

5. Löslichkeit und Trennung

Viele wichtige Eigenschaften eines Moleküls können aufgrund seines Löslichkeitsverhaltens beurteilt werden. Außerdem ist die Löslichkeit einer Substanz die Voraussetzung für die chromatographische Analyse, Anreicherung und Trennung. Zudem ist sie wichtig für viele spektroskopische Untersuchungen wie z.B. ESR, NMR oder UV-Vis.

$C_{60/70}$ Metallofullerene galten lange Zeit als unlöslich. Obwohl $M@C_{60/70}$ in Massenspektren des Rußes aus verschiedenen Herstellungsverfahren (Kapitel 2.5.2) immer intensive Peaks zeigten, konnten nach Auflösen [RNC92] oder Sublimation [YWH93] nur größere endohedrale Fullerene $M@C_n$ ($n > 74$) nachgewiesen werden. Erst vor kurzem wurde über die Möglichkeit berichtet, $M@C_{60}$ ($M = \text{La, Y, Gd, Sr, Pr, Nd, Ce, Ba, Ca}$) mit Anilin oder Pyridin aufzulösen [KMT96, KNO96]. Kürzlich haben Möschel et al. gezeigt, daß $Ba@C_{60/70}$ auch in üblichen Fullerenlösungsmitteln (CS_2) löslich ist, nachdem es durch Sublimation von der Rußmatrix befreit wurde [MöJ97].

Unsere Untersuchungen, die im folgenden Kapitel beschrieben werden, haben gezeigt, daß sich die hergestellten Schichten durch die Interkalierung mit Alkalimetallen schwerer lösen. Nach Entfernung der Interkalierung ist das Löslichkeitsverhalten der endohedralen Fullerene jedoch dem von C_{60} ähnlich, wenn auch bestimmte Unterschiede aufgrund des größeren Dipolmoments (Kapitel 2.6) der endohedralen Fullerene bestehen.

5.1 Auflösen der Alkali-interkalierten C_{60} -Schichten

Zur Untersuchung der Löslichkeit der endohedralen Fullerene wurden die Schichten in einem Glasgefäß in das jeweilige Lösungsmittel eingelegt. Zur Beschleunigung des Lösungsvorgangs wird das Glasgefäß in ein beheizbares Ultraschallbad gestellt. Nach dem Auflösen wird die Lösung entnommen und filtriert (Teflonfilter, Porengröße 200 nm). Die so von unlöslichen Bestandteilen gereinigte Lösung wird durch Verdunstung konzentriert. Dieser Vorgang muß bei moderaten Temperaturen vorgenommen werden ($< 40^\circ\text{C}$) damit keine chemischen Reaktionen stattfinden. Durch Verwendung eines Vakuumrotationsverdampfer konnten Lösungsmittel, die erst oberhalb von 100°C unter Normaldruck einen ausreichenden Dampfdruck entwickeln, abdestilliert werden. Die Zusammensetzung der konzentrierten

Lösung und der ungelösten Bestandteile auf dem Teflonfilter werden anschließend mit LDMS bestimmt.

Neben den bewährten Fulleren-Lösungsmitteln Toluol, Schwefelkohlenstoff und 1,2-Dichlorbenzol wurden auch andere Lösungsmittel zur Untersuchung der Löslichkeit von Li, Na, K und Rb interkalierten C_{60} -Schichten erprobt (Tab. 5.1)¹. Hierbei zeigte sich nach LDMS-Untersuchungen, daß selbst mit starken Fulleren-Lösungsmitteln wie CS_2 oder 1,2-Dichlorbenzol nur ein geringer Anteil des C_{60} gelöst werden konnte. Das meiste Material, darunter auch die endohedralen Fullerene, wurde ungelöst im Filter nachgewiesen. Dieses Löslichkeitsverhalten ist auf eine Eigenschaft der Alkali-interkalierten Fullerschichten und nicht der endohedralen Fullerene zurückzuführen, da das gleiche Verhalten auch bei interkalierten C_{60} -Schichten, die keine endohedralen Fullerene beinhalten, nachgewiesen wurde. Das Löslichkeitsverhalten war unabhängig von der Ionenenergie, mit der die Fullerene bestrahlt wurden (unterhalb der Zerstörschwelle der Fullerene von 70 eV Stoßenergie). Es ist nicht gelungen, Alkalimetallverbindungen mit Wasser, Butanol oder Ethanol auszuwaschen. Normalerweise sind Alkalimetalle und exohedrale Metallofullerene extrem luftempfindlich. Da die Moleküle in der Schicht, im Gegensatz zu denen in einem Extrakt, in einer Matrix aus polymerisierten oder fragmentierten Fullerenen eingebettet vorliegen können, besitzen diese eine Art Schutzschicht, die eine Oxidation verhindern kann. Endohedrale Fullerene unterliegen möglicherweise leicht Polymerisationsreaktionen und sind dann nicht mehr mit den üblichen organischen Lösungsmitteln extrahierbar und daher nur in Schichten und im Filter beobachtbar. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Schichten, die schon längere Zeit (1 Monat) an Luft und Licht lagerten, schlechter löslich waren, als solche, die gleich nach der Herstellung aufgelöst wurden. Eklund et al. haben berichtet, daß photopolymerisierte Fullerene sich in kochendem Isobutanol lösen [RZW93]. Die Versuche die interkalierten Schichten in Isobutanol zu lösen zeigten, daß es zu Reaktionen zwischen C_{60} und Lösungsmittel kommt, denn bei anschließenden LDMS-Messungen waren weder C_{60} - noch $M@C_{60}$ -Peaks nachweisbar.

¹ Tab. 5.1 zeigt in der erste Spalte eine Liste der verwendeten Lösungsmittel. Bei der Löslichkeit von C_{60} gibt es anomale Phänomene, die von experimentellen [RMH93, RTM93] und theoretischen [BES94] Gruppen untersucht wurden. In der Literatur sind ziemlich große Abweichungen in den Löslichkeitswerten zu finden, die mit verschiedenen experimentellen Methoden bestimmt wurden. Die Löslichkeitswerte von C_{60} in der zweite Spalte wurden aus der Arbeit von Ruoff et al. [RTM93] übernommen, soweit es nicht anders vermerkt ist. Eine Zusammenfassung der experimentellen Details sowie Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen findet man z.B. bei Beck und Mandi [BeM97]

Tabelle 5.1. Löslichkeit von C_{60} und $Li@C_{60}$ bei 25°C

Lösungsmittel	Löslichkeit von C_{60} mg/ml [RTM93]	Extrahieren des $Li@C_{60}$ in Schichten	Löslichkeit von $Li@C_{60}$
Toluol	2.8	-	+
1,2-Dichlorbenzol	27	-	++
1,2,4-Trichlorbenzol	8.5	-	+
Anisol	5.6	-	+*
Anisol	6.7 [BeM97]		
o-Xylol	11.0	-	#
Pyridin	0.89	+	+
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	7.9	++	++
Cyclohexan	0.036	-	#
n-Hexan	0.043	-	+–
n-Heptan	0.3 [TPB97]	-	+–
Pentan	0.005 [BeM97]	-	-
Formamid	0.0	-	#
Dimethylformamid	0.027 [BeM97]	-	#
Dimethylsulfoxid (DMSO)	?	-	#
Acetonitril	0.000	-	#
Ethanol	0.001	-	-
Butanol	0.0094 [Hey96]	-	-
Methanol	0.000	-	-
Azeton	0.001	-	-
Wasser	0.000	-	-
Tetrahydrofuran (THF), THF	0.000 0.6 [TPB97]	-	-
Dimethyl-THF	?	-	#
Isoduren	?	-	#
Tetrahydronaphtalin	?	-	#
Isobutanol	?	-	#
Anilin	?	+	+

? unbekannt + :möglich, – :nicht möglich, # : wurde bis jetzt nicht untersucht; * : starke Unterschiede bei der Löslichkeit der endohedralen Fraktionen *A* und *B* (Kapitel 5.3)

Zum Erfolg führte das Herauslösen der Fullereine mit dem starken Fullerenlösungsmittel CS_2 aus mit Lithium bestrahlten Schichten.

Die Löslichkeit von Na@C_{60} , K@C_{60} und Rb@C_{60} konnte zur Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht bestimmt werden. Der Nachweis der Löslichkeit ist schwieriger, da der Anteil der endohedralen Substanzen in den Schichten geringer ist als bei $\text{Li@C}_{60/70}$.

5.1.1 Auflösen der Li interkalierten $\text{C}_{60/70}$ -Schichten

Nach dem Auflösen der Li interkalierten Schichten in CS_2 konnte erstmals die bisher im Extrakt nicht nachweisbare Li@C_{60} -Masse in den Massenspektren des aus der Lösung hergestellten Konzentrats nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß die gelöste Menge an Li@C_{60} durch Veränderung der Herstellungsbedingungen und des Lösungsverfahrens erhöht werden konnte. Ein geringerer Anteil interkalierten Lithiums in der Schicht führte zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit. Dies wurde durch ein geringeres Bestrahlungsverhältnis Li:C_{60} von 1:1 (anstelle 6:1) erreicht.

Beim Auflösen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Temperatur des Ultraschallbades niedrig zu halten (ca. 10-15 °C). Dies führte ebenfalls zu einer Verbesserung der Löslichkeit der Schicht. Diese Temperatur steht in Übereinstimmung mit einer Temperatur von 280 K, bei der die Löslichkeit von C_{60} maximal ist [RMH93]. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Stabilitätsuntersuchungen von Li@C_{60} (Kapitel 6), wobei ein Zerfall von Li@C_{60} in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt wurde. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse ist es möglich, die mit kleiner Li:C_{60} Rate ($\leq 1:1$) hergestellten Schichten größtenteils in CS_2 aufzulösen.

Abb. 5.1 zeigt die LDMS-Spektren einer Schicht, des dazugehörigen Extraktes und des Filtrationsrückstandes. Die mit einer Li:C_{60} Rate von 1:1 hergestellten Schichten enthielten nach LDMS-Messungen ca. 5% Li@C_{60} . In den Spektren wurden auch Li^+ , Na^+ und K^+ -Ionen nachgewiesen. Im CS_2 -Extrakt der Schicht wurde ca. 4% Li@C_{60} und 96% C_{60} aber keine anderen Massen nachgewiesen. Der nicht lösliche Rest, der im Filter blieb, zeigte bis zu 30% Li@C_{60} und viele kleinere Massen, deren Herkunft nicht in allen Details geklärt werden konnte.

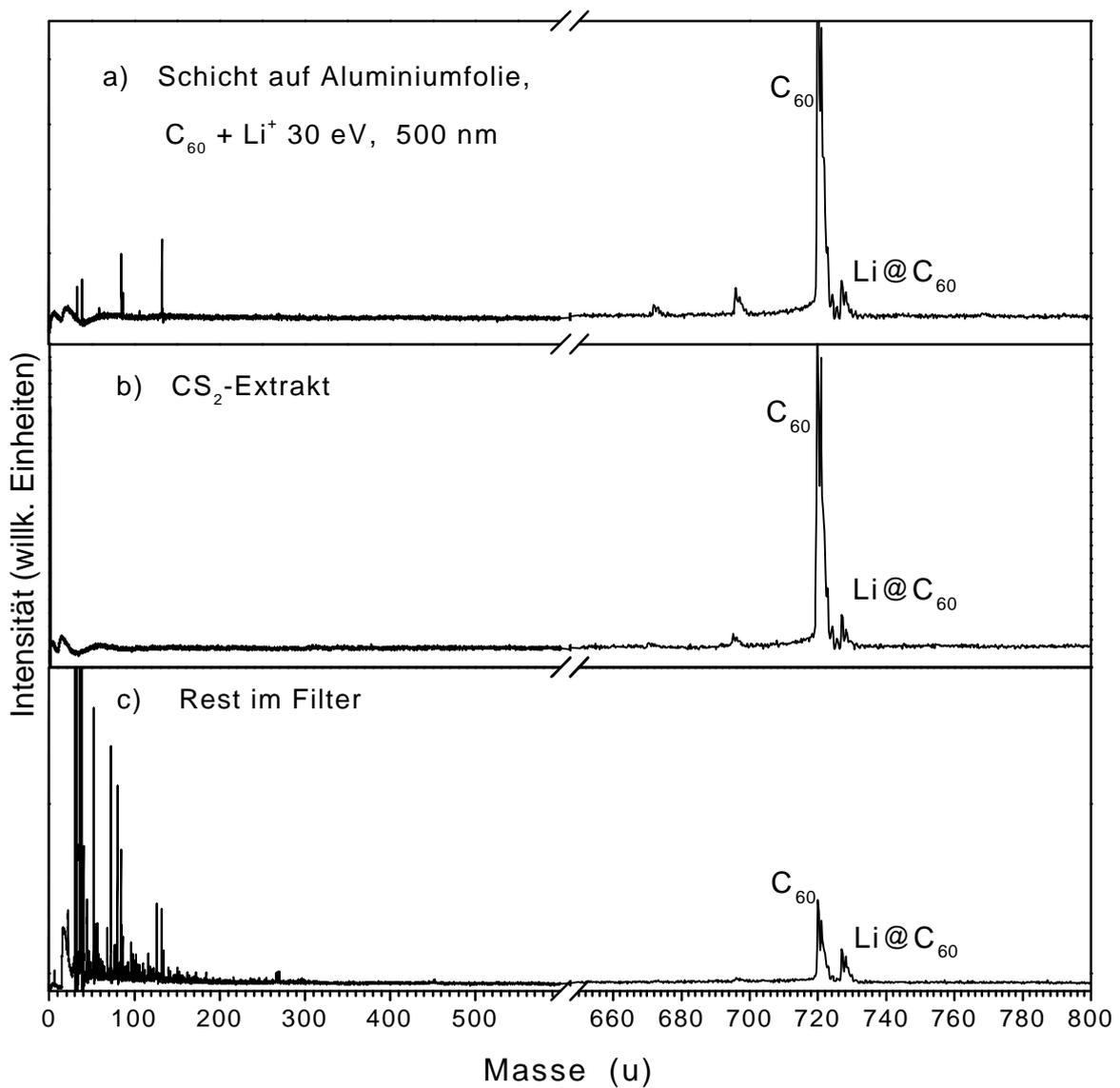


Abb. 5.1 Löslichkeit der mit einer Li:C₆₀ Rate von 1:1 hergestellten C₆₀-Schicht.

a) LDMS-Spektrum der ursprünglichen Schicht; b) des CS₂-Extraktes und c) des unlöslichen Restes im Filter

Beim Auflösen der Li/C₇₀-Schichten wurde kein Unterschied zu Li/C₆₀-Schichten im Löslichkeitsverhalten festgestellt.

Da CS₂ sehr giftig und flüchtig ist, wurden verschiedene andere Lösungsmittel für die Extraktion endohedralearer Fullerene bei Raumtemperatur an Luft erprobt. Die Li@C₆₀-Masse wurde auch in den Pyridin- und Anilin-Extrakten nachgewiesen. Hierbei war das Verhältnis Li@C₆₀/C₆₀ in den Extrakten beider Lösungsmittel größer als im CS₂-Extrakt. Die absoluten

Mengen der gelösten Substanzen sind aber viel kleiner. Das Chromatogramm des Pyridin-Extrakts der Schicht zeigte nur einen breiten Peak mit einer Retentionszeit, die der von C_{60} entspricht. Der Pyridin-Extrakt unterschied sich von der Pyridin-Lösung des schon mit CS_2 extrahierten Materials. Das Chromatogramm des in Pyridin aufgelösten CS_2 -Extrakts war gleich dem der CS_2 -Lösung (Kap. 5.3.2). Der Pyridin-Extrakt war außerdem nach dem Austrocknen nicht mehr löslich. Auch andere Gruppen haben beobachtet, daß Pyridin zwar ein gutes Fulleren-Lösungsmittel ist, aber zu unerwünschten Addukten an Fullerenen führen kann [AKK95]. Daher ist CS_2 bis jetzt das einzige geeignete Lösungsmittel zur Auflösung der $Li/C_{60/70}$ -Schichten.

5.2 Löslichkeit von $Li@C_{60}$

5.2.1 Extraktion von $Li@C_{60}$

Die hergestellten Schichten wurden sofort in einen Kolben mit CS_2 unter Argonatmosphäre gelegt und für 30-40 min in einem Ultraschallbad bei 15-20 °C behandelt. Die Lösung wurde durch ein Teflonfilter (Porengröße 0.2 μm) filtriert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Eine nochmalige Extraktion des im ersten Schritt im Filter verbliebenen Materials führte zu einer bis zur viermal höheren Konzentration der endohedralen Substanz im Vergleich zu C_{60} (Abb. 5.2).

Auf diese Weise war es möglich, die endohedralen Substanzen schon bei der Extraktion anzureichern.

Fullerenfremde Stoffe ohne Aromatizität, die mit CS_2 nicht extrahierbar und infolgedessen auch nicht in den Massenspektren des Schichtextrakts zu beobachten waren (Abb. 5.1), können daher mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Der so gewonnene Extrakt konnte weiter mit HPLC getrennt werden oder durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel weiter angereichert werden.

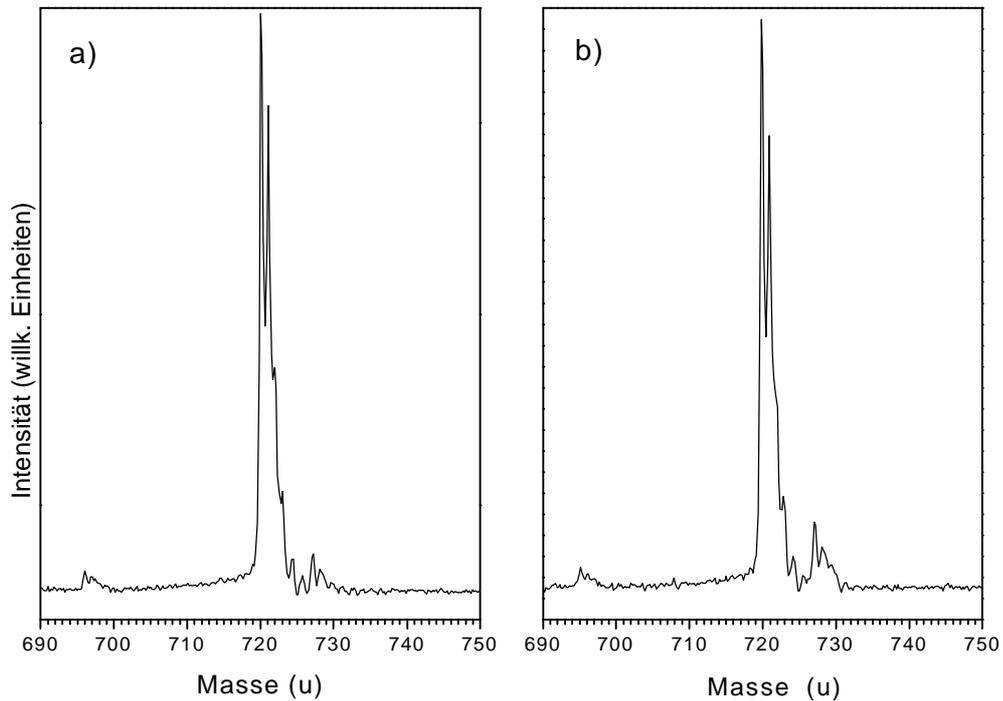


Abb. 5.2 Massenspektren der ersten (a) und zweiten (b) Extraktion.

Die bei der zweiten Extraktion gewonnenen Proben zeigten bis zu viermal mehr $\text{Li}@C_{60}$ im Vergleich zu C_{60} als die in der ersten Extraktion gewonnenen Proben.

Die Extraktionszeiten wurden möglichst kurz gehalten, da längere Extraktionszeiten (>5 Stunden) zu einer Zersetzung des $\text{Li}@C_{60}$ (Abnahme des $\text{Li}@C_{60}$ Peak in LDMS) führten. Bei einer Extraktion sollte weiterhin darauf geachtet werden, daß das Lösungsmittel nicht im Laufe des Experimentes mit den endohedralen Fullerenen reagiert. Dies kann, wie im Falle von Pyridin, zu Lösungsmitteladdukten an den chemisch aktiven $\text{Li}@C_{60}$ führen.

Die Extraktion von $\text{Li}@C_{70}$ wurde auf gleiche Weise durchgeführt.

5.2.2 Löslichkeitsverhalten des $\text{Li}@C_{60/70}$

An dem von der Alkali-Interkalierung befreiten Material (CS_2 -Extrakt) wurde die Löslichkeit von $\text{Li}@C_{60}$ untersucht (Tab. 5.1). Es zeigte sich, daß sich $\text{Li}@C_{60}$ ähnlich wie C_{60} verhält [RTM93], obwohl es schwerer löslich ist. Absolute Angaben über die Löslichkeit waren bis jetzt nicht möglich, weil diese mit der Bestimmung von Substanzmengen im Bereich

von einigen hundert Mikrogramm verbunden sind, die nicht nur aufwendig und ungenau, sondern auch mit einem relativ großen Materialverlust verbunden sind. Eine relative Mengenbestimmung wurde durch die Fläche der Absorptions-Peaks in einem Chromatogramm ermittelt (siehe 5.3.3).

Die Löslichkeit von Li@C_{60} in verschiedenen Lösungsmittel (Tab. 5.1) wurde geprüft, indem die Lösungen mit HPLC analysiert wurden. *o*-Dichlorbenzol hat sich als noch besseres Lösungsmittel für Li@C_{60} als CS_2 erwiesen. Bisher konnten wir zeigen, daß die endohedralen Moleküle auch in 1,2,4-Trichlorbenzol, Pyridin und Toluol löslich sind. Die Löslichkeit in *n*-Hexan und Heptan war sehr gering, aber ausreichend, um UV-Absorptionsmessungen durchführen zu können (siehe Kapitel 6.2). Die Löslichkeit von Li@C_{60} in Fullerenlösungsmitteln kann als Hinweis auf die endohedrale Struktur der Substanz gedeutet werden. Die Unterschiede in der Löslichkeit sind wahrscheinlich auf das Dipolmoment der endohedralen Fullerene zurückzuführen.

Das Löslichkeitsverhalten von Li@C_{70} ist dem von Li@C_{60} ähnlich. Es ist aber nicht gelungen, die Löslichkeit von Li@C_{70} in Hexan oder Heptan nachzuweisen.

5.3 Analyse und Trennung endohedraler Fullerene durch Hochleistungsflüssigchromatographie

Die chromatographische Trennung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurde zunächst von A.Gromov am MPIK (Krätschmer Gruppe, Heidelberg) durchgeführt. Erst während der letzten Monate der Arbeit stand eine HPLC-Anlage am MBI zur Verfügung.

5.3.1 Grundlagen und Aufbau der HPLC-Anlage

Die Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) stellt eine leistungsfähige Nachweis- und Trennmethode für kleine Substanzmengen dar.

Das Trennprinzip beruht auf der Verteilung des Substanzgemisches zwischen einer *mobilen* und einer *stationären* Phase, wobei zwei verschiedene Substanzen aufgrund ihrer unterschiedlich starken Wechselwirkung mit beiden Phasen unterschiedlich stark retardiert und damit zeitlich getrennt werden.

Aufgrund verschiedener Wechselwirkungsmechanismen von Substanzen mit stationärer und mobiler Phase wurden mehrere Trennverfahren entwickelt. In der Fulleren-trennung wird vor allem die Adsorptionschromatographie verwendet. Hier dient ein polares Material wie Silicagel, Aluminiumoxid oder eine chemisch an die Oberfläche gebundene Kohlenwasserstoffkette mit *polaren* funktionellen Gruppen als stationäre Phase. Als mobile Phase wird meist ein *unpolares* Flußmittel wie Hexan oder Pentan eingesetzt. Die Trennwirkung eines derartigen Systems beruht auf der unterschiedlichen Stärke der Adsorption der verschiedenen Substanzen an der stationären Phase. Als stationäre Phase wird oft auch eine an das Trägermaterial (z.B. Silicagel) gebundene *apolare* Kohlenwasserstoffkette ohne funktionelle Gruppen verwendet (Reversed Phase Chromatographie). In diesem Fall wird ein *polares* Flußmittel eingesetzt, so daß die Trennwirkung durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung mit der mobilen Phase erzielt wird.

Die Hauptbestandteile eines HPLC-Systems sind eine Pumpe, eine Säule (die stationäre Phase), ein Eluent (die mobile Phase) und ein Detektor (meistens für UV-Absorption), 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. Aus einem Chromatogramm lassen sich qualitative und quantitative Aussagen über die Zusammensetzung eines Stoffgemischs treffen. Bei identischen chromatographischen Bedingungen (stationäre und mobile Phase, Flußgeschwindigkeit, Temperatur, Beladung) ist die Retentionszeit t_R einer Substanz immer gleich, was zu einer Identifizierung der Substanz durch Vergleich dienen kann. Als Retentionszeit gilt hierbei die Zeit von der Eingabe der Probe in die Säule bis zur Registrierung der Substanz am Detektor. Bei entsprechender Kalibrierung des Detektors und hinreichender Trennung kann auch eine quantitative Bestimmung der Substanzen durchgeführt werden.

Manche Chromatographiearten unterscheiden sich auch in der Art der Durchführung. Wird die Flußgeschwindigkeit oder Eluentzusammensetzung nicht verändert, spricht man von *isokratischer* Trennung. Bei komplexen Gemischen kann es notwendig sein, während der

Trennung die Elutionsstärke des Flußmittels durch Veränderung der Zusammensetzung zu erhöhen, um auch stark retardierende Substanzen noch eluieren zu können. Eine derartige Betriebsweise wird als *Gradientenelution* bezeichnet.

Die Trennfähigkeit des chromatographischen Systems bezüglich zweier Substanzen wird durch die Selektivität α ausgedrückt und entspricht dem Verhältnis der Retentionszeiten. Ist $\alpha = 1$, so bedeutet dies, daß beide Substanzen gleichzeitig eluieren und keine Trennung möglich ist.

Der Aufbau der HPLC-Anlage ist in der Abb. 5.3 wiedergegeben.

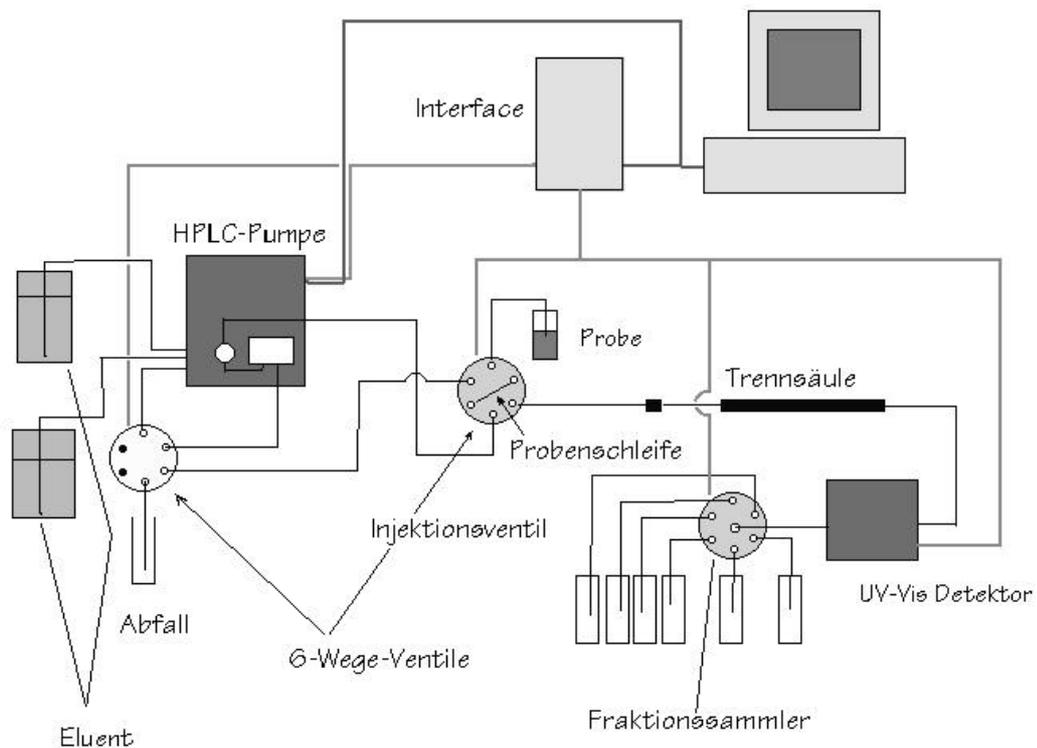


Abb. 5.3 Aufbau der HPLC-Anlage

Die gesamte HPLC-Anlage bestand aus einer Pumpe, die sowohl für die analytische als auch für die präparative Trennung benutzt werden konnte (Flußrate 0,01 - 10 ml/min, Druckbereich 10-400 bar), einem UV-Detektor (Wellenlängenbereich 190-740 nm), Säulen (siehe unten) und einer vollautomatischen Einspritz-Fraktionierungseinheit. Die Pumpe saugte den Eluenten mit konstanter Geschwindigkeit aus einem Vorratsbehälter an und komprimierte diesen, abhängig

von Packung und Durchmesser der Säule, auf 10-250 bar. Vom Pumpenausgang gelangte der Eluent zunächst zum Einspritzventil.

In Null-Stellung war das Ventil so geschaltet, daß sich die Probenschleife nicht im Pumpkreislauf befand und der Eluent direkt auf die Säule aufgebracht wurde. Da sich die Probenschleife in dieser Stellung nicht unter Druck befand, konnte sie entweder durch den Einspritzport mittels einer Spritze oder im automatischen Betrieb mittels einer eingeschraubten Kapillare direkt aus einem Vorratsbehälter befüllt werden. Nach dem Befüllen der Probenschleife, wurde die Probe in den Fluß des Eluenten geschaltet, der die Probe auf die Säule drückte. Die Fullerenmischung wurde in der Säule entsprechend der jeweiligen Retentionszeit der einzelnen Bestandteile getrennt und ihre Absorption nacheinander vom UV-Detektor registriert. Das Signal konnte über einen Computer registriert werden (oder - bei Trennungen in Heidelberg - am Schreiber ausgang durch einen Schreiber). Im präparativen Betrieb wurde die Anlage um ein Zweiwegeschaltventil und den Fraktionssammler erweitert. Die Probenaufgabe erfolgte aus einem Vorratskolben, der mittels einer Kapillare über der jeweiligen Fraktion positioniert wurde. Der aus der Kapillare austretende Eluent floß in das darunter stehende Auffanggefäß.

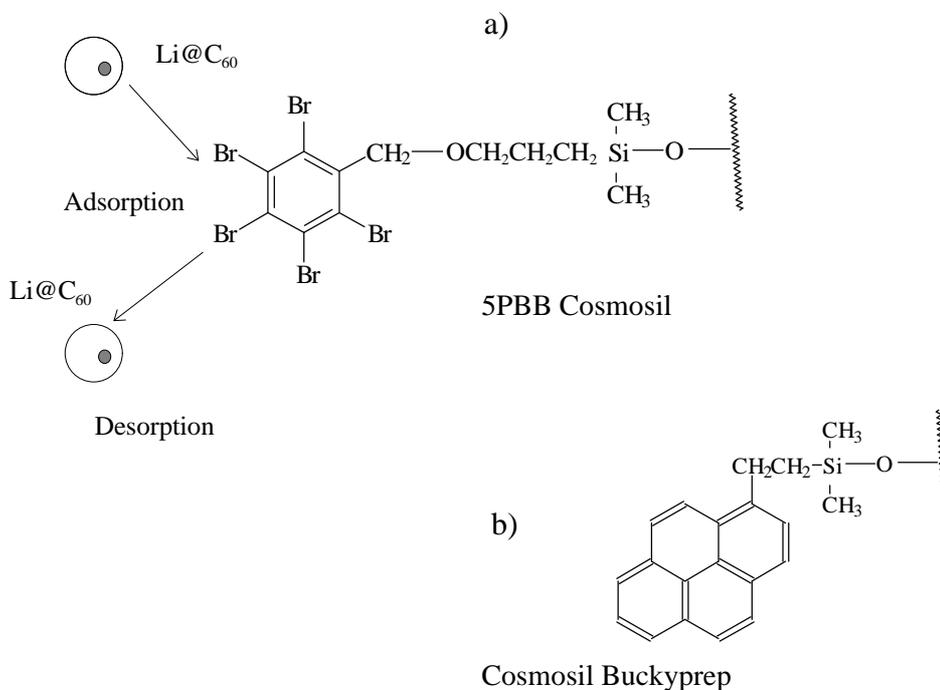


Abb. 5.4 Trennprinzip und Struktur der Phasen
Funktionelle Gruppen der PBB-Säule (a) und der Buckyprep-Säule (b), die zur Li@C₆₀-Trennung benutzt wurden.

Die Fulleren-Extrakte konnten im non-stop-Betrieb ohne personelle Betreuung aufgetrennt werden. Die Extrakt-, Lösemittel- und Fraktionsgefäße wurden mit Schutzgas-Atmosphäre (Ar) gefüllt, so daß die oxidationsempfindlichen endohedralen Fullerene minimalen Sauerstoffkontakt hatten.

Endohedrale Fullerene eluieren nicht von polaren Trägermaterialien [Mic96], daher wurde für die Trennung eine HPLC mit "Reversed Phase" Säulen eingesetzt. Für die Trennung standen zwei verschiedene Säulen zur Verfügung: 5PBB Cosmosil, mit organisch modifiziertem Silicagel als stationärer Phase (Abb. 5.4), die sowohl mit CS₂ als auch mit 1,2-Dichlorbenzol als Eluent verwendet wurde, und Buckyprep mit Toluol oder Toluol / Dichlorbenzol (11:1). Die Säulen konnten mit starken Fullerenlösungsmitteln betrieben werden. Sie haben sich schon früher bei der Fulleren-trennung als sehr effizient erwiesen [Cos96].

5.3.2 HPLC Analyse der Extrakte

Da endohedrale Fullerene nur mit CS₂ effizient extrahiert werden konnten und zunächst nicht bekannt war, ob sie sich in anderen Lösungsmitteln lösen, kam nur CS₂ als Eluent in Frage. Die einzige zur Verfügung stehende Säule, die mit CS₂ betrieben werden konnte, war 5PBB [Cos96]. In allen Experimenten betrug die Probenmenge für analytische Chromatogramme 20 µl und die Flußrate 1 ml/min. Die Absorption wurde bei 405 nm gemessen, da CS₂ bei Wellenlängen unter 400 nm stark absorbiert.

Die Analyse der Proben wurde mit einem Massenspektrometer erstellt. Alle in diesem Abschnitt gezeigten Massenspektren wurden mit einem LDMS-TOF Spektrometer von Bruker bei 337 nm N₂-Laser aufgenommen.

Das HPLC-Chromatogramm des CS₂-Extrakts einer Li/C₆₀-Schicht zeigt drei Peaks (Abb. 5.5) mit Retentionszeiten von 4.5 min, 5.8 min und 7.9 min. Nach LDMS-Messungen ist der erste Peak im Chromatogramm den C₆₀-Molekülen zuzuordnen. Die beiden weiteren, im folgenden **A** und **B** genannt, können beide Li@C₆₀ zugeordnet werden. Die jeweiligen Massenspektren zeigen nur kleine C₆₀-Anteile neben einem intensiven Signal, das der Li@C₆₀-Masse entspricht (Abb. 5.6).

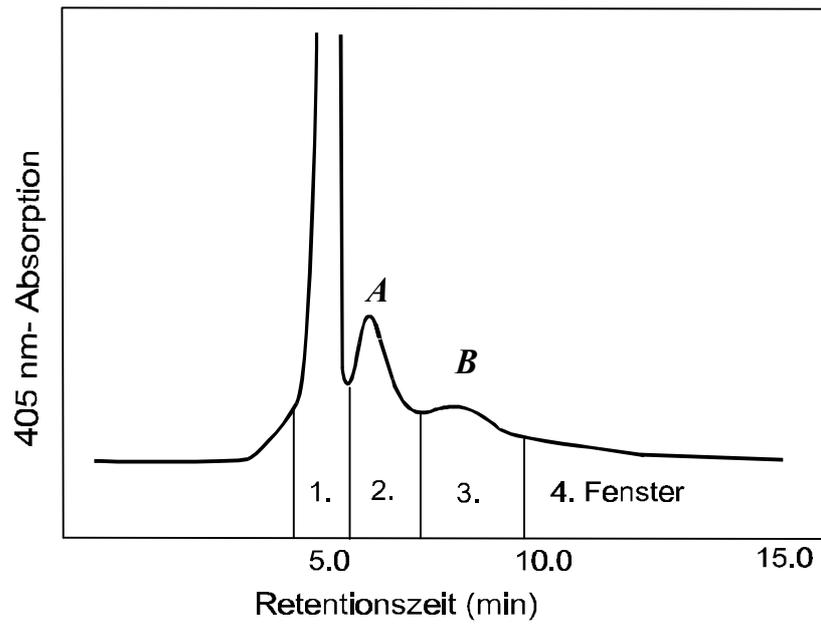


Abb. 5.5 HPLC-Chromatogramm des CS_2 -Extrakts von mit Li (30 eV, 6:1 Rate) dotierten C_{60} Schichten auf einer 5PBB-Säule (CS_2 Eluent, 20 μl Probe)

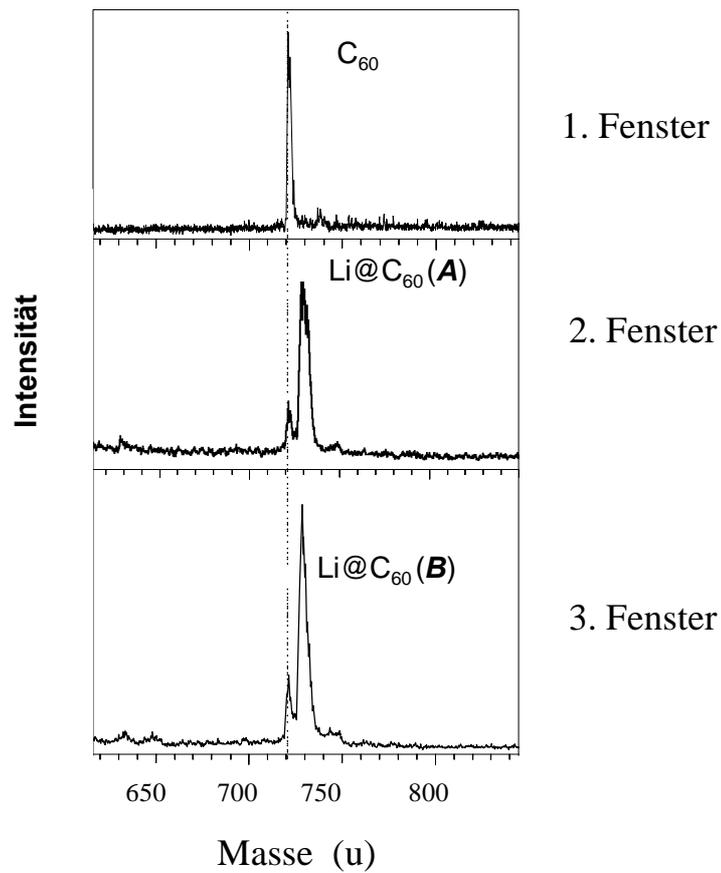


Abb. 5.6 Massenspektren der getrennten Fraktionen (Brucker Spektrometer, Heidelberg)

Zur weiteren Untersuchung wurde die Buckyprep-Säule mit Toluol als Eluent verwendet. Die Säule hat eine bessere Selektivität als die PBB-Säule mit CS_2 als Eluent und konnte Moleküle trennen, die aufgrund zu geringen Unterschiede in der Wechselwirkung mit der stationären Phase gleichzeitig durch die PBB-Säule kamen.

Ein anderer Vorteil der Säule mit Toluol als Eluent war die Möglichkeit, die UV-Absorption bei 340 nm messen zu können. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption von Fullerenen in Toluol fast maximal (Abb. 6.1), und dadurch wurde die Empfindlichkeit der HPLC-Analyse erhöht. Bei der Analyse mit der Buckyprep-Säule könnten also andere Peaks auftauchen, die wegen der unzureichenden Selektivität der PBB-Säule oder wegen der geringeren Absorption bei 405 nm nicht zu sehen waren. Das Chromatogramm des CS_2 -Extrakts zeigte jedoch auch bei dieser Säule nur drei Peaks (bei Zeiten von 6, 12 und 20 min). Mit LDMS-Messungen wurde festgestellt, daß der erste Peak wieder der Masse von C_{60} und die zwei weiteren der Masse von Li@C_{60} entsprechen. Trotz unterschiedlicher Wechselwirkungen mit den stationären Phasen kommen ungefüllte Fullerene und endohedrale Spezies in der gleichen Reihenfolge durch beide Säulen. Darüber hinaus wurden in dem letztgenannten Verfahren kleine Peaks beobachtet, die C_{60}O und C_{70} zuzuordnen waren.

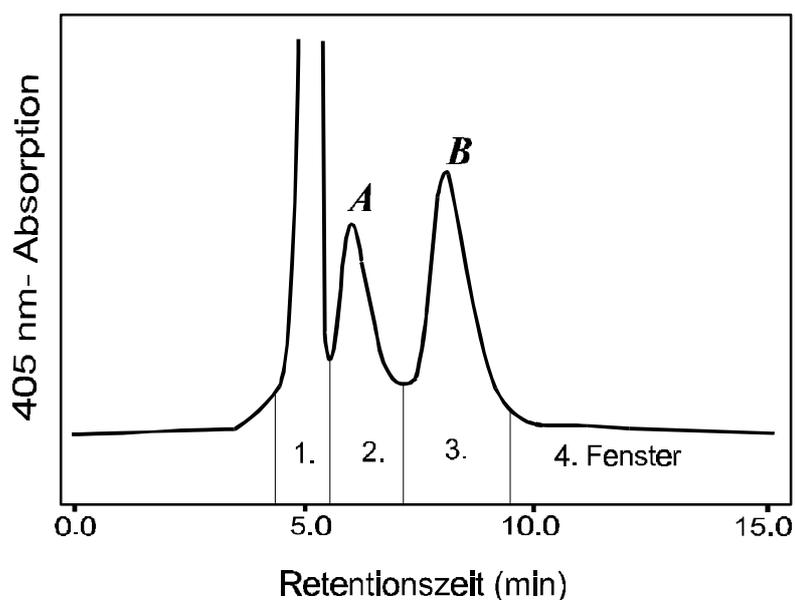


Abb. 5.7 HPLC-Chromatogramm des CS_2 -Extrakts von einer mit Li (30 eV, 1:1 Rate) dotierten C_{60} Schicht auf einer 5PBB-Säule (CS_2 Eluent, 20 μl Probe)

Die Fläche des C₆₀-Absorptionspeaks von Schichten, die mit einer Rate von 1:1 hergestellt wurden, war viermal größer als von Schichten, die mit einer Rate von 6:1 hergestellt wurden (Tab. 5.4). Auch die relativen Intensitäten der endohedralen Peaks im Chromatogramm sind stark von der Li:C₆₀-Rate abhängig. Die in Abb. 5.7 gezeigte Messung wurde mit dem CS₂-Extrakt von einer mit einer Li:C₆₀-Rate von 1:1 hergestellten Schicht durchgeführt.

5.3.3 Mengenbestimmung

Die absoluten Mengen der reinen Fullerenen wurden durch die Messung der Absorption bei einer bestimmten Photonenenergie ermittelt. Die Fläche des Absorptionspeaks in einem Chromatogramm ist proportional zur Fullerenmenge und zum Extinktionskoeffizient der Fraktion. Der Extinktionskoeffizient ϵ_λ ist eine materialspezifische Größe, die durch das Lambert Beersche-Gesetz eingeführt wurde¹ und die die Stärke der Dipolübergänge bei der gewählten Wellenlänge λ berücksichtigt. Wenn der Extinktionskoeffizient ϵ_λ bekannt ist, kann durch eine einfache Flächenbestimmung die Materialmenge ermittelt werden.

Zur Bestimmung von ϵ_{405} von C₆₀ wurde eine Probe (99.6% C₆₀, 10 mg) eingewogen. Danach wurde die Probe in CS₂ aufgenommen und verschiedene Konzentrationen wurden bei 405 nm Detektorwellenlänge chromatographisch aufgearbeitet. Die Gesamtabsorption der Proben wurde aus dem Flächeninhalt der Absorptionspeaks der Chromatogramme bestimmt. In gleicher Weise wurden auch Extinktionskoeffizienten von C₆₀ für 320, 340 und 390 nm mit einer Genauigkeit von ca. 10% bestimmt (Tab. 5.2). Die Werte sind in Übereinstimmung mit Literaturwerten [DDE96].

¹ ² Das Lambert-Beersche-Gesetz gilt für die Lichtabsorption von Molekülen, die sich in der Konzentration c in einer homogenen Probe der Dicke x befinden:

$$I = I_0 e^{-\epsilon_l c x}$$

dabei ist I_0 die einfallende, I die von der Probe durchgelassene Intensität und ϵ_l der Extinktionskoeffizient des Moleküls.

Tabelle 5.2 Extinktionskoeffizienten e_l [$l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] für drei Fraktionen von Li/C₆₀-Schichten

l	320 nm	340 nm	390 nm	405 nm
C ₆₀	23500	41600	5300	2600
Li@C ₆₀ (A)	23500	25000	6200	3500
Li@C ₆₀ (B)	23500	20600	9100	7700

Das Li@C₆₀-Molekül hat nur ein Valenzelektron mehr als das C₆₀ mit seinen 240 Valenzelektronen. Im Bereich erlaubter elektronischer Übergänge kann man daher annehmen, daß die mittlere Absorption von Li@C₆₀ der mittleren Absorption von C₆₀ aufgrund einer ähnlichen elektronischen Struktur entspricht (Kapitel 6.1). Daher wurde angenommen, daß sie ungefähr ähnliche Extinktionskoeffizienten bei 320 nm haben. Bei 405 nm ist der Extinktionskoeffizient für beide endohedrale Fraktionen größer als für C₆₀. Bei späteren Messungen, konnte die UV-Absorption der getrennte Substanzen auch bei kürzeren Wellenlängen untersucht werden, indem die 5PBB-Säule mit o-Dichlorbenzol als Eluent betrieben wurde. In Tab. 5.2 sind Extinktionskoeffizienten für verschiedene Wellenlänge zusammengestellt. Die Bestimmung der Koeffizienten der endohedralen Fraktionen erfolgte unter der Annahme, daß sie bei 320 mit dem Extinktionskoeffizient von C₆₀ nm gleich sind. Für weitere Vergleiche ist es praktisch, wenn alle Koeffizienten auf den von C₆₀ normiert werden (Tab. 5.3)

Tabelle 5.3 Relative Extinktionskoeffizienten für die drei Fraktionen der Li/C₆₀ -Schicht

l	320 nm	340 nm	390 nm	405 nm
C ₆₀	1.0	1.0	1.0	1.0
Li@C ₆₀ (A)	1.0	0.6	1.1	1.4
Li@C ₆₀ (B)	1.0	0.5	1.7	3.0

Die Anzahl der gelösten Moleküle in den Li/C₆₀-Schichten, die mit einer Ionenenergie von 30 eV und einer Li:C₆₀ Rate von 1:1 und 6:1 hergestellt wurden sind in Tab. 5.4 zusammengestellt.

Tabelle 5.4 Anzahl der löslichen Moleküle aus 100 nm dicken Schichten³ (Fläche ca. 4 cm², zweites Herstellungsverfahren), hergestellt mit unterschiedlicher Li:C₆₀-Rate. Ermittelt aus der Absorption bei 405 nm. **

	Li: C ₆₀ 6:1	Li: C ₆₀ 1:1
Fraktion 1 / C ₆₀	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{16}$	$(5.9 \pm 0.5) \cdot 10^{16}$
Fraktion 2 / Li@C ₆₀ (A)	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{15}$	$(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{15}$
Fraktion 3 / Li@C ₆₀ (B)	$< 1 \cdot 10^{14}$	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{15}$

** Da der Extinktionskoeffizient von endohedralen Substanzen nicht bekannt war, wurden die Materialmengen mit dem relativen Extinktionskoeffizienten aus Tab. 5.3 ermittelt.

5.3.4 Zuordnung der endohedralen Fraktionen

Da bei unserem Herstellungsverfahren der endohedralen Fullerene nur eine Sorte Fullerenmoleküle (z.B. C₆₀ - 'super gold grade' von Hoechst, 99,9% Reinheit [Hoe96]) und kein Gemisch verwendet wurde, und da die Schichten mit definierten Ionen bestrahlt wurden, konnte man davon ausgehen, daß mit Fullerenlösungsmitteln nur diese leeren und die entsprechenden endohedralen Fullerene gelöst wurden. Die beobachteten unterschiedlichen Peaks in den Chromatogrammen widersprechen dieser Annahme. Das bedeutet, daß der Ionenbeschuß der Fullerene mit niedriger Energie entweder zu verschiedenen, löslichen, separierbaren Isomeren der endohedralen Fullerenen führte, oder aber daß sich an Luft oder in Lösung Molekülkomplexe bildeten, die endohedrale Fullerene enthielten.

Die Retentionszeit der Fraktion **A** war, bei den in unseren Experimenten verwendeten Bedingungen, der von C₆₀-Dimerderivaten sehr ähnlich [GBK97]. Die Fraktion war dominant in den Schichten, die mit Li-Überschuß produziert wurden, sowie in alten Schichten (d.h. in Schichten, die mehrere Tage an Luft und Licht lagerten). Außerdem war die Fraktion **A** stabiler als die Fraktion **B**. Das UV-Vis Spektrum in Toluol von Li@C₆₀(**A**) (Abb. 6.1) sieht dem C₁₂₀ Spektrum sehr ähnlich [WKM97]. Daher ist anzunehmen, daß die Fraktion **A** Li@C₆₀-Dimeren entspricht, die vermutlich nicht stabil genug sind, um bei Laserdesorption als Li@C₆₀-Dimer-Ion nachgewiesen zu werden. Über die Neigung von endohedralen Molekülen

³ Ausgehend von einer C₆₀ Dichte von 1,7 g/cm³, einem molaren Gewicht von 720 g; $f = 1.42 \times 10^{21}$ Moleküle/cm³ $\approx 1.42 \times 10^{11}$ Moleküle/mm²Å

zu Dimerisation und Polymerisation wurde auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet [STS96, KDK97].

Die endohedrale Fraktion **B** zeigte eine größere Retentionszeit als die Fraktion **A** und war vergleichsweise größer bei Extrakten von Schichten, die mit niedrigerer Li:C₆₀ Rate hergestellt wurden. Aus diesem Grund könnte man davon ausgehen, daß sie Li@C₆₀-Monomeren entspricht. Die Tatsache, daß Li@C₆₀ deutlich später eluierte als C₆₀, korrespondiert mit dem Retentionsverhalten der M@C₈₂ (M = La, Y, Ce, Gd). Deren Retentionszeiten sind viel höher als die von entsprechenden leeren Fullerenen, was ausgehend vom polaren Charakter der Metallofullerene erklärt wurde [FRM96].

Um den endohedralen Charakter der gewonnenen Substanz zu bestätigen, wurden mit verschiedenen Methoden exohedrales LiC₆₀ produziert. Außer der Bestrahlung des C₆₀ mit Li-Ionen, deren Energien unterhalb des Eindringfensters lagen, wurden folgende chemische Methoden verwendet: Bestrahlung der Li/C₆₀-Suspension in THF mit Ultraschall [BaT91]; Kochen des Li-Pulvers in gesättigter C₆₀/Anisol-Lösung; "milling" des Li/C₆₀-Pulvers bei Raumtemperatur. Das entstandene Material wurde mit LD-TOF MS und HPLC untersucht. Es wurde kein Signal, das LiC₆₀-Komponenten entsprechen könnte, gefunden. Durch HPLC-Analyse des exohedralen LiC₆₀ konnte kein Peak außer dem des C₆₀ detektiert werden. Die Existenz von exohedralem LiC₆₀ konnte bisher nur als Festkörper im Vakuum oder in Lösung unter Argonatmosphäre nachgewiesen werden. Es findet ein Ladungsübergang vom Li-Atom zu C₆₀ statt, aber es entsteht dabei keine chemische Bindung [DDE96]. Nach theoretischen Rechnungen hat Li_xC₆₀ nur bei x>2 eine negative Bindungsenergie [TWR93] im Festkörper.

Exohedrales LiC₆₀ ist außerdem in 1,2-Dichlorbenzol und CS₂ nicht stabil und würde sofort mit Lösungsmittelmolekülen reagieren. Endohedrales Li@C₆₀ ist dagegen in Lösung über mehrere Tage stabil.

5.3.5 Die Trennung von Li@C₆₀

Für die Gewinnung reiner Fraktionen wurde das in Kapitel 5.2 beschriebene CS₂-Extrakt verwendet. Zwei verschiedene Säulen wurden zur Trennung eingesetzt. Die Kapazität der Cosmosil 5PBB Säule war deutlich höher als die der Cosmosil Buckyprep Säule. Aufgrund der

größeren Selektivität der Buckyprep-Säule lieferte dieses chromatographische System eine bessere Auflösung der Fraktionen.

Zur Vorbereitung für eine präparative chromatographische Trennung wurden die CS₂-Schicht-Extrakte eingengt bis die Lösung gesättigt war. Die Trennung wurde zuerst mit der 5PBB-Säule (Eluent CS₂) durchgeführt (erste Stufe). Danach wurden die zweite (**A**) und dritte (**B**) Fraktion eingetrocknet. Nach dem Auflösen in 1,2-Dichlorbenzol, wurde das endohedrale Material weiter mit der Buckyprep-Säule, Eluent Toluol/ODCB (11:1) gereinigt (2. und 3. Stufe, Abb. 5.8).

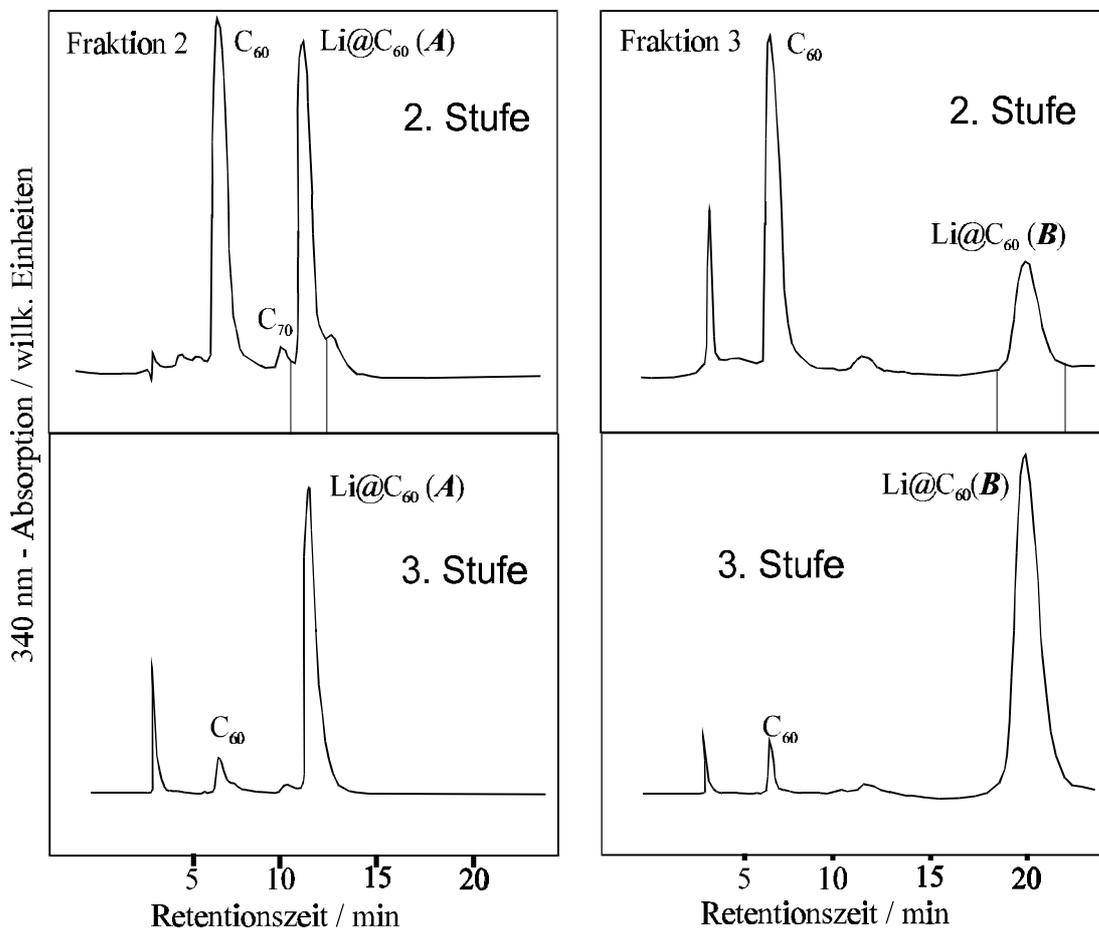


Abb. 5.8 Dreistufige Trennung von Li@C₆₀-Fraktionen mit der Buckyprep-Säule

5.4 Anreicherung der $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$ ohne HPLC

Die HPLC-Trennung des Li@C_{60} -Extrakts verlangte viel Zeit und führte deshalb zu Verlusten von Material, weil die Fraktion \mathbf{B} in Lösung bei Raumtemperatur an Luft zerfiel bzw. unlöslich wurde (Kapitel 6.4). Wir haben ein anderes Verfahren für die Anreicherung von $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$ entwickelt, das nur 1-2 Stunden dauerte und keine HPLC benötigte. Dabei wurden die Löslichkeitsunterschiede von Li@C_{60} -Fraktionen und C_{60} in verschiedenen Lösungsmitteln ausgenutzt.

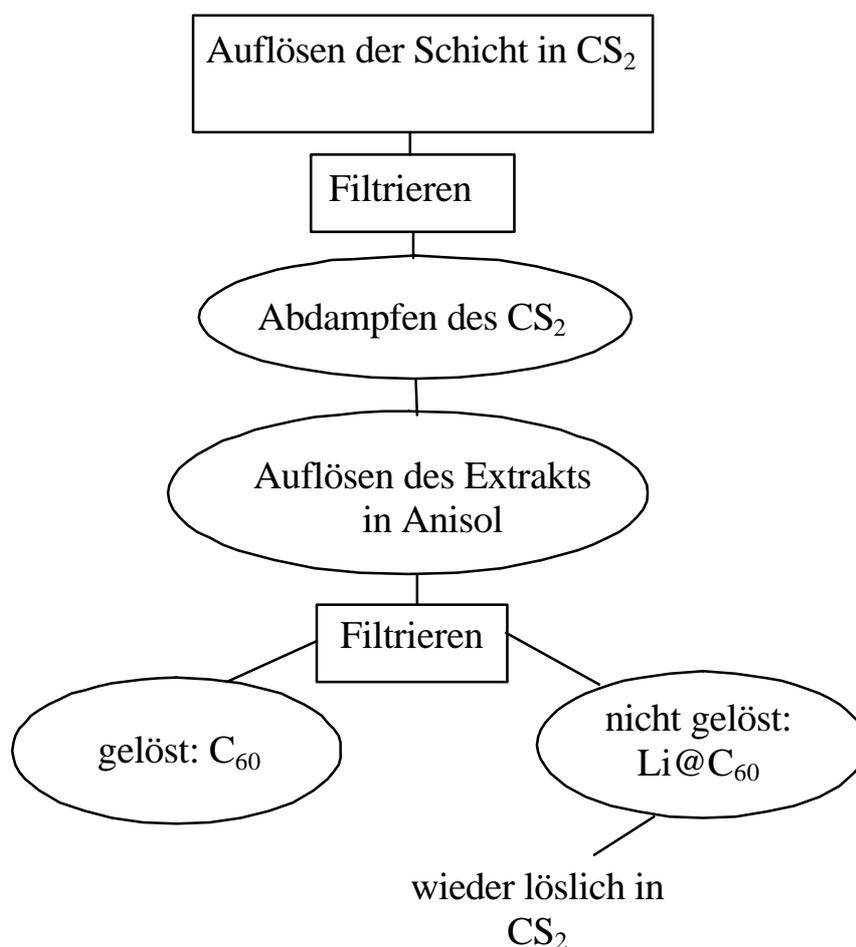


Abb. 5.9 Anisol-Verfahren für die Anreicherung der $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$ ohne HPLC

Nachdem die Schicht mit CS_2 gelöst, danach filtriert und eingengt worden war, wurde das getrocknete Material in Anisol gegeben (Abb. 5.9). Der in Anisol lösliche Teil enthielt im wesentlichen C_{60} (nach HPLC-Analyse und LD-TOF MS), während der nicht lösliche

Rest zum Großteil aus $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$ - Molekülen (Abb. 5.10, a) bestand. Dieser Rest konnte wieder in CS_2 aufgelöst werden. Das analytische HPLC-Chromatogramm (Abb. 5.10, b) zeigte daraufhin veränderte Verhältnisse der drei Peaks zueinander (im Vergleich zu Abb. 5.5) mit einer angereicherten dritten Fraktion.

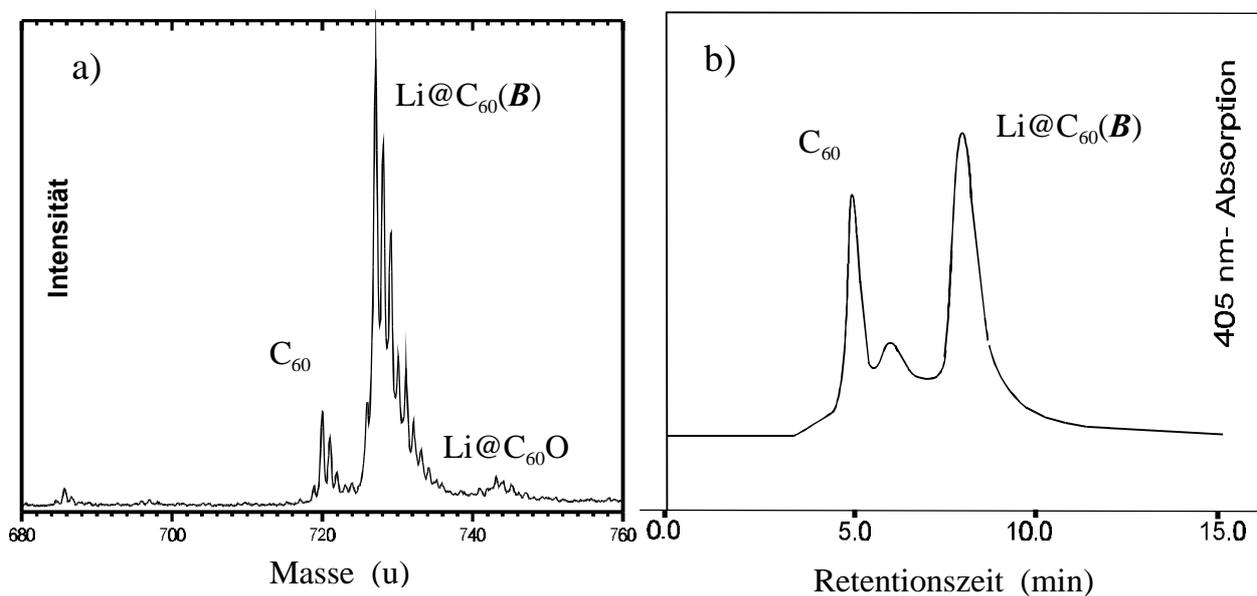


Abb. 5.10 Anisolunlöslicher Teil des CS_2 -Extrakts der Li/C_{60} -Schicht
 a) LDMS (Brucker Spektrometer, Heidelberg) und
 b) Analytisches Chromatogramm der anisolunlöslichen Substanz

Abb. 5.11 zeigt den in Anisol löslichen Teil eines CS_2 -Schicht-Extraktes. Im LDMS Spektrum findet man bei der Masse, die Li@C_{60} entspricht, einen signifikanten Peak. Das analytische Chromatogramm zeigt außer C_{60} im wesentlichen nur die Fraktion A.

Mit dem 'Anisolverfahren' können in kurzer Zeit beliebige Mengen des CS_2 -Extrakts in Komponenten aufgetrennt, die einen sehr unterschiedlichen Anteil von der Fraktion B enthalten. Die Zusammensetzung der Komponenten ist von Material- und Anisol-Mengen abhängig. Mit dem Anisolverfahren ist es möglich, Fraktion B bis zum 70% in einer Probe

anzureichern (mit 15% C_{60} und 15% Fraktion *A*, nach HPLC Analyse). Reines Material kann aber nur mit HPLC-Trennung gewonnen werden. Für die Herstellung von 1mg gereinigter Fraktionen ($\geq 95\%$) muß man mit ca. 5 Tagen HPLC-Trennungszeit rechnen.

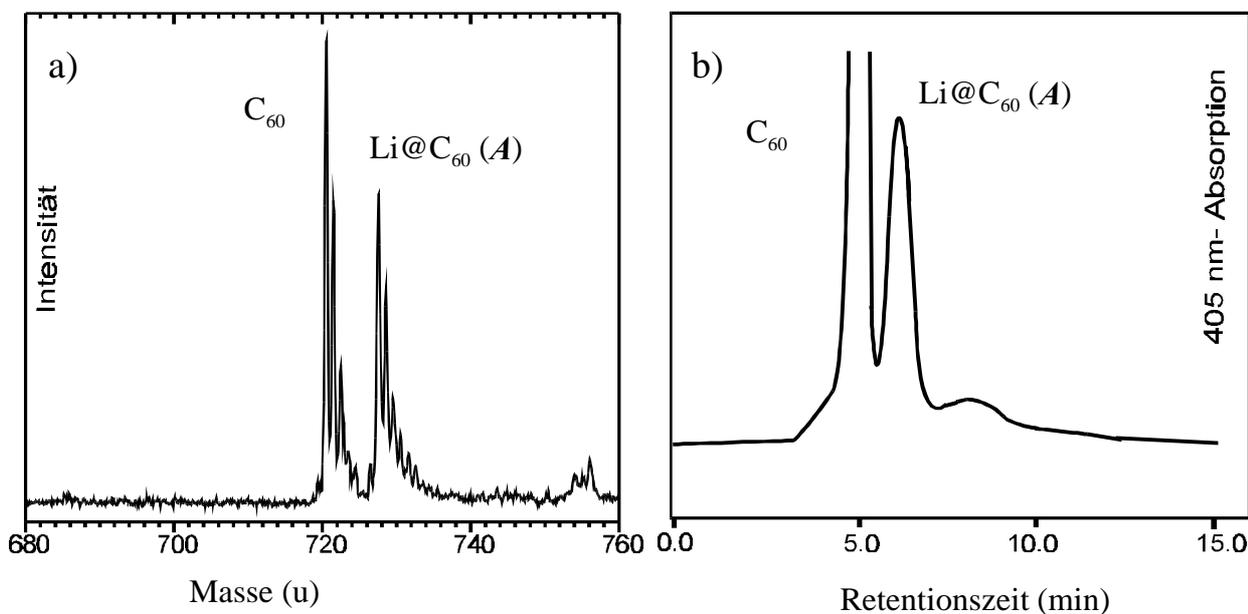


Abb.5.11 Anisollöslicher Teil des CS_2 -Extrakts der Li/C_{60} Schicht
 a) LDMS (Brucker Spektrometer, Heidelberg) und
 b) Analytisches Chromatogramm der anisollöslichen Substanz

5.5 Anreicherung und Trennung von $Li@C_{70}$

Auch $Li@C_{70}$ konnte in makroskopischer Menge hergestellt werden.

Die in Abb. 5.12 gezeigte HPLC-Messung wurde mit einer CS_2 -Lösung einer Li/C_{70} -Schicht durchgeführt, die durch Bestrahlung von C_{70} Schichten mit Li^+ ($Li:C_{60}$ Rate von 1:1, 30 eV Li^+ Ionenenergie) erzeugt wurde.

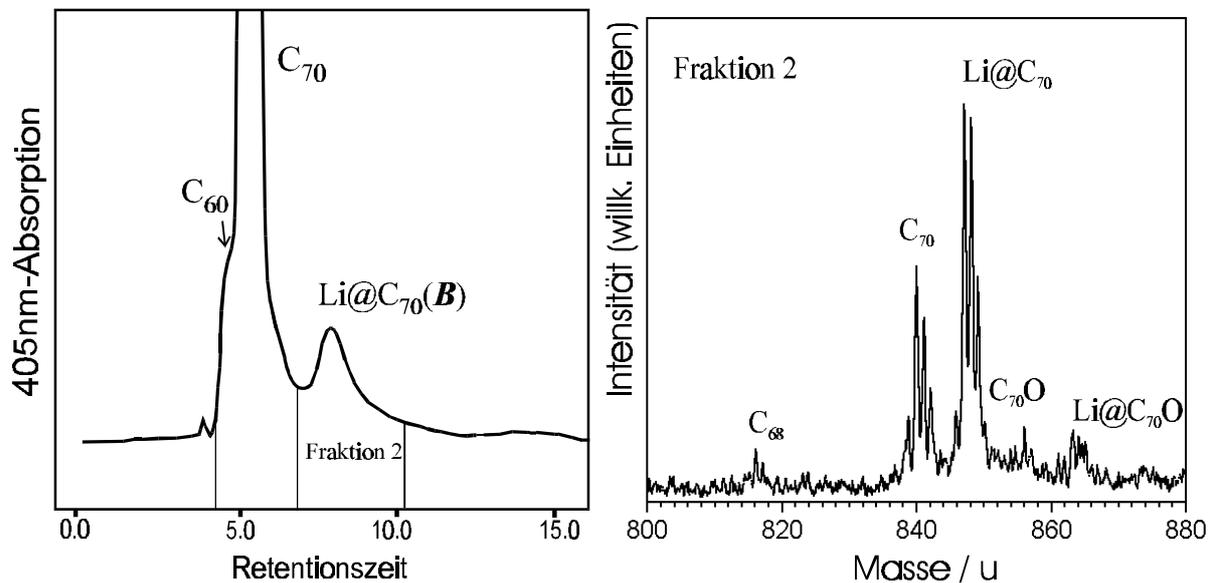


Abb. 5.12 HPLC-Trennung von $\text{Li}@C_{70}$

a) HPLC-Chromatogramm des CS_2 -Extrakts von mit Li (30 eV, 1:1 Rate) bestrahlten C_{60} Schichten von einer 5PBB-Säule (CS_2 Eluent, 20 μl Probe)

b) LDMS-Spektrum (Brucker Spektrometer, Heidelberg) der endohedralen Fraktion nach der ersten Trennung

Massenspektren zeigen, daß der erste Peak dem leeren C_{70} und der zweite Peak dem endohedralen $\text{Li}@C_{70}$ entspricht. Im Unterschied zu Li/C_{60} -Schichten bildeten sich bei Li/C_{70} nur eine Art von löslichen endohedralen Molekülen. Weitere Analysen mit der Buckyprep Säule zeigten, daß die $\text{Li}@C_{70}$ Fraktion der Fraktion **B** eines $\text{Li}@C_{60}$ -Extrakts entspricht. Dieser Befund deutet darauf hin, daß in Li/C_{70} Schichten keine Dimere gebildet werden. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Befund einer anderen Arbeitsgruppe, die im Gegensatz zu C_{60} keine Anzeichen von C_{70} -Dimerisation feststellen konnte [UMR97]. Von uns durchgeführten Experimente mit dem "milling" Verfahren [WKM97], das bei C_{60} zur Dimerisation führt, ergaben bei C_{70} keine Dimere. Ein anderer Unterschied zwischen den Extrakten von Li/C_{70} und Li/C_{60} ist ein größerer Anteil an oxidierten sowohl leeren als auch endohedralen Fullerenen im Falle von C_{70} . Die schnellere Oxidation von C_{70} im Vergleich zu C_{60} ist bereits bekannt [BES97].

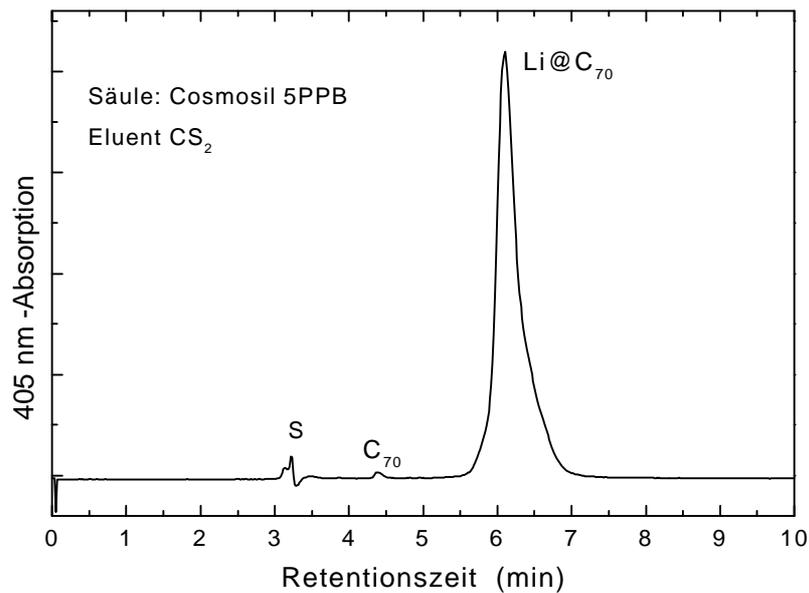


Abb. 5.13 HPLC-Analyse der Li@C_{70} -Fraktion mit einer 5PPB-Säule nach der zweiten Stufe (s - "solvent", Lösungsmittelreste)

Li@C_{70} lässt sich wie Li@C_{60} (**B**) gut mit dem Anisol-Verfahren (Kapitel 5.4) separieren. Die Stabilität von Li@C_{70} ist der von Li@C_{60} (**B**) ähnlich. Bei ersten präparativen Trennungen wurden wegen des Li@C_{70} -Zerfalls keine reine Fraktionen mit der dreistufigen Kombination aus 5PPB und Buckyprep-Säule gewonnen. Nur mit der schnelleren zweistufigen Trennung in der 5PPB-Säule mit CS_2 als Eluent ist es gelungen, eine gut gereinigte Li@C_{70} -Fraktion zu bekommen (Abb. 5.13).