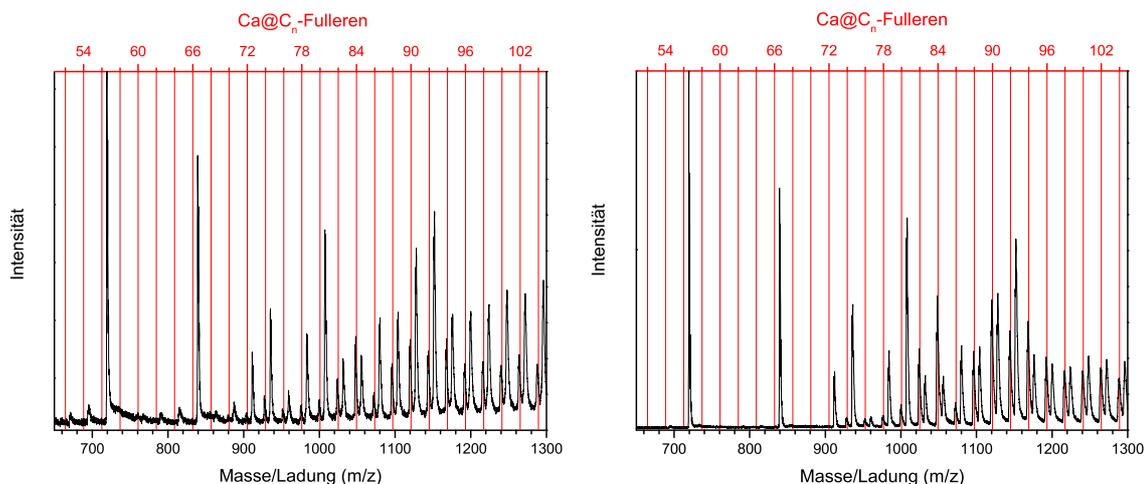
ab 13,5 min um den Faktor 10 vergrößert dargestellt sind. Zusätzlich sind in Abbildung 6.1 (rechts) die Flächenanteile der intensivsten Peaks (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295 \text{ nm}^1$ ) der entsprechenden HPLC-Chromatogramme dargestellt.



**Abbildung 6.1:** HPLC-Chromatogramme des Soxhlet-Extrakts und der MAE-Extrakte in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer und deren Zusammensetzung gemessen in Flächenprozent. Links: HPLC-Chromatogramme der Rußextrakte (Trennbedingungen: Buckyprep  $4,6 \times 250 \text{ mm}$ ,  $303 \text{ K}$ ,  $1,0 \text{ ml/min}$  Toluol;  $\star$  = Injektionssignal; die Absorptionen ab einem Wert von  $13,5 \text{ min}$  sind um den Faktor 10 vergrößert; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben). Rechts: Flächenanteile der intensivsten Peaks der entsprechenden HPLC-Chromatogramme in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer im Vergleich zum Soxhlet-Extrakt (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295 \text{ nm}$ ).

Wie in Abbildung 6.1 (rechts) ersichtlich, ist keine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung der Peakfläche festzustellen, trotzdem zeigt der Vergleich der Time-of-Flight-Massenspektren gleichwohl Unterschiede hinsichtlich der tatsächlichen Zusammensetzung (Abbildung 6.2). Wie in Tabelle 6.1 zu erkennen ist, zeigt die MAE bereits nach 2 h Extraktion eine erheblich höhere Effizienz bei der selektiven Extraktion endohedraler Fullerene ( $\text{Ca}@C_n$ ,  $n = 82, 84, > 88$ ), während

<sup>1</sup>Bei der Detektionswellenlänge von  $295 \text{ nm}$  handelt es sich um eine Standardwellenlänge zur Detektion von Fullerenen im UV-Bereich, bei welcher neben den Fullerenen auch weitere Komponenten im Eluenten detektiert werden können.



**Abbildung 6.2:** Time-of-Flight-Massenspektrum des Soxhlet- (links) und MAE-Extrakts nach 2 h (rechts). Die relativen Intensitäten der leeren und endohedraalen Fullere bezogen auf  $C_{60}$  sind in Tabelle 6.1 in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode zusammengefasst.

leere Fullere gleichmaßen gut extrahiert werden (jeweils relativ zur Intensität von  $C_{60}$ ).

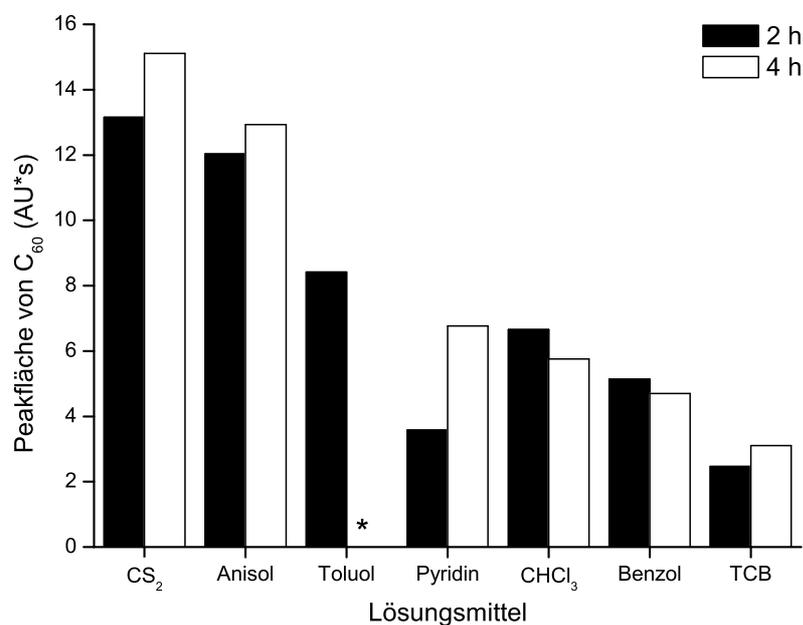
**Tabelle 6.1:** Vergleich der Ausbeuten von leeren Fullerenen ( $C_n$ ) und endohedraalen Fullerenen ( $Ca@C_n$ ) aus der Extraktion nach Soxhlet (20 h Extraktion) und MAE (2 h Extraktion) (gemessen am Intensitätsverhältniss relativ zu  $C_{60}$ ).

n	Soxhlet-Extraktion		MAE	
	$C_n/C_{60}$	$Ca@C_n/C_{60}$	$C_n/C_{60}$	$Ca@C_n/C_{60}$
70	0,83		0,67	
74		0,07		0,02
76	0,2	0,04	0,16	0,03
78	0,32	0,06	0,36	0,06
80	0,09	0,06	0,04	0,06
82	0,26	0,11	0,21	0,22
84	0,56	0,24	0,59	0,39
86	0,17	0,07	0,14	0,06
88	0,18	0,16	0,14	0,21
90	0,29	0,22	0,23	0,36
92	0,30	0,18	0,22	0,26
94	0,48	0,21	0,37	0,28
96	0,56	0,14	0,53	0,19

Die Ergebnisse zeigen somit, dass die MAE einen deutlichen Effizienzgewinn für die Extraktion endohedraaler Fullerene in Schwefelkohlenstoff erzielt. Da jedoch Schwefelkohlenstoff wie erwähnt für die direkte Probenaufgabe in das HPLC-System ungeeignet ist, wurden im Folgenden alternative Lösungsmittel untersucht.

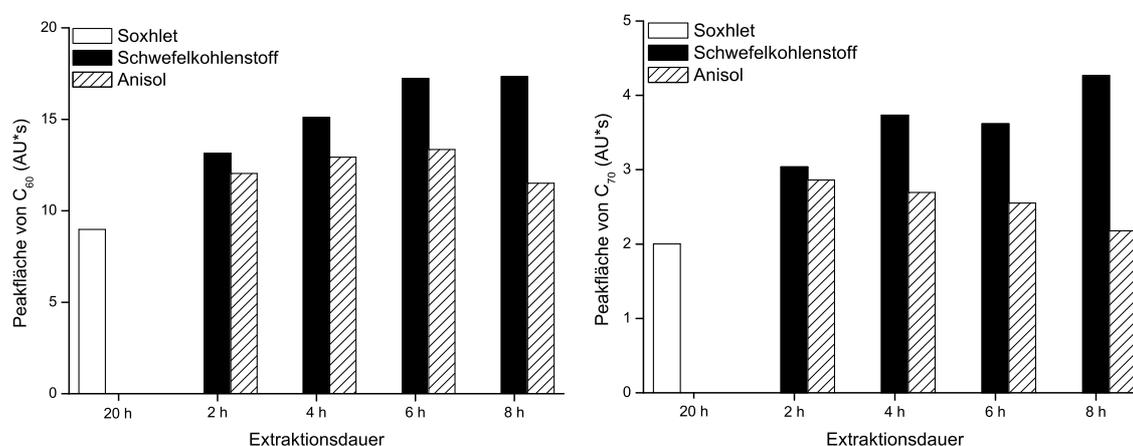
## 6.2.2 Vergleich verschiedener organischer Lösungsmittel

Die Extraktionen wurden wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben mit jeweils 10 ml Lösungsmittel durchgeführt. Die Extrakte wurden nach einer Extraktionsdauer von 2 h und 4 h gesammelt. Als Lösungsmittel wurden Anisol, Toluol, Pyridin, Chloroform, Benzol, 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) und Schwefelkohlenstoff eingesetzt. Wie in Abbildung 6.3 dargestellt, erreicht nur Anisol einen ähnlichen Wirkungsgrad wie Schwefelkohlenstoff nach jeweils 2 h und 4 h.



**Abbildung 6.3:** Mikrowellenunterstützte Extraktion von Rohruß in Abhängigkeit vom Lösungsmittels. Dargestellt ist die Peakfläche im Absorptionsmaximum für C<sub>60</sub> bei  $\lambda = 338$  nm der entsprechenden HPLC-Chromatogramme (Trennbedingungen: Buckyprep  $4,6 \times 250$  mm,  $20 \mu\text{l}$  Probe, 303 K, 1,0 ml/min Toluol; TCB = 1,2,4-Trichlorbenzol; \* = Wert nicht vorhanden).

Zur Überprüfung, inwiefern Schwefelkohlenstoff vollständig durch Anisol ersetzt werden kann, wurden weitere Untersuchungen unter Variation der Extraktionsdauer durchgeführt. Wie aus Abbildung 6.4 ersichtlich, erreicht Anisol bei 6 h Extraktionsdauer seine maximale Löslichkeit für  $C_{60}$ . Dieses Maximum liegt jedoch um ca. 25 % unter dem für Schwefelkohlenstoff ermittelten Wert. Der Ersatz von Schwefelkohlenstoff durch Anisol muss also situativ entschieden werden, je nachdem, ob die Minimierung der Gesamtprozessdauer oder die Maximierung der Ausbeute angestrebt wird.



**Abbildung 6.4:** Vergleich der Peakflächen aus der Soxhlet- und Mikrowellenunterstützten Extraktion von Rohruß in Abhängigkeit der Extraktionsdauer. Dargestellt sind die Peakflächen im Absorptionsmaximum für  $C_{60}$  bei  $\lambda = 338$  nm (links) und für  $C_{70}$  bei  $\lambda = 470$  nm aus den entsprechenden HPLC-Chromatogrammen (Trennbedingungen: Buckyprep  $4,6 \times 250$  mm,  $20 \mu\text{l}$  Probe, 303 K, 1,0 ml/min Toluol).

Aus den Untersuchungen gehen klar die Vorteile der MAE (erhöhte Selektivität gegenüber endohedralen Fullerenen in Schwefelkohlenstoff, deutlich verkürzte Extraktionsdauer) gegenüber der Soxhlet-Extraktion hervor. Bereits nach 2 h mikrowellenunterstützter Extraktion wurde eine 1,5-fache  $C_{60}$ - und  $C_{70}$ -Konzentration gegenüber dem Ergebnis einer 20-stündigen Soxhlet-Extraktion beobachtet (Abbildung 6.4). Im Vergleich zu der MAE ist die Weiterverarbeitung der Fullerenextrakte bei der Soxhlet-Extraktion trotzdem komfortabler, da in der MAE der Extrakt ge-

meinsam mit dem Ruß in einem Probenbecher vorliegt. Allerdings erscheint die Gesamtprozessdauer von  $> 2$  h immer noch optimierungsfähig. Aus diesem Grund wurde eine weitere Extraktionsmethode im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht, auf welche im nächsten Kapitel eingegangen wird.

## 6.3 Beschleunigte Lösungsmittelextraktion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) für die Extraktion von fullerenhaltigen Rohrußen eingesetzt.

Ziel dieser Untersuchung war es, die mit Schwefelkohlenstoff betriebene, langwierige Soxhlet-Extraktion zu ersetzen. Zusätzlich bestand ein großes Interesse daran, das erhaltene Fullerenextrakt möglichst schonend zu behandeln, die Gesamtextraktionsdauer zu verkürzen und Schwefelkohlenstoff durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. Durch den Austausch der Lösungsmittel wird eine direkte Probenaufgabe in das HPLC-System möglich.

Die nachstehend aufgelisteten Parameter wurden für die Extraktion von Fullerenen aus Rohruß untersucht:

- Extraktionsdauer (Kapitel 6.3.1),
- Anzahl der Extraktionszyklen (Kapitel 6.3.1),
- Extraktionsmittel (Kapitel 6.3.2),
- Extraktionstemperatur (Kapitel 6.3.2) und der
- Extraktionsdruck (Kapitel 6.3.3).

Die Untersuchung der Extraktionsdauer und die Anzahl der notwendigen Extraktionszyklen war dabei von großer Bedeutung, da diese Parameter im Wesentlichen die Gesamtdauer der Extraktion bestimmen. Des Weiteren wurde die Verwendung von

zwei verschiedenen Lösungsmitteln in aufeinander folgenden Extraktionen untersucht (Kapitel 6.3.4).

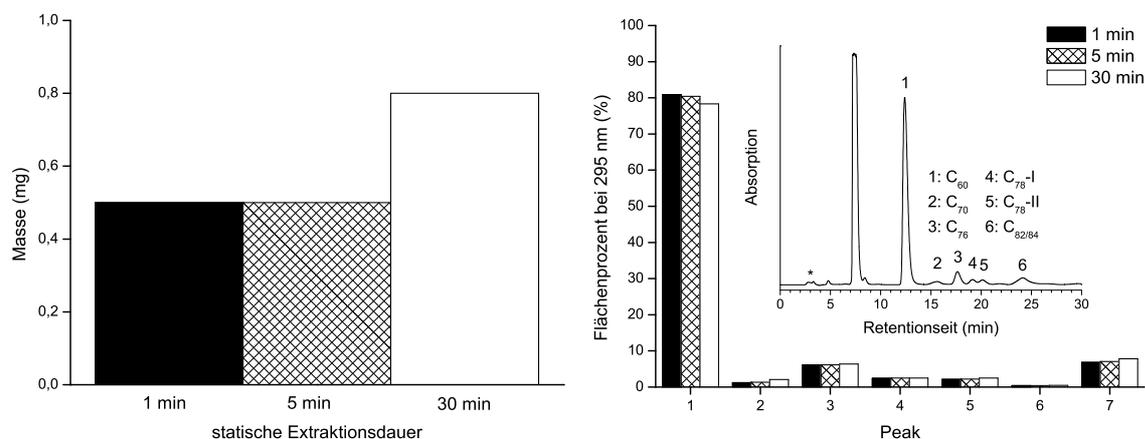
Alle Extraktionsversuche wurden an 20 mg Rohruß vorgenommen, in denen, so weit nicht anders erwähnt, neben endohedralen Barium-Fullerenen auch leere Fullerene enthalten waren. Die Rohruße wurden wie in Kapitel 3 (Seite 43) beschrieben dargestellt. Sämtliche Extraktionsversuche wurden in zwei großen Blockversuchen mit insgesamt zwei verschiedenen Rohrußmischungen (Mischung A und Mischung B) durchgeführt. Alle Extrakte wurden gesammelt, filtriert, zur Trockene eingengt und die Masse des Rückstandes bestimmt (Waage,  $d = 0,1$  mg, Fa. Sartorius AG, Göttingen). Die Rückstände wurden anschließend in exakt 1 ml Toluol (1000  $\mu$ l Kolbenhubpipette, Fa. Eppendorf AG, Hamburg) aufgenommen und deren Zusammensetzung mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie und chromatographischer Analyse charakterisiert. Eine 1 ml fassende ASE-Extraktionszelle wurde wie in Kapitel 4.4.3 (Seite 67) beschrieben befüllt. Die einzelnen Extraktionsversuche wurden programmgesteuert mit einem ASE® 200-Extraktor (Fa. Dionex, Idstein) (Abbildung 4.7, Seite 66) durchgeführt.

### **6.3.1 Einfluss der Extraktionsdauer und Anzahl der Extraktionszyklen auf die Fullerenextraktion**

#### **Extraktionsdauer**

In einem ersten Extraktionsversuch wurde die Dauer der statischen Extraktion für 20 mg Rohruß bei einer Extraktionstemperatur von 373 K und einem Druck von 100 bar in einer 1 ml fassende Extraktionszelle mit Toluol als Lösungsmittel untersucht. Die Rohruß-Extraktionen wurden je zweimal mit einer statischen Extraktionsdauer von 1 min, 5 min und 30 min wiederholt. In Abbildung 6.5 (links) sind die quantitativen Gesamtausbeuten in Abhängigkeit von der statischen Extraktionsdauer dokumentiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu den beiden kurzen Extraktionszeiten,



**Abbildung 6.5:** Ausbeute und chromatographische Analyse der erhaltenen Extrakte in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer. Links: Ausbeute aus 20 mg fullerenhaltigem Rohruß (Extraktionsbedingungen: 373 K, 100 bar, Toluol; Rohrußmischung B). Rechts: Flächenanteile der intensivsten Peaks der entsprechenden HPLC-Chromatogramme in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer im Vergleich zum Soxhlet-Extrakt (Trennbedingungen: Buckyprep  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm).

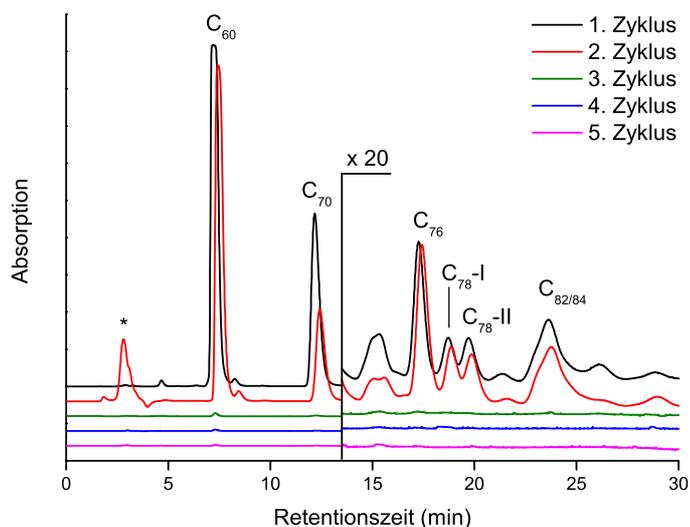
1 min und 5 min, ein deutlicher Ausbeutegewinn bei 30 min zu verzeichnen ist. Alle Extrakte wurden chromatographisch analysiert (Trennbedingungen: Buckyprep  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol); und die Peakflächen bei 295 nm der verschiedenen Extraktionszeiten sind in Abbildung 6.5 (rechts) zusammengefasst. Es läßt sich die Aussage ableiten, dass die Zusammensetzung der Extrakte in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer nicht signifikant variiert.

Aus praktischen Gründen war es nicht möglich, alle Versuche mit einer 30-minütigen Extraktionsdauer durchzuführen, da es sich bei dem ASE® 200-Extraktor um ein Leihgerät mit begrenzter Ausleihfrist handelte. Aus diesem Grund wurde eine statische Extraktionsdauer von 5 min als Standardwert für alle weiteren Extraktionen verwendet.

### Anzahl der Extraktionszyklen

Das Ziel dieser Untersuchung bestand darin, die notwendige Zyklenzahl für eine quantitative Extraktion von 20 mg fullerenhaltigem Rohruß zu bestimmen. Es wurden hierfür bariumfullerenhaltiger Rohruß 5 min bei 373 K wiederholt extrahiert, wobei jedes Extrakt separat gesammelt wurde.

Da die zur Verfügung stehende Waage nur 0,1-mg-Schritte anzeigte, war diese für die Ermittlung der Mindestzyklenzahl zu ungenau. Aus diesem Grund wurden alle gewonnenen Extrakte zur Trockene eingengt, in exakt 1 ml Toluol aufgenommen (1000  $\mu\text{l}$  Kolbenhubpipette, Fa. Eppendorf AG, Hamburg) und jeweils 50  $\mu\text{l}$  dieser Lösung auf eine analytische Buckyrep-Säule injiziert (Trennbedingungen: Buckyrep 4,6  $\times$  250 mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol). Die HPLC-Chromatogramme der einzelnen fünf Extraktionszyklen sind in Abbildung 6.6 zusammengefasst.



**Abbildung 6.6:** HPLC-Chromatogramme der Extrakte einer wiederholten Extraktion in einem ASE-Extraktor zur Untersuchung der Mindestzyklenzahl (Extraktionsbedingungen: 5 min statische Extraktion, 373 K, 100 bar; Rohrußmischung A) und anschließender chromatographischer Analyse (Trennbedingungen: Buckyrep 4,6  $\times$  250 mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol; \* = Injektionssignal; die Absorptionen ab einem Wert von 13,5 min sind um den Faktor 20 vergrößert; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben).

Obwohl nur die ersten beiden Extrakte deutliche UV-Absorptionen durch Fullere-  
ne im HPLC-Chromatogramm (Abbildung 6.6) aufweisen, wurde zur Sicherheit ein  
weiterer Extraktionszyklus hinzugefügt.

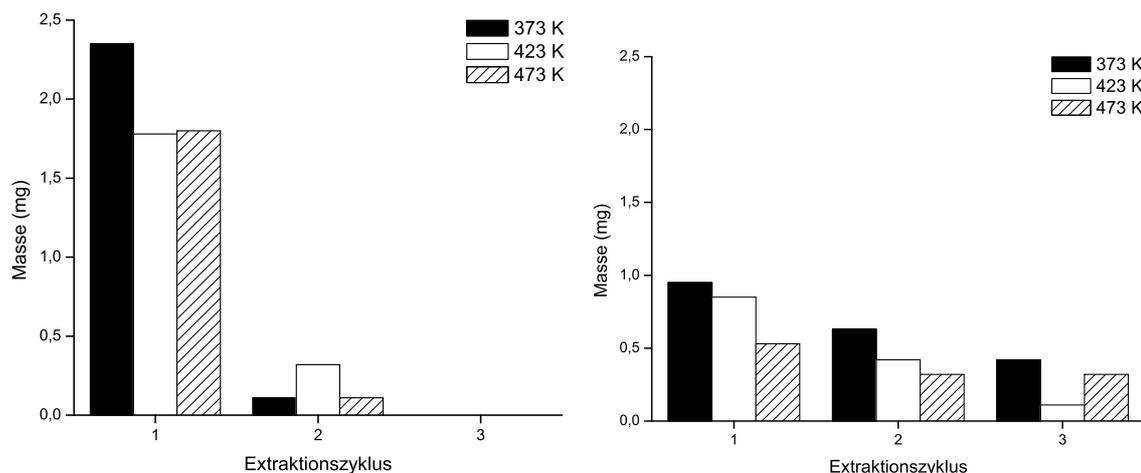
Basierend auf diesen Voruntersuchungen wurde für die weiteren Extraktionen eine  
statische Extraktionsdauer von 5 min und eine dreimalige Wiederholung des Ex-  
traktionszyklus als Standardwert festgelegt.

### 6.3.2 Einfluss der Lösungsmittel und der Extraktionstemperatur auf die Fullerenextraktion

Nachdem im vorherigen Kapitel die Extraktionsdauer und die Extraktionszeit, mit  
Toluol als Lösungsmittel, für die Extraktion von 20 mg fullerenhaltigem Rohruß  
untersucht wurden, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Extraktionsversuche  
mit unterschiedlichen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

#### Vergleich von Toluol und n-Hexan

Exemplarisch sind in Abbildung 6.7 die Extraktionsergebnisse mit Toluol (links) und  
n-Hexan (rechts) bei insgesamt drei verschiedenen Temperaturen (373 K, 423 K und  
473 K) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl dargestellt. n-Hexan stellt im Vergleich  
zu Toluol ein schlechtes Lösungsmittel für C<sub>60</sub> dar (Tabelle 4.1, Seite 51) und wird  
hier als Negativkontrolle eingesetzt. Aus Abbildung 6.7 wird ferner deutlich, dass  
mit Toluol 96 % (373 K), 85 % (423 K) bzw. 94 % (473 K) der Ausbeute in einem ers-  
ten Extraktionszyklus und weitere 4 % bis 15 % in einem zweiten Zyklus extrahiert  
werden konnte. In Übereinstimmung mit Abbildung 6.6 ist die Extraktion bereits  
nach dem zweiten Extraktionsschritt beendet, sofern Toluol als Lösungsmittel ein-  
gesetzt wird. Bei n-Hexan wird hingegen ein langsames Auswaschen der löslichen  
Bestandteile aus dem fullerenhaltigen Ruß beobachtet.



**Abbildung 6.7:** Extraktion von 20 mg fullerenhaltigem Rohruß mit Toluol (links) und n-Hexan (rechts) bei einer Extraktionstemperatur von 373 K, 423 K und 473 K in einem ASE-Extraktor (5 min statische Extraktion, 100 bar; Rohrußmischung A).

### Vergleich von Extrakten aus Soxhlet- und Beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE)

Wie bereits in Kapitel 6.1 (Seite 99) erwähnt, ist die direkte Injektion eines Schwefelkohlenstoff-Extrakts, zum Beispiel aus einer Soxhlet-Extraktion, in das chromatographische System nicht möglich und ein Lösungsmittelwechsel von Schwefelkohlenstoff gegen Toluol mit einem unlöslichen Rückstand verbunden. Da es sich bei Schwefelkohlenstoff jedoch um ein für die Fullerene sehr gutes Lösungsmittel handelt (vergleiche Tabelle 4.1, Seite 51) wurde dieses als Positivkontrolle im Vergleich der beiden Extraktionsmethoden, Soxhlet-Extraktion und ASE, eingesetzt. Da reines Toluol als mobile Phase in der HPLC eingesetzt wird und somit eine direkte Probenaufgabe der Extrakte gewährleistet war, wurde es als zweites Lösungsmittel für den Vergleich der Soxhlet- mit der beschleunigten Lösungsmittelextraktion eingesetzt.

Die verschiedenen Extraktionen wurden mit jeweils 20 mg Rohruß (Rohrußmischung A) und den soeben bezeichneten Lösungsmitteln durchgeführt. Der Schwefelkohlen-

stoff-Extrakt wurde durch eine zehnstündige Extraktion im Soxhlet-Extraktor bei 320 K erhalten, wohingegen die Extraktion mit Toluol nach einer Extraktionsdauer von 10 h bei 385 K beendet wurde. Die Extraktionen in der ASE wurden mit einer statischen Extraktionsdauer von 5 min, drei verschiedenen Temperaturen (373 K, 423 K, 473 K), 100 bar und dreimaliger Wiederholung des Extraktionszyklus durchgeführt und sind die selben wie in Kapitel 6.7, Abschnitt *Vergleich von Toluol und n-Hexan* beschrieben.

In Tabelle 6.2 sind die in Abbildung 6.7 dargestellten Ausbeuten, sowie deren Gesamtausbeuten bezogen auf 20 mg Rohruß einander gegenüber gestellt und zusammen mit den Ausbeuten aus den beiden Soxhlet-Extraktionen zusammengefasst.

**Tabelle 6.2:** Vergleich der Ausbeuten der Soxhlet-Extraktionen (Schwefelkohlenstoff und Toluol) mit der beschleunigten Lösungsmittlextraktion (1 = erstes Extrakt etc.) bezogen auf 20 mg Rohruß (Extraktionsparameter: 5 min statische Extraktion; 373 K, 423 K, 473 K; 100 bar, 3 Zyklen; Rohrußmischung A).

Methode/ Lösungs- mittel	Ausbeute bei 320 K		Ausbeute bei 385 K		Ausbeute bei 373 K		Ausbeute bei 423 K		Ausbeute bei 473 K	
	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)
Soxhlet/CS <sub>2</sub>	7,4	37,0								
Soxhlet/Toluol			1,9	9,5						
ASE/Toluol (1)					2,4	12,0	1,8	9,0	1,8	9,0
ASE/Toluol (2)					0,1	0,5	0,3	1,5	0,1	0,5
ASE/Toluol (3)					0,0	0	0,0	0	0,0	0

Wie erwartet ergibt die Soxhlet-Extraktion mit Schwefelkohlenstoff nach zehn Stunden die besten Resultate. Bei einer analogen Extraktion mit Toluol, wird verglichen zum Schwefelkohlenstoff zwar nur eine Ausbeute von 25 % (1,9 mg mit Toluol gegenüber 7,4 mg mit CS<sub>2</sub>) erhalten, jedoch steht dieser Extrakt ohne weitere Proben-

vorbereitung sofort für die weitere chromatographische Trennung zur Verfügung.

Durch einen Wechsel der Extraktionsmethode (von der Soxhlet- zur beschleunigten Lösungsmittlextraktion), verringert sich der eben beschriebene Ausbeuteverlust von Toluol gegenüber Schwefelkohlenstoff deutlich. So wird unter Einsatz eines ASE-Extraktors nach bereits 5 min statischer Extraktion bei 373 K eine Ausbeuteerhöhung um 26 % (2,4 mg mit Toluol in der ASE gegenüber 1,9 mg mit Toluol im Soxhlet-Extraktor), verglichen mit dem Toluol-Extrakt nach einer zehnstündigen Soxhlet-Extraktion, erhalten.

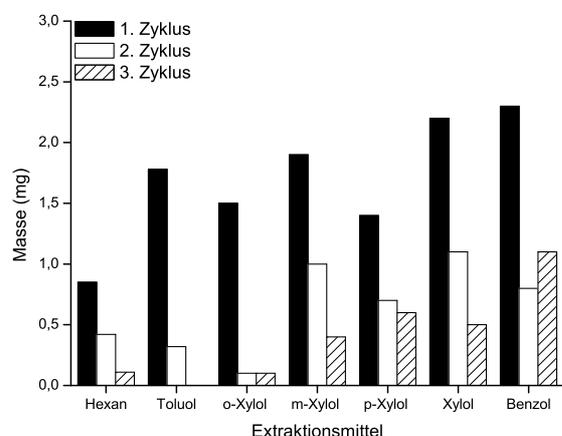
Zusätzlich wird eine Änderung der Ausbeute in Abhängigkeit der Extraktionstemperatur beobachtet. So wurden alle weiteren Versuche ausschließlich mit 373 K und 423 K durchgeführt.

### **Vergleich verschiedener aromatischer Lösungsmittel**

Neben Toluol und Benzol eignen sich für die Probenaufgabe in das chromatographische System auch die verschiedenen Xylol-Isomere bzw. deren Mischungen.

In Abbildung 6.8 (links) sind die Extraktionsausbeuten der einzelnen Extraktionszyklen mit den verschiedenen Xylol-Isomeren (o-, m- und p-Xylol) und der Xylol-Mischung, neben Toluol, Benzol und n-Hexan, dargestellt. Alle Extraktionen wurden bei 373 K und 423 K mit einer statischen Extraktionsdauer von 5 min bei 100 bar durchgeführt. In Abbildung 6.8 (rechts) ist zusätzlich die Gesamtausbeute aus drei Extraktionszyklen in mg und % (bezogen auf 20 mg Rohruß) wiedergegeben. So fällt die Gesamtextraktionsausbeute des Xylols um 81 % und des Benzols um 100 % höher aus als die mit Toluol.

Aufgrund der Einstufung von Benzol als krebserzeugende Substanz wird für künftige Extraktionen ausschließlich die Xylol-Mischung empfohlen. Zusätzlich wurden alle in Abbildung 6.8 zusammengefassten Versuche bei einer Extraktionstemperatur von

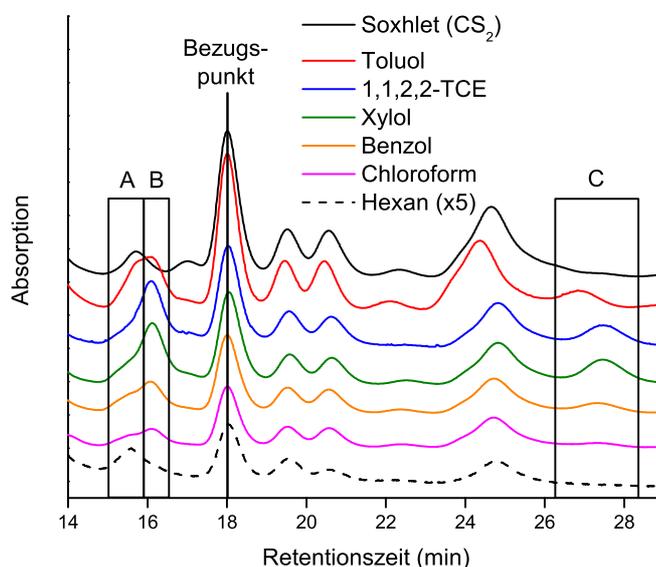


Lösungsmittel	Gesamtausbeute	
	(mg)	(%)
n-Hexan	1,4	6,9
Toluol	2,1	10,5
o-Xylol	1,7	8,5
m-Xylol	3,3	16,5
p-Xylol	2,7	13,5
Xylol	3,8	19,0
Benzol	4,2	21,0

**Abbildung 6.8:** Extraktion von 20 mg fullerenhaltigem Rohruß bei einer Extraktionstemperatur von 423 K in verschiedenen Lösungsmitteln in einem ASE-Extraktor (5 min statische Extraktion, 100 bar; Rohrußmischung A). Links: Ausbeute in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und Extraktionszyklus. Rechts: Gesamtausbeute nach drei Extraktionszyklen bezogen auf 20 mg Rohruß.

423 K wiederholt und eine nahezu gleiche Ausbeute in Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet.

Alle gewonnenen ASE-Extrakte wurden darüber hinaus einer chromatographischen Analyse unterzogen und die erhaltenen HPLC-Chromatogramme mit dem aus einer Schwefelkohlenstoff-Soxhlet-Extraktion gewonnenen Extrakt verglichen. Bei allen im ASE-Extraktor gewonnenen Extrakten ist im Vergleich zum Soxhlet-Extrakt ein deutlicher Unterschied in den HPLC-Chromatogrammen zu erkennen (Abbildung 6.9). Bei dem Peak zwischen 15 min und 17 min ist in Abhängigkeit vom Lösungsmittel eine Änderung der Peakform zu beobachten. In Abbildung 6.9 sind zwischen 12 min und 17 min zwei Bereiche, A und B, eingezeichnet. Zusätzlich ist zwischen 26 min und 29 min ein deutlicher Zusatzpeak bei einigen Extrakten zu erkennen (Abbildung 6.9, Bereich C). Aufgrund des geringen injizierten Probenvolumens von 50  $\mu\text{l}$  war die Charakterisierung dieser Peaks jedoch nicht möglich.



**Abbildung 6.9:** HPLC-Chromatogramme der fullerenhaltigen Rußextrakte (Trennbedingungen: Buckyprep  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol; \* = Injektionssignal; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben; Rohrußmischung A; zum besseren Vergleich wurden alle Chromatogramme am Bezugspunkt (18,05 min) ausgerichtet; zur Beschreibung der Bereiche A bis C siehe Text; 1,1,2,2-TCE = 1,1,2,2-Tetrachlorethen).

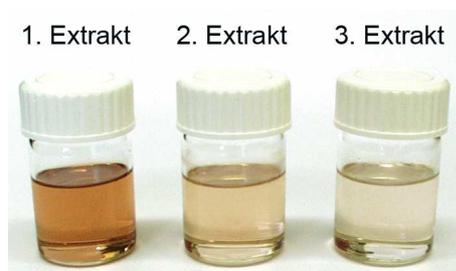
Bei dem Schwefelkohlenstoff-Extrakt aus dem Soxhlet-Extraktor sowie beim n-Hexan-Extrakt aus der ASE eluiert ausschließlich im Bereich A zwischen 15 min und 16 min ein Peak. Alle anderen Lösungsmittel weisen einen Hauptpeak bei größerer Retentionszeit im Bereich B und eine Schulter im Bereich A auf. Xylol steht in der Abbildung 6.9 exemplarisch für sämtliche untersuchten Xylol-Isomere sowie deren Isomeren-Mischung. So weisen o-, m-, p-Xylol und die Xylol-Mischung ein annähernd gleiches HPLC-Chromatogramm auf. Ausschließlich bei Toluol ist eine Absorption über den gesamten Bereich zwischen 15 min und 17 min zu beobachten.

Der beobachtete Effekt weist auf eine selektive Extraktion von Fullerenen (endohedrale oder leere Fullere) in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel hin. Weitere Untersuchungen in diesem Umfeld erscheinen sinnvoll. Exemplarische Un-

tersuchungen sind in Kapitel 6.3.4 dargestellt.

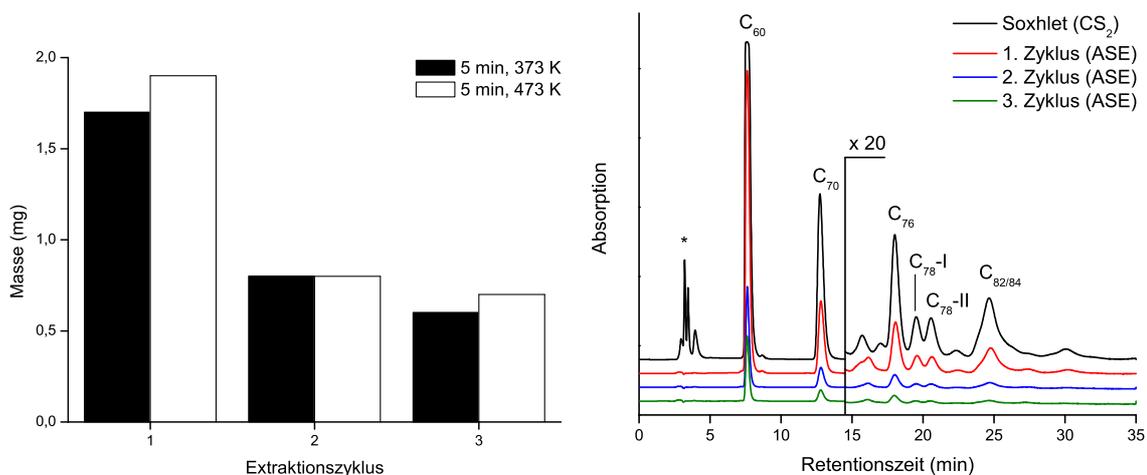
### Chloroform – ein ungewöhnliches Lösungsmittel für Fullerene

Bisher wurde, wie von [44, 45] gezeigt, Chloroform ähnlich wie *n*-Hexan als schlechtes Lösungsmittel für C<sub>60</sub> eingestuft (vergleiche Tabelle 4.1, Seite 51). Unter ASE-Bedingungen zeigte jedoch auch Chloroform (wie *n*-Hexan, vergleiche Kapitel 6.3.2, *Vergleich von Toluol und n-Hexan*, Seite 109) eine gute Löslichkeit von Fullerenen (Abbildung 6.10).



**Abbildung 6.10:** Photographie der gesammelten Chloroform-Extrakte am Ende eines jeden ASE-Zyklus (Extraktionsparameter: 5 min statische Extraktion, 373 K, 100 bar, 3 Zyklen; Rohrußmischung A).

In Abbildung 6.11 (links) sind die Ausbeuten in Abhängigkeit vom Extraktionszyklus bei 373 K und 423 K wiedergegeben. Unabhängig von der Extraktionstemperatur (373 K (423 K)) wurden mit dem ersten Extrakt 55 % (56 %), im zweiten Extrakt 26 % (2,4 mg mittels ASE vs. 1,9 mg mittels Extraktion nach Soxhlet) und im dritten Extrakt 19 % (21 %) der extrahierten Masse von insgesamt 3,1 mg bei 373 K bzw. 3,4 mg bei 423 K ausgetragen. Im rechten Teil der Abbildung 6.11 sind die HPLC-Chromatogramme der in der ASE gewonnenen Extrakte (Abbildung 6.10) gemeinsam mit dem aus der mit Schwefelkohlenstoff betriebenen Soxhlet-Extraktion abgebildet. Im Wesentlichen sind alle Substanzpeaks des Kontroll-Chromatogramms (Soxhlet, schwarze Spur in Abbildung 6.11, rechts) in den Extrakten der verschiedenen Extraktionszyklen der ASE vertreten.



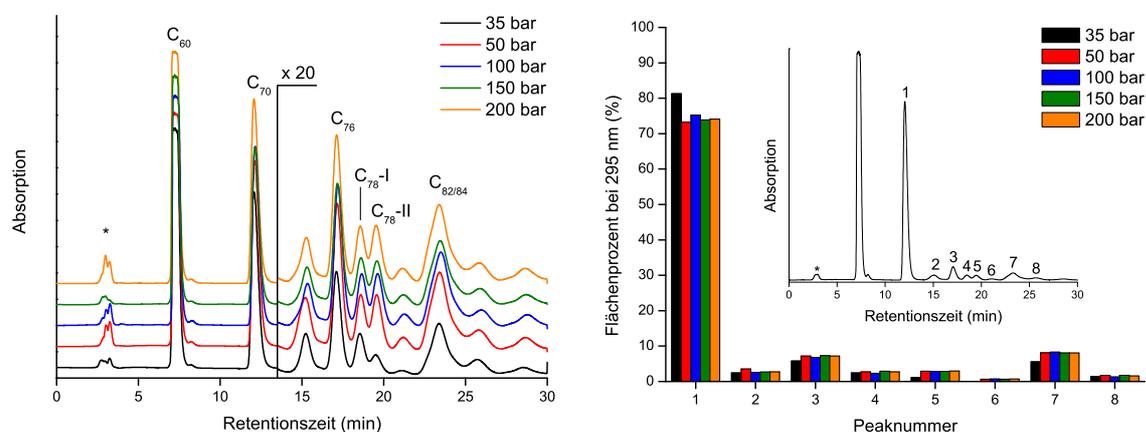
**Abbildung 6.11:** Vergleich von Soxhlet- und ASE-Extrakten unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel (Extraktionsparameter: 5 min statische Extraktion, 373 K und 423 K, 100 bar, 3 Zyklen; Rohrußmischung A). Links: Ausbeute in Abhängigkeit vom Extraktionszyklus. Rechts: HPLC-Chromatogramme der gewonnenen Rußextrakte (Trennbedingungen: Buckyprep 4,6 × 250 mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol; \* = Injektionssignal; die Absorptionen ab einem Wert von 14,5 min sind um den Faktor 20 vergrößert; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben).

### 6.3.3 Einfluss des Extraktionsdrucks auf die Fullerenextraktion

Neben Extraktionsdauer, Anzahl der Extraktionszyklen und Variation des Lösungsmittels wurde als weiterer Punkt der Einfluss des Drucks während der statischen Extraktion auf den Extrakt untersucht.

Alle Extraktionen wurden an 20 mg fullerenhaltigem Rohruß (Rohrußmischung B) mit Schwefelkohlenstoff bei 295 K und 313 K 5 min lang vorgenommen. Die derart gewonnenen Extrakte wurden anschließend chromatographisch analysiert (Abbildung 6.12, links) und ihre Zusammensetzung über die Peakfläche der entsprechenden HPLC-Chromatogramme bestimmt (Abbildung 6.12, rechts). Hierbei unterscheiden sich sowohl die HPLC-Chromatogramme als auch deren Zusammensetzung bei 295 K und 313 K bei den entsprechenden Extraktionsdrücken nicht.

In Abbildung 6.12 (links) ist lediglich das HPLC-Chromatogramm bei 35 bar verschieden von den Ergebnissen bei anderen untersuchten Drücken. So ist bei einer Retentionszeit von ca. 20 min (Peaknummer 5 und 6, laut Beschriftung in der rechten Abbildung) eine geschwächte UV-Absorption der Peaks, Nummer 6 und Nummer 7, zu erkennen. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch bei der Zusammensetzung dieses Extrakts in Abbildung 6.12 (rechts) wider. So ist speziell bei Peaknummer 5 eine um 62 % geringere Ausbeute zu verzeichnen. Diese veränderte Zusammensetzung (bei 35 bar) ist auch leicht an dem wesentlich größeren Flächenprozentanteil in Peak 2 abzulesen.



**Abbildung 6.12:** HPLC-Chromatogramme der Extrakte in Abhängigkeit vom Druck während der Extraktion im ASE-Extraktor (Extraktionsparameter: 5 min statische Extraktion, 295 K, 1 Zyklus, Schwefelkohlenstoff; Rohrußmischung B). Links: HPLC-Chromatogramme der Rußextrakte (Trennbedingungen: Bucky-prep  $4,6 \times 250$  mm,  $200 \mu\text{l}$  Extrakt, 303 K,  $1,0 \text{ ml/min}$  Toluol; \* = Injektionssignal; die Absorptionen ab einem Wert von 13,5 min sind um den Faktor 20 vergrößert; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben). Rechts: Extrakt-Zusammensetzung bei 295 nm in Abhängigkeit vom Extraktionsdruck.

Die Ergebnisse belegen eindeutig die in Kapitel 4.3.4 (Seite 61) postulierten Zusammenhänge zwischen Druck und Eindringfähigkeit des Lösungsmittels in die Rußpartikel.

### 6.3.4 Untersuchungen zur zweistufigen Extraktion

Wie in Abschnitt *Toluol und n-Hexan* auf Seite 109 gezeigt, löst n-Hexan überraschend gut Fullerene unter ASE-Bedingungen. Die zusätzliche Selektivität gegenüber leeren Fullerenen kann für spezielle Anwendungen ausgenutzt werden. So besteht für die Probenaufgabe in ein HPLC-System ein großes Interesse darin, nur die Fullerene zu injizieren, welche anschließend isoliert werden sollen. Durch eine Vorextraktion des Rohrußes mit n-Hexan wird so eine Anreicherung endohedraaler Fullerene im Extrakt möglich.

Da bei einem ASE-Extraktor ein Lösungsmittelwechsel zum Beispiel von n-Hexan zu Toluol sehr leicht praktisch umgesetzt werden kann, eignet sich dieses Verfahren hervorragend für die Extraktion einer Probe mit verschiedenen Lösungsmitteln. Diese Aussage wird nachstehend an verschiedenen Beispielen demonstriert.

#### Vorabtrennung von leeren Fullerenen

In einem ersten Versuch wurde n-Hexan zum Abtrennen von leeren Fullerenen aus einem fullerenhaltigen Rohruß eingesetzt. Es wurden hierfür 20 mg Rohrußmischung B, wie in Tabelle 6.3 beschrieben, zunächst mit n-Hexan und anschließend mit einem weiteren Lösungsmittel extrahiert. Für die Extraktion mit Xylol (Siedebereich 410 K bis 413 K) und Toluol (Siedepunkt 384 K) wurde eine Extraktionstemperatur von 473 K gewählt.

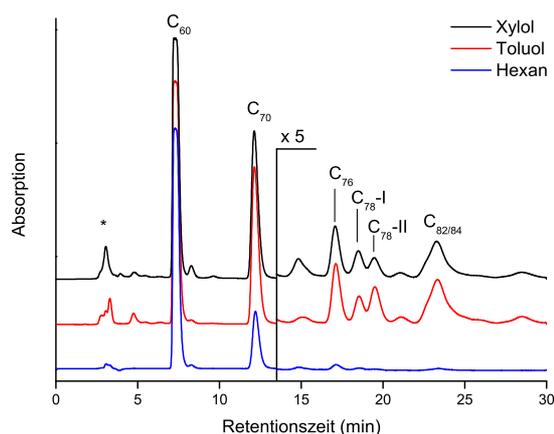
Die HPLC-Chromatogramme der n-Hexan-, Toluol- und Xylol-Extrakte sind in Abbildung 6.13 zusammengefasst. In Abbildung 6.14 ist das Time-of-Flight-Massenspektrum des n-Hexan-Extrakts dokumentiert. Als intensivste Massenpeaks sind die leeren Fullerenen,  $C_{60}$  ( $m/z = 721$ ),  $C_{70}$  ( $m/z = 841$ ),  $C_{76}$  ( $m/z = 913$ ),  $C_{78}$  ( $m/z = 937$ ),  $C_{82}$  ( $m/z = 985$ ) und  $C_{84}$  ( $m/z = 1009$ ) zu erkennen. Daneben wurde bei einer Masse von  $m/z = 1026$  ein kleiner Peak für  $Ba@C_{74}$  mit einem Intensitätsverhältnis von  $Ba@C_{74}/C_{60}$  von 0,02 detektiert.

Die Time-of-Flight-Massenspektren des in der zweiten Extraktion gewonnenen Toluol-

**Tabelle 6.3:** Lösungsmittel und Extraktionsparameter der einzelnen Extraktionsschritte der zweistufigen Extraktion mittels ASE.

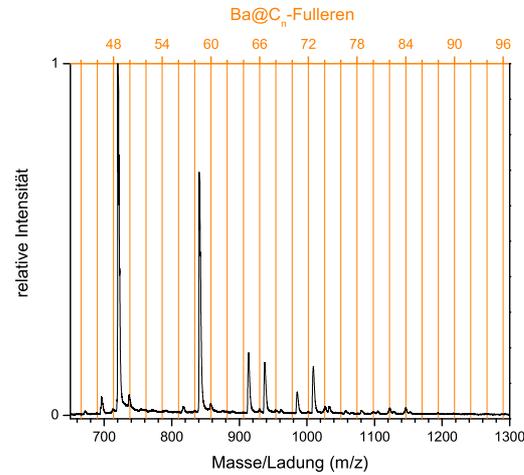
Lösungsmittel	Extraktion	Extraktionsparameter	TOF-MS Spektrum
n-Hexan	1	313 K, 1 min, 100 bar	Abbildung 6.14
Toluol	2	473 K, 5 min, 100 bar	Abbildung 6.15
Xylol	2	473 K, 5 min, 100 bar	Abbildung 6.15

und Xylol-Extrakts sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Es wurde hierbei ein Ba@C<sub>74</sub>/C<sub>60</sub>-Verhältnis der Intensitäten für Toluol von 0,20 und für Xylol von 0,09 ermittelt. Daraus folgt, dass sich Ba@C<sub>74</sub> in Toluol deutlich besser löst als in Xylol.

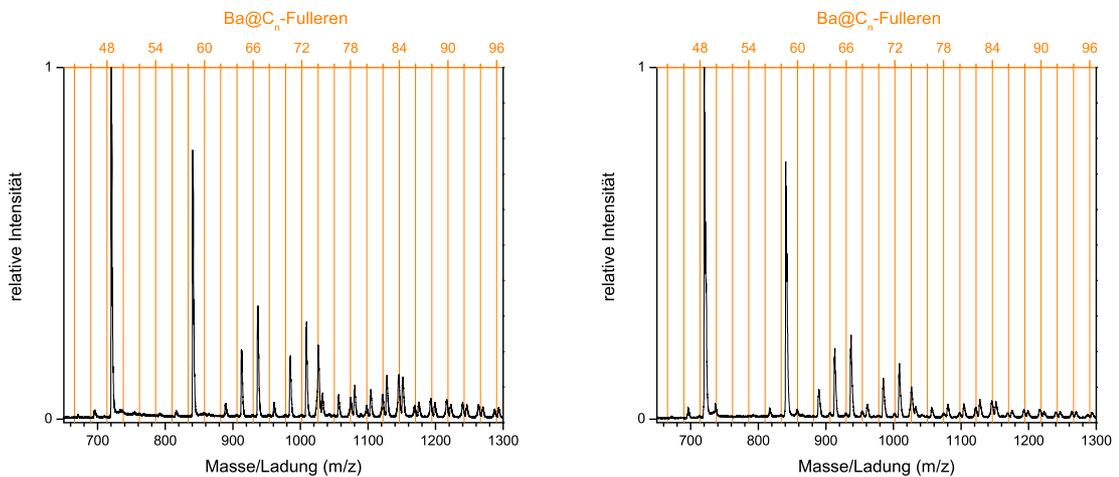


**Abbildung 6.13:** HPLC-Chromatogramme der gesammelten n-Hexan-, Toluol- und Xylol-Extrakte nach einer ASE-Extraktion (Extraktionsbedingungen: siehe Tabelle 6.3; Trennbedingungen: Buckyprep 4,6 × 250 mm, 303 K, 1 ml/min Toluol, 200 µl Probe, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal; die Absorptionen ab einem Wert von 13,5 min sind um den Faktor 5 vergrößert; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben).

Für eine chromatographische Isolierung von Ba@C<sub>74</sub> sollte daher besser von einem Toluol-Extrakt ausgegangen werden (vergleiche hierzu Kapitel 7.3, *Extraktion von Eu@C<sub>72</sub>*, Seite 129).



**Abbildung 6.14:** Time-of-Flight-Massenspektrum des n-Hexan-Extrakts aus einem ASE-Extraktor mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Ba@C<sub>n</sub>-Fullerene (orange Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

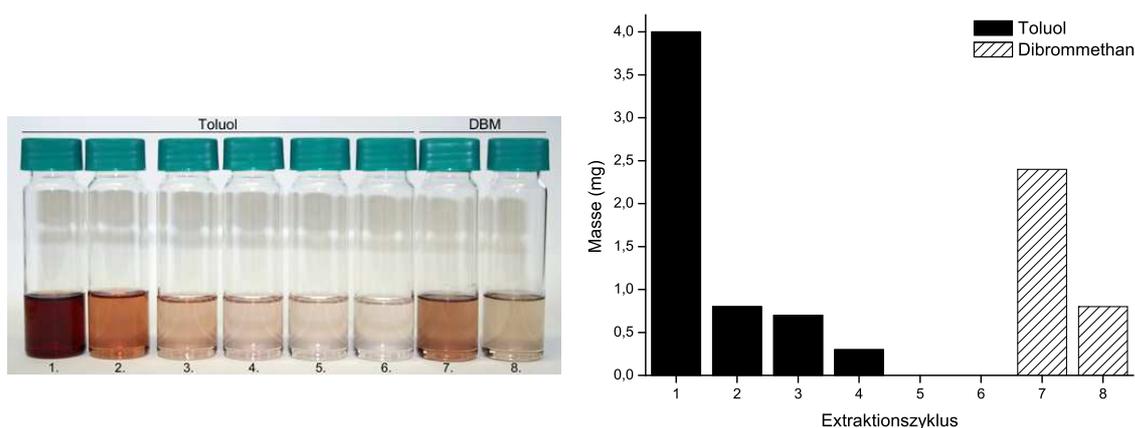


**Abbildung 6.15:** Time-of-Flight-Massenspektrum des Toluol- (links) und Xylol-Extrakts aus einem ASE-Extraktor unter identischen Messbedingungen mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Ba@C<sub>n</sub>-Fullerene (orange Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

### Nachextraktion eines Rohrußes

In einem zweiten Experiment innerhalb des Kapitels *Untersuchungen zur zweistufigen Extraktion* wurde die Möglichkeit der Nachextraktion eines Rohrußes mit einem zweiten Lösungsmittel mit dem Ziel einer Ausbeutesteigerung untersucht.

Es wurden hierfür 50 mg fullerenhaltiger Rohruß (Rußmischung B) innerhalb einer sechsfachen Wiederholung des Extraktionszyklus mit Toluol sowie einer zweimaligen Extraktion mit Dibrommethan unterzogen. Die Extraktionen wurden in allen Fällen mit einer statischen Extraktionsdauer von 5 min, bei 373 K und 100 bar durchgeführt. In Abbildung 6.16 sind die erhaltenen Extrakte photographisch festgehalten und die Ausbeuten in Abhängigkeit vom Extraktionszyklus aufgetragen.



**Abbildung 6.16:** Lösungsmittelabhängige Extraktion im ASE-Extraktor. Links: Photographie der gesammelten Toluol- (Extrakt 1 bis 6) und Dibrommethan-Extrakte (DBM, Extrakt 7 und 8). Rechts: Ausbeute in Abhängigkeit vom Extraktionszyklus.

In Abbildung 6.16 ist die Zunahme der Ausbeute, bedingt durch den Lösungsmittelwechsel, sehr deutlich zu erkennen. Nach der Time-of-Flight-Massenspektrometrie finden sich in den Toluol-Extrakten neben leeren Fullerenen auch endoherale Barium-Fullerene, wohingegen ausschließlich leere Fullerene in den Dibrommethan-Extrakten detektiert werden. Die chromatographische Untersuchung der einzelnen Extrakte spiegelt die Ausbeute in Abhängigkeit vom Extraktionszyklus, wie in Abbildung 6.16

(rechts) gezeigt, wider.

## 6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Aufbauend auf den Vorüberlegungen zu den Schwächen der Soxhlet-Extraktion wurde im vorangehenden Kapitel gezeigt, dass bei der Mikrowellenunterstützten Extraktion (MAE) mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel eine deutliche Effizienzsteigerung bei der Extraktion endohedraaler Fullerene sowie eine Erhöhung der C<sub>60</sub>- und C<sub>70</sub>-Konzentration um 50 % gegenüber der Methode nach Soxhlet (20 h Extraktion) erzielt werden. Zusätzliche Untersuchungen ergaben, dass Anisol einen möglichen Ersatz für Schwefelkohlenstoff darstellt, mit welchem immerhin 75 % der Ausbeute an C<sub>60</sub> relativ zur Extraktion mit Schwefelkohlenstoff nach 6 h realisiert werden kann, bei gleichzeitig deutlicher Vereinfachung in der Handhabung der Methode.

Die hier dokumentierten Effizienzsteigerungen bei der Extraktion von Fullerenen aus Rohruß mittels Mikrowellenunterstützter Extraktion im Vergleich zur zeitintensiven Soxhlet-Extraktion stimmen gut mit den bisher einzigen veröffentlichten Ergebnissen von Youngman [55] hinsichtlich Ausbeuteerhöhung für C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> mit einer Toluol/Acetonitril-Mischung überein.

Die Extraktionsuntersuchungen mit der Beschleunigten Lösungsmittelextraktion (ASE) zeigten, dass sich eine Erhöhung der Ausbeute von 100 % im Soxhlet-Extraktor auf 126 % im ASE-Extraktor mit Toluol als Lösungsmittel bereits nach nur einem Prozent der Extraktionsdauer (5 min statt 10 h) ergibt. Ferner wurde gezeigt, dass eine deutliche Steigerung der Ausbeute beim Übergang von 5 min statischer Extraktion auf 30 min möglich ist. Hieraus folgt, dass die Extraktionsdauer weiter optimiert werden muss, bevor ein abschließender Vergleich mit den aus der Soxhlet-Extraktion gewonnenen Absolutmassen erfolgen kann.

Ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur zur Beschleunigten Lösungsmittel-

extraktion (ASE) ist nicht möglich, da diese erstmals im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Fullerenextraktion verwendet wurde, d. h. keine Ergebnisse in der Literatur vorliegen.

Nachdem klar gezeigt wurde, dass sowohl die Mikrowellenunterstützte Extraktion (MAE) wie auch die Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) dem Standard-Verfahren nach Soxhlet überlegen sind, soll hier kurz ein Vergleich der beiden Methoden angestellt werden. Um die Vorteile der Methoden herauszuarbeiten ist jedoch nicht nur auf die Effizienz bei der Ausbeute einzugehen, speziell hinsichtlich der Extraktionsfähigkeit für endohedrale Fullerene, sondern auch die praktische Handhabung zu berücksichtigen. Da die Untersuchungen der beiden Extraktionsmethoden jedoch mit unterschiedlichen Rohrußmischungen und in unterschiedlichen Stadien dieser Arbeit vorgenommen wurden, können die Vergleiche von Effizienz und Selektivität gegenüber endohedralen Fullerenen hier noch nicht korrekt eingestuft werden. Es wird daher an dieser Stelle auf die weitere Diskussion verzichtet und auf den identifizierten weiteren Forschungsbedarf (Kapitel 10.2, Seite 227) verwiesen.

Bezüglich der Handhabung weist die Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) jedenfalls deutliche Vorteile gegenüber der Mikrowellenunterstützten Extraktion (MAE) auf, welche sind:

- Die Auswahl des Extraktionsmittels ist gegenüber der Mikrowellenunterstützten Extraktion stark vereinfacht, da dieses nicht die Mikrowellenenergie absorbieren und in Form von Wärme an andere Moleküle im System übertragen können muss.
- Der Fullerenextrakt liegt bei der Beschleunigten Lösungsmittelextraktion nach der Extraktion getrennt vom Ruß vor und kann ohne lange Abkühlphase direkt weiterverarbeitet werden.
- Ferner ist eine sehr leichte praktische Umsetzung einer wiederholten Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln mit der Beschleunigten Lösungsmittelextraktion möglich.

- Die gesamte Probenextraktion, vom Befüllen der Extraktionszelle mit Extraktionsmittel bis hin zum filtrierten Extrakt, erfolgt bei der Beschleunigten Lösungsmittlextraktion unter Stickstoff als Schutzgas, welches bei der Mikrowellenunterstützten Extraktion nicht gewährleistet ist aufgrund der fehlenden Schutzgasvorrichtung des Extraktors.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass die Extraktion von fullerenhaltigem Rohruß mit der Beschleunigten Lösungsmittlextraktion (ASE) deutlich komfortabler durchzuführen ist als mit der Mikrowellenunterstützten Extraktion (MAE), eine abschließende Bewertung der Vorteile setzt jedoch weitere Untersuchungen voraus. Festzuhalten ist jedoch, dass beide Methoden das Potential besitzen die Soxhlet-Extraktion als Standard-Verfahren abzulösen.

# 7 Isolierung endohedraaler Fullerene

## 7.1 Vorbemerkungen

Wie in der *Einleitung* (Seite 9) bereits erwähnt, ist die chromatographische Trennung von Fullerenen sehr schwierig und zeitaufwendig. Die Schwierigkeit der Isolierung von endohedralen Fullerenen hat vor allem drei Gründe: Erstens liegen die endohedralen Fullerene nur in geringen Mengen neben den leeren Fullerenen wie  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  bis  $C_{84}$  (als Hauptbestandteile) im Extrakt vor. Die damit einhergehende schwache UV-Absorption erschwert eine Lokalisierung derselben im HPLC-Chromatogramm deutlich. Erst durch die Aufkonzentrierung einzelner gesammelter Fraktionen und erneute chromatographische Trennung, Fraktionierung und erneute Aufkonzentrierung wird eine eindeutige Zuordnung des Retentionsbereichs eines endohedralen Fullerenens möglich. Zweitens sind im HPLC-Chromatogramm eines Fullerenextrakts häufig Überlagerungen endohedraaler Fullerene mit anderen Fullerenen (leeren sowie endohedralen Fullerenen) zu beobachten. Drittens kommt noch die Anwesenheit verschiedener endohedraaler Fulleren-Isomere hinzu, die eine eindeutige Isolierung weiter erschweren.

Die Zeitdauer der Isolierung eines reinen endohedralen Fullerenens hängt neben der chromatographischen Trenndauer selbst erheblich von der Dauer der HPLC-Fließmittel-Rückgewinnung ab, welche wiederum von der Menge des verbrauchten Toluol bestimmt wird. Da aus Sicherheitsgründen stets darauf geachtet wurde, möglichst wenig Toluol im Umlauf zu haben, mußte parallel zur chromatographischen Trennung die anfallenden Fraktionen aufkonzentriert und das destillativ abgetrennte Toluol (hier: HPLC-Fließmittel) gereinigt werden (siehe Kapitel 1.4, Seite 17). In Ta-

belle 7.1 wird eine Übersicht der für die Eu@C<sub>74</sub>-Isolierung benötigten Trenndauern der insgesamt fünf notwendigen Trennschritte sowie der entsprechende Fließmittelverbrauch gegeben.

**Tabelle 7.1:** Zusammenfassung der einzelnen Trennschritte ausgehend von einem Fullerenextrakt bis zur Isolierung eines reinen endohedralen Fullerenes am Beispiel von Eu@C<sub>74</sub> (1: Buckyprep 20 × 250 mm, 20 ml/min Toluol; 2: Buckyprep 10 × 250 mm, 5 ml/min Toluol; 3: Buckyprep 4,6 × 250 mm, 1 ml/min Toluol; 4: Buckyclutcher 10 × 250 mm, 3 ml/min Toluol).

Trennschritt	Volumen Probe	Trenn- bedin- gungen	Anzahl Injek- tionen	Elutions- zeit pro Injektion	Eluenten- Verbrauch insgesamt
Vortrennung	300 ml	1	26	60 min	31,2 l
Erste Feintrennung	55 ml	1	6	35 min	4,2 l
Zweite Feintrennung	19 ml	2	8	30 min	1,2 l
Dritte Feintrennung	3 ml	3	2	70 min	140 ml
Vierte Feintrennung	3 ml	4	1	60 min	180 ml

Wie aus Tabelle 7.1 ersichtlich, wird das meiste Toluol für die Vortrennung (31,2 l, 26 h reine Trenndauer ohne Vor- und Nachbereitung, insgesamter Zeitaufwand 17 Tage) und die erste Feintrennung (4,2 l) benötigt. Der hier wiedergegebene Toluol-Verbrauch spiegelt die Situation zu Beginn der Dissertation wider. Aus der Darstellung wird weiter deutlich, dass zur Reduktion der Gesamtdauer der Trennung zwei Wege beschrritten werden können: Einerseits erscheint es sinnvoll, die Anzahl der Injektionen durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für die Probenaufgabe in Summe zu reduzieren (siehe hierzu Kapitel 7.2, Seite 127). Andererseits sollte die individuelle Elutionszeit durch Einsatz einer verbesserten stationären Phase für die chromatographische Trennung verkürzt werden können (siehe hierzu Kapitel 7.4.3, Seite 143).

## 7.2 Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels für die Probenaufgabe in die HPLC

Im Rahmen der Weiterentwicklung des bestehenden HPLC-Systems wurde zu Beginn dieser Dissertation die Löslichkeit von endohedralen und leeren Fullerenen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, das bisher eingesetzte Toluol für die Probenaufgabe durch ein anderes organisches Lösungsmittel zu ersetzen, in welchem endohedrale Fullerene eine verbesserte Löslichkeit aufweisen. Zusätzlich sollte das Lösungsmittel eine gute Verträglichkeit mit den in der HPLC verwendeten Toluol-Eluenten aufweisen, damit die Extrakte direkt in das chromatographische System injiziert werden können und sich dadurch die Anzahl der Probeninjektionen und somit die Gesamttrenndauer deutlich verringert.

Die Löslichkeit von Fullerenen wurde in Toluol, p-Xylol, Xylol und Pyridin untersucht. Es wurden hierbei gleiche Volumina eines Schwefelkohlenstoff-Soxhlet-Extraktes in vier verschiedene Gefäße verteilt, Schwefelkohlenstoff entfernt und der Rückstand mit einem Überschuss mit den oben aufgeführten Extraktionsmitteln versetzt. Eine chromatographische Untersuchung (Buckyprep 4,6 × 250 mm, 303 K, 1,0 ml/min Toluol) nach zweiwöchiger Kaltextraktion ergab, dass die Xylol-Mischung das beste Ergebnis der vier ausgewählten organischen Lösungsmittel zeigte.

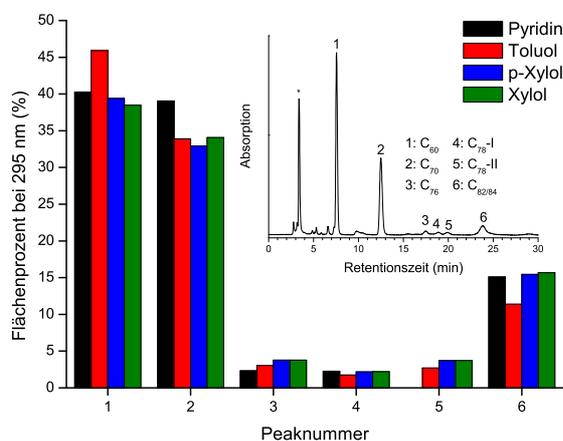
Vergleicht man die Peakflächen von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> in den entsprechenden Absorptionsmaxima der Fullerene, zeigt Xylol eine um 17 % für C<sub>60</sub> (Peak 1) und um 51 % für C<sub>70</sub> (Peak 2) verbesserte Löslichkeit (Tabelle 7.2).

Nicht nur bei der Auswertung über die Peakfläche von C<sub>60</sub> (Peak 1) und C<sub>70</sub> (Peak 2), sondern auch bei der Auswertung über die Flächenanteile der intensivsten Peaks (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm) der entsprechenden HPLC-Chromatogramme ging die Xylol-Mischung als geeignetstes der vier untersuchten Lösungsmittel hervor. In Abbildung 7.1 wird gezeigt, dass Xylol bevorzugt höhere Fullerene ( $> C_{70}$ ) löst.

**Tabelle 7.2:** Auswertung des Extraktions-Versuchs über die Peakfläche C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>. Sämtliche Peakflächen wurden zusätzlich auf Toluol bezogen (★ = Referenz = 100 % , Peakfläche = Mittelwert aus drei chromatographischen Läufen).

Lösungs- mittel	Peakfläche für C <sub>60</sub> (AU*s bei 338 nm)	Flächen- Prozent	Peakfläche für C <sub>70</sub> (AU*s bei 470 nm)	Flächen- Prozent
Pyridin	10,08	78,3	3,09	83,5
Toluol★	12,88	100,0	3,70	100,0
p-Xylol	13,79	107,1	4,75	128,4
Xylol	15,07	117,0	5,59	151,1

Hieraus folgt, dass insgesamt weniger Probeninjektionen eines Xylol-Extrakts notwendig sind um die gleiche Fullerenmasse eines Toluol-Extrakts zu injizieren, wodurch sich der Toluol-Verbrauch reduziert und somit auch die Gesamttrenndauer (vergleiche Kapitel 7.1, Seite 125).

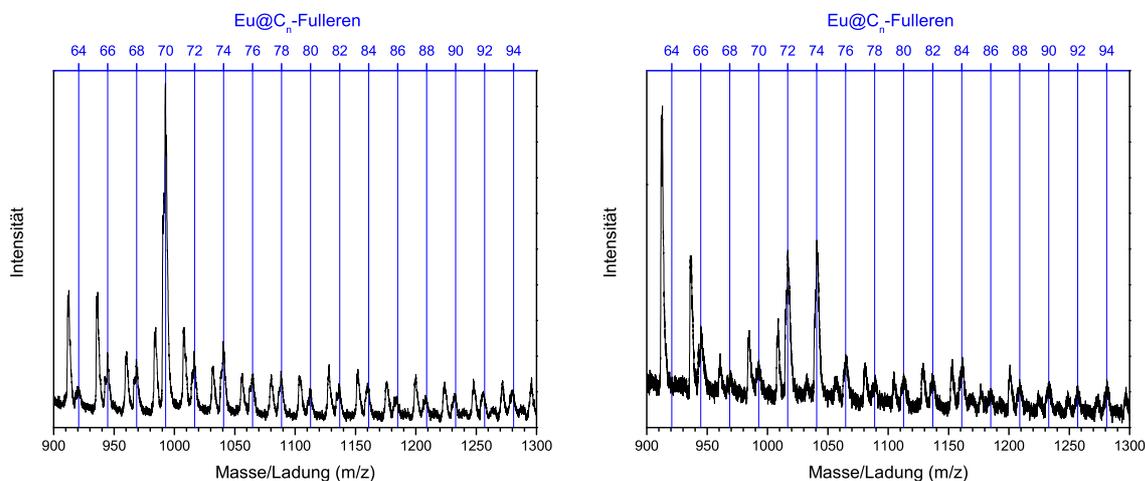


**Abbildung 7.1:** Kaltextraktion einer bariumfullerenhaltigen Probe mit verschiedenen Extraktionsmitteln. Flächenanteile der intensivsten Peaks der entsprechenden HPLC-Chromatogramme in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Peaknummer (Trennbedingungen: Buckyprep 4,6 × 250 mm, 200 µl Extrakt, 303 K, 1,0 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm; ★ = Injektions-signal).

### 7.3 Extraktion von $\text{Eu}@C_{72}$

Im Rahmen der Voruntersuchungen zur Probenaufgabe in die HPLC-Anlage (Kapitel 7.2) wurde zusätzlich erstmals ein gelöstes endohedrales  $\text{Eu}@C_{72}$  im Xylol-Extrakt nachgewiesen. Da jedoch die Voruntersuchungen mit weniger als 10 ml Extraktvolumen durchgeführt wurden, war dieses für eine Isolierung des  $\text{Eu}@C_{72}$  nicht ausreichend. Nachstehend wird daher die Weiterentwicklung der Methode zur selektiven Extraktion von  $\text{Eu}@C_{72}$  vorgestellt.

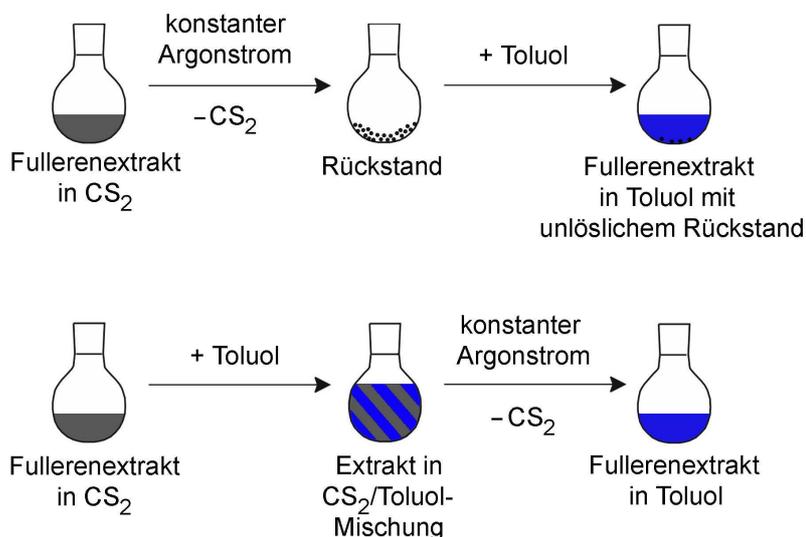
Zunächst wurde ein europiumfullerenhaltiger Rohruß einer Soxhlet-Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bei 323 K unterzogen. Der Extrakt blieb nach einer Extraktionsdauer von ca. 20 Stunden farblos. Das Massenspektrum des Rohrußes sowie das Massenspektrum des Soxhlet-Extrakts sind in Abbildung 7.2 dokumentiert. Im linken Teil der Abbildung ist das intensivste Signal für  $\text{Eu}@C_{70}$  zu erkennen, welches im Extrakt (Abbildung 7.2, rechts) nur schwach ausgeprägt ist.



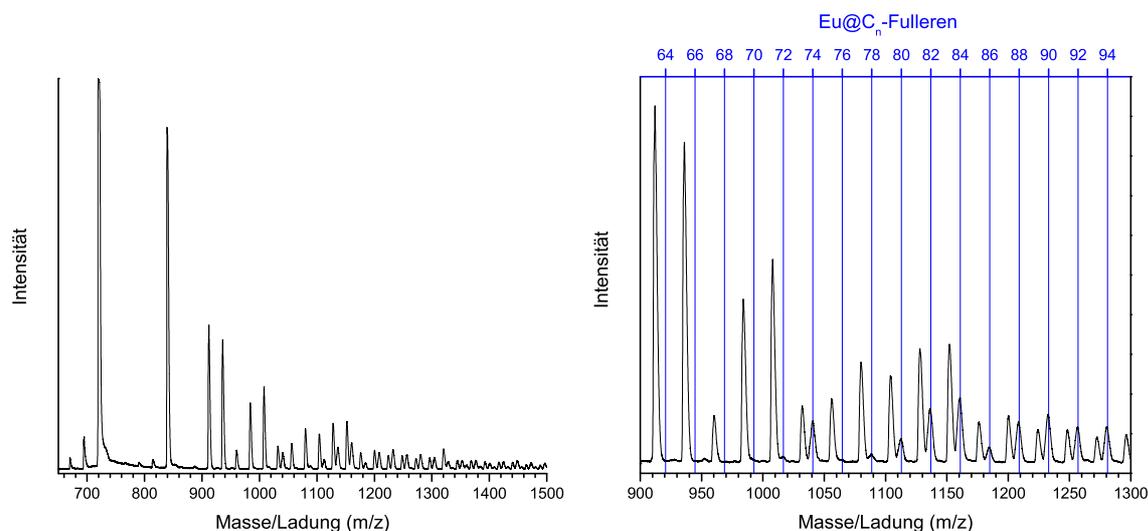
**Abbildung 7.2:** TOF-MS eines Rohrußes mit endohedralen Europium-Fullerenen und des Schwefelkohlenstoff-Extrakts mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus). Links: Time-of-Flight-Massenspektrum eines Rohrußes mit endohedralen Europium-Fullerenen. Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes von europiumfullerenhaltigem Rohruß mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittels.

Daraus folgt, dass  $\text{Eu}@C_{70}$  in Schwefelkohlenstoff nur eine sehr geringe Löslichkeit besitzt. Hingegen werden im Schwefelkohlenstoff-Extrakt (Abbildung 7.2, rechts) intensive Signale bei  $m/z = 1017$  und  $m/z = 1041$  beobachtet, welche den endohedralen Fullerenen  $\text{Eu}@C_{72}$  und  $\text{Eu}@C_{74}$  zugeordnet werden können.

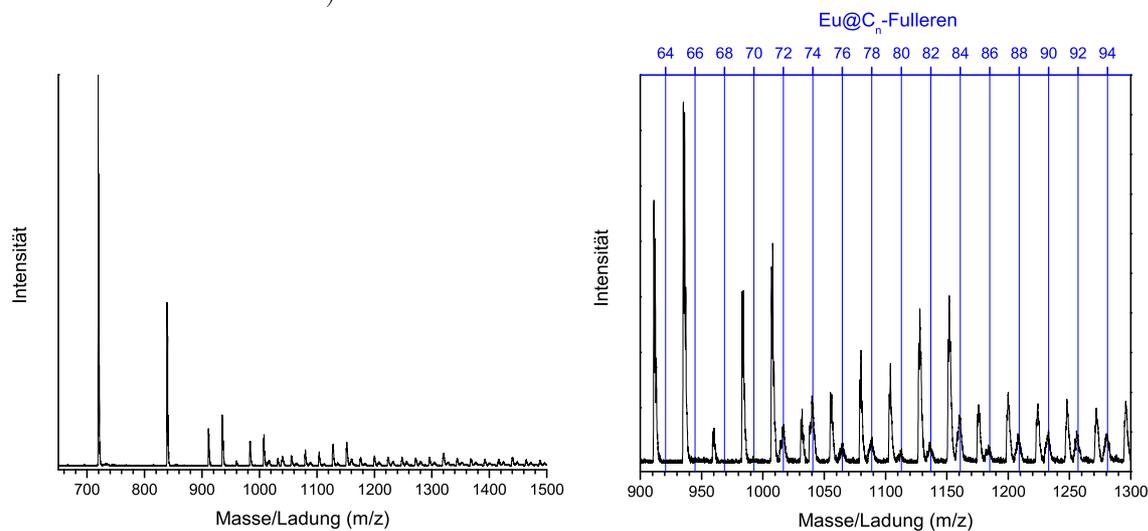
Um einen unnötigen Verlust an Probenmaterial durch die in Kapitel 6.1 (Seite 99) beschriebene Bildung eines unlöslichen Rückstands im Rahmen der bisher eingesetzten Probenvorbereitung zur Injektion in das chromatographische System zu vermeiden, wurde im Rahmen dieser Arbeit nun zusätzlich der Lösungsmittelwechsel deutlich verbessert: anstelle der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs bis zur Trockene, wurde der Schwefelkohlenstoffextrakt mit einem definierten Volumen des "neuen" Lösungsmittels direkt versetzt und im Anschluss daran der Schwefelkohlenstoff aus der Lösungsmittelmischung mit einem konstanten Argonstrom bei Raumtemperatur entfernt. In Abbildung 7.3 ist die verbesserte Methode zum Austausch des Lösungsmittels der bisher eingesetzten schematisch gegenübergestellt. Stellvertretend für "neue" Lösungsmittel sind nachfolgend die Ergebnisse eines Lösungsmittelaustauschs gegen Toluol (Abbildung 7.4) und Xylol (Abbildung 7.5) dargestellt.



**Abbildung 7.3:** Schematische Darstellung der bisherigen (oben) und neuen Methode (unten) zum Austausch des Lösungsmittels (Toluol steht hier exemplarisch für das "neue" Lösungsmittel).



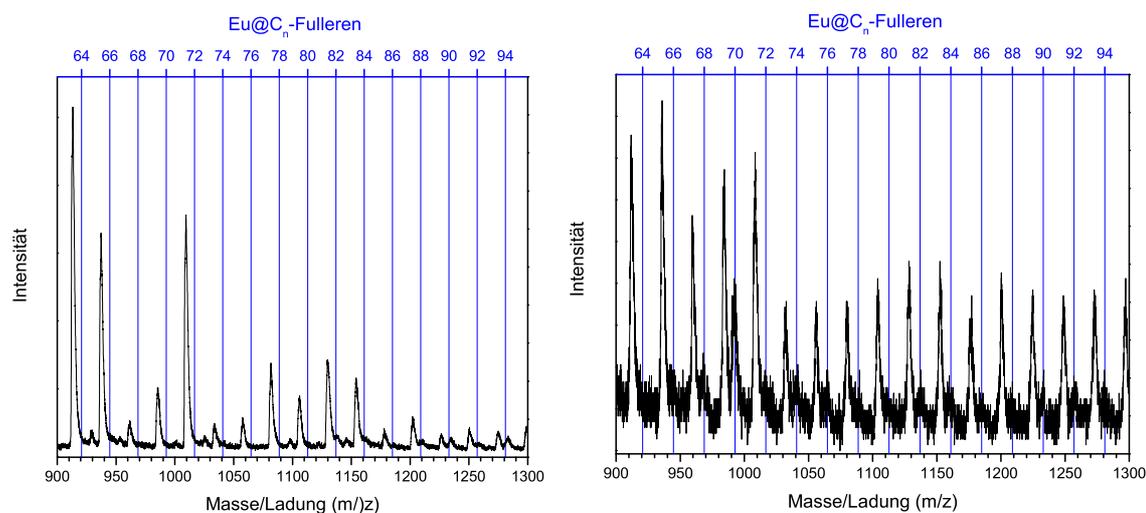
**Abbildung 7.4:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines  $\text{CS}_2$ -Soxhlet-Extraktes, bei welchem der Schwefelkohlenstoff durch Toluol ersetzt wurde. Links: Übersicht des gesamten Massenspektrums. Rechts: Ausschnitt mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung 7.5:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines  $\text{CS}_2$ -Soxhlet-Extraktes, bei welchem der Schwefelkohlenstoff durch Xylol ersetzt wurde und  $\text{Eu}@C_{72}$  ( $m/z = 1017$ ) gelöst bleibt. Links: Übersicht des gesamten Massenspektrums. Rechts: Ausschnitt mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde ein CS<sub>2</sub>-Soxhlet-Extrakt in zwei Teile geteilt und anschließend der Lösungsmittelwechsel wie in Abbildung 7.3 (unten) vorgenommen. Beide so gewonnenen Fulleren-Extrakte wurden vor der weiteren Verwendung filtriert (PTFE-Spritzenfilter, 0,2 μm Poren).

Aus der Gegenüberstellung von Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 wird ersichtlich, dass Eu@C<sub>72</sub> (m/z = 1017) ausschließlich in der Xylol-Mischung, nicht in Toluol in Lösung bleibt. Bei einer Nach-Extraktion des Restrußes der ersten Soxhlet-Extraktion mit Xylol (Kontrollextraktion) im Soxhlet-Extraktor wurden ausschließlich höhere endohedrale Fullerene (> Eu@C<sub>88</sub>), nicht jedoch Eu@C<sub>72</sub>, massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das Massenspektrum des des Restrußes der zweiten Soxhlet-Extraktion (links) und das Xylol-Extrakt (rechts) sind in Abbildung 7.6 dokumentiert.



**Abbildung 7.6:** Time-of-Flight-Massenspektren der Nach-Extraktion des Restrußes aus einer ersten Soxhlet-Extraktion mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus). Links: Xylol-Extrakt der Nach-Extraktion. Rechts: Restruß der Nach-Extraktion mit Xylol.

Aus den dargestellten Ergebnissen lässt sich schlussfolgern: Die vorgeschlagene Methode (Extraktion nach Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel und an-

schließendem Lösungsmittlersatz durch Xylol) erzielt eine annähernd 100 %-ige Ausbeute von  $\text{Eu}@C_{72}$  und ist somit die am einfachsten zu realisierende Methode zur effektiven Probenvorbereitung. Die alternative Nutzung der Soxhlet-Extraktion mit Xylol als Lösungsmittel erscheint auf Grund der damit verbundenen technischen Komplikationen (Siedeverzüge in der Soxhlet-Hülse, Extraktion im Vakuum) unterlegen.

## 7.4 Isolierung kleiner endohedraaler Fullerene:

### $M@C_{72}$ ( $M = \text{Eu, Ca, Sr, Yb}$ )

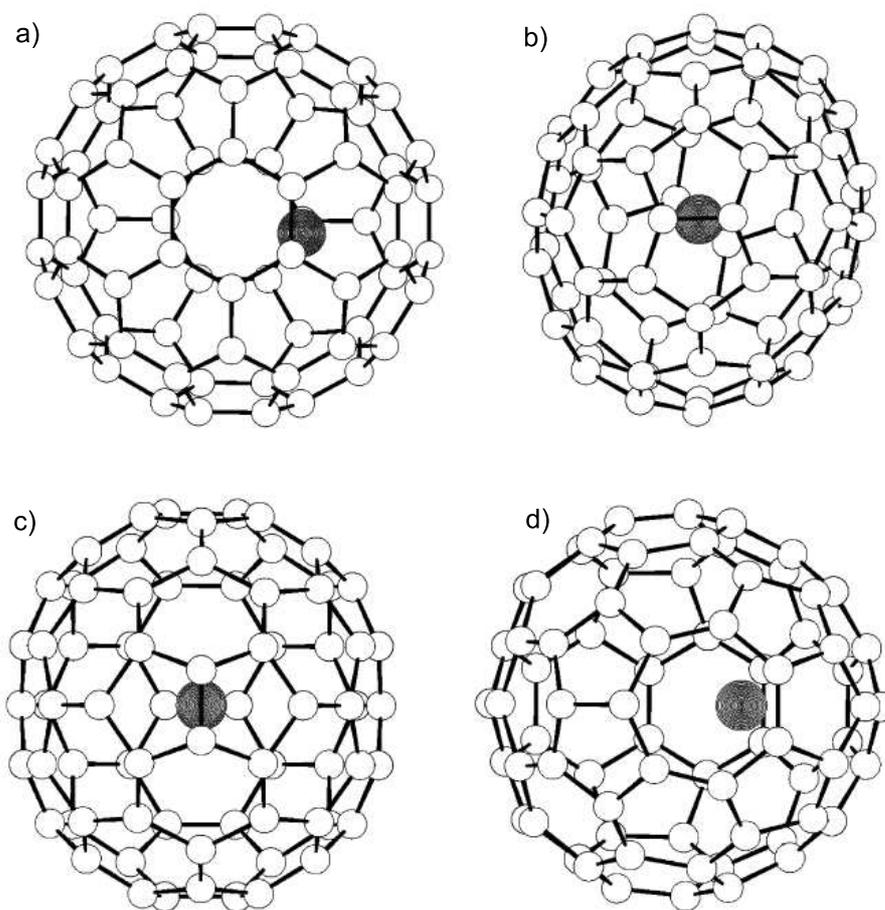
#### 7.4.1 Bisher isolierte kleine endohedrale $C_{72}$ -Fullerene

Das Fulleren  $C_{72}$  gehört neben  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  und  $C_{74}$  zu den Fullerenkäfigen, bei welchem unter Beachtung der IPR (Isolierte-Pentagon-Regel) nur ein einziges Isomer existiert. Für die IPR-Modifikation des  $C_{72}$  ergibt sich eine  $D_{6d}$ -Symmetrie, welche experimentell noch nicht nachgewiesen werden konnte. In der Gasphase wurde durch Boltalina die entsprechende Masse jedoch beobachtet [28, 105].

In der Literatur ist beschrieben, dass der  $C_{72}$ -Käfig als Wirt für Metalle fungieren kann. So sind neben den Dimetallofullerenen des Typs  $M_2@C_{72}$  ( $M = \text{La, Sc}$  und  $\text{Ce}$ ) auch Metallofullerene des Typs  $M@C_{72}$  ( $M = \text{Ca}$ ) veröffentlicht [106–111].

Theoretische Berechnungen an  $\text{Ca}@C_{72}$  und  $\text{Mg}@C_{72}$  haben ergeben, dass neben den IPR-Isomeren mit  $D_{6d}$ -Symmetrie drei weitere, Nicht-IPR-Isomere für beide endohedraalen Fullerene möglich sind. Von diesen drei nicht-IPR-Isomeren hat ein  $C_{72}$ -Isomer ein Heptagon ( $C_s$ -Symmetrie) und die beiden anderen zwei kantenverknüpfte Pentagone mit  $C_2$ - bzw.  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abbildung 7.7) [112–117]. Im Rahmen dieser Arbeit stand die Isolierung von  $M@C_{72}$ -Fullerenen sowie deren Charakterisierung im Mittelpunkt. In Tabelle 7.3 sind die neuen endohedraalen Fullerene zusammen mit den in der Literatur beschriebenen endohedraalen  $C_{72}$ -Fullerenen wiedergegeben.

Die Extraktion sowie die anschließende Isolierung der endohedralen  $M@C_{72}$ -Fullerene ( $M = \text{Eu}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}$ ) wurde in dieser Arbeit weitgehend unabhängig vom eingesetzten Metall erstmals untersucht, wobei eine Variation nur in der Anzahl der Trennstufen besteht. Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise wird diese ausführlich am Beispiel der  $\text{Eu}@C_{72}$ -Isolierung besprochen.



**Abbildung 7.7:** Optimierte Fullerenkäfige für  $\text{Ca}@C_{72}$ -Isomere: (a) IPR-Isomer; (b) und (c) mit jeweils einem Paar an Fünfecken; (d) Fullerenkäfig mit einem Heptagon.

**Tabelle 7.3:** Literaturübersicht der isolierten und analytisch nachgewiesenen endohedralen Metallofullerene des Types  $M@C_{72}$  und  $M_2@C_{72}$  (für  $M$ , siehe Tabelle; I und II stehen für die verschiedenen Fulleren-Isomere).

<sup>1</sup> K. Bucher, J. Mende, M. Mehring, M. Jansen,

*Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, in Druck [118].

<sup>2</sup> K. Bucher, L. Epple, M. Jansen,

*Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, eingereicht [119].

<sup>3</sup> K. Bucher, L. Epple, J. Mende, M. Mehring, M. Jansen,

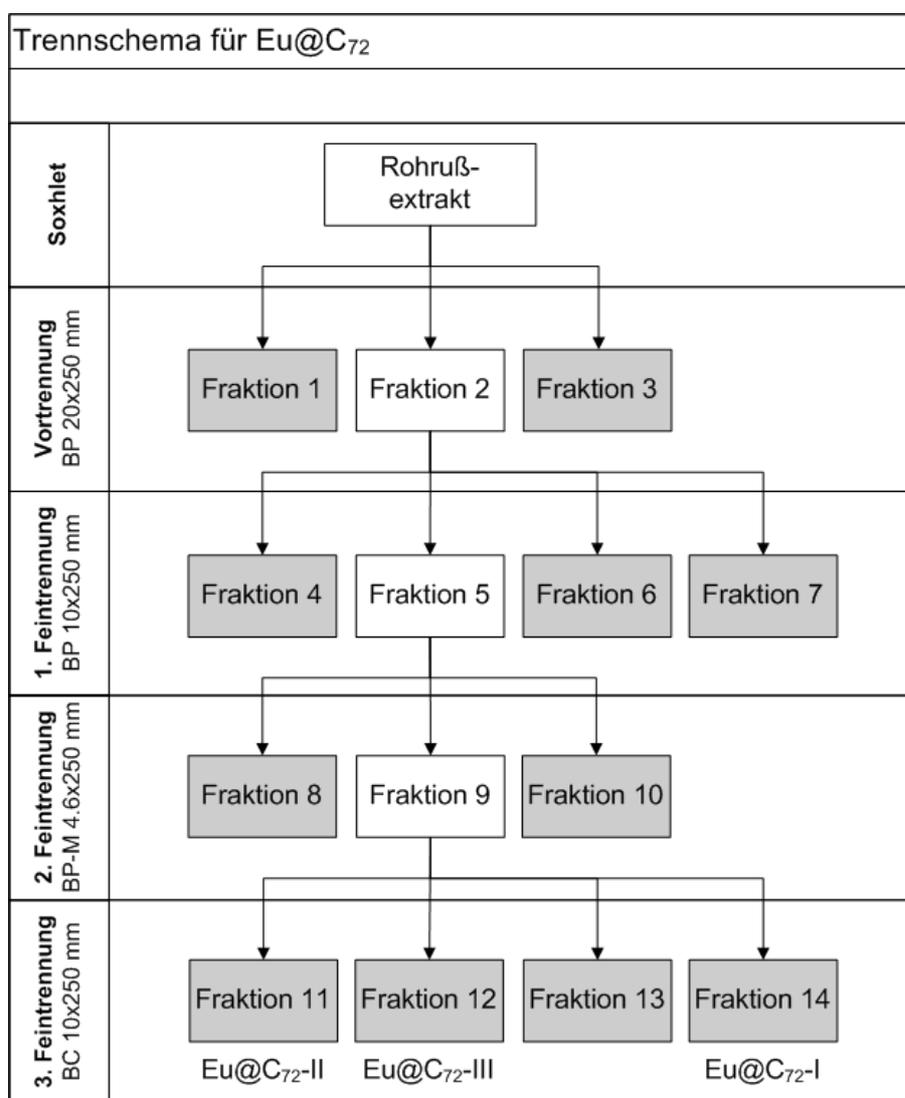
*Phys. Stat. Sol.*, eingereicht. [120].

Fulleren	Jahr der ersten Veröffentlichung	Isolierte Fullerene	Analytisch nachgewiesene Fullerene
Monometallofullerene			
$\text{Ca}@C_{72}\text{-I}$	1998	[106], diese Arbeit <sup>3</sup>	
$\text{Ca}@C_{72}\text{-II}$	2004	[107]	
$\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$		diese Arbeit <sup>1</sup>	
$\text{Eu}@C_{72}\text{-II}$		–	diese Arbeit <sup>1</sup>
$\text{Eu}@C_{72}\text{-III}$		–	diese Arbeit
$\text{Sr}@C_{72}\text{-I}$		diese Arbeit <sup>2,3</sup>	
$\text{Sr}@C_{72}\text{-II}$		diese Arbeit <sup>2,3</sup>	
$\text{Yb}@C_{72}\text{-I}$		diese Arbeit <sup>2,3</sup>	
$\text{Yb}@C_{72}\text{-II}$		–	diese Arbeit <sup>2</sup>
$\text{Yb}@C_{72}\text{-III}$		–	diese Arbeit
Dimetallofullerene			
$\text{La}_2@C_{72}$	1998	[108–110]	
$\text{Sc}_2@C_{72}$	1999	[111]	
$\text{Ce}_2@C_{72}$	1999	[111]	

## 7.4.2 Chromatographische Isolierung von endohedralem

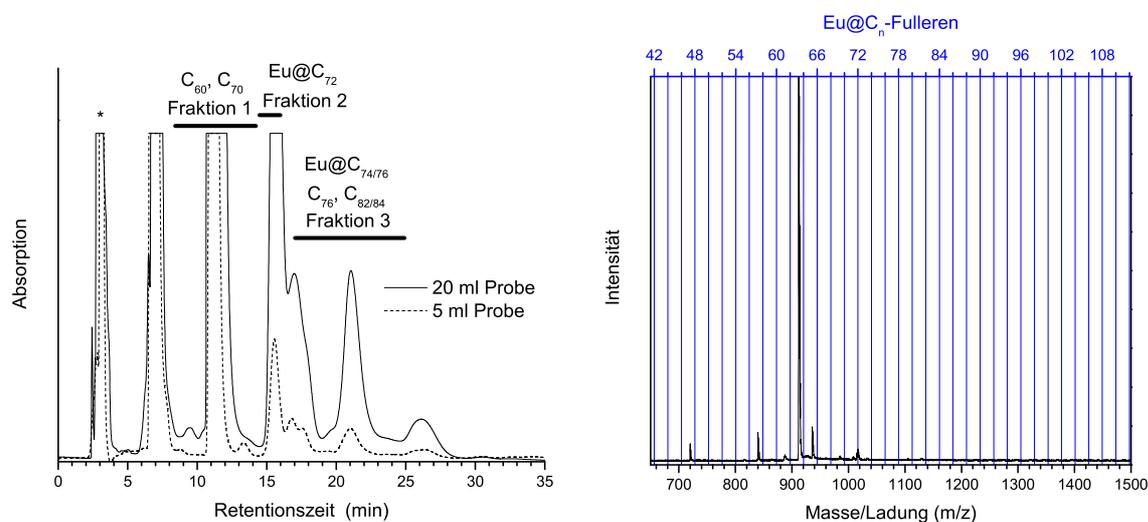
### $\text{Eu@C}_{72}$

Die Extraktion sowie die anschließende Isolierung des endohedralen  $\text{Eu@C}_{72}$ -Fullerens wird in diesem Kapitel besprochen. Da für die Aufkonzentrierung des  $\text{Eu@C}_{72}$ -Fullerens eine mehrstufige HPLC-Trennung notwendig war, werden die einzelnen Trennschritte schematisch in Abbildung 7.8 dargestellt.



**Abbildung 7.8:** Schematische Darstellung der einzelnen Trennschritte eines europriumfullerenhaltigen Extrakts bis zur Isolierung des isomerenreinen  $\text{Eu@C}_{72}$ -I (weiß = weitere Trennung der Fraktion; grau = keine weitere Trennung der einzelnen Fraktionen).

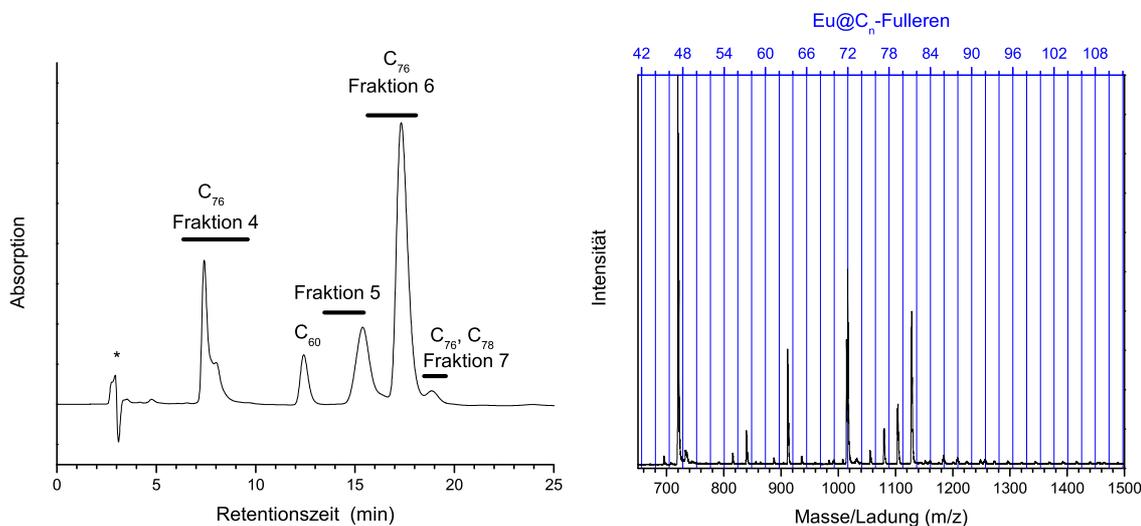
Für die Isolierung von  $\text{Eu}@C_{72}$  wurde der Xylol-Extrakt (Massenspektrum siehe Abbildung 7.5, Seite 131) eingesetzt. Auf einer präparativen Buckyrep-Säule wurde für einen ersten Trennschritt, die Vortrennung, eine Xylol-Lösung (2,5 mg/ml) verwendet. Die so getrennten Fullere wurden in drei verschiedenen Fraktionen gesammelt. Das HPLC-Chromatogramm dieses ersten Trennschrittes ist, neben dem Massenspektrum der  $\text{Eu}@C_{72}$ -haltigen Fraktion (Fraktion 2, 14,5 min bis 16,0 min), in Abbildung 7.9 wiedergegeben.



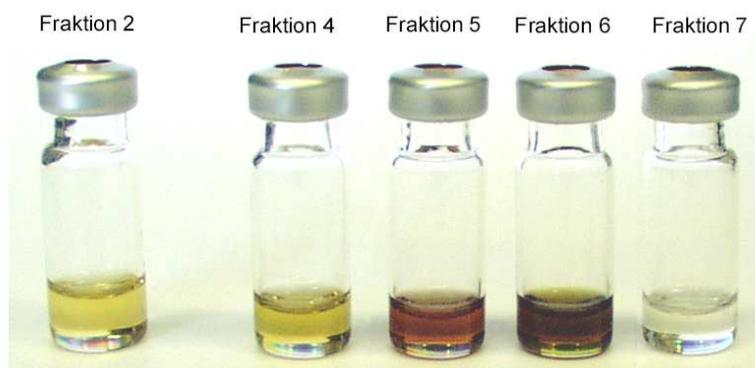
**Abbildung 7.9:** HPLC-Chromatogramm eines Xylol-Extrakts (Vortrennung) und das Time-of-Flight-Massenspektrum der  $\text{Eu}@C_{72}$ -haltigen Fraktion. Links: HPLC-Chromatogramm von 5 ml und 20 ml Xylol-Probe. (Trennbedingungen: Buckyrep  $20 \times 250$  mm, 303 K, 20 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star =$  Injektionssignal). Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 2 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben); mit  $\text{Eu}@C_{72}$ ,  $m/z = 1017$ , als einzigem endohedralem Fulleren im gesamten Massenspektrum (kationischer Messmodus).

Eine erneute Injektion von Fraktion 2 auf die gleiche stationäre Phase (Buckyrep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol) führte in einer ersten Feintrennung zur weiteren Anreicherung des  $\text{Eu}@C_{72}$  in Fraktion 5 (Abbildung 7.10). Die gesammelten Fraktionen (Fraktion 4 bis Fraktion 7) sind in Abbildung 7.11 photographisch

festgehalten und deren Zusammensetzung in Tabelle 7.4 wiedergegeben.



**Abbildung 7.10:** HPLC-Chromatogramm der ersten Feintrennung und das Time-of-Flight-Massenspektrum der Eu@C<sub>72</sub>-haltigen Fraktion. Links: Erste Feintrennung von Fraktion 2 (Trennbedingungen: Buckyprep 10 × 250 mm, 303 K, 5 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 5 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung 7.11:** Photographie der Ausgangslösung (Fraktion 2) und der daraus gewonnenen Fraktionen (Fraktion 4 bis Fraktion 7) in der ersten Feintrennung.

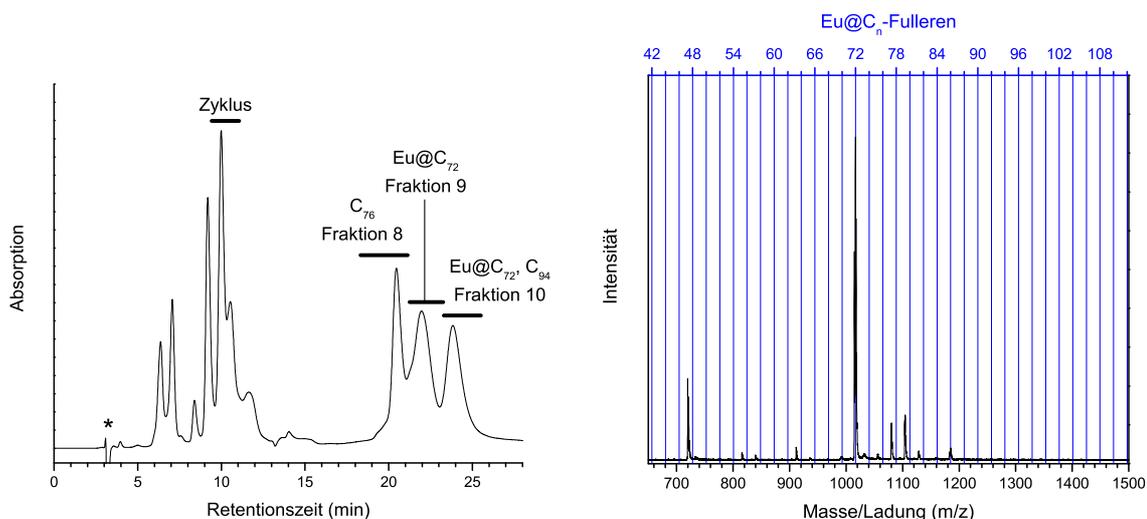
**Tabelle 7.4:** Zusammensetzung der gesammelten Fraktionen der ersten Feintrennung (Trennbedingungen: Buckyprep 10 × 250 mm, 303 K, 5 ml/min Toluol).

Fraktion	Retentionszeit (min)	Enthaltene Fullerene
Fraktion 4	6,3–9,7	C <sub>76</sub>
Fraktion 5	13,4–15,4	C <sub>60</sub> , C <sub>76</sub> , Eu@C <sub>72</sub> , C <sub>90</sub> , C <sub>92</sub>
Fraktion 6	15,5–18,0	C <sub>76</sub>
Fraktion 7	18,4–19,4	C <sub>76</sub> , C <sub>78</sub>

In einem weiteren Trennschritt (zweite Feintrennung) wurden die in Fraktion 5 enthaltenen leeren Fullerene durch eine einmalige Zyklisierung zwischen 9,5 min und 11,1 min (Buckyprep-M 4,6 × 250 mm, 298 K, 1 ml/min Toluol) vom endohedralen Eu@C<sub>72</sub> abgetrennt (Abbildung 7.12). Die Fraktion 9 enthielt neben Eu@C<sub>72</sub>, als Hauptbestandteil, noch C<sub>60</sub>, C<sub>90</sub> und C<sub>92</sub>. Neben Fraktion 9 enthielt auch das Time-of-Flight-Massenspektrum der Fraktion 10 die Masse von  $m/z = 1017$  für Eu@C<sub>72</sub> als Hauptbestandteil. Eine weitere chromatographische Trennung auf einer anderen Säule war aufgrund der geringen Probenmenge nicht möglich. Die Zusammensetzung der gesammelten Fraktionen ist in Tabelle 7.5 wiedergegeben.

**Tabelle 7.5:** Zusammensetzung der gesammelten Fraktionen der zweiten Feintrennung mit einmaliger Zyklisierung zwischen 9,5 min und 11,1 min (Trennbedingungen: Buckyprep-M 4,6 × 250 mm, 298 K, 1 ml/min Toluol).

Fraktion	Retentionszeit (min)	Enthaltene Fullerene
Fraktion 8	18,2–21,2	C <sub>76</sub> , C <sub>88</sub> , C <sub>90</sub>
Fraktion 9	21,2–23,2	Eu@C <sub>72</sub> , C <sub>90</sub> , C <sub>92</sub>
Fraktion 10	23,2–25,5	Eu@C <sub>72</sub> , C <sub>90</sub> bis C <sub>94</sub> , Eu@C <sub>86</sub>



**Abbildung 7.12:** HPLC-Chromatogramm der zweiten Feintrennung und Time-of-Flight-Massenspektrum der Eu@C<sub>72</sub>-haltigen Fraktion. Links: HPLC-Chromatogramm von Fraktion 5 (Trennbedingungen: Buckyprep-M 4,6 × 250 mm, 298 K, 1 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal). Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 9 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

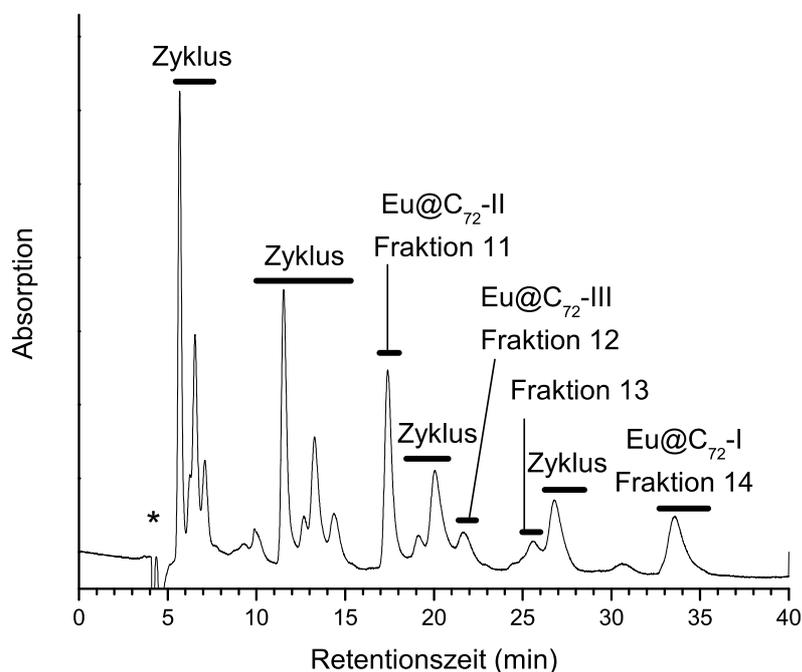
Ein letzter chromatographischer Trennschritt (dritte Feintrennung) erfolgte auf einer Buckyclutcher-Säule (Trennbedingungen: 10 × 250 mm, 303 K, 3 ml/min Toluol). Die Zusammensetzung der im Rahmen der dritten Feintrennung gewonnenen Fraktionen ist in Tabelle 7.6 zusammengefasst und das HPLC-Chromatogramm ist in Abbildung 7.13 wiedergegeben.

Mittels zweifacher Zyklisierung der Fraktion 9 auf der Buckyclutcher gelang die Abtrennung eines Substanzpeaks, welcher in Fraktion 11 gesammelt wurde und neben Eu@C<sub>72</sub> (Isomer II) noch C<sub>60</sub> enthielt. Zusätzlich konnte bei dieser zweiten Zyklisierung ein weiterer Substanzpeak (Fraktion 12) abgetrennt werden. Diese Fraktion 12 weist neben dem intensivsten Massensignal im Time-of-Flight-Massenspektrum bei  $m/z = 1017$  für Eu@C<sub>72</sub> (Isomer III) noch Spuren von C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>90</sub> und C<sub>92</sub> auf (Abbildung 7.14). Aufgrund der geringen Probenmenge war eine weitere chromato-

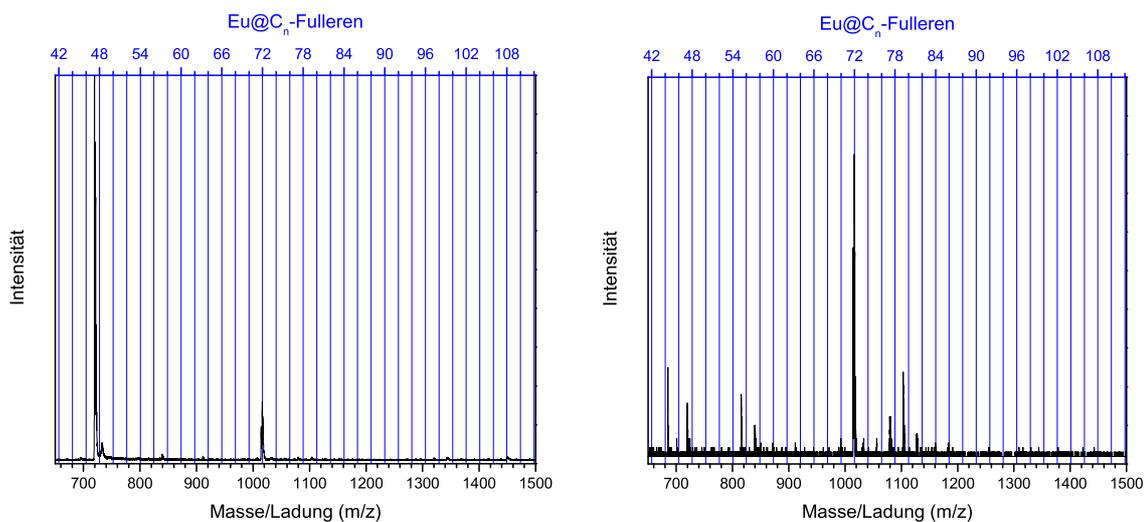
graphische Trennung der Fraktion 11 und Fraktion 12 nicht möglich, etwa um eine Charakterisierung der zwei möglichen Isomeren durchzuführen.

**Tabelle 7.6:** Zusammensetzung der gesammelten Fraktionen der dritten Feintrennung, wobei die Zyklisierungen zwischen 5,5 und 7,5 min, 9,9 und 15,2 min, 18,5 und 20,8 min und 26,2 und 28,5 min erfolgten (Trennbedingungen: Bucky-clutcher 10 × 250 mm, 303 K, 3 ml/min Toluol).

Fraktion	Retentionszeit (min)	Enthaltene Fullereene
Fraktion 11	17,0–18,0	C <sub>60</sub> , Eu@C <sub>72</sub> -II
Fraktion 12	21,5–22,5	Eu@C <sub>72</sub> -III, C <sub>90</sub> , C <sub>92</sub>
Fraktion 13	25,5–26,2	-
Fraktion 14	32,8–35,5	Eu@C <sub>72</sub> -I



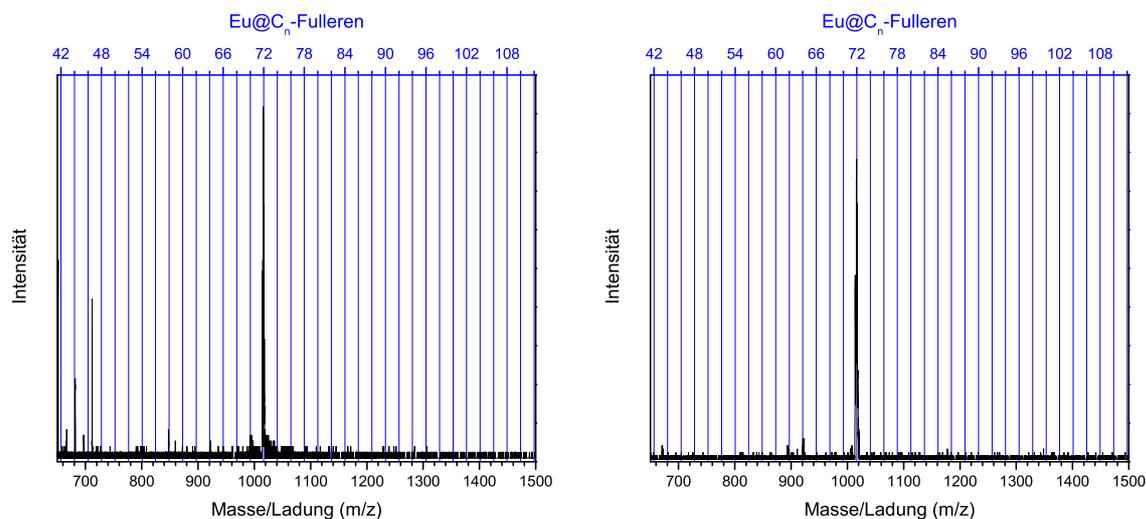
**Abbildung 7.13:** HPLC-Chromatogramm der dritten Feintrennung der Eu@C<sub>72</sub>-haltigen Fraktion 9 (Trennbedingungen: Buckyclutcher 10 × 250 mm, 303 K, 3 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal).



**Abbildung 7.14:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 11 ( $\text{Eu@C}_{72}$ , Isomer II; links) und Fraktion 12 ( $\text{Eu@C}_{72}$ , Isomer III; rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu@C}_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

Eine Fraktion 13 wurde nach der dritten Zyklisierung gesammelt, wobei die isolierte Probenmenge nicht ausreichte, um dessen Zusammensetzung mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie zu identifizieren.

Nach einem vierten und letzten Zyklisierungsschritt konnte ein weiteres Isomer des  $\text{Eu@C}_{72}$  in Fraktion 14 in reiner Form isoliert werden (Isomer I). In Abbildung 7.15 sind die Time-of-Flight-Massenspektren für den kationischen und anionischen Messmodus von Fraktion 14 dokumentiert. Die Erfahrung hat gezeigt, dass endohedrale Fullerene im kationischen Messmodus und leere Fullerene im anionischen Messmodus besser zu detektieren sind.



**Abbildung 7.15:** Time-of-Flight-Massenspektrum der Fraktion 14 ( $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$ ). Massenspektrometrische Detektion von  $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$  im kationischen Messmodus (links) und im anionischen Messmodus (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n\text{-Fullerene}$  (blaue Skalierung, oben).

### 7.4.3 Zusammenfassung weiterer isolierter $M@C_{72}\text{-Fullerene}$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ und $\text{Yb}$ )

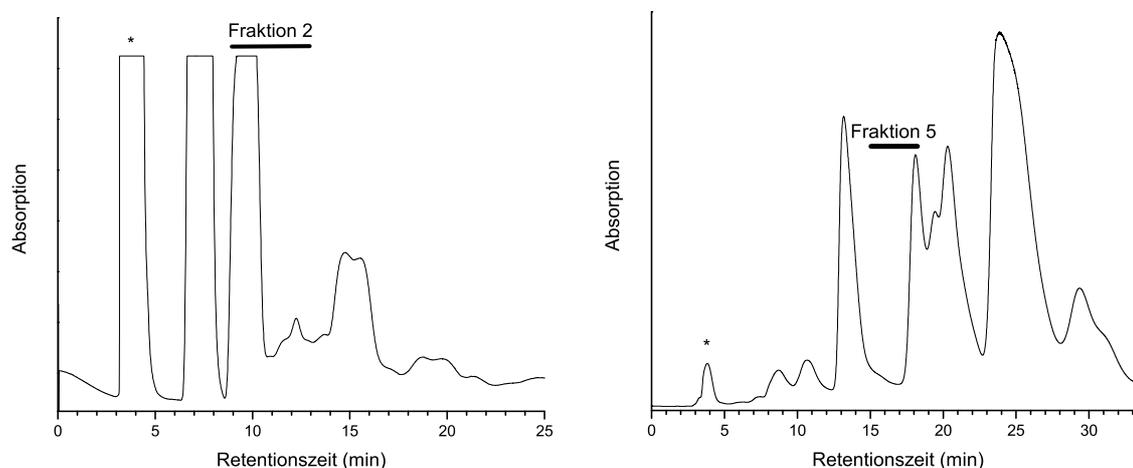
Nachdem im Jahr 1998 erstmals ein endohedrales  $C_{72}\text{-Fulleren}$  des Typs  $M@C_{72}$  ( $M = \text{Ca}$ ) isoliert worden war, gelang erst im Jahr 2004 die Isolierung eines weiteren Isomers des  $\text{Ca}@C_{72}$  [106,107]. Diese große Zeitspanne macht deutlich, wie schwierig die Isolierung dieses kleinen endohedraalen Fullerenes ist. Im Vergleich hierzu wurde im gleichen Jahr ein endohedrales  $\text{Ca}@C_{74}$  und  $\text{Eu}@C_{74}$  veröffentlicht [106,121].

Bei der Isolierung weiterer endohedraaler Metallofullerene im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde konsequent das Trennschema (Abbildung 7.8, Seite 136), mit welchem  $\text{Eu}@C_{72}$  isoliert wurde, angewandt. Durch diese Standardisierung der HPLC-Isolierung endohedraaler  $C_{72}\text{-Fullerene}$  wurde die Isolierung weiterer Fullere-ne deutlich vereinfacht. Im Folgenden wird kurz auf die Isolierung der endohedraalen  $M@C_{72}\text{-Fullerene}$  der weiteren untersuchten Systeme ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}$ ) eingegangen.

### Isolierung von Ca@C<sub>72</sub>

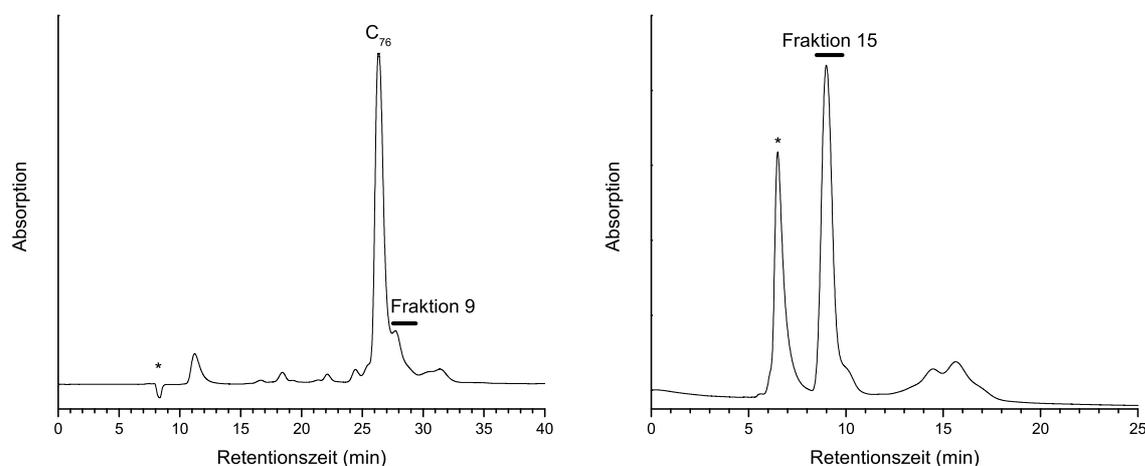
Um die allgemeine Anwendbarkeit des Trennschemas von Eu@C<sub>72</sub> (Abbildung 7.8, Seite 136) auf andere endohedrale Metallofullerene des Typs M@C<sub>72</sub> zu überprüfen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein bereits veröffentlichtes Ca@C<sub>72</sub> isoliert. Sämtliche für die Isolierung relevanten Time-of-Flight-Massenspektren befinden sich im Anhang, Kapitel B.1 auf Seite 247.

Ein Xylol-Extrakt (1,2 ml/min) mit gelösten endohedralen Calcium-Fullerenen wurde wie in Kapitel 7.3 beschrieben hergestellt. In der Vortrennung wurde eine Fraktion 2 zwischen 9,0 min und 13,0 min gesammelt (Abbildung 7.16, links; Buckyprep-M 20 × 250 mm, 298 K, 15 ml/min Toluol), welche in einer ersten Feintrennung erneut getrennt wurde. In Abbildung 7.16 (rechts) ist das HPLC-Chromatogramm dieser ersten Feintrennung mit der gesammelten Fraktion 5 (15,0 min bis 18,4 min; Buckyprep 10 × 250 mm, 303 K, 5 ml/min Toluol) dokumentiert.



**Abbildung 7.16:** HPLC-Chromatogramm der Vortrennung und ersten Feintrennung der Ca@C<sub>72</sub>-Isolierung (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal). Links: Isolierung von Fraktion 2 zwischen 9,0 min und 13,0 min (Trennbedingungen: Buckyprep-M 20 × 250 mm, 298 K, 15 ml/min Toluol). Rechts: Isolierung von Fraktion 5 zwischen 15,0 min und 18,4 min (Trennbedingungen: Buckyprep 10 × 250 mm, 303 K, 5 ml/min Toluol).

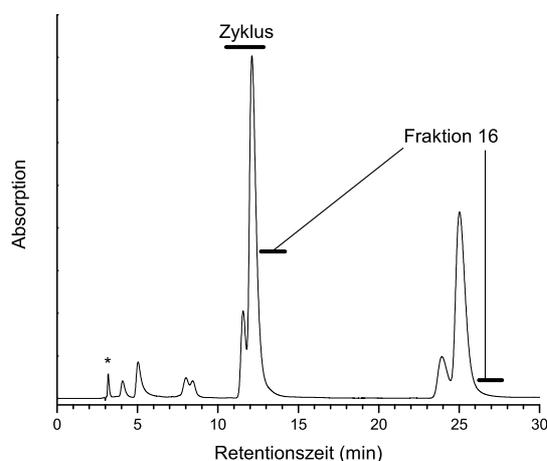
Durch Wiederholung der Trennung (zweite Feintrennung; Buckyprep-M  $20 \times 250$  mm, 303 K, 7 ml/min Toluol) auf einer Buckyprep-M unter stark vermindertem Eluentenfluss (7 ml/min Toluol anstelle von 15 ml/min Toluol) konnte eine  $\text{Ca}@C_{72}$ -reiche Fraktion (Fraktion 9) zwischen 27,6 min und 29,5 min isoliert werden. In einer weiteren Trennung (dritte Feintrennung) konnten auf einer Buckyclutcher (Säulendimension:  $10 \times 250$  mm, 303 K, 2 ml/min Toluol) höhere Fullerenene abgetrennt und eine aus  $\text{Ca}@C_{72}$ ,  $C_{76}$  und  $C_{78}$  bestehende Fraktion 15 gewonnen werden.



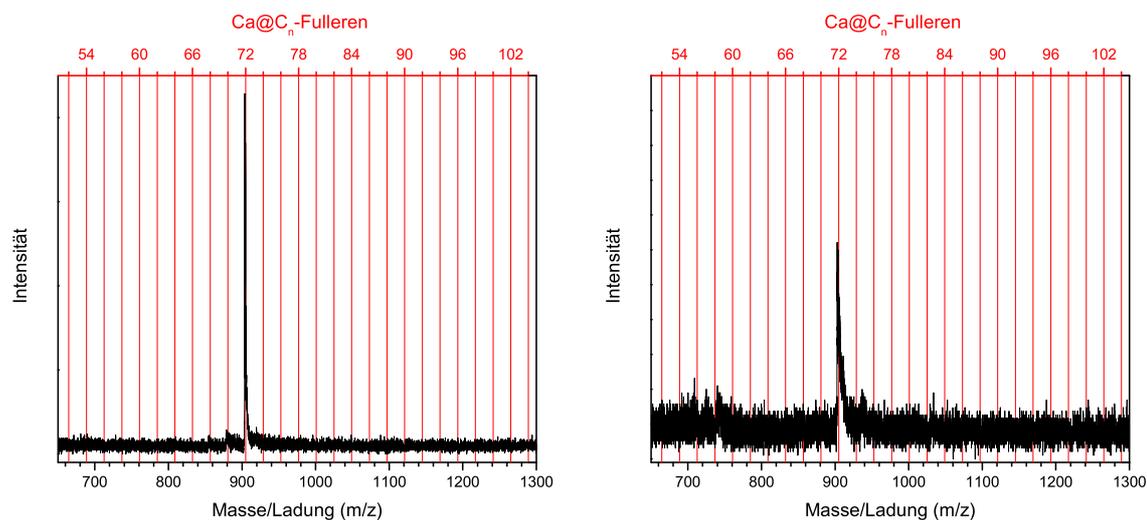
**Abbildung 7.17:** HPLC-Chromatogramm der zweiten und dritten Feintrennung der  $\text{Ca}@C_{72}$ -Isolierung (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star =$  Injektionssignal). Links: Isolierung von Fraktion 9 zwischen 27,6 min und 29,5 min (Trennbedingungen: Buckyprep-M  $20 \times 250$  mm, 303 K, 7 ml/min Toluol). Rechts: Isolierung von Fraktion 15 zwischen 8,6 min und 9,9 min (Trennbedingungen: Buckyclutcher  $10 \times 250$  mm, 303 K, 2 ml/min Toluol).

In einem vorletzten Trennschritt (vierte Feintrennung; Buckyprep-M  $4,6 \times 250$  mm, 293 K, 1 ml/min Toluol + 5 % n-Hexan) wurde im Peak tailing des Hauptpeaks Fraktion 16 isoliert, welche neben  $\text{Ca}@C_{72}$  noch  $C_{78}$  enthielt. Abbildung 7.17 zeigt das HPLC-Chromatogramm der vierten Feintrennung. In einer fünften Feintrennung konnte reines  $\text{Ca}@C_{72}$  auf einer Buckyprep (Säulendimension:  $4,6 \times 250$  mm, 303 K, 1 ml/min Toluol) isoliert werden, wobei in Abbildung 7.19 die Time-of-Flight-Massenspektren für den kationischen und anionischen Messmodus dieser rei-

nen Fraktion dokumentiert sind.



**Abbildung 7.18:** HPLC-Chromatogramm der vierten Feintrennung der  $\text{Ca}@C_{72}$ -Isolierung (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295 \text{ nm}$ ,  $\star =$  Injektionssignal). Isolierung von Fraktion 16, welche zwischen 12,8 min und 14,2 min sowie 26,3 min und 27,8 min gesammelt wurde. Die Zyklisierung erfolgte zwischen 10,5 min und 12,8 min (Trennbedingungen: Buckyprep-M  $4,6 \times 250 \text{ mm}$ , 293 K, 1 ml/min Toluol + 5 % n-Hexan).

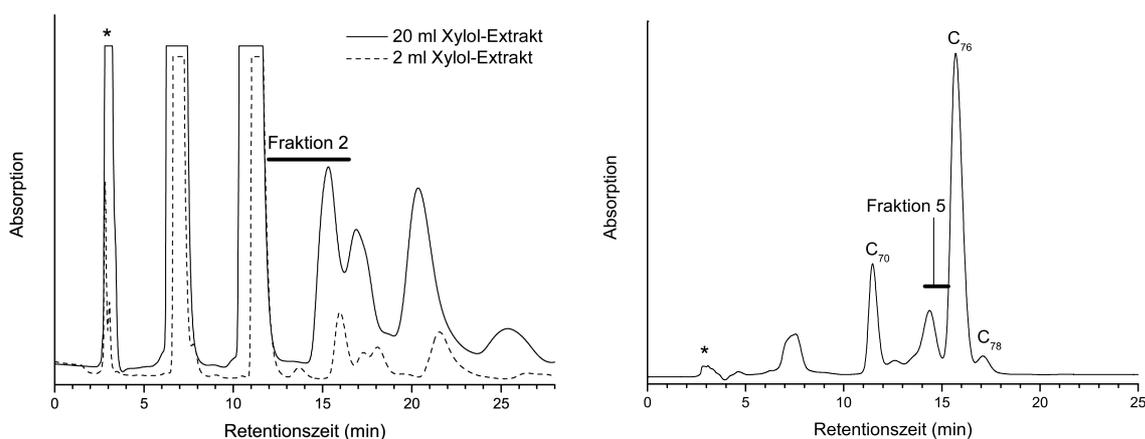


**Abbildung 7.19:** Time-of-Flight-Massenspektrum des aus Fraktion 16 isolierten  $\text{Ca}@C_{72}$  im kationischen Messmodus (links) und anionischen Messmodus (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Ca}@C_n$ -Fullerene (rote Skalierung, oben).

### Isolierung von $\text{Sr}@C_{72}$ (Isomer I und Isomer II)

Alle relevanten Time-of-Flight-Massenspektren im Rahmen der Isolierung von  $\text{Sr}@C_{72}$  befinden sich im Anhang (Kapitel B.2 auf Seite 250).

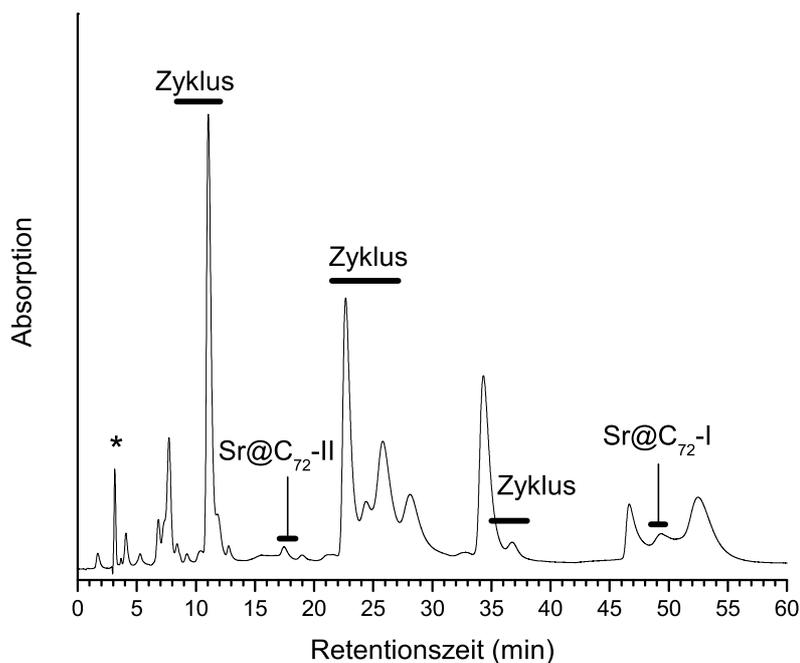
Analog der Präparation eines Xylol-Extrakts mit endohedralen Europium-Fullerenen (Kapitel 7.3, Seite 129) wurde ein Extrakt mit Strontium-Fullerenen und leeren Fullerenen gewonnen. In der Vortrennung wurde eine  $\text{Sr}@C_{72}$ -reiche Fraktion, Fraktion 2, zwischen 12,0 min und 16,5 min (Buckyprep  $20 \times 250$  mm, 294 K, 20 ml/min Toluol) isoliert, welche in einer ersten Feintrennung durch Verkleinerung des gesammelten Fraktionsbereichs (14,1 min bis 15,3 min, Fraktion 5; Buckyprep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol) zu einer erfolgreichen Aufkonzentrierung des  $\text{Sr}@C_{72}$ , neben  $C_{76}$ , führte (Abbildung 7.20).



**Abbildung 7.20:** HPLC-Chromatogramm der Vortrennung und ersten Feintrennung der  $\text{Sr}@C_{72}$ -Isolierung (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star =$  Injektionssignal). Links: Isolierung von Fraktion 2 zwischen 12,0 min und 16,5 min (Trennbedingungen: Buckyprep  $20 \times 250$  mm, 294 K, 20 ml/min Toluol). Rechts: Isolierung von Fraktion 5 zwischen 14,1 min und 15,3 min (Trennbedingungen: Buckyprep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol).

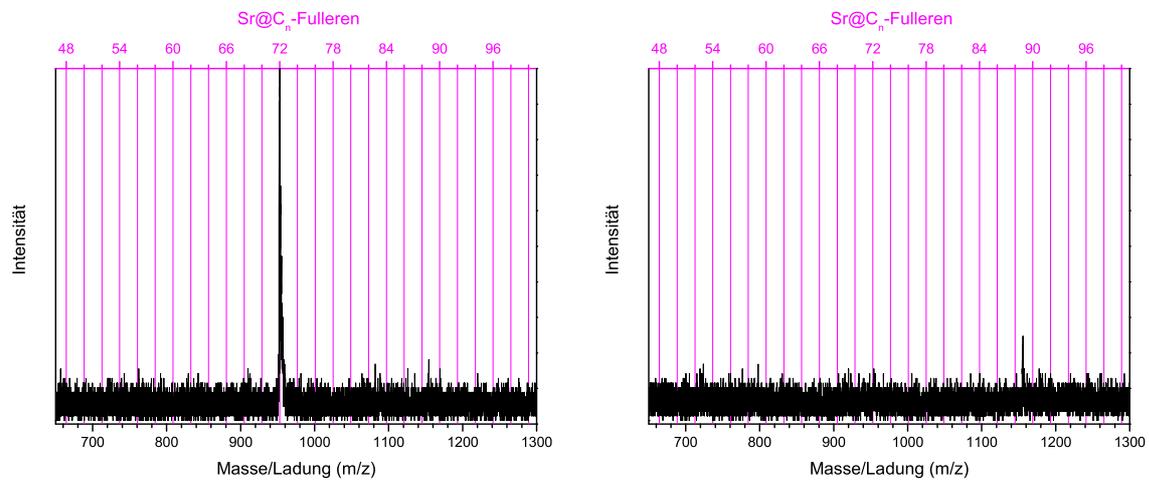
In einer zweiten und letzten Feintrennung wurden aus Fraktion 5 zwei verschiedene  $\text{Sr}@C_{72}$ -Isomere, Isomer I und Isomer II, isoliert. Hierbei wurde Isomer II zwischen

17,2 min und 18,4 min und Isomer I nach dreifacher Zyklisierung (Zyklisierungen zwischen 8,4 min bis 12,4 min, 21,4 min bis 27,3 min und 35,0 min bis 38,0 min) zwischen 48,6 min und 49,8 min gesammelt (Abbildung 7.21). Zwischen 23 min und 30 min zeigt sich im Chromatogramm eine Ansammlung an Substanzpeaks.

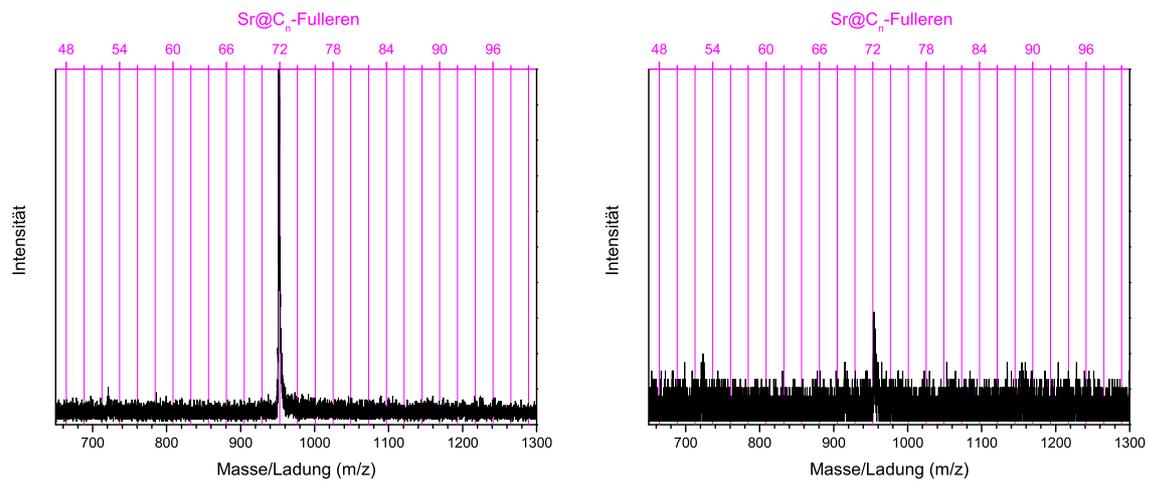


**Abbildung 7.21:** HPLC-Chromatogramm der zweiten Feintrennung und Isolierung der zwei Sr@C<sub>72</sub> Isomere (Trennbedingungen: Buckyprep-M 4,6 × 250 mm, 298 K, 1 ml/min Toluol + 5 % n-Hexan, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal).

In Abbildung 7.22 und Abbildung 7.23 sind die Time-of-Flight-Massenspektren für das erstmals im Rahmen der vorliegenden Dissertation isolierten Sr@C<sub>72</sub>, Isomer I und Isomer II wiedergegeben.



**Abbildung 7.22:** Time-of-Flight-Massenspektrum von  $\text{Sr}@C_{72}$ , Isomer I mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Sr}@C_n$ -Fullerene (magenta-farbene Skalierung, oben). Links: kationischer Messmodus. Rechts: anionischer Messmodus.

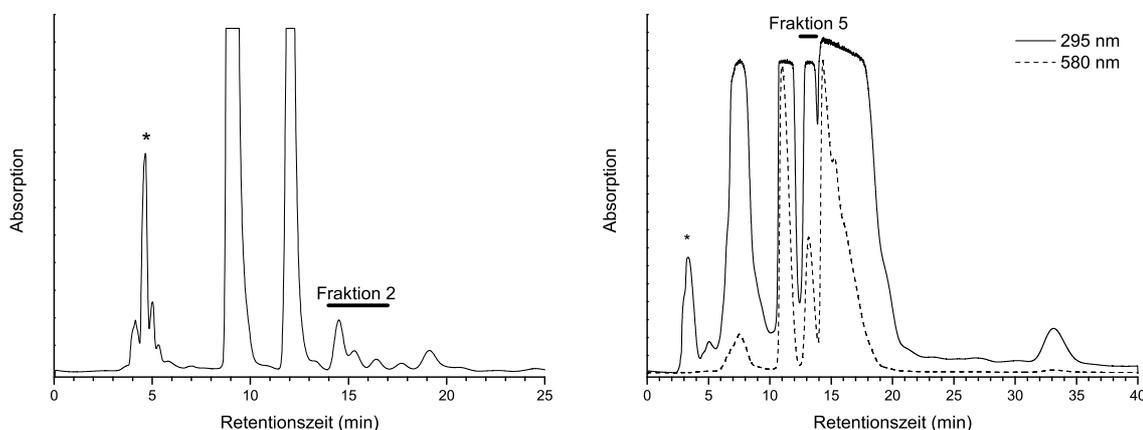


**Abbildung 7.23:** Time-of-Flight-Massenspektrum von  $\text{Sr}@C_{72}$ , Isomer II mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Sr}@C_n$ -Fullerene (magenta-farbene Skalierung, oben). Links: kationischer Messmodus. Rechts: anionischer Messmodus.

### Isolierung von Yb@C<sub>72</sub>

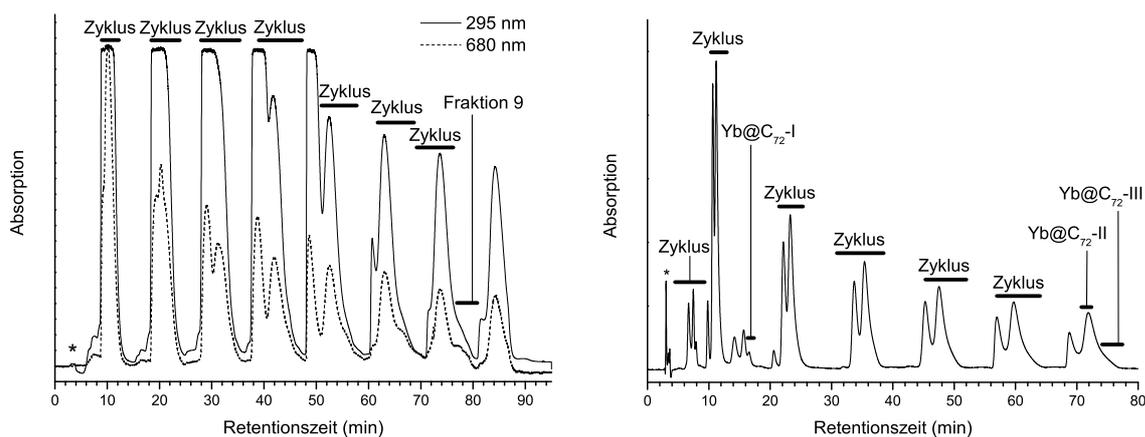
Bei der chromatographischen Trennung von Yb@C<sub>72</sub> handelte es sich um eine Servicetrennung für die Dissertation von Epple [39]. Die Produktion des Rohrußes und die anschließende Charakterisierung der Fullerene sind Teile der Arbeit von Epple.

Die Time-of-Flight-Massenspektren, welche bei der Isolierung von Yb@C<sub>72</sub> gemessen wurden, sind im Anhang (Kapitel B.3, Seite 252) zusammengefasst. In der Vortrennung wurden insgesamt drei Fraktionen gesammelt, wobei eine Yb@C<sub>72</sub>-reiche Fraktion 2 zwischen 13,7 min und 17,0 min gesammelt wurde. Im Rahmen der Isolierung wurde erstmals eine präparative Buckyrep-M (Säulendimension: 20 × 250 mm, 297 K, 12 ml/min Toluol) eingesetzt. Das Chromatogramm der Vortrennung sowie der ersten Feintrennung ist in Abbildung 7.24 dokumentiert. Die Fraktion 5 wurde auf einer analytischen Buckyrep-M (Säulendimension: 4,6 × 250 mm, 298 K, 1 ml/min Toluol) zwischen 12,6 min und 13,9 min isoliert und mittels Time-of-Flight-Massenspektrometer charakterisiert (Abbildung B.10, rechts, Seite 254).



**Abbildung 7.24:** HPLC-Chromatogramm der Vortrennung und ersten Feintrennung der Yb@C<sub>72</sub>-Isolierung (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star =$  Injektionssignal). Links: Isolierung von Fraktion 2 zwischen 13,7 min und 17,0 min (Trennbedingungen: Buckyrep-M 20 × 250 mm, 297 K, 12 ml/min Toluol). Rechts: Isolierung von Fraktion 5 zwischen 12,6 min und 13,9 min (Trennbedingungen: Buckyrep-M 4,6 × 250 mm, 298 K, 1 ml/min Toluol).

In einer zweiten Feintrennung wurde nach sechsfacher Zyklisierung eine Fraktion 9 zwischen 76,7 min und 81,0 min abgetrennt. In dieser Fraktion fand sich neben leeren Fullerenen auch  $\text{Yb}@C_{72}$  als Hauptbestandteil. Für die letzte Trennung (vierte Feintrennung, Toluol/n-Hexan-Eluent) wurde Fraktion 9 in eine Buckyprep-M injiziert. Nach einer einmaligen Zyklisierung zwischen 4,5 min und 9,6 min wurde das Isomer I des  $\text{Yb}@C_{72}$  (16,3 min bis 17,5 min) isoliert. Das Isomer II und Isomer III konnte neben Spuren von  $C_{88}$ ,  $C_{90}$  und  $C_{92}$  nach einer fünffachen Zyklisierung zwischen 70,8 min und 72,3 min bzw. zwischen 74,0 min und 77,3 min isoliert werden. Für die Charakterisierung beider Isomere des  $\text{Yb}@C_{72}$  wird an dieser Stelle auf die Dissertation von Epple verwiesen [39].



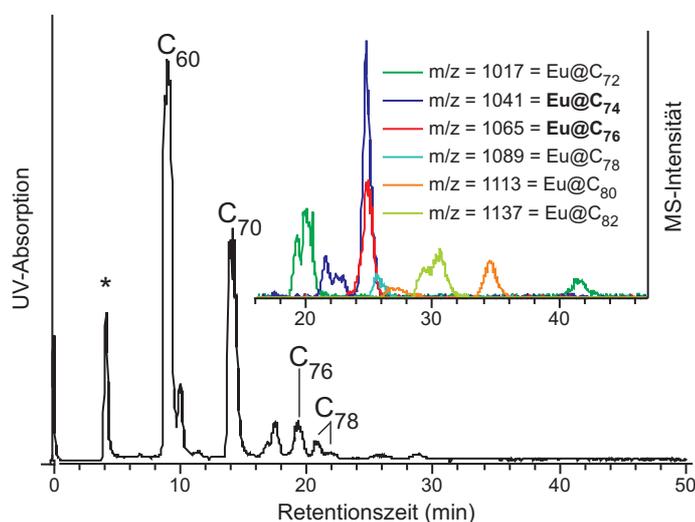
**Abbildung 7.25:** HPLC-Chromatogramm der zweiten und dritten Feintrennung der  $\text{Yb}@C_{72}$ -Isolierung (Trennbedingungen: Buckyprep-M  $4,6 \times 250$  mm, 298 K, 1 ml/min; \* = Injektionssignal). Links: Isolierung von Fraktion 9 zwischen 76,7 min und 81,0 min (Eluent: Toluol). Rechts: Isolierung von  $\text{Yb}@C_{72}$ -I (16,3 min bis 17,5 min),  $\text{Yb}@C_{72}$ -II (70,8 min bis 72,3 min) und  $\text{Yb}@C_{72}$ -III (74,0 min bis 77,3 min) (Eluent: Toluol + 5 % n-Hexan).

## 7.5 Isolierung endohedraler Fullerene:

### Eu@C<sub>74</sub> und Eu@C<sub>76</sub>

#### 7.5.1 Vorbemerkung

Die besondere Schwierigkeit der chromatographischen Trennung von Eu@C<sub>74</sub> und Eu@C<sub>76</sub> liegt darin, dass Eu@C<sub>74</sub> und zwei Isomere des Eu@C<sub>76</sub> exakt bei der selben Retentionszeit bei einer chromatographischen Trennung auf einer Buckyprep-Säule retardieren. Die in Abbildung 7.26 dokumentierte Analyse erfolgte im Rahmen einer Servicemessung (Fa. Bruker Daltronik GmbH, Bremen), bei welcher der Eluentenstrom nach der Trennsäule geteilt und in einen UV-Detektor bzw. ein Elektrospray-Ionisierungs-Time-of-Flight-Massenspektrometer (microTOF, Fa. Bruker Daltronik GmbH, Bremen) geleitet wurde; durch diese Kopplung der beiden Detektoren können die im Time-of-Flight-Massenspektrum detektierten Massen direkt den Substanzpeaks im HPLC-Chromatogramm zugeordnet werden.

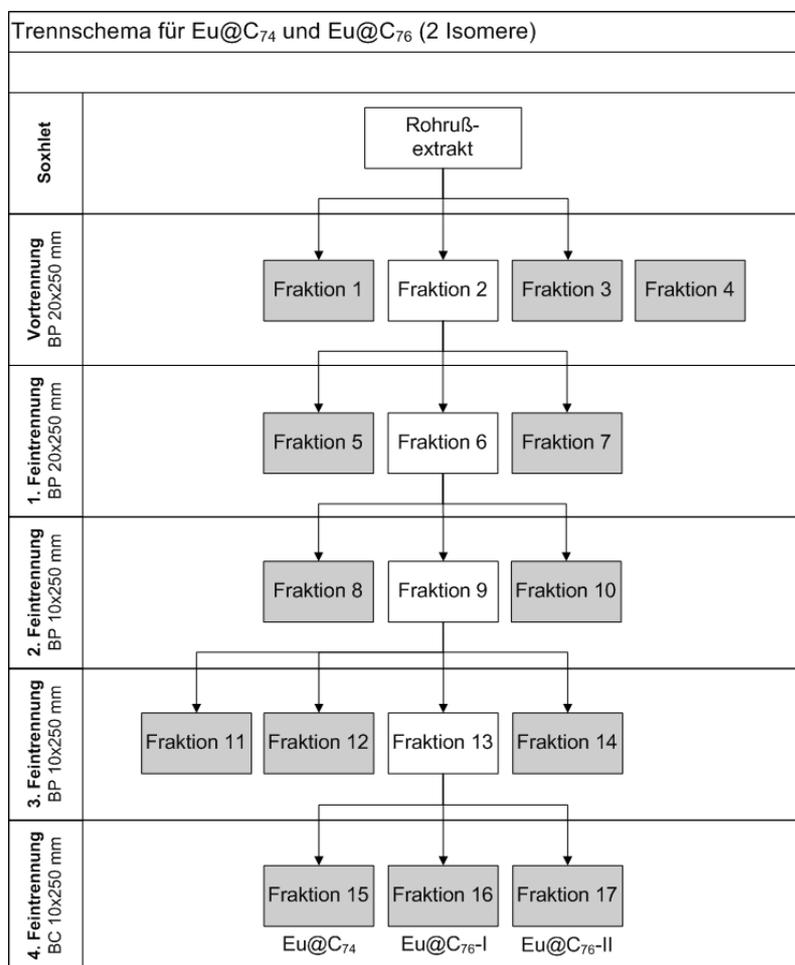


**Abbildung 7.26:** HPLC-Chromatogramm eines europiumfullerenhaltigen Rohruß-extrakts unter gleichzeitiger Angabe der im Time-of-Flight-Massenspektrometer simultan detektierten endohedralen Europiumfullerene in Abhängigkeit der Retentionszeit. (Trennbedingungen: Buckyprep 4,6 × 250 mm, 303 K, 1 ml/min Toluol, 50 µl Probe, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal).

Die einzelnen endohedralen Europiumfullerene,  $\text{Eu@C}_{74}$  und  $\text{Eu@C}_{76}$ , wurden von Kuran im Jahr 1998 ( $\text{Eu@C}_{74}$  [121]) und von Haufe im Jahr 2003 ( $\text{Eu@C}_{76}$  [128,130]) veröffentlicht.

## 7.5.2 Chromatographische Isolierung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation gelang es erstmals, ein endohedrales  $\text{Eu@C}_{74}$  und zwei Isomere des  $\text{Eu@C}_{76}$  aus ein und derselben Fraktion, innerhalb des letzten Trennschritts, zu isolieren (Abbildung 7.27).



**Abbildung 7.27:** Schematische Darstellung der einzelnen Trennschritte eines europiumfullerenhaltigen Extrakts bis zur Isolierung von  $\text{Eu@C}_{74}$  und  $\text{Eu@C}_{76}$  (weiß = weitere Trennung der Fraktion; grau = keine weitere Trennung der einzelnen Fraktionen).

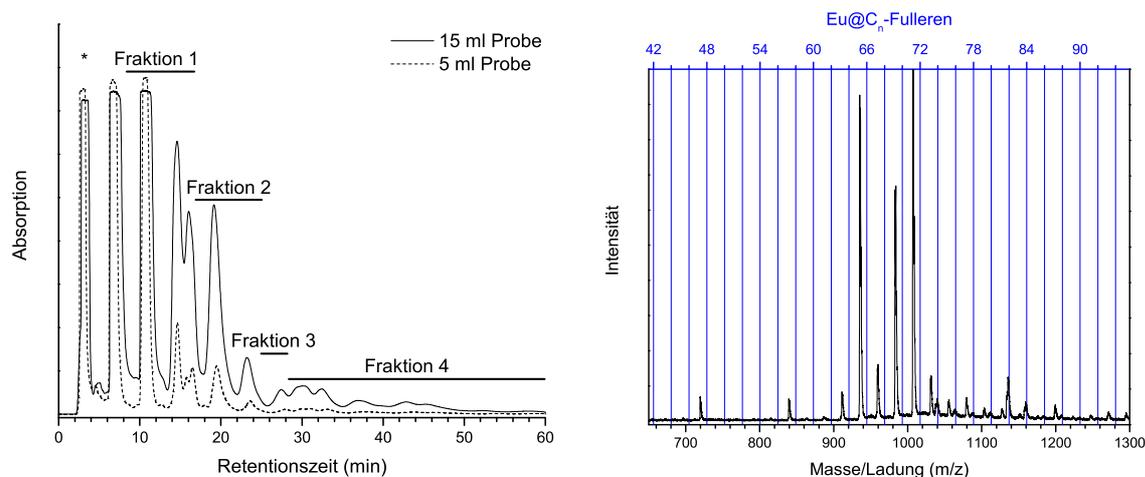
Der Schwefelkohlenstoff-Extrakt des europiumfullerenhaltigen Rohrußes wurde wie in Kapitel 7.3 auf Seite 129 beschrieben gewonnen. Der Schwefelkohlenstoff des Soxhlet-Extrakts wurde durch Toluol ersetzt und für eine Vortrennung auf eine Buckyrep (Säulendimension:  $20 \times 250$  mm, 303 K, 20 ml/min Toluol) injiziert (Abbildung 7.28, links). Insgesamt wurden vier verschiedene Fraktionen gesammelt; die entsprechenden Fraktionen sind in Tabelle 7.7 wiedergegeben.

**Tabelle 7.7:** Gesammelte Fraktionen der ersten Feintrennung und deren Zusammensetzung (Trennbedingungen: Buckyrep  $20 \times 250$  mm, 303 K, 20 ml/min Toluol).

Fraktion	Retentionszeit (min)
Fraktion 1	8,5–17,0
Fraktion 2	17,0–25,0
Fraktion 3	25,0–28,0
Fraktion 4	28,0–59,9

Abbildung 7.28 (rechts) zeigt das Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 2, welches, neben einigen leeren Fullerenen wie  $C_{78}$ ,  $C_{82}$  und  $C_{84}$  auch endohedrales  $Eu@C_{74}$ ,  $Eu@C_{76}$  und  $Eu@C_{82}$  enthielt. Die Massenspektren der Fraktionen 1, 3 und 4 sind im Anhang B.4 auf Seite 255 zusammengefasst. Des Weiteren sind dort sämtliche im Rahmen der Isolierung von  $Eu@C_{74}$  und  $Eu@C_{76}$  gemessenen Time-of-Flight-Massenspektren der erwähnten Fraktionen aufgeführt.

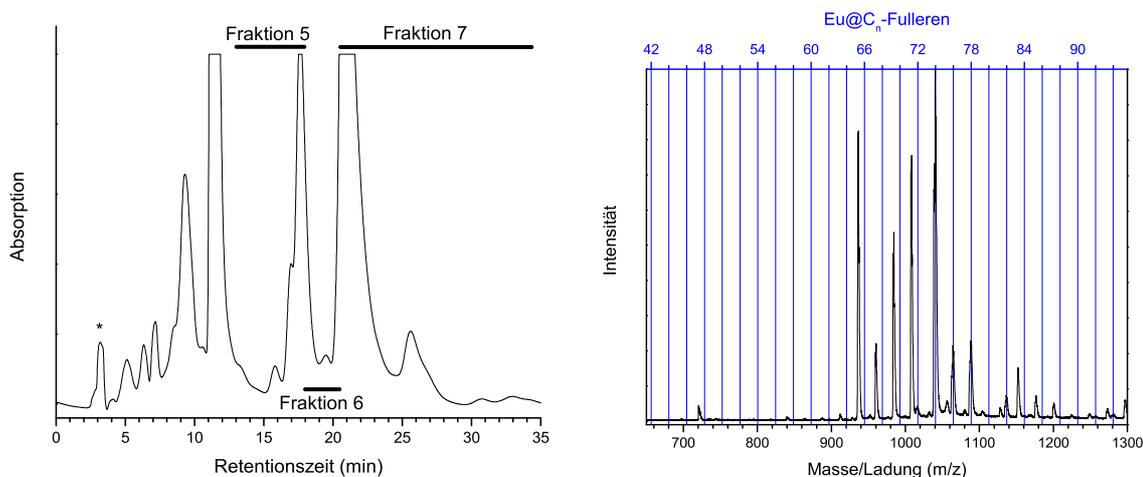
In einer ersten Feintrennung konnte durch eine erneute Injektion von Fraktion 2 auf eine Buckyrep (Säulendimension:  $20 \times 250$  mm, 303 K, 20 ml/min Toluol) eine Fraktion 6, zwischen 21,0 min und 24,0 min, isoliert werden (Abbildung 7.29). Im Rahmen einer zweiten Feintrennung (Buckyrep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol) wurde durch ein erneutes Verkleinern des Retentionsbereichs eine Fraktion 9 zwischen 18,6 min und 20,8 min gesammelt, welche neben einigen leeren Fullerenen



**Abbildung 7.28:** HPLC-Chromatogramm der Vortrennung und das Time-of-Flight-Massenspektrum der  $\text{Eu}@C_{74}$ - und  $\text{Eu}@C_{76}$ -reichen Fraktion 2 (17,0 min bis 25,0 min). Links: Chromatogramm (Trennbedingungen: Buckyprep  $20 \times 250$  mm, 303 K, 20 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal). Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 2 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

ausschließlich  $\text{Eu}@C_{74}$  und  $\text{Eu}@C_{76}$  enthielt (Abbildung 7.30). Neben  $C_{78}$  als Hauptbestandteil wurden in Fraktion 8 (17,6 min bis 18,6 min) auch geringe Mengen an  $\text{Eu}@C_{74}$  und  $\text{Eu}@C_{76}$  nachgewiesen, wohingegen ein leeres Fulleren  $C_{84}$ , neben Spuren von  $C_{82}$ , mit Fraktion 10 (20,8 min bis 24,5 min) abgetrennt wurde.

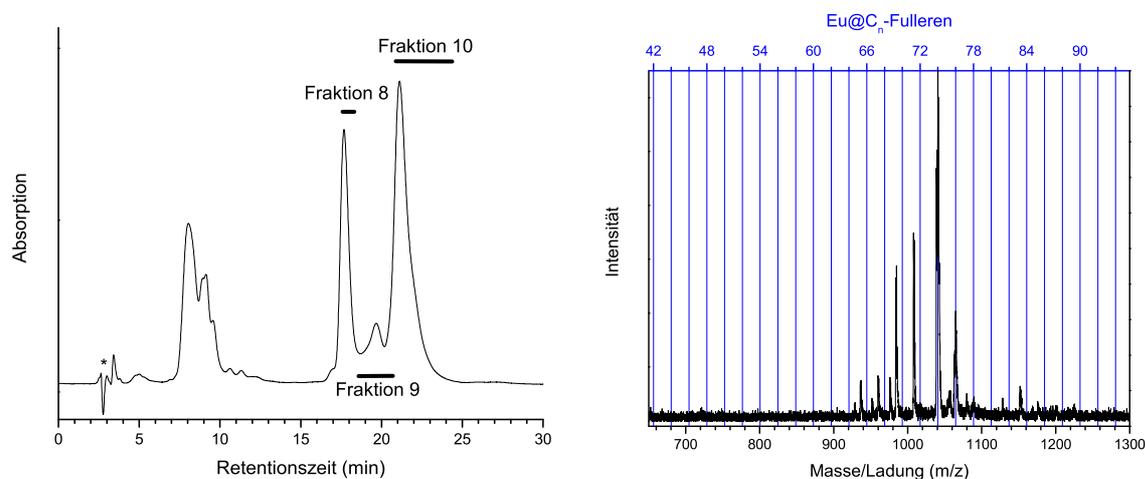
In einer vorletzten Feintrennung (dritte Feintrennung; Buckyprep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol) wurde die zuvor gewonnene Fraktion 9 in vier weitere Fraktionen getrennt (Tabelle 7.8). Das HPLC-Chromatogramm dieser dritten Feintrennung ist in Abbildung 7.31 (links) und die gesammelten Fraktionen (Fraktion 11 bis Fraktion 14) sind in Abbildung 7.32 dokumentiert. Nach einer zweifachen Zyklisierung (zwischen 15,5 min bis 21,2 min und 33,8 min bis 42,1 min) wurde eine Fraktion 13 isoliert, in welcher neben den Hauptbestandteilen,  $\text{Eu}@C_{74}$  und  $\text{Eu}@C_{76}$ , noch geringe Mengen an  $\text{Eu}@C_{72}$  und leeren Fullerenen vorhanden waren.



**Abbildung 7.29:** HPLC-Chromatogramm der ersten Feintrennung und das Time-of-Flight-Massenspektrum der  $\text{Eu}@C_{74}$ - und  $\text{Eu}@C_{76}$ -reichen Fraktion 6 (21,0 min und 24,0 min). Links: Chromatogramm (Trennbedingungen: Buckyprep  $20 \times 250$  mm, 303 K, 20 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 6 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

Das Time-of-Flight-Massenspektrum dieser Fraktion 13 ist in Abbildung 7.31 (rechts) wiedergegeben.

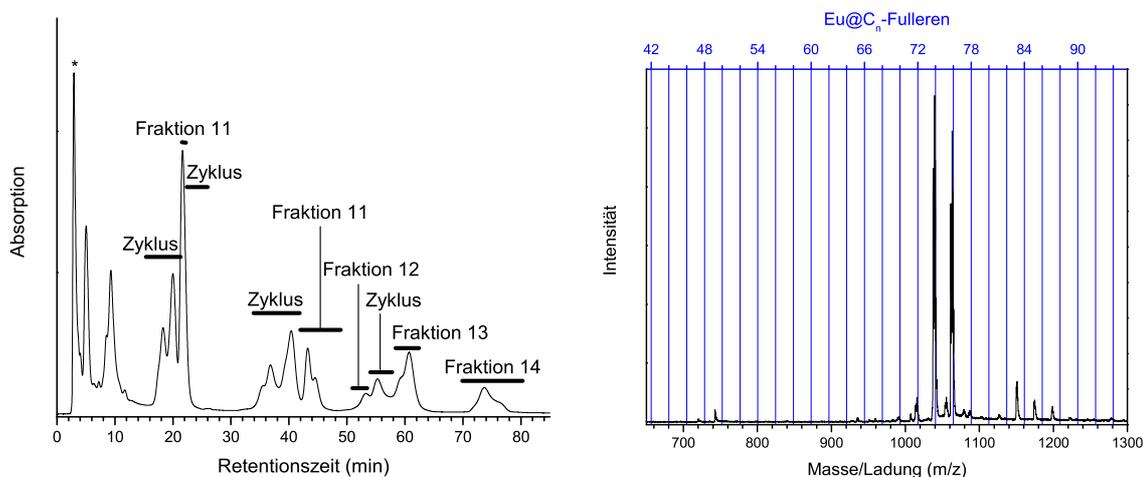
Der letzte chromatographische Trennschritt (vierte Feintrennung) erfolgte auf einer Buckyclutcher (Säulendimension:  $10 \times 250$  mm, 303 K, 3 ml/min Toluol). Hierbei wurde nach einer mehrstufigen Zyklisierung reines  $\text{Eu}@C_{74}$  und zwei Isomere des  $\text{Eu}@C_{76}$  isoliert. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, ist ein und das gleiche HPLC-Chromatogramm bei 295 nm und zusätzlich bei der für das jeweilige endohedrale Fulleren charakteristischen Wellenlänge dargestellt (Tabelle 7.9).



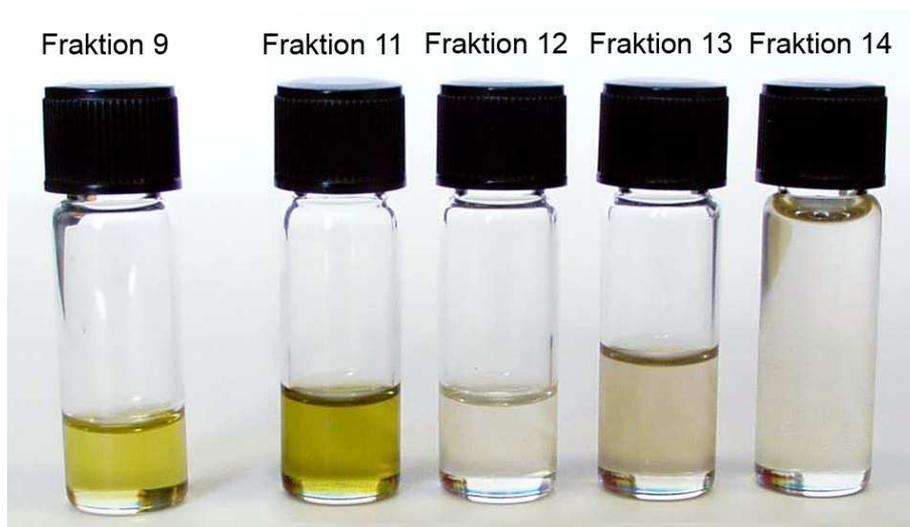
**Abbildung 7.30:** HPLC-Chromatogramm der zweiten Feintrennung und das Time-of-Flight-Massenspektrum der  $\text{Eu}@C_{74}$ - und  $\text{Eu}@C_{76}$ -reichen Fraktion 9. Links: HPLC-Chromatogramm (Trennbedingungen: Buckyprep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 9 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

**Tabelle 7.8:** Gesammelte Fraktionen der dritten Feintrennung und deren Zusammensetzung der intensivsten Massensignale (Trennbedingungen: Buckyprep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol).

Fraktion	Retentionszeit (min)	Enthaltene Fullerene
Fraktion 11	21,2–22,1 und 42,1–49,0	$C_{84}$ , $\text{Eu}@C_{74}$
Fraktion 12	50,8–53,8	$C_{60}$ , $C_{96}$
Fraktion 13	58,2–63,6	$\text{Eu}@C_{74}$ , $\text{Eu}@C_{76}$
Fraktion 14	69,9–80,4	$C_{60}$ , $C_{78}$ , $C_{96}$



**Abbildung 7.31:** HPLC-Chromatogramm der dritten Feintrennung und das Time-of-Flight-Massenspektrum der  $\text{Eu}@C_{74}$ - und  $\text{Eu}@C_{76}$ -reichen Fraktion 13. Links: HPLC-Chromatogramm (Trennbedingungen: Buckyprep  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Rechts: Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 13 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung 7.32:** Photographie der Ausgangslösung (Fraktion 9) und der daraus gewonnenen Fraktionen (Fraktion 11 bis Fraktion 14) in der zweiten Feintrennung.

**Tabelle 7.9:** Übersicht der in der vierten Feintrennung isolierten endohedralen Fullere Eu@C<sub>74</sub> und Eu@C<sub>76</sub> (Isomer I und Isomer II).

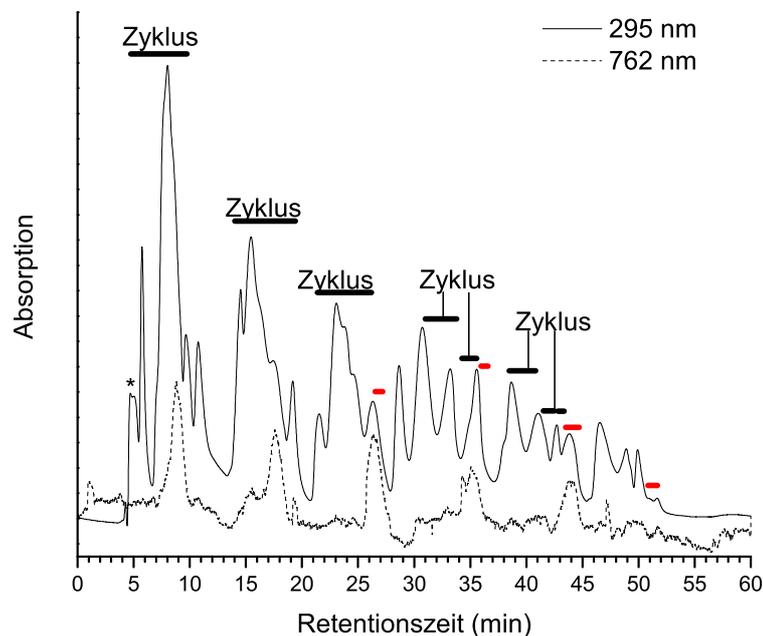
Isolierung von	Detektions- wellenlänge $\lambda$ (nm)	HPLC- Chromatogramm	Time-of-Flight- Massenspektrum
Eu@C <sub>74</sub>	295 und 762	Abbildung 7.33	Abbildung 7.34
Eu@C <sub>76</sub> (Isomer I)	295 und 673	Abbildung 7.35	Abbildung 7.36
Eu@C <sub>76</sub> (Isomer II)	295 und 617	Abbildung 7.37	Abbildung 7.38

**Isolierung von Eu@C<sub>74</sub>**

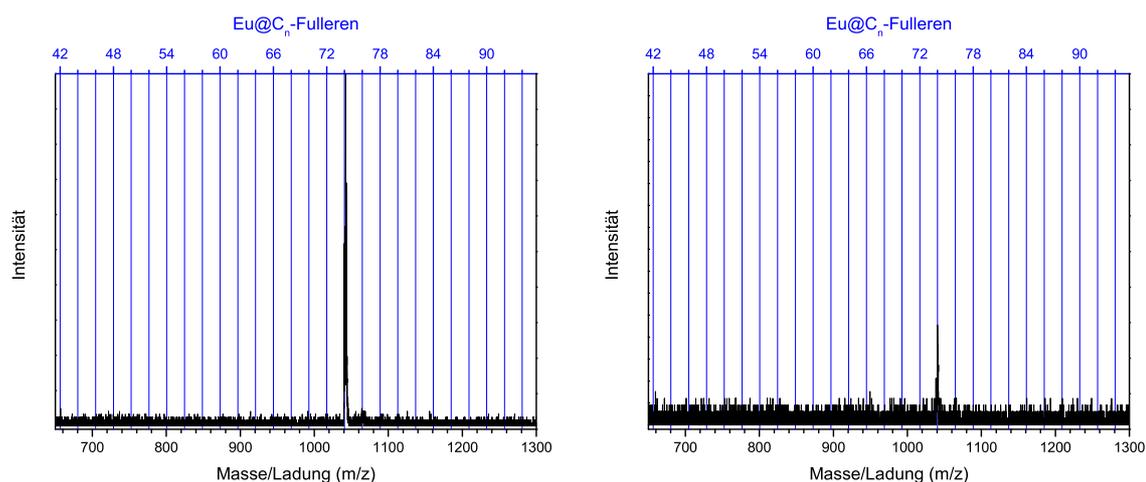
Die Detektionswellenlänge für die Isolierung von endohedralem Eu@C<sub>74</sub> betrug 762 nm, wobei das Fulleren nach verschiedenen Zyklen in Fraktion 15 gesammelt wurde. Wie in Abbildung 7.33 gezeigt, wurde ein Teil von Fraktion 15 nach der zweiten Zyklisierung zwischen 26,5 min und 27,2 min sowie nach einer dritten und vierten Zyklisierung zwischen 35,8 min bis 36,5 min und 43,2 min bis 44,8 min gesammelt. Nach der fünften Zyklisierung wurde die Fraktion, welche zwischen 51,7 min und 52,4 min eluierte, ebenfalls zu Fraktion 15 gegeben. In Abbildung 7.34 sind die Time-of-Flight-Massenspektren für den kationischen und anionischen Messmodus der reinen Fraktion 15, Eu@C<sub>74</sub>, dokumentiert.

**Isolierung von Eu@C<sub>76</sub> (Isomer I)**

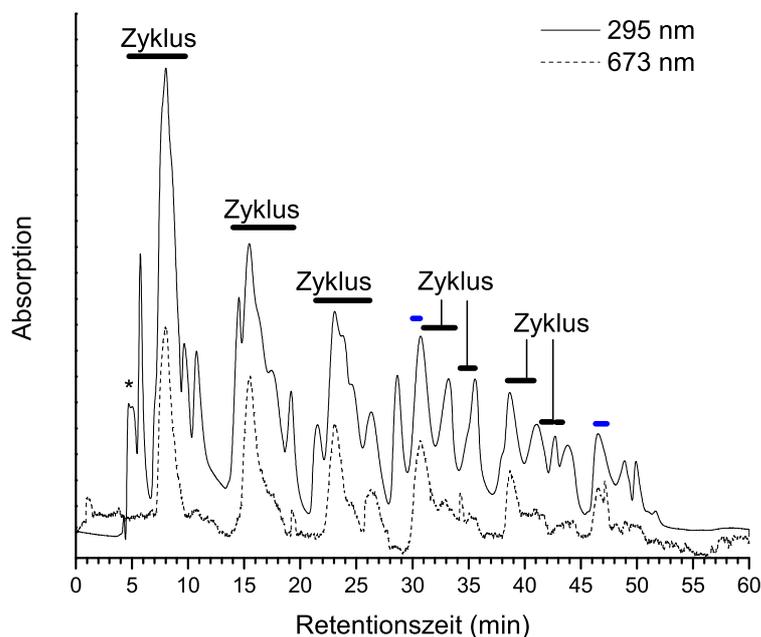
Für die Isolierung von Eu@C<sub>76</sub>-I war die Beobachtung des Chromatogramms bei 673 nm wichtig, da das Fulleren bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsmaximum aufweist (vergleiche Kapitel 8.2, Seite 176). Das endohedrale Eu@C<sub>76</sub>-I wurde nach einer dritten und fünften Zyklisierung zwischen 29,9 min bis 30,7 min und zwischen 46,4 min bis 47,4 min gesammelt (Abbildung 7.35) und anschließend mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie charakterisiert (Abbildung 7.36).



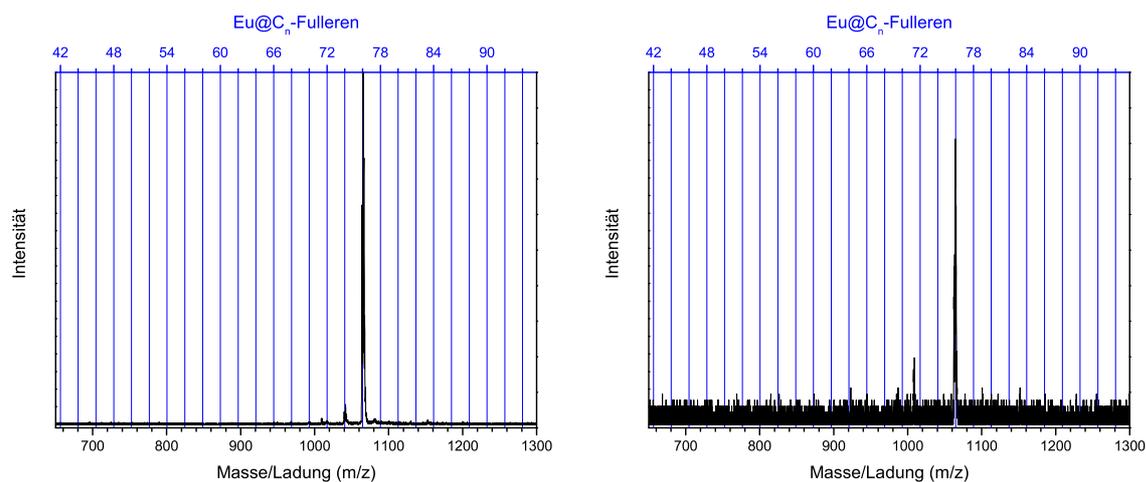
**Abbildung 7.33:** HPLC-Chromatogramm der vierten Feintrennung. Isolierung von  $\text{Eu}@C_{74}$  in Fraktion 15 (rote Markierung; Mischung aus den Fraktionen zwischen 26,5 min–27,2 min, 35,8 min–36,5 min, 43,2 min–44,8 min und 51,7 min–52,4 min). Trennbedingungen: Buckyclutcher  $10 \times 250$  mm, 303 K, 3 ml/min Toluol (\* = Injektionssignal).



**Abbildung 7.34:** Time-of-Flight-Massenspektrum der Fraktion 15,  $\text{Eu}@C_{74}$ . Massenspektrometrische Detektion von  $\text{Eu}@C_{74}$  im kationischen Messmodus (links) und im anionischen Messmodus (rechts).



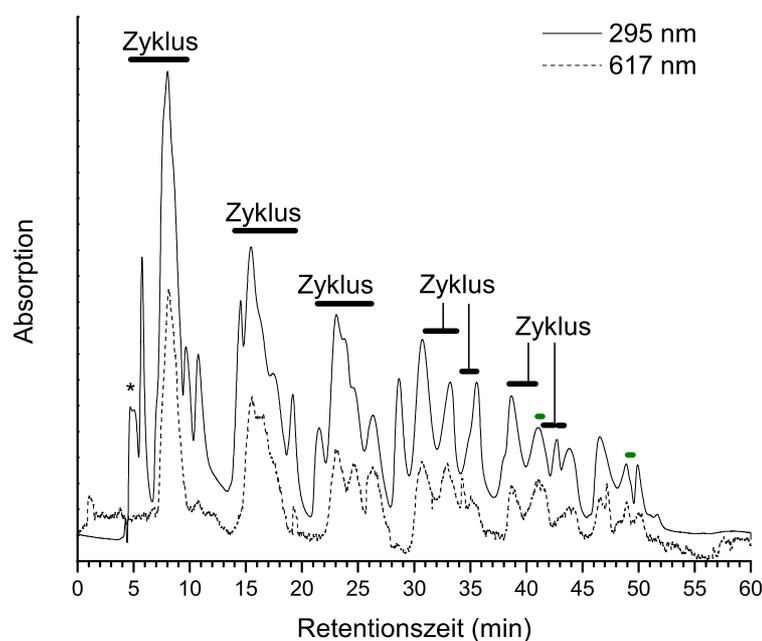
**Abbildung 7.35:** HPLC-Chromatogramm der vierten Feintrennung. Isolierung von  $\text{Eu}@C_{76}$ -Isomer I in Fraktion 16 (blaue Markierung; Mischung aus den Fraktionen zwischen 29,9 min–30,7 min und 46,4 min–47,4 min). Trennbedingungen: Buckyclutcher  $10 \times 250$  mm, 303 K, 3 ml/min Toluol, (\* = Injektionssignal).



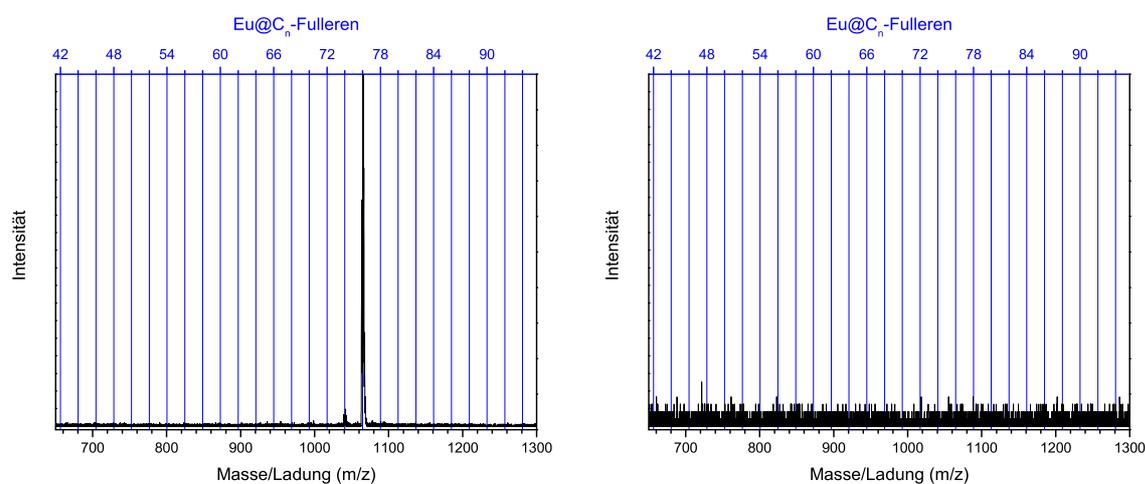
**Abbildung 7.36:** Time-of-Flight-Massenspektrum der Fraktion 16,  $\text{Eu}@C_{76}$ -I. Massenspektrometrische Detektion von  $\text{Eu}@C_{76}$ -I im kationischen Messmodus (links) und im anionischen Messmodus (rechts).

### Isolierung von $\text{Eu@C}_{76}$ (Isomer II)

Das letzte endohedrale Fulleren, welches aus Fraktion 13 isoliert wurde, war das Isomer II des  $\text{Eu@C}_{76}$ -Fullerens. Das Chromatogramm der Trennung ist in Abbildung 7.37 dokumentiert, in welchem die in Fraktion 17 gesammelten Fraktionen grün markiert sind (40,9 min bis 41,6 min und 48,9 min bis 49,5 min). Zur Charakterisierung wurden Time-of-Flight-Massenspektren sowohl im kationischen als auch im anionischen Messmodus aufgenommen, die in Abbildung 7.38 wiedergegeben sind.



**Abbildung 7.37:** HPLC-Chromatogramm der vierten Feintrennung. Isolierung von  $\text{Eu@C}_{76}$ -Isomer II in Fraktion 17 (grüne Markierung; Mischung aus den Fraktionen zwischen 29,9 min–30,7 min und 46,4 min–47,4 min). Trennbedingungen: Buckyclutcher  $10 \times 250$  mm, 303 K, 3 ml/min Toluol, ( $\star$  = Injektionssignal).



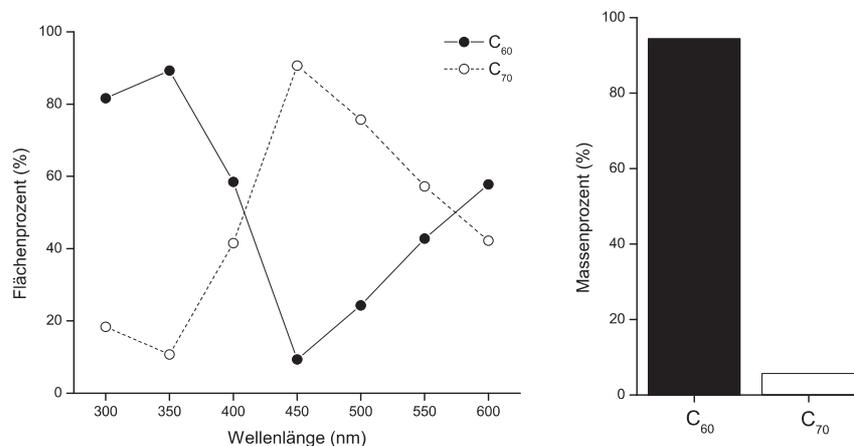
**Abbildung 7.38:** Time-of-Flight-Massenspektrum der Fraktion 17, Eu@C<sub>76</sub>-II. Massenspektrometrische Detektion von Eu@C<sub>76</sub>-II im kationischen Messmodus (links) und im anionischen Messmodus (rechts).

## 7.6 Vergleich eines Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors (ELSD) mit einem Diodenarray-Detektor für die Fulleredetektion (DAD)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor (ELSD, vergleiche Kapitel 5.4.7, Seite 94) für die Detektion von Fullerenen eingesetzt. Der ELSD detektiert im Vergleich zum Diodenarray-Detektor (DAD) alle Substanzen im Eluenten unabhängig von deren optischen Eigenschaften.

Fullerene weisen im Bereich zwischen 400 nm und 1800 nm charakteristische Absorptionen auf was sich in der Eigenfarbe ihrer Lösung widerspiegelt. Aufgrund der stark variierenden Absorptionsmaxima der einzelnen Fullerene ist eine Abschätzung der Extrakt-Zusammensetzung mittels DAD bei einer Wellenlänge nur schwer möglich (Abbildung 7.39). Bisher bestand die einzige Möglichkeit zur Quantifizierung darin, dass eine definierte Masse in das chromatographische System injiziert, die Substanzpeaks getrennt voneinander gesammelt, getrocknet und ausgewogen wurden. Hierbei ist zu erwähnen, dass bei der chromatographischen Trennung eines Fullerenextrakts

auf einer Buckyprep-Säule sechs intensive Substanzpeak eluieren.



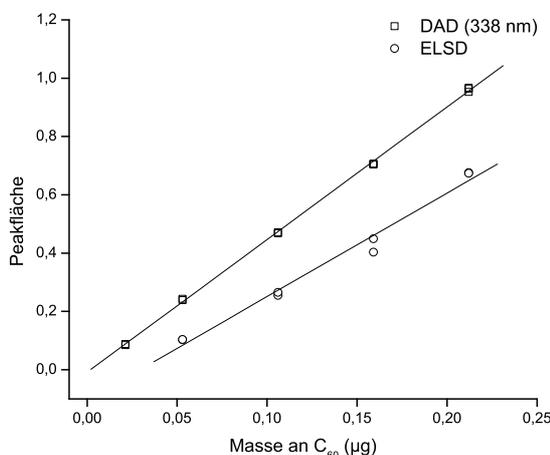
**Abbildung 7.39:** Vergleich der Zusammensetzung einer Probe, C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> anhand der Peakfläche aus den HPLC-Chromatogrammen. Links: Detektion mittels DAD (in Abhängigkeit der Detektionswellenlänge). Rechts: ELSD (Peakfläche  $\propto$  Massenprozent).

Um einen direkten Vergleich der HPLC-Chromatogramme des Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors mit dem Diodenarray-Detektor zu ermöglichen, wurde das Eluat in den DAD und von dort aus in den ELSD geleitet. Sämtliche Versuche wurden mit einer Flußrate von 1,0 ml/min Toluol durchgeführt (ELSD-Bedingungen: Temperatur der Verneblerdüse 316 K, Temperatur in der Verdampfungskammer 326 K, Stickstoffdruck von 2,0 bar).

### 7.6.1 Vergleich der Empfindlichkeit eines ELSD mit einem DAD

In einem ersten Versuch wurde die Empfindlichkeit eines ELSD und eines DAD ermittelt. Hierzu wurden verschiedene Volumina zwischen 1  $\mu$ l (0,02  $\mu$ g C<sub>60</sub>) und 10  $\mu$ l (0,21  $\mu$ g C<sub>60</sub>) einer C<sub>60</sub>-Standardlösung (21,2  $\mu$ g/ml) in Toluol hergestellt und in eine analytische Buckyprep-Säule injiziert. In Abbildung 7.40 ist die Kalibriergerade für C<sub>60</sub> wiedergegeben (DAD und ELSD in Reihe geschaltet). Anhand der Steigungen

wurde nachgewiesen, dass der ELSD eine annähernd gleich gute Empfindlichkeit wie der DAD aufweist.



**Abbildung 7.40:** Kalibrierkurve für C<sub>60</sub> in Toluol mit einem ELSD und DAD (jeweils zwei Injektionen) (Trennbedingungen: Buckyprep, Säulendimension 4,6 × 250 mm, 1,0 ml/min, 303 K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm).

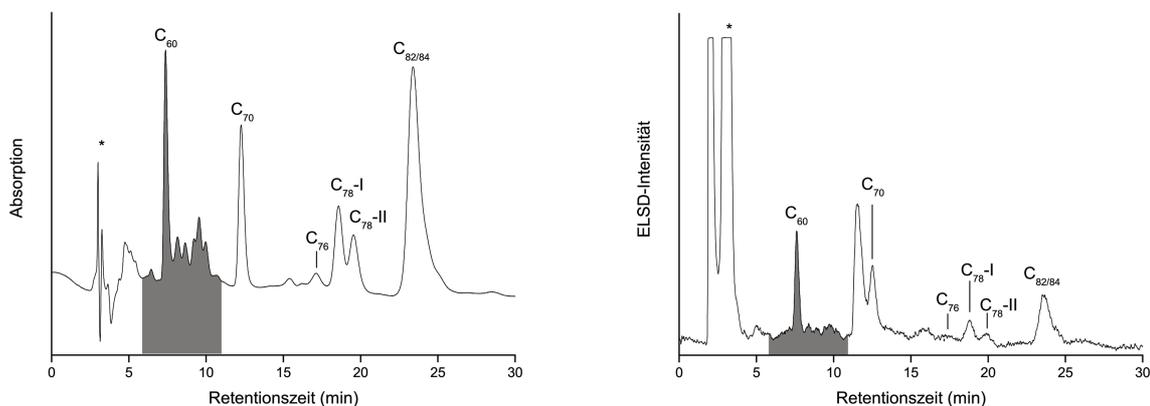
## 7.6.2 Untersuchung der Peaks zwischen 7 min und 11 min

Im Rahmen einer Langzeitstudie zur Probenlagerung wurden reproduzierbare Peaks in einem Retentionsbereich detektiert, der zuvor nicht aus einer Gesamtfraktion gesammelt wurde. Für die Probenlagerung wurde eine Fraktion eines Fullerenextrakts zwischen 17 min und 25 min isoliert (Abbildung B.18, Seite 259), die aufkonzentrierte Fraktion in verschiedene Probengläschen verteilt, gasdicht verschlossen und bei verschiedenen Temperaturen (298 K, 277 K, 243 K, 203 K und 100 K) über einen Zeitraum von sieben Monaten in Toluol gelagert. Nach einer anschließenden Probeninjektion in eine analytische HPLC-Säule, wurden zu verschiedenen Zeitpunkten (nach einem, drei, sechs und sieben Monaten) neben den isolierten Substanzpeaks (17 min bis 25 min, Abbildung B.18, Seite 259) zusätzliche Absorptionen zwischen 7 min bis 11 min im Chromatogrammen detektiert. Eine Time-of-Flight massenspektrometrische Analyse dieses Bereichs ergab Massen von  $m/z = 913$  (C<sub>76</sub>),  $m/z = 937$  (C<sub>78</sub>),  $m/z = 985$  (C<sub>82</sub>) und  $m/z = 1008$  (C<sub>84</sub>). Dieses Ergebnis war mit denen zwi-

schen 17 min und 25 min analog.

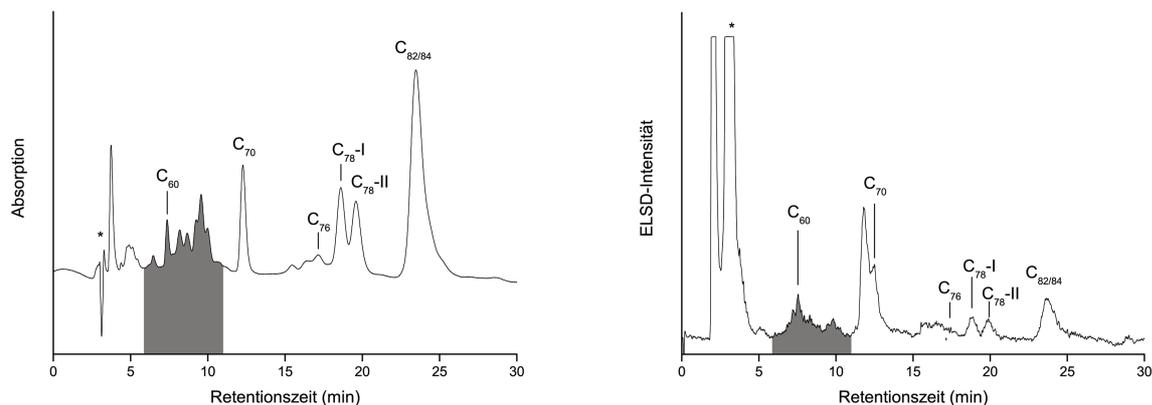
Für die Analyse der Proben nach einer Lagerdauer von sieben Monaten wurde zusätzlich zum Diodenarray-Detektor (DAD) ein Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor (ELSD) für die HPLC-Analyse der Fraktion eingesetzt.

In Abbildung 7.41 und Abbildung 7.42 sind die HPLC-Chromatogramme zweier Extrakte nach einer siebenmonatigen Lagerung bei Raumtemperatur bzw. bei 203 K wiedergegeben. In der Abbildung 7.41 und Abbildung 7.42 ist der Retentionsbereich zwischen 6 min und 11 min grau unterlegt. Ausschließlich in den mittels DAD detektierten Chromatogrammen sind deutliche Peaks zwischen 7 min bis 11 min (Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm) zu erkennen. Der im jeweils linken Teil der beiden Abbildungen beobachtete Peak zwischen 11 min und 12 min wird in Kapitel 7.6.3 diskutiert.



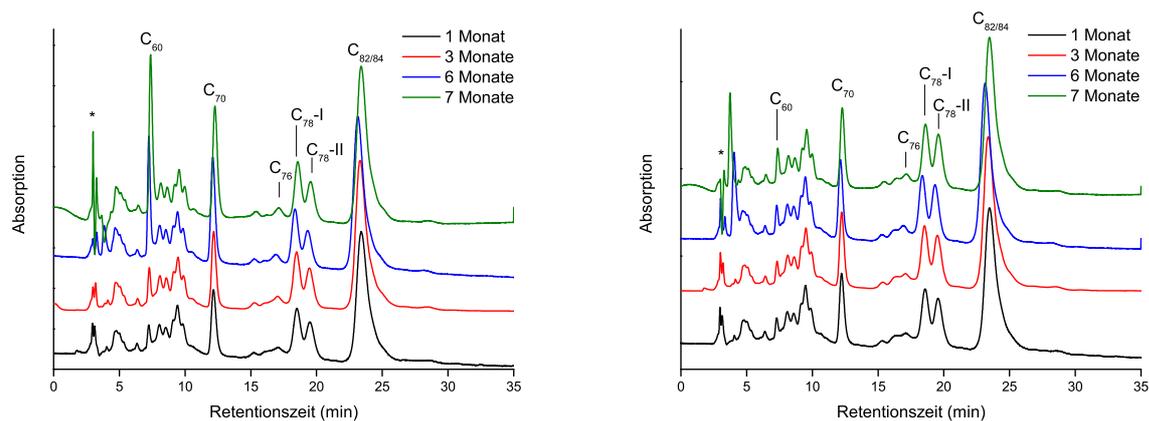
**Abbildung 7.41:** HPLC-Chromatogramme einer Fullerenprobe detektiert mit zwei verschiedenen Detektoren, DAD und ELSD, nach sieben Monaten Probenlagerung bei 298 K (Trennbedingungen: Buckyprep, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $50 \mu\text{l}$  Probe,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star =$  Injektionssignal). Links: DAD-Chromatogramm bei  $295$  nm. Rechts: ELSD-Chromatogramm.

Des Weiteren ist ein deutliches  $C_{60}$ -Signal bei einer Retentionszeit von  $7,4$  min in der bei Raumtemperatur gelagerten Probe (Abbildung 7.41) zu erkennen. Bei den bei



**Abbildung 7.42:** HPLC-Chromatogramme einer Fullerenprobe detektiert mit zwei verschiedenen Detektoren, DAD und ELSD, nach sieben Monaten Probenlagerung bei 203 K (Trennbedingungen: Buckyprep, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $50 \mu\text{l}$  Probe,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Links: DAD-Chromatogramm bei  $295$  nm. Rechts: ELSD-Chromatogramm.

Raumtemperatur gelagerten Proben lässt sich ein zunehmende  $C_{60}$ -Konzentration ab einem Zeitpunkt von sechs Monaten beobachtet. In Abbildung 7.43 sind die Chromatogramme des Zeitraums von einem bis sieben Monaten zusammengefasst.



**Abbildung 7.43:** HPLC-Chromatogramm einer Probe in Abhängigkeit der Lagerungsdauer bei Raumtemperatur  $298$  K (links) und  $203$  K (rechts) (Trennbedingungen: Buckyprep, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben).

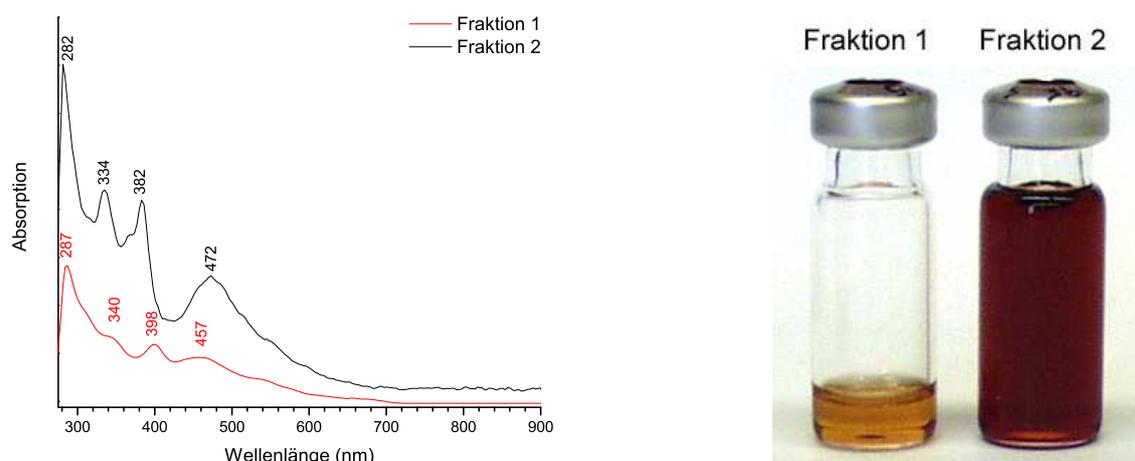
Da im ELSD-Chromatogramm die Peakflächen proportional zur Masse sind, konnten die unerwarteten Peaks zwischen 7 min und 11 min als quasi-massefrei und somit als Pseudopeaks im HPLC-Chromatogramm identifiziert werden. Ferner ergab die Langzeitstudie zur Probenlagerung, dass bei einer Lagerung bei 298 K Zerfallsprozesse unter Bildung von  $C_{60}$  auftreten. Dies wurde bei einer Lagertemperatur von 203 K nicht beobachtet.

### 7.6.3 Untersuchung der Peaks zwischen 11 min und 13 min

Erfolgt die Probenlagerung des Fullerenextrakts bzw. einer Fraktion eines Fullerenextrakts in Toluol, wird wie im jeweils linken Teil der Abbildung 7.41 und Abbildung 7.42 gezeigt, vor  $C_{70}$  ein zusätzlicher Peak zwischen 11 min und 12 min mittels ELSD detektiert. Dieser Peak wird nicht beobachtet, wenn die Probe in Xylol gelagert wird. Zum Vergleich sind im Anhang B.5 (Seite 259) die HPLC-Chromatogramme (Detektion mit DAD und ELSD) eines in Toluol und Xylol gelagerten Fullerenextrakts wiedergegeben.

Zur Isolierung der beiden Peaks zwischen 11 min und 13 min wurde eine größere Extraktmenge auf einer Buckprep-Säule (Säulendimension  $10 \times 250$  mm, 303 K, 5 ml/min Toluol) getrennt, die Fraktion 1 (zwischen 10,5 min bis 11 min) und Fraktion 2 (zwischen 11,1 min bis 11,5 min) gesammelt, aufkonzentriert und anschließend charakterisiert. Eine Time-of-Flight massenspektrometrische Analyse ergab in beiden Fällen ein Massesignal bei  $m/z = 841$  für  $C_{70}$ . In Abbildung 7.44 (links) sind die UV-Vis-Spektren der beiden Fraktionen, Fraktion 1 und Fraktion 2, wiedergegeben. Die Absorptionsbanden der Fraktion 2 stimmen mit denen von  $C_{70}$  überein. Hierbei weisen drei Banden der Fraktion 1 im Vergleich zum UV-Vis-Spektrum des  $C_{70}$  (Fraktion 2) eine deutlich bathochrome Verschiebung auf. Zusätzlich ist in Abbildung 7.44 (rechts) eine Photographie der isolierten Fraktionen wiedergegeben.

Die vorliegenden Untersuchungen weisen auf das Vorliegen einer Solvataion aus  $C_{70}$  mit Toluol hin. Ein Vergleich der UV-Vis-Spektren mit Ergebnissen aus der Lite-



**Abbildung 7.44:** Chromatographische Isolierung der beiden Peaks zwischen UV-Vis-Spektren der Fraktion 1 und Fraktion 2 in Schwefelkohlenstoff.

ratur ist leider nicht möglich, da keine vorhanden sind. Agafonov veröffentlichte im Jahr 1993 erstmals Einkristalldaten eines  $C_{70}$ -Toluol-Sovats der Zusammensetzung 1:1 [123].

Ein Erklärung dafür, weshalb die Verbindung im UV-Spektrum keine Absorption aufweist (Abbildung 7.41 und Abbildung 7.42, jeweils  $50 \mu\text{l}$  Probe) liegt sehr wahrscheinlich an der sehr geringen Substanzmenge. Bei der Isolierung beider Fraktionen im Rahmen der oben beschriebenen semipräparativen Trennung, wurde ein kleiner Substanzpeak vor dem reinen  $C_{70}$  beobachtet und in Fraktion 1 gesammelt.

## 7.7 Zusammenfassung und Diskussion

Kapitel 7 ("Isolierung endohedralearer Fullerene") wird mit Kapitel 8 ("Charakterisierung von isolierten Fullerenen") in Kapitel 8.6 (Seite 188) zusammengefasst und gemeinsam diskutiert, da die Qualität der Isolierung nur durch den Vergleich der Ergebnisse im Rahmen der Charakterisierung zugänglich wird.



# 8 Charakterisierung von isolierten Fullerenen

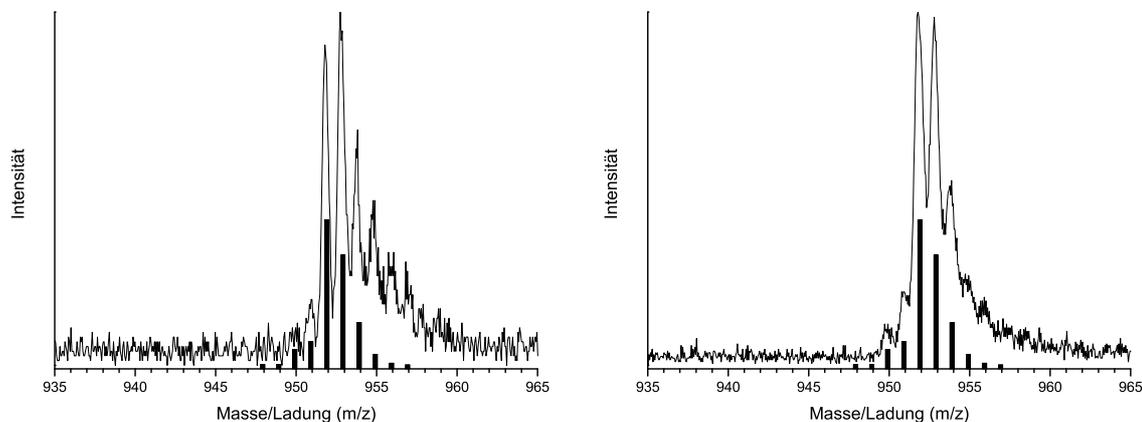
Aufgrund der geringen Probenmenge ist eine ausführlichere Charakterisierung der isolierten endohedralen Fullerene ( $M@C_{72}$   $M = \text{Eu, Ca, Sr}$  siehe Kapitel 7.4;  $\text{Eu}@C_n$  mit  $n = 74, 76$  siehe Kapitel 7.5) nicht möglich. Neben der massenspektrometrischen Untersuchung (Kapitel 8.1) und UV-Vis-NIR-Spektrometrie (Kapitel 8.2) wurden einzelne endohedrale Fullerene zusätzlich mittels Raman- (Kapitel 8.3), XPS- (Kapitel 8.4) und ESR-Spektroskopie (Kapitel 8.5) charakterisiert.

## 8.1 Massenspektrometrische Untersuchungen

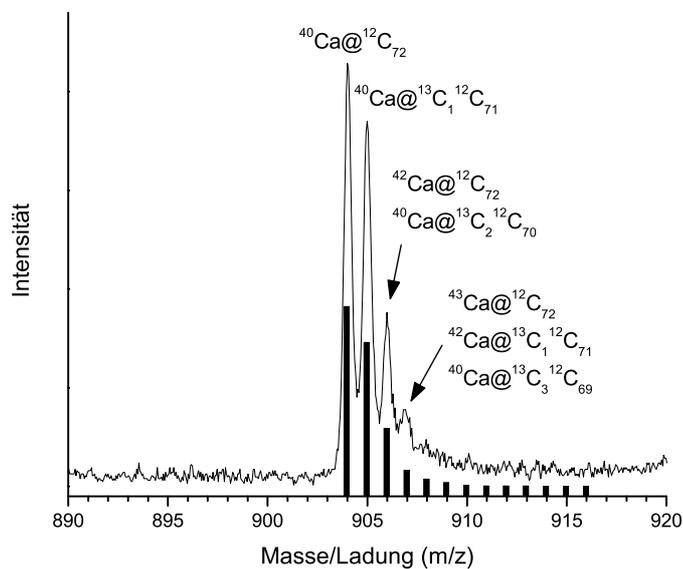
Die in hoher Reinheit isolierten endohedralen Fullerene wurden mittels LDI-Time-of-Flight-Massenspektrometrie analysiert. Die resultierenden Isotopenmuster wurden anschließend mit theoretischen Isotopenmustern verglichen [16]. In Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2 sind die gemessenen Massenspektren als Kurve und die berechneten Spektren als Strichdiagramme für  $\text{Sr}@C_{72}$  (Isomer I und Isomer II) und  $\text{Ca}@C_{72}$  wiedergegeben.

Die Spektren aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit isolierten endohedralen Europium-Fullerene sind in Abbildung 8.3 ( $\text{Eu}@C_{72}$  und  $\text{Eu}@C_{74}$ ) und Abbildung 8.4 ( $\text{Eu}@C_{76}$ , Isomer I und Isomer II) dargestellt. In allen untersuchten Proben war das berechnete mit dem gemessenen Massenspektrum identisch, wobei die gemessenen und berechneten Intensitäten sehr gut übereinstimmten. Das Vorliegen von hochreinen Proben wurde damit eindeutig nachgewiesen. Masse, Isotopenmuster und Inten-

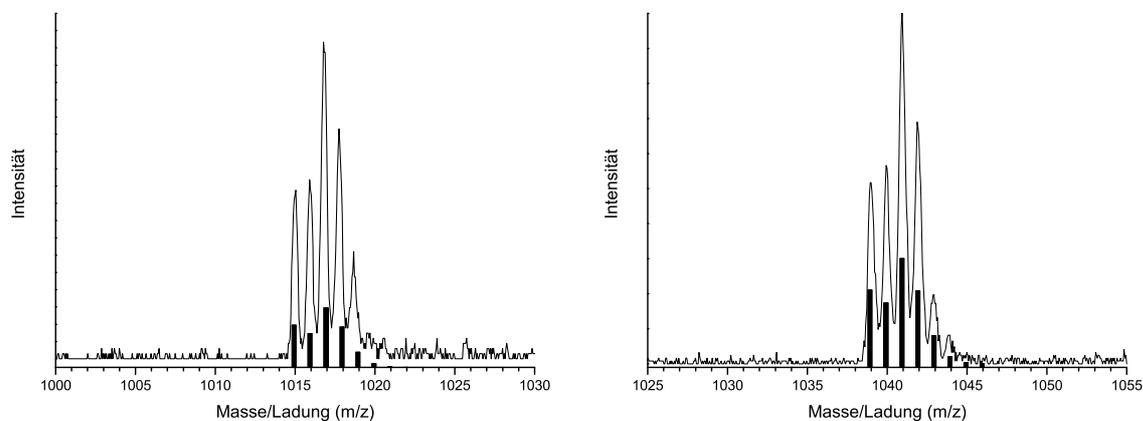
sitäten entsprechen denen für exohedrale Fullerene  $MC_n$  bzw. endohedrale Fullerene  $M@C_n$  (mit  $n = 72, 74, 76, 78, \dots$ ).



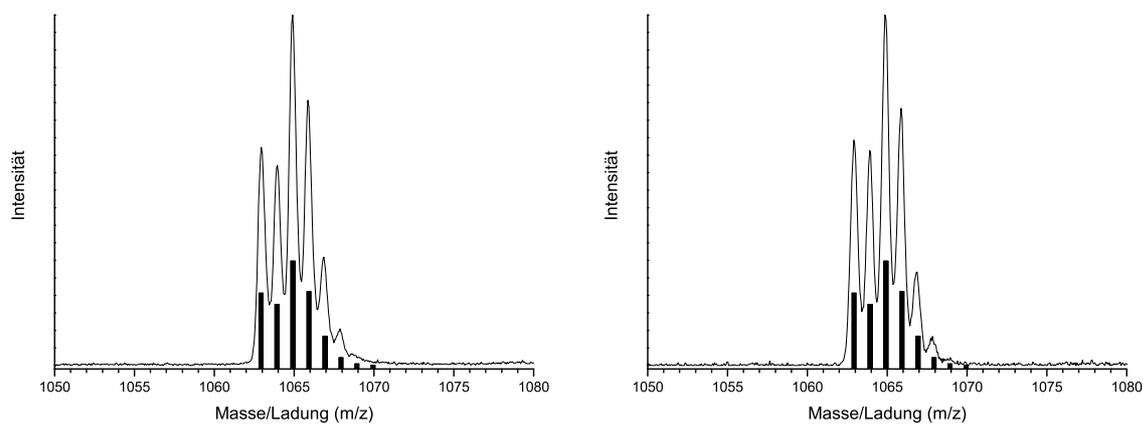
**Abbildung 8.1:** Gemessenes (Kurve) Time-of-Flight-Massenspektrum und berechnetes [16] (Strichdiagramm) Massenspektrum von  $Sr@C_{72}$  Isomer I (rechts) und Isomer II (rechts).



**Abbildung 8.2:** Gemessenes (Kurve) Time-of-Flight-Massenspektrum und berechnetes [16] (Strichdiagramm) Massenspektrum von  $Ca@C_{72}$ . Exemplarisch sind den einzelnen Ionensignalen dabei die möglichen Kombinationen aus Calcium- und Kohlenstoffisotopen zugeordnet.

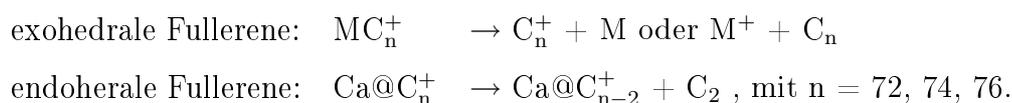


**Abbildung 8.3:** Gemessenes (Kurve) Time-of-Flight-Massenspektrum und berechnetes [16] (Strichdiagramm) Massenspektrum von  $\text{Eu@C}_{72}$  (links) und  $\text{Eu@C}_{74}$  (rechts).

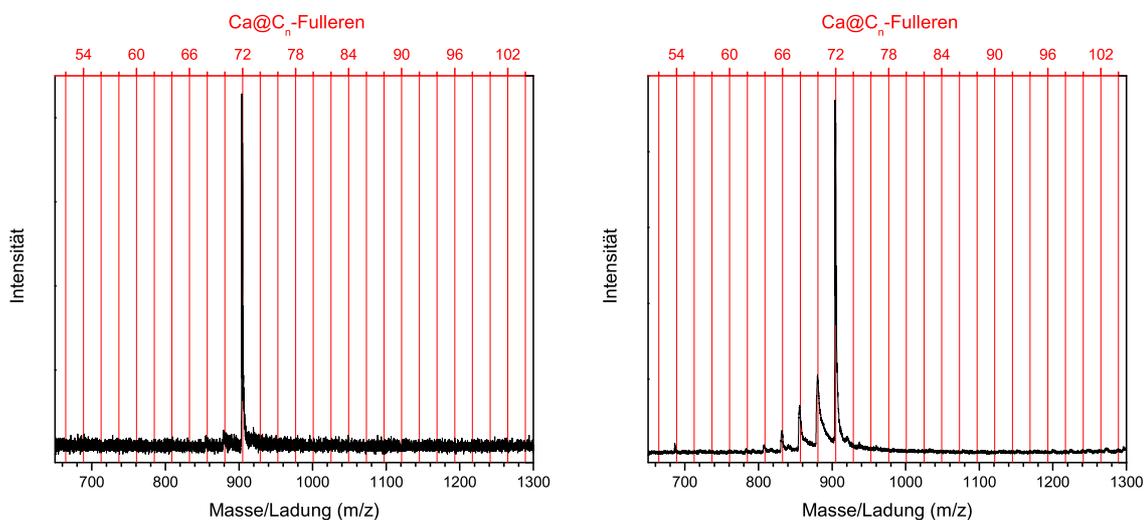


**Abbildung 8.4:** Gemessenes (Kurve) Time-of-Flight-Massenspektrum und berechnetes [16] (Strichdiagramm) Massenspektrum von  $\text{Eu@C}_{76}$ -Isomer I (rechts) und -Isomer II (links).

Da aus einem Vergleich des gemessenen und berechneten Isotopenmusters der isolierten Fullerenproben nicht die Art der Funktionalisierung des Fullerenkäfts hervorgeht, wurde zusätzlich das Fragmentierungsverhalten sämtlicher reiner, isolierter Fullerenproben im LDI-Massenspektrometer bei hohen Laserenergien untersucht. Exohedrale und endohedrale Metallofullerene unterscheiden sich durch verschiedene Fragmentierungsmuster:

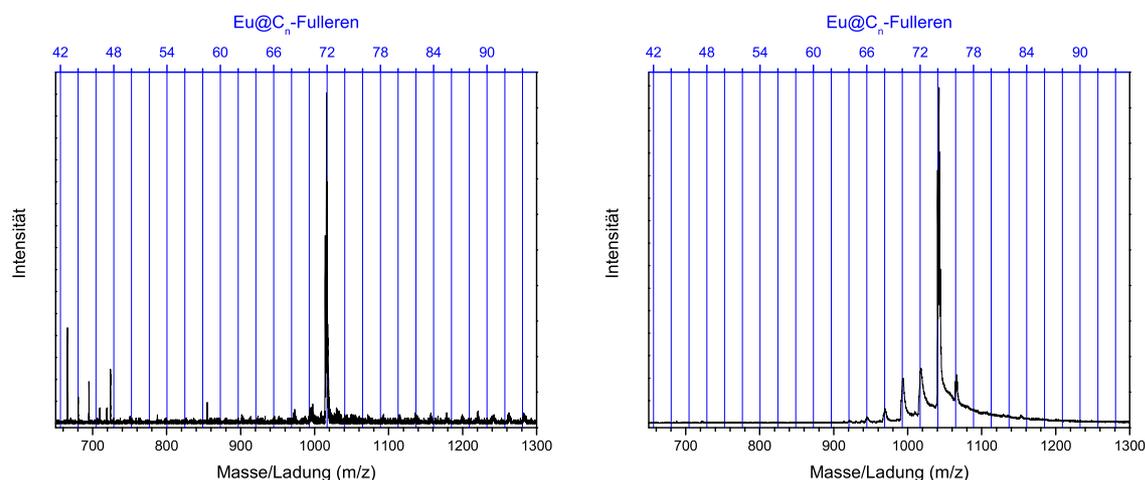


Alle hier isolierten endohedralen Metallofullerene zeigen eine Fragmentierung im Massenspektrometer unter sukzessiver Abspaltung von  $\text{C}_2$ -Einheiten (*shrink wrapping*; vergleiche Kapitel 2.1, Seite 21), sie sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben. So wurde für das reine  $\text{Ca@C}_{72}$ -Isomer (aus Kapitel 7.4.3, Seite 144), eine  $\text{C}_2$ -Abspaltung bis zu  $\text{Ca@C}_{60}$  beobachtet (Abbildung 8.5).



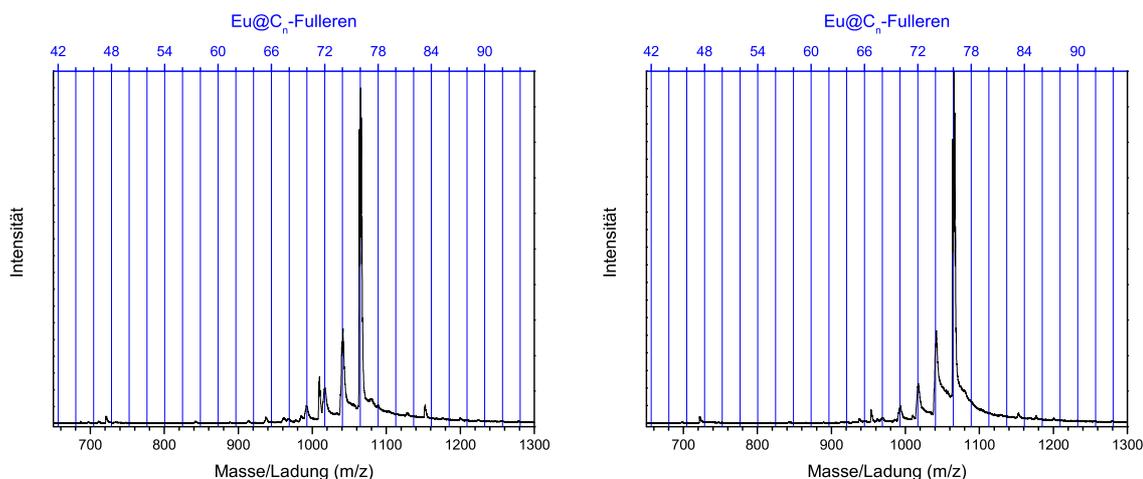
**Abbildung 8.5:** Time-of-Flight-Massenspektrum des endohedralen Fullerenes  $\text{Ca@C}_{72}$  mit unterschiedlicher Laserabschwächung und gleichzeitiger Angabe der jeweils auftretenden  $\text{Ca@C}_n$ -Fullerene (rote Skalierung, oben; kationischer Messmodus). Links: 57 % Laserenergie. Rechts: 80 % Laserenergie unter *shrink wrapping*, wobei die  $\text{C}_2$ -Abspaltung bei  $\text{Ca@C}_{60}$  endet.

Für beide  $\text{Sr}@C_{72}$ -Isomere (Isomer I und Isomer II) sowie für  $\text{Eu}@C_{72}$  (Isomer I, Abbildung 8.6, links) wurde keine oder nur eine geringe Tendenz des *shrink wrappings* detektiert. Sowohl  $\text{Eu}@C_{74}$  (Abbildung 8.6, rechts) als auch beide  $\text{Eu}@C_{76}$ -Isomere



**Abbildung 8.6:** Time-of-Flight-Massenspektrum des endohedralen Fullerenes  $\text{Eu}@C_{72}$ -I (links) und  $\text{Eu}@C_{74}$  (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus). Die  $C_2$ -Abspaltung (*shrink wrapping*) endet bei  $\text{Eu}@C_{60}$ .

(Abbildung 8.7) weisen ein deutliches Fragmentierungsmuster auf. Bei  $\text{Eu}@C_{74}$  endet die Abspaltung nach sieben  $C_2$ -Einheiten bei  $\text{Eu}@C_{60}$ , wobei zusätzlich ein Massensignal geringer Intensität bei  $m/z = 1065$  Massenzahlen ( $\text{Eu}@C_{76}$ ) nachgewiesen wurde. Durch den Einsatz hoher Laserenergien während der Messung ist es nicht auszuschließen, dass das beobachtete  $\text{Eu}@C_{76}$  durch Einbau eines  $C_2$ -Bausteins in das in großem Überschuss vorliegende  $\text{Eu}@C_{74}$  im Rahmen der Messung erzeugt wurde [28, 124, 125]. Bei jedem der beiden Isomere des  $\text{Eu}@C_{76}$  konnte das Ende des *shrink wrappings* bei  $\text{Eu}@C_{66}$  ausgemacht werden (Abbildung 8.7). Unter LDI-Bedingungen wurde bei beiden  $\text{Eu}@C_{76}$ -Isomeren zusätzlich ein Massenpeak bei 1008,9 detektiert. Das entsprechende  $C_{84}$ -Fulleren durchläuft seinerseits bei der gewählten Laserenergie ein *shrink wrapping* bis zum  $C_{70}$ . Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen ergibt sich, dass die Reinheit des Isomers II über dem des Isomers I liegt.



**Abbildung 8.7:** Time-of-Flight-Massenspektrum des endohedralen Fullerenes  $\text{Eu@C}_{76}$ -I (links) und  $\text{Eu@C}_{76}$ -II (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu@C}_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus). Die  $\text{C}_2$ -Abspaltung (*shrink wrapping*) endet bei beiden  $\text{Eu@C}_{76}$ -Isomeren bei  $\text{Eu@C}_{66}$ .

Als Schlußfolgerung aus der sukzessiven  $\text{C}_2$ -Abspaltung, der im Rahmen der vorliegenden Dissertation isolierten Fullerenproben, wurden diese als endohedral-funktionalisierte Fullereene identifiziert.

## 8.2 UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Neben den massenspektrometrischen Untersuchungen der endohedralen Fullereene wurde zur Identifizierung der isolierten Proben und der verschiedenen Isomere die UV-Vis-NIR-Spektroskopie eingesetzt.

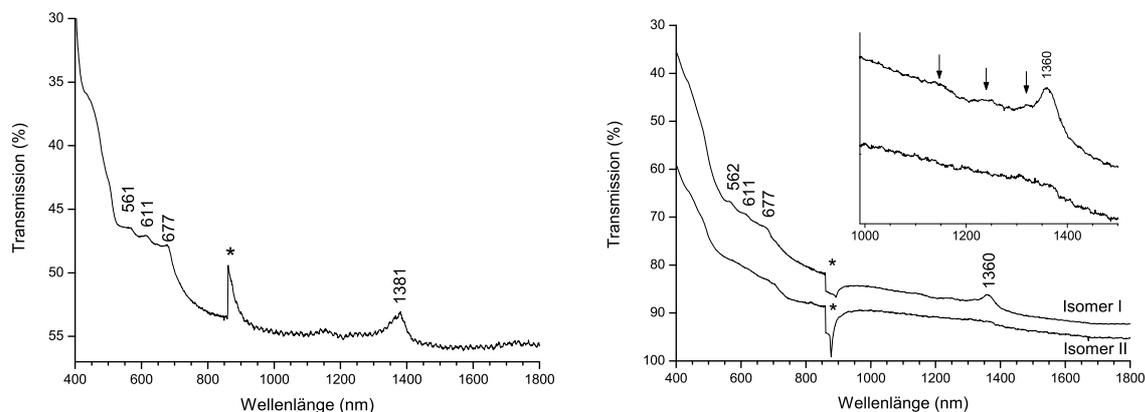
Signifikantes Kennzeichen einer Fullerenlösung ist ihre auffällige und spezifische Färbung. Das sich daraus ergebende Muster von Energie und Intensität der erlaubten Übergänge im Bereich zwischen 400 nm und 1800 nm ist charakteristisch für jedes Fulleren. Die Unterscheidung einzelner Isomere ist dadurch möglich [126, 127]. Zwar war die Färbung bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit isolierten endohedralen Fullerenen zum Teil sehr schwach (besonders bei den  $\text{M@C}_{72}$ -Fullerenen;

Tabelle 8.1), doch waren die Intensitäten der einzelnen Spezies ausreichend, um diese untereinander und mit Literaturspektren zu vergleichen.

**Tabelle 8.1:** Farbe der isolierten endohedralen Fullereene in Toluol.

Endohedrales Fulleren	Farbe
Eu@C <sub>72</sub> -I	blass-gelb
Ca@C <sub>72</sub>	farblos
Sr@C <sub>72</sub> -I	gelb
Sr@C <sub>72</sub> -II	blass-gelb
Eu@C <sub>74</sub>	rosa
Eu@C <sub>76</sub> -I	grün
Eu@C <sub>76</sub> -II	blass-rosa

In diesem Kapitel wird ausführlich auf die UV-Vis-NIR-Spektren der endohedralen M@C<sub>72</sub> (M = Eu, Ca, Sr) und Eu@C<sub>n</sub> (n = 74, 76) eingegangen. Grupp [128] bestätigte in Experimenten mit M@C<sub>74</sub> (M = Ca, Sr, Ba, Eu) die Aussage [4, 121, 129], dass vorwiegend die elektronische Struktur des Fullerenkäfigs den Vis-Bereich beeinflusst. Die endohedralen C<sub>72</sub>-Käfige, zum Beispiel Eu@C<sub>72</sub>-I und Sr@C<sub>72</sub>-I, unterscheiden sich nur geringfügig im UV-Vis-Bereich (Abbildung 8.8).



**Abbildung 8.8:** UV-Vis-NIR-Spektrum in CS<sub>2</sub> (★ = Detektorwechsel). Links: Eu@C<sub>72</sub>-I. Rechts: Sr@C<sub>72</sub>-I und Sr@C<sub>72</sub>-II. Die in der Vergrößerung markierten Peaks finden sich auch im UV-Vis-NIR-Spektrum von Ca@C<sub>72</sub> wieder [106].

Die Spektren der endohedralen Fullerenene  $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$  und  $\text{Sr}@C_{72}\text{-I}$  zeigen unter anderem jeweils drei gemeinsame charakteristische Übergänge bei 561/562 nm, 611 nm und 677 nm. Aufgrund dieser hohen Übereinstimmung kann davon ausgegangen werden, dass  $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$  und  $\text{Sr}@C_{72}\text{-I}$  eine ähnliche elektronische Struktur aufweisen. Zusätzlich ist im NIR-Bereich beider Spektren eine charakteristische Absorption um 1400 nm zu beobachten (Abbildung 8.8). Da Europium und Strontium vergleichbare Ionisierungspotentiale aufweisen, ist es nicht unerwartet, dass die Spektren nur geringe Unterschiede aufweisen, wie in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

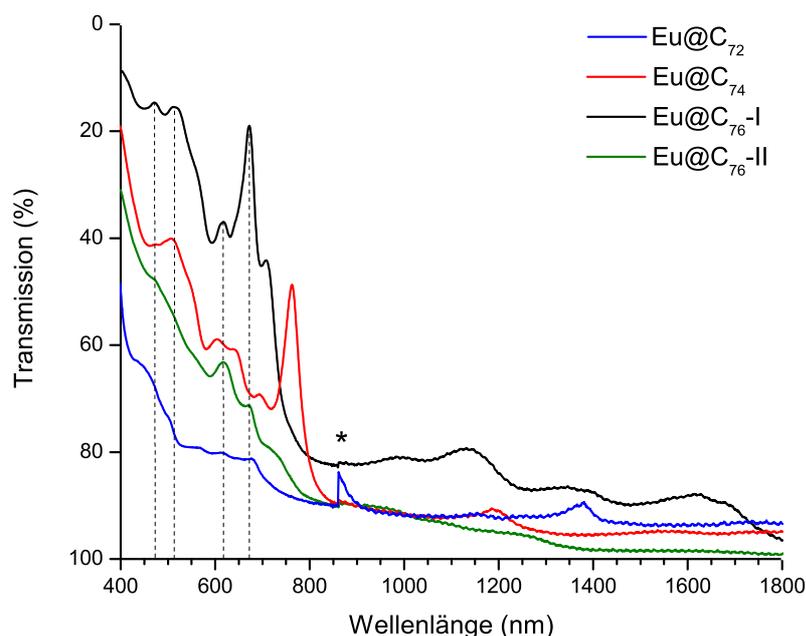
**Tabelle 8.2:** Gegenüberstellung von elementspezifischen Daten wie das Ionisierungspotential (IP) und einer charakteristischen Absorptionsbande im NIR-Bereich einiger ausgewählter  $\text{M}@C_{72}$ -Fullerene.

	Eu	Sr	Ca
M (g/mol) [43]	152,0	87,6	40,1
1. IP (kJ/mol) [43]	547,0	549,2	589,6
2. IP (kJ/mol) [43]	1085,0	1064,0	1145,0
IP (0→II)	1632,1	1613,2	1734,6
Bande im NIR-Bereich (nm)	1381	1360	1360 [107]

Ferner sind schwache Übergänge zwischen 400 nm und 550 nm bei  $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$  zu erkennen, die bei  $\text{Sr}@C_{72}\text{-I}$  nicht zu beobachten sind.  $\text{Sr}@C_{72}\text{-I}$  und das von Wan isolierte  $\text{Ca}@C_{72}$  [106] zeigen beide zwischen 1100 nm und 1400 nm drei schwache Banden und eine intensive Bande bei 1360 nm. Bei  $\text{Eu}@C_{72}\text{-I}$  ist dieser Bereich insgesamt weniger strukturiert.

Im Vis-Bereich von  $\text{Sr}@C_{72}\text{-II}$  (Abbildung 8.8) und  $\text{Ca}@C_{72}$  (Abbildung C.1, Seite 263) sind jeweils breite Absorptionsbanden der endohedralen Fullerenene vorhanden. Aufgrund der geringen Probenmenge von  $\text{Ca}@C_{72}$  war es nicht möglich, ein aussagekräftigeres Spektrum aufzunehmen.

Neben den Fullerenen des Typs  $M@C_{72}$  ( $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) wurden weitere endohedrale Europium-Fullerene isoliert ( $\text{Eu}@C_{72}$ ,  $\text{Eu}@C_{74}$  sowie zwei Isomere des  $\text{Eu}@C_{76}$ ; Kapitel 7.5). In Abbildung 8.9 sind neben den bekannten UV-Vis-NIR-Spektren von  $\text{Eu}@C_{74}$  [121] und  $\text{Eu}@C_{76}\text{-I}$  [130] die neu isolierten Verbindungen,  $\text{Eu}@C_{72}$  und  $\text{Eu}@C_{76}\text{-II}$ , in einem gemeinsamen Spektrum dargestellt.

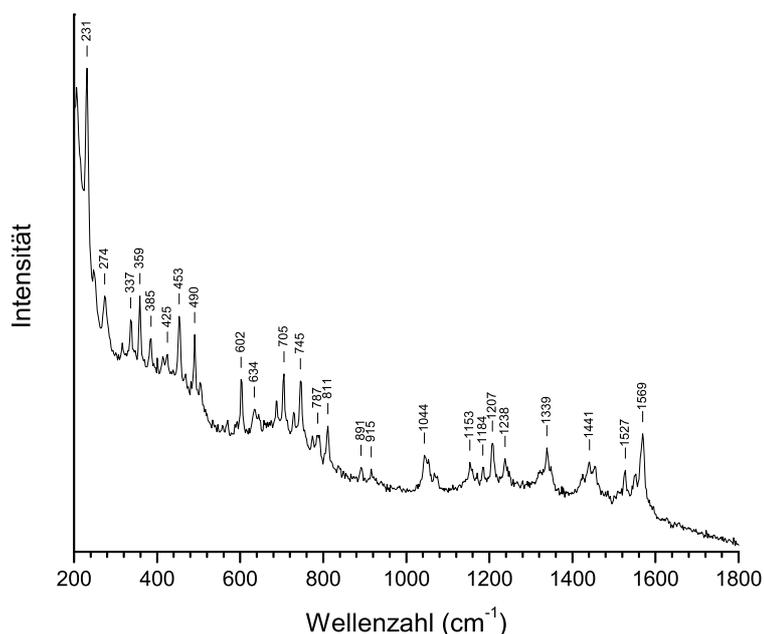


**Abbildung 8.9:** UV-Vis-NIR-Spektren von  $\text{Eu}@C_{72}$ ,  $\text{Eu}@C_{74}$ ,  $\text{Eu}@C_{76}\text{-I}$  und  $\text{Eu}@C_{76}\text{-II}$  in flüssigem  $\text{CS}_2$  ( $\star = \text{Detektorwechsel}$ ).

Es ist auffällig, dass die beiden  $\text{Eu}@C_{76}$ -Isomere und  $\text{Eu}@C_{72}$  zwei gemeinsame Absorptionsbanden (gestrichelte Linie in Abbildung 8.9 bei 611 nm und 677 nm) aufweisen. Zwei weitere, jedoch um einiges schwächere Übergänge wurden in  $\text{Eu}@C_{76}\text{-II}$  und  $\text{Eu}@C_{72}$  zwischen 450 nm und 550 nm beobachtet. Eine elektronische Ähnlichkeit der Fullerenkäfige ist anhand der vorliegenden Spektren nicht auszuschließen. Die Absorptionsmaxima im  $\text{Eu}@C_{74}$  sind von den anderen Europium-Fullerenen deutlich verschieden. Die Absorptionsmaxima des  $\text{Eu}@C_{74}$  und  $\text{Eu}@C_{76}\text{-I}$  stimmen gut mit der Literatur überein [121, 130].

### 8.3 Raman-Spektroskopie

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist es erstmals gelungen, ein Raman-Spektrum eines endohedralen  $C_{72}$ -Fullerenkäfts aufzunehmen. Wie aus Tabelle 2.1 (Seite 26) ersichtlich, werden für ein leeres  $C_{72}$ -Fulleren mit  $D_{6d}$ -Symmetrie 45 Raman-aktive Moden erwartet. In Abbildung 8.10 sind die 25 intensivsten Ramanbanden des  $Ca@C_{72}$  Raman-Spektrums beschriftet.



**Abbildung 8.10:** Raman-Spektrum von  $Ca@C_{72}$  (Anregungswellenlänge 784,7 nm).

In Tabelle 8.3 sind die intensivsten Ramanbanden des  $Ca@C_{72}$  mit denen einer  $C_{70}$ -Probe ( $D_{5h}$ -Symmetrie, 53 Raman-aktive Moden; Abbildung C.2, Seite 263) und einer  $Ba@C_{74}$ -Probe ( $D_{3h}$ -Symmetrie des Fullerenkäfts mit 93 Raman-aktiven Moden) einander gegenübergestellt.  $C_{70}$  und das endohedrale  $Ba@C_{74}$  wurden als Vergleichssubstanz herangezogen, da sich die Käfiggröße der Fullerene nur um jeweils zwei Kohlenstoffatome unterscheidet.

Eine Aussage, welches  $C_{72}$ -Isomer hier vorliegt, kann nur nach weiteren theoretischen Rechnungen getroffen werden.

**Tabelle 8.3:** Vergleich der beobachteten Ramanmoden von  $\text{Ca@C}_{72}$  mit  $\text{C}_{70}$  und  $\text{Ba@C}_{74}$  [130] bei einer Anregungswellenlänge von 784,7 nm.

Ramanmoden in $\text{Ca@C}_{72}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ramanmoden in $\text{C}_{70}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ramanmoden in $\text{Ba@C}_{74}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
226	231	225
247		239
261	274	
337		321
359		361
414	425	416
453	453	462
602		606
701	705	
737	745	
787		783
811		800
1044	1061	1079
1153		1130
1183	1184	
1228	1238	
1339		1326
1446	1441	
1565	1569	

## 8.4 XPS-Untersuchungen

Zur zerstörungsfreien Untersuchung der Bindungszustände der Fullerenmoleküle wurden im Rahmen dieser Arbeit die Proben mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie analysiert.

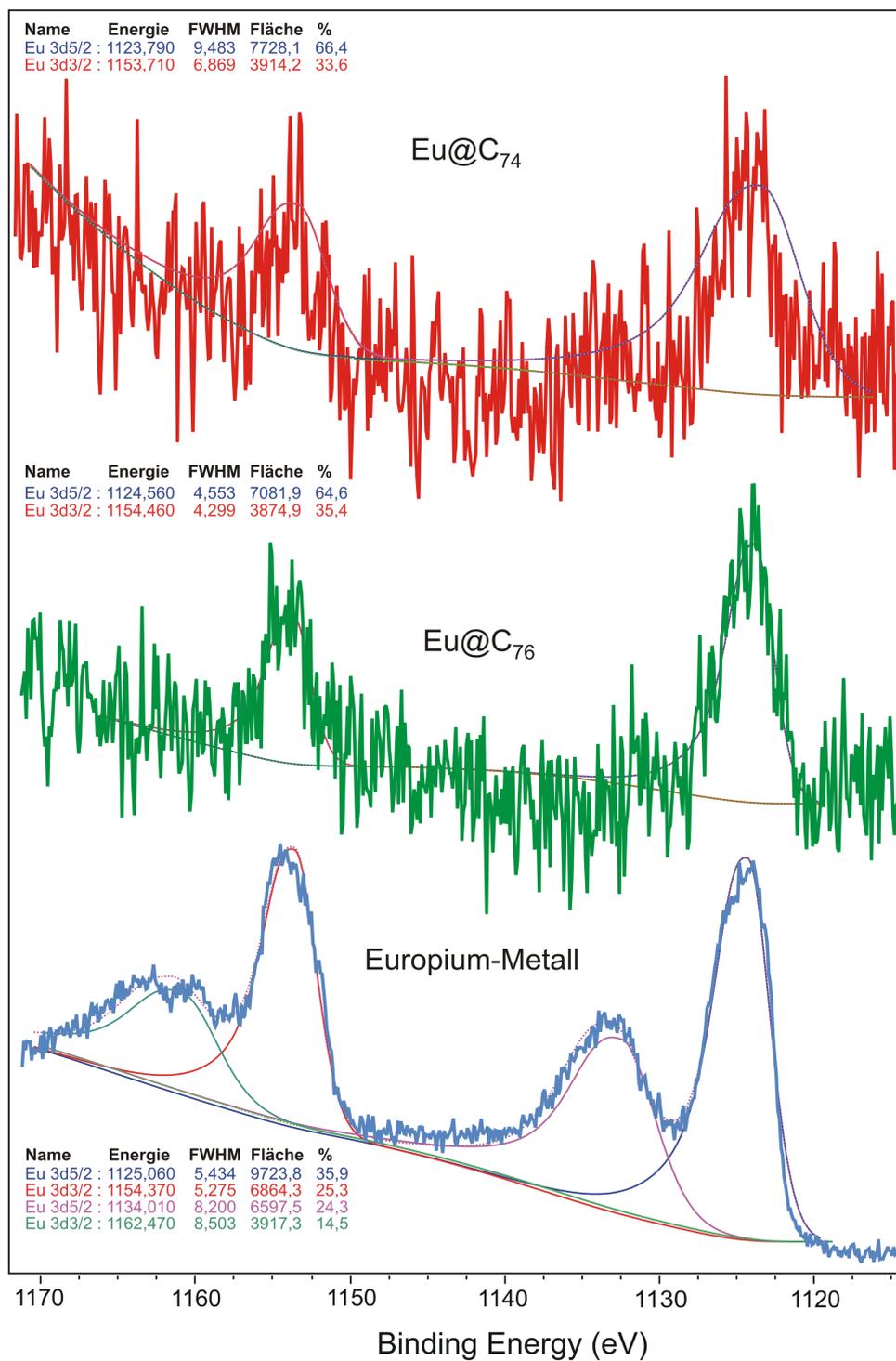
Sämtliche Proben wurden bei 293 K, mit einer Dauer von 142 ms pro Messpunkt, einer Schrittweite von 0,1 eV in einem Energiefenster von 1110 eV bis 1175 eV gemessen. Für das Europium-Metall waren drei Messzyklen ausreichend, um ein Spektrum mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Für die endohedralen Fullerene wurden 500 Messzyklen aufgenommen.

Abbildung 8.11 umfasst den Bindungsenergie-Bereich der Eu 3d-Signale. Die erhaltenen Bindungsenergie-Positionen der Peaks sind in Tabelle 8.4 dargestellt. Sowohl die Spektren wie auch die Peaklagen sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Angaben [131, 132]. Die C 1s-Bindungsenergie wurde als interner Standard auf 284 eV gesetzt. Für die Auswertung wurden die Spektren, nach der von Shirley etablierten Methode [133], untergrundkorrigiert.

**Tabelle 8.4:** Bindungsenergien (eV) im Eu 3d-Bereich von endohedralen Europium-Fullerenen und Europium-Metall mit Literaturwerten von Europiumsilicaten (\* Zusammensetzung:  $\text{EuSiO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) (vergleiche Abbildung 8.11).

Probe	$\text{Eu}^{2+}$ 3d <sub>5/2</sub>	$\text{Eu}^{2+}$ 3d <sub>3/2</sub>	$\text{Eu}^{3+}$ 3d <sub>5/2</sub>	$\text{Eu}^{3+}$ 3d <sub>3/2</sub>
Eu@C <sub>74</sub>	1123,8	1153,7		
Eu@C <sub>76</sub> -I	1124,6	1154,5		
Eu-Metall	1125,1	1154,4	1134,0	1162,5
Eu-Silicate* [132]	1125,3	1155,6	1135	1165

Die XPS-Messungen von Eu@C<sub>74</sub> und Eu@C<sub>76</sub>-I lassen eine eindeutige Identifizierung der Oxidationsstufe des endohedralen Europiums als  $\text{Eu}^{2+}$  zu.



**Abbildung 8.11:** XPS-Spektrum von Eu 3d von zwei endohedralen Fullerenen, Eu@C<sub>74</sub> und Eu@C<sub>76</sub> (Isomer I), und des Europium-Metalls.

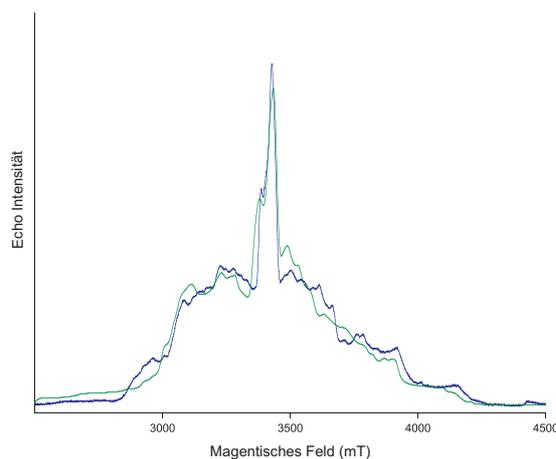
## 8.5 ESR-Untersuchungen

Die ESR eignet sich zur Untersuchung paramagnetischer Fullerenproben wie zum Beispiel die endohedralen  $\text{Eu@C}_{72}$ - und  $\text{Eu@C}_{74}$ -Fullerene (Kapitel 7.4, Seite 133 und Kapitel 7.5, Seite 152).

Zuvor wurde mittels XPS-Untersuchung die Oxidationsstufe des Europium in verschiedenen endohedralen Europium-Fullerenen als  $2+$  bestimmt (vergleiche Kapitel 8.4).  $\text{Eu@C}_{72}$ -I und  $\text{Eu@C}_{74}$ , in welchen jeweils zwei Elektronen des Europiums auf den Fullerenkäfig übertragen wurden, wird ein ESR-Signal eines effektiven Elektronenspin  $S = 7/2$  erwartet. Europium hat in seiner natürlichen Isotopenverteilung mit 47,9 % ( $^{151}\text{Eu}$ ) und 51,1 % ( $^{153}\text{Eu}$ ) jeweils einen Kernspin  $I = 5/2$ . Wider erwarten wurde 1998 von Kuran nach der erstmaligen Isolierung von  $\text{Eu@C}_{74}$  allerdings kein ESR-Signal bei Raumtemperatur detektiert [121].

### 8.5.1 Charakterisierung von $\text{Eu@C}_{74}$

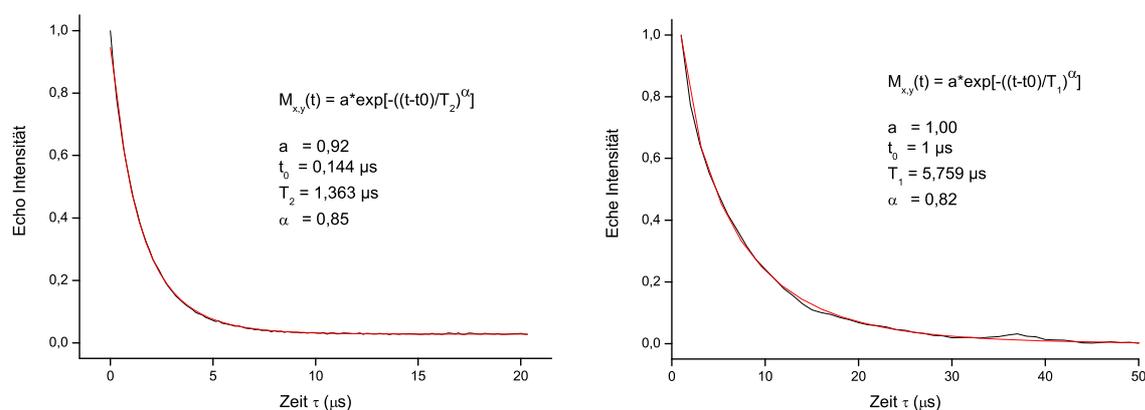
In Abbildung 8.12 ist das W-Band Echo-ESR-Spektrum ( $\nu = 94$  GHz) für  $\text{Eu@C}_{74}$  bei tiefen Temperaturen dargestellt.



**Abbildung 8.12:** Gemessenes (blau) und berechnetes (grün) W-Band Echo-ESR-Spektrum von  $\text{Eu@C}_{74}$  in Schwefelkohlenstoff bei 10 K.

Da die Probe in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei tiefer Temperatur gemessen wurde, ist aufgrund der statistischen Verteilung der  $C_{74}$ -Moleküle im verglasten Lösungsmittel ein Pulverspektrum zu erwarten. Das mit der Hahn-Echo-Sequenz aufgenommene Magnetfeld-Spektrum (vergleiche Abbildung 2.9, Seite 34) ist in Abhängigkeit von  $B_0$  aufgetragen. Die Simulation des Spektrums wurde mit einem anisotropen  $g$ -Tensor sowie Kristallfeld-Tensor durchgeführt. Aufgrund noch andauernder Simulationen sind derzeit für  $\text{Eu}@C_{74}$  noch keine zuverlässigen Daten verfügbar.

Das Echo-Signal in der Inversionserholung (Abbildung 2.10, Seite 35) wurde für  $\text{Eu}@C_{74}$  bei einem Magnetfeld von  $B_0 = 34050$  G bei 10 K bestimmt. In Abbildung 8.13 ist die Relaxationsrate des Echo-Signals für die transversale Relaxation  $T_2$  (Abbildung 8.13, links) und longitudinale Relaxation  $T_1$  (Abbildung 8.13, rechts) für  $\text{Eu}@C_{74}$  dargestellt.

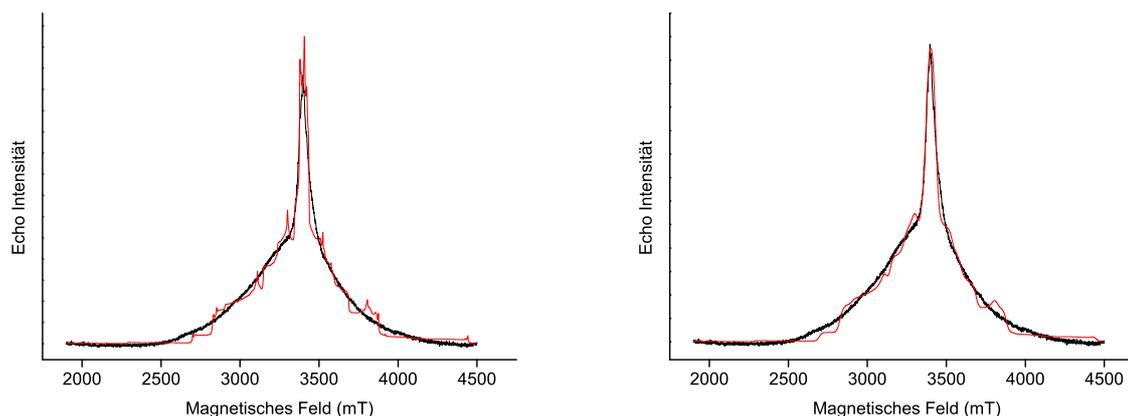


**Abbildung 8.13:** Zerfallskurve für den transversalen ( $T_2$ , links) und longitudinalen ( $T_1$ , rechts) Zerfall des  $\text{Eu}@C_{74}$  bei 10 K (mit Amplitude  $a$ , Totzeit  $t_0$  (spektrometerbedingt) und Ausdehnungsexponent  $\alpha$ ).

Die Zerfallskurven sind nicht-exponentiell, da es sich um ein multiples Niveausystem handelt (Spin  $S = 7/2$ ). Darüberhinaus ist die Anregung auf der Zentrallinie selektiv. Die Zerfallskurven sind deshalb mit einer Kohlrausch-Funktion angepasst und erlauben die Bestimmung von effektiven Relaxationszeiten.

### 8.5.2 Charakterisierung von $\text{Eu@C}_{72}\text{-I}$

Erstmals wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation von einem  $\text{Eu}^{2+}$  in einem  $\text{C}_{72}$ -Fullerenkäfig ein Spin-Echo-Spektrum in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgenommen (Abbildung 8.14). Ohne Feinstruktur-Wechselwirkung ist eine einzelne Li-



**Abbildung 8.14:** Gemessenes (schwarz) und simuliertes (rot) W-Band Echo-ESR-Spektrum von  $\text{Eu@C}_{72}\text{-I}$  bei 94 GHz in Schwefelkohlenstoff bei 9 K. Links: Simuliertes Echo-Spektrum mit einer intrinsischen Linienbreite von 1 mT. Rechts: Simuliertes Echo-Spektrum mit einer intrinsischen Linienbreite von 30 mT.

nie im Spektrum zu erwarten. Das gemessene Spektrum ist jedoch stark verbreitert, was die Signatur eines Pulverspektrums aufgrund von Feinstruktur-Wechselwirkung ist.

Das mit einer intrinsischen Linienbreite von 1 mT simulierte Echo-Spektrum zeigt ausgeprägte Singularitäten (Schultern und Kanten) aufgrund der Feinstrukturtenoren (Abbildung 8.14, links). Das experimentelle Spektrum zeigt allerdings keine derartigen Singularitäten. Erst durch Vergrößerung der intrinsischen Linienbreite von 1 mT auf 30 mT, wird ein simuliertes W-Band Spektrum erhalten, welches sehr gut mit dem gemessenen Echo Spektrum der Probe übereinstimmt (Abbildung 8.14, rechts).

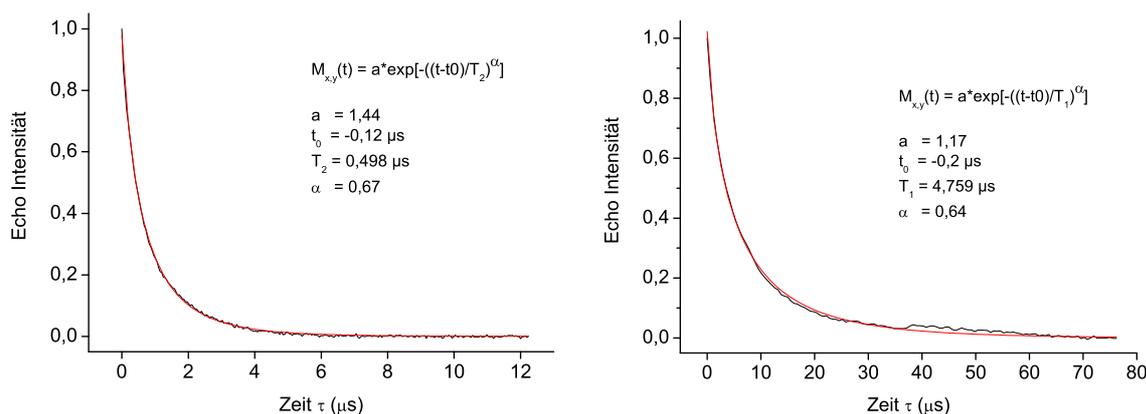
Dies bedeutet, daß die Europium Atome sich in einer komplexen Potentiallandschaft

befinden die noch durch die Matrixmoleküle deformiert wird. Dennoch ist aus der allgemeinen Verbreiterung und charakteristischen Spektren-Form die Extraktion einiger grundlegender Parameter, wie des  $g$ -Tensors und des Kristallfeld-Tensors möglich. Die in Abbildung 8.14 wiedergegebenen, simulierten Spektren wurden mittels generischen Algorithmen erhalten, wobei sich  $g_{11} = 1,97$ ,  $g_{22} = 1,97$  und  $g_{33} = 1,97$  als optimale  $g$ -Tensorelemente hervorging. Des Weiteren wurden die Koeffizienten  $B_k^q$  des Kristallfeld-Parameters des Kristallfeld Hamiltonians (Gleichung 2.13, Seite 33) mit

$B_2^0$	$B_2^2$	$B_4^0$	$B_4^2$	$B_4^4$
1320 MHz	684 MHz	5,3 MHz	34 MHz	50 MHz

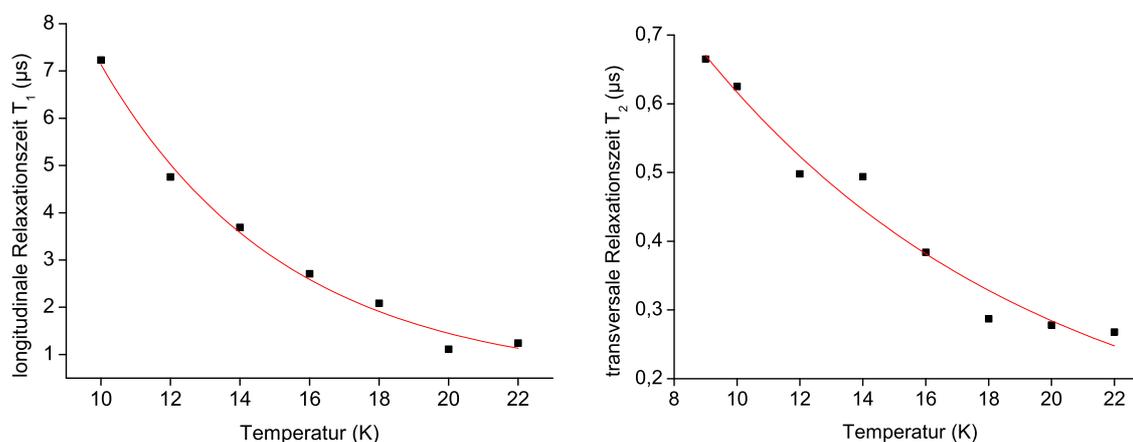
bestimmt. Diese Daten sind durch die starke Linienverbreiterung relativ unsicher, zeigen jedoch eindeutig, dass die lokale Symmetrie höchsten  $C_2$  ist.

Des Weiteren wurde sowohl  $T_1$  als auch  $T_2$  im Rahmen der vorliegenden Dissertation an  $\text{Eu@C}_{72}$  bestimmt. In Abbildung 8.15 ist die Relaxationsrate des Echo-Signals für die transversale Relaxation  $T_2$  (links) und die longitudinale Relaxation  $T_1$  (rechts) für  $\text{Eu@C}_{72}$ -I exemplarisch für 12 K wiedergegeben.



**Abbildung 8.15:** Zerfallskurve für den transversalen ( $T_2$ , links) und longitudinalen ( $T_1$ , rechts) Zerfall des  $\text{Eu@C}_{72}$ -I bei 12 K (mit Amplitude  $a$ , Totzeit  $t_0$  (spektrometerbedingt) und Ausdehnungsexponent  $\alpha$ ).

Auch hier sind die Zerfallskurven nicht-exponentiell wie bereits im vorhergehenden Abschnitt begründet wurde. In Abbildung 8.16 sind die Relaxationszeiten, die transversale Relaxationszeit (links) und die longitudinale Relaxationszeit (rechts), in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Wie zu erwarten werden beide Relaxationszeiten mit ansteigender Temperatur kürzer. Der Grund hierfür ist das Ansteigen lokaler Fluktuationen mit wachsender Temperatur. Die Tatsache, daß die  $T_2$  Zeiten kürzer als die  $T_1$  Zeiten sind weist auf relativ langsame Fluktuationen hin, was bei den tiefen Temperaturen zu erwarten ist.



**Abbildung 8.16:** Relaxationszeiten des  $\text{Eu@C}_{72}$  in Abhängigkeit der Temperatur. Links: Transversaler Zerfall,  $T_2$ . Rechts: Longitudinaler Zerfall,  $T_1$ .

## 8.6 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Kapitel 7 ("Isolierung endohedralearer Fullerenen") und Kapitel 8 ("Charakterisierung von isolierten Fullerenen") zusammengefasst und gemeinsam diskutiert, da die Qualität der Isolierung nur durch den Vergleich der Ergebnisse derselben im Rahmen der Charakterisierung zugänglich wird.

### **Extraktion und Isolierung endohedraaler Fullerene: $M@C_{72}$ (M = Eu, Ca, Sr, Yb)**

Es konnte gezeigt werden, dass Xylol ein geeigneteres Lösungsmittel als Toluol für die Probeninjektion in das HPLC-System ist. Xylol löst nicht nur  $C_{60}$  um 17 % besser, sondern auch  $C_{70}$  um 51 %. Zusätzlich zeigte ein Vergleich der Flächenanteile der HPLC-Chromatogramme eine bessere Löslichkeit für höhere Fullerene ( $> C_{70}$ ). Aufgrund der verbesserten Löslichkeit der Fullerene in Xylol wird zum Lösen einer bestimmten Fullerenmasse im Vergleich zum Toluol deutlich weniger Lösungsmittel benötigt, wodurch sich bei der Injektion gleicher Volumina die Anzahl der Probeninjektionen in das HPLC-System und somit die Gesamttrenndauer gegenüber dem Toluol-Verbrauch deutlich verringern.

Die hier experimentell gefundene verbesserte Löslichkeit von Fullerenen in Xylol gegenüber Toluol stimmt sehr gut mit denen von Ruoff veröffentlichten Löslichkeiten für  $C_{60}$  in Xylol (5,2 mg/ml) und in Toluol (2,8 mg/ml) überein [45]. Für  $C_{70}$  wurden bisher keine Daten zur Löslichkeit in Xylol veröffentlicht.

Zusätzlich wurde in Voruntersuchungen gezeigt, dass sich endohedrales  $Eu@C_{72}$  ausschließlich in Xylol nicht aber in Toluol löst, wodurch dieses erstmals für die HPLC-Trennung zugänglich wurde. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde erstmals eine Methode zur selektiven Extraktion von  $Eu@C_{72}$  für eine anschließende chromatographische Isolierung in präparativem Maßstab weiterentwickelt. Ein  $Eu@C_{72}$ -Isomer wurde in einer fünften chromatographischen Trennung in reiner Form isoliert. Ferner wurden zwei weitere Fraktionen gesammelt, welche neben  $Eu@C_{72}$  noch  $C_{60}$  bzw.  $Eu@C_{72}$  und Spuren von verschiedenen leeren Fullerenen enthielten. Aufgrund der verschiedenen Retentionszeiten im HPLC-Chromatogramm folgte, dass es sich hierbei um zwei weitere  $Eu@C_{72}$ -Isomere handelte. Mittels der neuen standardisierten Vorgehensweise bei der HPLC-Isolierung, wurden anschließend weitgehend unabhängig vom eingesetzten Metall weitere endohedrale Fullerene des Typs  $M@C_{72}$  (M = Ca, Sr, Yb) isoliert, wobei eine Variation nur in der Anzahl der Trennstufen besteht.

Auf diese Weise konnten ein Isomer des  $\text{Ca}@C_{72}$ , zwei  $\text{Sr}@C_{72}$ -Isomere sowie drei  $\text{Yb}@C_{72}$ -Isomere isoliert werden.

Ferner wurde erstmals im Rahmen der vorliegenden Dissertation eine Buckyprep-M-Säule für die präparative Trennung von endohedralen Calcium- und Ytterbiumfulleren eingesetzt. Aufgrund der geringeren Kapazitätsfaktoren  $k'$  der Buckyprep-M-Phase (zum Beispiel  $k'$  für  $C_{76} = 2,42$ ) gegenüber der Buckyprep-Phase (zum Beispiel  $k'$  für  $C_{76} = 4,74$ ) resultiert eine Halbierung der Elutionszeit. Das Ergebnis ist eine deutliche Verkürzung der Trennzeit und eine deutliche Verringerung des Toluolverbrauchs bei annähernd gleicher Auflösung.

Vermutlich aufgrund der geringen Probenmenge wurde in der Literatur bisher nur von fünf endohedralen  $C_{72}$ -Fullerenen in reiner Form berichtet, nämlich: zwei  $\text{Ca}@C_{72}$ -Isomere [106,107],  $\text{Sc}_2@C_{72}$  [111],  $\text{Ce}_2@C_{72}$  [111] und  $\text{La}_2@C_{72}$  [108–110]. In der vorliegenden Arbeit wurden vier neue und bisher unbekannte  $\text{M}@C_{72}$ -Fullerene ( $\text{Eu}@C_{72}$ ,  $\text{Sr}@C_{72}$  (2 Isomere) und  $\text{Yb}@C_{72}$  [39]) in reiner Form isoliert und zusätzlich jeweils zwei weitere Isomere des  $\text{Eu}@C_{72}$  und des  $\text{Yb}@C_{72}$  [39] neben leeren Fullerenen nachgewiesen.

Der endohedrale Charakter der isolierten Fullerene wurde mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie eindeutig durch die sukzessive  $C_2$ -Abspaltung (*shrink wrapping*) nachgewiesen. Darüber hinaus wurde erstmals ein W-Band Echo-ESR-Spektrum eines endohedralen  $C_{72}$ -Fullerens aufgenommen; das hier dokumentierte Echo-Spektrum des  $\text{Eu}@C_{72}$  (Isomer I) in Schwefelkohlenstoff bei 9 K stimmt gut mit einem simulierten W-Band Spektrum überein [118]. Ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur zur ESR-Untersuchung an kleinen endohedralen  $C_{72}$ -Fullerene ist leider nicht möglich, da diese erstmals im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden und somit keine Ergebnisse in der Literatur vorhanden sind.

Die in dieser Arbeit dokumentierten UV-Vis-Spektren des Typs  $\text{M}@C_{72}$  weisen sowohl bei  $\text{Eu}@C_{72}$  als auch beim Isomer I des  $\text{Sr}@C_{72}$  charakteristische Absorptio-

nen im UV-Vis-Bereich auf (561 nm bzw. 562 nm, 611 nm und 677 nm). Ferner stimmt neben dem UV-Vis-Bereich auch der NIR-Bereich mit denen von Wan im Jahr 1998 [106] und von Ichikawa im Jahr 2004 [107] veröffentlichten Spektren für die zwei Ca@C<sub>72</sub>-Isomere überein. Diese Ergebnisse bestätigen hiermit die Aussage von Takahashi und Bürgi, dass vorwiegend die elektronische Struktur des Fullerenkäfigs den Vis-Bereich beeinflussen [4, 121, 129]. Theoretische Berechnungen zu Ca@C<sub>72</sub> und Mg@C<sub>72</sub> ergeben ferner, dass neben den IPR-Isomeren mit D<sub>6d</sub>-Symmetrie drei weitere, Nicht-IPR-Isomere für beide endohedralen Fullerene möglich sind [112–117].

Erste DFT-Berechnungen mit LDA-Funktional im Rahmen dieser Arbeit ergaben in Übereinstimmung mit bestehender Literatur [112–115], dass das Nicht-IPR-C<sub>72</sub>-Fulleren mit der Symmetrie C<sub>2v</sub> stabiler als das IPR-Isomer mit der Symmetrie D<sub>6d</sub> ist. Die erfolgreichen Isolierungen von jeweils zwei Isomeren des Typs M@C<sub>72</sub> (M = Sr, Ca [106, 107]) belegen eindeutig die Berechnungen, wobei jedoch nach wie vor ungeklärt bleibt, welche der C<sub>72</sub>-Isomere tatsächlich vorliegen. Aufgrund der Existenz von nur einem IPR-Isomer für C<sub>72</sub> handelt es sich bei den isolierten endohedralen C<sub>72</sub>-Käfigen um mindestens eines wenn nicht sogar um zwei Nicht-IPR-C<sub>72</sub>-Fullerene, wie von Ichikawa postuliert [107]. Speziell zur Klärung dieser Frage kann das im Rahmen der vorliegenden Dissertation dokumentierte Raman-Spektrum von Ca@C<sub>72</sub> nach weiteren Rechnungen zur eindeutigen Symmetrie-Zuordnung beitragen. Klar ist jedoch, dass mindestens eines der zwei Sr@C<sub>72</sub>-Isomere zu der Gruppe der Nicht-IPR-Metallofullerene, neben Ca@C<sub>72</sub>, Sc<sub>2</sub>@C<sub>66</sub> und Sc<sub>3</sub>N@C<sub>68</sub>, gehört und somit einen weiteren Vertreter dieser Gruppe darstellt.

### **Isolierung endohedraler Fullerene: Eu@C<sub>74</sub> und Eu@C<sub>76</sub>**

Es wurde erstmals gezeigt, dass Eu@C<sub>74</sub> und Eu@C<sub>76</sub> (2 Isomere) aus ein und der selben Fraktion, innerhalb des letzten Trennschritts, isoliert werden können. Der anschließende Nachweis der endohedralen Funktionalisierung aller drei Fullerene erfolgte mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie durch sukzessive C<sub>2</sub>-Abspaltung (*shrink wrapping*) unter LDI-Bedingungen. Ferner wurde erstmals die Oxidations-

stufe endohedraler Europiumfullerene im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels XPS untersucht und für  $\text{Eu}@C_{74}$  und  $\text{Eu}@C_{76}$  (Isomer I) eindeutig als  $\text{Eu}^{2+}$  identifiziert, wobei keine vergleichbaren Ergebnisse in der Literatur vorliegen. Weiterhin wurde von einer  $\text{Eu}@C_{74}$ -Probe ein W-Band Echo-Spektrum in Schwefelkohlenstoff bei 10 K dokumentiert, welches gut mit einem simulierten Echo-Spektrum übereinstimmt.

## 9 Kristallisation von $C_{60}(S_8)_2$

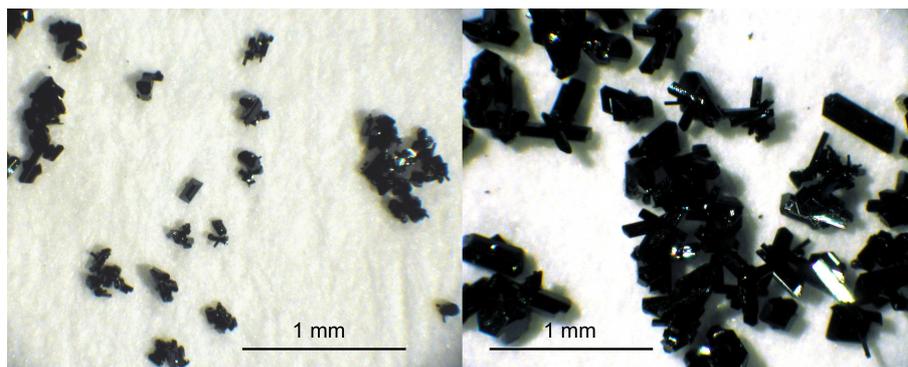
Erstmals wurde  $C_{60}(S_8)_2$  von Roth und Adelman im Jahre 1993 dargestellt und die Raumtemperaturphase (monoklin, Raumgruppe  $C 2/c$ ) bestimmt [134]. Speziell bei dieser Verbindung wurde über die Jahre hinweg eine Vielzahl von verschiedenen Darstellungsmethoden untersucht [135, 136] und zahlreiche analytische Messungen wie EELS, XPS, IR- und Hochdruck-Raman-Spektroskopie [137, 138] von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt [4]. Szwarc veröffentlichte 2001 zusammen mit Allouchi seine Ergebnisse zur temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie zusammen mit Ergebnissen zum thermischen und mechanischen Verhalten von  $C_{60}(S_8)_2$  unter dem Titel *Le solvate  $C_{60} \cdot 2S_8$ : mystères et certitudes* (Das Solvat  $C_{60} \cdot 2S_8$ : Geheimnisse und Sicherheit) [139, 140].

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde neben einer neuen Darstellungsmethode für  $C_{60}(S_8)_2$ -Einkristalle (Kapitel 9.1), ein neuer und bisher unbekannter Phasenübergang in  $C_{60}(S_8)_2$  identifiziert, basierend auf nachstehenden Untersuchungsmethoden:

- Differential-Kalorimetrie (Kapitel 9.2.1),
- Temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie (Kapitel 9.2.2),
- Einkristallröntgenstrukturanalyse (Kapitel 9.3),
- Temperaturabhängiger Raman-Spektroskopie (Kapitel 9.5) und
- Polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie (Kapitel 9.6).

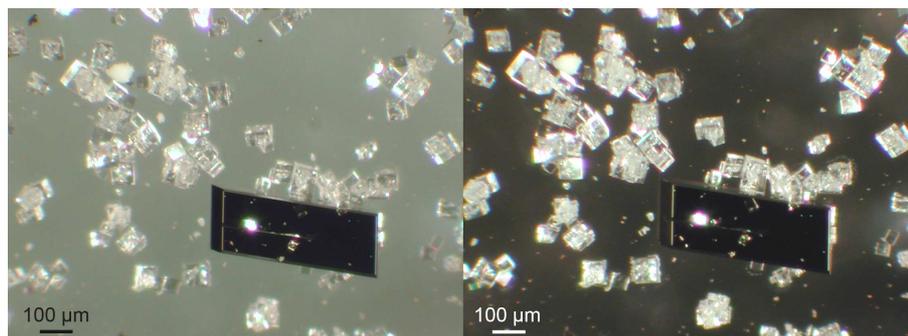
## 9.1 Synthese von $C_{60}(S_8)_2$

Die Synthese von  $\beta-C_{60}(S_8)_2$  erfolgte auf zwei verschiedenen Wege durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht. Zum einen wurden Einkristalle aus einer Toluol-Lösung mit  $C_{60}$  (3,74 mg/ml Toluol; 10,4  $\mu\text{mol}$ ) und einem Überschuß an sublimiertem Schwefel (0,45 mg/ml Toluol; 28,1  $\mu\text{mol}$ ) in einem molaren Verhältnis von 1:2,7 kleine Kristalle mit einer Länge von bis zu 150  $\mu\text{m}$  erhalten (Abbildung 9.1, links). Unter Zusatz von 2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin (BrPOT [141]; 7,4 mg; 12,5  $\mu\text{mol}$ ) kristallisierten unter ansonsten identischen Bedingungen wie im ersten Kristallisationsansatz innerhalb von drei Tagen 500  $\mu\text{m}$  lange Einkristalle aus (Abbildung 9.1 rechts).



**Abbildung 9.1:** Lichtmikroskopische Aufnahme von Einkristallen des monoklinen  $\beta-C_{60}(S_8)_2$  bei Raumtemperatur bei gleicher Vergrößerung. Links: Kristalle aus einer Toluol-Lösung von  $C_{60}$  und Schwefel (erster Kristallisationsansatz). Rechts: Kristalle aus einer Toluol-Lösung von  $C_{60}$ , Schwefel und BrPOT (zweiter Kristallisationsansatz).

Mittels fraktionierter Kristallisation war es möglich, ein erstes Kristallinat ausschließlich aus schwarz-violetten Einkristallen von  $\beta-C_{60}(S_8)_2$  (Abbildung 9.1, rechts) zu gewinnen. Nach weiterer Aufkonzentrierung der Mutterlauge kristallisierten zusätzlich farblose, verzerrte Würfel von  $(S_8)_3 \cdot (BrPOT)_8$  aus (siehe Anhang D.1, Seite 265). In Abbildung 9.2 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme von  $S_8 \cdot BrPOT$ -Einkristallen in Anwesenheit eines  $\beta-C_{60}(S_8)_2$ -Kristalls wiedergegeben.

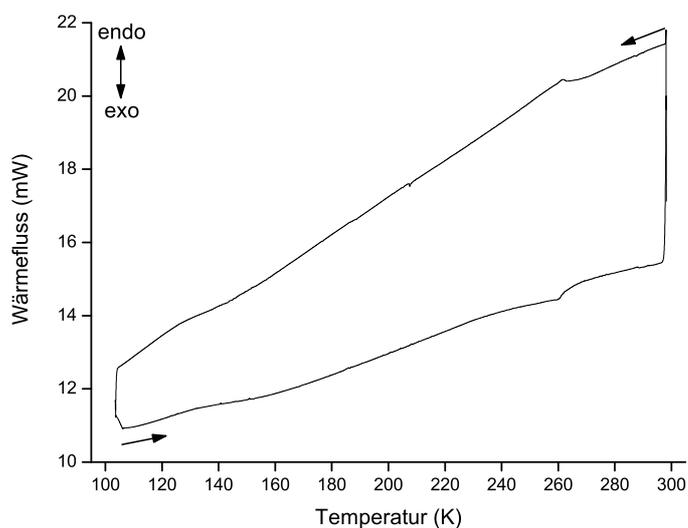


**Abbildung 9.2:** Lichtmikroskopische Aufnahme von  $(S_8)_3:(BrPOT)_8$ -Einkristallen, in Anwesenheit eines  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  Kristalls, bei Raumtemperatur und Betrachtung durch einen Polarisationsfilter.

## 9.2 Strukturelle Phasenumwandlung

### 9.2.1 Differential-Kalorimetrische Untersuchung

In Abbildung 9.3 ist ein kompletter Abkühl- und Aufheizzyklus einer Probe von  $C_{60}(S_8)_2$  gezeigt. Die Phasenumwandlung wird beim Abkühlen durch einen endothermen Peak angezeigt. Bei 261 K findet eine reversible Phasenumwandlung.



**Abbildung 9.3:** DSC-Kurve von  $C_{60}(S_8)_2$  mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Pfeile markieren die Abkühl- bzw. Aufheizkurve.

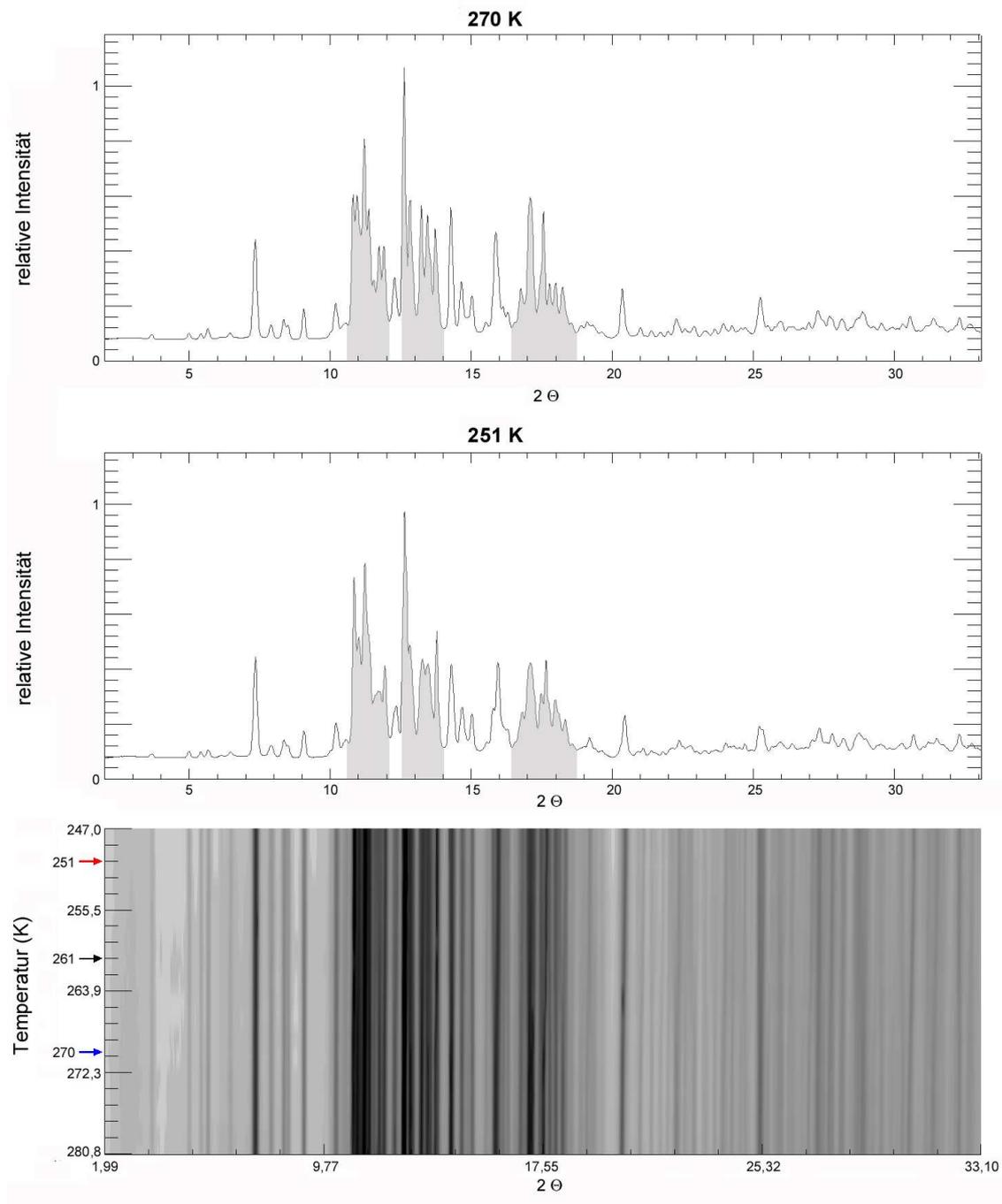
Durch Integration des Messsignals ergibt sich ein Umwandlungsenthalpie von 1,0 J/g und eine Umwandlungsentropie von 0,004 J/g/K. Zur Kontrolle wurde unter identischen Bedingungen eine reine  $C_{60}$ -Probe untersucht und die Umwandlungsenthalpie als auch die Umwandlungsentropie mit 9,9 J/g bzw. 0,039 J/g/K ermittelt.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der temperaturabhängigen Röntgenbeugungspulverdiffraktometrie dargestellt und diskutiert.

### 9.2.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

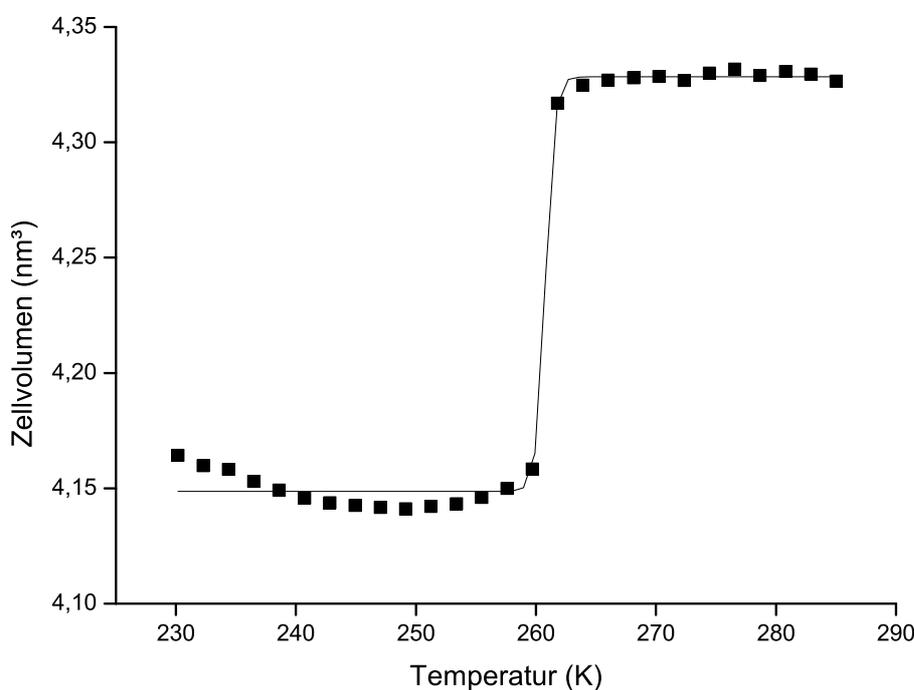
Zur Untersuchung der strukturellen Änderung von  $C_{60}(S_8)_2$  in Abhängigkeit der Temperatur wurden Röntgenpulverdiffraktometrie-Experimente an der Beamline X7B der National Synchrotron Light Source (vergleiche Kapitel 2.9.1, Seite 38) durchgeführt. Anhand dieser Ergebnisse konnte der in Kapitel 9.2.1 mittels DSC beobachtete Phasenübergang bestätigt werden. In Abbildung 9.4 ist neben dem Röntgenpulverdiffraktogramm der Raumtemperaturphase ( $\beta$ -Phase) auch die erstmals beobachtete Tieftemperaturphase ( $\alpha$ -Phase) wiedergeben ( $C2/c \longleftrightarrow P\bar{1}$ ).

Bei genauer Untersuchung sind deutliche Änderungen der Peakintensität sowie Aufspaltung, vor allem im Bereich von  $10^\circ$  bis  $20^\circ$  (Abbildung 9.4, graue Markierungen), zu sehen. Im Anhang (Abbildung D.3 und Abbildung D.4, Seite 269) sind die Pulverdiffraktogramme der Raumtemperatur- und Tieftemperatur-Phase von  $C_{60}(S_8)_2$  mit den entsprechenden Phasen von  $C_{60}$  gemeinsam abgebildet.  $C_{60}$  zeigt wie  $C_{60}(S_8)_2$  bei 260 K eine reversible Phasenumwandlung ( $Fm\bar{3}m \longleftrightarrow Pa\bar{3}$ ) [142]. Die Pulverdiffraktogramme der  $C_{60}$ -Phasen [143, 144] für die entsprechende Wellenlänge mit  $\lambda = 92,1826$  pm wurden mit FullProf [145] berechnet. Anhand der Röntgenbeugungspulverdiffraktogramme konnte keine Verunreinigung des  $C_{60}(S_8)_2$  mit  $C_{60}$  festgestellt werden.



**Abbildung 9.4:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $C_{60}(S_8)_2$  ( $\lambda = 92,1826$  pm).  
 Oben: Raumtemperaturphase,  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ , bei  $T = 270$  K. Mitte: Tieftemperaturphase,  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ , bei  $T = 251$  K. Unten: 2D-Plots als Funktion von Beugungswinkel  $2\Theta$  und der Temperatur  $T$  im Bereich von 280,8 K bis 247,0 K bei einer Kühlrate von 2/3 K/min (graue Markierungen, siehe Text).

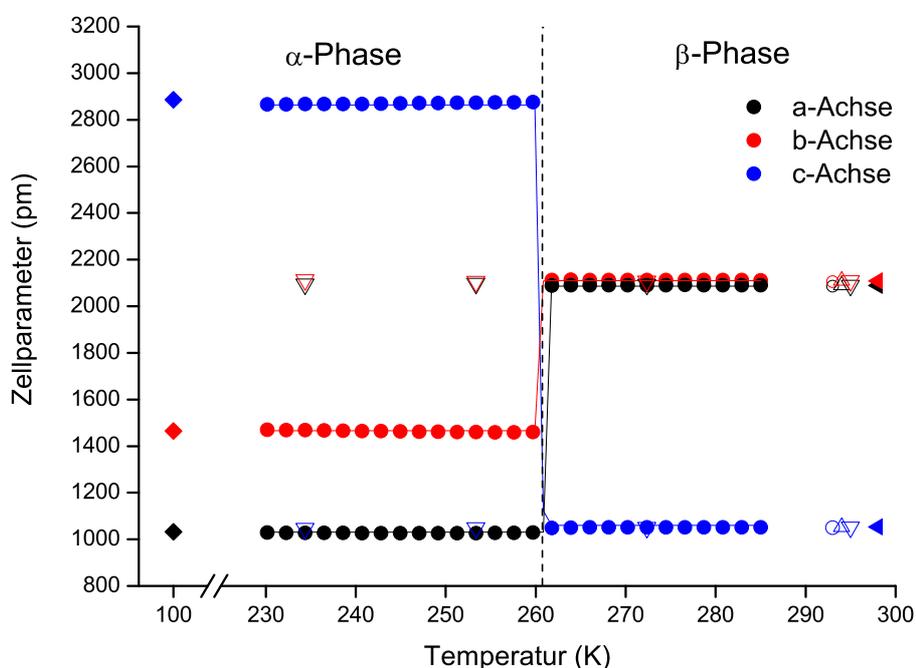
Zur genaueren Klassifizierung des Phasenübergangs ist in Abbildung 9.5 die Änderung des Zellvolumens in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Diese wurde mit einer sequentiellen LeBail-Verfeinerung aus den Diffraktogrammen gewonnen. Die diskontinuierliche Volumenänderung lässt eindeutig auf einen Phasenübergang erster Ordnung schließen. Das in Abbildung 9.5 aufgetragene Zellvolumen der Elementarzelle enthält sowohl in der  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Phase jeweils 4 Formeleinheiten  $C_{60}(S_8)_2$  pro Elementarzelle (insgesamt 304 Atomen).



**Abbildung 9.5:** Änderung des Zellvolumen der Elementarzelle von  $C_{60}(S_8)_2$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Ein Vergleich der ermittelten Zellparameter der monoklinen Raumtemperatur-Phase,  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ , mit der triklinen Tieftemperatur-Phase,  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ , in Abhängigkeit der Temperatur, ist in Abbildung 9.6 dargestellt. Die von Roth [134] und Buravov [146] bei Raumtemperatur bestimmten Zellparameter aus Einkristalldaten stimmen sehr gut mit den Gitterkonstanten aus den Pulverdaten überein. Die aus der Publikation von Szwarc [139] entnommenen Zellparameter bei 253 K und 234 K stimmen gut mit einer Extrapolation der monoklinen Zellparameter auf die entsprechenden

Temperaturen überein. Die von Szwarc gemessene DSC-Kurve stimmt im wesentlichen mit dem im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Thermogramm überein, doch führte Szwarc die von ihm beobachtete endotherme Wärmetönung auf eine Verunreinigung des  $C_{60}(S_8)_2$  mit  $C_{60}$  zurück. Wie aus den vorhergehenden, genaueren Untersuchungen (höhere Anzahl von Datenpunkten bei kleineren Temperaturintervallen im Rahmen der pulverdiffraktometrischen Untersuchung, Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $C_{60}(S_8)_2$  mit reinem  $C_{60}$ ) jedoch klar hervorgeht, handelt es sich hierbei um eine Fehlinterpretation der Messdaten.



**Abbildung 9.6:** Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Temperatur (gestrichelte Linie: Phasenumwandlung bei 261 K; Röntgenpulverdiffraktometrie-Daten, ●). Als Vergleich sind die Messdaten von ○ Roth [134], △ Buravov [146] und ▽ Szwarc [139] angegeben. Des Weiteren wurden die in dieser Arbeit mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Daten eingetragen: bei 100 K (◆) und 298 K (◄). In allen Fällen entsprechen schwarze Symbole der a-Achse, rote Symbole der b-Achse und blaue Symbole der c-Achse.

### 9.3 Kristallstrukturbestimmung von $C_{60}(S_8)_2$

Die Charakterisierung der  $\alpha$ -, wie auch  $\beta$ -Phase von  $C_{60}(S_8)_2$ , erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. An einem geeigneten Einkristall wurden bei 100 K und 298 K Intensitätsdatensätze mit einem SMART APEX Diffraktometer aufgenommen (Fa. Bruker AXS).

Die anschließende Auswertung der Daten ergab für die Tieftemperaturmessung bei 100 K eine triklinen Zellmetrik (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) und für die anschließend durchgeführte Raumtemperaturmessung eine monokline Zellmetrik (Raumgruppe  $C2/c$ ), wie bereits von Roth beschrieben [134]. Die Meß- und Verfeinerungsparameter der  $\alpha$ -Phase sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Zusätzlich befinden sich weitere Informationen im Anhang D.3 (Seite 270) und im Anhang D.4 (Seite 272).

### 9.4 Kristallstrukturbeschreibung der $C_{60}(S_8)_2$ -Phasen

Wie bereits erwähnt konnte im  $C_{60}(S_8)_2$ -System zusätzlich zu der von Roth [134] veröffentlichten  $\beta$ -Phase eine Tieftemperaturphase,  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ , bestimmt werden. Ausgehend von der bisher bekannten  $\beta$ -Phase des  $C_{60}(S_8)_2$  (Kapitel 9.4.1) wird im Folgenden die triklinen Tieftemperaturphase,  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  (Kapitel 9.4.2) beschrieben.

#### 9.4.1 Monokline Raumtemperaturphase $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$

Die Raumtemperaturphase,  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ , kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  (monokline Phase), die Struktur mit den vollkommen geordneten  $C_{60}$ -Molekülen ist in Abbildung 9.7 wiedergegeben.

**Tabelle 9.1:** Meß- und Verfeinerungsparameter für  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ .

Verbindung	$C_{60}(S_8)_2$
Formel	$C_{60}S_{16}$
Kristall-Farbe	schwarz-violett
Kristallformat	$200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$
Molekulargewicht	1233,56 g/mol
Temperatur	100(2) K
Diffraktometer	SMART APEX (Bruker AXS)
Wellenlänge / Monochromator	71,073 pm / Graphit
Messmodus	$\omega$ -scans
Messbereich	$\Delta\omega = 0,3^\circ$ , 1800 Aufnahmen
Messzeit	30 s/Aufnahme
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 1031,9(2) \text{ pm}$ $b = 1465,3(2) \text{ pm}$ $c = 2885,9(5) \text{ pm}$ $\alpha = 84,130(2)^\circ$ $\beta = 84,549(2)^\circ$ $\gamma = 75,627(2)^\circ$
Volumen	$4,1939(12) \text{ nm}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1,954 mg/ml
F(000)	2464
Absorptionskoeffizient	$0,878 \text{ mm}^{-1}$
Meßbereich in Theta	$0,71 - 27,50^\circ$
Meßbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-18 \leq k \leq 18$ $-37 \leq l \leq 35$
Gemessene Reflexe	35176
Unabhängige Reflexe	18249 [R(int) = 0,0278]
Completeness to theta = $27,50^\circ$	94,8 %
Strukturlösung	Direkte Methode
Strukturverfeinerung	Least-Squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	18249 / 6 / 1369
Goodness-of-fit on $F^2$	1,147
Gütefaktoren (beobachtet) [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0926$ , $wR_2 = 0,2375$
Gütefaktoren (gemessen)	$R_1 = 0,0979$ , $wR_2 = 0,2410$
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\Delta\rho_{\max}$	$3,314 \times 10^{-6}$ and $-0,872 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$

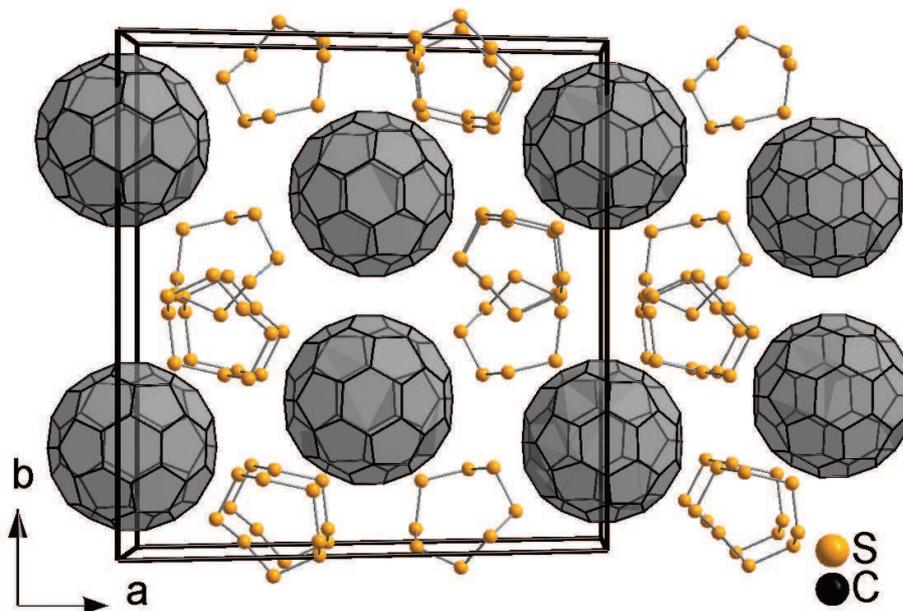
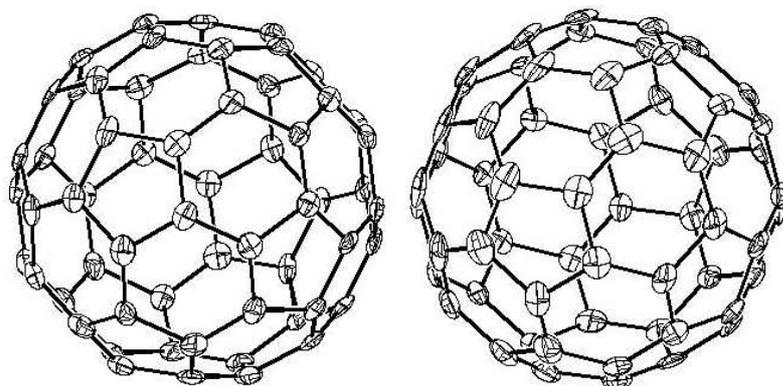


Abbildung 9.7: Die Struktur von  $\beta-C_{60}(S_8)_2$  projiziert entlang der  $c$ -Achse.

Die Struktur besteht aus einer dreidimensionalen  $C_{60}$ -Packung mit eindimensionalen Kanälen entlang der  $c$ -Achse, in welcher vier symmetrieäquivalente  $S_8$ -Schwefelringe in der normalen Kronen-Konformation, enthalten sind. Im  $C_{60}$ -Molekül des  $\beta-C_{60}(S_8)_2$  wurden C–C-Abstände von 134,0(8) pm und 144,8(8) pm im Mittel beobachtet, was einer Bindung zwischen ungleichartigen Atomen (auch Alternanz) von 10,8(8) pm entspricht. Ein Vergleich dieser  $\beta$ -Phase mit der  $\alpha$ -Phase ist in Kapitel 9.4.3 (Seite 205) beschrieben.

#### 9.4.2 Triklone Tieftemperaturphase $\alpha-C_{60}(S_8)_2$

Ebenso wie die Raumtemperaturphase wird die Struktur aus zwei molekularen Baueinheiten,  $C_{60}$  und  $S_8$ -Ringe, aufgebaut. Sowohl in der Raumtemperatur- als auch in der Tieftemperatur-Phase des  $C_{60}(S_8)_2$  liegen vollkommen ausgeordnete  $C_{60}$ -Moleküle vor (Abbildung 9.8), bei denen jeweils zwei verschiedene C–C-Abstände für die 6:6-Bindungen (längere Bindung; Bindung zwischen zwei Hexagonen) und die 5:6-Bindungen (kürzere Bindung; Bindung zwischen einem Pentagon und Hexagon) beobachtet wurden.



**Abbildung 9.8:** Darstellung der kristallographisch unabhängigen Fulleren-Moleküle in  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  (anisotrope Auslenkungsparameter für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Links:  $C_{60-1}$ . Rechts:  $C_{60-2}$ .

In Tabelle 9.2 sind die mittleren Bindungslängen  $\langle d \rangle$ , die Standard-Abweichungen, die Variationsbreite ( $d_{\min}$ ,  $d_{\max}$ ), sowie die resultierenden Bindungsalternanzen in den beiden  $C_{60}$ -Molekülen,  $C_{60-1}$  und  $C_{60-2}$ , zusammengefasst. Die entsprechenden Werte für die Schwefelringe sind in Tabelle 9.3 wiedergegeben.

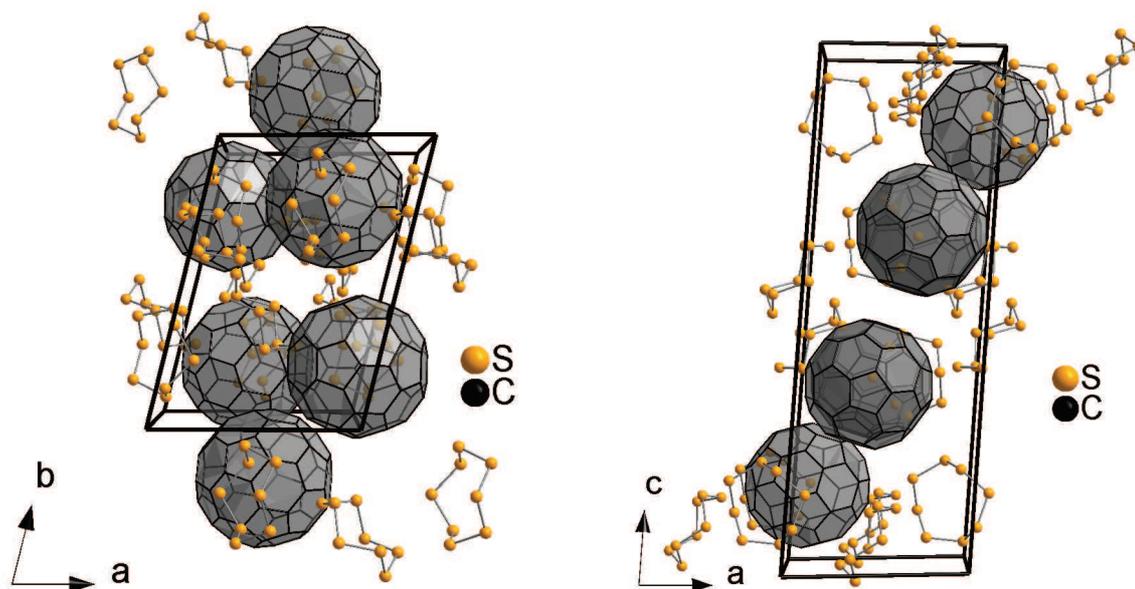
**Tabelle 9.2:** Zusammenfassung der zwei verschiedenen Bindungslängen in den  $C_{60}$ -Molekülen,  $C_{60-1}$  und  $C_{60-2}$ , in der Tieftemperaturphase  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ .

	$C_{60-1}$		$C_{60-2}$	
	6:6-Bindung	5:6-Bindung	6:6-Bindung	5:6-Bindung
$\langle d \rangle$ (pm)	138,6	144,6	138,5	144,8
Standard- Abweichung (pm)	0,9	1,1	1,2	1,5
$d_{\min}$ (pm)	137(1)	142(1)	135(1)	141(1)
$d_{\max}$ (pm)	140(1)	147(1)	140(1)	148(1)
Bindungs- alternanz (pm)	6(1)		7(1)	

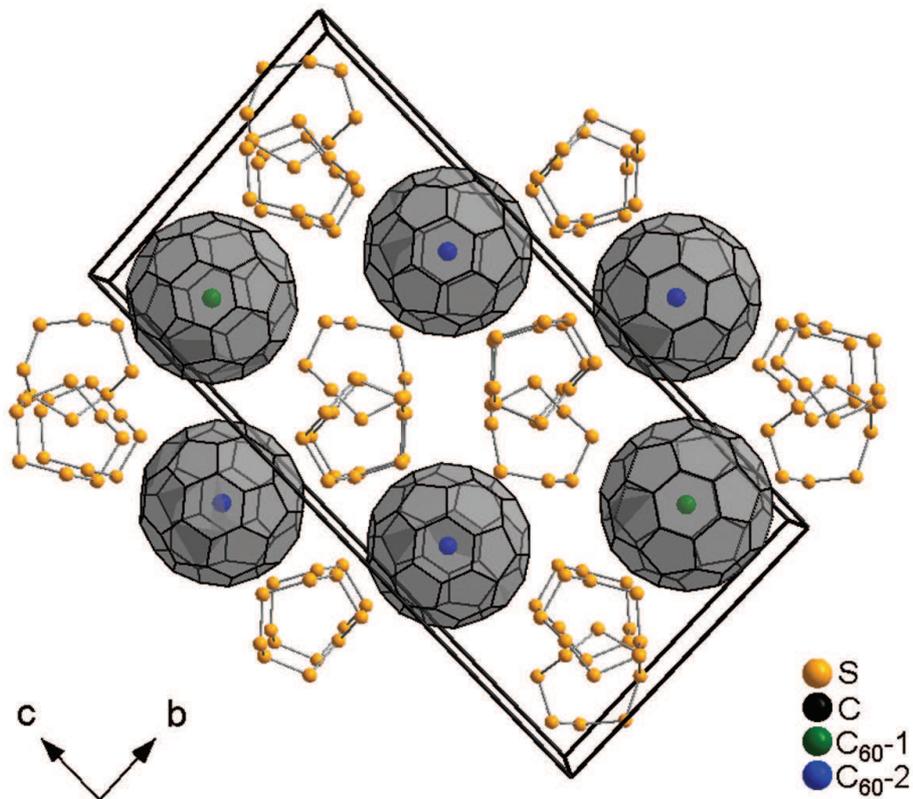
**Tabelle 9.3:** Vergleich der Bindungslängen in den vier verschiedenen  $S_8$ -Ringen der Tieftemperaturphase  $\alpha-C_{60}(S_8)_2$ , der Raumtemperaturphase (wie von Roth veröffentlicht [134]) und in elementarem, monoklinem Schwefel mit  $S_8$ -Ringen bei 100 K [147].

	$S_8$ -1	$S_8$ -2	$S_8$ -3	$S_8$ -4	$S_8$ [134]	$S_8$ [147]
$\langle d \rangle$ (pm)	204,6	204,5	204,3	204,8	203,5	205,0
$d_{\min}$ (pm)	203,2(3)	203,7(2)	203,7(2)	205,4(2)	202,1	204,6(3)
$d_{\max}$ (pm)	206,1(2)	205,7(3)	204,7(2)	204,1(2)	205,6	205,2(3)

Die Struktur von  $\alpha-C_{60}(S_8)_2$  ist in den Abbildungen 9.9 und 9.10 dargestellt. In der  $\alpha$ -Phase verlaufen in der  $bc$ -Ebene zwei punktsymmetrische Fulleren-Fulleren-Zickzackstränge. Analog hierzu findet man zickzackförmige Doppelstränge bestehend aus  $S_8$ -Ringen entlang der  $a$ -Achse (vergleiche Kapitel 9.4.3, Seite 205). Die Betrachtung des  $\alpha-C_{60}(S_8)_2$  entlang seiner kürzesten Achse,  $a$ -Achse, spiegelt eine dem monoklinen Phase (Abbildung 9.7) analoge Packung wider.



**Abbildung 9.9:** Die Struktur von  $\alpha-C_{60}(S_8)_2$  projiziert entlang der  $c$ -Achse (links) und entlang der  $b$ -Achse (rechts).



**Abbildung 9.10:** Die Struktur der triklinen Tieftemperaturphase von  $\alpha\text{-}C_{60}(S_8)_2$ .

Blick entlang der  $a$ -Achse. Da in der Struktur zwei kristallographisch verschiedene  $C_{60}$ -Moleküle vorliegen ( $C_{60-1}$  und  $C_{60-2}$ ), sind deren Schwerpunkte zusätzlich farblich markiert.

### 9.4.3 Strukturvergleich

#### Kristallographische Verwandtschaft

Da es sich bei der Raumgruppe  $P\bar{1}$  um eine maximale, nicht-isomorphe Untergruppe der Raumgruppe  $C2/c$  handelt, ist es möglich die Darstellung der Strukturen der beiden Phasen ineinander zu überführen.

**Tabelle 9.4:** Gegenüberstellung der Gitterparameter beider  $C_{60}(S_8)_2$ -Phasen.

	Raumtemperatur- phase, $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$	Raumtemperatur- phase, "α-Zelle"	Tieftemperatur- phase, $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	4	4	4
a (pm)	2089,0(3)	1050,8	1031,9(2)
b (pm)	2108,4(3)	1482,4	1465,3(2)
c (pm)	1052,4(1)	2881,9	2885,9(5)
$\alpha$ (°)	90	84,112	84,130(2)
$\beta$ (°)	111,281(2)	84,135	84,549(2)
$\gamma$ (°)	90	75,221	75,627(2)
V (nm <sup>3</sup> )	4,194(1)	4,304	4,319(1)

In Gleichung 9.1 ist die für die Transformation der Struktur von  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  in die  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$  benötigte Transformationsmatrix  $T$  wiedergegeben.

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\beta\text{-Phase}} &= T \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\alpha\text{-Phase}} \\
 \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\beta\text{-Phase}} &= \begin{pmatrix} 0 & -0,5 & 1 \\ 0 & -0,5 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\alpha\text{-Phase}} \quad (9.1)
 \end{aligned}$$

**Vergleich der  $C_{60}$ -Packungen in  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$  mit  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$** 

Sowohl in der Raumtemperatur- als auch in der Tieftemperaturphase befinden sich in der ersten Koordinationsphäre eines  $C_{60}$ -Moleküls jeweils sechs nächste Fulleren-Moleküle. Entlang der  $c$ -Achse wird der längste Schwerpunktabstand mit 1052,4 pm gefunden. In Abbildung 9.11 sind alle  $C_{60}\cdots C_{60}$ -Schwerpunktabstände in  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  wiedergegeben, wobei exemplarisch ein  $C_{60}$ -Molekül eingezeichnet ist.

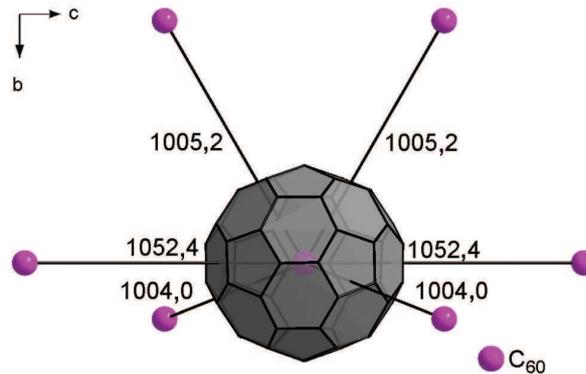
In  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$  spalten die eben beschriebenen  $C_{60}\cdots C_{60}$ -Schwerpunktabstände auf. In Tabelle 9.5 ist die Aufspaltung für die zwei kristallographisch verschiedenen  $C_{60}$ -Moleküle,  $C_{60-1}$  und  $C_{60-2}$ , in der Tieftemperaturphase wiedergegeben. Im Mittel verkürzen sich die sechs Fulleren-Fulleren-Abstände von 1020,5 pm (in  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ ) auf 1007,4 pm für  $C_{60-1}$  bzw. auf 1012,5 pm für  $C_{60-2}$ .

**Tabelle 9.5:** Vergleich der intermolekularen Abstände der sechs nächsten Fulleren-Moleküle im  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$  mit dem  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ .

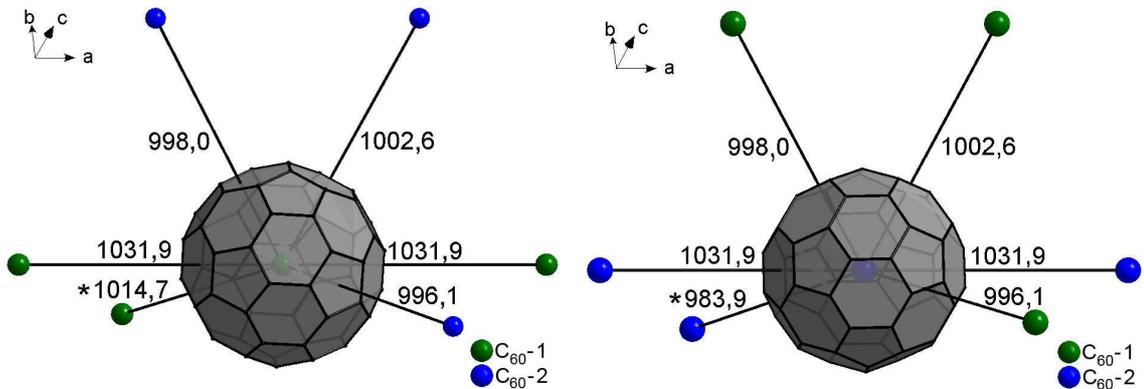
$C_{60}\cdots C_{60}$ -Abstände in der $\alpha$ -Phase (pm)	$C_{60}\cdots C_{60}$ -Abstände in der $\beta$ -Phase (pm)			
	Umgebung von $C_{60-1}$		Umgebung von $C_{60-2}$	
$2 \times 1052,4$	$2 \times 1031,9$	( $C_{60-1}\cdots C_{60-1}$ )	$2 \times 1031,9$	( $C_{60-2}\cdots C_{60-2}$ )
$2 \times 1005,2$	$1 \times 1002,6$	( $C_{60-1}\cdots C_{60-2}$ )	$1 \times 1002,6$	( $C_{60-2}\cdots C_{60-1}$ )
	$1 \times 998,0$	( $C_{60-1}\cdots C_{60-2}$ )	$1 \times 998,0$	( $C_{60-2}\cdots C_{60-1}$ )
$2 \times 1004,0$	$1 \times 996,1$	( $C_{60-1}\cdots C_{60-2}$ )	$1 \times 996,1$	( $C_{60-2}\cdots C_{60-1}$ )
	$1 \times 983,9$	( $C_{60-1}\cdots C_{60-1}$ )	$1 \times 1014,7$	( $C_{60-2}\cdots C_{60-2}$ )

Die beiden unabhängigen Fullereine unterscheiden sich hierbei deutlich in einem Fulleren $\cdots$ Fulleren-Schwerpunktabstand zwischen jeweils identischen Fullerenen ( $C_{60-1}\cdots C_{60-1}$  bzw.  $C_{60-2}\cdots C_{60-2}$ ). Wie in der letzten Zeile von Tabelle 9.5 wiedergegeben, unterscheidet sich der Schwerpunktabstand zwischen  $C_{60-1}\cdots C_{60-1}$  (983,9 pm) und  $C_{60-2}\cdots C_{60-2}$  (1014,7 pm) deutlich um 31,7 pm. Zusätzlich sind diese deutlich ver-

schiedenen  $C_{60}\cdots C_{60}$ -Schwerpunktabstände in Abbildung 9.12 mit einem  $\star$  markiert. Beide dieser beobachteten intermolekularen Abstände liegen in der  $bc$ -Ebene. In Abbildung 9.12 sind die zwei kristallographisch unabhängigen Fullerene in  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$  und deren direkt benachbarte  $C_{60}$ -Moleküle wiedergegeben.



**Abbildung 9.11:** Darstellung der Abstände direkt benachbarter  $C_{60}$ -Moleküle in der monoklinen  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  (Abstände in pm).

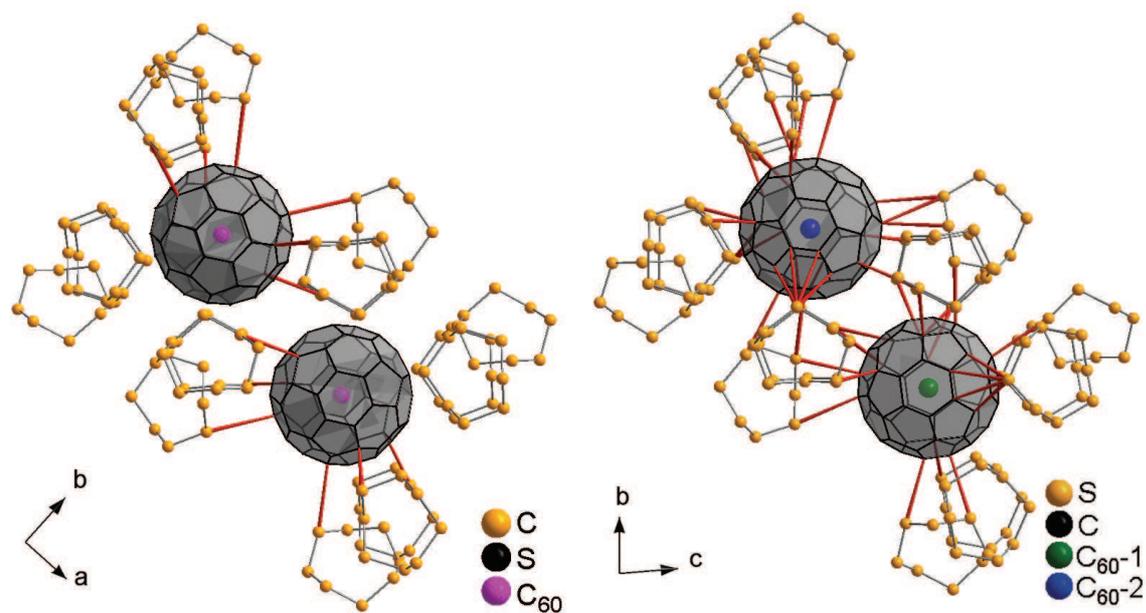


**Abbildung 9.12:** Darstellung der Abstände direkt benachbarter  $C_{60}$ -Moleküle in der triklinen Tieftemperaturphase von  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  (Abstände in pm,  $\star$  Beschreibung siehe Text).

Mit der Verkürzung der  $C_{60}\cdots C_{60}$ -Schwerpunktabstände ist direkt auch die Verkleinerung der intermolekularen  $C\cdots C$ -Abstände benachbarter Fulleren-Moleküle verbunden. Hier wurde in der Tieftemperaturphase der kürzeste  $C\cdots C$ -Abstand von 315 pm (330 pm in der Raumtemperaturphase) beobachtet.

### Vergleich der Kohlenstoff-Schwefel-Abstände in $\alpha-C_{60}(S_8)_2$ mit $\beta-C_{60}(S_8)_2$

Sowohl in der  $\beta$ -Phase, wie auch  $\alpha$ -Phase ist jedes Fulleren von zwölf  $S_8$ -Ringen umgeben. Werden die Kohlenstoff-Schwefel-Abstände im  $\alpha-C_{60}(S_8)_2$  mit denjenigen im  $\beta-C_{60}(S_8)_2$  verglichen, so werden die Strukturunterschiede deutlich sichtbar. Während in der Raumtemperaturphase der kürzeste C-S-Abstand 340 pm beträgt, verkleinert sich dieser um 20 pm in der Tieftemperaturphase auf 320 pm (für ein C-Atom im  $C_{60-2}$ ;  $C_{(C_{60-2})}$ ) bzw. auf 335 pm (für ein C-Atom im  $C_{60-1}$ ;  $C_{(C_{60-1})}$ ). In Abbildung 9.13 sind für die  $\beta$ -Phase (links) und die  $\alpha$ -Phase (rechts) jeweils diejenigen C-S-Abstände rot eingezeichnet, die kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ( $< 350$  pm; Kohlenstoff: 170 pm; Schwefel: 180 pm [148]) sind.



**Abbildung 9.13:** Darstellung der Schwefel-C<sub>60</sub>-Abstände (rote Linien) von maximal 350 pm in der monoklinen Raumtemperaturphase (links) und der triklinen Tieftemperaturphase (rechts).

So werden im linken der Teil Abbildung 9.13 insgesamt sechs C-S-Abstände in der Raumtemperaturphase und 25  $C_{(C_{60-1})}$ -S-Abstände bzw. 26  $C_{(C_{60-2})}$ -S-Abstände in der Tieftemperaturphase beobachtet, die kürzer als der van-der-Waals-Abstand sind.

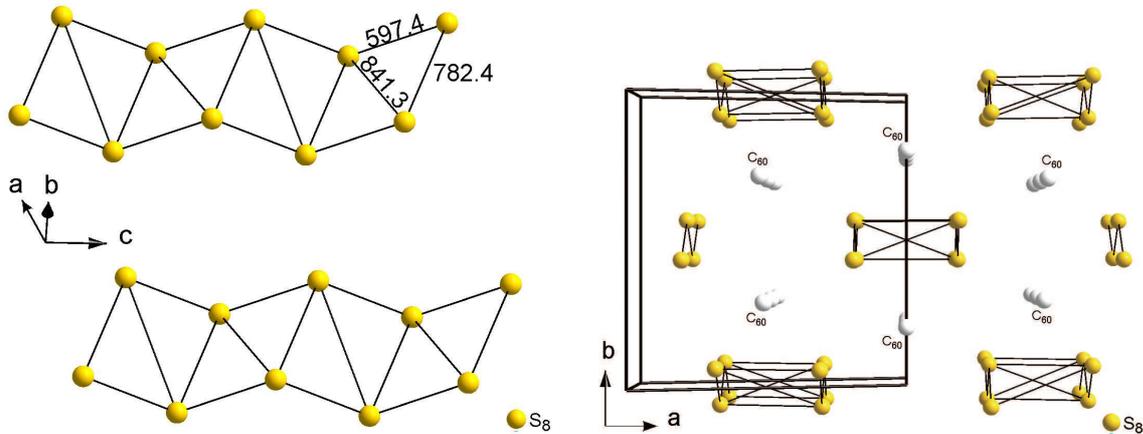
### Abstände der $S_8$ -Schwerpunkte

Der Unterschied der Abstände der  $S_8$ -Schwerpunkte beider Phasen ist im Vergleich zu den bisher beschriebenen Unterschieden in den Fulleren··Fulleren-Abständen und den Kohlenstoff··Schwefel-Abständen nicht so groß, aber dennoch signifikant. Im Folgenden wird kurz auf die wichtigsten Unterschiede eingegangen.

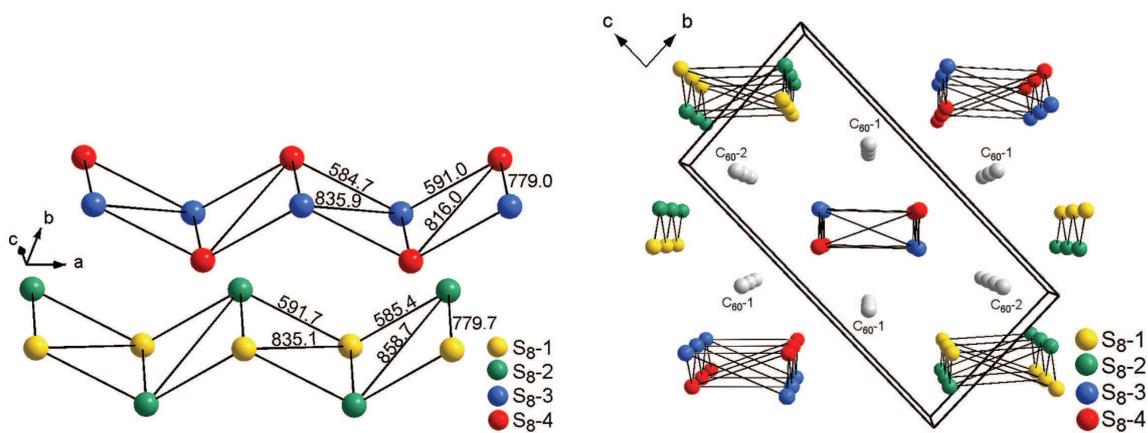
Aufgrund der Phasenumwandlung unter Symmetrierniedrigung ( $C2/c \rightarrow P\bar{1}$ ) ergeben sich in der Tieftemperaturphase kristallographisch vier verschiedene  $S_8$ -Ringe. Zur besseren Visualisierung wurden die verschiedenen Schwefel-Ringe auf ihre Schwerpunkte reduziert und zusätzlich mit unterschiedlichen Farben gekennzeichnet (Abbildung 9.14).

Wie bereits in Kapitel 9.4.2 (Seite 202) erwähnt, liegen in der Raumtemperatur- und Tieftemperaturphase des  $C_{60}(S_8)_2$  zickzackförmige Doppelstränge von Ketten aus Schwefelmolekülschwerpunkten vor. In Abbildung 9.14 (links) ist der Verlauf dieser Doppelstränge in der  $\beta$ -Phase (Raumtemperaturphase) mit einem Winkel von  $123,5^\circ$  zwischen drei  $S_8$ -Schwerpunkten entlang der  $c$ -Achse gezeigt. Innerhalb dieser Doppelstränge ist der kürzeste Abstand zweier Schwefelringschwerpunkte 597,4 pm und der längste Abstand 841,3 pm. Die Fläche, die von vier  $S_8$ -Schwerpunkten aufgespannt wird, ist vollkommen planar und schließt je zwei Winkel von  $73,8^\circ$  bzw.  $106,2^\circ$  ein. Die Abstände betragen hier 597,4 pm und 782,4 pm.

Im Vergleich hierzu wird in der  $\alpha$ -Phase (Tieftemperaturphase) der kürzeste Abstand mit 584,7 pm zwischen  $S_{8-3}$ ·· $S_{8-3}$  bzw. der längste Abstand mit 858,7 pm zwischen  $S_{8-2}$ ·· $S_{8-2}$  beobachtet (Abbildung 9.15, links). Sämtliche Winkel ändern sich im Vergleich zur Raumtemperaturphase um ca.  $1-2^\circ$ . Zusätzlich liegen in der Tieftemperaturphase, im Vergleich zur Raumtemperaturphase (782,4 pm) verkürzte, intermolekulare Abstände der beiden Doppelstränge von 779,0 pm (zwischen  $S_{8-3}$ ·· $S_{8-4}$ ) bzw. 779,7 pm (zwischen  $S_{8-1}$ ·· $S_{8-2}$ ) vor.



**Abbildung 9.14:** Darstellung der Abstände direkt benachbarter  $S_8$ -Ringe in der monoklinen Raumtemperaturphase  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ . Links: Blick entlang der  $c$ -Achse. Rechts: Ausschnitt der zickzackförmigen, doppelsträngigen Schwefelketten.



**Abbildung 9.15:** Darstellung der Abstände direkt benachbarter  $S_8$ -Ringe in der triklinen Tieftemperaturphase  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ . Links: Blick entlang der  $a$ -Achse. Rechts: Ausschnitt der zickzackförmigen, doppelsträngigen Schwefelketten ( $S_8$ -1 (S1 bis S8),  $S_8$ -2 (S9 bis S16),  $S_8$ -3 (S17 bis S24) und  $S_8$ -4 (S25 bis S32)).

Der visuelle Vergleich der Strukturen der  $\alpha$  und  $\beta$ -Phase (rechte Teile der Abbildung 9.15 und Abbildung 9.15) zeigt, dass die zwei doppelsträngigen Zickzackketten (erscheinen in der jeweils dargestellten Blickrichtung als Rechtecke mit  $S_8 \cdots S_8$ -Verbindungslinien) in der  $\alpha$ -Phase (Kette 1 =  $S_8$ -1 und  $S_8$ -2; Kette 2 =  $S_8$ -3 und  $S_8$ -4) eine leichte Verkippung zueinander aufweisen: Kette 1 ist um ca.  $4^\circ$  im Uhrzeigersinn und Kette 2 um ca.  $4^\circ$  gegen den Uhrzeigersinn, mit Blick entlang der  $a$ -Achse (Tieftemperaturphase; Abbildung 9.15, links), gekippt.

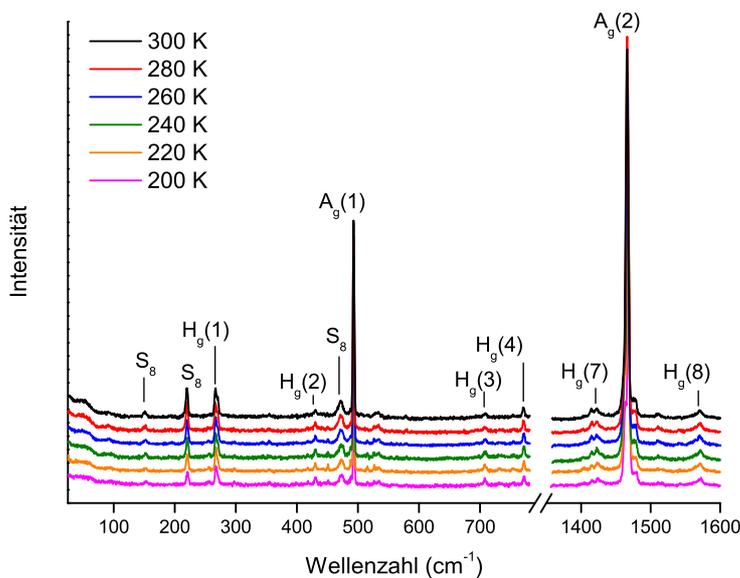
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass neben der in Abbildung 9.6 (Seite 199) gezeigten Volumenabnahme bei der Phasenumwandlung von  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  in  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$  zusätzlich eine Zunahme der Dichte von  $1,897 \text{ g/cm}^3$  in der Raumtemperaturphase auf  $1,954 \text{ g/cm}^3$  in der Tieftemperaturphase beobachtet wird. Ferner wurde in Kapitel 9.4.3 gezeigt, dass sich nach der Phasenumwandlung bei 260 K nicht nur die  $C_{60} \cdots C_{60}$ -Abstände und  $C \cdots S$ -Abstände deutlich verändern, sondern sich auch die Lage der zickzackförmigen Doppelstränge von Ketten aus Schwefelmolekülschwerpunkten zueinander ändert.

## 9.5 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Der in der DSC (Kapitel 9.2.1) und der temperaturabhängigen Röntgenbeugungspulverdiffraktometrie (Kapitel 9.2.2) beobachtete Phasenübergang von  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  in  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$  bei 261 K, wurde zusätzlich mittels temperaturabhängiger Ramanspektroskopie untersucht.

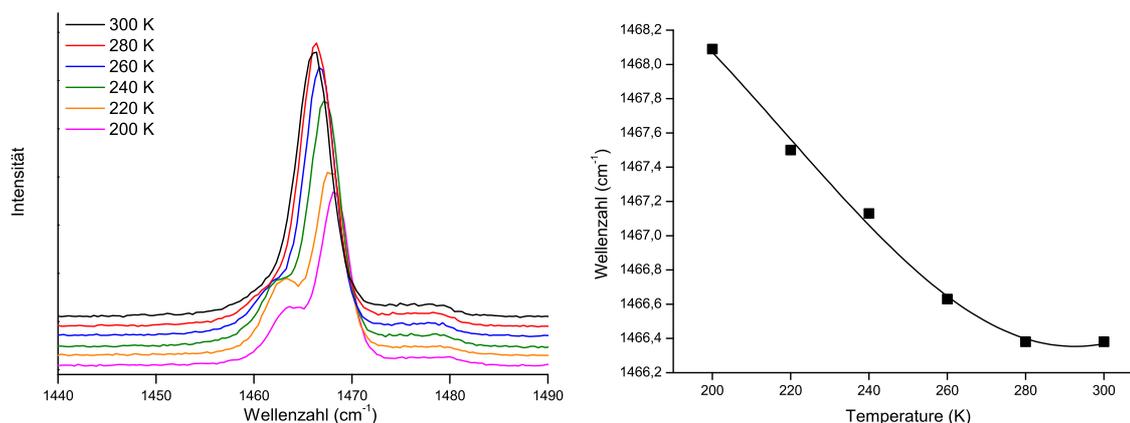
Hierfür wurden Raman-Spektren eines Einkristalls (ca.  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ ) als Funktion der Temperatur, zwischen 300 K und 200 K in 20 K-Schritten, aufgenommen. Die erhaltenen Spektren für  $\alpha$ - und  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  entsprechen dabei einer Kombination der Edukte,  $C_{60}$  und Schwefel ( $S_8$ ), wobei leichte Frequenzverschiebungen zwischen  $1 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind. Diese Spektren und alle temperaturabhängigen Infrarot-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  sind im Anhang D.5 (Seite 280) zusammengefasst. In Abbildung 9.16 sind die Raman-Spektren von sechs

verschiedenen Temperaturen zusammengefasst. Gleichzeitig sind die optisch anregbaren Schwingungen des  $C_{60}$ -Moleküls ( $A_g$  und  $H_g$ ) und die des Schwefelrings beschriftet (vergleiche Kapitel 2.3.1, Seite 25).



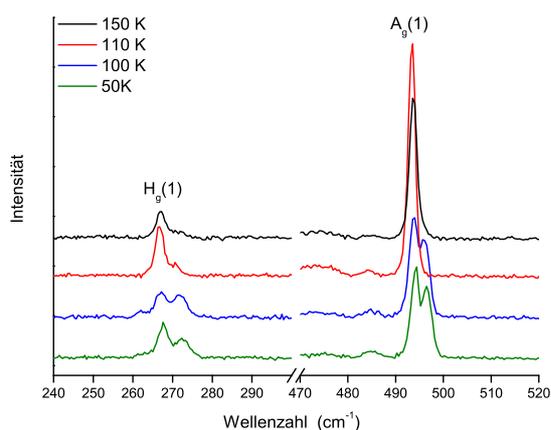
**Abbildung 9.16:** Raman-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  zwischen  $25\text{ cm}^{-1}$  bis  $850\text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Temperatur (Anregungswellenlänge  $\lambda = 514,5\text{ nm}$ ; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben).

Bei der  $A_g(1)$ -Mode (*Atmungs-Mode*), ist eine temperaturabhängige Verschiebung von  $492,7\text{ cm}^{-1}$  (bei 300 K) zu  $493,5\text{ cm}^{-1}$  (bei 200 K) (Abbildung D.6, Seite 280), wie bei der  $A_g(2)$ -Mode (*pinch-Mode*) von  $1466\text{ cm}^{-1}$  (bei 300 K) zu  $1468\text{ cm}^{-1}$  (bei 200 K) zu höheren Wellenzahlen hin zu beobachten (Abbildung 9.17, links). Zusätzlich wird unterhalb einer Messtemperatur von 260 K eine Aufspaltung der  $A_g(2)$ -Mode in zwei Signale,  $1464\text{ cm}^{-1}$  und  $1468\text{ cm}^{-1}$  (bei 200 K), beobachtet. Diese Aufspaltung beruht auf der Umwandlung der monoklinen  $\beta$ -Phase bei 261 K in die triklinen  $\alpha$ -Phase, in welcher zwei kristallographisch unterschiedliche  $C_{60}$ -Moleküle vorliegen. In Abbildung 9.17 ist die beobachtete Aufspaltung der optisch anregbaren  $A_g(2)$ -Schwingung in Abhängigkeit der Temperatur, sowie die temperaturabhängige Verschiebung der  $A_g(2)$ -Mode, wiedergegeben.



**Abbildung 9.17:** Raman-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$ , zwischen  $1440\text{ cm}^{-1}$  und  $1490\text{ cm}^{-1}$ , in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 300 K und 200 K. Links: Raman-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$ . Rechts: Frequenzverschiebung der  $A_g(1)$ -Mode in Abhängigkeit der Temperatur (Anregungswellenlänge  $\lambda = 514,5\text{ nm}$ ; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben).

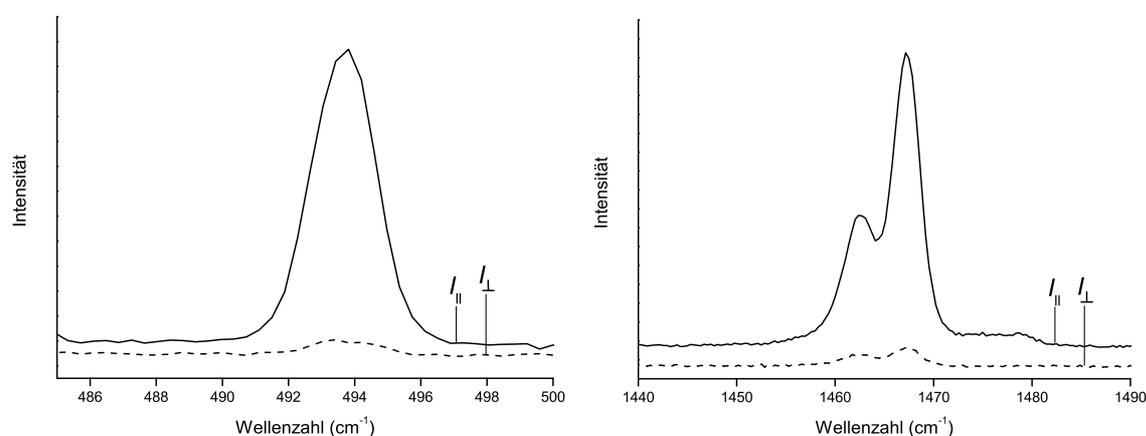
Zusätzlich wurde je eine weitere Aufspaltung der  $A_g(1)$ - und  $H_g(1)$ -Mode bei einer Temperatur von 100 K beobachtet (Abbildung 9.18). Erste Untersuchungen mittels Differential-Kalorimetrie zur Klärung einer möglichen weiteren Phasenumwandlung von  $C_{60}(S_8)_2$  ergaben mit 1,7 mg Probe keine aussagekräftigen Resultate. Gleichwohl sehen wir hierin einen eindeutigen Hinweis auf eine weitere Phasenumwandlung.



**Abbildung 9.18:** Raman-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 150 K und 50 K (Anregungswellenlänge  $\lambda = 514,5\text{ nm}$ ; zur besseren Darstellung sind alle Spuren entlang der y-Achse verschoben)

## 9.6 Polarisationsabhängige Ramanspektroskopische Untersuchungen

Erstmals wurde im Rahmen dieser Arbeit die polarisationsabhängige Ramanspektroskopie für Untersuchungen im Fulleren-Schwefel-System eingesetzt. Hierfür wurde ein ca. 1 mm langer Einkristall so in den Cryostaten eingebaut, dass die *c*-Achse parallel zum einfallenden Lichtstrahl orientiert war.



**Abbildung 9.19:** Depolarisation der Raman-Streuung der optisch anregbaren  $A_g(1)$ -Schwingung (links, bei 200 K) und  $A_g(2)$ -Schwingung (rechts, bei 220 K) des  $C_{60}$  in  $C_{60}(S_2)_2$ .

Für die in Abbildung 9.17 beobachtete Aufspaltung der  $A_g(2)$ -Schwingung wurde für vier verschiedene Temperaturen die Depolarisation bestimmt. In Abbildung 9.19 ist neben dem polarisationsabhängigen Ramanspektrum der  $A_g(1)$ -Schwingung auch die der  $A_g(2)$ -Schwingung wiedergegeben. Es ist sehr deutlich, dass bei beiden vollkommen symmetrischen  $A_g$ -Schwingungen die Intensitäten der gestreuten Strahlung stark von der Richtung des einfallenden Lichtstrahls abhängt. In Tabelle 9.6 ist das Depolarisationsverhältnis  $p$  in Abhängigkeit der Temperatur zusammengefasst.

Es wurde gezeigt, dass es sich bei beiden Schwingungen,  $1464\text{ cm}^{-1}$  und  $1468\text{ cm}^{-1}$ , um fast vollständig polarisierte Moden handelt. Bei allen gemessenen Temperaturen blieb der Abstand der zwei Banden, Bande 1 und Bande 2, konstant bei  $4\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 9.6:** Depolarisationsverhältnis der  $A_g(2)$ -Schwingung in Abhängigkeit der Temperatur in  $C_{60}(S_8)_2$  (mit  $A$  = integrierte Intensität der Banden).

Temperatur (K)	$p_{\text{Bande1}} = A_{\perp}/A_{\parallel}$ bei $1464 \text{ cm}^{-1}$	$p_{\text{Bande2}} = A_{\perp}/A_{\parallel}$ bei $1468 \text{ cm}^{-1}$
300	–	0,19
260	0,25	0,21
240	0,11	0,03
220	0,09	0,06

Wie bereits in Abbildung 9.17 beschrieben, zeigten beide Banden eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen bei abnehmender Temperatur.

## 9.7 Zusammenfassung und Diskussion

Die gezeigte fraktionierte Kristallisation von  $C_{60}(S_8)_2$ -Einkristallen aus einer Toluollösung mit  $C_{60}$  und einem Überschuss an sublimiertem Schwefel in Anwesenheit von 2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin (BrPOT) führen im Vergleich zu Roths [134] Arbeiten unter ansonsten identischen Kristallisationsbedingungen zu dreimal so großen Einkristallen (bis zu  $500 \mu\text{m}$ ). Der erstmals im Rahmen dieser Arbeit dokumentierte reversible Phasenübergang bei 261 K wurde mittels Differential-Kalorimetrie gemessen und mit einer temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie-messung bestätigt. Aus diesen Daten wurde die diskontinuierliche Volumenänderung in Abhängigkeit der Temperatur als Phasenübergang erster Ordnung bestimmt. Der reversible Charakter der Phasenumwandlung wurde desweiteren mittels Einkristall-röntgenstrukturanalyse bestätigt, bei welcher für die Tieftemperaturmessung bei 100 K eine triklinen Zelle (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ ) und für die nachfolgende Raumtemperaturmessung eine monokline Zelle (Raumgruppe  $C2/c$ ,  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ ), wie von Roth veröffentlicht [134], erhalten wurde.

Der Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten zur Phasenumwandlung im  $C_{60}$ -Schwefel-System ergab, dass Allouchi eine vergleichbare DSC-Kurve erhielt, die Messdaten jedoch falsch interpretierte [139, 140]. Die ergibt sich aus den dokumentierten Ergebnissen der genaueren Untersuchungen der Verbindung  $C_{60}(S_8)_2$  im Rahmen dieser Arbeit (höhere Anzahl von Datenpunkten bei kleineren Temperaturintervallen im Rahmen der pulverdiffraktometrischen Untersuchung, Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $C_{60}(S_8)_2$  mit reinem  $C_{60}$ ).

Der Strukturvergleich der Tieftemperaturphase,  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ , mit der Raumtemperaturphase,  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ , ergibt, dass beide Strukturen vollkommen geordnet vorliegen und jedes  $C_{60}$ -Molekül von insgesamt sechs nächsten Fulleren-Molekülen und zwölf Schwefel-Ringen mit Kronen-Konformation umgeben ist. Im Vergleich zur Raumtemperaturphase liegen in der Tieftemperaturphase zwei kristallographisch unabhängige  $C_{60}$ -Moleküle vor. Ausgehend von der Raumtemperaturphase verkürzt sich der mittlere intermolekulare  $C_{60}\cdots C_{60}$ -Schwerpunkt-Abstand von 1020,5 pm ( $\beta$ -Phase) auf 1007,4 pm bzw. 1012,5 pm in der  $\alpha$ -Phase. Die hier dokumentierten Abstände stimmen sehr gut mit denen für Verbindungen des Typs  $C_{60}\cdot 2LM$  ( $LM$  = Lösungsmittelmolekül) beobachteten überein<sup>1</sup>. So wurden, analog zu  $C_{60}(S_8)_2$ , in  $C_{60}\cdot 2CCl_4$  [149],  $C_{60}\cdot 2CHCl_3$  [150] und  $C_{60}\cdot 2P_4$  [151], jeweils sechs nächste Fulleren-Moleküle mit äquidistanten Abständen zwischen 1008 pm und 1010 pm beobachtet.

Obwohl im reinen  $C_{60}$  jedes Fulleren-Molekül von acht nächsten Fulleren-Molekülen umgeben ist, werden ebenso wie in  $C_{60}(S_8)_2$ , vergleichbare  $C_{60}\cdots C_{60}$ -Schwerpunkt-Abstände beobachtet. Diese liegen in der Raumtemperaturphase bei 1001 pm [143] bzw. bei 993 pm in der Tieftemperaturphase [144] und sind somit länger als der mit 984 pm kürzeste beobachtete Schwerpunkt-Abstand zwischen zwei Fullerenen in der Tieftemperaturphase,  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ .

Wie bereits erwähnt sind in beiden Phasen die Fulleren-Moleküle von jeweils zwölf Schwefelringen umgeben. Insgesamt werden in einem maximalen Abstand von 350 pm

---

<sup>1</sup>Geschmolzener Schwefel löst festes  $C_{60}$  und wird somit als Lösungsmittel eingeordnet.

(van-der-Waals-Abstand) in der monoklinen Raumtemperaturphase sechs  $C_{(C_{60})\cdots S}$ -Abstände dokumentiert und 25 bzw. 26  $C_{(C_{60})\cdots S}$ -Abstände in der Tieftemperaturphase.

Ferner wurden Raman-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  als Funktion der Temperatur, zwischen 300 K und 200 K in 20 K-Schritten, aufgenommen, wobei eine Aufspaltung der optisch anregbaren  $A_g(2)$ -Schwingung des  $C_{60}$ -Moleküls unterhalb 260 K beobachtet wurde. Weitere Untersuchungen mittels polarisationsabhängiger Ramanspektroskopie ergab, dass es sich bei der aufgespalteten  $A_g(2)$ -Schwingung, unabhängig von der Temperatur, um eine vollkommen symmetrische Schwingung handelt.

Darüber hinaus zeigen zusätzliche Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie eindeutige Hinweise auf einen weiteren Phasenübergang in einem niedrigeren Temperaturbereich.

# 10 Zusammenfassung und Ausblick

## 10.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit standen neben der Effizienzerhöhung der Fullerenextraktion aus Rohruß die Isolierung neuer endohedraaler Fullerene des Typs  $M@C_{72}$  ( $M$  = Metall in der Oxidationsstufe 2+) mittels Standardisierung der HPLC-Isolierung im Mittelpunkt.

### **Versuche zur Extraktion endohedraaler Fullerene**

Im Rahmen der Optimierung der Fullerenextraktion aus Rohruß wurden zwei Alternativen zur herkömmlichen Extraktion nach Soxhlet gefunden, bei welchen neben den leeren Fullerenen auch endohedrale Fullerene in hoher Ausbeute extrahiert werden können und die gelösten Fullerene in einem für die anschließende Analytik geeigneten Lösungsmittel vorliegen. Dies gelang mittels Mikrowellenunterstützter Extraktion (MAE) und Beschleunigter Lösungsmittlextraktion (ASE).

Erstmals wurde gezeigt, dass die Mikrowellenunterstützte Extraktion eine erheblich höhere Effizienz bei der selektiven Extraktion von endohedralen Fullerenen ( $Ca@C_n$ ,  $n = 82, 84$  und  $> 88$ ) in Schwefelkohlenstoff gegenüber dem Standardverfahren, (Soxhlet), aufweist (vergleiche nochmals Tabelle 6.1, Seite 102). Bereits nach 2 h mikrowellenunterstützter Extraktion wurde eine 1,5-fache  $C_{60}$ - und  $C_{70}$ -Konzentration gegenüber dem Ergebnis einer 20-stündigen Soxhlet-Extraktion beobachtet. Zusätzliche Untersuchungen ergaben, dass Anisol einen möglichen Ersatz für Schwefelkohlenstoff darstellt (75 % Ausbeute von  $C_{60}$  relativ zu Schwefelkohlenstoff nach 6 h Extraktionsdauer).

Außerdem wurde zum ersten Mal die Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) für die Extraktion von fullerenhaltigen Rohrußen eingesetzt. So wurde in einem ersten Versuch gezeigt, dass nach nur 5 min statischer Extraktion bei 373 K mit Toluol als Lösungsmittel unter ASE-Bedingungen bereits eine Ausbeuteerhöhung von 26 %, gegenüber einer zehnstündigen Soxhlet-Extraktion im selben Lösungsmittel, erzielt wird. Der Vergleich verschiedener aromatischer Lösungsmittel ergab zusätzlich, dass die mit Toluol erzielten Extraktionsausbeuten bei einer Extraktionstemperatur von 423 K mit einer Xylol-Mischung um 80 % und mit Benzol als Lösungsmittel um 100 % übertroffen werden. Ferner wurden Effekte beobachtet, welche auf eine selektive Extraktion von Fullerenen (endohedrale oder leere Fullerene) in Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels hinweisen. So ist in den HPLC-Chromatogrammen der verschiedenen Lösungsmittelextrakte ein deutlich ausgeprägter Peak zwischen 15 min und 17 min und ein deutlicher Zusatzpeak zwischen 26 min und 29 min (Abbildung 6.9, Seite 114) zu beobachten. Selbst Chloroform und n-Hexan, die unter normalen Bedingungen eher schlechte Lösungsmittel für Fullerene sind, zeigen bei einer beschleunigten Lösungsmittelextraktion im ASE-Extraktor eine gute Löslichkeit für Fullerene. Neben der Untersuchung des Extraktionsmittels, der Extraktionsdauer, der Anzahl der Extraktionszyklen und der Extraktionstemperatur, wurde in einem weiteren Versuch der Einfluss des Extraktionsdrucks auf die Fullerenextraktion untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung belegen eindeutig die theoretisch postulierten Zusammenhänge zwischen Druck und Eindringfähigkeit des Lösungsmittels in die Rußpartikel. Neben den oben beschriebenen Parametern wurde die Verwendung von zwei verschiedenen Lösungsmitteln in aufeinander folgenden Extraktionen untersucht. So kann die Selektivität von n-Hexan gegenüber leeren Fullerenen für spezielle Anwendungen ausgenutzt werden, um eine Anreicherung endohedralearer Fullerene, nach einer Vorextraktion der fullerenhaltigen Rohrußprobe mit n-Hexan, im Extrakt zu erzielen.

Es wurde klar gezeigt, dass die Mikrowellenunterstützte Extraktion (MAE) wie auch die Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) dem Standard-Verfahren nach Sox-

hlet überlegen sind.

### **Isolierung von endohedralen Fullerenen**

Im Rahmen der Weiterentwicklung eines bestehenden chromatographischen Systems wurde zu Beginn dieser Dissertation die Probenaufgabe für die chromatographische Trennung von Fullerenen optimiert. Im Mittelpunkt dieser Untersuchung stand das bisher eingesetzte Toluol für die Probenaufgabe durch ein anderes organisches Lösungsmittel zu ersetzen, in welchem endohedrale Fullerene eine verbesserte Löslichkeit aufweisen und sich dadurch die Anzahl der Probeninjektionen und somit die Gesamttrenndauer deutlich verringert. Mit Xylol wurde ein Lösungsmittel gefunden, das nicht nur  $C_{60}$  um 17 %, sondern auch  $C_{70}$  um 51 % und höhere Fullerene ( $> C_{70}$ ) besser löst als Toluol. Zusätzlich wurde gezeigt, dass endohedrales  $Eu@C_{72}$  ausschließlich in Xylol, nicht aber in Toluol, in Lösung bleibt, wodurch  $Eu@C_{72}$  erstmals für die HPLC-Trennung zugänglich wurde.

Die Extraktion, sowie die anschließende Isolierung der endohedralen  $M@C_{72}$ -Fullerene ( $M = Eu, Ca, Sr, Yb$ ) wurde in dieser Arbeit weitgehend unabhängig vom eingesetzten Metall erstmals untersucht, wobei eine Variation nur in der Anzahl der Trennstufen besteht. Zur Verdeutlichung der schematischen Vorgehensweise wurde dies ausführlich am Beispiel 'Eu@C<sub>72</sub>-Isolierung' besprochen. So wurde in einer dritten Feintrennung  $Eu@C_{72}$  (Isomer I) in reiner Form isoliert und zwei weitere  $Eu@C_{72}$ -Isomere im Time-of-Flight-Massenspektrum neben Spuren von leeren Fullerenen nachgewiesen. Durch die Standardisierung der HPLC-Isolierung, basierend auf der Isolierung von  $Eu@C_{72}$ , wurde in einer 5. Feintrennung aus einem Extrakt mit endohedralen Calcium-Fullerenen reines  $Ca@C_{72}$  isoliert. Zusätzlich wurden erstmals zwei verschiedene  $Sr@C_{72}$ -Isomere (nach nur zwei Feintrennungen) sowie ein  $Yb@C_{72}$  (nach insgesamt drei Feintrennungen) erfolgreich isoliert. Bei der Trennung von  $Yb@C_{72}$  wurden zwei weitere Isomere neben leeren Fullerenen im Time-of-Flight-Massenspektrum nachgewiesen. Ferner wurden zum ersten Mal im Rahmen der vorliegenden Dissertation ein endohedrales  $Eu@C_{74}$  und zwei Isomere des

Eu@C<sub>76</sub> aus ein und der selben Fraktion, innerhalb des letzten Trennschritts, isoliert.

Erstmals wurde für die Detektion von Fullerenen in der HPLC ein Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor (ELSD) eingesetzt. Dieser universelle Detektor wurde gezielt zur Untersuchung von so genannten Pseudopeaks eingesetzt, da mit diesem im HPLC-Chromatogramm ein zur Masse proportionales Signal erhalten wird. Die Untersuchung der Pseudopeaks erfolgte im Rahmen einer Langzeitstudie zur Probenlagerung. Hierfür wurden zwei bei unterschiedlicher Temperatur (298 K und 203 K) gelagerte Proben nach einer siebenmonatigen Lagerung auf einer analytischen Buckyprep-Säule getrennt und die Substanzpeaks zwischen 7 min und 11 min mit einem herkömmlichen Diodenarray-Detektor (DAD), sowie zusätzlich auch noch mit einem ELSD detektiert. Ausschließlich in dem mittels DAD detektierten HPLC-Chromatogramm sind deutliche Pseudopeaks bei einer Detektionswellenlänge von 295 nm zu erkennen. Aus diesen Messungen ging hervor, dass die zwischen 7 min und 11 min auftretenden Peaks einen vernachlässigbar kleinen Anteil am Gesamtchromatogramm ausmachten.

### **Charakterisierung isolierter Fullerene**

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit isolierten endohedralen Fullerene wurden verschiedenen Charakterisierungen unterzogen, welche in Tabelle 10.1 zusammengefasst sind.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen der in hoher Reinheit isolierten endohedralen Fullerene waren die berechneten und gemessenen Massenspektren identisch, wobei die gemessenen Intensitäten sehr gut mit den berechneten Isotopenmuster für funktionalisierte Fullerene des Typs MC<sub>n</sub> bzw. M@C<sub>n</sub> übereinstimmen. Zur Klärung des endohedralen Charakters der isolierten Proben wurden alle Proben mit einer hohen Laserenergie im LDI Time-of-Flight-Massenspektrometer analysiert. Bei den endohedralen C<sub>72</sub>-Fullerenen wurde ausschließlich beim Ca@C<sub>72</sub> eine suk-

**Tabelle 10.1:** Übersicht der isolierten endohedralen Metallofullerene und deren anschließende Charakterisierung (( $\times$ ) = gemessen, aber keine  $C_2$ -Abspaltung beobachtet).

Fullerene	Isomer	LDI-TOF MS	$C_2$ -Ab- spaltung	UV-Vis- NIR	Raman	XPS	ESR
Ca@C <sub>72</sub>		$\times$	$\times$	$\times$	$\times$		
Eu@C <sub>72</sub>	Isomer I	$\times$	( $\times$ )	$\times$			$\times$
Sr@C <sub>72</sub>	Isomer I	$\times$	( $\times$ )	$\times$			
Sr@C <sub>72</sub>	Isomer II	$\times$	( $\times$ )	$\times$			
Eu@C <sub>74</sub>		$\times$	$\times$	$\times$		$\times$	$\times$
Eu@C <sub>76</sub>	Isomer I	$\times$	$\times$	$\times$		$\times$	
Eu@C <sub>76</sub>	Isomer II	$\times$	$\times$	$\times$			

zessive  $C_2$ -Abspaltung (auch *shrink wrapping* genannt) bis zu Ca@C<sub>60</sub> beobachtet. Bei Eu@C<sub>74</sub> endete die Abspaltung nach sieben  $C_2$ -Einheiten bei Eu@C<sub>60</sub> und für die beiden Eu@C<sub>76</sub>-Isomere bei jeweils Eu@C<sub>66</sub>. Diese sukzessive  $C_2$ -Abspaltung bei den isolierten Fullerenproben belegen eindeutig, dass endohedral-funktionalisierte Fullere vorliegen.

Die endohedralen C<sub>72</sub>-Käfige, insbesondere Eu@C<sub>72</sub> (Isomer I) und Sr@C<sub>72</sub> (Isomer I), unterscheiden sich nur geringfügig im UV-Vis-Bereich. Beide Isomere weisen jeweils drei gemeinsame, charakteristische Übergänge bei 561/562 nm, 611 nm und 677 nm auf. Aufgrund dieser hohen Übereinstimmung kann davon ausgegangen werden, dass Eu@C<sub>72</sub> (Isomer I) und Sr@C<sub>72</sub> (Isomer I) eine ähnliche elektronische Struktur aufweisen. Zusätzlich ist im NIR-Bereich beider Spektren eine charakteristische Absorption um 1400 nm zu beobachten. Sr@C<sub>72</sub> (Isomer II) und Ca@C<sub>72</sub> weisen im Vergleich hierzu insgesamt wenig strukturierte UV-Vis-Spektren auf. Des Weiteren wurde bei einem Vergleich des UV-Vis-Spektrums von Eu@C<sub>72</sub> mit de-

nen der beiden  $\text{Eu@C}_{76}$ -Isomeren jeweils zwei gemeinsame Absorptionsbanden bei 611 nm und 677 nm beobachtet.

Erstmals wurde ein Raman-Spektrum von  $\text{Ca@C}_{72}$  aufgenommen. Die 25 intensivsten Ramanmoden wurden anschließend mit denen einer  $\text{C}_{70}$ - und einer  $\text{Ba@C}_{74}$ -Probe verglichen. Eine Aussage über die Symmetrie des hier vorliegenden  $\text{C}_{72}$ -Käfigs kann jedoch nur nach weiteren theoretischen Rechnungen getroffen werden.

Des Weiteren wurde mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie erstmals eine eindeutige Identifizierung der Oxidationsstufe der endohedralen Fullerene  $\text{Eu@C}_{74}$  und  $\text{Eu@C}_{76}$  (Isomer II) als  $\text{Eu}^{2+}$  möglich.

Ferner wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation erstmals von einem endohedralen  $\text{C}_{72}$ -Fullerenkäfig ein Magnetfeld-Echo-Spektrum aufgenommen, wobei aus der allgemeinen Verbreiterung und charakteristischen Spektren-Form die Extraktion einiger grundlegender Parameter, wie den  $g$ -Tensor und den Kristallfeld-Tensor, möglich wurden.

### **Kristallisation von $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$**

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde neben einer neuen Darstellungsmethode für  $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$ -Einkristalle, ein neuer und bisher unbekannter Phasenübergang im  $\text{C}_{60}$ -Schwefel-System identifiziert.

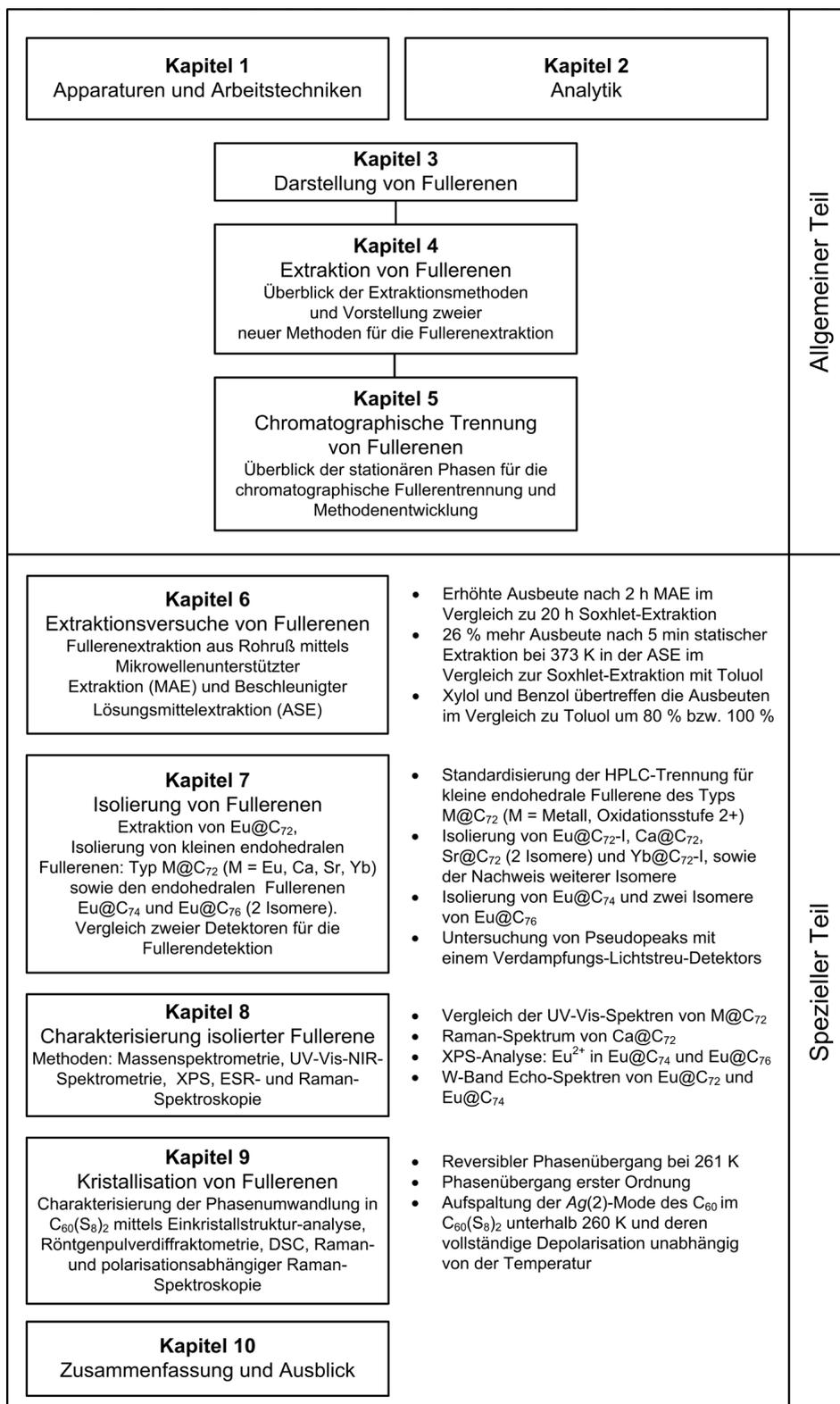
Unter Zusatz von 2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin (BrPOT) zu einer Toluollösung mit  $\text{C}_{60}$  und einem Überschuß an sublimiertem Schwefel wurden dreimal so große  $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$ -Einkristalle (bis zu 500  $\mu\text{m}$ ) erhalten, wie unter denen von Roth [134] beschriebenen Kristallisationsbedingungen. Die bisher unbekannte reversible Phasenumwandlung bei 261 K wurde erstmals mittels Differential-Kalorimetrie gemessen und anschließend mit einer temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie bestätigt. Die diskontinuierliche Volumenänderung lässt zusätzlich auf einen Phasenübergang erster Ordnung schließen. Die Auswertung der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab für die Tieftemperaturmessung bei 100 K eine tri-

kline Zellmetrik (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) und für die anschließend durchgeführte Raumtemperaturmessung eine monokline Zelle (Raumgruppe  $C2/c$ ). Ein Vergleich der beiden  $C_{60}(S_8)_2$ -Phasen ergab, dass jeweils in der ersten Koordinationsphäre eines  $C_{60}$ -Moleküls jeweils sechs nächste Fulleren-Moleküle neben zwölf Schwefelringen mit Kronen-Konformation sind. So wurden in der Tieftemperaturphase ( $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ ), gegenüber der Raumtemperaturphase ( $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$ ), deutlich verkürzte  $C_{60}\cdots C_{60}$ -Schwerpunktstände (von zum Beispiel 1031,9 pm auf 1002,3 pm in der  $\alpha$ -Phase), verkürzte intermolekulare  $C\cdots S$ -Abstände (sechs Abstände  $< 350$  pm in der  $\beta$ -Phase und 25 bzw. 26  $C\cdots S$ -Abstände in der  $\alpha$ -Phase) und eine Verkipfung der zickzackförmigen, doppelsträngigen Schwefel-Ketten um  $4^\circ$  mit Blick entlang der kürzesten Achse ( $a$ -Achse in  $\alpha$ - $C_{60}(S_8)_2$ ) beobachtet.

Ferner wurden Raman-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  als Funktion der Temperatur zwischen 300 K und 200 K in 20 K-Schritten aufgenommen, wobei eine Aufspaltung der optisch anregbaren  $A_g(2)$ -Schwingung des  $C_{60}$ -Moleküls unterhalb 260 K beobachtet wurde. Weitere Untersuchungen mittels polarisationsabhängiger Ramanspektroskopie ergab, dass es sich bei der aufgespalteten  $A_g(2)$ -Schwingung, unabhängig von der Temperatur, um eine vollkommen symmetrische Schwingung handelt.

Darüber hinaus zeigten zusätzliche Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie eindeutige Hinweise auf einen weiteren Phasenübergang in einem niedrigeren Temperaturbereich.

In Abbildung 10.1 ist eine Einordnung der vorgestellten Ergebnisse dieser Arbeit wiedergegeben, dabei sind die Kernergebnisse den jeweiligen Kapiteln zugeordnet. Die Kapitel des Allgemeinen Teils wurden dabei im Vergleich zur ursprünglichen Abbildung unverändert übernommen.



**Abbildung 10.1:** Graphische Zusammenfassung der Kernergebnisse der vorliegenden Dissertation.

## 10.2 Ausblick

Ausgehend von den im Rahmen der vorliegenden Dissertation erzielten Ergebnisse ergeben sich folgende Perspektiven für die weitere Forschung auf dem Gebiet der ...

... Extraktion von endohedralen Fullerenen mittels Beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE):

- In Abbildung 6.5 (Seite 107) wurde gezeigt, dass im Vergleich zu den beiden kurzen Extraktionszeiten, 1 min und 5 min, ein deutlicher Ausbeutegewinn bei 30 min zu verzeichnen war. Da jedoch sämtliche Untersuchungen zu den Extraktionsparametern von sehr grundlegender Natur waren, besteht hier Optimierungsbedarf bezüglich der Dauer der statischen Extraktion.
- Um die im Rahmen dieser Dissertation erarbeiteten Extraktionsparameter (in der ASE® 200, 1 ml Extraktionszelle) für die Extraktion von fullerenhaltigem Rohruß in den präparativen Maßstab zu überführen, bedarf es der Optimierung der verschiedenen Parameter wie Extraktionsdauer, Extraktionstemperatur und Anzahl der Extraktionszyklen. Die wesentlichen Unterschiede der ASE® 100 im Vergleich zur ASE® 200 liegen darin, dass im ersteren Extraktor nur eine einzige Extraktionszelle von bis zu 100 ml eingesetzt werden kann und der Extraktionsdruck während der Extraktion bei 100 bar gehalten wird und nicht variiert werden kann. Der Aufbau der ASE® 200 wurde bereits in Kapitel 4.4.2 (Seite 65) wiedergegeben.

Erste Untersuchungen zeigten, dass bei einer Extraktion von 440 mg Rohruß bei einer Extraktionstemperatur von 373 K, einer Extraktionsdauer von 5 min mit einer 10 ml Extraktionszelle im ASE® 100-Extraktor bereits der vierte Xylol-Extrakt nur noch wenig gefärbt war.

... Isolierung von Fullerenen mittels HPLC:

- Erstmals gelang im Rahmen dieser Arbeit die Trennung von leeren und endohedralen Fullerenen mittels Festphasenextraktion auf einer Hypercarb-Säule (Graphit-Phase). Bei der Festphasenextraktion tritt der in der mobilen Phase gelöste Analyt in reversible, physikalische Wechselwirkung mit dem Festphasenmaterial (hier Graphit) und wird auf diese Weise angereichert [60]. In Abbildung 10.2 sind die ersten 15 gesammelten Fraktionen nach einer Festphasenextraktion (Trennbedingungen: Hypercarb  $4,6 \times 50$  mm, 303 K, 0,5 ml/min Toluol, 2 ml Probe) wiedergegeben. Mittels Time-of-Flight-Massenspektrometrie und chromatographischer Trennung auf einer analytischen Buckyprep wurde deren Zusammensetzung bestimmt. So wurde in Fraktion 6 ausschließlich  $C_{60}$  nachgewiesen, wohingegen bereits in Fraktion 8 und 10 sowohl  $C_{60}$  und  $C_{70}$  enthalten waren. Ein endohedrales  $Eu@C_{74}$  eluierte in den Fraktionen 12 bis 24 (Retentionszeit 11 min bis 24 min).  $C_{60}$  wurde ab Fraktion 14 und  $C_{70}$  ab Fraktion 24 nur noch in Spuren nachgewiesen.



**Abbildung 10.2:** Photographie der gesammelten Extraktionen innerhalb der ersten 15 min nach Injektion von 2 ml Fullerenprobe mit endohedralen Europiumfullerenen in Toluol (Trennbedingungen: Hypercarb  $4,6 \times 50$  mm, 303 K, 0,5 ml/min Toluol; 1 bis 15 = Auszug der gesammelten Fraktionen).

Bei der Injektion einer in Toluol gesättigten Fullerenprobe (2 ml) auf die Hypercarb-Säule (Trennbedingungen: 303 K, 2 ml/min Toluol) wurde  $C_{60}$ , neben Spuren von  $C_{70}$ , nach nur 2 min in so hoher Konzentration isoliert, dass innerhalb weiterer 10 min ein deutlicher Niederschlag ausfiel.

Diese sehr schnelle Abtrennung von  $C_{60}$  von höheren Fullerenen in Verbindung mit der anfallenden hohen  $C_{60}$ -Konzentration ermöglicht eine erhebliche Effizienzerhöhung für die Isolierung reinen  $C_{60}$  in großem Maßstab. Durch Optimierung der Parameter der Auflösung der Hpyercarb (vergleiche nochmals Tabelle 5.2, Seite 82) wäre eine Isolierung von  $C_{60}$  sowie weiteren leeren und endohedralen Fullerenen in technischem Maßstab denkbar.

... Identifizierung der Symmetrie der Fullerenkäfige der isolierten endohedralen  $C_{72}$ -Fullerene:

- Erste DFT-Rechnungen mit LDA-Funktional zu denen im Rahmen der vorliegenden Arbeit isolierten  $M@C_{72}$ -Fullerene ( $M = \text{Eu, Ca, Sr, Yb}$ ) ergaben, dass das nicht-IPR- $C_{72}$ -Fulleren mit der Symmetrie  $C_{2v}$  stabiler als das IPR-Isomer mit der Symmetrie  $D_{6d}$  ist. Bevor ein Vergleich mit dem gemessenen Raman-Spektrums von  $\text{Ca}@C_{72}$  erfolgen kann, müssen jedoch noch weitere Rechnungen durchgeführt werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **357**, 354 (1990).
- [4] K. M. Kadish, R. S. Ruoff, in *Fullerenes – Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., (2000).
- [5] R. F. Schinazi, C. Bellavia, R. Gonzales, C. L. Hill, F. Wudl, *Proc. Electrochem. Soc.* **95**, 696 (1995).
- [6] K. Pichler, S. Graham, O. M. Gelsen, R. H. Fiend, W. J. Romanow, J. P. McCauley Jr., N. Coustel, J. E. Fischer, A. B. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 9259 (1991).
- [7] J. Mort, K. Okumura, M. Machonkin, R. Ziolo, D. R. Huffman, M. I. Ferguson, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 281 (1991).
- [8] G. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.* **104**, 618 (1992); *Angew. Chem. Int. (Ed. English)* **31**, 223 (1992).
- [9] M. Jansen, G. Peters, N. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 689 (1995).
- [10] A. Reich, *Dissertation*, Universität Stuttgart (2003).

- [11] K. Jinno, K. Yamamoto, J. C. Fetzer, W. R. Biggs, *J. Microcolumn Sep.* **4**, 187 (1992).
- [12] D. A. Skoog, J. J. Leary, in *Instrumentelle Analytik, Grundlagen – Geräte – Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1996).
- [13] K. Tanaka, *Angew. Chem., Sonderausgabe* **115**, 3989 (2003).
- [14] XACQ, Version 4.0, Bruker-Daltronik GmbH, Bremen (1999).
- [15] XMASS, Version 5.0, Bruker-Daltronik GmbH, Bremen (1999).
- [16] J. A. Yergey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **52**, 337 (1983); IsoPro Version 3.0, <ftp://members.aol.com/msmssoft/IsoPro/isopro3.zip>.
- [17] Y. Chai, T. Guo, C. M. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. H. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- [18] F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4464 (1988).
- [19] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 220 (1988).
- [20] M. Foltin, M. Lezius, P. Scheier, T. Märk, *J. Chem. Phys.* **98**, 9624 (1993).
- [21] L.-Sh. Wang, J. Conceicao, Ch. Jin, R. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 5 (1991).
- [22] W. Krätschmer, H. Schuster, in *Von Fuller bis zu Fullerenen*, Vieweg-Verlag, Braunschweig Wiesbaden, 197 (1996).
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* Academic Press Inc., San Diego, (1995).
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *J. J. Raman Spectrosc.* **27**, 351 (1996).

- [25] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **45**, 6923 (1992).
- [26] W. E. Pickett, *Solid State Phys.* **48**, 225 (1994).
- [27] OPUS-NT, Version 3.1, Fa. Bruker, Darmstadt (2000).
- [28] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, in *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford (1995).
- [29] D. Haarer, H. W. Spiess, in *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1995).
- [30] S. C. Moldoveanu, V. David, in *J. Chromatogr. – Solutions and Challenges in Sample Preparation for Chromatography* **65** (2002).
- [31] P. W. Atkins, in *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim Basel Cambridge New York, 2. korrigierter Nachdruck (1990).
- [32] V. STOE WinXPOW, STOE & Cie GmbH, Darmstadt.
- [33] B. Hinrichsen, R. E. Dinnebier, M. Jansen, Powder3D 1.0, <http://www.fkf.mpg.de/xray/html/powder3d.html> (2004).
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXTL, Program for the Solution of Structures*, Version 6.12, Universität Göttingen (2000).
- [35] Diamond, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1, Fa. Crystal Impact, Bonn (2005).
- [36] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **101**, 221 (1996).
- [37] H. W. Kroto, *Nature* **329**, 529 (1987).
- [38] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1113 (1988).

- [39] L. Epple, *Dissertation*, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- [40] C. Möschel, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn (1998).
- [41] K. Sattler, in *Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate*, WILEY-VCH, Weinheim, 78 (2001).
- [42] S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert, A. Laplanche, *Adsorption* **6**, 219 (2000).
- [43] D. R. Lide, in *Handbook of Chemistry and Physics on CD-ROM*, CRC Press LLC, Boca Raton, USA (2004).
- [44] N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, C. K. Mathews, *J. Org. Chem.* **57**, 6077 (1992).
- [45] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **97**, 3379 (1993).
- [46] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, in *Regular Solutions*, Prentice-Hall, Inc. (1962).
- [47] R. S. Ruoff, R. Malhotra, D. L. Huestis, D. S. Tse, D. C. Lorents, *Nature* **362**, 140 (1993).
- [48] C. Gripon, L. Legrand, I. Roseman, F. Boué, C. Regnaut, *J. Cryst. Growth* **183**, 258 (1998).
- [49] R. J. Doome, S. Dermaut, A. Fonseca, M. Hammida, J. B. Nagy, *Fullerene Sci. Technol.* **5**, 1593 (1997).
- [50] E. L. Randall, *J. AOAC* **57**, 1165 (1974).
- [51] F. E. Smith, E. A. Arsenault, *Talanta* **43**, 1207 (1996).
- [52] K. Ganzler, A. Salgo, K. Valko, *J. Chromatogr.* **371**, 299 (1986).
- [53] R. A. Meyers, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* **4**, 2903 (2000).

- [54] R. A. Meyers, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* **4**, 2959 (2000).
- [55] M. J. Youngman, D. B. Green, *Talanta* **48**, 1203 (1999).
- [56] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **20**, 1 (1991).
- [57] H. Haken and H. C. Wolf, in *Molekülphysik und Quantenchemie*, 3. Auflage, 25 (1998).
- [58] U. Gerhardt, H.-P. Romer, *ZFL* **5**, 309 (1985).
- [59] Technische Universität Wien, Institut für Angewandte Synthesechemie, *Vorlesungsunterlagen – Alternative Synthesemethodologien*, [www.ioc.tuwien.ac.at/student/download/downloads/163001\\_mikrowellenchemie1.pdf](http://www.ioc.tuwien.ac.at/student/download/downloads/163001_mikrowellenchemie1.pdf) (2005).
- [60] J. R. Dean, in *Extraction Methods for Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- [61] B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter, *Anal. Chem.* **68**, 1033 (1996).
- [62] H.-M. Kuß, *CLB* **43**, 255 (1992).
- [63] CEM Deutschland, *Internet-Homepage*, [www.cem.de](http://www.cem.de).
- [64] B. E. Richter, J. L. Ezzell, W. D. Felix, K. A. Roberts, D. W. Later, *Am. Lab.* **27**, 24 (1995).
- [65] Dionex, *ASE® 200 Accelerated Solvent Extractor – Operators's Manual*, Document No. 031149 (1999).
- [66] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Ang, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, R. D. Huffmann, W. Kratschner, Y. Fubin, K. E. Schriver, K. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **94**, 8630 (1990).

- [67] R. Taylor, J. R. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **20**, 1423 (1990).
- [68] J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 394 (1991).
- [69] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetton, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1050 (1991).
- [70] K. Jinno, K. Yamamoto, T. Ueda, H. Nagashima, K. Itoh, N. Nagae, in *Proceedings of the First Symposium on C<sub>60</sub> Fullerene*, Tokyo, 14 (1991).
- [71] J. C. Fetzer, E. J. Gallegos, *Poly. Arom. Comp.* **2**, 245 (1992).
- [72] J. F. Anacleto, M. A. Quilliam, *Anal. Chem.* **65**, 2236 (1993).
- [73] K. Jinno, H. Ohta, Y. Saito, T. Uemura, H. Nagashima, K. Itoh, Y. L. Chen, G. Luehr, J. Archer, J. C. Fetzer, W. R. Biggs, *J. Chromatogr.* **648**, 71 (1993).
- [74] K. Jinno, T. Uemura, H. Ohta, H. Nagashima, K. Itoh, *Anal. Chem.* **65**, 2650 (1993).
- [75] J. F. Anacleto, H. Perreault, R. K. Boyd, S. Pleasance, M. A. Quilliam, P. G. Sim, J. B. Howard, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **6**, 214 (1992).
- [76] K. Jinno, T. Uemura, H. Nagashima, K. Itoh, *Chromatographia* **35**, 38 (1993).
- [77] Y. Wu, Y. Sun, Z. Gu, O. Wang, X. Zhou, Y. Xiong, Z. Jin, *J. Chromatogr.* **648**, 491 (1993).
- [78] W. H. Pirkle, C. J. Welch, *J. Org. Chem.* **56**, 6973 (1991).
- [79] C. J. Welch, W. H. Pirkle, *J. Chromatogr.* **609**, 89 (1990).
- [80] K. Kimata, T. Hirose, K. Moriuchi, K. Hosoya, T. Araki, N. Tanaka, *Anal. Chem.* **67**, 2556 (1995).

- [81] C. E. Kibbey, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **65**, 2189 (1993).
- [82] C. E. Kibbey, M. E. Meyerhoff, *J. Chromatogr.* **641**, 49 (1993).
- [83] C. E. Kibbey, M. R. Savina, B. K. Parseghian, A. H. Francis, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **65**, 3717 (1993).
- [84] J. Xiao, M. E. Meyerhoff, *J. Chromatogr. A* **715**, 19 (1995).
- [85] J. Xiao, M. R. Savina, G. B. Martin, A. H. Francis, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9341 (1994).
- [86] L. L. Gumanov, B. L. Korsunsky, V. M. Derkacheva, V. M. Negrimovsky, E. A. Luk'yanets, *Mendeleev Commun.* **6**, 1 (1996).
- [87] D. Herren, C. Thilgen, G. Calzaferri, F. Diederich, *J. Chromatogr.* **644**, 188 (1993).
- [88] J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shibato, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* **55**, 6250 (1990).
- [89] D. M. Cox, S. Behal, M. Disko, S. M. Gorum, M. Greaney, C. S Hsu, E. B. Kollin, J. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R. D. Sherwood und P. Tindall, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2940 (1991).
- [90] K. Kimata, K. Hosoya, T. Araki, N. Tanaka, *J. Org. Chem.* **58**, 282 (1993).
- [91] K. Kimata, K. Hosoya, N. Tanaka, T. Araki, D. G. Patterson Jr., *J. Chromatogr.* **595**, 77 (1992).
- [92] N. Tanaka, Y. Tokuda, K. Iwaguchi, M. Araki, *J. Chromatogr.* **239**, 761 (1982).
- [93] K. Cabrera, G. Vieland, M. Schaefer, *J. Chromatogr.* **644**, 396 (1993).
- [94] C. L. Copper, L. Whitaker, K. W. Whitaker, M. J. Sepaniak, *J. Liq. Chromatogr.* **17**, 4311 (1994).

- [95] M. R. Savina, G. B. Martin, J. Xiao, N. Milanovich, M. E. Meyerhoff, A. H. Francis, in *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Hrsg.: K. M. Kadish und R. S. Ruoff, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1309 (1994).
- [96] G. B. Martin, J. Xiao, M. R. Savina, M. Wilks, A. H. Francis, M. E. Meyerhoff, in *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Hrsg.: K. M. Kadish und R. S. Ruoff, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 178 (1994).
- [97] J. Xiao, C. E. Kibbey, D. E. Coutant, G. B. Martin, M. E. Meyerhoff, *J. Liq. Chromatogr.* **19**, 2901 (1996).
- [98] J. Xu, X. Lu, X. Zhou, X. He, Z. Shi, Z. Gu, *Chem. Mater.* **16**, 2959, (2004).
- [99] M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **57**, 1924 (1992).
- [100] M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **58**, 4508 (1993).
- [101] M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue, V. K. Vance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1**, 63 (1993).
- [102] L. R. Snyder, *J. Chromatogr. Sci.* **16**, 223 (1987).
- [103] BORWIN-PDA Software, Version 1.50, Fa. Jasco, Groß-Umstadt (1997).
- [104] TECHLAB GmbH, Erkerode, Internet-Homepage.
- [105] O. Boltalina, I. N. Ioffe, L.N. Sidorov, G. Seifert, K. Vietze, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9745 (2000).
- [106] T. S. M. Wan, H.-W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6806 (1998).
- [107] T. Ichikawa, T. Kodama, S. Suzuki, R. Fujii, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Chem. Lett.* **33**, 1008 (2004).

- [108] S. Stevenson, P. Burbank, K. Harich, Z. Sun, H. C. Dorn, P. H. M. van Loosdrecht, M. S. de Vries, J. R. Salem, C.-H. Kiang, R. D. Johnson, D. S. Bethune, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2833 (1998).
- [109] L. Dunsch, A. Bartl, P. Georgi, P. Kuran, *Synth. Met.* **121**, 1113 (2001).
- [110] H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7782 (2003).
- [111] P. Georgi, P. Kuran, L. Dunsch, *AIP Conference proceedings, Electronic properties of novel materials – Science and technology of molecular nanostructures* **486**, 106 (1999).
- [112] K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12693 (1997).
- [113] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **461-462**, 97 (1997).
- [114] K. Kobayashi, S. Nagase, in *Endofullerenes – A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlange, 99 (2002).
- [115] Z. Slanina, K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 810 (2003).
- [116] Z. Slanina, X. Zhao, X. Grabuleda, M. Ozawa, F. Uhlik, P. Ivanov, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Mol. Graph. Mod.* **19**, 251 (2001).
- [117] Z. Slanina, F. Uhlik, L. Adamowicz, K. Kobayashi, S. Nagase, *Int.J.Quantum Chem.* **100**, 610 (2004).
- [118] K. Bucher, J. Mende, M. Mehring, M. Jansen, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, in press.
- [119] K. Bucher, L. Epple, M. Jansen, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, eingereicht.
- [120] K. Bucher, L. Epple, J. Mende, M. Mehring, M. Jansen, *Phys. Stat. Sol.*, eingereicht.

- [121] P. Kuran, M. Krause, A. Bartl, L. Dunsch, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 580 (1998).
- [122] B.-Y. Sun, T. Inoue, T. Shimada, T. Okazaki, T. Sugai, K. Suenaga, H. Shinohara, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9011 (2004).
- [123] V. Agafonov, R. Ceolin, D. Andre, J. de Bruijn, A. Gonthier-Vassal, H. Szwarc, N. Rodier, J. Dugue, S. Toscani, P.-Y. Sizaret, C. Fabre, V. Greugny, A. Rassat, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 68 (1993).
- [124] G. Ulmer, E. E. B. Campbell, R. Kuhnle, H.-G. Busmann, I. V. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 114 (1991).
- [125] M. Endo, H. W. Kroto, *J. Phys. Chem.* **96**, 6941 (1992).
- [126] M. Benz, M. Fanti, P. W. Fowler, D. Fuchs, M. M. Kappes, C. Lehner, R. H. Michel, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* **100**, 13399 (1996).
- [127] T. J. S. Dennis, H. Shinohara, *Chem. Commun.* **5**, 619 (1998).
- [128] A. Grupp, O. Haufe, M. Hecht, M. Mehring, M. Panthoefler, M. Jansen, *AIP Conference Proceedings – Electronic Properties of Synthetic Nanostructures* **723**, 12 (2004).
- [129] J. Q. Ding, S. H. Yang, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1661 (1997).
- [130] O. Haufe, *Dissertation*, Universität Stuttgart (2003).
- [131] L. C. Gupta, E. V. Sampathkumaran, R. Vijayaraghaven, *Phys. Rev. B* **23**, 4283 (1981).
- [132] J. Qi, F. Matsumoto, M. Tanaka, Y. Masumoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 2074 (2000).
- [133] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [134] G. Roth, P. Adelman, *Appl. Phys. A* **56**, 169 (1993).

- [135] A. Talyzin, U. Jansson, *Thin Solid Films* **350**, 113 (1999).
- [136] H. Takahashi, E. Matsubara, M. Shiro, S. Matsubara, N. Sato, A. Muramatsu, K. Tohji, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **10**, 217 (2002).
- [137] Yu. M. Shul'ga, V. I. Rubstov, V. N. Vasilets, A. S. Lobach, N. G. Spitsyna, E. B. Yagubskii, *Synth. Met.* **70**, 1381 (1995).
- [138] A. Talyzin, L. S. Dubrovinsky, U. Jansson, *Solid State Commun.* **123**, 93 (2002).
- [139] H. Szwarc, A.-S. Grell, F. Masin, J. Ll. Tamarit, J. C. van Miltenburg, H. Allouchi, V. Agafonov, J. Rodriguez-Carvajal, R. Céolin, *J. Phys. IV France* **11**, Pr10-41 (2001).
- [140] H. Allouchi, D. O. Lopez, M.-F. Gardette, J. Ll. Tamarit, V. Agafonov, H. Szwarc, R. Ceolin, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 40 (2000).
- [141] H. I. Süß, J. Hulliger, *Microp. Mesop. Mat.* **78**, 23 (2005).
- [142] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
- [143] P. C. Chow, X. Jiang, G. Reiter, P. Wochner, S. C. Moss, J. D. Axe, J. C. Hanson, R. K. McMullan, R. L. Meng, C. W. Chu *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2943 (1992); ICSD Collection Code 73661.
- [144] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **353**, 147 (1991); ICSD Collection Code 66729.
- [145] J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf*, LLB-LCSIM,  
<http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm> (November 2004).

- [146] L. I. Buravov, O. A. D'yachenko, S. V. Konovalikhin, N. D. Kushch, I. P. Lavrent'ev, N. G. Spitsyna, G. V. Shilov, E. B. Yagubskii, *Russ. Chem. Bull.* **43**, 240 (1994).
- [147] P. Coppens, Y. W. Yang, R. H. Blessing, W. F. Cooper, F. K. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 760 (1977).
- [148] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [149] R. Ceolin, V. Agafonov, D. Andre, A. Dworkin, H. Swarc, J. Dugue, *Chem Phys. Lett.* **208**, 259 (1993).
- [150] M. Jansen, G. Waidmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 14 (1995).
- [151] R. E. Douthwaite, J. L. H. Green, S. J. Heyes, M. J. Rossinsky, J. F. C. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **11**, 1367 (1994).

# Anhang



# A Übersicht einiger Molekulargewichte von Fullerenen

**Tabelle A.1:** Molekulargewicht leerer Fullerene in Abhängigkeit der Käfiggröße.

Fulleren $C_n$	Molekulargewicht	Fulleren $C_n$	Molekulargewicht	Fulleren $C_n$	Molekulargewicht
n	(g/mol)	n	(g/mol)	n	(g/mol)
60	721	82	985	96	1153
70	841	84	1009	98	1177
72	865	86	1033	100	1201
74	889	88	1057	102	1225
76	913	90	1081	104	1249
78	937	92	1105	106	1273
80	961	94	1129		

**Tabelle A.2:** Molekulargewicht verschiedener endohedraaler Fullerenen des Typs  $M@C_n$  ( $M = \text{Eu, Ca, Sr, Yb}$ ) in Abhängigkeit der Käfiggröße.

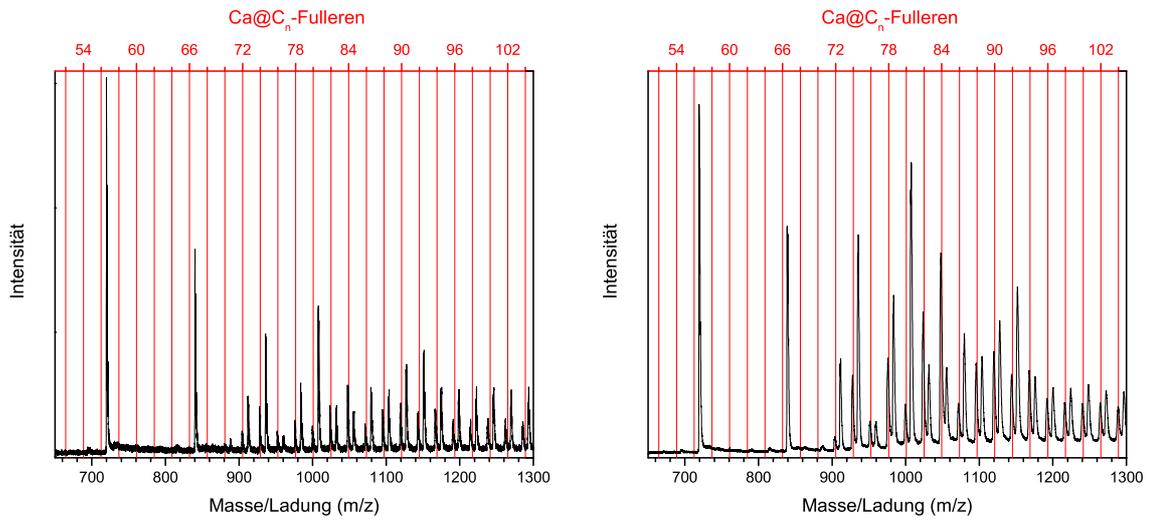
	Eu@C <sub>n</sub>	Ca@C <sub>n</sub>	Sr@C <sub>n</sub>	Yb@C <sub>n</sub>	Ba@C <sub>n</sub>
	Fullerene	Fullerene	Fullerene	Fullerene	Fullerene
n	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)
60	873	761	808	894	858
70	993	881	928	1014	978
72	1017	905	952	1038	1002
74	1041	9292	976	1062	1026
76	1065	9534	1000	1086	1050
78	1089	977	1024	1110	1074
80	1113	1001	1049	1134	1098
82	1137	1025	1073	1158	1122
84	1161	1049	1097	1182	1146
86	1185	1073	1121	1206	1170
88	1209	1097	1145	1230	1194
90	1233	1121	1169	1254	1218
92	1257	1145	1193	1278	1242
94	1281	1169	1217	1302	1266
96	1305	1193	1241	1326	1290
98	1329	1217	1265	1350	1314
100	1353	1241	1289	1374	1338
102	1377	1265	1313	1398	1362
104	1401	12892	1337	1422	1386
106	1425	1313	1361	1446	1410

## B Anhang für Kapitel 7

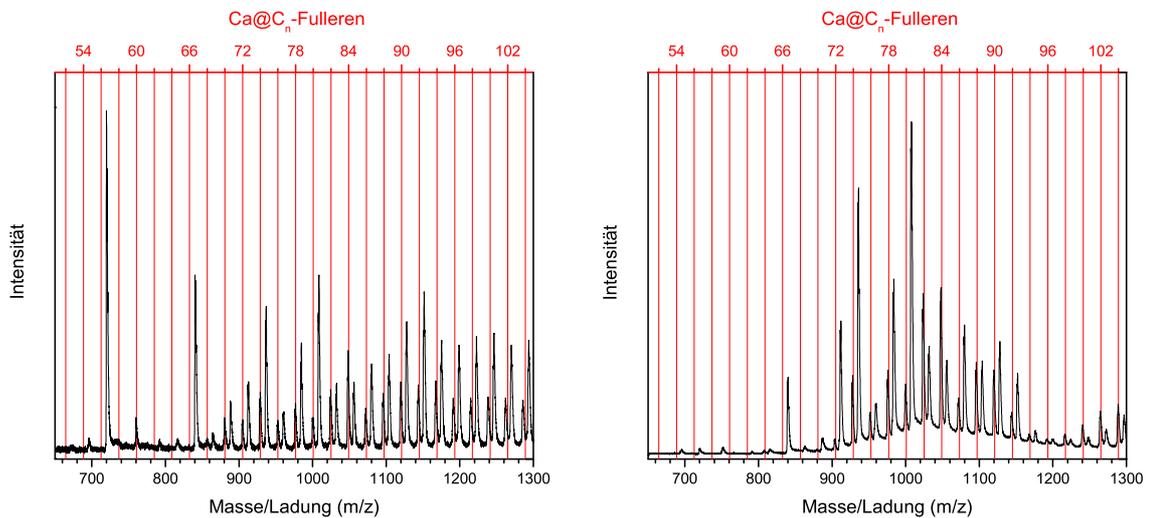
### B.1 Chromatographische Isolierung von endohedralem Ca@C<sub>72</sub>

**Tabelle B.1:** Zusammenfassung aller Time-of-Flight-Massenspektren vom Rohruß bis zur Isolierung des Ca@C<sub>72</sub>-Fullerens

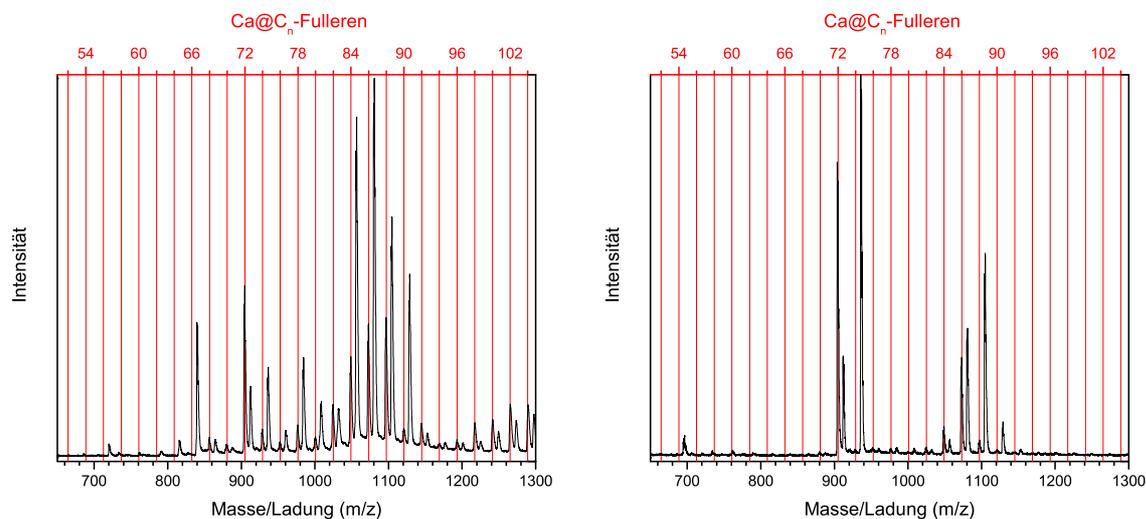
HPLC-Trennung	Fraktion	Time-of-Flight-Massenspektrum
Rohruß		Abbildung B.2 (links), Seite 248
CS <sub>2</sub> -Soxhlet-Extrakt		Abbildung B.1 (links), Seite 248
Xylol-Extrakt		Abbildung B.1 (rechts), Seite 248
Vortrennung	Fraktion 2	Abbildung B.2 (rechts), Seite 248
1. Feintrennung	Fraktion 5	Abbildung B.3 (links), Seite 249
2. Feintrennung	Fraktion 9	Abbildung B.3 (rechts), Seite 249
3. Feintrennung	Fraktion 15	Abbildung B.4 (links), Seite 249
4. Feintrennung	Fraktion 16	Abbildung B.4 (rechts), Seite 249
5. Feintrennung	Ca@C <sub>72</sub>	Abbildung 7.19, Seite 146



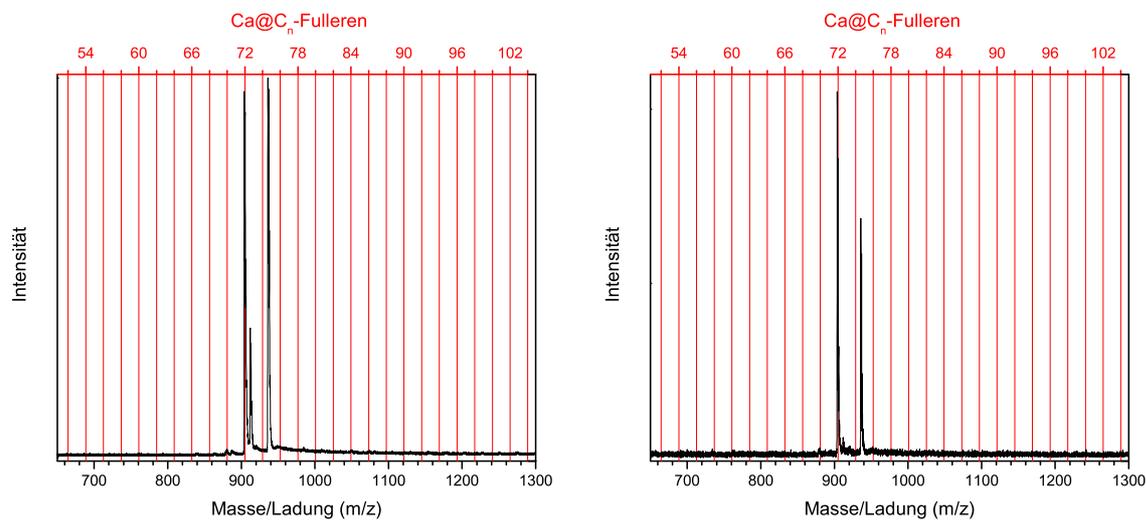
**Abbildung B.1:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes von Calcium-haltigem Rohruß mit Schwefelkohlenstoff (links) und ein Massenspektrum, bei welchem der Schwefelkohlenstoff durch Xylol ersetzt wurde (rechts) und  $\text{Ca}@C_{72}$  ( $m/z = 905$ ) gelöst bleibt. Beide Massenspektren mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Ca}@C_n$ -Fullerene (rote Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung B.2:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines Rohrußes mit endohedralen Calcium-Fullerenen (links) und von Fraktion 2 (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Ca}@C_n$ -Fullerene (rote Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung B.3:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 5 (links) und Fraktion 9 (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Ca}@C_n$ -Fullerene (rote Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

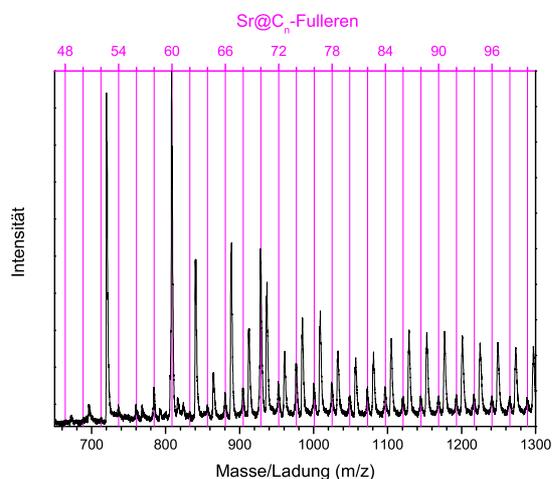


**Abbildung B.4:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 15 (links) und Fraktion 16 (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Ca}@C_n$ -Fullerene (rote Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

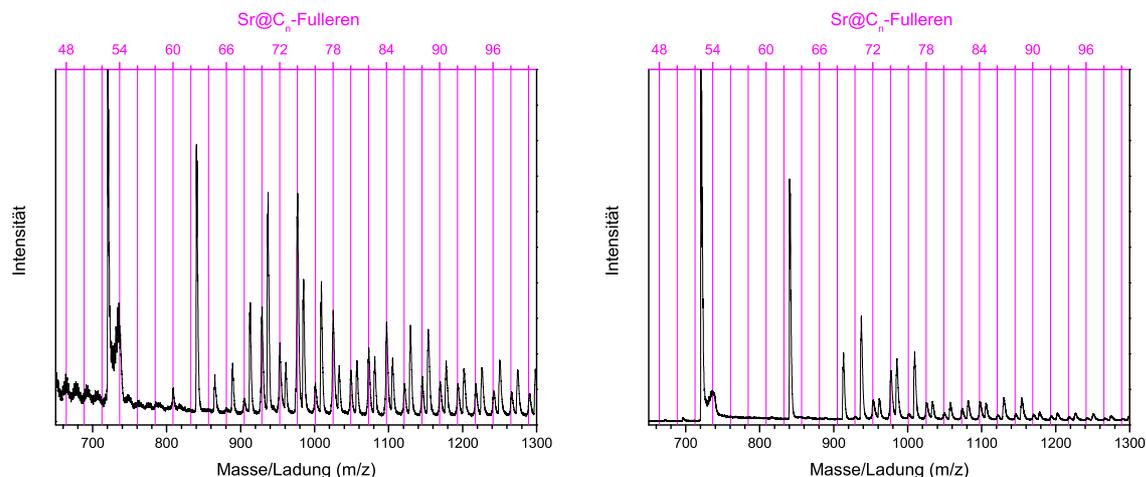
## B.2 Isolierung von endohedralem Sr@C<sub>72</sub>

**Tabelle B.2:** Zusammenfassung aller Time-of-Flight-Massenspektren vom Rohruß bis zur Isolierung der Sr@C<sub>72</sub>-Fullerene

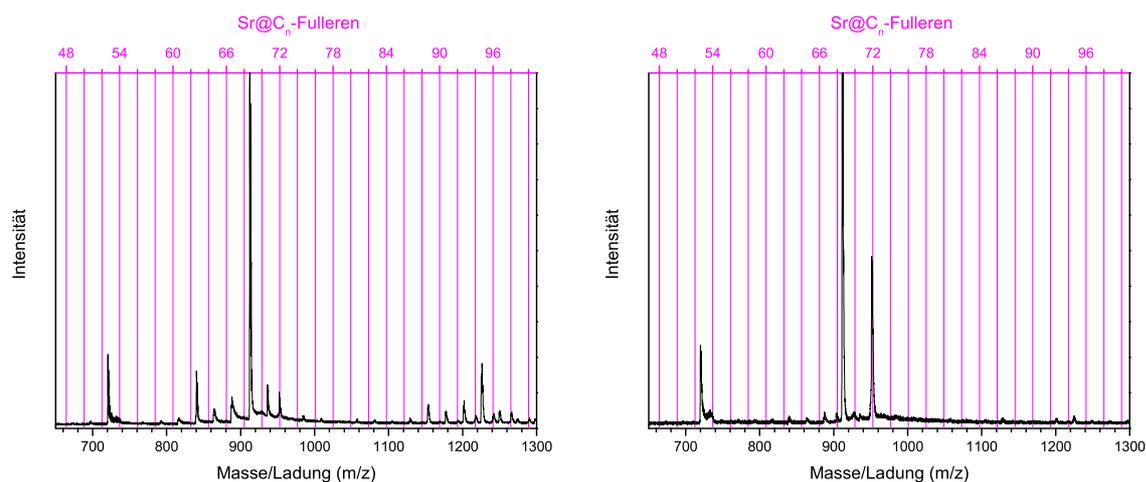
HPLC-Trennung	Fraktion	Time-of-Flight-Massenspektrum
Rohruß		Abbildung B.5, Seite 250
CS <sub>2</sub> -Soxhlet-Extrakt		Abbildung B.6 (links), Seite 251
Xylol-Extrakt		Abbildung B.6 (rechts), Seite 251
Vortrennung	Fraktion 2	Abbildung B.7 (links), Seite 251
1. Feintrennung	Fraktion 5	Abbildung B.7 (rechts), Seite 251
2. Feintrennung	Sr@C <sub>72</sub> -I	Abbildung 7.22, Seite 149
	Sr@C <sub>72</sub> -II	Abbildung 7.23, Seite 149



**Abbildung B.5:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines Rohrußes mit endohedralen Strontium-Fullerenen mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Sr@C<sub>n</sub>-Fullerene (magentafarbene Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung B.6:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes von Strontium-haltigem Rohruß mit Schwefelkohlenstoff (links) und ein Massenspektrum, bei welchem der Schwefelkohlenstoff durch Xylol ersetzt wurde (rechts) und Sr@C<sub>72</sub> ( $m/z = 952$ ) gelöst bleibt. Beide Massenspektren mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Sr@C<sub>n</sub>-Fullerene (magentafarbene Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



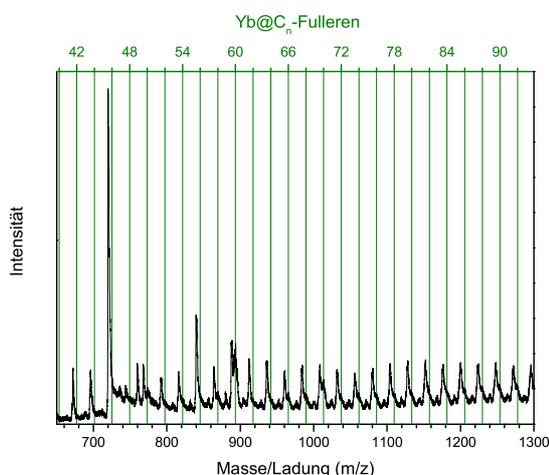
**Abbildung B.7:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 2 (links) und Fraktion 5 (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Sr@C<sub>n</sub>-Fullerene (magentafarbene Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

### B.3 Isolierung von endohedralem $\text{Yb@C}_{72}$

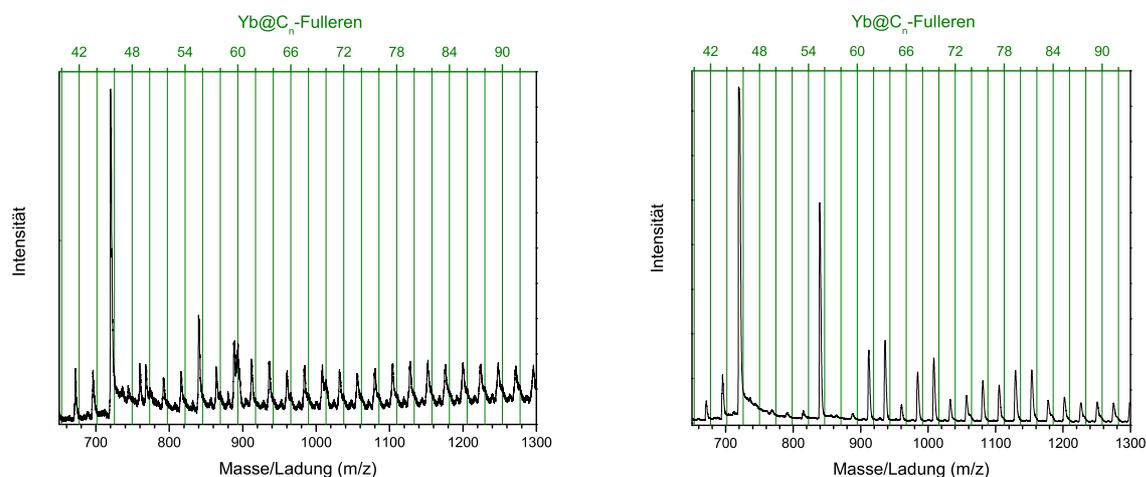
Die im Rahmen der chromatographischen Isolierung von  $\text{Yb@C}_{72}$  gewonnenen Time-of-Flight-Massenspektren wurden zur Charakterisierung der gewonnenen Fraktionen während der Servicetrennung, für die Dissertation von Epple [39], gemessen.

**Tabelle B.3:** Zusammenfassung aller Time-of-Flight-Massenspektren vom Rohruß bis zur Isolierung der  $\text{Yb@C}_{72}$ -Fullerene

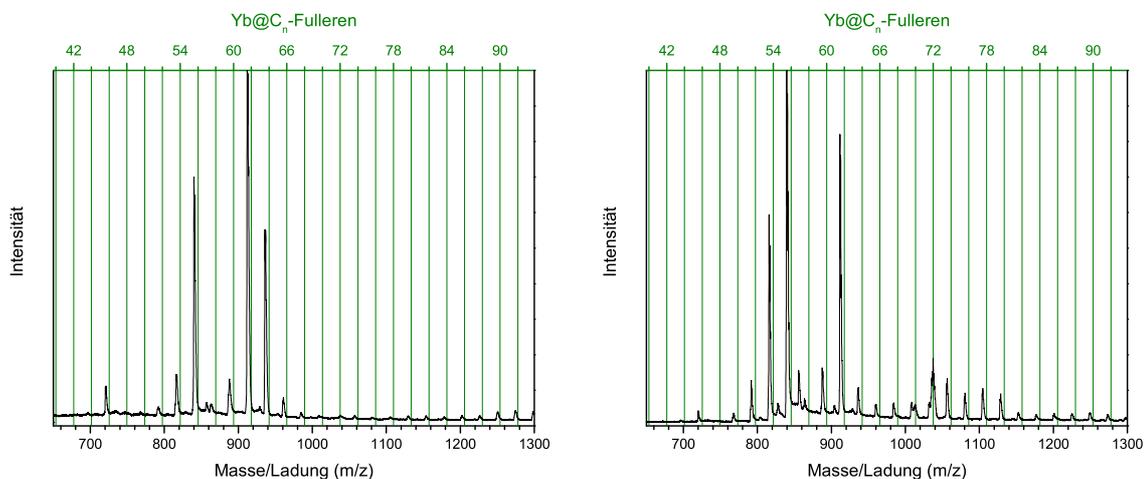
HPLC-Trennung	Fraktion	Time-of-Flight-Massenspektrum
Rohruß		Abbildung B.8, Seite 253
$\text{CS}_2$ -Soxhlet-Extrakt		Abbildung B.9 (links), Seite 253
Xylol-Extrakt		Abbildung B.9 (rechts), Seite 253
Vortrennung	Fraktion 2	Abbildung B.10 (links), Seite 254
1. Feintrennung	Fraktion 5	Abbildung B.10 (rechts), Seite 254
2. Feintrennung	Fraktion 9	Abbildung B.11, Seite 254



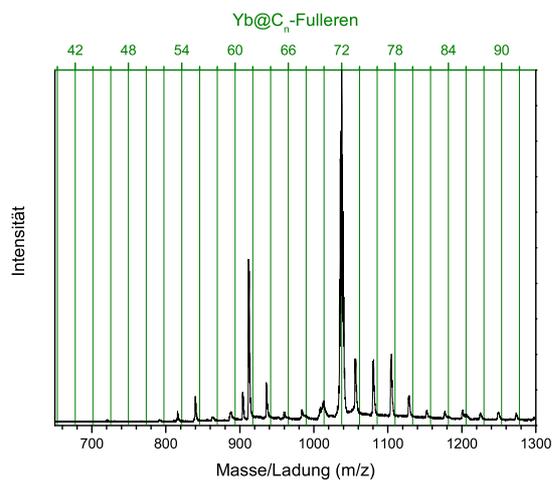
**Abbildung B.8:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines Rohrußes mit endohedralen Ytterbium-Fullerenen mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Yb@C}_n$ -Fullerene (grüne Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung B.9:** Time-of-Flight-Massenspektrum eines Soxhlet-Extraktes von Ytterbium-haltigem Rohruß mit Schwefelkohlenstoff (rechts) und ein Massenspektrum, bei welchem der Schwefelkohlenstoff durch Xylol ersetzt wurde (links) und  $\text{Yb@C}_{72}$  ( $m/z = 1038$ ) gelöst bleibt. Beide Massenspektren mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Yb@C}_n$ -Fullerene (grüne Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung B.10:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 2 (links) und Fraktion 5 (rechts) mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Yb@C<sub>n</sub>-Fullerene (grüne Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

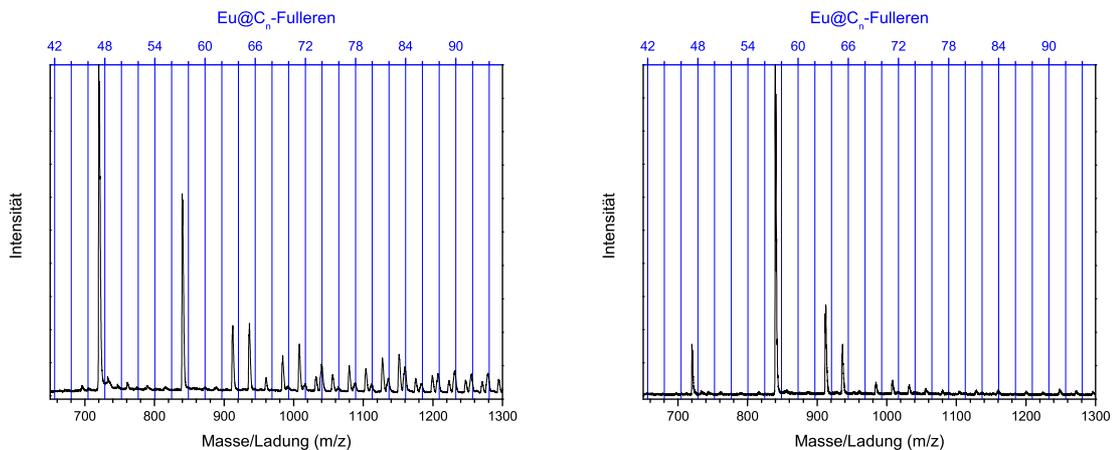


**Abbildung B.11:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 9 mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Yb@C<sub>n</sub>-Fullerene (grüne Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

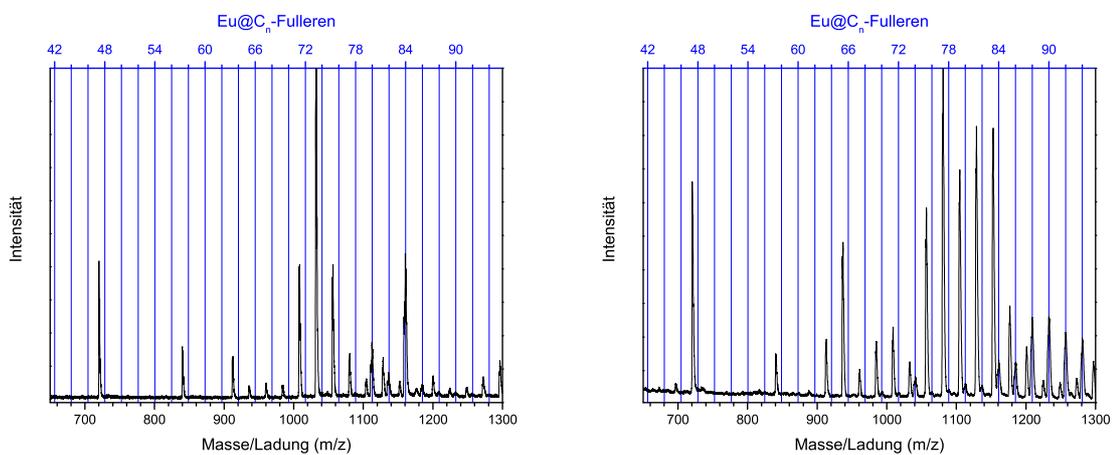
## B.4 Isolierung von endohedralem $\text{Eu}@C_{74}$ und $\text{Eu}@C_{76}$

**Tabelle B.4:** Zusammenfassung aller Time-of-Flight-Massenspektren vom Rohruß bis zur Isolierung des  $\text{Eu}@C_{74}$  und zwei Isomere des  $\text{Eu}@C_{76}$ -Fullerens.

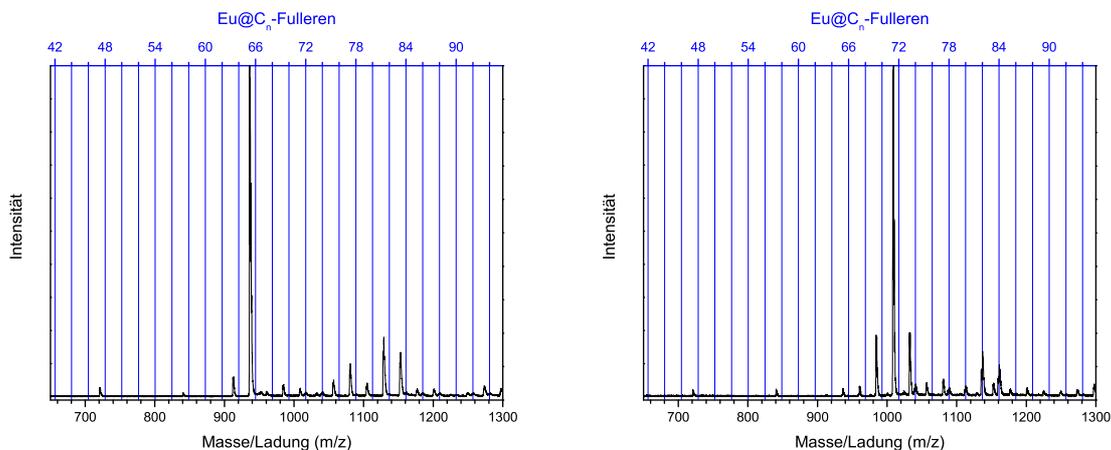
HPLC-Trennung	Fraktion	Time-of-Flight-Massenspektrum
Rohruß		Abbildung 7.2 (links), Seite 129
$\text{CS}_2$ -Soxhlet-Extrakt		Abbildung 7.2 (rechts), Seite 129
Xylol-Extrakt		Abbildung B.12 (links), Seite 256
Vortrennung	Fraktion 1	Abbildung B.12 (rechts), Seite 256
	Fraktion 2	Abbildung 7.28 (rechts), Seite 155
	Fraktion 3	Abbildung B.13 (links), Seite 256
	Fraktion 4	Abbildung B.13 (rechts), Seite 256
1. Feintrennung	Fraktion 5	Abbildung B.14 (links), Seite 257
	Fraktion 6	Abbildung 7.29 (rechts), Seite 156
	Fraktion 7	Abbildung B.14 (rechts), Seite 257
2. Feintrennung	Fraktion 8	Abbildung B.15 (links), Seite 257
	Fraktion 9	Abbildung 7.30 (rechts), Seite 157
	Fraktion 10	Abbildung B.15 (rechts), Seite 257
4. Feintrennung	Fraktion 11	Abbildung B.16 (links), Seite 258
	Fraktion 12	Abbildung B.16 (rechts), Seite 258
	Fraktion 13	Abbildung 7.31 (rechts), Seite 158
	Fraktion 14	Abbildung B.17, Seite 258
5. Feintrennung	$\text{Eu}@C_{74}$	Abbildung 7.34, Seite 160
	$\text{Eu}@C_{76}$ (Isomer I)	Abbildung 7.36, Seite 161
	$\text{Eu}@C_{76}$ (Isomer II)	Abbildung 7.38, Seite 163



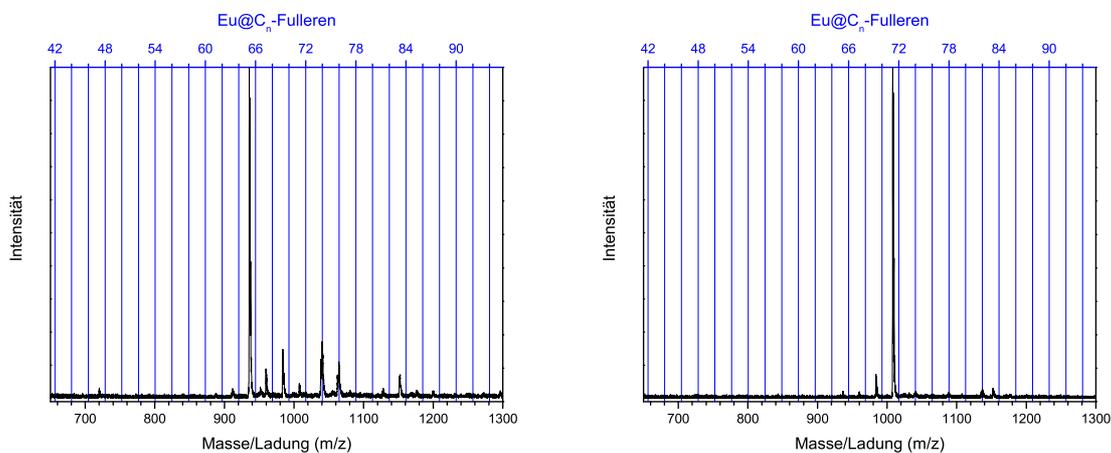
**Abbildung B.12:** Time-of-Flight-Massenspektrum des Xylol-Extrakts (links) und der Fraktion 1 (rechts) der Eu@C<sub>74</sub>- und Eu@C<sub>76</sub>-Isolierung mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



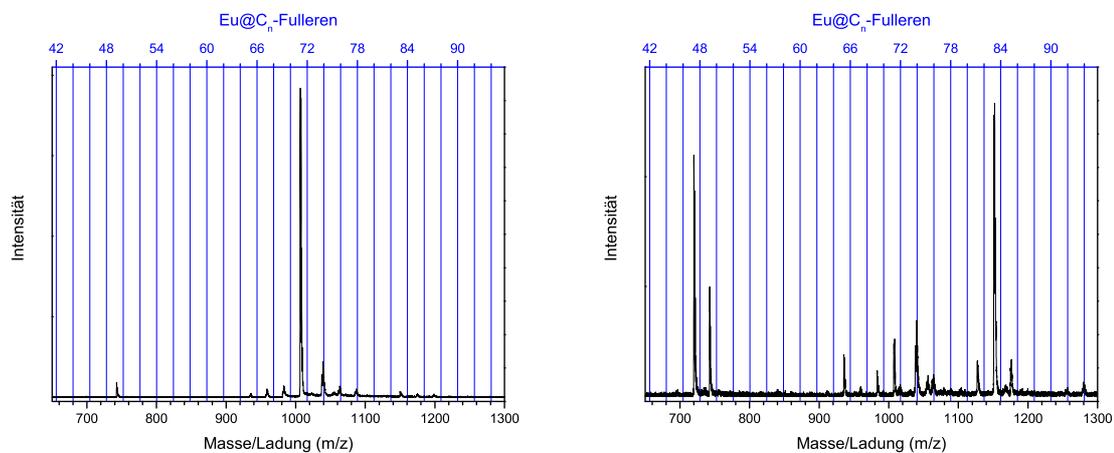
**Abbildung B.13:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 3 (links) und Fraktion 4 (rechts) der Eu@C<sub>74</sub>- und Eu@C<sub>76</sub>-Isolierung mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



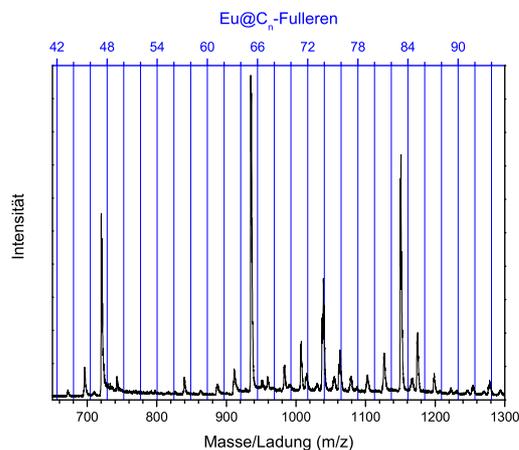
**Abbildung B.14:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 5 (links) und Fraktion 7 (rechts) der  $\text{Eu}@C_{74}$ - und  $\text{Eu}@C_{76}$ -Isolierung mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



**Abbildung B.15:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 8 (links) und Fraktion 10 (rechts) der  $\text{Eu}@C_{74}$ - und  $\text{Eu}@C_{76}$ -Isolierung mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden  $\text{Eu}@C_n$ -Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

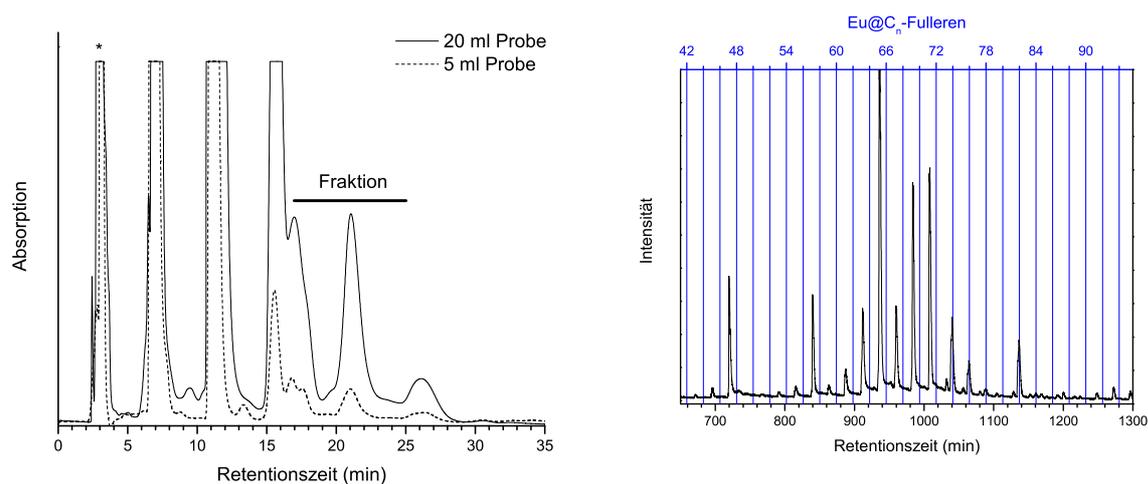


**Abbildung B.16:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 11 (links) und Fraktion 12 (rechts) der Eu@C<sub>74</sub>- und Eu@C<sub>76</sub>-Isolierung mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

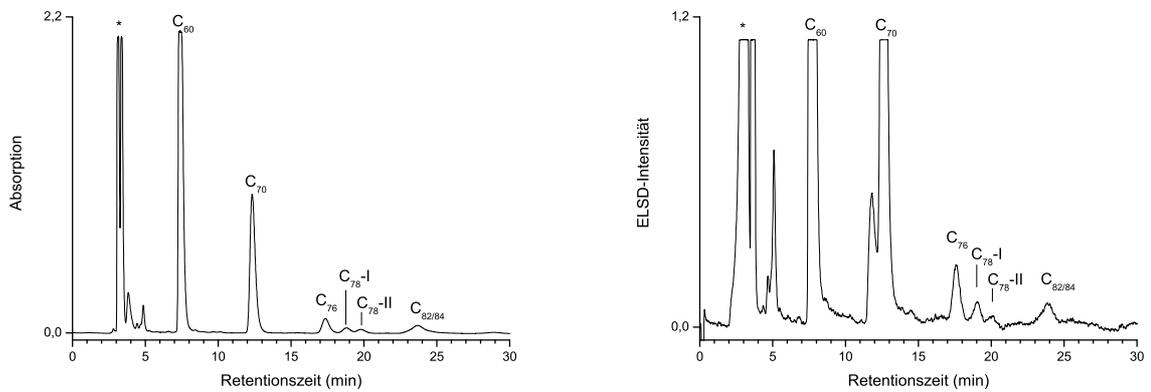


**Abbildung B.17:** Time-of-Flight-Massenspektrum von Fraktion 14 der Eu@C<sub>74</sub>- und Eu@C<sub>76</sub>-Isolierung mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).

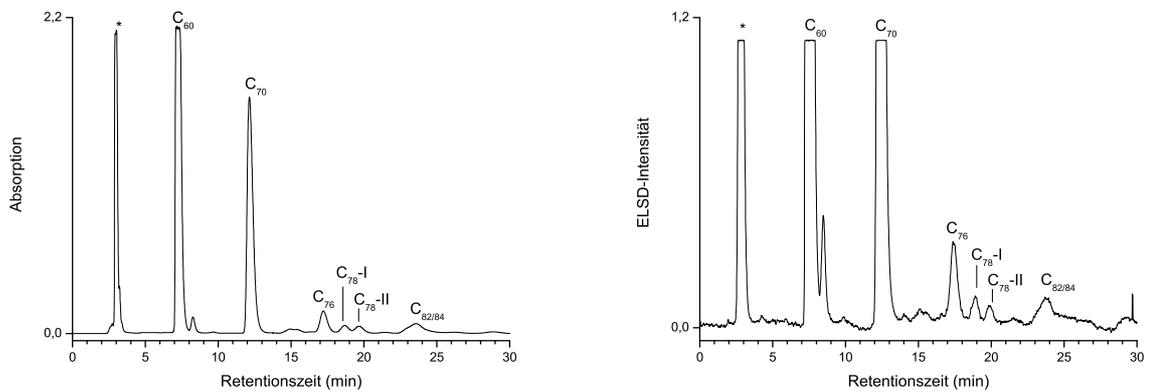
## B.5 Vergleich eines Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors (ELSD) mit einem Diodenarray-Detektor (DAD) für die Fulleren-detektion



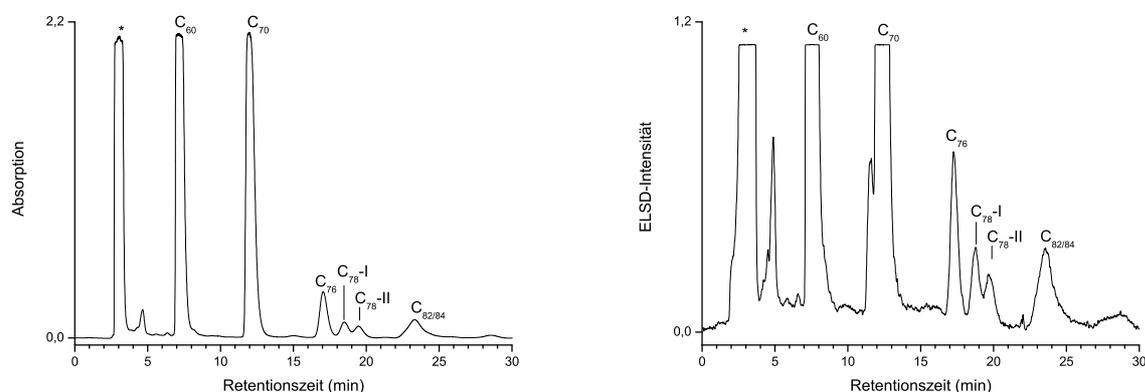
**Abbildung B.18:** HPLC-Chromatogramm eines Fullerenextrakts zur Isolierung der markierten Fraktion (17 min bis 25 min) (Trennbedingungen: Buckyprep, Säulendimension 20 × 250 mm, 20,0 ml/min, 303 K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm, \* = Injektionssignal) und das Time-of-Flight-Massenspektrum der Fraktion mit gleichzeitiger Markierung der jeweils auftretenden Eu@C<sub>n</sub>-Fullerene (blaue Skalierung, oben; kationischer Messmodus).



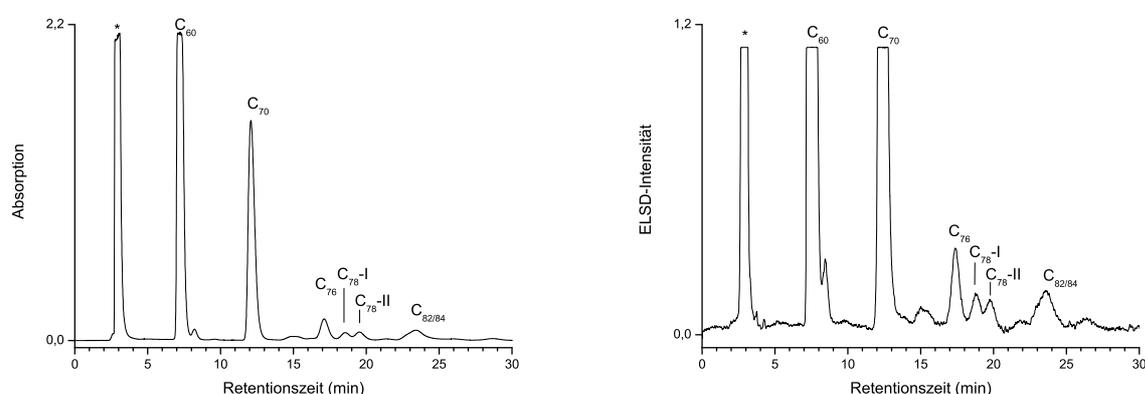
**Abbildung B.19:** HPLC-Chromatogramme einer Fullerenprobe detektiert mit zwei verschiedenen Detektoren, DAD und ELSD, nach sieben Monaten Probenlagerung bei 298 K in Toluol (Trennbedingungen: Buckyprep-M, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $50 \mu\text{l}$  Probe,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Links: DAD-Chromatogramm bei  $295$  nm. Rechts: ELSD-Chromatogramm. Das Signal zwischen  $11$  min und  $12$  min konnte nur mittels ELSD detektiert werden.



**Abbildung B.20:** HPLC-Chromatogramme einer Fullerenprobe detektiert mit zwei verschiedenen Detektoren, DAD und ELSD, nach sieben Monaten Probenlagerung bei  $298$  K in Xylol (Trennbedingungen: Buckyprep-M, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $50 \mu\text{l}$  Probe,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Links: DAD-Chromatogramm bei  $295$  nm. Rechts: ELSD-Chromatogramm.



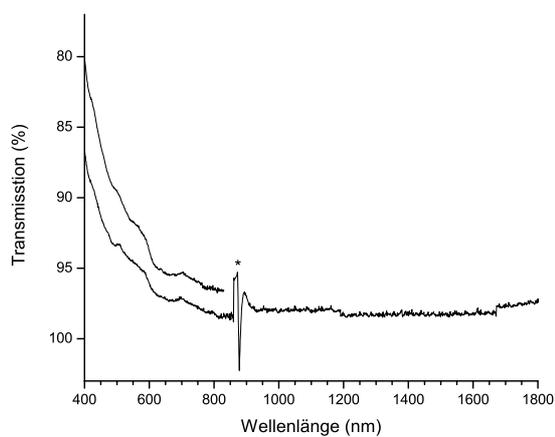
**Abbildung B.21:** HPLC-Chromatogramme einer Fullerenprobe detektiert mit zwei verschiedenen Detektoren, DAD und ELSD, nach sieben Monaten Probenlagerung bei 277 K in Toluol (Trennbedingungen: Buckyprep-M, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $50 \mu\text{l}$  Probe,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Links: DAD-Chromatogramm bei  $295$  nm. Rechts: ELSD-Chromatogramm. Das Signal zwischen  $11$  min und  $12$  min konnte nur mittels ELSD detektiert werden.



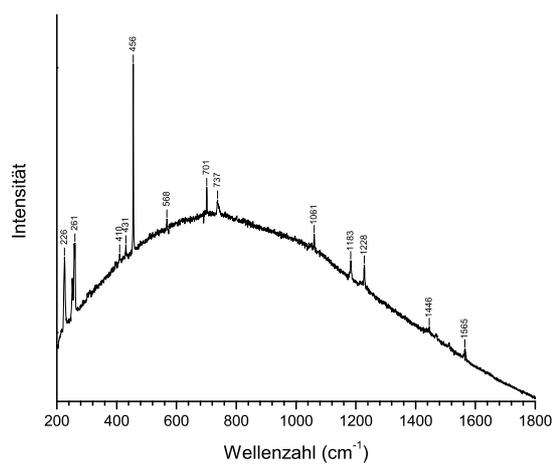
**Abbildung B.22:** HPLC-Chromatogramme einer Fullerenprobe detektiert mit zwei verschiedenen Detektoren, DAD und ELSD, nach sieben Monaten Probenlagerung bei  $277$  K in Xylol (Trennbedingungen: Buckyprep-M, Säulendimension  $4,6 \times 250$  mm,  $50 \mu\text{l}$  Probe,  $1,0$  ml/min,  $303$  K, Detektionswellenlänge  $\lambda = 295$  nm,  $\star$  = Injektionssignal). Links: DAD-Chromatogramm bei  $295$  nm. Rechts: ELSD-Chromatogramm.



## C Anhang für Kapitel 8



**Abbildung C.1:** UV-Vis-NIR Spektren von  $\text{Ca@C}_{72}$  in Schwefelkohlenstoff ( $\star$  = Detektorwechsel). Unten: 1. Messung. Oben: 2. Messung mit aufkonzentrierter Probe (y-Achse um 5 %-Einheiten verschoben).



**Abbildung C.2:** Raman-Spektrum von festem  $\text{C}_{70}$  (Anregungswellenlänge 784,7 nm).

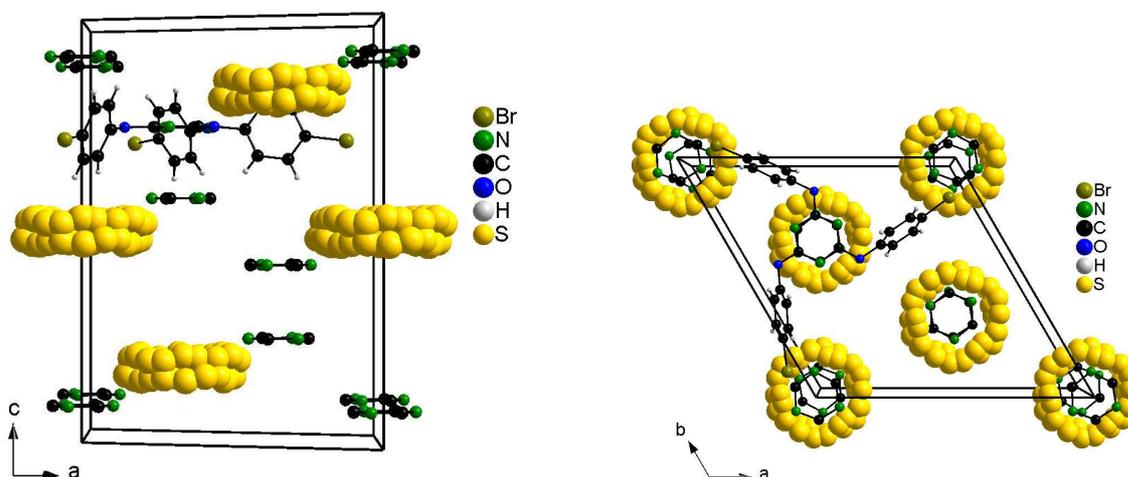


## D Anhang für Kapitel 9

### D.1 Röntgenographische Daten zu $(S_8)_3(BrPOT)_8$

Die Charakterisierung von  $(S_8)_3(BrPOT)__8$  erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. An einem geeigneten Einkristall wurde bei 293(2) K ein Intensitätsdatensatz mit einem SMART APEX Diffraktometer (Fa. Bruker AXS) aufgenommen.

Die Mess- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle D.1. Die Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter des 2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin (BrPOT) sind in Tabelle D.2 zusammengefasst.



**Abbildung D.1:** Die Struktur des rhomboedrischen  $(S_8)_3(BrPOT)_8$  mit Blick entlang der *b*-Achse (links) und entlang der *c*-Achse (rechts). Zur besseren Visualisierung wurde nur ein BrPOT-Molekül dargestellt und die weiteren BrPOT-Moleküle auf ihre Triazin-ringe reduziert.

**Tabelle D.1:** Meß- und Verfeinerungsparameter für  $S_8 \cdot BrPOT$ .

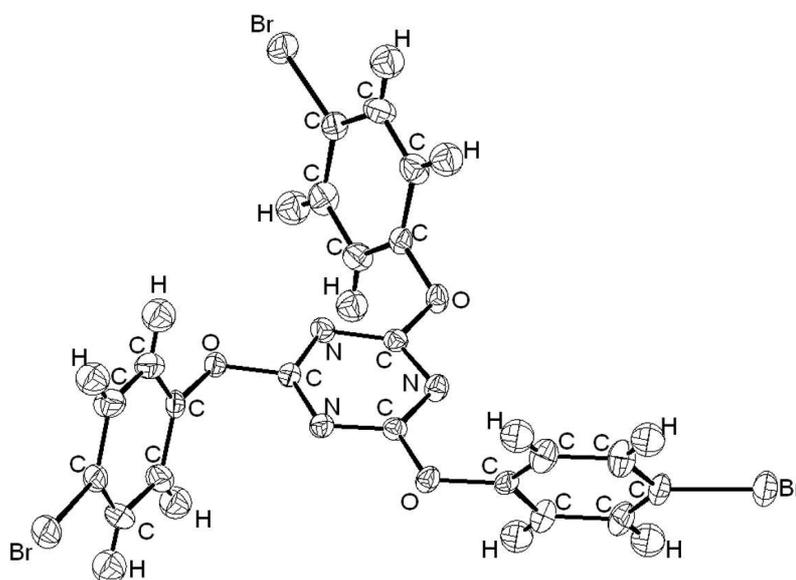
Verbindung	$(S_8)_3(BrPOT)_8$
Formel	$C_{21}H_{12}Br_3N_3O_3S_3$
Kristall-Farbe	schwarz
Molekulargewicht	690,25 g/mol
Temperatur	293(2) K
Diffraktometer	SMART APEX (Bruker AXS)
Wellenlänge / Monochromator	71,073 pm / Graphit
Messmodus	$\omega$ -scans
Messbereich	$\Delta\omega = 0,3^\circ$ , 1800 Aufnahmen
Messzeit	30 s/Aufnahme
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Gitterparameter	a = 1507,2(1) pm b = 1507,2(1) pm c = 1873,6(3) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen	3,6872(7) nm <sup>3</sup>
Z	6
Dichte (berechnet)	1,865 mg/cm <sup>3</sup>
F(000)	2016
Absorptionskoeffizient	5,207 mm <sup>-1</sup>
Messbereich in Theta	1,90 – 28,35°
Messbereich	$-19 \leq h \leq 5$ $-18 \leq k \leq 19$ $-22 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	2874
Unabhängige Reflexe	1690 [R(int) = 0,0305]
Completeness to theta = 28,35°	82,4 %
Strukturlösung	Direkte Methode
Strukturverfeinerung	Least-Squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1690 / 0 / 110
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,183
Gütefaktoren (beobachtet) [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0571$ , $wR_2 = 0,1712$
Gütefaktoren (gemessen)	$R_1 = 0,0697$ , $wR_2 = 0,1770$
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\Delta\rho_{\max}$	$2,512 \times 10^{-6}$ and $-0,903 \times 10^{-6}$ e/pm <sup>3</sup>

**Tabelle D.2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ), isotrope ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) der Atome des 2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin in (S<sub>8</sub>)<sub>3</sub>(BrPOT)<sub>8</sub>.

	SOF	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br(1)	1	618(1)	9022(1)	2813(1)	35(1)	30(1)	19(1)	50(1)	-1(1)	-1(1)	9(1)
N(1)	1	-2897(3)	4385(3)	2463(2)	21(1)	19(2)	19(2)	25(3)	1(2)	-3(2)	9(2)
C(2)	1	-2359(3)	3904(3)	2462(3)	19(1)	17(2)	20(2)	18(3)	-1(2)	0(2)	9(2)
O(3)	1	-1337(2)	4452(2)	2470(2)	23(1)	16(2)	18(2)	34(2)	4(2)	2(2)	9(1)
C(4)	1	-876(3)	5521(4)	2538(3)	22(1)	13(2)	19(2)	31(3)	1(2)	3(2)	7(2)
C(5)	1	-429(4)	5950(4)	3181(3)	31(1)	29(3)	26(3)	35(4)	4(2)	-5(2)	12(2)
C(6)	1	36(4)	7005(4)	3263(3)	32(1)	33(3)	26(3)	32(4)	-3(2)	-12(2)	11(2)
C(7)	1	58(4)	7597(4)	2697(3)	26(1)	20(2)	15(2)	40(4)	2(2)	-2(2)	6(2)
C(8)	1	-364(4)	7161(4)	2043(4)	32(1)	32(3)	21(2)	39(4)	10(2)	1(3)	11(2)
C(9)	1	-831(4)	6103(4)	1958(3)	29(1)	27(3)	20(2)	32(4)	3(2)	-3(2)	7(2)
S(1)	1/6	1774(8)	6185(10)	1925(7)	45(1)						
S(2)	1/6	2093(9)	7309(10)	1846(7)	45(1)						
S(3)	1/6	1376(9)	5871(10)	1476(7)	45(1)						
S(4)	1/6	2162(9)	7280(9)	1437(7)	45(1)						
S(5)	1/6	1891(9)	6622(10)	1970(7)	45(1)						
S(6)	1/6	1651(8)	6535(9)	1371(6)	45(1)						
H(5)	1	-438	5540	3556	37						
H(6)	1	329	7309	3698	38						
H(8)	1	-336	7572	1663	38						
H(9)	1	-1106	5797	1521	34						

**Tabelle D.3:** Bindungslängen und Bindungswinkel in dem 2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin-Molekül (BrPOT) des (S<sub>8</sub>)<sub>3</sub>(BrPOT)<sub>8</sub>.

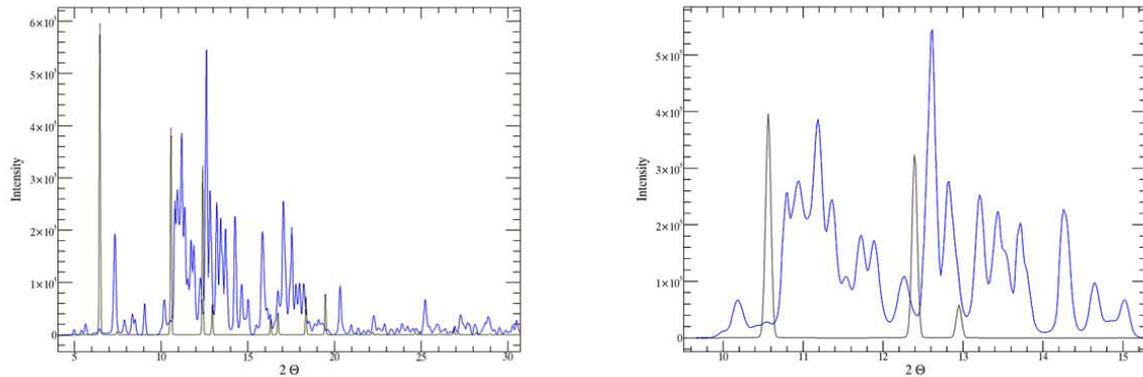
Bindung	Abstand (pm)	Bindung	Winkel (°)
Br(1)-C(7)	188,7(5)	C(2)-N(1)-C(2)\v1	112,5(4)
N(1)-C(2)	133,1(6)	N(1)-C(2)-N(1)\v2	127,5(4)
N(1)-C(2)\v1	133,2(6)	N(1)-C(2)-O(3)	119,4(4)
C(2)-N(1)\v2	133,2(6)	N(1)\v2-C(2)-O(3)	113,0(4)
C(2)-O(3)	133,5(6)	C(2)-O(3)-C(4)	117,8(4)
O(3)-C(4)	140,5(6)	C(9)-C(4)-C(5)	122,4(5)
C(4)-C(9)	137,6(8)	C(9)-C(4)-O(3)	119,9(5)
C(4)-C(5)	137,4(8)	C(5)-C(4)-O(3)	117,6(5)
C(5)-C(6)	139,0(8)	C(4)-C(5)-C(6)	118,9(5)
C(5)-H(5)	93	C(4)-C(5)-H(5)	120,5
C(6)-C(7)	137,5(8)	C(6)-C(5)-H(5)	120,5
C(6)-H(6)	93	C(7)-C(6)-C(5)	119,5(5)
C(7)-C(8)	138,7(8)	C(7)-C(6)-H(6)	120,3
C(8)-C(9)	139,4(7)	C(5)-C(6)-H(6)	120,3
C(8)-H(8)	93	C(6)-C(7)-C(8)	121,2(5)
C(9)-H(9)	93	C(6)-C(7)-Br(1)	120,1(4)
C(8)-C(7)-Br(1)	118,6(4)		
C(7)-C(8)-C(9)	119,4(5)		
C(7)-C(8)-H(8)	120,3		
C(9)-C(8)-H(8)	120,3		
C(4)-C(9)-C(8)	118,4(5)		
C(4)-C(9)-H(9)	120,8		
C(8)-C(9)-H(9)	120,8		



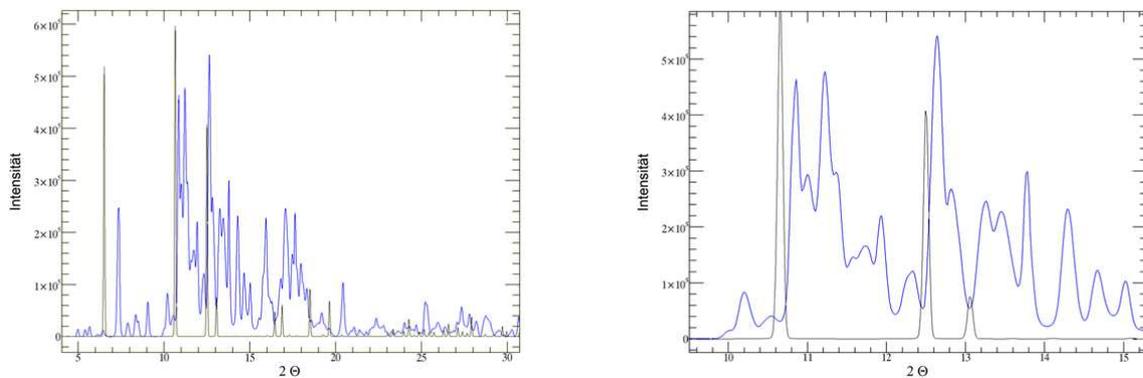
**Abbildung D.2:** Darstellung des 2,4,6-Tris-(4-Bromophenoxy)-1,3,5-triazin (BrPOT) in  $(S_8)_3(\text{BrPOT})_8$  (anisotrope Auslenkungsparameter für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

## D.2 Röntgenbeugungpulverdiffraktometrie

Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $C_{60}(S_8)_2$  mit  $C_{60}$  bei zwei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung D.3:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\beta-C_{60}(S_8)_2$  (blau; Raumgruppe  $C2/c$ ) mit  $C_{60}$  (grau; Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  [143]) bei 285 K. Links:  $2\theta$ -Bereich von  $4^\circ$  bis  $31^\circ$ . Rechts:  $2\theta$ -Bereich von ca.  $8^\circ$  bis  $16^\circ$ .



**Abbildung D.4:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\alpha-C_{60}(S_8)_2$  (blau; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) mit  $C_{60}$  (grau; Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  [144]) bei 255 K. Links:  $2\theta$ -Bereich von  $4^\circ$  bis  $31^\circ$ . Rechts:  $2\theta$ -Bereich von ca.  $8^\circ$  bis  $16^\circ$ .

### D.3 Röntgenographische Daten zu $\beta$ -C<sub>60</sub>(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>

**Tabelle D.4:** Meß- und Verfeinerungsparameter für  $\beta$ -C<sub>60</sub>(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>.

Verbindung	C <sub>60</sub> (S <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>
Formel	C <sub>60</sub> S <sub>16</sub>
Kristall-Farbe	schwarz
Molekulargewicht	1233,56 g/mol
Temperatur	298(2) K
Diffraktometer	SMART APEX (Bruker AXS)
Wellenlänge / Monochromator	71,073 pm / Graphit
Messmodus	$\omega$ -scans
Messbereich	$\Delta\omega = 0,3^\circ$ , 1800 Aufnahmen
Messzeit	30 s/Aufnahme
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	a = 2089,0(3) pm b = 2108,4(3) pm c = 1052,4(1) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 111,281(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4,319(1) nm <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1,897 mg/cm <sup>3</sup>
F(000)	2464
Absorptionskoeffizient	0,852 mm <sup>-1</sup>
Messbereich in Theta	1,42 – 28,52°
Messbereich	-27 ≤ h ≤ 27 -26 ≤ k ≤ 26 -14 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	18572
Unabhängige Reflexe	4978 [R(int) = 0,0372]
Completeness to theta = 28,52°	90,7 %
Strukturlösung	Direkte Methode
Strukturverfeinerung	Least-Squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4978 / 0 / 193
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	4,065
Gütefaktoren (beobachtet) [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,2160, wR <sub>2</sub> = 0,5218
Gütefaktoren (gemessen)	R <sub>1</sub> = 0,2375, wR <sub>2</sub> = 0,5435
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\Delta\rho_{\max}$	2,387 × 10 <sup>-6</sup> and -0,876 × 10 <sup>-6</sup> e/pm <sup>3</sup>

**Tabelle D.5:** Bindungslängen und Bindungswinkel in den S<sub>8</sub>-Ringen des C<sub>60</sub>(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>.

Bindung	Abstand (pm)	Bindung	Winkel [°]
S(1)-S(2)	202,8(3)	S(2)-S(1)-S(8)	106,62(11)
S(1)-S(8)	204,7(2)	S(1)-S(2)-S(3)	107,42(12)
S(2)-S(3)	204,2(3)	S(4)-S(3)-S(2)	108,00(11)
S(3)-S(4)	202,8(2)	S(5)-S(4)-S(3)	105,28(12)
S(4)-S(5)	203,0(3)	S(4)-S(5)-S(6)	106,51(12)
S(5)-S(6)	205,8(3)	S(5)-S(6)-S(7)	109,27(12)
S(6)-S(7)	206,9(3)	S(8)-S(7)-S(6)	109,39(11)
S(7)-S(8)	203,7(2)	S(7)-S(8)-S(1)	106,41(11)

**Tabelle D.6:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ), isotrope ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) der Schwefelatome in C<sub>60</sub>(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>.

	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
S(1)	3087(1)	5722(1)	6288(2)	58(1)	40(1)	66(1)	59(1)	-8(1)	9(1)	0(1)
S(2)	2549(1)	5259(1)	7263(2)	64(1)	69(1)	72(1)	46(1)	9(1)	12(1)	9(1)
S(3)	1924(1)	4621(1)	5920(2)	66(1)	75(1)	44(1)	82(1)	4(1)	33(1)	3(1)
S(4)	984(1)	5023(1)	5048(2)	61(1)	54(1)	66(1)	75(1)	-5(1)	36(1)	-13(1)
S(5)	944(1)	5331(1)	3193(2)	74(1)	55(1)	119(2)	45(1)	-16(1)	13(1)	-12(1)
S(6)	1066(1)	6300(1)	3341(2)	70(1)	60(1)	95(1)	57(1)	33(1)	25(1)	33(1)
S(7)	2078(1)	6524(1)	3666(2)	66(1)	72(1)	75(1)	63(1)	22(1)	39(1)	10(1)
S(8)	2620(1)	6583(1)	5708(2)	59(1)	72(1)	43(1)	69(1)	-14(1)	32(1)	-4(1)

**Tabelle D.7:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ), isotrope ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) der Kohlenstoffatome in C<sub>60</sub>(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>.

	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
C(1)	906(5)	3450(5)	3620(11)	103(3)	C(16)	975(6)	903(6)	1518(14)
C(2)	1341(5)	3132(5)	3046(11)	96(3)	C(17)	1333(7)	929(7)	3135(15)
C(3)	984(5)	3146(5)	1500(11)	90(3)	C(18)	927(6)	626(7)	3539(15)
C(4)	395(4)	3447(4)	1198(9)	79(2)	C(19)	256(5)	384(5)	2574(13)
C(5)	307(5)	3663(5)	2483(12)	103(3)	C(20)	402(6)	631(6)	1140(12)
C(6)	1747(7)	2016(6)	3013(15)	125(4)	C(21)	-153(6)	824(5)	122(13)
C(7)	1690(5)	2615(5)	3660(10)	89(3)	C(22)	795(7)	778(7)	4816(15)
C(8)	1606(6)	2372(6)	5038(12)	104(3)	C(23)	1229(5)	1399(5)	5463(10)
C(9)	1574(6)	1694(6)	4998(12)	111(3)	C(24)	721(5)	1702(5)	6022(9)
C(10)	1709(5)	1504(6)	3595(11)	106(3)	C(25)	88(5)	1373(5)	5665(10)
C(11)	1476(6)	2032(6)	1626(14)	109(3)	C(26)	81(4)	2691(4)	5641(9)
C(12)	1138(5)	1478(6)	944(11)	103(3)	C(27)	720(4)	2349(4)	5998(9)
C(13)	474(5)	1674(5)	-295(10)	86(2)	C(28)	1193(5)	2681(4)	5496(10)
C(14)	523(5)	2366(4)	-230(9)	79(2)	C(29)	844(5)	3267(5)	4787(9)
C(15)	1106(5)	2604(5)	949(10)	88(2)	C(30)	-142(5)	3247(5)	152(10)

## D.4 Röntgenographische Daten zu $\alpha\text{-C}_{60}(\text{S}_8)_2$

**Tabelle D.8:** Bindungslängen und Bindungswinkel in den  $\text{S}_8$ -Ringen des  $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$  [ $\text{S}_8$ -1 (S1-S8),  $\text{S}_8$ -2 (S9-S16),  $\text{S}_8$ -3 (S17-S24) und  $\text{S}_8$ -4 (S25-S32)].

Bindung	Abstand (pm)	Bindung	Winkel [°]
S1-S2	203,2(3)	S8-S1-S2	107,4(1)
S2-S3	204,6(2)	S1-S2-S3	108,2(1)
S3-S4	204,3(2)	S2-S3-S4	105,8(1)
S4-S5	204,2(2)	S3-S4-S5	106,7(1)
S5-S6	206,1(2)	S4-S5-S6	108,9(1)
S6-S7	204,4(3)	S5-S6-S7	110,2(1)
S7-S8	204,8(3)	S6-S7-S8	106,5(1)
S8-S1	205,2(3)	S7-S8-S1	106,1(1)
S9-S10	205,2(3)	S16-S9-S10	107,8(1)
S10-S11	205,0(3)	S9-S10-S11	106,3(1)
S11-S12	204,4(2)	S10-S11-S12	106,7(1)
S12-S13	204,2(2)	S11-S12-S13	107,0(1)
S13-S14	203,7(2)	S12-S13-S14	108,1(1)
S14-S15	204,1(3)	S13-S14-S15	109,8(1)
S15-S16	205,7(3)	S14-S15-S16	107,4(1)
S16-S9	203,9(3)	S15-S16-S9	107,6(1)
S17-S18	204,6(3)	S24-S17-S18	107,5(1)
S18-S19	203,6(3)	S17-S18-S19	106,1(1)
S19-S20	203,8(3)	S18-S19-S20	107,4(1)
S20-S21	204,0(2)	S19-S20-S21	110,0(1)
S21-S22	204,9(2)	S20-S21-S22	108,4(1)
S22-S23	204,4(2)	S21-S22-S23	105,8(1)
S23-S24	204,7(3)	S22-S23-S24	106,7(1)
S24-S17	204,8(3)	S23-S24-S17	107,6(1)
S25-S26	205,3(2)	S32-S25-S26	110,0(1)
S26-S27	204,8(2)	S25-S26-S27	106,3(1)
S27-S28	204,9(2)	S26-S27-S28	106,2(1)
S28-S29	204,8(2)	S27-S28-S29	107,3(1)
S29-S30	204,8(2)	S28-S29-S30	107,9(1)
S30-S31	204,5(2)	S29-S30-S31	105,1(1)
S31-S32	204,1(3)	S30-S31-S32	106,3(1)
S32-S25	205,2(2)	S31-S32-S25	109,6(1)

**Tabelle D.9:** Bindungslängen der 6:6-Bindungen im C<sub>60</sub>-1 (C1-C60) und C<sub>60</sub>-2 (C61-C120).

C <sub>60</sub> -1		C <sub>60</sub> -2	
Bindung	Abstand (pm)	Bindung	Abstand (pm)
C(25)-C(40)	137(1)	C(86)-C(114)	135(1)
C(2)-C(3)	137,1(9)	C(92)-C(116)	137(1)
C(34)-C(53)	137(1)	C(87)-C(98)	137(1)
C(26)-C(28)	137(1)	C(75)-C(99)	137(1)
C(11)-C(49)	138(1)	C(62)-C(70)	137(1)
C(12)-C(51)	138(1)	C(72)-C(89)	137(1)
C(35)-C(48)	138(1)	C(73)-C(88)	137(1)
C(15)-C(58)	138(1)	C(64)-C(82)	137(1)
C(43)-C(46)	138(1)	C(95)-C(102)	138(1)
C(7)-C(57)	138(1)	C(79)-C(84)	138(1)
C(1)-C(6)	138(1)	C(101)-C(103)	138(1)
C(47)-C(54)	138(1)	C(69)-C(71)	138,0(9)
C(41)-C(42)	138,3(9)	C(104)-C(109)	138(1)
C(19)-C(56)	139(1)	C(106)-C(113)	138(1)
C(22)-C(23)	138,5(9)	C(115)-C(117)	138(1)
C(13)-C(18)	139(1)	C(67)-C(77)	138(1)
C(16)-C(17)	139(1)	C(83)-C(110)	138(1)
C(44)-C(52)	139(1)	C(66)-C(80)	138(1)
C(9)-C(59)	139(1)	C(105)-C(108)	139(1)
C(14)-C(60)	139(1)	C(81)-C(107)	139(1)
C(24)-C(55)	139(1)	C(61)-C(90)	139(1)
C(27)-C(33)	139,1(9)	C(112)-C(120)	139(1)
C(20)-C(37)	139(1)	C(63)-C(97)	139(1)
C(21)-C(39)	139(1)	C(65)-C(74)	139(1)
C(31)-C(32)	139(1)	C(94)-C(100)	139(1)
C(30)-C(36)	140(1)	C(85)-C(91)	140(1)
C(4)-C(8)	140(1)	C(68)-C(93)	139,6(9)
C(5)-C(10)	140(1)	C(111)-C(118)	140(1)
C(29)-C(38)	140(1)	C(76)-C(78)	140(1)
C(45)-C(50)	140(1)	C(96)-C(119)	140(1)

Tabelle D.10: Bindungslängen der 5:6-Bindungen im C<sub>60</sub>-1 und C<sub>60</sub>-2.

C <sub>60</sub> -1		C <sub>60</sub> -2	
Bindungen	Abstand (pm)	Bindungen	Abstand (pm)
C(9)-C(14)	142(1)	C(96)-C(113)	141(1)
C(8)-C(22)	143(1)	C(78)-C(85)	142(1)
C(19)-C(60)	143(1)	C(115)-C(119)	142(1)
C(37)-C(59)	143(1)	C(66)-C(87)	143(1)
C(42)-C(45)	143(1)	C(64)-C(107)	143(1)
C(25)-C(50)	143(1)	C(86)-C(118)	143(1)
C(33)-C(48)	143(1)	C(91)-C(111)	143(1)
C(4)-C(39)	143(1)	C(73)-C(81)	143(1)
C(18)-C(35)	143(1)	C(93)-C(109)	143(1)
C(14)-C(54)	143(1)	C(68)-C(97)	143(1)
C(31)-C(34)	143(1)	C(83)-C(94)	143(1)
C(39)-C(49)	143,3(9)	C(108)-C(112)	144(1)
C(23)-C(24)	144(1)	C(61)-C(69)	143,6(9)
C(27)-C(38)	144(1)	C(95)-C(106)	144(1)
C(22)-C(47)	144(1)	C(71)-C(95)	144(1)
C(36)-C(43)	144(1)	C(74)-C(84)	144(1)
C(30)-C(45)	144,1(9)	C(63)-C(70)	144(1)
C(2)-C(30)	144(1)	C(72)-C(76)	144(1)
C(4)-C(51)	144(1)	C(61)-C(68)	144,2(9)
C(17)-C(58)	144(1)	C(113)-C(116)	144(1)
C(6)-C(52)	144(1)	C(92)-C(107)	144(1)
C(29)-C(51)	144,3(9)	C(82)-C(89)	144(1)
C(13)-C(55)	145(1)	C(63)-C(103)	144(1)
C(18)-C(20)	145(1)	C(67)-C(110)	145(1)
C(36)-C(57)	144,5(9)	C(116)-C(118)	145(1)
C(46)-C(50)	145(1)	C(88)-C(90)	145(1)
C(53)-C(56)	145(1)	C(66)-C(109)	145(1)
C(32)-C(44)	145(1)	C(100)-C(105)	145(1)
C(1)-C(38)	144,7(9)	C(110)-C(111)	145(1)
C(29)-C(49)	144,7(9)	C(117)-C(120)	145(1)
C(10)-C(16)	144,8(9)	C(76)-C(84)	145(1)
C(3)-C(7)	145(1)	C(65)-C(77)	145(1)
C(28)-C(37)	145(1)	C(99)-C(102)	145(1)
C(15)-C(26)	145(1)	C(72)-C(80)	145(1)
C(26)-C(32)	145(1)	C(90)-C(104)	145,0(9)
C(19)-C(43)	145(1)	C(77)-C(100)	145(1)
C(3)-C(8)	145,1(9)	C(71)-C(73)	145(1)
C(11)-C(41)	145(1)	C(82)-C(88)	145(1)
C(34)-C(46)	145(1)	C(99)-C(101)	145(1)
C(6)-C(11)	145,3(9)	C(74)-C(80)	145(1)
C(5)-C(15)	145(1)	C(102)-C(119)	145(1)
C(21)-C(42)	145,4(9)	C(85)-C(92)	145(1)
C(20)-C(58)	146(1)	C(79)-C(91)	145(1)
C(25)-C(31)	146(1)	C(65)-C(98)	145,5(9)
C(40)-C(52)	146(1)	C(101)-C(115)	146(1)
C(54)-C(55)	146(1)	C(62)-C(87)	146(1)
C(56)-C(59)	146(1)	C(81)-C(106)	146(1)
C(57)-C(60)	146(1)	C(86)-C(96)	146(1)
C(9)-C(13)	146(1)	C(62)-C(93)	146(1)
C(2)-C(21)	145,6(9)	C(70)-C(108)	146(1)
C(7)-C(47)	145,6(9)	C(83)-C(114)	146(1)
C(12)-C(33)	146(1)	C(89)-C(104)	146(1)
C(5)-C(44)	146(1)	C(69)-C(75)	146,4(9)
C(24)-C(48)	146(1)	C(75)-C(97)	147(1)
C(1)-C(10)	145,8(9)	C(67)-C(79)	146(1)
C(12)-C(23)	145,9(9)	C(98)-C(105)	147(1)
C(16)-C(27)	147(1)	C(64)-C(78)	147(1)
C(40)-C(41)	147(1)	C(103)-C(112)	148(1)
C(28)-C(53)	147(1)	C(94)-C(120)	148(1)
C(17)-C(35)	147(1)	C(114)-C(117)	148(1)

**Tabelle D.11:** Bindungswinkel in den Fünf- und Sechsecken des  $\text{C}_{60}$ -1 im  $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$ .

Bindungswinkel in den Pentagons		Bindungswinkel in den Hexagons			
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C(52)-C(40)-C(41)	106,6(6)	C(35)-C(48)-C(24)	118,3(6)	C(18)-C(13)-C(9)	120,0(7)
C(39)-C(49)-C(29)	106,7(6)	C(9)-C(59)-C(56)	118,4(6)	C(28)-C(26)-C(32)	120,0(7)
C(10)-C(16)-C(27)	107,1(6)	C(41)-C(42)-C(21)	118,6(6)	C(37)-C(20)-C(58)	120,0(7)
C(42)-C(21)-C(2)	107,1(6)	C(21)-C(39)-C(49)	118,7(6)	C(16)-C(17)-C(58)	120,1(6)
C(19)-C(60)-C(57)	107,2(6)	C(29)-C(38)-C(1)	118,7(6)	C(17)-C(16)-C(10)	120,1(6)
C(14)-C(54)-C(55)	107,3(6)	C(32)-C(31)-C(25)	118,8(7)	C(42)-C(41)-C(11)	120,1(6)
C(14)-C(9)-C(13)	107,3(6)	C(47)-C(54)-C(55)	118,9(6)	C(51)-C(12)-C(23)	120,1(6)
C(29)-C(51)-C(4)	107,3(6)	C(48)-C(35)-C(17)	119,0(6)	C(32)-C(31)-C(34)	120,1(7)
C(3)-C(7)-C(47)	107,3(6)	C(27)-C(33)-C(12)	119,1(6)	C(55)-C(24)-C(48)	120,1(7)
C(41)-C(11)-C(6)	107,3(6)	C(38)-C(29)-C(51)	119,1(6)	C(58)-C(15)-C(26)	120,1(7)
C(33)-C(12)-C(23)	107,4(6)	C(54)-C(47)-C(7)	119,1(6)	C(17)-C(16)-C(27)	120,2(6)
C(38)-C(1)-C(10)	107,5(6)	C(44)-C(52)-C(40)	119,1(7)	C(21)-C(39)-C(4)	120,2(6)
C(50)-C(46)-C(34)	107,5(6)	C(45)-C(50)-C(25)	119,1(7)	C(57)-C(7)-C(47)	120,2(6)
C(53)-C(56)-C(59)	107,5(6)	C(50)-C(45)-C(30)	119,1(7)	C(31)-C(32)-C(44)	120,2(7)
C(37)-C(28)-C(53)	107,5(7)	C(59)-C(9)-C(13)	119,1(7)	C(43)-C(46)-C(50)	120,2(7)
C(50)-C(25)-C(31)	107,5(7)	C(22)-C(23)-C(12)	119,2(6)	C(46)-C(43)-C(19)	120,2(7)
C(17)-C(58)-C(20)	107,6(6)	C(4)-C(8)-C(3)	119,2(6)	C(14)-C(60)-C(57)	120,3(6)
C(13)-C(55)-C(54)	107,7(6)	C(8)-C(4)-C(51)	119,2(6)	C(24)-C(55)-C(13)	120,3(6)
C(18)-C(35)-C(17)	107,7(6)	C(60)-C(14)-C(54)	119,2(7)	C(27)-C(33)-C(48)	120,3(6)
C(26)-C(15)-C(5)	107,7(6)	C(33)-C(27)-C(16)	119,3(6)	C(57)-C(7)-C(3)	120,3(6)
C(43)-C(36)-C(57)	107,7(6)	C(37)-C(20)-C(18)	119,3(7)	C(13)-C(18)-C(20)	120,3(7)
C(56)-C(53)-C(28)	107,7(6)	C(1)-C(6)-C(11)	119,5(6)	C(26)-C(28)-C(37)	120,3(7)
C(22)-C(47)-C(7)	107,8(6)	C(25)-C(40)-C(41)	119,5(6)	C(28)-C(26)-C(15)	120,3(7)
C(30)-C(2)-C(21)	107,8(6)	C(39)-C(21)-C(2)	119,5(6)	C(1)-C(6)-C(52)	120,4(6)
C(36)-C(43)-C(19)	107,8(6)	C(18)-C(13)-C(55)	119,5(7)	C(15)-C(58)-C(17)	120,4(6)
C(31)-C(34)-C(46)	107,8(7)	C(30)-C(36)-C(43)	119,6(6)	C(25)-C(40)-C(52)	120,4(6)
C(15)-C(5)-C(44)	107,9(6)	C(30)-C(36)-C(57)	119,6(6)	C(33)-C(27)-C(38)	120,4(6)
C(24)-C(23)-C(12)	107,9(6)	C(5)-C(10)-C(16)	119,6(6)	C(38)-C(29)-C(49)	120,4(6)
C(44)-C(32)-C(26)	107,9(6)	C(19)-C(56)-C(53)	119,6(7)	C(49)-C(11)-C(41)	120,4(6)
C(58)-C(17)-C(35)	107,9(6)	C(20)-C(37)-C(28)	119,6(7)	C(49)-C(11)-C(6)	120,4(6)
C(7)-C(3)-C(8)	107,9(6)	C(15)-C(58)-C(20)	119,7(6)	C(51)-C(12)-C(33)	120,4(6)
C(22)-C(8)-C(3)	108,0(6)	C(7)-C(57)-C(60)	119,7(6)	C(8)-C(4)-C(39)	120,4(6)
C(39)-C(4)-C(51)	108,0(6)	C(16)-C(17)-C(35)	119,7(7)	C(12)-C(51)-C(4)	120,4(6)
C(55)-C(13)-C(9)	108,0(6)	C(52)-C(44)-C(5)	119,7(7)	C(46)-C(43)-C(36)	120,4(7)
C(32)-C(44)-C(5)	108,1(6)	C(53)-C(34)-C(46)	119,7(7)	C(23)-C(22)-C(8)	120,5(6)
C(33)-C(48)-C(24)	108,1(6)	C(60)-C(14)-C(9)	119,7(7)	C(29)-C(38)-C(27)	120,5(6)
C(42)-C(45)-C(30)	108,1(6)	C(10)-C(5)-C(15)	119,8(6)	C(3)-C(2)-C(30)	120,5(6)
C(18)-C(20)-C(58)	108,2(6)	C(10)-C(5)-C(44)	119,8(6)	C(44)-C(52)-C(6)	120,5(6)
C(23)-C(24)-C(48)	108,2(6)	C(14)-C(60)-C(19)	119,8(6)	C(52)-C(44)-C(32)	120,5(6)
C(48)-C(33)-C(12)	108,3(6)	C(2)-C(3)-C(7)	119,8(6)	C(55)-C(24)-C(23)	120,5(6)
C(59)-C(37)-C(28)	108,3(7)	C(41)-C(42)-C(45)	119,8(6)	C(12)-C(51)-C(29)	120,5(6)
C(16)-C(10)-C(1)	108,4(6)	C(42)-C(41)-C(40)	119,8(6)	C(20)-C(37)-C(59)	120,5(7)
C(34)-C(31)-C(25)	108,4(6)	C(5)-C(10)-C(1)	119,8(6)	C(53)-C(34)-C(31)	120,5(7)
C(45)-C(30)-C(2)	108,4(6)	C(13)-C(18)-C(35)	119,8(7)	C(2)-C(3)-C(8)	120,6(6)
C(52)-C(6)-C(11)	108,4(6)	C(19)-C(56)-C(59)	119,8(7)	C(4)-C(8)-C(22)	120,6(6)
C(27)-C(38)-C(1)	108,5(6)	C(22)-C(23)-C(24)	119,8(7)	C(50)-C(45)-C(42)	120,6(6)
C(32)-C(26)-C(15)	108,5(6)	C(23)-C(22)-C(47)	119,8(7)	C(36)-C(30)-C(45)	120,7(6)
C(36)-C(57)-C(60)	108,5(6)	C(24)-C(55)-C(54)	119,8(7)	C(56)-C(19)-C(60)	120,7(6)
C(35)-C(18)-C(20)	108,6(6)	C(26)-C(28)-C(53)	119,8(7)	C(11)-C(49)-C(39)	120,8(6)
C(38)-C(27)-C(16)	108,6(6)	C(31)-C(32)-C(26)	119,8(7)	C(34)-C(53)-C(56)	120,8(7)
C(45)-C(42)-C(21)	108,6(6)	C(34)-C(53)-C(28)	119,8(7)	C(9)-C(59)-C(37)	120,8(7)
C(51)-C(29)-C(49)	108,7(6)	C(56)-C(19)-C(43)	119,8(7)	C(40)-C(25)-C(31)	120,9(6)
C(6)-C(52)-C(40)	108,8(6)	C(36)-C(30)-C(2)	119,9(6)	C(6)-C(1)-C(38)	121,0(6)
C(60)-C(19)-C(43)	108,8(6)	C(45)-C(50)-C(46)	119,9(6)	C(40)-C(25)-C(50)	121,1(6)
C(25)-C(50)-C(46)	108,8(7)	C(6)-C(1)-C(10)	119,9(6)	C(54)-C(47)-C(22)	121,2(6)
C(11)-C(41)-C(40)	108,9(6)	C(7)-C(57)-C(36)	119,9(6)	C(35)-C(48)-C(33)	121,4(6)
C(8)-C(22)-C(47)	108,9(6)	C(43)-C(46)-C(34)	119,9(7)	C(39)-C(21)-C(42)	121,4(6)
C(37)-C(59)-C(56)	108,9(7)	C(58)-C(15)-C(5)	119,9(7)	C(47)-C(54)-C(14)	121,5(6)
C(4)-C(39)-C(49)	109,3(6)	C(11)-C(49)-C(29)	120,0(6)	C(59)-C(9)-C(14)	121,5(7)
C(9)-C(14)-C(54)	109,7(6)	C(3)-C(2)-C(21)	120,0(6)	C(48)-C(35)-C(18)	121,9(7)

**Tabelle D.12:** Bindungswinkel in den Fünf- und Sechsecken des  $C_{60-2}$  in  $C_{60}(S_8)_2$ .

Bindungswinkel in den Pentagons		Bindungswinkel in den Hexagons			
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C(113)-C(116)-C(118)	106,6(7)	C(100)-C(94)-C(120)	118,4(8)	C(92)-C(116)-C(113)	120,5(7)
C(113)-C(96)-C(86)	108,2(7)	C(100)-C(94)-C(83)	121,5(7)	C(92)-C(116)-C(118)	120,9(7)
C(115)-C(119)-C(102)	107,9(7)	C(101)-C(103)-C(112)	119,6(7)	C(93)-C(68)-C(61)	119,7(7)
C(117)-C(120)-C(94)	107,0(7)	C(101)-C(103)-C(63)	121,7(7)	C(93)-C(68)-C(97)	119,7(6)
C(118)-C(86)-C(96)	106,9(8)	C(102)-C(95)-C(106)	120,6(7)	C(94)-C(100)-C(105)	121,8(8)
C(119)-C(115)-C(101)	109,3(7)	C(102)-C(95)-C(71)	119,5(7)	C(94)-C(100)-C(77)	119,2(7)
C(120)-C(117)-C(114)	108,7(7)	C(103)-C(101)-C(115)	121,8(7)	C(95)-C(102)-C(119)	119,0(7)
C(61)-C(69)-C(75)	107,5(6)	C(103)-C(101)-C(99)	118,6(7)	C(95)-C(102)-C(99)	120,9(7)
C(63)-C(103)-C(112)	107,4(7)	C(104)-C(109)-C(66)	119,8(7)	C(96)-C(119)-C(102)	119,2(7)
C(63)-C(70)-C(108)	107,1(8)	C(104)-C(109)-C(93)	119,6(7)	C(96)-C(119)-C(115)	121,0(7)
C(64)-C(107)-C(92)	108,9(7)	C(105)-C(108)-C(112)	119,8(8)	C(97)-C(63)-C(103)	119,5(7)
C(65)-C(77)-C(100)	108,9(7)	C(105)-C(108)-C(70)	119,5(8)	C(97)-C(63)-C(70)	119,2(7)
C(65)-C(98)-C(105)	105,9(7)	C(106)-C(113)-C(116)	119,6(8)	C(98)-C(87)-C(62)	119,4(8)
C(66)-C(87)-C(62)	108,8(6)	C(106)-C(113)-C(96)	119,6(7)	C(98)-C(87)-C(66)	120,7(7)
C(67)-C(110)-C(111)	109,4(7)	C(107)-C(81)-C(106)	119,0(7)	C(99)-C(75)-C(69)	119,8(7)
C(68)-C(97)-C(75)	107,8(6)	C(107)-C(81)-C(73)	119,5(7)	C(99)-C(75)-C(97)	120,3(6)
C(69)-C(61)-C(68)	108,8(6)	C(108)-C(105)-C(100)	119,3(8)	C(61)-C(90)-C(104)	120,4(6)
C(70)-C(63)-C(103)	109,1(7)	C(108)-C(105)-C(98)	119,5(7)	C(61)-C(90)-C(88)	119,7(6)
C(72)-C(76)-C(84)	108,9(6)	C(109)-C(104)-C(89)	119,3(7)	C(62)-C(70)-C(108)	120,1(7)
C(72)-C(80)-C(74)	108,4(6)	C(109)-C(104)-C(90)	120,0(7)	C(62)-C(70)-C(63)	120,5(7)
C(73)-C(81)-C(106)	109,2(7)	C(110)-C(83)-C(114)	119,6(8)	C(63)-C(97)-C(68)	121,1(7)
C(74)-C(84)-C(76)	107,7(6)	C(110)-C(83)-C(94)	119,1(7)	C(63)-C(97)-C(75)	119,1(7)
C(76)-C(72)-C(80)	107,1(6)	C(111)-C(118)-C(116)	119,1(7)	C(64)-C(82)-C(88)	118,8(7)
C(77)-C(65)-C(98)	108,7(7)	C(111)-C(118)-C(86)	120,1(8)	C(64)-C(82)-C(89)	121,9(7)
C(78)-C(85)-C(92)	108,1(7)	C(112)-C(120)-C(117)	121,6(8)	C(65)-C(74)-C(80)	119,7(6)
C(81)-C(73)-C(71)	106,7(6)	C(112)-C(120)-C(94)	118,8(8)	C(65)-C(74)-C(84)	120,3(7)
C(82)-C(89)-C(104)	108,0(6)	C(113)-C(106)-C(81)	120,3(7)	C(66)-C(80)-C(72)	119,9(6)
C(83)-C(114)-C(117)	106,8(7)	C(113)-C(106)-C(95)	120,6(8)	C(66)-C(80)-C(74)	119,9(7)
C(83)-C(94)-C(120)	108,8(7)	C(114)-C(86)-C(118)	120,4(8)	C(67)-C(77)-C(100)	119,2(7)
C(84)-C(74)-C(80)	107,8(6)	C(114)-C(86)-C(96)	120,5(8)	C(67)-C(77)-C(65)	118,9(7)
C(85)-C(78)-C(64)	108,5(6)	C(115)-C(117)-C(114)	118,4(8)	C(68)-C(93)-C(109)	120,9(7)
C(86)-C(118)-C(116)	109,1(7)	C(115)-C(117)-C(120)	120,6(8)	C(68)-C(93)-C(62)	119,0(7)
C(87)-C(62)-C(93)	106,7(7)	C(116)-C(92)-C(107)	120,4(7)	C(69)-C(71)-C(73)	118,8(6)
C(87)-C(66)-C(109)	107,7(7)	C(116)-C(92)-C(85)	120,0(7)	C(69)-C(71)-C(95)	120,3(6)
C(88)-C(90)-C(104)	108,1(6)	C(117)-C(115)-C(101)	118,3(9)	C(70)-C(62)-C(87)	120,8(7)
C(89)-C(82)-C(88)	108,0(6)	C(117)-C(115)-C(119)	120,8(8)	C(70)-C(62)-C(93)	120,4(7)
C(90)-C(104)-C(89)	107,7(6)	C(118)-C(111)-C(110)	119,9(7)	C(71)-C(69)-C(61)	121,0(6)
C(90)-C(88)-C(82)	108,3(6)	C(118)-C(111)-C(91)	120,5(7)	C(71)-C(69)-C(75)	119,8(6)
C(91)-C(111)-C(110)	107,4(7)	C(119)-C(96)-C(113)	121,0(7)	C(72)-C(89)-C(104)	120,9(7)
C(91)-C(79)-C(67)	107,6(6)	C(119)-C(96)-C(86)	118,3(8)	C(72)-C(89)-C(82)	119,1(7)
C(93)-C(109)-C(66)	108,8(7)	C(120)-C(112)-C(103)	118,0(8)	C(73)-C(88)-C(82)	119,2(7)
C(94)-C(83)-C(114)	108,7(7)	C(120)-C(112)-C(108)	121,9(7)	C(73)-C(88)-C(90)	120,0(6)
C(95)-C(106)-C(81)	107,2(7)	C(83)-C(110)-C(111)	119,2(7)	C(74)-C(65)-C(77)	120,5(6)
C(95)-C(71)-C(73)	108,9(6)	C(83)-C(110)-C(67)	120,1(7)	C(74)-C(65)-C(98)	119,2(7)
C(96)-C(113)-C(116)	109,2(7)	C(84)-C(79)-C(67)	119,6(7)	C(75)-C(99)-C(101)	120,8(8)
C(97)-C(68)-C(61)	108,6(6)	C(84)-C(79)-C(91)	120,8(7)	C(75)-C(99)-C(102)	119,7(7)
C(97)-C(75)-C(69)	107,4(6)	C(85)-C(91)-C(111)	119,8(7)	C(76)-C(78)-C(64)	119,0(7)
C(99)-C(101)-C(115)	106,9(8)	C(85)-C(91)-C(79)	118,7(7)	C(76)-C(78)-C(85)	120,9(7)
C(99)-C(102)-C(119)	107,9(7)	C(86)-C(114)-C(117)	121,0(7)	C(77)-C(67)-C(110)	120,9(7)
C(100)-C(105)-C(98)	109,7(7)	C(86)-C(114)-C(83)	120,7(7)	C(77)-C(67)-C(79)	120,7(7)
C(102)-C(99)-C(101)	108,0(7)	C(87)-C(98)-C(105)	120,7(7)	C(78)-C(76)-C(72)	120,0(6)
C(105)-C(100)-C(77)	106,7(7)	C(87)-C(98)-C(65)	120,3(7)	C(78)-C(76)-C(84)	119,0(7)
C(106)-C(95)-C(71)	108,0(6)	C(88)-C(73)-C(71)	120,7(6)	C(79)-C(84)-C(74)	119,9(7)
C(107)-C(64)-C(78)	106,9(6)	C(88)-C(73)-C(81)	121,4(7)	C(79)-C(84)-C(76)	120,0(7)
C(107)-C(92)-C(85)	107,6(7)	C(89)-C(72)-C(76)	121,1(7)	C(80)-C(66)-C(109)	120,5(7)
C(108)-C(112)-C(103)	107,3(7)	C(89)-C(72)-C(80)	119,6(7)	C(80)-C(66)-C(87)	120,2(7)
C(109)-C(93)-C(62)	107,8(6)	C(90)-C(61)-C(68)	119,4(6)	C(81)-C(107)-C(64)	119,2(7)
C(110)-C(67)-C(79)	106,7(7)	C(90)-C(61)-C(69)	119,8(6)	C(81)-C(107)-C(92)	120,1(7)
C(111)-C(91)-C(79)	109,0(7)	C(91)-C(85)-C(78)	120,7(7)	C(82)-C(64)-C(107)	121,9(7)
C(112)-C(108)-C(70)	109,0(7)	C(91)-C(85)-C(92)	119,7(7)	C(82)-C(64)-C(78)	118,9(6)

**Tabelle D.13:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ), isotrope ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) der Schwefelatome in  $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$ .

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
S(1)	9135(2)	7332(1)	8559(1)	25(1)	14(1)	27(1)	30(1)	8(1)	-5(1)	-3(1)
S(2)	9674(2)	7428(1)	9208(1)	25(1)	26(1)	20(1)	27(1)	0(1)	2(1)	-4(1)
S(3)	10325(2)	6087(1)	9513(1)	20(1)	18(1)	23(1)	20(1)	3(1)	1(1)	-7(1)
S(4)	12371(2)	5792(1)	9436(1)	21(1)	16(1)	24(1)	22(1)	2(1)	-6(1)	-4(1)
S(5)	12952(2)	4873(1)	8927(1)	22(1)	19(1)	18(1)	25(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
S(6)	13328(2)	5618(1)	8304(1)	26(1)	21(1)	26(1)	28(1)	3(1)	5(1)	-3(1)
S(7)	11631(2)	6038(1)	7948(1)	26(1)	31(1)	26(1)	22(1)	-3(1)	-1(1)	-11(1)
S(8)	10757(2)	7400(1)	8098(1)	21(1)	21(1)	19(1)	22(1)	9(1)	-6(1)	-4(1)
S(9)	5578(2)	6459(1)	8926(1)	28(1)	37(1)	22(1)	25(1)	-5(1)	2(1)	-5(1)
S(10)	4157(2)	7701(1)	8815(1)	26(1)	31(1)	26(1)	21(1)	2(1)	-8(1)	-8(1)
S(11)	5161(2)	8758(1)	8743(1)	22(1)	28(1)	21(1)	16(1)	5(1)	-5(1)	-4(1)
S(12)	4783(2)	9394(1)	9356(1)	23(1)	18(1)	26(1)	25(1)	-6(1)	-4(1)	1(1)
S(13)	6423(2)	8870(1)	9733(1)	21(1)	17(1)	25(1)	23(1)	3(1)	-5(1)	-8(1)
S(14)	6061(2)	7777(1)	10180(1)	22(1)	21(1)	32(1)	17(1)	4(1)	-4(1)	-13(1)
S(15)	6959(2)	6524(1)	9906(1)	25(1)	17(1)	24(1)	33(1)	9(1)	-8(1)	-5(1)
S(16)	5495(2)	6068(1)	9625(1)	24(1)	21(1)	20(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	-8(1)
S(17)	4875(2)	7245(1)	4242(1)	25(1)	30(1)	23(1)	25(1)	-4(1)	0(1)	-10(1)
S(18)	5487(2)	5857(1)	4488(1)	23(1)	21(1)	27(1)	20(1)	4(1)	1(1)	-11(1)
S(19)	7493(2)	5463(1)	4309(1)	27(1)	17(1)	42(1)	23(1)	13(1)	-9(1)	-12(1)
S(20)	7748(2)	4687(1)	3746(1)	24(1)	14(1)	17(1)	38(1)	8(1)	3(1)	-2(1)
S(21)	7980(2)	5517(1)	3147(1)	22(1)	14(1)	25(1)	26(1)	5(1)	0(1)	-6(1)
S(22)	6142(2)	6024(1)	2881(1)	23(1)	21(1)	25(1)	23(1)	-2(1)	-4(1)	-6(1)
S(23)	5441(2)	7359(1)	3093(1)	23(1)	28(1)	16(1)	24(1)	6(1)	-8(1)	-4(1)
S(24)	4010(2)	7280(1)	3628(1)	24(1)	18(1)	22(1)	30(1)	-1(1)	-5(1)	0(1)
S(25)	11601(2)	8524(1)	4740(1)	23(1)	23(1)	24(1)	24(1)	5(1)	-6(1)	-14(1)
S(26)	9743(2)	9126(1)	4501(1)	20(1)	21(1)	19(1)	19(1)	2(1)	0(1)	-5(1)
S(27)	9844(2)	8797(1)	3823(1)	19(1)	20(1)	18(1)	17(1)	6(1)	-1(1)	-4(1)
S(28)	8787(2)	7782(1)	3828(1)	21(1)	13(1)	24(1)	23(1)	3(1)	-5(1)	-3(1)
S(29)	10151(2)	6503(1)	3808(1)	19(1)	19(1)	21(1)	17(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
S(30)	10393(2)	5933(1)	4481(1)	19(1)	18(1)	19(1)	19(1)	5(1)	-2(1)	-8(1)
S(31)	12138(2)	6200(1)	4648(1)	20(1)	13(1)	21(1)	24(1)	5(1)	-4(1)	-4(1)
S(32)	11600(2)	7241(1)	5098(1)	21(1)	22(1)	26(1)	17(1)	5(1)	-5(1)	-12(1)

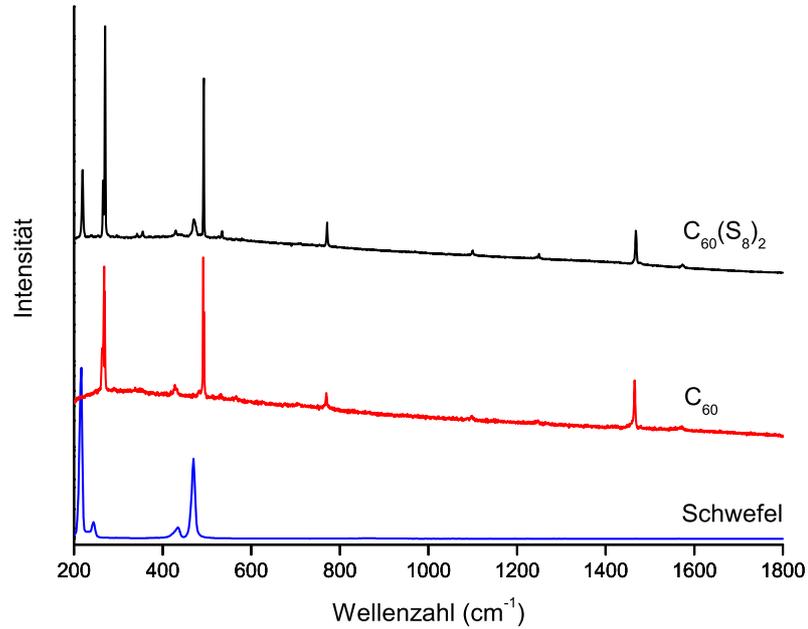
**Tabelle D.14:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ), isotrope ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) der Kohlenstoffatome in  $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$ .

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	13745(6)	6800(5)	10858(2)	20(1)	13(3)	24(3)	21(3)	-1(3)	4(2)	-3(2)
C(2)	8026(6)	7404(5)	11067(2)	20(1)	13(3)	25(3)	23(3)	-2(3)	-3(2)	-9(2)
C(3)	7999(6)	6957(5)	11508(2)	21(1)	14(3)	26(3)	24(3)	3(3)	1(2)	-8(3)
C(4)	10051(7)	5768(5)	11298(2)	21(1)	21(3)	17(3)	26(3)	0(3)	-2(3)	-7(3)
C(5)	13981(7)	8315(5)	11104(2)	24(1)	18(3)	35(4)	23(3)	5(3)	-4(3)	-15(3)
C(6)	12953(7)	7279(5)	10508(2)	22(1)	23(3)	28(4)	13(3)	-2(3)	4(2)	-6(3)
C(7)	7648(6)	7510(5)	11909(2)	20(1)	12(3)	25(3)	23(3)	4(3)	-2(2)	-5(2)
C(8)	9032(7)	6120(5)	11633(2)	21(1)	20(3)	15(3)	29(3)	4(3)	1(3)	-10(2)
C(9)	9817(7)	8848(5)	12601(2)	26(2)	26(4)	34(4)	18(3)	-8(3)	-1(3)	-4(3)
C(10)	14280(7)	7326(5)	11165(2)	20(1)	17(3)	30(4)	14(3)	2(3)	1(2)	-8(3)
C(11)	11778(7)	6967(5)	10415(2)	20(1)	20(3)	30(4)	11(3)	-5(2)	3(2)	-8(3)
C(12)	11700(7)	5475(5)	11885(2)	20(1)	18(3)	15(3)	26(3)	7(2)	2(3)	-4(2)
C(13)	10860(7)	8010(5)	12724(2)	24(1)	28(4)	34(4)	9(3)	-5(3)	-2(2)	-6(3)
C(14)	8670(7)	8536(5)	12511(2)	23(1)	23(3)	30(4)	13(3)	-3(3)	2(2)	-1(3)
C(15)	13640(7)	8863(5)	11510(3)	24(1)	15(3)	28(4)	31(4)	-1(3)	-3(3)	-12(3)
C(16)	14259(6)	6859(5)	11632(2)	20(1)	13(3)	24(3)	20(3)	4(3)	-2(2)	0(2)
C(17)	13926(6)	7389(5)	12017(2)	23(1)	14(3)	33(4)	21(3)	1(3)	-10(2)	-2(3)
C(18)	12187(7)	7972(6)	12571(2)	26(2)	23(3)	41(4)	16(3)	-5(3)	-9(3)	-7(3)
C(19)	8216(7)	9792(5)	11884(2)	23(1)	16(3)	24(3)	25(3)	-3(3)	-2(3)	2(3)
C(20)	12545(7)	8769(5)	12300(2)	23(1)	21(3)	31(4)	21(3)	-6(3)	-5(3)	-11(3)
C(21)	9093(7)	7036(5)	10719(2)	22(1)	21(3)	31(4)	19(3)	-7(3)	-1(2)	-16(3)
C(22)	9328(7)	6164(5)	12102(2)	22(1)	15(3)	20(3)	29(4)	7(3)	4(3)	-7(2)
C(23)	10629(7)	5841(5)	12234(2)	21(1)	22(3)	22(3)	17(3)	12(2)	-3(2)	-5(3)
C(24)	11142(7)	6372(5)	12533(2)	23(1)	22(3)	33(4)	14(3)	9(3)	-1(2)	-10(3)
C(25)	10462(7)	9441(5)	10484(2)	24(1)	29(4)	24(3)	19(3)	14(3)	-11(3)	-10(3)
C(26)	12589(7)	9693(5)	11390(3)	26(2)	22(3)	18(3)	42(4)	0(3)	-8(3)	-12(3)
C(27)	13714(6)	6036(5)	11610(2)	20(1)	9(3)	17(3)	28(3)	6(3)	-3(2)	4(2)
C(28)	11580(8)	10040(5)	11719(3)	26(2)	30(4)	15(3)	36(4)	-4(3)	-6(3)	-9(3)
C(29)	12273(7)	5713(5)	11045(2)	20(1)	21(3)	15(3)	22(3)	0(2)	4(3)	-3(2)
C(30)	7720(6)	8422(5)	11000(2)	20(1)	12(3)	29(4)	19(3)	7(3)	-9(2)	-7(3)
C(31)	10966(7)	9985(5)	10789(3)	25(2)	27(4)	16(3)	33(4)	8(3)	-4(3)	-8(3)
C(32)	12285(7)	9665(5)	10913(3)	25(2)	25(4)	19(3)	32(4)	11(3)	-1(3)	-14(3)
C(33)	12880(7)	5782(5)	11982(2)	21(1)	20(3)	14(3)	26(3)	9(2)	-5(3)	-1(2)
C(34)	9914(7)	10339(5)	11132(3)	27(2)	27(4)	12(3)	41(4)	4(3)	-5(3)	-4(3)
C(35)	13022(7)	7120(5)	12402(2)	22(1)	20(3)	30(4)	14(3)	6(3)	-11(2)	-2(3)
C(36)	7370(6)	8957(5)	11386(2)	19(1)	9(3)	18(3)	26(3)	4(2)	-6(2)	3(2)
C(37)	11542(8)	9568(5)	12184(3)	28(2)	35(4)	23(3)	29(4)	-11(3)	-4(3)	-12(3)
C(38)	13413(7)	6000(5)	11138(2)	22(1)	16(3)	21(3)	26(3)	-2(3)	6(3)	1(2)
C(39)	10086(7)	6232(5)	10838(2)	22(1)	22(3)	21(3)	24(3)	-7(3)	-1(3)	-9(3)
C(40)	11274(6)	8642(5)	10310(2)	21(1)	15(3)	39(4)	10(3)	7(3)	-2(2)	-12(3)
C(41)	10743(7)	7808(5)	10295(2)	21(1)	22(3)	33(4)	8(3)	3(2)	-3(2)	-9(3)
C(42)	9416(7)	7845(5)	10440(2)	20(1)	24(3)	31(4)	7(3)	6(2)	-8(2)	-11(3)
C(43)	7910(7)	9766(5)	11405(3)	23(1)	16(3)	16(3)	34(4)	1(3)	-8(3)	5(2)
C(44)	13134(7)	8811(5)	10736(2)	23(1)	17(3)	30(4)	22(3)	9(3)	1(3)	-13(3)
C(45)	8581(7)	8689(5)	10615(2)	23(1)	23(3)	29(4)	16(3)	11(3)	-13(3)	-7(3)
C(46)	8736(7)	10032(5)	11039(3)	24(1)	24(3)	13(3)	30(4)	9(3)	-10(3)	3(3)
C(47)	8484(7)	7010(5)	12279(2)	21(1)	18(3)	25(3)	19(3)	6(3)	5(2)	-9(3)
C(48)	12541(7)	6329(5)	12377(2)	23(1)	21(3)	26(3)	15(3)	10(3)	-10(2)	5(3)
C(49)	11449(7)	6207(5)	10675(2)	20(1)	20(3)	19(3)	22(3)	-8(3)	-1(2)	-5(2)
C(50)	9090(7)	9485(5)	10636(2)	24(1)	26(4)	20(3)	19(3)	13(3)	-6(3)	2(3)
C(51)	11412(7)	5443(4)	11431(3)	21(1)	17(3)	9(3)	36(4)	1(3)	5(3)	-4(2)
C(52)	12645(7)	8298(5)	10445(2)	24(1)	28(4)	33(4)	13(3)	5(3)	5(3)	-13(3)
C(53)	10193(7)	10370(4)	11585(3)	24(1)	27(4)	10(3)	37(4)	2(3)	-2(3)	-7(3)
C(54)	8957(7)	7525(5)	12571(2)	23(1)	22(3)	26(3)	17(3)	0(3)	5(2)	-3(3)
C(55)	10331(7)	7191(5)	12704(2)	24(1)	25(3)	37(4)	7(3)	9(3)	-2(2)	-6(3)
C(56)	9325(7)	10102(5)	11972(3)	26(2)	27(4)	17(3)	31(4)	-8(3)	-3(3)	3(3)
C(57)	7347(6)	8486(5)	11850(2)	22(1)	11(3)	27(3)	25(3)	-2(3)	2(2)	-2(2)
C(58)	13620(7)	8408(5)	11953(2)	23(1)	18(3)	28(4)	26(3)	-4(3)	-9(3)	-6(3)
C(59)	10174(7)	9607(5)	12338(2)	22(1)	20(3)	21(3)	26(3)	-10(3)	-6(3)	-2(3)
C(60)	7866(6)	9012(5)	12160(2)	22(1)	13(3)	23(3)	28(4)	-11(3)	4(3)	3(2)

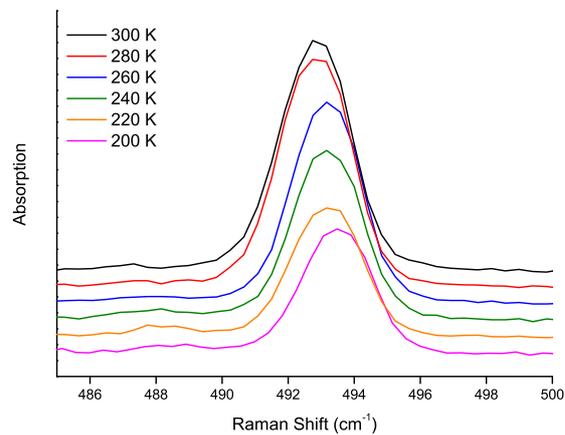
**Tabelle D.15:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ), isotrope ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) der Kohlenstoffatome in  $\text{C}_{60}(\text{S}_8)_2$  (Fortsetzung).

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(61)	9053(7)	6484(5)	5979(2)	21(1)	16(3)	20(3)	27(3)	-4(3)	6(3)	-3(2)
C(62)	6495(7)	5557(5)	6723(3)	30(2)	20(3)	11(3)	57(5)	15(3)	2(3)	-5(3)
C(63)	7964(7)	6132(6)	7177(3)	30(2)	23(4)	34(4)	24(4)	20(3)	-7(3)	3(3)
C(64)	6035(7)	8941(5)	5280(2)	22(1)	23(2)	23(2)	17(2)	8(2)	-2(2)	-8(2)
C(65)	3170(6)	7177(5)	6615(3)	23(1)	9(3)	20(3)	39(4)	7(3)	2(3)	-7(2)
C(66)	5258(7)	6054(5)	6064(3)	29(2)	12(3)	20(3)	60(5)	-13(3)	0(3)	-11(3)
C(67)	2658(7)	8859(5)	6729(3)	27(2)	9(3)	33(4)	35(4)	-8(3)	-1(3)	6(3)
C(68)	8604(6)	5872(4)	6350(3)	20(1)	9(3)	12(3)	34(4)	0(3)	2(2)	3(2)
C(69)	9592(6)	7154(5)	6181(2)	19(1)	7(3)	24(3)	23(3)	1(3)	1(2)	-2(2)
C(70)	6760(8)	5823(5)	7139(3)	33(2)	24(4)	28(4)	37(4)	25(3)	-3(3)	1(3)
C(71)	9387(6)	8079(5)	5993(2)	20(1)	10(3)	27(3)	24(3)	2(3)	2(2)	-10(2)
C(72)	4797(7)	7405(6)	5476(2)	27(2)	27(4)	43(4)	19(3)	-8(3)	-5(3)	-18(3)
C(73)	8614(7)	8368(5)	5586(2)	24(1)	20(3)	31(4)	19(3)	6(3)	7(3)	-13(3)
C(74)	3267(6)	7374(5)	6133(3)	22(1)	11(3)	21(3)	37(4)	6(3)	-7(3)	-10(2)
C(75)	9491(6)	6947(5)	6689(2)	22(1)	4(3)	33(4)	23(3)	1(3)	-5(2)	3(2)
C(76)	4003(7)	8353(6)	5530(2)	24(2)	15(3)	41(4)	18(3)	7(3)	-12(2)	-10(3)
C(77)	2849(7)	7937(6)	6923(3)	29(2)	9(3)	41(4)	32(4)	0(3)	7(3)	-4(3)
C(78)	4600(7)	9120(5)	5438(2)	26(2)	23(3)	33(4)	20(3)	12(3)	-8(3)	-6(3)
C(79)	2762(7)	9068(5)	6221(3)	25(2)	15(3)	23(3)	32(4)	0(3)	-10(3)	8(3)
C(80)	4342(7)	6797(5)	5851(3)	22(1)	14(3)	23(3)	35(4)	-5(3)	-6(3)	-12(3)
C(81)	7856(8)	9316(5)	5636(3)	29(2)	34(4)	26(4)	28(4)	11(3)	3(3)	-17(3)
C(82)	6750(7)	8027(5)	5234(2)	24(1)	28(4)	35(4)	9(3)	5(3)	0(2)	-14(3)
C(83)	3943(7)	9260(6)	7317(3)	30(2)	22(3)	36(4)	28(4)	-15(3)	5(3)	2(3)
C(84)	3059(7)	8337(5)	5933(2)	23(1)	16(3)	30(4)	25(3)	3(3)	-6(3)	-7(3)
C(85)	4291(7)	9870(5)	5733(3)	26(2)	28(4)	22(3)	24(3)	16(3)	-13(3)	-2(3)
C(86)	5587(8)	10145(6)	6992(3)	34(2)	31(4)	28(4)	44(5)	-17(3)	-6(3)	-2(3)
C(87)	5151(7)	8555(5)	6558(3)	28(2)	22(3)	16(3)	46(5)	7(3)	1(3)	-12(3)
C(88)	8101(7)	7733(5)	5388(2)	22(1)	19(3)	33(4)	12(3)	1(3)	2(2)	-7(3)
C(89)	6134(8)	7237(6)	5333(2)	26(2)	29(4)	37(4)	17(3)	-7(3)	-2(3)	-13(3)
C(90)	8317(7)	6767(5)	5589(2)	21(1)	17(3)	27(3)	20(3)	-10(3)	5(2)	-4(3)
C(91)	3382(7)	9863(5)	6123(3)	27(2)	19(3)	17(3)	39(4)	3(3)	-12(3)	9(3)
C(92)	5509(8)	10180(5)	5767(3)	30(2)	34(4)	11(3)	41(4)	15(3)	-7(3)	-4(3)
C(93)	7435(7)	5576(5)	6313(3)	25(2)	14(3)	14(3)	45(4)	-6(3)	2(3)	1(2)
C(94)	4147(8)	8304(6)	7517(3)	31(2)	25(4)	47(5)	17(3)	-4(3)	7(3)	-6(3)
C(95)	9075(7)	8842(5)	6295(3)	25(1)	16(3)	24(3)	37(4)	0(3)	-7(3)	-11(3)
C(96)	7004(8)	9981(5)	6832(3)	31(2)	25(4)	27(4)	47(5)	-19(3)	-3(3)	-9(3)
C(97)	8862(6)	6148(5)	6787(2)	22(1)	10(3)	21(3)	29(4)	7(3)	-6(2)	6(2)
C(98)	4138(7)	6385(5)	6828(3)	27(2)	12(3)	24(3)	43(4)	19(3)	1(3)	-8(3)
C(99)	9183(7)	7673(6)	6974(3)	29(2)	16(3)	47(5)	25(4)	-1(3)	-13(3)	-5(3)
C(100)	3626(7)	7645(6)	7329(3)	32(2)	22(4)	36(4)	31(4)	2(3)	16(3)	-3(3)
C(101)	8245(7)	7661(7)	7382(3)	34(2)	19(3)	61(5)	17(3)	-3(3)	-12(3)	4(3)
C(102)	8985(7)	8640(6)	6772(3)	28(2)	18(3)	32(4)	38(4)	-5(3)	-13(3)	-7(3)
C(103)	7662(7)	6904(6)	7474(2)	32(2)	21(4)	51(5)	13(3)	8(3)	-9(3)	10(3)
C(104)	7108(7)	6450(5)	5553(3)	26(2)	19(3)	33(4)	27(4)	-15(3)	1(3)	-7(3)
C(105)	4405(7)	6690(6)	7272(3)	32(2)	22(4)	37(4)	31(4)	17(3)	9(3)	-8(3)
C(106)	8119(8)	9615(5)	6077(3)	28(2)	28(4)	18(3)	42(4)	6(3)	-11(3)	-12(3)
C(107)	6569(8)	9600(5)	5487(3)	28(2)	35(4)	26(4)	23(3)	16(3)	-6(3)	-15(3)
C(108)	5689(8)	6411(6)	7424(3)	34(2)	34(4)	38(4)	21(4)	24(3)	2(3)	-5(3)
C(109)	6670(7)	5876(5)	5913(3)	29(2)	25(4)	21(3)	42(4)	-14(3)	1(3)	-7(3)
C(110)	3215(7)	9532(5)	6927(3)	26(2)	14(3)	27(4)	32(4)	-10(3)	-2(3)	11(3)
C(111)	3665(7)	10147(5)	6555(3)	28(2)	21(3)	20(3)	39(4)	-8(3)	-4(3)	6(3)
C(112)	6228(8)	7070(6)	7634(2)	33(2)	31(4)	51(5)	8(3)	10(3)	-4(3)	0(3)
C(113)	7097(8)	10168(5)	6343(3)	32(2)	25(4)	20(3)	56(5)	-6(3)	-7(3)	-12(3)
C(114)	5170(7)	9577(6)	7342(3)	32(2)	22(4)	40(4)	30(4)	-22(3)	-3(3)	6(3)
C(115)	7474(8)	8631(7)	7422(3)	36(2)	31(4)	54(5)	25(4)	-19(4)	-15(3)	-2(4)
C(116)	5766(7)	10455(5)	6180(3)	29(2)	23(4)	12(3)	52(5)	4(3)	-5(3)	-4(3)
C(117)	6133(9)	8782(6)	7574(3)	35(2)	39(4)	48(5)	22(4)	-14(3)	-1(3)	-12(4)
C(118)	4842(8)	10439(5)	6588(3)	32(2)	35(4)	11(3)	48(5)	-4(3)	-13(4)	2(3)
C(119)	7915(8)	9225(6)	7053(3)	30(2)	27(4)	35(4)	34(4)	-13(3)	-12(3)	-10(3)
C(120)	5510(8)	7996(6)	7682(2)	35(2)	37(4)	54(5)	4(3)	-3(3)	3(3)	5(4)

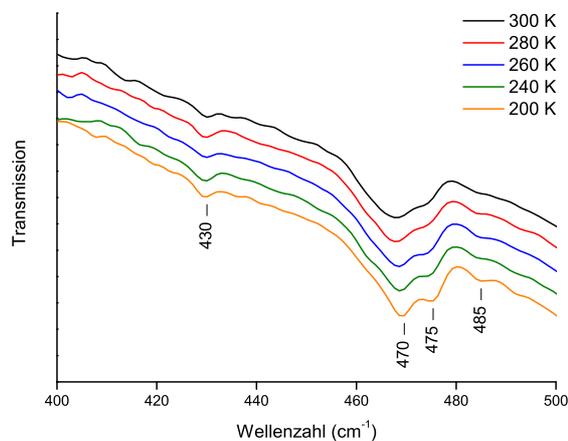
## D.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen



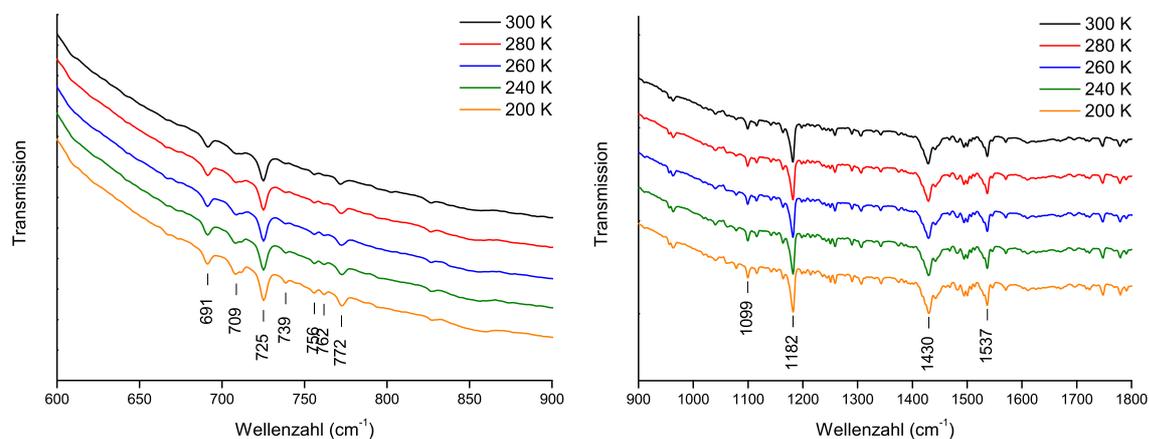
**Abbildung D.5:** Raman-Spektren der Edukte,  $C_{60}$  und Schwefel ( $S_8$ ), und des Produkts  $\beta$ - $C_{60}(S_8)_2$  bei Raumtemperatur (Anregungswellenlänge  $\lambda = 784,7$  nm).



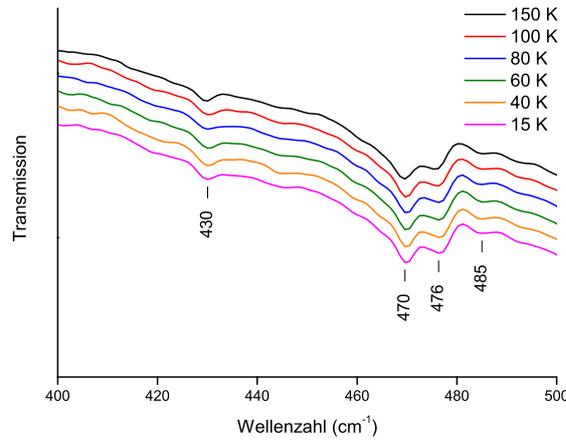
**Abbildung D.6:** Raman-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$ . Shift der  $A_g(1)$ -Mode in Abhängigkeit der Temperatur (Anregungswellenlänge  $\lambda = 514,5$  nm; die Intensitäten sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben).



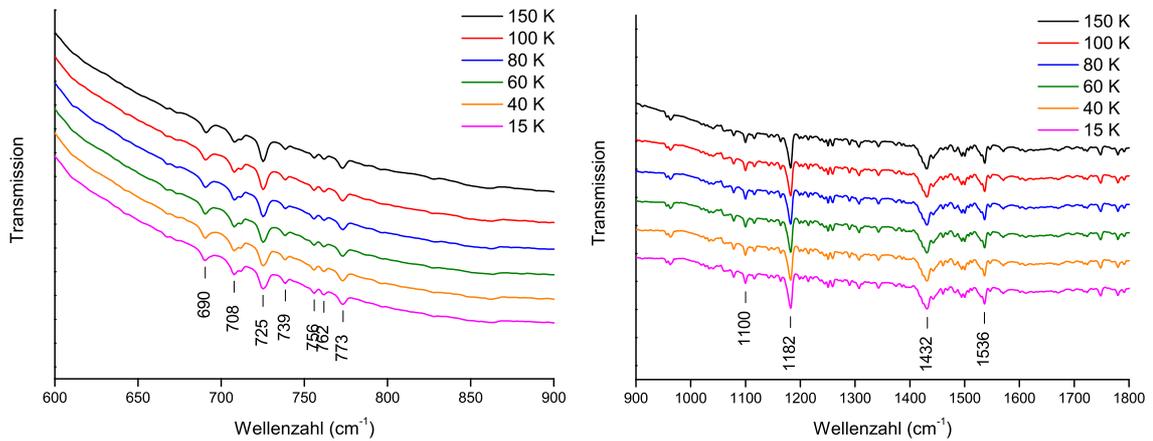
**Abbildung D.7:** Infrarot-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $500\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Temperatur, 300 K und 200 K (Die Transmissionen sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben).



**Abbildung D.8:** Infrarot-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  zwischen  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  (links) und zwischen  $900\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur, 300 K und 200 K (Die Transmissionen sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben).



**Abbildung D.9:** Infrarot-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $500\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Temperatur, 150 K und 15 K (Die Transmissionen sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben).



**Abbildung D.10:** Infrarot-Spektren von  $C_{60}(S_8)_2$  zwischen  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  (links) und zwischen  $900\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur, 150 K und 15 K (Die Transmissionen sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben).

## E Verwendete Gase, Trocknungsmittel und Chemikalien

### Verwendete Gase

Gas	Vertrieb, Hersteller
Helium 4.6	Westfalen AG, Münster
Stickstoff 5.0	Westfalen AG, Münster
Argon 4.6	Air-Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf

### Verwendete Trocknungsmittel

	Vertrieb, Hersteller
Blaugel	Merck, Darmstadt
Kalilauge	Acros Organics, Geel, Belgien
Molekularsieb 0,3 nm	Merck, Darmstadt
Phosphorpentoxid, Sicapent <sup>®</sup>	Merck, Darmstadt
Titanschwamm	Deutsche Titan GbmH, Essen

### Verwendete Chemikalien

	Vertrieb, Hersteller
1,2,4-Trichlorbenzol, > 98 %	Merck, Darmstadt
1,2,4-Trichlorbenzol für HPLC Lichrosolv	Merck, Darmstadt VWR, Bruchsal
1,1,2,2-Tetrachlorethan, 98 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen
4-Bromphenol, 99 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen
Anisol, 99 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen
Benzol, mind. 99,7 % P.A.	Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe
C <sub>60</sub> , 99,9+ %	MER, Tucson, Arizona, USA
Chlomoform	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen
Cyanurchlorid, 99 %	Acros Organics,
Dibrommethan	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen
Hexan, 95+ %, HPLC grade	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen
Schwefel, sublimiert	Acros Organics, Geel, Belgien
Schwefelkohlenstoff, pro analysi	Merck KGaA, Darmstadt
Toluol, HPLC-Reinheit, ROTISOLV®	Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe
o-Xylol, 99 %	Acros Organics, Geel, Belgien
m-Xylol, reinst, > 99 %	Merck, Darmstadt
p-Xylol, > 99 %	Merck, Darmstadt
Xylol, reinst, 97,5 %	Merck, Darmstadt
Pyridin p.a.	Merck, Darmstadt

# F Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht . . .

- Karin Bucher, Jens Mende, Michael Mehring, Martin Jansen,  
„Isolation and Spectroscopic Characterization of Eu@C<sub>72</sub>“  
*Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* , in Druck.

. . . sind eingereicht . . .

- Karin Bucher, Lars Epple, Martin Jansen,  
„Isolation and Characterization of New Endohedral Fullerenes M@C<sub>72</sub>  
(M = Yb, Sr, Ca)“  
*Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* , eingereicht.
- Karin Bucher, Lars Epple, Jens Mende, Michael Mehring, Martin Jansen,  
„Synthesis, Isolation and Characterization of New Endohedral Fullerenes M@C<sub>72</sub>  
(M = Eu, Sr, Yb)“  
*Phys. Stat. Sol.*, eingereicht.

. . . oder in Vorbereitung

- Karin Bucher, Eva-Maria Peters, Martin Jansen  
„Phase Transition in C<sub>60</sub>(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub> - The Crystal Structure of the Low-Temperature  
Modification“, in Vorbereitung.
- Karin Bucher, Martin Jansen  
„Accelerated Solvent Extraction of Fullerenes and endohedral Fullerenes from  
Carbon Soot“, in Vorbereitung.



# Curriculum Vitae

Name Karin Bucher  
Geburtsdatum 05. Dezember 1976  
Geburtsort Bad Waldsee  
Staatsangehörigkeit deutsch

## **Berufsausbildung**

1993–1995 Ausbildung zur Chemisch-technischen  
Assistentin, NTA Prof. Dr. Grübler, Isny

## **Berufstätigkeit**

08/1995–09/1997 Chemisch-technische Assistentin an der  
Universität Heidelberg, Heidelberg

09/1997–10/1999 Technische Assistentin bei der Firma  
Boehringer Ingelheim Pharma KG, Biberach/Riß

## **Studium**

10/1999–02/2003 Studium der Chemie, Schwerpunkt:  
Allgemeine Chemie, Fachhochschule Isny, Isny

08/2002–02/2003 Praxissemester und Anfertigung der Diplomarbeit an der  
School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, GB  
Thema: The Application of Tris-( $\alpha$ -methylbenzyl)amine  
as a Resolving Agent and Chiral Shift Reagent

## **Promotion**

03/2003–07/2006 Anfertigung der Dissertation am Max-Planck-  
Institut für Festkörperforschung, Stuttgart  
Thema: Extraktion und Isolierung neuer  
endohedralear Fullerene

Ich erkläre hiermit, dass ich unter Verwendung der im Literaturverzeichnis aufgeführten Quellen und unter fachlicher Betreuung diese Dissertation selbständig angefertigt habe.

Karin Bucher