



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5751

**Darstellung und  
Charakterisierung  
endohedraler  
Metallofullerene**

**D. Fuchs**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

März 1996

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**  
**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 5751**

**Darstellung und Charakterisierung**  
**endohedralear Metallofullerene**

*Dirk Fuchs*

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

**Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)**  
**genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**  
**1996**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

# Darstellung und Charakterisierung endohedraler Metallofullerene

Die Präparation endohedraler Metallofullerene, die bislang außerordentlich arbeits- und zeitintensiv war, konnte durch gezielte Verbesserungen erheblich effizienter durchgeführt werden. Die Entwicklung eines neuen Extraktionsverfahrens, das eine, bzgl. den bisher üblichen Verfahren, selektive Separation polarer endohedraler Metallofullerene vom Fulleren-Ruß erlaubt, und der Einsatz spezieller Chromatographie-Säulen ermöglichen eine wesentlich schnellere Isolation dieser Fullerene. Ein markanter Fortschritt wurde durch die Entdeckung der katalytischen Wirkung verschiedener B-Verbindungen auf die Ausbeute endohedraler Fullerene bei der Koverdampfung erreicht. Die Produktion präparativer Substanz-Mengen (mg-Bereich) konnte somit erheblich beschleunigt werden, was eine bessere Charakterisierung der endohedralen Fullerene ermöglichte.

Aus dem Retentionsverhalten der  $M@C_{82}$  ( $M = Y, La, Ce$  und  $Gd$ ), sowohl bzgl. undotierter Fullerene wie auch im Vergleich zu Trennphasen unterschiedlicher Polarität, konnte deren polarer Charakter gezeigt werden, der sich unmittelbar im Elutionsverhalten dieser Fullerene widerspiegelt. Mit Hilfe einer Modellrechnung war im Einzelnen sogar eine Aussage über die Größenordnung und den Trend der effektiven Dipolmomente möglich. Eine direkte experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes von  $La@C_{82}$  (in  $CS_2$ ) konnte erstmalig mittels der DK-Meßmethode durchgeführt werden. Die Größe des gemessenen Dipolmomentes ist konsistent mit den Ergebnissen aus der Retentionszeit-Studie. Der beobachtete Trendverlauf der Dipolmomente von  $M@C_{82}$  bezüglich des Ionenradius des jeweiligen dotierten Metallions weist auf eine 6-fache Koordination des Kations mit einem gegenüberliegenden Kohlenstoff-Hexagon hin. Eine solche lokalisierte Position des Metallions an der Innenseite des  $C_{82}$ -Käfigs ist ebenfalls konsistent mit Ergebnissen aus EPR-Untersuchungen und macht einen thermisch aktivierten Hüpfprozess des Metallions innerhalb des Fulleren-Käfigs wie bei  $Sc_3@C_{82}$  und bei  $Sc_2@C_{84}$  eher unwahrscheinlich.

Die elektronische Struktur von  $M@C_{82}$  wurde mittels UV-vis-nIR Absorptionsspektroskopie untersucht. Die Spektren lassen eine auffallende Ähnlichkeit dieser Fullerene erkennen. Durch die Metall Dotierung von  $C_{82}$  beginnt der spektrale "onset" bei den  $M@C_{82}$  Fullerenen bereits bei 2300 nm (0,5 eV) im Gegensatz zu 900 nm (1,4 eV) bei undotiertem  $C_{82}$ . Trotzdem ist der nichtmetallische Charakter dieser Materialien klar erkenntlich. Ebenfalls zeigen alle  $M@C_{82}$  die gleichen starken Absorptionsbanden, was auf eine isoelektronische Struktur dieser Fullerene hindeutet.

An  $La@C_{82}$  und  $Y@C_{82}$  wurden ebenfalls schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt (FT-IR und Raman Spektroskopie). Die sehr starke Ähnlichkeit der Schwingungsspektren von  $La@C_{82}$  und  $Y@C_{82}$  zeigt, daß beide Moleküle die gleiche Fulleren-Käfig Struktur besitzen. Ein charakteristischer Unterschied zwischen den Raman Spektren der beiden Metallofullerene betrifft eine Mode bei  $164\text{ cm}^{-1}$  in  $La@C_{82}$ , die in  $Y@C_{82}$  bei  $186\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Die Größe der Wellenzahlen und die Richtung der Moden-Verschiebung deuten stark darauf hin, daß es sich hier um eine Metall-Käfig-Schwingung handelt.

Eine eindeutige strukturelle Charakterisierung der  $M@C_{82}$  fehlt weiterhin. Hier konnte lediglich im Falle von  $La@C_{82}$  die Kristall-Symmetrie mittels Elektronenbeugung anhand von sublimierten Filmen und der Pulver-Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Beide Experimente zeigen die Dominanz einer kubisch flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 15,7\text{ \AA}$ .

# Preparation and characterization of endohedral metallofullerenes

The successful preparation of endohedral metallofullerenes in amounts of mg's is strongly hampered by the fact that the commonly used procedure is extremely time consuming. We have dramatically changed this by several improvements. Firstly, the development of a new extraction scheme, based on a selective solubility of  $M@C_{82}$  and the use of special chromatographic columns allow a more rapid purification of these fullerenes. Further, significant advancement has been achieved by the discovery of the catalytic influence of various boron compounds on the yield of  $M@C_{82}$  during coevaporation. The production of macroscopic amounts of  $M@C_{82}$  (mg-scale) is now possible in a much shorter time thus opening the door to series of new investigations including the characterization of endohedral metallofullerenes.

Chromatographic retention relationships between endohedral metallofullerenes  $M@C_{82}$  ( $M = Y, La, Ce$  and  $Gd$ ) and a [2-(1-pyrenyl) ethyl]silyl-silica stationary phase were studied in detail and are discussed in comparison with those of empty fullerenes. The elution behavior of metallofullerenes reflects the polar nature of these molecules and allows a rough determination of dipole moments for these species. Furthermore for the first time the dipole moment of  $La@C_{82}$  was investigated by direct dipole moment measurements in solution ( $CS_2$ ). These results are consistent with those obtained from retention relationships. The dipole moments of  $M@C_{82}$  show a characteristic trend with respect to the ionic radius ( $M^{+3}_6$ ) of the doped metal and indicate that the metal is coordinated to a facing carbon hexagon. Such a fixed position at the inner side of the fullerene cage is also consistent with EPR-experiments and makes a thermal activated hopping process of the metal ion inside the fullerene cage as in the case of  $Sc_3@C_{82}$  and  $Sc_2@C_{82}$  improbable.

The electronic structure of  $M@C_{82}$  was studied by UV-vis-nIR absorption spectroscopy showing many similar characteristic features. Due to the metal doping of  $C_{82}$  the spectral onset of all  $M@C_{82}$  compounds begins already by about 2300 nm (0.5 eV) in contrast to undoped  $C_{82}$  where it starts at 900 nm (1.4 eV). Nevertheless the nonmetallic character of these materials is quite evident. Also all  $M@C_{82}$  fullerenes show the same strong absorption bands which gives evidence for a nearly isoelectronic structure.

We have also studied  $La@C_{82}$  and  $Y@C_{82}$  by vibrational spectroscopy (FT-IR and Raman spectroscopy). The strong similarity between the vibrational spectra of  $La@C_{82}$  and  $Y@C_{82}$  shows that both molecules have the same fullerene cage structure. A characteristic difference between the Raman spectra of both metallofullerenes is the  $164\text{ cm}^{-1}$  mode of  $La@C_{82}$  which shifts in the case of  $Y@C_{82}$  to  $184\text{ cm}^{-1}$ . The wavenumbers and the direction of the shift can be taken as a strong indication that this mode should be classified as a metal-cage vibration.

A structural characterization of  $M@C_{82}$  is still missing. Here we were only able to determine the crystal symmetry and the corresponding lattice constants by electron diffraction and x-ray diffraction performed on sublimed films and powders of  $La@C_{82}$ . Both experiments reveal a dominant cubic face centered structure with  $a = 15,7\text{ \AA}$ .

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	3
2 Die Herstellung endohedraaler Fullerene .....	5
2.1 Die Präparation des Fullerenrußes im Lichtbogenofen .....	5
2.1.1 Die Elektrodenpräparation .....	6
2.1.2 Die Koverdampfung im Lichtbogenofen .....	7
2.2 Die Extraktion endohedraaler Fullerene.....	12
3 Die Trennung endohedraaler Fullerene .....	19
3.1 Einführung .....	19
3.2 Die chromatographische Trennung .....	23
3.2.1 Die Isolation von $M@C_{82}$ ( $M = Y, La, Ce$ und $Gd$ ).....	25
3.2.2 Die Trennung höherer Fullerene .....	29
3.3 Der Extinktionskoeffizient von $La@C_{82}$ .....	32
4 Die katalytische Bildung von $La@C_{82}$ .....	34
4.1 Die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Elektrodenzusammensetzung .....	34
4.2 Die Abhängigkeit der Ausbeuten vom Inertgasdruck .....	40
5 Das Retentionsverhalten endohedraaler Metallofullerene .....	44
5.1 Retentionsbeziehungen undotierter Fullerene.....	44
5.2 Das Retentionsverhalten von $M_x@C_n$ .....	47
6 Dipolmomente endohedraaler Fullerene $M@C_{82}$ .....	57
6.1 Einführung .....	57
6.2 Die Bestimmung des Dipolmomentes von $La@C_{82}$ aus DK-Messungen.....	58
6.2.1 Die Bestimmung der statischen DK aus Kapazitätsmessungen .....	61
6.2.2 Refraktometrie .....	65
6.3 Ergebnisse.....	65
6.4 Diskussion .....	68
7 Die Charakterisierung endohedraaler Metallofullerene.....	72
7.1 ESR-Untersuchungen.....	72
7.2 Elektronische Eigenschaften.....	75
7.3 Schwingungsspektroskopie .....	78
7.3.1 IR-Spektroskopie.....	79
7.3.2 Raman-Spektroskopie .....	80
7.4 Strukturelle Eigenschaften.....	86

8 Zusammenfassung.....	91
9 Literaturverzeichnis .....	93



# 1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Fullerene im Jahre 1985 [1] hat das Interesse an den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser, nach Graphit und Diamant, dritten Modifikation des Kohlenstoffs stark zugenommen. Das charakteristische, strukturelle Merkmal dieser Kohlenstoffcluster ist das Auftreten von 12 isolierten Kohlenstoff-Pentagons, die, von Hexagons umrandet, zu einer geschlossenen Käfig-Struktur führen. Das bekannteste und häufigste Fulleren ist  $C_{60}$ , das die Struktur eines gekappten Ikosaeders besitzt und erstmals von Krätschmer et al. [2] in makroskopischen Mengen hergestellt werden konnte.

Aufgrund des ausgeprägten elektrophilen Charakters der Fullerene und der modellhaften Eigenschaften der aus diesen bestehenden Molekulkristalle (Fullerite) hat die Fullerenforschung sehr schnell Einzug in die Chemie und Festkörperphysik genommen und starken interdisziplinären Charakter erhalten. Das Interesse der Festkörperphysiker wurde 1991 durch die Entdeckung eines supraleitenden Zustandes in Alkalimetall-dotierten Fullerenen (Fulleriden) der Stöchiometrie  $A_3C_{60}$  unterhalb 18 K bei  $K_3C_{60}$  [3], bzw. 28 K bei  $Rb_3C_{60}$  [4] vehement gesteigert.

Der Gedanke, die Kavität der Kohlenstoff-Käfige mit Fremdatomen zu füllen, löste bereits kurz nach der Entdeckung der Fullerene eine starke Faszination aus. Solche Fullerene werden als *endohedrale Fullerene* bezeichnet, wobei zur Unterscheidung von exohedralen und hetero-Fullerenen, bei denen die Fremdatome außerhalb, bzw. Teil des Fulleren-Käfigs sind, das Zeichen "@" in die Nomenklatur der "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) aufgenommen wurde.

Endohedrale Fullerene lassen sich prinzipiell in zwei Substanzklassen aufteilen. Fullerene, die Edelgasatome (G) beinhalten ( $G_x@C_n$ ) und deren elektronische Eigenschaften sich infolge des inerten Charakters des Dotierungselementes nicht ändern sollten, stellen die eine Klasse dar [5,6]. Die zweite Substanzklasse, mit der sich die vorliegende Arbeit befaßt, sind Fullerene, die Metallatome (M) einschließen ( $M_x@C_n$ ). Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist  $La@C_{82}$ , das bereits 1985 von Heath et al. bei der Laserverdampfung eines  $C/La_2O_3$ -Targets in He-Atmosphäre beobachtet wurde [7]. Metallofullerene können bis zu 3 Metallatome, meist der IIIB-Gruppe angehörig, in ihrem Käfiginneren aufnehmen.

Im Gegensatz zu den  $G_x@C_n$  ist bei den  $M_x@C_n$  jedoch infolge der Dotierung mit Elektronen-Donatoren eine signifikante Beeinflussung des Wirtsmoleküls zu erwarten. Laasonen et al. [8] und Erwin et al. [9] postulierten bereits in theoretische Untersuchungen an  $M@C_{60}$  einen Ladungstransfer vom Metall in unbesetzte elektronische  $\pi^*$ -Zustände von  $C_{60}$ . Dabei führt eine azentrische Position des Metallions innerhalb des Käfigs zu

einer Polarisation der  $\pi$ -Elektronen, was zu einer Erniedrigung der Grundzustandsenergie führt und somit die Stabilität des Komplexes erhöht.

Trotz zahlreicher Experimente an  $M_x@C_n$ , die auf den endohedralen Charakter dieser Fullerene hinweisen [10-14], konnte der erste Beweis für die endohedrale Lage des Metallatoms erst vor ca. 5 Monaten von Takata et al. mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie an  $Y@C_{82}$  erbracht werden [15]. Eine eindeutige strukturelle Charakterisierung durch Einkristall-Diffraktometrie steht aber weiterhin noch aus.

Die erheblichen Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von  $M_x@C_n$  sind im wesentlichen auf die geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Substanzen zurückzuführen. Erst seit ca. zwei Jahren ist die Reindarstellung von  $M_x@C_n$ , durch die Entwicklung spezieller Chromatographie-Säulen überhaupt möglich. Weiterhin führen die sehr geringen Ausbeuten (auf ein  $La@C_{82}$  kommen mehr als 10.000  $C_{60}$  Moleküle) zu Akkumulationszeiten von einigen Wochen, für die Herstellung von Probenmengen im mg-Bereich.

Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit beinhaltet daher die Entwicklung effizienterer Herstellungs- und Separationsverfahren von  $M_x@C_n$  (Kap. 2 - 4), die eine schnellere Präparation von Probenmengen im mg-Bereich gestatten und eine bessere Charakterisierung dieser Substanzen ermöglichen.

Die Untersuchung physikalischer Eigenschaften ausgewählter Metallofullerene der Form  $M@C_{82}$  stellt den zweiten Schwerpunkt dar. Infolge der azentrischen Position des Metallions kommt dem polaren Charakter dieser Fullerene hierbei eine besondere Bedeutung zu (Kap. 5 u. 6). In Verbindung mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (Kap. 7) können weitere wichtige Informationen über den Bindungscharakter und die Dynamik des Metallatoms innerhalb des Fulleren-Käfigs erzielt und eine Vorstellung über die innere Struktur dieser Moleküle erhalten werden.

## 2 Die Herstellung endohedraaler Fullerene

### 2.1 Die Präparation des Fullerenrußes im Lichtbogenofen

Bereits kurz nach der ersten erfolgreichen Präparation von fullerenhaltigem Ruß durch Laserverdampfung eines Graphit-Targets in einer He-Atmosphäre [1] wurde von Krätschmer und Huffman die Methode der Verdampfung von Graphitstäben in einem Lichtbogenofen entwickelt [2, 16], die heute immer noch das Standardverfahren für die Herstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen ist.

Andere Verfahren, wie z. B. die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen [17, 18] oder die Verdampfung von Graphit durch resistives Heizen [19] oder Solarenergie [20, 21], werden aufgrund der relativ geringen Rußausbeute im allgemeinen selten angewandt und dienen hauptsächlich zur Untersuchung der Bildungsprozesse und -bedingungen von Fullerenen.

Trotz zahlreicher Experimente, die eine Charakterisierung der sowohl bei der Herstellung undotierter wie auch dotierter Fullerene entstehenden, Kohlenstoff-Cluster nach verschiedenen Evolutionszeiten ermöglichten [22 - 27], ist ein detailliertes Verständnis über die kinetischen Prozesse des Wachstums von Fullerenen<sup>1</sup> immer noch nicht vorhanden.

Ebenso wie die Herstellung undotierter Fullerene gelang auch die Herstellung endohedraaler Fullerene erstmalig durch die Laserverdampfung [7, 30]. Hierbei wurde anstatt eines reinen Graphit-Targets ein Pellet aus Kohlenstoff und Metalloxid verdampft. Zur Herstellung makroskopischer Mengen endohedraaler Fullerene war daher nur eine leichte Abwandlung des Krätschmer-Huffman-Verfahrens notwendig, die sich im wesentlichen auf die Präparation der Graphit-Elektroden beschränkte [31].

Im folgenden werden zunächst die Präparation von Graphit-Elektroden, die zur Herstellung endohedraaler Fullerene benutzt werden, und deren Verdampfung im Lichtbogenofen, die den sogenannten Fullerenruß ergibt, vorgestellt. Die Untersuchung spezieller Parameter des Herstellungsprozesses wie Elektrodenzusammensetzung und Inertgasdruck und -art werden in Kap. 4 beschrieben.

---

<sup>1</sup>Modellrechnungen hierzu sind z. B. in Ref.[28, 29] vorgestellt.

## 2.1.1 Die Elektrodenpräparation

Für die Herstellung endohedraaler Metallofullerene werden die Graphit-Elektroden ( $\varnothing 15$  mm x 200 mm), die im Lichtbogen verdampft werden, speziell präpariert. Dazu verwendet man aufgebohrte ( $\varnothing 9$  mm x 150 mm) Graphitstäbe, die mit einer Mischung aus Kohlenstoff und Metalloxid gefüllt werden. Anfangs wurden die Mischungen in aufwendigen Arbeitsschritten mit einem speziellen Graphitkleber vermischt und die Bohrung der Elektroden damit ausgespatelt. Nach einer Hitzebehandlung der Graphitstäbe bei ca. 1000 °C unter Schutzgas (Ar) über eine Dauer von 50 h führte das Abbinden des Kohlenstoffklebers zu einer festen und homogenen Mischung, die fest in der Graphithülse fixiert war und ein Herausspritzen des Pulvers während des Abbrandes im Lichtbogen verhinderte. Aufgrund der sehr langwierigen Arbeitsschritte wurde nach alternativen Methoden der Elektrodenpräparation gesucht. Das bewährteste Verfahren war hierbei folgendes:

- Zunächst wird Kohlenstoffpulver und Metalloxid (je nach Dotierung entweder  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) mit einer Einwaage von 2 at% Metall in einem Mörser homogenisiert.
- Die Pulver-Mischung wird dann mechanisch mit Hilfe einer Metallstange in die aufgebohrten Graphitstäbe gepresst.
- Vor dem Abbrand der Graphit-Elektroden werden diese im Lichtbogenofen unter Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) ca. 10 Min., bei Weißglut der Stäbe ( $T \approx 2000$  °C), resistiv geheizt. Hierzu wird die Graphit-Kathode und -Anode auf Kontakt gebracht und ein Kurzschlußstrom von ca. 350 A am Gleichstromgenerator eingestellt.

Das Glühen der Stäbe führt zu einem Verbacken der Elektrodenfüllung, wodurch das Herausspritzen von Pulvermaterial weitgehend unterdrückt wird. Da der Glühvorgang unmittelbar vor dem Abbrand der Stäbe durchgeführt wird, ist indirekt damit auch das Ausheizen der Ofenkammer verbunden, wodurch eine größere Reinheit der Atmosphäre erzielt wird. Hierbei können zusätzlich Restgase, wie z. B.  $\text{O}_2$ , ausgeheizt werden, die an Rußresten in der Brennkammer adsorbiert sind. Weiterhin wird die Reaktivität der Oxide gesteigert, was die Koverdampfung mit Graphit im Lichtbogen unterstützt.

Während des Abbrandes erfolgt aufgrund der sehr hohen Temperatur ( $T > 3000$  °C), des Kohlenstoffüberschusses in den Graphit-Elektroden und der reduzierenden He-Atmosphäre eine sehr schnelle und quantitative Umwandlung des Metalloxides zum Metallcarbid. Abb. [1] zeigt dazu ein Pulver-Röntgendiffraktogramm einer nicht verdampften Elektrodenfüllung (C/ $\text{La}_2\text{O}_3$ ), die einer präparierten Graphitelektrode ca. 1 cm unterhalb der Abbrandspitze entnommen wurde. Der Vergleich mit einem berechneten Pulver-Röntgendiffraktogramm von  $\text{LaC}_2$  zeigt, daß bereits vor der Materialzersetzung im Lichtbogen eine quantitative Umwandlung des Oxides zum Dicarbid stattgefunden hat. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde auf die Verwendung reiner Metalle, die infolge der höheren Oxidationsempfindlichkeit und Reaktivität die Präparation der Graphit-Elektroden sehr erschweren<sup>2</sup>, verzichtet.

---

<sup>2</sup>Die Dotierung der Graphitelektroden mit reinen Metallen mußte in einer Glove-Box unter Schutzgas durchgeführt werden und brachte hinsichtlich der Herstellung von Rußen, die Metallofullerene enthalten, das gleiche Ergebnis wie im Falle der Verwendung von Metalloxiden.

Neben den Metallen der IIIB- Gruppe (Y, La, Ce, Gd u. Yb) wurde auch eine Dotierung mit Ti versucht. Toluollösliche endohedrale Fullerene mit Ti, bzw. Yb, konnten jedoch massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Die Abhängigkeit der Ausbeute endohedraaler Fullerene von der Elektrodendotierung ist auf S.37 beschrieben.

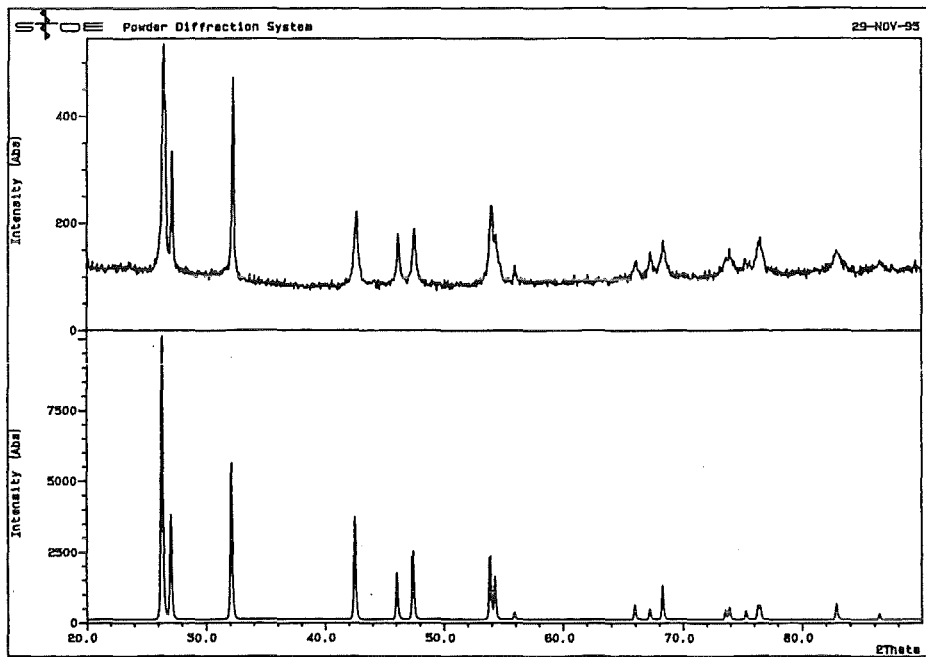
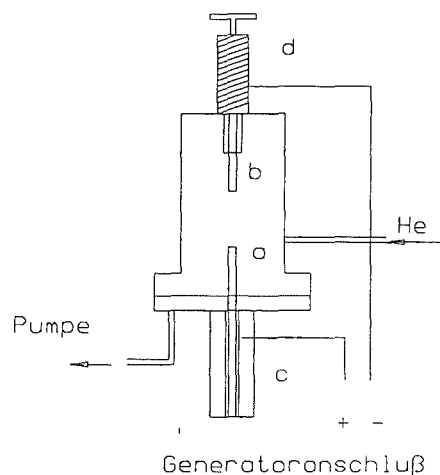


Abb.[1]: Pulver-Röntgendiffraktogramm des Elektroden-Füllmaterials ( $C/La_2O_3$ ) vor der Zersetzung im Lichtbogen (oben) und berechnetes Diffraktogramm von  $LaC_2$  (unten).

### 2.1.2 Die Koverdampfung im Lichtbogenofen

Nach der Präparation der Graphit-Elektroden werden diese als Anoden im Lichtbogenofen eingebaut (s. Abb.[2]) und wie beschrieben gegläht. Als Kathode wird ein un- bearbeiteter Graphitstab benutzt.



**Abb. [2]:** Schema des Lichtbogenofens: (a) präparierte Graphit-Elektrode; (b) unbearbeiteter Graphitstab (Kathode); (c) Schrittmotorsteuerung; (d) Manipulator zur Kathodenführung.

Der Abbrand der Graphit-Anode wird bei einem Inertgasdruck von 50 Torr (He) und mit einem Gleichstrom von ca. 300 A ausgeführt. Der Elektrodenabstand beträgt während diesem Vorgang ca. 0,5 cm, was einem Spannungsabfall über dem Lichtbogen von ca. 20 V entspricht. Um den Elektrodenabstand während des Abbrandes konstant zu halten, wird die Anode mit Hilfe eines Schrittmotors nachgeführt. Die Abbrandgeschwindigkeit (Verdampfungsrate) beträgt unter diesen Bedingungen ca. 1,5 cm/min (3 g/min). Im Gegensatz zum Abbrand in einer statischen He-Atmosphäre brachte der Abbrand unter einem He-Fluß von ca. 0,1 l/sec eine Steigerung der Gesamtausbeute an Fullerenen um 20-30%. Die Rußmenge, die man pro verdampfter Graphit-Elektrode erhält, beträgt ca. 15 g und ergibt eine Fullerenausbeute von 500 - 600 mg (4 - 5 %). Abb.[3] zeigt ein Massenspektrum eines Fullerenrußes, der durch den Abbrand einer  $\text{La}_2\text{O}_3$ -dotierten Graphit-Elektrode erzeugt wurde. Hierzu wurde der Ruß mit Hilfe eines Nd : YAG-Lasers (266 nm) in einem Flugzeit-Massenspektrometer von einem Edelstahlträger desorbiert (LD-TOF-MS)<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Eine genauere Beschreibung dieser Apparatur ist in Ref. [32] zu finden.

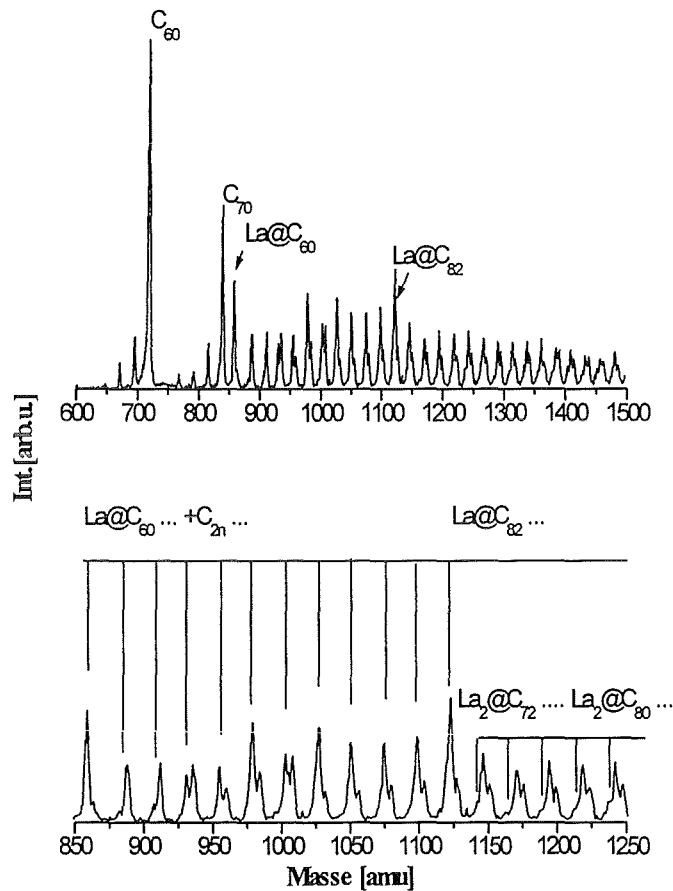


Abb.[3]: Massenspektrum (LD-TOF) eines Fullerenrußes aus dem Abbrand einer  $\text{La}_2\text{O}_3$ -dotierten Graphit-Elektrode (s. Text).

Dargestellt ist der typische Massenbereich von Fullerenen, der im Falle undotierter Fullerene bei  $\text{C}_{60}$  (720,6 amu) und  $\text{C}_{70}$  (840,7 amu) die stärksten Intensitäten besitzt und ab der Masse von  $\text{C}_{76}$  (912,8 amu) in diskreten Abständen der Masse zweier Kohlenstoffatome weitere Peaks typischer Fullerenmassen aufweist.

Die Intensitäten zwischen  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  ( $\text{C}_{62}$ ,  $\text{C}_{64}$ ,  $\text{C}_{66}$  u.  $\text{C}_{68}$ ) und zwischen  $\text{C}_{70}$  u.  $\text{C}_{76}$  ( $\text{C}_{72}$  u.  $\text{C}_{74}$ ) stammen von einem sukzessiven  $\text{C}_2$ -Verlust durch Fragmentation höherer Fullerene ( $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{76}$ , ...) infolge Photodissoziation durch mehr-Photonen-Absorption [33, 34]. Ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums (Abb.[3] - unten) zeigt die Existenz und Lage endohedraler mono- ( $\text{La}@C_n$ ) und di-Metallofullerene ( $\text{La}_2@C_n$ ) deutlicher. Hierbei treten die Massen-Peaks in gleicher Weise wie bei den undotierten Fullerenen in Massenabständen zweier Kohlenstoffatome auf. Man beachte die außergewöhnlich hohe Intensität von  $\text{La}@C_{60}$ , dem aufgrund seiner wahrscheinlich hohen Symmetrie attraktivsten endohedralen Fulleren, das aber bisher in löslicher Form noch nicht hergestellt wurde.

Vergleicht man die Intensitäten aller undotierten Fullerene:  $\sum I(C_n)$  mit denen der dotierten:  $\sum I(M_x C_n)$ , so ergibt sich:

$$\frac{\sum I(C_n)}{\sum I(M_x C_n)} \approx 1$$

Bei gleicher Desorptionswahrscheinlichkeit aller Fullerene würde dies bedeuten, daß fast jedes zweite Fulleren ein dotiertes Fulleren ist. Dabei enthalten von den dotierten Fullerene 87% ein, 11,5% zwei und ca. 1,5% drei La-Atome.

Die Intensitäten bei der Flugzeit-Massenspektroskopie sind im wesentlichen proportional zur Anzahl der *geladenen* Teilchen (je nach Richtung des Beschleunigungsfeldes entweder Anionen oder Kationen), die bei der Desorption entstehen. Da diese aber bei konstanten Desorptionsbedingungen (Wellenlänge und Energiedichte des Laserstrahls) vom Ionisationspotential (IP), der Elektronenaffinität und Elektronegativität der Teilchen abhängt, sind die Intensitäten, die massenspektroskopisch beobachtet werden, im allgemeinen nicht proportional der Anzahl der *neutralen* Teilchen. Für undotierte Fullerene nimmt beispielsweise mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome das IP ab [35]. Die IP's endohedralearer Fullerene sind ca. 1 eV niedriger als die IP's undotierter Fullerene [36]. Die Elektronenaffinitäten bzw. Elektronegativitäten undotierter und dotierter Fullerene sollten ebenfalls aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur infolge der Metall-Dotierung Unterschiede aufweisen<sup>4</sup>. Die massenspektroskopische (LD-TOF-MS) Analyse von Fullerenruß und von reinen Fullerenmischungen besitzt daher nur qualitativen Charakter.

Im Gegensatz zu Fullerenruß stellt man bei massenspektroskopischen Analysen an reinen Fullerenmischungen, die durch Extraktion der Fullerenruße mit organischen Lösemitteln wie Toluol oder Schwefelkohlenstoff gewonnen werden (s. S. 16), nur das Vorhandensein sehr weniger Metallofullerene (im Falle einer La-Dotierung: La@C<sub>82</sub>, La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>) mit einer erheblich geringeren Intensität fest. Diese experimentelle Beobachtung kann folgende Ursachen besitzen:

- Da zur Desorption des Rußmaterials (Nd : YAG-Laser / 266 nm) wesentlich mehr Energie notwendig ist als bei der Desorption eines reinen Fullerenmischungs<sup>5</sup>, bei der standardmäßig ein N<sub>2</sub>-Laser (337 nm) benutzt wird, kann eine Bildung von Fullerenen in der Gasphase, wie sie bei der Laserverdampfung stattfindet, nicht ausgeschlossen werden.

- Alle Metallofullerene bis auf jene, die man auch nach der Rußextraktion noch beobachten kann, sind extrem instabil oder oxidationsempfindlich. Dies würde sehr stark für eine exohedrale Natur der meisten, in Abb.[3] beobachteten Metallofullerene sprechen. Da die Fullerene im Ruß, im Gegensatz zu denen eines reinen Fullerenmischungs, in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet vorliegen können, besitzen diese eine Art Schutzschicht, die

---

<sup>4</sup>Ab initio Rechnungen ergeben für die IP's, bzw. die Elektronenaffinität, von La@C<sub>82</sub> 6,19 eV, bzw. 3,22 eV, und für C<sub>82</sub> 6,96 eV, bzw. 3,37 eV, (C<sub>60</sub>: 7,78 eV bzw. 2,57 eV; C<sub>70</sub>: 7,64 eV bzw. 2,69 eV) [36].

<sup>5</sup>Bei Fullerenruß sind die Fullerene meist noch in einer amorphen Kohlenstoffmatrix eingebettet. Für die Desorption solcher Fullerene ist daher eine höhere Energie notwendig.



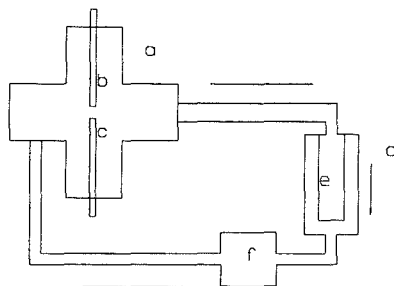
eine Oxidation verhindern kann. Exohedrale Metallofullerene sind nicht ungewöhnlich und konnten bereits nachgewiesen werden [37, 38].

- Infolge einer Polymerisation der Metallofullerene sind diese nicht mehr mit den bisherigen organischen Lösemitteln extrahierbar und daher nur in Ruß-Spektren beobachtbar. Polymere Phasen sind für C<sub>60</sub> (bei 500 °- 800 °C und 15 GPa) bekannt [39] und können sogar unter moderaten Bedingungen (350 °C, 100 kPa) bei Rb-dotiertem C<sub>60</sub> (RbC<sub>60</sub>) beobachtet werden [40]. Eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Polymerisation infolge einer Metall-Dotierung (sowohl exohedral wie auch endohedral) wäre folglich durchaus denkbar. Unter den extremen Bedingungen wie UV- und Wärme-Strahlung, denen der Fullerenruß während des Abbrandes im Lichtbogenofen ausgesetzt ist, wäre eine Polymerisation der Metallofullerene daher gut möglich. Eine Polymerisation von C<sub>60</sub> unter UV- oder IR-Bestrahlung konnte von Eklund bereits 1992 festgestellt werden [41, 42].

Da die Metall-Kohlenstoffverbindungen im Massenabstand zweier Kohlenstoffatome beobachtet werden und dies ein sehr charakteristisches Merkmal von Fullerenen ist, kann man davon ausgehen, daß diese auch eine Fullerenstruktur besitzen. Fullerenfremde Strukturen ohne Aromatizität, die mit üblichen Lösemitteln (Toluol und CS<sub>2</sub>) nicht extrahierbar sind und infolge dessen auch nicht in den Massenspektren von reinen Fullerenmischen, herstammend aus einer CS<sub>2</sub>-Extraktion, zu beobachten wären, können daher mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Daß es sich bei den Metallofullerenen in den beobachteten Rußspektren um heterogene Käfigstrukturen handelt, bei denen die Metallatome Kohlenstoffatome des Käfiggerüsts ersetzen [43], ist ebenso unwahrscheinlich. Z. B. sind die Metallo-Carbohedrene - auch metcars genannt - MgC<sub>12</sub> (M = Ti, V, Zr, Hf, Cr, Mo u. Fe) [44-46], deren Struktur aus 12 Pentagons besteht, zwar äußerst reaktiv und besitzen nur eine sehr geringe Aromatizität, zeigen dagegen aber nicht die Bildung homologer Reihen (Mg<sub>x</sub>C<sub>12+2n</sub> - n = 1, 2, 3, ...), wie es bei den Metallofullerenen in Abb.[3] der Fall ist.

Da anfangs nicht bekannt war, ob endohedrale Metallofullerene im Vergleich zu undotierten Fullerenen oxidationsempfindlicher sind, wurden die ersten Experimente in einem Lichtbogenofen durchgeführt, der eine anaerobe Sammlung des Rußes und dessen Extraktion nach beendetem Abbrand unter Schutzgas erlaubte [47] (s. Abb. [4]). Hierbei wird der Ruß, der in der Brennkammer (a) entsteht, durch einen Gasstrom, der mit einem Gebläse (f) erzeugt wird, in den Extraktionsfilter (e) gesaugt. Nach beendetem Abbrand kann das Extraktionsgefäß (d) durch 2 Ventile von der Brennkammer separiert und eine Extraktion unter Schutzgas (Ar) durchgeführt werden. Die Versuche an dieser Apparatur ergaben jedoch wesentlich niedrigere Fullerenausbeuten im Vergleich zu dem in Abb.[2] beschriebenen Lichtbogenofen. Die geringe Effektivität dieser Apparatur ist im wesentlichen auf den relativ hohen Arbeitsdruck (P > 300 Torr) zurückzuführen, der wegen des Schutzgasstromes, der für den Rußtransport von der Brennkammer zum Extraktionsfilter sorgt, notwendig ist. Die Gesamtausbeute an Fullerenen und die Ausbeute endohedraler Fullerene in Abhängigkeit vom Inertgasdruck ist auf S.40 beschrieben.



**Abb.[4]:** Schematischer Aufbau des Lichtbogenofens, der eine anaerobe Sammlung und Extraktion des Fullerenrußes gestattet (s. Text); (a) Brennkammer, (b) unbearbeiteter und (c) präparierter Graphitstab, (d) Extraktions-Gefäß und (e) - Filter, (f) Gebläse.

## 2.2 Die Extraktion endohedraaler Fullerene

Einer der arbeits- und zeitintensivsten Schritte bei der Präparation von  $M_x@C_n$  ist die Probenvorbereitung für eine chromatographische Trennung der Fullerene. Hierbei muß der Fulleren-Analyt von der Rußmatrix abgetrennt werden. Dies geschieht meist durch manuelle, langwierige und lösemittelintensive Flüssigextraktionsverfahren [48]. Dazu zählen die konventionellen Flüssigextraktionen wie z. B. die Soxhlet-Extraktion mit Extraktionszeiten von 2 bis 48 h und einem Lösemittelbedarf von 50 bis 500 ml pro Probe.

Im Zuge einer umweltschonenderen industriellen Produktion entwickelten sich in den letzten Jahren hinsichtlich der Rückgewinnung und dem Recycling von Materialien vor allem zahlreiche chemische Separations- und Trenntechnologien, so daß auch bisherige Extraktionstechniken weiter verbessert wurden. Erwähnenswert sind hier beispielsweise die Soxtec-Extraktion, die durch den Einsatz heißer Lösemittel (LM) eine schnellere Extraktionskinetik und somit kürzere Extraktionszeiten bewirkt; die mikrowellen- oder ultraschallunterstützte Extraktion, bei der allerdings der Extrakt vom Rückstand abdekandiert oder abfiltriert werden muß, was wiederum ein manueller Schritt ist, der einem hohen Probendurchsatz entgegenwirkt und bei einer geringen Löslichkeit der Analyte im LM sogar Mehrfachextraktionen notwendig macht; die überkritische Fluidextraktion, die, insbesondere durch den Einsatz von  $CO_2$ , aufgrund der niedrigen kritischen Temperatur, der geringen Viskosität und der hohen Diffusionskoeffizienten eine sehr kurze und schonende Extraktionsmethode darstellt.

Das vielversprechendste Verfahren dieser neuen Extraktionstechniken bzgl. der Fulleren-Extraktion dürfte wohl die ASE-Technik (Accelerated Solvent Extraction) sein [49]. Hierbei kann man konventionelle LM als Extraktionsmittel bei Temperaturen bis  $200^\circ C$  ein-

setzen. Um die LM oberhalb ihres Siedepunktes als Flüssigkeit handhaben zu können, führt man die Extraktion bei Drücken von 0.3 bis 20 MPa in druckfesten Extraktionszellen durch. Die Desorption der Analyte von der Matrix sowie der Löseprozeß verlaufen aufgrund der hohen Temperaturen und Drücke sehr schnell, vergleichsweise wie das Kochen in einem Schnellkochtopf.

Da für das routinemäßige Arbeiten mit solchen "Extraktionsbomben" ein hohes Maß an Sicherheit und eine besondere Instrumentierung im Labor erforderlich sind, wurde auf solche Versuche verzichtet. Jedoch konnten einige Versuche mit überkritischen Fluiden (CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-Toluol) durchgeführt werden<sup>6</sup>, die aber aufgrund der geringen Lösestärke des LM gegenüber den Fullerenen [50] auch hier ohne Erfolg blieben.

Hinsichtlich einer laborangepaßten, routinemäßigen Fulleren-Abtrennung wurden in erster Linie Soxhlet-Extraktionsverfahren optimiert. Das Ziel hierbei war, diesen Arbeitsgang möglichst effizient durchzuführen, d. h. M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> schnell, quantitativ und möglichst selektiv zu extrahieren.

Entscheidend hierbei ist natürlich das LM, das M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> besonders gut lösen sollte. Charakterisiert wird das Löseverhalten in erster Linie durch folgende Parameter: (i) Brechungsindex (n), (ii) statische Dielektrizitätskonstante (DK) (ε), (iii) Hildebrand Parameter (δ)<sup>7</sup> und molekulare Größe (V). Nach dem chemischen Grundsatz "gleiches löst gleiches", sollten für ein gutes Löseverhalten die Parameter beider Komponenten (zu lösender Stoff und LM) nicht zu stark voneinander abweichen.

Die Löslichkeit von Fullerenen wurde bisher nur für C<sub>60</sub> untersucht [51] und ist in Tab.[1] für verschiedene LM, die zur Extraktion von M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> erprobt wurden, und deren Löse-Parameter dargestellt.

Für eine Optimierung des LM sollten die Löse-Parameter beider Komponenten angepaßt sein. Zum Vergleich hierzu sind im unteren Teil von Tab. [1] ebenfalls die entsprechenden Parameter für drei charakteristische Fulleren-Klassen dargestellt: (i) C<sub>60</sub>, stellvertretend für leichtlösliche Fullerene, (ii) C<sub>96</sub> für höhere, schwerlösliche Fullerene und (iii) La@C<sub>82</sub> als Repräsentant für M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub>. Dabei beruhen nur die Parameter von C<sub>60</sub> auf experimentellen Ergebnissen [51]. Die Parameter für C<sub>96</sub> und La@C<sub>82</sub> wurden hierzu in einer ersten Näherung berechnet (s. § u. \$, Tab.[1]) und sollten zumindest eine grobe Gültigkeit besitzen. Vergleicht man die Löse-Parameter der verschiedenen LM mit denen von C<sub>60</sub>, so erkennt man, daß für eine gute Löslichkeit alle Parameter in Betracht gezogen werden müssen und es keinen universellen Löse-Parameter gibt.

Für höhere Fullerene (C<sub>88</sub> - C<sub>96</sub>) stellt man in der Tat fest, daß die Löslichkeit z. B. in Toluol im Vergleich zu C<sub>60</sub> bis zu 20% abnimmt und für La@C<sub>82</sub> sogar noch geringer ist. Fullerene größer als C<sub>120</sub> sind darin so gut wie nicht löslich<sup>8</sup>. Dies ist in erster Linie auf

---

<sup>6</sup>In Zusammenarbeit mit dem Institut für Heiße Chemie (IHCH), Forschungszentrum Karlsruhe.

<sup>7</sup>δ ist ein Maß für die Energie, die aufgebracht werden muß, um eine Kavität bestimmten Volumens in einer Flüssigkeit zu schaffen ( $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$ ). Diese Cohesiv-Energie steht in direkter Verbindung mit der Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit:  $\Delta E = \Delta H_{\text{vap}} - RT$ .

<sup>8</sup>Solch große Fullerene sind häufig in Chloroform gut löslich [52].

das zunehmende molekulare Volumen höherer Fullerene zurückzuführen. Speziell bei den M@C<sub>82</sub>-Molekülen, die wesentlich polarer sind (s. Kap. 5 u. 6), ist eine deutlich größere DK und ein größerer Hildebrand-Parameter aufgrund zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkung zu erwarten als bei C<sub>60</sub>.

**Tab. [1]:** Löslichkeit von C<sub>60</sub> in verschiedenen Lösemittel und deren Löse-Parameter (oberer Teil); Löse-Parameter spezieller Fullerene (unterer Teil).

Lösemittel (T <sub>s</sub> [°C])	Löslichkeit von C <sub>60</sub> [mg/ml]	n	ε	δ [cal <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
<sup>b</sup> Toluol (110)	2.8	1.5	2.44	8.9	106
<sup>b</sup> o-Xylol (144)	5.2	1.5	2.40	8.8	123
<sup>b</sup> Methanol (65)	0	1.33	33.62	14.5	41
<sup>b</sup> CS <sub>2</sub> (46)	7.9	1.63	2.64	10	54
CS <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH (84/16 vol%) (37)		1.56 <sup>#</sup>	9.48 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	51 <sup>#</sup>
<sup>b</sup> 1,2,4 -Trichlorbenzol (218)	8.5	1.57	3.95	9.3	125
<sup>b</sup> 1-Methylnaphtalen (244)	33	1.62	2.92	9.9	142
<hr/>					
	C <sub>60</sub>	1.648 <sup>§</sup>	2,717 <sup>§</sup>	9,8 <sup>b</sup>	429 <sup>b</sup>
	C <sub>96</sub>	1.962 <sup>§</sup>	3.85 <sup>§</sup>	8,7 <sup>§</sup>	861 <sup>§</sup>
	La@C <sub>82</sub>	1.849 <sup>§</sup>	32 <sup>§</sup>	9,7 <sup>§</sup>	686 <sup>§</sup>

<sup>#</sup>: Diese Werte wurden additiv aus den Molenbrüchen beider Komponenten (CS<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>OH) bestimmt.  
<sup>b</sup>: s. Ref. [51].

<sup>§</sup>: n und ε wurden unter Benutzung der Clausius-Massotti Gleichung (s. S.58) berechnet. Hierbei wurden für die elektronische Polarisierbarkeiten (α) und die Dipolmomente (μ) angenommen: C<sub>96</sub>: α = 128 Å<sup>3</sup>, μ = 0 D; La@C<sub>82</sub>: α = 113 Å<sup>3</sup>, μ = 4,3 D (s. Kap. 5) und für die Gitterkonstanten, zur Berechnung der Dichte ρ: C<sub>96</sub>: a<sub>fcc</sub> = 15,89 Å, La@C<sub>82</sub>: a<sub>fcc</sub> = 15,7 Å (die Gitterkonstante von C<sub>96</sub> wurde über die Abhängigkeit a<sub>fcc</sub> ~ N<sup>1/2</sup> (s. Ref.[53]) bestimmt (N: Anzahl der Kohlenstoffatome) und die von La@C<sub>82</sub> durch Elektronenmikroskopie [54])

<sup>§</sup>: Zur Berechnung von δ und V wurde angenommen, daß die Verdampfungsenthalpie proportional der Masse (ΔE ~ M) und das Volumen proportional zu N<sup>3/2</sup> ist (s. §). Damit konnten die Werte δ und V von C<sub>96</sub> und La@C<sub>82</sub> relativ zu denen von C<sub>60</sub> (s. Ref.[51]) näherungsweise bestimmt werden.

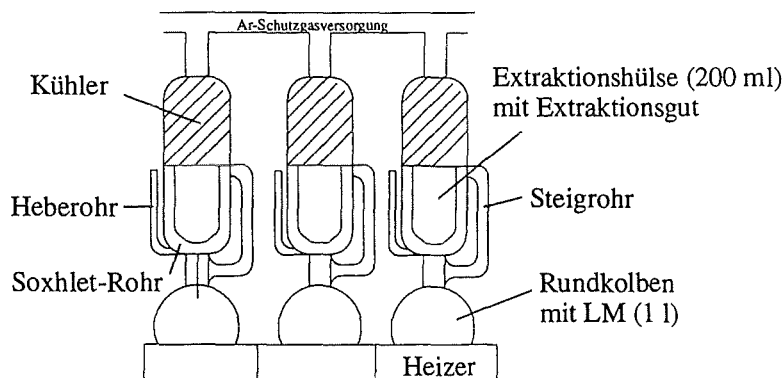
Zur Untersuchung des Extraktionsverhaltens von M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> wurden massenspektroskopische und chromatographische Analysen sowie Gewichtsanalysen der Fullerenextrakte durchgeführt. Eine quantitative Auswertung der Versuche ist nur in den beiden letzten Fällen möglich. Wie erwähnt wurde, besitzt die LD-MS hauptsächlich qualitativen Charakter.

Die effizienteste Extraktionsmethode, die zum Abtrennen von Fullerenen/ $M_x@C_n$  entwickelt wurde, stellt das folgende dreistufige Extraktionsschema dar [55]:

(i) In der ersten Stufe, der sogenannten Vorextraktion, wird der Fullerenruß mit kaltem Toluol gewaschen. Diese Vorwaschung dauert ca. 30 min. und löst bis zu 60% des vorhandenen  $C_{60}$  und  $C_{70}$  heraus, welche Hauptbestandteile des Fulleregemisches sind.

(ii) In der zweiten Stufe, der eigentlichen Extraktion, wird der Rußrückstand aus der Vorwaschung in einer herkömmlichen Soxhlet-Apparatur (s. Abb.[5]) ca. 2 Tage mit dem LM-Gemisch  $CS_2-CH_3OH$  (84/16 vol%) extrahiert.

(iii) Als letzte Stufe enthält das Schema eine zusätzliche Nachextraktion mit 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB), die ebenfalls in einer Soxhlet-Apparatur durchgeführt wird.



**Abb. [5]:** Extraktionsanlage nach Soxhlet. Das LM befindet sich in einem Rundkolben und wird über ein Steigrohr in das Soxhlet-Rohr überdestilliert. Steigt der LM-Füllstand im Soxhlet-Rohr über den Scheitel des Heberohres, fließt das LM in den Rundkolben zurück.

Hierzu wurde eine Extraktionskolonne mit einem Fassungsvermögen von 3 l LM und 600 ml Extraktionsgut aufgebaut, die eine vollständige Extraktion von ca. 60 g Ruß innerhalb von 4 Tagen erlaubt. Die Vorteile eines solchen Extraktionsschemas sind folgende:

(i) Durch die Vorwaschung werden hauptsächlich leichtlösliche Fullerene ( $C_{60}$  -  $C_{84}$ ) herausgelöst. Damit hierbei kein unnötiger Verlust an  $M_x@C_n$  entsteht, wird hierzu Toluol als LM verwendet, dessen Lösestärke (s. Tab.[1]) eher gering gegenüber  $M_x@C_n$  ist. Eine massenspektroskopische Analyse eines solchen Vorextraktes zeigt erwartungsgemäß nur das Vorhandensein undotierter Fullerene (s. Abb. [6] oben). Die Abtrennung dieses Vorextraktes von den  $M_x@C_n$  durch aufwendige Chromatographie kann dadurch umgangen werden, was den Aufwand an Arbeitszeit und LM, die man für die Trennung benötigt, somit halbiert.

(ii) Aus Stufe 2 und 3 erhält man Fullerenextrakte, die an  $M_x@C_n$  angereichert sind (Abb. [6] mitte und unten) und daher aufgrund einer höheren  $M_x@C_n$ -Konzentration die Isolation erleichtern und beschleunigen.

(iii) Durch den Einsatz von 1,2,4-TCB als LM in der 3. Stufe wird die Nachextraktionszeit wegen der wesentlich höheren Siedetemperatur stark beschleunigt.

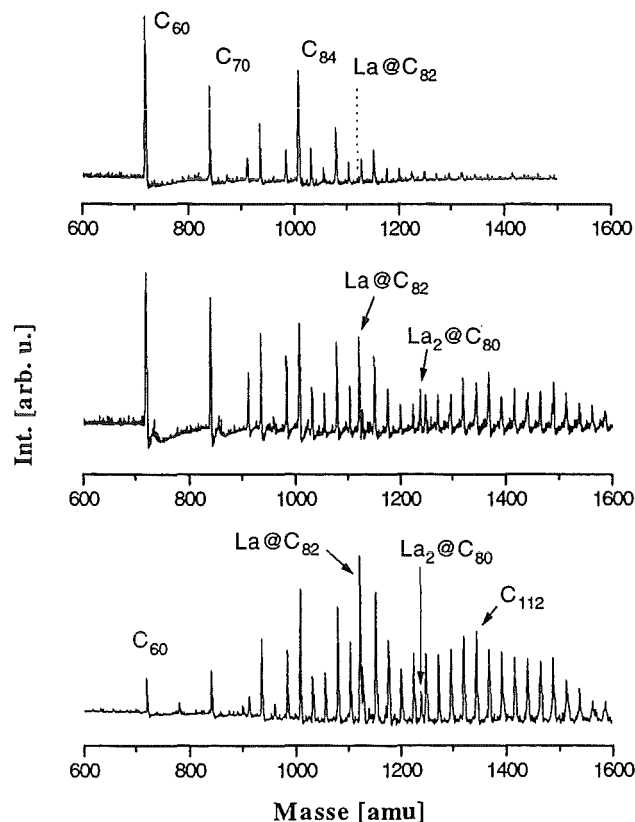


Abb. [6]: Massenspektroskopische Analyse des Vorextraktes (oben), des Hauptextraktes (Mitte) und des Nachextraktes (unten).

Der wesentliche Punkt dieser Optimierung war die Untersuchung geeigneter LM, mit denen eine selektive Extraktion von  $M@C_{82}$  während der Hauptextraktion erzielt wird. Hierbei konnte man sich das Wissen zunutze machen, daß  $M@C_{82}$ -Moleküle ein Dipolmoment besitzen (s.Kap. 6) und somit eine physikalisch-chemische Eigenschaft haben, hinsichtlich welcher sie sich von undotierten Fullerenen deutlich unterscheiden. Grundvoraussetzung für ein solch  $M@C_{82}$ -selektives LM sind Aromazität, Polarität und entsprechend angepasste LM-Parameter (s.Tab. [1]). Diese Bedingungen werden von einem reinen LM im allgemeinen nicht erfüllt, so daß man auf geeignete LM-Gemische zurückgreifen muß. Hierbei war zu beachten, daß das LM-Gemisch einen definierten Siedepunkt bei der gewünschten Zusammensetzung besitzt und somit beim Kochen im Rückfluß, wie es beim Soxhlet-Betrieb üblich ist, keine unerwünschte Phasentrennung des LM-Gemisches entsteht. Im Vergleich seiner Löseparameter zu denen des  $La@C_{82}$  zeigt sich das Azeotrop  $CS_2$ - $CH_3OH$  als hierfür hervorragend geeignet und weist in der Tat eine hohe Selektivität gegenüber  $M@C_{82}$  auf. Die Löse-Parameter für dieses Gemisch wurden in erster Näherung additiv aus den Molenbrüchen beider Komponenten bestimmt und sind in Tab. [1] aufgeführt.

Zur Charakterisierung der Selektivität dieses Azeotropes wurde ein Fullerenruß vom gleichen Abbrand gleichmäßig auf zwei identische Soxhlet-Apparaturen verteilt und unter den gleichen Bedingungen zum einen mit reinem  $CS_2$  und zum anderen mit  $CS_2$ - $CH_3OH$  extrahiert. Der wesentliche Unterschied beider Versuche bestand nur in der Polarität beider LM, da nur ihre DK-Werte deutlich verschieden sind. Zur Auswertung wurden jeweils 25 mg der gewonnenen Fullerenextrakte chromatographisch analysiert. Im Falle der Extraktion mit dem polaren Azeotrop erkennt man eine deutliche Zunahme der Menge an  $La@C_{82}$  um einen Faktor 2-3 (s. Abb. [7]), wogegen die Löslichkeit einiger undotierter Fullerene ( $C_{86}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{92}$ ) eher etwas abnimmt. Diese Selektivität von  $CS_2$ - $CH_3OH$  gegenüber  $La@C_{82}$  zeigt sich auch bei anderen  $M@C_{82}$  ( $Y@C_{82}$ ,  $Ce@C_{82}$ ,  $Gd@C_{82}$ ).

Da die Lösekinetik bei der Soxhlet-Extraktion mit abnehmender Fullerenkonzentration im Ruß sinkt, würde eine komplette Extraktion mit  $CS_2$ - $CH_3OH$  bis zu 6 Tagen dauern. Um solch lange Extraktionszeiten zu vermeiden, bricht man die 2. Extraktionsstufe nach 2 Tagen ab und extrahiert mit 1,2,4-TCB weiter. Die wesentlich höhere Siedetemperatur dieses LM führt aus thermischen Gründen zu einer Verstärkung der Extraktionseigenschaft (höhere Diffusion durch das Extraktionsgut), so daß der gesamte Extraktionsvorgang bereits nach drei Tagen abgeschlossen ist. Um eine chemische Reaktion bei den relativ hohen Temperaturen zu vermeiden, wird dieser Extraktionsvorgang unter einem stärkeren Ar-Strom durchgeführt und die Cellulose-Extraktionsfilter durch Glasfaser-Filter ersetzt. Auf Extraktionszeiten länger als 30 h bei diesen erhöhten Temperaturen oder noch höheren Extraktionstemperaturen sollte verzichtet werden, da dies zu einer Degeneration der  $M_x@C_n$  führen kann. Ein solcher Effekt konnte z. B. bei der Extraktion mit dem hochsiedenden 1-Methylnaphtalen ( $244^\circ C$ ) beobachtet werden. Bei einer Extraktion über mehrere Tage sollte weiterhin darauf geachtet werden, daß das LM thermisch stabil ist und nicht im Laufe des Experimentes reagiert. Dies kann dann, wie im Falle von Pyridin, was

als gutes Fulleren-LM bekannt ist, zu unerwünschten LM-Adukten an Fullerenen führen [56], insbesondere an den chemisch aktiveren  $M@C_{82}$  [57].

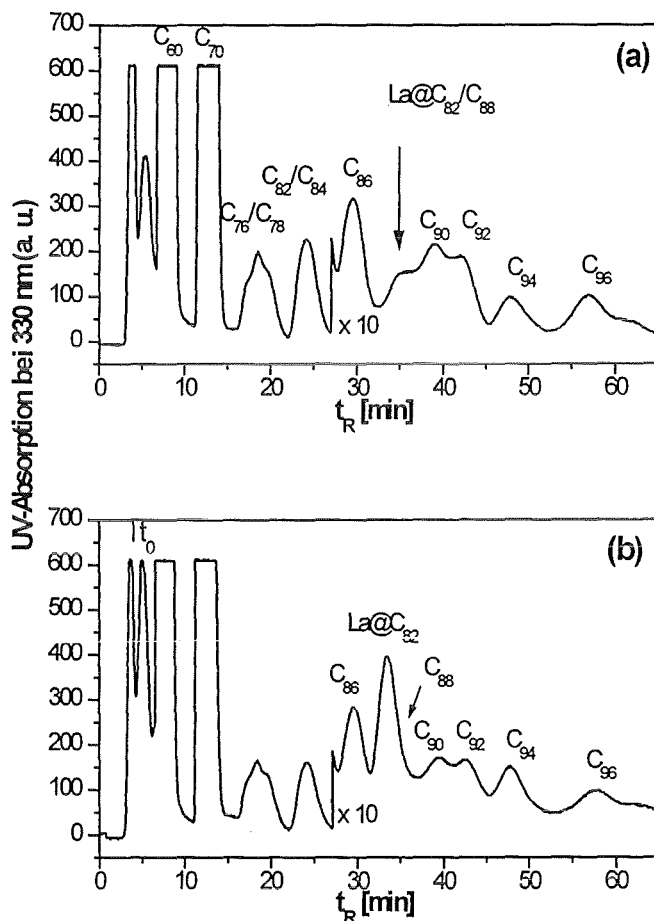


Abb. [7]: Chromatographische Analyse des  $CS_2$ -Extraktes (a) und des  $CS_2$ - $CH_3OH$ -Extraktes (b).

Mit Hilfe dieser optimierten, selektiven Extraktionstechnik ist die Herstellung von ca. 800 mg  $M@C_{82}$ -angereichertem Fullerenextrakt innerhalb von 4 Tagen möglich. Unter Verwendung der ebenfalls optimierten  $M@C_{82}$ -Rußherstellung (s.Kap. 4) ergibt dies einen  $M@C_{82}$ -Gehalt von ca. 1,5 mg<sup>9</sup>. Bei einer Parallelisierung der beiden Arbeitsgänge Extraktion und Trennung können somit ca. 1,5 mg  $M@C_{82}$  ( $M = La, Y, Ce, Gd$ ) pro Woche hergestellt werden.

<sup>9</sup>Dieser Wert wurde durch eine Gewichtsanalyse bestimmt und bezieht sich nur auf  $M@C_{82}$  ( $M = La, Y, Ce, und Gd$ ).



## 3 Die Trennung endohedraaler Fullerene

### 3.1 Einführung

Noch im gleichen Jahr der Entwicklung der Krätschmer-Huffman-Methode zur Herstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen gelang es Diederich et al., auch einige dieser Fullerene ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) mit Hilfe der Flüssig-Chromatographie (LC) zu isolieren [58]. Anfangs wurden zu diesem Zweck herkömmliche  $Al_2O_3$ - und  $C_{18}$ -Säulen verwendet [58, 59], doch mit zunehmendem Interesse an höheren Fullerenen ( $> C_{70}$ ) setzte auch eine starke Entwicklung geeigneter Fulleren-Trennphasen ein, womit die LC als Standard-Methode zur Reindarstellung von Fullerenen etabliert war. Alternative Verfahren wie z.B. die Isolation von  $C_{60}$  durch Komplexbildung mit Calixarenen [60] oder die Gradienten-Sublimation [61, 62] kamen fast nie ernsthaft in den Forschungslabors zum Einsatz. Zur Isolation höherer Fullerene zeigte sich die HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) besonders geeignet, da diese gerade für kleine Substanzmengen eine sehr leistungsfähige Nachweis- und Trennmethode ist. Im Gegensatz zur LC wird hier das Lösemittel (*mobile Phase*) unter hohem Druck (20 - 300 bar) durch die Säule (*stationäre Phase*) gepumpt - daher auch oft die Bezeichnung *High Pressure LC*.

Die Hauptbestandteile eines HPLC-Systems sind die beiden Trennphasen (mobile- und stationäre Phase), eine Pumpe und ein UV-Detektor, der zur Aufzeichnung des Analyseprotokolls (*Chromatogramm*) dient. Ein solches Chromatogramm stellt eine zeitliche Auftragung der Absorption bei einer festen Wellenlänge der einzelnen Substanzen, die von der Säule eluieren, dar. Hiermit sind qualitative- wie auch (bei entsprechender Eichung (s. S. 32)) quantitative Aussagen über das Substanzgemisch möglich.

Das Trennprinzip, dargestellt in Abb.[8] anhand des Beispiels der Fulleren-Trennung, beruht auf der Verteilung eines Fulleren-Gemisches zwischen der mobilen Phase (Toluol) und der stationären Phase (Pyren). Durch die unterschiedliche Stärke der Adsorption verschiedener Fullerene auf der stationären Phase wird deren Verweilzeit auf der Säule (*Netto-Retentionszeit*) beeinflusst, was zu verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten durch die Säule führt<sup>10</sup>. Die Gesamtlaufzeit (*Brutto-Retentionszeit*  $t_R$ ) ist daher für verschiedene Fullerene eine charakteristische Größe, welche meist normiert auf die Retentionszeit  $t_0$  (*Totzeit*) einer nicht retardierten Substanz (mobile Phase) angegeben wird. ( $t_R/t_0$ ) wird auch häufig als Kapazität ( $k$ ) bezeichnet, da es dem Verhältnis der Substanzmengen auf der stationären- und mobilen Phase entspricht. Dieser Stoffmengengradient bestimmt die Ver-

---

<sup>10</sup>Neben der Adsorptionschromatographie wird auch die Reversed-Phase Chromatographie [63], bei der die Retention durch die polare mobile Phase bestimmt wird, und die Ausschlußchromatographie, bei der das Retentionsverhalten durch die Größe und Masse des Moleküls charakterisiert ist, häufig zur Fulleren-Trennung angewandt.

teilungsgeschwindigkeit der Substanz und somit deren Gleichgewichtskonstante ( $K$ ), wodurch eine thermodynamische Beschreibung des Chromatographie-Prozesses möglich ist [64, 65]:

$$\frac{t_R}{t_0} = k = \phi \times K \quad (3.1)$$

wobei  $\phi$  das Volumenverhältnis der beiden Trennphasen ist:  $\phi = \frac{V_{stat}}{V_{mob}} = const$

Für isobare und isotherme Prozesse ist die Gleichgewichtskonstante eines thermodynamischen Systems gegeben durch:

$$K = \exp\left\{\frac{-\Delta G^0}{RT}\right\} \quad (3.2)$$

$\Delta G^0$  ist hierbei die Änderung der freien Gibbsschen Energie beim Übergang der Substanz von der mobilen- auf die stationäre Phase bei Standardbedingungen.

Aus den Gleichungen (3.1) und (3.2) folgt:

$$\ln k = \ln \phi - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (3.3)$$

Je stärker also die Wechselwirkung des Fullerens mit der stationären Phase ist, desto stärker wird es retardiert.

Die Trennfähigkeit des chromatographischen Systems bzgl. zweier Fullerene (Substanzen) wird durch die Selektivität  $\alpha$  ausgedrückt und entspricht dem Verhältnis deren Brutto-Retentionszeiten. Ist  $\alpha = 1$ , so bedeutet dies, daß beide Fullerene gleichzeitig eluieren und keine Trennung möglich ist.

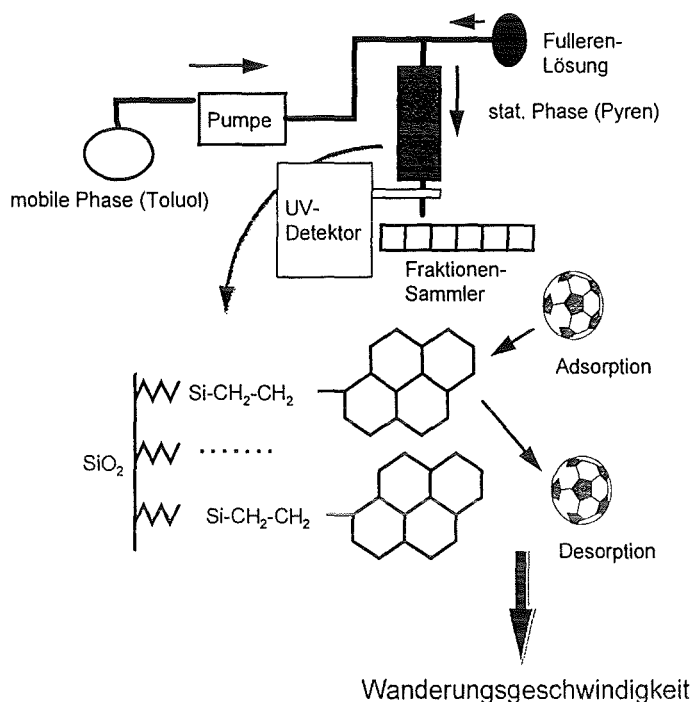


Abb. [8]: Hauptbestandteile (oben) und Trennprinzip (unten) eines HPLC-Systems (s. Text).

Im Gegensatz zur Trennung höherer Fullerene, von denen man die meisten bis C<sub>94</sub> bereits 1991 in analytischen Mengen trennen konnte [66- 69], war die Separation endohedraler Fullerene mit wesentlich mehr Schwierigkeit verbunden. Erst 3 Jahre später gelang es Shinohara et al., erstmalig M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> (Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>) zu isolieren [70]. Für diese extrem lange Verzögerung gab es hauptsächlich zwei Gründe:

(i) Die Ausbeute an M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> war anfänglich sehr gering. Auf ein dotiertes Fulleren eines löslichen Fulleregemisches kamen mehr als 10000 undotierte Fullerene. Da die HPLC auf der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung einer Substanz beruht, muß für ein definiertes Retentionsverhalten auch eine Mindestmenge an Substanz im Vergleich zu der Menge der stationären- und mobilen Phase vorhanden sein. Diese Mindestmenge beträgt bei analytischen Säulen ca. 10 ng [64]. D. h., enthält eine Probe eine Substanz, deren Menge geringer ist, so besitzt diese keine definierte Retentionszeit. Eine gezielte Akkumulation der M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> wird dadurch unmöglich. Die besondere Misere bestand darin, daß die Herstellungsmethode dieser Fullerene, die im Falle von z. B. C<sub>76</sub> - C<sub>84</sub> üblicherweise mit Hilfe der HPLC optimiert wurde<sup>11</sup> [71], nun in der Regel nur durch massenspektroskopische Untersuchungen verbessert werden konnte. Da hiermit quantitative Aussagen nicht möglich sind, dauerte es auch entsprechend länger, bis bessere Herstellungsbe-

<sup>11</sup>Für Optimierungsversuche bei der Fulleren-Herstellung ist die HPLC eine der geeignetsten Analysemethoden, da die Fläche eines Absorptions-Peaks in einem Chromatogramm proportional der Substanzmenge ist. Speziell bei den ESR-aktiven M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> (s. Kap. 7.1) wird auch häufig das ESR-Signal, welches ebenfalls proportional der Substanzmenge ist, zur Optimierung benutzt.

dingungen gefunden waren, bei denen die  $M_x@C_n$ -Ausbeute hoch genug war, um eine chromatographische Trennung erfolgreich zu versuchen.

(ii) Ein weiteres Problem war, eine geeignete stationäre Phase zu finden, die eine genügend hohe Selektivität gegenüber den  $M_x@C_n$  besitzt, so daß eine Isolation dieser Fullereine letztendlich überhaupt möglich ist. Eine Koelution eines  $M_x@C_n$  mit anderen Fullerenen darf also nicht stattfinden. Diese Bedingung wird derzeit nur von zwei Trennphasen erfüllt. Zum einen ist dies eine Pyren-Säule [72], die zur Fulleren-Trennung entwickelt wurde, und zum anderen eine Porphyrin-Säule [73], die speziell zur  $M_x@C_n$ -Isolation an der Universität von Michigan konzipiert wurde und seit ca. 1 Jahr auf dem Markt erhältlich ist. Erst durch den Einsatz dieser Säulen konnten effiziente Optimierungsversuche zur  $M_x@C_n$ -Herstellung mit Hilfe der HPLC durchgeführt werden, womit ein rasanter Anstieg der Publikationen auf diesem Gebiet verbunden war. Mittlerweile umfaßt diese Substanzklasse 14 verschiedene, isolierbare  $M_x@C_n$ , die bis zu 3 Metallatome, meist der Lanthanidengruppe angehörig, beinhalten (s. Tab. [2]).

Die  $M_x@C_n$ -Ausbeute im Extrakt überschreitet dennoch selten 0.1 %, so daß der Trennprozeß immer noch mit einem hohen Aufwand verbunden ist und nur wenige Labors über Mengen im mg-Bereich verfügen. Tab. [2] gibt einen Überblick über die Fulleren-Käfige, welche sich mit Metallen der IIIB-Gruppe zu stabilen, chromatographisch isolierbaren  $M_x@C_n$  dotieren lassen.

Tab. [2]: Bisher isolierte  $M_x@C_n$  #.

$M@C_{74}$	$M@C_{82}$	$M_2@C_{74}$	$M_2@C_{80}$	$M_2@C_{82}$	$M_2@C_{84}$	$M_2@C_{90}$	$M_3@C_{82}$
Sc	(Sc)	Sc			Sc		Sc
	Y					Y	
	La		La				
	Ce						
	Pr						
	Gd					Gd	
				Er			

#. Beinhaltet nur publizierte Arbeiten bis Dez. 1995.

Nur wenige Käfige scheinen hierfür in Frage zu kommen (5), wobei der  $C_{82}$ -Käfig sich mit fast allen aufgeführten Elementen (6) dotieren läßt. Daß die Inkorporation eines oder mehrerer Metalle durch deren elektronische (Oxidationszustand) und geometrische (Ionenradius) Kompatibilität beeinflusst wird, läßt sich am Beispiel von Sc klar demonstrieren; so sind z. B. alle Käfige, die mit Sc dotierbar sind, nicht oder nur sehr schwierig mit anderen Elementen dotierbar.  $Sc@C_{82}$  ist z. B. äußerst schwierig zu präparieren und konnte erst anfang dieses Jahres in analytischen Mengen (ca. 1 mg) isoliert werden [74], wogegen das Dimer  $Sc_2@C_{84}$  und das Trimer  $Sc_3@C_{82}$  bereits 1993 entdeckt wurden [75]. Die Stabilität der  $M_x@C_n$  scheint daher stark elementspezifisch zu sein.

## 3.2 Die chromatographische Trennung

Standardmäßig werden zur Zeit zwei Trennverfahren zur Separation der  $M_x@C_n$  angewandt [76]:

(I) *Mehrstufenchromatographie*: Hier wird unter Verwendung nur eines Säulentyps (entweder Pyren oder Porphyrin) die Isolation durchgeführt. Um den kompletten Trennvorgang zu beschleunigen, wird dies stufenweise gemacht. Im ersten Lauf wird die Säule mit der vollen Beladungskapazität betrieben. Dies reduziert zwar stark die Trennqualität, jedoch kann bis zu 6 mal mehr Material aufgegeben werden. Die  $M_x@C_n$ , die von der Säule eluieren werden hierbei in einer Grobfraction akkumuliert und erst in einem zweiten Lauf isoliert. Aufgrund der relativ geringen Mengen dieser Grobfractionen und dem Fehlen später eluierender höherer Fullerene nimmt dieser Schritt nur etwa 20% der gesamten Aufarbeitungszeit in Anspruch.

(II) *Mehrsäulenchromatographie*: Durch die Kombination zweier verschiedener Säulen ist es ebenfalls möglich, eine Isolation der  $M_x@C_n$  zu erzielen. Ist die Selektivität einer Phase gering, jedoch ihre Kapazität von ausreichender Qualität, so kann man versuchen, die koeluierenden Fullerene mittels einer anderen Trennphase, die ein geändertes Retentionsverhalten bzgl. diesen bewirkt, abzutrennen. Dieses Zwei-Säulen-Verfahren beinhaltet meist eine Buckyclutcher I (BC I) -Säule [77,78], kombiniert mit einer Polystyrol- oder Pyren-Säule [70, 79, 80]. Eine Isolation von  $M_x@C_n$  ist zwar prinzipiell auf einer BC I-Phase durchführbar, jedoch nur, wenn die koeluierenden Fullerene ( $> C_{92}$ ) in einem vorherigen Lauf z. B. mittels einer Polystyrol-Säule von den  $M_x@C_n$  abgetrennt werden. Dies war auch die Methode, die Shinohara et al. bei seiner erstmaligen Isolation von  $Sc_2@C_{84}$  benutzte.

In dieser Arbeit wurden zur  $M_x@C_n$ -Trennung beide Methoden angewandt. Bei der ersten Methode wurde eine präparative Pyren-Säule (Cosmosil Buckyrep, Nacalai Tesque Co.) mit einer [2-(1-Pyrenyl) Ethyl] Silyl-Silica stationären Phase benutzt. Diese hat gegenüber der Porphyrin-Säule den Vorteil, daß sie mit reinem Toluol als mobile Phase betrieben werden kann, was die präparative Arbeit hinsichtlich der Lösemittelaufarbeitungszeit wesentlich beschleunigt<sup>12</sup>. Die Porphyrin-Säule muß dagegen zur erfolgreichen  $M_x@C_n$ -Isolation mit einem Lösemittelgemisch Toluol/ $CS_2$  (3:1) betrieben werden. Weiterhin besitzt die Pyren-Säule eine außerordentlich hohe Beladungskapazität<sup>13</sup>, was den Trennvorgang entsprechen verkürzt. Die Selektivität gegenüber fast allen Fullerenen bis  $C_{96}$  ist ebenfalls ungewöhnlich hoch, wodurch diese auch zur Isolierung höherer Fullerene eingesetzt werden kann. Diese enorme Leistungsfähigkeit bei der Fullertrennung (mehr

---

<sup>12</sup>Der durchschnittliche Bedarf an Lösemittel beträgt bei präparativen Säulen (20 x 250 mm) ca. 10 l pro Tag !

<sup>13</sup>So kann z. B. 35 mal mehr Material aufgegeben werden als auf eine  $C_{18}$ -Säule und bis zu 50 mal mehr als auf eine BC I-Säule.

als 26 verschiedene Fullerene wurden mit dieser Säule bisher isoliert - s. Abb. [15]) resultiert aus der speziellen Konzeption der stationären Phase (s. Abb. [9]), die eigens für die Fullertrennung entwickelt wurde. Die relativ hohe Polarisierbarkeit der funktionellen Gruppe (Pyren) ermöglicht eine optimale Wechselwirkung mit den  $\pi$ -elektronenreichen Fullerenen (s. Kap. 5). Mit dieser Säule wurden  $\text{La@C}_{82}$  und  $\text{Ce@C}_{82}$  isoliert.

Zur Trennung von  $\text{Y@C}_{82}$  und  $\text{Gd@C}_{82}$  mußte dagegen die zweite Methode benutzt werden, da die Selektivität der Pyren-Säule für eine Isolierung dieser Fullerene aufgrund der relativ großen Menge an  $\text{C}_{88}$  nicht ausreichte. Die Säulenkombination bestand dabei aus einer semipräparativen BC I-Säule (Regis Chemical) und der präparativen Pyren-Säule, mit welcher die Abtrennung der höheren Fullerene ( $> \text{C}_{88}$ ) vollzogen wurde. Die BC I-Säule, ebenfalls speziell zur Fullertrennung von Pirkle und Welch entwickelt, besitzt einen stark polaren und sauren Charakter infolge der azentrisch angelagerten  $\text{NO}_2$ -Gruppen am Phenol (s. Abb. [9]), wogegen die Pyren-Säule eher als basisch und apolar einzustufen ist. Das Besondere an dieser Phase sind die drei konkav angeordneten Dinitrophenoxy-Gruppen (TDNP), die praktisch optimal mit der konvexen,  $\pi$ -basischen-Oberfläche der Fullerene in Wechselwirkung treten können - daher auch der Name Buckyclutcher<sup>14</sup>. Der polare Charakter dieser Phase führt dazu, daß die Wechselwirkung mit den polaren  $\text{M@C}_{82}$  (s. Kap. 5 u. 6) relativ stark ist und diese somit erst recht spät (nach  $\text{C}_{90}$ ) eluieren. Da aber die Selektivität dieser Säule gegenüber höheren Fullerenen ( $> \text{C}_{90}$ ) sehr gering ist und diese daher einen sehr großen Retentionszeitbereich besitzen, kommt es zur Koelution der  $\text{M@C}_{82}$  mit höheren Fullerenen ( $\text{C}_{92} - \text{C}_{120}$ ).

Der Vorteil dieser Säulen-Kombination lag darin, daß man zur Isolierung der erwähnten vier Metallofullerene  $\text{M@C}_{82}$  mit nur 2 Säulen auskommt, anstatt 3 bei der Kombination mit einer Polystyrol-Säule. Weiterhin können beide Säulen mit dem gleichen Lösemittel (Toluol) betrieben werden, wobei man bei Polystyren-Säulen in der Regel  $\text{CS}_2$  benutzt.

---

<sup>14</sup>Eine ähnlich konkave Topologie besitzt die Porphyrin-CPTTP-Phase.

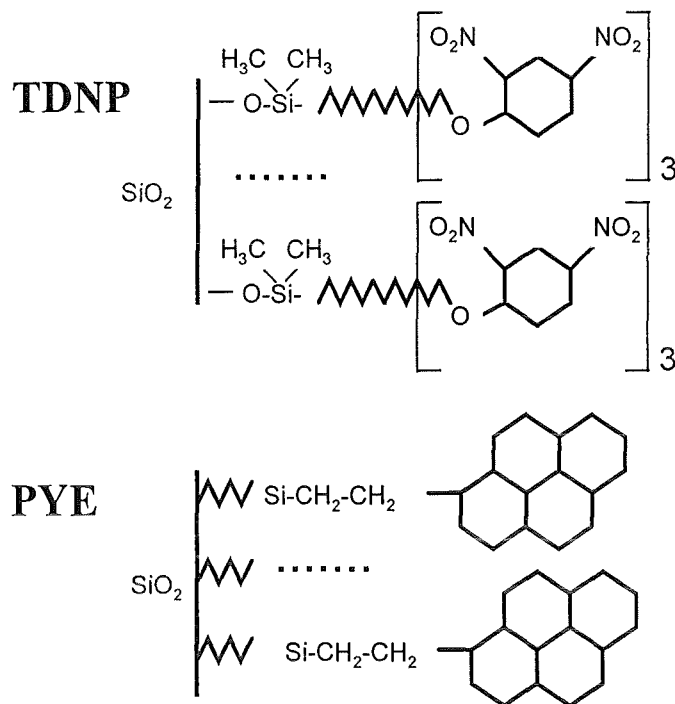


Abb. [9]: Funktionelle Gruppen der BC I-Säule (TDNP) und der Pyren-Säule (PYE), die zur  $\text{M}@\text{C}_{82}$ -Trennung benutzt wurden.

### 3.2.1 Die Isolation von $\text{M}@\text{C}_{82}$ ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$ und $\text{Gd}$ )

Die gesamte HPLC-Anlage bestand neben den erwähnten Chromatographie-Säulen aus einer präparativen Pumpe (Flußrate 0,5 - 30 ml/min, Druckbereich 20 - 400 bar), einem UV-Detektor (Wellenlängenbereich 190 - 400 nm), einem Säulenofen (Temperaturbereich  $5^\circ\text{C}$  -  $70^\circ\text{C}$ ), der eine konstante Temperierung der stationären Phase erlaubt<sup>15</sup>, und einer vollautomatischen Einspritz- und Fraktionierungseinheit. Mit dieser Vorrichtung war es möglich, die Fulleren-Extrakte in 6 Grobfractionen im non-stop-Betrieb ohne personelle Betreuung aufzutrennen. Die Extrakt-, Lösemittel- und Fraktionsgefäße wurden alle unter Schutzgas-Atmosphäre (Ar) betrieben, so daß eine anaerobe Trennung oxidationsempfindlicher  $\text{M}_x@\text{C}_n$  ebenfalls möglich war. Die Aufzeichnung der Chromatogramme wurde mit Hilfe eines PC's vorgenommen.

Zur Vorbereitung für eine chromatographische Trennung wurden die Fulleren-Extrakte nach der Soxhlet-Extraktion gefrittet, zur Trockene eingengt (Destillation des Lösemittels) und mit Diethylether zur Befreiung von restlichen Kohlenwasserstoffen (PAH's) und Lösemittelverunreinigungen ca. 1 h gewaschen. Danach wurde das Gemisch in Xylol wieder aufgenommen (5 mg Fulleregemisch pro ml Xylol) und bis zur chromatographischen Aufarbeitung unter Ar gelagert.

<sup>15</sup>Wie aus Gl. (3.4) hervorgeht, ist das Retentionsvermögen proportional  $1/T$ . Für reproduzierbare Versuchsergebnisse ist die Temperierung der stationären Phase hinsichtlich der Retentionszeit daher wichtig.

Die chromatographische Voranreicherung (1. Schritt) wurde bei allen vier M@C<sub>82</sub> auf der Pyren-Säule (Flußrate: 18 ml/min, Toluol) bei einer Säulentemperatur von 30°C durchgeführt<sup>16</sup>. Die Aufgabenmenge (Injektionsvolumen) betrug 105 mg Fullerenmischung (21 ml Xylol-Lösung). Die eluierenden Fullerene wurden in 6 Fraktionen unterteilt (s. Abb. [10]): F1: C<sub>60</sub>; F2: C<sub>70</sub>; F3: C<sub>76</sub> - C<sub>86</sub>; F4: C<sub>86</sub> - C<sub>88</sub>; F5: C<sub>90</sub> - C<sub>94</sub> und F6: > C<sub>94</sub>. Die Gesamtlaufzeit eines solchen Voranreicherungsschrittes beträgt ca. 2 h pro Lauf, wobei die M@C<sub>82</sub> nach ca. 40 min eluieren (F4). Ist ein Extrakt aufgearbeitet, so wird die akkumulierte Fraktion 4 stark eingengt und, im Falle der Trennung von La@C<sub>82</sub> bzw. Ce@C<sub>82</sub> (Methode I), bei einer Flußrate von 15 ml/min erneut auf die Pyren-Säule aufgegeben (s. Abb.[11]). Die Aufgabenmenge ist in diesem zweiten Lauf wesentlich geringer (ca. 3 mg), so daß bereits eine hohe Reinheit (> 95 %) nach diesem Schritt erreicht wird. Die Flußrate sowie die Säulentemperatur wurden aufgrund einer besseren chromatographischen Auflösung auf 15 ml/min bzw. 20°C herabgesetzt, wodurch die Retentionszeit sich um ca. 17 % verlängerte.

Im Falle der Trennung von Y@C<sub>82</sub> und Gd@C<sub>82</sub> wird die akkumulierte Fraktion 4 auf eine semipräparative BC I-Säule (Flußrate: 2,5 ml/min, Toluol, 20°C) aufgegeben (s. Abb. [12]).

Die Reinheit der Proben wurde nach diesem zweiten Trennschritt chromatographisch (BC I-Säule, 2,5 ml/min, Toluol, 20°C) sowie massenspektroskopisch (LD-TOF-MS) analysiert (s. Abb. [13] und [14]). Aus diesen Analysen ergibt sich eine Reinheit > 96 %.

Bei den ESR-aktiven M@C<sub>82</sub> (La@C<sub>82</sub> und Y@C<sub>82</sub>) war weiterhin eine Isomeren-Charakterisierung mittels Elektronenspin-Resonanz (ESR) möglich (s. Kap. 7.1). Diese Untersuchungen ergaben, daß in beiden Fällen die isolierten Substanzen nur ein Isomer enthalten. Weitere Isomere, die im Rohextrakt zwar noch vorhanden waren, konnten nach der Chromatographie nicht mehr beobachtet werden.

---

<sup>16</sup>Eine Betriebstemperatur von 50°C reduziert die Retentionszeiten um ca. 20%. Da bei den Pyren-Phasen häufig eine Zersetzung beobachtet wurde und unklar war, ob eine erhöhte Betriebstemperatur eine Degeneration der Phasen bewirkt, wurde bei Dauerbetrieb hierauf verzichtet.



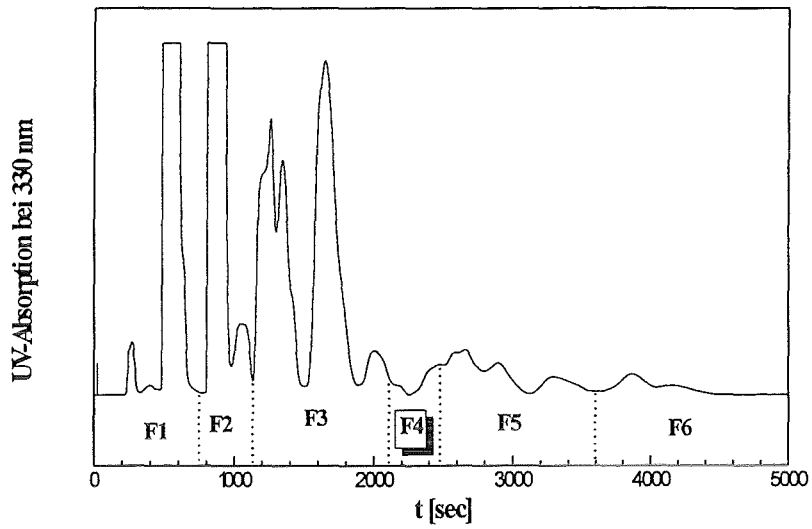


Abb. [10]: Voranreicherung (Schritt 1) der Fulleren-Extrakte auf der Pyren-Säule (Flußrate 18 ml/min, Toluol, 30°C); die  $M@C_{82}$  befinden sich in Fraktion F4 (s. Text), die im 2. Schritt erneut aufgegeben wird.

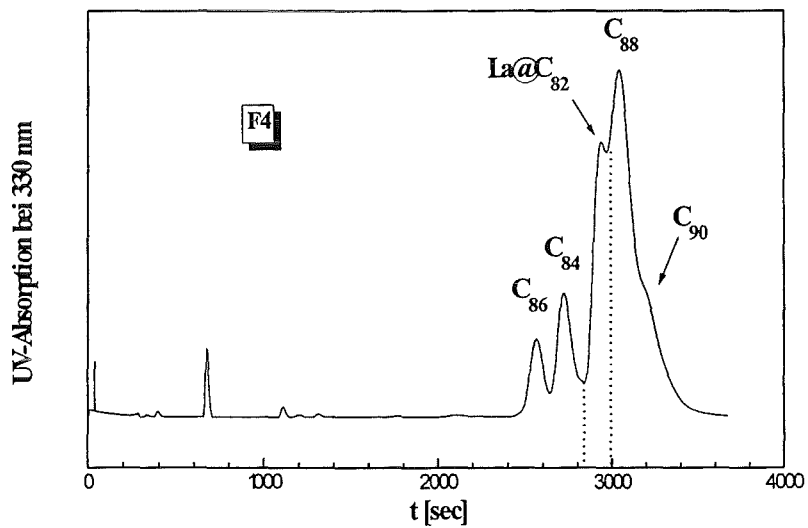


Abb. [11]: Separation von  $La@C_{82}$  bzw.  $Ce@C_{82}$  (Schritt 2) auf der Pyren-Säule (Flußrate 15 ml/min, Toluol, 20°C).

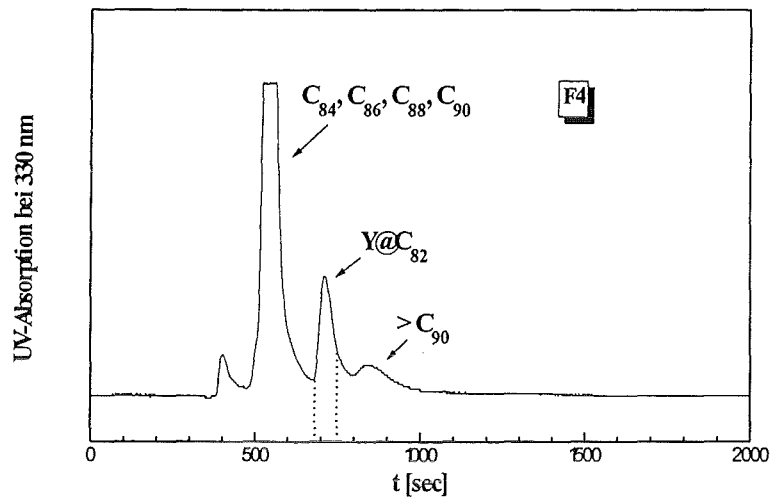


Abb. [12]: Separation von  $Y@C_{82}$  bzw.  $Gd@C_{82}$  (Schritt 2) auf der BC I-Säule (Flußrate 2,5 ml/min, Toluol, 20°C).

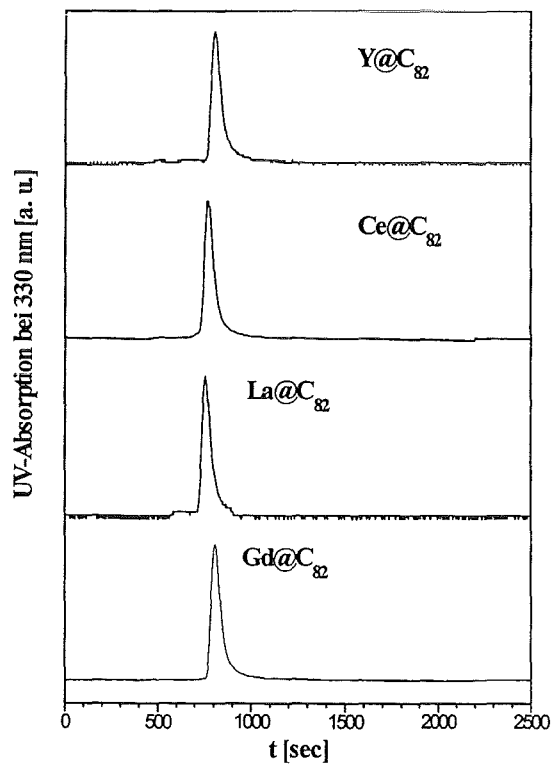


Abb. [13]: Chromatographische Reinheitsanalyse der isolierten  $M@C_{82}$ , aufgenommen auf einer BC I-Säule (Flußrate: 2,5 ml/min, Toluol).

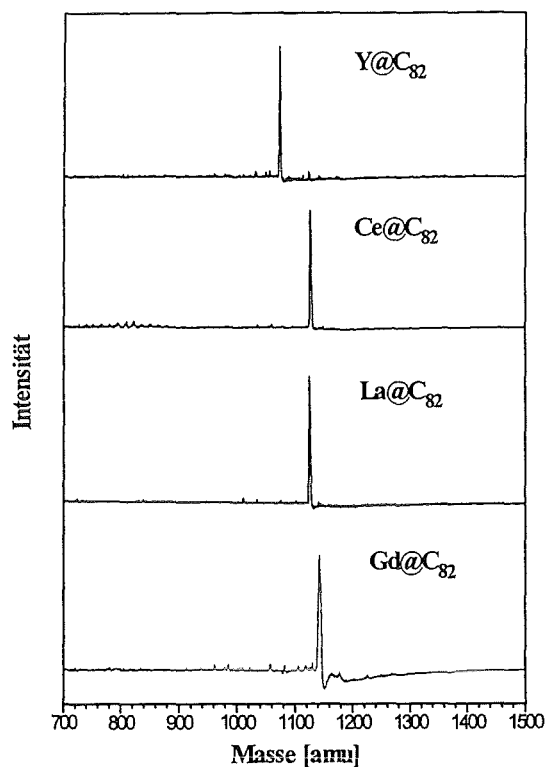


Abb. [14]: Massenspektroskopische Reinheitsanalyse der isolierten  $M@C_{82}$ .

### 3.2.2 Die Trennung höherer Fullerene

Aufgrund der außerordentlich hohen Selektivität der Pyren-Säule gegenüber fast allen Fullerenen bis  $C_{96}$  konnte diese Säule ebenfalls zur Trennung höherer Fullerene eingesetzt werden. Abb. [15] zeigt hierzu ein hochauflösendes Chromatogramm eines Fulleren-Extraktes, der die hervorragende Trennqualität dieser Phase dokumentiert. Undotierte Fullerene, die in dieser Arbeit erfolgreich isoliert werden konnten, sind in Tab. [3] zusammengestellt<sup>17,18</sup>.

<sup>17</sup>Hierbei wurde jedem HPLC-Peak genau ein Isomer zugeordnet, was streng genommen nicht unbedingt sein muß, da eine Koelution verschiedener Isomere ebenfalls stattfinden kann.

<sup>18</sup>Ausführliche Analyse-Protokolle zu den hier getrennten höheren Fullerenen finden sich in Ref.[81].

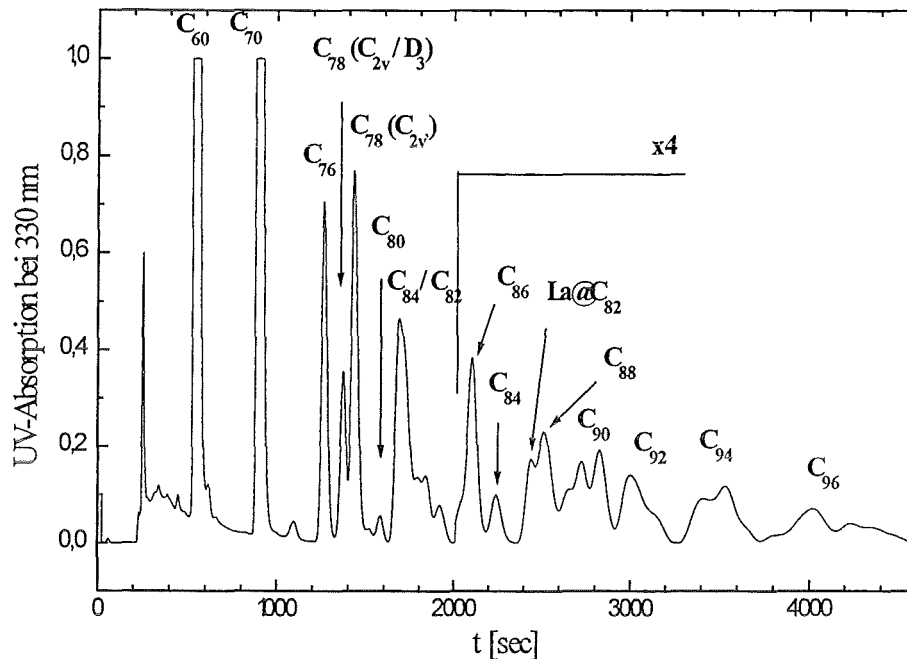


Abb. [15]: Hochauflösendes Chromatogramm eines Fulleren-Extraktes auf einer präparativen Pyren-Säule (Flußrate: 18 ml/min Toluol, Aufgabenmenge: 3 mg, T = 20°C); C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> übersteigen den Darstellungsbereich; vor C<sub>86</sub> wurde die Detektor-Empfindlichkeit um einen Faktor 4 verstärkt; die Zuordnungen der einzelnen Peaks beruhen auf massenspektroskopischen Analysen.

Tab. [3]: Auf der Pyren-Säule isolierte undotierte Fullerene.

C <sub>N</sub>	Isomere <sup>#</sup>	Menge <sup>b</sup>
C <sub>60</sub>	I <sub>h</sub>	präparativ
C <sub>70</sub>	D <sub>5h</sub>	//
C <sub>76</sub>	D <sub>2</sub>	//
C <sub>78</sub>	(C <sub>2v</sub> , D <sub>3</sub> ); (C <sub>2v</sub> )'	//
C <sub>80</sub>	I (D <sub>2</sub> ?)	analytisch
C <sub>82</sub> /C <sub>84</sub>	(C <sub>2</sub> ?)/ (D <sub>2</sub> , D <sub>2d</sub> , D <sub>2</sub> )	präparativ
C <sub>84</sub>	II	analytisch
C <sub>86</sub>	C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub>	präparativ
C <sub>88</sub>	I, II(C <sub>2</sub> ?)	//
C <sub>90</sub>	C <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub>	analytisch
C <sub>92</sub>	I, II	//
C <sub>94</sub>	I, II, III	//
C <sub>96</sub>	I, II, III, IV	//

<sup>#</sup>: Die Symmetriegruppen der einzelnen Isomere wurde bis auf die der C<sub>78</sub>-Isomere, welche durch NMR-Messungen bestimmt wurde [82], soweit vorhanden, aus Ref. [83] entnommen. Isomere mit unbekannter Symmetrie sind mit römischen Zahlen durchnummeriert bzw. mit einem Fragezeichen gekennzeichnet.

<sup>b</sup>: präparativ: > 10 mg, analytisch: 1 - 10 mg.

Bei der Isolierung höherer Fullerene waren  $C_{82}$  und  $C_{80}$  von besonderem Interesse, da diese als Referenzmoleküle zu den dotierten  $M@C_{82}$  und  $M_2@C_{80}$  angesehen werden können<sup>19</sup>. Hierbei konnte erstmalig  $C_{80}$  isoliert werden (s. Abb. [16]), das lange Zeit für instabil und für nicht separierbar gehalten wurde [84-86]. Die Reihe  $C_{76+2n}$  ( $n = 1 - 10$ ) der isolierbaren Fullerene konnte somit erstmals geschlossen werden.

Obwohl die Menge an  $C_{82}$  im löslichen Fulleren-Extrakt ca. 10 mal mehr beträgt als die von  $C_{80}$ , ist die Separation dieses Fulleren derzeit immer noch sehr problematisch. Dies liegt daran, daß  $C_{82}$  unter Verwendung von reinem Toluol als mobile Phase auf allen beschriebenen Trennphasen mit  $C_{84}$ -Isomeren koeluiert. Mit der Pyren-Säule war beispielsweise nur eine Anreicherung von ca. 70 % möglich. Mit einem ternären Lösemittelgemisch (Toluol: Hexan: Dichlormethan = 28 : 25 : 17) konnte jedoch, wenn auch nur in geringen analytischen Mengen, eine Isolation auf einer BC I-Säule an der Physikalischen Chemie II, Universität Karlsruhe, durchgeführt werden (s. Abb. [17])<sup>20</sup>.

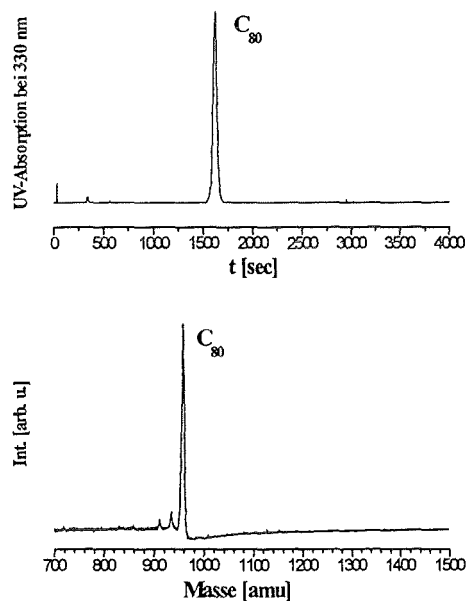


Abb. [16]: Chromatographische (oben) und massenspektroskopische (unten) Reinheitsanalyse von  $C_{80}$  (s. Text).

<sup>19</sup>Unter der Voraussetzung, daß beide Käfige die gleiche Symmetrie besitzen, was allerdings experimentell derzeit noch nicht erwiesen ist.

<sup>20</sup>Die erstmalige Isolation von  $C_{82}$  gelang Achiba et al. [87] auf einer BC I-Säule mit dem Lösemittelgemisch Toluol/Hexan (1:1).

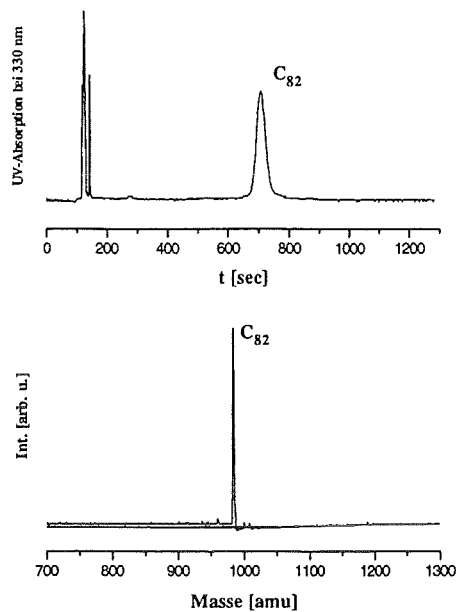


Abb. [17]: Chromatographische (oben) und massenspektroskopische (unten) Reinheitsanalyse von  $C_{82}$  (s. Text).

### 3.3 Der Extinktionskoeffizient von $La@C_{82}$

Quantitative Angaben über die Mengen endohedraler Fullereine sind nicht nur bei der Optimierung des Herstellungs-Prozesses von Bedeutung, sondern auch unerlässlich, wenn es darum geht, Experimente mit definierter Materialmenge durchzuführen.

Die Bestimmung von Substanzmengen im sub-mg-Bereich ist mit einer Waage nicht nur aufwendig und diffizil, sondern oftmals auch mit einem Materialverlust verbunden<sup>21</sup>. Quantitative Angaben über die Ausbeuten endohedraler Fullereine, die auf einer direkten Mengenbestimmung durch Wiegen beruhen, wurden bisher noch nicht veröffentlicht!

Eine einfache Methode, die geringen Mengen endohedraler Fullereine absolut und ohne großen Materialverlust zu bestimmen, ist die Messung der Absorption bei einer bestimmten Energie. Bei Fullerenen bietet sich hier an, die Absorption bei einer Wellenlänge im UV-Bereich zu ermitteln, da diese dort in der Regel alle starke Absorptionsbanden aufweisen. Da bei der Fulleren-Trennung meist auf HPLC-Systeme zurückgegriffen wird, die einen UV-Detektor beinhalten, ist eine Mengenbestimmung anhand von Chromatogrammen auf einfache Weise und ohne größeren Aufwand durchführbar. Die Fläche der Absorptions-Peaks in einem Chromatogramm ist proportional der Fullerenmenge, wobei die

<sup>21</sup>Bei der Einwaage von ca. 1 mg Pulvermaterial verliert man ca. 20% der Materialmenge infolge der Adhäsion des Pulvers auf dem Wiegepapier.

Proportionalitätskonstante, Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  genannt, eine materialspezifische Größe ist, die die Stärke der Dipolübergänge bei der gewählten Wellenlänge berücksichtigt. Ist  $\epsilon_\lambda$  bekannt, kann durch eine einfache Flächenbestimmung die Materialmenge ermittelt werden.

Da die Chromatogramme von Fullerenlösungen im allgemeinen bei einer Wellenlänge von 330 nm aufgenommen werden, wurde  $\epsilon_\lambda$  von La@C<sub>82</sub> für diese Wellenlänge relativ zu  $\epsilon_{330}$  von C<sub>60</sub> bestimmt. Bisher publizierte Extinktionskoeffizienten von Fullerenen sind in Tab.[4] zusammengestellt.

**Tab.[4]: Extinktionskoeffizienten von undotierten Fullerenen:**

	$\epsilon_\lambda$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	Ref.
C <sub>60</sub>	51000	329	[88]
C <sub>70</sub>	24000	330	[89]
C <sub>76</sub>	28150	331	[67]
C <sub>78</sub> (C <sub>2v</sub> )	42700	330	[66]

Zur Bestimmung von  $\epsilon_{330}$  (La@C<sub>82</sub>) wurde zunächst eine C<sub>60</sub>- (99,9%), eine C<sub>70</sub>- (99,7%) und eine La@C<sub>82</sub>-Probe (96%), die zuvor in einem Ofen bei 300°C unter Vakuum (10<sup>-5</sup> mbar) von Lösemittelresten befreit wurden, eingewogen (s. Tab.[5]). Da die Menge der La@C<sub>82</sub>-Probe nur ca. 1 mg betrug wurde zur Ermittlung des Einwaagefehlers eine C<sub>70</sub>-Probe mit der gleichen Menge präpariert.

Danach wurden die Proben in Toluol aufgenommen und jeweils getrennt bei gleicher Detektorempfindlichkeit und Detektorwellenlänge chromatographisch aufgearbeitet. Die Gesamtabsorption der Proben wurde aus dem Flächeninhalt der Absorptions-Peaks der Chromatogramme bestimmt (s. Tab.[5]).

Die Extinktionskoeffizienten, die sich unter Verwendung des Literaturwertes von  $\epsilon_{330}$ (C<sub>60</sub>) hierbei für C<sub>70</sub> und La@C<sub>82</sub> ergeben, sind in Tab.[5] gezeigt.  $\epsilon_{330}$ (C<sub>70</sub>) konnte mit einem Fehler von 8% reproduziert werden. Da der Fehler bei der Flächenbestimmung vernachlässigbar ist (< 1%), entspricht dies dem Fehler bei der Einwaage, der bei einer Menge von ca. 1 mg auch in dieser Größenordnung ( $\pm 0,08$  mg) zu erwarten war. Der Fehler von  $\epsilon_{330}$ (La@C<sub>82</sub>) beträgt somit ebenfalls  $\pm 8\%$ .

**Tab.[5]: Experimentell bestimmte Werte für  $\epsilon_\lambda$  von C<sub>70</sub> und La@C<sub>82</sub> bei 330 nm:**

	m [mg]	Fläche [arb. u.]	$\epsilon_\lambda$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
C <sub>60</sub>	20 $\pm$ 1%	4499 $\pm$ 0,5%	51000
C <sub>70</sub>	1 $\pm$ 8%	114,75 $\pm$ 0,5%	26015 $\pm$ 8%
La@C <sub>82</sub>	1 $\pm$ 8%	51,17 $\pm$ 0,5%	11600 $\pm$ 8%

## 4 Die katalytische Bildung von La@C<sub>82</sub>

### 4.1 Die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Elektrodenzusammensetzung

Bei dem Versuch, die Hetero-Fullerene C<sub>59</sub>B und C<sub>58</sub>B<sub>2</sub> zu präparieren, bei denen C-Atome durch B-Atome ersetzt werden, und deren Käfiggerüst somit zwei verschiedene Elemente beinhaltet, wurde die Beobachtung gemacht, daß B die Entstehung von Metall-Kohlenstoff-Verbindungen (M-C-Verbindungen) unterstützt. ESR-Analysen eines Fullereingemisches in CS<sub>2</sub>, das aus dem Abbrand einer B<sub>4</sub>C-dotierten Graphit-Elektrode gewonnen wurde, zeigten zwar keine Fullerene die B enthalten<sup>22</sup>, dafür aber Kupfer-Kohlenstoff-Verbindungen<sup>23</sup>, die zuvor bei der Graphitverdampfung ohne B nicht beobachtet wurden<sup>24</sup>.

Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, daß B in der Tat die Synthese von M-C-Verbindungen katalysiert, und zwar in einem wesentlich stärkeren Ausmaß als die katalytische Bildung höherer Fullerene, die ebenfalls beobachtet wird. Dies legt nahe, daß sich die kinetischen Prozesse beider Katalysen unterscheiden. Inwiefern die Kinetik und der Mechanismus dieser Prozesse sich denen der katalytischen Graphitierung, für die B schon seit langer Zeit bekannt ist, ähnelt, ist dabei noch unklar.

Katalytische Additive sind hauptsächlich bei industriellen Herstellungsverfahren von großer Bedeutung, da diese hierdurch beschleunigt werden und somit kostengünstiger sind. Der Nutzen in der Grundlagenforschung ist dabei eher sekundär und nur bei extrem langwierigen Synthesen bedeutungsvoll. Bei der Herstellung endohedraaler Fullerene beispielsweise, die bis heute immer noch sehr zeitaufwendig ist (durchschnittlich 1-2 mg pro Monat), ist mit der Entdeckung von katalytischen Zusätzen bei der Präparation von La@C<sub>82</sub> ein wesentlicher Fortschritt gelungen.

---

<sup>22</sup>Diese sollten im Falle von C<sub>59</sub>B aufgrund des ungepaarten  $\pi$ -Elektrons infolge der B-Dotierung und des Kernspins von B ( $I = 3$  und  $I = 3/2$  für B<sup>10</sup> bzw. B<sup>11</sup> mit einer Isotopenhäufigkeit von 19,78% bzw. 80,22%) ein charakteristisches ESR-Signal liefern.

<sup>23</sup>Das ESR-Signal, das hierbei beobachtet wurde (zwei Quartetts mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2), wird von Dinse et al. [90] auf Kupfer zurückgeführt ( $I = 3/2$  für Cu<sup>63</sup> und Cu<sup>65</sup> mit einer Isotopenhäufigkeit von 69,09% bzw. 30,91%). Hierbei könnte es sich vielleicht um Kupfer-Carbonyle handeln. Ein ähnliches Signal konnte ebenfalls von Muhr et al. [91] an einem Fullereingemisch in Toluol beobachtet werden, das aus dem Abbrand einer BN-dotierten Graphitelektrode gewonnen wurde. Eine genauere Charakterisierung dieser Verbindungen wird derzeit an der TH Darmstadt von Dinse et al. versucht.

<sup>24</sup>Das Kupfer gelangte hierbei durch unabsichtliches Aufschmelzen eines Kupfer-Bauelementes im Lichtbogenofen in das Kohlenstoffplasma.



Zur Untersuchung des Einflusses von B auf die Bildung von La@C<sub>82</sub> und höherer Fullerenen wurden Graphit-Elektroden mit Zusätzen verschiedener B-Verbindungen (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B, B<sub>4</sub>C, BN und LaB<sub>6</sub>) durchgeführt. Unabhängig von den Chemikalien lag dabei das Optimum der La@C<sub>82</sub>-Ausbeute immer bei 2 at% B (bezogen auf die Kohlenstoff-Mischung, mit der die aufgebohrte Graphit-Elektrode gefüllt wurde). Zum Vergleich wurden ebenfalls Versuche ohne B mit verschiedenen Metalleinwaagen an La (2 - 6 at%) gemacht. Der Abbrand der präparierten Graphitstäbe sowie die Extraktion der Ruße wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die so gewonnenen Fulleregemische wurden dann gewogen, in Xylol wieder aufgenommen (5mg/ml) und chromatographisch analysiert (s.Abb.[18, 19]).

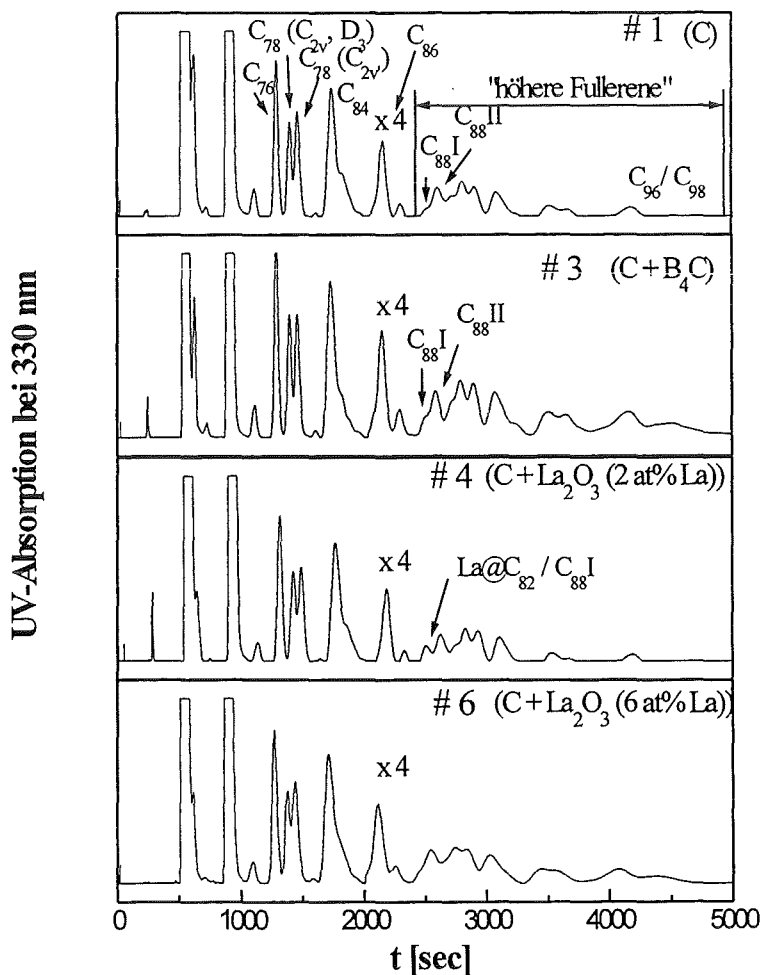


Abb. [18]: Chromatographische Analyse von Fulleregemischen (#1, #3, #4 u. #6) aus verschiedenen Abbränden (s. Tab.[6]); Säule: Cosmosil Buckyprep, Eluent: 18 ml/min Toluol, Aufgabenmenge: 3 ml (15 mg); die Detektorempfindlichkeit ist bei allen Spektren gleich und wurde ab C<sub>86</sub> um einen Faktor 4 verstärkt; alle Fullerene ab La@C<sub>82</sub>/C<sub>88</sub>I werden im Text als "höhere Fullerene" bezeichnet.

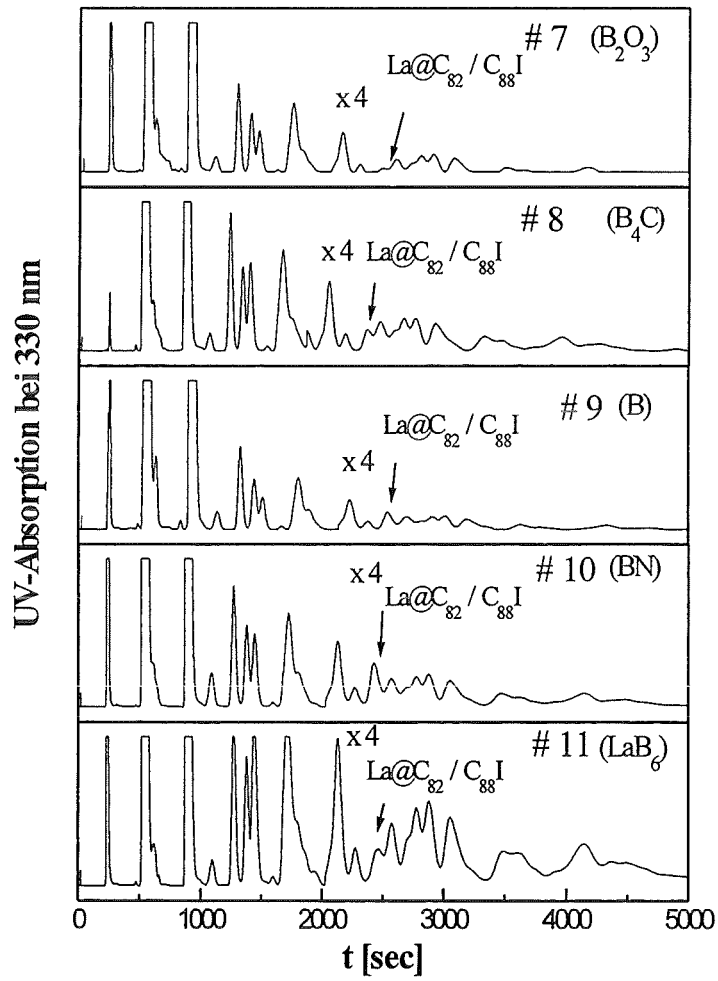


Abb. [19]: Chromatographische Analyse von Fulleregemischen (#7 - #11), die aus Abbränden von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-präparierten Graphit-Elektroden mit verschiedenen B-Zusätzen hergestellt wurden (s. Tab.[6]); Analyse-Bedingungen: s. Abb.[18].

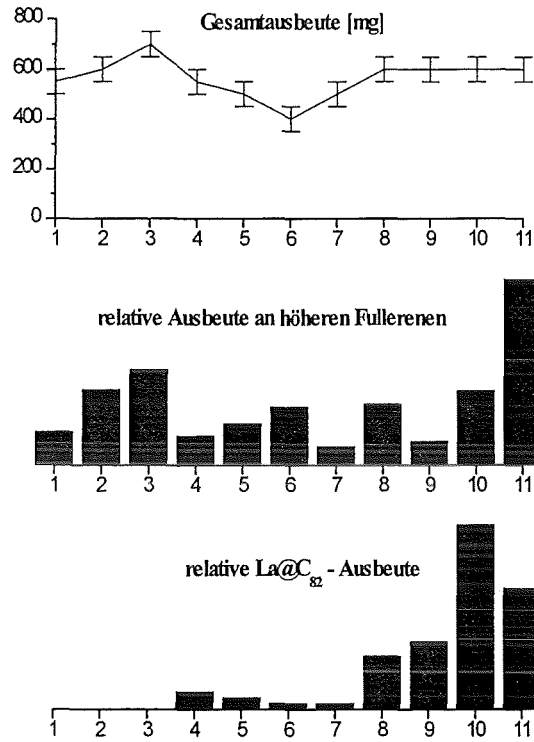


Abb.[20]: Gesamtausbeute (oben) und relative Ausbeuten an höheren Fullerenen (Mitte) und La@C<sub>82</sub> (unten) in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung (#1 - #11; s. Tab.[6]).

Tab. [6]: Die Zusammensetzung der Mischungen, mit denen die Graphit-Elektroden gefüllt wurden, und deren Bezeichnung :

Bezeichnung	La-Gehalt [at %]	La -Verbindung	B - Gehalt [at %]	B -Verbindung
# 1	0	-	0	-
# 2	0	-	2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
# 3	0	-	2	B <sub>4</sub> C
# 4	2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-
# 5	4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-
# 6	6	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-
# 7	4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
# 8	4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	B <sub>4</sub> C
# 9	4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	B
# 10	4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	BN
# 11	4	LaB <sub>6</sub>	12	LaB <sub>6</sub>

Die Gesamtausbeute an Fullerenen pro Graphitstab ist in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung (s. Tab.[6]) in Abb.[20] (oben) gezeigt. Hierbei lagen die Fullerenmengen zwischen 400 - 700 mg pro Graphitstab und zeigten kaum eine merkliche Beeinflussung infolge der Dotierung. Zeitgleich und unabhängig von unseren Ergebnissen berichteten dagegen Kimura et al. [92], daß unter Verwendung von boriiertem Graphit die Gesamtausbeute an Fullerenen bereits bei ca. 3 at% B-Gehalt um mehr als 1/4 abnimmt.

Die relative Ausbeute an höheren Fullerenen ( $\text{La@C}_{82}/\text{C}_{88\text{I}} - \text{C}_{96}/\text{C}_{98}$ ) ist in Abb.[20] (Mitte) gezeigt. Hierzu wurde die Fläche unter den Absorptions-Peaks aus den Chromatogrammen bestimmt und als Maß für die Menge dieser Fullerene benutzt. In Übereinstimmung mit Ref.[92] wird auch hier eine mehr als doppelt so große Ausbeute an höheren Fullerenen bei der Koverdampfung von B und C (hier speziell  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_4\text{C}$ ) festgestellt. Die Beimischung von  $\text{La}_2\text{O}_3$  (#4 - #6) zum Kohlenstoff ergibt ebenfalls eine leichte Zunahme des Gehaltes an höheren Fullerenen, wogegen die Kombination von  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit den verschiedenen B-Verbindungen (#7 - #10) zu einer im Vergleich zu nur B-dotierten Stäben geringeren Ausbeute an höheren Fullerenen führt.

Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Einfluß von B auf den kinetischen Wachstumsprozeß höherer Fullerene durch das Vorhandensein von Metall-Verbindungen verändert wird. Besonders deutlich wird dies, wenn La und B in Form einer  $\text{LaB}_6/\text{C}$ -Mischung verdampft werden. Hierbei wird eine bis zu 6-fache Erhöhung des Gehaltes an höheren Fullerenen im Vergleich zu reinen Kohlenstoff-Elektroden und ein fast doppelt so großer Anteil im Vergleich zu  $\text{B}_4\text{C}$ -dotierten Stäben beobachtet.

Der Wachstumsprozess der Kohlenstoff-Cluster in der Gasphase zu höheren Fullerenen scheint somit empfindlich von den beigemischten Verbindungen abzuhängen. Ein Zusammenhang der Ausbeute höherer Fullerene mit thermodynamischen Größen wie Schmelz- bzw. Siedetemperatur oder mit der Korngröße der Pulver konnte nicht festgestellt werden.

Die Isomerenverteilung der Fullerene wird durch die unterschiedliche Dotierung der Graphitstäbe erstaunlicherweise relativ wenig beeinflusst. Eine Ausnahme ist bei der Beimischung von  $\text{LaB}_6$  zu beobachten (s. Abb.[19]), die die Bildung von  $\text{C}_{84}$  und  $\text{C}_{78}$  ( $\text{C}_{2v}'$ ) gegenüber  $\text{C}_{76}$  bzw.  $\text{C}_{78}$  ( $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{D}_3$ ) favorisiert. Der Grund für eine solche Isomeren-dominanz könnte das verstärkte Auftreten von Kohlenstoff-Clustern mit bestimmter Symmetrie in der Gasphase sein. Da diese Cluster Grundbausteine der später entstehenden Fullerene sind, entstehen verstärkt solche Fullerene, deren Symmetrie mit denen der Kohlenstoff-Cluster identisch ist. Die Symmetrie des  $\text{C}_{84}$ -Isomers, das beim Abbrand einer  $\text{LaB}_6$ -dotierten Elektrode verstärkt entsteht, ist nicht genau bekannt. Deshalb ist auch eine Suche nach Grundbausteinen, die dieses Isomer und  $\text{C}_{78}$  ( $\text{C}_{2v}'$ ) gemeinsam hat, und die bei  $\text{C}_{76}$  ( $\text{D}_2$ ) und  $\text{C}_{78}$  ( $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{D}_3$ ) nicht oder nur seltener vorkommen, nicht möglich. Eine detaillierte Studie der Symmetrien höherer Fullerene wird derzeit von Achiba et al. verfolgt [93]. Möglicherweise liefert eine solche Untersuchung Informationen über die Symmetrie der Grundbauelemente der Fullerene, was zum Verständnis des bis heute immer noch ungeklärten Wachstumsprozesses dieser Kohlenstoff-Cluster beitragen würde.

Zur qualitativen Analyse der La@C<sub>82</sub>-Ausbeute in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung ist in Abb.[20] (unten) die Fläche des La@C<sub>82</sub>-Peaks, die aus den jeweiligen Chromatogrammen bestimmt wurde, dargestellt. Wie aus den Chromatogrammen der Fulleren-Extrakte (#1 u. #3 Abb.[18]) ersichtlich ist, besitzt C<sub>88</sub> zwei Isomere, von denen das erste unter den dargestellten Chromatographiebedingungen fast zeitgleich mit La@C<sub>82</sub> eluiert<sup>25</sup>. Da das Verhältnis der beiden C<sub>88</sub>-Isomere (C<sub>88</sub> I : C<sub>88</sub> II = 1 : 5) bei Fullerenmischungen, die sowohl aus dem Abbrand B-dotierter (#2 u. #3), wie undotierter Graphitstäbe (#1) gewonnen wurden, gleich war und die Isomerenverteilung infolge der Koverdampfung mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht sonderlich beeinflusst wird, wurde bei der Flächenbestimmung des La@C<sub>82</sub>-Peaks das C<sub>88</sub>I-Isomer immer mit 20% der Fläche von C<sub>88</sub> II berücksichtigt.

Beim Abbrand von Graphitstäben, die nur mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert sind, stellt man mit zunehmendem La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt eine Abnahme der La@C<sub>82</sub>-Ausbeute fest. Ein solcher Trend wurde auch von Bethune et al. bei der Verwendung reiner Metalle (Y, La und Sc) beobachtet [94], so daß die reduzierte Ausbeute nicht mit dem infolge der größeren Oxidmenge zunehmenden O<sub>2</sub>-Gehalt in Verbindung gebracht werden kann. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß bei einem erhöhten Metall-Gehalt die Bildung anderer M-C-Verbindungen, wie z.B. Carbide, aus thermodynamischen Gründen favorisiert wird.

Dotiert man die La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-präparierten Graphitstäbe zusätzlich mit ca. 2 at% B in Form von B<sub>4</sub>C, B, BN und LaB<sub>6</sub> (#8 - #11), so nimmt die Ausbeute an La@C<sub>82</sub> drastisch zu. Bei der Verwendung von B<sub>4</sub>C und B steigt die Ausbeute um mehr als das 5-fache und unter Verwendung von BN und LaB<sub>6</sub> sogar um mehr als das 10-fache! Im Gegensatz zu diesen B-Verbindungen verursacht B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine Ausbeutensteigerung, sondern eher eine Erniedrigung des La@C<sub>82</sub>-Gehaltes. Dies wurde auch bei der Ausbeute an höheren Fullerenen (s.Abb.[20]) festgestellt. Vermutlich ist hierfür der im Vergleich zu Graphit (T<sub>S</sub> = 4830 °C) relativ niedrige Siedepunkt von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>S</sub> = 1860 °C) die Ursache, der eine Koverdampfung weitgehend verhindert<sup>26</sup>. Eine Steigerung des B-Gehaltes von 2 at% auf 4 at% brachte keine nennenswerte Änderung der Ausbeuten an La@C<sub>82</sub> und höheren Fullerenen.

Auf welche Art und Weise hierbei B die Kinetik des Fullerenwachstums beeinflusst, ist noch unklar. Die katalytische Wirkung von B auf die Graphitierung amorpher Kohlenstoffe ist bereits schon seit langer Zeit bekannt<sup>27</sup>. Hierbei wird der amorphe Kohlenstoff durch die Diffusion von B-Atomen in einer Art Unordnungs-Ordnungs-Prozess schrittweise zu

---

<sup>25</sup>Dieses erste C<sub>88</sub>-Isomer (C<sub>88</sub>I) konnte massenspektroskopisch nach einer groben Isolation vom Fullerenextrakt, der vom Abbrand einer reinen Graphit-Elektrode herstammte, nachgewiesen werden. Bei einer geringeren Flußrate (15ml/min) ist eine chromatographische Auftrennung zwischen La@C<sub>82</sub> und C<sub>88</sub>I auf einer Pyren-Säule gut möglich.

<sup>26</sup>Auch wenn der Abbrand der Graphitstäbe im Lichtbogenofen eher durch kinetische Prozesse bestimmt wird (ähnlich dem Sputtern), so spielen die Dampfdrücke bzw. Siedepunkte der benutzten Chemikalien eine wesentliche Rolle. Die Siede- bzw. Sublimationstemperaturen der anderen benutzten B-Verbindungen sind alle höher als 2600 °C.

<sup>27</sup>Ausführliche Literatur sowie Übersichtsartikel hierzu sind in Refs. [95-98] zu finden.

Graphit umgewandelt. Die Fähigkeit von B, Kohlenstoff-Plätze und -Zwischengitterplätze in der Graphit-Struktur zu besetzen, führt infolge der Diffusion von B zur Beseitigung von Kristalldefekten und somit zu einkristallinen Bereichen. Die Aktivierungsenergie der Graphitierung bleibt hierbei im wesentlichen unbeeinflusst, wogegen die Kinetik stark beschleunigt wird.

Ein direkter Bezug zur katalytischen Bildung von höheren Fullerenen und insbesondere von Metallofullerenen fällt umso schwerer, als diese Prozesse sich im wesentlichen in der Gasphase ereignen, wogegen die katalytische Graphitierung von Kohlenstoffen unterhalb des Schmelzpunktes von Graphit stattfindet.

## 4.2 Die Abhängigkeit der Ausbeuten vom Inertgasdruck

Um die Abhängigkeit der Gesamtausbeuten an Fullerenen und der Ausbeute an  $\text{La@C}_{82}$  und an höheren Fullerenen vom Inertgasdruck zu untersuchen, wurden identisch präparierte Graphitstäbe (wie #8 in Tab.[6]) bei verschiedenen He-Drücken (zwischen 50 u. 300 Torr) abgebrannt. Die entstandenen Ruße wurden ebenfalls unter gleichen Bedingungen extrahiert. Die so gewonnenen Fulleregemische wurden gewogen und chromatographisch analysiert (s. Abb.[21]). Zur Darstellung der Ausbeuten an  $\text{La@C}_{82}$  und an höheren Fullerenen (Abb. [22]) wurde wieder die Fläche unter den entsprechenden Absorptions-Peaks der jeweiligen Chromatogramme bestimmt.

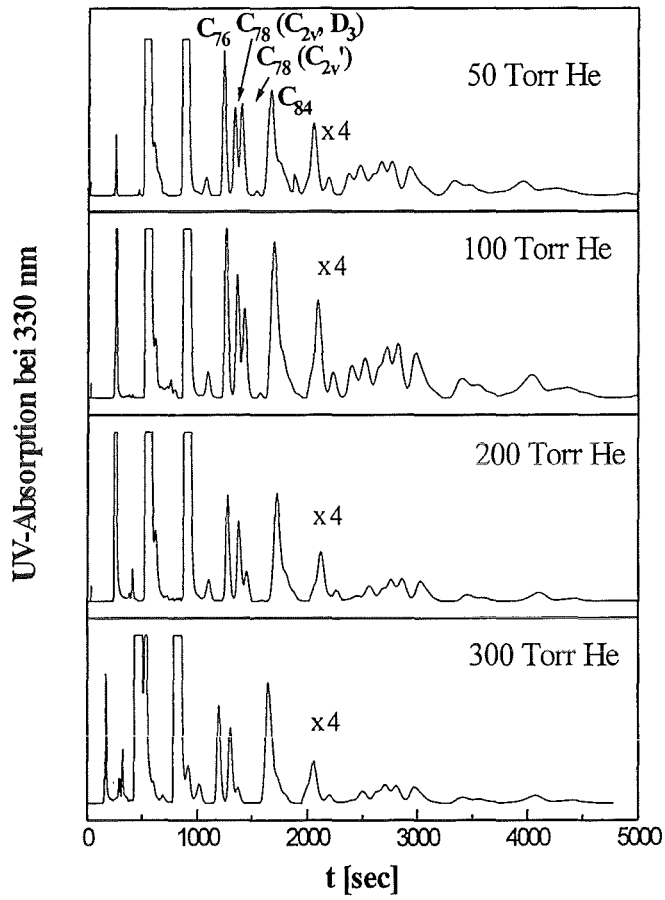


Abb.[21]: Chromatographische Analyse von Fullergemischen, die durch den Abbrand von Graphit-Elektroden (#8) unter verschiedenen He-Drücken im Lichtbogenofen hergestellt wurden; zu den Analyse-Bedingungen und zur Peak-Zuordnung: s. Abb.[18].

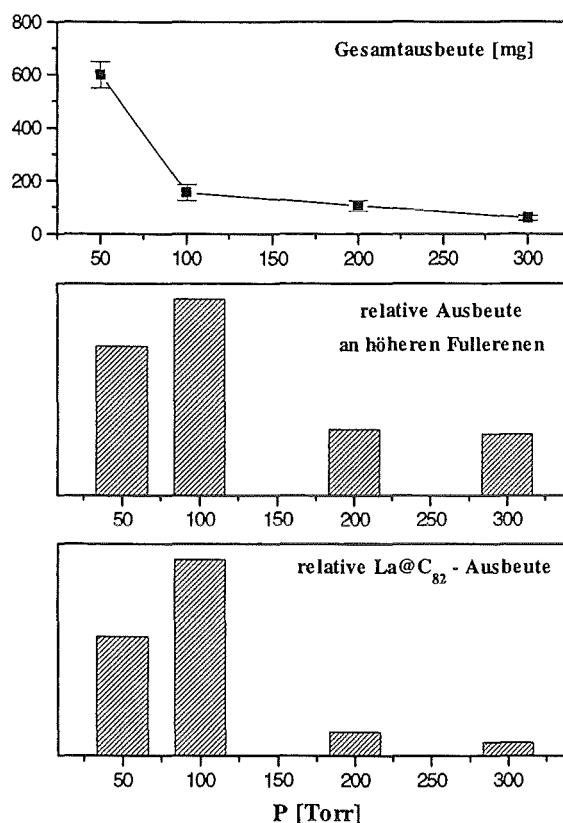


Abb.[22]: Die Gesamtausbeute und die relativen Ausbeuten an höheren Fullerenen und La@C<sub>82</sub> in Abhängigkeit vom He-Druck (s. Text).

Betrachtet man zunächst die Gesamtausbeute an Fullerenen, so stellt man eine kontinuierliche Abnahme mit zunehmendem He-Druck fest. Dies wurde auch von Saito et al. [71] und Hauffler et al. [99] festgestellt und wird in Ref.[99] folgendermaßen erklärt: Mit zunehmendem Inertgasdruck wird die Konzentration an Kohlenstoff-Clustern in der Umgebung der Elektrode immer höher, so daß eine Graphitierung des Kohlenstoffes gegenüber der Fullerenbildung favorisiert ist.

Im Gegensatz dazu zeigen die Ausbeuten von La@C<sub>82</sub> und höheren Fullerenen ein Maximum bei 100 Torr. Auch der Bereich zwischen C<sub>76</sub> und C<sub>86</sub> in Abb. [21] weist maximale Ausbeuten auf. Auf die Druckabhängigkeit der Ausbeuten von C<sub>78</sub>- und C<sub>84</sub>-Isomeren hat Wakabayashi bereits hingewiesen [100] und ab ca. 200 Torr eine Abnahme des C<sub>78</sub>-Isomerenverhältnisses (C<sub>2v'</sub> : C<sub>2v</sub>/D<sub>3</sub>) feststellt. Dieses Verhalten kann ebenfalls in Abb.[21] beobachtet werden, wobei das C<sub>78</sub>-Isomerenverhältnis von 1 : 1 bei 50 Torr auf ca. 1 : 4 bei 300 Torr abnimmt. Das Verhältnis der Peakhöhe von C<sub>76</sub> und C<sub>84</sub> zeigt ebenfalls eine starke Druckabhängigkeit. Hierbei kann mit zunehmendem Druck eine systematische Abnahme des Verhältnisses von C<sub>76</sub> : C<sub>84</sub> beobachtet werden. Als Grund für die Druckabhängigkeit der Ausbeute bestimmter Fulleren-Isomere wird in Ref.[100] die



favorisierte Bildung bestimmter "Fulleren-precursors" angegeben, die empfindlich vom Inertgasdruck, der Temperatur und der Kohlenstoffdichte im Lichtbogen abhängt<sup>28</sup>.

Erwähnenswert ist weiterhin die starke Zunahme der Absorptions-Peaks im Chromatogramm zwischen C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> und zwischen C<sub>70</sub> und C<sub>76</sub> bei 300 Torr. Hierbei handelt es sich vermutlich um Oxide von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>. Eine genauere Charakterisierung dieser Fullerene steht noch aus.

Versuche mit Ar als Inertgas ergaben wie in Ref.[71] keine merklichen Veränderungen bzgl. der Gesamtausbeute an Fullerenen in Abhängigkeit des Inertgasdruckes.

---

<sup>28</sup>Aufgrund der wesentlich geringeren Gesamtausbeute an Fullerenen bei 100 Torr wurden für die Präparation von La@C<sub>82</sub> die präparierten Graphitstäbe bei 50 Torr abgebrannt.

## 5 Das Retentionsverhalten endohedraler Metallofullerene

Da die chromatographische Auftrennung der Fullerene, wie Eingangs erwähnt, auf einer molekularen Wechselwirkung des Fulleren-Moleküls mit der bei der Chromatographie verwandten stationären Phase beruht, lassen sich in umgekehrter Weise ebenso Informationen über deren molekulare Eigenschaften gewinnen, indem man ihre Retentionsbeziehungen untersucht.

Der folgende Abschnitt stellt eine Retentionszeit-Studie von  $M_x@C_n$  ( $M@C_{82}$ ,  $M = Y, Ce, La, Gd$ ;  $M_2@C_{80}$ ,  $M = Ce, La$ ;) auf einer [2-(1-Pyrenyl) Ethyl] Silyl-Silica (PYE) - stationären Phase vor, wobei deren Elutionsverhalten im Vergleich zu dem undotierter Fullerenen diskutiert wird.

Das chromatographische Retentionsverhalten der  $M@C_{82}$  spiegelt hierbei deren polaren Charakter wieder und erlaubt eine erste experimentelle Abschätzung der effektiven Dipolmomente dieser Moleküle [80].

### 5.1 Retentionsbeziehungen undotierter Fullerene

Entsprechend der Theorie der Chromatographie [101] ist die Retentionszeit  $t_R$  mit der Änderung der freien Gibbsschen Energie verbunden, die sich ergibt, wenn ein in der mobilen Phase gelöstes Molekül auf der stationären Phase adsorbiert (s. Kap. 3):

$$\ln\left(\frac{t_R}{t_0}\right) \propto \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $t_0$  die Retentionszeit des Eluenten,  $R$  die molare Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur, bei der die HPLC-Messung durchgeführt wird. Für Fullerene, die auf einer PYE-Phase eluieren, beruht der Retentionsmechanismus hauptsächlich auf Dispersionskräften (van der Waals Kräfte), die in erster Linie von der Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der Pyren-Gruppe mit denen des Fulleren herrührt. In diesem Falle ist  $\Delta G$  proportional der Polarisierbarkeit  $\alpha_2$  der Fullerene:

$$\Delta G = \left( \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (5.2)$$

wobei  $\alpha_1$  die Polarisierbarkeit der stationären Phase (Pyren) und  $r$  der mittlere van der Waals-Abstand der Molekülzentren ist<sup>29</sup>.  $I_1$  und  $I_2$  sind die Ionisierungspotentiale (IP) von Pyren und vom Analyt-Molekül<sup>30</sup>.

Da bisher keine Messungen der Polarisierbarkeiten höherer Fullerene existieren, wurden diese von C<sub>70</sub> und C<sub>84</sub> (D<sub>2d</sub>-Isomer) mit Hilfe der CPHF-Methode (ab-initio coupled perturbed Hartree Fock) berechnet [80].

Tab.[7]: Berechnete Polarisierbarkeiten nach der CPHF-Methode.

	$\alpha_{xx} [A^3]$	$\alpha_{yy} [A^3]$	$\alpha_{zz} [A^3]$
C <sub>60</sub> (I <sub>h</sub> ) <sup>#</sup>	78.8	78.8	78.8
C <sub>70</sub> (D <sub>5h</sub> )	91	91	97.5
C <sub>84</sub> (D <sub>2d</sub> )	114	114	112

<sup>#</sup>: aus Ref.[103]

Diese Daten zeigen, daß innerhalb der Genauigkeit dieser Berechnungen die Polarisierbarkeit undotierter Fullerene proportional der Anzahl der Kohlenstoffatome  $N_C$  und somit proportional der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen ist. Dies ist ebenso der Fall bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und konjugierten Polymeren [104].

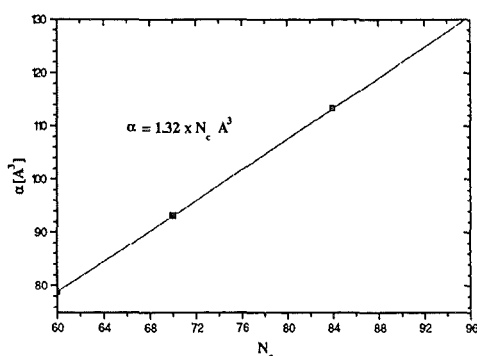


Abb.[23]: Polarisierbarkeiten höherer Fullerene.

$$\alpha(C_N) = 1.32 \times N_C [A^3].$$

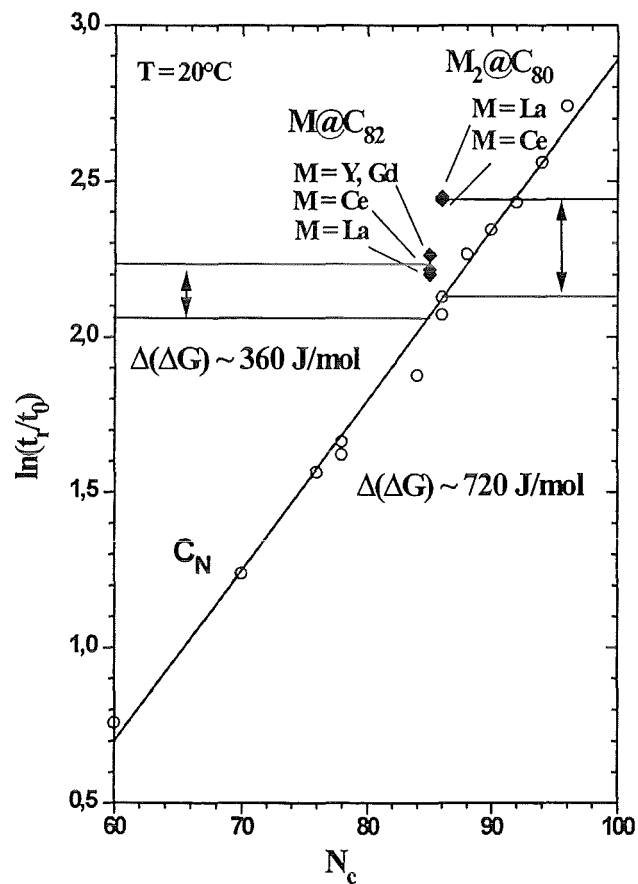
Retentionszeit-Messungen auf verschiedenen Chromatographie-Säulen zeigen in der Tat einen linearen Verlauf der Retentionszeit  $\ln(t_R/t_0)$  in Abhängigkeit von  $N_C$  für Fullerene

<sup>29</sup>Im Gegensatz zur Reversed-Phase Chromatographie, bei der das Elutionsverhalten im wesentlichen durch die mobile Phase bestimmt wird, wird das Retentionsverhalten bei den hier gewählten Chromatographie-Bedingungen (non Reversed-Phase) durch die stationäre Phase bestimmt.

<sup>30</sup>In der ursprünglichen Näherungsformel, die von London für Dispersionskräfte zwischen Gasatomen entwickelt wurde [102], stehen an Stelle der IP's die Frequenzen der dominierenden Dipolübergänge beider Atome bzw. Moleküle. Diese sind im allgemeinen nur leicht größer als die Ionisierungsenergien.

bis C<sub>96</sub> [105]. Dies zeigt, daß kein signifikanter Einfluß von I<sub>2</sub> und r auf die relative Retention besteht. Die Abhängigkeit von diesen Größen ist daher nur sehr gering oder kompensiert sich<sup>31</sup>.

Abb.[24] zeigt das Retentionsverhalten undotierter Fullerene auf einer Pyren-Säule (semipräparative Cosmosil-Säule, 5 ml/min Toluol).



**Abb.[24]:** Die Retentionszeit  $t_R$  verschiedener Fullerene aufgetragen gegenüber deren effektiver Anzahl an Kohlenstoffatomen  $N_c$  (für  $M@C_{82}$  und  $M_2@C_{80}$  wurde ein trivalenter Zustand des Metall-Ions ( $M^{+3}$ ) angenommen - s. Text); offene und geschlossene Symbole präsentieren jeweils undotierte und dotierte Fullerene; mehrere offene Symbole über einem  $N_c$ -Wert stehen für verschiedene Isomere eines Fullerenes; die durchgezogene Linie dient zur Führung des Auges.

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Retentionsverhaltens der Fullerene zu gewährleisten, wurde die Chromatographie-Analyse bei geringer Säulenbeladung durchgeführt<sup>32</sup>. Geringe Abweichungen vom linearen Verlauf, die u. a. die Auftrennung be-

<sup>31</sup>Für undotierte Fullerene nimmt mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatomen ( $N_c$ ) I<sub>2</sub> ab und r zu [35].

<sup>32</sup>Diese betrug ca. 1/5 der maximalen Beladungskapazität.

stimmter Isomere ermöglichen (z. B. zwei C<sub>78</sub> und C<sub>86</sub> Isomere und mind. zwei C<sub>90</sub> Isomere), resultieren wahrscheinlich aus einer strukturellen Abhängigkeit des Retentionsverhaltens, die für PAH's bereits in früheren Arbeiten intensiv untersucht wurde [106, 107]. Unterschiedliche Molekülformen liefern hierbei verschiedene Adsorptionsbeiträge zur Gesamtretention. Weiterhin führen unterschiedliche Oberflächen-Topologien zu einer Änderung des spezifischen Diffusionskoeffizienten, der die Diffusion der Fullerene durch die poröse stationäre Phase beeinflusst [108].

## 5.2 Das Retentionsverhalten von M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub>

Um einen Vergleich des Retentionsverhaltens dotierter und undotierter Fullerene zu erleichtern, sind in Abb.[24] ebenfalls die Retentionszeiten einiger M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> dokumentiert. Bevor deren Retentionsbeziehungen diskutiert werden, sind im folgenden zunächst einige Erklärungen zur Auftragung der Retentionszeit der M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> aufgeführt:

(I) Alle M@C<sub>82</sub> sind über N<sub>c</sub> = 85 aufgetragen, da angenommen wird, daß diese Fullerene 85 π-Elektronen besitzen. Diese Annahme basiert auf folgenden experimentellen und theoretischen Beobachtungen:

(i) XPS-Messungen an Y@C<sub>82</sub> und La@C<sub>82</sub> zeigen, daß in beiden Fällen das Metall-Ion in einem trivalenten Zustand ist [109]. Dies bedeutet, daß ein Ladungstransfer von 3 Elektronen vom Metall in das π-Elektronensystem des Fullerenes stattfindet und die Anzahl der π-Elektronen somit von 82 auf 85 zunimmt. SQUID-Messungen an Gd@C<sub>82</sub> liefern ebenfalls Werte für das magnetische Moment, die mit einem trivalenten Zustand des Gd-Ions (Gd<sup>+3</sup>) konsistent sind [110].

(ii) UV-vis Spektren von M@C<sub>82</sub> (M = Y, Ce, La, Gd) zeigen bestimmte charakteristische Gemeinsamkeiten: eine breite Absorptionsbande bei 1000 nm und bei 1400 nm (s. Kap. 7.2) und ein spektraler onsets bei ca. 2000 nm [75, 78, 111]. Dies legt eine isoelektronische Struktur der vier M@C<sub>82</sub> nahe.

(iii) Thermodynamische Berechnungen zeigen ebenfalls, daß bei Lanthaniden wie Ce und Gd ein trivalenter Zustand in einem M@C<sub>82</sub> Molekül favorisiert ist [112]. Ab initio Rechnungen an M@C<sub>82</sub> (M = Sc, Y, Ce, La) von Nagase et al. ergeben einen +3 Oxidationszustand für Y und La, wogegen für Sc und Ce eher ein divalenter Zustand erwartet wird [113].

(II) Neben diesen M@C<sub>82</sub> sind in Abb.[24] ebenfalls die Retentionszeiten zweier M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> (M = Ce und La) eingetragen. Diese wurden über N<sub>c</sub> = 86 aufgetragen mit der Annahme, daß diese Spezies 86 π-Elektronen besitzen. Grund zu einer solchen Annahme geben folgende Punkte:

(i) Oberflächen-Stoßexperimente mit La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub><sup>-</sup> lassen Deutungen über dessen Struktur zu. Die Ergebnisse dieser Versuche sind konsistent mit einer Molekülstruktur, die der eines C<sub>80</sub> (I<sub>h</sub>)-Fullerenes mit 6 zusätzlichen Elektronen, delokalisiert über den gesamten

Fulleren-Käfig ( $(\text{La}^{+3})_2@C_{80}^{-6}$ ), entspricht. Beide Metall-Ionen wären hierbei in einem trivalenten Zustand, wie es auch bei  $\text{La}@C_{82}$  der Fall ist [114]. Es wird vermutet, daß ein derartig hoher Ladungstransfer eine wesentliche Stabilisierung des  $C_{80}$  ( $I_h$ )-Fullerens (das undotierte Molekül hat eine offene Elektronenschale) zur Folge hat [115].

(ii) Die Voraussage hoher Ladungsüberträge bei  $M_2@C_n$  ist nicht ungewöhnlich; z.B. zeigen ab-initio Rechnungen von Nagase et al., daß  $\text{Sc}_2@C_{84}$  in der Tat formal als  $(\text{Sc}^{+2})_2(C_{84}^{-4})$  beschrieben werden kann (4 zusätzliche, gleichmäßig auf einen  $C_{84}$ -Käfig verteilte Elektronen) [116]. Die zyklische Voltametrie an  $\text{La}@C_{82}$  zeigt weiterhin, daß bis zu 5 zusätzliche Elektronen vom Käfig aufgenommen werden können, ohne daß dabei eine Dissoziation des Moleküls auftritt [111].

Aus Abb.[24] erkennt man, daß die Retentionszeiten der  $M@C_{82}$  nur sehr leicht voneinander differieren, aber deutlich kürzer sind als die der  $M_2@C_{80}$ . Am auffallensten ist die Tatsache, daß alle  $M_x@C_n$  deutlich später eluieren als die entsprechenden undotierten Fulleren-Homologen (pseudo ' $C_{85}$ ' und  $C_{86}$ ) und somit einen zusätzlichen Beitrag zum Retentionsmechanismus besitzen, welcher bei undotierten Fulleren nicht existiert. Dieses Retentionsverhalten der  $M_x@C_n$  läßt sich, ausgehend von dem polaren Charakter dieser Fullerene, folgendermaßen gut erklären: Dipolinduzierte Dipol-Wechselwirkung (DIDWW) zwischen den polaren Metallofullerenen und der polarisierbaren PYE-Phase verursachen einen zusätzlichen Beitrag ( $\Delta(\Delta G)$ ) zur Änderung der freien Gibbsschen Energie und somit eine Erhöhung der Retentionszeit  $t_R$  [101]. Dieser zusätzliche energetische Beitrag  $\Delta(\Delta G)$  beträgt für  $M@C_{82}$  im Mittel ca. 360 J/mol (s. Abb. [24] und Gl. (5.1)), was in guter Übereinstimmung mit den sonst üblichen Energiewerten steht, die man für eine DIDWW zwischen Molekülen erwartet [117]. Man beachte hierbei, daß  $\Delta(\Delta G)$  signifikant größer ist als die Abweichungen zwischen undotierten Fulleren-Isomeren, aber trotzdem nur ca. 7% von  $\Delta G^\circ$  beträgt. Dies bedeutet, daß  $\Delta G^\circ$  nur leicht von diesem zusätzlichen Retentionsmechanismus beeinflusst wird.

Im Falle der  $M_2@C_{80}$  ( $M = \text{La}$  und  $\text{Ce}$ ) ist der mittlere zusätzliche Beitrag zur Änderung der freien Energie ungefähr doppelt so groß ( $\Delta(\Delta G) \approx 720$  J/mol) wie bei den  $M@C_{82}$ . Geht man von der Annahme aus, daß bei  $M_2@C_{80}$  die Metall-Kationen diametral innerhalb eines symmetrischen Käfigs orientiert sind, so sollten diese Fullerene an sich apolar sein<sup>33</sup>. Eine solche Struktur wird z.B. von Yerezian et al. [114] vorgeschlagen. Hierbei handelt es sich um einen  $C_{80}$ -Käfig mit  $I_h$ - bzw.  $D_{5h}$ -Symmetrie innerhalb dem 2 Metall-Ionen, die sich in einem trivalenten Zustand befinden, symmetrisch entlang einer  $C_5$ -Achse um 4 Å voneinander plaziert sind. Der mittlere Abstand beider lokalen Dipolmomente  $r_{dd}$  (herrührend von den Metall-Kationen) würde in diesem Fall, unter der Annahme eines Käfigdurchmessers von 8 Å, ca. 6 Å betragen. Betrachtet man nun den Fall, daß sich das  $M_2@C_{80}$  sehr weit von einer Pyren-Gruppe entfernt befindet ( $R \gg r_{dd}$ ), so

<sup>33</sup>Dies bedeutet lediglich, daß kein Dipolmoment vorhanden ist. Natürlich existieren weiterhin höhere Multipolbeiträge, speziell bei der hier beschriebenen Konfiguration ein Quadrupolmoment. Eine induzierte Multipol-Wechselwirkung höherer Ordnung wurde aufgrund der geringen Stärke, die hierbei zu erwarten ist, vernachlässigt.

führt dies in der Tat zu einem apolaren Verhalten der  $M_2@C_{80}$  (Fernfeld-Näherung). Für sehr kleine Abstände jedoch ( $R \geq r_{dd}$ ) kann das Nahfeld immer noch einen wesentlichen Anteil nicht kompensierter Dipolkomponenten besitzen, wobei im Grenzfall einer Adsorption des Fullerenes auf der stationären Phase ( $R = R_{\min}$ )<sup>34</sup> das Nahfeld in der Tat dem zweier lokaler Dipolmomente entsprechen kann, was zu einer Verdopplung der Wechselwirkungsenergie führt. Der zusätzliche Beitrag  $\Delta(\Delta G)$  zur Änderung der freien Gibbsschen Energie würde sich damit ebenfalls verdoppeln, so wie es auch im Experiment festgestellt werden kann (s. Abb. [24]).

Eine mikroskopische Beschreibung solcher DIDWW liefert Gl. (5.3) [101]:

$$\Delta(\Delta G) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6} \quad (5.3)$$

Hierbei stellt  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  die Polarisierbarkeit und  $\mu_1$  bzw.  $\mu_2$  das Dipolmoment der Pyren-Gruppe bzw. des  $M_x@C_n$  dar und  $r$  der mittlere van der Waals-Abstand der Zentren beider Moleküle. Eine Dipolinduzierung von der apolaren PYE-Phase auf Fullerene kann vernachlässigt werden ( $\mu_1 = 0$  D). Die Differenz der Retentionszeiten zwischen undotierten und dotierten Fullerenen der gleichen Polarisierbarkeit<sup>35</sup> ist danach proportional dem Quadrat des Dipolmomentes  $\mu_2$  des dotierten Fullerenes, wie die Gleichungen (5.4a und 5.4b) zeigen<sup>36</sup>:

$$\text{undotierte Fullerene } (\mu_2 = 0): \quad \ln\left(\frac{t_R}{t_0}\right) = c + \left(\frac{d\alpha_1}{T}\right)\alpha_2 \quad (5.4a)$$

$$\text{dotierte Fullerene } (\mu_2 \neq 0): \quad \ln\left(\frac{t_R^*}{t_0}\right) = c + \left(\frac{d\alpha_1}{T}\right)\alpha_2 + \frac{b}{a}\left(\frac{d\alpha_1}{T}\right)\mu_2^2 \quad (5.4b)$$

$$\text{wobei } a = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)}, \quad b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad c = \text{const}, \quad d = \frac{1}{Rr^6};$$

aus den Gln. (5.4a und 5.4 b) ergibt sich für  $\mu_2$ :

<sup>34</sup>Nach Ref.[114] sollte sich der Schwerpunkt der lokalen Dipole ca. 1Å von der Käfigwand des  $C_{80}$  entfernt befinden. Mit einem van der Waals-Radius des Kohlenstoffs von 1.7 Å [118] ergibt sich hieraus in erster Näherung ein Mindestabstand  $R_{\min} \approx 4.4$  Å.

<sup>35</sup>Die Polarisierbarkeit wird durch die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen (s.Abb.[23]) als bestimmt betrachtet.

<sup>36</sup>Um die Gleichungen nach  $\mu_2$  auflösen zu können, wurde die Annahme gemacht, daß sowohl undotierte wie auch dotierte Fullerene der gleichen Polarisierbarkeit den gleichen mittleren van der Waals-Abstand  $r$  zur Pyren-Gruppe besitzen und gleiche Ionisierungspotentiale (IP's) haben. Dies ist mikroskopisch gesehen nur eine Näherung. So lassen sich z.B. aus der Thermoionisationsrate der Fullerene ihre IP's bestimmen, die bei  $M@C_{82}$  ca. 1 eV unter denen undotierter Fullerene liegen. Dies führt zu einer leichten Überschätzung der Dipolmomente, was allerdings in der Fehlerbetrachtung berücksichtigt wird.

$$\mu_2 = \left[ \left( \ln \left( \frac{t_R^*}{t_0} \right) - \ln \left( \frac{t_R}{t_0} \right) \right)_{\alpha_2 = const} \times \left( \frac{T}{d\alpha_1} \right) \frac{a}{b} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

Der Faktor  $\left( \frac{d\alpha_1}{T} \right)$  kann aus der Steigung der Retentionsgeraden undotierter Fullerene (s. Abb. [24]) bestimmt werden. Diese Gleichung erlaubt eine erste experimentelle Abschätzung der effektiven Dipolmomente der  $M_x@C_n$ . Unter der Annahme von: i) IP ( $M_x@C_n$ ) = 6.5 eV, IP (Pyren) = 9 eV, ii)  $\alpha(C_n) = 1.32 N_c A^3$ , iii)  $\alpha(M@C_{82}) = \alpha("C_{85"})$ ,  $\alpha(M_2@C_{80}) = \alpha(C_{86})$  und iv)  $\mu_1(\text{Pyren}) = 0$  D, erhält man die in Tab. [8] aufgeführten Dipolmomente.

Tab. [8] : Effektive Dipolmomente der  $M_x@C_n$  #.

	$\mu$ [D]
La@C <sub>82</sub>	4.3
Ce@C <sub>82</sub>	4.6
Gd@C <sub>82</sub>	5.2
Y@C <sub>82</sub>	5.2
La <sub>2</sub> @C <sub>80</sub>	4.5
Ce <sub>2</sub> @C <sub>80</sub>	4.6

#: Im Falle der  $M_2@C_{80}$  wurden zwei gleichgroße, diametral platzierte Dipolmomente angenommen. Die Tabellenwerte beziehen sich hierbei nur auf die Größe eines solchen Dipols ( $\Delta(\Delta G) = \Delta(\Delta G)M_2@C_{80}/2$ ).

Diese sind für die  $M@C_{82}$  ( $N_c = 85$ ) in Abb.[25] nochmals graphisch gegenüber der Retentionszeit dargestellt. Der asymmetrische Fehler, der sich bei der Fehleranalyse der Berechnung ergibt (s. Abb. [25]), setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: (i) einem symmetrischen Anteil, der den Fehler der Steigungsbestimmung aus der Retentionsgeraden sowie Ablesefehler der Retentionszeit berücksichtigt, und (ii) einem asymmetrischen Anteil. Dieser beinhaltet einen negativen Beitrag, der entsteht, wenn man noch mögliche höhere Multipol-Wechselwirkungen (maximal 20% von  $\Delta(\Delta G)$ ) in Betracht zieht, und einen positiven Beitrag, wenn man einen reduzierten Ladungstransfer (mindestens jedoch  $La^{+2}$ ) annimmt.



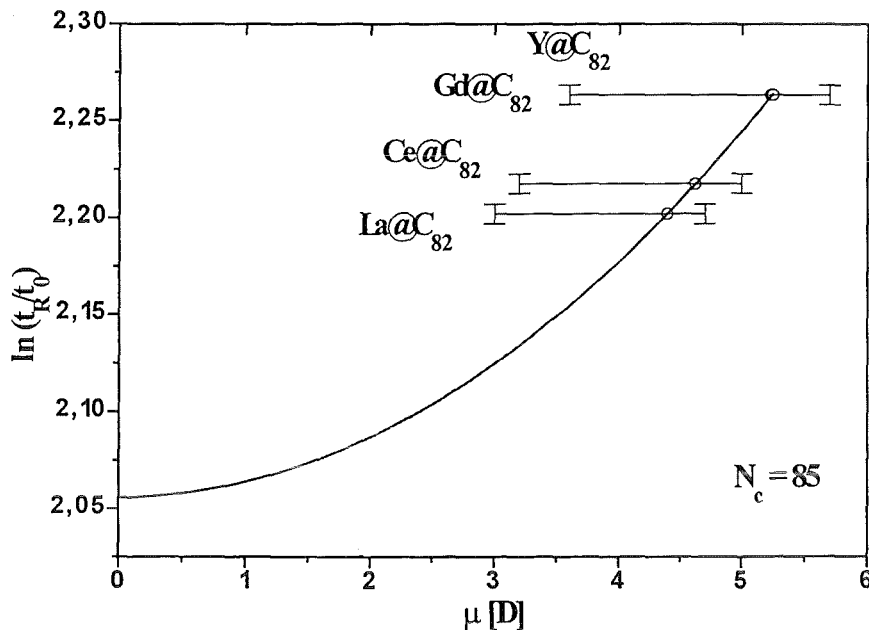


Abb. [25]: Retentionszeit  $t_R^*$  verschiedener  $M@C_{82}$  bei 20°C in Abhängigkeit des Dipolmomentes  $\mu$ ; die durchgezogene Linie dient zur Führung des Auges.

Man beachte hierbei, daß diese Werte wesentlich größer sind als die Dipolmomente, welche aus ab-initio Rechnungen her resultieren (s. Kap. 6). Ein möglicher Grund für eine Überschätzung der Dipolmomente, hinsichtlich der experimentellen Daten, könnte von einem strukturellen Retentionsbeitrag herrühren. Wie aus Abb. [24] ersichtlich ist, besitzen die Fullerene C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub> und C<sub>86</sub> Isomere, die, abweichend von der gezeigten Retentionsgeraden, früher eluieren. Diese Retentionszeitdifferenz wurde, wie vorher erwähnt, mit einer strukturellen Abhängigkeit des Retentionsmechanismus erklärt. In diesen Fällen liefert der strukturelle Einfluß allerdings einem *negativen* Beitrag zu  $\Delta(\Delta G)$ , was zu einer Unterschätzung der Dipolmomente führen würde. Die Reindarstellung eines undotierten C<sub>82</sub>-Fullerens ist auf der hier benutzten stationären Phase nicht möglich (deshalb auch nicht dargestellt in Abb.[24]), jedoch ist aus massenspektroskopischen Analysen der Retentionszeitbereich bekannt, der bzgl. der Retentionsgerade keine nennenswerte Abweichung aufweist. Hinweise auf später eluierende C<sub>82</sub>-Isomere konnten nicht festgestellt werden. Da man jedoch die Annahme berücksichtigen muß, daß ein dotiertes C<sub>82</sub>-Fulleren nicht unbedingt das gleiche Käfigisomer besitzt wie ein undotiertes<sup>37</sup>, und nicht auszuschließen ist, daß weitere C<sub>82</sub>-Isomere existieren, deren Retentionszeiten bzgl. der Retentionsgerade größer sind, kann dies zu einer Überschätzung von  $\Delta(\Delta G)$  führen. Nimmt man nun an, daß die *positiven* strukturelle Beiträge zu  $\Delta(\Delta G)$  in der gleichen Größenordnung

<sup>37</sup>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen geben starke Hinweise darauf, daß zumindest unter den  $M@C_{82}$  der Käfig die gleiche Symmetrie besitzt (s. Kap. 7.3).

liegen wie die von C<sub>78</sub> und C<sub>86</sub>, so wäre  $\Delta(\Delta G)$  um einen Faktor 2 und die bestimmten Dipolmomente folglich um 50% zu hoch abgeschätzt. Schwer verständlich wäre eine solche Argumentationsweise jedoch im Falle der M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. Hier müßte dann der strukturelle Einfluß doppelt so groß sein, und dies bei einem Fullerenkäfig (C<sub>80</sub>), der kleiner ist als der des C<sub>82</sub><sup>38</sup>.

Inwiefern bei den theoretischen Abschätzungen der Dipolmomente von M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> eine Unterschätzung auftreten kann, ist im einzelnen nicht nachvollziehbar. Erwähnenswert ist jedoch, daß auch hier Abweichungen bis zu 50% bzgl. der Größe der publizierten Dipolmomente von Autor zu Autor bestehen (vgl. dazu z.B. [8] und [119]).

Ein Größenvergleich der bestimmten Dipolmomente der M@C<sub>82</sub> scheint zunächst aufgrund des relativ großen Fehlers wenig sinnvoll. Trotzdem ist die Annahme, daß La@C<sub>82</sub> und Ce@C<sub>82</sub> ein etwas kleineres Dipolmoment besitzen als Y@C<sub>82</sub> und Gd@C<sub>82</sub>, begründet. Betrachtet man sich die Ionenradien der trivalenten Metalle, so stellt man fest, daß sie für La<sup>+3</sup> und Ce<sup>+3</sup> größer sind, als für Y<sup>+3</sup> und Gd<sup>+3</sup>. Damit sollten sich Y<sup>+3</sup> und Gd<sup>+3</sup> weiter aus dem Zentrum zur Käfigwand verschieben als La<sup>+3</sup> und Ce<sup>+3</sup>. Dieser Trend wurde auch schon von Andreoni et al. vorhergesagt, die eine wesentliche Stabilisierung des Moleküls durch die azentrische Verschiebung des Kations feststellt [120]. Eine maximale Annäherung des Kations zur Käfigwand würde weiterhin zu einer starken Koordination des Metall-Ions mit benachbarten Kohlenstoffatomen führen (s. Kap.6).

Ein wesentlich anderes Retentionsverhalten von M@C<sub>82</sub> stellt man fest, wenn man an Stelle der bisher beschriebenen apolaren PYE-Phase eine polare stationäre Phase benutzt. Eine solche polare Phase stellt z.B. die Buckyclutcher-Säule (BC I) [77] dar, die ebenfalls sehr häufig zur Trennung von M<sub>x</sub>@C<sub>n</sub> in mehrstufigen HPLC-Verfahren [79, 78] eingesetzt wird.

Aufgrund der asymmetrischen Anordnung der Nitro-Gruppen am Benzol (s. Abb.[10]) besitzt diese Phase eine funktionelle Gruppe (Tri-Dinitrophenoxy (TDNP)), die ein Dipolmoment besitzt. Neben der bisher erwähnten Dispersions- und dipolinduzierten Dipolwechselwirkung tritt folglich auch Dipol-Dipolwechselwirkung (DDWW) zwischen der stationären Phase (TDNP) und dem M@C<sub>82</sub> auf. Der Beitrag zur Änderung der freien Gibbsschen Energie erweitert sich folglich um einen Term [101]:

$$\Delta(\Delta G) = \Delta(\Delta G)_{DIDWW} + \Delta(\Delta G)_{DDWW} \quad (5.6a)$$

---

<sup>38</sup>Strukturelle Einflüsse auf das Retentionsverhalten nehmen in der Regel nur mit zunehmender Käfiggröße zu (s. C<sub>78</sub> und C<sub>86</sub> in Abb.[24]).

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6} + \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2\mu_2^2}{r^6} \frac{2}{3kT} \quad (5.6b)$$

Im Falle der BC I-Säule liegt der energetische Beitrag  $\Delta(\Delta G)$  für M@C<sub>82</sub> zwischen 600 und 800 J/mol. Dieser Wert wurde direkt aus Chromatogrammen bestimmt, indem die Retentionszeit von Y@C<sub>82</sub> ( $t_R^*$ ) und von "C<sub>85</sub>" ( $t_R$ ) ermittelt wurde. Der energetische Beitrag ergibt sich hieraus durch:

$$\Delta(\Delta G) = \left[ \ln\left(\frac{t_R^*}{t_0}\right) - \ln\left(\frac{t_R}{t_0}\right) \right] \times RT \quad (5.7a)$$

$$= \ln\left(\frac{t_R^*}{t_R}\right) \times RT \quad (5.7b)$$

Ein relativ großer Fehler lag hierbei in der Bestimmung von  $t_R$ .

Um dieses unterschiedliche Retentionsverhalten auf apolaren und polaren Phasen von M@C<sub>82</sub> zu quantifizieren, wurde der zusätzliche Retentionsbeitrag  $\Delta(\Delta G)$ , der sich bei M@C<sub>82</sub> ergibt, in Abhängigkeit des mittleren van der Waals-Abstandes der Molekülzentren für zwei Fälle aus Gl. (5.6b) berechnet:

- (i) La@C<sub>82</sub> auf einer apolaren Phase (Pyren-Säule (PYE)) (s. Abb. [26] oben);
- (ii) La@C<sub>82</sub> auf einer polaren Phase (BC I-Säule (TDNP)) (s. Abb. [26] unten);

Die Annahmen bzgl. der Polarisierbarkeiten und der Dipolmomente sind in Tab. [9] zusammengestellt und sollten zumindest in grober Näherung Gültigkeit besitzen (s. § u. #, Tab.[9]).

**Tab. [9]:** Polarisierbarkeiten und Dipolmomente von La@C<sub>82</sub>, Pyren und TDNP.

	$\alpha$ [Å <sup>3</sup> ] <sup>§</sup>	$\mu$ [D] <sup>#</sup>
La@C <sub>82</sub>	112	4.3
Pyren	19	0
TDNP	21	8.4

<sup>§</sup>: Für die Polarisierbarkeit von La@C<sub>82</sub> wurde die eines pseudo "C<sub>85</sub>" ( $\alpha = 1.32 \times 85 \text{ Å}^3$ ) angenommen; für Pyren ergibt sie sich ebenfalls näherungsweise aus der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen und für TDNP wurde näherungsweise die 3-fache Polarisierbarkeit von Benzol angenommen, da die gesamte Struktur 3 solcher Gruppen besitzt.

<sup>#</sup>: Hier wurde das aus Gl. (5.5) bestimmte Dipolmoment für La@C<sub>82</sub> benutzt; für TDNP wurde ein etwas kleineres Dipolmoment angenommen als das von m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub> (2.8 D) und ebenfalls mit 3 multipliziert.

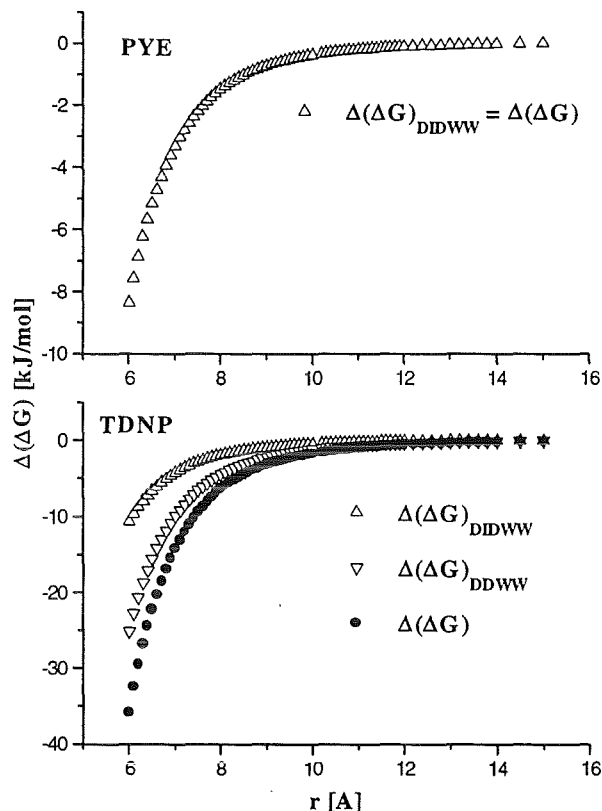


Abb. [26]: Die zusätzliche molekulare Wechselwirkungsenergie von  $\text{La@C}_{82}$  mit einer apolaren Pyren- (oben) und einer polaren TDNP-Gruppe (unten), (s. Text).

An dieser Stelle sei nochmals betont, daß  $\Delta(\Delta G)$  in Abb.[26] nur den Teil der Wechselwirkungsenergie beinhaltet, der auf dem Dipolmoment der  $\text{M@C}_{82}$  beruht und somit bei undotierten Fullerenen nicht vorhanden ist. Die Dispersionswechselwirkung (s. Gl. 5.2), die auch hier im Falle der BC I-Säule linear mit der effektiven Anzahl der Kohlenstoffatome  $N_C$  zunimmt, also ebenfalls zu einem linearen Retentionsverhalten undotierter Fullerene (bis zu  $\text{C}_{90}$ ) führt, ist hier nicht enthalten!

Wie man aus Abb. [26] entnehmen kann, liefert die DDWW bei polaren Phasen erwartungsgemäß einen erheblich größeren Beitrag zu  $\Delta(\Delta G)$  als die DIDWW. Dies führt dazu, daß das Retentionsverhalten polarer Fullerene wesentlich durch die Polarität der Säule beeinflusst wird. Die relative Retention zweier  $\text{M@C}_{82}$ , ( $t^*_{R1}/t^*_{R2}$ ), der gleichen Polarisierbarkeit  $\alpha$  nimmt mit zunehmender Polarität der Säule zu. Dies ermöglicht unter anderem eine Auftrennung zweier  $\text{M@C}_{82}$ , die auf einer apolaren Phase koeluierten würden.

Zu beachten ist weiterhin, daß  $\Delta(\Delta G)$  im Falle der polaren BC I-Säule mehr als doppelt so groß ist als bei der apolaren Pyren-Säule, wobei der energetische Anteil, herrührend von DDWW, über 70% beträgt (s. Abb[27] unten). Dies führt u.a. dazu, daß  $\text{La@C}_{82}$  auf der

BC I-Säule eine wesentlich größere relative Retention bzgl. undotierter Fullereene besitzt und daher erst nach C<sub>90</sub> eluiert, wogegen auf der Pyren-Säule das Eluieren bereits nach C<sub>86</sub> festgestellt werden kann.

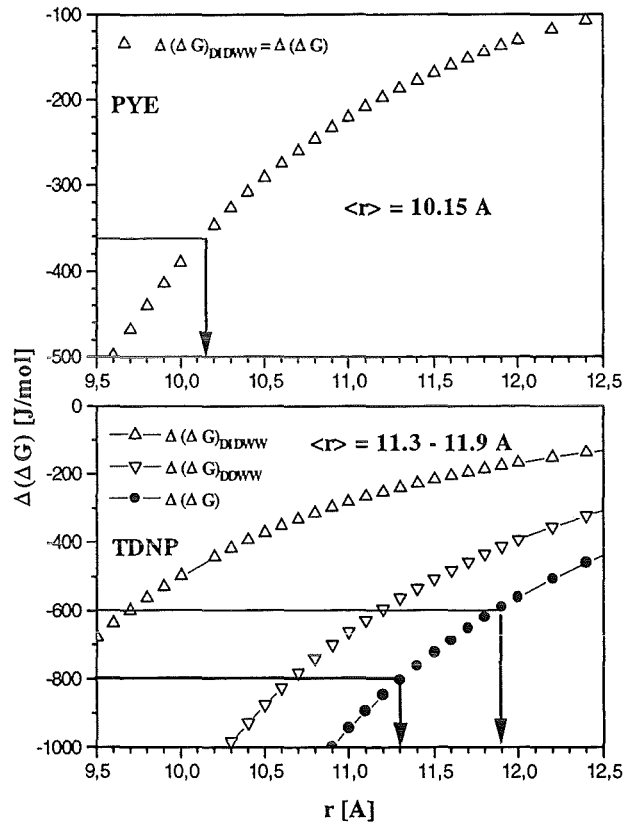


Abb.[27]: Ausschnitt der relevanten Energiebereiche aus Abb.[26] zur Bestimmung von  $\langle r \rangle$ ; La@C<sub>82</sub> auf PYE-Phase: oben; La@C<sub>82</sub> auf TDNP-Phase: unten.

Mit dem experimentell bestimmten Wert  $\Delta(\Delta G) = 360$  J/mol für La@C<sub>82</sub> auf einer Pyren-Säule (s. Abb. [24]) läßt sich aus Abb. [27] (oben) ein mittlerer Abstand  $\langle r \rangle$  bestimmen, der zwischen den Molekülzentren des Fulleren und der funktionellen Gruppe der stationären Phase beim Durchlaufen der Säule besteht. Geht man davon aus, daß der Mindestabstand  $r_{\min}$  beider Molekülzentren ca. 7.4 Å beträgt<sup>39</sup>, so liegt der bestimmte Wert von  $\langle r \rangle = 10.1$  Å in einem vernünftigen Bereich.

Aus Abb.[27] (unten) ergibt sich, mit dem experimentell bestimmten Wert von  $\Delta(\Delta G)$  auf der BC I-Säule ein mittlerer Abstand  $\langle r \rangle$  von 11.3 - 11.9 Å. Im Vergleich zum mittleren Abstand von La@C<sub>82</sub> zur funktionellen Gruppe auf einer Pyren-Säule (10.1 Å) differieren beide Abstände um ca. 14%. Aufgrund der völlig verschiedenen Topologie beider funktionellen Gruppen ist dies nicht ungewöhnlich.

<sup>39</sup> $r_{\min}$  läßt sich grob aus dem Durchmesser  $d$  des Fullerenkäfigs und dem kovalenten Radius  $r$  vom Kohlenstoffatom bestimmen. Mit diesen Größen ergibt sich:  $r_{\min} = d/2 + r + r = (4 + 1.7 + 1.7)$  Å. Im Falle von  $d/2$  handelt es sich nicht um den van der Waals-Radius des Fulleren - deshalb die Addition von  $r$  zu  $d/2$ .

Diese Betrachtung zeigt, daß die experimentell bestimmten Werte für  $\Delta(\Delta G)$  durchaus vernünftige  $\langle r \rangle$  - Werte liefern, wenn man davon ausgeht, daß dieser energetische Beitrag nur auf einer polaren Wechselwirkung beruht und man von weiteren größeren strukturellen Beiträgen absieht. Dies unterstützt die Gültigkeit der Annahmen bei der Modellrechnung und die somit bestimmten effektiven Dipolmomente der M@C<sub>82</sub>.

## 6 Dipolmomente endohedraaler Fullerene M@C<sub>82</sub>

### 6.1 Einführung

Zahlreiche Experimente an endohedralen Metallofullerenen der Form M@C<sub>82</sub> geben starke Hinweise darauf, daß das dotierte Metallatom nicht nur innerhalb des Fullerenkäfigs lokalisiert ist, sondern sich ebenfalls in einer azentrischen Lage, deplaziert vom Zentrum, in einem ionischen Zustand befindet [11,12,15,121-123]. Der Oxidationszustand des Metalls liegt dabei je nach Element zwischen +2 und +3. Eine Erklärung für diese azentrische Position des Elektron-Donors wurde schon 1993 von Erwin et al. geliefert [9]. Die Hauptursache hierfür liegt an der Polarisierung der elektronischen Schale, die üblicherweise über den gesamten Fullerenkäfig delokalisiert ist. Diese Polarisierung führt zu einer Erniedrigung der Grundzustandsenergie und stellt die treibende Kraft der Deplazierung dar. Dabei ist der Grad der azentrischen Verschiebung nicht nur vom Ladungszustand des Metallions abhängig, sondern auch von dessen Größe und Bindungstyp zu den nächsten Kohlenstoffatomen [120]. Von dieser Betrachtung her sollte M@C<sub>82</sub>, welches eine Vielzahl von Elementen der IIIB-Gruppe beinhaltet (s. Kap. 3), ein relativ großes Dipolmoment besitzen. Die bisher publizierten theoretischen Werte von 1,1 - 2,9 D für Sc@C<sub>82</sub>, 1,1 - 2,6 D für Y@C<sub>82</sub> [119] und 3 - 4 D für La@C<sub>82</sub> [8,124] zeigen relativ große Unterschiede, wogegen die Werte, die aus chromatographischen Retentionszeitstudien gewonnen wurden im allgemeinen größer sind und im Gegensatz zu den theoretischen Werten für verschiedene Elemente eine geringere relative Änderung zeigen (4,3 - 5,3 D - s. Kap.5).

Die Kenntnis des experimentellen Wertes des Dipolmomentes ist außerordentlich nützlich, da diese prinzipiell zur Aufklärung der Struktur, die bis heute immer noch nicht eindeutig geklärt ist, benutzt werden kann. Fragen wie z. B. nach der Lage des Metallions innerhalb des Käfigs, dem Bindungscharakter des Metalls zu den benachbarten Kohlenstoffatomen oder ebenso mögliche Resonanzeffekte (Mesomerie) aufgrund des Beitrags polarer Strukturen zur Molekülstruktur, können mit der Kenntnis des Dipolmomentes weitgehend beantwortet werden. Eng verbunden mit solchen Resonanzeffekten ist ebenso die Frage nach einer möglichen Bewegung des Metallions innerhalb des Käfigs, was für La@C<sub>82</sub> kürzlich mit Rechnungen zur Moleküldynamik von Andreoni et al. untersucht wurde [125]. Experimentelle Werte der Dipolmomente von M@C<sub>82</sub> könnten hierbei über viele Dinge mehr Klarheit bringen.

Zur Bestimmung von Dipolmomenten werden hauptsächlich 2 Methoden angewandt. Bei Molekülen in der Gasphase bedient man sich in der Regel der Mikrowellen-Absorptionsspektroskopie, die unter Ausnutzung des Stark-Effektes eine sehr genaue Bestimmung der Dipolmomente erlaubt [126-128]. Auch durch Infrarot-Spektroskopie ist es möglich,

Dipolmomente einfacher Moleküle in der Gasphase zu bestimmen [129]. Messungen von Gasen sind aufgrund der hohen Präzision, die hierbei verlangt wird, häufig sehr aufwendig und schwierig. Oftmals besitzen die Substanzen einen zu geringen Dampfdruck oder sind thermisch instabil, was die Durchführung solcher Messungen stark erschwert. Im Falle von  $\text{La@C}_{82}$  kommt weiterhin das Problem der geringen Menge hinzu, wodurch solche Meßmethoden vorerst gänzlich ausgeschlossen sind.

Eine alternative Methode zur Bestimmung von Dipolmomenten ist die Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK) [130,131]. Üblicherweise wird hierbei das polare Molekül, dessen Dipolmoment bestimmt werden soll, in einem apolaren Lösemittel gelöst und die DK der Lösung zum einen bei Frequenzen im akustischen Bereich (*statische DK*  $\epsilon$ ) mittels kapazitiver Meßmethoden und zum anderen bei Frequenzen im optischen Bereich (*dynamische DK*  $\epsilon$ ) mittels der Refraktometrie in Abhängigkeit der Konzentration bestimmt.

Der Nachteil dieser Meßmethode gegenüber einer Gasphasen-Messung ist, daß nur das Dipolmoment des solvatisierten Moleküls bestimmt werden kann, das infolge von Solvat-Effekten von dem des "nackten" Moleküls abweicht.

Mit dieser Meßmethode wurde versucht, das Dipolmoment von  $\text{La@C}_{82}$  in dem apolaren Lösemittel  $\text{CS}_2$  zu bestimmen.

## 6.2 Die Bestimmung des Dipolmomentes von $\text{La@C}_{82}$ aus DK-Messungen

Die Methode der DK-Messung basiert darauf, daß die gesamte molare Polarisation ( $P_M$ ) eines Moleküls frequenzabhängig ist.  $P_M$  setzt sich aus insgesamt 3 Anteilen zusammen: (i) der Polarisierbarkeit der Elektronen ( $P_e$ ) - auch Verschiebungspolarisation genannt, der Polarisierbarkeit der Atome ( $P_a$ ) und der Polarisation aufgrund permanenter Dipole ( $P_\mu$ ) - auch Orientierungspolarisation genannt:

$$P_M = P_e + P_a + P_\mu \quad (6.1)$$

Der Zusammenhang zwischen der molaren Polarisation, der statischen DK  $\epsilon$  und den mikroskopischen Größen  $\alpha$  (Polarisierbarkeit) und  $\mu$  (Dipolmoment) eines Moleküls, wird durch die Gleichung von Debye und Langevin geliefert<sup>40</sup>:

---

<sup>40</sup>Eine temperaturabhängige Messung der molaren Polarisation ergibt, wie aus Gl.(6.2) ersichtlich ist, direkt die Größe des Dipolmomentes. Da der Temperaturbereich von Flüssigkeiten zwischen Gefrier- und Siedepunkt meist sehr klein ist (ca. 100 K) wird diese Methode zur Bestimmung des Dipolmomentes üblicherweise nur bei Molekülen in der Gasphase angewandt.



$$P_M = \frac{M}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left( \alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (6.2)$$

M = molare Masse  
 ρ = spezifische Dichte  
 N = Avogadro Konstante  
 ε<sub>0</sub> = Feldkonstante

k = Stefan Boltzmann Konstante  
 T = absolute Temperatur  
 α<sub>e</sub> = elektronische Polarisierbarkeit  
 α<sub>a</sub> = atomare Polarisierbarkeit

Da permanente Dipole nur bis zu einer Frequenz von ca. 10<sup>12</sup> Hz dem elektrischen Feld folgen können, wird bei der optischen Bestimmung der molaren Polarisation (f > 10<sup>14</sup> Hz), auch molare Refraktion (R<sub>M</sub>) genannt, nur der elektronische Beitrag bestimmt. Die dynamische DK ε entspricht dem Quadrat des Brechungsindex n des Mediums.

$$R_M = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \alpha_e \quad (6.3)$$

Die experimentelle Bestimmung der statischen DK ε wird meist bei Frequenzen f im kHz-Bereich durchgeführt, wogegen n gewöhnlich mit der sichtbaren Na<sub>D</sub>-Linie (589 nm) gemessen wird.

Bei der Mischung zweier Flüssigkeiten ergibt sich P<sub>M</sub> und R<sub>M</sub> additiv aus den Beiträgen beider Komponenten:

$$\begin{aligned} P_M &= X_1 P_{1M} + X_2 P_{2M} \\ R_M &= X_1 R_{1M} + X_2 R_{2M} \end{aligned} \quad (6.4)$$

wobei X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> die Molenbrüche beider Komponenten sind.

Die Grundlage zur Berechnung elektrischer Dipolmomente polarer Moleküle in einem apolaren Lösemittel sind die Debyeschen Gleichungen [132]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = (1 - X_2) \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{N}{3\varepsilon_0} \left( \alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) X_2 \quad (6.5a)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = (1 - X_2) \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{N}{3\varepsilon_0} \alpha_e X_2 \quad (6.5b)$$

Hierbei sind  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $M$  und  $\rho$  die statische DK, der Brechungsindex, die molare Masse und die spezifische Dichte der Mischung,  $\varepsilon_1$ ,  $n_1$ ,  $M_1$  und  $\rho_1$  die entsprechenden Größen des reinen apolaren Lösemittels und  $\alpha_a$ ,  $\alpha_e$  und  $\mu$  die Polarisierbarkeiten bzw. das Dipolmoment des gelösten Moleküls. Die Konzentration der polaren Moleküle wird durch den Molenbruch  $X_2$  angegeben. Mit Hilfe dieser Formeln kann das Dipolmoment  $\mu$  aus Messungen von  $\varepsilon$  und  $n$  bestimmt werden.

Oftmals greift man auch zur Berechnung von  $\mu$  auf alternative Transformationen der Debyeschen Gleichungen zurück, die von Guggenheim [133] und Smith [134] durchgeführt wurden. Unter Benutzung dieser Gleichungen ist die experimentelle Bestimmung von  $\varepsilon$  und  $n$  bei verschiedenen Molenbrüchen  $X_2$  nötig. Die Subtraktion der Gl. (6.5b) von Gl. (6.5a) ergibt:

$$\left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} = (1 - X_2) \left( \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{N}{3\varepsilon_0} \left( \alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) X_2 \quad (6.6)$$

Da die atomare Polarisierbarkeit  $\alpha_a$  üblicherweise nur max. 1/10 der elektronischen Polarisierbarkeit  $\alpha_e$  beträgt [135] und bei polaren Molekülen mit Dipolmomenten größer als 1 D der Beitrag  $\mu^2/3kT$  wesentlich größer ist als  $\alpha_e$  [136], wird zur Vereinfachung im folgenden  $\alpha_a$  sowohl für das polare Molekül wie auch für die apolare Lösung vernachlässigt. Daraus ergibt sich aus Gl. (6.6):

$$\left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left( \frac{\mu^2}{3kT} \right) \frac{\rho}{M} X_2 \equiv D \quad (6.7)$$

Bei einer Auftragung der experimentellen Größe  $D$  gegenüber der Größe  $\rho X_2/M$  sollte sich ein linearer Verlauf ergeben, wobei die Steigung proportional  $\mu^2$  ist.

Da die Debyeschen Gleichungen streng genommen nur für Moleküle in der Gasphase gültig sind und bei Lösungen beispielsweise Solvat-Effekte (s. S.68) und mit zunehmender Konzentration der polaren Moleküle auch eine Beeinflussung des apolaren Lösemittels durch Dipolinduktion auftreten kann, ist eine Abweichung vom linearen Verlauf nicht ungewöhnlich. Um letzteren Effekt auszuschließen, benutzt man zur Berechnung von  $\mu$  nur die Steigung der Gerade im Grenzfall unendlicher Verdünnung der Dipole [134]:

$$\frac{N}{3\varepsilon_0} \frac{\mu^2}{3kT} = \lim_{X_2 \rightarrow 0} \frac{M}{\rho} \frac{\partial D}{\partial X_2} \quad (6.8)$$

Eine Alternative zur Bestimmung der Steigung von D ist die separate Bestimmung der Steigungen [134]:

$$\lim_{x_2=0} \frac{\partial \varepsilon}{\partial X_2} \equiv a \quad \text{und} \quad \lim_{x_2=0} \frac{\partial n^2}{\partial X_2} \equiv b \quad (6.9a)$$

Mit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial X_2} &= \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial X_2} - \frac{\partial D}{\partial n^2} \frac{\partial n^2}{\partial X_2} \\ &= \frac{3}{(\varepsilon + 2)^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial X_2} - \frac{3}{(n^2 + 2)^2} \frac{\partial n^2}{\partial X_2} \end{aligned} \quad (6.9b)$$

ergibt sich im  $\lim(X_2 = 0)$  für das Dipolmoment  $\mu$  eines solvatisierten Moleküls:

$$\mu^2 = \frac{27kT\varepsilon_0 M_1}{N\rho_1} \left( \frac{a}{(\varepsilon_1 + 2)^2} - \frac{b}{(n_1^2 + 2)^2} \right) \quad (6.10)$$

Die Konstanten a und b werden aus separaten Messungen der DK  $\varepsilon$  und des Brechungsindex n in Abhängigkeit des Molenbruches  $X_2$  bestimmt.

### 6.2.1 Die Bestimmung der statischen DK aus Kapazitätsmessungen

Da die Kapazität C eines Kondensators proportional der statischen DK  $\varepsilon$  des Mediums ist, das sich zwischen den Platten des Kondensators befindet, läßt sich über Kapazitätsmessungen auf einfache Art die DK des Mediums bestimmen.

Herkömmliche Kapazitätsmeßzellen besitzen meist ein Volumen  $> 10$  ml [137]. Zur DK - Messung von La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub> wurde deshalb ein Plattenkondensator konzipiert, dessen Volumenzwischen den Platten ca. 500  $\mu$ l beträgt (bei einem Plattenabstand von ca. 0,15 mm). Damit war es möglich, selbst bei den geringen vorhandenen Mengen dieser Substanz gesättigte Lösungen (ca. 5 mg La@C<sub>82</sub> auf 1 ml CS<sub>2</sub>) zu untersuchen. Der Kondensator bestand aus 2 Platten ( $\varnothing$  7 cm), deren Abstand mit Hilfe von Meßblechen zwischen 0,1 und 0,4 mm variiert werden konnte. Die Messungen wurden alle bei einem Abstand von ca. 0,15 mm durchgeführt, bei dem der Kondensator mit Luft als Dielektrikum ( $\varepsilon \approx 1$ ) eine Gesamtkapazität von ca. 160 pF besaß.

Die Kapazität wurde mit einer Kapazitätsmeßbrücke [138,139] (Keithley 3300 LCZ Meter) bestimmt. Hiermit konnten Kapazitäten von 0,001 pF bis 199,99 mF bei Meßfrequenzen zwischen 40 Hz und 100 kHz und einer Vorspannung des Kondensators von 50 mV bzw. 1 V bestimmt werden.

Die gesamten Experimente wurden bei einer Temperatur von 20°C, einer Meßfrequenz von 1 kHz (Güte des Kondensators ~ 5000) und bei einer Vorspannung von 1 V durchgeführt.

Vor der Messung wurde der Kondensator mit CS<sub>2</sub> geeicht. Dazu wurde mit Hilfe einer µl-Spritze das Einspritzvolumen an CS<sub>2</sub> zwischen den Platten schrittweise um ein Teilvervolumen x<sub>1</sub> von 50 µl erhöht und die sich ergebende Kapazität abgelesen<sup>41</sup>. Die Gesamtkapazität C des Kondensators, die sich aus einem konstanten Kapazitätsbeitrag K, herührend von Kabel, Plattenmaterial und Streustrahlung und der Kapazität C<sub>0</sub>, die proportional der DK ε ist, zusammensetzt, erhöht sich dadurch von:

$$C = K + C_0 \quad (6.11)$$

auf:

$$\begin{aligned} C_1 &= K + \frac{V-x_1}{V} C_0 + \frac{x_1}{V} \varepsilon C_0 \\ C_2 &= K + \frac{V-2x_1}{V} C_0 + 2 \frac{x_1}{V} \varepsilon C_0 \\ &\vdots \\ C_n &= K + \frac{V-nx_1}{V} C_0 + n \frac{x_1}{V} \varepsilon C_0 \end{aligned}$$

Die Auftragung von  $\Delta C_i = C_n - C_{n-i} = \frac{ix_1}{V} C_0 (\varepsilon - 1)$  für i = 1 - (n-1) gegenüber von i ergibt dann eine Gerade durch den Ursprung mit der Steigung:

$$m = \frac{x_1}{V} C_0 (\varepsilon - 1) \quad (6.12)$$

Aufgrund des sehr geringen Plattenabstandes d ist die Bestimmung des Gesamtvolumen V des Kondensators zwischen den Platten mit Hilfe von Meßblechen mit einem großen Fehler verbunden. Da nach jeder Messung der Kondensator zur Reinigung der Platten auseinandergebaut werden mußte und eine konstante Einstellung von C<sub>0</sub> (C<sub>0</sub> ~ 1/d) nicht exakt möglich war, wurde vor jeder Messung eine neue Eichgerade aufgenommen. Das Einspritzvolumen konnte dagegen mit Hilfe einer µl-Spritze bis auf 1% genau bestimmt werden. Der Meßfehler der Gesamtkapazität C war kleiner als 0,1%.

Führt man eine entsprechende Messung mit einem anderen Dielektrikum (ε<sub>x</sub>) bei gleicher Plattenkonstellation durch, so läßt sich aus dem Verhältnis beider Steigungen ε<sub>x</sub> folgendermaßen bestimmen:

---

<sup>41</sup>Aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes von CS<sub>2</sub> war darauf zu achten, daß die Meßwertablesung schnell durchgeführt wurde; die Abdampftrate von CS<sub>2</sub> wurde zuvor in einer zeitabhängigen Kapazitätsmessung bestimmt, um den Meßfehler, der hierbei entstand, abschätzen zu können.

$$\frac{m}{m_x} = \frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon_x - 1)} \quad (6.13)$$

Mit dieser Methode konnte die DK von Toluol bis auf 0,1% genau bestimmt werden. Der experimentelle Aufbau besitzt daher eine ausreichende Genauigkeit um DK-Messungen durchzuführen. Für La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub> wurde die Kapazität C wegen der geringen Menge nur für ein Einspritzvolumen von 300 µl bestimmt. Die DK ε<sub>x</sub> der Lösung bestimmt sich dann wie folgt:

$$C_6 = K + \frac{V - 6x_1}{V} C_0 + 6 \frac{x_1}{V} \varepsilon C_0$$

$$C_6^x = K + \frac{V - 6x_1}{V} C_0 + 6 \frac{x_1}{V} \varepsilon_x C_0$$

$$\Rightarrow \Delta C = C_6^x - C_6 = 6 \frac{x_1}{V} C_0 (\varepsilon_x - \varepsilon)$$

mit Gleichung (6.12) für die Steigung m der Eichgerade ergibt sich daraus:

$$\frac{\Delta C + 6m}{6m} = \frac{(\varepsilon_x - 1)}{(\varepsilon - 1)} \quad (6.14)$$

Insgesamt wurde die DK von La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub> für 3 verschiedene Molenbrüche X<sub>2</sub> bestimmt. Durch die beschränkte Löslichkeit von La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub> (max. ca. 5 mg/ml) waren nur Molenbrüche < 4 x 10<sup>-4</sup> realisierbar. Andererseits war bei X<sub>2</sub> < 10<sup>-5</sup> keine Änderung der Kapazität mehr erkennbar, so daß der gesamte mögliche Konzentrationsbereich stark eingeschränkt war. Zur Präparation dieser Lösungen wurde die Menge von La@C<sub>82</sub> zunächst aus einer optischen Messung der Absorption bestimmt (s. Kap.3.3). Danach wurde das Pulver ca. 24 h bei Raumtemperatur unter fließendem Ar-Strom getrocknet und in wasserfreiem CS<sub>2</sub> (99,9% Aldrich Chemicals) aufgenommen. Die Lösungen wurden permanent unter Ar gelagert und kurz vor der Messung zusätzlich mit Ultraschall unter starkem Ar-Strom entgast, so daß Verunreinigungen durch Wasser oder Sauerstoff weitgehend verhindert wurden. Für die Eichmessungen wurde das gleiche CS<sub>2</sub> benutzt, das zuvor in einem Glaskolben abgefüllt und unter exakt gleichen Bedingungen gehalten wurde wie die La@C<sub>82</sub>-Lösungen.

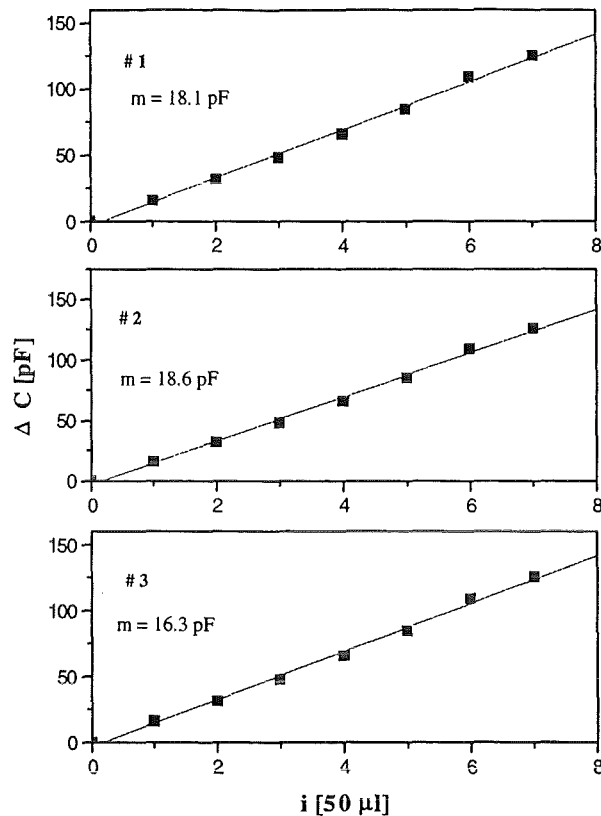


Abb. [28]: Eichgeraden des Kondensators für die Messungen #1 - #3 zur Bestimmung von  $\epsilon_x$ ;  $\Delta m/m = 1,5\%$ .

Abb. [28] zeigt die Eichgeraden zu den entsprechenden Messungen, aus denen die jeweilige Steigung  $m$  entnommen werden kann. Die Daten zur Berechnung von  $\epsilon_x$  nach Gl. (6.14) sind in Tab. [10] zusammengestellt.

Tab. [10]: Meßdaten, die zur Berechnung von  $\epsilon_x$  nach Gl. (6.14) für die verschiedenen Molenbrüche  $X_2$  benutzt wurden<sup>#</sup>:

Messung	$m$ [pF]	$\pm 1,5\%$	$\Delta C$ [pF]	$\pm 0.4$ pF	$\epsilon_x$	$X_2 \times 10^5$
#1	18,1		6,8		2,745	23,3
#2	18,6		2,0		2,671	9,2
#3	16,3		1,1		2,661	6,7

<sup>#</sup>: Für die DK von  $CS_2$  wurde der Literaturwert  $\epsilon = 2,641$  benutzt, der bei  $10^8$  Hz bestimmt wurde und den niederfrequenten Grenzwert der statischen DK  $\epsilon$  darstellt.

### 6.2.2 Refraktometrie

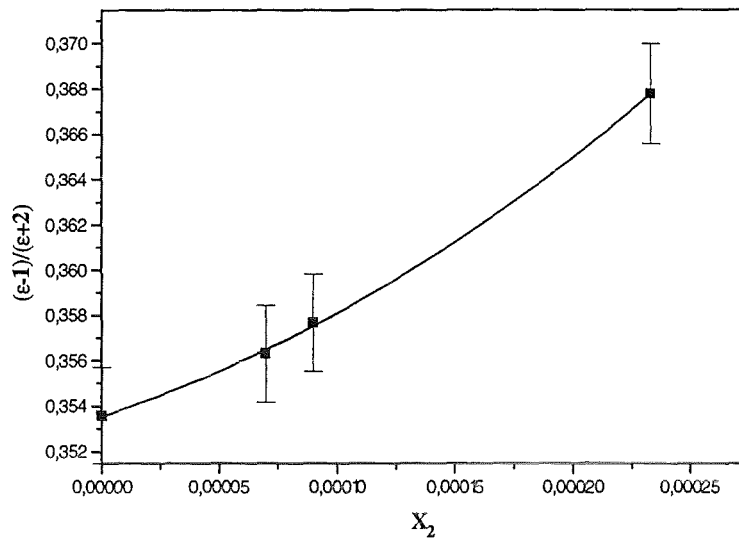
Die Bestimmung des Brechungsindex  $n$  von La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub> wurde mit einem kommerziellen Abbe-Refraktometer bei 20°C durchgeführt (Na<sub>D</sub>-Linie: 589,3 nm). Zur Messung von Flüssigkeiten mit hohen Dampfdrücken besaß dieses einen Einspritzport, wodurch das Dielektrikum bei geschlossenem Refraktometer direkt auf die Fläche des Prismas gebracht werden konnte. Da die Lösungen mit einer Spritze injiziert wurden, bestand kein nennenswerter Luftkontakt während der Ablesung von  $n$ , die aufgrund des geschlossenen Refraktometers direkt erfolgen konnte. Die Lösungen wurden nach dem gleichen Verfahren präpariert wie bei der DK-Messung. Das Einspritzvolumen betrug 10 - 20 µl, wodurch wesentlich mehr Messungen möglich waren als bei der Kapazitätsbestimmung.

Im Gegensatz zur Messung farbloser Flüssigkeiten war die Untersuchung von gesättigten Fulleren-Lösungen etwas schwieriger, da durch die geringe Transmission des Na-Lichtes infolge der dunklen Lösungen das Ablesen der Refraktometer-Skala erschwert wurde. Dennoch betrug der Ablesefehler max. 0,1%.

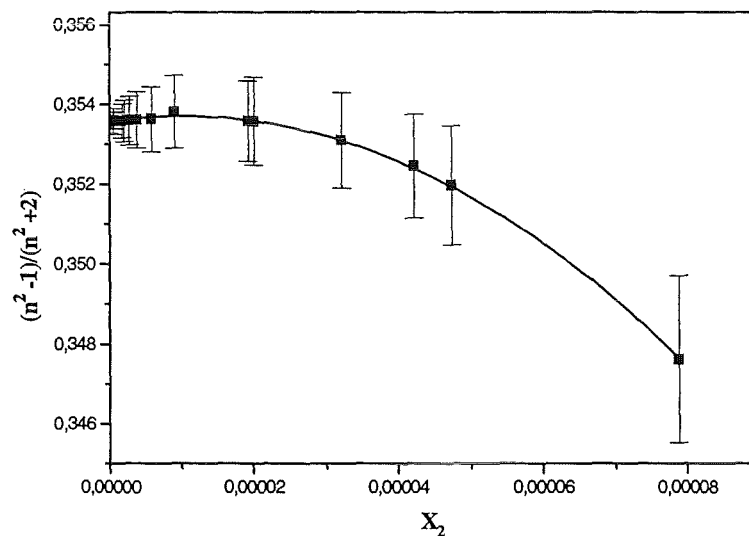
## 6.3 Ergebnisse

In den Abbildungen [29 u. 30] sind  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$  und  $(n^2-1)/(n^2+2)$  in Abhängigkeit des Molenbruches  $X_2$  von La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub> dargestellt.

Schon bei sehr geringen Molenbrüchen ist eine Abweichung vom linearen Verlauf erkennbar, was auf Solvat-Effekt zurückzuführen ist (s. S.68). Eine Bestimmung der Anfangssteigungen (s. Gl. 6.9a) durch lineare Regression aller Meßwerte ist daher nicht sinnvoll. Eine wesentlich bessere Anpassung an den Verlauf der Meßwerte wird erreicht, wenn anstatt einer Geraden ein Polynom 2. Grades benutzt wird. Da nur sehr wenige Meßwerte zur Bestimmung der Steigung benutzt werden setzt dies voraus, daß ein stetiger Verlauf der Meßwerte erkennbar ist und keine signifikante Streuung der Meßdaten vorliegt. Die Anfangssteigung wird ermittelt, indem man die erste Ableitung von dem Polynom bildet und den Funktionswert bei  $X_2 = 0$  bestimmt.



**Abb.[29]:**  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$  von La@C<sub>82</sub>/ CS<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Molenbruches  $X_2$  von La@C<sub>82</sub> bei 20°C; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

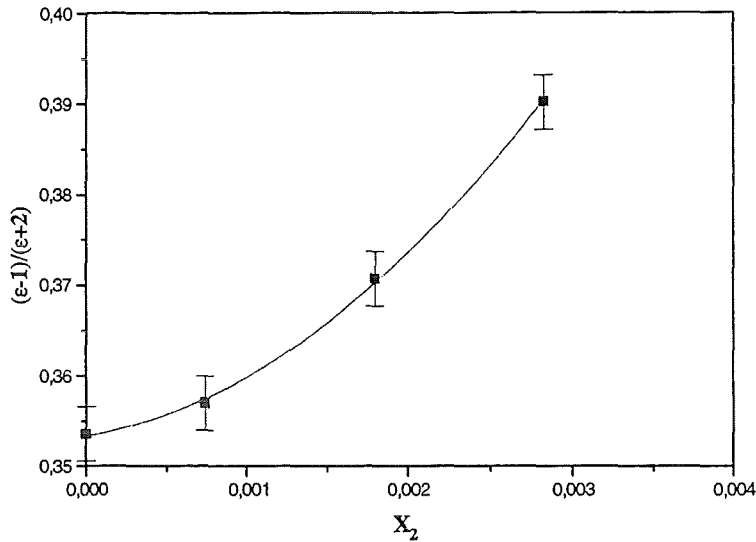


**Abb.[30]:**  $(n^2-1)/(n^2+2)$  von La@C<sub>82</sub>/ CS<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Molenbruches  $X_2$  von La@C<sub>82</sub> bei 20°C; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

Zur Ermittlung des systematischen Fehlers, der bei dieser Art Auswertung entsteht, wurde eine Referenzmessung an Nitrobenzol ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NO<sub>2</sub>) in CS<sub>2</sub> unter identischen Bedingungen durchgeführt (s. Abbildungen [31 u. 32]). Das Dipolmoment von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NO<sub>2</sub> (3,66 D in CS<sub>2</sub> und 4,25 D in der Gasphase - s. Ref.[140]) ist in der gleichen

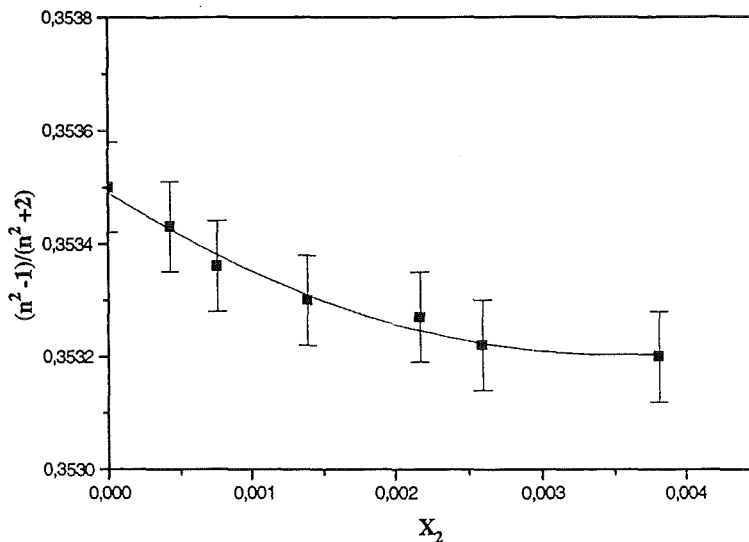


Größenordnung wie das Dipolmoment, das man für  $\text{La@C}_{82}$  erwartet. Der systematische Fehler beider Messungen sollte daher ebenfalls in der gleichen Größenordnung liegen.



**Abb.[31]:**  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$  von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2 / \text{CS}_2$  in Abhängigkeit des Molenbruches  $X_2$  von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$ ; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

Hierbei beachte man, daß aufgrund der guten Löslichkeit von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$  in  $\text{CS}_2$  auch Messungen bei wesentlich höheren Konzentrationen möglich waren als bei  $\text{La@C}_{82}$ .



**Abb.[32]:**  $(n^2-1)/(n^2+2)$  von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2 / \text{CS}_2$  in Abhängigkeit des Molenbruches  $X_2$  von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$ ; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

Ist A die Anfangssteigung aus  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$  vs.  $X_2$  und B die Steigung aus  $(n^2-1)/(n^2+2)$  vs.  $X_2$ , so ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen (6.7) und (6.8) für das Dipolmoment  $\mu_2$ :

$$\mu_2 = \sqrt{\frac{9kT\epsilon_0}{N} \frac{M_1}{\rho_1} (A - B)}$$

Mit  $M_1 = 76,13 \text{ g/mol}$  und  $\rho_1 = 1,2632 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{CS}_2$  ergeben sich daraus die in Tab.[11] aufgeführten Werte für  $\text{La@C}_{82}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ .

Tab.[11]: Ermittelte Steigungen A und B aus den DK-Messungen und die daraus berechneten effektiven Dipolmomente von  $\text{La@C}_{82}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$  in  $\text{CS}_2$ .

	A	B	$\mu$ [D]
$\text{La@C}_{82}$	$33 \pm 5$	$26 \pm 1,5$	$4,4 \pm 0,4$
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$	$2,8 \pm 1,2$	$-0,16 \pm 0,02$	$3,0 \pm 0,8$

Da der Literaturwert für das Dipolmoment von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$  in  $\text{CS}_2$  innerhalb des Fehlerbereiches reproduziert werden kann, scheinen in erster Näherung größere systematische Fehler, die auf ein apparatives Problem hinweisen, nicht vorhanden zu sein. Der dennoch relativ große Fehler bei der Auswertung ist im wesentlichen auf die geringe Anzahl der Meßpunkte zurückzuführen, die eine genauere Anpassung eines Polynoms nicht zulassen.

Um Aussagen über das Dipolmoment des "nackten"  $\text{La@C}_{82}$  machen zu können, sollen zunächst mögliche Solvat-Effekte diskutiert werden.

## 6.4 Diskussion

Die Bestimmung von Dipolmomenten mittels der DK-Meßmethode hat, wie schon erwähnt, den Nachteil, daß Solvat-Effekte die Größe des Dipolmomentes verändern.

Bei polaren Molekülen in einem polaren Lösemittel kann es, z.B. infolge dipolarer Wechselwirkungen zu einer drastischen Beeinflussung des Testmoleküls kommen. Ebenso können sich die physikalischen Eigenschaften der Testmoleküle infolge einer Wechselwirkung mit den induzierten Dipolen eines apolaren Lösemittels ändern. Die molare Polarisation der Lösung ist dann nicht mehr auf einfache Weise aus den Beiträgen beider Komponenten additiv bestimmbar (s. Gl.(6.4)) und führt folglich bei Anwendung der Debye'schen Gleichungen (Gl. (6.5)) zu einer Abweichung vom linearen Verlauf [135, 140, 141-145]. Im Gegensatz zu solchen Solvat-Effekten, die praktisch immer vorhanden sind,

tritt eine merkliche Beeinflussung des apolaren Lösemittels durch die polaren Testmoleküle in der Regel erst bei höheren Konzentrationen ( $>10^{-2}$  mol/l) auf [136, 146]. Da die Messungen bei wesentlich geringeren Konzentrationen durchgeführt wurden, lassen sich solche Effekte in erster Näherung vernachlässigen.

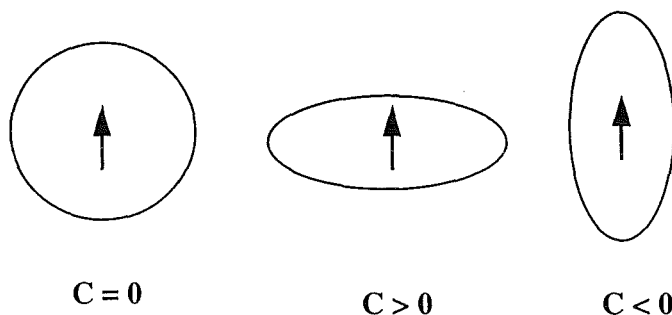
Bringt man ein polares Molekül in ein apolares Lösemittel, so wird es von diesem solvatisiert und kann in den Solvat-Molekülen ein Dipolmoment  $\mu_{ind}$  induzieren. Es entsteht ein Solvat-Komplex, dessen Dipolmoment nun gegeben ist durch:

$$\mu_{sol} = \mu_{gas} + \sum \mu_{ind} \quad \text{Gl.(6.15)}$$

Hierbei ist  $\mu_{gas}$  das Dipolmoment des "nackten" Moleküls, das aus Gasphasenmessungen bestimmt wird. Man unterscheidet zwischen einem *positiven* Solvat-Effekt ( $\Delta\mu = \mu_{sol} - \mu_{gas} > 0$ ), der zu einer Erhöhung des Dipolmomentes bzgl. des Gasphasenwertes führt, und einem *negativen* Solvat-Effekt ( $\Delta\mu < 0$ ), der zu einer Erniedrigung beiträgt.  $\Delta\mu$  ist sowohl von den Eigenschaften des polaren Moleküls wie von denen des apolaren Moleküls abhängig. Eine mikroskopische Beschreibung von Solvat-Effekten existiert nicht, so daß man nur auf empirische Formeln zurückgreifen kann. Eine semiempirische Beschreibung von  $\Delta\mu$  wurde bereits 1935 von F. C. Frank geliefert [140]:

$$\Delta\mu = \mu_{sol} - \mu_{gas} = C \mu_{gas} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \right) \quad \text{Gl.(6.16)}$$

C ist eine Konstante, deren Größe im wesentlichen durch die molekulare Geometrie (Achsenverhältnisse) des polaren Moleküls und die statische DK  $\epsilon$  des Lösemittels bestimmt ist. Für sphärische Moleküle (s. Abb.[33]) ist  $C = 0$ , wodurch der Solvat-Effekt, herrührend von einer direkten Polarisation des Lösemittels, verschwindet. Dagegen führt die Geometrie nicht-sphärischer Moleküle, je nachdem, ob das Dipolmoment sich auf einer kurzen oder langen Geometrie-Achse befindet, zu einem positiven-, bzw. negativen Solvat-Effekt.



**Abb.[33]:** Molekül-Geometrien mit verschiedenen Achsenverhältnissen, die, je nach Orientierung des Dipols, zu verschiedenen Solvat-Effekten führen.

Da La@C<sub>82</sub> im Vergleich zu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NO<sub>2</sub> ohne weiteres als Kugel angesehen werden kann, ist der Solvat-Effekt, der durch die nicht-sphärische Molekül-Geometrie zu erwarten ist, sicherlich nicht größer als bei (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NO<sub>2</sub>.

Die Stärke der Dipolinduktion ist weiterhin wesentlich von der Polarisierbarkeit des Lösemittels abhängig. Daher treten Solvat-Effekte mit zunehmender Größe der statischen DK  $\epsilon$  des Lösemittels immer stärker auf. Dies wird durch den zweiten Faktor in Gl.(6.16),  $(\epsilon-1)/\epsilon$ , berücksichtigt<sup>42</sup>. Für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NO<sub>2</sub> ergeben sich im Unterschied zum Gasphasenwert von 4,23 D Dipolmomente in Benzol ( $\epsilon = 2,284$ ) von 3,94 D ( $\Delta\mu = -7,3\%$ ) und in CS<sub>2</sub> ( $\epsilon = 2,641$ ) von 3,66 D ( $\Delta\mu = -13,5\%$ ) - s. Ref.[140].

Der Solvat-Effekt bei La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub> sollte daher 14% nicht übersteigen. Ob hierbei mit einem positiven oder negativen Effekt zu rechnen ist, kann aufgrund der unbekanntenen Struktur nicht definitiv gesagt werden. Unter der Annahme des Strukturvorschlages von Andreoni et al. (s. Kap. 7.4) ist ein positiver Solvat-Effekt zu erwarten. Als Abschätzung für das "nackte" Dipolmoment von La@C<sub>82</sub> ergibt sich somit:

$$\mu_2 = (4,4 \pm 14\%) \text{ D}$$

Die Größenordnung des Dipolmomentes steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert, der aus der Retentionszeit-Studie bestimmt wurde (s. Tab.[12]), was den polaren Charakter der M@C<sub>82</sub>-Fullerene bestätigt.

**Tab. [12]:** Dipolmomente endohedraler Fullerene M@C<sub>82</sub><sup>#</sup>:

M	$\mu$ [D]
La	4,3
Ce	4,6
Y	5,2
Gd	5,2

<sup>#</sup>: Aus Retentionszeit-Studien ermittelt.

Neben den Nitro-Verbindungen, die Dipolmomente bis zu 6 D besitzen können [147], stellen die innendotierten Fullerene M@C<sub>82</sub> also eine neue Substanzklasse mit sehr hohen Dipolmomenten dar.

Aussagen über strukturelle Eigenschaften können infolge der Komplexität dieses Moleküls nur bedingt gemacht werden. Da permanente Dipole nur in Strukturen ohne Inversionszentrum auftreten, bestätigen diese Experimente die azentrische Lage des Metallions innerhalb des Kohlenstoff-Käfigs.

<sup>42</sup>Zur Reduktion von Solvat-Effekten sind daher Lösemittel mit niedrigen DK's zu bevorzugen. Bei den DK-Messung von La@C<sub>82</sub> war allerdings keine andere Auswahl des Lösemittels möglich, da die erforderlichen Konzentrationen hierzu nur in CS<sub>2</sub> hergestellt werden konnten. Bei anderen Lösemittel wie beispielsweise Benzol ist die Löslichkeit zu gering.

Theoretische Rechnungen ergeben, daß bei einem Abstand des  $\text{La}^{+3}$ - Ions zu den nächst benachbarten Kohlenstoffatomen von 2,56 Å  $\text{La@C}_{82}$  ein Dipolmoment von 3 - 4 D besitzt [124]. Bzgl. des experimentellen Ergebnisses ( $\mu = 3,8 - 5 \text{ D}$ ) sollte dieser Abstand daher kleiner sein. Dies würde für eine 6-fache Koordination des La-Ions ( $\text{La}^{+3}_6$ ) mit einem benachbarten Kohlenstoff-Hexagon sprechen (s. S. 87). Der im Vergleich zu  $\text{La}^{+3}_6$  (1,03 Å) kleinere Ionenradius von  $\text{Ce}^{+3}_6$  (1,01 Å),  $\text{Y}^{+3}_6$  (0,9 Å) und  $\text{Gd}^{+3}_6$  (0,94 Å) [148] erklärt die Zunahme der Dipolmomente für diese Fullerene (s. Abb. [34]).

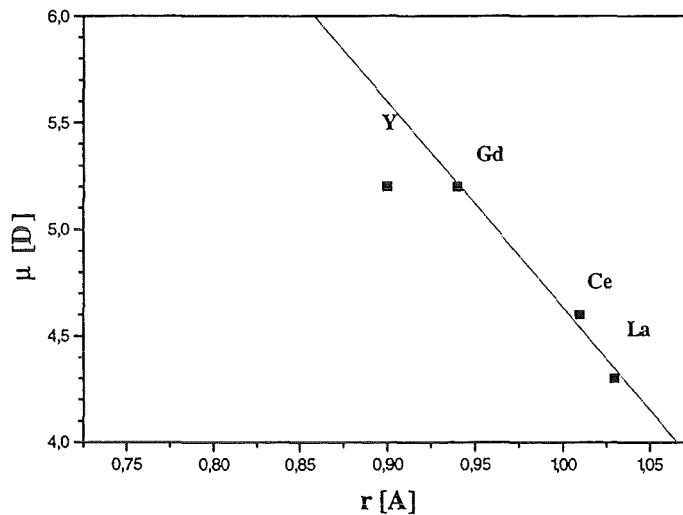


Abb. [34]: Dipolmoment von  $\text{M@C}_{82}$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$  und  $\text{Y}$ ) vs. Ionenradiuses von  $\text{M}^{+3}_6$ .

Das Dipolmoment von  $\text{Y@C}_{82}$  sollte wegen des kleineren Ionenradiuses größer sein als das von  $\text{Gd@C}_{82}$ . Der Grund, weshalb dies experimentell nicht bestätigt wird, ist noch unklar.

Eine starke Koordination des Metallions an der Innenseite des Kohlenstoff-Käfigs würde einer dynamischen Bewegung des Donator-Atoms, wie sie z. B. für das Metall-Trimer  $\text{Sc}_3$  in  $\text{C}_{82}$  ( $\text{Sc}_3\text{@C}_{82}$ ) von Loosdreht et al. beobachtet [149] und für  $\text{La@C}_{82}$  von Andreoni et al. diskutiert wird [125], im wesentlichen widersprechen. Intensive Untersuchungen der Elektronenspin-Relaxationsprozesse an  $\text{La@C}_{82}$  sprechen ebenfalls für eine feste Lokalisierung des  $\text{La}^{+3}$ -Ions an der Innenseite des Kohlenstoff-Käfigs [122,150] (s. dazu auch Kap. 7.1).

## 7 Die Charakterisierung endohedraaler Metallofullerene

### 7.1 ESR-Untersuchungen

Die endohedralen Metallofullerene  $M@C_{82}$  besitzen infolge der Dotierung mit tri-valenten Metallen (z. B. Sc, Y, La u. Ho) eine ungerade Anzahl an Elektronen und können somit als paramagnetische Radikale bezeichnet werden. Diese Eigenschaft machte diese Moleküle schon von Anbeginn ihrer Entdeckung interessant für ESR-Untersuchungen (Elektronenspin Resonanz) [74,109,151-156]. Metallofullerene, die Metallatome mit großen Kernspins enthalten wie z. B.  $La@C_{82}$  ( $I = 7/2$ ), scheinen dabei für die Untersuchung dynamischer Prozesse in Lösung hervorragend geeignet zu sein. Dadurch, daß das ESR-Signal<sup>43</sup> durch einen einzigen magnetischen Kern bestimmt ist, was im Falle von  $La@C_{82}$  zu einem dominanten Linien-Oktett führt, kann eine Analyse des äquidistanten Spektrums (s. z. B. Abb.[35]) bzgl. der Linienbreite und Intensität einfach und mit einer hohen Genauigkeit durchgeführt werden. Die ESR-Untersuchungen, an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben, wurden von Dinse et al. an der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ESR-Linien von  $La@C_{82}$  liefert Informationen über anisotrope Beiträge der dipolaren und quadrupolaren Hyperfeinkopplung (hf-Kopplung) mit dem  $^{139}La$ -Kernmoment und die Rotationskorrelationszeit ( $\tau_r$ ) des Moleküls im Lösemittel [150]. Bei niedrigen Temperaturen ( $\sim 190$  K) liefert neben der Anisotropie des g-Faktors (0,4%) und der Anisotropie der hf-Kopplung (25%) auch die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment (NEQ) und dem intramolekularen Feldgradienten (EFG) einen signifikanten Beitrag zur Linienverbreiterung. Im Gegensatz dazu wird die Linienbreite bei höheren Temperaturen ( $\sim 280$  K) von der Spin-Rotations-Wechselwirkung<sup>44</sup> dominiert.

Weiterhin beobachtet man, daß  $\tau_r$  für  $La@C_{82}$  in Toluol und  $CS_2$  verschieden und erheblich geringer ist als der Wert, der nach dem Stokes-Einstein Modell<sup>45</sup> vorhergesagt wird. Dies bedeutet, daß eine starke Anbindung des Moleküls an das Lösemittel stattfindet, was eine Art behinderte Rotation des Moleküls im Lösemittel verursacht.

---

<sup>43</sup>Mit dem ESR-Signal, bzw. der Linie ist hier immer die Ableitung der Absorptions-Linie bezeichnet (differentielle Absorption).

<sup>44</sup>Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektrons und dem magnetischen Moment, das durch die Rotation des Moleküls und dessen Ladungsverteilung zustande kommt.

<sup>45</sup>Nach diesem Modell ist  $\tau_r$  nur von molekülspezifischen Größen (hydrodynamischer Radius und Viskosität) und der Temperatur abhängig und sollte somit für ein bestimmtes Molekül in verschiedenen Lösemitteln gleich sein.

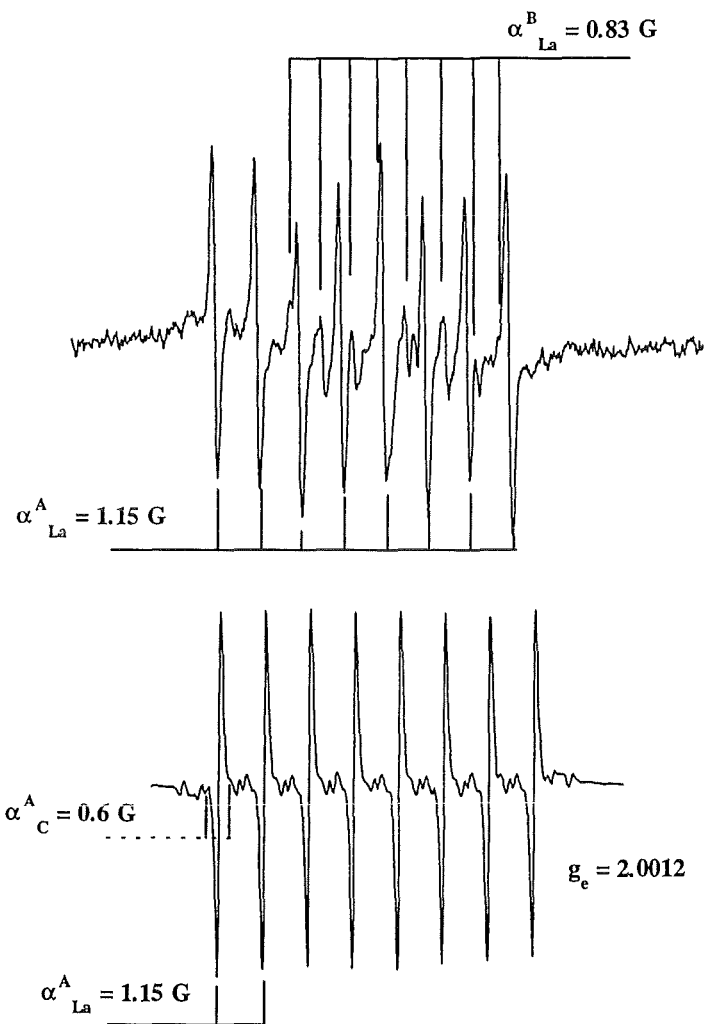
2D-ESR Untersuchungen an La@C<sub>82</sub> ergeben ebenfalls einen direkten Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen dem NEQ und dem EFG, wobei sich für die Stärke des EFG die Größe :  $\frac{eQV_z}{[I(2I-1)h]} \approx 0,5(3) \text{ MHz}$  ableiten läßt [122, 157] (e ist die Elementarladung, Q das Quadrupolmoment, I der Kernspin und h die Planck-Konstante). Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der von La<sup>+3</sup> in ionischen Kristallen [158], wobei eine Beschreibung durch ein einfaches Punktladungsmodell möglich ist, wenn man von kovalenten Bindungsanteilen absieht. Die Untersuchung in verschiedenen Lösemitteln (Toluol, CS<sub>2</sub> u. Dekalin) zeigt klar, daß  $\tau_r$  der EFG-Achsen durch die Reorientierung des Moleküls in der Lösung bestimmt ist und nicht etwa durch thermisch aktiviertes Hüpfen des Metall-Ions zwischen verschiedenen Potential-Minima, wie es z. B. bei dem Metalltrimer Sc<sub>3</sub> in C<sub>82</sub> (Sc<sub>3</sub>@C<sub>82</sub>) beobachtet wird (Aktivierungsenergie E<sub>a</sub> = 28 meV bei 200 K ( $\tau_r$  = 5 ps)) [149, 159]. Neuere NMR (Nuclear Magnetic Resonance)-Untersuchungen von Achiba et al. zeigen ebenfalls ein thermisch aktiviertes Hüpfen des Metalldimers Sc<sub>2</sub> in C<sub>84</sub> (Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>), jedoch mit einer erheblich höheren Aktivierungsenergie (bei 400 K liegt  $\tau_r$  im ms-Bereich) [160]. Die Tatsache, daß man bei den ESR-Untersuchungen an La@C<sub>82</sub> kein thermisch aktiviertes Hüpfen feststellt, bedeutet jedoch lediglich, daß dieser Prozess nicht auf der beobachteten Zeitskala (1 ps - 10  $\mu$ s) stattfindet. Im Gegensatz hierzu hatte Andreoni et al. kürzlich eine Dynamik des Metall-Ions für La@C<sub>82</sub> postuliert, die bei Raumtemperatur im ps-Bereich stattfinden sollte [125].

Bei den mono-Metallofullerenen (M@C<sub>82</sub>) scheint das Metall-Ion daher wesentlich stärker innerhalb des Fulleren-Käfigs fixiert zu sein als bei den di- und tri-Metallofullerenen (M<sub>2</sub>@C<sub>n</sub>, M<sub>3</sub>@C<sub>n</sub>). Dabei scheint die Aktivierungsenergie für thermisch aktiviertes Hüpfen mit der Anzahl der Potential-Minima für die Metall-Ionen abzunehmen.

Ebenfalls wie bei den undotierten höheren Fullerenen (C<sub>n</sub> > C<sub>76</sub>), die mehrere Isomere besitzen, kann man auch bei den Metallofullerenen M@C<sub>82</sub> zumindest zwei Isomere beobachten. Da die Symmetrie dieser Isomere nicht bekannt ist, werden diese oftmals als Isomer A und B in der Literatur bezeichnet. Diese unterscheiden sich wesentlich in ihrer elektronischen Struktur und lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen ESR-Signale deutlich voneinander unterscheiden [161, 162].

Abb.[35] zeigt hierzu das ESR-Spektrum einer Fullerenlösung, die beide La@C<sub>82</sub>-Isomere (A u. B) beinhaltet. Diese besitzen nicht nur eine unterschiedliche <sup>139</sup>La-Hyperfeinaufspaltung ( $\alpha^A_{La}$ ,  $\alpha^B_{La}$ ), sondern auch verschiedene <sup>13</sup>C-Hyperfeinaufspaltungen ( $\alpha^A_C$ ,  $\alpha^B_C$ ), was Yamamoto et al. auf eine differente Elektronenstruktur oder auf verschiedene C<sub>82</sub>-Käfig-Isomere zurückführt [162]. Weiterhin stellen die Autoren anhand von zyklischen Voltagrammen fest, daß La@C<sub>82</sub>-B ein niedrigeres Oxidationspotential besitzt als La@C<sub>82</sub>-A und somit oxidationsempfindlicher ist. Dementsprechend wird bei einer Isolation unter aeroben Bedingungen auch eine relativ starke Degeneration von Isomer B beobachtet.

In dieser Arbeit handelt es sich bei den isolierten Metallofullerenen M@C<sub>82</sub> immer um das Isomer A, so daß auf eine weitere Kennzeichnung der Isomere verzichtet wird. Isomer B konnte nach der chromatographischen Trennung nicht mehr beobachtet werden, obwohl dieser Vorgang unter Schutzgas (Ar) durchgeführt wurde.



**Abb.[35]:** ESR-Spektren einer Fullerenlösung (Toluol), die beide La@C<sub>82</sub> Isomere (A u. B) beinhaltet (oben) und einer Fullerenlösung, die nur La@C<sub>82</sub>-A (96%) enthält (unten), bei Raumtemperatur.

Neueste ESR-Untersuchungen an verschiedenen ESR-aktiven Metallofullerenen (M@C<sub>82</sub>, M = Sc, La u. Y) zeigen, daß die <sup>13</sup>C-Hyperfeinaufspaltung von Isomer A bei allen gleich ist. Dies berechtigt zur Annahme, daß die Käfigstrukturen von Sc@C<sub>82</sub>, Y@C<sub>82</sub> und La@C<sub>82</sub> gleich und die Metalle Sc, Y u. La isovalent (M<sup>+3</sup>) zueinander



sind. Für  $\text{Sc}@\text{C}_{82}$  wurde z. B. lange Zeit ein divalenter Ladungszustand des Metall-Ions postuliert und angenommen [113].

## 7.2 Elektronische Eigenschaften

Im Gegensatz zu dem metallischen Charakter, den man bei endohedralen Fullerenen der Form  $\text{M}^{+3}@\text{C}_{82}^{-3}$  nach dem einfachen Bild des Einelektronenmodells erwarten würde, zeigte Poirier et al. bereits 1994 anhand von Photoemissionsspektren (UPS, XPS) an  $\text{La}@\text{C}_{82}$ , daß trotz eines mit nur einem Elektron besetzten Bandes (Singly Occupied Molecular Orbital - SOMO), kein metallischer Zustand vorliegt (der onset der Photoemissionsspektren beginnt ca. 0,35 eV unterhalb der Fermienergie) [124]. Hierbei könnte eine dipolare Wechselwirkung zwischen den polaren Radikal-Molekülen zu einer Niveaueaufspaltung oder zu einer Lokalisierung des SOMO führen. Von Poirier et al. wird z. B. vorgeschlagen, daß es sich bei  $\text{La}@\text{C}_{82}$  um einen Mott-Hubbard-Isolator handelt.

Da sich die Bandstruktur von Molekülkristallen, wie es z. B. Festkörper aus Fulleren-Molekülen sind, nur unwesentlich von der elektronischen Struktur des einzelnen Moleküls unterscheidet, genügt zur Charakterisierung der optischen Übergänge oftmals ein einfaches UV-vis-nIR-Absorptionsspektrum der Moleküle in Lösung<sup>46</sup>.

In Abb.[36] sind hierzu UV-vis-Spektren endohedraler Fullerene ( $\text{M}@\text{C}_{82}$ ,  $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$  und  $\text{Gd}$ ) im Vergleich mit undotiertem  $\text{C}_{82}$  gezeigt<sup>47</sup>.

Der spektrale onset der Metallofullerene beginnt bei allen  $\text{M}@\text{C}_{82}$  bei ca. 2300 nm (0,54 eV) [78,79,111]. Ebenfalls sind starke Absorptionsbanden bei ca. 1400 nm (0,88 eV) [78,79,111], bei ca. 1000 nm (1,24 eV) und 630 nm (1,9 eV) beobachtbar. Schwache Banden, die ebenfalls bei allen  $\text{M}@\text{C}_{82}$  auftreten, befinden sich bei 720 nm (1,72 eV), 520 nm (2,38 eV) und 500 nm (2,48 eV).

Im Gegensatz dazu, beginnt der spektrale onset von  $\text{C}_{82}$  erst bei 900 nm (1,37 eV). Die zu diesem Wert relativ geringe optische Lücke von  $\text{La}@\text{C}_{82}$  könnte im wesentlichen auf den Ladungsübertrag der 3 zusätzlichen Elektronen vom La zurückgeführt werden. Weiterhin besitzt  $\text{C}_{82}$  eine Absorptionsbande bei 580 nm (2,13 eV), die bei den Metallofullerenen nicht auftritt.

Auffallend bei allen Spektren ist, daß im Vergleich zu den Absorptionsspektren von  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  [88], die Banden sehr viel breiter und schwächer sind, was unmittelbar auf

---

<sup>46</sup>Solvat-Effekte, die oftmals zu einer leichten Rot-Verschiebung der Banden führen (einige nm), können aufgrund der Breite der Banden in erster Näherung vernachlässigt werden.

<sup>47</sup>Wie schon erwähnt, handelt es sich bei den folgenden charakterisierten endohedralen Fullerenen ( $\text{M}@\text{C}_{82}$ ) immer um das häufiger auftretende Isomer A; bei  $\text{C}_{82}$  handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein Isomerengemisch von  $\text{C}_{2v}$ -,  $\text{C}_{3v}$ - u.  $\text{C}_{2v}$ -Isomeren. Die genaue Zusammensetzung konnte aufgrund der geringen Menge an  $\text{C}_{82}$  hierbei nicht mit einer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse überprüft werden.

die wesentlich niedrigere Molekül-Symmetrie und die damit verbundene geringere Entartung der elektronischen Niveaus zurückgeführt werden kann.

Das UV-vis-nIR-Spektrum von La@C<sub>82</sub>-B (Isomer B) in Ref.[161, 162] zeigt eine deutlich andere elektronische Struktur. Die Energielücke ist zwar von der gleichen Größe (spektraler Onset bei 2300 nm), jedoch treten signifikante Absorptionsbanden bei 1800 nm und 1675 nm auf, die bei Isomer A nicht vorhanden sind. Eine Isomerenunterscheidung der M@C<sub>82</sub> ist folglich auch anhand von UV-vis-nIR-Spektren möglich.

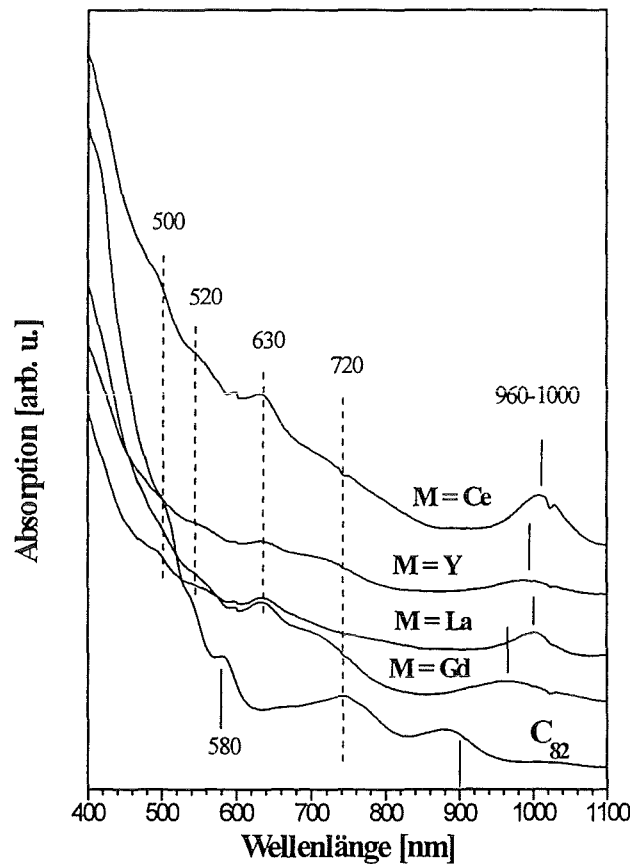


Abb.[36]: UV-vis-Spektren von M@C<sub>82</sub> und C<sub>82</sub> in Toluol.

Die Größe der optischen Lücke (0,54 eV) ist weiterhin vergleichbar mit dem Wert, den man aus den Niederenergie-Verlust-Spektren einer EELS-Messung (Elektronen Energie-

verlust Spektroskopie) entnimmt<sup>48</sup>. In Abb.[37] ist hierzu die Verlustfunktion von La@C<sub>82</sub> im Vergleich zu C<sub>84</sub> gezeigt.

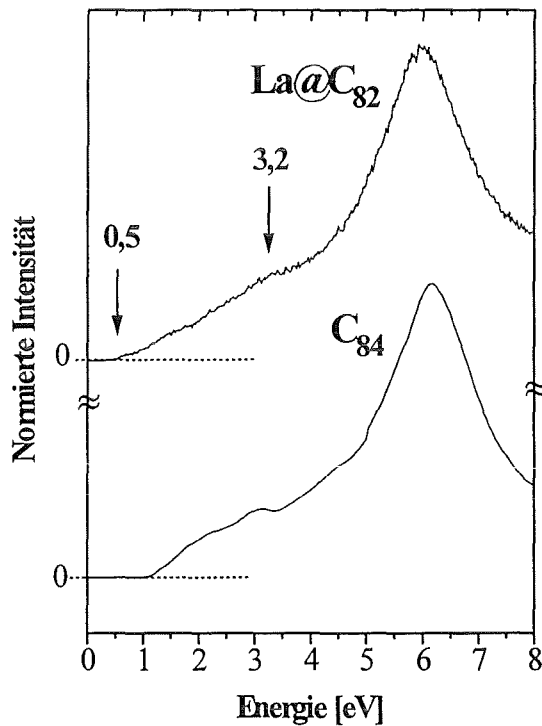


Abb.[37]: Verlustfunktion von La@C<sub>82</sub> und C<sub>84</sub> bei einem Impulsübertrag von  $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Delta E = 120 \text{ meV}$ ); unterhalb von 0,4 eV wurde die elastische Linie abgezogen.

Hieraus läßt sich auch für La@C<sub>82</sub> ein optisches Gap von ca. 0,5 eV bestimmen, was im Vergleich zu dem von C<sub>84</sub> (ca. 1,2 eV) wesentlich geringer ist. Weiterhin ist ein optisch erlaubter Übergang bei 3,2 eV erkennbar. Die kollektive Anregung der  $\pi$ -Elektronen ( $\pi$ -Plasmon) befindet sich wie bei C<sub>84</sub>, das eine vergleichbare Anzahl von  $\pi$ -Elektronen besitzt, bei 6 eV. Die durch die Innendotierung mit La verursachte Auffüllung der untersten unbesetzten Zustände von C<sub>82</sub> kann qualitativ aus dem Vergleich der beiden C1s-Ab-

<sup>48</sup>Diese wurden an freitragenden La@C<sub>82</sub>-Filmen, die durch Sublimation von La@C<sub>82</sub> hergestellt wurden, durchgeführt (s. Ref.[163])

sorptionsspektren von  $\text{La}@C_{82}$  und  $C_{84}$  entnommen werden (s. Ref. [163]). Der Vergleich mit undotiertem  $C_{82}$  steht dabei noch aus.

### 7.3 Schwingungsspektroskopie

Weitere wichtige Informationen über die endohedralen Fullerenen  $M@C_{82}$  lassen sich aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen gewinnen. Eine besondere Bedeutung kommt hier der Beeinflussung fundamentaler Schwingungsmoden des Fulleren-Käfigs infolge des zusätzlichen Metallatoms zu. Dabei sollten die Schwingungen, die mit dem Metallatom gekoppelt sind, eine Abhängigkeit von der Masse des Metalls zeigen und somit von denjenigen der Kohlenstoffatome des Fulleren-Gerüsts unterscheidbar sein.

Um strukturelle Informationen über die Metallofullerene  $M@C_{82}$  zu gewinnen ist weiterhin ein Vergleich der Schwingungsspektren sowohl von verschiedenen  $M@C_{82}$ -Molekülen, wie auch von dotiertem und undotiertem  $C_{82}$  sinnvoll.

Die Raman- bzw. IR-Spektroskopie an  $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{Y}@C_{82}$  und  $C_{82}$  wurde in Zusammenarbeit mit C. Lehner (Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe) bzw. R. H. Michel (Physikalische Chemie und Elektrochemie, Universität Karlsruhe) durchgeführt.

Von den  $3N-6$  fundamentalen Grundschrwingungen eines nichtlinearen Moleküls mit  $N$  Atomen sind nur solche IR- bzw. Raman-aktiv, bei denen sich das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändert. Diese können prinzipiell gruppentheoretisch aus einer Symmetrie-Analyse des Moleküls bestimmt werden. Bei Molekülen mit Inversionssymmetrie (z. B.  $C_{60}$ ), sind Moden, die sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind, ausgeschlossen. Wie aus Tab.[13] ersichtlich ist, nimmt die Anzahl der IR- und Raman-aktiven Moden mit zunehmender Symmetrierniedrigung rapide zu. Aus diesem Grunde ist eine detaillierte Interpretation aller Schwingungsmoden niedersymmetrischer Moleküle, wie es  $M@C_{82}$  aufgrund der azentrischen Metall-Position ist, meistens nicht möglich. Umso schwieriger ist eine Analyse, wenn innerhalb des spektroskopierten Energiebereiches nur ein geringer Teil aller aktiven Moden sichtbar ist, so wie es bei Fullerenen größer als  $C_{70}$  der Fall ist.

Tab.[13]: Die Anzahl der fundamentalen Grundschrwingungen und die Anzahl der IR- und Raman-aktiven Grundschrwingungen verschiedener Fullerene.

	Symmetrie	$3N-6$	IR	Raman
$C_{60}$	$I_h$	174	4	10
$C_{70}$	$D_{5h}$	204	16	53
$C_{82}$	$C_2$	240	240	240
$M@C_{82}$	$C_2^\#$	243	243	243

$\#$ : Angenommene Symmetrie

Im wesentlichen lassen sich die Spektren, so wie bei allen bisher untersuchten Fullerenen (s. Tab.[14] u. Ref. [81,164,165]), in zwei Bereiche unterteilen: (i) der niederenergetische Bereich bis ca.  $900\text{ cm}^{-1}$ , der im wesentlichen Deformationsmoden des Fullerenens beinhaltet und (ii) der Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis zum Ende des Schwingungsspektrums der Fullerene bei ca.  $1650\text{ cm}^{-1}$ , der hauptsächlich Schwingungen einzelner Teilstrukturen des Käfiggerüsts enthält.

### 7.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Messungen wurden an einem BRUKER IFS 28 FT-IR-Spektrometer an Luft und bei Raumtemperatur mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  zwischen  $400$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Hierzu wurde ein dünner homogener Film durch Auftropfen einer gesättigten Fulleren-Lösung auf ein KBr-Fenster präpariert, der vor der Messung in einem Vakuumofen ( $1\text{ mbar}$ ,  $130\text{ °C}$ )  $5\text{ h}$  getrocknet wurde. Die FT-IR-Spektren (jeweils  $400$  scans) von  $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{Y}@C_{82}$  und  $C_{82}$  sind in Abb.[38] gezeigt, wobei Absorptionen durch KBr und den Hintergrund (Luft) korrigiert wurden.

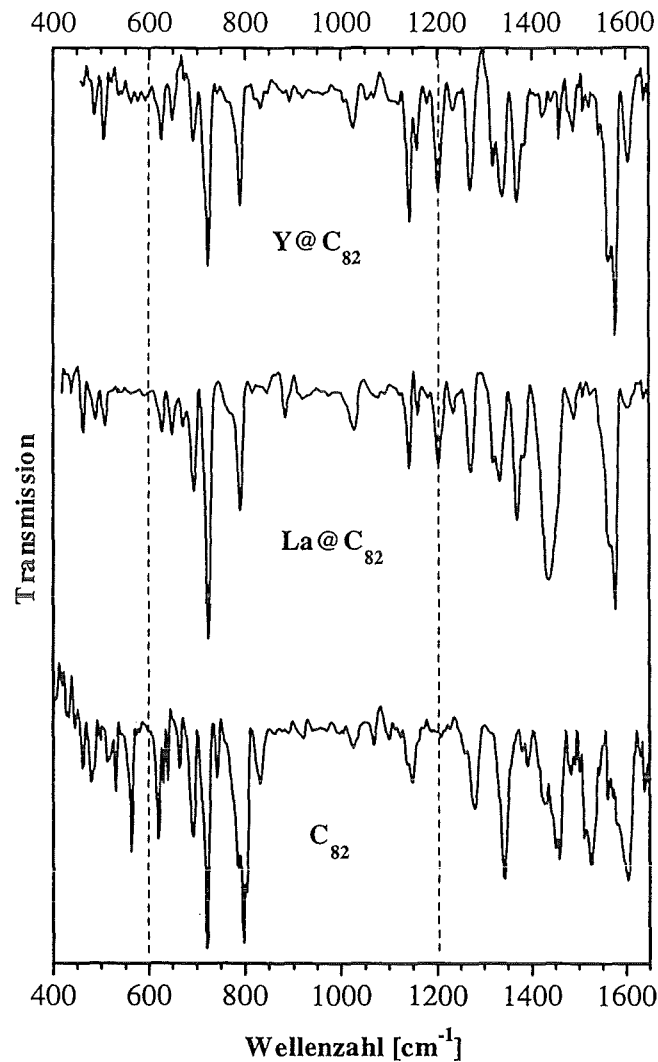


Abb.[38]: FT-IR-Spektren von La@C<sub>82</sub>, Y@C<sub>82</sub> und C<sub>82</sub>.

Vergleicht man die IR-Spektren von La@C<sub>82</sub> und Y@C<sub>82</sub>, so sind diese bis auf eine sehr breite und intensive Mode bei 1437 cm<sup>-1</sup> im La@C<sub>82</sub>-Spektrum fast identisch. Dies weist auf eine gleiche Käfig-Struktur der beiden Metallofullerene hin.

Die Spektren von M@C<sub>82</sub> und undotiertem C<sub>82</sub> zeigen zwar ebenfalls eine auffallende Ähnlichkeit im Bereich zwischen 600 und 1200 cm<sup>-1</sup>, lassen jedoch auch Unterschiede in den Seitenbereichen der Spektren erkennen.

### 7.3.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden mit einem BRUKER FT-Raman RFS 100-Spektrometer mit einer Erregerwellenlänge von 1064 nm (Nd:YAG-Laser) und einer Laserleistung von ca. 140 mW (defokussiert) bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> im Bereich zwischen 150 und

2000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Dazu wurden gesättigte Fulleren-Lösungen in einem Quarzröhrchen zur Trockene eingengt, zusätzlich in einem Vakuumofen getrocknet (s. o.) und unter Vakuum abgeschmolzen.

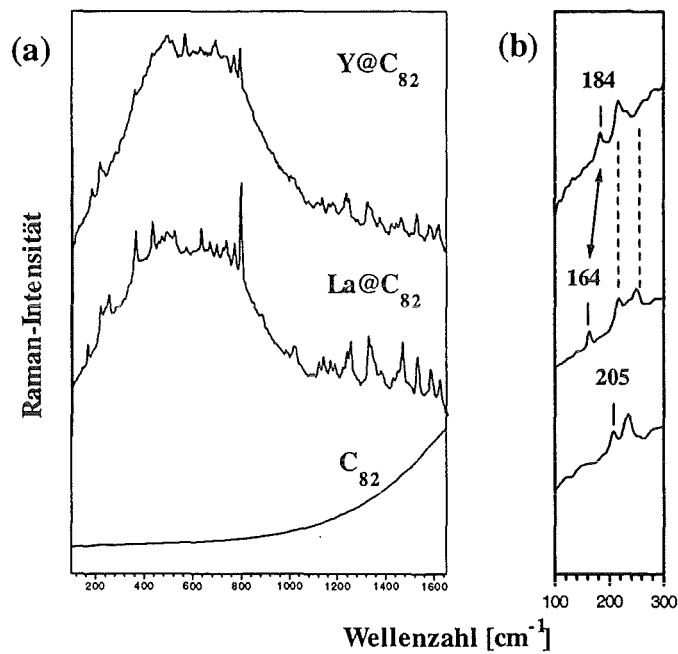


Abb. [39]: (a) Raman-Spektren von Y@C<sub>82</sub>, La@C<sub>82</sub> und C<sub>82</sub> mit Lumineszenz-Untergrund; (b) vergrößerter Ausschnitt von 100 - 300  $\text{cm}^{-1}$ .

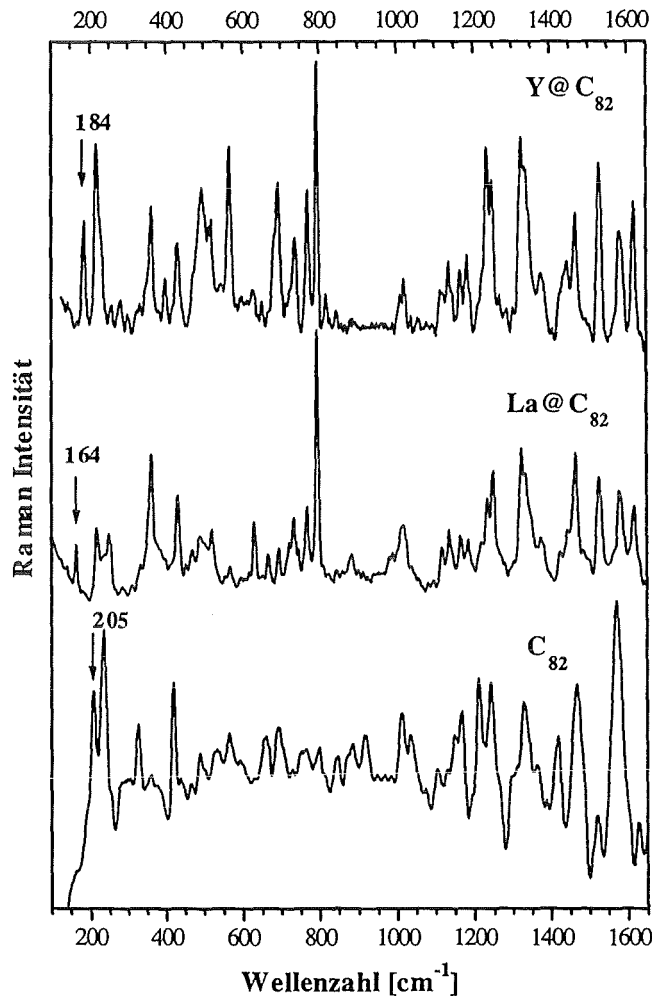


Abb.[40]: Raman-Spektren von  $Y@C_{82}$ ,  $La@C_{82}$  und  $C_{82}$  (ohne Lumineszenz-Untergrund).

Auffallend ist zunächst der Lumineszenz-Untergrund (s. Abb.[39a]), der bei  $La@C_{82}$  und  $Y@C_{82}$  im dargestellten Bereich identisch ist und ein Maximum bei ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $75\text{ meV}$ ) besitzt, sich jedoch von dem bei  $C_{82}$  wesentlich unterscheidet. Dies dürfte wohl in erster Linie auf die unterschiedliche elektronische Struktur von dotiertem und undotiertem  $C_{82}$  zurückzuführen sein, wobei die starke Ähnlichkeit der Lumineszenz bei  $La@C_{82}$  und  $Y@C_{82}$  wiederum auf die isoelektronische Struktur der  $M@C_{82}$ -Fullerene hinweist.

Weiterhin sind die Raman-Moden bei  $La@C_{82}$  und  $Y@C_{82}$  wesentlich intensiver als bei  $C_{82}$ <sup>49</sup>, was wahrscheinlich auf eine Art Resonanzeffekt zurückzuführen ist. Durch die Erregerwellenlänge bei  $1064\text{ nm}$  kann eine elektronische Anregung bei den  $M@C_{82}$ -Fulle-

<sup>49</sup>Trotz einer 10 mal höheren Anzahl an scans bei  $C_{82}$  gegenüber der Anzahl an scans, die zur Aufnahme der Spektren der  $M@C_{82}$ -Proben durchgeführt wurden, konnte für  $C_{82}$  kein besseres Spektrum erhalten werden. Bei höheren, undotierten Fullerenen ( $>C_{78}$ ) zeigte sich dieses Problem häufiger.



renen erfolgen, die bei ca. 1000 nm alle eine starke Absorptionsbande im UV-vis-Spektrum aufweisen (s. Abb.[36]). Dies kann dann zu einer resonanten Raman-Streuung mit stark erhöhten Intensitäten führen.

Ebenfalls beobachtet man, daß die Linienbreite der Schwingungsmoden zu höheren Wellenzahlen hin zunimmt. Der Grund hierfür ist im wesentlichen die starke Zunahme der Zustandsdichte der Schwingungsmoden infolge von Oberton- und Kombinations-schwingungen [82].

Die Schwingungsmoden von La@C<sub>82</sub> und Y@C<sub>82</sub> zeigen, wie in den IR-Spektren schon zu beobachten war, sehr starke Ähnlichkeit (s. Abb. [40]), wobei nur im niederenergetischen Bereich bis ca. 200 cm<sup>-1</sup> eine auffallende Bandenverschiebung beobachtbar ist. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb.[39b] der Bereich zwischen 100 und 300 cm<sup>-1</sup> vergrößert dargestellt. Die Verschiebung der Mode bei 164 cm<sup>-1</sup> im La@C<sub>82</sub>-Spektrum zu einer höheren Energie bei 184 cm<sup>-1</sup> im Y@C<sub>82</sub>-Spektrum ist deutlich erkennbar.

Gemeinsamkeiten mit dem Spektrum von C<sub>82</sub> sind zwar sowohl im hochenergetischen wie auch im niederenergetischen Bereich vorhanden, lassen sich infolge der mäßigen Qualität des Spektrums detailliert jedoch nur sehr schwer diskutieren. Die niederenergetischste Bande von C<sub>82</sub> liegt bei 205 cm<sup>-1</sup>.

Die Tatsache, daß undotiertes C<sub>82</sub> keine Schwingungsmode unterhalb 200 cm<sup>-1</sup> besitzt und bei den bisher untersuchten undotierten Fullerenen nur im Falle von C<sub>78</sub> (C<sub>2v</sub>-Isomer 2) eine, allerdings sehr schwache, Schwingungsmode (maximal 4% gegenüber der stärksten Bande) in diesem Bereich zu beobachten ist (s. Tab.[14]), läßt vermuten, daß es sich bei der 164 cm<sup>-1</sup>-Mode bei La@C<sub>82</sub>, bzw. der 184 cm<sup>-1</sup>-Mode bei Y@C<sub>82</sub> um eine Metall-Käfigschwingung (M-C-Schwingung), die unterhalb des Schwingungsspektrums eines leeren Käfigs zu erwarten ist, handelt.

**Tab.[14]:** Niederenergetischste Raman-Mode, die bei undotierten Fullerenen beobachtet wird.

	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]
C <sub>60</sub>	267 <sup>#</sup>
C <sub>70</sub>	224 <sup>#</sup>
C <sub>76</sub>	210 <sup>*</sup>
C <sub>78</sub> (C <sub>2v</sub> (2))	190 <sup>*</sup>
C <sub>78</sub> (C <sub>2v</sub> (3))	225 <sup>*</sup>
C <sub>82</sub> (??)	205
C <sub>86</sub> (Isomer I)	211 <sup>b</sup>
C <sub>88</sub> (Isomer II)	202 <sup>b</sup>

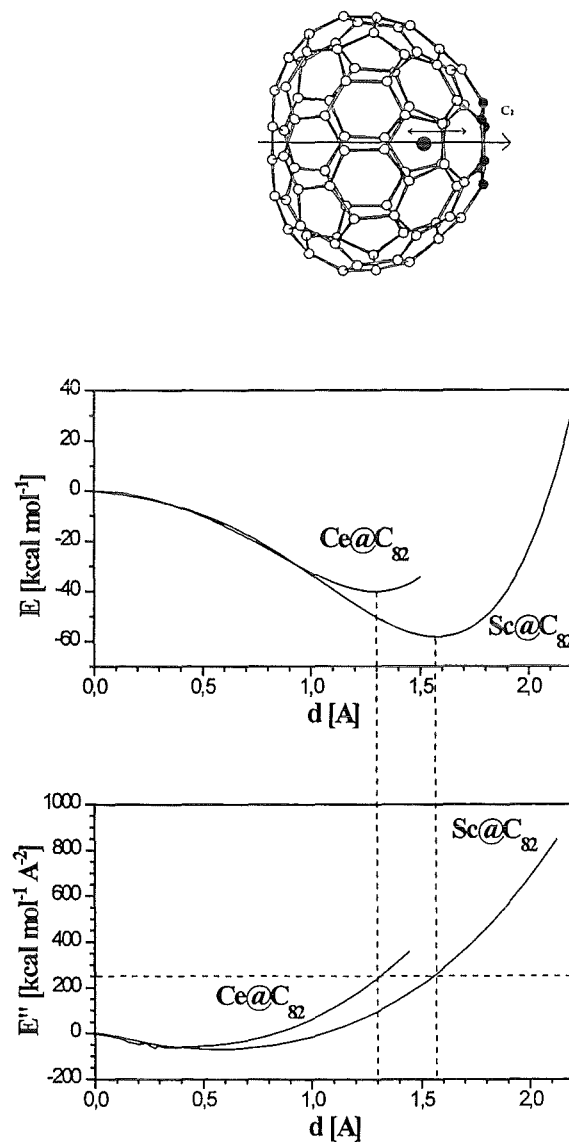
<sup>#</sup>: s. Ref.[164]

<sup>\*</sup>: s. Ref.[165]

<sup>b</sup>: s. Ref.[81]

Dies wird weiterhin durch folgende theoretische wie auch experimentelle Beobachtung unterstützt:

(i): Aus Berechnungen der Grundzustandsenergie von  $\text{Sc}@C_{82}$  und  $\text{Ce}@C_{82}$  in Abhängigkeit der azentrischen Verschiebung des Metalls entlang der  $C_2$ -Symmetrie-Achse eines  $C_{82}$ -Käfigs mit  $C_2$ -Symmetrie von Nagase et al. [113,116] (s. Abb.[41]) kann aus der 2. Ableitung der hieraus gewonnenen Potentialkurven eine Abschätzung der Kraftkonstante, für eine wie in der Abbildung gezeigte M-C-Schwingung, durchgeführt werden. Hierbei ist zu beachten, daß für diese Berechnungen ein divalenter Zustand der Metallionen ( $\text{Sc}^{+2}$  u.  $\text{Ce}^{+2}$ ) angenommen wurde.



**Abb.[41]:** Relative Energieänderung in Abhängigkeit des Abstandes  $d$  vom Zentrum des  $C_{82}$ -Käfigs für die Bewegung von Sc und Ce entlang der  $C_2$ -Symmetrie-Achse in Richtung des gegenüberliegenden Hexagons nach Ref.[113,116] (oben); 2. Ableitung der Potentiale (unten).

Auffallend ist, daß die Kraftkonstanten der beschriebenen M-C-Schwingung für beide Fullerene gleich ist. Dies dürfte auf den isovalenten Zustand beider Metalle zurückzuführen sein. Unter Berücksichtigung der reduzierten Masse ergibt sich für die M-C-Schwingung bei Sc@C<sub>82</sub> und Ce@C<sub>82</sub> eine Wellenzahl von 261, bzw. 155 cm<sup>-150</sup>. Hierbei beachte man, daß bei trivalenten Metallen (M<sup>+3</sup>) mit einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen infolge einer größeren Kraftkonstante zu rechnen ist.

Diese Abschätzung zeigt, daß M-C-Schwingungen, falls überhaupt vorhanden, in dem beobachteten Bereich (bei La@C<sub>82</sub> und Y@C<sub>82</sub> unterhalb 200 cm<sup>-1</sup>) zu erwarten sind.

(ii): Für die 164 cm<sup>-1</sup> Mode bei La@C<sub>82</sub> müßte sich, wenn man nur die Änderung der reduzierten Masse berücksichtigt und eine gleiche Kraftkonstante annimmt, bei Y@C<sub>82</sub> eine Wellenzahl von 200 cm<sup>-1</sup> ergeben. Sollte es sich bei beiden Moden um die gleich M-C-Schwingung handeln, so müßte die Kraftkonstante im Falle von Y@C<sub>82</sub> kleiner sein (ca. 15%).

Betrachtet man sich hierzu auf S.71 Abb.[34], so zeigt der Trend der effektiven Dipolmomenten von M@C<sub>82</sub>, daß, unter der Annahme einer 6-fachen Koordination der Metalle, Y<sup>+3</sup> schwächer koordiniert zu sein scheint, als La<sup>+3</sup> (Y@C<sub>82</sub> müßte bei einer linearen Abhängigkeit des Dipolmomentes von  $R_{\text{ion}}(M^{+3})_6$  ansich ein größeres Dipolmoment besitzen. Da dies nicht beobachtet wird, scheint entweder eine höhere Koordination, deren Koordinationsradius größer ist, vorzuliegen, oder eine schwächere 6-fache Koordination. Da Y<sup>+3</sup> in der Regel nur 6-fach koordiniert auftritt, ist letztere Möglichkeit wahrscheinlicher). Dies könnte eine Abschwächung der Kraftkonstante der beschriebenen M-C-Mode von Y@C<sub>82</sub> bewirken und somit den geringeren Energieshift erklären.

(iii) Um den Einfluß der Masse des Metalls auf die fundamentalen Grundschiebungen von M@C<sub>82</sub> zu untersuchen, wurde von Weis et al. eine semi-empirische MNDO- (Multiple Neglect of Differential Overlap) Rechnung der Schwingungsmoden von C<sub>82</sub>, Al@C<sub>82</sub><sup>+</sup>, La@C<sub>82</sub><sup>+</sup> und Y@C<sub>82</sub><sup>+</sup> (jeweils C<sub>2</sub>-Symmetrie) durchgeführt (s. hierzu Ref. [81]). Der Einfachheit halber wurde die Rechnung für Moleküle mit abgeschlossener Elektronenschale durchgeführt (deshalb M@C<sub>82</sub><sup>+</sup>) und für La und Y der Basissatz von Al benutzt. Die Wellenzahlen, die sich aus dieser Rechnung ergeben (s. Tab.[15]), besitzen folglich nur sehr qualitativen Charakter.

---

<sup>50</sup>Die Wellenzahl ist hierbei gegeben durch:  $\nu_0 = (E'' / \mu)^{1/2}$ , wobei  $E''$  die 2. Ableitung des Potentials und  $\mu$  die reduzierte Masse ist.

Tab.[15]: Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der berechneten fundamentalen Grundschwingungen von  $\text{C}_{82}$ ,  $\text{Al@C}_{82}^+$ ,  $\text{La@C}_{82}^+$  und  $\text{Y@C}_{82}^+$  (s. Text)<sup>#</sup>:

$\text{C}_{82}$	$\text{Al@C}_{82}^+$	$\text{Y@C}_{82}^+$	$\text{La@C}_{82}^+$
-	97	56	46
-	135	78	65
-	209	157	132
218	224	223	223
236	242	230	231

<sup>#</sup>: Nur die ersten, energetisch niedrigsten Moden sind aufgeführt.

Beachtenswert ist aber, daß nur die ersten 3 Moden, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um die nichtentarteten M-C-Schwingungen handelt ( $2 \perp$  u.  $1 \parallel$  zu  $\text{C}_2$ ), eine merkliche Massenabhängigkeit zeigen und die darauf folgenden Schwingungsmoden nur unwesentlich voneinander differieren. Die Käfigschwingungen von  $\text{C}_{82}$  zeigen bzgl. der Metall-Dotierung eine relativ geringe Änderung (ca. 3%).

Dies ist konsistent mit den experimentellen Ergebnissen aus Abb.[40] und bekräftigt somit die Annahme, daß es sich bei den diskutierten Moden von  $\text{Y@C}_{82}$  und  $\text{La@C}_{82}$  um M-C-Schwingungen handelt. Die Beobachtung der beiden anderen niederenergetischeren M-C-Schwingungen, die hier infolge des begrenzten Spektroskopiebereiches nicht möglich ist, wäre ein eindeutiger Beweis dafür.

Dieser Beweis könnte vermutlich durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an  $\text{La@C}_{82}$  und  $\text{Y@C}_{82}$  mittels der Neutronenstreuung, die auch eine Spektroskopie energetisch tiefer liegenderer Moden erlaubt, erbracht werden<sup>51</sup>.

## 7.4 Strukturelle Eigenschaften

Trotz zahlreicher Experimente an den Metallofullerenen, die zwar auf deren endohedralen Charakter hinweisen, konnten strukturelle Informationen über die Molekül- und Kristallsymmetrie bisher nur an dem di-Metallofulleren  $\text{Sc}_2\text{@C}_{84}$  gewonnen werden [14, 166].

Hierbei ergeben  $^{13}\text{C}$ -NMR Analysen, daß von den 24 möglichen IPR (Isolated Pentagon Rule) Isomeren des  $\text{C}_{84}$  nur Fulleren-Käfige mit  $\text{D}_{2d}$  und  $\text{D}_2$  Symmetrie dotiert vorhanden sind<sup>52</sup>. Dabei entspricht die Kristall-Symmetrie einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) mit den Gitterkonstanten  $a = 11,2 \text{ \AA}$  und  $c = 18,3 \text{ \AA}$ .

<sup>51</sup>Ein solches Experiment befindet sich zur Zeit in Vorbereitung.

<sup>52</sup>Nach ab-initio Rechnungen von Nagase [166] beträgt der Abstand der Sc-Atome  $4,05 \text{ \AA}$  im  $\text{D}_{2d}$ -Isomer, bzw.  $3,7 \text{ \AA}$  im  $\text{D}_2$ -Isomer, wobei der Abstand von einem Sc-Atom zu den nächsten C-Atomen  $2,3 - 2,6 \text{ \AA}$ , bzw.  $2,4 - 2,5 \text{ \AA}$  beträgt.

Die Gründe, weshalb eine Strukturanalyse an diesen Fullerenen so schwierig ist, sind folgende:

(i) Eine  $^{13}\text{C}$ -NMR Analyse zur Bestimmung der Punktsymmetrie der Moleküle ist bei den  $\text{M}@C_{82}$  Fullerenen aufgrund derer paramagnetischer Eigenschaft nicht möglich und nur bei den di-Metallofullerenen  $\text{M}_2@C_n$  durchführbar. Hierbei scheitert es aber oftmals an den hierfür benötigten Mengen (ca. 5 mg).

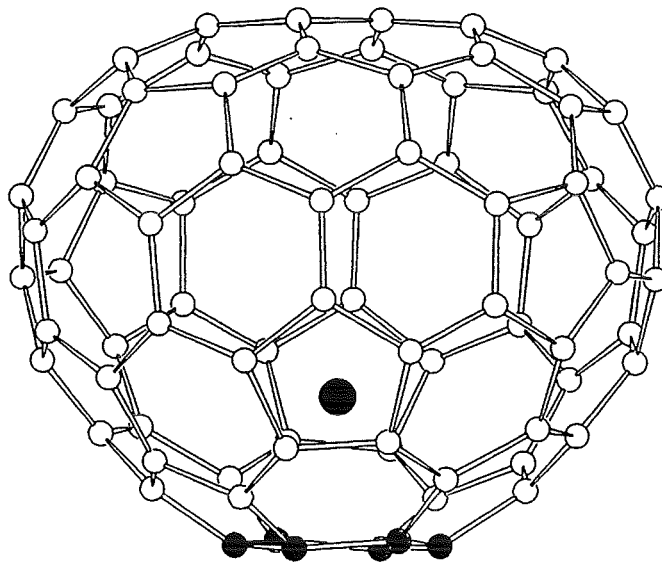
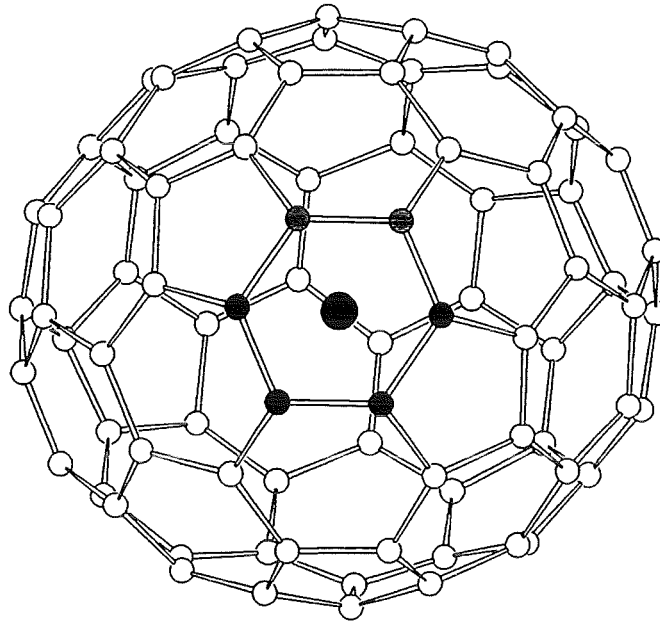
(ii) Die Einkristall-Röntgendiffraktometrie an  $\text{M}_x@C_n$  wird von mehreren Problemen begleitet. Zunächst ist die Zucht von Fulleren-Einkristallen aus der Lösung bei niedersymmetrischen Fullerenen sehr schwierig, wobei die Qualität oftmals durch starken Einschluss von Lösemittel-Molekülen vermindert wird. Desweiteren sind auch bei den endohedralen Fullerenen Molekül-Rotationen im Festkörper bei Raumtemperatur zu erwarten, die eine Strukturverfeinerung stark erschweren.

Da weder für  $\text{M}@C_{82}$ , noch für  $\text{M}_2@C_{80}$  experimentelle Strukturdaten existieren, sollen im folgenden zumindest die theoretischen Strukturvorschläge für diese Moleküle ( $\text{M} = \text{La}$ ) vorgestellt werden:

**$\text{La}@C_{82}$**  (s. Abb.[42]):

Strukturelle Berechnungen hierzu wurden von Andreoni durchgeführt [124]. Von den 9 möglichen IPR Isomeren des  $C_{82}$  [86] scheint der thermodynamisch stabilste Fulleren-Käfig wie schon bei undotiertem  $C_{82}$  [167] auch bei  $\text{La}@C_{82}$  eine  $C_2$ -Symmetrie zu besitzen.

Das La-Atom befindet sich hierbei auf der  $C_2$ -Symmetrie Achse ca. 1,49 Å vom Zentrum entfernt, wobei der Abstand zu den nächsten C-Atomen des gegenüberliegenden Hexagons 2,53 - 2,56 Å beträgt. Die C-C Bindungsabstände dieses Hexagons vergrößern sich infolge der höheren Elektronendichte durch die Dotierung um 2 - 4% wobei weiterhin eine Verschiebung der nächstbenachbarten C-Atomen um ca. 0,1 Å auftritt.



**Abb.[42]:** La@C<sub>82</sub> mit Blickrichtung parallel (oben) und senkrecht (unten) zur C<sub>2</sub>-Symmetrie Achse; das La-Atom, sowie die C-Atome des gegenüberliegenden Hexagons sind dunkel markiert.

$M_2@C_{80}$  (s. Abb.[43]):

Rechnungen hierzu wurden von Kobayashi et. al durchgeführt [168]. Eine besondere Stabilität infolge der Dotierung zeigt hierbei der  $C_{80}$ -Käfig mit  $I_h$ -Symmetrie, der die gleiche hochsymmetrische Ikosaeder-Struktur besitzt, wie  $C_{60}$ . Die La-Atome befinden sich auf einer  $C_2$ -Symmetrie Achse 3,65 Å voneinander entfernt. Der Abstand zu den nächstbenachbarten C-Atomen des gegenüberliegenden Hexagons beträgt 2,56 - 2,59 Å.

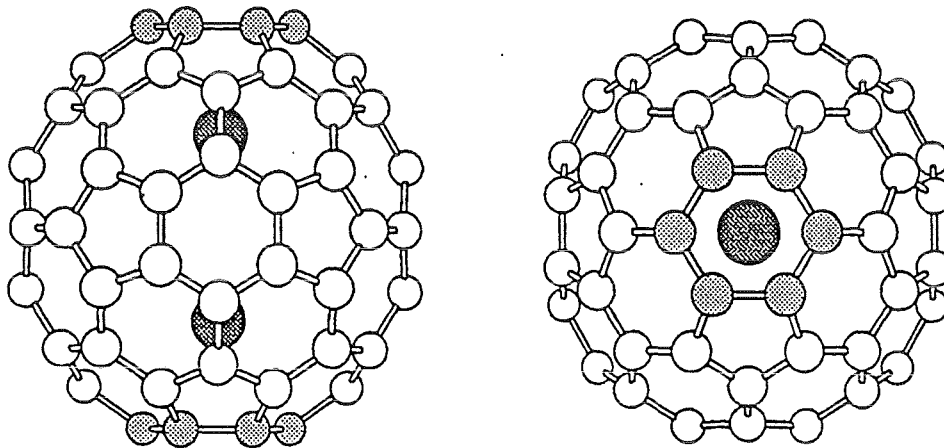


Abb.[43]:  $La_2@C_{80}$  mit Blickrichtung senkrecht (rechts) und parallel (links) zur  $C_2$ -Symmetrie Achse; die La- sowie die C-Atome der gegenüberliegenden Hexagons sind dunkel markiert.

Wesentlich einfacher zugänglich sind Informationen über die Kristall-Symmetrie, die oftmals schon aus Pulver-Röntgendiffraktogrammen bestimmt werden kann. Hierzu wurde eine Lösung von  $La@C_{82}$  in Toluol langsam auskristallisiert und das Pulver bei 300 °C unter Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) 12 h getrocknet. Das an diesem Pulver gemessene Röntgendiffraktogramm (s. Abb.[44]) zeigt, daß neben einer Phase mit kubisch flächenzentrierter (fcc) Struktur auch nicht-indizierbare Reflexe auftauchen die auf eine hcp-Struktur hinweisen, so daß eine eindeutige Strukturzuordnung nicht möglich ist.

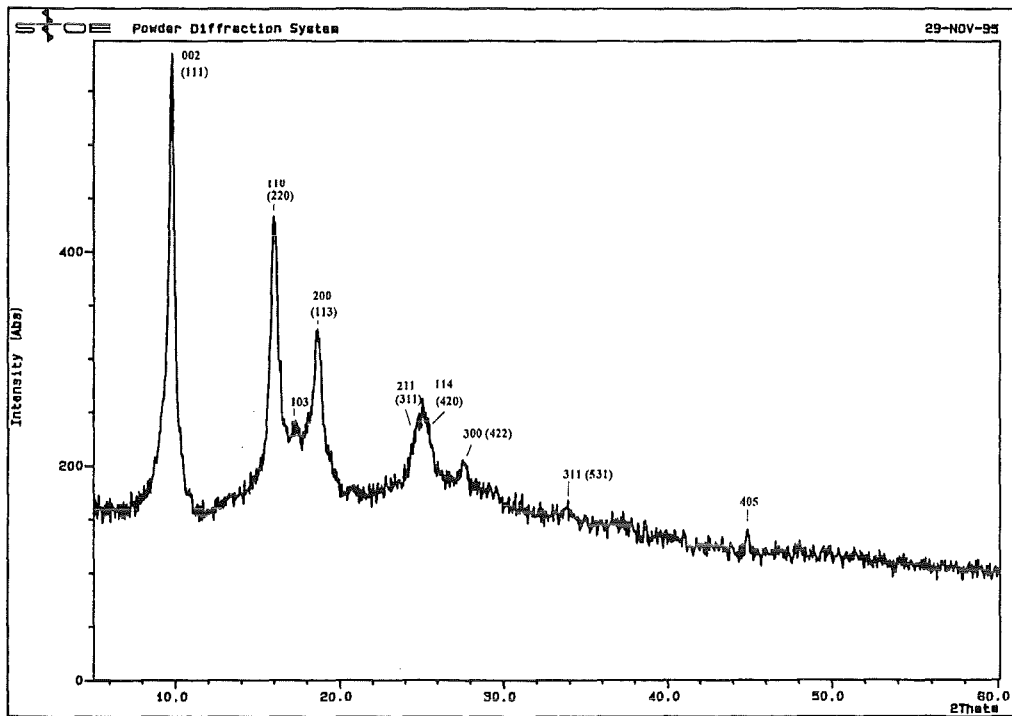


Abb.[42]: Pulver-Röntgendiffraktogramm von La@C<sub>82</sub> mit hcp- bzw. fcc-Indizierung (in Klammern).

Bei einer fcc-, bzw. hcp-Indizierung ergeben sich für die Gitterkonstanten:  $a_{fcc} = 15,78 \pm 0,02$  Å, bzw.  $a_{hcp} = 11,20 \pm 0,04$  Å und  $c_{hcp} = 18,2 \pm 0,2$  Å.

Dies bestätigt die strukturellen Daten, die aus TEM- (Tunnel-Elektronenmikroskopie) Aufnahmen und aus EELS-Messungen (Elektronenbeugung) an sublimierten Filmen hervorgehen [163].



## 8 Zusammenfassung

Die Präparation von  $M_x@C_n$ , die bislang außerordentlich arbeits- und zeitintensiv war, konnte durch den Einsatz spezieller Chromatographie-Säulen und die Entwicklung eines Extraktionsverfahrens, das eine bzgl. der bisher üblichen Methoden selektive Separation polarer endohedralear Metallofullerene von dem Fulleren-Ruß erlaubt, wesentlich effizienter gestaltet werden.

Ein markanter Fortschritt bei der Herstellung gelang durch die Entdeckung der katalytischen Zusätze BN und  $LaB_6$  bei der Koverdampfung, die eine Steigerung der  $M@C_{82}$ -Ausbeute um mehr als das 10-fache bewirken. Die Produktion präparativer Substanz-Mengen (mg-Bereich) konnte somit erheblich beschleunigt werden, was eine bessere Charakterisierung der endohedralen Fullerene  $M@C_{82}$  ( $M = Y, La, Ce$  und  $Gd$ ) ermöglichte.

Aus dem Retentionsverhalten von  $M_x@C_n$  im Vergleich zu undotierten Fullerenen und zu Trennphasen unterschiedlicher Polarität konnte deren polarer Charakter, der sich unmittelbar im Elutionsverhalten dieser Fullerene widerspiegelt, gezeigt werden. Mit Hilfe einer Modellrechnung konnten im einzelnen sogar Aussagen über die Größenordnung und den Trend der effektiven Dipolmomente von  $M@C_{82}$  ( $M = Y, La, Ce$  und  $Gd$ ) gemacht werden.

Die Methode, Dipolmomente chromatographisch zu bestimmen, ist im allgemeinen nicht üblich, da das Retentionsverhalten neben der Polarisierbarkeit und der Polarität der Moleküle auch von deren Masse und Struktur abhängt. Dies macht es besonders schwierig, geeignete unpolare Referenzmoleküle zu finden, die sich praktisch nur durch das Dipolmoment vom eigentlichen Testmolekül unterscheiden. Die Fullerene dürften in dieser Hinsicht wohl einzigartig sein. Hier bietet sich die Möglichkeit, nicht nur durch die Änderung der Kohlenstoffzahl  $N_C$  die Polarisierbarkeit  $\alpha$  über einen großen Bereich ( $N_C = 60 - 96$ ) zu variieren, sondern ebenso durch eine Innendotierung mit verschiedenen Metallatomen auch deren Polarität zu beeinflussen.

Das Verständnis des Retentionsmechanismus von  $M_x@C_n$  dürfte für die zukünftige Isolierung neuer  $M_x@C_n$  sehr hilfreich sein und der Entwicklung spezieller Trennphasen für Fullerene dienen.

Eine direkte experimentelle Bestimmung des Dipolmoments von  $La@C_{82}$  konnte erstmalig mittels der DK-Meßmethode durchgeführt werden. Infolge des sehr begrenzten Konzentrationsbereiches, über den diese Messungen nur möglich waren, und möglicher Solvat-Effekte durch dipolinduzierte Dipolwechselwirkung zwischen  $La@C_{82}$  und  $CS_2$  war der Fehler hierbei jedoch relativ groß. Die Größe des gemessenen Dipolmomentes ( $\mu = 4,4 \pm 14\%$  D) ist konsistent mit den Ergebnissen aus der Retentionszeit-Studie. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die innendotierten Fullerene  $M@C_{82}$  eine neue Substanzklasse mit sehr hohen Dipolmomenten darstellen. Weiterhin sprechen diese Ergebnisse unter Berücksichtigung des beobachteten Trendverlaufes der Dipolmomente von  $M@C_{82}$  für eine 6-

fache Koordination des Kations an der Innenseite des C<sub>82</sub>-Käfigs. Eine solche lokalisierte Position des Metallions kann ebenfalls aus ESR-Untersuchungen bestätigt werden. Ein thermisch aktivierter Hüpfprozess des Metallions innerhalb des Fulleren-Käfigs, wie bei Sc<sub>3</sub>@C<sub>82</sub> und Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>, konnte nicht beobachtet werden.

Die Untersuchung von M@C<sub>82</sub> zeigt, daß durch die Innendotierung mit Y, La, Ce u. Gd die elektronische Struktur von C<sub>82</sub>, wie erwartet, merklich beeinflußt wird. Diese Systeme sind nicht metallisch und besitzen eine optische Bandlücke von ca. 0,5 eV, die jedoch gegenüber der von undotiertem C<sub>82</sub> (ca. 1,4 eV) deutlich geringer ist. Die im Gegensatz zu C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> relativ breiten Absorptionsbanden im UV-vis-Spektrum weisen auf eine geringe Entartung der elektronischen Niveaus und somit auf eine niedrige Molekül-Symmetrie hin. Die endohedralen Fullerene M@C<sub>82</sub> scheinen hierbei in erster Näherung eine isoelektronische Struktur zu besitzen.

Die durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Käfig-Symmetrie der am häufigsten vorkommenden M@C<sub>82</sub>-Isomere (bezeichnet als Isomer A), die gleiche ist. Die Tatsache, daß das Schwingungsspektrum von M@C<sub>82</sub> bis auf die niederenergetischste Raman-Mode, im wesentlichen unbeeinflußt von der Masse des Metalls ist, läßt einen Vergleich der Schwingungsmoden mit denen von undotiertem C<sub>82</sub> zu. Aussagen über mögliche strukturelle Gemeinsamkeiten sind jedoch infolge der unbekanntenen Isomerenzusammensetzung der C<sub>82</sub>-Probe nicht möglich. Eine <sup>13</sup>C-NMR - Analyse, die bisher aufgrund der geringen Menge an C<sub>82</sub> nicht möglich war, wäre hier sehr nützlich.

Bei der niederenergetischsten Raman-Mode von La@C<sub>82</sub> (164 cm<sup>-1</sup>) und Y@C<sub>82</sub> (186 cm<sup>-1</sup>) handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Metall-Käfig-Schwingung, wobei jedoch ein eindeutiger Beweis noch aussteht. Eine Verifizierung dieser Mode könnte weitere wichtige Informationen über die Lage und den Bindungscharakter des Metallatoms innerhalb des Fulleren-Käfigs liefern.

Eine eindeutige strukturelle Charakterisierung der M@C<sub>82</sub> fehlt weiterhin. Hier konnte lediglich die Kristall-Symmetrie mittels Elektronenbeugung an sublimierten Filmen und durch Pulver-Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. In beiden Fällen war neben der kubisch flächenzentrierten Struktur ( $a_{\text{fcc}} = 15,7 \text{ \AA}$ ) eine Fremdphase mit hexagonal dichtester Kugelpackung zu beobachten.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Kroto, H.W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354.
- [3] Hebbard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan A. R. *Nature* **1991**, 350, 600.
- [4] Holczer, K.; Klein, O.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Fu, K. J.; Whetten, R. L.; Diederich, F. *Science* **1991**, 253, 1154.
- [5] Saunders, M.; Jiminez-Vazquez, H.; Cross, R.; Poreda, R. *Science* **1993**, 259, 1428.
- [6] Saunders, M.; Jiminez-Vazquez, H.; Cross, R.; Mroczkowski, S.; Freedberg, D.; Anet, F. *Nature* **1994**, 256, 3367.
- [7] Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Curl, R. F.; Kroto, H. W.; Tittel, F. K.; Smalley, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779.
- [8] Laasonen, K.; Andreoni, W.; Parrinello, M. *Science* **1992**, 258, 1916
- [9] Erwin, S. C. *Buckminsterfullerenes*, Billups, W. E.; Ciufolini, M. A. VCH Publishers, New York **1993**, 217.
- [10] Hashizume, T. *Jap. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, L880.
- [11] Shinohara, H.; Hayashi, N.; Sato, H.; Saito, Y.; Wang, X.; Hashizume, T., Sakurai, T. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13438.
- [12] Park, C. *Chem. Phys. Letters* **1993**, 213, 196.
- [13] Kikuchi, K.; Nakao, Y.; Achiba, Y.; Nomura, M. in *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes*, ECS San Francisco **1994**, 1300.
- [14] Beyers, R.; Klang, C. H.; Johnson, R. D.; Salem, J. R.; de Vries, M. S.; Yannoni, C. S.; Bethune, D. S.; Dorn, H. C.; Burbank, P.; Harich, K.; Stevenson, S. *Nature* **1994**, 370, 196.
- [15] Takata, M.; Umeda, B.; Nishibori, E.; Sakata, M.; Saito, Y.; Ohno, M.; Shinohara, H. *Nature* **1995**, 377, 46.
- [16] Krätschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167.
- [17] Gerhardt, Ph.; Löffler, S.; Homann, K. H. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 306.
- [18] Howard, J. B.; McKinnon, J. Th.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A. L.; Johnson, M. E. *Nature* **1991**, 352, 139.
- [19] Gillan, E. G.; Yerezian, C.; Min, K. S.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L.; Kaner, R. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6869.
- [20] Chibante, L. F. P.; Tess, A.; Alford, J.; Dierner, M. D.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8696.
- [21] Fields, C. L.; Parker, D. H.; Pitts, J. R.; Hale, M. J.; Bingham, C.; Lewandosky, A.; King, D. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8701.
- [22] von Helden, G.; Hsu M. T.; Gotts, N.; Bowers, M. T. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8182.
- [23] von Helden, G. *Thesis, University of California, Santa Barbara* **1993**.
- [24] Belz, T.; Schlögl, R. *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg/Tirol, World Scientific (Singapore)* **1995**, 23.
- [25] von Helden, G.; Hsu, M. T.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3835.
- [26] Clemmer, D. E.; Sheilimov, K. B.; Jarrold, M. F. *Nature* **1994**, 367, 718.
- [27] Shelimov, K. B.; Clemmer, D. E.; Jarrold, M. F. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12819.
- [28] Schweigert, V. A.; Alexandrov, A. L.; Morokov, Y. N.; Bedanov, V. M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 221.
- [29] Pope, C. J.; Marr, J. A.; Howard, J. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11001.
- [30] Weis, F. D.; Elkind, J. L.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4464.
- [31] Chai, Y.; Guo, T.; Jin, C. M.; Haufler, R.; Chitante, L. P. F.; Fure, J.; Wang, L.; Alford, M.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7564.

- [32] Störmer, C. *Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Universität Karlsruhe* 1994.
- [33] O'Brien, S. C.; Heath, J. R.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 220.
- [34] Eckhoff, W. C.; Scuseria G. E. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 399.
- [35] Steger, H.; Holzapfel, J.; Hielscher, A.; Kamke, W.; Hertel, I. V. *Chem. Phys. Letters* **1995**, *234*, 455.
- [36] Nagase, S.; Kobayashi, K. *J. Chem. Soc. chem. Commun.* **1994**, 1837.
- [37] Roth, L. M. *J. Am. chem. Soc.* **1991**, *113*, 6298.
- [38] McElvany, S. W. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4935.
- [39] Iwasa, Y.; Arima, T.; Flemming, R. M.; Siegrist T.; Zhou, O.; Haddon, R. C.; Rothberg, L. J.; Lyons, K. B.; Carter Jr., H. L.; Hebard, A. F.; Tycko, R.; Dabbagh, G.; Krajewski, J.J.; Thomas, G. A.; Yagi, T. *Science* **1994**, *264*, 1570.
- [40] Stephens, P. W.; Bortel, G.; Faigel, G.; Tegze, M.; Janossy, A.; Pekker, S.; Oszlanyi, G.; Forro, L. *Nature* **1994**, *370*, 636.
- [41] Zhou, P.; Rao, A. M.; Wang, K. A.; Robertson, R. D.; Eloi, C.; Meier, M. S.; Ren, S. L.; Bi, X. X.; Eklund, P. C. *Appl. Phys. Letters* **1992**, *60*, 2871.
- [42] Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, K. A.; Hager, G. T.; Holden, J. M.; Wang, Y.; Lee, W. T.; Bi, X. X.; Eklund, P. C.; Cornett, D. C.; Duncan, M. A.; Amster, I. J. *Science* **1993**, *259*, 955.
- [43] Clemmer, D. E.; Hunter, J. M.; Shelimov, B.; Jarrold, M. F. *Nature* **1994**, *372*, 248.
- [44] Guo, B.; Kerns, K.; Castleman, Jr. *Science* **1992**, *255*, 1411.
- [45] Guo, B.; Wei, S.; Purnell, J.; Buzza, S.; Castleman, Jr. *Science* **1992**, *256*, 515.
- [46] Reddy, B.; Khanna, S.; Jena, P. *Science* **1992**, *258*, 1640.
- [47] Fuchs, D., Adelman, P.; Michel, R. H. *Progress in Fullerene Research, Kirchberg Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg/Tirol, World Scientific (Singapore)* **1994**, 108.
- [48] Huffman, D. R. *Physics today* **1991**, *11*, 22.
- [49] Höfler, F.; Ezzell, J.; Richter, B. *LaborPraxis* **1995**, *3*, 62.
- [50] Saim, S.; Kuo, K. C.; Stalling D. L. *Sep. Sci. Tech.* **1993**, *28(8)*, 1509.
- [51] Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra R.; Lorents D. C. *J. Phys. Chem.* **1993**.
- [52] Diederich, F.; *EMRS-Spring Meeting 1995, Konferenzbeitrag, Straßbourg* **1995**.
- [53] Armbruster, J. F.; Romberg, H. A.; Schweiss, P.; Adelman, P.; Knupfer, M.; Fink, J.; Michel, R. H.; Rockenberger, J.; Hennrich, F.; Schreiber, H.; Kappes, M. M. *Z. Phys. B.* **1994**, *95*, 469.
- [54] Schweiss, P. *persönliche Mitteilung*.
- [55] Fuchs, D.; Rietschel, H.; Michel, R. H.; Benz, M.; Fischer, A.; Kappes, M. M. *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg/Tirol, World Scientific (Singapore)* **1995**, 105.
- [56] Knapp, K.; Dinse, K. P. *persönliche Mitteilung*.
- [57] Akasaka, T.; Kato, T.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Yamamoto, K.; Funasaka, H.; Takahashi, T. *Nature* **1995**, *374*, 600.
- [58] Ajie, H.; Alvarez, M.; Beck, R.; Diederich, R.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K.; Sensharma, D.; Whetten, R. *J. Phys. Chem.* **1990**,
- [59] Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdul-Sada, A. K.; Kroto, H. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423.
- [60] Atwood, J. L.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L. *Nature* **1994**, *368*, 229.
- [61] Bethune, D. S.; Meijer, G.; Tang, W. C.; Rosen, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 219. 94, 8630.
- [62] Yeretjian, C.; Wiley, J. B.; Holczer, K.; Su, T.; Nguyen, S.; Kaner, R. B.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10097.
- [63] Sinanoglu, O. *Molecular Associations in Biology, Academic Press, New York* **1968**, 427.
- [64] Meyer, V. *Praxis der Hochleistungs- Flüssigchromatographie, 3. Auflage, Sauerländer* **1984**.
- [65] Horvath, C.; Melander, W. *Journal of Chromatography Library (22A), Theory of Chromatography A27* **1983**.
- [66] Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R.; Beck, R.; Alvarez, M.; Anz, S.; Sensharma, D. Wudl, F.; Khemani, K.; Koch, A. *Science* **1991**, *252*, 548.
- [67] Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R. *Nature* **1991**, *353*, 149.
- [68] Diederich, F.; Whetten, R. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119.
- [69] Kikuchi, K.; Nakahara, N.; Wakabayashi, T.; Honda, M.; Matsumiya, H.; Moriwaka, T.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Ikemoto, I.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 177.

- [70] Shinohara, H.; Yamaguchi, H.; Hayashi, N.; Sato, H.; Ohkohchi, M.; Ando, A.; Saito, Y. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4259.
- [71] Saito, Y.; Inagaki, M.; Shinohara, H.; Nagashima, H.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *Chemical Physics Letters* **1992**, *200* (6), 643.
- [72] Kimata, K.; Hosoya, H.; Araki, T.; Tanaka, N. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 282.
- [73] Xiao, J.; Savina, M.; Martin, G.; Francis, A.; Meyerhoff, M. *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9341.
- [74] Kato, T.; Suzuki, S.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.* **1993**, *51*, 13425.
- [75] Shinohara, H.; Inakuma, M.; Hayashi, N.; Sato, H.; Saito, Y.; Kato, T.; Bandow, S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8597.
- [76] Michel, R. H.; Fuchs, D.; Beck, R. D.; Kappes, M. M. *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg/Tirol, World Scientific (Singapore)* **1995**, 89.
- [77] Welch, C. J.; Pirkle, W. H. *J. Chromatogr.* **1992**, *609*, 89.
- [78] Kikuchi, K.; Suzuki, S.; Nakao, Y.; Nakahara, N.; Wakabayashi, T.; Shiromaru, H.; Saito, K.; Ikemoto, I.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 67.
- [79] Shinohara, H.; Kishida, M.; Nakane, T.; Kato, T.; Bandow, S.; Saito, Y.; Wang, X.; Hashizume, T.; Sakurai, T. in Proceedings of the Symposium on "Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, *Electrochem. Soc. Proc.* **1994**, *94-24*, 1361.
- [80] Fuchs, D.; Rietschel, H.; Michel, R. H.; Fischer, A.; Weis, P.; Kappes, M. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 725.
- [81] Fischer, A. *Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Universität Karlsruhe* **1995**.
- [82] Benz, M.; Fantì, M.; Fowler, P. W.; Fuchs, D.; Kappes, M. M.; Lehner, C.; Michel, R.; Orlandi, G.; Zerbetto, F. *J. Phys. Chem.* im Druck.
- [83] Achiba, Y.; Kikuchi, K.; Aihara, Y.; Wakabayashi, T.; Miyake, Y.; Kainosho, M. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1995**, *359*, 3.
- [84] Fowler, P. W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87* (12), 1945.
- [85] Fowler, P. W.; Batten, R.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87* (18), 3103.
- [86] Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E. *Nature* **1992**, *355*, 428.
- [87] Kikuchi, K.; Nakahara, N.; Wakabayashi, T.; Suzuki, S.; Shiromaru, M.; Miyake, Y.; Saito, K.; Ikemoto, I.; Kainosho, M.; Achiba, Y. *Nature* **1992**, *357*, 142.
- [88] Hare, J.; Kroto, H.; Taylor, R. *Chem. Phys. Letters* **1991**, *177*, 394.
- [89] Williams, R.; Verhoeven, J. *Chem. Phys. Letters* **1992**, *194*, 446.
- [90] Dinse, K. P. *persönliche Mitteilung*.
- [91] Muhr, H. J.; Nesper, R.; Banhart, F.; Zwanger, M. *Abstract in The International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Fullerides and Fulleroids, Kirchberg/Tirol, World Scientific (Singapore)* **1995**.
- [92] Kimura, T.; Sugai, T.; Shinohara, h.; Goto, T.; Tohji, K.; Matsuoka, I. *Chem. Phys. Letters* **1995**, im Druck.
- [93] Achiba, Y.; Kikuchi, K.; Aihara, Y.; Wakabayashi, T.; Miyake, Y.; Kainosho, M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *359*, 3.
- [94] Bethune, D. S. *persönliche Mitteilung*.
- [95] Walker, P. L. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol 7, **1971**.
- [96] Marsh, H.; Warburton, A. P. *J. Appl. Chem.* **1970**, *20*, 133.
- [97] Murty, H. N.; Biederman, D. L.; Heintz, E. A. *Fuel* **1977**, *56*, 305.
- [98] Weisweiler, W.; Subramanian, N.; Terwiesch, B. *Carbon* **1971**, *9*, 755.
- [99] Haufler, R. E.; Chai, Y.; Chibante, L. P. F.; Conceicao, J.; Jin, C.; Wang, L. S.; Maruyama, S.; Smalley, R. E. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *206*, 627.
- [100] Wakabayashi, T.; Kikuchi, K.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3090.
- [101] Kaliszán, R. *Chem. Analysis* **1987**, 93.
- [102] London, F. Z. *Physik. Chem. B* **1930**, *11*, 222.
- [103] Häser, M.; Ahlrichs, R.; Baron, H. P.; Weis, P.; Horn, H. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
- [104] Wang, F.; Jiang, Y.; Jiang, D.; Wang, W. *J. Chromatogr. Sci.* **1995**, *33*, 71.
- [105] Anacleto, J. F.; Quilliam, M. A. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2236.
- [106] Cox, D. M.; Behal, S.; Disko, M.; Gorum, S. M.; Greany, M.; Hsu, C. S.; Kollin, E. B.; Millar, J.; Robbins, W.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2940.
- [107] Wise, S. A.; Bonnett, W. J.; Guenther, F. R.; May, W. E. *J. Chromatogr. Sci.* **1981**, *19*, 457.

- [108] Haselmeier, R.; Holz, M.; Kappes, M. M.; Michel, R. H.; Fuchs, D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 878.
- [109] Weaver, J., H.; Chai, Y.; Kroll, G. H.; Jin, C.; Ohno, T. R.; Haufler, R. E.; Guo, T.; Alford, J. M.; Concaicao, J.; Chibante, L. P. F.; Jain, A.; Palmer, G.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Letters* **1992**, *190*, 460.
- [110] Funasaka, H.; Sugiyama, K.; Yamamoto, K.; Takahashi, T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1826.
- [111] Kikuchi, K.; Nakao, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9367.
- [112] (a) Wang, Y.; Tomanek, D.; Ruoff, R. S. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *208*, 79.  
(b) Wang, X.; Xue, Q.; Hashizume, T.; Shinohara, H.; Nishina, Y.; Sakurai, T. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15492.
- [113] Nagase, S.; Kobayashi, K. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *214*, 57.
- [114] Yeretzyan, C.; Hansen, K.; Alvarez, M. M.; Min, K. S.; Gillan, E. G.; Holczer, K.; Kaner, R. B.; Whetten, R. L. *Chem. Phys. Letters* **1992**, *196*, 337.
- [115] Fowler, P. W. *Chem. Phys. Letters* **1986**, *131*, 444.
- [116] Nagase, S.; Kobayashi, K. *Chem. Phys. Letters* **1994**, *228*, 106.
- [117] Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A. *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, **1981**.
- [118] "Handbook of Chemistry and Physics", 60th Edition, CRC Press, Boca Raton, **1976**.
- [119] Nagase, S.; Kobayashi, K.; Kato, T.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *201*, 475.
- [120] Andreoni, W.; Curioni, A. *Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerene Research* **1994**, *93*.
- [121] Wang, X.; Hashizume, T.; Xue, Q.; Shinohara, H.; Saito, Y.; Nishina, Y.; Sakurai, T. *Chem. Phys. Letters* **1992**, *216*, 409.
- [122] Rüksam, M.; Plüschau, M.; Schweitzer, P.; Dinse, K.P.; Fuchs, D.; Rietschel, H.; Michel, R. H.; Kappes, M. M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 615.
- [123] Shinohara, H.; Inakuma, M.; Kishida, M.; Yamazaki, S.; Hashizume, T.; Skurai, T. *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [124] Poirier, D. M.; Knupfer, M.; Weaver, J. H.; Andreoni, W.; Laasonen, K.; Parrinello, M.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 17403.
- [125] Andreoni, W. *EMRS - Konferenzbeitrag*, Strasbourg **1995**.
- [126] Townes, A. H.; Schawlow, A. L. *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York **1955**.
- [127] Sugden, T. M.; Kenney, C. N. *Microwave Spectroscopy Of Gases*, Van Nostrand, New York **1965**.
- [128] Wollrab, J. E. *Rotational Spectra and Molekular Structure*, Academic Press, New York **1967**, Chapters 8, 9.
- [129] Ozier, I.; Ho, W.; Birnbaum, G. *Bull. Amer. Phys. Soc.* **1969**, *II*, *14*, 65.
- [130] Debye, P. *Polar Molecules*, reprinted by Dover, New York **1945**.
- [131] Smith, J. W. *Electric Dipole moments*, Butterworths, London **1955**.
- [132] Debye, P. *Physik. Z.* **1912**, *13*, 97.
- [133] Guggenheim, E. A. *Trans Faraday Soc.* **1949**, *45*, 714.
- [134] Smith, J. W. *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 394.
- [135] Smyth, C. P. *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill, New York **1955**.
- [136] LeFevre, R. J. W. "Dipol Moments," *3d ed., pp. 7-10 and chap. III*, Methuen, London **1953**.
- [137] Smyth, C. P.; Morgan, S. O. *J. Amer. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 1547.
- [138] Smyth, C. P. "Determination of Dipole Moments," in A. Weissberger and B. W. Rossiter (eds.), "Techniques of Chemistry: vol. I. Physical Methods of Chemistry," part IV, chap 6, Wiley-Interscience, New York **1972**.
- [139] Hague, B. *Alternating Current Bridge Methods*, 5th ed., Pitman, London **1957**.
- [140] Frank, F. C. *Proc. Roy. Soc (London)* **1935**, *A152*, 171.
- [141] Jenkins, *Nature* **1934**, *133*, 106.
- [142] Sugden, T. M. *Nature* **1934**, *133*, 415.
- [143] Müller, F. H. *Trans. Far. Soc.* **1934**, *30*, 731.
- [144] Conner, W. P.; Clarke, R. P.; Smyth, C. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1379.
- [145] Higasi, K. *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **1936**, *28*, 284.
- [146] Onsager, L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- [147] Wesson, *Tables of Electric Dipole Moments*, Technology Press M.I.T. **1948**.
- [148] Periodensystem der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft.
- [149] van Loosdrecht, P.; Johnson, R.; de Vries, M.; Kiang, C.; Bethune, D.; Horn, H.; Burbank, P.; Stevenson, S. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3415.

- [150] Adrian, F.; Rübsam, M.; Dinse, K. P.; Fuchs, D.; Rietschel, H.; Michel, R. H.; Benz, M.; Kappes, M. M. *Fullerene Research in Germany, Hirsch Ed., Fullerene Science and Technology 1996*, im Druck.
- [151] Johnson, R. D.; de Vries, M. S.; Salem, J.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S. *Nature* **1992**, 355, 239.
- [152] Hoinkis, M.; Yannoni, C. S.; Bethune, D. S.; Salem, J. R.; Johnson, R. D.; Crowder, M. S.; de Vries, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 461.
- [153] Shinohara, H.; Sato, H.; Saito, Y.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3571.
- [154] Suzuki, S.; Kawata, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Kikuchi, K.; Kato, T.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7159.
- [155] Bandow, S.; Kitagawa, H.; Mitani, T.; Inokuchi, H.; Saito, Y.; Yamaguchi, H.; Hayashi, N.; Sato, H.; Shinohara, H. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9609.
- [156] Okabe, N.; Ohba, Y.; Suzuki, S.; Kawata, S.; Kikuchi, K.; Achiba, Y.; Iwaizumi, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 564.
- [157] Rübsam, M.; Plüschau, M.; Schweitzer, P.; Dinse, K.-P.; Fuchs, D.; Rietschel, H.; Michel, R. H.; Benz, M.; Kappes, M. M. *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg/Tirol, World Scientific (Singapore) 1995*, 117.
- [158] Edmonds, B. *Phys. Rev. Letters* **1963**, 10, 129.
- [159] Shinohara, H.; Inakuma, M.; Hayashi, N.; Sato, H.; Saito, Y.; Kato, T.; Bandow, S. *Am. Chem. Society* **1994**, 98, 8597.
- [160] Achiba, Y. *persönliche Mitteilung*.
- [161] Yamamoto, K.; Funasaka, H.; Takahashi, T.; Akasaka, T. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2008.
- [162] Yamamoto, K.; Funasaka, H.; Takahashi, T.; Akasaka, T. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12831.
- [163] Armbruster, J. F. *Dissertation an der Universität Karlsruhe, Fakultät Physik 1996*.
- [164] Meilunas, R.; Chang, R. P. H.; Liu, S.; Jensen, M.; Kappes, M. M. *J. Appl. Phys.* **1991**, 70 (9), 5128.
- [165] Michel, R. H. *Dissertation an der Universität Karlsruhe, Physikalische Chemie 1996*.
- [166] Nagase, S.; Kobayashi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 231, 319.
- [167] Kikuchi, K.; Nakahara, N.; Wakabayashi, T.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Miyake, Y.; Saito, K.; Ikemoto, I.; Kainosho, M.; Achiba, Y. *Nature* **1992**, 357, 142.
- [168] Kobayashi, K.; Nagase, S.; Akasaka, T. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 230.