

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 cm^{-1} in $La@C_{82}$, die in $Y@C_{82}$ bei 186 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 cm^{-1} mode of $La@C_{82}$ which shifts in the case of $Y@C_{82}$ to 184 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 Molekülkristalle (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 π^* -Zustände von C_{60} . Dabei führt eine azentrische Position des Metallions innerhalb des Käfigs zu

einer Polarisation der π -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 Fullerenen¹ 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.

¹Modellrechnungen 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 La_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2 oder Y_2O_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. 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/ La_2O_3), die einer präparierten Graphitelektrode ca. 1 cm unterhalb der Abbrandspitze entnommen wurde. Der Vergleich mit einem berechneten Pulver-Röntgendiffraktogramm von 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 erschweren², verzichtet.

²Die 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 Fullereene mit Ti, bzw. Yb, konnten jedoch massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

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

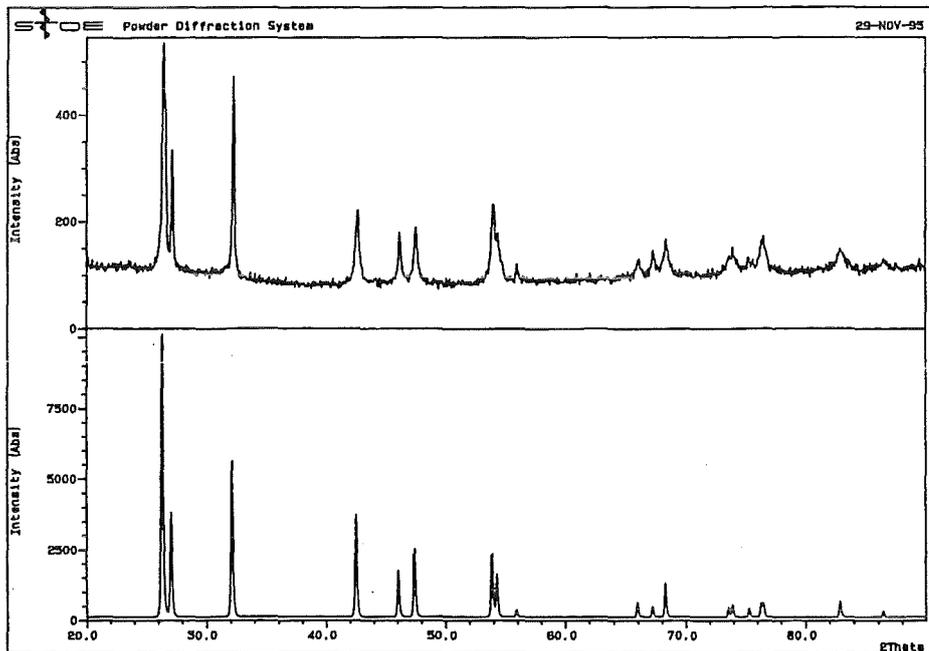


Abb.[1]: Pulver-Röntgendiffraktogramm des Elektroden-Füllmaterials (C/La_2O_3) vor der Zersetzung im Lichtbogen (oben) und berechnetes Diffraktogramm von LaC_2 (unten).

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 geglüht. Als Kathode wird ein un- bearbeiteter Graphitstab benutzt.

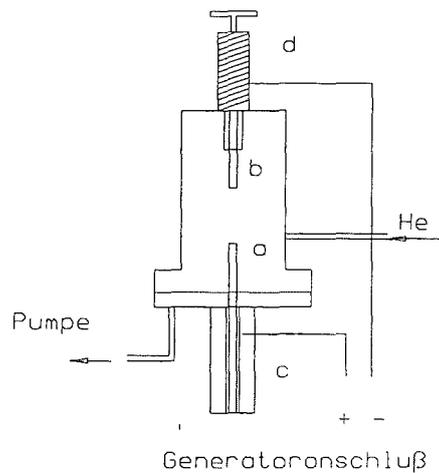


Abb. [2]: Schema des Lichtbogenofens: (a) präparierte Graphit-Elektrode; (b) unbearbeiteter Graphitstab (Kathode); (c) Schrittmotorsteuerung; (d) Manipulator zur Kathodenführung.

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 La_2O_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)³.

³Eine genauere Beschreibung dieser Apparatur ist in Ref. [32] zu finden.

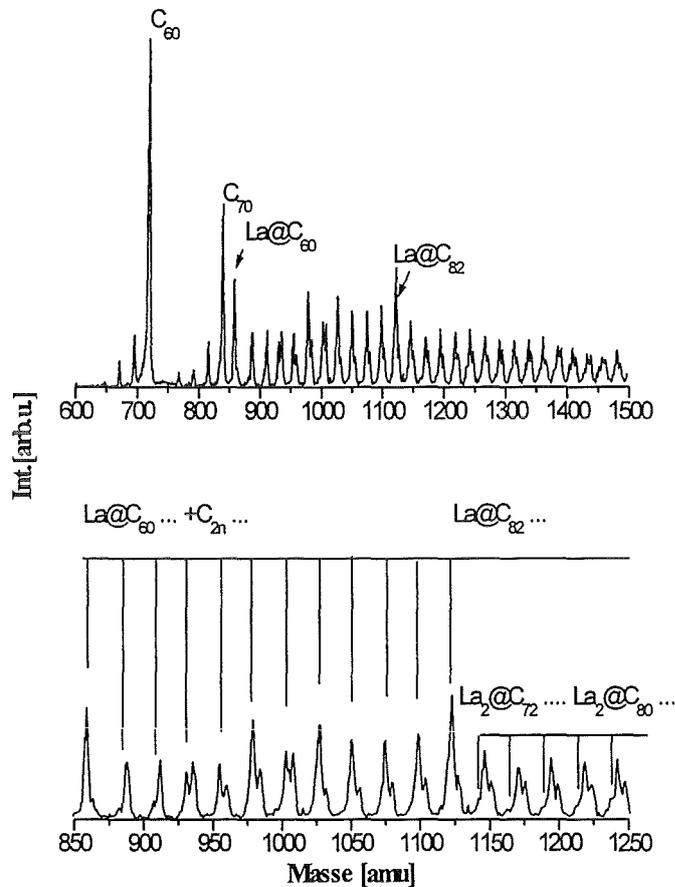


Abb.[3]: Massenspektrum (LD-TOF) eines Fullerenrußes aus dem Abbrand einer La₂O₃-dotierten Graphit-Elektrode (s. Text).

Dargestellt ist der typische Massenbereich von Fullerenen, der im Falle undotierter Fullerene bei C₆₀ (720,6 amu) und C₇₀ (840,7 amu) die stärksten Intensitäten besitzt und ab der Masse von C₇₆ (912,8 amu) in diskreten Abständen der Masse zweier Kohlenstoffatome weitere Peaks typischer Fullerenmassen aufweist.

Die Intensitäten zwischen C₆₀ und C₇₀ (C₆₂, C₆₄, C₆₆ u. C₆₈) und zwischen C₇₀ u. C₇₆ (C₇₂ u. C₇₄) stammen von einem sukzessiven C₂-Verlust durch Fragmentation höherer Fullerene (C₇₀, C₇₆, ...) infolge Photodissoziation durch mehr-Photonen-Absorption [33, 34]. Ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums (Abb.[3] - unten) zeigt die Existenz und Lage endohedraler mono- (La@C_n) und di-Metallofullerene (La₂@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 La@C₆₀, 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 aufweisen⁴. 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@C₈₂, La₂@C₈₀) 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 Fullerenmischungs⁵, bei der standardmäßig ein N₂-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

⁴Ab initio Rechnungen ergeben für die IP's, bzw. die Elektronenaffinität, von La@C₈₂ 6,19 eV, bzw. 3,22 eV, und für C₈₂ 6,96 eV, bzw. 3,37 eV, (C₆₀: 7,78 eV bzw. 2,57 eV; C₇₀: 7,64 eV bzw. 2,69 eV) [36].

⁵Bei 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 C₆₀ (bei 500 °- 800 °C und 15 GPa) bekannt [39] und können sogar unter moderaten Bedingungen (350 °C, 100 kPa) bei Rb-dotiertem C₆₀ (RbC₆₀) 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 C₆₀ 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 CS₂) nicht extrahierbar sind und infolge dessen auch nicht in den Massenspektren von reinen Fullerenmischen, herstammend aus einer CS₂-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 - MgC₁₂ (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_xC_{12+2n} - 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.

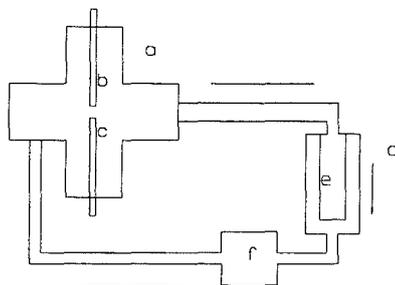


Abb.[4]: Schematischer Aufbau des Lichtbogenofens, der eine anaerobe Sammlung und Extraktion des Fullerenrußes gestattet (s. Text); (a) Brennkammer, (b) unbearbeiteter und (c) präparierter Graphitstab, (d) Extraktions-Gefäß und (e) - Filter, (f) Gebläse.

2.2 Die Extraktion endohedraaler Fullereene

Einer der arbeits- und zeitintensivsten Schritte bei der Präparation von $M_x@C_n$ ist die Probenvorbereitung für eine chromatographische Trennung der Fullereene. 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 (CO₂, CO₂-Toluol) durchgeführt werden⁶, 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_x@C_n schnell, quantitativ und möglichst selektiv zu extrahieren.

Entscheidend hierbei ist natürlich das LM, das M_x@C_n 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)⁷ 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 C₆₀ untersucht [51] und ist in Tab.[1] für verschiedene LM, die zur Extraktion von M_x@C_n 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) C₆₀, stellvertretend für leichtlösliche Fullerene, (ii) C₉₆ für höhere, schwerlösliche Fullerene und (iii) La@C₈₂ als Repräsentant für M_x@C_n. Dabei beruhen nur die Parameter von C₆₀ auf experimentellen Ergebnissen [51]. Die Parameter für C₉₆ und La@C₈₂ wurden hierzu in einer ersten Näherung berechnet (s. § u. \$, Tab.[1]) und sollten zumindest ein grobe Gültigkeit besitzen. Vergleicht man die Löse-Parameter der verschiedenen LM mit denen von C₆₀, 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 (C₈₈ - C₉₆) stellt man in der Tat fest, daß die Löslichkeit z. B. in Toluol im Vergleich zu C₆₀ bis zu 20% abnimmt und für La@C₈₂ sogar noch geringer ist. Fullerene größer als C₁₂₀ sind darin so gut wie nicht löslich⁸. Dies ist in erster Linie auf

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

⁷δ 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: $\Delta E = \Delta H_{\text{vap}} - RT$.

⁸Solch große Fullerene sind häufig in Chloroform gut löslich [52].

das zunehmende molekulare Volumen höherer Fullerene zurückzuführen. Speziell bei den M@C₈₂-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 C₆₀.

Tab. [1]: Löslichkeit von C₆₀ in verschiedenen Lösemittel und deren Löse-Parameter (oberer Teil); Löse-Parameter spezieller Fullerene (unterer Teil).

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

[#]: Diese Werte wurden additiv aus den Molenbrüchen beider Komponenten (CS₂ u. CH₃OH) bestimmt.
^b: s. Ref. [51].

[§]: 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: C₉₆: α = 128 Å³, μ = 0 D; La@C₈₂: α = 113 Å³, μ = 4,3 D (s. Kap. 5) und für die Gitterkonstanten, zur Berechnung der Dichte ρ: C₉₆: a_{fcc} = 15,89 Å, La@C₈₂: a_{fcc} = 15,7 Å (die Gitterkonstante von C₉₆ wurde über die Abhängigkeit a_{fcc} ~ N^{1/2} (s. Ref.[53]) bestimmt (N: Anzahl der Kohlenstoffatome) und die von La@C₈₂ durch Elektronenmikroskopie [54])

[§]: Zur Berechnung von δ und V wurde angenommen, daß die Verdampfungsenthalpie proportional der Masse (ΔE ~ M) und das Volumen proportional zu N^{3/2} ist (s. §). Damit konnten die Werte δ und V von C₉₆ und La@C₈₂ relativ zu denen von C₆₀ (s. Ref.[51]) näherungsweise bestimmt werden.

Zur Untersuchung des Extraktionsverhaltens von M_x@C_n 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.

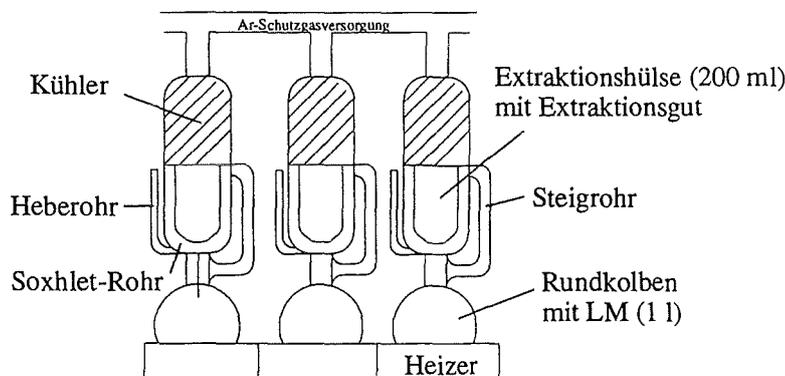


Abb. [5]: Extraktionsanlage nach Soxhlet. Das LM befindet sich in einem Rundkolben und wird über ein Steigrohr in das Soxhlet-Rohr überdestilliert. Steigt der LM-Füllstand im Soxhlet-Rohr über den Scheitel des Heberohres, fließt das LM in den Rundkolben zurück.

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.

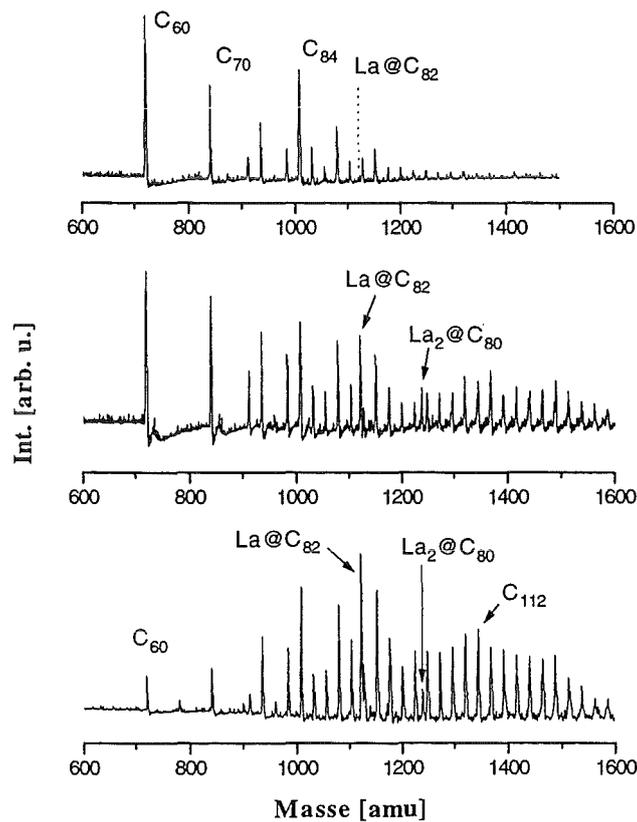


Abb. [6]: Massenspektroskopische Analyse des Vorextraktes (oben), des Hauptextraktes (Mitte) und des Nachextraktes (unten).

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].

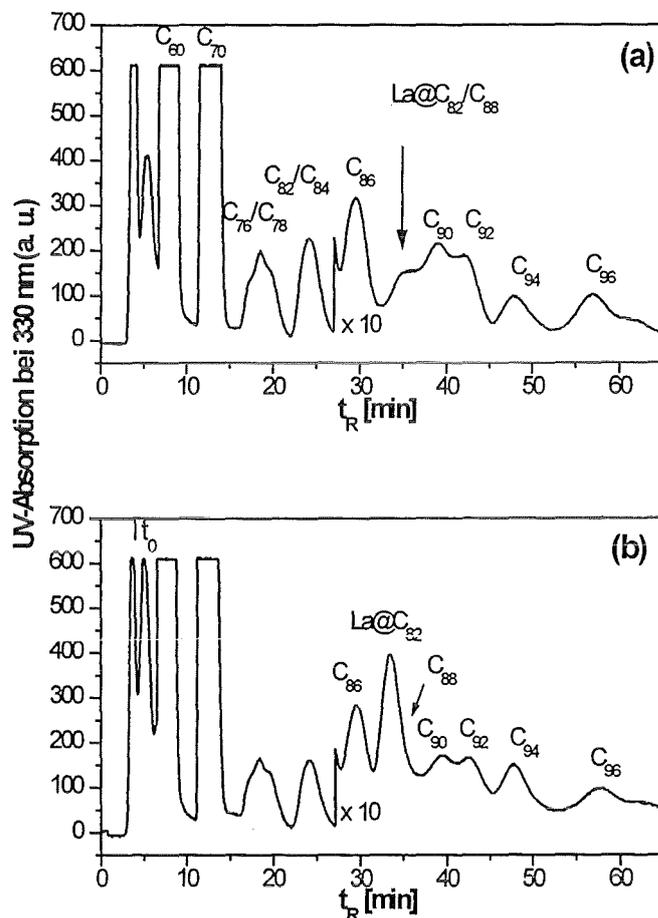


Abb. [7]: Chromatographische Analyse des CS_2 -Extraktes (a) und des CS_2 - CH_3OH -Extraktes (b).

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 mg⁹. 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.

⁹Dieser 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 führt¹⁰. 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-

¹⁰Neben 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 ϕ 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:

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

ΔG^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 α ausgedrückt und entspricht dem Verhältnis deren Brutto-Retentionszeiten. Ist $\alpha = 1$, so bedeutet dies, daß beide Fullerene gleichzeitig eluieren und keine Trennung möglich ist.

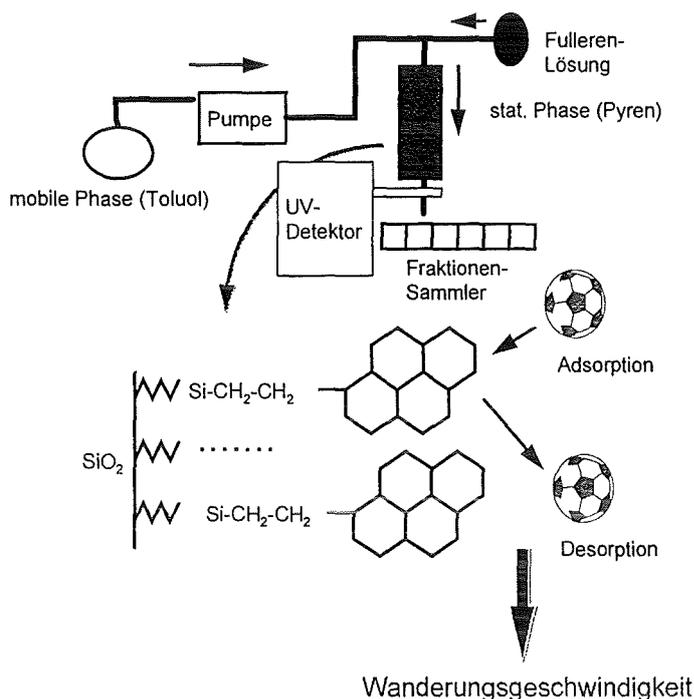


Abb. [8]: Hauptbestandteile (oben) und Trennprinzip (unten) eines HPLC-Systems (s. Text).

Im Gegensatz zur Trennung höherer Fullerene, von denen man die meisten bis C₉₄ 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_x@C_n (Sc₂@C₈₄) zu isolieren [70]. Für diese extrem lange Verzögerung gab es hauptsächlich zwei Gründe:

(i) Die Ausbeute an M_x@C_n 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_x@C_n wird dadurch unmöglich. Die besondere Misere bestand darin, daß die Herstellungsmethode dieser Fullerene, die im Falle von z. B. C₇₆ - C₈₄ üblicherweise mit Hilfe der HPLC optimiert wurde¹¹ [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-

¹¹Für 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_x@C_n (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 beschleunigt¹². 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 Beladungskapazität¹³, 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

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

¹³So 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 π -elektronenreichen Fullerenen (s. Kap. 5). Mit dieser Säule wurden La@C_{82} und Ce@C_{82} isoliert.

Zur Trennung von Y@C_{82} und 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 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 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, π -basischen-Oberfläche der Fullerene in Wechselwirkung treten können - daher auch der Name Buckyclutcher¹⁴. Der polare Charakter dieser Phase führt dazu, daß die Wechselwirkung mit den polaren M@C_{82} (s. Kap. 5 u. 6) relativ stark ist und diese somit erst recht spät (nach 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 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 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 CS_2 benutzt.

¹⁴Eine ähnlich konkave Topologie besitzt die Porphyrin-CPTTP-Phase.

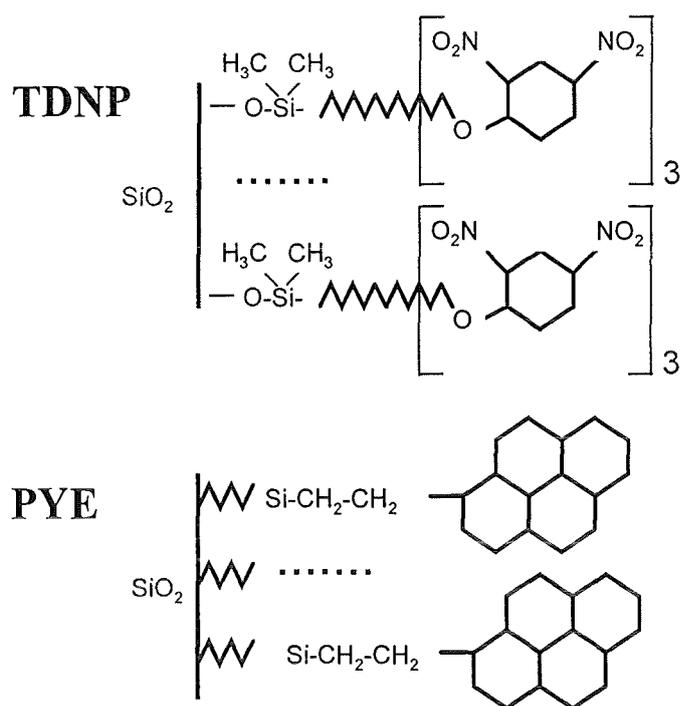


Abb. [9]: Funktionelle Gruppen der BC I-Säule (TDNP) und der Pyren-Säule (PYE), die zur $\text{M}@\text{C}_{82}$ -Trennung benutzt wurden.

3.2.1 Die Isolation von $\text{M}@\text{C}_{82}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$ und 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°C - 70°C), der eine konstante Temperierung der stationären Phase erlaubt¹⁵, 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.

¹⁵Wie 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@C₈₂ auf der Pyren-Säule (Flußrate: 18 ml/min, Toluol) bei einer Säulentemperatur von 30°C durchgeführt¹⁶. Die Aufgabenmenge (Injektionsvolumen) betrug 105 mg Fulleregemisch (21 ml Xylol-Lösung). Die eluierenden Fullerene wurden in 6 Fraktionen unterteilt (s. Abb. [10]): F1: C₆₀; F2: C₇₀; F3: C₇₆ - C₈₆; F4: C₈₆ - C₈₈; F5: C₉₀ - C₉₄ und F6: > C₉₄. Die Gesamtlaufzeit eines solchen Voranreicherungsschrittes beträgt ca. 2 h pro Lauf, wobei die M@C₈₂ 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@C₈₂ bzw. Ce@C₈₂ (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@C₈₂ und Gd@C₈₂ 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@C₈₂ (La@C₈₂ und Y@C₈₂) 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.

¹⁶Eine 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.

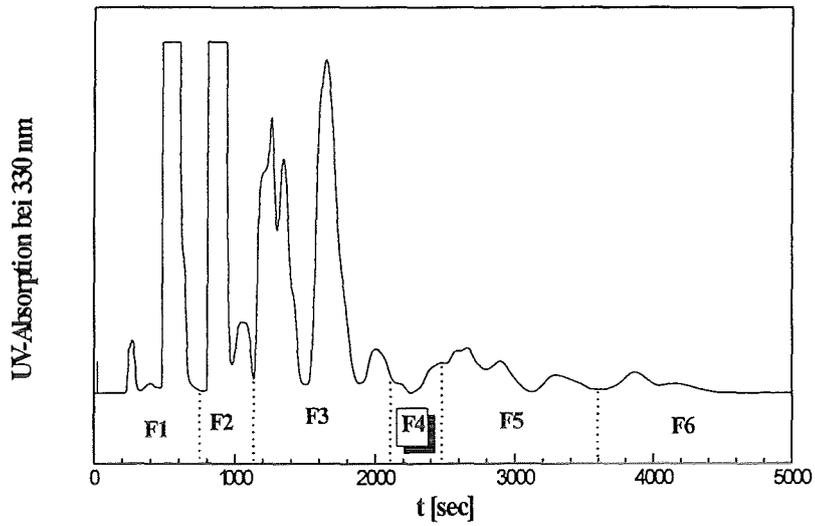


Abb. [10]: Voranreicherung (Schritt 1) der Fulleren-Extrakte auf der Pyren-Säule (Flußrate 18 ml/min, Toluol, 30°C); die $M@C_{82}$ befinden sich in Fraktion F4 (s. Text), die im 2. Schritt erneut aufgegeben wird.

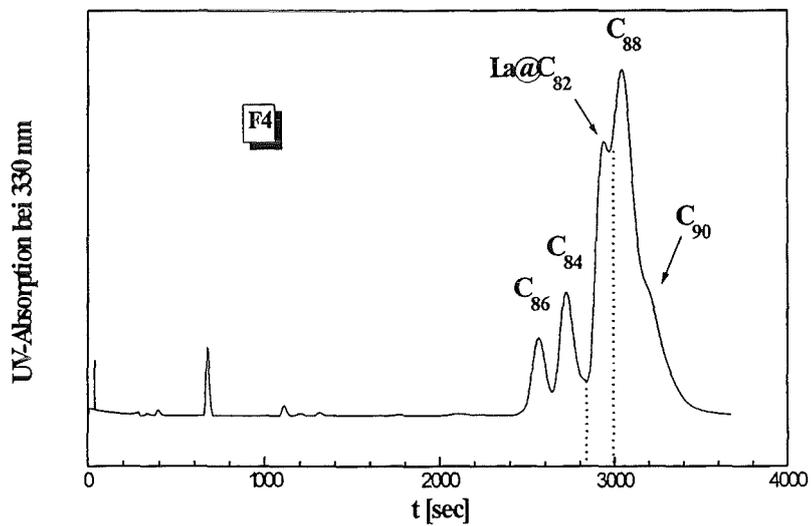


Abb. [11]: Separation von $La@C_{82}$ bzw. $Ce@C_{82}$ (Schritt 2) auf der Pyren-Säule (Flußrate 15 ml/min, Toluol, 20°C).

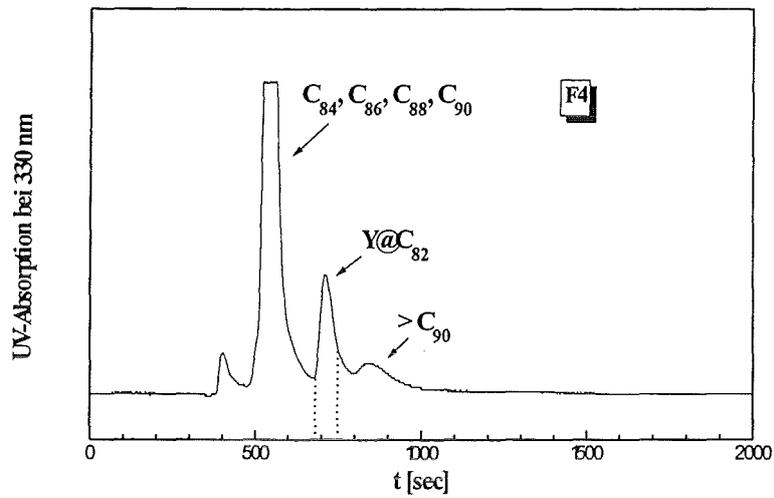


Abb. [12]: Separation von $Y@C_{82}$ bzw. $Gd@C_{82}$ (Schritt 2) auf der BC I-Säule (Flußrate 2,5 ml/min, Toluol, 20°C).

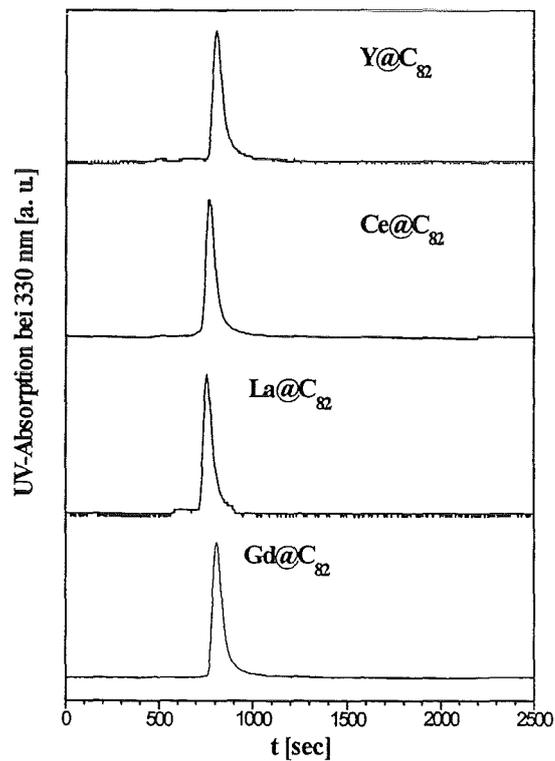


Abb. [13]: Chromatographische Reinheitsanalyse der isolierten $M@C_{82}$, aufgenommen auf einer BC I-Säule (Flußrate: 2,5 ml/min, Toluol).

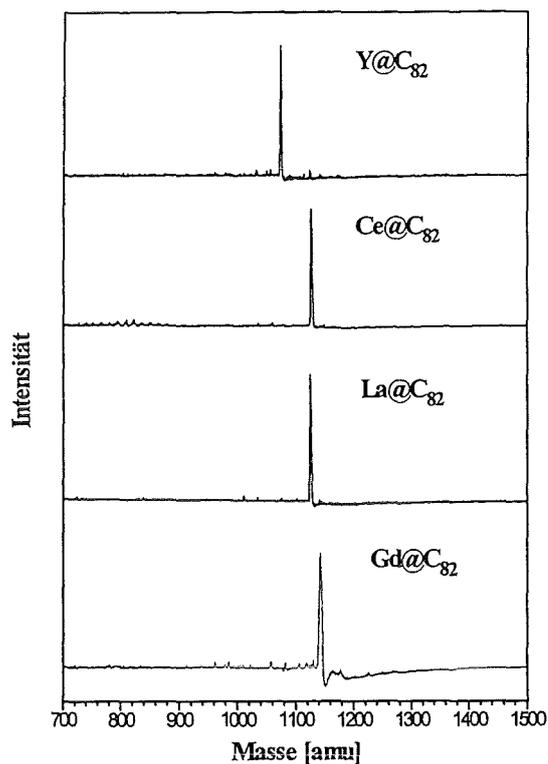


Abb. [14]: Massenspektroskopische Reinheitsanalyse der isolierten $M@C_{82}$.

3.2.2 Die Trennung höherer Fullerene

Aufgrund der außerordentlich hohen Selektivität der Pyren-Säule gegenüber fast allen Fulleren 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^{17,18}.

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

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

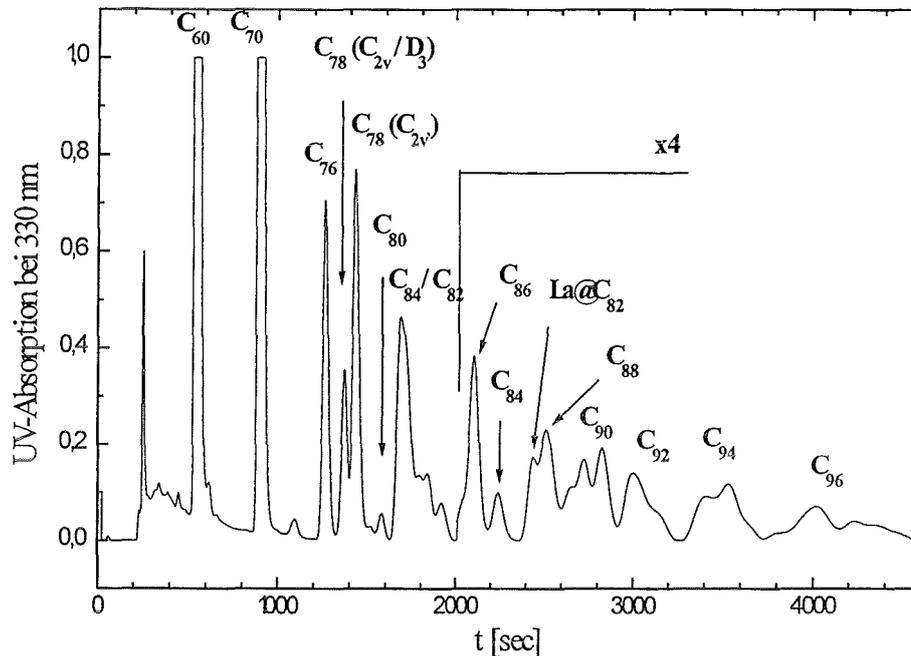


Abb. [15]: Hochauflösendes Chromatogramm eines Fulleren-Extraktes auf einer präparativen Pyren-Säule (Flußrate: 18 ml/min Toluol, Aufgabenmenge: 3 mg, T = 20°C); C₆₀ und C₇₀ übersteigen den Darstellungsbereich; vor C₈₆ wurde die Detektor-Empfindlichkeit um einen Faktor 4 verstärkt; die Zuordnungen der einzelnen Peaks beruhen auf massenspektroskopischen Analysen.

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

C _N	Isomere [#]	Menge ^b
C ₆₀	I _h	präparativ
C ₇₀	D _{5h}	//
C ₇₆	D ₂	//
C ₇₈	(C _{2v} , D ₃); (C _{2v})'	//
C ₈₀	I (D ₂ ?)	analytisch
C ₈₂ /C ₈₄	(C ₂ ?)/ (D ₂ , D _{2d} , D ₂)	präparativ
C ₈₄	II	analytisch
C ₈₆	C ₂ , C ₂	präparativ
C ₈₈	I, II(C ₂ ?)	//
C ₉₀	C ₂ , C ₁ , C ₂	analytisch
C ₉₂	I, II	//
C ₉₄	I, II, III	//
C ₉₆	I, II, III, IV	//

[#]: Die Symmetriegruppen der einzelnen Isomere wurde bis auf die der C₇₈-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.

^b: 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 können¹⁹. 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])²⁰.

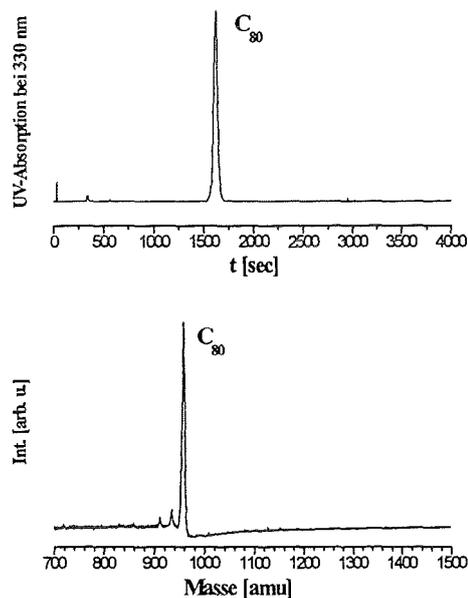


Abb. [16]: Chromatographische (oben) und massenspektroskopische (unten) Reinheitsanalyse von C_{80} (s. Text).

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

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

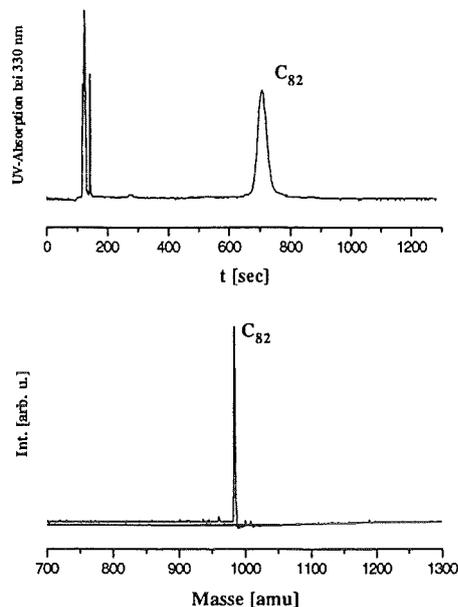


Abb. [17]: Chromatographische (oben) und massenspektroskopische (unten) Reinheitsanalyse von C₈₂ (s. Text).

3.3 Der Extinktionskoeffizient von La@C₈₂

Quantitative Angaben über die Mengen endohedraler Fullerene 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 verbunden²¹. Quantitative Angaben über die Ausbeuten endohedraler Fullerene, die auf einer direkten Mengenbestimmung durch Wiegen beruhen, wurden bisher noch nicht veröffentlicht!

Eine einfache Methode, die geringen Mengen endohedraler Fullerene 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

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

Proportionalitätskonstante, Extinktionskoeffizient ϵ_λ genannt, eine materialspezifische Größe ist, die die Stärke der Dipolübergänge bei der gewählten Wellenlänge berücksichtigt. Ist ϵ_λ 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 ϵ_λ von La@C₈₂ für diese Wellenlänge relativ zu ϵ_{330} von C₆₀ bestimmt. Bisher publizierte Extinktionskoeffizienten von Fullerenen sind in Tab.[4] zusammengestellt.

Tab.[4]: Extinktionskoeffizienten von undotierten Fullerenen:

	ϵ_λ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ [nm]	Ref.
C ₆₀	51000	329	[88]
C ₇₀	24000	330	[89]
C ₇₆	28150	331	[67]
C ₇₈ (C _{2v})	42700	330	[66]

Zur Bestimmung von ϵ_{330} (La@C₈₂) wurde zunächst eine C₆₀- (99,9%), eine C₇₀- (99,7%) und eine La@C₈₂-Probe (96%), die zuvor in einem Ofen bei 300°C unter Vakuum (10⁻⁵ mbar) von Lösemittelresten befreit wurden, eingewogen (s. Tab.[5]). Da die Menge der La@C₈₂-Probe nur ca. 1 mg betrug wurde zur Ermittlung des Einwaagefehlers eine C₇₀-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 ϵ_{330} (C₆₀) hierbei für C₇₀ und La@C₈₂ ergeben, sind in Tab.[5] gezeigt. ϵ_{330} (C₇₀) 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 ϵ_{330} (La@C₈₂) beträgt somit ebenfalls $\pm 8\%$.

Tab.[5]: Experimentell bestimmte Werte für ϵ_λ von C₇₀ und La@C₈₂ bei 330 nm:

	m [mg]	Fläche [arb. u.]	ϵ_λ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
C ₆₀	20 \pm 1%	4499 \pm 0,5%	51000
C ₇₀	1 \pm 8%	114,75 \pm 0,5%	26015 \pm 8%
La@C ₈₂	1 \pm 8%	51,17 \pm 0,5%	11600 \pm 8%

4 Die katalytische Bildung von La@C₈₂

4.1 Die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Elektrodenzusammensetzung

Bei dem Versuch, die Hetero-Fullerene C₅₉B und C₅₈B₂ 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 CS₂, das aus dem Abbrand einer B₄C-dotierten Graphit-Elektrode gewonnen wurde, zeigten zwar keine Fullerene die B enthalten²², dafür aber Kupfer-Kohlenstoff-Verbindungen²³, die zuvor bei der Graphitverdampfung ohne B nicht beobachtet wurden²⁴.

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@C₈₂ ein wesentlicher Fortschritt gelungen.

²²Diese sollten im Falle von C₅₉B aufgrund des ungepaarten π -Elektrons infolge der B-Dotierung und des Kernspins von B ($I = 3$ und $I = 3/2$ für B¹⁰ bzw. B¹¹ mit einer Isotopenhäufigkeit von 19,78% bzw. 80,22%) ein charakteristisches ESR-Signal liefern.

²³Das 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 Cu⁶³ und Cu⁶⁵ 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.

²⁴Das 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@C₈₂ und höherer Fullerenen wurden Graphit-Elektroden mit Zusätzen verschiedener B-Verbindungen (B₂O₃, B, B₄C, BN und LaB₆) durchgeführt. Unabhängig von den Chemikalien lag dabei das Optimum der La@C₈₂-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 Fullerengemische wurden dann gewogen, in Xylol wieder aufgenommen (5mg/ml) und chromatographisch analysiert (s.Abb.[18, 19]).

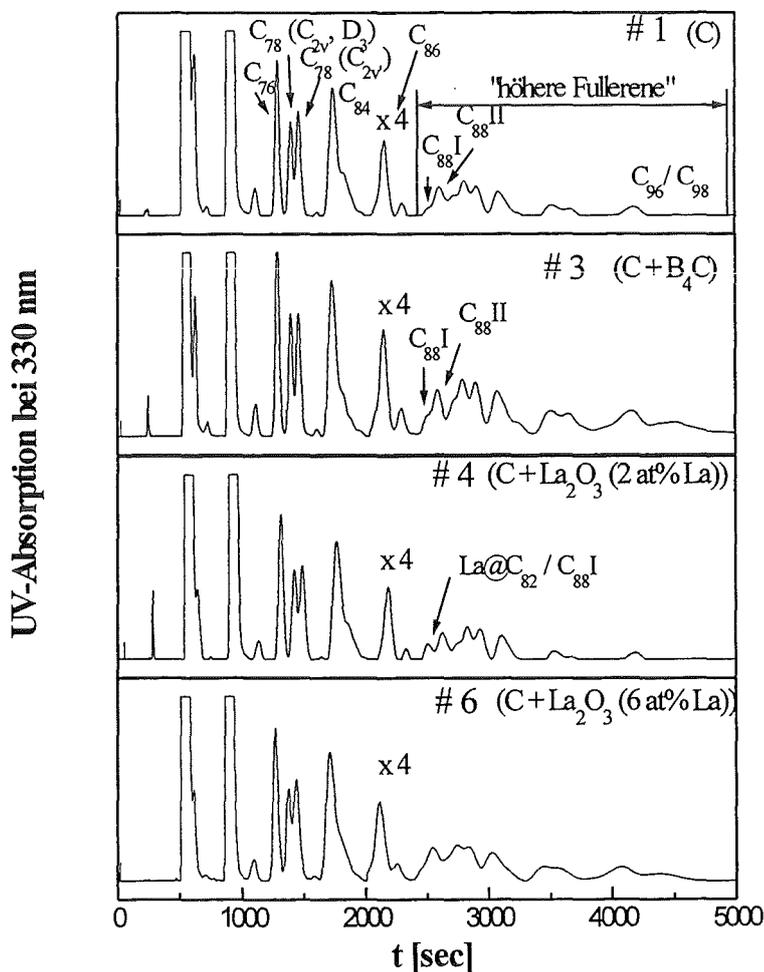


Abb. [18]: Chromatographische Analyse von Fullerengemischen (#1, #3, #4 u. #6) aus verschiedenen Abbränden (s. Tab.[6]); Säule: Cosmosil Buckyprep, Eluent: 18 ml/min Toluol, Aufgabenmenge: 3 ml (15 mg); die Detektorempfindlichkeit ist bei allen Spektren gleich und wurde ab C₈₆ um einen Faktor 4 verstärkt; alle Fullerene ab La@C₈₂/C₈₈I werden im Text als "höhere Fullerene" bezeichnet.

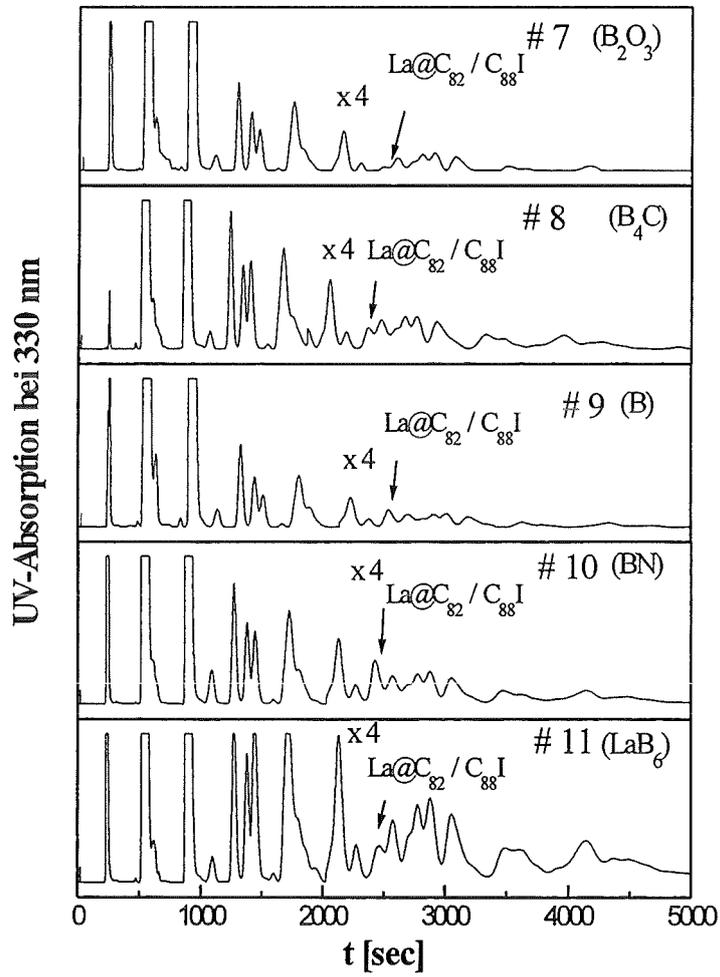


Abb. [19]: Chromatographische Analyse von Fulleregemischen (#7 - #11), die aus Abbränden von La₂O₃-präparierten Graphit-Elektroden mit verschiedenen B-Zusätzen hergestellt wurden (s. Tab.[6]); Analyse-Bedingungen: s. Abb.[18].

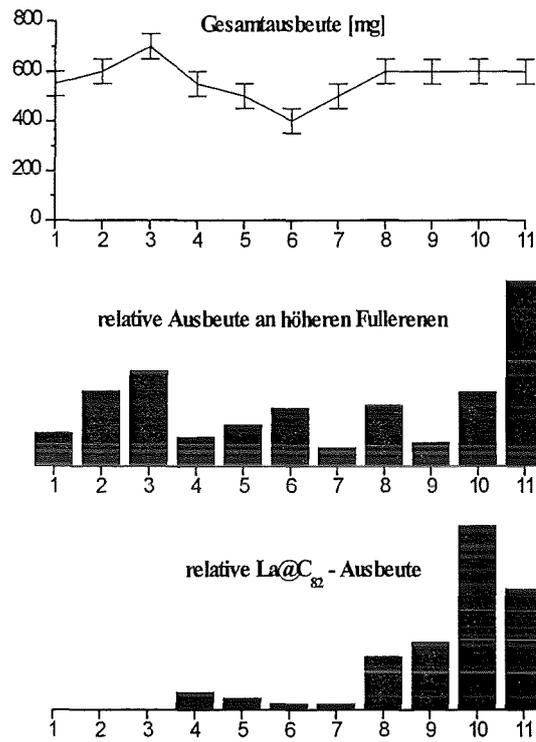


Abb.[20]: Gesamtausbeute (oben) und relative Ausbeuten an höheren Fullerenen (Mitte) und La@C₈₂ (unten) in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung (#1 - #11; s. Tab.[6]).

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 ₂ O ₃
# 3	0	-	2	B ₄ C
# 4	2	La ₂ O ₃	0	-
# 5	4	La ₂ O ₃	0	-
# 6	6	La ₂ O ₃	0	-
# 7	4	La ₂ O ₃	2	B ₂ O ₃
# 8	4	La ₂ O ₃	2	B ₄ C
# 9	4	La ₂ O ₃	2	B
# 10	4	La ₂ O ₃	2	BN
# 11	4	LaB ₆	12	LaB ₆

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 B_2O_3 und B_4C) festgestellt. Die Beimischung von La_2O_3 (#4 - #6) zum Kohlenstoff ergibt ebenfalls eine leichte Zunahme des Gehaltes an höheren Fullerenen, wogegen die Kombination von La_2O_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 LaB_6/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 B_4C -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 LaB_6 zu beobachten (s. Abb.[19]), die die Bildung von C_{84} und C_{78} (C_{2v}') gegenüber C_{76} bzw. C_{78} (C_{2v} , D_3) favorisiert. Der Grund für eine solche IsomerenDominanz 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 C_{84} -Isomers, das beim Abbrand einer LaB_6 -dotierten Elektrode verstärkt entsteht, ist nicht genau bekannt. Deshalb ist auch eine Suche nach Grundbausteinen, die dieses Isomer und C_{78} (C_{2v}') gemeinsam hat, und die bei C_{76} (D_2) und C_{78} (C_{2v} , 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@C₈₂-Ausbeute in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung ist in Abb.[20] (unten) die Fläche des La@C₈₂-Peaks, die aus den jeweiligen Chromatogrammen bestimmt wurde, dargestellt. Wie aus den Chromatogrammen der Fulleren-Extrakte (#1 u. #3 Abb.[18]) ersichtlich ist, besitzt C₈₈ zwei Isomere, von denen das erste unter den dargestellten Chromatographiebedingungen fast zeitgleich mit La@C₈₂ eluiert²⁵. Da das Verhältnis der beiden C₈₈-Isomere (C₈₈ I : C₈₈ 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 La₂O₃ nicht sonderlich beeinflusst wird, wurde bei der Flächenbestimmung des La@C₈₂-Peaks das C₈₈I-Isomer immer mit 20% der Fläche von C₈₈ II berücksichtigt.

Beim Abbrand von Graphitstäben, die nur mit La₂O₃ dotiert sind, stellt man mit zunehmendem La₂O₃-Gehalt eine Abnahme der La@C₈₂-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 O₂-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 La₂O₃-präparierten Graphitstäbe zusätzlich mit ca. 2 at% B in Form von B₄C, B, BN und LaB₆ (#8 - #11), so nimmt die Ausbeute an La@C₈₂ drastisch zu. Bei der Verwendung von B₄C und B steigt die Ausbeute um mehr als das 5-fache und unter Verwendung von BN und LaB₆ sogar um mehr als das 10-fache! Im Gegensatz zu diesen B-Verbindungen verursacht B₂O₃ keine Ausbeutensteigerung, sondern eher eine Erniedrigung des La@C₈₂-Gehaltes. Dies wurde auch bei der Ausbeute an höheren Fullerenen (s. Abb.[20]) festgestellt. Vermutlich ist hierfür der im Vergleich zu Graphit (T_S = 4830 °C) relativ niedrige Siedepunkt von B₂O₃ (T_S = 1860 °C) die Ursache, der eine Koverdampfung weitgehend verhindert²⁶. Eine Steigerung des B-Gehaltes von 2 at% auf 4 at% brachte keine nennenswerte Änderung der Ausbeuten an La@C₈₂ 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 bekannt²⁷. Hierbei wird der amorphe Kohlenstoff durch die Diffusion von B-Atomen in einer Art Unordnungs-Ordnungs-Prozess schrittweise zu

²⁵Dieses erste C₈₈-Isomer (C₈₈I) 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@C₈₂ und C₈₈I auf einer Pyren-Säule gut möglich.

²⁶Auch 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.

²⁷Ausführliche 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 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 La@C_{82} und an höheren Fullerenen (Abb. [22]) wurde wieder die Fläche unter den entsprechenden Absorptions-Peaks der jeweiligen Chromatogramme bestimmt.

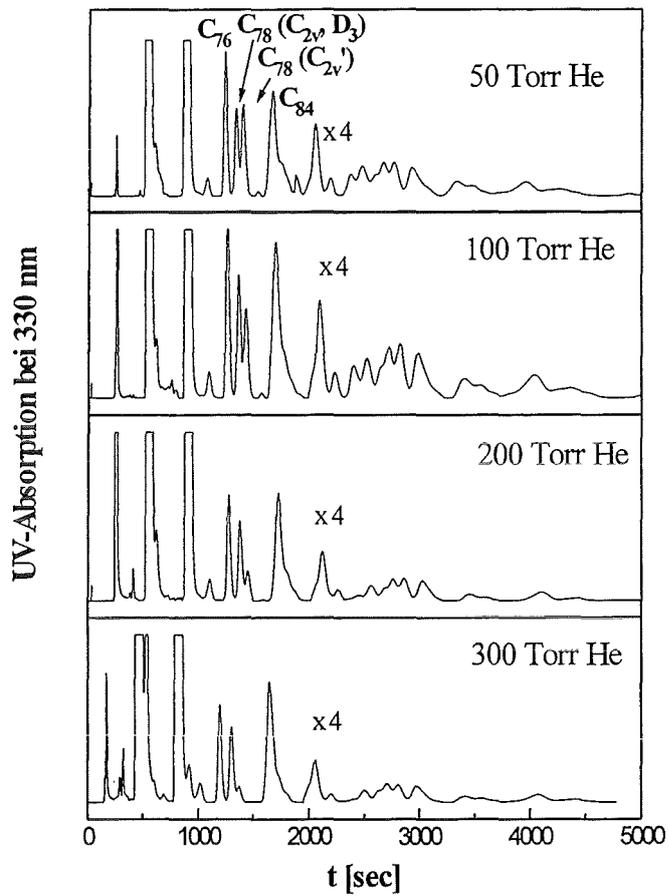


Abb.[21]: Chromatographische Analyse von Fullergemischen, die durch den Abbrand von Graphit-Elektroden (#8) unter verschiedenen He-Drücken im Lichtbogenofen hergestellt wurden; zu den Analyse-Bedingungen und zur Peak-Zuordnung: s. Abb.[18].

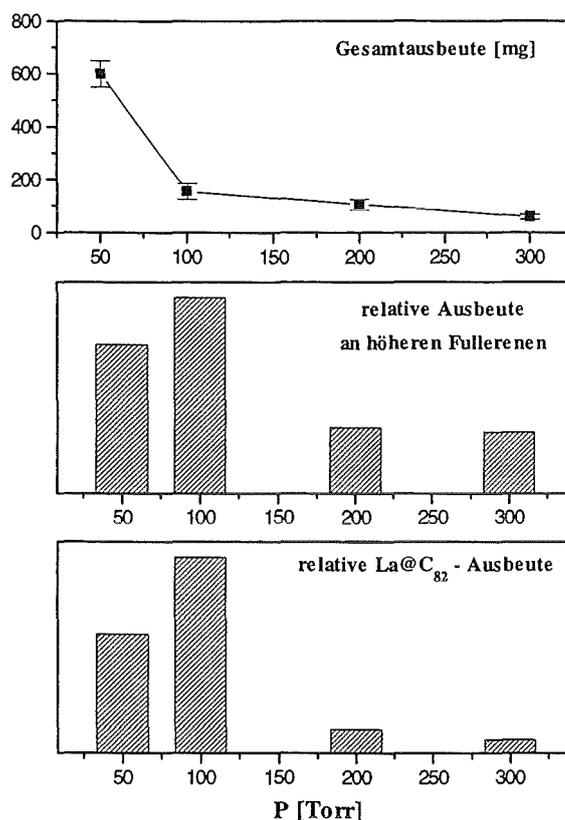


Abb.[22]: Die Gesamtausbeute und die relativen Ausbeuten an höheren Fullerenen und La@C₈₂ in Abhängigkeit vom He-Druck (s. Text).

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@C₈₂ und höheren Fullerenen ein Maximum bei 100 Torr. Auch der Bereich zwischen C₇₆ und C₈₆ in Abb. [21] weist maximale Ausbeuten auf. Auf die Druckabhängigkeit der Ausbeuten von C₇₈- und C₈₄-Isomeren hat Wakabayashi bereits hingewiesen [100] und ab ca. 200 Torr eine Abnahme des C₇₈- Isomerenverhältnisses (C_{2v'} : C_{2v}/D₃) feststellt. Dieses Verhalten kann ebenfalls in Abb.[21] beobachtet werden, wobei das C₇₈-Isomerenverhältnis von 1 : 1 bei 50 Torr auf ca. 1 : 4 bei 300 Torr abnimmt. Das Verhältnis der Peakhöhe von C₇₆ und C₈₄ zeigt ebenfalls eine starke Druckabhängigkeit. Hierbei kann mit zunehmendem Druck eine systematische Abnahme des Verhältnisses von C₇₆ : C₈₄ 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 abhängt²⁸.

Erwähnenswert ist weiterhin die starke Zunahme der Absorptions-Peaks im Chromatogramm zwischen C₆₀ und C₇₀ und zwischen C₇₀ und C₇₆ bei 300 Torr. Hierbei handelt es sich vermutlich um Oxide von C₆₀ und C₇₀. 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.

²⁸Aufgrund der wesentlich geringeren Gesamtausbeute an Fullerenen bei 100 Torr wurden für die Präparation von La@C₈₂ 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 π -Elektronen der Pyren-Gruppe mit denen des Fulleren herrührt. In diesem Falle ist ΔG proportional der Polarisierbarkeit α_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 α_1 die Polarisierbarkeit der stationären Phase (Pyren) und r der mittlere van der Waals-Abstand der Molekülzentren ist²⁹. I_1 und I_2 sind die Ionisierungspotentiale (IP) von Pyren und vom Analyt-Molekül³⁰.

Da bisher keine Messungen der Polarisierbarkeiten höherer Fullerene existieren, wurden diese von C₇₀ und C₈₄ (D_{2d}-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 ₆₀ (I _h) [#]	78.8	78.8	78.8
C ₇₀ (D _{5h})	91	91	97.5
C ₈₄ (D _{2d})	114	114	112

[#]: 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 π -Elektronen ist. Dies ist ebenso der Fall bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und konjugierten Polymeren [104].

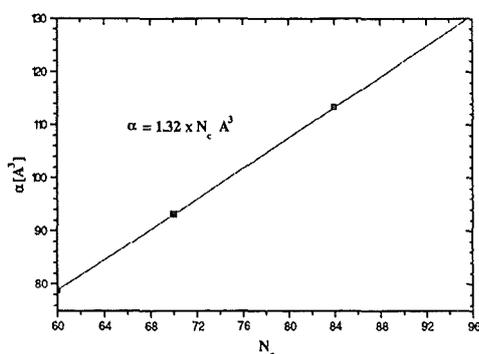


Abb.[23]: Polarisierbarkeiten höherer Fullerene.

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

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

²⁹Im 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.

³⁰In 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 C₉₆ [105]. Dies zeigt, daß kein signifikanter Einfluß von I₂ und r auf die relative Retention besteht. Die Abhängigkeit von diesen Größen ist daher nur sehr gering oder kompensiert sich³¹.

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

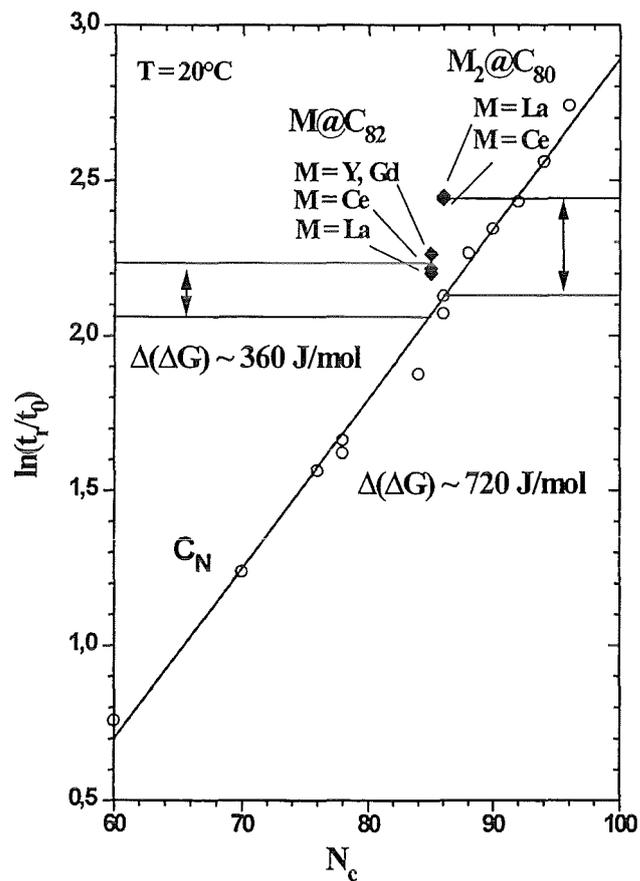


Abb.[24]: Die Retentionszeit t_R verschiedener Fullerene aufgetragen gegenüber deren effektiver Anzahl an Kohlenstoffatomen N_c (für $M@C_{82}$ und $M_2@C_{80}$ wurde ein trivalenter Zustand des Metall-Ions (M^{+3}) angenommen - s. Text); offene und geschlossene Symbole präsentieren jeweils undotierte 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 durchgeführt³². Geringe Abweichungen vom linearen Verlauf, die u. a. die Auftrennung be-

³¹Für undotierte Fullerene nimmt mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatomen (N_c) I₂ ab und r zu [35].

³²Diese betrug ca. 1/5 der maximalen Beladungskapazität.

stimmter Isomere ermöglichen (z. B. zwei C₇₈ und C₈₆ Isomere und mind. zwei C₉₀ 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_x@C_n

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

(I) Alle M@C₈₂ sind über N_c = 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@C₈₂ und La@C₈₂ 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@C₈₂ liefern ebenfalls Werte für das magnetische Moment, die mit einem trivalenten Zustand des Gd-Ions (Gd⁺³) konsistent sind [110].

(ii) UV-vis Spektren von M@C₈₂ (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@C₈₂ nahe.

(iii) Thermodynamische Berechnungen zeigen ebenfalls, daß bei Lanthaniden wie Ce und Gd ein trivalenter Zustand in einem M@C₈₂ Molekül favorisiert ist [112]. Ab initio Rechnungen an M@C₈₂ (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@C₈₂ sind in Abb.[24] ebenfalls die Retentionszeiten zweier M₂@C₈₀ (M = Ce und La) eingetragen. Diese wurden über N_c = 86 aufgetragen mit der Annahme, daß diese Spezies 86 π-Elektronen besitzen. Grund zu einer solchen Annahme geben folgende Punkte:

(i) Oberflächen-Stoßexperimente mit La₂@C₈₀⁻ lassen Deutungen über dessen Struktur zu. Die Ergebnisse dieser Versuche sind konsistent mit einer Molekülstruktur, die der eines C₈₀ (I_h)-Fullerenes mit 6 zusätzlichen Elektronen, delokalisiert über den gesamten

Fulleren-Käfig ($(\text{La}^{+3})_2@\text{C}_{80}^{-6}$), entspricht. Beide Metall-Ionen wären hierbei in einem trivalenten Zustand, wie es auch bei $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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 $\text{M}_2@\text{C}_n$ ist nicht ungewöhnlich; z.B. zeigen ab-initio Rechnungen von Nagase et al., daß $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ in der Tat formal als $(\text{Sc}^{+2})_2(\text{C}_{84}^{-4})$ beschrieben werden kann (4 zusätzliche, gleichmäßig auf einen C_{84} -Käfig verteilte Elektronen) [116]. Die zyklische Voltametrie an $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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 $\text{M}@\text{C}_{82}$ nur sehr leicht voneinander differieren, aber deutlich kürzer sind als die der $\text{M}_2@\text{C}_{80}$. Am auffallensten ist die Tatsache, daß alle $\text{M}_x@\text{C}_n$ 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 $\text{M}_x@\text{C}_n$ 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 $\text{M}@\text{C}_{82}$ 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 ΔG° beträgt. Dies bedeutet, daß ΔG° nur leicht von diesem zusätzlichen Retentionsmechanismus beeinflusst wird.

Im Falle der $\text{M}_2@\text{C}_{80}$ ($\text{M} = \text{La}$ und 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 $\text{M}@\text{C}_{82}$. Geht man von der Annahme aus, daß bei $\text{M}_2@\text{C}_{80}$ die Metall-Kationen diametral innerhalb eines symmetrischen Käfigs orientiert sind, so sollten diese Fullerene an sich apolar sein³³. 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 $\text{M}_2@\text{C}_{80}$ sehr weit von einer Pyren-Gruppe entfernt befindet ($R \gg r_{dd}$), so

³³Dies 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 ($R = R_{\min}$)³⁴ 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 α_1 bzw. α_2 die Polarisierbarkeit und μ_1 bzw. μ_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 Polarisierbarkeit³⁵ ist danach proportional dem Quadrat des Dipolmomentes μ_2 des dotierten Fullerenes, wie die Gleichungen (5.4a und 5.4b) zeigen³⁶:

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

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

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

aus den Gln. (5.4a und 5.4 b) ergibt sich für μ_2 :

³⁴Nach 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.

³⁵Die Polarisierbarkeit wird durch die Anzahl der π -Elektronen (s.Abb.[23]) als bestimmt betrachtet.

³⁶Um die Gleichungen nach μ_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 $M_x@C_n$ #.

	μ [D]
La@C ₈₂	4.3
Ce@C ₈₂	4.6
Gd@C ₈₂	5.2
Y@C ₈₂	5.2
La ₂ @C ₈₀	4.5
Ce ₂ @C ₈₀	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.

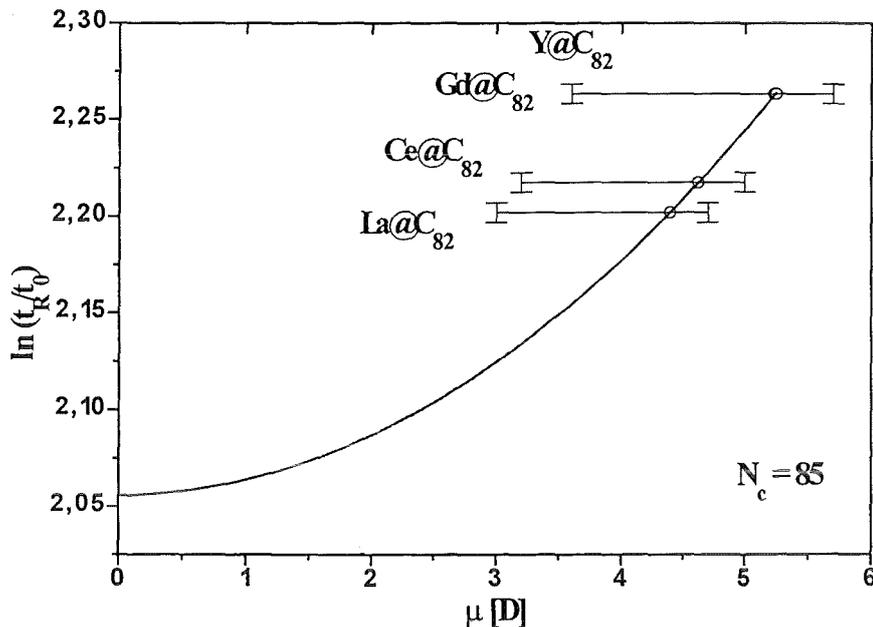


Abb. [25]: Retentionszeit t_R^* verschiedener $M@C_{82}$ bei 20°C in Abhängigkeit des Dipolmomentes μ ; die durchgezogene Linie dient zur Führung des Auges.

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_{78} , C_{84} und C_{86} 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_{82} -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_{82} -Isomere konnten nicht festgestellt werden. Da man jedoch die Annahme berücksichtigen muß, daß ein dotiertes C_{82} -Fulleren nicht unbedingt das gleiche Käfigisomer besitzt wie ein undotiertes³⁷, und nicht auszuschließen ist, daß weitere C_{82} -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

³⁷Schwingungsspektroskopische 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 C₇₈ und C₈₆, 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 M₂@C₈₀. Hier müßte dann der strukturelle Einfluß doppelt so groß sein, und dies bei einem Fullerenkäfig (C₈₀), der kleiner ist als der des C₈₂³⁸.

Inwiefern bei den theoretischen Abschätzungen der Dipolmomente von M_x@C_n 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@C₈₂ scheint zunächst aufgrund des relativ großen Fehlers wenig sinnvoll. Trotzdem ist die Annahme, daß La@C₈₂ und Ce@C₈₂ ein etwas kleineres Dipolmoment besitzen als Y@C₈₂ und Gd@C₈₂, begründet. Betrachtet man sich die Ionenradien der trivalenten Metalle, so stellt man fest, daß sie für La⁺³ und Ce⁺³ größer sind, als für Y⁺³ und Gd⁺³. Damit sollten sich Y⁺³ und Gd⁺³ weiter aus dem Zentrum zur Käfigwand verschieben als La⁺³ und Ce⁺³. 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@C₈₂ 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_x@C_n 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@C₈₂ auf. Der Beitrag zur Änderung der freien Gibbsschen Energie erweitert sich folglich um einen Term [101]:

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

³⁸Strukturelle Einflüsse auf das Retentionsverhalten nehmen in der Regel nur mit zunehmender Käfiggröße zu (s. C₇₈ und C₈₆ 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 $M@C_{82}$ zwischen 600 und 800 J/mol. Dieser Wert wurde direkt aus Chromatogrammen bestimmt, indem die Retentionszeit von $Y@C_{82}$ (t_R^*) und von "C₈₅" (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 $M@C_{82}$ zu quantifizieren, wurde der zusätzliche Retentionsbeitrag $\Delta(\Delta G)$, der sich bei $M@C_{82}$ ergibt, in Abhängigkeit des mittleren van der Waals-Abstandes der Molekülzentren für zwei Fälle aus Gl. (5.6b) berechnet:

- (i) $La@C_{82}$ auf einer apolaren Phase (Pyren-Säule (PYE)) (s. Abb. [26] oben);
- (ii) $La@C_{82}$ 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 $La@C_{82}$, Pyren und TDNP.

	$\alpha [A^3]^\S$	$\mu [D]^\#$
$La@C_{82}$	112	4.3
Pyren	19	0
TDNP	21	8.4

§: Für die Polarisierbarkeit von $La@C_{82}$ wurde die eines pseudo "C₈₅" ($\alpha = 1.32 \times 85 A^3$) angenommen; für Pyren ergibt sie sich ebenfalls näherungsweise aus der Anzahl der π -Elektronen und für TDNP wurde näherungsweise die 3-fache Polarisierbarkeit von Benzol angenommen, da die gesamte Struktur 3 solcher Gruppen besitzt.

#: Hier wurde das aus Gl. (5.5) bestimmte Dipolmoment für $La@C_{82}$ benutzt; für TDNP wurde ein etwas kleineres Dipolmoment angenommen als das von $m-C_6H_4ClNO_2$ (2.8 D) und ebenfalls mit 3 multipliziert.

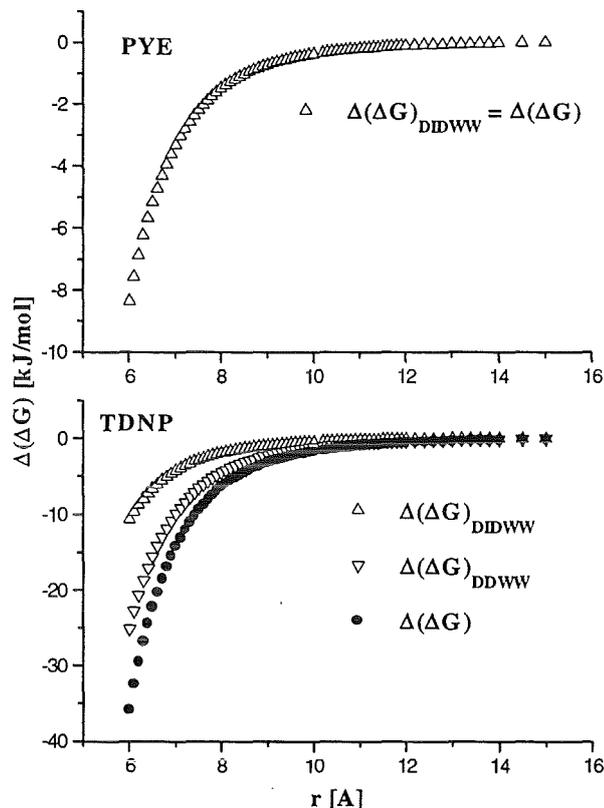


Abb. [26]: Die zusätzliche molekulare Wechselwirkungsenergie von La@C_{82} mit einer apolaren Pyren- (oben) und einer polaren TDNP-Gruppe (unten), (s. Text).

An dieser Stelle sei nochmals betont, daß $\Delta(\Delta G)$ in Abb.[26] nur den Teil der Wechselwirkungsenergie beinhaltet, der auf dem Dipolmoment der 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 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 M@C_{82} , (t^*_{R1}/t^*_{R2}), der gleichen Polarisierbarkeit α nimmt mit zunehmender Polarität der Säule zu. Dies ermöglicht unter anderem eine Auftrennung zweier 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 La@C_{82} auf der

BC I-Säule eine wesentlich größere relative Retention bzgl. undotierter Fullereene besitzt und daher erst nach C₉₀ eluiert, wogegen auf der Pyren-Säule das Eluieren bereits nach C₈₆ festgestellt werden kann.

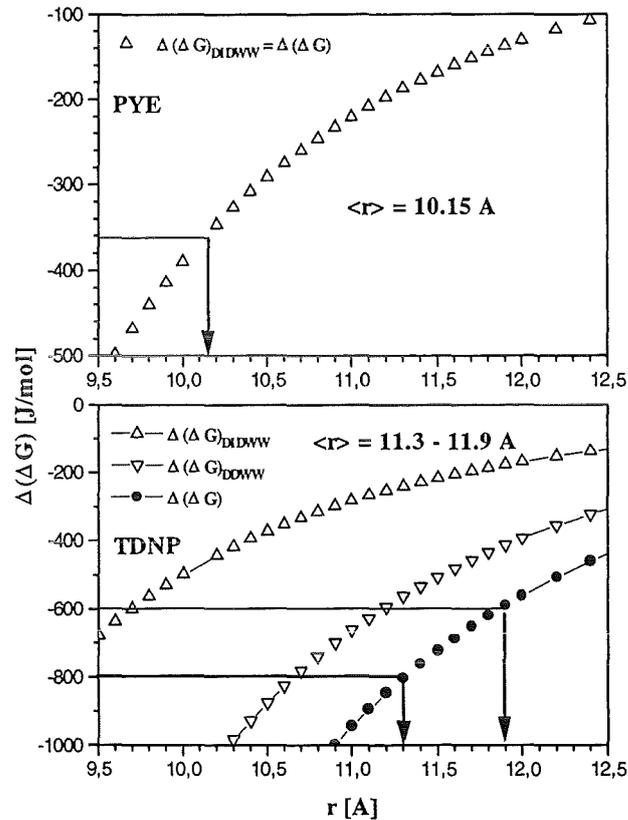


Abb.[27]: Ausschnitt der relevanten Energiebereiche aus Abb.[26] zur Bestimmung von $\langle r \rangle$; La@C₈₂ auf PYE-Phase: oben; La@C₈₂ auf TDNP-Phase: unten.

Mit dem experimentell bestimmten Wert $\Delta(\Delta G) = 360$ J/mol für La@C₈₂ 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 Fullereens 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 beträgt³⁹, 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@C₈₂ 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.

³⁹ 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 Fullereens - 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@C82.

6 Dipolmomente endohedraaler Fullerene M@C₈₂

6.1 Einführung

Zahlreiche Experimente an endohedralen Metallofullerenen der Form M@C₈₂ 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@C₈₂, 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@C₈₂, 1,1 - 2,6 D für Y@C₈₂ [119] und 3 - 4 D für La@C₈₂ [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@C₈₂ kürzlich mit Rechnungen zur Moleküldynamik von Andreoni et al. untersucht wurde [125]. Experimentelle Werte der Dipolmomente von M@C₈₂ 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 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* ϵ) mittels kapazitiver Meßmethoden und zum anderen bei Frequenzen im optischen Bereich (*dynamische DK* ϵ) 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 La@C_{82} in dem apolaren Lösemittel CS_2 zu bestimmen.

6.2 Die Bestimmung des Dipolmomentes von 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_μ) - auch Orientierungspolarisation genannt:

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

Der Zusammenhang zwischen der molaren Polarisation, der statischen DK ϵ und den mikroskopischen Größen α (Polarisierbarkeit) und μ (Dipolmoment) eines Moleküls, wird durch die Gleichung von Debye und Langevin geliefert⁴⁰:

⁴⁰Eine 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
 ε₀ = Feldkonstante

k = Stefan Boltzmann Konstante
 T = absolute Temperatur
 α_e = elektronische Polarisierbarkeit
 α_a = atomare Polarisierbarkeit

Da permanente Dipole nur bis zu einer Frequenz von ca. 10¹² Hz dem elektrischen Feld folgen können, wird bei der optischen Bestimmung der molaren Polarisation (f > 10¹⁴ Hz), auch molare Refraktion (R_M) 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_D-Linie (589 nm) gemessen wird.

Bei der Mischung zweier Flüssigkeiten ergibt sich P_M und R_M 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 X₁ und X₂ 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 ε , n , M und ρ die statische DK, der Brechungsindex, die molare Masse und die spezifische Dichte der Mischung, ε_1 , n_1 , M_1 und ρ_1 die entsprechenden Größen des reinen apolaren Lösemittels und α_a , α_e und μ 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 μ aus Messungen von ε und n bestimmt werden.

Oftmals greift man auch zur Berechnung von μ 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 ε 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 α_a üblicherweise nur max. 1/10 der elektronischen Polarisierbarkeit α_e beträgt [135] und bei polaren Molekülen mit Dipolmomenten größer als 1 D der Beitrag $\mu^2/3kT$ wesentlich größer ist als α_e [136], wird zur Vereinfachung im folgenden α_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 μ^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 μ 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 μ 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 ε 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 ε 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@C₈₂ in CS₂ wurde deshalb ein Plattenkondensator konzipiert, dessen Volumenzwischen den Platten ca. 500 μ 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@C₈₂ auf 1 ml CS₂) 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 CS₂ geeicht. Dazu wurde mit Hilfe einer µl-Spritze das Einspritzvolumen an CS₂ zwischen den Platten schrittweise um ein Teilvervolumen x₁ von 50 µl erhöht und die sich ergebende Kapazität abgelesen⁴¹. Die Gesamtkapazität C des Kondensators, die sich aus einem konstanten Kapazitätsbeitrag K, herührend von Kabel, Plattenmaterial und Streustrahlung und der Kapazität C₀, 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 C₀ (C₀ ~ 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_x) bei gleicher Plattenkonstellation durch, so läßt sich aus dem Verhältnis beider Steigungen ε_x folgendermaßen bestimmen:

⁴¹Aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes von CS₂ war darauf zu achten, daß die Meßwertablesung schnell durchgeführt wurde; die Abdampftrate von CS₂ 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@C₈₂ in CS₂ wurde die Kapazität C wegen der geringen Menge nur für ein Einspritzvolumen von 300 µl bestimmt. Die DK ε_x 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@C₈₂ in CS₂ für 3 verschiedene Molenbrüche X₂ bestimmt. Durch die beschränkte Löslichkeit von La@C₈₂ in CS₂ (max. ca. 5 mg/ml) waren nur Molenbrüche < 4 x 10⁻⁴ realisierbar. Andererseits war bei X₂ < 10⁻⁵ keine Änderung der Kapazität mehr erkennbar, so daß der gesamte mögliche Konzentrationsbereich stark eingeschränkt war. Zur Präparation dieser Lösungen wurde die Menge von La@C₈₂ 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 CS₂ (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 CS₂ benutzt, das zuvor in einem Glaskolben abgefüllt und unter exakt gleichen Bedingungen gehalten wurde wie die La@C₈₂-Lösungen.

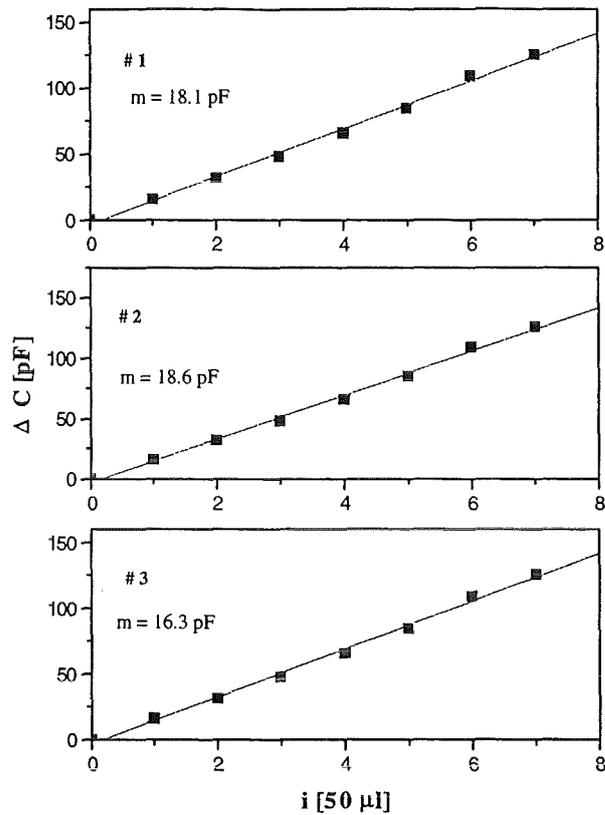


Abb. [28]: Eichgeraden des Kondensators für die Messungen #1 - #3 zur Bestimmung von ϵ_x ; $\Delta m/m = 1,5\%$.

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

Tab. [10]: Meßdaten, die zur Berechnung von ϵ_x nach Gl. (6.14) für die verschiedenen Molenbrüche X_2 benutzt wurden[#]:

Messung	m [pF]	$\pm 1,5\%$	ΔC [pF]	± 0.4 pF	ϵ_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

[#]: 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 ϵ darstellt.

6.2.2 Refraktometrie

Die Bestimmung des Brechungsindex n von La@C₈₂ in CS₂ wurde mit einem kommerziellen Abbe-Refraktometer bei 20°C durchgeführt (Na_D-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@C₈₂ in CS₂ 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.

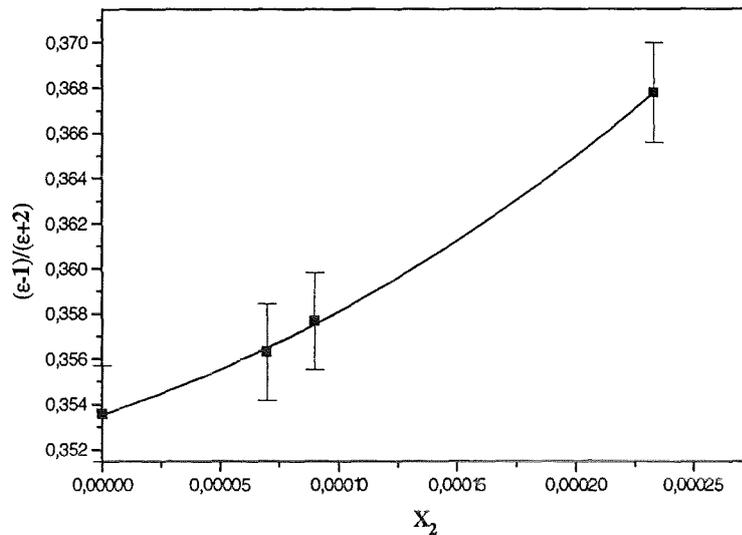


Abb.[29]: $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ von La@C₈₂/ CS₂ in Abhängigkeit des Molenbruches X_2 von La@C₈₂ bei 20°C; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

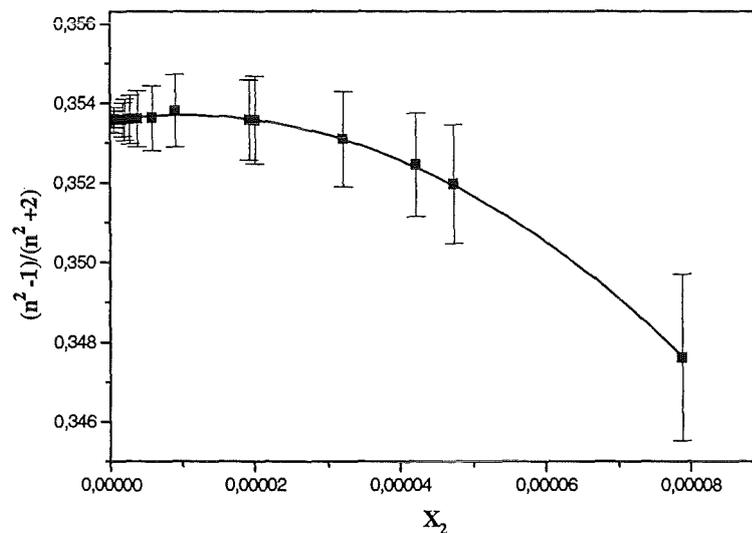


Abb.[30]: $(n^2-1)/(n^2+2)$ von La@C₈₂/ CS₂ in Abhängigkeit des Molenbruches X_2 von La@C₈₂ bei 20°C; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

Zur Ermittlung des systematischen Fehlers, der bei dieser Art Auswertung entsteht, wurde eine Referenzmessung an Nitrobenzol ((C₆H₅)NO₂) in CS₂ unter identischen Bedingungen durchgeführt (s. Abbildungen [31 u. 32]). Das Dipolmoment von (C₆H₅)NO₂ (3,66 D in CS₂ und 4,25 D in der Gasphase - s. Ref.[140]) ist in der gleichen

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

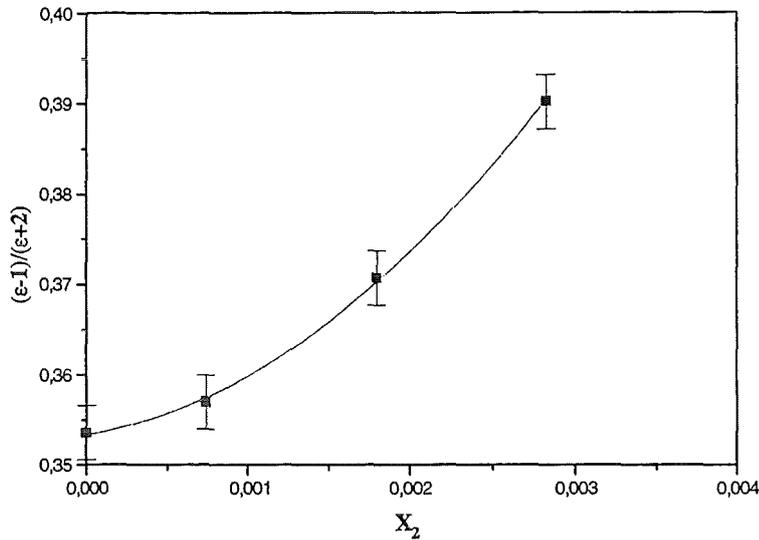


Abb.[31]: $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2 / \text{CS}_2$ in Abhängigkeit des Molenbruches X_2 von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ bei 20°C ; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

Hierbei beachte man, daß aufgrund der guten Löslichkeit von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ in CS_2 auch Messungen bei wesentlich höheren Konzentrationen möglich waren als bei La@C_{82} .

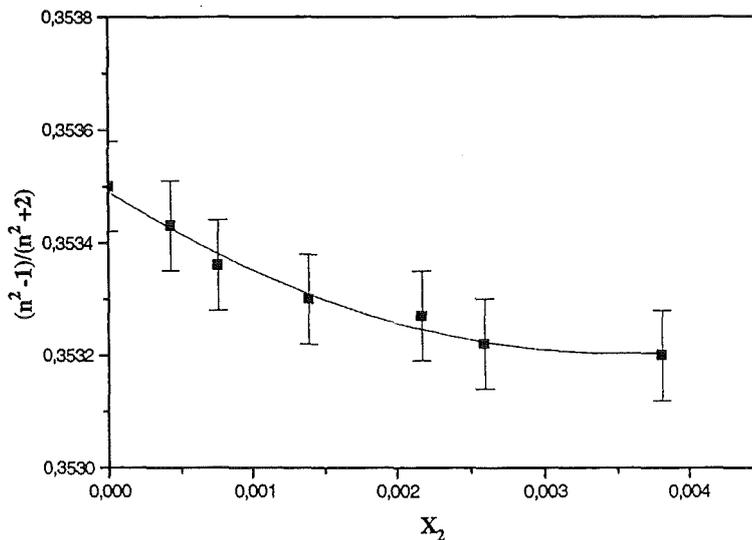


Abb.[32]: $(n^2-1)/(n^2+2)$ von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2 / \text{CS}_2$ in Abhängigkeit des Molenbruches X_2 von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ bei 20°C ; Symbole: Experimentelle Meßwerte; Kurve: Anpassung eines Polynom 2. Grades an die Meßdaten.

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 μ_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 CS_2 ergeben sich daraus die in Tab.[11] aufgeführten Werte für 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 La@C_{82} und $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ in CS_2 .

	A	B	μ [D]
La@C_{82}	33 ± 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 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" 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 μ_{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 μ_{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 ϵ 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.

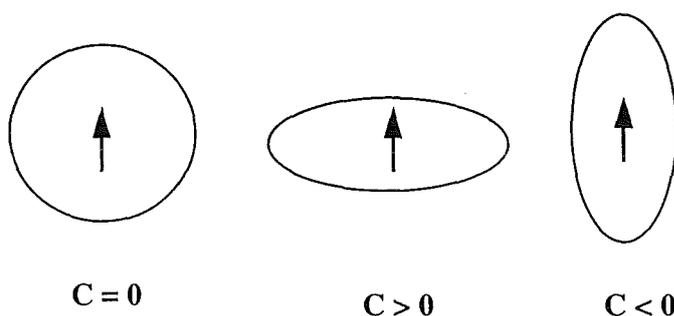


Abb.[33]: Molekül-Geometrien mit verschiedenen Achsenverhältnissen, die, je nach Orientierung des Dipols, zu verschiedenen Solvat-Effekten führen.

Da La@C₈₂ im Vergleich zu (C₆H₅)NO₂ 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 (C₆H₅)NO₂.

Die Stärke der Dipolinduktion ist weiterhin wesentlich von der Polarisierbarkeit des Lösemittels abhängig. Daher treten Solvat-Effekte mit zunehmender Größe der statischen DK ϵ des Lösemittels immer stärker auf. Dies wird durch den zweiten Faktor in Gl.(6.16), $(\epsilon-1)/\epsilon$, berücksichtigt⁴². Für (C₆H₅)NO₂ 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 CS₂ ($\epsilon = 2,641$) von 3,66 D ($\Delta\mu = -13,5\%$) - s. Ref.[140].

Der Solvat-Effekt bei La@C₈₂ in CS₂ 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@C₈₂ 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@C₈₂-Fullerene bestätigt.

Tab. [12]: Dipolmomente endohedraler Fullerene M@C₈₂[#]:

M	μ [D]
La	4,3
Ce	4,6
Y	5,2
Gd	5,2

[#]: Aus Retentionszeit-Studien ermittelt.

Neben den Nitro-Verbindungen, die Dipolmomente bis zu 6 D besitzen können [147], stellen die innendotierten Fullerene M@C₈₂ 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.

⁴²Zur Reduktion von Solvat-Effekten sind daher Lösemittel mit niedrigen DK's zu bevorzugen. Bei den DK-Messung von La@C₈₂ war allerdings keine andere Auswahl des Lösemittels möglich, da die erforderlichen Konzentrationen hierzu nur in CS₂ hergestellt werden konnten. Bei anderen Lösemittel wie beispielsweise Benzol ist die Löslichkeit zu gering.

Theoretische Rechnungen ergeben, daß bei einem Abstand des La^{+3} - Ions zu den nächst benachbarten Kohlenstoffatomen von 2,56 Å 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 (La^{+3}_6) mit einem benachbarten Kohlenstoff-Hexagon sprechen (s. S. 87). Der im Vergleich zu La^{+3}_6 (1,03 Å) kleinere Ionenradius von Ce^{+3}_6 (1,01 Å), Y^{+3}_6 (0,9 Å) und Gd^{+3}_6 (0,94 Å) [148] erklärt die Zunahme der Dipolmomente für diese Fullerene (s. Abb. [34]).

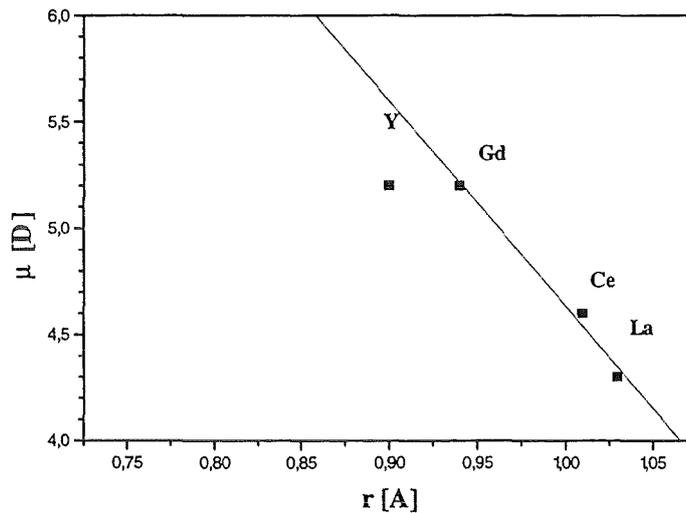


Abb. [34]: Dipolmoment von M@C_{82} ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$ und Y) vs. Ionenradiuses von M^{+3}_6 .

Das Dipolmoment von Y@C_{82} sollte wegen des kleineren Ionenradiuses größer sein als das von 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 Sc_3 in C_{82} ($\text{Sc}_3\text{@C}_{82}$) von Loosdreht et al. beobachtet [149] und für La@C_{82} von Andreoni et al. diskutiert wird [125], im wesentlichen widersprechen. Intensive Untersuchungen der Elektronenspin-Relaxationsprozesse an La@C_{82} sprechen ebenfalls für eine feste Lokalisierung des La^{+3} -Ions an der Innenseite des Kohlenstoff-Käfigs [122,150] (s. dazu auch Kap. 7.1).

7 Die Charakterisierung endohedralearer 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 Anfang 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-Signal⁴³ 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 (τ_r) des Moleküls im Lösemittel [150]. Bei niedrigen Temperaturen (~ 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 (~ 280 K) von der Spin-Rotations-Wechselwirkung⁴⁴ dominiert.

Weiterhin beobachtet man, daß τ_r für $La@C_{82}$ in Toluol und CS_2 verschieden und erheblich geringer ist als der Wert, der nach dem Stokes-Einstein Modell⁴⁵ vorhergesagt wird. Dies bedeutet, daß eine starke Anbindung des Moleküls an das Lösemittel stattfindet, was eine Art behinderte Rotation des Moleküls im Lösemittel verursacht.

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

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

⁴⁵Nach diesem Modell ist τ_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_{82} 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^{+3} 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_2 u. Dekalin) zeigt klar, daß τ_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_3 in C_{82} ($\text{Sc}_3@C_{82}$) beobachtet wird (Aktivierungsenergie $E_a = 28 \text{ meV}$ bei 200 K ($\tau_r = 5 \text{ ps}$)) [149, 159]. Neuere NMR (Nuclear Magnetic Resonance)-Untersuchungen von Achiba et al. zeigen ebenfalls ein thermisch aktiviertes Hüpfen des Metalldimers Sc_2 in C_{84} ($\text{Sc}_2@C_{84}$), jedoch mit einer erheblich höheren Aktivierungsenergie (bei 400 K liegt τ_r im ms-Bereich) [160]. Die Tatsache, daß man bei den ESR-Untersuchungen an La@C_{82} kein thermisch aktiviertes Hüpfen feststellt, bedeutet jedoch lediglich, daß dieser Prozess nicht auf der beobachteten Zeitskala (1 ps - 10 μs) stattfindet. Im Gegensatz hierzu hatte Andreoni et al. kürzlich eine Dynamik des Metall-Ions für La@C_{82} postuliert, die bei Raumtemperatur im ps-Bereich stattfinden sollte [125].

Bei den mono-Metallofullerenen (M@C_{82}) scheint das Metall-Ion daher wesentlich stärker innerhalb des Fulleren-Käfigs fixiert zu sein als bei den di- und tri-Metallofullerenen ($\text{M}_2@C_n$, $\text{M}_3@C_n$). 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 ($C_n > C_{76}$), die mehrere Isomere besitzen, kann man auch bei den Metallofullerenen M@C_{82} 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_{82} -Isomere (A u. B) beinhaltet. Diese besitzen nicht nur eine unterschiedliche ^{139}La -Hyperfeinaufspaltung (α^A_{La} , α^B_{La}), sondern auch verschiedene ^{13}C -Hyperfeinaufspaltungen (α^A_{C} , α^B_{C}), was Yamamoto et al. auf eine differente Elektronenstruktur oder auf verschiedene C_{82} -Käfig-Isomere zurückführt [162]. Weiterhin stellen die Autoren anhand von zyklischen Voltagrammen fest, daß La@C_{82} -B ein niedrigeres Oxidationspotential besitzt als La@C_{82} -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_{82} 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.

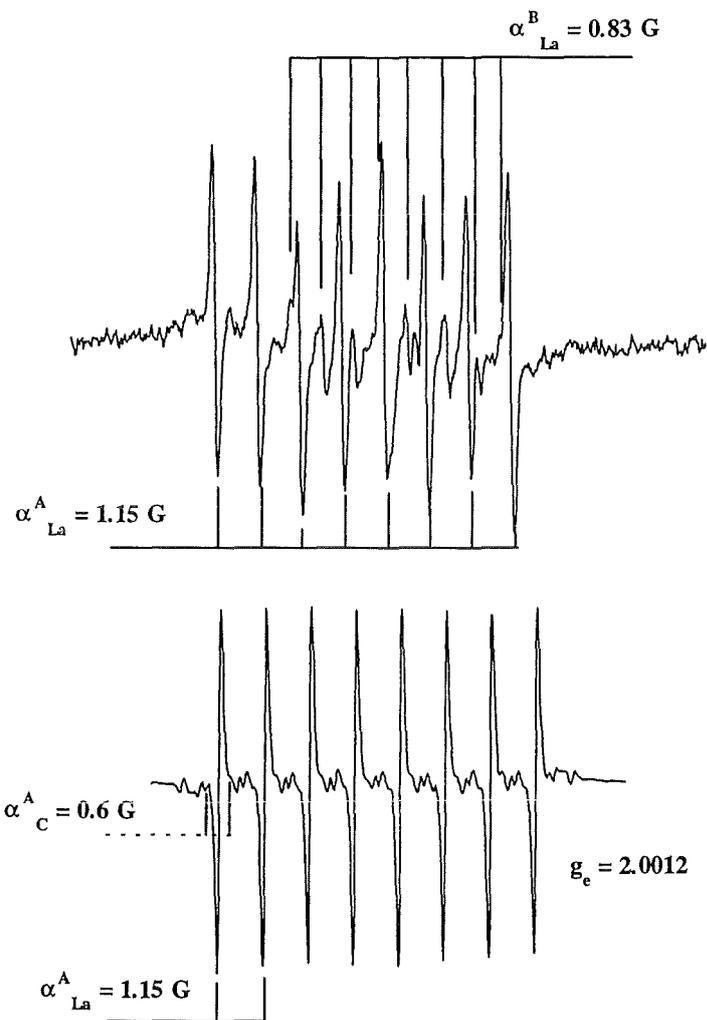


Abb.[35]: ESR-Spektren einer Fullerenlösung (Toluol), die beide La@C₈₂ Isomere (A u. B) beinhaltet (oben) und einer Fullerenlösung, die nur La@C₈₂-A (96%) enthält (unten), bei Raumtemperatur.

Neueste ESR-Untersuchungen an verschiedenen ESR-aktiven Metallofullerenen (M@C₈₂, M = Sc, La u. Y) zeigen, daß die ¹³C-Hyperfeinaufspaltung von Isomer A bei allen gleich ist. Dies berechtigt zur Annahme, daß die Käfigstrukturen von Sc@C₈₂, Y@C₈₂ und La@C₈₂ gleich und die Metalle Sc, Y u. La isovalent (M⁺³) zueinander

sind. Für $\text{Sc}@C_{82}$ 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 $M^{+3}@C_{82}^{-3}$ nach dem einfachen Bild des Einelektronenmodells erwarten würde, zeigte Poirier et al. bereits 1994 anhand von Photoemissionsspektren (UPS, XPS) an $\text{La}@C_{82}$, 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 $\text{La}@C_{82}$ 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 Lösung⁴⁶.

In Abb.[36] sind hierzu UV-vis-Spektren endohedraler Fullerene ($M@C_{82}$, $M = Y, La, Ce$ und Gd) im Vergleich mit undotiertem C_{82} gezeigt⁴⁷.

Der spektrale onset der Metallofullerene beginnt bei allen $M@C_{82}$ 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 $M@C_{82}$ 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 C_{82} erst bei 900 nm (1,37 eV). Die zu diesem Wert relativ geringe optische Lücke von $\text{La}@C_{82}$ könnte im wesentlichen auf den Ladungsübertrag der 3 zusätzlichen Elektronen vom La zurückgeführt werden. Weiterhin besitzt 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 C_{60} und C_{70} [88], die Banden sehr viel breiter und schwächer sind, was unmittelbar auf

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

⁴⁷Wie schon erwähnt, handelt es sich bei den folgenden charakterisierten endohedralen Fullerenen ($M@C_{82}$) immer um das häufiger auftretende Isomer A; bei C_{82} handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein Isomerengemisch von C_{2v} -, C_{3v} - u. C_{2v} -Isomeren. Die genaue Zusammensetzung konnte aufgrund der geringen Menge an C_{82} hierbei nicht mit einer ^{13}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@C₈₂-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@C₈₂ ist folglich auch anhand von UV-vis-nIR-Spektren möglich.

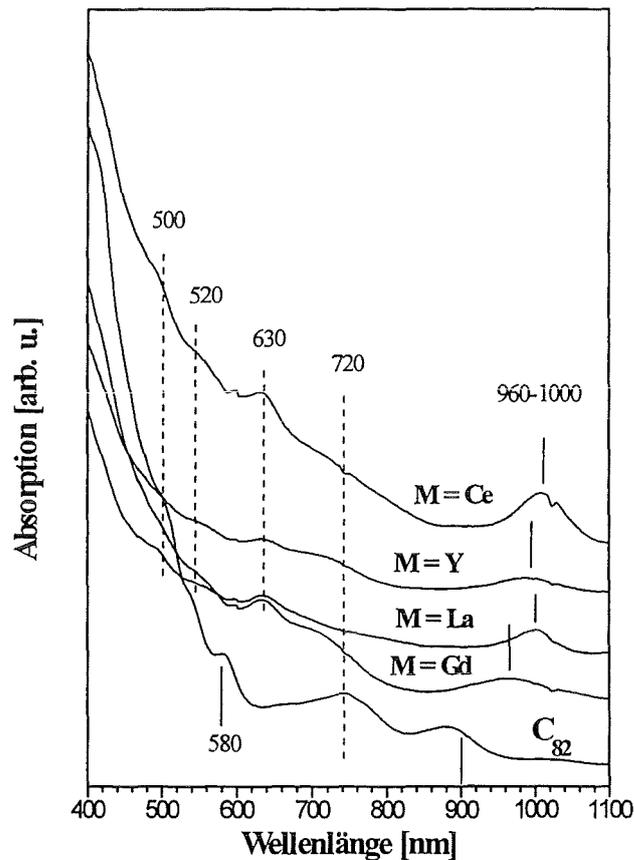


Abb.[36]: UV-vis-Spektren von M@C₈₂ und C₈₂ in Toluol.

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) entnimmt⁴⁸. In Abb.[37] ist hierzu die Verlustfunktion von La@C₈₂ im Vergleich zu C₈₄ gezeigt.

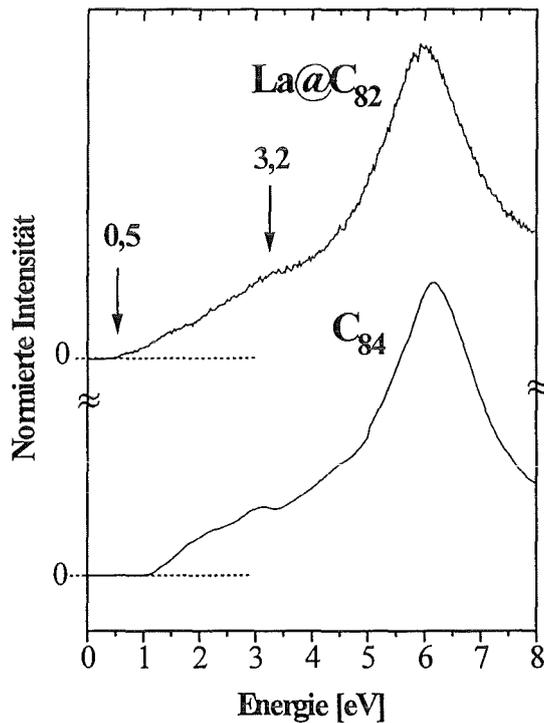


Abb.[37]: Verlustfunktion von La@C₈₂ und C₈₄ bei einem Impulsübertrag von $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta E = 120 \text{ meV}$); unterhalb von 0,4 eV wurde die elastische Linie abgezogen.

Hieraus läßt sich auch für La@C₈₂ ein optisches Gap von ca. 0,5 eV bestimmen, was im Vergleich zu dem von C₈₄ (ca. 1,2 eV) wesentlich geringer ist. Weiterhin ist ein optisch erlaubter Übergang bei 3,2 eV erkennbar. Die kollektive Anregung der π -Elektronen (π -Plasmon) befindet sich wie bei C₈₄, das eine vergleichbare Anzahl von π -Elektronen besitzt, bei 6 eV. Die durch die Innendotierung mit La verursachte Auffüllung der untersten unbesetzten Zustände von C₈₂ kann qualitativ aus dem Vergleich der beiden C1s-Ab-

⁴⁸Diese wurden an freitragenden La@C₈₂-Filmen, die durch Sublimation von La@C₈₂ hergestellt wurden, durchgeführt (s. Ref.[163])

sorptionsspektren von La@C₈₂ und C₈₄ entnommen werden (s. Ref. [163]). Der Vergleich mit undotiertem C₈₂ steht dabei noch aus.

7.3 Schwingungsspektroskopie

Weitere wichtige Informationen über die endohedralen Fullerenen M@C₈₂ 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@C₈₂ zu gewinnen ist weiterhin ein Vergleich der Schwingungsspektren sowohl von verschiedenen M@C₈₂-Molekülen, wie auch von dotiertem und undotiertem C₈₂ sinnvoll.

Die Raman- bzw. IR-Spektroskopie an La@C₈₂, Y@C₈₂ und C₈₂ 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. C₆₀), 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@C₈₂ 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 C₇₀ 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 cm^{-1} , der im wesentlichen Deformationsmoden des Fullerenes beinhaltet und (ii) der Bereich von 1000 cm^{-1} bis zum Ende des Schwingungsspektrums der Fullerene bei ca. 1650 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 cm^{-1} zwischen 400 und 1800 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 mbar, 130 °C) 5 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.

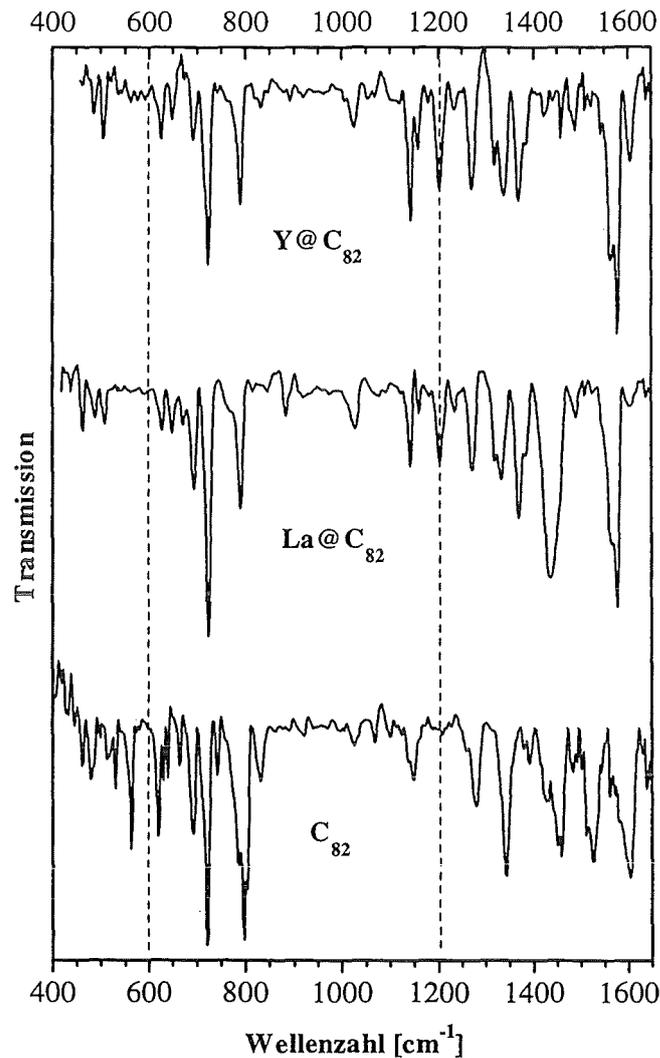


Abb.[38]: FT-IR-Spektren von La@C₈₂, Y@C₈₂ und C₈₂.

Vergleicht man die IR-Spektren von La@C₈₂ und Y@C₈₂, so sind diese bis auf eine sehr breite und intensive Mode bei 1437 cm⁻¹ im La@C₈₂-Spektrum fast identisch. Dies weist auf eine gleiche Käfig-Struktur der beiden Metallofullerene hin.

Die Spektren von M@C₈₂ und undotiertem C₈₂ zeigen zwar ebenfalls eine auffallende Ähnlichkeit im Bereich zwischen 600 und 1200 cm⁻¹, 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⁻¹ im Bereich zwischen 150 und

2000 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.

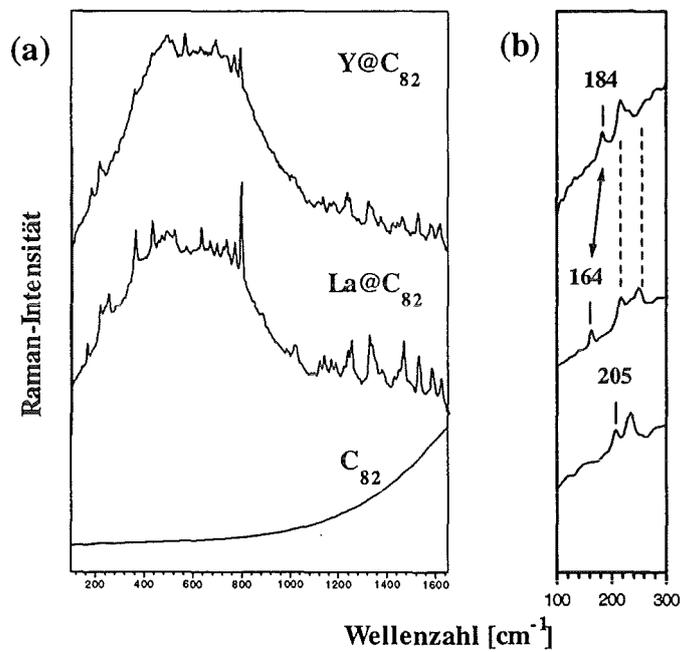


Abb. [39]: (a) Raman-Spektren von Y@C₈₂, La@C₈₂ und C₈₂ mit Lumineszenz-Untergrund; (b) vergrößerter Ausschnitt von 100 - 300 cm^{-1} .

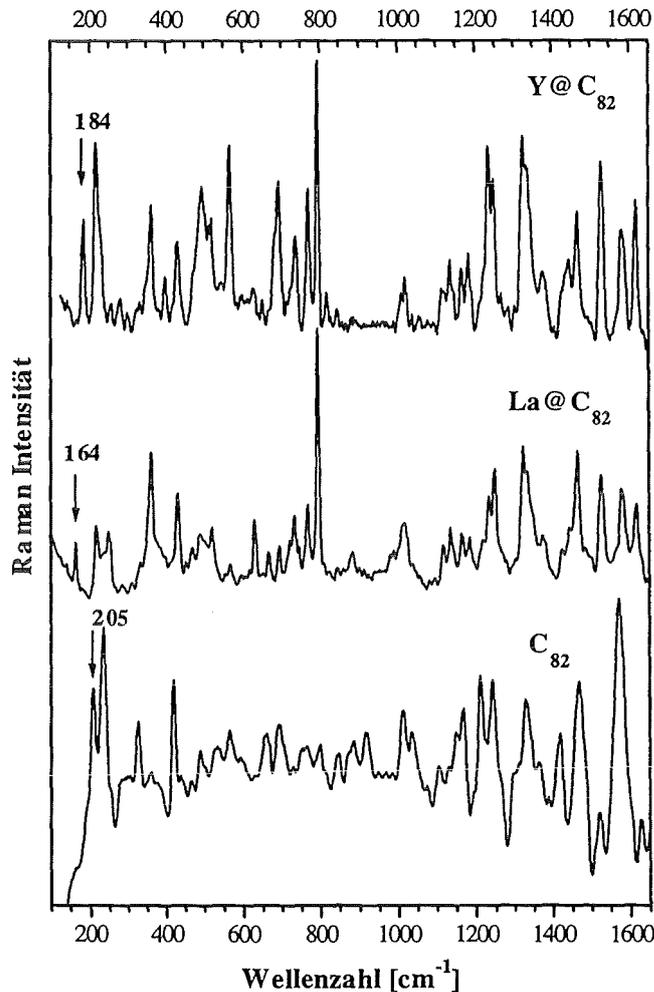


Abb.[40]: Raman-Spektren von $Y@C_{82}$, $La@C_{82}$ und C_{82} (ohne Lumineszenz-Untergrund).

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 cm^{-1} (75 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} ⁴⁹, was wahrscheinlich auf eine Art Resonanzeffekt zurückzuführen ist. Durch die Erregerwellenlänge bei 1064 nm kann eine elektronische Anregung bei den $M@C_{82}$ -Fulle-

⁴⁹Trotz 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@C₈₂ und Y@C₈₂ 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⁻¹ eine auffallende Bandenverschiebung beobachtbar ist. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb.[39b] der Bereich zwischen 100 und 300 cm⁻¹ vergrößert dargestellt. Die Verschiebung der Mode bei 164 cm⁻¹ im La@C₈₂-Spektrum zu einer höheren Energie bei 184 cm⁻¹ im Y@C₈₂-Spektrum ist deutlich erkennbar.

Gemeinsamkeiten mit dem Spektrum von C₈₂ 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 C₈₂ liegt bei 205 cm⁻¹.

Die Tatsache, daß undotiertes C₈₂ keine Schwingungsmode unterhalb 200 cm⁻¹ besitzt und bei den bisher untersuchten undotierten Fullerenen nur im Falle von C₇₈ (C_{2v}-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⁻¹-Mode bei La@C₈₂, bzw. der 184 cm⁻¹-Mode bei Y@C₈₂ 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 ⁻¹]
C ₆₀	267 [#]
C ₇₀	224 [#]
C ₇₆	210 [*]
C ₇₈ (C _{2v} (2))	190 [*]
C ₇₈ (C _{2v} (3))	225 [*]
C ₈₂ (??)	205
C ₈₆ (Isomer I)	211 ^b
C ₈₈ (Isomer II)	202 ^b

[#]: s. Ref.[164]

^{*}: s. Ref.[165]

^b: 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 (Sc^{+2} u. Ce^{+2}) angenommen wurde.

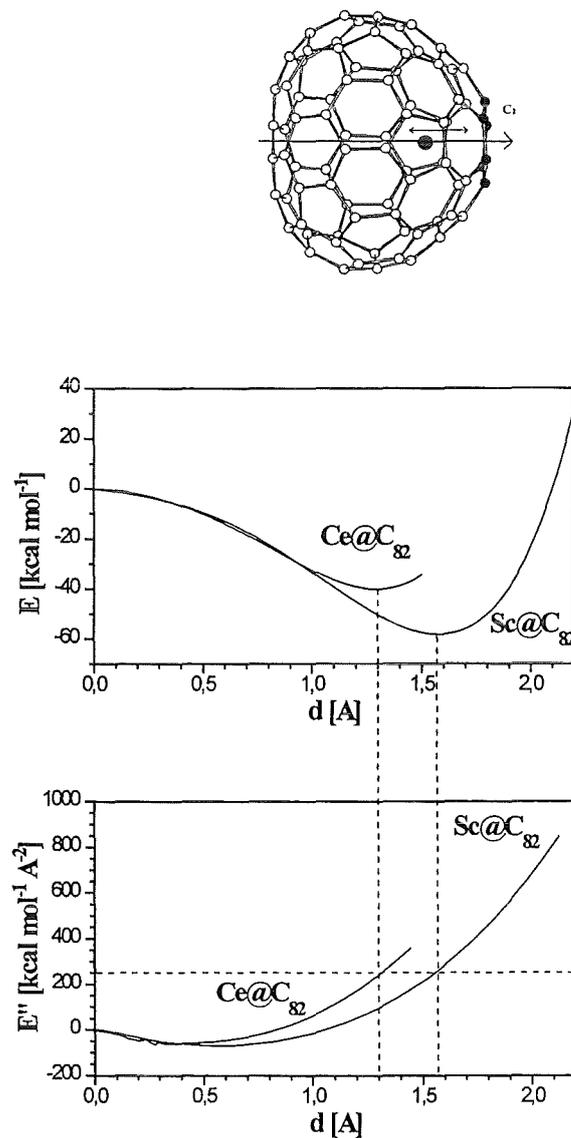


Abb.[41]: Relative Energieänderung in Abhängigkeit des Abstandes d vom Zentrum des C_{82} -Käfigs für die Bewegung von Sc und Ce entlang der C_2 -Symmetrie-Achse in Richtung des gegenüberliegenden Hexagons nach Ref.[113,116] (oben); 2. Ableitung der Potentiale (unten).

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@C₈₂ und Ce@C₈₂ eine Wellenzahl von 261, bzw. 155 cm⁻¹⁵⁰. Hierbei beachte man, daß bei trivalenten Metallen (M⁺³) 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@C₈₂ und Y@C₈₂ unterhalb 200 cm⁻¹) zu erwarten sind.

(ii): Für die 164 cm⁻¹ Mode bei La@C₈₂ müßte sich, wenn man nur die Änderung der reduzierten Masse berücksichtigt und eine gleiche Kraftkonstante annimmt, bei Y@C₈₂ eine Wellenzahl von 200 cm⁻¹ ergeben. Sollte es sich bei beiden Moden um die gleich M-C-Schwingung handeln, so müßte die Kraftkonstante im Falle von Y@C₈₂ kleiner sein (ca. 15%).

Betrachtet man sich hierzu auf S.71 Abb.[34], so zeigt der Trend der effektiven Dipolmomenten von M@C₈₂, daß, unter der Annahme einer 6-fachen Koordination der Metalle, Y⁺³ schwächer koordiniert zu sein scheint, als La⁺³ (Y@C₈₂ 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⁺³ 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@C₈₂ bewirken und somit den geringeren Energieshift erklären.

(iii) Um den Einfluß der Masse des Metalls auf die fundamentalen Grundschiebungen von M@C₈₂ zu untersuchen, wurde von Weis et al. eine semi-empirische MNDO- (Multiple Neglect of Differential Overlap) Rechnung der Schwingungsmoden von C₈₂, Al@C₈₂⁺, La@C₈₂⁺ und Y@C₈₂⁺ (jeweils C₂-Symmetrie) durchgeführt (s. hierzu Ref. [81]). Der Einfachheit halber wurde die Rechnung für Moleküle mit abgeschlossener Elektronenschale durchgeführt (deshalb M@C₈₂⁺) 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.

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

Tab.[15]: Wellenzahlen [cm^{-1}] der berechneten fundamentalen Grundschnwingungen von C_{82} , Al@C_{82}^+ , La@C_{82}^+ und Y@C_{82}^+ (s. Text)[#]:

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

[#]: 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 C_2), eine merkliche Massenabhängigkeit zeigen und die darauf folgenden Schwingungsmoden nur unwesentlich voneinander differieren. Die Käfigschwingungen von 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 Y@C_{82} und 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 La@C_{82} und Y@C_{82} mittels der Neutronenstreuung, die auch eine Spektroskopie energetisch tiefer liegenderer Moden erlaubt, erbracht werden⁵¹.

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}C -NMR Analysen, daß von den 24 möglichen IPR (Isolated Pentagon Rule) Isomeren des C_{84} nur Fulleren-Käfige mit D_{2d} und D_2 Symmetrie dotiert vorhanden sind⁵². Dabei entspricht die Kristall-Symmetrie einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) mit den Gitterkonstanten $a = 11,2 \text{ \AA}$ und $c = 18,3 \text{ \AA}$.

⁵¹Ein solches Experiment befindet sich zur Zeit in Vorbereitung.

⁵²Nach ab-initio Rechnungen von Nagase [166] beträgt der Abstand der Sc-Atome $4,05 \text{ \AA}$ im D_{2d} -Isomer, bzw. $3,7 \text{ \AA}$ im 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}C -NMR Analyse zur Bestimmung der Punktsymmetrie der Moleküle ist bei den $\text{M}@\text{C}_{82}$ Fullerenen aufgrund derer paramagnetischer Eigenschaft nicht möglich und nur bei den di-Metallofullerenen $\text{M}_2@\text{C}_n$ durchführbar. Hierbei scheitert es aber oftmals an den hierfür benötigten Mengen (ca. 5 mg).

(ii) Die Einkristall-Röntgendiffraktometrie an $\text{M}_x@\text{C}_n$ 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 $\text{M}@\text{C}_{82}$, noch für $\text{M}_2@\text{C}_{80}$ experimentelle Strukturdaten existieren, sollen im folgenden zumindest die theoretischen Strukturvorschläge für diese Moleküle ($\text{M} = \text{La}$) vorgestellt werden:

$\text{La}@\text{C}_{82}$ (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 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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.

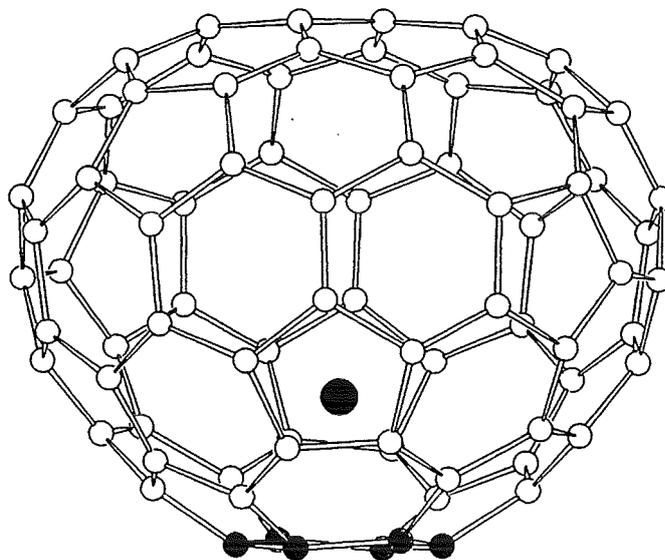
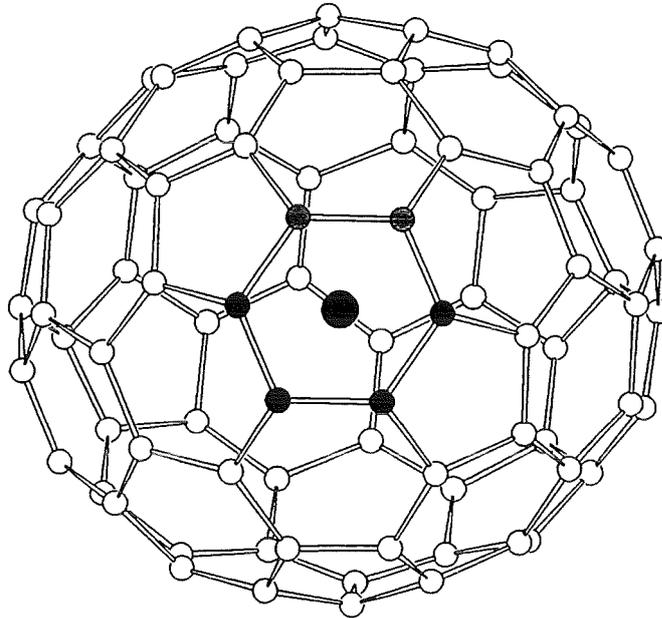


Abb.[42]: La@C₈₂ mit Blickrichtung parallel (oben) und senkrecht (unten) zur C₂-Symmetrie Achse; das La-Atom, sowie die C-Atome des gegenüberliegenden Hexagons sind dunkel markiert.

$M_2@C_{80}$ (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.

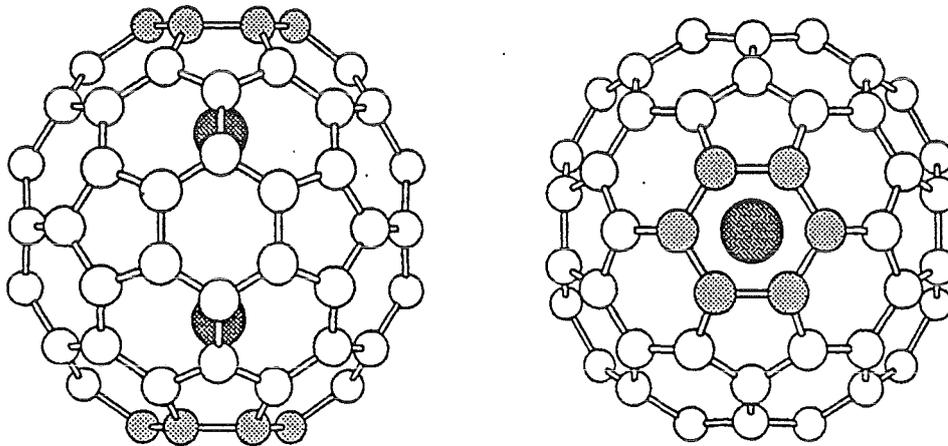


Abb.[43]: $La_2@C_{80}$ mit Blickrichtung senkrecht (rechts) und parallel (links) zur C_2 -Symmetrie Achse; die La- sowie die C-Atome der gegenüberliegenden Hexagons sind dunkel markiert.

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.

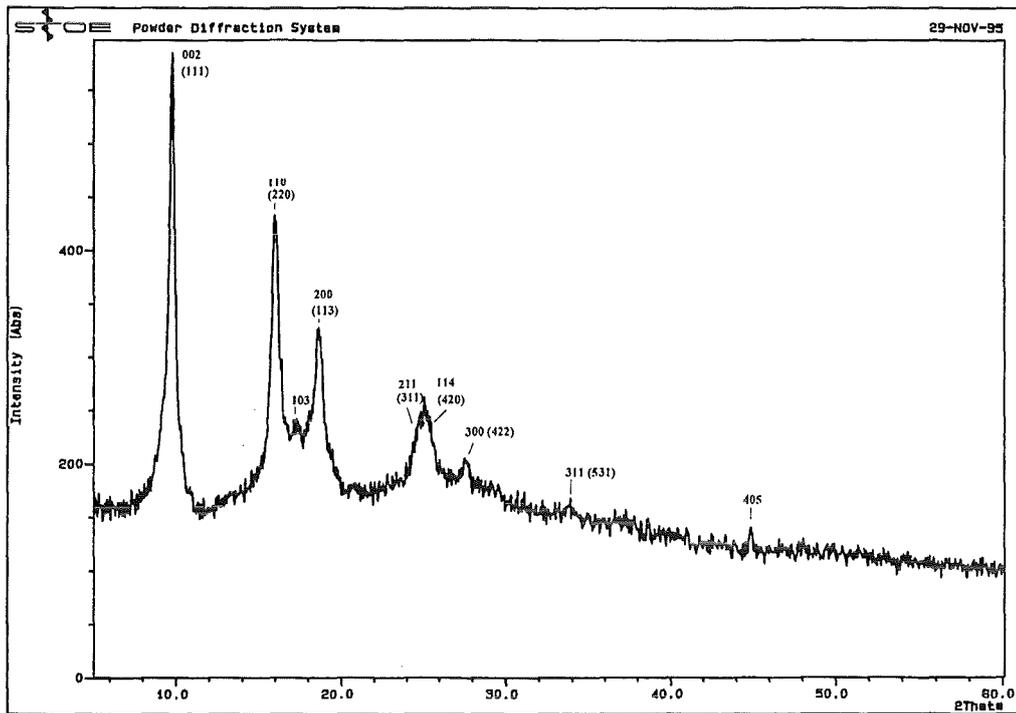


Abb.[42]: Pulver-Röntgendiffraktogramm von La@C₈₂ mit hcp- bzw. fcc-Indizierung (in Klammern).

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 α 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 C₈₂-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 Sc₃@C₈₂ und Sc₂@C₈₄, konnte nicht beobachtet werden.

Die Untersuchung von M@C₈₂ zeigt, daß durch die Innendotierung mit Y, La, Ce u. Gd die elektronische Struktur von C₈₂, 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 C₈₂ (ca. 1,4 eV) deutlich geringer ist. Die im Gegensatz zu C₆₀ und C₇₀ 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@C₈₂ scheinen hierbei in erster Näherung eine isoelektronische Struktur zu besitzen.

Die durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Käfig-Symmetrie der am häufigsten vorkommenden M@C₈₂-Isomere (bezeichnet als Isomer A), die gleiche ist. Die Tatsache, daß das Schwingungsspektrum von M@C₈₂ bis auf die niederenergetischste Raman-Mode, im wesentlichen unbeeinflußt von der Masse des Metalls ist, läßt einen Vergleich der Schwingungsmoden mit denen von undotiertem C₈₂ zu. Aussagen über mögliche strukturelle Gemeinsamkeiten sind jedoch infolge der unbekannteren Isomerenzusammensetzung der C₈₂-Probe nicht möglich. Eine ¹³C-NMR - Analyse, die bisher aufgrund der geringen Menge an C₈₂ nicht möglich war, wäre hier sehr nützlich.

Bei der niederenergetischsten Raman-Mode von La@C₈₂ (164 cm⁻¹) und Y@C₈₂ (186 cm⁻¹) 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@C₈₂ 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: Fullerenes and Fullerenoids, 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] Kalisznan, 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", 60 th 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.