

Isolierung neuer Fullerene und Synthese von Buckybowls



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

eingereichte Dissertation

von

Karolin Ziegler

aus Aalen

Wuppertal 2012

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20130117-151743-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20130117-151743-7>]

Eingereicht am: 16. Oktober 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.12

Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen

Korreferent: Prof. Dr. H. Willner

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	1
1. Einleitung	3
2. Literaturübersicht	6
2.1. Die Allotrope des Kohlenstoffs	6
2.2. Systematik der Fullerene	10
2.2.1. Einschränkungen durch das Bindungsverhalten von Kohlenstoff, die Isolierte Fünfring Regel	11
2.2.2. Stabilisierung von non-IPR Fullerenen	16
2.3. Synthese von Fullerenen	19
2.3.1. Krätschmer-Huffman-Verfahren	19
2.3.2. Lichtbogenverfahren	20
2.3.3. Laserablationsverfahren	20
2.3.4. Solargenerator	20
2.3.5. Hochfrequenzofen	21
2.3.6. Direktsynthese von Fullerenen	22
3. Angewandte Verfahren	24
3.1. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie	24
3.3.1. Aufbau der HPLC-Apparatur	28
3.3.2. Spezielle HPLC-Systeme	33
3.3.3. Säulenchromatographie	35
3.3.4. Dünnschichtchromatographie	35
3.2. UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie	36
3.3. MALDI-TOF Massenspektrometrie	36
3.4. Kernresonanzspektroskopie – NMR	37

3.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	37
3.6. Flash-Vakuum-Pyrolyse	38
3.7. Schutzgastechnik	39
3.8. Quantenchemische Berechnungen	40
Spezieller Teil	41
Isolierung von Fullerenen	41
4. Neue Erkenntnisse zum Fulleren C_{2v} - $C_{82}(3)$	41
4.1. Die Isolierung von $C_{82}(3)$ aus dem Fullerenruß mittels HPLC	42
4.2. Kristallstruktur von $Ni(OEP) C_{82} \cdot C_6H_6$	45
5. Das C_{2v} - C_{72} : eine Ausnahme der IPR	50
5.1. Bearbeiten des rohen Fullerenrußes	50
5.2. Die Trennungsschritte zum $^{11188}C_{72}Cl_4$ Fulleren	52
5.3. Strukturelle Analysen des C_{2v} - $^{11188}C_{72}Cl_4$	55
5.3.1. Aufnahme des UV-Vis-Spektrum	55
5.3.2. Massenspektrometrie	55
5.4. Kristallstruktur von $^{11188}C_{72}Cl_4 \cdot CS_2$	57
5.5. Berechnung der POAV-Winkel des $^{11188}C_{72}$	60
6. Betrachtungen zur Stabilität der chlorierten non-IPR Fullerene anhand von $^{916}C_{56}Cl_{12}$	63
6.1. Isolierungen des Fulleren $^{916}C_{56}Cl_{12}$ aus dem Rohruß	64
6.2. Strukturelle Analysen des neuen Fulleren $^{916}C_{56}Cl_{12}$	66
6.2.1. UV-Vis-Spektrum des $^{916}C_{56}Cl_{12}$	66
6.2.2. Massenspektrometrische Messung des $^{916}C_{56}$	67
6.2.3. Kristallstruktur von $^{916}C_{56}Cl_{12}$	68
6.3. Berechnung der POAV-Analyse des $^{916}C_{56}$	69
6.4. Aromatische Inseln und NICS-Analyse	71

6.5. Stabilisierung durch die Ausbildung des Chlorierungsmusters	73
7. Neue Einblicke in die Trennung des $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$	77
7.1. Isolierung von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$	77
7.2. Strukturelle Analyse	80
7.2.1. Aufnahme des UV-Vis-Spektrums	80
7.2.2. Kristallstrukturbestimmung von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$	80
8. Die Besonderheiten des Chlorierungsverhaltens der C_{68} Isomere	83
8.1. Isolierung mittels der HPLC-Chromatographie	83
8.2. Strukturelle Analysen	87
8.2.1. UV-Vis-Spektroskopie der drei getrennten C_{68} Isomere	87
8.2.2. Massenspektrometrie des reinen $^{6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$	89
8.2.3. Strukturbestimmung des $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	90
8.3. Bildung des $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ aus Fullerenkäfig C_{70}	91
9. Isolierung des noch verborgenen C_{74}	95
9.1. Trennung des roten C_{74} mittels HPLC	95
9.2. Strukturelle Analyse zum C_{74} Derivat	97
10. Isolierung eines neuen non-IPR C_{60}	99
10.1. Trennung des non-IPR C_{60}Cl_x	99
10.2. Strukturelle Analysen des non-IPR C_{60}	101
10.3. Ausblick	103
11. Ein unerwartetes Chlorierungsmuster an C_{60}Cl_8	104
11.1. Syntheseweg der Verbindung C_{60}Cl_8	105
11.2. Trennung der neuen Verbindung	106
11.3. Massenspektrometrie	106
11.4. Strukturelle Analyse	107
11.4.1. Aufnahme des UV-Vis-Spektrum	107

11.4.2. Kristallographische Strukturbestimmung von $C_{60}Cl_8$ -Sol	108
11.5. Die Besonderheiten des Chlorierungsmusters	110
11.6. Schrittweise Eliminierung der Chloratome in 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$	114
11.7. UV-Vis-Spektren der chlorierten C_{60} Zwischenstufen	116
11.8. DFT-Berechnungen zum Dechlorierungsmuster	117
11.9. Dechlorierung von $^{11188}C_{72}Cl_4$	120
Organische Synthese von Buckybowls	125
12. Das Chlorierungsverhalten der Buckybowls (Circumtrinden)	125
12.1. Syntheseweg des Circumtrinden	126
12.2. Chlorierung des Buckybowl mittels ICl	129
12.3. Aufnahmen der UV-Vis-Spektren	130
12.4. Die massenspektrometrischen Messungen der vorgestellten Verbindungen	131
12.5. Berechnung der POAV-Winkel des Circumtrinden	132
13. Erste Schritte zur Synthese eines non-IPR Fullerenes	137
13.1. Synthese des Vorläufermoleküls 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen	137
13.2. Aufnahme des UV-Vis- und Fluoreszenzspektrum	140
13.3. <i>In-situ</i> Synthese des Buckybowls	140
13.4. Kristallstruktur von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen	142
13.5. Die POAV-Analyse zum non-IPR Buckybowl	146
14. Zusammenfassung	149
15. Abstract	153
Abbildungsverzeichnis	157
Tabellenverzeichnis	166
Literaturverzeichnis	168

16.	Anhang	182
16.1.	Verwendete Synthese und kristallographische Daten zum $C_{82}(3)$	182
16.2.	Kristallographische Daten von $^{11888}C_{72}Cl_4 \cdot CS_2$	190
16.3.	Kristallographische Daten von $^{916}C_{56}Cl_{12} \cdot C_7H_8$	195
16.4.	Kristallographische Daten von $^{913}C_{56}Cl_{10}$	200
16.5.	Kristallographische Daten von $^{9064}C_{68}Cl_8$.	203
16.6.	Kristallographische Daten von 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$	207
16.7.	Synthese des Circumtrinden	210
16.8.	Synthese des non-IPR Buckybowl	215
16.9.	Kristallstruktur von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen	217
	Publikationen und Posterbeiträge	220
	Danksagung	222
	Lebenslauf	224
	Eidesstattliche Erklärung	225

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	„Arbitrary units“, wechselnde Einheiten
CNT	„Carbon nanotube“, Kohlenstoffnanoröhrchen
DCTB	2-[(2E)-3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malonnitril
DFT	„Density functional theory“, Dichte Funktionsanalyse
FVP	Flash-Vakuum-Pyrolyse
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie
HOMO	„Highest occupied molecule Orbital“, höchstes besetztes Molekülorbital
HTIB	[Hydroxy(tosyloxy)iodo]benzol
IPR	„Isolated pentagon rule“, Isolierter Fünfring Regel
konz.	Konzentriert
LUMO	„Lowest unoccupied molecule Orbital“, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
LDI	Laser-Desorption/Ionisation
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrum
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NICS	„Nucleus independent chemical-shift analyse“, Kern unabhängige Analyse der chemischen Verschiebung
Ni(OEP)	Nickel Octaethylporphyrin

NMR	„Nuclear magnetic resonance“, Kernspinresonanzspektroskopie
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAPR	„Pentagon adjacency penalty rule“, Nachteile der aneinandergrenzenden Fünfringe Regel
PJ	„Pentagon pentagon junction“, Verbindungen zweier Fünfringe
POAV	π -Orbital Achsen Vektor
RP	„Reversed Phase“, Umkehrphase
SWT	Stone-Wales-Transformation
SPP	„Skew pentagonal pyramidal“, Windschief-Fünfeckig-Pyramidal
THJ	„Triple hexagon junction“, Verknüpfung dreier Sechsringe
THF	Tetrahydrofuran
TOF	„Time of Flight“, Flugzeitanalysator
UV	Ultra Violett
VdW	Van-der-Waals
Vis	„Visible“, Sichtbarer Lichtbereich
θ_p	Pyrimidalisierungswinkel

1. Einleitung

Die Erfolgsgeschichte der Fullerene begann mit ihrer Entdeckung durch die Chemiker Kroto, Smalley und Curl im Jahr 1985. [1] Mit der Entwicklung einer Synthese zur Darstellung von Fullerenen in präparativen Mengen durch die Arbeitsgruppe um Krätschmer gelang der Durchbruch der Fullerenchemie. [2] Bis zum heutigen Tag forschen viele Arbeitsgruppen auf der ganzen Welt an den Fullerenen, da diese einige bemerkenswerte Eigenschaften haben. Dazu gehört z. B. die Fähigkeit von C_{60} , bis zu sechs Elektronen in das LUMO-Orbital reversibel aufzunehmen. [3 - 5] Diese Eigenschaft eröffnet u. a. den Einsatzbereich in der Solarzellenchemie. Aufgrund ihrer molekularen Struktur stellen die Fullerene das Kohlenstoffallotrop dar, das sich gut in organischen Lösungsmitteln löst. Die Derivate M_3C_{60} (M = Alkalimetall) zeigen supraleitende Eigenschaften, das Cs_3C_{60} weist mit einer Sprungtemperatur $T_c = 38$ K die beste Supraleitfähigkeit der Fulleride auf. [6] Damit liegt das Cs_3C_{60} -Fullerid an der Grenze zu den Hochtemperatur-Supraleitern (40 K). Die Sprungtemperatur liegt damit unterhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff (77,36 K) und eine Kühlung mit teurem Helium (Sd. 4,22 K) ist in Bezug auf praktische Anwendungen unmöglich.

Obwohl die Fullerene einige vielversprechende Eigenschaften aufweisen, sind sie noch nicht in nennenswertem Umfang praktischen Anwendungen zugeführt worden. Dies ist primär auf die schwierige Herstellung und Isolierung einzelner Fullerenpezies zurückzuführen. Lediglich für die beiden Fullerene C_{60} und C_{70} , die hauptsächlich im Fullerenruß vorliegen, existieren einfache Trennungswege. Höhere und non-IPR Fullerene geben ebenfalls Hinweise auf interessante Eigenschaften, mit Anwendungspotenzial. Für den kommerziellen Einsatz der Fullerene ist es notwendig, die jeweiligen Käfige in einer angemessenen Menge zu isolieren, sie also in einem einfachen und schnellen Verfahren voneinander zu trennen. Dies motiviert, die verfügbaren Trennverfahren mittels der HPLC im Verlauf dieser Arbeit zu optimieren.

Aus dem Spiralalgorithmus lassen sich alle theoretisch möglichen Isomere der einzelnen Fullerenfamilien ermitteln, die zwölf Fünfringe in ihrer Struktur beinhalten. [7] Dabei steigt die Anzahl der möglichen Kohlenstoffkäfige bei dem besterforschten Fulleren C_{60} bereits auf 1812 verschiedene Isomere an. Kurz nach der Entdeckung der Fullerene ergab sich jedoch, dass nicht

alle dieser Isomere stabil sind. Deshalb stellte Kroto die isolierter Fünfring Regel (Isolated Pentagon Rule; IPR) auf, die angibt, dass in einem stabilen Fulleren alle Fünfringe voneinander durch Sechsringe isoliert sind. [8] Von C_{84} existieren bereits 24 verschiedene Isomere, die als thermodynamisch stabil gelten und der IPR folgen. Aufgrund der großen Vielfalt der Isomere mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen ist es notwendig, nach der Trennung sicherzustellen, um welches Isomer es sich handelt. Im Gegensatz zu vielen organischen Molekülen ist es schwierig, Fullerene mittels NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Diese Methode bringt aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung der einzelnen Kohlenstoffatome im Fulleren nur die jeweilige Symmetrie der Spezies zum Vorschein. Eine genaue Bestimmung der Anordnung der einzelnen Kohlenstoffatome des neu isolierten Fulleren gelingt ausschließlich über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Diese zeigt den Aufbau des bestimmten Fulleren und lässt damit Rückschlüsse auf Bindungsverhältnisse innerhalb des Käfigs zu.

Fullerene entstehen während der Verdampfung von Graphit im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 2200 - 3000°C. [9] Zu Beginn der Erforschung der Fullerene stellte sich heraus, dass nur die IPR-Fullerene bei Normalbedingungen stabil und isolierbar sind. Bereits kurz nach dem Aufstellen dieser Regel zeigten quantenchemische Berechnungen, [10] dass durch eine *endo-* oder *exohedrale* Derivatisierung einige Isomere, die zwei verknüpfte Fünfringe enthalten – die so genannten non-IPR Fullerene – stabilisiert werden können. In der hier vorliegenden Arbeit gelang die Stabilisierung solcher Spezies durch *exohedrale* Anlagerung von Chloratomen. Die neu charakterisierten Fullerene geben Aufschluss, wie sich die einzelnen Isomere während der Verdampfung im Reaktor bilden und welchem Mechanismus sie dabei zu Grunde liegen.

Bis zum heutigen Tag ist noch kein Nachweis für die Existenz von non-IPR Fullerenen erbracht worden, die ohne jegliche *endo-* oder *exohedrale* Stabilisierung bei Normalbedingungen vorliegen. Dies regt zur Entwicklung eines Verfahrens an, die stabilisierenden Chloratome schrittweise von dem Käfig abzuspalten und so ausschließlich aus Kohlenstoffatomen bestehende non-IPR Fullerene zu gewinnen. Die non-IPR Fullerene sind nur schwer zugänglich, deshalb erfolgen in dieser Arbeit die ersten Versuche zur Chloreliminierung an einem chlorierten C_{60} Fulleren, nämlich an dem erstmalig charakterisierten 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. Eine nähere Analyse des 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ lieferte neue Einblicke in das Chlorierungsverhalten von C_{60} .

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein mit Wasserstoff abgesättigtes Fragment, ein sogenanntes Buckybowl, über organische Direktsynthese hergestellt und chloriert. Buckybowls, die einen größeren Ausschnitt eines Fulleren darstellen, weichen naturgemäß von der planaren Geometrie eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes ab. Die Buckybowls haben eine konkave Oberfläche, in der in manchen Fällen die enthaltenen Kohlenstoffatome einen größeren POAV-Winkel¹ annehmen als im C₆₀ Fulleren. Die Krümmung bringt eine Spannung im gesamten Molekül mit sich, die durch die Addition von Chloratomen vermindert werden könnte.

Die synthetisierten non-IPR Fullerene liegen in einem Gemisch aus vielen verschiedenen Molekülen vor. Aufgrund der hohen Anzahl unterschiedlicher Fullerene gestaltet sich die Trennung hin zu einem reinen Fulleren als aufwendig. Ein Weg, die Fullerene über eine Direktsynthese zu erhalten, wäre deshalb vorteilhaft. Die Herstellung der non-IPR Fullerene ist eine besondere Herausforderung, da sich während der Synthese keine stabilisierenden Atome an den verknüpften Fünfringen anlagern. Der erste Schritt der Darstellung eines non-IPR Fulleren bildet ein Buckybowl, das zwei direkt verknüpfte Fünfringe enthält. Dies geschieht über die Synthese eines Vorläufermoleküls, das alle im späteren Buckybowl gewünschten Sechsringe aufweist. An allen Fjord-Regionen² des Moleküls sind Fluoratome platziert, die sich auf aktiviertem γ -Aluminiumoxid einfach als HF eliminieren lassen und die Kohlenstoffatome der Fjord-Region zu Fünfringen verknüpfen.

¹ π -Orbital Achsen Vektor Analyse (POAV), siehe Abschnitt 2.2.2

² Position an einem PAK, an dem mittels Abscheidung einer XH-Gruppe (X = H, F, Cl) ein aromatischer Fünf- oder Sechsring ausgebildet werden kann, siehe Abschnitt 2.3.5

2. Literaturübersicht

2.1. Die Allotrope des Kohlenstoffs

Kohlenstoff ist ein relativ häufiges Element der Erdoberfläche [11] und kommt in der Natur in vielen verschiedenen Formen vor. Zum einen ist es in Mineralien gebunden, hauptsächlich in der Form von Carbonaten. Zum anderen liegt es in der Erdatmosphäre als Bestandteil von CO_2 vor, welches trotz seines mit 0,04% relativ geringen Anteils an der Atmosphäre als unverzichtbarer Baustein der Photosynthese von besonderer Bedeutung ist. Des Weiteren stellt Kohlenstoff ein wichtiges Element im Aufbau aller organischen Verbindungen im Pflanzen- und Tierreich dar. Von den elementaren Modifikationen des Kohlenstoffs, seiner „Allotrope“, sind in Abbildung 1 diejenigen wiedergegeben, die dreifach koordinierte Kohlenstoffatome beinhalten. [12]

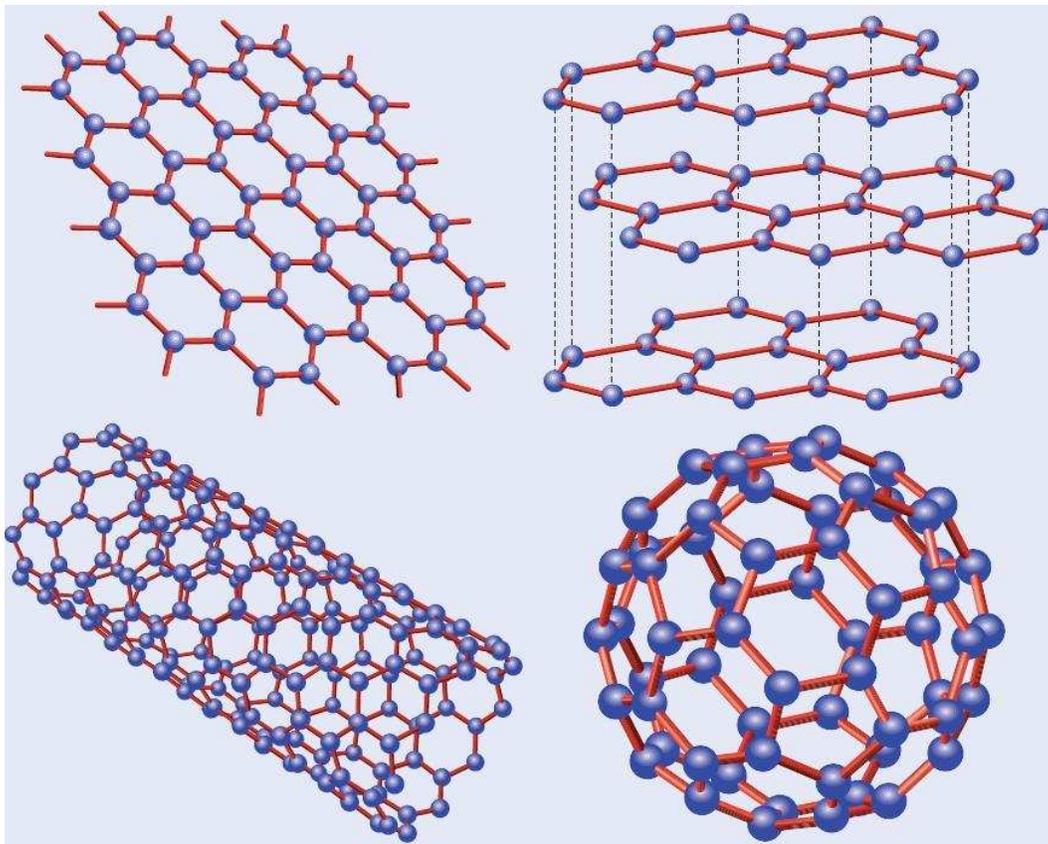


Abbildung 1: Die vier Allotrope des Kohlenstoffs, die jeweils drei gebundene Nachbaratome aufweisen. (oben links) Graphen, (oben rechts) Graphit, (unten links) ein Kohlenstoffnanotube, (unten rechts) ein Fulleren. [13]

Graphit

Graphit (griechisch, graphein = schreiben) kommt in der Natur an vielen verschiedenen Orten vor. Die wichtigsten Graphitvorkommen liegen in Sri Lanka, Madagaskar, Korea, Zimbabwe, Norwegen, Ostsibirien. [12] Graphit kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mit den Gitterparametern $a = 2,464 (2)$ und $c = 6,711 (4) \text{ \AA}$. [3] Die Struktur von Graphit besteht aus einer schichtförmigen Anordnung miteinander verbundener Sechsringe, siehe Abbildung 2. Die Schichten bilden eine Wabennetzstruktur, in der sich die Kohlenstoffatome der einen Ebene im Mittelpunkt der Sechsringe in der darüber bzw. darunter liegenden Ebene befinden. Die C-C-Bindungslänge innerhalb der Schicht beträgt $1,4215 \text{ \AA}$, während sich der Abstand zwischen den Schichten auf $3,354 \text{ \AA}$ beläuft. Jedes Kohlenstoffatom weist eine sp^2 -Hybridisierung auf, wobei drei der Elektronen in lokalisierten σ -Bindungen untergebracht sind, während sich das vierte Elektron in dem delokalisierten π -Molekülorbital (MO) befindet. Die einzelnen Schichten werden durch Van-der-Waals und schwache π - π Wechselwirkungen aneinander gebunden. [12] Aufgrund der Schichtstruktur zeigt Graphit anisotrope Eigenschaften. [14]

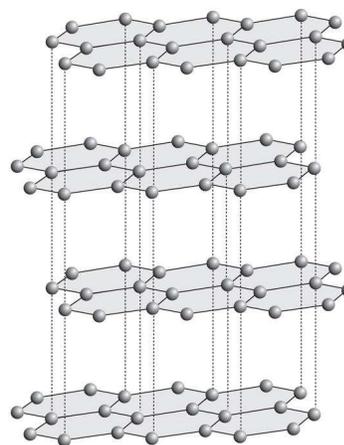


Abbildung 2: (links) In der Natur vorkommender Graphit. [15] (rechts) Schichtstruktur des Graphits. [16]

Diamant

Unter Druck von 127 bar und 3750°C kann die stabile Graphitstruktur in die metastabile Kohlenstoffmodifikation umgewandelt werden, siehe Abbildung 3. [12]

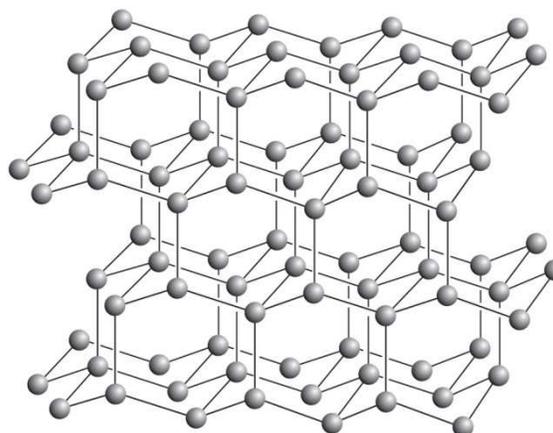
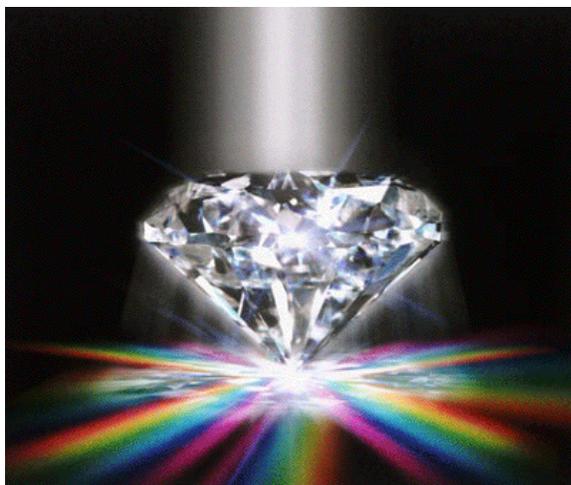


Abbildung 3: (links) Lichtbrechung an einem Diamanten [17] (rechts) Blick auf die Kristallstruktur von Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation. [16]

Im Diamanten sind alle vier Valenzelektronen der Kohlenstoffatome an σ -Bindungen beteiligt und alle Kohlenstoffatome liegen sp^3 -hybridisiert vor. Die Kohlenstoffatome werden tetraedisch koordiniert, mit einer Bindungslänge von 1.5445 \AA .

Der Diamant stellt eine sehr harte aber spröde, farblos glänzende, stark lichtbrechende, kristalline Modifikation von Kohlenstoff dar. Wegen seiner optischen Beschaffenheit zählt der Diamant zu den begehrtesten Edelsteinen, die Industrie macht sich vor allem seine hohe Härte zu Nutze.

Fullerene

Die Fullerene sind das zuerst entdeckte der drei modernen Kohlenstoffallotrope und wurden erstmalig im Jahr 1985 von der Forschungsgruppe um Kroto et. al. beschrieben. [1] Anders als bei den bisher bekannten Allotropen, enthält das Fulleren neben den Sechsringen auch Fünfringe. Dadurch entsteht eine käfigförmige Struktur. Im Gegensatz zu Graphit und Diamant treten die Fullerene molekular auf und sind in organischen Lösungsmitteln löslich. [2] Seinen Namen verdankt das Molekül dem Architekten Richard Buckminster Fuller (1895-1983), der einige Gebäude entwarf, die der Struktur der Fullerene ähneln, siehe Abbildung 4.

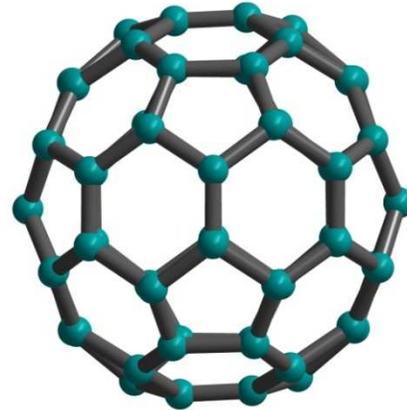
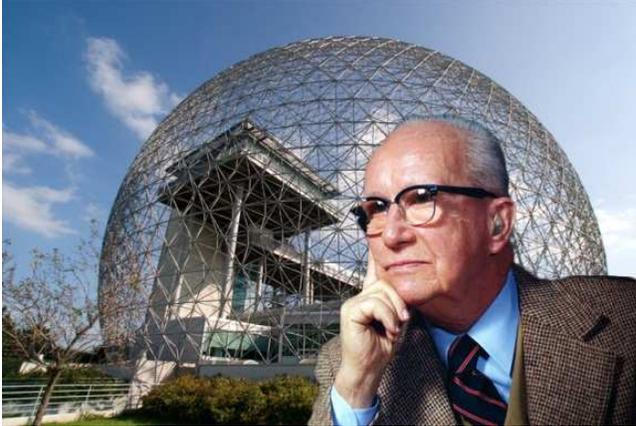


Abbildung 4: (links) Architekt Richard Buckminster Fuller vor dem Buckminster Fuller Institut (BFI), ein globales Netzwerk für Design, Wissenschaft, Innovationen. [18] (rechts) Struktur des C₆₀ Fullerenes.

Kohlenstoffnanoröhrchen

Die erste Veröffentlichung über die Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) wurde 1991 von dem japanischen Physiker S. Iijima publiziert. [19, 20] Bei der neu entdeckten Spezies handelt es sich um gerollte, röhrenartige Graphenschichten. Die Eigenschaften der CNT sind von der Lage der Sechsringe abhängig, sie können sowohl metallisch, halbleitend oder als Isolator wirken. Das Problem des Einsatzes dieses Werkstoffes liegt darin, dass noch kein Weg gefunden wurde, um die Röhrchen mit ausschließlich den gewünschten Eigenschaften wachsen zu lassen und diese anschließend an der richtigen Position zu platzieren. Bis heute gibt es mehrere Einsatzbereiche der CNT, wie zum Beispiel in flexiblen Bildschirmen. Die neu entwickelten Bildschirme geben Hoffnung darauf, in der Zukunft auf Indium Zinnoxid basierende Touch Screens zu ersetzen.

Graphen

Die erste Beschreibung der dünnsten Kohlenstoff-Folien erfolgte bereits 1962 von den Wissenschaftlern Böhm, Hofmann et. al. [21] Ihren derzeitigen Bekanntheitsgrad erreichten sie erst mit der Veröffentlichung von Geim und Novoselov im Jahr 2004, in der die spektakulären Transporteigenschaften beschrieben wurden, siehe Abbildung 5. [19, 22] Die beiden Wissenschaftler erhielten Graphen durch einfaches Abtrennen einer einzelnen Kohlenstoffschicht aus einkristallinem Graphit. 2010 wurden Geim und Novoselov für ihre Entdeckung mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Graphen ist das dünnste, stärkste und steifste bis heute bekannte Material. Es besteht aus einer einzelnen Lage von Kohlenstoffatomen, die alle in

einer sp^2 -Hybridisierung vorliegen. Analog zum Graphit tragen drei der vier Valenzelektronen jeweils zu einer σ -Bindung bei, während das vierte Elektron in einer π -Bindung ist.

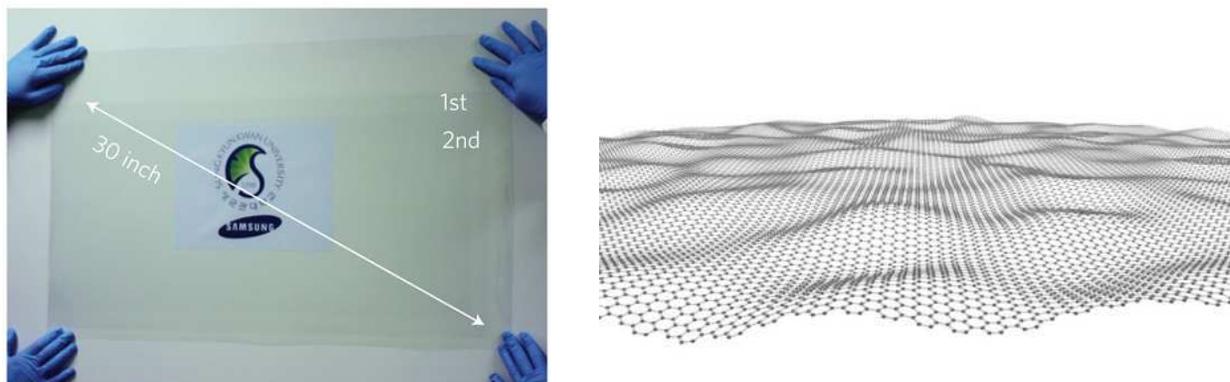


Abbildung 5: (links) Ultragroße, transparente Graphenschicht auf einem 35-inch PET Film. [10] (rechts) Schematische Darstellung von Graphen. [23]

Die Besonderheit von Graphen besteht darin, dass es eine höhere elektrische Leitfähigkeit als Silicium aufweist und deutlich weniger Abwärme erzeugt. Diese Eigenschaften geben Anlass, Graphen als Nachfolger herkömmlicher Silicium basierender Computerchips zu sehen. Die Größe der aus Graphen gefertigten Chips wäre um ein vielfaches geringer, da dieses nur aus einer einzelnen Lage von Atomen besteht. Allerdings hängt die Eigenschaft des neuen Werkstoffs stark von der Lage der Sechsringe, sowie die An- und Abwesenheit einzelner Defekte ab. Momentan ist es noch nicht möglich, die Schichten an die gewünschte Position zu bringen, da es an Werkzeugen fehlt, Graphen im atomaren Maßstab zu bearbeiten.

2.2. Systematik der Fullereene

Die erste Veröffentlichung, in der ein ikosaedrischer Kohlenstoffkäfig beschrieben wurde, stammt von Tisza aus dem Jahr 1933. [24] Unabhängig davon folgte die Berechnung zur Vorhersage des käfigartigen Ikosaeders C_{60} von Osawa. [25] Dieser Artikel fand wenig Beachtung in der chemischen Forschung, da er in japanischer Sprache verfasst ist. Erst nach der Entdeckung des Fullerenes in der Gasphase durch Kroto et. al. im Jahr 1985 begann die Erfolgsgeschichte der Fullereene. [1]

Die experimentelle Identifikation des Ikosaeders C_{60} gelang in der Zusammenarbeit zwischen je einem Team aus Astrophysikern und einem aus Spektroskopikern. Diese Forschungsgruppen

zeichneten ein Infrarot Spektrum des neuen Moleküls auf, das eine signifikante Bande zeigte. Zur gleichen Zeit entwickelte das Forschungsteam um Smalley ein Verfahren, bei dem während der Verdampfung von Graphit mittels eines Lasers ein Kohlenstoffcluster entsteht. Dieser Cluster zeigte die gleiche spezifische Bande die auch Kroto et. al. entdeckt hatte. Basierend auf dieser Entdeckung konnten durch eine wissenschaftliche Kooperation zwischen diesen beiden Gruppen die interessanten Eigenschaften dieser Kohlenstoffcluster, wie die hohe chemische Stabilität, nachgewiesen werden. [26]

2.2.1. Einschränkungen durch das Bindungsverhalten von Kohlenstoff, die Isolierte Fünfring Regel

Ein Fulleren weist eine geschlossene Käfigstruktur auf, in der die Kohlenstoffatome mit drei weiteren Atomen verbunden sind. Alle in der Struktur vorhandenen Atome liegen dabei in einer sp^2 -Hybridisierung vor. Um einen geschlossenen Polyeder zu erzielen, muss eine minimale Anzahl an Ecken im Cluster enthalten sein, die entsprechend des Euler-Theorems mit der Summe von vorhandener Flächen und Kanten in Zusammenhang gebracht werden kann. [7, 27-31] Danach muss ein vollständig geschlossener Käfig, der ausschließlich aus Fünfringen aufgebaut ist, zwölf pentagon-förmige Flächen enthalten. Damit kann das kleinste denkbare klassische Fulleren, das C_{20} , als Pentagondodekaeder identifiziert werden. In größeren Käfigen werden alle weiteren Kohlenstoffatome durch die Ausbildung von Sechsringen addiert.

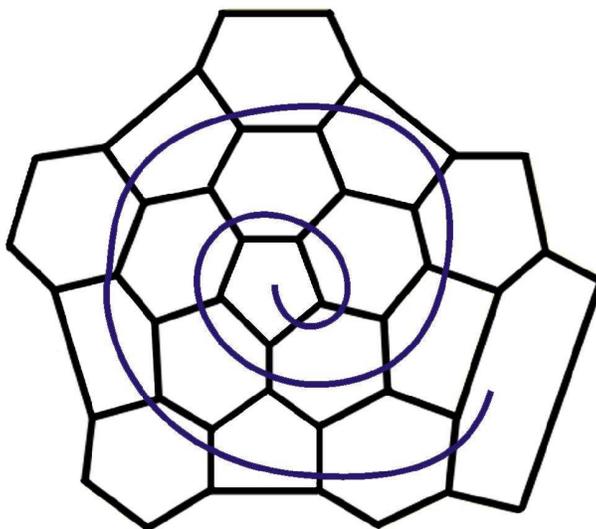


Abbildung 6: (links) Ausschnitt aus einer Spirale des I_h-C_{60} , nach dem Spiralalgorithmus. Ausgehend von einem mittleren Fünfring werden die Fünf- und Sechsringe nach der Abfolge aufgereiht.

Basierend auf dem Spiralalgorithmus kann aus jeder Anzahl an Kohlenstoffatomen C_n ($n = 2m + 20$, $m = \text{alle natürlichen Zahlen}$), ausgenommen C_{22} , ein Fulleren gebildet werden. [7] Die möglichen Isomere einer Fullerenfamilie werden mittels des in FORTRAN 77 gelisteten Spiral Computerprogramms berechnet. Der Algorithmus berechnet dazu alle für das jeweilige Fulleren C_n möglichen 1D Spiralen, die aus 12 Fünf- und einer beliebigen Anzahl an Sechsringen besteht. Dazu kreierte das Programm alle Abfolgen einer Spirale, indem es von einem mittleren Fünf- oder Sechsring ausgehend und die nachfolgenden Fünf- und Sechsringe aufreht, bis in dem neu entstandenen Fulleren zwölf Fünfringe und die übrigen Kohlenstoffatome in Form von Sechsringen enthalten sind, siehe Abbildung 6. Im darauffolgenden Schritt prüft das Programm, ob es sich bei dem neuen Fulleren um einen geschlossenen Käfig handelt und ob es bereits über eine andere Spirale erhalten wurde. Der Durchlauf des Programms gibt im Beispiel des C_{60} drei unterschiedliche Spiralen an. Das Programm erstellt letztlich eine nummerierte Tabelle aller möglichen Fullerene C_n mit deren jeweiligen Fünf- und Sechsringen, aus denen die verschiedenen Isomere aufgebaut sind. So folgt z. B. das Isomer C_{20} der Sequenz 555555555555, das IPR- $^{1812}C_{60}$ ergibt sich aus der Spirale: 5666665656565656656565656565666665. Anhand der Tabelle ist es möglich, alle Isomere einer Fullerenfamilie aufzulisten. Die Anzahl der grundsätzlich möglichen Fullerenisomere nimmt mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen im Käfig schnell zu, siehe Tabelle 1. Unter Ausschluss der Enantiomere eines jeden Isomers wächst die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten für das Fulleren C_{60} bereits auf 1812 Konfigurationen an.

Die Familie der Fullerene wird dadurch ausgezeichnet, dass die Moleküle eine kugelförmige Gestalt aufweisen, dies macht die Darstellung des jeweiligen Moleküls in verschiedenen Perspektiven unverzichtbar. [7] Eine bessere Übersicht über die genauen Bindungsverhältnisse der einzelnen Kohlenstoffatome liefert die Darstellung der Fullerene im Schlegeldiagramm. Um ein Schlegeldiagramm zu konstruieren, wird angenommen, dass die Kanten des Polyeders aus einem dehnbaren Material bestehen. Ausgehend von einem beliebigen Fünf- oder Sechsring werden die Bindungen und Winkel zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen soweit verändert, bis eine planare 2D-Struktur entsteht, siehe Abbildung 7.

Tabelle 1: Auflistung aller Isomere eines Fulleren, das aus einer bestimmten Anzahl an Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, [7] die genaue Anzahl der Isomere im Bereich von $n = 20 - 100$ wurde über den Spiralalgorithmus ermittelt.

n	Isomere	Enantiomere	n	Isomere	Enantiomere
20	1	1	62	2385	4670
24	1	1	64	3465	6769
26	1	1	66	4478	8825
28	2	3	68	6332	12501
30	3	3	70	8149	16091
32	6	10	72	11190	22142
34	6	9	74	14246	28232
36	15	23	76	19151	38016
38	17	30	78	24109	47868
40	40	66	80	31924	63416
42	45	80	82	31924	79023
44	89	162	84	39718	102684
46	116	209	86	51592	126973
48	199	374	88	63761	162793
50	271	507	90	81738	199128
52	437	835	92	99918	252082
54	580	1113	94	126409	306061
56	924	1778	96	153493	382627
58	1205	2344	98	191839	461020
60	1812	3532	100	285913	570602

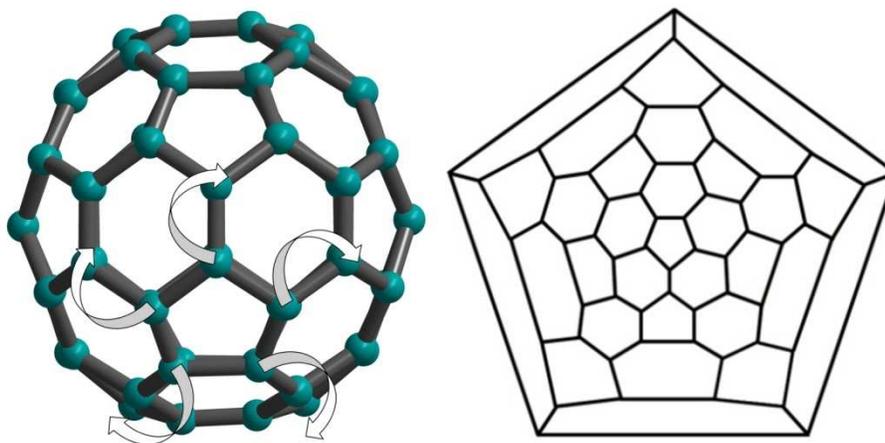
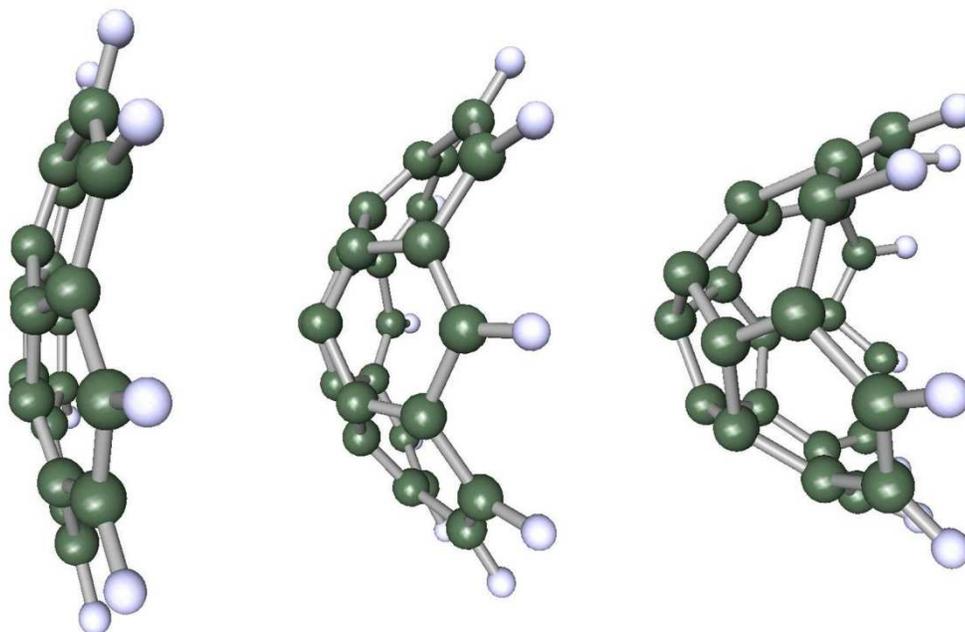


Abbildung 7: (links) Veranschaulichung der 3D-Struktur des Fulleren, (rechts) durch die Abbildung des C_{60} in der 2D Projektion des Schlegeldiagramms.

Kurz nach der Entdeckung der ersten Fullere ne stellte sich heraus, dass von den im Fullerenruß vorliegenden Kohlenstoffkäfigen, nur wenige Exemplare bei Normalbedingungen stabil sind. Um zu bestimmen, bei welchen Isomeren es sich um isolierbare Spezies handelt, stellte Kroto im Jahr 1987 fünf Regeln auf, [8] die ein Fulleren befolgen muss, um bei Normalbedingungen vorliegen zu können. Diese bilden bis heute die Grundpfeiler der Fullerenstabilität.

1. Jedes Kohlenstoffatom muss mit drei Atomen benachbart sein, mit denen es jeweils über eine Doppelbindung und zwei Einfachbindungen verknüpft ist.
2. Es darf ausschließlich Fünf- und Sechsringe enthalten, da diese eine hohe Stabilität aufweisen. Drei- und Vierringe führen zu einer hohen Ringspannung, Siebenringe treten selten auf.



Corannulene

Abbildung 8: Ausgehend von einem Fragment, in dem ein, zwei oder drei Fünfringe miteinander verknüpft sind, nimmt der Pyramidalisierungswinkel θ_p (siehe Abschnitt 2.2.2 und Abbildung 10) an dem jeweiligen Kohlenstoffatomen stark zu. Dies zeigt sich in einem deutlich gekrümmteren Molekül. (links) Ein einzelner Fünfring von Sechsringen umgeben, Corannulene, (mitte) zwei verknüpfte Fünfringe, (rechts) drei verknüpfte Fünfringe.

3. Das Euler-Theorem sagt aus, dass ein Fulleren zwölf Fünfringe enthalten muss, um einen Ringschluss zu ermöglichen. Das Molekül Corannulene stellt ein Fragment eines Fulleren dar, das eine außergewöhnliche Stabilität aufgrund einer relativ geringen Spannung

zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen hat, siehe Abbildung 8. In diesem Molekül ist ein Fünfring vollständig von einem Kranz aus Sechsringen umgeben. In Fragmenten, die zwei oder mehr verknüpfte Fünfringe enthalten, entsteht hingegen eine, durch die Zunahme des Pyramidalisierungswinkels θ_p bedingte, hohe lokale Spannung. Diese Fragmente sind instabile Moleküle. Daraus lässt sich die isolierte Fünfring Regel (Isolated Pentagone Rule; IPR) ableiten, nach der alle Fünfringe ausschließlich durch Sechsringe voneinander isoliert sein sollen.

4. Fullerene sollten eine möglichst kugelförmige Symmetrie aufweisen. Befinden sich Positionen im Käfig, an denen mehrere Sechsringe miteinander verbunden sind, erzeugt dieser Bereich eine Reduktion der Krümmung. Diese Verminderung der Krümmung bringt eine Zunahme der Spannung in den umliegenden Regionen im Fulleren mit sich.
5. Alle Fullerene müssen eine geschlossene Hülle besitzen.

Tabelle 2: Auflistung aller, mittels des Spiralalgorithmus bestimmten Fullerene, die der IPR-Regel folgen. [22]

n	Isomere	Enantiomere	n	Isomere	Enantiomer
60	1	1	104	823	1606
70	1	1	106	1233	2401
72	1	1	108	1799	3502
74	1	1	110	1355	4645
76	2	3	112	3342	6658
78	5	6	114	4468	8820
80	7	9	116	6063	11997
82	9	12	118	8148	16132
84	24	34	120	10774	21326
86	19	33	122	13977	27763
88	35	56	124	18769	37313
90	46	78	126	23589	46907
92	86	161	128	30683	61069
94	134	252	130	39393	78476
96	187	349	132	49878	99343
98	259	483	134	62372	124282
100	450	862	136	79362	158258
102	616	1179	138	98541	196532

Unter den geschlossenen Fullerenen, die in Tabelle 1 mit dem Spiralalgorithmus berechnet wurden, befinden sich nur einige wenige Isomere, die der IPR folgen, siehe Tabelle 2. Es wird ersichtlich, dass für die C_{60} Familie lediglich das I_h-C_{60} diese Regel befolgt.

2.2.2. Stabilisierung von non-IPR Fullerenen

Alle bisher isolierten ursprünglichen Fullerene folgen der IPR. Die Spannung, die durch den Käfigschluss zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen entsteht, nimmt bei Anwesenheit von zwei verknüpften Fünfringen deutlich zu. Diese non-IPR Fullerene können nur während der Synthese in der Gasphase existieren. Um die enthaltene Spannung im Käfig zu minimieren, polymerisieren sie während des Abkühlprozesses hin zur Raumtemperatur. [32]

Bis zum heutigen Tag sind zwei verschiedene Methoden bekannt, Fullerene durch das Einwirken zusätzlicher Atome oder Moleküle in einer Weise zu derivatisieren, damit stabile non-IPR Fullerene entstehen. Diese Methoden sind in den folgenden beiden Abschnitten genauer beschrieben. Auf beiden Wegen gelang es bereits, etliche Spezies zu trennen und anschließend über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen. [10]

Endohedrale Stabilisierung

Kurz nach der Entdeckung der Fullerene konnten Smalley et. al. [33] im Massenspektrometer einen Kohlenstoffkäfig detektieren, in dem ein Lanthan-Ion eingebettet war. Dieses neue Molekül erhielt die Bezeichnung $La@C_{60}$, wobei das @ Symbol als anerkanntes Zeichen für ein im Fulleren eingelagertes Atom oder Molekül steht. Bereits Anfang 1990 erschienen die ersten theoretischen Veröffentlichungen, die die Stabilisierung von non-IPR Fullerenen durch das Einlagern von kleinen Komplexen beschrieben. [10] Dennoch dauerte es bis zum Jahr 2000, ehe die ersten beiden non-IPR Fullerene $Sc_2@C_{66}$ [34] und $Sc_3N@C_{68}$ [35] isoliert und charakterisiert werden konnten.

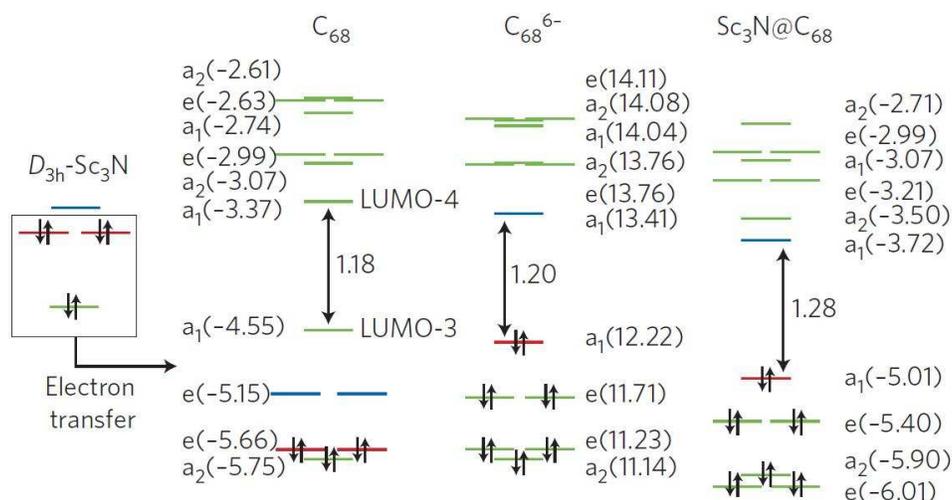


Abbildung 9: Prototypische Molekülorbitale des endohedralen $Sc_3N@^{6140}C_{68}$. [10]

Die Stabilisierung eines endohedralen Fulleren basiert auf einem negativen Elektronenübergang des Metallatoms oder Clusters auf den neutralen Käfig [36] und folgt einem einfachen Muster, das hier am Beispiel von $Sc_3N@C_{68}$ erläutert ist. Wie in Abbildung 9 ersichtlich ist, zeigt das leere non-IPR Fulleren nur eine kleine HOMO-LUMO-Aufspaltung, die auf ein instabiles Molekül hinweist. Der eingelagerte Cluster Sc_3N gibt sechs Elektronen an den Käfig ab, welche die folgenden nächst höheren Orbitale besetzen. Dadurch entsteht eine Aufweitung der HOMO-LUMO-Aufspaltung und führt zu einer Stabilisierung des Käfigs.

Exohedrale Stabilisierung

Non-IPR Fullerene sind aufgrund direkt verknüpfter Fünfringe viel reaktiver als IPR Fullerene. Basierend auf dieser Tatsache können non-IPR Fullerene durch das Anlagern exohedralearer Elemente stabilisiert werden. Im Jahr 1993 gelang es, die ersten kleinen non-IPR Fulleren-Ionen C_n^{x+} in der Gasphase von Butan mittels Hydrierung zu reduzieren. [37] Dies gab Anlass zur Annahme, dass non-IPR Fullerene durch eine exohedrale Addition von Substituenten stabilisierbar sind. [38] Das erste non-IPR Fulleren $C_{50}Cl_{10}$, das sich bei der Verdampfung von Graphit im Lichtbogen in Gegenwart des Chlorierungsmittels Tetrachlorkohlenstoff bildete, wurde im Jahr 2004 isoliert und anschließend mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert. [39]

In einem Fulleren sind alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und mit dem ungespannten Zustand der planaren Geometrie des Graphitverbunds vergleichbar. Durch Ersetzen von zwölf

Sechsringen einer Graphenschicht durch Fünfringe entsteht ein geschlossener Käfig. Die Krümmung der Oberfläche erzeugt eine Spannung, die auf jedes einzelne Kohlenstoffatom wirkt. Diese Spannung kann über den Pyramidalisierungswinkel θ_p der POAV-Analyse (π -Orbital-Achsen-Vektor-Analyse) beschrieben werden, siehe Abbildung 10. [40] Der Winkel ist für das ideale, sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom definiert, ($\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$, dabei wird der Winkel zwischen den σ - und π -Orbitalen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome als $\theta_{\sigma\pi}$ bezeichnet) wobei $\theta_{\sigma\pi}$ den Winkel zwischen den Bindungen zweier Kohlenstoffatome und dem p_z -Orbital des betreffenden Kohlenstoffatoms darstellt. In Graphit liegt der Pyramidalisierungswinkel θ_p zwischen den verschiedenen Kohlenstoffatomen bei 0° . Dies entspricht einer komplett entspannten Situation der einzelnen Kohlenstoffatome. Durch die Verknüpfung der Kohlenstoffatome zu einem Käfig in C_{60} erhöht sich der θ_p -Winkel bereits auf einen Wert von $\sim 11,64^\circ$. An den Positionen im Ring, an denen zwei Fünfringe verbunden sind, vergrößert sich der θ_p -Winkel auf $\sim 16^\circ$. Dies entspricht eher dem θ_p -Winkel von 19° eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms, das sich wie im Diamant in einer tetraedrischen Umgebung befindet. [41, 42] An einem exohedral stabilisierten non-IPR Fulleren sind an den Verknüpfungsstellen zweier Fünfringe Wasserstoffatome oder Halogene angebracht, wodurch sich die Hybridisierung des jeweiligen Kohlenstoffatoms von sp^2 zu sp^3 ändert. Diese Änderung lässt den Winkel auf einen höheren Wert anwachsen, was zu einer Entspannung der Bindungen von allen umliegenden Kohlenstoffatomen führt. Diese verbesserte Situation führt zu der Bildung eines an Luft stabilen Fulleren, das isoliert und charakterisiert werden kann.

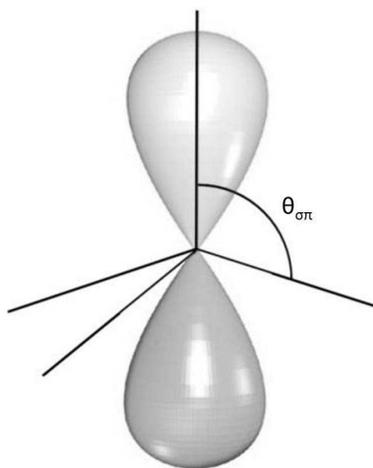


Abbildung 10: Die Definition des Pyramidalisierungswinkels θ_p ($\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$). Der θ_p -Winkel liegt zwischen beliebigen Bindungen zweier Kohlenstoffatome und dem dazugehörigen p_z -Orbital vor. [43]

2.3. Synthese von Fullerenen

2.3.1. Krätschmer-Huffman-Verfahren

1990 stellten Krätschmer und Huffman [2] eine Methode zur Herstellung von Fullerenen durch Verdampfen von Graphit vor. Dies war die erste Methode, Fullerene in einem makroskopischen Maßstab zu synthetisieren und sie gab damit den Startschuss für eine breit angelegte Fullerenforschung. Krätschmer et. al. verdampften Graphit in einer Glaskuppel, die mit Helium bei einem Druck von 140 mbar gefüllt war, siehe Abbildung 11. Im Inneren der Glasglocke befinden sich zwei Graphitstäbe, wobei einer von ihnen mit einem angespitzten Ende die planare Oberfläche des zweiten Stabs berührt. Die beiden Graphitstäbe sind mit Kupferzuleitungen verbunden. Diese Elektroden erhitzen die Stäbe mittels des anliegenden ohmschen Widerstands auf eine Temperatur von 2500 - 3000°C. Bei der hohen Temperatur verdampft der Kohlenstoff und scheidet sich an den kalten Wänden der Glasglocke ab. Der Niederschlag wird anschließend mit Toluol extrahiert und die einzelnen Fullerene können über die HPLC getrennt werden. Im gewonnenen Fullerenruß liegen etwa 10-15% Fullerene vor. Die bekannten Methoden zur Synthese der Fullerene unterscheiden sich lediglich in der Art der Verdampfung des Graphits.

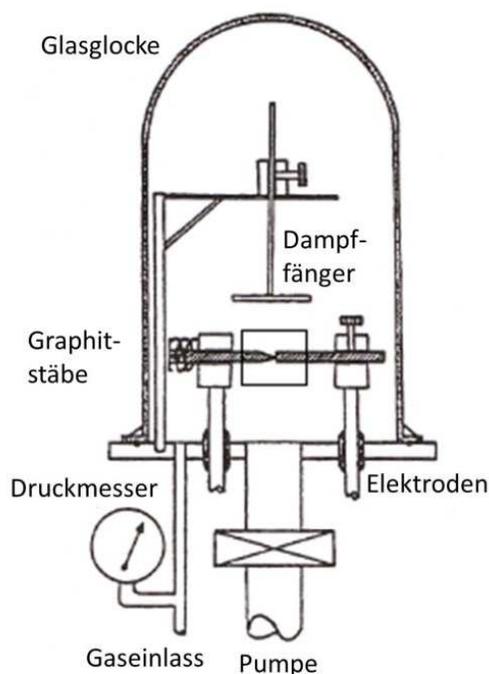
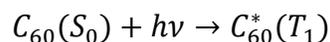


Abbildung 11: Apparatur zur Verdampfung von Graphit nach Krätschmer. [9]

2.3.2. Lichtbogenverfahren

Als Alternative zum Krätschmer-Huffman Verfahren stellte Smalley 1990 die Verdampfen von Graphit im Lichtbogenverfahren vor. [44] Der Lichtbogen entsteht durch das Anlegen eines hohen Stromes zwischen zwei Graphit Elektroden. Die Synthese erfolgt bei einer Temperatur von 3000°C. Dabei sublimiert der Graphit und schlägt sich im kühleren Bereich des Reaktors nieder. In der Nähe des Reaktorbodens sind die Fullerene einer extrem starken UV-Strahlung ausgesetzt, wodurch folgende Reaktion abläuft:



Während sich der Fullerenkäfig in dem *angeregten Zustand* T_1 befindet, kann dieser seine Bindungen öffnen und weitere Kohlenstoffatome aufnehmen. Bei diesem Prozess bilden sich viele höhere Fullerene, von denen einige unlöslich sind und im Ruß zurückbleiben.



Diese Methode der Fullersynthese ergibt eine Ausbeute von 15%, die mit steigendem Durchmesser des Graphitstabes zunimmt. Der Anteil der einzelnen Fullerene liegt bei 80% von C_{60} , 15% von C_{70} und 5% von höheren Fullerenen.

2.3.3. Laserablationsverfahren

Die Methode, mit der die ersten Fullerene 1985 synthetisiert wurden, ist das Laserablationsverfahren. [1] In diesem Aufbau wird ein Graphitkörper mittels des Auftreffens eines Laserstrahls verdampft und in dem kühleren Bereich der Apparatur abgeschieden. Im Inneren des Reaktors liegen eine Temperatur von 1000 °C und eine Heliumatmosphäre von 10 atm vor. Aufgrund der aufwendigen Laserausrüstung ist dieses Verfahren relativ teuer und deshalb unrentabel.

2.3.4. Solargenerator

Die Einwirkung des UV-Lichts wirkt sich negativ auf die entstehenden Fullerene aus, deshalb kreierten Smalley et. al. einen neuen Generator, bei dem einstrahlendes Sonnenlicht zur Verdampfung des Graphit führt. [45] Hierzu werden mit einem Parabolspiegel die Sonnenstrahlen gebündelt und auf einen Graphitstab gelenkt. Der Graphitstab befindet sich in einem evakuierten Plexiglasröhrchen und ist von einem spiralförmigen Wolframdraht umgeben.

Dieses System wird im nächsten Schritt mit Argon geflutet, wobei das erhitze Gas direkt über den unter Sonneneinstrahlung stehenden Wolframdraht geleitet wird. Dabei verdampft Graphit und schlägt sich an der Innenwand des Röhrchens nieder. Diese Methode erweist sich als wenig geeignet, da Fullerene mit einer deutlich geringeren Ausbeute entstehen als bei den zuvor beschriebenen Methoden.

2.3.5. Hochfrequenzofen

Die Synthese der Fullerene, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit isoliert wurden, erfolgte durch Verdampfung von Graphit im Hochfrequenzofen. [46 - 48] Diese Methode läuft unter wesentlich schonenderen Bedingungen ab als die bereits beschriebenen Verfahren. Anhand einer Veränderung des Spulenstroms I wird ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld Φ erzeugt. [49, 50] Im Inneren eines leitfähigen Suszeptormaterial entsteht ein Wirbelstrom, der Wärmeenergie direkt am Verdampfungskörper generiert, die zur Sublimation des Graphits führt. Der Fullerenruß scheidet sich an den kühleren Wänden des Reaktors ab. Als Trägergas im Reaktor dient Helium, das den Fullerenruß in die kühlere Zone des Reaktors befördert. Die Besonderheit dieses Verfahrens liegt zum einen in den schonenderen Bedingungen, da die Graphitverdampfung bei niedrigerer Temperatur von 2500°C abläuft. Zum anderen entsteht aufgrund der Abwesenheit einer Elektrode kaum UV-Strahlung.

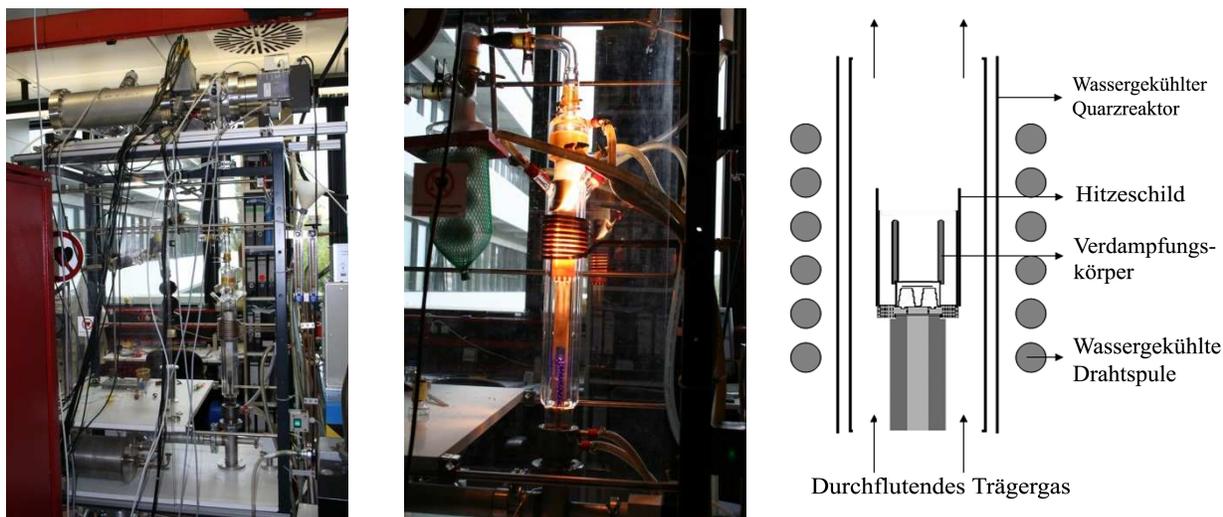


Abbildung 12: (links) Aufbau des Hochfrequenzofens, (mitte) Hochfrequenzofen während der Produktion der Fullerene. (rechts) Schematischer Aufbau der Reaktionskammer des Hochfrequenzofens. [47]

Die chlorierten Fullerene wurden speziell für die vorliegende Arbeit von Dr. Andreas Müller über ein neu entwickeltes Verfahren zur Synthese chlorierter non-IPR Fullerene im Hochfrequenzofen erzeugt. [47, 51] Die Besonderheit liegt in der zusätzlichen Anwesenheit eines Chlorierungsmittels während der Fullersynthese.

In Abbildung 12 ist der Reaktor abgebildet, in dem die Fullersynthese erfolgt. Im Inneren des wassergekühlten Quarzreaktors befindet sich ein hohler Graphitzylinder, der von einem Hitzeschild aus Bornitrid umgeben ist. Der Hitzeschild hält die Wärme am Verdampfungskörper, indem es einen direkten Kontakt mit den kalten Reaktorwänden verhindert. Die Temperatur während der Synthese beträgt zu Beginn 2150 °C und wird schrittweise auf eine Endtemperatur von 2400 °C erhöht. Während der Reaktion fließt ein Argon-Strom bei einem Druck von 200 mbar durch die Apparatur. Bei der Verdampfung des Graphits wird das Chlorierungsmittel Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) über eine HPLC-Pumpe mit einer Flussrate von 0,2 ml·min⁻¹ in die Apparatur eingeleitet. Die Verdampfung erfolgt über einen Zeitraum von etwa 30 min, wobei 300-400 mg Fullerenruß entsteht. Die im Ruß enthaltenen Fullerene werden im nächsten Schritt mit 200 ml Toluol extrahiert. Die Ausbeute bei diesem Verfahren liegt mit 50 – 70 % Fullerenen deutlich über der einer herkömmlichen Fullersynthese.

2.3.6. Direktsynthese von Fullerenen

Während der Verdampfung von Graphit scheidet sich in den kälteren Bereichen des Reaktors der Fullerenruß ab, der bei den hier vorgestellten Methoden zwischen 15 und 20 % Fullerene enthält. Dieser setzt sich aus etwa 80 % C₆₀, 15 % C₇₀ und 5 % höheren Fullerenen zusammen. Jedoch lassen sich die einzelnen Isomere wegen ihrer ähnlichen chemischen Oberfläche nur schwer voneinander trennen. Um die einzelnen Fullerene einfach und in einer größeren Menge zu erhalten, wird nun nach einem Weg geforscht, die Kohlenstoffkäfige auf einem direkten Weg zu synthetisieren. [52]

Für die ersten Versuche zur Synthese von Fullerenen werden Vorläufermoleküle hergestellt, bei denen sich alle Kohlenstoffatome an der gewünschten Position befinden. An den Fjord-Regionen der Moleküle sind Halogene angebracht, siehe Abbildung 13. Aufgrund der Abspaltung der H-Halogen-Moleküle bilden sich an diesen Positionen im Vorläufermolekül während der Synthese Fünf- oder Sechsringe und erzeugen ein gekrümmtes oder geschlossenes Molekül. Diese Kondensation vollzieht sich bei einer Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP). Hier werden die Moleküle

im kalten Bereich eines Ofeneingangs sublimiert und über ein Trägergas durch einen Ofen bei 1100°C getragen. Das Halogen- und Wasserstoffatom eliminieren als H-Halogen-Moleküle von dem Vorläufermolekül und das gewünschte Molekül scheidet sich im kalten Bereich des Ofenendes ab. Die Ausbeute der kondensierten Buckybowls lag bei 20-35 %, bis zum heutigen Tag gelang es nur, C₆₀ mit einer Ausbeute von 0,5 % zu zyklisieren, während alle Versuche zur Synthese höheren Fullerenes fehlgeschlugen. [54]

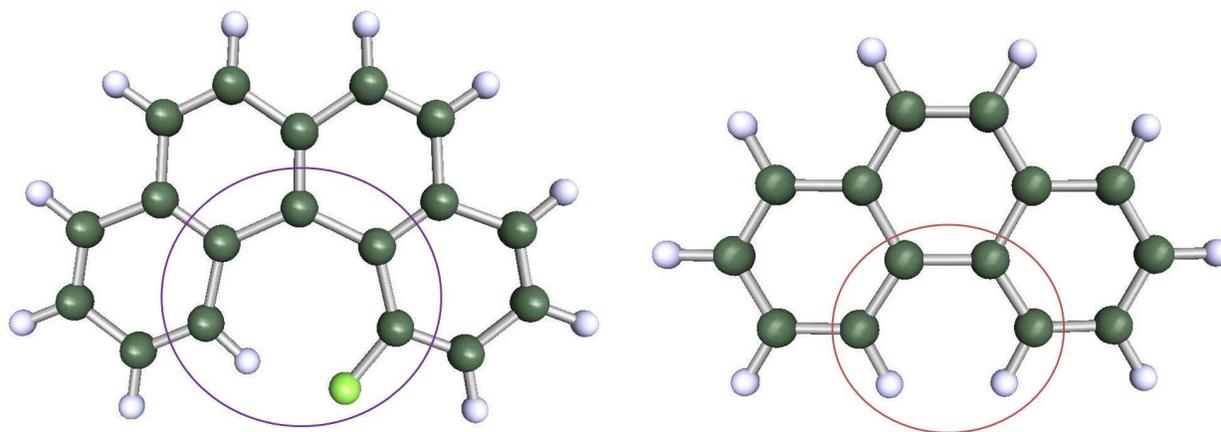


Abbildung 13: (links) Die Fjord-Region eines Moleküls, eine Bucht im Molekül, die fünf Kohlenstoffatome beinhaltet. Durch die Abspaltung von H-Halogen-Molekülen entsteht im violett markierten Bereich ein Fünfring. (rechts) Bay-Region an einem PAK, hier sind vier Kohlenstoffatome in der Bucht enthalten (in rot hervorgehoben). [53]³

³ In einigen Publikationen wird dieser Bereich auch als Cove-Region bezeichnet, [166] in der hier vorliegenden Arbeit wird auf die altbewährte Bezeichnung Fjord-Region zurückgegriffen.

3. Angewandte Verfahren

3.1. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

Im Zuge der Verdampfung von Graphit im Hochfrequenzofen entsteht ein Gemisch aus unterschiedlichen kohlenstoffhaltigen Molekülen, siehe Abschnitt 2.3.4. Dieses Gemisch enthält Fullerene sowie Fragmente, die sich bei der Zersetzung instabiler Fullerenisomere oder direkt während der Synthese bilden. Um die einzelnen Fullerene charakterisieren zu können, ist es notwendig, diese in reiner Form zu erhalten. Das chromatographische Verfahren der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) ermöglicht, die einzelnen Fullerene zu trennen und sie letztlich in präparativen Mengen zu isolieren.

Die Trennung der verschiedenen Fullerene aus dem Rohruß stellt eine besondere Herausforderung dar, da die einzelnen Fullerene ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Die Fortbewegungsgeschwindigkeit der einzelnen Moleküle ist von den Wechselwirkungen abhängig, die sich zwischen dem jeweiligen Molekül und Säulenmaterial ausbilden. Je stärker diese Wechselwirkungen sind, desto stärker wird die Fortbewegungsgeschwindigkeit des jeweiligen Moleküls vermindert. Aufgrund der ähnlichen Wechselwirkungen der einzelnen Fullerene werden sie in vergleichbarer Weise vom Säulenmaterial zurückgehalten und zeigen bei herkömmlichen chromatographischen Verfahren eine nahezu identische Retentionszeit. Über den Einsatz spezieller Säulenmaterialien, in denen die Fullerene unterschiedliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen, wird es möglich, die einzelnen Isomere auf differenziert zurückzuhalten. Des Weiteren kann durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und deren Mischungen die Trennung weiter optimiert werden. Die Isolierung der einzelnen Fullerene bleibt wegen des Vorhandenseins vieler unterschiedlicher Isomere im Rohruß schwierig und mehrere aufeinander folgende Trennungsschritte sind notwendig, um ein einzelnes Isomer in reiner Form zu erhalten.

Der Chromatographie liegt eine replikative Verteilung einer festen und flüssigen Phase zu Grunde. [55] Die stationäre Phase – meist auf Kieselgel oder Aluminiumoxid basierend – ist vollständig von der mobilen Phase – dem Lösungsmittel – umgeben. Die zu trennende Probe wird auf die stationäre Phase aufgetragen und langsam von der nachlaufenden mobilen Phase

durch die Apparatur transportiert. Die Probenmoleküle bewegen sich unterschiedlich schnell durch die stationäre Phase und erfahren somit eine Trennung voneinander. Dieser Zusammenhang kann anhand des spezifischen Kapazitätsfaktors (κ) ausgedrückt werden. κ ergibt sich aus der Retentionszeit (t_R) eines Moleküls und dem Totvolumen (t_0) der mobilen Phase, der Zeit, die das reine Lösungsmittel benötigt, um durch die HPLC-Apparatur zu gelangen. κ ist für das jeweilige Molekül im aktuell verwendeten System spezifisch.

$$\kappa = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (3.1)$$

Die ersten theoretischen Überlegungen zum modernen HPLC-Verfahren stammen von Martin und Synge aus dem Jahr 1941 [56]. Die beiden Wissenschaftler stellten eine Theorie zur Verbesserung der herkömmlichen chromatographischen Trennverfahren auf. Dank dieser Optimierung ist es möglich, die drei stärksten Fehlerkomponenten die *Eddy-Diffusion*, (*A*) *Diffusion* (*B*) und das *Stoffaustauschphänomen* (*C*) zu verringern. Dahingegen lässt sich beim Einsatz sehr kleiner, dicht gepackter Teilchen in der stationären Phase einer Säule mit einem kleinen Durchmesser, sich die *Diffusion* der Probenmoleküle in der Lösung minimieren. Weiterhin nimmt durch das Anlegen eines hohen Druckes, mit dem die mobile Phase durch das System gepresst wird, die Qualität der Trennung deutlich zu. Auf Grund des hohen anliegenden Drucks wird die Probe schneller durch das Säulenmaterial transportiert und verhindert die *Diffusion* der Probenmoleküle in der mobilen Phase.

Während des Trennvorgangs bilden sich Gleichgewichte zwischen den zu trennenden Molekülen und dem Säulenmaterial aus, die ständig von der nachlaufenden mobilen Phase aufgehoben werden. Diese Gleichgewichte können als *Bodenhöhen* (*H*) einer theoretischen Bodenkolonne beschrieben werden. Mit der steigenden Anzahl der *Trennstufen* (*N*) in einer Säule – aufgrund der Zunahme der *Säulenlänge* (*L*) – verbessert sich die Trennung. Eine Verlängerung der Säule bedeutet aber auch eine Zunahme der Retentionszeit einzelner Moleküle, was die Trennung in größerem Maßstab unrentabel macht. Ein weiteres Problem stellt die Verbreiterung der Peaks, als Folge der *Diffusion* (*B*), dar.

Bei der chromatographischen Trennung ergeben sich durch *Diffusion* im Allgemeinen zwei Nachteile. Zum einen verhindert diese, zwei Substanzen ähnlicher Retentionszeit voneinander separieren zu können, da keine scharfe Auftrennung erzielt wird. Zum anderen nimmt mit

zunehmender *Diffusion* die Höhe des Peakmaximums ab, bis dieses letztlich unter die Nachweisgrenze des Detektors fällt. Die Substanzen sind nicht mehr nachweisbar und es besteht die Gefahr, dass auch folgende Fraktionen verunreinigt werden. Neben der *Diffusion* gibt es noch eine weitere Ursache für die Verbreiterung der Peaks, die sogenannte Bandenverbreiterung.

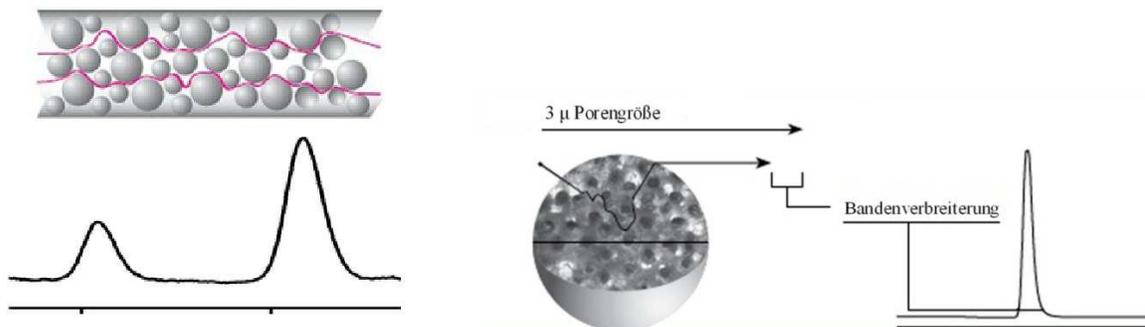


Abbildung 14: (links) Zwei Moleküle, die auf Grund der Eddy-Diffusion (A) unterschiedlich lange Wegstrecken in einer Säule zurücklegen. (rechts) Der Weg eines Moleküls, der in einer Pore des Säulenmaterials zurückgelegt werden kann. [57]

Die *Eddy-Diffusion* (A) beschreibt die Tatsache, dass zwei identische Moleküle im Säulenmaterial unterschiedlich lange Wege zurücklegen können, siehe Abbildung 14. Das Lösungsmittel bewegt sich mit einer geringen Flussrate im Säulenmaterial vorwärts. Die stationäre Phase ist ein äußerst *poröses Material*, so dass kleine Moleküle in das Poreninnere hinein diffundieren können, während größere Moleküle daran vorbeigleiten. Bei höheren Flussgeschwindigkeiten benötigen die in der Pore eingelassenen Moleküle länger, aus der Pore heraus zu diffundieren, als bei niedrigeren Geschwindigkeiten. Dies führt zu dem *Stoffaustauschphänomen* (C). Die unterschiedlichen Moleküle legen während der Trennung verschiedene Wege in den Poren zurück. Diese ungleichmäßigen Strecken wirken sich analog zur Eddy-Diffusion auf die Retentionszeit aus. Dementsprechend eluieren Moleküle mit kürzeren Strecken schneller als diejenigen, die längere Wege zurücklegen. Dies führt zu einer Peakverbreiterung. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die *laminare Strömung*, d. h. die Säuleninnenwand oder das Packungsmaterial bremst die Strömung, während sie im freien Raum ungehindert und damit schneller vorwärts fließt. Liegt das Verhältnis der einzelnen Korngrößen des Säulenmaterials nun im Bereich zwischen 1,5 und 2 zueinander, nimmt die Strömungsgeschwindigkeit wenig Einfluss auf die Peakverbreiterung. [55]

Um die idealen Konditionen einer chromatographischen Trennung zu ermitteln, entwickelte Van Deemter unter Berücksichtigung aller Faktoren eine Gleichung, welche die optimale Fließgeschwindigkeit (u_{opt}) ermittelt, siehe Abbildung 15. Die Gleichung gibt an, wie viele verschiedene Gleichgewichte oder *Bodenhöhen* (H) sich zwischen der Probe und der stationären Phase einstellen, die jeweils von der mobilen Phase gestört werden und sich anschließend wieder neu einstellen.

$$H = A + \frac{B}{v} + C \cdot v \quad (3.2)$$

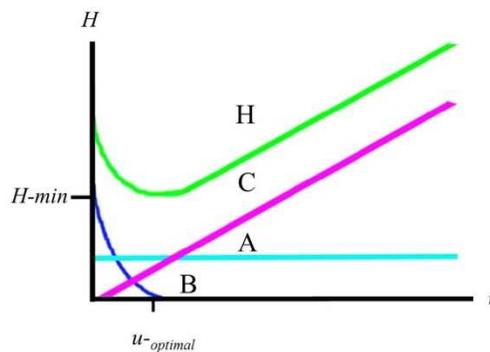


Abbildung 15: Van-Deemter-Kurve zur Ermittlung der idealen Flussrate der mobilen Phase in der HPLC. Die resultierende Bodenhöhe (H) setzt sich aus den drei folgenden Faktoren zusammen, welche die Trennung der Probe negativ beeinflussen: Eddy-Diffusion (A), Diffusion (B) der Probenmoleküle in der mobilen Phase und das Stoffaustauschphänomen (C).

Tabelle 3: Zusammenstellung der wichtigsten chromatographischen Parameter.

<i>Bezeichnung</i>	<i>Bedeutung</i>
H	Bodenhöhe
L	Länge der Säule
u_{opt}	Optimale Fließgeschwindigkeit
κ	Kapazitätsfaktors
t_R	Retentionszeit
t_0	Totvolumen
N	Trennstufenzahl
v	Geschwindigkeit der mobilen Phase
A	Streudiffusion/Wirbeldiffusion (Eddy-Diffusion)
B	Längsdiffusion
C	Einfluss der laminaren Strömung, das Stoffaustauschphänomen

3.3.1. Aufbau der HPLC-Apparatur

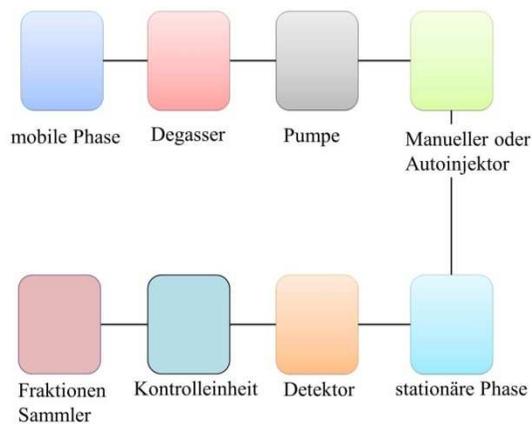


Abbildung 16: Flussdiagramm HPLC; Erklärung im Text.

Im folgenden Kapitel ist der genaue Versuchsaufbau der verwendeten HPLC-Apparatur beschrieben. Die Bestandteile der HPLC sind in Abbildung 16 und Tabelle 4 aufgeführt. Die Trennung der einzelnen Fullerene voneinander erfolgte über drei verschiedene HPLC-Apparaturen, siehe Abbildung 21.

Tabelle 4: Aufbau der HPLC-Systeme.

<i>Apparatur</i>	<i>Gerät</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Hersteller</i>
<i>Analytische HPLC</i>	Entgasser	DGU-20As	Shimadzu
	Pumpe	LC-20AT	Shimadzu
	Autoinjektor	SIL-10Ax1	Shimadzu
	Kontrolleinheit	CBM-20A	Shimadzu
	Säulenofen	CTO-M20A	Shimadzu
	Foto Dioden Feld Detektor	SPD-M20A	Shimadzu
	Fraktionen Sammler	FRC-10A	Shimadzu
	Software	LCsolution [58]	Shimadzu

<i>Recycling HPLC</i>	Pumpe	S1021	Sykam
	Injektor	S5111	Sykam
	Säulenofen	S4011	Sykam
	Detektor	SPD-20A	Shimadzu
<i>Präparative HPLC</i>	Pumpe	S1121	Sykam
	Säulenofen	CTO-M20A	Shimadzu
	Detektor	SPD-20A	Shimadzu
	Probennahme- und Fraktionseinheit	S6340	Sykam

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel der Firma Fischer, mit *HPLC grade* Qualität, haben eine Reinheit von 99,99% und einem Restwassergehalt von 0,0052%. Aufgrund von Verschmutzungen der mobilen Phase, werden die Lösungsmittel vor dem Eintritt in die stationäre Phase filtriert. Dies ist notwendig, da sich kleine Partikel in der stationären Phase ablagern und Engpässe verursachen. Die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase ist für den jeweiligen Säulendurchmesser der verwendeten stationären Phase spezifisch. Die Geschwindigkeit betrug bei den analytischen Säulen stets $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, den semipräparativen Säulen $4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, der semipräparativen Vorsäule sowie der präparativen Säule $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Alle verwendeten Lösungsmittel oder die Zusammensetzung der verwendeten Gemische sind in den jeweiligen Kapiteln vermerkt.

Entgasser: In allen offenen Lösungsmitteln sind Gase gelöst, die mit ihrem Eintritt in das System auch auf die stationäre Phase gelangen. Sie erzeugen unter dem in der HPLC vorliegenden Druck Blasen, welche durch die stationäre Phase wandern und dabei das Säulenbett verschieben. Sie hinterlassen im Packungsmaterial oftmals kleine Risse, die eine deutliche Verschlechterung der Trennung mit sich bringen. Darüber hinaus führt die Blasenbildung zu einem erhöhten Rauschen am Detektor, bis hin zum Auftreten von Geisterpeaks. Um dies zu unterbinden, durchfließt das Lösungsmittel vor dem Eintritt in das HPLC-System einen Entgasser. Dieser besteht aus einem gasdurchlässigen Schlauch, der sich in einer

Vakuumkammer befindet. Durch das Anlegen des Vakuums wird das Gas aus dem Lösungsmittel abgezogen und kann somit nicht in das Säulenmaterial gelangen.

Pumpe: Um eine gute und reproduzierbare Trennung der einzelnen Moleküle zu erhalten, muss gewährleistet sein, dass die Pumpe mit einem konstanten, gleichmäßigen Fluss die mobile Phase durch die Apparatur leitet. Die meisten HPLC Systeme basieren auf einer Kolbenpumpe, wobei ein einzelner Kolben eine hohe Pulsation des Lösungsmittels und ein relativ hohes Totvolumen mit sich bringt. Um die Pulsation zu vermeiden, ist ein zweiter Kolben in der Pumpe enthalten, der gegenläufig arbeitet. Diese Pumpen erzeugen einen konstanten Druck im System, da sie mit einer hohen Kontinuität die mobile Phase fördern. In allen drei HPLC-Anlagen, die während dieser Arbeit zum Einsatz kamen, sind diese Kolbenpumpen eingebaut.

Injektor: Die Injektion der Probe in die HPLC erfolgt mit zwei verschiedenen Techniken. Die herkömmliche Methode, mit der alle drei HPLC-Apparaturen arbeiten, ist die manuelle Injektion. Dabei wird die Probe mit einer Spritze in ein Injektionsventil eingeleitet und durch das Drehen der Injektionsschleife in die mobile Phase eingebracht. Mit dieser manuellen Injektion ist es schwierig, die Retentionszeit exakt zu reproduzieren. Aus diesem Grund ist bei mehreren aufeinander folgenden Trennungen die automatische Injektion deutlich von Vorteil. Über den Autosampler ist es möglich, aus verschiedenen Probenhaltern Proben nacheinander automatisch auf die Säule zu injizieren.

Säule: Die stationäre Phase basiert hauptsächlich auf Kieselgel (Normalphasen-Chromatographie) oder Aluminiumoxid. [59] Als wichtigste Eigenschaft des Kieselgels wird sein unelastisches Verhalten angesehen, d. h. bei der Zugabe der mobilen Phase kommt es zu keiner Veränderung des Volumens. Kieselgel ist aus einem Silicium-Sauerstoffhaltigem Netzwerk aufgebaut, das polare Eigenschaften hat. Es bilden sich starke Wechselwirkungen zwischen den polaren Probenmolekülen und der Kieselgeloberfläche aus, wodurch sie sich kaum von der durchströmenden mobilen Phase mitnehmen lassen. Dies hat zur Folge, dass sich die zu transportierende Substanz stark im hinteren Teil der Säule staut und somit langsam ausläuft. Dabei verschiebt sich das Peakmaximum in Richtung des Peakanfangs und einige Probenmoleküle werden verzögert eluiert. Dieser Effekt wird als Peaktailing bezeichnet, siehe Abbildung 17.

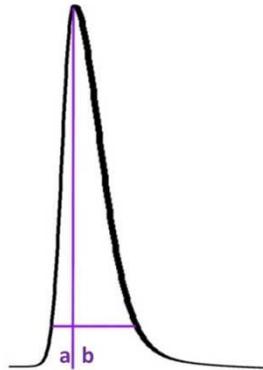


Abbildung 17: Tailing eines Peaks. Ausgehend von dem Maximum des Peaks, sollten auf einer Höhe von 90% des Peaks die beiden Strecken *a* und *b* möglichst gleich lang sein. Ist die Strecke *b* länger, so liegt ein Tailing vor, ist hingegen die Strecke *a* länger als die Strecke *b*, so handelt es sich um ein Fronting.

Eine Verminderung des Peaktailings kann durch die Modifikation des Kieselgels mit beliebigen organischen Resten erzielt werden. Dies gelingt über eine Hydrophobierung des Kieselgels mit diversen Alkylchlorosilanen. Die modifizierten Säulenmaterialien tragen den Namen *Reversed Phase (RP)* oder Umkehrphase. Bei dem meist genutzten Säulenmaterial erfolgt die Modifikation durch Einbringung von Kohlenstoffketten, die jeweils aus 18 Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. In Gegensatz zur herkömmlichen Normalphasen-Chromatographie ist die stationäre Phase weniger polar als die mobile Phase. Für die Trennung von Fullerenen ist dieses Material weniger geeignet, da die beiden Moleküle C_{60} und C_{70} erst nach langer Zeit und nicht voneinander getrennt eluieren, siehe Abbildung 18.

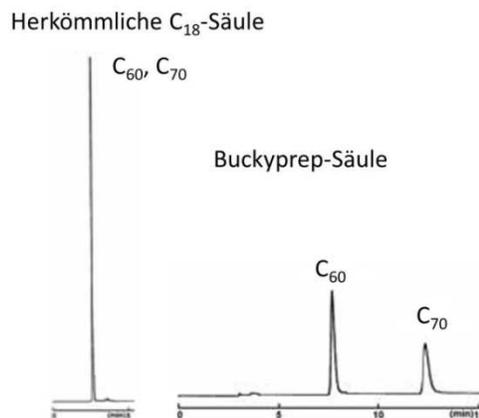


Abbildung 18: (rechts) Die Trennung von C_{60} und C_{70} mit dem herkömmlichen Säulenmaterial C_{18} , und Toluol. (links) Die Trennung zwischen C_{60} und C_{70} auf der speziell für Fullerene geeigneten stationären Phase Buckyprep und der mobilen Phase Toluol. [60]

Aufgrund der ähnlichen π - π Wechselwirkungen der einzelnen Fullereene und den herkömmlichen Säulenmaterialien ist es nicht möglich, Fullereene mit diesen stationäre Phasen voneinander zu trennen. Die Firma Nacalai Tesque, Inc. in Japan entwickelte mehrere spezielle Säulenmaterialien, welche die Trennung der einzelnen Fullereene ermöglicht. Zur Isolierung der in dieser Arbeit beschriebenen Fullereene wurden die drei in Abbildung 19 gezeigten Säulenmaterialien 5 PYE ([2-(1-Pyrenyl)ethyl]silan), Buckyprep ([3-1-Pyrenyl]propyl)silyl) und Buckyprep-M ([3-(10-Phenothiazinyl)propyl]silyl) verwendet. Die optimierten Trennungsverfahren der einzelnen Fullereene sind in den zugehörigen Kapiteln beschrieben.

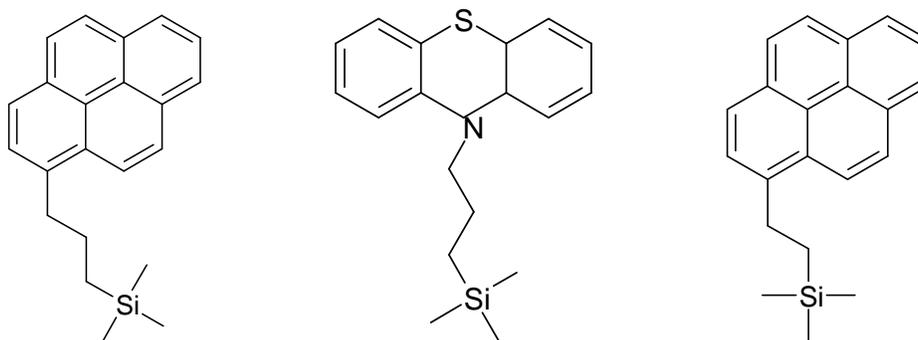


Abbildung 19: Säulenmaterial zur Trennung von Fullerenen, (links) Buckyprep, (mitte) Buckyprep-M, (rechts) 5 PYE. [60]

Detektor: In den drei verwendeten HPLC-Apparaturen sind zwei verschiedene UV-Vis Detektoren installiert. Sowohl die Präparative als auch die Recycling HPLC-Apparatur arbeiten mit einem UV-Vis Detektor basierend auf variablen Wellenlängen. Diese Art des Detektors zeichnet die chromatographischen Spektren bei jeweils zwei verschiedenen Wellenlängen auf. Die gewünschten Wellenlängen lassen sich variabel einstellen, allerdings nimmt der Detektor kein UV-Vis-Spektrum auf und eine Charakterisierung der einzelnen Substanzen ist nicht möglich. Um die einzelnen Probenmoleküle voneinander zu unterscheiden, ist an die analytische HPLC ein Diodenarray-Detektor angeschlossen. Dieser detektiert das Spektrum über den gesamten Wellenlängenbereich der eingesetzten Deuterium- (160-400 nm) und Wolframlampe (385-1000 nm). Damit entsteht ein UV-Vis-Spektrum, das für die jeweilige Substanz charakteristisch ist.

Fraktionensammler: Die Kapazität der analytischen und semipräparativen Säulen ist sehr begrenzt und durch das Auftragen einer höheren Probenmenge verschlechtert sich die Trennung

– aufgrund einer Überladung der stationären Phase – zunehmend. Aus diesem Grund ist es oftmals notwendig, die einzelnen Schritte mehrmals nacheinander zu wiederholen. Ein einzelner Trennungsvorgang benötigt meist zwischen 20-60 min und ist daher mit einem hohen Zeitaufwand verbunden. Durch den Autoinjektor und Fraktionensammler ist es jedoch möglich, die Mischung mehrere Male hintereinander automatisch in die HPLC zu injizieren und die gewünschten Fraktionen zu sammeln. Die Kombination aus Fraktionensammler und Autoinjektor ermöglicht es, die Trennungen automatisch über einen längeren Zeitraum durchzuführen.

Auswerteeinheit: Die Kontrolleinheit der Anlagen übermittelt die neu gewonnenen Daten an einen Computer, der mit Hilfe der Software LC-Solution die aufgezeichneten Chromatogramme liefert. [58] Hier ist es möglich, alle UV-Vis-Spektren abzurufen und mit einer Bibliothek bekannter Spektren zu vergleichen.

3.3.2. Spezielle HPLC-Systeme

Recycling HPLC-Apparatur: Neben der analytischen HPLC stehen im Labor noch zwei weitere verwendete HPLC-Apparaturen zur Verfügung, siehe Abbildung 20. Zum einen ermöglicht eine Recycling HPLC-Apparatur schwer voneinander trennbare Substanzen zu isolieren. Hier sind ein bis zwei Säulen in einem Kreislauf hintereinander geschaltet, wodurch die Probenmoleküle die Säulen mehrmals durchlaufen. Somit verlängert sich die stationäre Phase um ein Vielfaches und Fullerene mit nahezu identischer Retentionszeit eluieren nach mehreren Durchgängen getrennt voneinander. Ein spezielles Verteilerventil ermöglicht es, den Verlauf der einzelnen Fullerene so zu steuern, dass sie entweder erneut die Säule durchlaufen, oder das System verlassen. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass mit einer höheren Verweilzeit in der mobilen Phase die Diffusion einen zunehmenden Einfluss auf die Probe nimmt, die eine starke Verbreiterung der Peaks mit sich bringt. Die einzelnen Peaks verbreitern sich drastisch, bis schließlich die langsamsten Moleküle von den schnellsten überholt werden. Durch das Einbringen einer zweiten Säule wird die Länge der stationären Phase verdoppelt. Leider können nicht mehr als zwei Säulen gleichzeitig eingesetzt werden, da dies die Leistung der Kolbenpumpe überschreitet. Diese Tatsache stellt den begrenzenden Faktor der Methode dar.

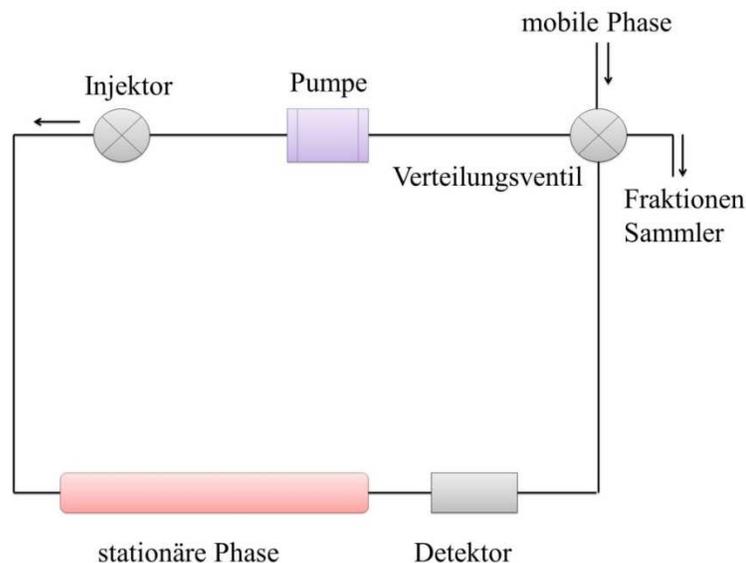


Abbildung 20: Flussdiagramm der eingesetzten Recycling HPLC-Apparatur.

Präparative HPLC-Apparatur: In der Probe befinden sich alle löslichen Fullerene, die während der Verdampfung des Graphits im Hochfrequenzofen entstanden und anschließend aus dem Ruß in Toluol extrahierbar sind. Den Hauptbestandteil dabei bilden die beiden besterforschten Fullerene C_{60} und C_{70} . Im Rahmen dieser Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf den noch unbekanntem Fullerenen, die in einem wesentlich geringeren Anteil im Fullerenruß enthalten sind. Um nun die gewünschten Fullerene erfolgreich aus dem Fullerenmischung zu isolieren, ist es wichtig, den Durchsatz der Säule deutlich zu erhöhen. Dies gelang mittels einer präparativen HPLC-Apparatur, in die eine Säule mit den Ausmaßen $20 \cdot 250$ mm eingesetzt ist. Die Flussrate der mobilen Phase beträgt dabei $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Mit diesem System ist es nur möglich, eine erste grobe Trennung zu erzielen. Aufgrund der Zunahme des Säulendurchmessers von 1 mm auf 20 mm nimmt die Diffusion innerhalb der Säule stark zu, da die einzelnen Partikel des Säulenmaterials nicht dicht genug aneinander gepackt sind. Mit der steigenden Diffusion der Probenmoleküle in der mobilen Phase verringert sich die Qualität der Trennung drastisch.

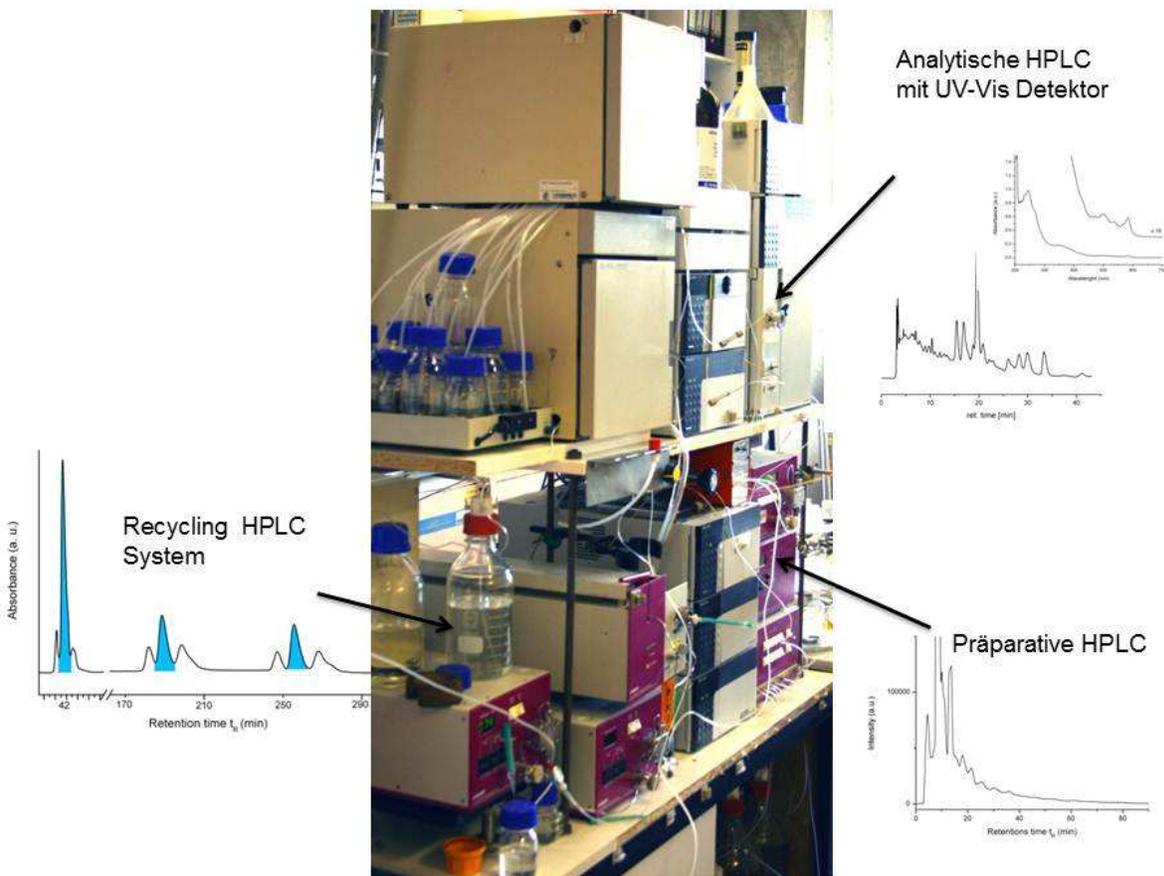


Abbildung 21: Aufbau der drei HPLC-Systeme, die während der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden.

3.3.3. Säulenchromatographie

Neben der Trennung mittels HPLC wurden einige der durch organische Synthesen erhaltenen Moleküle über eine chromatographische Säule getrennt. Die Säule besteht aus einem Glasrohr, das am unteren Ende mit einem Hahn versehen ist, der die Durchlaufgeschwindigkeit der verwendeten Lösungsmittel steuert. Das Kieselgel (60 Å, 0,06-0,2 mm, Carl Roth, Deutschland) ist auf eine Glasfritte der Porengröße 0-1 gebettet und mit Seesand überschichtet. Darüber hinaus kam das automatische chromatographische System PuriFlash 430 evo (Montluçon Cedex, Frankreich) zur präparativen Trennung zum Einsatz.

3.3.4. Dünnschichtchromatographie

Die Kontrolle des Reaktionsfortschritts während der laufenden organischen Synthesen erfolgte über die Dünnschichtchromatographie (DC). Die beiden stationären Phasen waren hierbei Silikagel (Schichtdicke 0,25 mm, mittlerer Porendurchmesser 60 Å, Fluka & Riedel-de Haën,

Sigma-Aldrich, Deutschland) sowie Aluminiumoxid (Fluka & Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich, Deutschland).

3.2. UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie erfolgte mit dem zuvor beschriebenen Detektor der HPLC, siehe Tabelle 4. Die Spektren wurden in den Lösungsmitteln aufgezeichnet, die sich für die Trennung des jeweiligen Moleküls eigneten.

Das Fluoreszenz-Spektren wurde mit dem Fluorolog[®]-3 Model FL3-22 (Horzba Jovin Yvon, Bensheim, Deutschland) aufgenommen. Das Photolumineszenz-Spektrometer ist mit einer 450 W Xenon-Lichtquelle, zwei Gitter-Monochromatoren zum Erzeugen des Anregungslichts und mit einem L-förmigen Emissionspfad (Czerny Turner Design) versehen. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur mit einem R928P Photomultiplier-Detektor aufgezeichnet. Die Probe war in getrocknetem Cyclohexan gelöst und in eine Fluoreszenzküvette mit einem Durchmesser von 10 mm gefüllt.

3.3. MALDI-TOF Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) gibt erste Anhaltspunkte auf den Aufbau des jeweiligen Moleküls. [61] Die Messungen wurden dazu mit einem Axima Resonance Spektrometer (Shimadzu, Kratos, Columbia, Maryland, USA) durchgeführt. Zur Bestimmung von Fullerenen wurde die Laser-Desorption-Ionisation (LDI) MS eingesetzt, da diese Methode für Moleküle höherer Masse geeignet ist. Zur Detektion instabiler Moleküle wurde auf die Matrix-unterstützte Laser-Desorption-Ionisation (MALDI) zurückgegriffen. Die zu bestimmende Probe wird mit einem Matrixmolekül im Verhältnis 1 : 100 vermischt und auf den Substranzträger überführt. Trifft der Laser nun auf den Probenhalter, wird der einfallende Laserimpuls von den zusätzlichen Molekülen gedämpft und das zu messende Molekül schonender in die Flugbahn übertragen. Diese Methode zeigte sich bei der Bestimmung der chlorierten Fullerene von Vorteil. Bei einer gewöhnlichen Impulsrate, die zur Bestimmung von Fullerenen eingesetzt wird, verliert dies alle angelagerten Chloratome. Aufgrund der Dämpfung des auftreffenden Laserimpulses mit einem Matrixmolekül ist es möglich, wenigstens einige der Chloratome am Detektor zu erfassen. Die geeignetste Matrix zur Bestimmung der Fullerene ist DTCB (trans-2-[3-(4-tertbutylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (Fluka, 250 mg, 99,0 %).

3.4. Kernresonanzspektroskopie – NMR

Die Charakterisierung der organischen Moleküle erfolgte über die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie. Die Substanzen waren in den deuterierten Lösungsmitteln Dichlormethan (Sigma-Aldrich, 99,9 Atom % Deuterium) und Chloroform (Acros Organics, 99,8 Atom % Deuterium, stabilisiert mit einer Silberfolie) gelöst. Alle Analysen wurden mit dem Puls-Fourier-Transform-Spektrometer Avance DPX-300 SB (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) bei Raumtemperatur aufgenommen. Um die chemische Verschiebung zu bestimmen, wurde der interne Standard SiMe_4 verwendet. Die erhaltenen Kopplungskonstanten (J) sind jeweils in Hertz (Hz) angegeben.

3.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Datensätze wurden an drei verschiedenen Diffraktometern aufgezeichnet, die im Folgenden beschrieben sind.

Das Bruker-AXS-Smart-APEX-Diffraktometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) arbeitet mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Zur Kühlung des Kristalls wird ein Kühlaggregat der Firma Oxford Cryosystems (Oxford, England), der 700^{plus} Cryostreamcooler, verwendet, der die Temperatur im Bereich von 80-500 K regelt.

Das Bruker-AXS-Smart-APEX II-Diffraktometer ist mit zwei Röntgenquellen ausgestattet. Neben einer normalen Röntgenröhre zur Erzeugung von Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) besteht auch die Möglichkeit, mit Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) zu messen, die mittels einer Fine-Focus-Röhre (Incoatec, Geesthacht, Germany) erzeugt wird. Zur Kühlung kam die N-Helix low temperature device (Oxford Cryosystems, Oxford, England), die im Bereich von 28-300 K arbeitet, zum Einsatz.

Das dritte Gerät, ein Stoe IPDS-II Diffraktometer (STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland), arbeitet unter Raumtemperatur mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Alle Geräte sind mit einem Graphitmonochromator ausgestattet. Die Messungen wurden unter Verwendung von ω -Scans durchgeführt. Die Einkristalle wurden aus Pratone-N Öl (Hampton Research, Aliso Viejo, USA) ausgewählt und auf eine Kaptonscheife (MicroMount^{STM}, MiTeGen, Ithaca, USA) platziert. An den beiden Geräten Bruker-AXS-Smart-APEX und Stoe IPDS-II Diffraktometer erfolgte die Messung ohne Verwendung von Schutzgasmaßnahmen. Die

Aufnahme an dem Bruker-AXS-Smart-APEX II-Diffraktometer hingegen gelang unter Stickstoffatmosphäre. [62] Die Datenreduktion wurde mit Hilfe des Programmpakets SMART APEX [63] bzw. APEX II und die Integrationen in SAINT Programmes [64] durchgeführt. Die Strukturlösung wird entweder mit dem *Rigid-body*-Verfahren oder nach der direkten Methode praktiziert. Die Strukturlösung und Verfeinerung geht mit der Software SHELXTL vorstatten. [65] Die Verfeinerung erfolgt über die Methode zum Ermitteln des kleinsten Fehlerquadrats. Die enthaltenen Wasserstoffatome werden anhand des „Reiter“-Modells geometrisch sinnvoll konstruiert und in Abhängigkeit von den betreffenden Schweratomen verfeinert. Die Definition der Verfeinerung der Gütefaktoren lautet:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad (3.3)$$

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum \omega (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega (F_0^2)^2}} \quad (3.4)$$

$$\omega = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP} \quad (3.5)$$

$$P = \frac{2F_c^2 + \text{Max}(F_0^2, 0)}{3} \quad (3.6)$$

Die Darstellung der erhaltenen Kristalldaten erfolgte in den beiden Programmen Diamond [66] und Mercury. [67] Alle gemessenen Substanzen sind an Luft stabil.

3.6. Flash-Vakuum-Pyrolyse

Die Flash-Vakuum-Pyrolyse (*FVP*) stellt ein Verfahren dar, mit dem es möglich ist, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aus ihrer planaren Geometrie mittels der Abspaltung zweier Atome in der sogenannten „Fjord-Region“ in ein konkaves Buckybowl zu überführen. [68] Dies vollzieht sich bei der Sublimation der Vorläufermoleküle bei hohen Temperaturen. Die Probe wird in einem Keramikschißchen in ein Quarzrohr eingeschleust und evakuiert. Das Zentrum des Quarzrohres ist von einem Ofen umgeben, indem eine Temperatur von 500-1300°C vorherrscht. Im Hochvakuum sublimiert die Probe, passiert die heiße Zone im Ofeninneren und scheidet sich anschließend im kalten Bereich am Ofenaustritt ab. Der Transport der Vorläufermoleküle erfolgt über ein Trägergas – Stickstoff oder Argon – das die organischen Moleküle durch die Reaktionszone befördert. Der in der Apparatur vorherrschende Druck beträgt

dabei meist zwischen 0,1 und 1 mbar. Die Ausbeute, die mit dieser Methode erzielt wird, ist sehr gering. Bis zum heutigen Tag ist es nicht möglich, mehr als 1 g bei einem Versuchslauf einzusetzen. Es zeigte sich, dass bei einer kleineren Probenmenge der Ertrag deutlich höher ist. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist von der Anzahl der enthaltenen Fjord-Regionen abhängig und beläuft sich auf 20-35 %. Versuche, ein Vorläufermolekül in ein Fulleren umsetzen, gelangen nur für das C₆₀ Fulleren. Die erhaltene Ausbeute lag bei 0,5 %. Bisher ist es nicht gelungen, andere Fullerene mittels der Direktsynthese herzustellen.

3.7. Schutzgastechnik

Einige der Verbindungen, die verwendet wurden, sind feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich, sodass die entsprechenden Reaktionen deshalb unter Schutzgasbedingungen durchgeführt wurden. [49] Dies geschieht unter Verwendung der in Abbildung 22 illustrierten Schutzgasanlage. (Membranpumpe Rotovac control der Firma Heidolph, Saugleistung 0,6 m³·h⁻¹, Druckänderungsgeschwindigkeit bis 400-15 mbar/min, Vakuum bis 8 mbar). Als Schutzgas wird Argon 5.0 (Firma Westfalen AG) eingesetzt, das vor der Verwendung mit Hilfe einer Gasreinigungsanlage von Fremdgasen befreit wird.

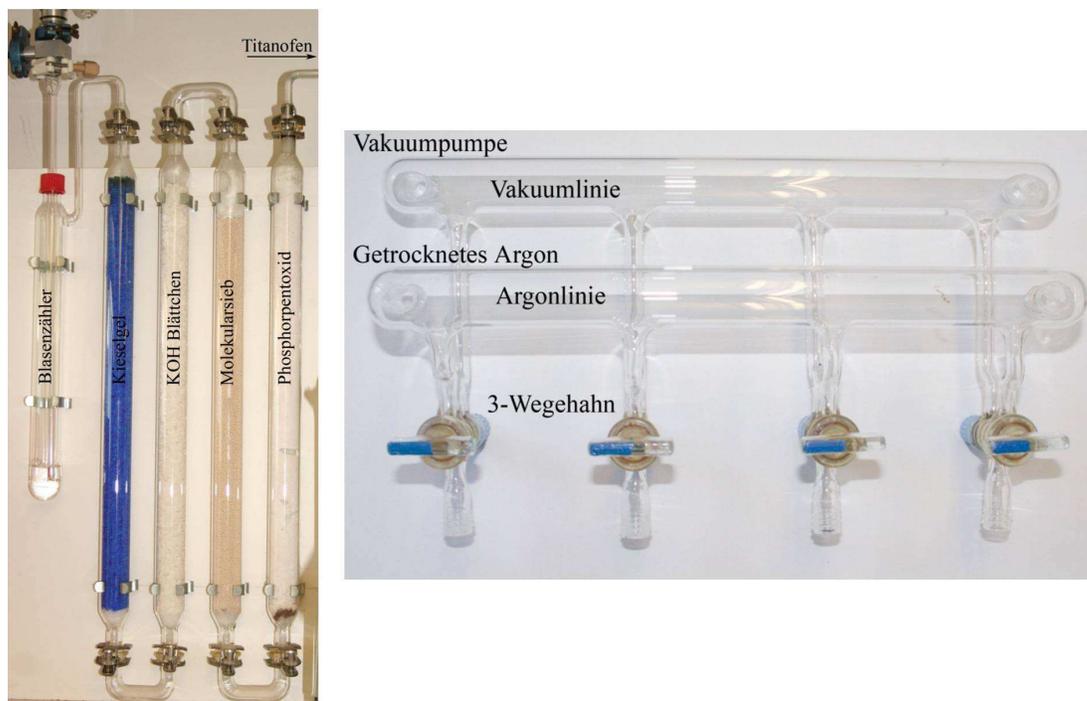


Abbildung 22: (links) Gasreinigungsanlage zur Befreiung des Argons von Fremdgaskontamination. (rechts) Die während der Arbeit einsetze Vakuumschutzgasanlage.

3.8. Quantenchemische Berechnungen

Einen tieferen Einblick in die Stabilität der erstmals isolierten oder synthetisierten Moleküle lieferten quantenchemische Berechnungen. Dies geschah unter der Verwendung der beiden Programme Turbomole [69] und Gaussian 2003. [70] Dazu wurden Hartree-Fock- sowie DFT- (Dichte-Funktional-Theorie) Rechnungen durchgeführt, basierend auf den Basissätzen pbe def2_TZVPP und B3LYP/6-311+G sowie einige semi-empirische AM1-Rechnungen. Die jeweilige Methode ist in den einzelnen Kapiteln angegeben.

Spezieller Teil

Isolierung von Fullerenen

4. Neue Erkenntnisse zum Fulleren $C_2-C_{82}(3)$

Höhere Fullerene sind nur in geringem Maße charakterisiert worden, da ihre Trennung sehr kompliziert ist. [9, 71] Im Gegensatz zu C_{60} und C_{70} weisen alle höheren Fullerene (angefangen von C_{76}) mehrere IPR-Isomere auf. [8, 7] Die einzelnen Isomere zeigen ein chromatographisch ähnliches Verhalten und eluieren deshalb gemeinsam von der Säule. Diese Tatsache macht es schwierig, in manchen Fällen unmöglich, die einzelnen Isomere voneinander zu separieren. Auf Grund dieser Probleme bei der Trennung ist es bis zum heutigen Tag nur möglich, für die beiden höheren Fullerene $C_{76}(1)$ [72] und $C_{78}(3)$ [73] ein geeignetes Trennungsverfahren mittels HPLC zu generieren.

Im Normalfall kann die Trennung der Fullerene nicht durch ein einfaches chromatographisches Verfahren erfolgen, sondern verlangt eine spezielle Technik. Eine analytische Methode zur Trennung ist die Recycling-HPLC. Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass eine oder mehrere Säulen im Kreis geschaltet werden, in die die Probe mehrmals hintereinander injiziert wird, siehe Abschnitt 3.1.2. Dadurch erhöht sich die Länge der stationären Phase um ein Vielfaches. Mit dieser Technik gelang es bereits achtzehn verschiedene Fullerene – vier C_{78} [74 - 75], zwei C_{80} [76, 77], ein C_{82} [78, 79] sowie zehn verschiedene C_{84} [80 - 85] Isomere – zu isolieren. Bei mehr als 84 Kohlenstoffatomen im Fullerenkäfig stößt das Recyclingsystem jedoch an seine Grenzen. Hier liegen im Fullerenruß zu viele unterschiedliche Isomere vor, die alle bei einer ähnlichen Retentionszeit am Detektor eluieren. Zusätzlich enthält der Fullerenruß die unterschiedlichen Fullerene meist in einer geringen Menge, weshalb es beispielsweise nicht einmal nach zwanzig Zyklen möglich ist, die einzelnen C_{84} Isomere in reiner Form zu erhalten. [83]

Das beschriebene Problem kann teilweise durch eine Trifluoromethylierung der Kohlenstoffkäfige behoben werden. So ist es zum Beispiel möglich, $C_{82}(3)$ über diese Derivatisierung aus dem Rohruß zu trennen, zu kristallisieren und anschließend über die

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in Form von $C_{82}(CF_3)_{12}$ und $C_{82}(CF_3)_{18}$ [86] zu charakterisieren. Diese Methode ist nicht für die Trennung reiner Kohlenstoffkäfige geeignet, da sich die CF_3 -Gruppen anschließend nicht mehr vom Fulleren entfernen lassen. Im Vergleich zu dieser Methode ist die Chlorierung eine gute Alternative, da sich die Chloratome anschließend leicht thermisch [87] oder chemisch [88] abspalten lassen. Die Möglichkeit der Chlorierung wurde bereits anhand des Beispiels von C_{78} genauer erläutert. [89]

Diese relativ komplizierte Trennung des Isomergemischs, die eine Derivatisierung oder den sehr zeitintensiven Recyclingprozess voraussetzt, behinderte bisher die genauere Untersuchung der höheren Fullerene. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun eine Trennungsmethode entwickelt, die isomerenreines $C_{82}(3)$ in ausreichender Menge lieferte, um erstmals Kristalle zu züchten, die das unsubstituierte $C_{82}(3)$ enthielten.

4.1. Die Isolierung von $C_{82}(3)$ aus dem Fullerenruß mittels HPLC

Die bisher veröffentlichte chromatographische Abtrennung von $C_{82}(3)$ aus Fullerenruß, das darin nur zu einem geringen Anteil enthalten ist, verlangt sehr aufwendige Recyclingschritte. [90] An dieser Stelle soll eine neu entwickelte Methode vorgestellt werden, bei der die Trennung mittels einer Buckyprep-M Säule erfolgt.⁴ Im ersten Trennungsschritt wurde eine Fraktion, die ein Gemisch aus C_{82} und C_{84} enthält, mit Hilfe einer präparativen Buckyprep-Säule und einer mobilen Phase aus Toluol und Hexan (9:1) getrennt. Wie in Abbildung 23 dargestellt, gelang dies mit einer Flussrate von $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ im Säulenofen. Der zweite Trennungsschritt verlief über eine analytische Buckyprep-M-Säule. Um das Fulleren möglichst vollständig vom Ruß zu trennen, wurden die folgenden Lösungsmittelzusammensetzungen getestet: Toluol, Toluol mit Hexan und Toluol mit Methanol, siehe Abbildung 24. Als die geeignetste Zusammensetzung stellte sich eine Mischung aus Toluol und Methanol im Verhältnis 4:1 heraus. Um eine weitere Verbesserung zu erzielen, wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Eine Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ erwies sich als am geeignetsten, siehe Abbildung 25. Unter diesen Bedingungen konnte eine vollständige Trennung von der benachbarten C_{84} Fraktion erzielt werden, siehe Abbildung 23. Bei niedrigeren

⁴ Die ersten Ansätze zur Trennung des $C_{82}(3)$ wurden bereits von Dr. Kalin Simeonov erbracht. [175] Die Trennung wurde im Zuge der vorliegenden Doktorarbeit weiter verbessert.

Temperaturen verbesserte sich die Trennung weiter, da mit einer steigenden Viskosität des Lösungsmittel, die Leichtigkeit, mit der sich die mobile Phase in der Säule vorwärts bewegt, abnimmt. Im Gegenzug erhöht sich die Retentionszeit des Fulleren, wobei sich die damit verbundene Abnahme des Durchsatzes nachteilig auf diese Methode auswirkt. Nach der bisherigen, zeitintensiven Trennung mit Hilfe des Recyclingverfahrens wird nun jedoch eine schnelle Trennung des isomerenreinen $C_{82}(3)$ möglich.

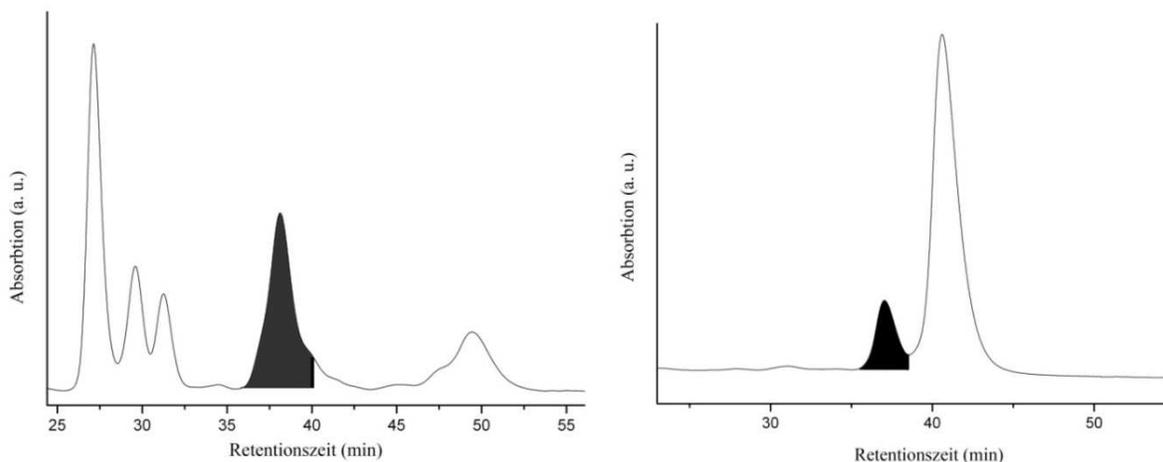


Abbildung 23: Zweistufentrennung des $C_2-C_{82}(3)$. (links) Sammeln der Fraktion $C_{82}-C_{84}$ über die präparative Buckyprep-Säule (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, $10 \cdot 250$ mm) mit der mobilen Phase Toluol : Hexan 9:1, bei einer Temperatur von 25°C . (rechts) Trennung zwischen dem Fulleren C_{82} und der Mischung aus C_{84} Isomeren mit der stationären Phase Buckyprep-M (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, $10 \cdot 250$ mm) und einem Laufmittel aus Toluol und Methanol 4:1. Die neu getrennten Fraktionen sind schwarz gekennzeichnet.

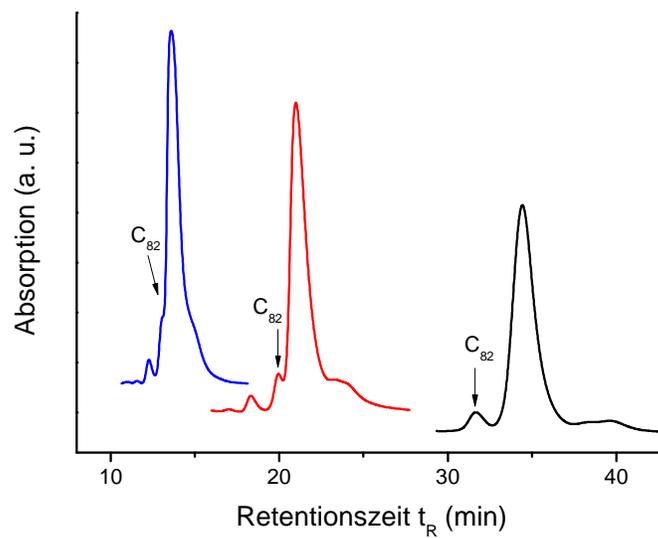


Abbildung 24: Das Chromatogramm zeigt die Trennung von $C_{82}(3)$ und C_{84} in Toluol (blau), Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1 (rot), Toluol und Methanol im Verhältnis 4:1 (schwarz).

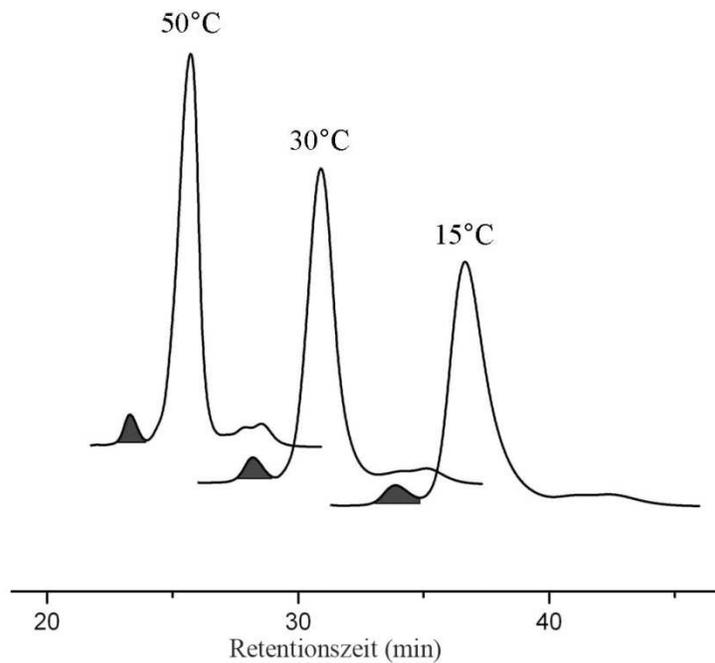


Abbildung 25: Temperatureinfluss auf die Trennung von $C_{82}(3)$. (Bedingungen im Text beschrieben unter Verwendung der Buckyrep-Säule und dem Lösungsmittelgemisch Toluol : Methanol 4:1.)

Das UV-Vis-Spektrum in Abbildung 26 zeigt alle charakteristischen lokalen Banden des Fulleren $C_{82}(3)$. Die lokalen Maxima im Absorptionsspektrum bei den entsprechenden gemessenen Wellenlängen stimmen mit dem in der Literatur veröffentlichten Spektrum überein. [78]

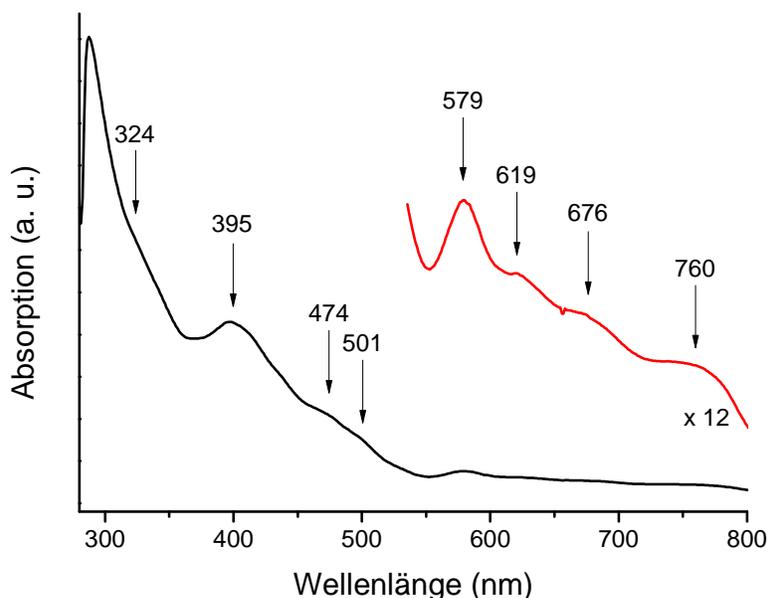


Abbildung 26: Das aufgezeichnete UV-Vis-Spektrum von $C_{82}(3)$ in Toluol und Methanol im Verhältnis 4:1. Die lokalen Maxima sind in der Abbildung gekennzeichnet.

4.2. Kristallstruktur von $Ni(OEP) C_{82} \cdot C_6H_6$

Über den Spiralalgorithmus, siehe Abschnitt 2.2.1 [7] ist es möglich, neun verschiedene IPR Fullerene zu generieren, von denen bis zum heutigen Tag nur ein Isomer aus Fullerenruß extrahiert wurde. ^{13}C -NMR-Analysen zeigen, dass es sich bei dem erhaltenen Isomer um eine Spezies handelt, die C_2 -Symmetrie aufweist. [78 - 80] Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann keinen eindeutigen Beweis dafür liefern, um welches Isomer es sich genau handelt, da von den neun verschiedenen IPR-Isomeren von C_{82} , drei C_2 -symmetrisch sind. Alle Kohlenstoffatome im Käfig weisen durch ihre Einlagerung in den Fullerenkäfig eine ähnliche chemische Umgebung auf und lassen sich aus diesem Grund sehr schwer mittels NMR unterscheiden. Quantenchemische Rechnungen basierend auf den ^{13}C -NMR Daten der neun Isomere zeigen,

dass es sich bei dem hier vorliegenden Isomer am ehesten um das $C_{82}(3)$ handelt, da dieses thermodynamisch am stabilsten ist. [91]

Eine direkte Methode der Strukturbestimmung, die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, könnte diese Frage beantworten. Leider wird diese Analyse im Fall von Fullerenen oft dadurch erschwert, da sie sich aufgrund ihrer sphärischen Gestalt leicht im Kristall drehen können, was zu Fehlern führt. Die Fixierung des Fullerenkäfigs kann durch die Addition verschiedener funktioneller Gruppen gelingen, siehe Abbildung 27. Beim vorliegenden Fulleren war es nicht möglich, mittels Addition von Chloratomen einen fehlordnungsfreien Kristall zu erhalten. Aus diesem Grund wurde auf eine zweite mögliche Methode, die Kokristallisation, zurückgegriffen. Diese ermöglicht eine Fixierung über die Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen dem Fulleren und einem Komplex. Der Komplex fixiert das Fulleren in einer bestimmten Position und verhindert somit eine Rotation des Käfigs.

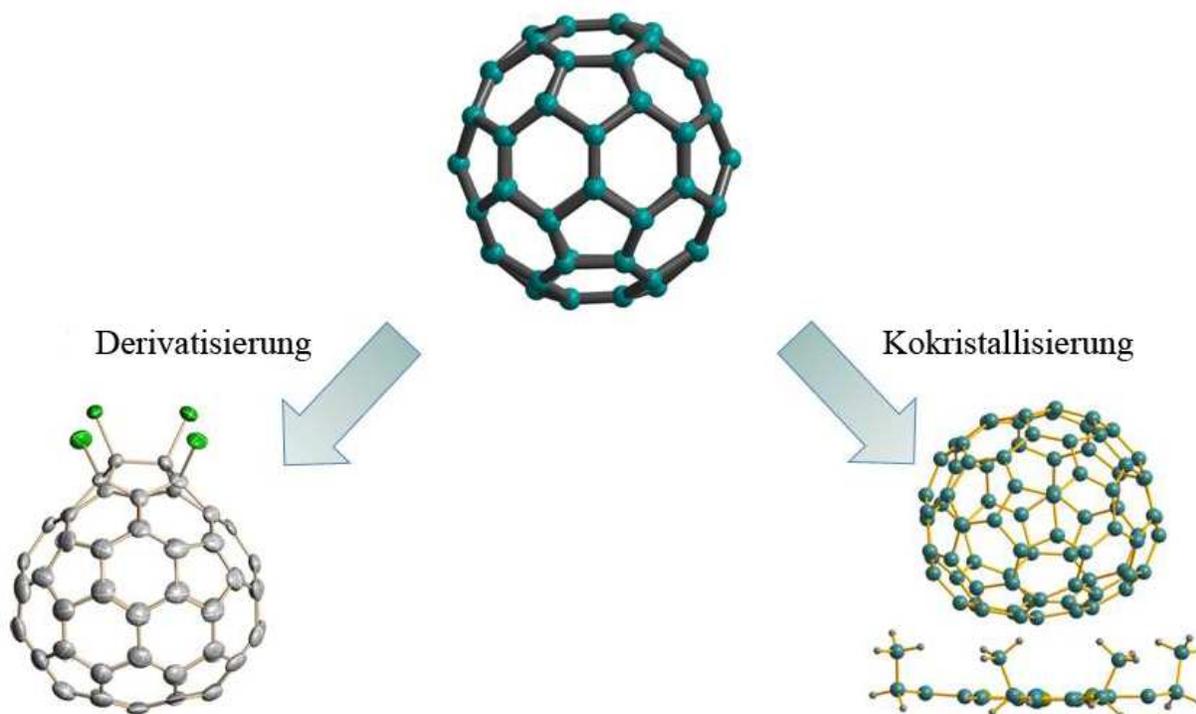


Abbildung 27: Die beiden Möglichkeiten zur Fixierung (oben mitte) eines Fullerenkäfigs im Kristallverbund. (unten rechts) Am Beispiel des Fulleren $^{11188}C_{72}Cl_4$ ist die Derivatisierung mittels Chlor gezeigt, (unten links) die Ausbildung eines Kokristalls zwischen Ni(OEP) und dem $C_{82}(3)$ Fulleren.

Verschiedene endohedrale und einige leere Fullerene konnten bereits [92] durch die Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen dem Fulleren und einem Kokomplex in einem Kristallgitter fixiert und dadurch ihre genaue Struktur über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. In dieser Arbeit gelang es, einen Einkristall durch das langsame Eindampfen der gereinigten Fullerenlösung in Gegenwart von Nickel Octaethylporphyrin (Ni(OEP)) zu züchten. Der gezüchtete Kristall hatte ein schwarzes blockförmiges Aussehen und kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$. Die ermittelten Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse befinden sich in Anhang 16.1. Der Ni(OEP) Komplex bildet eine konkave Oberfläche, an der alle Ethylgruppen in der *syn*-Formation ausgerichtet sind, zwischen diesen Resten ist jeweils ein Fulleren eingebettet, siehe Abbildung 28.

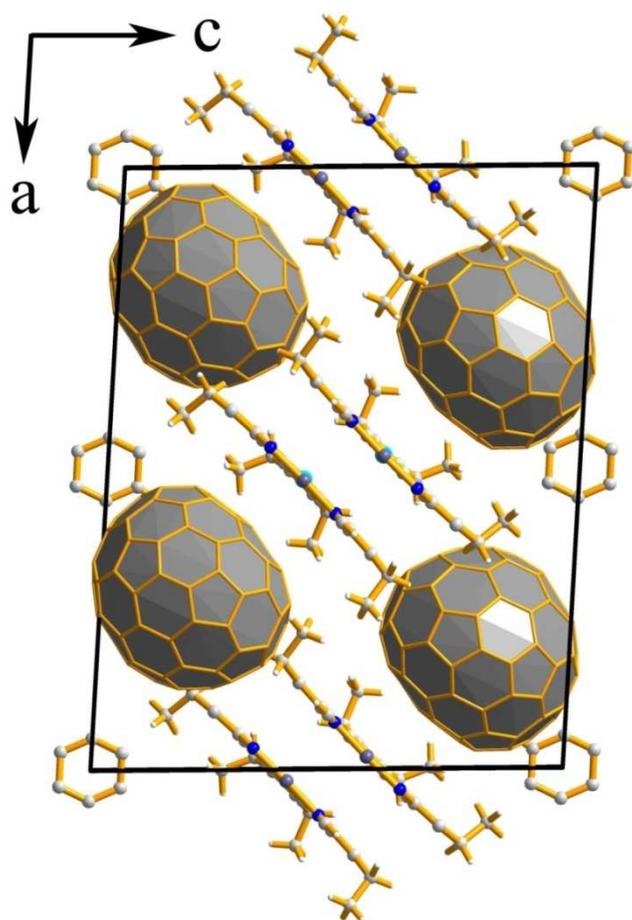


Abbildung 28: Projektion der Struktur von $C_{82}(3) \cdot Ni(OEP) \cdot C_6H_6$ in die (010) Ebene.

Im dargestellten Kristall besetzen jeweils zwei Stereoisomere des Fulleren $C_{82}(3)$ die gleichen Positionen in der Struktur. Durch die resultierenden Superpositionen und die Überlagerung vieler

Kohlenstoffatome war die direkte Strukturlösung unmöglich. Die plausibelsten Orientierungen konnten anhand des TOPAS-Programms [93] bestimmt werden. Dabei wurde ein geometrieoptimiertes (DFT) $C_{82}(3)$ Molekül als steifer Körper (*rigid-body*-Verfeinerung) für die Suche nach der richtigen Position in die Elementarzelle eingesetzt und gegen die Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verfeinert. Die Orientierung, die am ehesten zu den gemessenen Daten passt, ergibt den geringsten *R*-Wert.

Wie in Abbildung 28 erkennbar, ist hier der abgeflachte Bereich des Fulleren in die Ebene des Ni(OEP) eingedreht. Das Fulleren ist in einer solchen Weise positioniert, dass es in der kristallographischen Spiegelebene liegt. Basierend auf dem so erhaltenen Strukturmodell gelang dann die Least-squares-Verfeinerung mit Hilfe von SHELXTL. [65] Trotz der ausgeprägten Fehlordnung war die Qualität der Strukturanalyse ausreichend, um die Molekülstruktur des Kohlenstoffkäfigs $C_{82}(3)$ eindeutig zu bestimmen. Abbildung 29 zeigt die ORTEP-Darstellung des Käfigs. Die anisotropen thermischen Auslenkungsfaktoren der einzelnen Atome sind auf 30% festgelegt.

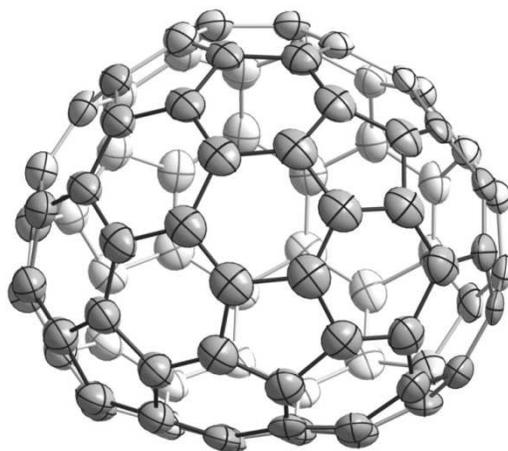


Abbildung 29: Molekülstruktur des $C_{82}(3)$ in der Kristallstruktur. Die anisotropen thermischen Auslenkungsfaktoren sind auf 30% festgelegt. Um eine Übersichtlichkeit zu gewährleisten, ist nur eins der beiden Stereoisomere abgebildet.

Die Molekülpackung im Kokristall zeigt einen hohen Anteil an π - π -Stapelung. Jedes Fulleren weist einen kurzen Abstand zu einem Ni(OEP)-Molekül (der Ni \cdots C Kontakt liegt bei ungefähr 3,0 Å) und zu zwei seiner Nachbarn in der Kristallstruktur (mehrere der C \cdots C Kontakte sind kürzer als 3,0 Å) auf. Beide Kontaktarten sind kürzer als die Summe der korrespondierenden Van-der-Waals Radien. Dies ist ein Anzeichen für π - π -Wechselwirkungen zwischen dem

Fulleren und dem Porphyrinmolekül. Solche Kontakte führen zu einer Bildung von Zick-Zack-Ketten in der Kristallstruktur, in welchen die Ni(OEP)-Moleküle Rücken-an-Rücken zueinander aufgereiht sind, siehe Abbildung 30. Zusätzlich liegen im Kristall verkürzte Kontakte zwischen den $[\text{Ni}(\text{OEP})]_2$ Paaren vor.

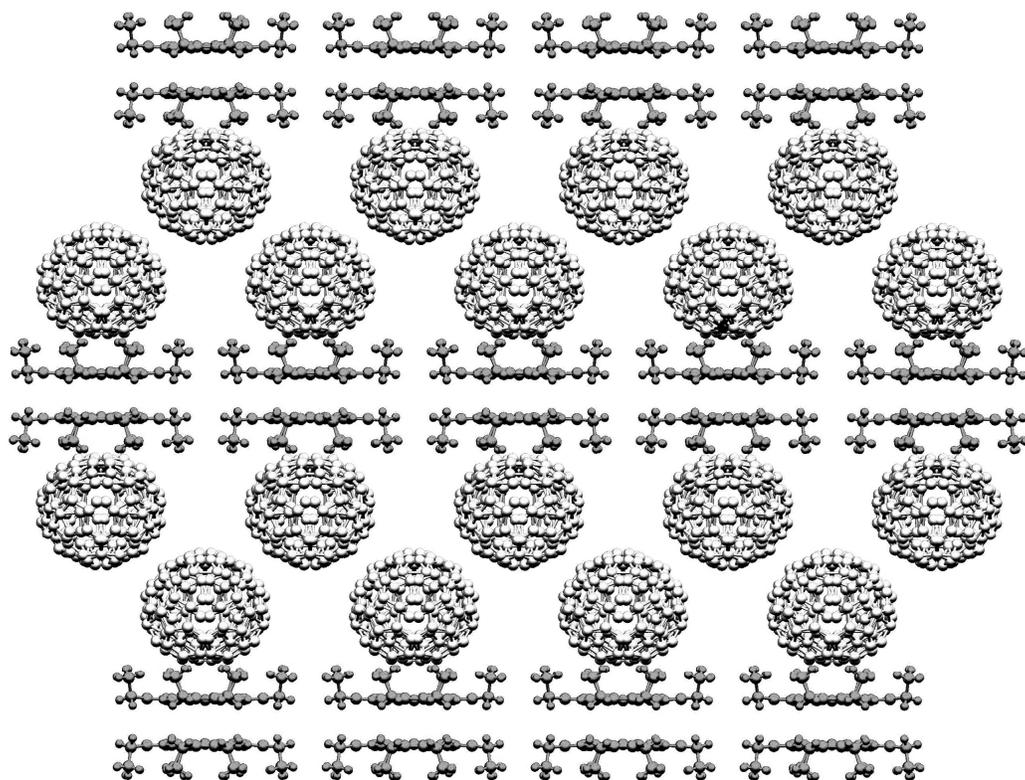


Abbildung 30: Darstellung der $C_{82}(3) \cdot \text{Ni}(\text{OEP}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in der Kristallstruktur, die Zick-Zack-Ketten der Fullerene, die durch von den Rücken-an-Rücken liegenden $[\text{Ni}(\text{OEP})]_2$ voneinander getrennt sind. Aus Gründen der besseren Darstellbarkeit sind die Benzolringe nicht abgebildet.

5. Das C_{2v} - C_{72} : eine Ausnahme der IPR

Das Euler-Theorem besagt, dass ein Pentagondodekaeder zwölf Fünfringe enthalten muss, um einen geschlossenen Polyeder zu bilden, siehe Abschnitt 2.2.1. Daraus ergibt sich, dass alle klassischen Fullerene aus zwölf Fünfringen aufgebaut sind. Kurz nach der Entdeckung des C_{60} Fullerenes zeigte sich jedoch, dass nicht alle Isomere, die aus zwölf Fünfringen bestehen, an Luft stabil sind. Um einen Hinweis darauf zu bekommen, bei welchen Isomeren es sich um stabile Isomere handelt, führte Kroto 1987 die IPR ein, siehe Abschnitt 2.2.1. [8, 7] Die IPR gibt an, dass bei stabilen Fullerenen alle Fünfringe vollständig durch Sechsringe voneinander isoliert sind. Unter allen berechneten Fullerenespezies gibt es eine Ausnahme: die aus 72 Kohlenstoffatomen aufgebaute Fullerenfamilie. Diese Familie beinhaltet das $^{1188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$, das einzige non-IPR Isomer, das thermodynamisch stabiler ist, als das IPR Isomer aus 72 Kohlenstoffatomen, das D_{6d} - $^{1190}\text{C}_{72}$. [94 - 96]

Alle bisherigen Versuche, dieses Isomer durch die Einlagerung eines *endohedralen* Atoms oder Moleküls zu stabilisieren, sind bis heute gescheitert. [97 - 99] Eine Erklärung dafür ist, dass sich bei der Entstehung des endohedralen Fullerenes während der Verdampfung von Graphit die Kohlenstoffkäfige um das *endohedrale* Atom oder Molekül ohne Rücksicht auf die Anordnung der Atome im Käfig bilden. [10, 100] Im Gegensatz dazu ist die *exohedrale* Stabilisierung eine Methode, bei der sich zuerst der Käfig bildet und sich anschließend die Chloratome im jeweiligen Muster anlagern. [10, 101, 102] Bei dieser Art der Synthese konnten bereits einige der thermodynamisch begünstigteren Spezies charakterisiert werden. Die exohedrale Anlagerung der Chloratome unterbindet die Polymerisierung der non-IPR Fullerene. [103] Bisherige Erkenntnisse zeigen, dass es sich bei diesem Phänomen – dass sich zuerst das Fulleren bildet und sich nachträglich die stabilisierenden Chloratome anlagern – um den Schlüsselschritt bei der Entstehung des non-IPR $^{1188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ handelt.

5.1. Bearbeiten des rohen Fullerenrußes

Die non-IPR Fullerene entstanden während des Verdampfens eines festen Graphitkörpers in Gegenwart von CCl_4 im Hochfrequenzofen, siehe Abschnitt 2.3.4. [46 - 48] An die

Verknüpfungsstellen der Fünfringe im non-IPR Fulleren lagerten sich während des Verdampfungsprozesses Chloratome an.

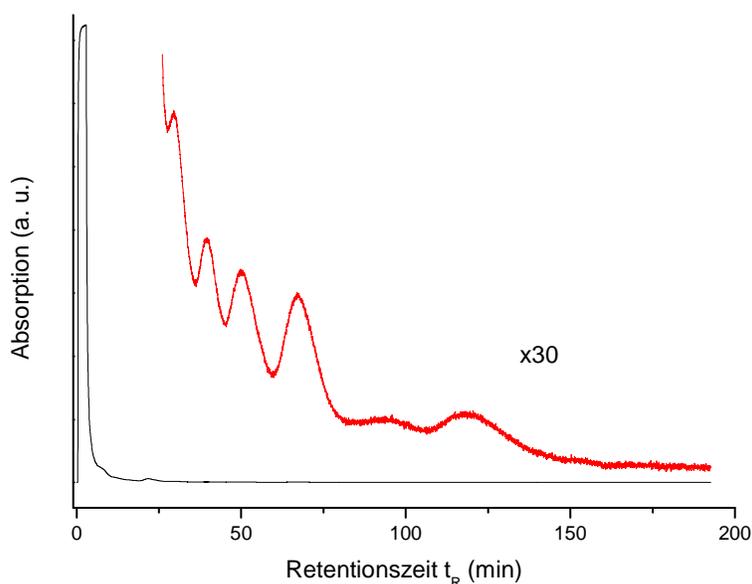


Abbildung 31: Das Aufreinigen des Rohrußes über eine semipräparative Buckyprep-Säule.

Neben den Fullerenen lagen viele verschiedene Fullerenfragmente im Ruß vor, die sich ebenfalls während der Synthese im Hochfrequenzofen bildeten. Diese lösten sich gemeinsam mit den Fullerenen während der Extraktion des Rohrußes im Toluol. Die chlorierten Fragmente verschmutzten wegen ihrer langen Retentionszeit die stationäre Phase. Um die Verschmutzung der Säule zu unterbinden, mussten die einzelnen Fragmente in einem ersten Reinigungsschritt entfernt werden. Dies gelang mit Hilfe einer kurzen Säule, einer semipräparativen Buckyprep-Säule (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, 10 · 20 mm) und Toluol als mobile Phase mit einer Fließgeschwindigkeit von 20 ml·min⁻¹, siehe Abbildung 31. Die Vorsäule besitzt eine Länge von nur 10 mm, doch die Fragmente benötigten bis zu 220 min, um diese Wegstrecke zurückzulegen. Eine herkömmliche analytische Säule hingegen hat eine Länge von 250 mm, wodurch die Verweildauer der Fragmente in dieser Säule auf bis zu 55000 min oder 38,2 Tage anstieg. Die lange Verweildauer hat, durch die in der Säule vorherrschende Diffusion, ein starkes Peaktailing zur Folge. Dies führte dazu, dass die Fragmente am Detektor kaum noch zu erkennen waren.

In einem zweiten Schritt wurden die Fullerene über die präparative Buckyprep-Säule (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, 20 · 250 mm) in verschiedene Fraktionen geteilt, um die einzelnen Fullerene voneinander zu trennen. Als mobile Phase kam Toluol mit einer Fließgeschwindigkeit von 20 ml·min⁻¹ zum Einsatz. Im Rahmen dieser Dissertation wurde überwiegend mit einer Fraktion gearbeitet, die sich über eine Retentionszeit von 13 bis 35 min erstreckt.

5.2. Die Trennungsschritte zum ^{#11188}C₇₂Cl₄ Fulleren

Um das Fulleren ^{#11188}C₇₂Cl₄ aus dem Rohruß in reiner Form zu isolieren, war eine dreistufige chromatographische Trennung notwendig. Der genaue Ablauf ist in den Abbildungen 32-35 dargestellt. Um das neue Fulleren ausreichend rein zu erhalten, wurden unterschiedliche Säulenmaterialien und Laufmittel getestet. In den folgenden Abschnitten sind jeweils die optimierten Trennungsbedingungen angegeben.

Der erste Schritt ist in allen Methoden gleich, lediglich die Retentionszeit der gesammelten Fraktion unterscheidet sich. Hier wurde direkt nach der Aufarbeitung mittels der semipräparativen Säule der Ruß über eine präparative Buckyprep-Säule (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, 20 · 250 mm) mit Toluol der Flussrate von 20 ml·min⁻¹ in die einzelnen Fraktionen aufgetrennt. Bei Verwendung dieser Methode eluierte die Fraktion in einem Zeitfenster von 19-24 min. Die gesammelte Fraktion wurde in einem zweiten Schritt über eine analytische Buckyprep-Säule (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, 4,6 · 250 mm) zusammen mit dem C₇₈(2) Käfig von den übrigen Fullerenen getrennt. Als mobile Phase kamen Toluol und Hexan im Verhältnis 3:1 bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml·min⁻¹ zum Einsatz. Die Auftrennung der beiden Fullerene C₇₈(2) und ^{#11188}C₇₂Cl₂ gelang durch eine Injektion auf die analytische Buckyprep-Säule, die mit 1 ml·min⁻¹ Toluol als Fließmittel arbeitete. Um das entstandene Produkt noch einmal aufzureinigen und um nachzuweisen, dass der abgetrennte Käfig isomerenrein vorliegt, wurde dieser erneut und unter den gleichen Bedingungen wie im letzten Trennungsschritt auf die Säule gebracht. Das Chromatogramm zeigte eine reine Substanz. Die Verbindung war über einige Wochen an Licht und bei Anwesenheit von Sauerstoff stabil.

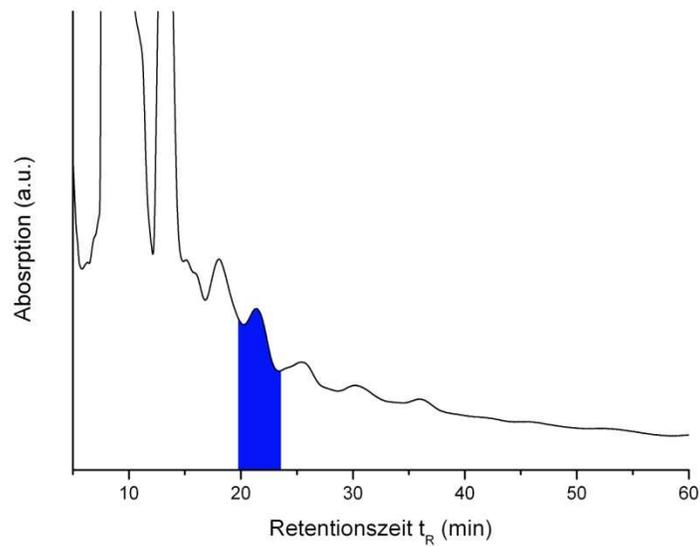


Abbildung 32: HPLC-Trennung des Fullerenrußes auf einer präparativen Buckyprep-Säule.

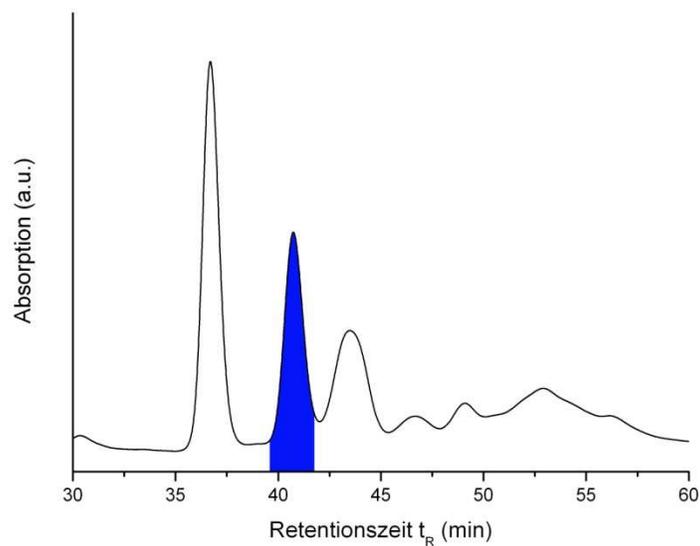


Abbildung 33: Sammeln der beiden Fullerene $C_{78}(2)$ und $^{11188}C_{72}Cl_4$ mittels HPLC, die unter Verwendung einer analytischen Buckyprep-Säule und einer mobilen Phase aus Toluol und Hexan im Verhältnis von 3:1, zu exakt gleicher Zeit am Detektor eluieren.

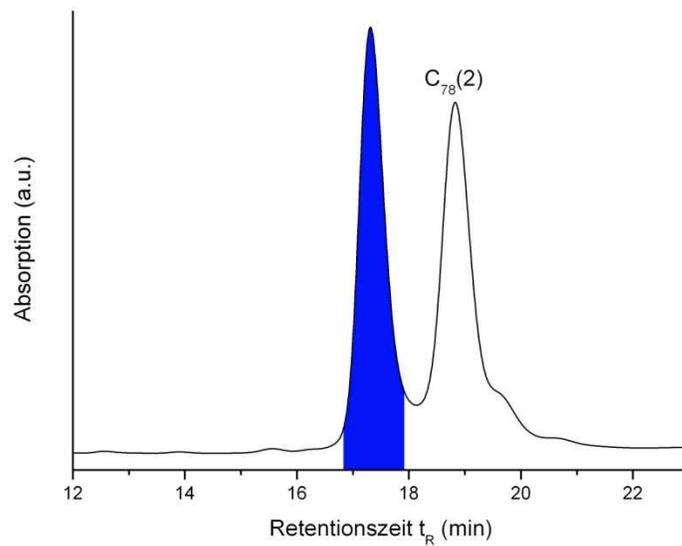


Abbildung 34: HPLC-Trennung der beiden Fullerene $C_{78}(2)$ und $^{11188}C_{72}Cl_4$. Dies geschah mit einer analytischen Buckyprep-Säule und Toluol als mobile Phase.

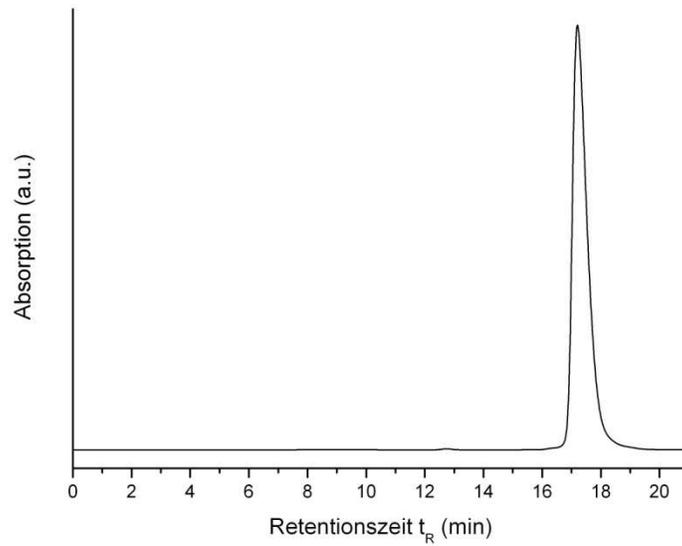


Abbildung 35: Finale Injektion des reinen C_{72} in die analytische HPLC mit der Buckyprep-Säule und Toluol als mobile Phase.

5.3. Strukturelle Analysen des C_{2v} - $^{11188}C_{72}Cl_4$

5.3.1. Aufnahme des UV-Vis-Spektrum

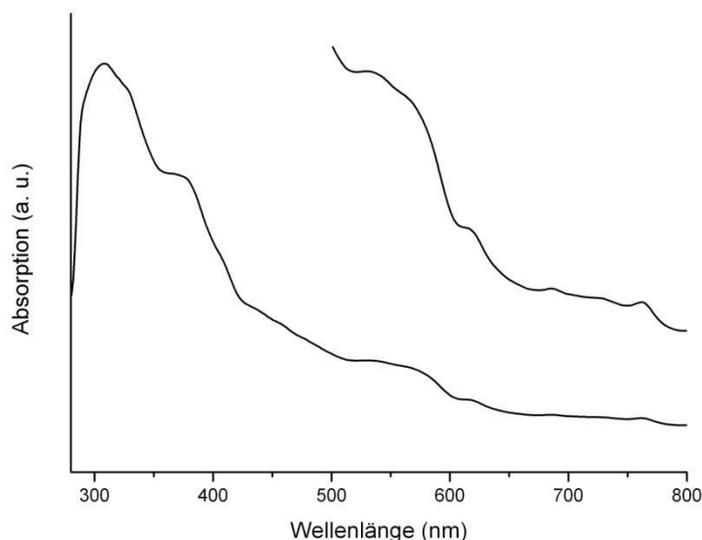


Abbildung 36: UV-Vis Spektrum von $^{11188}C_{72}Cl_4$ aufgenommen in Toluol.

Der neue Kohlenstoffkäfig wurde mit Hilfe der in Abschnitt 3.2 erläuterten Absorptionsspektroskopie identifiziert. Das UV-Vis-Spektrum zeigt dessen Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max}(\text{Toluol}) = 328, 366, 404, 533, 564, 615, 685, 728$ und 762 nm, siehe Abbildung 36.

5.3.2. Massenspektrometrie

Wie es für eine Analyse der Fullereane typisch ist, zeigte die MS-Messung nur den ursprünglichen Kohlenstoffkäfig, da sich die einzelnen Chloratome beim Beschuss mit dem Laser von den Fullerenen lösten und folglich nicht vom Detektor aufgezeichnet wurden. [104 - 108] Im Massenspektrum ist deshalb lediglich ein Signal bei $864,0$ m/z erkennbar, siehe Abbildung 37. Um einen Teil der Chloratome sichtbar zu machen, kam die Matrix DCTB (2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malonnitril) zum Einsatz. Abbildung 38 zeigte die Signale der Spezies $C_{72}Cl^+$, $C_{72}Cl^{2+}$, C_{72}^{3+} sowie ein sehr schwaches Signal bei $C_{72}Cl_4$, welche durch die Verwendung der Matrix sichtbar werden.

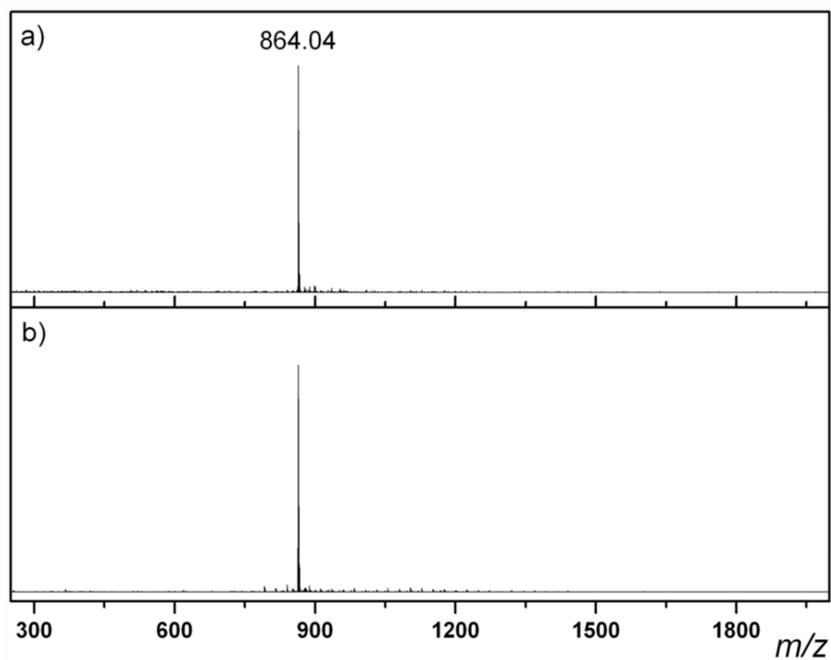


Abbildung 37: LDI-MS-Spektrum des isolierten $^{11188}C_{72}Cl_4$ a) positiver Modus, b) negativer Modus.

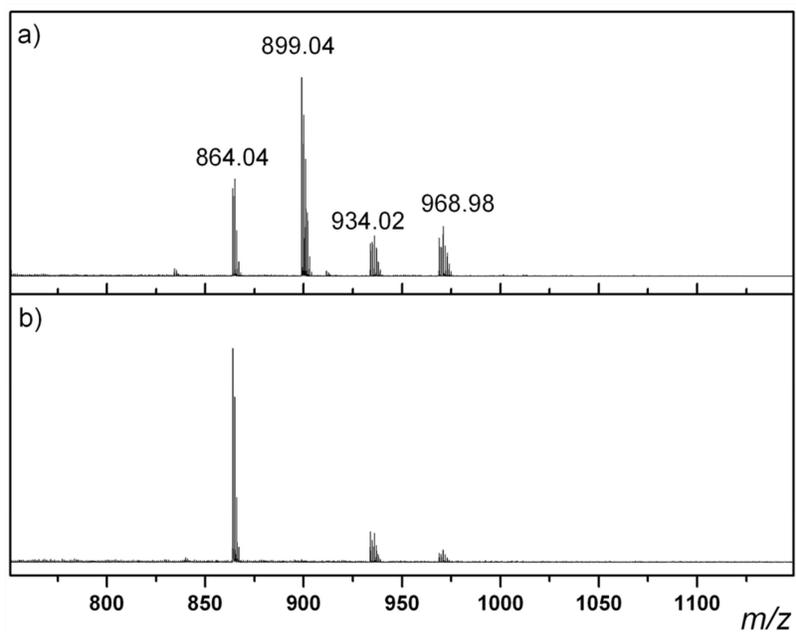


Abbildung 38: MALDI-TOF-MS-Spektrum von $^{11188}C_{72}Cl_4$. Um einen Teil der Chloratome sichtbar zu machen, kam DCTB zum Einsatz. a) positiver Modus, b) negativer Modus.

5.4. Kristallstruktur von $^{11188}C_{72}Cl_4 \cdot CS_2$

Wie bereits im Abschnitt 4.2 erläutert wurde, erweist es sich als schwierig, die genaue Struktur des jeweiligen Fulleren ausschließlich durch ^{13}C -NMR Messungen zu ermitteln. Die Analyse gelang mit einem Kristall, der durch das langsame Verdampfen einer gesättigten Fullerenlösung aus Schwefeldisulfid (CS_2) wuchs. Durch diese Methode entstanden kleine, rote Kristalle, die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Abbildung 39 zeigt das Schlegeldiagramm des $^{11188}C_{72}Cl_4$ sowie den ORTEP-Plot der erhaltenen Verbindung.

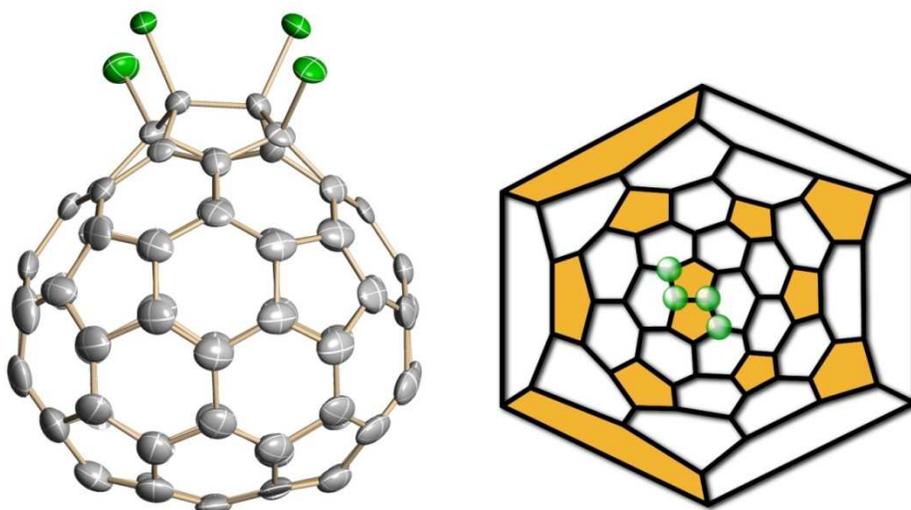


Abbildung 39: (links) ORTEP-Plot der Molekülstruktur von $^{11188}C_{72}Cl_4$ in der Kristallstruktur. Die thermalen Ellipsoide liegen bei 50%. Die Kohlenstoffatome sind grau und die Chloratome grün eingefärbt. (rechts) Das Schlegeldiagramm zeigt die Lage der verbundenen Fünfringe sowie das entstandenen Chlorierungsmuster (grüne Atome) des in der C_2 -Symmetrie vorliegenden $^{11188}C_{72}Cl_4$.

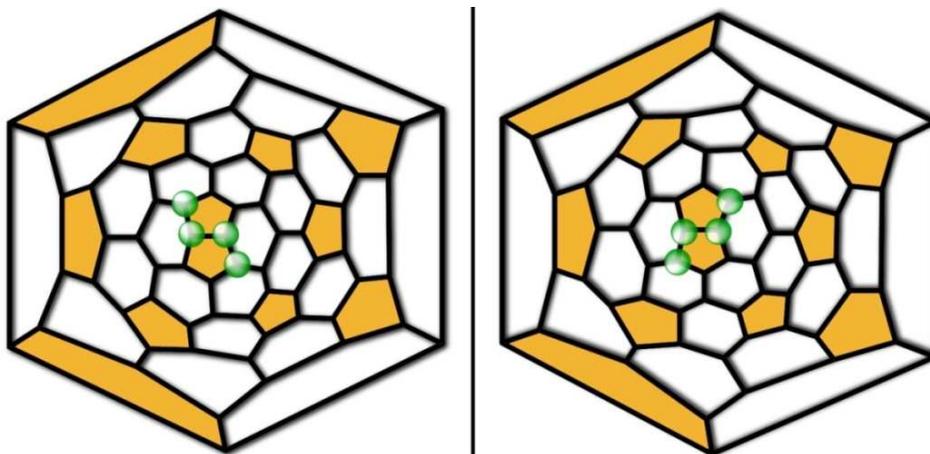


Abbildung 40: Die Schlegeldiagramme der beiden Stereoisomere von $^{#11188}C_{72}Cl_4$.

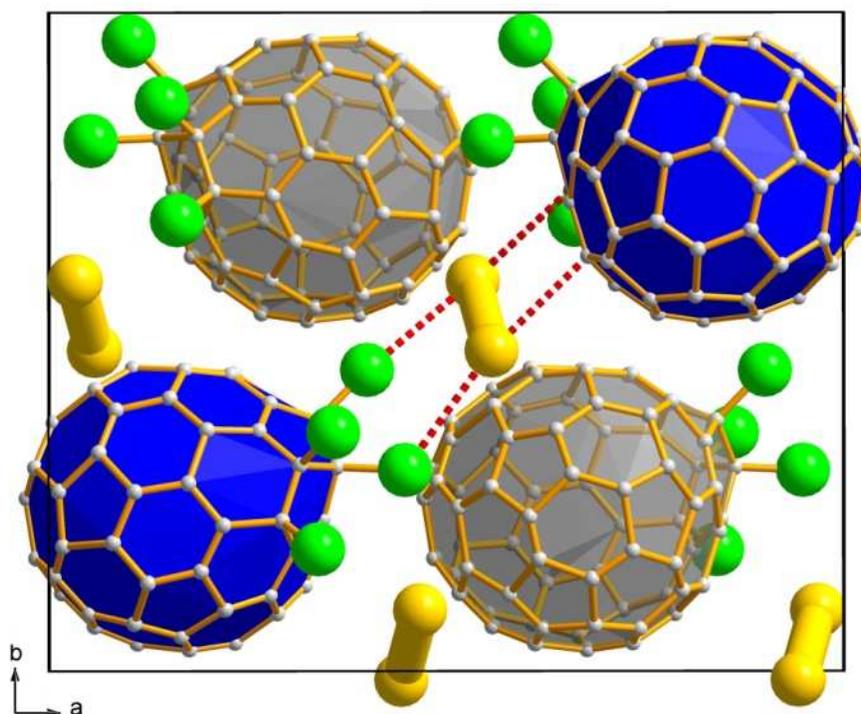


Abbildung 41: Sicht auf die (110) Ebene in der Struktur $^{#11188}C_{74}Cl_4 \cdot CS_2$. Zur besseren Übersicht ist nur eine der beiden Orientierungen von $^{#11188}C_{72}Cl_4$ dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt die Van-der-Waals-Abstände zwischen $^{#11188}C_{72}Cl_4$ und CS_2 (gelbe Hanteln) an. Die abgebildete Packung kann nur entstehen, da sich Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den $^{#11188}C_{72}Cl_4 \cdots CS_2 \cdots ^{#11188}C_{72}Cl_4$ und den blau eingefärbten Fullerenen der gleichen Stereoisomere ausbilden.

Abbildung 40 zeigt das $^{#11188}C_{72}Cl_4$ Fulleren, das durch vier Chloratome stabilisiert ist. Im Käfig ist eine Position enthalten, an der zwei Fünfringe aneinander gebunden sind und durch die Addition zweier Chloratome stabilisiert werden. Darüber hinaus sind zwei weitere

Kohlenstoffatome in direkter Nachbarschaft chloriert. Die Addition der Chloratome reduziert die Symmetrie des C_{72} von C_{2v} auf C_2 , was zu zwei verschiedenen möglichen Isomeren von $^{11188}C_{72}Cl_4$ führt. Dank der Fixierung des Fullerenes im Kristall durch die angelagerten Chloratome bildet sich eine hochgeordnete Struktur. [89, 102, 109] Eine detailliertere Analyse zeigt, dass die Fullerene geordnete Ketten bilden, die jeweils nur aus einem der beiden Isomere bestehen.

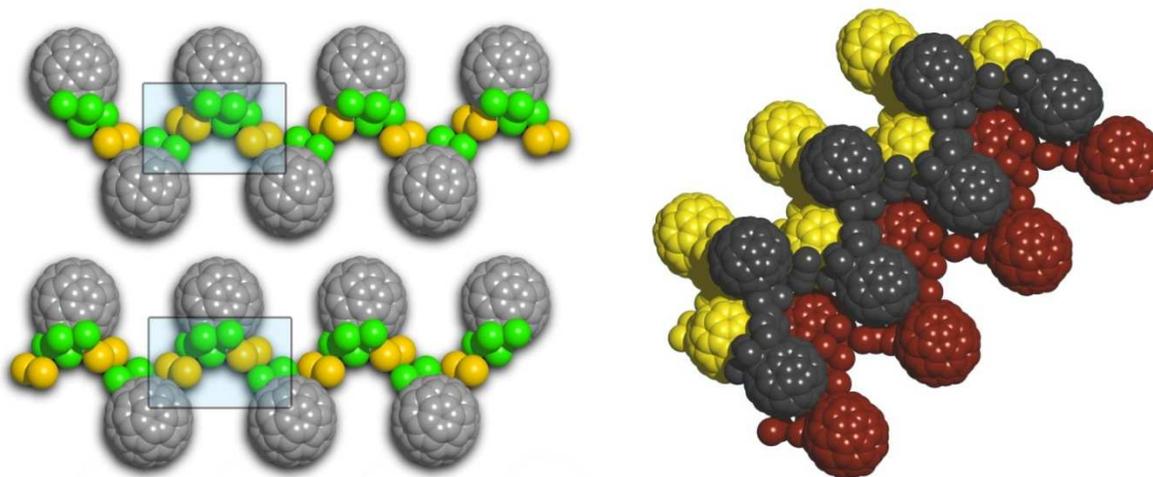


Abbildung 42: (links) Die Ketten der beiden unterschiedlichen Stereoisomere von $^{11188}C_{72}Cl_4$. Die verschiedenen Positionen der CS_2 Moleküle (gelb) und Cl-Atome (grün) werden deutlich. Die Fullerene bilden fast identische Kettenabfolgen in der Kristallstruktur (rechts).

In Abbildung 41 wird bereits ersichtlich, dass die beiden Ketten desselben Enantiomers (blau eingefärbt) durch die CS_2 Moleküle, deren Abstand sich auf den typischen Van-der-Waals-Radius belaufen, voneinander getrennt sind ($Cl \cdots S$ 3,6-3,8 Å und $C \cdots S$ 3,5-3,6 Å). Es ist nicht möglich, eines der Isomere durch das jeweils andere zu ersetzen, da in diesem Fall die Chloratome mit den CS_2 Molekülen überlappen würden. Die Kontakte zwischen den einzelnen Molekülen entlang der b Achse sind erweitert und bilden die beschriebenen Ketten. Wegen der großen Ähnlichkeit der einzelnen Ketten sind diese ohne erkennbare Reihenfolge im Kristall verteilt, siehe Abbildung 42. Der strukturelle Unterschied der beiden Ketten ist so gering, dass die genaue Anzahl der jeweiligen Ketten nicht genau bestimmt werden kann.

5.5. Berechnung der POAV-Winkel des $^{11188}C_{72}$

Zwei aneinander liegende Fünfringe in einem Fulleren führen zu einer Zunahme des Winkels – an denen die nummerierten Kohlenstoffatome beteiligt sind – und induzieren damit eine starke Spannung in der Käfigstruktur. Die POAV-Analyse ermöglicht eine genauere Untersuchung des Phänomens, das zur Stabilisierung des Fulleren beiträgt, siehe Abschnitt 2.2.2. [43] Lagert sich an den verknüpften Fünfringen im Fulleren ein Chloratom an, ändert sich die Hybridisierung von sp^2 auf sp^3 . Dank der Abnahme der Spannung im Fulleren nimmt die Stabilität des Käfigs deutlich zu. [39, 110]

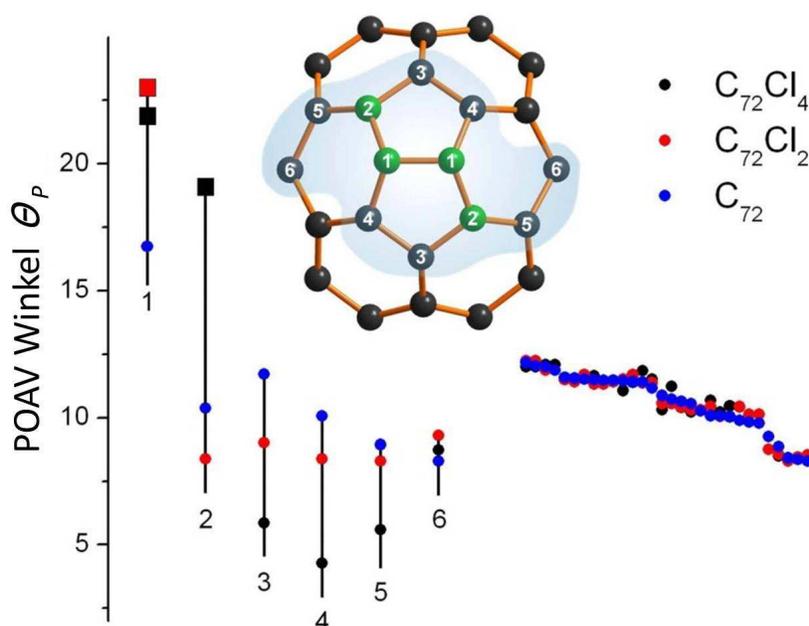


Abbildung 43: Darstellung der Änderung des θ_p -Winkels von $^{11188}C_{72}$ zu $^{11188}C_{72}Cl_2$ nach der Addition der beiden Chloratome (Chlorierung der Kohlenstoffatome Nummer 1) und der beiden weiteren Kohlenstoffatome hin zu $^{11188}C_{72}Cl_4$ (der Kohlenstoffatome der Nummer 1 und 2). Die Abbildung basiert auf einer DFT-Berechnungen. Nur der Bereich des Fulleren, welches die beiden verbundenen Fünfringe beinhaltet, ist gezeigt. (Durch einen blauen Hintergrund hervorgehoben). Die sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome sind mit • gekennzeichnet, die sp^3 -hybridisierten mit ■.

Im vorliegenden $^{11188}C_{72}Cl_4$ sind zwei Fünfringe miteinander verknüpft, siehe Abbildung 43. Zusätzlich sind zwei weitere daneben liegende Kohlenstoffatome chloriert. Für die Berechnung der aufgeführten Käfige $^{11188}C_{72}$, $^{11188}C_{72}Cl_2$ (dabei wurden die Chloratome in den 5:5 Positionen berücksichtigt. 5:5 Bindung führen entlang einer Kante zweier Fünfringe, 5:6

Bindung entlang einer Kante eines Fünf- und Sechsrings, 6:6 Bindung befinden sich zwischen zwei Sechsringen) und ^{#11188}C₇₂Cl₄ wurde der Basissatz B3lyp 6-311G verwendet.

Es zeigt sich, dass nur die θ_p -Winkel an den Kohlenstoffatomen, die sich in unmittelbarer Umgebung der 5:5 Bindung befinden, von der Zunahme des Winkels beeinflusst werden. Die restlichen θ_p -Winkel an den entsprechenden Kohlenstoffatomen erfahren keine Änderung. Durch die Anlagerung der ersten beiden Chloratome ändert sich die Hybridisierung der betroffenen Kohlenstoffe (in Abbildung 43 mit Nummer 1 versehen) von sp² zu sp³. Dabei erhöht sich der θ_p -Winkel von 16,7° auf 22,9°, während gleichzeitig eine leichte Zunahme des θ_p -Winkels am Kohlenstoffatom 6 und eine Abnahme von θ_p an den Kohlenstoffatomen 2, 3, 4, und 5 zu beobachten ist. Im nachfolgenden Chlorierungsschritt ändert sich die Hybridisierung der Kohlenstoffatome 2 von sp² zu sp³, dabei erhöht sich der θ_p -Winkel auf 19,1°. Damit liegt der Winkel der Kohlenstoffatome 2 nahe am θ_p -Winkel eines ideal tetraedrischen Moleküls bei ~19,48°. Mit dieser Änderung verringert sich der θ_p -Winkel der Kohlenstoffatome 3, 4, 5 und 6 signifikant, was zu einer erheblichen Entspannung des gesamten Fulleren führt.

Durch die Chlor-Chlor Abstoßung ist die 1,2-Addition am Fulleren eigentlich ungünstig, trotzdem nimmt die Bindungsenthalpie der einzelnen Chlorierungsschritte einen Wert von ~-40 kcal·mol⁻¹ an (siehe Tabelle 5). Dieser Wert entspricht eher dem der Chlorierung eines Olefins als dem eines Fulleren. Die starke Zunahme der Bindungsenthalpie kommt deshalb zu Stande, da die Spannung, die auf Grund des Vorhandenseins der beiden verbundenen Fünfringe im Käfig entsteht, die durch Anlagerung der Chloratome und die daraus resultierende Änderung des θ_p -Winkels, abgebaut wird.

Tabelle 5: Reaktionsenthalpien der 1,2-Addition von Chlor an eine Doppelbindung. Die Werte wurden mittels DFT-Kalkulation des Basissets 6-311G bestimmt.

	C ₂ H ₄	I _h -C ₆₀	C _{2v} -C ₇₂	C ₇₂ Cl ₂
Reaktionsenthalpie [kcal·mol⁻¹]	-46	-18	-41	-36

Ein Indiz dafür, weshalb sich an das Fulleren die beiden zusätzlichen Chloratome anlagern, ist die dadurch resultierende Erhöhung der Stabilität. Bei der Addition der ersten beiden Chloratome nimmt die HOMO-LUMO Aufspaltung von 1,42 auf 1,3 eV ab, während sich diese im nächsten

Chlorierungsschritt auf einen Wert von 2.25 eV erhöht. Die HOMO-LUMO Aufspaltung bei den beiden stabilen Fullerenen C_{60} (2,76 eV) und C_{70} (2,69 eV) ist unwesentlich größer. Dies und die passende Chlorierung des Käfigs geben einen Anhaltspunkt dafür, weshalb dieses Fullerene in einer so großen Menge während der Synthese im Hochfrequenzofen entsteht.

6. Betrachtungen zur Stabilität der chlorierten non-IPR Fullerene anhand von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$

Kurz nach der Entdeckung der Fullerene begann die Diskussion über die Stabilität der einzelnen Isomere, siehe Abschnitt 2.3. Analysen bereits charakterisierter *exo*- und *endohedral*-stabilisierter Fullerenkäfige ermöglichten neue Rückschlüsse auf den Mechanismus der Fulleren synthese. Eine wichtige Erkenntnis war, dass die *in-situ* Chlorierung die Synthese der Fullerene in einem geringeren Maß beeinflusst als die Synthese *endohedrales* Fullerene. Die Stabilitätsabfolge der ursprünglichen, unchlorierten Fullerene wird bei dieser Art der Synthese nicht geändert. [10] Mit anderen Worten, die *in-situ* Addition der Chloratome beeinflusst die klassische Hochtemperatursynthese der Fullerene im Hochfrequenzofen nicht, sie hat jedoch starke Auswirkungen auf die Stabilisierung der bereits gebildeten Käfige.

Die Auswirkungen auf die Stabilitätsabfolge der in der Anwesenheit eines Chlorierungsreagenzes im Hochfrequenzofen gebildeten non-IPR Fullerene werden aber vielleicht auch überschätzt. So konnte bereits im Jahr 2009 festgestellt werden, dass sich auch bei milderen Chlorierungsbedingungen die Bindungsanordnung im Fullerenkäfig ändert. [111] Es gelang dem Forschungsteam um Trojanov, Kristalle zu züchten, bei denen sich gewöhnliche, höhere Fullerene, in non-IPR Fullerene umlagerten. Dies erfolgte durch eine Stone-Wales-Umlagerung (Stone Wales Transformation; SWT) im Käfig, [112] bei der sich ein C_2 -Fragment formal um 90° dreht. [113, 114] Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Prozess auch während der *in-situ* Chlorierung abläuft. Frühere Arbeiten zeigten, dass im Gegensatz zur Bildung *endohedrales* Fullerene der Chlorierungsprozess hier sehr wohl Einfluss auf die Fulleren synthese nimmt. Die *in-situ* Chlorierung bietet daher einen Zugang zu den thermodynamisch stabilsten Isomeren.

Mit Hilfe des Spiralalgorithmus werden 924 mögliche Isomere generiert, die aus 56 Kohlenstoffatomen bestehen, von denen das Isomer $^{916}\text{C}_{56}$ das thermodynamisch stabilste Isomer ist. [115, 116] Aus dem chlorierten Fullerenruß konnten bisher bereits die beiden weniger stabilen Spezies $^{913}\text{C}_{56}$ [101] und $^{864}\text{C}_{56}$ [102] isoliert und charakterisiert werden. Das Besondere an diesen beiden Molekülen ist, dass sie durch eine einfache SWT aus dem stabilsten Isomer,

dem $^{916}\text{C}_{56}$, erzeugt werden können, siehe Abbildung 44. Daher ist es nicht möglich zu entscheiden, ob sich die beiden Käfige direkt während des Bildungsprozesses im Hochfrequenzofen bilden oder erst bei der Chlorierung mittels einer SWT-Umlagerung entstehen. Es stellt sich somit die Frage, auf welchem Reaktionsweg die Chloratome während der Synthese an das Fulleren addiert werden. Bei beiden Isomeren $^{864}\text{C}_{56}$ und $^{913}\text{C}_{56}$ handelt es sich ebenfalls um Spezies mit niedriger Energie, deren Existenz vorhergesagt wurde. [115, 116] Die Isolierung des stabilsten Isomers $^{916}\text{C}_{56}$ stützt allerdings sowohl die Vorhersage, dass es sich bei der Entstehung der Fullereane um einen thermodynamisch kontrollierten Prozess handelt, als auch die Annahme, dass die Chlorierung keinen Einfluss auf die Fullerenbildung nimmt.

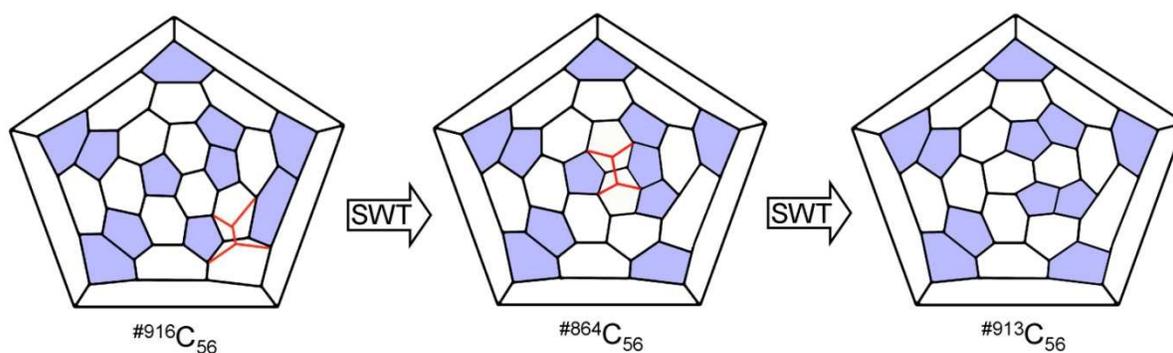


Abbildung 44: Stone-Wales-Umlagerung (SWT) von dem stabilsten, neu charakterisierten Fulleren $^{916}\text{C}_{56}$ zu den beiden weniger stabilen Isomeren $^{864}\text{C}_{56}$ und $^{913}\text{C}_{56}$. Die SWT-Umlagerungen sind durch die roten Linien gekennzeichnet.

6.1. Isolierungen des Fulleren $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ aus dem Ruß

Vor Beginn der Isolierung des neuen Isomers $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ aus dem Ruß aus chlorierten Fullerenen [47] wurden die Fullereane gemäß der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Vorschrift von allen sich im Ruß befindlichen kohlenstoff- und chlorhaltigen Fragmenten befreit. In der ersten Trennung wurde eine Fraktion in einem Zeitfenster zwischen 30 und 37 min gesammelt. Dies erfolgte mittels einer präparativen Buckyrep-Säule (20 · 250mm, 25°C) unter der Verwendung von Toluol als Laufmittel bei einer Geschwindigkeit von 20 ml·min⁻¹, siehe Abbildung 45. Verschiedene Trennungsläufe mit unterschiedlichen Laufmitteln und mobilen Phasen ergaben, dass sich das neue Fulleren am besten mit einer Kombination aus der stationären Phase Buckyrep (4,6 · 250mm, 1 ml·min⁻¹, 25°C) und der mobilen Phase Dichlormethan trennen lässt, siehe Abbildung 46. Diese Methode ermöglichte, das Isomer $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ in reiner Form zu

isolieren. Um die Reinheit des Fullereans zu bestätigen, wurde es erneut in eine Buckyprep-Säule ($4.6 \cdot 250 \text{ mm}$, $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 25°C) injiziert, die in diesem letzten Schritt mit dem Laufmittel Toluol : Hexan im Verhältnis 4:1 arbeitete, siehe Abbildung 47.

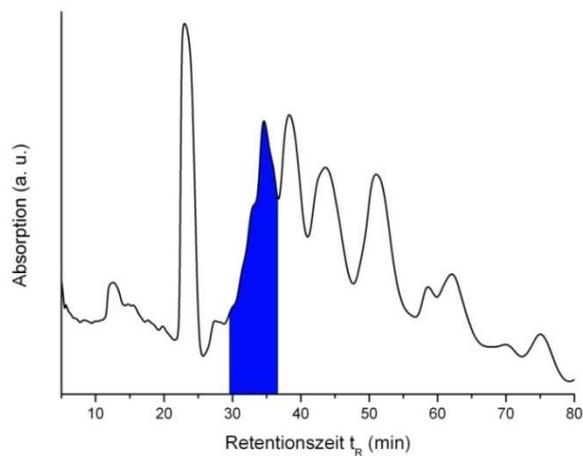


Abbildung 45: Chromatogramm des Sammelns der Fraktion, die das $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ beinhaltet.

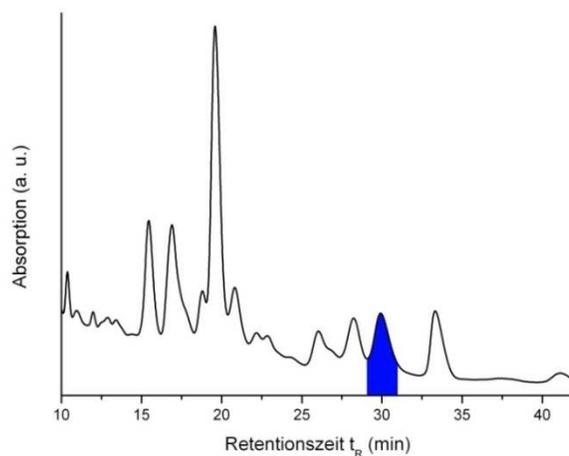


Abbildung 46: Durch die Verwendung von Dichlormethan gelingt es bereits im nächsten chromatographischen Schritt, das Fulleren in reiner Form von den übrigen Isomeren zu trennen.

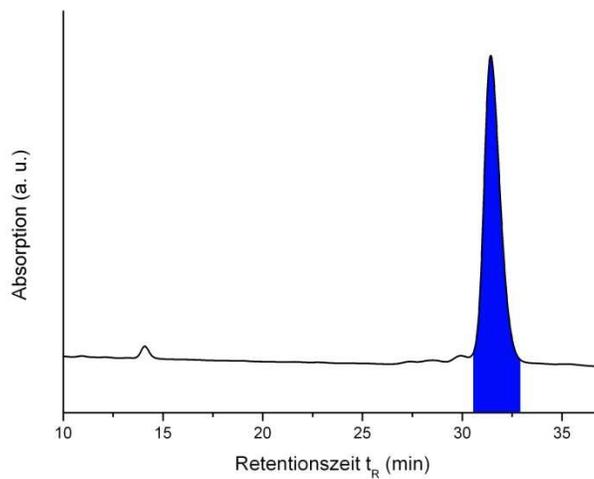


Abbildung 47: Letzter Reinigungsschritt mittels HPLC. Nach den beiden vorherigen Schritten lag das $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ in reiner Form vor.

6.2. Strukturelle Analysen des neuen Fullerenes $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$

6.2.1. UV-Vis-Spektrum des $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$

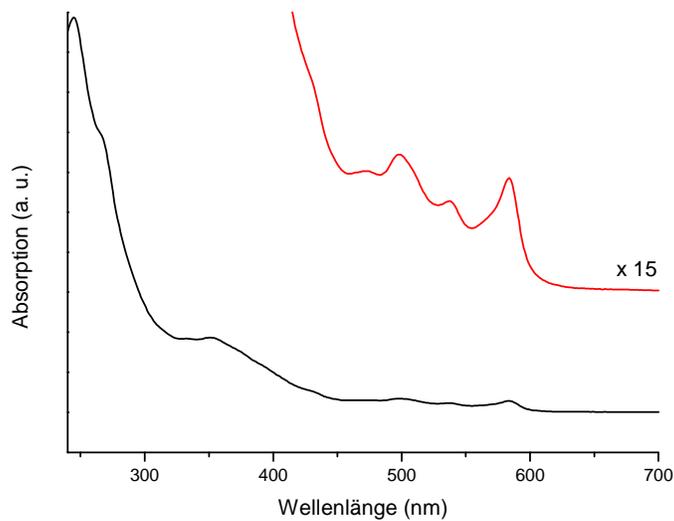


Abbildung 48: UV-Vis-Spektrum des neuen Fullerenes $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ im Laufmittel Dichlormethan.

Der Detektor verzeichnete das UV-Vis-Spektrum des neuen Fullerenes, das in Abbildung 48 dargestellt ist. Die beobachteten Banden befinden sich bei den Wellenlängen 232, 245, 267, 350, 473, 499, 538, 584 nm.

6.2.2. Massenspektrometrische Messung des $^{916}\text{C}_{56}$

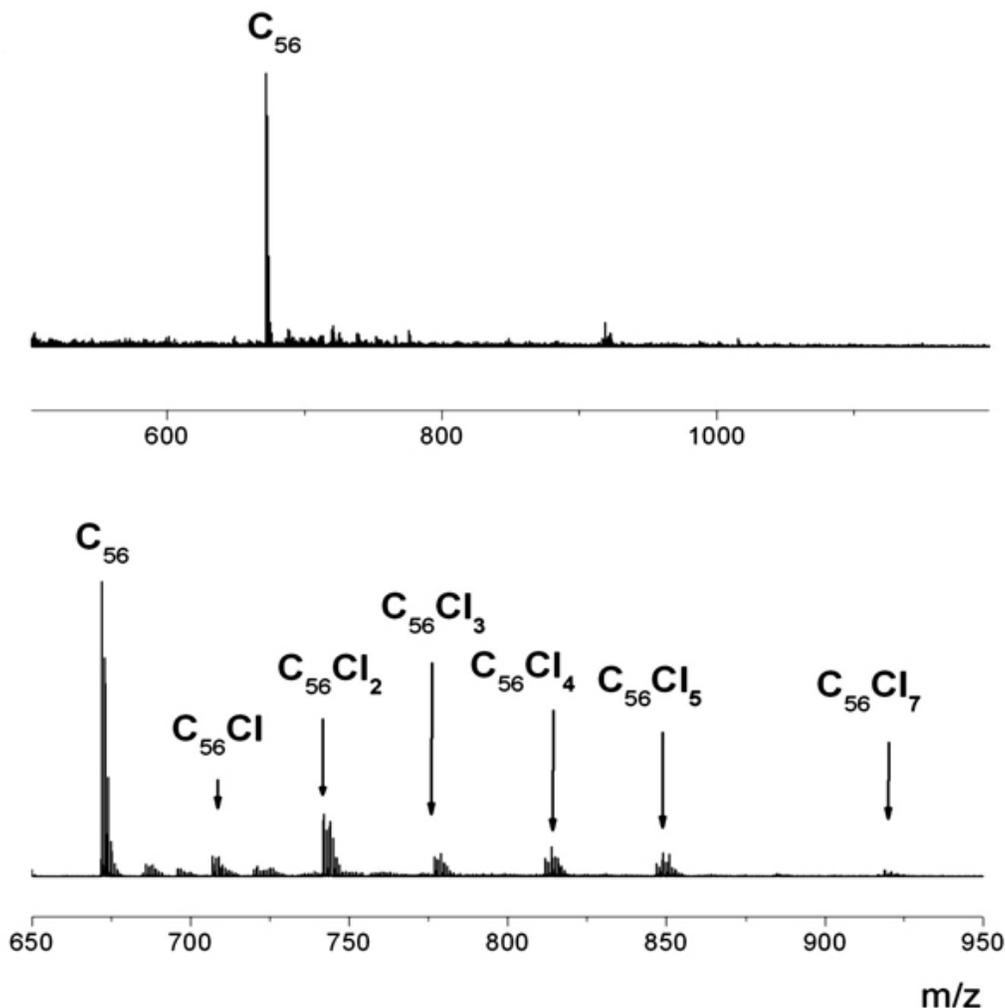


Abbildung 49: LDI-MS von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. (oben) Die Messung des reinen Fullerenes im positiven Modus, (unten) ist die Messung im negativen Modus unter der Verwendung der Matrix DCTB.

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert wurde, verliert das Fulleren während des Beschusses mit dem Laser im MS alle Chloratome. [104 - 108] Dadurch kann am Detektor nur die exakte Masse der C_{56} Kohlenstoffatome bei 672,62 m/z , beobachtet werden. Unter Verwendung der Matrix DCTB werden sieben der zwölf Chloratome sichtbar, siehe Abbildung 49.

6.2.3. Kristallstruktur von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$

Der Kristall wuchs unter langsamem Verdampfen der frisch isolierten Fullerenlösung aus Toluol und seine Struktur wurde anschließend über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Qualität des Kristalls war so hervorragend, dass eine Strukturanalyse mit hoher Genauigkeit möglich war. Die Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse befinden sich im Anhang 16.3. Alle Atome in der Struktur sind geordnet und befinden sich an festen Positionen. Die Strukturbestimmung des D_2 - $^{916}\text{C}_{56}$ brachte zum Vorschein, dass am Käfig zwölf Chloratome angelagert sind, was zu einer Abnahme der Symmetrie in die C_2 -Punktgruppe führt, siehe Abbildung 50. Das Fulleren kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung in der Raumgruppe $P-1$, in der die Oktaederlücken mit Toluolmolekülen besetzt sind. Das $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ bildet mehrere verkürzte intermolekulare $\text{C}\cdots\text{C}$ (3,30Å), $\text{C}\cdots\text{Cl}$ (3,21-3,40 Å) und $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3,21-3,40 Å) Bindungen aus; dies ist ein für Fullereane typisches Verhalten. [75, 89, 109, 111, 117] Die im Kristall bestimmten C-C Bindungslängen stimmen gut mit den mittels DFT berechneten Abständen überein, siehe Abbildung 51. Durch die Addition von Chloratomen ändert das betroffene Kohlenstoffatom seine Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 , was zu einer Abweichung der Bindungslänge führt. Damit entstehen drei verschiedene Bereiche mit jeweils unterschiedlichen Bindungslängen im Kohlenstoffkäfig, siehe Tabelle 6.

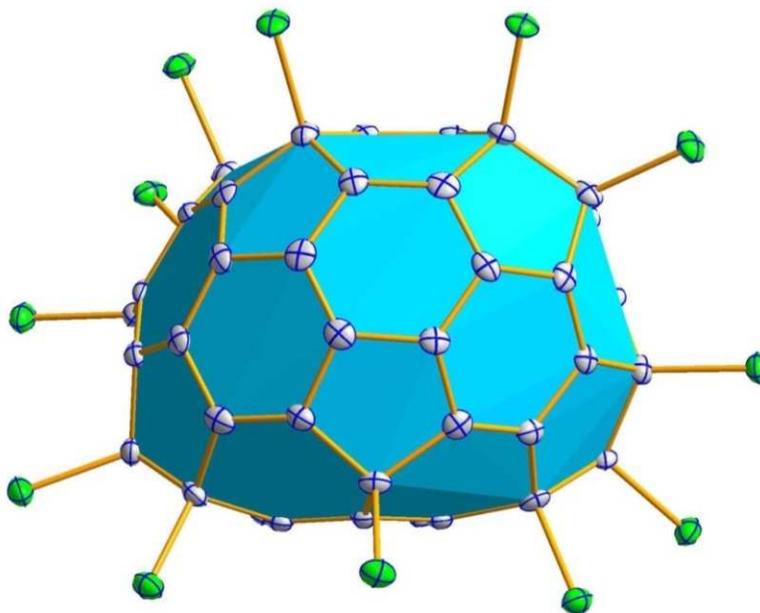
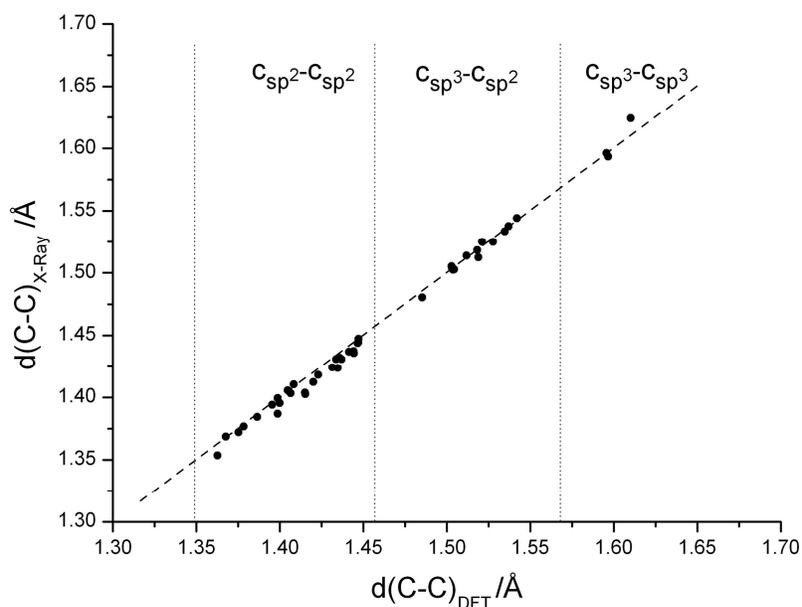


Abbildung 50: ORTEP-Plot des neu isolierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. Die Ellipsoide sind auf 50 % festgelegt.

Tabelle 6: Bindungslänge in Abhängigkeit von der Hybridisierung.

	$C_{sp^2} - C_{sp^2}$	$C_{sp^2} - C_{sp^3}$	$C_{sp^3} - C_{sp^3}$
Bindungslänge [Å]	1,36-1,44	1,48-1,54	<1,6

Abbildung 51: Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten und mit DFT-berechneten Bindungslängen im $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$.

6.3. Berechnung der POAV-Analyse des $^{916}\text{C}_{56}$

Die Addition der Chloratome an die fusionierten Fünfringe bewirkt eine Verminderung der im Fullerenkäfig vorhandenen Spannung. Diese im Fulleren immanente Spannung entsteht durch die Abweichung zu der planaren Geometrie des idealen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms, wie in Abschnitt 2.3.4 genauer beschrieben ist. [43] Die Verbindungsstelle zweier Fünfringe (pentagon-pentagon junction; PJ) führt zu einer starken Pyramidalisierung des θ_p -Winkels entlang der 5:5 Bindung. Dieser θ_p -Winkel mit einem Wert von $15\text{-}16^\circ$ entspricht eher dem eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms ($\theta_p = 19,48^\circ$) und erklärt die hohe Reaktivität der non-IPR Fullereane. [41, 42] Die Addition eines Chloratoms an die betroffene Stelle führt zu einer Umhybridisierung von sp^2 zu sp^3 und verringert dadurch die im Fulleren enthaltene Käfigspannung.

Des Weiteren führt eine Verknüpfung von drei Sechsringen (triple-hexagon junction; THJ) ebenfalls zu einem beträchtlichen Anstieg der lokalen Spannung im Fullerenkäfig, indem es ein quasi-planares Fragment in den Käfig einbringt. [118, 119] Eine direkte Addition an die THJ-Positionen im Fulleren ist unvorteilhaft, da die hier beteiligten Kohlenstoffatome einen deutlich geringeren POAV-Winkel aufweisen. Durch ihre engere Verwandtschaft zu Graphen, liegt der Winkel des Pyren-Fragmentes deutlich näher an dem eines idealen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffes. Deshalb lagern sich die Chloratome meist in der direkten Nachbarschaft der THJ-Positionen an und erzeugen damit ein Abflachen des Käfigs in diesem Bereich. [89, 118] Durch die Strukturanalyse einiger isolierter höherer Fullereene konnte erkannt werden, dass durch eine 1,4-Addition von Chloratomen in der Nähe des abgeflachten Bereiches die erzeugte Spannung in der Struktur deutlich verringert werden kann. [75, 89, 109, 111]

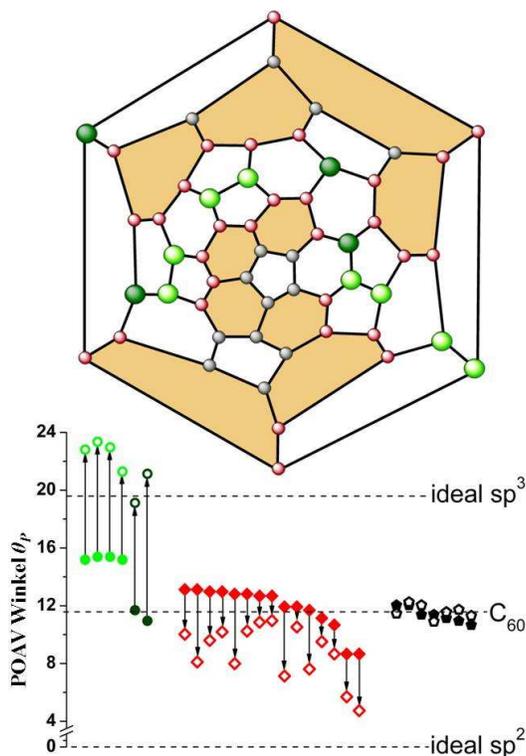


Abbildung 52: Schlegeldiagramm des isolierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, die Darstellung der POAV-Analyse von $^{916}\text{C}_{56}$ und die Auswirkung der Addition der Chloratome an die DFT optimierte Struktur. Die gefüllten Symbole stehen für das ursprüngliche Fulleren, während die offenen Symbole die chlorierten Spezies kennzeichnen. Bedeutung der Farben, grün: Kohlenstoffatome, die durch die Addition von Chloratomen eine sp^3 -Hybridisierung annehmen, rot: Kohlenstoffatome, die sich in direkter Nachbarschaft zu den chlorierten Atomen befinden, schwarz: Kohlenstoffatome, die von der Derivatisierung unbeeinflusst sind.

Die vorliegende Verbindung beinhaltet vier PJ, damit zwei Pentalen-Fragmente und einen THJ-Bereich. Wie vorhergesagt, sind alle vier PJ-Positionen chloriert; diese sind in Abbildung 52 durch hellgrüne Chloratome gekennzeichnet. Die vier übrigen Chloratome, in dunkelgrün gezeigt, sind an die 1,4-Positionen der Sechsringe im Pyren Fragment angebracht, wodurch die an dieser Position vorliegende Spannung deutlich reduziert wird. Alle THJ-Kohlenstoffe im Fulleren liegen damit sp^2 -hybridisiert vor.

Der Vergleich zwischen den beiden mit DFT berechneten Strukturen des chlorierten und reinen Fulleren zeigt, dass nur die Winkel an denjenigen Kohlenstoffatomen, welche durch die Anlagerung der Chloratome direkt betroffen sind, oder an denjenigen Kohlenstoffatomen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft befinden, beeinflusst werden. Die θ_p -Winkel an den weiter von dieser Region entfernten Kohlenstoffatomen erfahren hingegen keine Änderung. Als Konsequenz aus der Änderung der Hybridisierung weisen die θ_p -Winkel jener Kohlenstoffatome, die mit den Chloratomen verbunden sind, eine starke Zunahme (19-23°) des POAV-Winkels auf. Der θ_p -Winkel liegt damit nahe an dem idealen POAV-Winkel eines sp^3 -Hybridisierten Kohlenstoffs von 19,5°. Alle Ringe, deren Kohlenstoffatome in direkter Nachbarschaft zu den sp^3 -Kohlenstoffen liegen, erfahren einen hohen Grad an Entspannung, die durch die enorme Abnahme des entsprechenden θ_p -Winkels bedingt ist. Interessanterweise ergibt sich bei den restlichen Kohlenstoffatomen (grau gekennzeichnet), die nicht an ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden sind, keine Änderung des θ_p -Winkels. Mit θ_p -Winkeln nahe einem Wert von etwa 11,6° liegen sie im Bereich der Situationen, wie sie in dem $I_h\text{-C}_{60}$ Fulleren vorkommen. [43] Das Schlegeldiagramm zeigt des Weiteren, dass sich die Chloratome ringförmig um das Fulleren anordnen und bedingt dadurch einen Kranz aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen um das komplette Fulleren bilden. Dieses ist ein topologisches Merkmal chlorierter Fullereane.

6.4. Aromatische Inseln und NICS-Analyse

Die durch die Anlagerung der Chloratome entstehenden sp^3 -Kohlenstoffatome erzeugen zwei „superaromatische“ Systeme im Fulleren, die aus einem Chrysen und einem Dibenzo[*c,l*]crysen-Fragment bestehen (in Abbildung 52 orange markiert). Eine detaillierte Analyse dieser beiden Fragmente zeigt, dass die Bindungslängen in den einfachen Molekülen Chrysen und Dibenzo[*c,l*]crysen ähnlich sind. Die durchschnittliche Abweichung liegt bei 0,2 Å. Die Tendenz

zum Ausbilden superaromatischer Bereiche wurde bereits bei mehreren höheren Fullerenen gefunden. [75, 117] Es ist interessant, dass die Geometrie eines solch großen, in einem Fullerenkäfig eingelagerten Fragments, der Geometrie eines komplett entspannten Moleküls so nahe kommt.

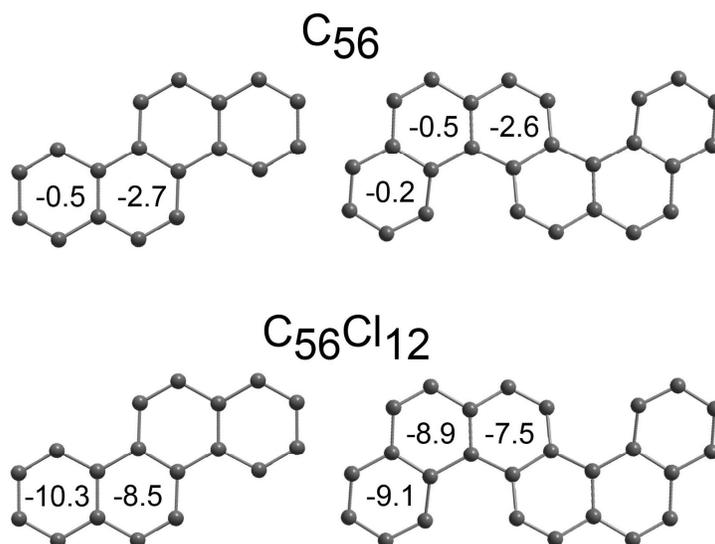


Abbildung 53: Die NICS(0)-Werte in den Fragmenten Chrysen und Dibenzocyclopenta[1,2-b]naphthalen im ursprünglichen $^{916}\text{C}_{56}$ und chlorierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$.

Die starke Ähnlichkeit der Geometrie der Chrysen- und Dibenzocyclopenta[1,2-b]naphthalen-Fragmente im Fulleren und ihrer zugehörigen ursprünglichen Moleküle deutet auf einen hohen Anteil an π -Delokalisierung hin und ergibt ein verzerrtes aromatisches System im Fulleren $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. Die Analyse der Bindungslängen beider Fragmente gibt nur einen Hinweis auf eine passende Geometrie. Für die Vorhersage der im Fragment vorliegenden Aromatizität und Energie gibt die Bindungslängenanalyse aber keinen genauen Anhaltspunkt. Um eine Aussage über die Delokalisierung der π -Elektronen in den einzelnen Fragmenten zu treffen, kann eine Kernabhängige chemische Verschiebungsanalyse (Nucleus independent chemical-shift analyze; NICS) durchgeführt werden, die eine wichtige Bestimmungsmethode der Aromatizität darstellt. [120, 121] Die Durchführung dieser Analyse an dem berechneten, reinen $^{916}\text{C}_{56}$ zeigt, dass die NICS(0)-Werte für die beiden Fragmente klein sind und annähernd den gleichen Wert wie in Cyclohexan (-2,05) annehmen. Dies weist auf einen antiaromatischen Charakter hin, siehe Abbildung 53. Dagegen kann in dem chlorierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ Fulleren eine deutliche

Verschiebung dieses NICS(0)-Wertes in den negativen Bereich beobachtet werden. Der berechnete Wert liegt im stark aromatischen Bereich und nimmt einen ähnlichen Wert wie Benzol an (-8,3). Der NICS(0)-Wert im Mittelpunkt des Fulleren erhöht sich durch die Addition der Chloratome ebenfalls, ausgehend vom Ursprungswert von -7,6 im unsubstituierten Fulleren, auf einen Wert von -13,1 im chlorierten Fulleren. Diese Analyse kann eine Änderung des π -Systems hin zu einem stark aromatischen Charakter im chlorierten Fulleren sichtbar machen.

6.5. Stabilisierung durch die Ausbildung des Chlorierungsmusters

Ein so hoher Grad an Aromatizität, der im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, führt zu einem stabilen Fulleren. Die Bildung von aromatischen Inseln ist ebenfalls für die Stabilität höherer chlorierter Fullereane wichtig. Die Inseln nehmen einen deutlichen Einfluss auf die Bildung des entstandenen Chlorierungsmusters. [75, 109, 117] Leider erweist sich die quantitative Bestimmung des energetischen Beitrags der Aromatizität zu der Fullerenstabilität als schwierig. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Analyse des energetischen Beitrags der Aromatizität von folgenden Parametern abhängt: Stabilität des aromatischen Systems im Vergleich zu einem Referenzmolekül, Ausgleich der Spannung in den einzelnen Bindungen und Hybridisierung der einzelnen Atome. Die genannten Faktoren sind stark vom Referenzmolekül abhängig. Im Falle eines Fulleren ist es nicht möglich, die Auswirkungen der Aromatizität und des θ_p -Winkels auf die Stabilität des Fulleren vollständig zu trennen.

Zur Abschätzung des energetischen Einflusses der zyklischen π -Elektronen-Delokalisierung wurde die gesamte Energie von Chrysen ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$) und Dibenzo[*c,l*]chrysen ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}$) analysiert und geprüft, ob die in den Fullerenen $^{916}\text{C}_{56}$ und $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ eingebetteten Fragmente die Geometrie der ursprünglichen Moleküle $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ und $\text{C}_{24}\text{H}_{16}$ annehmen. Die beteiligten Wasserstoffatome lagen bei der DFT-Berechnung in realistischen Positionen vor. Der energetische Beitrag, den sie durch eine Entspannung aufgrund von umliegenden Fragmenten erfahren würden, ist nicht mit eingerechnet. In diesem Fall erfährt das Chrysenfragment beim Wechsel von $^{916}\text{C}_{56}$ zu $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ einen Energiezugewinn von $25,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; die berechnete Energiedifferenz von Dibenzo[*c,l*]chrysen beträgt dabei $21,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es zeigt sich, dass ein höherer Energiegewinn für das Chrysen-Fragment durch eine bessere Anordnung erreicht werden kann. Dies wird in der Bindungslängenanalyse in Abbildung 54 dargestellt. Der Zuwachs entsteht dadurch, dass der Energiegewinn der aromatischen Inseln (bezüglich der Bindungslängen-Relaxation und

aromatischen Effekte) bei einem Wert von $47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt. Bei der Betrachtung der gesamten Chlorierung liegt der Energiegewinn des Moleküls bei $245 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($^{916}\text{C}_{56} + 6 \text{ Cl}_2 \rightarrow ^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, $\Delta H = -245 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Bildung der aromatischen Inseln trägt dabei zu einem erheblichen Teil zur Stabilisierung des Fullerenes bei. [118] Die Bildung aromatischer Inseln wurde auch bei den höheren Fullerenen beobachtet und stellt dadurch im Allgemeinen einen wichtigen Faktor in der Fullerenstabilität dar.

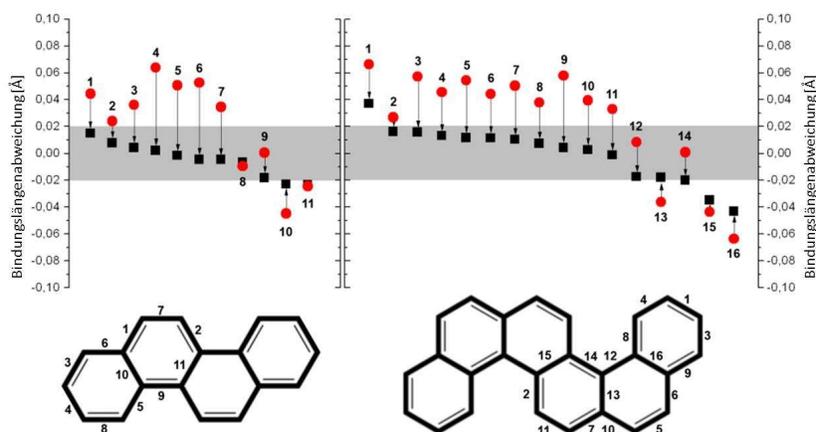


Abbildung 54: Die Änderung der Bindungslängen in den beiden Fragmenten Chrysen (links) und Dibenzo[*c,l*]chrysen (rechts) in $^{916}\text{C}_{56}$ (●) und $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ (■) im Vergleich zu den Bindungslängen in den reinen Chrysen- und Dibenzo[*c,l*]chrysen-Molekülen. Die aufgetragenen Bindungen sind durch die Nummerierungen gekennzeichnet. Positive und negative Werte geben die Verlängerung oder die Verkürzung der Bindungen an. Alle Daten sind mit DFT berechnet.

Abbildung 55 zeigt vier mögliche Chlorierungswege, um bei Anlagerung der Chloratome an das $^{916}\text{C}_{56}$ die bestmögliche Stabilisierung des Fullerenes zu erhalten. Bei den neu entstehenden Anordnungen wurden die Stabilisierung der THJ-Fragmente und die Auswirkungen auf das aromatische π -System einbezogen. Werden diese beiden Faktoren berücksichtigt, können die verschiedenen Chlorierungsmuster nicht nur beschrieben sondern auch vorhergesagt werden. Im Fall von $^{916}\text{C}_{56}$ gibt die Regel an, dass im ersten Schritt alle PJ-Stellen durch eine 1,2-Chloraddition an die 5:5 Bindung chloriert werden müssen. Darüber hinaus sollte die Spannung an den THJ-Kohlenstoffatomen behoben oder reduziert werden. Dies geschieht durch eine 1,4-Addition, bei der ein Ring aus Chloratomen die beiden π -Systeme voneinander trennt und damit

die aromatischen Inseln erzeugt. Es lässt sich erkennen, dass zwei unterschiedliche Chlorierungswege für das Pyren-Fragment möglich sind: einer führt zu dem Chlorierungsmuster des isolierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, der andere zu einem alternativen $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ Isomer. Dabei konnte gezeigt werden, dass das alternative $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ die oben angegebenen Bedingungen besser erfüllt. Tatsächlich bestätigen Berechnungen, dass dieses Molekül um $1.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist als das isolierte Fulleren. Dieses durch Berechnungen vorhergesagte Isomer ist ebenfalls ein thermodynamisch begünstigtes $^{916}\text{C}_{56}$ Isomer, das im Fullerenruß vorliegen könnte und sollte in Zukunft isoliert werden können.

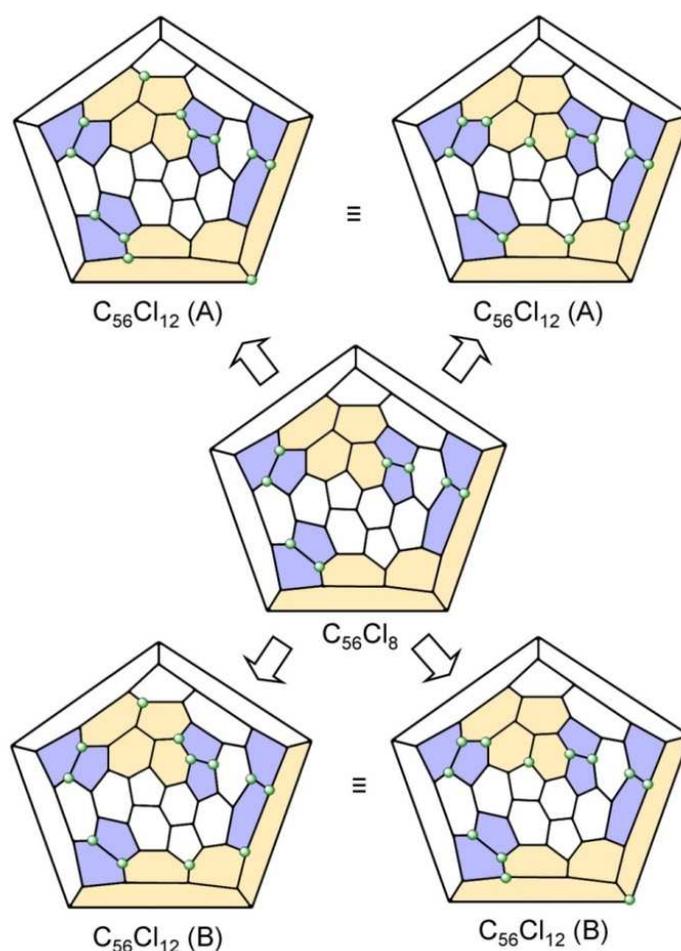


Abbildung 55: Darstellung der beiden Möglichkeiten, die entstandene Spannung der THJ-Verbindungen, die in den Pyren-Fragmenten vorliegen, durch eine 1,4-Chloraddition zu reduzieren. Die THJ-Fragmente sind in beige eingefärbt. Es zeigte sich, dass die Addition auf vier verschiedenen Wegen ablaufen kann. Auf diesen vier Wegen entstehen lediglich die beiden Isomere A und B.

Interessanterweise ist die neu isolierte Verbindung $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ nur um $1,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als das bereits früher beschriebene $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. Unter einem energetischen Gesichtspunkt gibt es keine besondere Triebkraft für eine Neuordnung des stabilsten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ zu dem fast isoenergetischen Isomer $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. Es ist deshalb zu erwarten, dass beide Isomere sich direkt im Hochfrequenzofen bilden. Auf Grund der Tatsache, dass es bereits möglich war, die drei stabilsten Käfige zu isolieren, kann vermutet werden, dass es sich bei der Fullerenensynthese um einen thermodynamisch kontrollierten Prozess handelt. Die *in-situ* Chlorierung der Fullereene erfolgt zur Stabilisierung der ursprünglichen Käfige, ohne dabei einen Einfluss auf die Synthese des Käfigs zu nehmen.

7. Neue Einblicke in die Trennung des $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$

Das Kapitel 6 behandelt das Fulleren $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, das laut quantenchemischer Berechnungen als das stabilste Fulleren seiner Art gilt. Neben diesem Fulleren konnten noch zwei weitere non-IPR Fullerene isoliert und charakterisiert werden, die ebenfalls aus 56 Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. [101, 102] Die Besonderheit der drei Spezies besteht darin, dass sie durch eine einfache Stone-Wales-Umlagerung in eins der jeweils anderen Isomere überführbar sind, siehe Abschnitt 6. Während meiner Arbeit gelang es, ein weiteres dieser Fullerene zu isolieren und zu kristallisieren. Hierbei handelt es sich um das $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$, das bereits die Arbeitsgruppe um Xie im Jahr 2008 vorgestellt hat. [101]

7.1. Isolierung von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$

Nach den in Abschnitt 5.1 erläuterten Aufarbeitungsschritten des Fullerenrußes erfolgte die Trennung des $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$ über vier Reinigungsschritte. Der erste Schritt stellte das Sammeln der Fraktion in einem Zeitfenster von 17 bis 24,5 min dar. Dies geschah unter der Verwendung einer semipräparativen Buckyprep-Säule (10 · 250 mm) und einer mobilen Phase aus Toluol.

Anschließend wurde die so isolierte Fraktion über eine Buckyprep-Säule (4,6 · 250 mm) mit Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1 als Laufmittel in kleinere Abschnitte geteilt. Mehrere Versuche ergaben, dass die beste Trennung über zwei hintereinander liegende 5 PYE-Säulen und ein Laufmittel aus reinem Dichlormethan erzielt wurde. In dem Gemisch aus verschiedenen Fullerenen lag ein einzelner Käfig am häufigsten in der Fraktion vor. Bei einem weiteren Wechsel des Laufmittels stellte sich heraus, dass es sich hier um ein fast reines non-IPR Fulleren handelte, das im letzten Schritt unvermischt vorlag. Die Trennung ist in den Abbildungen 56-59 illustriert.

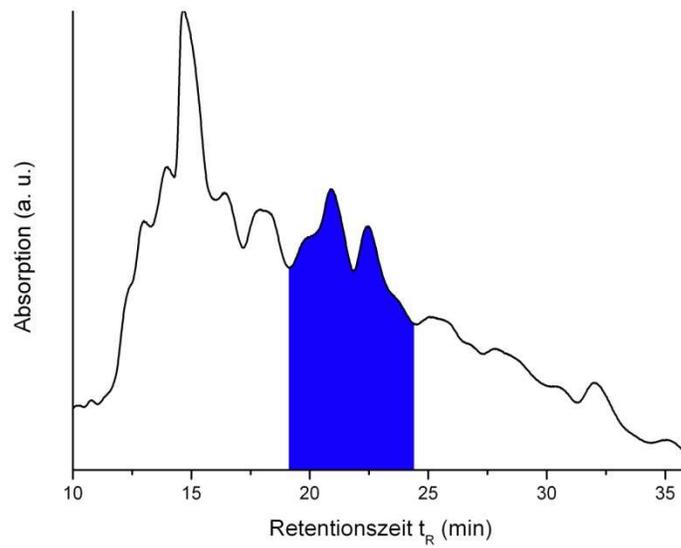


Abbildung 56: HPLC-Chromatogramm der Trennung der groben Fraktion über eine semipräparative Buckyprep-Säule.

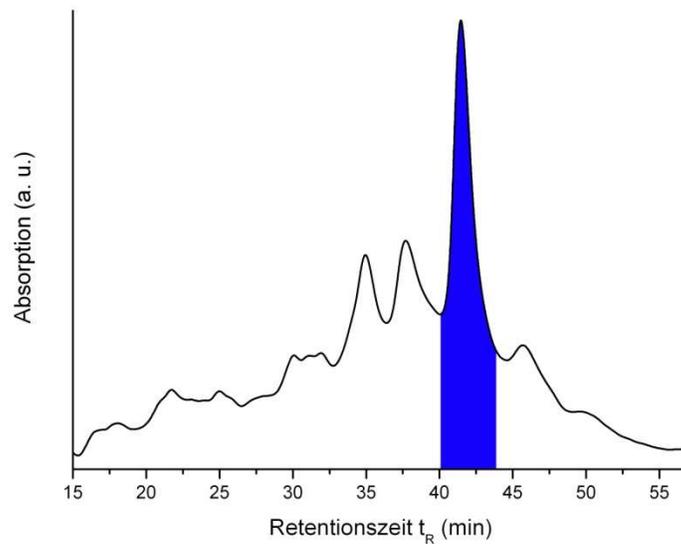


Abbildung 57: Chromatogramm zur Verfeinerung der Auftrennung mittels einer analytischen Buckyprep-Säule mit Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1 als mobile Phase.

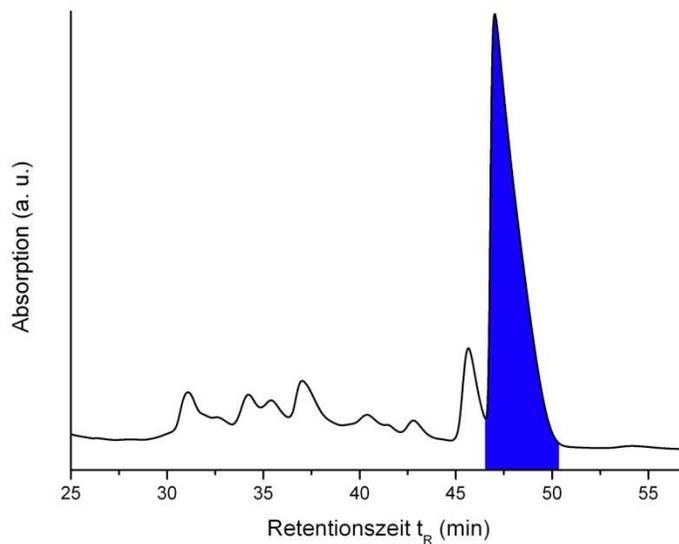


Abbildung 58: Eine Injektion in die analytische HPLC mit der mobilen Phase Dichlormethan und 2 hintereinander liegenden 5 PYE Säulen zeigt, dass die Fraktion hauptsächlich aus einem einzigen Fulleren besteht.

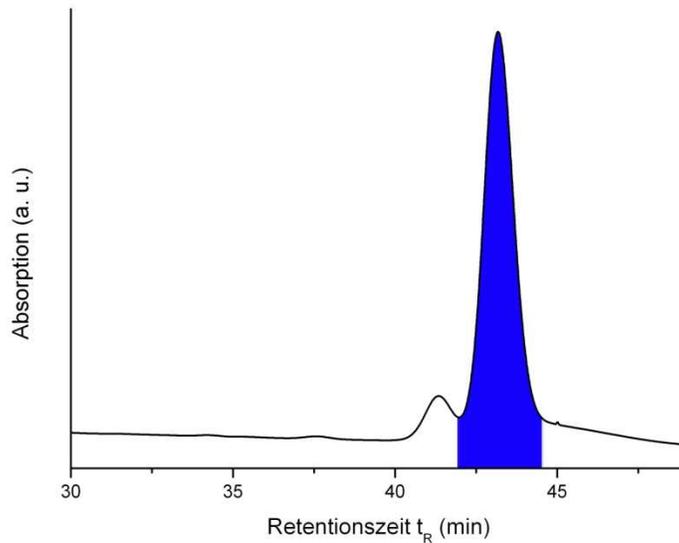


Abbildung 59: Das Chromatogramm des nahezu reinen $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$ auf einer analytischen Buckyprep-Säule mit Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1.

Die vorgestellte Trennung weicht von jener der die Arbeitsgruppe um Xie veröffentlichten ab. [101] In diesem Artikel stellen die Autoren ausschließlich den letzten Reinigungsschritt vor.

Dieser erfolgte mit einer mobilen Phase aus Toluol bei 40 °C und auf dem Säulenmaterial Buckyprep. Nach dieser Anleitung ist es allerdings nicht möglich, das Fulleren in reiner Form zu erhalten.

7.2. Strukturelle Analyse

7.2.1. Aufnahme des UV-Vis-Spektrums

Die Abbildung 60 zeigt das charakteristische UV-Vis-Spektrum von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, aufgenommen in Dichlormethan. Die Absorptionsbanden liegen bei 231, 256, 303, 359, 429, 456, 511, 541 nm. Das UV-Vis-Spektrum stimmt mit den in der Literatur aufgenommenen Daten überein.

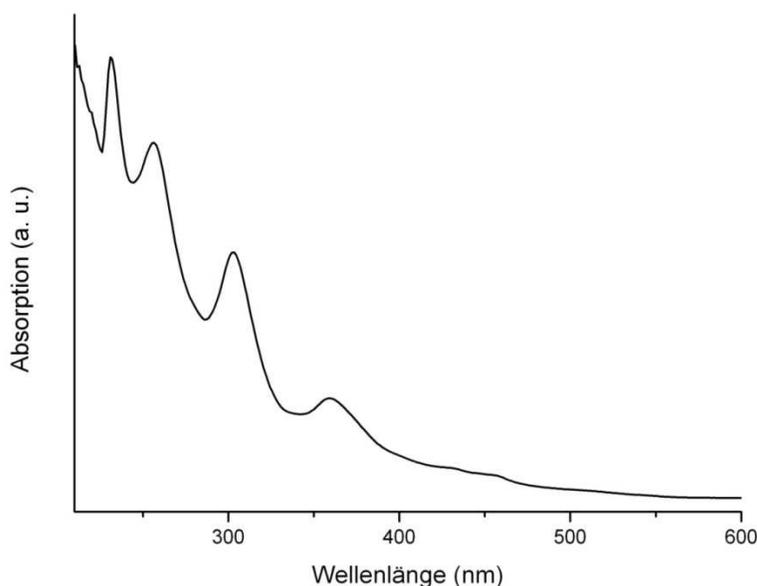


Abbildung 60: Charakteristisches UV-Vis-Spektrum von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$. Das Spektrum wurde in Dichlormethan aufgenommen.

7.2.2. Kristallstrukturbestimmung von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$

Bei dem langsamen Verdampfen der gereinigten Fullerenlösung aus Schwefeldisulfid bildeten sich Kristalle. Sie haben eine gelbe Farbe, im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen roten Farbe. Als Besonderheit zeigt sich, dass sich im Kristallverbund keine Lösungsmittelmoleküle befinden und dass der Kristall ausschließlich aus chlorierten Kohlenstoffkäfigen aufgebaut ist. [101] Das Fulleren beinhaltet vier verknüpfte Fünfringe, die

jeweils mit zwei Chloratomen stabilisiert sind. Zusätzlich sind zwei weitere Chloratome addiert, die eine aromatische Insel um ein Naphthalin-Fragment erzeugen, siehe Abbildung 61. Alle relevanten kristallographischen Daten befinden sich in Abschnitt 16.4.

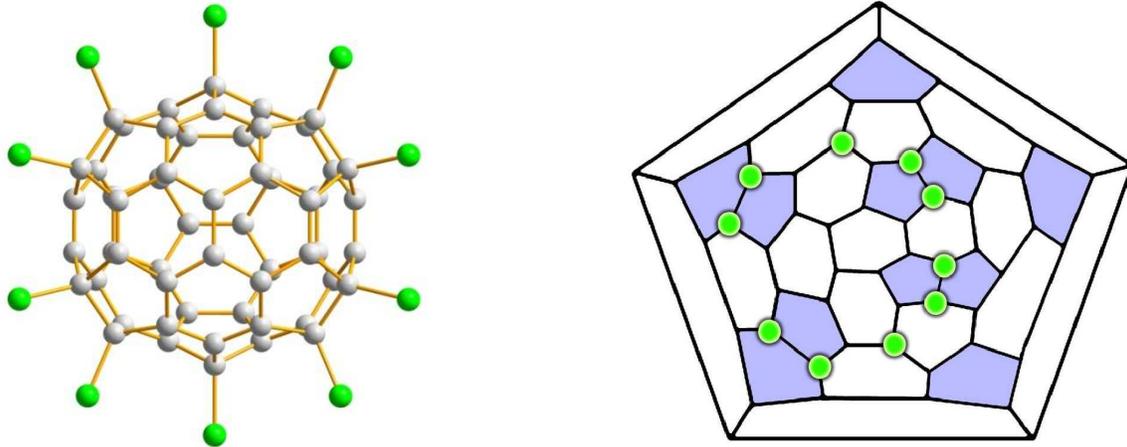


Abbildung 61: Struktur des $^{914}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$ (links) „Ball and Stick“ Abbildung des isolierten Fulleren, (rechts) Schlegeldiagramm des $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$, das den Ring aus Chloratomen um das Fulleren zeigt.

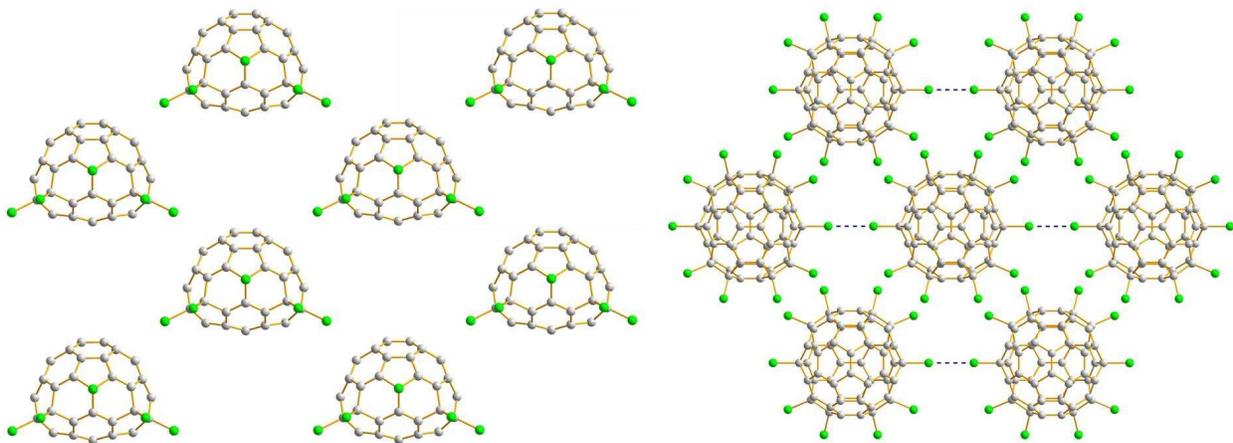


Abbildung 62: (rechts) Anordnung der Fullerene in der (001) Ebene, (links) Ansicht in der (010) Ebene, zwischen den einzelnen Chloratomen liegen die kürzesten je gemessenen $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ Abstände ($3,126 \text{ \AA}$) vor, diese sind in blau markiert.

In der Kristallstruktur liegen die einzelnen Moleküle wie in einer Kette aufgereiht vor. Die Bindungsabstände zwischen den substituierten Chloratomen sind stark verkürzt ($3,126 \text{ \AA}$). [117] Bei diesem Abstand handelt es sich um den kürzesten $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ Kontakt, der bislang in einem Fullerenkristall gemessen wurde. [109, 122 - 124] Auffallend ist, dass sich die C-Cl Bindungslänge, die in die verkürzten $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ Kontakt beteiligt sind, wie es in der Literatur

aufgrund der stark polarisierten C-Cl Bindung üblich ist, nicht signifikant ausweitet. Die parallel verlaufenden Kellen sind jeweils um 180° zueinander verdreht, siehe Abbildung 62. Die Fullerene liegen in der nächsten Schicht jeweils in den Lücken zwischen zwei Fullerenen, wodurch eine ABAB Stapelfolge entsteht.

8. Die Besonderheiten des Chlorierungsverhaltens der C_{68} Isomere

Bis zum heutigen Tag gelang die Isolierung der non-IPR Isomere $\text{C}_{50}\text{Cl}_{10}$, [39, 125] C_{54}Cl_8 , [102] $\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$, [101] $\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, [102] $\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, [126, 127] C_{60}Cl_8 , [128] $\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$, [128] C_{64}Cl_4 , [125] C_{66}Cl_6 , [129] $\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$, [102] C_{68}Cl_8 , [130] C_{72}Cl_4 , [129, 131] und $\text{C}_{78}\text{Cl}_{10}$ [132]. Die charakterisierten Fullerene ließen einige interessante Rückschlüsse auf die Fullersynthese zu. Kapitel 6 handelt von der Entstehung des stabilsten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, [126] das sich für diese Diskussionen zur Fullersynthese als geeignet erwies, da die drei stabilsten Isomere dieser Spezies isoliert und charakterisiert wurden. Die neu gewonnenen Rückschlüsse zeigen, dass während der Verdampfung von Graphit die thermodynamisch stabilsten Isomere entstehen, an die sich anschließend Chloratome anlagern und damit die Positionen der fusionierten Fünfringe stabilisieren. [10] Dieses Kapitel handelt von einem Fulleren, das 68 Kohlenstoffatome in seiner Käfigstruktur trägt. Auswertungen des Spiralalgorithmus ergaben, [7] dass neun Isomere mit 68 Kohlenstoffatomen gebildet werden können, die jeweils zwei fusionierte Fünfringe beherbergen. Die fusionierten Fünfringe erhöhen die Krümmung im Fulleren deutlich, wodurch non-IPR Fullerene mit einer geringeren Anzahl an verknüpften Fünfringen stabiler sind. Bei dem im Folgenden vorgestellten Isomer handelt es sich um die thermodynamisch zweitschlechteste Situation, es liegt aber trotzdem als häufigstes C_{68} im Fullerenruß vor.

8.1. Isolierung mittels der HPLC-Chromatographie

Das Fulleren $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ entstand bei der Verdampfung im Hochfrequenzofen, siehe 2.3.4. [46 - 48] Der gereinigte Fullerenruß, siehe Kapitel 5.1, wurde im ersten Nachbearbeitungsschritt in die einzelnen Fraktionen getrennt, bei der sich in einer das neu isolierte Fulleren befand. Die erste grobe Trennung verwirklichte sich über die präparative HPLC-Apparatur, in der die stationäre Phase Buckyprep eingelegt war und Toluol als mobile Phase verwendet wurde. Im nachfolgenden Schritt wurde die vorgetrennte Probe über eine semipräparative Buckyprep-Säule und Toluol: Hexan im Verhältnis 4:1 weiter aufgesplittet, siehe Abbildung 63.

In der neu isolierten Fraktion befanden sich die Kohlenstoffkäfige C_{68} und C_{74} , siehe Kapitel 9. Viele verschiedene Trennversuche ergaben, dass sich durch die hintereinander folgende Anordnung zweier analytischer 5 PYE Säulen in die HPLC-Apparatur die beiden Fullerene gut

voneinander separieren lassen, siehe Abbildung 64. Die mobile Phase bestand aus reinem Dichlormethan.

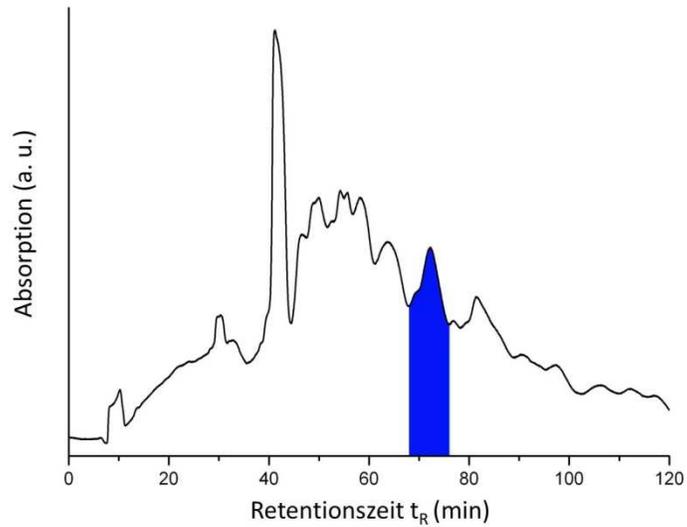


Abbildung 63: Chromatogramm des Sammelns der Fraktion mit den neuen Fullerenen über die semipräparative Buckyrep-Säule mit Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1.

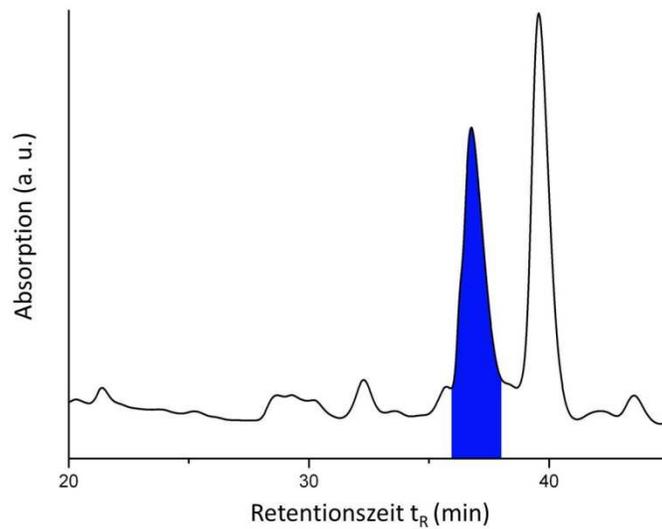


Abbildung 64: HPLC-Trennung der Aufspaltung der Fraktion mit den Fullerenerivaten C_{68} und C_{74} . Das Besondere an dieser Trennung sind die beiden hintereinander geschalteten 5 PYE Säulen und das Dichlormethan, das als mobile Phase verwendet wurde.

Nach der hier beschriebenen Methode konnte ein Fullerenmischung getrennt werden, das aufgrund der MS-Messung – die nur ein C_{68} detektierte – eine reine Substanz zu sein schien, siehe Abbildung 65, und in dem das UV-Vis-Spektrum über den gesamten Peak identisch war.

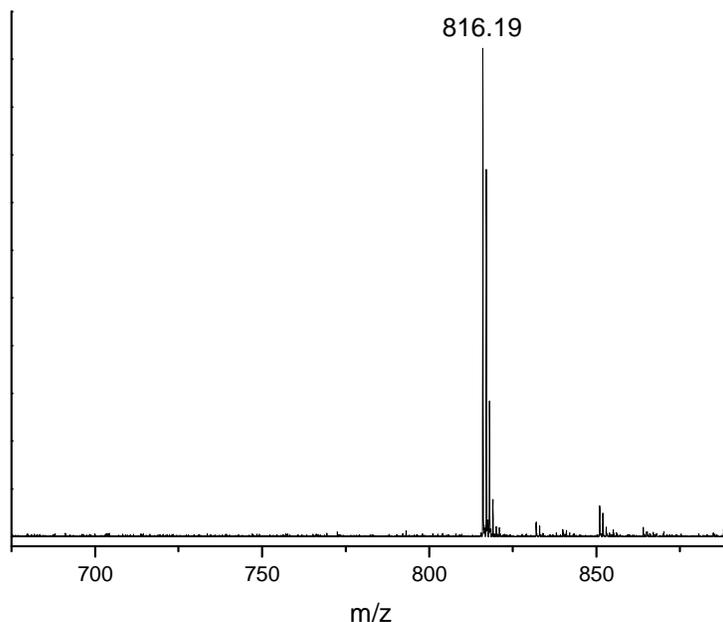


Abbildung 65: MS-Messung des scheinbar reinen Peaks der drei C_{68} Derivate, es zeigt ein nahezu reines Produkt.

Bei einer genaueren Betrachtung zeigte das HPLC-Chromatogramm jedoch ein leichtes Tailing des Peaks, das entweder ein Indiz für eine überladene Säule oder eine verunreinigte Substanz darstellt, siehe Abschnitt 3.1. In einem Recycling-Verfahren, siehe Abschnitt 3.1.2, mit zehn nacheinander folgenden Säulendurchläufen, die über eine analytische Buckyprep-Säule mit Toluol : Hexan im Verhältnis 4:1 erfolgten, konnte die isolierte Probe in drei einzelne Peaks aufgesplittet werden, siehe Abbildung 66. Bei allen drei Substanzen handelte es sich um verschiedene C_{68} Isomere, von denen anschließend nur eines kristallisierte.

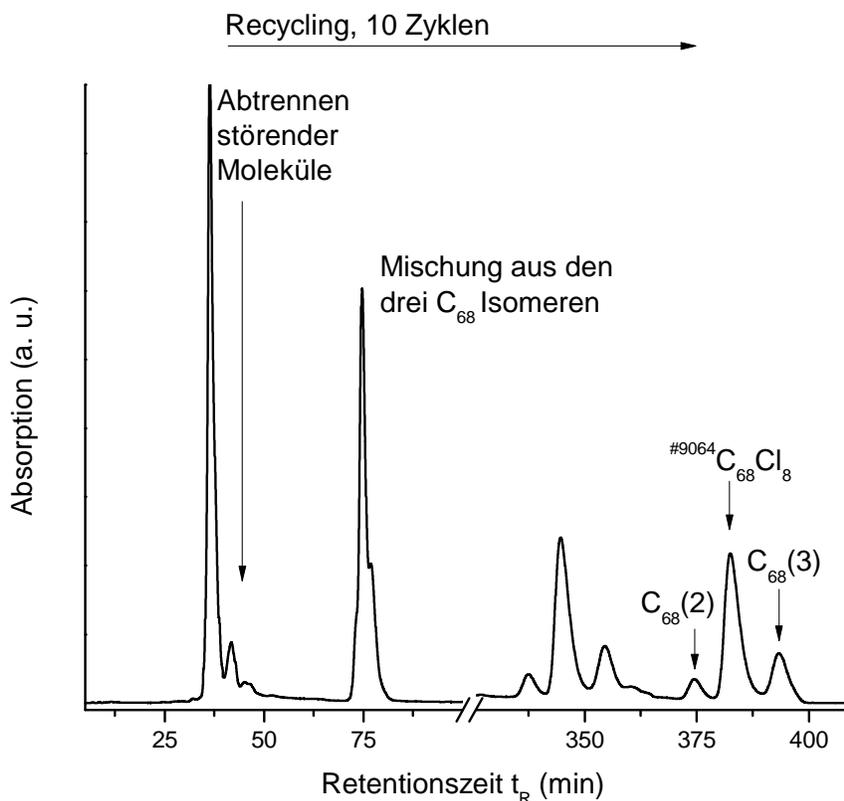


Abbildung 66: Letzter Reinigungsschritt der HPLC-Trennung zwischen den drei C_{68} Derivaten durch das Recycling-Verfahren mit zehn aufeinanderfolgenden Zyklen.

Eine anschließende Injektion der mittels des Recycling-Verfahrens getrennten C_{68} Isomere zeigte einen deutlich gleichmäßigeren Peak, siehe Abbildung 67. Bei diesem besteht kaum ein Zweifel, dass es sich um reine Substanzen handelt. Auch die jeweiligen aufgezeichneten UV-Vis-Spektren unterschieden sich deutlich von dem UV-Vis-Spektrum des zuvor aufgezeichneten Fulleregemisches. Die identische Retentionszeit der drei Fullerene unter Verwendung gleicher Bedingungen, in diesem Fall eine analytische Buckyprep-Säule mit Toluol als Laufmittel, liefert einen Hinweis darauf, dass alle drei Fullerene durch die gleiche Anzahl an Chloratomen stabilisiert sind.

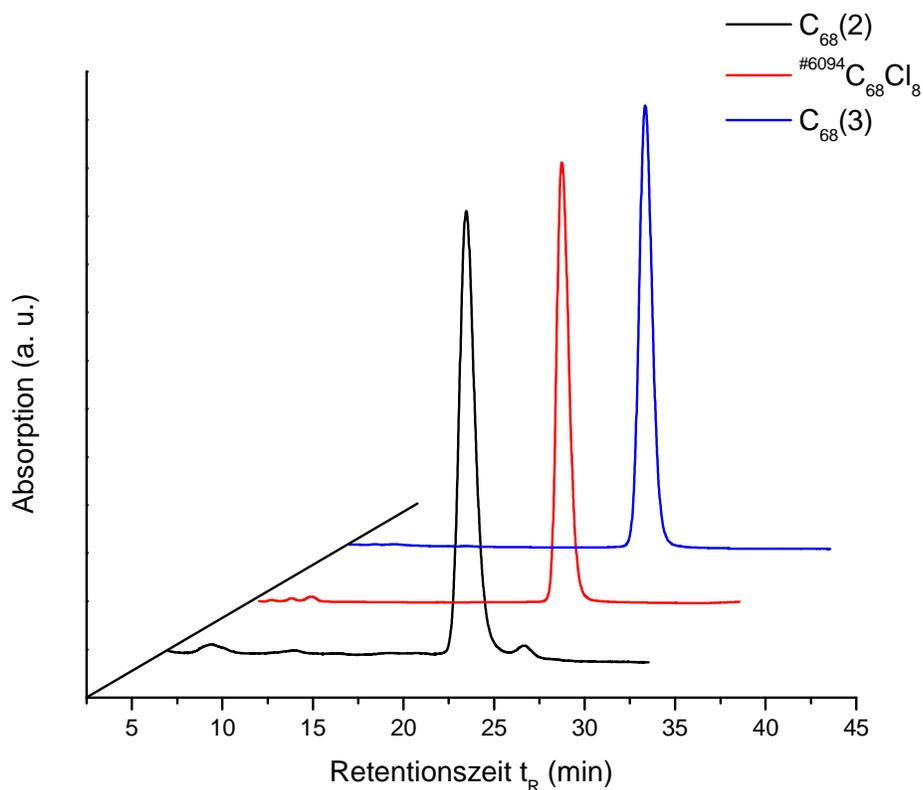


Abbildung 67: Chromatogramm der drei über das Recycling-Verfahren getrennten C₆₈ Halogenide unter gleichen Bedingungen, einer Buckyprep-Säule mit Toluol. Alle Fullerene weisen eine nahezu identische Retentionszeit auf. Dies deutet darauf hin, dass alle Käfige mit derselben Anzahl an Chloratomen stabilisiert sind. Die Größe der Peaks wurde im Nachhinein angepasst.

8.2. Strukturelle Analysen

8.2.1. UV-Vis-Spektroskopie der drei getrennten C₆₈ Isomere

Die nachfolgenden Abbildungen 68-70 zeigen die charakteristischen UV-Vis-Spektren der drei isolierten C₆₈ Halogenide. Alle Spektren wurden in dem Lösungsmittel Toluol aufgenommen. Die für die jeweilige Substanz charakteristischen Wellenlängen sind in den Abbildungen vermerkt.

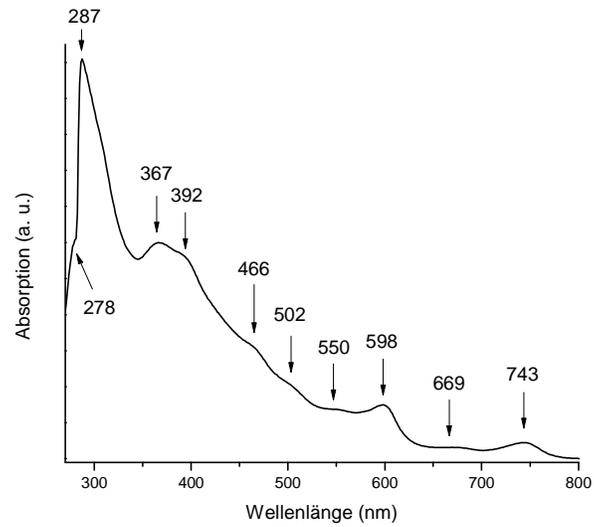


Abbildung 68: UV-Vis-Spektrum des $\text{C}_{68}(2)$ Halogenids.

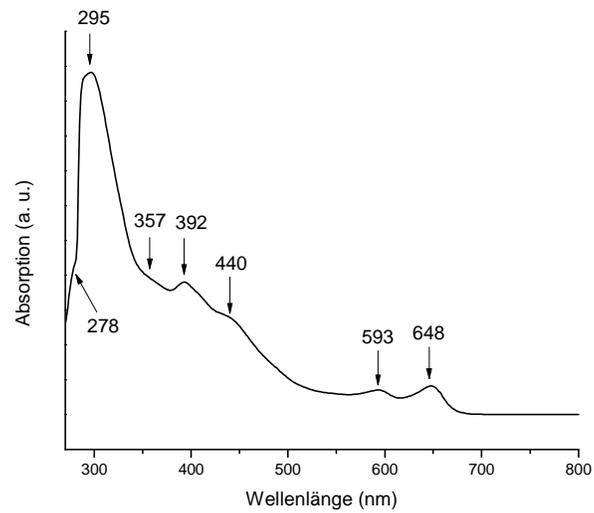


Abbildung 69: UV-Vis-Spektrum des Fullerenes $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$. Von allen drei hier vorgestellten Isomeren ist es das Einzige, von dem eine genauere Strukturanalyse möglich war.

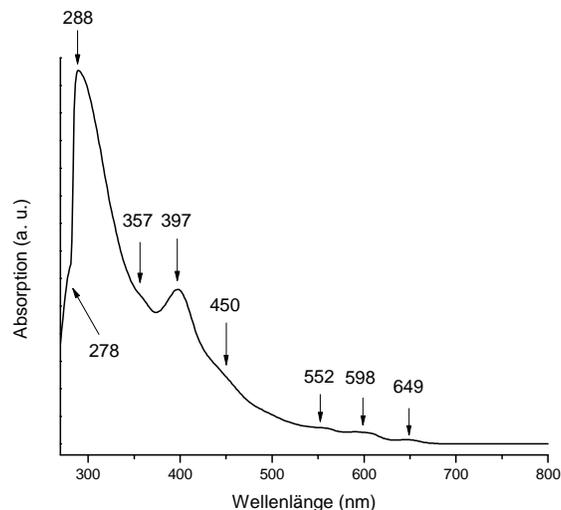


Abbildung 70: UV-Vis-Spektrum des Fullerens, das während des Recyclingprozesses die längste Retentionszeit zeigte.

8.2.2. Massenspektrometrie des reinen $^{6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$

Die MS-Messung in Abbildung 71 zeigt das $^{6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$, das im Zuge dieser Arbeit mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Die MS-Messung konnte selbst unter der Verwendung verschiedener Matrixmoleküle keines der sich am Käfig angelagerten Chloratome nachweisen. [104 - 108] Die Chloratome sind so leicht an das Fulleren addiert, dass sie sich durch das Auftreffen des Lasers und das dadurch ausgelöste Verdampfen allesamt abspalten.

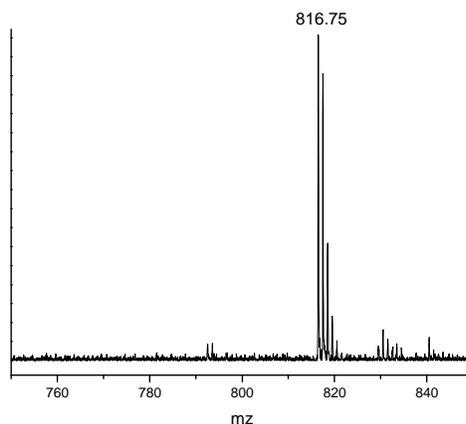


Abbildung 71: MS-Messung des reinen Kohlenstoffkäfigs. Die Anzahl der Chloratome kann auf diesem Weg nicht bestimmt werden, da die einzelnen Chloratome unter dem Beschuss des Lasers verloren gehen und können nicht detektiert werden.

8.2.3. Strukturbestimmung des $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Während der Experimente für die vorliegende Arbeit gelang es, von einem der drei Isomere einen Einkristall zu erhalten. Dieser wuchs bei der langsamen Verdampfung der frisch isolierten Fullerenlösung aus Kohlenstoffdisulfid. Bei dieser Prozedur bildeten sich kleine, rote Kristalle, deren genauer Aufbau anschließend über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde. Die kristallographischen Daten befinden sich in Abschnitt 16.5. Das Fulleren kristallisierte ohne die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Stabilisierung des neuen Fulleren gelang über acht Chloratome, die sich in Form einer Krone um die eierförmige Struktur des $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ legten. Diese bilden einen Ring aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen um ein eingeschlossenes Benzolmolekül. Die $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ Moleküle sind in einer kettenförmigen Struktur im Käfig angeordnet, die abwechselnd zur Stapelfolge in die jeweils andere Richtung im Kristall verlaufen. Wie in Abbildung 72 ersichtlich, sind die einzelnen Käfige in den Ketten so angeordnet, dass der Ring aus den acht stabilisierenden Chloratomen die chlorfreie Rückseite des nächsten Käfigs umgibt.

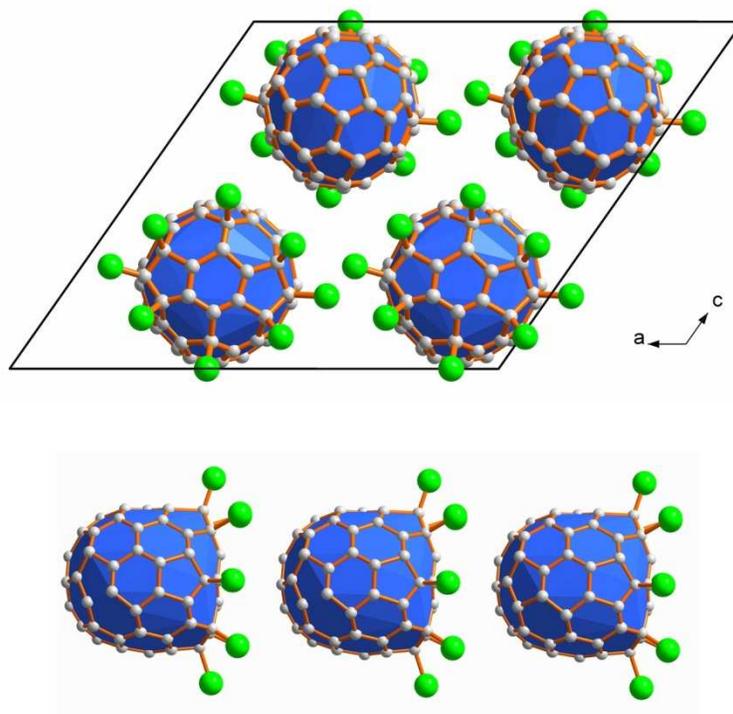


Abbildung 72: (oben) In die (010) Ebene projizierte kristalline Struktur des $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$. (unten) Der Abschnitt einer Kette bestehend aus den aufgereihten $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ Molekülen.

8.3. Bildung des $^{#9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ aus Fullerenkagig C_{70}

Aus dem Schlegeldiagramm in Abbildung 73 wird ersichtlich, dass sich zwei fusionierte Fünfringe im Fulleren befinden. Die verknüpften Fünfringe im Fullerenkagig sind mit Chloratomen versehen und bilden eine Krone an der Oberseite des Fulleren. Quantenchemische Berechnungen im Vergleich der verschiedenen non-IPR Fullerene ergaben, dass die Fullerene umso stabiler sind, je weniger verknüpfte Fünfringe enthalten sind. Diese Erkenntnisse wurden in der „Nachteile der aneinandergrenzenden Fünfringe Regel“ (Pentagon adjacency penalty rule; PAPR) zusammengefasst. [133, 134] Die Auswertung des Spiralalgorithmus zeigte, dass kein C_{68} mit nur einem fusionierten Fünfring entstehen kann. Es existieren dafür neun Isomere, die lediglich zwei fusionierte Fünfringe beinhalten. [7, 115] Das hier vorgestellte Isomer weist die zweitschlechteste thermodynamische Situation auf und ist damit $17,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ instabiler als das stabilste Isomer $^{#6290}\text{C}_{68}$. [135] Im getrennten Fullerenruß trat das neu getrennte Isomer trotz seiner thermodynamisch ungünstigen Situation am Häufigsten auf. Nach der allgemeinen Theorie der *in-situ* Chlorierung bilden sich bei dieser Synthese die jeweils thermodynamisch bevorzugten Isomere, die anschließend durch die Anlagerung der Chloratome stabilisiert werden. [126]

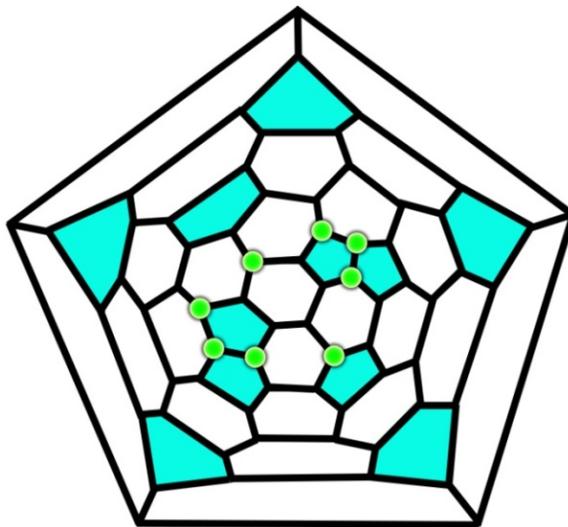


Abbildung 73: Das Schlegeldiagramm des $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ zeigt die Lage der beiden verknüpften Fünfringe. Die addierten Chloratome sind in hellgrün eingezeichnet.

Eine Theorie zur Bildung von non-IPR C_{68} , die im Jahr 2008 von Hu vorgestellt wurde, [136] liefert Hinweise darauf, dass sich Kohlenstoffkagige mit 68 Atomen durch die Abspaltung von

C_2 -Fragmenten aus dem allgemein bekannten IPR-Isomer $^{#8149}\text{C}_{70}$ bilden können. Auf Grund der hochsymmetrischen Struktur des C_{70} Fulleren gibt es nur acht verschiedene Möglichkeiten, ein C_2 -Fragment aus dem Netzwerk zu entnehmen. Diese Entfernung der C_2 -Fragmente aus C_{70} konnte bereits in größeren Mengen nachgewiesen werden. [103] Nach dem Neuordnen der Bindungen liegen ausschließlich Fullerene vor, die entweder einen Siebenring oder einen Achtring sowie einen Vierring beinhalten. Die Regeln zur Fullerenstabilität nach Kroto schreiben hingegen vor, dass ein klassisches Fulleren nur aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut sein darf, siehe Abschnitt 2.3. Um erneut ein Netzwerk zu erhalten, das zwar die IPR verletzt, aber nur erlaubte Ringgrößen beinhaltet, muss eine Stone-Wales-Umlagerung am Fulleren stattfinden. [112] Nach dieser Umlagerung entstehen wieder die üblichen non-IPR Käfige.

In Abbildung 74 ist das $^{#8146}\text{C}_{70}$ aufgezeichnet, welches im nächsten Schritt jeweils ein C_2 -Fragment verliert. Bei den beiden neu entstandenen Isomeren handelt es sich um die beiden thermodynamisch günstigsten der acht möglichen C_{68} Fullerene. Auf der oberen Route, die das Isomer A beinhaltet, bildet sich das in dieser Arbeit vorgestellte Isomer $^{#6094}\text{C}_{68}$, während über die untere Route und über das Isomer B das $^{#6290}\text{C}_{68}$ entsteht.

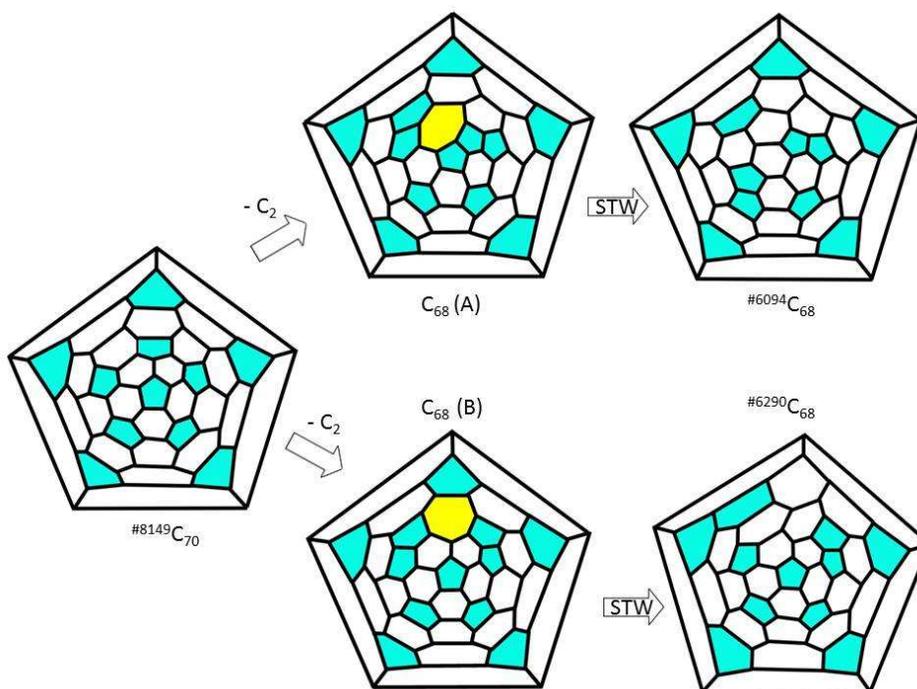


Abbildung 74: Schlegeldiagramme der Entstehung der beiden thermodynamisch stabilsten C_{68} Isomere durch die Entfernung eines C_2 -Fragments aus C_{70} .

Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass es sich bei dem Isomer B um ein um 8,8 kcal·mol⁻¹ instabileres Isomer handelt als das Isomer A und das Fulleren $^{#6920}\text{C}_{68}$, das mit 68 Kohlenstoffatomen das thermodynamisch stabilste Isomer überhaupt ist. Aus Abbildung 66 wird ersichtlich, dass das $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ von den drei isolierten C₆₈ Isomeren am Häufigsten im Fullerenruß vorliegt. Eine genauere Betrachtung der Reaktionsenthalpien, die bei der Chlorierung der Fullerene freigesetzt wird, macht dies deutlich, siehe Abbildung 75. Die bereits aus dem Fullerenruß isolierten non-IPR Fullerene ($^{#271}\text{C}_{50}$ [39, 125], $^{#916}\text{C}_{56}$ [126, 127], $^{#11188}\text{C}_{72}$ [131, 129]), ergeben eine berechnete Reaktionsenthalpie, die sich im Bereich von 40-50 kcal·mol⁻¹ bewegt. Diese Reaktionsenthalpie ist mit der Reaktionsenthalpie, die bei der Addition von Cl₂ an Ethylen frei wird, vergleichbar. An diese Fullerene sind die Chloratome fest gebunden und lassen sich schwerfälliger von dem Fullerenkäfig abspalten.

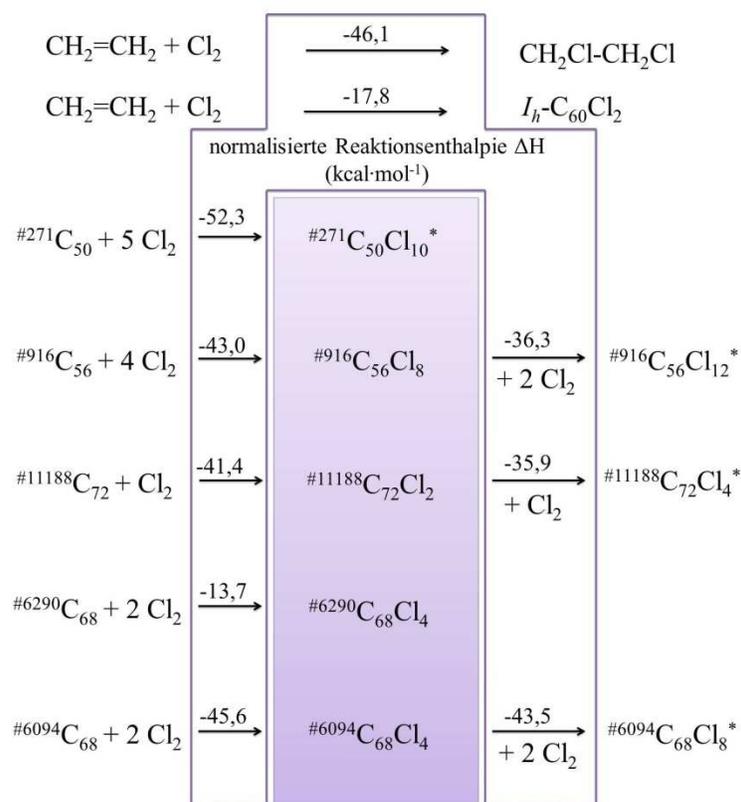


Abbildung 75: Die freigesetzte Reaktionsenthalpie bei der Chlorierung der einzelnen Fullerene. Die mit (*) gekennzeichneten Fullerene konnten bereits als Kristalle isoliert werden. Die DFT-Berechnungen erfolgten über Gaussian 2003 mit dem Basisset B3LYP 6-311G.

Die Addition von Chlor an ein beliebiges Fulleren geht immer in Schritten von jeweils 2 Chloratomen vorstatten, wobei bei der Chlorierung von C_{60} eine Reaktionsenthalpie von $-17,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ entsteht. Die angelagerten Chloratome lassen sich problemlos wieder von C_{60} abspalten, wie in Abschnitt 11.5 beschrieben wird. Bereits beim Erhitzen eines chlorierten C_{60} auf Temperaturen oberhalb $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [87] verliert es seine Chloratome. [122, 88] Das C_{60} liegt im Fullerenruß zum Großteil in reiner Form vor. Obwohl es noch keinen Hinweis darauf gibt, dass überhaupt ein chloriertes C_{60} entsteht, wird angenommen, dass die Chlorierung im Reaktor bei Temperaturen weit über 200°C abläuft. Die bisher isolierten Fullerene zeigten alle eine deutlich höhere Reaktionsenthalpie, als die, die bei der Chlorierung im Hochfrequenzofen freigesetzt wurde. Dies hat zur Folge, dass die Chloratome deutlich fester an die Käfige gebunden sind und sich bei hohen Temperaturen nur schwer abspalten lassen.

Auf Grund dieser Tatsache kann vermutet werden, dass bei der Verdampfung im Hochfrequenzofen das $^{#6290}\text{C}_{68}$ lediglich zu einem kleinen Teil gebildet wird oder nicht chloriert wird. Das Fulleren wird durch die hohe Spannung aufgrund der im Käfig vorhandenen Fünfringe polymerisiert. [103] Somit ist das $^{#6290}\text{C}_{68}$ anschließend im Fullerenruß in wesentlich geringerem Anteil enthalten, als das hier vorgestellte $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$.

9. Isolierung des noch verborgenen C₇₄

Neben den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Käfigverbindungen gelang es, einige noch unbekannte Fullerene zu isolieren. Diese Fullerene kristallisierten auch im Zuge diverser Versuche zum Kristallwachstum nicht und eine Strukturbestimmung mittels der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse war nicht möglich. Die genaue Struktur der Käfige blieb verborgen. In den folgenden beiden Kapiteln werden die Trennungen und MS-Messungen zweier dieser Fullerene vorgestellt, die in einem beträchtlichen Anteil im chlorierten Fullerenruß enthalten sind.

9.1. Trennung des roten C₇₄ mittels HPLC

Das hier abgebildete Chromatogramm ist bereits in Kapitel 8.1 illustriert und zeigt die Trennung zwischen den drei vorgestellten C₆₈ Halogeniden und dem strukturell noch unbekanntem C₇₄ Derivat. Die Trennung erfolgte über zwei in Reihe angeordnete analytische 5 PYE-Säulen, welche in die analytische HPLC-Apparatur eingebaut waren. Das Laufmittel bestand aus 100% Dichlormethan. Bereits nach diesem Separierungsschritt lag das Fulleren in einer hohen Reinheit vor, siehe Abbildung 76.

Die bisherigen Versuche zur Kristallisation der non-IPR Fullerene ergaben, dass eine gründliche HPLC Trennung notwendig ist, um von der neu isolierten Verbindung einen Kristall zu generieren. Deshalb wurde die Reinheit des Fulleren noch einmal überprüft. Dies erfolgte über eine Injektion in die Recycling-Apparatur mit einer Buckyprep-Säule und einem Laufmittel aus Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1, siehe Abbildung 77. Das Fulleren blieb über eine Verweildauer von 9 chromatographischen Zyklen in dem System und konnte anschließend in äußerst reiner Form isoliert werden. Die Kristallisationsversuche erfolgten dabei durch das Verdampfen der gereinigten Fullerene aus verschiedenen Lösungsmitteln, der Chlorierung der Fullerene in Gegenwart von ICl sowie der Kokristallisation mit Ni(OEP). Alle durchgeführten Versuche blieben erfolglos.

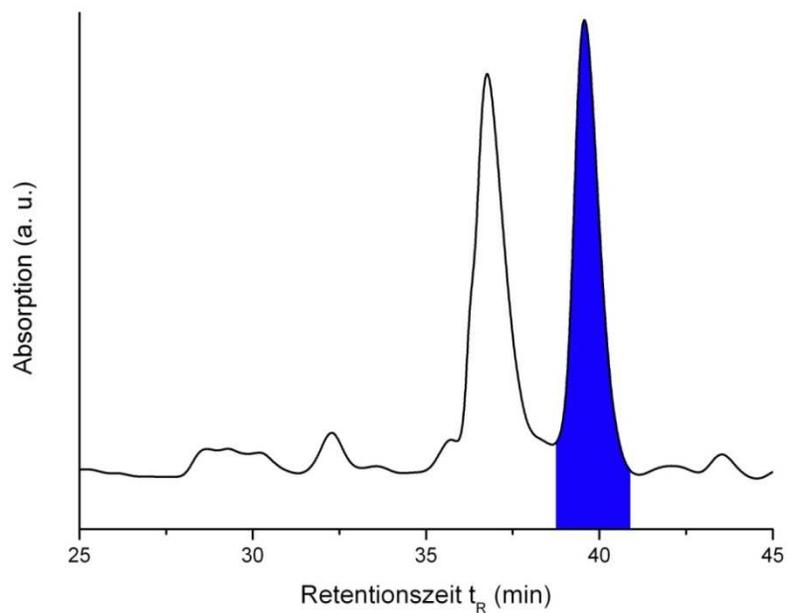


Abbildung 76: Chromatographische Trennung zwischen den drei C₆₈ Fullerenisomeren und dem C₇₄ Fullerenderivat (blau).

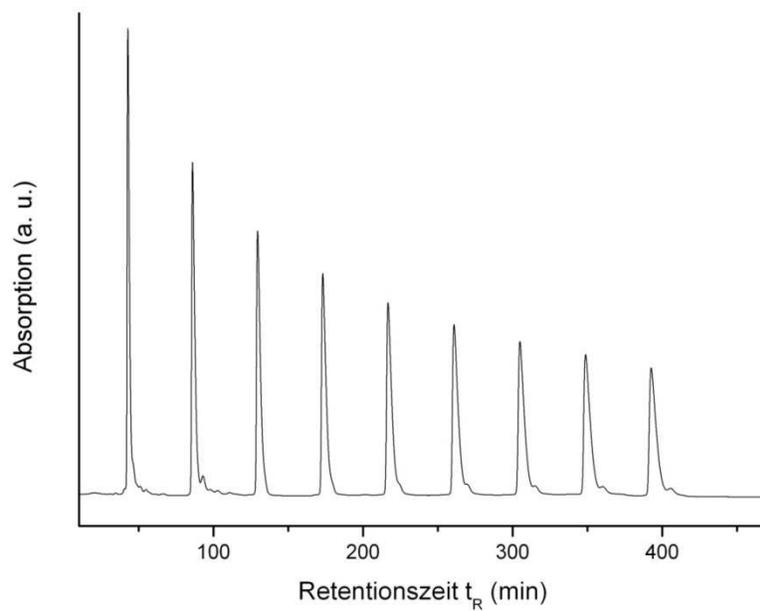


Abbildung 77: Reinigung des C₇₄-Chlorids über die Recycling-HPLC mit der stationären Phase Buckyprep und Toluol : Hexan im Verhältnis 4:1 als mobile Phase.

Ein besonderes, charakteristisches Merkmal des neuen Fullerenes stellte seine markante rote Farbe dar, siehe Abbildung 78. Alle Fullerene, die in reiner Form isoliert wurden, zeigen eine kennzeichnende, intensive Farbe. [71] Dieses Phänomen ist bereits von dem gut charakterisierten Fullerenen C₆₀, das in Lösung violett ist und C₇₀, das eine weinrote Färbung aufweist, bekannt. Auch bei dem, in derselben Fraktion eluierenden, neu charakterisierten ^{#6094}C₆₈Cl₈ zeigte sich eine spezifische grüne Farbe. Nach einem Zeitraum von etwa acht Wochen zersetzte sich das C₇₄ Derivat, wobei auch dessen rötliche Farbe verloren ging.



Abbildung 78: Charakteristische Farben der reinen Fullerene. (links) Die intensive rote Farbe des C₇₄ Halogenid, (rechts) grünliches Aussehen des in der vorherigen Fraktion vorliegenden ^{#9064}C₆₈Cl₈.

9.2. Strukturelle Analyse zum C₇₄ Derivat

Das charakteristische UV-Vis-Spektrum des C₇₄ Derivates, siehe Abbildung 79, aufgenommen in Dichlormethan, hat die lokalen Absorptionsbanden bei den Wellenlängen: 241, 267, 271, 289, 359, 391, 410, 458, 489, 534 und 577 nm. Den Nachweis, dass das neu isolierte Fulleren aus 74 Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, liefert die MS-Spektroskopie, Abbildung 80. Das gemessene MS-Spektrum des ursprünglichen Fullerenes stimmt eindeutig mit der theoretisch berechneten ¹²C/¹³C-Isotopenverteilung für das unsubstituierte C₇₄ Fulleren überein. Analog zu den bisher diskutierten chlorierten Fullerenen eliminieren beim Beschuss mit dem Laser im MS die einzelnen Chloratome. [104 - 108] Deshalb können keine Angaben darüber erbracht werden, wie viele Chloratome an den Kohlenstoffkäfig addiert sind.

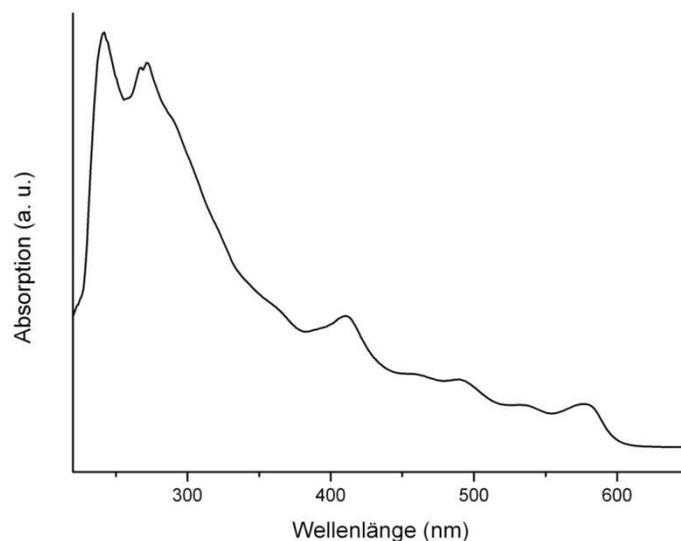


Abbildung 79: Das charakteristische UV-Vis-Spektrum des erstmals isolierten C₇₄ Derivats, aufgenommen in Dichlormethan.

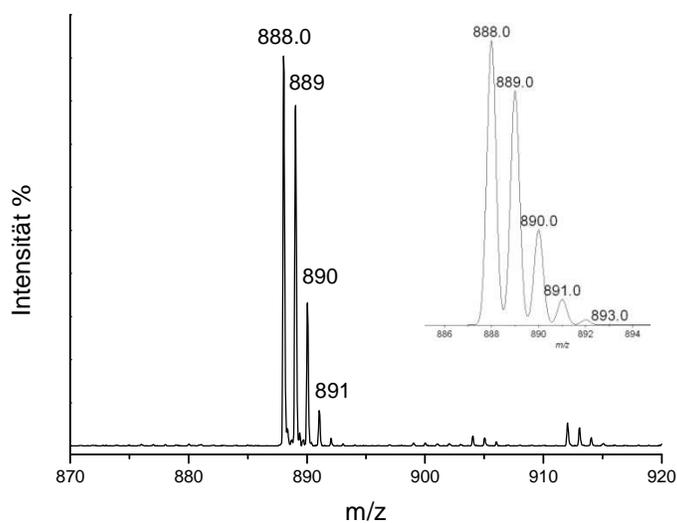


Abbildung 80: Das MS-Spektrum zeigt, dass es sich bei der frisch getrennten Substanz um ein C₇₄ Derivat handelt, da es eindeutig mit der theoretisch berechneten ¹²C/¹³C-Isotopenverteilung für ein unsubstituiertes C₇₄ Fulleren übereinstimmt (oben rechts).

10. Isolierung eines neuen non-IPR C₆₀

Das bedeutendste aller Fullereene ist das I_h -Buckminsterfulleren C₆₀. [8] Die Verteilung der Fünf- und Sechsringe folgt einer besonders günstigen Anordnung der Kohlenstoffatome, in der alle Fünfringe vollständig von Sechsringen umgeben sind. [7] Eine Position, an der drei Sechsringe direkt aneinander gebunden sind und damit – wie es bei höheren Fullerenen der Fall ist – eine abgeflachte Stelle im Fulleren erzeugen, existiert nicht. Dank seiner Stabilität bildet sich C₆₀ beim Verdampfen von Graphit im Hochfrequenzofen zu einem Anteil von 80 %, während das nächst häufigste, Rugbyball-förmige Fulleren C₇₀ nur noch mit einer Ausbeute von etwa 15 % im Ruß vorliegt. [46] Durch sein hohes Vorkommen im Fullerenruß und seiner einfachen Reinigung mittels HPLC stellt ist C₆₀ von allen Fullerenen das Besterforschte. Der Spiralalgorithmus zeigt, dass es nur eines aus 1812 möglichen Isomeren ist, das aus 60 Kohlenstoffatomen aufgebaut werden kann. [7] Alle übrigen Isomere enthalten mindestens zwei fusionierte Fünfringe. Berechnungen zur Stabilität der einzelnen Isomere geben Hinweise darauf, dass neben dem I_h -C₆₀ weitere C₆₀ Isomere während der Verdampfung von Graphit im Reaktor entstehen können. [137]

Bis heute war es möglich, zwei Derivate dieser symmetriebrechenden C₆₀ Moleküle, die Derivate ^{#1809}C₆₀Cl₈ und ^{#1804}C₆₀Cl₁₂, zu isolieren. [128] Ihren genauen Aufbau brachte die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse hervor. Die beiden Isomere enthalten jeweils eine Verknüpfung zweier Fünfringe im Kohlenstoffkäfig. Es zeigte sich, dass die Isomere anhand einer oder zwei Stone-Wales-Umlagerung in ein chloriertes Derivat des herkömmlichen ^{#1812}C₆₀ überführbar werden können.

Während der Untersuchungen in der hier vorliegenden Arbeit gelang es, ein weiteres chloriertes non-IPR C₆₀ Derivat zu isolieren, es war aber nicht möglich, einen Einkristall davon zu züchten. Bei dem Verdampfen von Graphit in der Gegenwart von CCl₄, siehe Abschnitt 2.3.4, entstand das non-IPR C₆₀ Derivat mit einer beträchtlichen Ausbeute.

10.1. Trennung des non-IPR C₆₀Cl_x

Das neu isolierte Fulleren eluierte mit einer Retentionszeit zwischen C₆₀ und C₇₀. Die Retentionszeit wich nicht wesentlich von der des C₆₀ Fulleren ab, daher kann angenommen werden, dass sich an dieses Fulleren nur wenige Chloratome angelagert haben. Die

Retentionszeit, des C₆₀Cl₂, siehe Kapitel 11.7, ist am ehesten mit dem des hier untersuchten non-IPR C₆₀ vergleichbar. Dies lässt auf eine Position im Käfig schließen, an der zwei Fünfringe miteinander verknüpft sind. Zur Stabilisierung weiterer verbundener Fünfringe sind zusätzliche Chloratome nötig, da jeder fusionierte Fünfring eine Schwachstelle im Käfig darstellt.

Die Trennung erfolgte über eine analytische Buckyprep-Säule mit Toluol als Laufmittel, siehe Abbildung 81. Anschließend wurde die gesammelte Fraktion erneut in die HPLC-Apparatur injiziert und durch die Änderung des Laufmittels die Reinheit überprüft. Durch die Beimischung von Hexan zum Laufmittel gelang es, die Verweilzeit des non-IPR C₆₀ in der Säule zu erhöhen und damit die Trennung zu verbessern, siehe Abbildung 82.

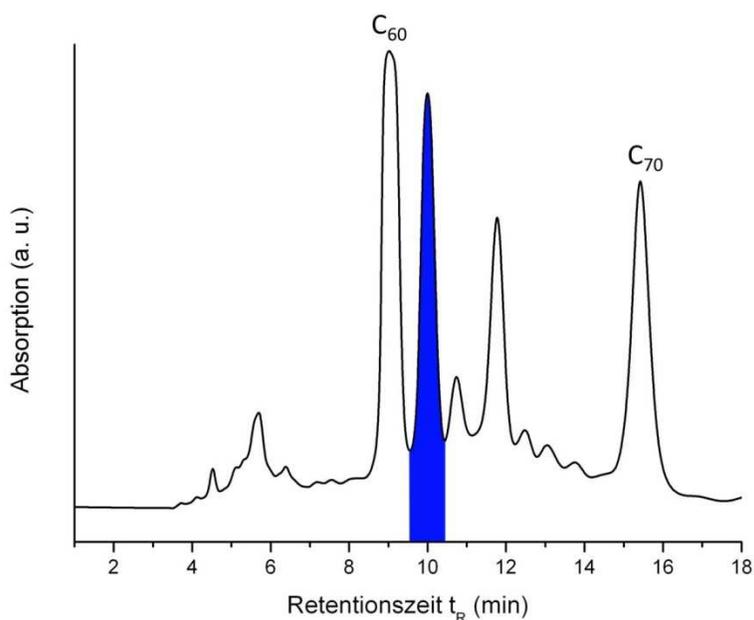


Abbildung 81: Das Chromatogramm der Trennung des non-IPR C₆₀ (blau). Es befindet sich zwischen den beiden Fullerenen C₆₀ und C₇₀.

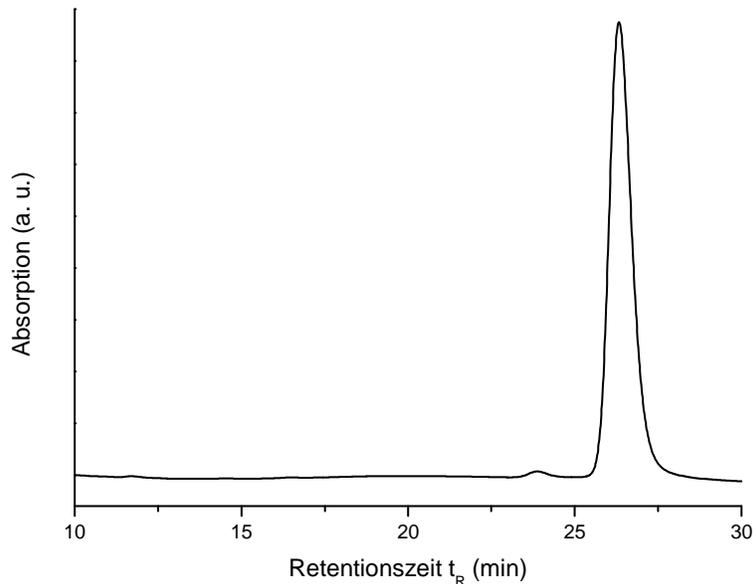


Abbildung 82: Das HPLC-Chromatogramm des frisch abgetrennte non-IPR C₆₀. Um die Reinheit des Fullerenes zu überprüfen, wurden zum Toluol 40 % Hexan beigemischt.

10.2. Strukturelle Analysen des non-IPR C₆₀

Der UV-Vis Detektor der analytischen HPLC zeichnete das UV-Vis-Spektrum des non-IPR C₆₀ auf, das in Abbildung 83 gezeigt ist. Es weist keinerlei Übereinstimmung mit den bisher isolierten ^{#1809}C₆₀Cl₈ und ^{#1804}C₆₀Cl₁₂ auf. Die charakteristischen Banden liegen bei den Wellenlängen 287, 302, 357, 370, 436, 487 und 504 nm. Die MS-Messung zeigt, dass das neu getrennte Fulleren die Masse von 720,3 m/z besitzt. Dies stimmt mit der theoretisch berechneten ¹²C/¹³C-Isotopenverteilung der C₆₀ Fullerene überein, siehe Abbildung 84. Die einzelnen Chloratome sind, analog zu den übrigen MS-Messungen chlorierter Fullerene, am Detektor leider nicht sichtbar. [104 - 108]

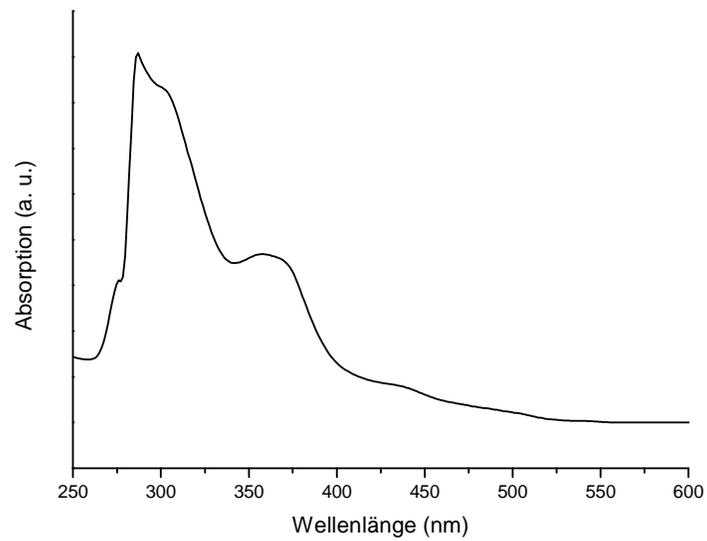


Abbildung 83: Das UV-Vis-Spektrum des non-IPR C_{60} , aufgenommen in einem Laufmittel mit der Zusammensetzung von Toluol und Hexan im Verhältnis 3:2.

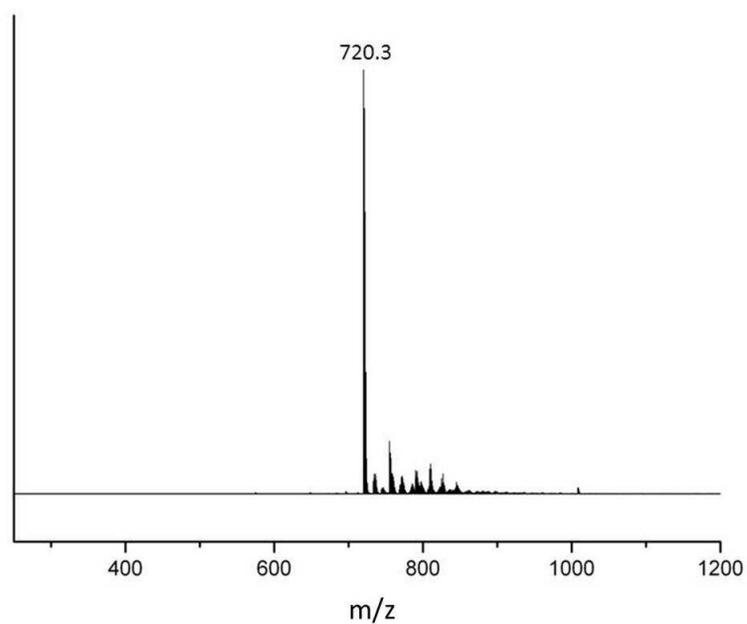


Abbildung 84: MS-Messung des isolierten non-IPR C_{60} . Es zeigt das nahezu reine Fulleren C_{60} .

10.3. Ausblick

Während der Untersuchungen zu der hier vorliegenden Arbeit war es nicht möglich, einen Einblick in die Struktur des neu isolierten C₆₀ Derivates zu erhalten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um ein chloriertes Derivat von ^{#1812}C₆₀ handelt.

11. Ein unerwartetes Chlorierungsmuster an $C_{60}Cl_8$

Bis zum heutigen Tag ist es noch nicht gelungen, non-IPR Fullerene zu charakterisieren, die ohne *endo*- oder *exohedrale* Stabilisierung bei Normalbedingungen existieren. Aus diesem Grund stellt sich die Frage, ob sich unsubstituierte non-IPR Fullerene ohne jegliche Stabilisierung sofort zersetzen beziehungsweise polymerisieren, [103] oder ob sie über einige Zeit unter Normalbedingungen stabil sind. Dies führt zu einer Versuchsreihe, in der die stabilisierenden Chloratome eines *exohedralen* non-IPR Fulleren entfernt werden sollten. Der am besten für diese Experimente geeignete Käfig, scheint das Fullerene $^{#11188}C_{72}Cl_4$ zu sein. [131] Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass es sich bei diesem Isomer um die thermodynamisch stabilste Spezies der Fullerenfamilie handelt. Dieses Isomer ist sogar stabiler, als das IPR Molekül dieser Fullerenfamilie, das D_{6d} - $^{#11190}C_{72}$. [94 - 96]

Die Trennung der chlorierten non-IPR Fullerene stellt ein mühsames und zeitaufwendiges Unterfangen dar. Aus diesem Anlass erfolgten die ersten Experimente zur Eliminierung der Chloratome eines Fulleren an einem chlorierten C_{60} Molekül. Das reine C_{60} ist kommerziell erhältlich und lässt sich durch einfache Syntheseschritte gezielt chlorieren. Für die Chlorierung kam die weit verbreitete Variante der Chlorierung mit ICl zum Einsatz, die sogenannte „sieben Minuten Synthese“. [104]

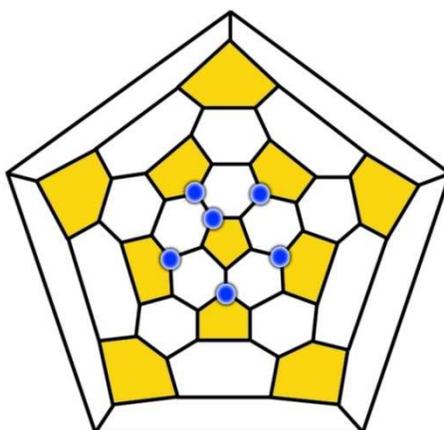


Abbildung 85: Schlegeldiagramm des „skew-pentagonal-pyramidal“ oder „Windschief-Fünfeckig-Pyramidal“ (SPP) $C_{60}Cl_6$. Die zum SPP Chlorierungsmuster gehörenden Chloratome sind in dieser Arbeit für eine bessere Übersicht in blau gekennzeichnet.

Unter Verwendung der „Sieben Minuten Synthese“ bildet sich mit einer Ausbeute von bis zu 95 % das 1,6,9,12,15,18-C₆₀Cl₆, das in der Literatur unter dem Namen „skew-pentagonal-pyramidal“ oder „Windschief-Fünfeckig-Pyramidal“ (SPP) C₆₀Cl₆ bekannt ist, siehe Abbildung 85. [104, 105]. Durch eine längere Reaktionszeit, eine höhere Konzentration des Chlorierungsmittels oder der Verwendung eines anderen Lösungsmittels entstehen neben dem SSP-C₆₀Cl₆ Fulleren eine große Anzahl neuer Fullerene, an die weitere Chloratome addiert sind. [138] Diese liegen meist in einer Mischung aus vielen verschiedenen, chlorierten Derivaten vor, die über chromatographische Methoden schwer voneinander isolierbar und deshalb kaum näher charakterisierbar sind. Genauere Untersuchungen des Produktes dieser Chlorierung von C₆₀ ergaben, dass es sich hierbei um eine Mischung unterschiedlicher, chlorierter Derivate handelt:



Bei der Durchführung der „sieben Minuten Synthese“ unter Verwendung des Lösungsmittels *o*-Dichlorbenzol entstand eine Mischung aus vielen verschiedenen Isomeren. Aus dieser Mischung ließ sich in einem einzelnen chromatographischen Schritt, unter der Verwendung der präparativen HPLC mit einer Buckyprep-Säule und Toluol als mobile Phase, eines der Isomere in reiner Form abtrennen. Die MS-Spektroskopie brachte zum Vorschein, dass es sich bei diesem Fullerenderivat um ein C₆₀ handelt, an das acht Chloratome substituiert sind. Das neu erhaltene C₆₀Cl₈ ist leicht zugänglich und kann einfach in großer Menge erhalten werden. Aus diesem Grund wurden die Versuche zur Dechlorierung an diesem Isomer durchgeführt.

11.1. Syntheseweg der Verbindung C₆₀Cl₈

Die Synthese des neuen C₆₀Cl₈ erfolgte in einer Apparatur mit zwei getrennten Rundkolben, die über ein Glasrohr miteinander verbunden sind. An das Glasrohr ist ein Hahn angebracht, der eine Verbindungsstelle zur Schlenk Linie darstellt. Der Beginn der Synthese stellte das Einfüllen von Argon in die Reaktionsapparatur dar. Anschließend wurden 0,25 g reines C₆₀ (MER, USA, 99,9 %) eingewogen und in 15 ml *o*-Dichlorbenzol (Thermo Fisher Scientific, Analytical reagent grade) gelöst. Nach der Zugabe von 1,7 g ICl (VWR, Deutschland) zu dieser Lösung wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Minuten gerührt. Daraufhin folgte das Einfrieren und Evakuieren der Lösung. Nach dem Auftauen der Substanz wurde das Lösungsmittel in einen zweiten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten, Kolben über einen Zeitraum von 3 Stunden kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit 15 ml Dichlormethan

nachgewaschen und anschließend im Vakuum durch weitere Kondensationen in den zweiten, angeschlossenen Kolben wieder entfernt.

11.2. Trennung der neuen Verbindung

Im Reaktionsprodukt, das nach Abschnitt 11.1 hergestellt wurde, sind viele chlorierte Derivate enthalten, die unzählige Chlorierungsmuster aufweisen und mit einer unterschiedlichen Anzahl an Chloratomen ausgestattet sind. Um weitere Experimente mit dem chlorierten C_{60} durchführen zu können, wurde eines der neu entstandenen Reaktionsprodukte mittels HPLC gereinigt. Dazu wurde das Gemisch in Toluol gelöst und über eine präparative Buckyprep-Säule getrennt. Die Flussrate betrug hierbei $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Das neue $C_{60}Cl_8$ konnte dabei in einem einzigen Reinigungsschritt in reiner Form erhalten werden, siehe Abbildung 86.

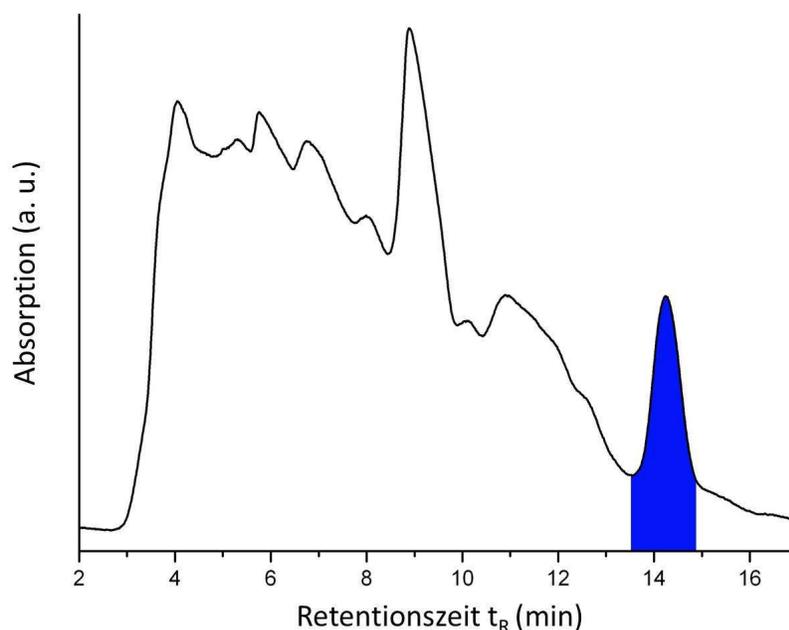


Abbildung 86: Das Chromatogramm der Abtrennung des reinen $2,5,10,15,18,24,27-C_{60}Cl_8$ aus einem Gemisch verschiedener chlorierter Fullerene und dem überschüssigen Jodchlorid in einem einzelnen Schritt.

11.3. Massenspektrometrie

Die MALDI-MS Messung zeigte die chlorierten Spezies $C_{60}Cl_{11}^-$, $C_{60}Cl_9^-$, $C_{60}Cl_7^-$ sowie das Derivat $C_{60}Cl_5^-$, siehe Abbildung 87. Anhand einer speziellen Methode war es möglich, die einzelnen Chloratome sichtbar zu machen. [104] Bei dieser Methode wurde das Fulleren mit dem

Matrixmolekül DCTB in Toluol im Verhältnis 100:1 gemischt, auf dem MS-Probenhalter aufgetragen und das überschüssige Toluol sofort mit einem Fön verdampft. Dabei bildete das DCTB einen kristallinen Film, welcher die Fullerene besser vor dem auftreffenden Laserstrahl schützte. Das MS detektierte die Derivate $C_{60}Cl_{11}^-$, $C_{60}Cl_9^-$, $C_{60}Cl_7^-$ und $C_{60}Cl_5^-$. Dies ist ein Anzeichen der Umlagerung und des Verlusts der Chloratome, die unter der Einwirkung des Laserstrahls ablaufen. [105] Dieser Verlust und die Anlagerung der freien Chloratome an ein weiteres Fulleren ist ein bekanntes Phänomen für chlorierte Fullerene, die unter der Verwendung der Matrix DCTB gemessen werden. Die MALDI-MS Messung ist aus diesem Grund keine geeignete Methode zur Bestimmung der chlorierten Fullerene.

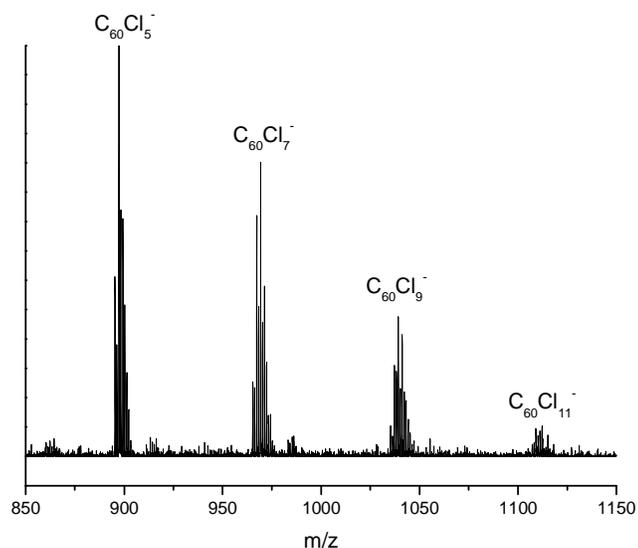


Abbildung 87: MALDI-MS Messung des reinen Fulleren $C_{60}Cl_8$ unter der Verwendung der Matrix DCTB.

11.4. Strukturelle Analyse

11.4.1. Aufnahme des UV-Vis-Spektrum

Eine Injektion des isolierten Fulleren brachte das UV-Vis-Spektrum des isolierten C_{60} Derivates zum Vorschein. Das Spektrum $C_{60}Cl_8$ zeigt die lokalen Absorptionsbanden, die in Abbildung 88 eingezeichnet sind. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte in einer Lösungsmittelmischung aus Toluol und Hexan im Verhältnis 7 : 3 in der analytischen HPLC. Durch die Beimischung von Hexan zur mobilen Phase erhöht sich die Retentionszeit der einzelnen Derivate und die

Trennung wird verbessert. Diese Messung verdeutlichte, dass bereits nach der ersten Trennung mittels der präparativen HPLC das Fullenderivat in reiner Form vorlag.

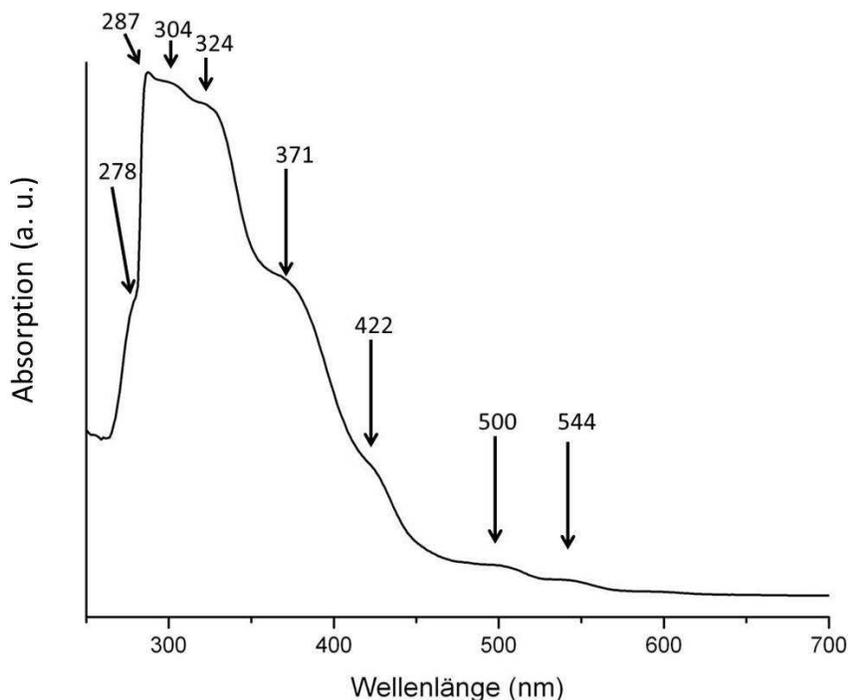


Abbildung 88: Das UV-Vis-Spektrum des erstmals isolierten $C_{60}Cl_8$.

11.4.2. Kristallographische Strukturbestimmung von $C_{60}Cl_8$ -Sol

Rotbraune Kristalle von 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ wuchsen bei der langsamen Verdampfung der reinen Fullerenlösung aus Toluol und Hexan. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt die genaue Anordnung der substituierten Chloratome, siehe Anhang 16.6. Die Kohlenstoffatome des Fullerenes liegen gut geordnet im Kristall vor, während die Lösungsmittelmoleküle ungeordnet in tunnelähnlichen Lücken platziert sind. Die chlorierten Fullerene werden durch die Lösungsmittelmoleküle nicht beeinflusst. Deshalb ist trotz des hohen R -Wertes des Kristalls die Bestimmung der Position der einzelnen Kohlenstoffatome im C_{60} ohne die Verwendung von Restriktionen unabhängig der Verfeinerungen möglich. Die einzelnen Chloratome sind in zwei identischen, parallelen Reihen an das Fulleren addiert, wobei jede dieser beiden Reihen vier Chloratome beinhaltet. Diese Anordnung ergibt die Symmetrie C_{2v} , die in Abbildung 89 gezeigt ist.

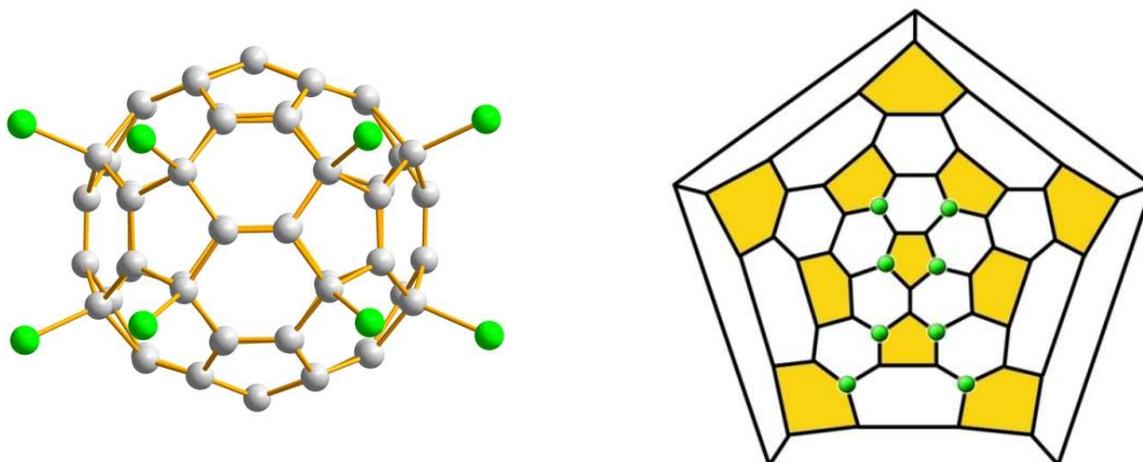


Abbildung 89: (links) Struktur des C_{2v} - $C_{60}Cl_8$. (rechts) Schlegeldiagramm des neu isolierten $C_{60}Cl_8$.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/n$. Zwischen den einzelnen Fullerenen treten in der (010) Ebene jeweils sechs verkürzte $Cl \cdots Cl$ Kontakte (3,28 bis 3,40 Å) auf, in der (101) Ebene beträgt der Abstand der $Cl \cdots Cl$ Kontakte 3,4 Å, siehe Abbildung 90. Diese Abstände sind 0,32 Å kürzer als die Summe der Van-der-Waals Radien zweier Chloratome (3,60 Å). Das Phänomen zeigt sich in vielen Fullerenkristallen und gibt Anlass zur Annahme, dass es sich bei den C-Cl Bindungen um eine polarisierte Bindung handelt. [75] Jedes der $C_{60}Cl_8$ Moleküle bildet zwei dieser verkürzten Abstände zu dem nächsten Molekül der benachbarten Fullerenkette aus, wodurch ein 2D Netzwerk in der (010) Ebene entsteht. Die daraus resultierenden Schichten sind in einer AA Stapelfolge angeordnet, die sich zu den tunnelförmigen Lücken entlang der (101) Ebene entwickeln.

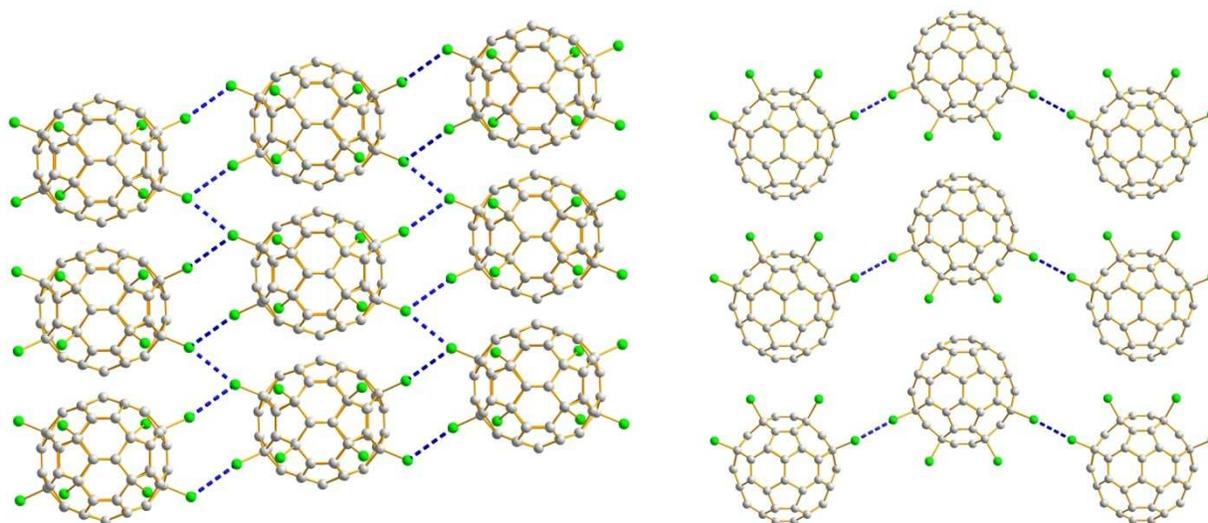


Abbildung 90: (rechts) Sicht auf die (010) Ebene, mit den sechs verkürzten Cl...Cl Kontakten. (links) Sicht auf die (101) Ebene in der Kristallstruktur des 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. Zwischen den Ketten bilden sich jeweils vier verkürzte Cl...Cl Kontakte aus. Die verkürzten Cl...Cl Kontakte sind blau eingezeichnet.

11.5. Die Besonderheiten des Chlorierungsmusters

In der ersten Veröffentlichung über halogenierte Fullerenkristalle stellten Brikett et al. 1992 die beiden Kristalle 1,6,9,12,15,18- $C_{60}Br_6$ und 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Br_8$ vor. [139] Die Nummerierung der Kohlenstoffatome folgt der IUPAC-Nomenklatur, siehe Abbildung 91. [140, 141] Das 1,6,9,12,15,18- $C_{60}Br_6$ beinhaltet dasselbe Derivatisierungsmuster wie das des SPP- $C_{60}Cl_6$, das während der „Sieben-Minuten-Synthese“ entsteht. [104] Das 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Br_8$ weist das identische Halogenierungsmuster auf, wie das hier erstmals charakterisierte 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. [139] Nachfolgende DFT-Berechnungen ergaben, dass es sich bei dem 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Br_8$ um eine metastabile Form handelt, das sich wegen der ungünstigen Anordnung der Bromatome nicht bilden sollte. [142] In den folgenden Jahren erschienen jedoch weitere Veröffentlichungen, die das 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Br_8$ beschrieben. [143, 144] Die Kristallisation erfolgte aus verschiedenen Lösungsmitteln, bei denen die Lösungsmittelmoleküle immer ungeordnet in das Kristallgitter eingebettet sind. Bei dem Versuch, $C_{60}Br_8$ aus einer Mischung zwischen $TiCl_4$ und Brom herzustellen, entstand ein Kristall, an dem die acht Halogenatome im selben Muster substituiert sind. [145, 146] Das Muster ist aus einer Mischung von jeweils vier Chlor- und Bromatomen aufgebaut. Die beiden Halogene sind auf den acht Lagen statistisch verteilt.

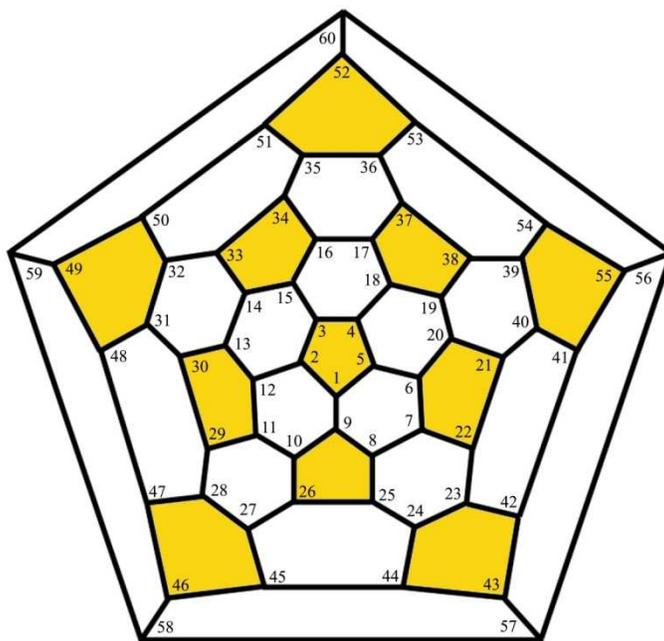


Abbildung 91: Schlegeldiagramm von C_{60} , es enthält die Nummerierung der einzelnen Kohlenstoffatome nach der IUPAC-Nomenklatur.

Bei der „Sieben-Minuten-Synthese“ entsteht nahezu reines $SSP-C_{60}Cl_6$ neben lediglich minimalen Mengen an zusätzlichen chlorierten Derivaten. Daraus entstand die Theorie, dass sich die in der Reaktionslösung verbliebenen Chloratome an das entstandene $SSP-C_{60}Cl_6$ anlagern. [105, 138] Diese Theorie verfestigte sich, als Troyanov et. al. im Jahr 2010 das $14,28,29,31,SSP-C_{60}Cl_{10}$ vorstellte, an das neben dem herkömmlichen SSP-Muster vier weitere Chloratome angelagert sind. Das $14,28,29,31,SSP-C_{60}Cl_{10}$ konnte bereits aus einer Mischung chlorierter Fullerene, die bei einer Variante der „Sieben-Minuten-Synthese“ entstand, isoliert werden. Bei dieser Variante nahm die Reaktionszeit von sieben auf fünfzehn Minuten zu. Studien, basierend auf der Erhöhung der Reaktionszeit oder unter dem Einsatz einer größeren Menge an ICl zeigten, dass sich in der Reaktionsmischung ebenfalls ein $C_{60}Cl_8$ Fulleren befand. Den Beweis lieferten MS-Messungen, wobei das genaue Chlorierungsmuster verborgen blieb. Um eine Vorhersage über die Anordnung der einzelnen Chloratome am $C_{60}Cl_8$ zu treffen, wurden viele quantenchemische Berechnungen auf diesem Gebiet durchgeführt. Diese Berechnungen ergaben, dass ausgehend von dem $SPP-C_{60}Cl_6$ das $14,31-SPP-C_{60}Cl_8$ das stabilste Isomer sein sollte. [105, 138] Es gibt jedoch thermodynamisch stabilere Derivate von $C_{60}Cl_8$, die allerdings nicht auf dem $SPP-C_{60}Cl_6$ basieren. Ein Vergleich der UV-Vis-Spektren des $C_{60}Cl_8$ der „Sieben-Minuten-

Synthese“ und des neu vorgestellten 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ zeigen, dass es sich um dasselbe Molekül handelt, siehe Abbildung 92.

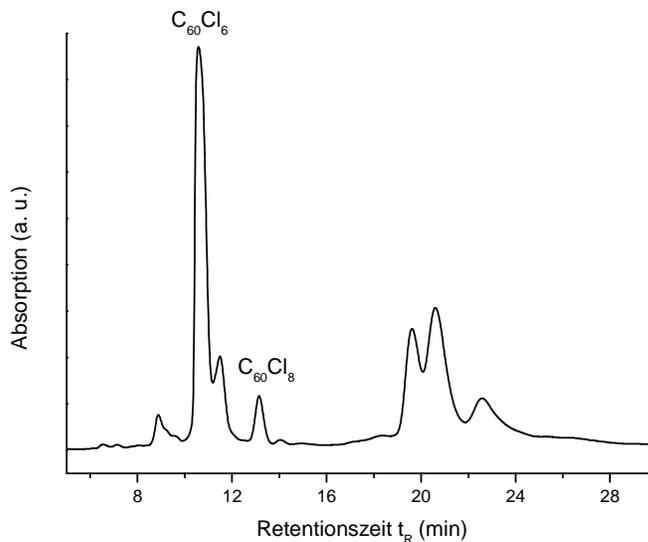


Abbildung 92: Bei der Reaktion zwischen C_{60} und ICl über einen Zeitraum von 3 Stunden und dem anschließenden abfiltrieren des Produktes, entsteht parallel zu dem SPP- $C_{60}Cl_6$ das erstmalig charakterisierte 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$.

Isolierte Derivate von $C_{60}(CF_3)$ wurden aufgrund ihrer thermodynamisch günstigeren Situation zur Berechnung mit herangezogen. [142] Die Berechnungen basieren auf den chlorierten Mustern dieser begünstigten Derivate, von denen eines das stabilste Isomer dieser Art darstellt und ein weiteres nur um $17,76 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch höher liegt, siehe Tabelle 7,8 und Abbildung 93. Im Gegenzug dazu ist die HOMO-LUMO-Aufspaltung der beiden stabilen Isomere geringer als die des 14,31 SPP- $C_{60}Cl_8$.

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, wurden die beiden Derivate SPP- $C_{60}Br_6$ und 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Br_8$, welche dieselben Derivatisierungsmuster wie das hier vorgestellte 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ tragen, in der ersten Veröffentlichung über halogenierte Fullerenkristalle vorgestellt. [139] Die beiden Derivate entstanden bei der Synthese zwischen C_{60} und Brom, gelöst in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Hierbei konnte beobachtet werden, dass bei der Reaktion zwischen C_{60} und Brom in Chloroform das 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Br_8$ entsteht. Die Reaktionen in den Lösungsmitteln Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff hingegen führten zu dem SPP- $C_{60}Br_6$. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei dem Chlorierungsmuster

2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ um eine einfach zu generierende Anordnung an Chloratomen handelt. Diese neuen Erkenntnisse zeigen, dass sich zwar auf diesem Reaktionsweg Isomere basierend auf SPP- $C_{60}Cl_6$ bilden können, jedoch entstehen bei der Änderung der Reaktionsbedingungen darüber hinaus viele weitere Isomere, die andere Muster mit annähernd gleicher thermodynamischer Stabilität tragen.

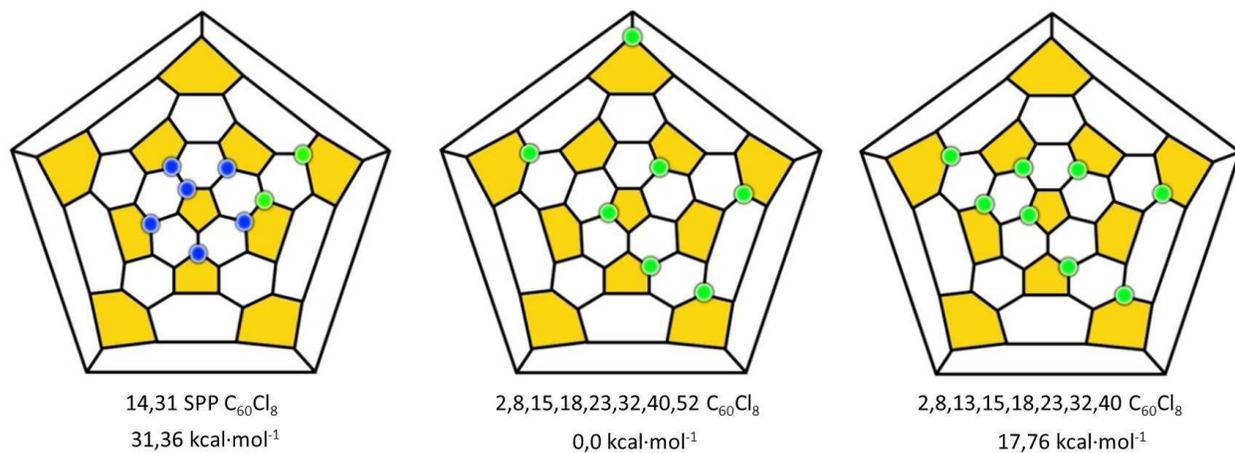


Abbildung 93: (links) Das 14,31 SPP- $C_{60}Cl_8$. Die Chloratome, die dem SPP-Muster angehören, sind in blau hervorgehoben, (mitte) das stabilste Derivatisierungsmuster, das bereits als $C_{60}(CF_3)_8$ entstand, (rechts) das zweite $C_{60}(CF_3)_8$, das ebenfalls eine energetisch günstigere Situation darstellt.

Tabelle 7: Die unterschiedlichen kalkulierten Energien der stabilsten Chlorierungsmuster an $C_{60}Cl_8$. Das neu isolierte Isomer ist hervorgehoben. Für die Berechnung wurde das Programm Turbomole mit dem Basissatz pbe-def2_TZVPP verwendet. [69]

$C_{60}Cl_8$	Differenz totale Energie [kcal·mol ⁻¹]	HOMO-LUMO Aufspaltung [eV]
2,8,15,18,23,32,40,52	0	1.242
2,8,15,18,23,40,50,60	10,34	1.185
2,8,13,15,18,23,32,40	17,76	1.326
2,5,8,10,15,18,24,27	29,85	1.412
1,6,9,12,14,15,18,31	31,36	1.568

Tabelle 8: Energien für die stabilsten C₆₀Cl₈ Isomere, berechnet in Turbomole mit dem Basissatz pbe6-311G**. [69]

<i>C₆₀Cl₈</i>	<i>Differenz totale Energie [kcal·mol⁻¹]</i>	<i>HOMO-LUMO Aufspaltung [eV]</i>
2,8,15,18,23,32,40,52	0	1.22
2,8,15,18,23,40,50,60	10,34	1.17
2,8,13,15,18,23,32,40	17,67	1.31
1,6,9,12,14,15,18,31	27,61	1.54
2,5,8,10,15,18,24,27	31,18	1.41

11.6. Schrittweise Eliminierung der Chloratome in 2,5,10,15,18,24,27-C₆₀Cl₈

Die Entfernung der einzelnen Chloratome erfolgte über verschiedene Synthesewege, wobei sich die Zugabe von Natrium zu dem in Toluol gelösten 2,5,10,15,18,24,27-C₆₀Cl₈ als das geeignetste Verfahren herausstellte. Um die Chloratome von dem Fulleren abzutrennen, wurde zu 1 ml in Toluol gelöstem Fulleren ein kleines Stück Natrium gegeben und über einen Zeitraum von zwei Tagen gerührt. Dabei konnte das reine C₆₀ zurückgewonnen werden. Nach der Reaktionszeit von einer Stunde wurde eine Probe entnommen und über die HPLC Apparatur mit einer Buckyprep-Säule und Toluol : Hexan im Verhältnis 7:3 als mobile Phase überprüft. Das Chromatogramm zeigte, dass eine schrittweise Dechlorierung erfolgte und bereits zu einem kleinen Anteil das reinen C₆₀ zurückgewonnen wurde. Die Faktoren wiesen darauf hin, dass sich jeweils zwei Chloratome simultan abspalteten. Ein genauer Nachweis, wie die Dechlorierung von statten geht, konnte leider nicht erbracht werden, da sich im MS die einzelnen Chloratome beim Beschuss mit dem Laser abspalteten oder umlagerten und damit keine eindeutigen Ergebnisse lieferten. Die einzelnen Fraktionen konnten isoliert werden und sind an Luft stabil. Es war nicht möglich, jeweils einen Einkristall aus den verschiedenen Derivaten wachsen zu lassen. Einen Anhaltspunkt darüber, wie viele Chloratome an das Fulleren addiert sind, liefern ausschließlich das HPLC Chromatogramm, siehe Abbildung 94, und die UV-Vis-Spektroskopie.

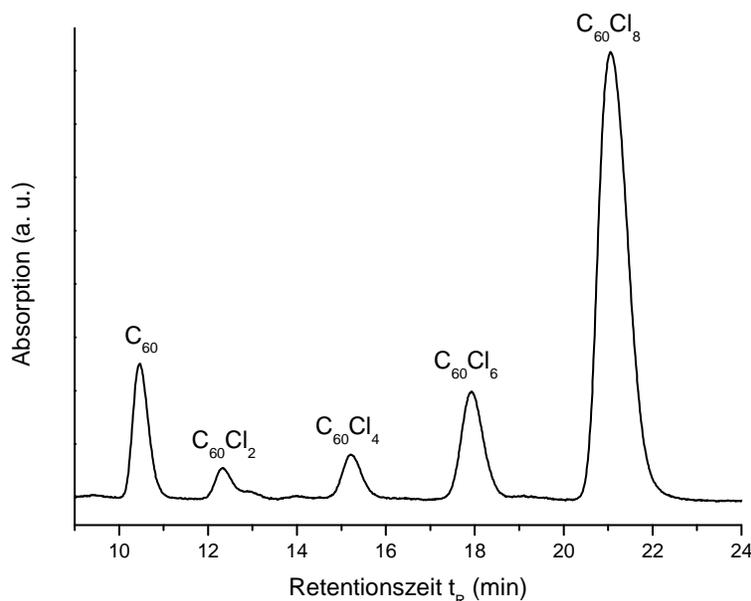


Abbildung 94: Chromatogramm der schrittweisen Eliminierung der Chloratome von 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$.

Bei chromatographischen Trennverfahren, die auf den für Fullereene geeigneten stationären Phasen basieren, siehe Abschnitt 3.3.1, weisen Fullereene mit einer geringeren Anzahl an Kohlenstoffatomen stets eine kürzere Retentionszeit auf als höhere Fullereene. Fullereene des gleichen Typs verfügen über eine nahezu identische Retentionszeit. Ein bekanntes Phänomen ist, dass substituierte Fullereene eine höhere Retentionszeit haben als unsubstituierte Fullereene. [105] Dieses Verhalten konnte bereits bei den chlorierten non-IPR Fullerenen beobachtet werden. Hier eluieren die kleineren, chlorierten non-IPR Fullereene deutlich später als die unsubstituierten IPR Fullereene, die weitere Kohlenstoffatome in den Käfig eingebaut haben. Ein geeignetes Beispiel für dieses Phänomen ist die chromatographische Trennung von $^{11188}C_{72}Cl_4$ und $C_{78}(2)$, die ebenfalls mit einer Buckyprep-Säule und Toluol : Hexan im Verhältnis 7:3 als mobile Phase getrennt wurden, siehe Abschnitt 5.2. Der Fullerenkäfig von $^{11188}C_{72}Cl_4$ beinhaltet sechs Kohlenstoffatome weniger als $C_{78}(2)$ und sollte aus diesem Grund deutlich früher am Detektor eluieren. An das $^{11188}C_{72}$ sind vier Chloratome addiert, weshalb die beiden Fullereene über eine nahezu identische Retentionszeit verfügen. Dasselbe kann auch bei der Dechlorierung von 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ beobachtet werden, denn je mehr Chloratome das C_{60} besitzt, desto später eluiert es von der Säule.

11.7. UV-Vis-Spektren der chlorierten C_{60} Zwischenstufen

Einen weiteren Anhaltspunkt auf die einzelnen Zwischenstufen bis hin zum reinen C_{60} zeigen die folgenden UV-Vis-Spektren, siehe Abbildung 95. In den Spektren offenbaren sich die einzelnen Zwischenschritte, die nach der Dechlorierung von 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ am Detektor aufgenommen wurden. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass ausgehend von dem I_h-C_{60} sich die UV-Vis-Spektren mit jeder Anlagerung einzelner Chloratome dem UV-Vis-Spektrum des 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ anpassen. Mit jedem addierten Chlorpaar nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei der Wellenlänge von 334 nm ab, während sich die charakteristische Bande bei 422 nm hin zu einem Maximum im Falle des 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ entwickelt. Die UV-Vis-Spektren wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Hexan in einem Verhältnis 4:1 aufgenommen.

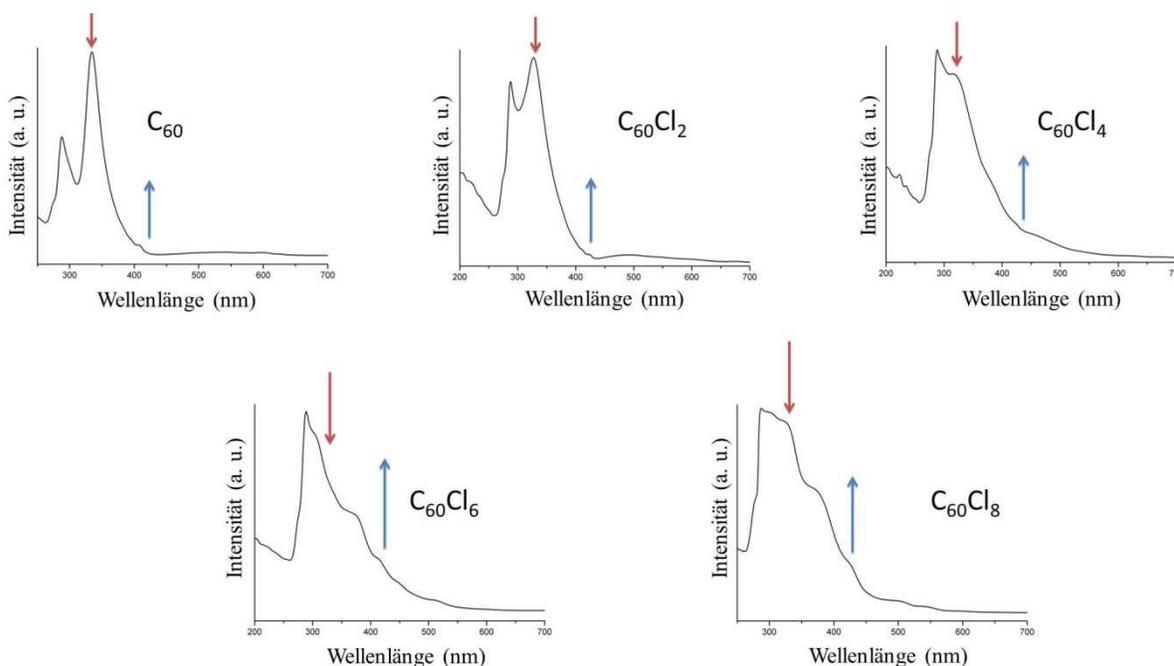


Abbildung 95: Die UV-Vis-Spektren der einzelnen Zwischenstufen ausgehend von C_{60} bis zum 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. Die UV-Vis-Spektren gleichen sich mit dem Verlust einer Cl_2 -Gruppe dem Spektrum des unsubstituierten C_{60} an. Die roten Pfeile markieren die Abnahme der Intensität der Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 334 nm ausgehend von C_{60} , die blauen Pfeile die Zunahme der Intensität der Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 422 nm.

Die Absorptionsbanden der UV-Vis-Spektren der entstandenen Verbindungen liegen bei den folgenden Wellenlängen: C_{60} : 287, 334, 394, 407, 500, 538, 569, 597, 622; $C_{60}Cl_2$: 287, 327,

410, 422, 483, 496, 523, 548, 602, 651, 664, 679; $C_{60}Cl_4$: 288, 316, 374, 423, 457, 620, 664, 679; $C_{60}Cl_6$: 228, 304, 335, 372, 414, 445, 476, 513, 590 nm.

11.8. DFT-Berechnungen zum Dechlorierungsmuster

Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, über welchen möglichen Weg die Abspaltung der Chloratome am C_{60} vonstattengeht, wurde eine Kalkulationsreihe mit allen in Betracht kommenden Anordnungen der Chloratome durchgeführt. Die berechneten energetischen Werte sind in Tabelle 9 aufgeführt. Aus den erhaltenen Daten ergibt sich ein plausibler Weg der Abspaltung der Chloratome ausgehend von 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$, siehe Abbildung 96. Für den möglichen Weg wurden die thermodynamisch begünstigten Chlorierungsmuster von $C_{60}Cl_6$ und $C_{60}Cl_2$ gewählt. Bei dem Zwischenschritt über das Molekül $C_{60}Cl_4$ wurde die zweitbeste Situation mit einbezogen, da diese in dem Chlorierungsmuster von $C_{60}Cl_6$ enthalten ist und es durch die Eliminierung von zwei weiteren Chloratomen in das $C_{60}Cl_2$ überführt werden kann.

Die allgemeine Theorie der Chlorierung an Fullerenen besagt, dass die Anordnung der Chloratome möglichst keine Substitution in der Meta-Position enthalten sollten, während eine Chlorierung in der Para-Position eine deutlich günstigere Situation mit sich bringt. [147] In dem hier vorgestellten 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ liegen jeweils vier Meta- sowie vier Para-Positionen vor, während die thermodynamisch begünstigte Anordnung der Chloratome in 2,8,15,18,23,32,40,52- $C_{60}Cl_8$ keine Substitution in der Meta-Position enthält. Bei der ersten Eliminierung einer Cl_2 -Gruppe bildet sich das 2,5,8,15,18,24- $C_{60}Cl_6$, das bereits eine der Meta-Positionen weniger beinhaltet. Gleichzeitig gehen dafür zwei der bevorzugten Para-Positionen verloren. Diese Tatsache könnte die Triebkraft einer darauffolgenden 1,4-Dissoziation sein, die zur Bildung von 2,5,8,24- $C_{60}Cl_4$ führt. Bei der neu entstandenen Anordnung ist nur noch eine Meta-Position am Fulleren anwesend. Die dritte Eliminierung einer Cl_2 -Gruppe führt zu einem 2,5- $C_{60}Cl_2$, in dem weder eine Para- noch eine Meta-Position enthalten sind. Im letzten Schritt erfolgt eine Eliminierung, bei der die letzten beiden Chloratome entfernt werden und das ursprüngliche C_{60} zurückgewonnen wird.

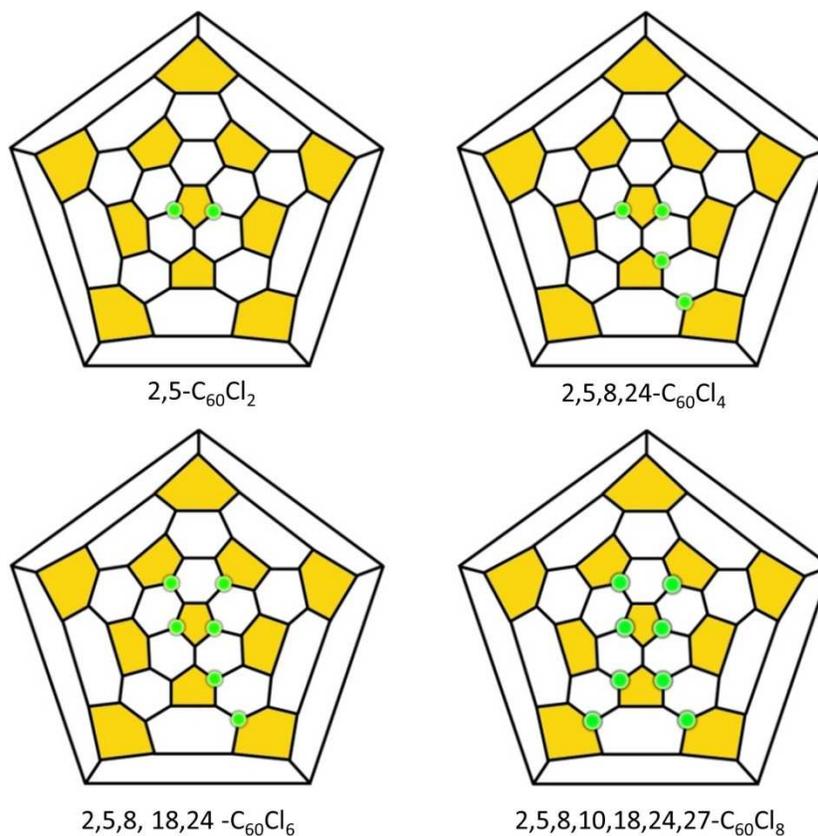


Abbildung 96: Schlegeldiagramme der thermodynamisch begünstigten Zwischenstufen der Dechlorierung, die von $2,5,8,10,15,18,24,27-C_{60}Cl_8$ hin zum reinen C_{60} führen.

Auffallend an diesen Ergebnissen ist, dass die HOMO-LUMO Aufspaltung auf diesem Weg, ausgehend von dem isolierten $2,5,8,10,15,18,24,27-C_{60}Cl_8$, welche einen Wert von 1.412 eV hat, mit der Eliminierung der einzelnen Chloratome stark abnimmt ($C_{60}Cl_6$: 0.417 eV, $C_{60}Cl_4$: 0.166 eV, $C_{60}Cl_2$: 0.167 eV). Das letztlich zurückgewonnene C_{60} hat eine HOMO-LUMO Aufspaltung von 1.647 eV.

Tabelle 9: Mit Turbomole berechnete Energien der möglichen Chlorierungsmuster der schrittweisen Dechlorierung von 2,5,8,10,15,18,24,27-C₆₀Cl₈. Für die Berechnungen kam das Basis-Set pbe def2_TZVPP zum Einsatz. Die für den Mechanismus gewählten Chlorierungsmuster sind fett hervorgehoben. [69]

<i>C₆₀Cl_n</i>	<i>Differenz totale Energie [kcal·mol⁻¹]</i>	<i>HOMO-LUMO-Aufspaltung [eV]</i>
C ₆₀ Cl ₂		
2,5	0,00	0.167
15,24	25,88	0.056
2,15	33,68	0.147
8,15	50,77	0.198
2,8	76,34	0.635
5,15	78,02	0.543
15,27	93,46	0.856
10,15	106,30	0.955
10,2	143,15	1.39
C ₆₀ Cl ₄		
5,15,24,27	0,00	0.179
2,5,8,24	19,62	0.166
2,5,15,18	20,16	0.061
5,18,24,27	24,95	0.126
2,10,15,27	26,99	0.183
5,18,24,27	37,14	0.767
2,5,8,15	38,38	0.311
5,10,15,24	51,47	0.63
5,10,15,24	51,47	0.63
2,5,10,15	69,01	0.76
2,8,24,27	74,07	0.641
2,10,18,24	81,83	0.641

5,15,24,27	89,90	0.81
2,5,8,10	105,23	1.119
15,18,24,27	113,74	1.096
2,10,24,27	144,31	1.401
C ₆₀ Cl ₆		
2,5,8,15,18,24	0,00	0.417
2,5,8,10,18,24	58,06	0.215
2,5,8,10,18,27	61,67	0.193
2,8,15,18,24,27	107,51	0.691
8,10,15,18,24,27	112,54	0.689
5,8,10,15,18,24	115,16	0.844
2,5,10,15,18,24	142,99	1.039
2,5,8,10,15,18	165,04	1.226
5,8,15,18,24,27	178,66	1.477

11.9. Dechlorierung von ^{#11188}C₇₂Cl₄

Wie in Abschnitt 11.5 beschrieben, lief die Entfernung der einzelnen Chloratome mit Natrium langsam und schrittweise ab, wodurch diese Methode als geeignet erschien, non-IPR Fullerene zu dechlorieren. Wie bereits in Abschnitt 8.3 beschrieben, sollte die Eliminierung der einzelnen Chloratome vom ^{#11188}C₇₂Cl₄ dabei langsamer ablaufen als bei 2,5,8,10,15,18,24,27-C₆₀Cl₈, da sich zwischen dem Fulleren und den Chloratomen an ^{#11188}C₇₂Cl₄ stärkere Bindungen ausbilden. Über den Zeitraum von einer Stunde wurde dazu ein kleines Stück Natrium in einer verdünnten Lösung von ^{#11188}C₇₂Cl₄ gerührt und anschließend mittels HPLC geprüft. Als stationäre Phase kam eine Buckyprep-Säule und als mobile Phase Toluol zum Einsatz.

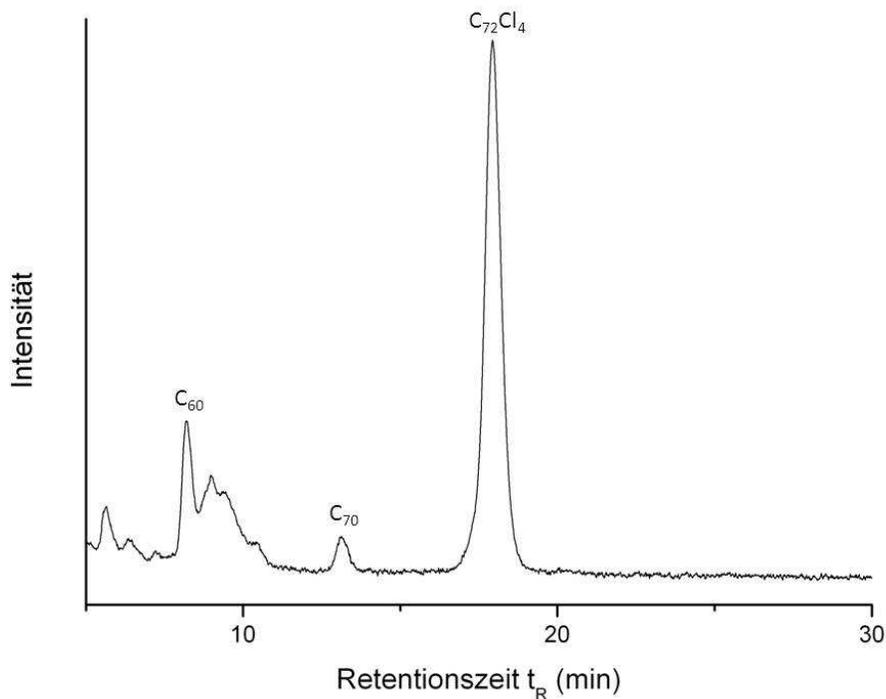


Abbildung 97: Chromatogramm des mit Natrium umgesetzten $^{11188}C_{72}Cl_4$. Als stationäre Phase kam eine analytische Buckyprep-Säule, als mobile Phase Toluol zum Einsatz.

Das Chromatogramm der vereinten gesammelten Fraktionen nach der Dechlorierung ist in Abbildung 97 aufgezeigt und enthält verschiedene signifikante Peaks. In der gemessenen Probe ist noch eine erhebliche Menge an $^{11188}C_{72}Cl_4$ vorhanden, das auf eine unvollständige Reaktion hinweist. Das $^{11188}C_{72}Cl_4$ konnte während der Trennung wieder zurückgewonnen werden. Die zuvor sehr reine Lösung aus frisch abgetrennten $^{11188}C_{72}Cl_4$ zeigt überraschenderweise die beiden Fullerene C_{60} und C_{70} . Während der Versuchsreihe wurde das Experiment fünf Mal durchgeführt, wobei das Ergebnis immer identisch war. Am Detektor konnten drei weitere Peaks detektiert werden, die sich direkt hinter dem C_{60} befanden. Diese Fraktion wurde gesammelt und von allen fünf durchgeführten Versuchen vereinigt.

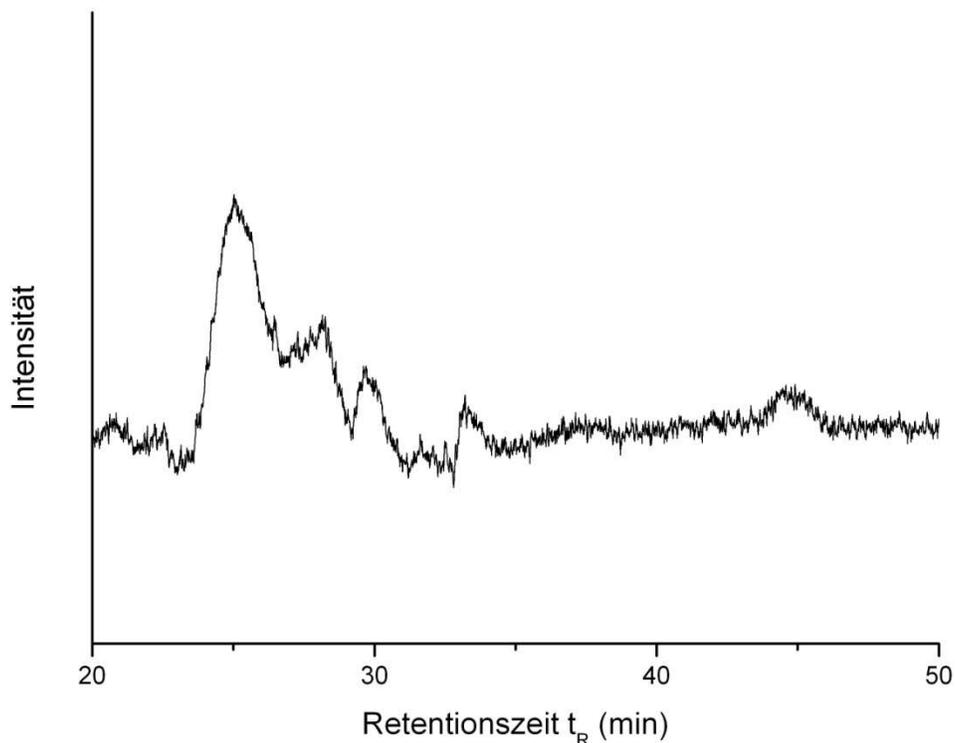


Abbildung 98: Das Chromatogramm zeigt die erneute Injektion der Probe der fünf vereinten Versuche zur Dechlorierung von $^{11188}C_{72}Cl_4$. Ein schwaches Rauschen am Detektor weist auf eine vollständige Zersetzung der Probe hin.

Die abgetrennten, neu entstandenen Moleküle wurden erneut unter veränderten Bedingungen in die HPLC injiziert. Als bekanntes Phänomen der Fullerene gilt, dass die Beimischung von Hexan die Retentionszeit der Fullerene erhöht und sich dadurch die Trennung verbessert. Aufgrund der längeren Verweilzeit der Fullerene in der Säule erzeugt dies meist eine Verbesserung der Trennung. Das hierbei entstandene Chromatogramm ist in Abbildung 98 dargestellt. Aus dem schwachen Rauschen ist zu erkennen, dass sich die Probe nach dem Abtrennen sofort zersetzt hat. Die hier gezeigte Versuchsreihe lief an einem Tag ab und zeigte, dass die neu gewonnenen Moleküle unter Normalbedingungen instabil sind.

Die Injektion der Produkte, die bei der Reaktion zwischen Natrium und $^{11188}C_{72}Cl_4$ entstanden, siehe Abbildung 98, brachte die UV-Vis-Spektren der neu entstandenen Moleküle zum Vorschein, siehe Abbildung 99-101. Die Retentionszeit eines reinen, unchlorierten $^{11188}C_{72}$

Fulleren sollte zwischen den beiden Käfigen C_{70} und $^{11188}C_{72}Cl_4$ liegen, da bei der Verwendung der Buckyprep-Säule Fullerene mit einer größeren Kohlenstoffanzahl zu einem späteren Zeitpunkt am Detektor eluieren. [105] Leider konnte an dieser Position im Chromatogramm kein Peak nachgewiesen werden. Im Zuge der hier vorliegenden Arbeit konnte nicht ermittelt werden, welche Moleküle sich während der Behandlung von $^{11188}C_{72}Cl_4$ mit Natrium bildeten. Die drei Moleküle sind zu instabil, um diese isomerenrein zu isolieren.

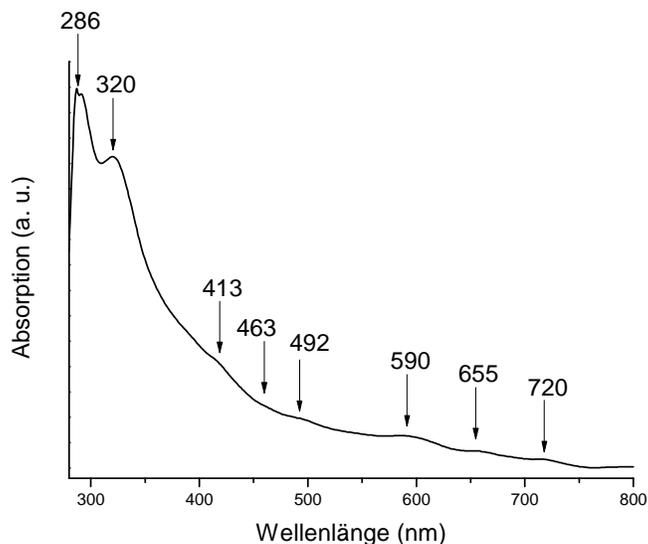


Abbildung 99: Das UV-Vis-Spektrum der frisch getrennten Probe des mit Natrium behandelten $^{11188}C_{72}Cl_4$ zeigte drei neu entstandene Verbindungen, die nacheinander am Detektor erschienen. Die erste dieser Verbindungen zeigte eine Retentionszeit von 9,4 min.

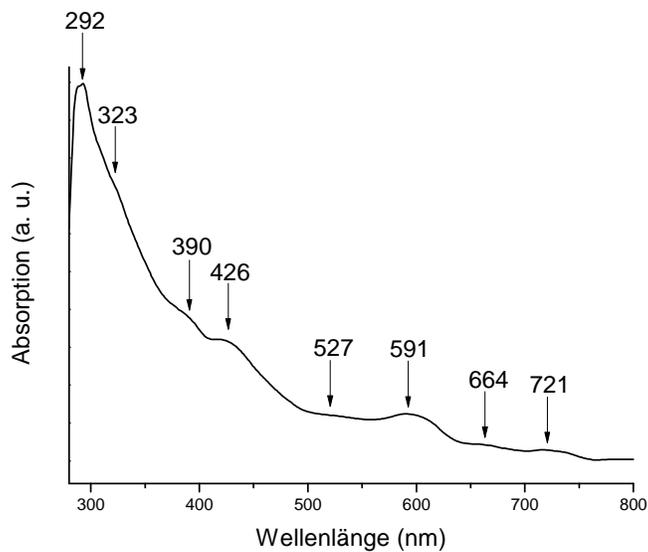


Abbildung 100: Das UV-Vis-Spektrum der zweiten dieser Verbindungen mit einer Retentionszeit von 10 min.

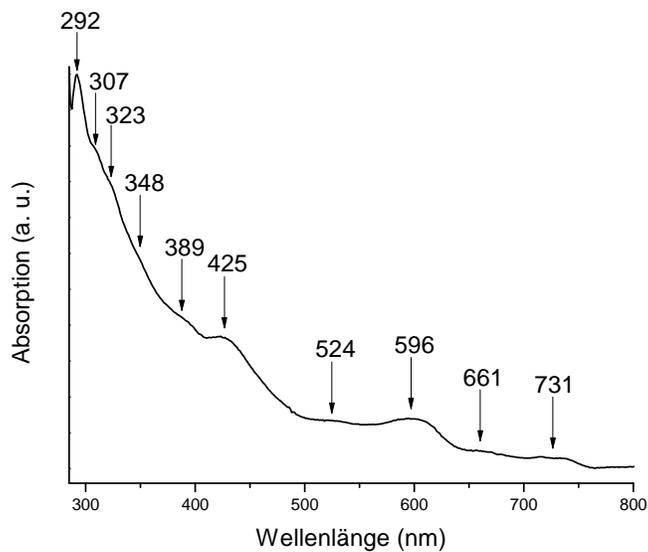


Abbildung 101: Die zuletzt eluierende Verbindung zeigte eine Retentionszeit von 10,75 min. Die Absorptionsbanden des UV-Vis-Spektrums bei den entsprechenden Wellenlängen sind jeweils mit angeben.

Organische Synthese von Buckybowls

12. Das Chlorierungsverhalten der Buckybowls (Circumtrinden)

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) bilden ein großes Stoffgebiet aromatischer Systeme, die mindestens zwei kondensierte aromatische Ringsysteme enthalten. In den meisten PAK-Molekülen weisen die Bindungen zwischen den enthaltenen Kohlenstoffatomen eine nahezu ideale planare Anordnung auf. [53] Lange vor der Entdeckung der Fullerene synthetisierten Barth et. al. im Jahr 1966 das erste Molekül, dessen Zentrum ein aromatischer Fünfring darstellt und der vollständig von Sechsringen umgeben ist. Der umschlossene Fünfring erzeugt eine Spannung im Molekül, wodurch die enthaltenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe aus der idealen planaren Geometrie abweichen. Barth gab diesem konkaven Molekül den Namen Corannulen. [148]

Aufgrund der konkaven Oberfläche dieser kohlenstoffhaltigen Moleküle stieg nach der Entdeckung das Interesse dieser Stoffklasse stetig an, da die PAK als Vorläufermoleküle zur Direktsynthese von Fullerenen geeignet sind. [149] Sie sind kleine Fragmente aus Fullerenen und dienen deshalb als Modellverbindungen, an denen neue Syntheserouten zur Herstellung von Fünf- und Sechsringen getestet werden können. Die Moleküle stellen Schlüsselverbindungen zur Synthese neuer Fullerene dar, da sie als die Vorläufermoleküle eines Fullerenes mit einem wesentlich geringeren synthetischen Aufwand herstellbar sind. [150 - 153]

Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome in Buckybowls weichen aufgrund der enthaltenen Fünfringe von ihrer idealen planaren Anordnung ab und sind deutlich instabiler als planare PAK. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die im Molekül enthaltene Spannung durch die Addition von Chloratomen an die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Molekül reduziert wird und dass ein Wechsel der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 stattfindet. [40, 43, 154] Diese Addition der Chloratome führt auch bei den bereits diskutierten non-IPR Fullerenen zu einer Reduktion der Spannung und erzeugt damit ein an Luft stabiles Molekül. [10] Um einen Einblick in das Chlorierungsverhalten der Buckybowls zu erhalten, wurde das im Folgenden beschriebene Circumtrinden synthetisiert. Es kann über eine bekannte Syntheseroute hergestellt werden und stellt bereits mehr als die Hälfte eines Fulleren dar. Dieses Molekül eignet sich deshalb zum

Lösen der Frage, ob Buckybowls ein simultanes Chlorierungsverhalten wie ein Fulleren aufweisen, oder dieses eher dem eines PAKs gleichkommt.

12.1. Syntheseweg des Circumtrinden

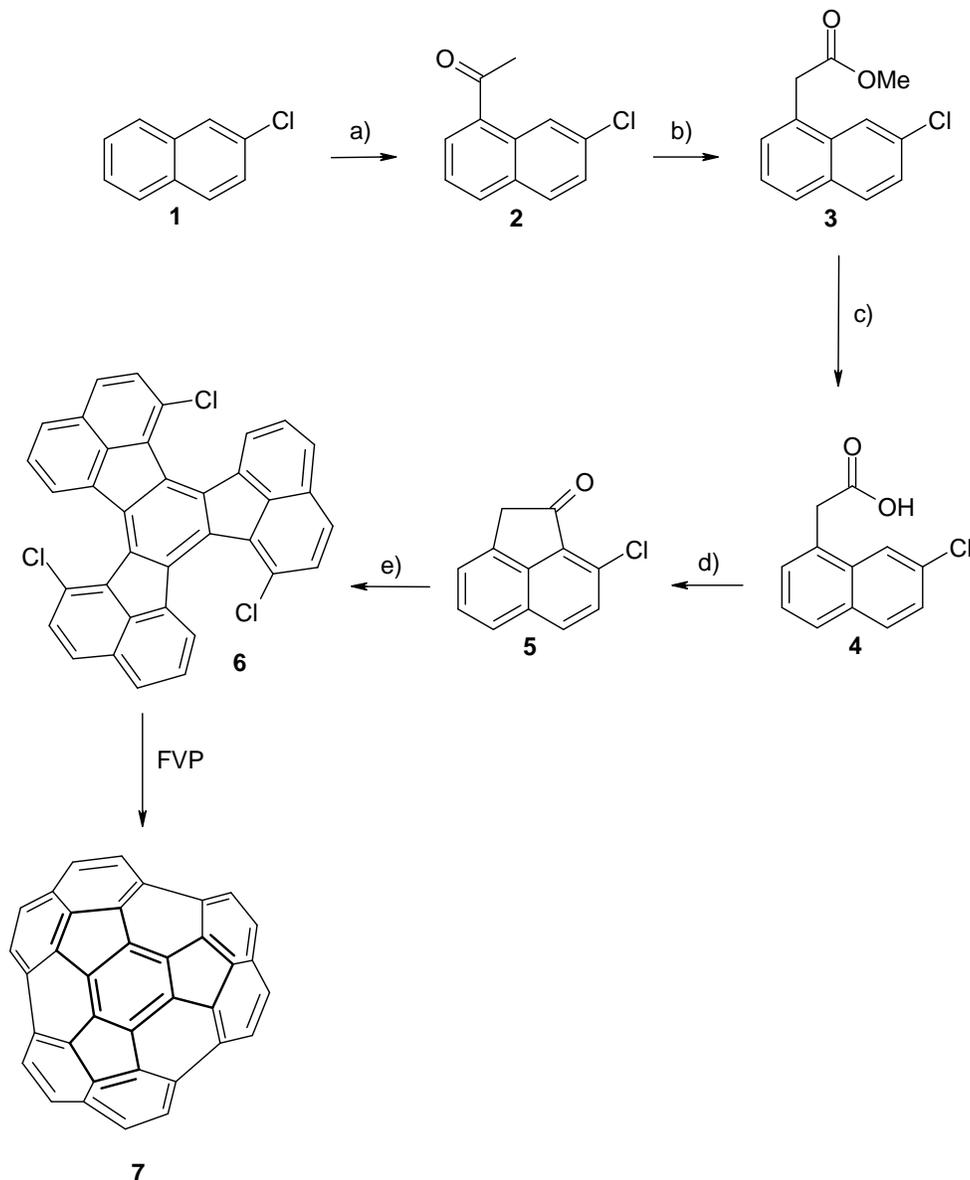


Abbildung 102: Schematischer Syntheseweg zum Circumtrinden. a) 1. AlCl_3 ; 2. Acetylchlorid, b) HTIB in Methanol, c) Esterhydrolyse unter Verwendung von Salzsäure, d) 1. Thionylchlorid; 2. AlCl_3 , e) Titan(IV)chlorid in *o*-Dichlorbenzol, f) FVP bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei dem im Folgenden vorgestellten Buckybowl handelt es sich um ein bereits gut charakterisiertes Molekül. [155, 156] Die einzelnen Syntheseschritte sind schon bekannt. Zu der

zweiten Synthesestufe (3) wird das hochgiftige Thallium(III)-nitrat verwendet, das durch ein neues Verfahren ersetzt werden konnte. [157] Die Synthese des Circumtrinden (7) erfolgte in den sieben Reaktionsschritten, die in Abbildung 102 gezeigt sind. Die genaue Synthesevorschrift ist in Anhang 16.7 aufgeführt. [158]

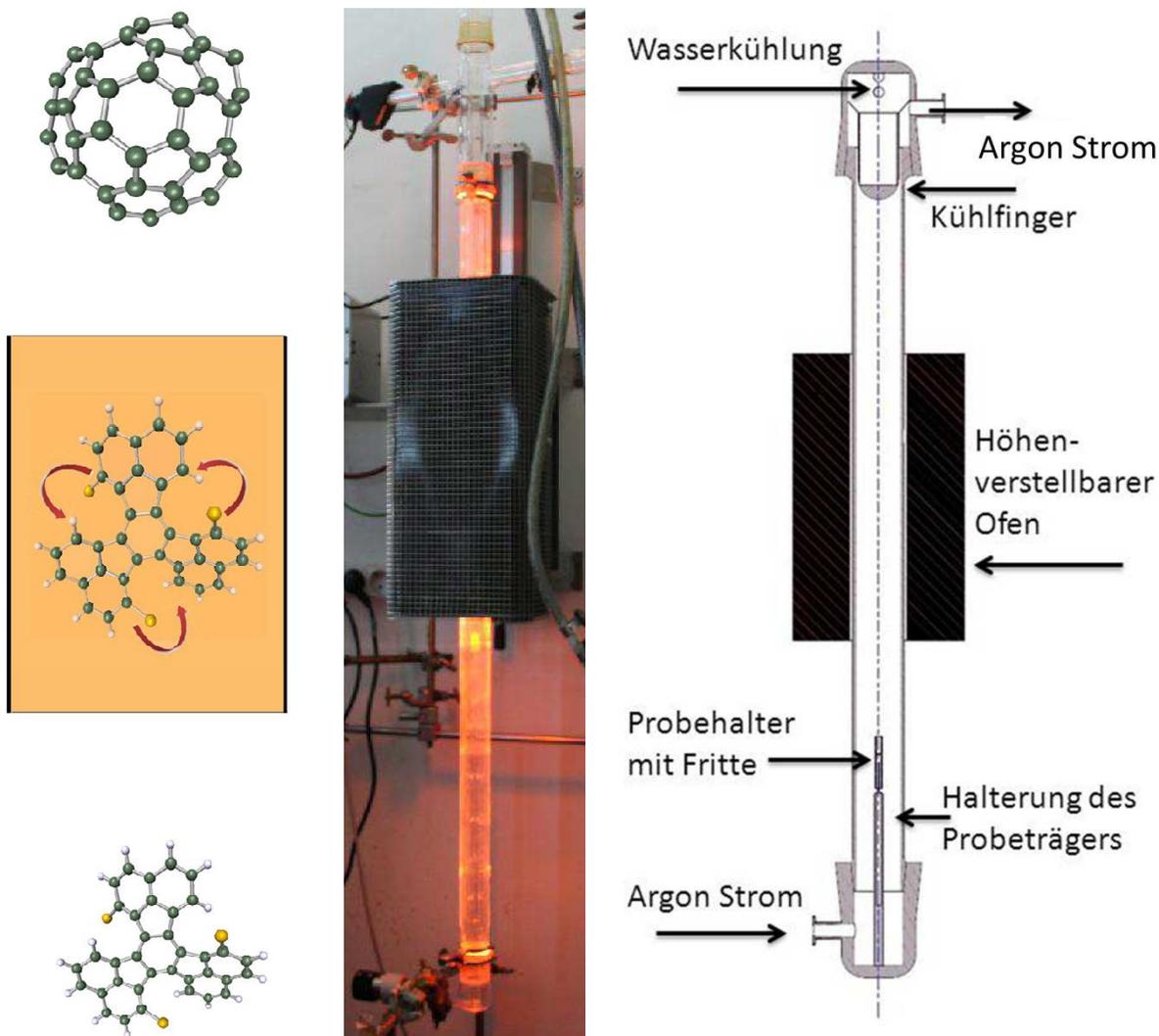


Abbildung 103: (links) Schematische Darstellung der Reaktion zur Eliminierung von HCl und die damit einhergehende Zyklisierung des Moleküls während der FVP bei etwa 1100°C. (mitte) Realer und (rechts) schematischer Aufbau der FVP-Apparatur.

Im ersten Syntheseschritt wurde Acetylchlorid durch Friedel-Craft-Acylierung an das 2-Chloronaphthalin (1) substituiert und dieses zu 2-Chloro-8-acetylnaphthalin (2) umgewandelt. Der nachfolgende Syntheseschritt erfolgte mit dem erstmals für diese Reaktion eingesetzten Reagenz [Hydroxy(tosyloxy)iodo]benzol (HTIB), das 2 mit einer Ausbeute von 90 % in den 2-

Chloronaphthylsäureester (**3**) umsetzte. Bei der Aufarbeitung von **3** mit Salzsäure entstand eine 2-Chloronaphthylsäure (**4**), die im Anschluss an eine Behandlung mit Thionylchlorid in einer zweiten Friedel-Craft-Acylierung in das 8-Chloro-acenaphthylenon (**5**) umgesetzt wurde. Im folgenden Reaktionsschritt wurde **5** beim Refluxieren mit TiCl_4 in *o*-Dichlorbenzol zu 3,9,15-Trichlorodecacyclen (**6**) verbunden.

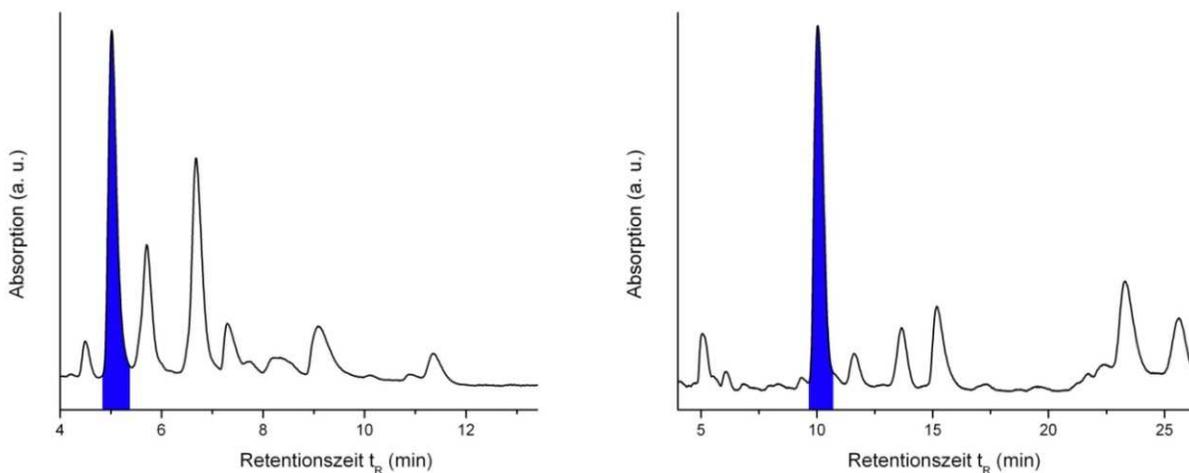


Abbildung 104: Chromatogramme der beiden Varianten der FVP zur Umsetzung des 3,9,15-Trichlorodecacyclen zum Circumtrinden. (links) Versuch während der FVP der Verdampfung, als die Probenmoleküle an den Wänden eines Glasröhrchens haftet. Das Chromatogramm wurde mit der analytischen HPLC unter der Verwendung der stationären Phase 5 PYE und der mobilen Phase Toluol und Methanol im Verhältnis 1:1 aufgezeichnet. (rechts) Das Chromatogramm des Produktes der Verdampfung der Probe aufgetragen auf eine gasdurchlässige Fritte der Porengröße 00. Die stationäre Phase kam eine analytische 5 PYE-Säule zum Einsatz, die mobile Phase setzte sich aus Toluol und Methanol im Verhältnis 1:4 zusammen.

Die Zyklisierung von **6** zu dem gekrümmten Circumtrinden erfolgte über die in Abschnitt 3.6 vorgestellte FVP. Das Produkt bildete sich durch Abspaltung von Wasserstoff und Chlor, wobei die erhaltene Ausbeute etwa 35 % betrug, siehe Abbildung 103. In einem herkömmlichen Verfahren wurde das Vorläufermolekül an die Wände eines Glasröhrchens sublimiert und in die Apparatur eingesetzt. Der Austausch des herkömmlichen Glasröhrchens durch eines, in dem die Probe auf eine gasdurchlässige Fritte mit einer Porengröße 00 aufgetragen wurde, führte zu einer deutlich höheren Ausbeute, siehe Abbildung 104. Die Vorläufermoleküle konnten in diesem Fall leichter von dem Trägergas aufgenommen und durch den Ofen transportiert werden.

12.2. Chlorierung des Buckybowl mittels ICl

Iodochlorid (ICl) gilt als eines der wichtigsten Chlorierungsmittel in der Fullerenchemie. Es hat einen Schmelzpunkt von 14 °C und kann im Gegensatz zu Cl₂ (gasförmig) einfach gehandhabt werden. ICl liegt bei Raumtemperatur als stabile Flüssigkeit vor, die dem Reaktionsgemisch einfach zugeführt werden kann. Chlorierungsmittel wie VCl₄ können nur über eine wässrige Aufarbeitung von den Fullerenen getrennt werden, dies bringt einen hohen Verlust an Ausbeute mit sich. [105] Die verwendeten Lösungsmittel für die Synthese müssen gegenüber den Chlorierungsmitteln inert sein, wie z. B. Chlorbenzol. Benzol hingegen stellt kein geeignetes Lösungsmittel dar, da es bei der Anwesenheit von ICl chlorierte Nebenprodukte ausbildet. [104]

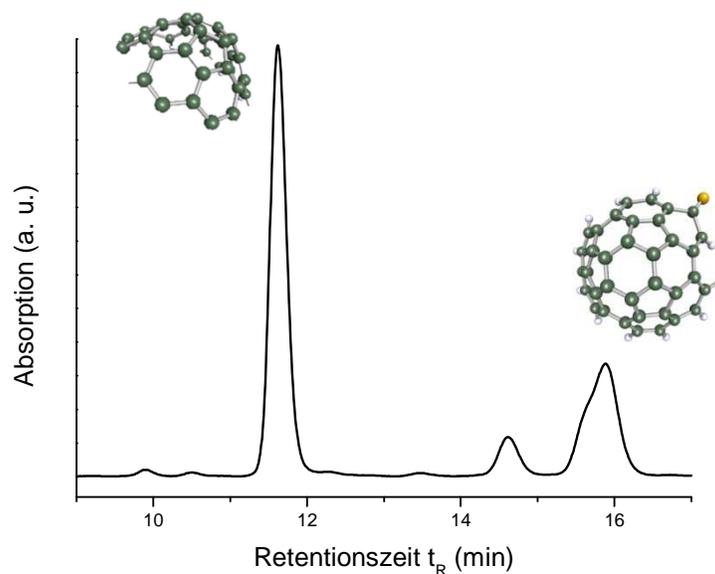


Abbildung 105: HPLC-Chromatogramm nach der Umsetzung des Circumtrinden mit ICl. Die HPLC arbeitete mit einer 5 PYE Säule und Methanol : Toluol im Verhältnis 4:1.

In Chlorbenzol gelöstes Buckybowl wurde mit ICl chloriert, überschüssiges ICl mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan nachgewaschen. Das HPLC-Chromatogramm, in Abbildung 105, zeigt die entstandenen Produkte. Neben dem nicht umgesetzten Edukt, das nach der Reaktion in einer großen Menge vorlag, entstanden zwei weitere Substanzen. Bei dem ersten detektierten Molekül handelte es sich – laut Analytik – um ein planares Zerfallsprodukt des Buckybowls, bei dem zweiten Molekül um ein chloriertes

Buckybowl. Hier ist eines der Wasserstoffatome durch ein Chloratom ersetzt. Eine Erhöhung der Reaktionszeit und der ICl-Konzentration führte zu einer vollständigen Zersetzung des Buckybowls.

Von der neu isolierten Verbindung konnte ein kleiner brauner Kristall nach dem langsamen Verdampfen aus Toluol erhalten werden, welcher sich bei der Messung auf dem Einkristall-Diffraktometer zersetzte. Es zeigte sich, dass die Substanz nur über einen Zeitraum von wenigen Tagen stabil ist, wodurch es nötig war, alle weiteren Charakterisierungen des Moleküls direkt im Anschluss durchzuführen.

12.3. Aufnahmen der UV-Vis-Spektren

Die Abbildung 106 zeigt das UV-Vis-Spektrum von Circumtrinden. Die lokalen Absorptionsbanden liegen bei 273, 291, 309, 320, 365, 405, 437 nm. Nach der Behandlung des Buckybowls mit ICl lag, abgesehen von einer leichten bathochromen Verschiebung, ein nahezu identisches UV-Vis-Spektrum vor. Die lokalen Absorptionsbanden liegen bei 274, 294, 319, 368, 408, 438 nm. Dieser Effekt tritt durch das Ersetzen eines Wasserstoffatoms durch ein stärker elektronenziehendes Chloratom auf, da die Elektronendichte aus dem aromatischen System in Richtung des Chloratoms verschoben wird. [159, 160] Chlor bindet die Elektronen durch seine höhere Elektronegativität (2,83) stärker an sich als das Wasserstoffatom (2,20). [161] Dadurch benötigen die Elektronen weniger Energie, in den angeregten Zustand zu gelangen und absorbieren das Licht in einem energieärmeren Frequenzbereich. Die Absorptionsbanden werden zu höheren Wellenlängen verschoben.

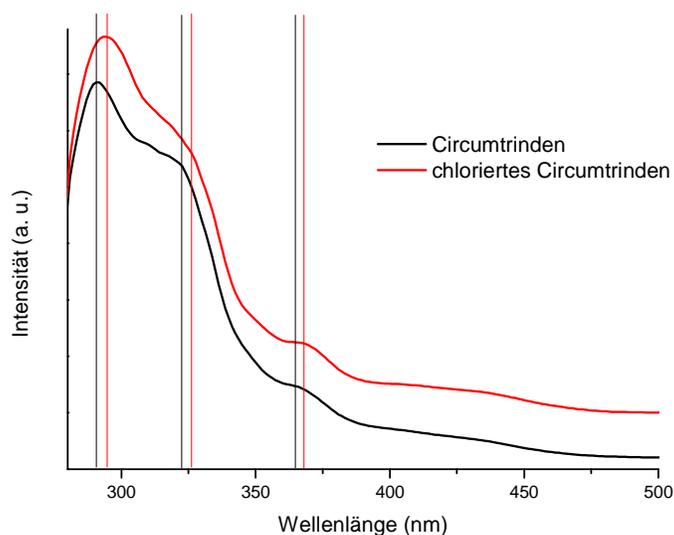


Abbildung 106: Die zwei UV-Vis-Spektren von Circumtrinden und dem chlorierten Derivat. Die Spektren sind nahezu identisch, es liegt bei dem chlorierten Buckybowl eine leichte bathochrome Verschiebung des Spektrums in den höheren Wellenlängenbereich vor. Die eingezeichneten Linien zeigen die Verschiebung der Absorptionsbanden ausgehend von den charakteristischen Banden des Circumtrinden, (schwarz) hin zu den des chlorierten Circumtrinden (rot).

12.4. Die massenspektrometrischen Messungen der vorgestellten Verbindungen

Das MS-Spektrum in Abbildung 107 zeigt die Isotopenaufspaltung des isolierten Produktes. Es ist ersichtlich, dass sich an das Buckybowl ein Chloratom angelagert hat. Das gemessene MS-Spektrum stimmte exakt mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung des einfach chlorierten Circumtrinden überein. Darüber hinaus zeigte ein zweites Signal die Abspaltung des Chloratoms vom Buckybowl.

Die MS-Messung in Abbildung 108 gibt einen Hinweis darauf, welches Nebenprodukt sich während der Synthese bildete. Ein Vergleich zwischen den theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilungen und dem detektierten Molekül ergab, dass das Nebenprodukt die gleiche molekulare Masse und eine nahezu identische Isotopenaufspaltung aufwies, wie das planare Decacyclen. Die UV-Vis-Spektren des neu entstandenen Moleküls und Decacyclen stimmen nicht überein. Es kann daraus geschlossen werden, dass sich bei der Behandlung mit dem Chlorierungsmittel das gekrümmte Molekül zersetzt und ein planares, unchloriertes Zersetzungsprodukt entsteht.

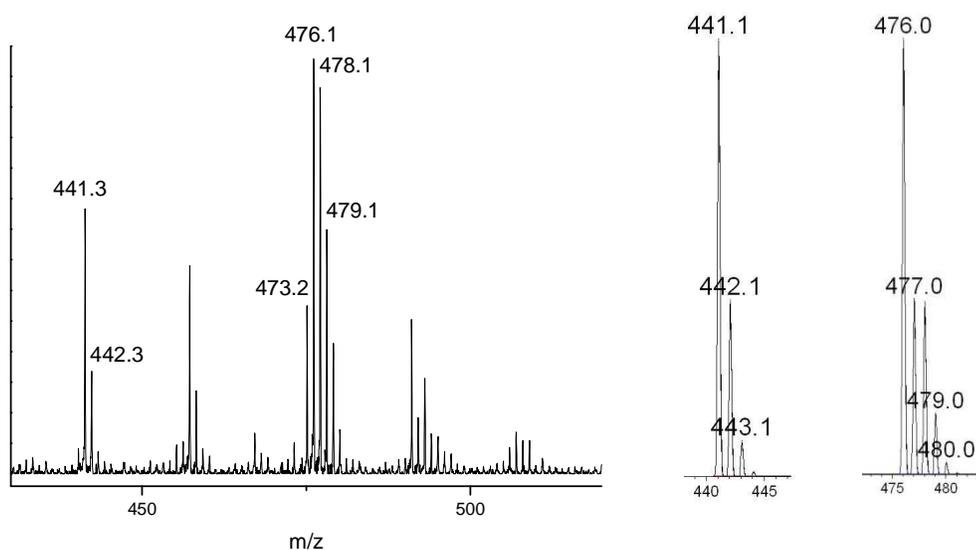


Abbildung 107: Das gemessene MS-Spektrum im Vergleich zu der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung [162] des Circumtrindens mit einem enthaltenen Chloratom und nach der Abspaltung dieses Chloratoms (oben rechts). Es zeigt, dass ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt wurde.

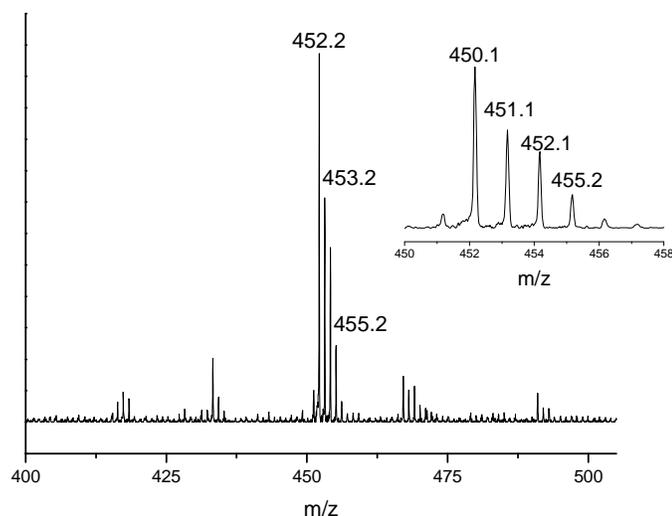


Abbildung 108: MS-Messung des Zerfallsproduktes. (oben rechte) Der Vergleich mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung.

12.5. Berechnung der POAV-Winkel des Circumtrinden

Abbildung 109 zeigt die theoretisch berechnete POAV-Analyse des Buckybowls Circumtrinden. Die am inneren Sechsring platzierten Kohlenstoffatome weisen mit einem anliegenden θ_p -

Winkel von $\theta_p = 12,45^\circ$ eine deutliche Abweichung zum entsprechenden θ_p -Winkel im idealen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms in Graphit ($\theta_p = 0^\circ$) auf. Der ermittelte POAV-Winkel, der an den mittleren Kohlenstoffatomen anliegt und die daraus resultierende Krümmung, übersteigt sogar den Winkel des vollständig geschlossenen I_h - C_{60} Fulleren ($\theta_p = 11,64^\circ$). [43] Eine Addition eines Chloratoms am zentralen Sechsring würde damit eine deutliche Entspannung des Moleküls mit sich bringen. Bei der durchgeführten Chlorierung mittels ICl wurde jedoch nur eines der Wasserstoffatome im Randbereich des Circumtrinden durch ein Chloratom ersetzt.

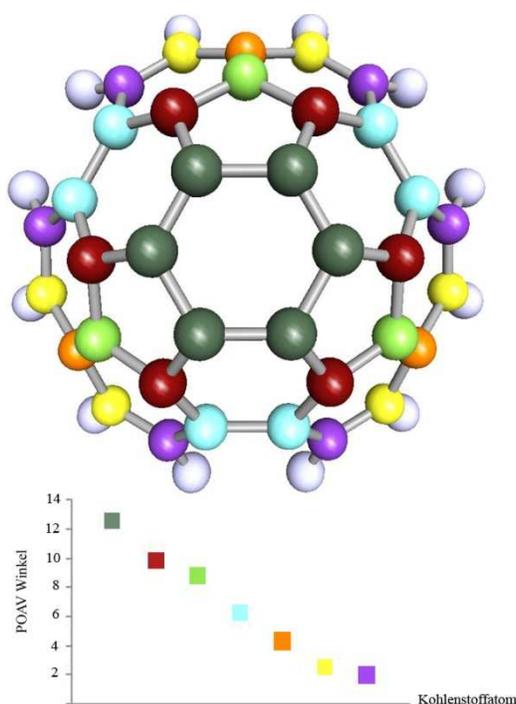


Abbildung 109: POAV-Analyse des DFT optimierten Buckybowls. Der θ_p -Winkel an dem zentralen Sechsring im Molekül (in grün gekennzeichnet) ist deutlich erhöht, wodurch eine Spannung im Molekül entsteht. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Randbereich erfahren lediglich eine leichte Krümmung. [69] Alle Atome, an denen ein identischer θ_p -Winkel anliegt, sind in der gleichen Farbe eingefärbt.

Das MS-Spektrum in Abbildung 107 zeigt, dass während der Reaktion zwischen dem Buckybowl und ICl eines der Wasserstoffatome durch ein Chloratom ersetzt wurde. Die Chlorierung kann theoretisch an zwei verschiedenen Positionen am Circumtrinden stattfinden. Diese beiden möglichen Kohlenstoffatome sind in der Abbildung 109 gelb und violett

hervorgehoben. In Tabelle 10 sind alle berechneten POAV-Winkel des ursprünglichen Circumtrindens und der beiden möglichen chlorierten Modifikationen aufgeführt.

Eine mutmaßliche Chlorierung der Kohlenstoffatome – an denen ein ungünstiger POAV-Winkel anliegt, da sie sich am mittleren Benzolring des Buckybowls befinden – würde zu einer Änderung der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 führen. Die Chlorierung würde eine deutliche Entspannung des Moleküls mit sich bringen. Die Addition der Chloratome sollte deshalb an den Kohlenstoffatomen drei und sechs erfolgen. Zu einer besseren Übersicht sind die im Circumtrinden enthaltenen Kohlenstoffatome – entsprechend für Fullerene üblicher Abfolge – nummeriert, siehe Abbildung 110. Bei dieser Addition würde eine Substitution in der bevorzugten Para-Position am Buckybowl erfolgen. Mit dieser 1,4-Addition wächst der POAV-Winkel an den betroffenen Kohlenstoffatomen von $12,15^\circ$ auf $21,61^\circ$ an. Im Gegenzug dazu nimmt die Krümmung an den benachbarten Kohlenstoffatomen des Sechsrings ab, die nun einen θ_p -Winkel zwischen $10,01^\circ$ und $7,90^\circ$ aufweisen. Damit liegt die Krümmung in einem ähnlichen Bereich, die auch in den äußeren Regionen des Moleküls vorliegt. Im Zuge der Addition von den beiden Chloratomen geht die Delokalisierung der π -Elektronen verloren. Im Weiteren nimmt die HOMO-LUMO-Aufspaltung ausgehend von Circumtrinden ($2,31\text{ eV}$) bei der Chlorierung an den Atomen drei und sechs auf einen Wert von $1,69\text{ eV}$ ab.

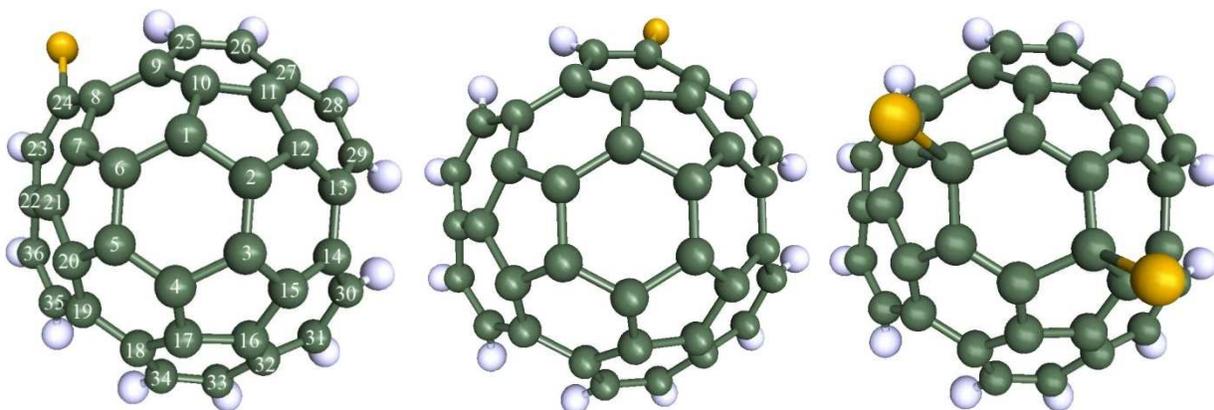


Abbildung 110: (links) Chlorierung am dem in Abbildung 109 in violetten gekennzeichneten Kohlenstoffatom (24) am Circumtrinden, die hier verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome ist für alle Varianten identisch. (mitte) Chlorierung am Kohlenstoff 26, dies entspricht dem gelben Kohlenstoff aus Abbildung 109, (rechts) das gewünschte Chlorierungsmuster am Circumtrinden.

Das Ersetzen eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom am Kohlenstoff 24 führt zu einer geringen Verminderung der im Molekül vorhandenen Spannung. Die POAV-Winkel im Buckybowl verringern sich minimal und nähern sich etwas dem des Fulleren C_{60} an. Die Chloratome nehmen keinen Einfluss auf die Delokalisierung der π -Elektronen im Buckybowl, das aromatische System bleibt vollständig erhalten. Die große HOMO-LUMO-Aufspaltung der Moleküle erfährt nahezu keine Veränderung ($2,31 \text{ eV} \rightarrow 2,28 \text{ eV}$) und bleibt stabil. Die Chlorierung an der Position 26 ist unwahrscheinlicher, da in diesem Bereich eine deutlich höhere sterische Abstoßung zwischen dem Wasserstoff- und dem Chloratom vorherrscht, da das Chloratom sich nicht in der Fjord-Region der Buckybowls befindet.

Tabelle 10: Die berechneten Winkel zwischen den Kohlenstoffbindungen der POAV-Analyse der verschiedenen Chlorierungsmöglichkeiten am Circumtrinden. Die Berechnungen wurden mit Turbomole im Basissatz pbe-def2_TZVPP durchgeführt. [69]

<i>Kohlenstoffatom</i>	<i>Circumtrinden [°]</i>	<i>reale Chlorierung am C 24 [°]</i>	<i>reale Chlorierung am C 26 [°]</i>	<i>gewünschte Chlorierung [°]</i>
1	12,145	12,075	12,099	7,922
2	12,160	12,189	12,128	7,903
3	12,149	12,129	12,115	21,610
4	12,147	12,172	12,149	9,993
5	12,150	12,106	12,114	10,006
6	12,154	11,973	12,167	21,604
7	9,768	9,281	9,790	7,448
8	6,162	5,986	6,255	6,473
9	6,166	5,902	6,062	6,533
10	9,755	9,483	9,942	9,411
11	8,674	8,673	8,592	8,789
12	9,762	9,787	9,729	9,416
13	6,154	6,223	6,157	6,526
14	8,678	6,227	6,255	6,469
15	9,758	9,840	9,782	7,447
16	8,678	8,789	9,801	7,930

Das Chlorierungsverhalten des Buckybowls Circumtrinden

17	9,754	9,480	9,812	9,044
18	6,164	6,207	6,225	6,188
19	6,157	6,185	6,218	6,188
20	9,673	9,724	9,820	9,042
21	8,668	8,727	8,801	7,932
22	4,302	3,638	4,376	5,150
23	2,450	1,603	2,444	2,694
24	1,900	0,407	1,934	1,920
25	1,908	1,831	1,858	1,915
26	1,890	2,258	2,098	2,294
27	4,292	4,197	4,370	4,610
28	2,439	2,546	2,342	2,295
29	1,889	1,899	1,895	1,917
30	1,889	1,955	1,943	1,918
31	2,447	2,433	2,432	2,690
32	4,282	4,374	4,367	4,153
33	2,447	2,424	2,436	2,464
34	1,901	1,942	1,931	1,959
35	1,903	1,850	1,940	1,959
36	2,451	2,357	2,431	2,466

Es zeigte sich, dass bei einer Behandlung von Circumtrinden mit ICl eine Chlorierung abläuft. Die erwartete Addition der Chloratome an den Kohlenstoffatomen, an denen ein größter POAV-Winkel anliegt, bleibt aus. Damit findet keine Änderung der Hybridisierung der betroffenen Kohlenstoffatome von sp^2 zu sp^3 statt. Im Gegensatz dazu wird eines der Wasserstoffatome durch ein Chloratom ersetzt. Das entstandene Produkt ist überraschenderweise instabil und zerfällt nach wenigen Tagen.

13. Erste Schritte zur Synthese eines non-IPR Fullerenes

Die Kapitel 5-8 handeln von der Stabilität neu isolierter non-IPR Fullerenen, die wegen des Vorhandenseins verknüpfter Fünfringe zu den Exoten der Fullerenchemie zählen. Sie bilden sich bei der Verdampfung von Graphit im Hochfrequenzofen in der Anwesenheit eines Chlorierungsmittels, siehe Kapitel 2.3.4. [46 - 48] Die Konzentration der einzelnen Fullerene im Fullerenruß ist meist zu gering, um sie in einer ausreichenden Menge zu isolieren oder zu charakterisieren, geschweige denn, weitere Experimente mit ihnen durchführen zu können. Dies gibt den Anlass zur Überprüfung, ob non-IPR Fullerene über eine Direktsynthese hergestellt werden können.

Der erste Schritt stellt die Synthese eines Buckybowls dar, das mittels einer intramolekularen Kondensation aus einem Vorläufermolekül entsteht. Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass non-IPR Fullerenfragmente mit verknüpften Fünfringen im äußeren Bereich des Moleküls eine thermodynamisch deutlich bessere Situation aufweisen. [163] Die Buckybowls erfahren eine deutlich geringere Zunahme der Krümmung an der Oberfläche als diejenigen, bei denen die fusionierten Fünfringe vollständig von Sechsringen umgeben sind. Mit der zunehmenden Krümmung im Molekül nimmt der POAV-Winkel an den einzelnen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen einen höheren Wert an, der auf ein thermodynamisch ungünstigeres Molekül hinweist. [43]

13.1. Synthese des Vorläufermoleküls 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen

Die verbreitetste Methode zur Synthese von Buckybowls stellt die FVP, siehe Kapitel 12.1, dar. [68, 164] Die intramolekulare Kondensation während der FVP läuft unter rauen Bedingungen ab, die viele Nachteile birgt: Die Ausbeute bei dieser Methode ist meist gering und stellt keinen selektiven Weg zur Ausbildung der neuen Bindungen dar. Bereits während der Verdampfung im Ofen zersetzt sich – aufgrund der Temperaturen um 1100 °C im Reaktionsofen – ein großer Teil der eingesetzten Vorläufermoleküle. Mit der zunehmenden Anzahl an gewünschten Kondensationen verringert sich zudem der erhaltene Ertrag drastisch. Die Ausbeute des Fullerenes C_{60} beträgt letztlich etwa 0,5 %, höhere Fullerene konnten nur im MS nachgewiesen werden.

Aufgrund der harschen Bedingungen in der Reaktionsapparatur ist es bis heute nicht möglich, das Verfahren soweit zu optimieren, um bessere Ausbeuten zu erlangen. Eine Alternative zu dieser Methode stellt die Aryl-Aryl-Kupplung über eine HF-Eliminierung dar, die unter wesentlich milderen Bedingungen vonstattengeht. [165, 166] Die Umsetzung des planaren Moleküls zu dem gekrümmten Buckybowl erfolgt hier mittels einer HF-Eliminierung der in Fjord-Regionen befindlichen Fluoratome auf thermisch aktiviertem γ -Aluminiumoxid. Diese Methode ermöglicht es, Fünf- und Sechsringe bis hin zu einer quantitativen Ausbeute zu synthetisieren.

Einen geeigneteren Kandidaten für die ersten Versuche zur Herstellung eines non-IPR Fragments stellt das 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen (**8**) dar. Nach der Kondensation würden theoretisch alle Fünfringe in den äußeren Bereichen des Buckybowls angeordnet sein, siehe Abbildung 111. Im Weiteren bestehen zwei Möglichkeiten, zwei miteinander fusionierte Fünfringe auszubilden, wobei ein hoch symmetrisches Molekül entstünde.

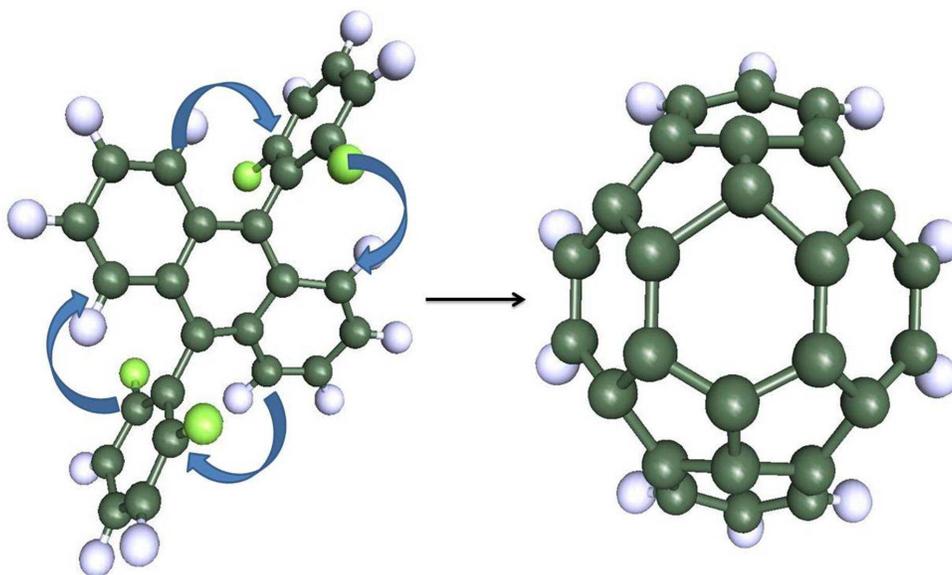


Abbildung 111: Schema der gewünschten Abspaltung der HF-Moleküle auf aktiviertem γ -Aluminiumoxid, dabei würde theoretisch ein hochsymmetrisches non-IPR Buckybowl entstehen.

Die Synthese von **8** lief über die Reaktion zwischen Anthrachinon und 1,3-Difluorobenzol, siehe Abbildung 112 und Anhang 16.8, ab. [167] Im ersten Schritt wurde eine Lösung aus 1,3-Difluorobenzol und getrocknetem THF – bei tiefer Temperatur – hergestellt. Dieser Lösung wurde *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) in äquivalenten Mengen zugetropft, das an der Position zwei des

Benzolrings ein Anion erzeugt. Daraufhin wurde das Anthrachinon zugegeben, wobei eine Addition an das Anion der Carbonylgruppe erfolgte. Das Beenden der Reaktion erfolgte über die Zugabe von 10 % Salzsäure, der Zinn(II)chlorid beigemischt ist. Die Säure bewirkte die Bildung einer OH-Gruppe am Anthracen und das Entstehen von Lithiumhydroxid, das in die wässrige Phase überging. Das Zinn(II)chlorid als starkes Reduktionsmittel führte zur Abspaltung der OH-Gruppe und erzeugte das aromatische System am Anthracen-Fragment.

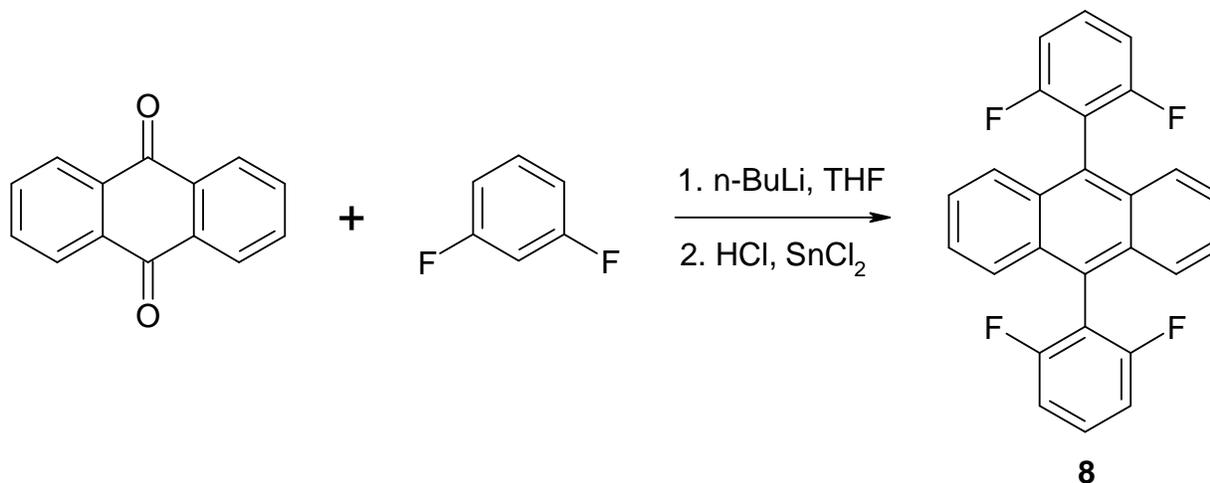


Abbildung 112: Schematischer Syntheseweg von 9,10-bis (2,6 difluorophenyl) anthracen (8), ausgehend von Anthrachinon und 1,3-Difluorbenzol.



Abbildung 113: Anregung des in Dichlormethan gelösten 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen zur Fluoreszenz.

Das unsubstituierte Anthracen zeigt ein bläulich fluoreszierendes Verhalten, siehe Abbildung 113. Diese fluoreszente Eigenschaft führt in Verbindung mit dem rötlich fluoreszierenden Pd(II)-

octaethylporphyrin zu einem weiten Einsatzbereich des Anthracens. [168 - 170] Analog zu dem unsubstituierten Anthracen zeigt das neu synthetisierte 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen ein analoges bläulich fluoreszentes Verhalten. [171]

13.2. Aufnahme des UV-Vis- und Fluoreszenzspektrums

In Abbildung 114 sind das UV-Vis- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung **8** illustriert. Die charakteristischen Absorptionsbanden des Spektrums (in schwarz gekennzeichnet) liegen an den Positionen: 302, 319, 334, 350, 368, 388 nm. Die lokalen Absorptionsbanden des Fluoreszenzspektrums (in Rot gekennzeichnet) befinden sich bei den Wellenlängen: 402, 421, 444, 476 nm.

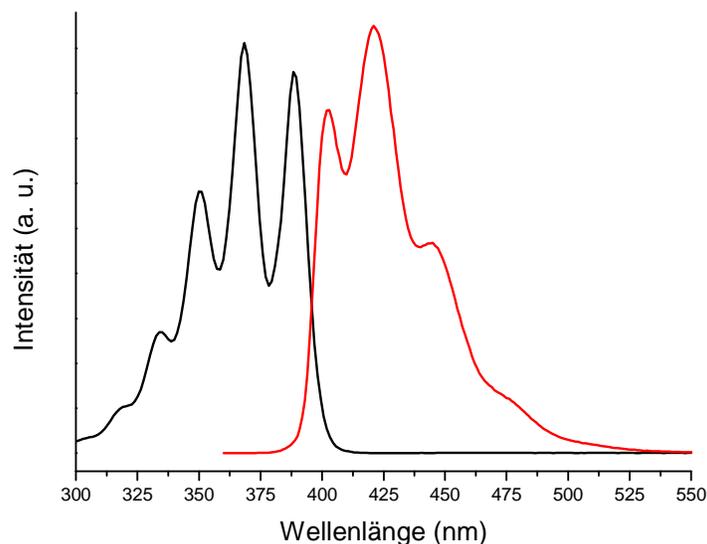


Abbildung 114: UV-Vis-Spektrum (schwarz, Toluol: Methanol 1:1) und Fluoreszenzspektrum (rot, Cyclohexan, $\lambda_{em} = 350$ nm) von **8**.

13.3. *In-situ* Synthese des Buckybowls

Die MS-Messung zeigt das Signal von **8**, das eine exakte Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung aufweist. Alle Fluoratome sind in den ursprünglichen Positionen von **8** angebracht, siehe Abbildung 115. Aus der Abbildung 116 wird ersichtlich, dass mit Zunahme der auf **8** einwirkenden Laserenergie sich alle Wasserstoff- und Fluoratome in den Fjord-Regionen abgespalten haben. Bei dieser HF-Eliminierung entstand in der Gasphase das gewünschte Buckybowl, an dem in zwei Positionen fusionierte Fünfringe enthalten waren. [162]

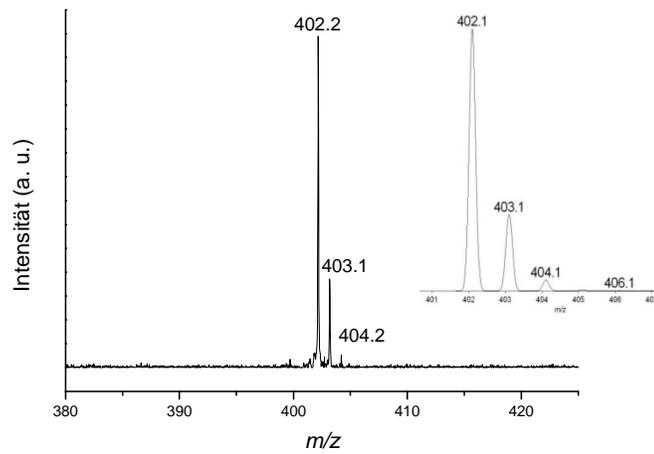


Abbildung 115: Das LDI-MS des reinen 8. Die Intensität des Lasers beträgt 60 eV und findet im positiven Modus statt. Das gemessene MS-Spektrum stimmt exakt mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung (oben rechts) überein. [162]

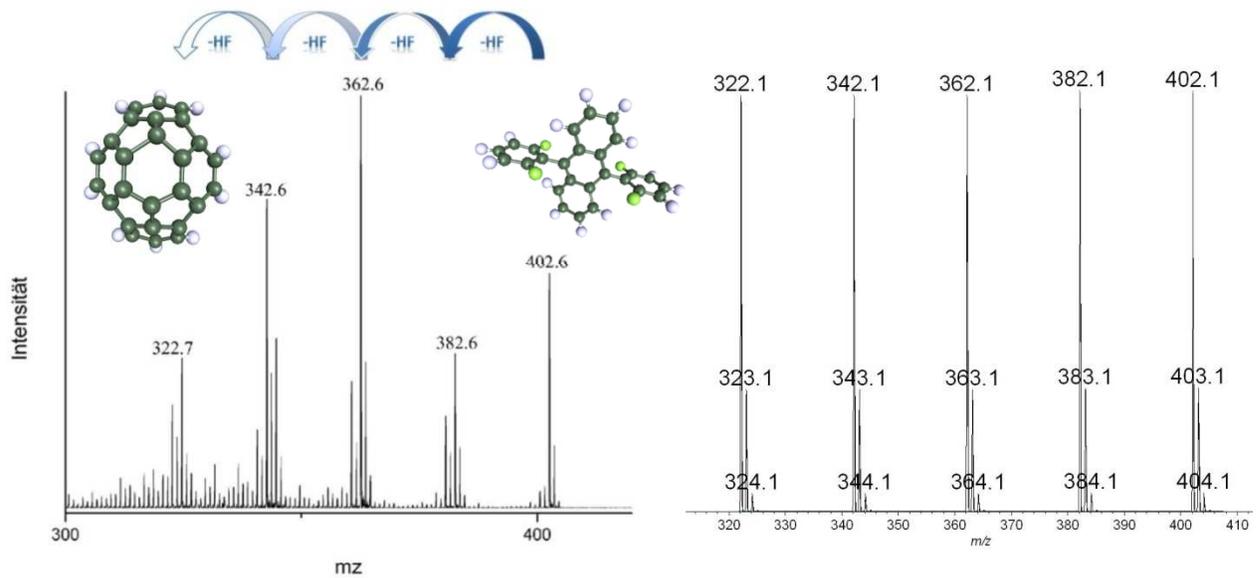


Abbildung 116: (links) Das LDI-MS von 8 zeigt, dass während des Verdampfens der Probe mit einem Laser der Intensität von 165 eV im positiven Modus sich die einzelnen HF Moleküle eliminieren und das gewünschte Buckybowl entsteht. Die gemessene Aufspaltung der HF Moleküle stimmt dabei mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung auf der rechten Seite überein. [162]

13.4. Kristallstruktur von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen

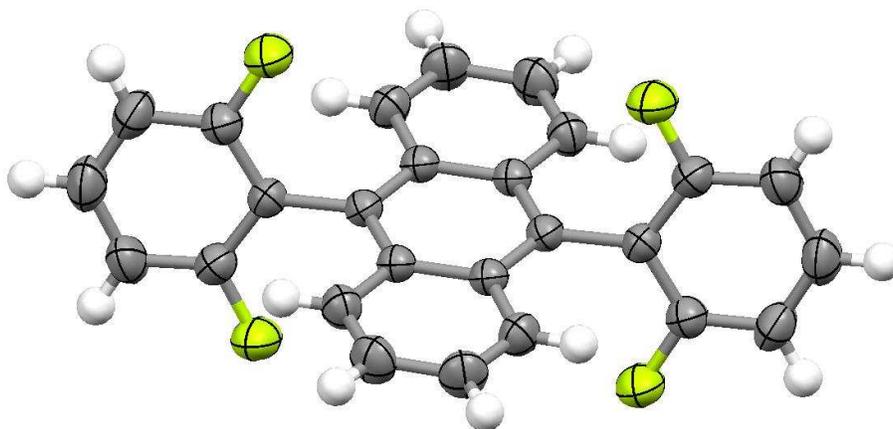


Abbildung 117: ORTEP-Plot der Molekülstruktur eines der beiden Konformere des 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen (8) in der Kristallstruktur. Die thermalen Ellipsoide sind auf 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit festgelegt.

Die asymmetrische Einheit des Kristalls wird aus zwei Hälften des Anthracenderivates gebildet, siehe Abbildung 117. Die kristallographischen Daten der Kristallstruktur sind in Anhang 16.9 vermerkt. Die Fluoratome an den Phenylgruppen am Anthracengerüst sind aus der Ebene heraus verdreht. Es bilden sich zwei verschiedene Anordnungen aus, die in Abbildung 118 abgebildet sind. Dabei liegt der dihedrale Winkel des roten Moleküls bei $72,8^\circ$ während der Winkel des blauen Moleküls um $89,92^\circ$ zum Anthracen hin verdreht ist. Dies gilt als ein bekanntes Phänomen für diese Stoffklasse. Die gemessenen Torsionswinkel dieser Stoffklasse liegen hier im Bereich von $70-90^\circ$. [172, 173]

Beide Orientierungen sind kettenförmig im Kristall angeordnet, siehe Abbildung 118. Die kurzen Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen ($2,48 \text{ \AA}$) verknüpfen die in blau gekennzeichneten Ketten miteinander. Zwischen den einzelnen Ketten sind die Moleküle der jeweils anderen Orientierung platziert. Diese erhalten die Ausrichtung der einzelnen Phenylgruppen durch weitere Wasserstoffbrücken, die einen Abstand von $2,56 \text{ \AA}$ zueinander aufweisen.

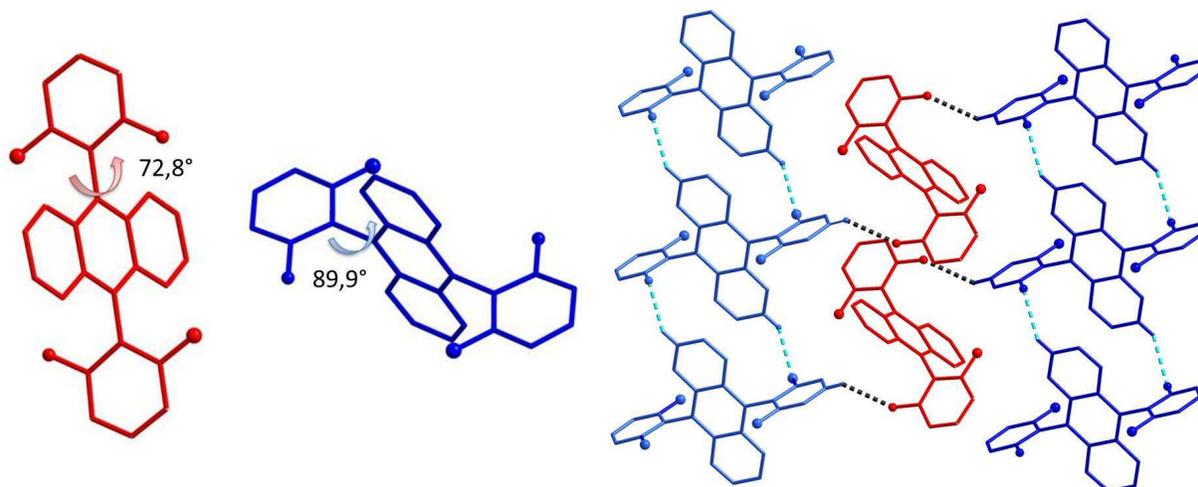


Abbildung 118: (links) Die beiden verschiedenen Konformeren des Moleküls **8** weisen unterschiedliche Torsionswinkel auf. Der Torsionswinkel am roten Molekül beträgt $72,8^\circ$, der am blauen Molekül $89,9^\circ$. (rechts) Die beiden unterschiedlichen Orientierungen von **8**. Die blauen Moleküle bilden Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der vorliegenden Kette aus, der Abstand beträgt hier $2,48 \text{ \AA}$ (blau). Diese Ketten sind mit den benachbarten Molekülen ebenfalls über Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, der Abstand liegt hier bei $2,56 \text{ \AA}$ (schwarz). Die Fluoratome sind jeweils in Form einer Kugel gekennzeichnet, nur die an der Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Wasserstoffatome sind mit abgebildet.

Die theoretische Umsetzung des planaren Vorläufermoleküls **8** zu dem gewünschten non-IPR Buckybowl erfolgt durch die Abspaltung der HF-Moleküle in der Fjord-Region. Abbildung 119 zeigt die jeweiligen Schritte der Entfernung von den HF-Molekülen ausgehend von **8**. Nach der Eliminierung der ersten beiden HF-Moleküle bleibt die quasi planare Geometrie eines PAK erhalten, das erst in den letzten beiden Stufen eine Krümmung erfährt. Die planare Struktur wird trotz der sterischen Hinderung zwischen Wasserstoff und Fluor bevorzugt, da bei dieser Konfiguration die Überlagerung der p_z -Orbitale deutlich größer ist als bei den gekrümmten Verbindungen und die π -Elektronen besser über das Ringsystem delokalisiert sind. Die induzierte Spannung im Buckybowl nimmt mit der Bildung der beiden verbundenen Fünfringe drastisch zu, die schließlich zu einer starken Abweichung von dem idealen planaren Winkel eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms führt. [43]

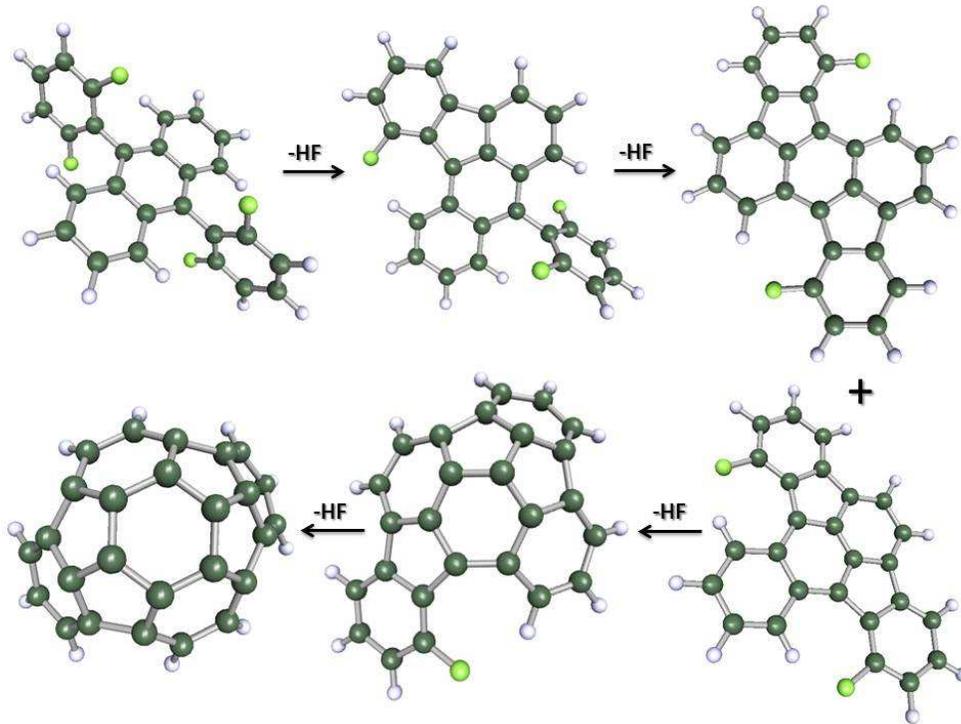


Abbildung 119: Schematische Darstellung der einzelnen Zwischenprodukte, die durch die Abspaltung der HF Moleküle ausgehend von 8 entstehen. Letztlich entsteht das gewünschte non-IPR Buckybowl.

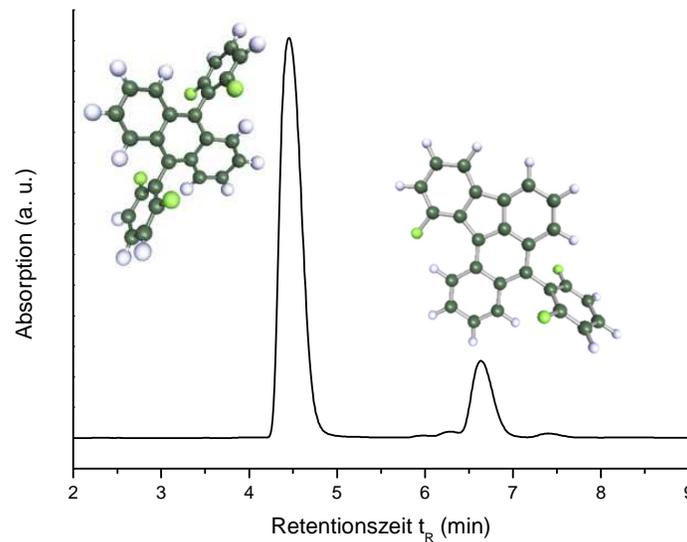


Abbildung 120: Chromatogramm nach der Umsetzung des Anthracenderivates 8 auf γ -Aluminiumoxid. Lediglich eine der möglichen Kondensationen findet statt. Die chromatographische Trennung mittels HPLC erfolgte über die stationäre Phase 5 PYE und Methanol und Toluol im Verhältnis 4:1 als mobile Phase.

Eine effektive Aryl-Aryl-Kupplung kann durch die Eliminierung von HF-Molekülen erzielt werden. Die HF-Eliminierung und die dabei stattfindende Bildung eines Fünfrings erfolgten auf einem Substrat aus – thermisch bis 650 °C behandeltem – aktiviertem γ -Aluminiumoxid. [165, 166] Die Probe wurde in einem Muffelofen über einen Zeitraum von mehreren Tagen auf 150 °C erhitzt. Das entstandene Produkt wurde mit Toluol extrahiert und anschließend mittels HPLC, siehe Abbildung 120, UV-Vis- und MS-Spektroskopie charakterisiert.

Die MS-Messung in Abbildung 121 zeigt eine isolierte Stufe nach der Kondensation auf γ -Aluminiumoxid. Anhand des Vergleichs zwischen der berechneten Isotopenaufspaltung und dem gemessenen MS-Spektrum wurde sichtbar, dass sich von dem 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen ein HF Molekül abgespalten hat und damit das 1-Fluoro-8-(1,5-difluorophenyl)-benzo[*a*]fluoranthracen entstanden ist.

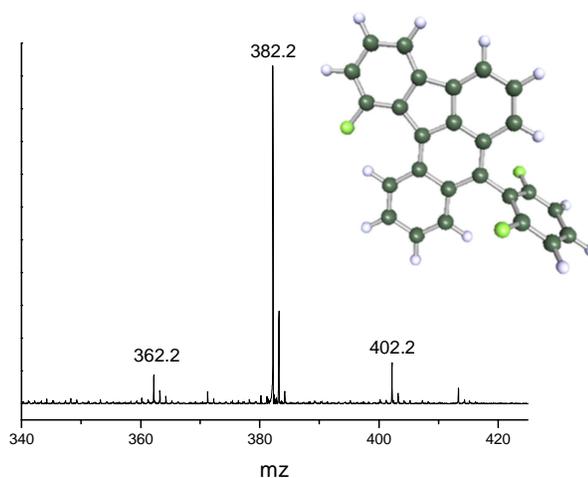


Abbildung 121: MS-Messung des monokondensierten Moleküls 1-Fluoro-8-(1,5-difluorophenyl)-benzo[*a*]fluoranthracen.

Das UV-Vis-Spektrum von 1-Fluoro-8-(1,5-difluorophenyl)-benzo[*a*]fluoranthracen in Abbildung 122 zeigt, die Absorptionsbanden an den Positionen 270, 280, 303, 349, 367, 402, 428, 447, 475 und 487 nm. Das Lösungsmittel des aufgenommenen Spektrums setzt sich aus 80 % Methanol und 20 % Toluol zusammen. Auffallend ist die große Ähnlichkeit dieses UV-Vis-Spektrums mit demjenigen von 8-Phenyl-benzo[*a*]fluoranthracen, das in der Literatur bekannt ist. [174] Die Absorptionsbanden in Ethanol liegen hier bei Wellenlängen von 256, 308, 346,

363, 428 nm. Die enthaltenen Fluoratome ziehen wegen ihrer hohen Elektronegativität Elektronen aus dem π -System des Aromaten ab. Dabei kommt es an den Absorptionsbanden bei 439, 363 nm zu einer leichten bathochromen Verschiebung im UV-Vis-Spektrum. [159, 160] Aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittel, in denen die beiden Substanzen gelöst sind, verschieben sich die Absorptionsbanden zusätzlich.

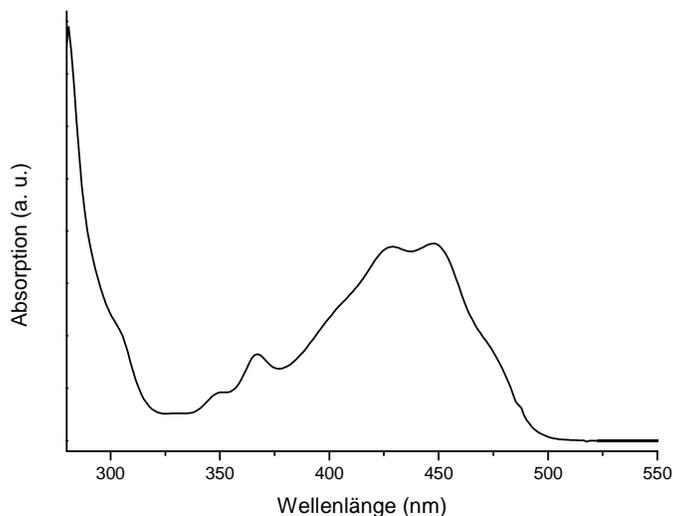


Abbildung 122: UV-Vis-Spektrum von 1-Fluoro-8-(1,5-difluorophenyl)-benzo[a]fluoranthracen.

13.5. Die POAV-Analyse zum non-IPR Buckybowl

Mittels der – basierend auf DFT-Berechnungen des quantenchemischen Kalkulationsprogramms Turbomole [69] – berechneten POAV-Analyse des non-IPR Buckybowls, lassen sich die θ_p -Winkel, die an den jeweiligen Kohlenstoffatomen anliegen, ermitteln, siehe Abbildung 123. Auffallend dabei ist, dass die beiden Kohlenstoffatome (blau) – am zentralen Benzolring, die direkt an der 5:5 Bindung der beiden verknüpften Fünfringe beteiligt sind – an denen ein θ_p -Winkel von $14,67^\circ$ anliegt, eine stärkere Krümmung erfahren als die vier Kohlenstoffatome im äußeren Bereich des Moleküls. Der θ_p -Winkel dieser vier Kohlenstoffatome hat lediglich einen Wert von $11,73^\circ$ (rot). Im Vergleich zu dem IPR Buckybowl Circumtrinden im vorherigen Kapitel, nimmt der θ_p -Winkel an den mittleren Kohlenstoffatomen des Buckybowls ($12,15^\circ$) nur um einen Wert von $2,53^\circ$ zu. An den vier grün gekennzeichneten Kohlenstoffatomen befindet sich mit $\theta_p = 12,1^\circ$ sogar ein analoger Winkel wie im Circumtrinden, siehe Abschnitt 12.5. Die

Berechnung zeigt, dass die Verknüpfungen von zwei Fünfringen in einem Buckybowl zu einer deutlich geringeren Zunahme des POAV-Winkels führen als in einem geschlossenen Fullerenkäfig. Im Vergleich dazu erreicht der POAV Winkel des Fulleren^{#11188}C₇₂Cl₄ an den verknüpften Fünfringen einen Wert von $\theta_p = 16,7^\circ$, siehe Abschnitt 5.5.

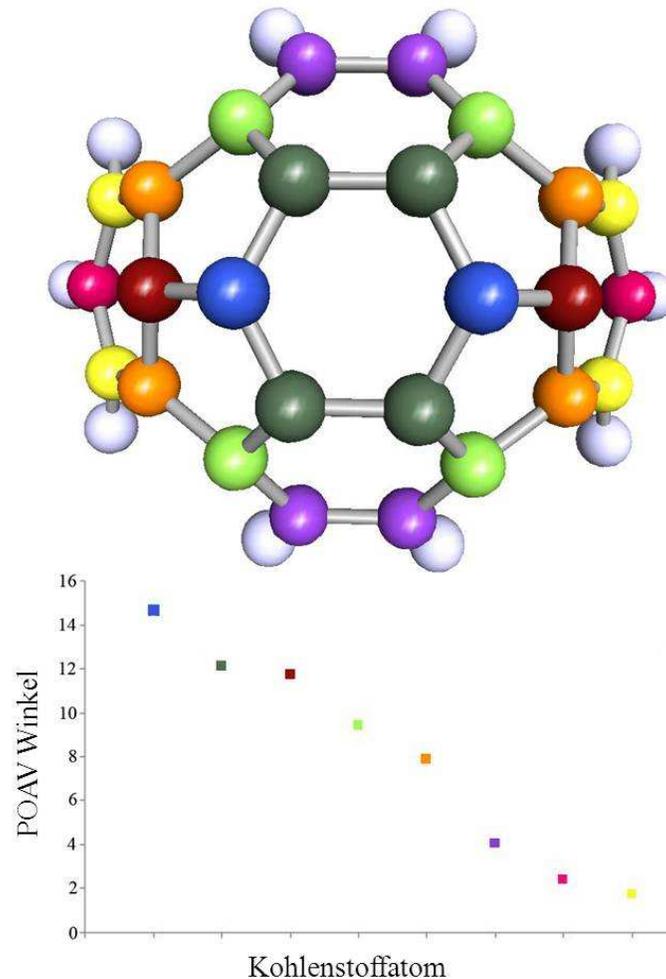


Abbildung 123: POAV-Analyse des mit Turbomole berechneten Buckybowls. [69] Die Kohlenstoffatome, an denen jeweils derselbe θ_p -Winkel anliegt, sind in der identischen Farbe gekennzeichnet.

Bis zum heutigen Zeitpunkt war es nicht möglich, Moleküle zu charakterisieren, die sich neben dem 1-Fluoro-8-(1,5-difluorophenyl)-benzo[*a*]fluoranthren bei der Behandlung mit γ -Aluminiumoxid bilden. Die POAV-Analyse zeigte, dass die Krümmung im theoretisch berechneten Buckybowl weniger stark ausgeprägt ist, als im geschlossenen non-IPR Kohlenstoffkäfig. Während der Arbeit ist es nur gelungen, das Buckybowl *in-situ* im Hochvakuum unter der Einwirkung eines Lasers im MS-Spektrometer zu synthetisieren. Der

Laserimpuls ermöglichte es, alle vier HF Moleküle von dem Vorläufermolekül 8 abzuspalten und aus dem planaren PAK ein gekrümmtes Buckybowl zu synthetisieren.

14. Zusammenfassung

Weiterentwicklung der chromatographischen Trennung und eine neue Kristallstruktur des C_{2v} - $C_{82}(3)$

Es gelang, ein Verfahren zu entwickeln, das Fulleren $C_{82}(3)$ mittels einfacher zweistufiger Trennungen in isomerenreiner Form aus dem Fullerenruß zu isolieren. Darüber hinaus wuchs ein Einkristall, der die genaue Struktur des ursprünglichen Fulleren aufdeckte. Die Fixierung des Fulleren erfolgte über die Ausbildung eines Kokristalls zwischen dem $C_{82}(3)$ und dem Ni(OEP)-Komplex. Die Fullerene nahmen im Kristall zwei unterschiedliche Orientierungen ein. Dank der *rigid-body*-Verfeinerung besteht kein Zweifel an der genauen Struktur des Fulleren.

Entdeckung des C_{2v} -^{#11188} $C_{72}Cl_4$ Fulleren

Im chlorierten Fullerenruß verbarg sich das C_{2v} -^{#11188} $C_{72}Cl_4$, ein Kohlenstoffkäfig, der eine große Ausnahme in der Fullerenchemie darstellt. Die Familie der Fullerene mit 72 Kohlenstoffatomen ist die Einzige, die ein non-IPR Fulleren beinhaltet, das eine höhere thermodynamische Stabilität zeigt, als das IPR befolgende Fulleren. Bis zum heutigen Tag gelang es nicht, dieses IPR Fulleren D_{6d} -^{#11190} C_{72} Isomer zu isolieren. Das C_{2v} -^{#11188} $C_{72}Cl_4$ liegt in einem relativ großen Anteil im Fullerenruß vor und kann über ein einfaches Trennungsverfahren in drei Stufen aus dem Rohgemisch isoliert werden. Das Fulleren kristallisiert beim langsamen Verdampfen aus einer CS_2 -Lösung an Luft. In der Kristallstruktur bilden die beiden möglichen Stereoisomere zwei getrennte Ketten, die jeweils über ein Lösungsmittelmolekül miteinander verknüpft sind. Im Käfig ist nur eine Position enthalten, die zwei benachbarte Fünfringe aufweist. Das Fulleren ist über vier Chloratome stabilisiert und stellt einen guten Kandidaten zur Darstellung eines chlorfreien non-IPR Fulleren dar.

Identifizierung des stabilsten C_{56} Fulleren

Im Zuge der Arbeit ließen sich zwei non-IPR C_{56} Fullerene aus dem Fullerenruß isolieren und charakterisieren. Eines der beiden Fullerene ist bereits in der Literatur bekannt. Dank dieser Entdeckung existiert eine Reihe aus drei verschiedenen, charakterisierten Fullerenen, die aus 56

Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Bei den isolierten Isomeren handelt es sich um die drei thermodynamisch stabilsten Vertreter dieser Familie, die deshalb Rückschlüsse auf den Syntheseweg zulassen. Die Theorie besagt, dass die Fullerene während der Verdampfung von Graphit auf Grund ihrer Stabilität bei sehr hohen Temperaturen entstehen. Nach der Bildung des ursprünglichen Fulleren lagern sich die Chloratome zur Stabilisierung an den Käfig an. Im Vergleich dazu bilden sich die *endohedralen* Kohlenstoffkäfige um das eingelagerte Metallatom oder Cluster. Sie nehmen keinen Einfluss auf die Stabilität des entstehenden Fulleren.

Charakterisierung des Fulleren $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$

Das dritte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierte non-IPR Fulleren stellt das $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ dar. Von allen hier vorgestellten Fullerenen ist es jenes, bei dem das aufwendigste chromatographische Verfahren zum Einsatz kam. Neben dem $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ Isomer, von dem eine genaue Strukturanalyse möglich ist, liegen zwei weitere C_{68} Isomere im Ruß vor, die mit nahezu identischer Retentionszeit am Detektor eluieren. Die einzelnen Isomere ließen sich über ein Recycling-Verfahren mit 10 Zyklen voneinander trennen. Bis zum heutigen Tag ist es nicht gelungen, die Struktur der beiden weiteren C_{68} Fullerene zu entschlüsseln. Das Isomer $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ bildet sich beim Verdampfen des Graphits mit einer wesentlich höheren Ausbeute als die beiden anderen C_{68} Isomere. Bei dem neu charakterisierten Fulleren handelt es sich um ein thermodynamisch instabileres Isomer von C_{68} . Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass die angelagerten Chloratome deutlich fester an das $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ ($-45,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) gebunden sind, als an das stabilste Isomer $^{#6290}\text{C}_{68}$ ($-13,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) seiner Art. Ein bekanntes Phänomen des chlorierten C_{60} ist, dass die Chloratome mit einer geringen Reaktionsenthalpie ($\text{C}_{60} = -17,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) an den Käfig gebunden sind und sich leicht bei hohen Temperaturen vom Fulleren abspalten lassen. Es wird angenommen, dass die $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ Bindungen der stabilisierenden Chloratome nicht stark genug sind und bei höheren Temperaturen während der Synthese im Hochfrequenzofen von dem Fulleren abgespalten werden. Diese Theorie wird dadurch gefestigt, da es bis zum heutigen Tag nicht gelungen ist, chlorierte IPR Fullerene aus dem chlorierten Fullerenruß zu isolieren.

Isolierung weiterer noch unbekannter non-IPR Fullerene

Die chromatographischen Trennungen der chlorierten Fullerene brachten einige weitere Fullerene zum Vorschein, von denen jedoch keine Charakterisierung mittels der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse möglich war. In der vorliegenden Arbeit sind die beiden optimierten Trennungen der non-IPR Derivate C_{60} und C_{74} näher erläutert, da diese Fullerene zu einem großen Anteil im Ruß vorliegen.

Ein unerwartetes Chlorierungsmuster am C_{60}

Bis zum heutigen Tag ist es nicht gelungen, ein ursprüngliches non-IPR Fulleren zu isolieren. Diese Tatsache führte zu den Versuchen, die Chloratome eines non-IPR Fulleren abzuspalten. Aufgrund der schwer zugänglichen non-IPR Fullerene erfolgten die ersten Versuche an einer Probeverbindung. In einer Synthese zwischen C_{60} und Iodchlorid bildete sich ein leicht zugängliches chloriertes Fulleren, das über einen einzelnen Trennungsschritt mit der präparativen HPLC gereinigt werden konnte. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse brachte das 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ zum Vorschein, bei dessen entstandenem Chlorierungsmuster es sich um eine ungewöhnliche Anordnung der Chloratome handelt, das über den oftmals diskutierten Syntheseweg nicht entsteht. Die Entfernung der Chloratome erfolgt in vier Schritten, bei denen jeweils zwei Chloratome simultan eliminiert werden. Die beste Möglichkeit zur Entfernung der Chloratomen stellte die Reaktion zwischen der verdünnten Fullerenlösung und Natrium dar. Bei dem Versuch, die Chloratome des $^{118}C_{72}Cl_4$ zu entfernen, zerfiel der Fullerenkäfig und es war nicht möglich, das unsubstituierte $^{118}C_{72}$ in reiner Form zu erhalten.

Chlorierungsverhalten eines Buckybowls

Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnten einige neue Erkenntnisse bezüglich des Chlorierungsverhaltens von Fullerenen erlangt werden. Dabei stellte sich die Frage, ob die Fragmente der Fullerene, die so genannten Buckybowls, ein analoges Chlorierungsverhalten aufweisen wie Fullerene. Dazu wurde das Buckybowl Circumtrinden synthetisiert, das bereits 60 % der Oberfläche von C_{60} beinhaltet. Die POAV-Analyse gibt an, dass der θ_p -Winkel an den einzelnen Kohlenstoffatomen am zentralen Sechsering des Buckybowls einen ungünstigeren Wert hat ($\theta_p = 12.15^\circ$) als das I_h-C_{60} ($\theta_p = 11.6^\circ$). Bei der Synthese zwischen Circumtrinden und ICl

lagert sich ein einzelnes Chloratom am Buckybowl an. Die gewünschte Addition der Chloratome an den mittleren, gekrümmten Kohlenstoffatomen bleibt aus und damit findet keine Änderung der Hybridisierung dieser Kohlenstoffatome von sp^2 zu sp^3 statt. Die Änderung der Hybridisierung bringt eine Einschränkung der Delokalisierung der π -Elektronen mit sich, die das aromatische System des Buckybowls stört. Im Gegenzug gelang es, eines der Wasserstoffatome durch ein Chloratom zu ersetzen. Die POAV-Analyse zeigt, dass beim Ersetzen eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom die Krümmung im Buckybowl geringfügig abnimmt. Das entstandene Produkt ist überraschenderweise instabil und zerfällt innerhalb weniger Tage.

Erste Ansätze zur Synthese eines non-IPR Fragmentes

Die Experimente zur Dechlorierung von $^{118}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ zeigen, dass die stabilisierenden Chloratome nicht ohne weiteres von den non-IPR Fullerenen abgespalten werden können. Das führte zu der Frage, ob ursprüngliche non-IPR Fullerene mittels einer Direktsynthese herstellbar seien. Die ersten Stufen erfolgten über ein Buckybowl, einem kleinen, konkaven Ausschnitt eines Fullerenkäfigs. Als geeigneter Kandidat für diese Untersuchung zeigte sich das Vorläufermolekül 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)anthracen, welches speziell für diesen Anlass synthetisiert wurde. Bei der möglichen Bildung des gewünschten Buckybowl würden sich die beiden enthaltenen verknüpften Fünfringe in den äußeren Regionen des Buckybowls befinden. Theoretische Berechnungen weisen darauf hin, dass die POAV-Winkel des finalen Buckybowls die an den zentralen Kohlenstoffatomen anliegen ($\theta_p = 14.67^\circ$) keinen wesentlich größeren Wert aufweisen, als diejenigen im bereits synthetisierten Circumtrinden ($\theta_p = 12.15^\circ$). Es erfolgten verschiedene Experimente zur Verknüpfung der Kohlenstoffatome in den Fjord-Regionen, die zu einem konkaven non-IPR Fragment führen sollten. Das gewünschte Produkt konnte ausschließlich im MS bei einem starken Impuls des Laserstrahls nachgewiesen werden. Bei der Zyklisierung mittels der Aryl-Aryl Kupplung auf aktiviertem γ -Aluminiumoxid kondensierte lediglich eine der vier Positionen.

15. Abstract

Enhancement and crystallization of C₈₂(3)

It was possible to generate a new separation route in which the fullerene C₈₂(3) could be separated just within two steps from the fullerene soot into pure form. In addition, the first single crystal of the pristine fullerene was grown and characterized. In this crystal, fixation was achieved by co-crystallization with a Ni(OEP) complex. The fullerene was still oriented in two different ways within the lattice, but through the use of the rigid body method it was possible to generate its correct configuration.

Characterization of non-IPR Fullerenes

The chlorinated fullerenes are generated by the use of a newly developed route. The special part of this route is the introduction of a chlorinating agent into the reaction zone, during the evaporation of graphite in the high frequency furnace. Beside the normal IPR fullerenes, a large amount of carbon cage forms, violating the IP-rule. These non-IPR fullerenes include fused pentagon positions in their cage, thereby increasing the strain in the carbon cage. The stabilization of these fullerenes occurs by exohedral addition of chlorine atoms, which attach to the fused pentagons during the synthesis in the high frequency furnace. By the use of newly developed HPLC isolation methods, it was possible to isolate several of these non-IPR Fullerenes from the soot. The structure of some of these freshly isolated fullerenes is still unknown, because it was not possible to grow a single crystal of these cages.

Capturing the C_{2v}-^{#11188}C₇₂ Fullerene

The chlorinated fullerene soot contained the C_{2v}-^{#11188}C₇₂Cl₄, which is a big exception in fullerene chemistry. The family of the fullerenes containing 72 carbon atoms is the only one in which one non-IPR cage exists which is more stable than the only isomer following the IP-rule. Till today it was not possible to separate this D_{6d}-^{#11190}C₇₂ cage out of the fullerene soot. The C_{2v}-^{#11188}C₇₂Cl₄ was present in a very large quantity in the soot, and could also be separated during a three-step HPLC separation process. The single crystal was obtained by slow evaporation of the

purified fullerene in a CS₂ solution. In the crystal structure both possible stereoisomers built two separate chains of fullerenes, which were connected by the solvent molecules included in the crystal lattice. The cage contained only one pentagon fused position and was stabilized only by four additional chlorine atoms. For this reason it seemed to be a good candidate for experiments in which the chlorine atoms would subsequently be removed.

Indication of the most stable C₅₆ Fullerene

During this work, two different non-IPR C₅₆ fullerenes have been isolated and characterized. One of these isomers was an already known fullerene cage. This discovery leads to the characterization of a series of three different fullerenes containing 56 carbon atoms. These isomers are the three most stable isomers of this family, strongly suggesting that fullerene formation occurs during graphite evaporation. When graphite is evaporated at very high temperatures, fullerene formation is followed by the attachment of some chlorine atoms at the pentagon fused positions. In contrast therefore, the endohedral cages are formed around the encapsulated metal atom or cluster and exert no influence on the fullerene formation.

Characterization of the unstable ^{#6094}C₆₈Cl₈

The third non-IPR Fullerene characterized via single x-Ray diffraction measurement was the ^{#6094}C₆₈Cl₈. Out of all the presented fullerenes, it is the one in which the most complicated chromatographic separation method is needed to obtain the fullerene in purified form. Beside this isomer, for which an exact structure determination was possible, two other fullerenes eluting with the same retention time were contained in the soot. Unfortunately it was not possible to grow a single crystal of either one of these C₆₈ isomers. The three isomers could only be separated from each other using a ten cycle recycling HPLC method. The well-characterized ^{#6094}C₆₈ is the most abundant isomer to be found in the soot, much more so than the other two isomers. As a special property of this cage it shows that it is a thermodynamically very unstable isomer of C₆₈. Quantum chemical calculations indicated that the chlorine atoms are attached more strongly to the ^{#6094}C₆₈ (-45.6 kcal·mol⁻¹), than to the most stable isomer ^{#6290}C₆₈ (-13.7 kcal·mol⁻¹) for this type of fullerene. Former experiments with the chlorinated C₆₀ fullerene showed that chlorine atoms which are attached to the fullerene with a lower reaction enthalpy in comparison (C₆₀ = -17.8 kcal·mol⁻¹) lose their chlorine atoms on heating to higher temperatures.

Till the current day it was also not possible to isolate a chlorinated IPR fullerene out of the chlorinated fullerene soot.

Isolation of further still unknown non-IPR Fullerenes

During this work, several more of these non-IPR Fullerenes could be separated, from which it was not possible to grow a single crystal. Here the separation of the two non-IPR Fullerenes C_{60} and C_{74} are explained in more detail, because they are present in abundance in the fullerene soot. Only the MS measurement gives a reference point regarding the number of included carbon atoms.

An unexpected chlorination pattern on C_{60}

It was previously not possible to isolate a pristine non-IPR fullerene cage. This situation leads to experiments for the removal of the chlorine atoms of one non-IPR fullerene. The isolation of the non-IPR fullerenes is very difficult, and the resulting amounts are minute. For this reason, the first experiments for the dechlorination of the fullerene were done by the use of a chlorinated C_{60} . A purchasable C_{60} fullerene was treated with ICl, forming a chlorinated fullerene which could be isolated in a single isolation step. The single crystal x-ray diffraction showed that the C_{60} was carrying a new chlorination pattern that did not match the expected chlorination arrangement which is often discussed. Removal of the chlorine atoms occur in four steps in which two chlorine atoms are lost at a time. Several experiments brought to the observation that the best reaction environment for the dechlorination to take place was in diluted toluene and the presence of sodium. Unfortunately, experiments with the non-IPR fullerene $^{11188}C_{72}Cl_4$ always resulted in a collapse of the carbon cage.

Chlorination behavior of Buckybowls

The present work leads to several new observations in the chlorination behavior of fullerenes. Consequently, this raised the question whether Buckybowls, small fragments of a fullerene cage, follow the same chlorination rules or not. For this reason the Buckybowl circumtredene, a molecule already including 60 % of C_{60} , was synthesized. The POAC analysis shows that the angle between the single carbon atoms ($\theta_p = 12.15^\circ$) in the molecule center is even higher than the angle in $I_h C_{60}$ ($\theta_p = 11.6^\circ$). This high angle leads to a large strain in the molecule. It was

expected that through the treatment of the fullerene with ICl, chlorine atoms would attach at these high strain positions and lead to the relaxation of the carbon atoms in the molecule center. The experiments did not lead to a chlorination in the central carbon atoms, and this resulted in a change of the hybridization from sp^2 to sp^3 causing a relaxation of the carbon atoms at this position. With the change of hybridization, discretion of the aromatic system also occurred. Instead, one of the hydrogen atoms was replaced by a chlorine atom. The POAV analysis shows that the replacement of the hydrogen also lead to a relaxation of the molecule and the aromatic system was maintained. Surprisingly the newly obtained chlorinated Buckybowl was not stable for a long time and collapsed after a few days.

First appendage of a Synthesis of a non-IPR Buckybowl

The experiments of the dechlorination of $^{118}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ show that it is not possible to remove the chlorine atoms from the non-IPR fullerene. Therefore the question about whether it is possible to build a non-IPR fullerene by direct synthesis arises. The first step depends on the formation of a small, concave fragment of a non-IPR fullerene. For this reason a fragment was created, which lead to a non-IPR Buckybowl by condensation. It was found that the 9,10-bis(2,6difluorophenyl)anthracene is a good candidate for this experiment. The two fused pentagons were placed in the outer parts of the Buckybowl and therefore the POAV angles between the center carbon atoms ($\theta_p = 14.67^\circ$) now assumed a much higher angle than in Circumtrinden ($\theta_p = 12.15^\circ$). Several experiments for the condensation of the carbon atoms in the fjord-region of the Buckybowl were carried out, which should have finally lead to the non-IPR Buckybowl. Sadly, only one of the four possible condensations took place by the aryl-aryl cupping. The final non-IPR Buckybowl could only be detected by the use of strong laser pulsation in the MS.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Die vier Allotrope des Kohlenstoffs, die jeweils drei gebundene Nachbaratome aufweisen. (oben links) Graphen, (oben rechts) Graphit, (unten links) ein Kohlenstoffnanotube, (unten rechts) ein Fulleren. [13] 6
- Abbildung 2: (links) In der Natur vorkommender Graphit. [15] (rechts) Schichtstruktur des Graphits. [16] 7
- Abbildung 3: (links) Lichtbrechung an einem Diamanten [17] (rechts) Blick auf die Kristallstruktur von Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation. [16] 8
- Abbildung 4: (links) Architekt Richard Buckminster Fuller vor dem Buckminster Fuller Institut (BFI), ein globales Netzwerk für Design, Wissenschaft, Innovationen. [18] (rechts) Struktur des C₆₀ Fullerenes. 9
- Abbildung 5: (links) Ultragroße, transparente Graphenschicht auf einem 35-inch PET Film. [10] (rechts) Schematische Darstellung von Graphen. [23] 10
- Abbildung 6: (links) Ausschnitt aus einer Spirale des I_h-C₆₀, nach dem Spiralalgorithmus. Ausgehend von einem mittleren Fünfring werden die Fünf- und Sechsringe nach der Abfolge aufgereiht. 11
- Abbildung 7: (links) Veranschaulichung der 3D-Struktur des Fullerenes, (rechts) durch die Abbildung des C₆₀ in der 2D Projektion des Schlegeldiagramms. 13
- Abbildung 8: Ausgehend von einem Fragment, in dem ein, zwei oder drei Fünfringe miteinander verknüpft sind, nimmt der Pyramidalisierungswinkel θ_p (siehe Abschnitt 2.2.2 und Abbildung 10) an dem jeweiligen Kohlenstoffatomen stark zu. Dies zeigt sich in einem deutlich gekrümmteren Molekül. (links) Ein einzelner Fünfring von Sechsringen umgeben, Corannulen, (mitte) zwei verknüpfte Fünfringe, (rechts) drei verknüpfte Fünfringe. 14
- Abbildung 9: Prototypische Molekülorbitale des endohedralen Sc₃N@^{#6140}C₆₈. [10] 17
- Abbildung 10: Die Definition des Pyramidalisierungswinkels θ_p ($\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$). Der θ_p -Winkel liegt zwischen beliebigen Bindungen zweier Kohlenstoffatome und dem dazugehörigen p_z-Orbital vor. [43] 18
- Abbildung 11: Apparatur zur Verdampfung von Graphit nach Krätschmer. [9] 19
- Abbildung 12: (links) Aufbau des Hochfrequenzofens, (mitte) Hochfrequenzofen während der Produktion der Fullerene. (rechts) Schematischer Aufbau der Reaktionskammer des Hochfrequenzofens. [47] 21
- Abbildung 13: (links) Die Fjord-Region eines Moleküls, eine Bucht im Molekül, die fünf Kohlenstoffatome beinhaltet. Durch die Abspaltung von H-Halogen-Molekülen entsteht im violett markierten Bereich ein Fünfring. (rechts) Bay-Region an einem PAK, hier sind vier Kohlenstoffatome in der Bucht enthalten (in rot hervorgehoben). [53] 23
- Abbildung 14: (links) Zwei Moleküle, die auf Grund der Eddy-Diffusion (A) unterschiedlich lange Wegstrecken in einer Säule zurücklegen. (rechts) Der Weg eines Moleküls, der in einer Pore des Säulenmaterials zurückgelegt werden kann. [57] 26
- Abbildung 15: Van-Deemter-Kurve zur Ermittlung der idealen Flussrate der mobilen Phase in der HPLC. Die resultierende Bodenhöhe (H) setzt sich aus den drei folgenden Faktoren zusammen, welche die Trennung der

Probe negativ beeinflussen: Eddy-Diffusion (<i>A</i>), Diffusion (<i>B</i>) der Probenmoleküle in der mobilen Phase und das Stoffaustauschphänomen (<i>C</i>).	27
Abbildung 16: Flussdiagramm HPLC; Erklärung im Text.	28
Abbildung 17: Tailing eines Peaks. Ausgehend von dem Maximum des Peaks, sollten auf einer Höhe von 90% des Peaks die beiden Strecken <i>a</i> und <i>b</i> möglichst gleich lang sein. Ist die Strecke <i>b</i> länger, so liegt ein Tailing vor, ist hingegen die Strecke <i>a</i> länger als die Strecke <i>b</i> , so handelt es sich um ein Fronting.	31
Abbildung 18: (rechts) Die Trennung von C ₆₀ und C ₇₀ mit dem herkömmlichen Säulenmaterial C ₁₈ , und Toluol. (links) Die Trennung zwischen C ₆₀ und C ₇₀ auf der speziell für Fullerene geeigneten stationären Phase Buckyprep und der mobilen Phase Toluol. [60]	31
Abbildung 19: Säulenmaterial zur Trennung von Fullerenen, (links) Buckyprep, (mitte) Buckyprep-M, (rechts) 5 PYE. [60]	32
Abbildung 20: Flussdiagramm der eingesetzten Recycling HPLC-Apparatur.	34
Abbildung 21: Aufbau der drei HPLC-Systeme, die während der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden.	35
Abbildung 22: (links) Gasreinigungsanlage zur Befreiung des Argons von Fremdgaskontamination. (rechts) Die während der Arbeit einsetze Vakuumschutzgasanlage.	39
Abbildung 23: Zweistufentrennung des C ₂ -C ₈₂ (3). (links) Sammeln der Fraktion C ₈₂ -C ₈₄ über die präparative Buckyprep-Säule (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, 10 · 250 mm) mit der mobilen Phase Toluol : Hexan 9:1, bei einer Temperatur von 25°C. (rechts) Trennung zwischen dem Fulleren C ₈₂ und der Mischung aus C ₈₄ Isomeren mit der stationären Phase Buckyprep-M (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, 10 · 250 mm) und einem Laufmittel aus Toluol und Methanol 4:1. Die neu getrennten Fraktionen sind schwarz gekennzeichnet.	43
Abbildung 24: Das Chromatogramm zeigt die Trennung von C ₈₂ (3) und C ₈₄ in Toluol (blau), Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1 (rot), Toluol und Methanol im Verhältnis 4:1 (schwarz).	44
Abbildung 25: Temperatureinfluss auf die Trennung von C ₈₂ (3). (Bedingungen im Text beschrieben unter Verwendung der Buckyprep-Säule und dem Lösungsmittelgemisch Toluol : Methanol 4:1.)	44
Abbildung 26: Das aufgezeichnete UV-Vis-Spektrum von C ₈₂ (3) in Toluol und Methanol im Verhältnis 4:1. Die lokalen Maxima sind in der Abbildung gekennzeichnet.	45
Abbildung 27: Die beiden Möglichkeiten zur Fixierung (oben mitte) eines Fullerenkäfigs im Kristallverbund. (unten rechts) Am Beispiel des Fulleren ^{#11188} C ₇₂ Cl ₄ ist die Derivatisierung mittels Chlor gezeigt, (unten links) die Ausbildung eines Kokristalls zwischen Ni(OEP) und dem C ₈₂ (3) Fulleren.	46
Abbildung 28: Projektion der Struktur von C ₈₂ (3)·Ni(OEP)·C ₆ H ₆ in die (010) Ebene.	47
Abbildung 29: Molekülstruktur des C ₈₂ (3) in der Kristallstruktur. Die anisotropen thermischen Auslenkungsfaktoren sind auf 30% festgelegt. Um eine Übersichtlichkeit zu gewährleisten, ist nur eins der beiden Stereoisomere abgebildet.	48
Abbildung 30: Darstellung der C ₈₂ (3)·Ni(OEP)·C ₆ H ₆ in der Kristallstruktur, die Zick-Zack-Ketten der Fullerene, die durch von den Rücken-an-Rücken liegenden [Ni(OEP)] ₂ voneinander getrennt sind. Aus Gründen der besseren Darstellbarkeit sind die Benzolringe nicht abgebildet.	49
Abbildung 31: Das Aufreinigen des Rohrußes über eine semipräparative Buckyprep-Säule.	51

Abbildung 32: HPLC-Trennung des Fullerenrußes auf einer präparativen Buckyprep-Säule.	53
Abbildung 33: Sammeln der beiden Fullerene $C_{78}(2)$ und $^{11188}C_{72}Cl_4$ mittels HPLC, die unter Verwendung einer analytischen Buckyprep-Säule und einer mobilen Phase aus Toluol und Hexan im Verhältnis von 3:1, zu exakt gleicher Zeit am Detektor eluieren.	53
Abbildung 34: HPLC-Trennung der beiden Fullerene $C_{78}(2)$ und $^{11188}C_{72}Cl_4$. Dies geschah mit einer analytischen Buckyprep-Säule und Toluol als mobile Phase.	54
Abbildung 35: Finale Injektion des reinen C_{72} in die analytische HPLC mit der Buckyprep-Säule und Toluol als mobile Phase.	54
Abbildung 36: UV-Vis Spektrum von $^{11188}C_{72}Cl_4$ aufgenommen in Toluol.	55
Abbildung 37: LDI-MS-Spektrum des isolierten $^{11188}C_{72}Cl_4$ a) positiver Modus, b) negativer Modus.	56
Abbildung 38: MALDI-TOF-MS-Spektrum von $^{11188}C_{72}Cl_4$. Um einen Teil der Chloratome sichtbar zu machen, kam DCTB zum Einsatz. a) positiver Modus, b) negativer Modus.	56
Abbildung 39: (links) ORTEP-Plot der Molekülstruktur von $^{11188}C_{72}Cl_4$ in der Kristallstruktur. Die thermalen Ellipsoide liegen bei 50%. Die Kohlenstoffatome sind grau und die Chloratome grün eingefärbt. (rechts) Das Schlegeldiagramm zeigt die Lage der verbundenen Fünfringe sowie das entstandenen Chlorierungsmuster (grüne Atome) des in der C_2 -Symmetrie vorliegenden $^{11188}C_{72}Cl_4$.	57
Abbildung 40: Die Schlegeldiagramme der beiden Stereoisomere von $^{11188}C_{72}Cl_4$.	58
Abbildung 41: Sicht auf die (110) Ebene in der Struktur $^{11188}C_{74}Cl_4 \cdot CS_2$. Zur besseren Übersicht ist nur eine der beiden Orientierungen von $^{11188}C_{72}Cl_4$ dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt die Van-der-Waals-Abstände zwischen $^{11188}C_{72}Cl_4$ und CS_2 (gelbe Hanteln) an. Die abgebildete Packung kann nur entstehen, da sich Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den $^{11188}C_{72}Cl_4 \cdots CS_2 \cdots ^{11188}C_{72}Cl_4$ und den blau eingefärbten Fullerenen der gleichen Stereoisomere ausbilden.	58
Abbildung 42: (links) Die Ketten der beiden unterschiedlichen Stereoisomere von $^{11188}C_{72}Cl_4$. Die verschiedenen Positionen der CS_2 Moleküle (gelb) und Cl-Atome (grün) werden deutlich. Die Fullerene bilden fast identische Kettenabfolgen in der Kristallstruktur (rechts).	59
Abbildung 43: Darstellung der Änderung des θp -Winkels von $^{11188}C_{72}$ zu $^{11188}C_{72}Cl_2$ nach der Addition der beiden Chloratome (Chlorierung der Kohlenstoffatome Nummer 1) und der beiden weiteren Kohlenstoffatome hin zu $^{11188}C_{72}Cl_4$ (der Kohlenstoffatome der Nummer 1 und 2). Die Abbildung basiert auf einer DFT-Berechnungen. Nur der Bereich des Fulleren, welches die beiden verbundenen Fünfringe beinhaltet, ist gezeigt. (Durch einen blauen Hintergrund hervorgehoben). Die sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome sind mit ● gekennzeichnet, die sp^3 -hybridisierten mit ■.	60
Abbildung 44: Stone-Wales-Umlagerung (SWT) von dem stabilsten, neu charakterisierten Fulleren $^{916}C_{56}$ zu den beiden weniger stabilen Isomeren $^{864}C_{56}$ und $^{913}C_{56}$. Die SWT-Umlagerungen sind durch die roten Linien gekennzeichnet.	64
Abbildung 45: Chromatogramm des Sammelns der Fraktion, die das $^{916}C_{56}Cl_{12}$ beinhaltet.	65
Abbildung 46: Durch die Verwendung von Dichlormethan gelingt es bereits im nächsten chromatographischen Schritt, das Fulleren in reiner Form von den übrigen Isomeren zu trennen.	65

- Abbildung 47: Letzter Reinigungsschritt mittels HPLC. Nach den beiden vorherigen Schritten lag das $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ in reiner Form vor. 66
- Abbildung 48: UV-Vis-Spektrum des neuen Fulleren $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ im Laufmittel Dichlormethan. 66
- Abbildung 49: LDI-MS von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. (oben) Die Messung des reinen Fulleren im positiven Modus, (unten) ist die Messung im negativen Modus unter der Verwendung der Matrix DCTB. 67
- Abbildung 50: ORTEP-Plot des neu isolierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. Die Ellipsoide sind auf 50 % festgelegt. 68
- Abbildung 51: Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten und mit DFT-berechneten Bindungslängen im $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. 69
- Abbildung 52: Schlegeldiagramm des isolierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, die Darstellung der POAV-Analyse von $^{916}\text{C}_{56}$ und die Auswirkung der Addition der Chloratome an die DFT optimierte Struktur. Die gefüllten Symbole stehen für das ursprüngliche Fulleren, während die offenen Symbole die chlorierten Spezies kennzeichnen. Bedeutung der Farben, grün: Kohlenstoffatome, die durch die Addition von Chloratomen eine sp^3 -Hybridisierung annehmen, rot: Kohlenstoffatome, die sich in direkter Nachbarschaft zu den chlorierten Atomen befinden, schwarz: Kohlenstoffatome, die von der Derivatisierung unbeeinflusst sind. 70
- Abbildung 53: Die NICS(0)-Werte in den Fragmenten Chrysen und Dibenzo[*c,l*]crysen im ursprünglichen $^{916}\text{C}_{56}$ und chlorierten $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$. 72
- Abbildung 54: Die Änderung der Bindungslängen in den beiden Fragmenten Chrysen (links) und Dibenzo[*c,l*]crysen (rechts) in $^{916}\text{C}_{56}$ (●) und $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ (■) im Vergleich zu den Bindungslängen in den reinen Chrysen- und Dibenzo[*c,l*]crysen-Molekülen. Die aufgetragenen Bindungen sind durch die Nummerierungen gekennzeichnet. Positive und negative Werte geben die Verlängerung oder die Verkürzung der Bindungen an. Alle Daten sind mit DFT berechnet. 74
- Abbildung 55: Darstellung der beiden Möglichkeiten, die entstandene Spannung der THJ-Verbindungen, die in den Pyren-Fragmenten vorliegen, durch eine 1,4-Chloraddition zu reduzieren. Die THJ-Fragmente sind in beige eingefärbt. Es zeigte sich, dass die Addition auf vier verschiedenen Wegen ablaufen kann. Auf diesen vier Wegen entstehen lediglich die beiden Isomere A und B. 75
- Abbildung 56: HPLC-Chromatogramm der Trennung der groben Fraktion über eine semipräparative Buckyprep-Säule. 78
- Abbildung 57: Chromatogramm zur Verfeinerung der Auftrennung mittels einer analytischen Buckyprep-Säule mit Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1 als mobile Phase. 78
- Abbildung 58: Eine Injektion in die analytische HPLC mit der mobilen Phase Dichlormethan und 2 hintereinander liegenden 5 PYE Säulen zeigt, dass die Fraktion hauptsächlich aus einem einzigen Fulleren besteht. 79
- Abbildung 59: Das Chromatogramm des nahezu reinen $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$ auf einer analytischen Buckyprep-Säule mit Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1. 79
- Abbildung 60: Charakteristisches UV-Vis-Spektrum von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$. Das Spektrum wurde in Dichlormethan aufgenommen. 80
- Abbildung 61: Struktur des $^{914}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$ (links) „Ball and Stick“ Abbildung des isolierten Fulleren, (rechts) Schlegeldiagramm des $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$, das den Ring aus Chloratomen um das Fulleren zeigt. 81

- Abbildung 62: (rechts) Anordnung der Fullerene in der (001) Ebene, (links) Ansicht in der (010) Ebene, zwischen den einzelnen Chloratomen liegen die kürzesten je gemessenen Cl...Cl Abstände (3.126 Å) vor, diese sind in blau markiert. 81
- Abbildung 63: Chromatogramm des Sammelns der Fraktion mit den neuen Fullerenen über die semipräparative Buckyprep-Säule mit Toluol und Hexan im Verhältnis 4:1. 84
- Abbildung 64: HPLC-Trennung der Aufspaltung der Fraktion mit den Fullerenederivaten C₆₈ und C₇₄. Das Besondere an dieser Trennung sind die beiden hintereinander geschalteten 5 PYE Säulen und das Dichlormethan, das als mobile Phase verwendet wurde. 84
- Abbildung 65: MS-Messung des scheinbar reinen Peaks der drei C₆₈ Derivate, es zeigt ein nahezu reines Produkt. 85
- Abbildung 66: Letzter Reinigungsschritt der HPLC-Trennung zwischen den drei C₆₈ Derivaten durch das Recycling-Verfahren mit zehn aufeinanderfolgenden Zyklen. 86
- Abbildung 67: Chromatogramm der drei über das Recycling-Verfahren getrennten C₆₈ Halogenide unter gleichen Bedingungen, einer Buckyprep-Säule mit Toluol. Alle Fullerene weisen eine nahezu identische Retentionszeit auf. Dies deutet darauf hin, dass alle Käfige mit derselben Anzahl an Chloratomen stabilisiert sind. Die Größe der Peaks wurde im Nachhinein angepasst. 87
- Abbildung 68: UV-Vis-Spektrum des C₆₈(2) Halogenids. 88
- Abbildung 69: UV-Vis-Spektrum des Fullerens ^{#6094}C₆₈Cl₈. Von allen drei hier vorgestellten Isomeren ist es das Einzige, von dem eine genauere Strukturanalyse möglich war. 88
- Abbildung 70: UV-Vis-Spektrum des Fullerens, das während des Recyclingprozesses die längste Retentionszeit zeigte. 89
- Abbildung 71: MS-Messung des reinen Kohlenstoffkäfigs. Die Anzahl der Chloratome kann auf diesem Weg nicht bestimmt werden, da die einzelnen Chloratome unter dem Beschuss des Lasers verloren gehen und können nicht detektiert werden. 89
- Abbildung 72: (oben) In die (010) Ebene projizierte kristalline Struktur des ^{#9064}C₆₈Cl₈. (unten) Der Abschnitt einer Kette bestehend aus den aufgereihten ^{#9064}C₆₈Cl₈ Molekülen. 90
- Abbildung 73: Das Schlegeldiagramm des ^{#6094}C₆₈Cl₈ zeigt die Lage der beiden verknüpften Fünfringe. Die addierten Chloratome sind in hellgrün eingezeichnet. 91
- Abbildung 74: Schlegeldiagramme der Entstehung der beiden thermodynamisch stabilsten C₆₈ Isomere durch die Entfernung eines C₂-Fragments aus C₇₀. 92
- Abbildung 75: Die freigesetzte Reaktionsenthalpie bei der Chlorierung der einzelnen Fullerene. Die mit (*) gekennzeichneten Fullerene konnten bereits als Kristalle isoliert werden. Die DFT-Berechnungen erfolgten über Gaussian 2003 mit dem Basisset B3LYP 6-311G. 93
- Abbildung 76: Chromatographische Trennung zwischen den drei C₆₈ Fullerenisomeren und dem C₇₄ Fullerenderivat (blau). 96
- Abbildung 77: Reinigung des C₇₄-Chlorids über die Recycling-HPLC mit der stationären Phase Buckyprep und Toluol : Hexan im Verhältnis 4:1 als mobile Phase. 96

- Abbildung 78: Charakteristische Farben der reinen Fullere. (links) Die intensive rote Farbe des C_{74} Halogenid, (rechts) grünliches Aussehen des in der vorherigen Fraktion vorliegenden $^{9064}C_{68}Cl_8$. 97
- Abbildung 79: Das charakteristische UV-Vis-Spektrum des erstmals isolierten C_{74} Derivats, aufgenommen in Dichlormethan. 98
- Abbildung 80: Das MS-Spektrum zeigt, dass es sich bei der frisch getrennten Substanz um ein C_{74} Derivat handelt, da es eindeutig mit der theoretisch berechneten $^{12}C/^{13}C$ -Isotopenverteilung für ein unsubstituiertes C_{74} Fulleren übereinstimmt (oben rechts). 98
- Abbildung 81: Das Chromatogramm der Trennung des non-IPR C_{60} (blau). Es befindet sich zwischen den beiden Fullerenen C_{60} und C_{70} . 100
- Abbildung 82: Das HPLC-Chromatogramm des frisch abgetrennte non-IPR C_{60} . Um die Reinheit des Fulleren zu überprüfen, wurden zum Toluol 40 % Hexan beigemischt. 101
- Abbildung 83: Das UV-Vis-Spektrum des non-IPR C_{60} , aufgenommen in einem Laufmittel mit der Zusammensetzung von Toluol und Hexan im Verhältnis 3:2. 102
- Abbildung 84: MS-Messung des isolierten non-IPR C_{60} . Es zeigt das nahezu reine Fulleren C_{60} . 102
- Abbildung 85: Schlegeldiagramm des „skew-pentagonal-pyramidal“ oder „Windschief-Fünfeckig-Pyramidal“ (SPP) $C_{60}Cl_6$. Die zum SPP Chlorierungsmuster gehörenden Chloratome sind in dieser Arbeit für eine bessere Übersicht in blau gekennzeichnet. 104
- Abbildung 86: Das Chromatogramm der Abtrennung des reinen 2,5,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$ aus einem Gemisch verschiedener chlorierter Fullere und dem überschüssigen Jodchlorid in einem einzelnen Schritt. 106
- Abbildung 87: MALDI-MS Messung des reinen Fulleren $C_{60}Cl_8$ unter der Verwendung der Matrix DCTB. 107
- Abbildung 88: Das UV-Vis-Spektrum des erstmals isolierten $C_{60}Cl_8$. 108
- Abbildung 89: (links) Struktur des C_{2v} - $C_{60}Cl_8$. (rechts) Schlegeldiagramm des neu isolierten $C_{60}Cl_8$. 109
- Abbildung 90: (rechts) Sicht auf die (010) Ebene, mit den sechs verkürzten $Cl\cdots Cl$ Kontakten. (links) Sicht auf die (101) Ebene in der Kristallstruktur des 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. Zwischen den Ketten bilden sich jeweils vier verkürzte $Cl\cdots Cl$ Kontakte aus. Die verkürzten $Cl\cdots Cl$ Kontakte sind blau eingezeichnet. 110
- Abbildung 91: Schlegeldiagramm von C_{60} , es enthält die Nummerierung der einzelnen Kohlenstoffatome nach der IUPAC-Nomenklatur. 111
- Abbildung 92: Bei der Reaktion zwischen C_{60} und ICl über einen Zeitraum von 3 Stunden und dem anschließenden abfiltrieren des Produktes, entsteht parallel zu dem SPP- $C_{60}Cl_6$ das erstmalig charakterisierte 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. 112
- Abbildung 93: (links) Das 14,31 SPP- $C_{60}Cl_8$. Die Chloratome, die dem SPP-Muster angehören, sind in blau hervorgehoben, (mitte) das stabilste Derivatisierungsmuster, das bereits als $C_{60}(CF_3)_8$ entstand, (rechts) das zweite $C_{60}(CF_3)_8$, das ebenfalls eine energetisch günstigere Situation darstellt. 113
- Abbildung 94: Chromatogramm der schrittweisen Eliminierung der Chloratome von 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. 115
- Abbildung 95: Die UV-Vis-Spektren der einzelnen Zwischenstufen ausgehend von C_{60} bis zum 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. Die UV-Vis-Spektren gleichen sich mit dem Verlust einer Cl_2 -Gruppe dem

- Spektrum des unsubstituierten C₆₀ an. Die roten Pfeile markieren die Abnahme der Intensität der Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 334 nm ausgehend von C₆₀, die blauen Pfeile die Zunahme der Intensität der Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 422 nm. 116
- Abbildung 96: Schlegeldiagramme der thermodynamisch begünstigten Zwischenstufen der Dechlorierung, die von 2,5,8,10,15,18,24,27-C₆₀Cl₈ hin zum reinen C₆₀ führen. 118
- Abbildung 97: Chromatogramm des mit Natrium umgesetzten ^{#11188}C₇₂Cl₄. Als stationäre Phase kam eine analytische Buckyprep-Säule, als mobile Phase Toluol zum Einsatz. 121
- Abbildung 98: Das Chromatogramm zeigt die erneute Injektion der Probe der fünf vereinten Versuche zur Dechlorierung von ^{#11188}C₇₂Cl₄. Ein schwaches Rauschen am Detektor weist auf eine vollständige Zersetzung der Probe hin. 122
- Abbildung 99: Das UV-Vis-Spektrum der frisch getrennten Probe des mit Natrium behandelten ^{#11188}C₇₂Cl₄ zeigte drei neu entstandene Verbindungen, die nacheinander am Detektor erschienen. Die erste dieser Verbindungen zeigte eine Retentionszeit von 9,4 min. 123
- Abbildung 100: Das UV-Vis-Spektrum der zweiten dieser Verbindungen mit einer Retentionszeit von 10 min. 124
- Abbildung 101: Die zuletzt eluierenden Verbindung zeigte eine Retentionszeit von 10,75 min. Die Absorptionsbanden des UV-Vis-Spektrums bei den entsprechenden Wellenlängen sind jeweils mit angeben. 124
- Abbildung 102: Schematischer Syntheseweg zum Circumtrinden. a) 1. AlCl₃; 2. Acetylchlorid, b) HTIB in Methanol, c) Esterhydrolyse unter Verwendung von Salzsäure, d) 1. Thionylchlorid; 2. AlCl₃, e) Titan(IV)chlorid in *o*-Dichlorbenzol, f) FVP bei 1100 °C. 126
- Abbildung 103: (links) Schematische Darstellung der Reaktion zur Eliminierung von HCl und die damit einhergehende Zyklisierung des Moleküls während der FVP bei etwa 1100°C. (mitte) Realer und (rechts) schematischer Aufbau der FVP-Apparatur. 127
- Abbildung 104: Chromatogramme der beiden Varianten der FVP zur Umsetzung des 3,9,15-Trichlorodecacyclen zum Circumtrinden. (links) Versuch während der FVP der Verdampfung, als die Probenmoleküle an den Wänden eines Glasröhrchens haftet. Das Chromatogramm wurde mit der analytischen HPLC unter der Verwendung der stationären Phase 5 PYE und der mobilen Phase Toluol und Methanol im Verhältnis 1:1 aufgezeichnet. (rechts) Das Chromatogramm des Produktes der Verdampfung der Probe aufgetragen auf eine gasdurchlässige Fritte der Porengröße 00. Die stationäre Phase kam eine analytische 5 PYE-Säule zum Einsatz, die mobile Phase setzte sich aus Toluol und Methanol im Verhältnis 1:4 zusammen. 128
- Abbildung 105: HPLC-Chromatogramm nach der Umsetzung des Circumtrinden mit ICl. Die HPLC arbeitete mit einer 5 PYE Säule und Methanol : Toluol im Verhältnis 4:1. 129
- Abbildung 106: Die zwei UV-Vis-Spektren von Circumtrinden und dem chlorierten Derivat. Die Spektren sind nahezu identisch, es liegt bei dem chlorierten Buckybowl eine leichte bathochrome Verschiebung des Spektrums in den höheren Wellenlängenbereich vor. Die eingezeichneten Linien zeigen die Verschiebung der Absorptionsbanden ausgehend von den charakteristischen Banden des Circumtrinden, (schwarz) hin zu den des chlorierten Circumtrinden (rot). 131

- Abbildung 107: Das gemessene MS-Spektrum im Vergleich zu der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung [162] des Circumtrindens mit einem enthaltenen Chloratom und nach der Abspaltung dieses Chloratoms (oben rechts). Es zeigt, dass ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt wurde. 132
- Abbildung 108: MS-Messung des Zerfallsproduktes. (oben rechte) Der Vergleich mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung. 132
- Abbildung 109: POAV-Analyse des DFT optimierten Buckybowl. Der θ_p -Winkel an dem zentralen Sechsring im Molekül (in grün gekennzeichnet) ist deutlich erhöht, wodurch eine Spannung im Molekül entsteht. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Randbereich erfahren lediglich eine leichte Krümmung. [69] Alle Atome, an denen ein identischer θ_p -Winkel anliegt, sind in der gleichen Farbe eingefärbt. 133
- Abbildung 110: (links) Chlorierung am dem in Abbildung 109 in violetten gekennzeichneten Kohlenstoffatom (24) am Circumtrinden, die hier verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome ist für alle Varianten identisch. (mitte) Chlorierung am Kohlenstoff 26, dies entspricht dem gelben Kohlenstoff aus Abbildung 109, (rechts) das gewünschte Chlorierungsmuster am Circumtrinden. 134
- Abbildung 111: Schema der gewünschten Abspaltung der HF-Moleküle auf aktiviertem γ -Aluminiumoxid, dabei würde theoretisch ein hochsymmetrisches non-IPR Buckybowl entstehen. 138
- Abbildung 112: Schematischer Syntheseweg von 9,10-bis (2,6 difluorophenyl) anthracen (8), ausgehend von Anthrachinon und 1,3-Difluorbenzol. 139
- Abbildung 113: Anregung des in Dichlormethan gelösten 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen zur Fluoreszenz. 139
- Abbildung 114: UV-Vis-Spektrum (schwarz, Toluol: Methanol 1:1) und Fluoreszenzspektrum (rot, Cyclohexan, $\lambda_{\text{em}} = 350 \text{ nm}$) von 8. 140
- Abbildung 115: Das LDI-MS des reinen 8. Die Intensität des Lasers beträgt 60 eV und findet im positiven Modus statt. Das gemessene MS-Spektrum stimmt exakt mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung (oben rechts) überein. [162] 141
- Abbildung 116: (links) Das LDI-MS von 8 zeigt, dass während des Verdampfens der Probe mit einem Laser der Intensität von 165 eV im positiven Modus sich die einzelnen HF Moleküle eliminieren und das gewünschte Buckybowl entsteht. Die gemessene Aufspaltung der HF Moleküle stimmt dabei mit der theoretisch berechneten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverteilung auf der rechten Seite überein. [162] 141
- Abbildung 117: ORTEP-Plot der Molekülstruktur eines der beiden Konformeren des 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen (8) in der Kristallstruktur. Die thermalen Ellipsoide sind auf 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit festgelegt. 142
- Abbildung 118: (links) Die beiden verschiedenen Konformeren des Moleküls 8 weisen unterschiedliche Torsionswinkel auf. Der Torsionswinkel am roten Molekül beträgt $72,8^\circ$, der am blauen Molekül $89,8^\circ$. (rechts) Die beiden unterschiedlichen Orientierungen von 8. Die blauen Moleküle bilden Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der vorliegenden Kette aus, der Abstand beträgt hier $2,48 \text{ \AA}$ (blau). Diese Ketten sind mit den benachbarten Molekülen ebenfalls über Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, der Abstand liegt hier bei $2,56 \text{ \AA}$ (schwarz). Die Fluoratome sind jeweils in Form einer

- Kugel gekennzeichnet, nur die an der Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Wasserstoffatome sind mit abgebildet. 143
- Abbildung 119: Schematische Darstellung der einzelnen Zwischenprodukte, die durch die Abspaltung der HF Moleküle ausgehend von **8** entstehen. Letztlich entstünde das gewünschte non-IPR Buckybowl. 144
- Abbildung 120: Chromatogramm nach der Umsetzung des Anthracenderivates **8** auf γ -Aluminiumoxid. Lediglich eine der möglichen Kondensationen findet statt. Die chromatographische Trennung mittels HPLC erfolgte über die stationäre Phase **5** PYE und Methanol und Toluol im Verhältnis 4:1 als mobile Phase. 144
- Abbildung 121: MS-Messung des monokondensierten Moleküls 1-Fluoro-8-(1,5-difluorophenyl)-benzo[*a*]fluoranthracen. 145
- Abbildung 122: UV-Vis-Spektrum von 1-Fluoro-8-(1,5-difluorophenyl)-benzo[*a*]fluoranthracen. 146
- Abbildung 123: POAV-Analyse des mit Turbomole berechneten Buckybowls. [69] Die Kohlenstoffatome, an denen jeweils derselbe θ_p -Winkel anliegt, sind in der identischen Farbe gekennzeichnet. 147

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung aller Isomere eines Fullerenes, das aus einer bestimmten Anzahl an Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, [7] die genaue Anzahl der Isomere im Bereich von $n = 20 - 100$ wurde über den Spiralalgorithmus ermittelt.	13
Tabelle 2: Auflistung aller, mittels des Spiralalgorithmus bestimmten Fullerene, die der IPR-Regel folgen. [22]	15
Tabelle 3: Zusammenstellung der wichtigsten chromatographischen Parameter.	27
Tabelle 4: Aufbau der HPLC-Systeme.	28
Tabelle 5: Reaktionsenthalpien der 1,2-Addition von Chlor an eine Doppelbindung. Die Werte wurden mittels DFT-Kalkulation des Basissets 6-311G bestimmt.	61
Tabelle 6: Bindungslänge in Abhängigkeit von der Hybridisierung.	69
Tabelle 7: Die unterschiedlichen kalkulierten Energien der stabilsten Chlorierungsmuster an $C_{60}Cl_8$. Das neu isolierte Isomer ist hervorgehoben. Für die Berechnung wurde das Programm Turbomole mit dem Basissatz pbe-def2_TZVPP verwendet. [69]	113
Tabelle 8: Energien für die stabilsten $C_{60}Cl_8$ Isomere, berechnet in Turbomole mit dem Basissatz pbe6-311G**. [69]	114
Tabelle 9: Mit Turbomole berechnete Energien der möglichen Chlorierungsmuster der schrittweisen Dechlorierung von 2,5,8,10,15,18,24,27- $C_{60}Cl_8$. Für die Berechnungen kam das Basis-Set pbe def2_TZVPP zum Einsatz. Die für den Mechanismus gewählten Chlorierungsmuster sind fett hervorgehoben. [69]	119
Tabelle 10: Die berechneten Winkel zwischen den Kohlenstoffbindungen der POAV-Analyse der verschiedenen Chlorierungsmöglichkeiten am Circumtrinden. Die Berechnungen wurden mit Turbomole im Basissatz pbe-def2_TZVPP durchgeführt. [69]	135
Tabelle 11: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $C_{82}(3) \cdot Ni(OEP) \cdot C_6H_6$	182
Tabelle 12: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} [Å^2]$ von $C_{82}(3) \cdot Ni(OEP) \cdot C_6H_6$ U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	183
Tabelle 13: Anisotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$) von $C_{82}(3) \cdot Ni(OEP) \cdot C_6H_6$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.	186
Tabelle 14: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $^{11188}C_{72}Cl_4 \cdot CS_2$.	190
Tabelle 15: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} [Å^2]$ von $C_{72}Cl_4 \cdot CS_2$ U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	190
Tabelle 16: Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] von $C_{72}Cl_4 \cdot CS_2$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.	192
Tabelle 17: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $^{916}C_{56}Cl_{12} \cdot C_7H_8$.	195

Tabellenverzeichnis

Tabelle 18: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	196
Tabelle 19: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\text{h}^2\text{a}^2\text{U}_{11} + \dots + 2\text{hka}*\text{b}*\text{U}_{12}]$.	198
Tabelle 20: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $^{913}\text{C}_{56}\text{C}_{10}$.	200
Tabelle 21: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$ U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	201
Tabelle 22: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\text{h}^2\text{a}^2\text{U}_{11} + \dots + 2\text{hka}*\text{b}*\text{U}_{12}]$.	201
Tabelle 23: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse von $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$.	203
Tabelle 24: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	204
Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\text{h}^2\text{a}^2\text{U}_{11} + \dots + 2\text{hka}*\text{b}*\text{U}_{12}]$.	206
Tabelle 26: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls 2,5,10,15,18,24,27- C_{60}Cl_8	207
Tabelle 27: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von 2,5,10,18,24,27- C_{60}Cl_8 U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	208
Tabelle 28: Kristallographische Daten von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen.	217
Tabelle 29: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	218
Tabelle 30: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\text{h}^2\text{a}^2\text{U}_{11} + \dots + 2\text{hka}*\text{b}*\text{U}_{12}]$.	219

Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature*, Nr. 318, p. 162, 1985.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, F. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature*, Nr. 354, p. 347, 1990.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego: Academic Press, INC., 1996.
- [4] Q. Xie, E. Perez-Cordero und L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 114, p. 3978, 1992.
- [5] G. Denzler, M. C. Scharber und C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, Bd. 21, p. 1323, 2009.
- [6] M. J. Rosseinsky, *J. Mat. Chem.*, Nr. 5, p. 1497, 1995.
- [7] P. W. Fowler und D. E. Manolopoulos, „Fullerene Cages. In An Atlas of Fullerenes,“ New York, Oxford University Press Inc. , 1995, pp. 15-42.
- [8] H. W. Kroto, *Nature*, Nr. 329, p. 529, 1987.
- [9] M. Hirsch und M. Brettreich, *Fullerenes, Chemistry and Reactions*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [10] Y. Z. Tan, S. Y. Xie, R. B. Hang und L. S. Zheng, *Nature Chemistry*, Nr. 1, p. 450, 2009, alle Referenzen sind hier enthalten.
- [11] C. E. Housecroft und A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, München: Pearson, 2006.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Berlin: deGruyter, 2007.

- [13] A. H. Castro Neto, F. Guinea und N. M. P. Peres, *Physics World*, Nr. 19, p. 33, 2006.
- [14] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien, eine Einführung*, Wiesbaden: B. G. Teubner, 2007.
- [15] Universität Berlin, [Online]. Available: http://www.geo.fu-berlin.de/fb/e-learning/petrograph/bilder/mi_graphit_025.jpg . [Zugriff am 8 März 2012].
- [16] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner und G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Heidelberg: Spektrum Verlag, 2004.
- [17] T. Chutikan, „Asian News,“ Asian News, [Online]. Available: <http://www.asien-news.de/lifestyle/streit-um-diamant-in-hongkong/344>. [Zugriff am 8 März 2012].
- [18] B. Liggett, „inhabitat.com,“ Inhabitat, [Online]. Available: http://inhabitat.com/wp-content/blogs.dir/1/files/2011/07/Montreal_Biosphere-Buckminster_Fuller.jpg. [Zugriff am 18 März 2012].
- [19] R. V. Noorden, *Nature*, Nr. 469, p. 14, 2011.
- [20] S. Iijima, *Nature*, p. 56, 1991.
- [21] H. P. von Böhm, A. Clauss, G. O. Fischer und U. Hofmann, *Z. Naturforsch.*, Bd. 17, p. 150, 1962.
- [22] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, *Science*, Nr. 306, p. 666, 2004.
- [23] N. Lossau, „www.welt.de,“ Axel Springer AG 2011, [Online]. Available: http://www.welt.de/multimedia/archive/00793/graphen_viel_weiss__793596p.jpg. [Zugriff am 19. März 2012].
- [24] L. Tisza, *Zeitschrift für Physik*, Nr. 48, p. 82, 1933.
- [25] E. Osawa, *Kagaku, Kyoto*, Nr. 25, p. 854, 1970.

- [26] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P. C. Eklund, in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego, Academic Press, 1996 , pp. 1-13.
- [27] R. E. Bradley und C. E. Sandifer, Leonhard Euler: Life, Work and Legacy, Amsterdam; Boston: Elsevier B. V., 2007.
- [28] D. S. Richeson, Euler's gem, Princeton, USA: Princeton University Press, 2008.
- [29] L. Euler, *Novi Commentarii Academiae Scientiarum Petropolitanae*, Nr. 4, p. 140, 1758.
- [30] L. Euler, *Novi Commentarii Academiae Scientiarum Petropolitanae*, Nr. 4, p. 109, 1758.
- [31] L. Euler, *Novi Commentarii Academiae Scientiarum Petropolitanae*, Nr. 6, p. 185, 1756.
- [32] H. W. Kroto, *Nature*, p. 529, 1986.
- [33] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel und R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, Nr. 107, p. 7779, 1985.
- [34] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida , Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata und H. Shinohara, *Nature*, Nr. 408, p. 426, 2000.
- [35] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Ducham, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible und H. C. Dorn, *Nature*, Nr. 408, p. 427, 2000.
- [36] J. M. Campanera, C. Bo und J. M. Poblet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Nr. 44, p. 7230, 2006.
- [37] S. Petrie und D. K. Bohme, *Nature*, Nr. 365, p. 426, 1993.
- [38] H. W. Kroto und D. R. M. Walton, *J. Chem. Phys. Letters*, Nr. 214, p. 353, 1993.
- [39] S. Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R. B. Huang, C. R. Wang, X. Zhang, M. L. Liu, S. L. Deng und L. S. Lan-Sun Zheng, *Science*, Nr. 304, p. 699, 2004.
- [40] R. C. Haddon, *Accounts of Chemical Research*, Nr. 21, p. 243, 1988.

- [41] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein und G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 130, p. 203, 1986.
- [42] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein und G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 110, p. 1113, 1988.
- [43] R. C. Haddon, *Science*, Nr. 261, p. 1545, 1993.
- [44] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. O. O'Brien, C. Pan, C. Pan, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, I. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl und R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, Nr. 94, p. 8634, 1990.
- [45] L. P. F. Chibante, J. M. Diener und R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, Nr. 97, p. 8696, 1993.
- [46] G. Peters und M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Nr. 31, p. 223, 1992.
- [47] A. Müller, K. Ziegler, K. Y. Amsharov und M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Nr. 2011, p. 268, 2011.
- [48] M. Jansen, G. Peters und N. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd. 621, p. 689, 1995.
- [49] L. Epple, Darstellung und Charakterisierung neuer leerer und endohedraaler Fullerene, Stuttgart: Dissertation Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 2008.
- [50] A. Reich, Synthese und Strukturaufklärung neuer endohedraaler Fullerene, Stuttgart: Dissertation Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 2003.
- [51] A. Müller, Ein Beitrag zur kontrollierten Synthese von, Stuttgart: Dissertation Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 2012.
- [52] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner und A. Meijere, *Science*, Nr. 295, p. 1500, 2002.
- [53] M. Zander, Polycyclische Aromaten, Stuttgart : Teubner, 1995.

- [54] F. L. Nierengard und J. F. Nierengard, *Fullerenes: Principle and Applications*, Cambridge: RSC Publishing, 2008.
- [55] V. R. Meyer, in *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, 9. Auflage*, Weinheim, Wiley-VCH, 2004, pp. 15 - 21.
- [56] A. J. P. Martin und R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, Nr. 35, p. 1358, 1941.
- [57] „Pharmapolis.net,“ Pharmapolis, [Online]. Available: <http://www.pharmapolis.net/featured-articles/analytcs/291-core-shell-particle-technology-uhplc-performance-on-hplc-systems?start=2>. [Zugriff am 28. März 2012].
- [58] *LCsolution Version 1.24 SP1*, Shimadzu corporation, copyright 2002-2008.
- [59] M. Otto, in *Analytische Chemie, 3. Auflage*, Weinheim, Wiley-VCH, 2006, pp. 433- 495.
- [60] „nacalai.co.jp,“ Nacalai Tesque, Inc, [Online]. Available: <http://www.nacalai.co.jp/global/cosmosil/column/11.html>. [Zugriff am 24 März 2012].
- [61] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart: Thieme, 2005.
- [62] G. Cakmak, J. Nuss und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd. 635, p. 631, 2009.
- [63] Bruker, *SMART 5.630*, Madison, WI, USA: Bruker AXS Inc., 1997.
- [64] Bruker, *SAINT 6.45*, Madison, WI, USA: Bruker AXS Inc., 2003.
- [65] G. M. Sheldrick, „SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination,“ Göttingen, 1997.
- [66] K. Brandenburg, *DIAMOND - Virsual Crystal Structure Information System, Version 3.2c*, Bonn, Deutschland: Crystal Impact GbR, 2009.
- [67] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L.

- Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek und P. A. Wood, „Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures,“ *J. Appl. Cryst.*, Bd. 41, p. 466, 2008.
- [68] V. M. Tsefrikas und L. T. Scott, *Chemical Reviews*, Bd. 106, Nr. 12, p. 4871, 2006.
- [69] M. Diedenhofen, F. Eckert, A. Hellweg, U. Huniar, A. Klamt, J. Reinisch, A. Schrör, C. Steffen und K. Wichmann, *Turbomol*, Leverkusen: COSMOlogic GmbH und Co. KG, 2001.
- [70] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, X. Li, H. P. Hratchian, J. E. Peralta, A. F. Izmaylov, E. Brothers, V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, J. C. Burant, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacompe, W. Chen, M. W. Wong, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Wallingford: Gaussian, Inc., 2004.
- [71] F. Langa und J. F. Nierengarten, *Fullerenes Principles and Applications*, Cambridge: RSC Publishing, 2007.
- [72] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich und R. L. Whetten, *Nature*, Bd. 353, p. 149, 1991.
- [73] T. Wakabayashi, K. Kikuchi, S. Suzuki, H. Shiromar und Y. Achiba, *Phys. Chem.*, Bd. 98,

- p. 3090, 1994.
- [74] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao und M. M. Alvarez, *Science*, Bd. 254, Nr. 1768, 1991.
- [75] K. S. Simeonov, K. Y. Amsharov und M. Jansen, *Chem. Eur. J.*, Bd. 14, p. 9585, 2008.
- [76] F. R. Henrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Burk, K. Kobayashi und S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 35, p. 1732, 1996.
- [77] C. R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama und H. Shinohara, *Chem. Comm*, p. 557, 2000.
- [78] M. Zalibera, A. A. Popov, M. Kalbac, P. Rapta und L. Dunsch, *Chem. Eur. J.*, Bd. 32, p. 9960, 2008.
- [79] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto und Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 188, p. 177, 1992.
- [80] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho und Y. Achiba, *Nature*, Bd. 357, p. 142, 1992.
- [81] E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor, H. W. Kroto und D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Bd. 88, p. 3117, 1992.
- [82] R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto und D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 1029, 1993.
- [83] T. J. S. Dennis, T. Kai, T. Tomiyama und H. Shinohara, *Chem. Commun.*, p. 619, 1998.
- [84] K. Kikuchi, Y. Miyake und Y. Achiba, *Carbon Cluster News*, Bd. 2, p. 34, 1994.
- [85] L. Epple, K. Y. Amsharov, K. Simeonov, I. Dix und M. Jansen, *Chem Comm.*, p. 5610,

- 2008.
- [86] S. I. Troyanov und N. B. Tamm, *Crystallography Reports*, Bd. 55, p. 432, 2010.
- [87] F. N. Tebbe, J. Y. Becker, D. B. Chase, L. F. Friment, E. R. Holler, B. S. Malone, P. J. Krusic und E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 113, p. 9900, 1991.
- [88] G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma und G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 113, p. 9385, 1991.
- [89] K. S. Simeonov, K. Y. Amsharov und M. Jansen, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Bd. 17, p. 341, 2009.
- [90] T. J. S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama und H. Shinohara, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 103, p. 8747, 1999.
- [91] G. Sun und M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 105, p. 5468, 2001.
- [92] K. Ziegler, K. Y. Amsharov, I. Halasz und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd. 637, p. 1463, 2011.
- [93] „Topas 4.1,“ Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, 2009.
- [94] K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida und E. Ojsawa, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 119, p. 12693, 1997.
- [95] Z. Slanina, K. Ishimura, K. Kobayashi und S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 384, p. 114, 2004.
- [96] S. Nagase, K. Kobayashi und T. Akasaka, *Theochem*, Bd. 461, p. 97, 1999.
- [97] H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai und H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 125, p. 7782, 2003.
- [98] T. Wakahara, H. Nikawa, T. Kikuchi, T. Nakahodo, G. M. A. Rahman, T. Tsuchiya, Y.

- Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina und S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 128, p. 14228, 2006.
- [99] X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi und S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 47, p. 8642, 2008.
- [100] J. M. Campanera, C. Bo und J. M. Poblet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 44, p. 7230, 2005.
- [101] Y. Z. Tan, X. Han, X. Wu, Y. Y. Meng, F. Zhu, Z. Z. Qian, Z. J. Liao, M. H. Chen, X. Lu, S. Y. Xie, R. B. Huang und L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 130, p. 15240, 2008.
- [102] Y. Z. Tan, J. Li, F. Zhu, X. Han, W. S. Jiang, R. B. Huang, Z. P. Zheng, Z. Z. Qian, R. T. Chen, Z. T. Liao, S. Y. Xie, X. Lu und L. S. Zheng, *Nat. Chem.*, Bd. 2, p. 269, 2010.
- [103] D. Löffler, S. Ulas, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher und M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 12, p. 10671, 2010.
- [104] I. V. Kuvychko, A. V. Streletskii, A. A. Popov, S. G. Kotsiris, T. Drewello, S. H. Strauss und O. V. Boltalina, *Chem. Eur. J.*, Bd. 11, p. 5426, 2005.
- [105] I. V. Kuvychko, A. V. Streletskii, N. B. Shustova, K. Seppelt, T. Drewello, A. A. Popov, S. H. Strauss und O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 132, p. 6443, 2010.
- [106] I. Rogner, P. Birkett und E. E. B. Campbell, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, Bd. 156, p. 103, 1996.
- [107] A. V. Streletskiy, I. V. Kouvitcho, S. E. Esipov und O. V. Boltalina, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, Bd. 16, p. 99, 2002.
- [108] Y. V. Vasil'ev, A. V. Streletskiy, I. V. Kouvitcho, O. V. Boltalina, P. R. Birkett, E. E. B. Campbell, M. V. Korobov und T. Drewello, *Int. J. Mass Spectrom.*, Bd. 228, p. 979, 2003.
- [109] K. S. Simeonov, K. Y. Amsharov und M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 46, p. 8419, 2007.

- [110] X. Lu, Z. F. Chen, W. Thiel, P. v. R. Schleyer, R. B. Huang und L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 126, p. 14871, 2004.
- [111] E. Kemnitz und S. I. Troyanov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 48, p. 2584, 2009.
- [112] A. J. Stone und D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 128, p. 501, 1986.
- [113] I. N. Ioffe, C. Chuanbao, Y. Shangfeng, N. S. Lev, E. Kemnitz und S. I. Troyanov, *Angew. Chem.*, Bd. 122, p. 4894, 2010.
- [114] I. N. Ioffe, A. A. Goryunkov, N. B. Tamm, L. N. Sidorov, E. Kemnitz und S. I. Troyanov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 48, p. 5904, 2009.
- [115] D. L. Chen, W. Q. Tian, J. K. Feng und C. C. Sun, *J. Chem. Phys.*, Bd. 128, p. 44318, 2008.
- [116] D. L. Chen, W. Q. Tian, J. K. Feng und C. C. Sun, *ChemPhysChem*, Bd. 8, p. 2386, 2007.
- [117] K. S. Simeonov, K. Y. Amsharov, E. Krokos und M. Jansen, *Angew. Chem.*, Bd. 120, p. 6379, 2008.
- [118] K. Y. Amsharov, K. S. Simeonov und M. Jansen, *Fullerene Sci. Techn.*, Bd. 18, p. 427, 2010.
- [119] V. I. Kovalenko und A. R. Khamatgalimov, *Russ. Chem. Rev.*, Bd. 75, p. 981, 2006.
- [120] P. Rague Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jaio und N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 118, p. 6317, 1996.
- [121] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta und P. Rague Schleyer, *Chem. Rev.*, Bd. 105, p. 3842, 2005.
- [122] P. A. Troshin, R. N. Lyubovskaya, I. N. Ioffe, N. B. Shustova, E. Kemnitz und S. I. Troyanov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 44, p. 234, 2005.

- [123] S. I. Troyanov, N. B. Shustova, A. A. Popov, L. N. Sidorov und E. Kemnitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 44, p. 432, 2005.
- [124] S. I. Troyanov und A. A. Popov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 44, p. 4215, 2005.
- [125] X. Han, S. J. Zhou, Y. Z. Tan, X. Wu, F. Gao, Z. J. Liao, R. B. Huang, Y. Q. Feng, X. Lu, S. Y. Xie und L. S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 47, p. 5340, 2008.
- [126] K. Ziegler, A. Mueller, K. Y. Amsharov und M. Jansen, *Chem. – Asian J.*, Bd. 6, p. 2412, 2011.
- [127] T. Zhou, Y. Z. Tan, G. J. Shan, X. M. Zou, C. L. Gao, X. Li, K. Li, L. L. Deng, R. B. Huang, L. S. Zheng und S. Y. Xie, *Chem. Eur. J.*, Bd. 17, p. 8529, 2011.
- [128] Y. Z. Tan, Z. J. Liao, Z. Z. Qian, R. T. Chen, X. Wu, H. Liang, X. Han, F. Zhu, S. J. Zhou, Z. Zheng, X. Lu, S. Y. Xie, R. B. Huang und L. S. Zheng, *Nature Materials*, p. 790, 2008.
- [129] Y. Z. Tan, Zhou, T., J. Bao, G. J. Shan, S. Y. Xie, R. B. Huang und L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 132, p. 17102, 2010.
- [130] K. Y. Amsharov, K. Ziegler, Müller. A. und M. Jansen, *J. Eur. Chem.*, Bd. 18, p. 9289, 2012.
- [131] K. Ziegler, A. Mueller, K. Y. Amsharov und M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 132, p. 17099, 2010.
- [132] Y. Z. Tan, J. Lu, T. Zhou, Y. Q. Feng, S. C. Lin, X. Lu, Z. P. Zhan, S. Y. Xie, R. B. Huang und L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 132, p. 12648, 2010.
- [133] E. Campbell, P. Fowler, D. Mitchell und F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 250, p. 544, 1996.
- [134] L. H. Gan, J. An, F. S. Pan, Q. Chang, Z. H. Liu und C. Y. Tao, *Chem. Asian. J.*, p. 1304, 2011.

- [135] D. L. Chen, W. Q. Tian, J. Feng und C.-C. Sun, *ChemPhysChem*, Bd. 9, p. 454, 2008.
- [136] Y. H. Hu, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 463, p. 155, 2008.
- [137] S. Y. Xie, S. L. Deng, R. B. Huang, L. J. Yu und L. S. Zheng, *Chem. Phys. Lett*, Bd. 343, p. 458, 2001.
- [138] P. A. Troshin, O. Popov und R. N. Lyubovskaya, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Bd. 11, Nr. 2, p. 165, 2003.
- [139] P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor und R. M. Walton, *Nature*, Bd. 357, p. 479, 1992.
- [140] C. Thilgen, *Angew. Chem.*, Bd. 117, p. 5065, 2005.
- [141] W. H. Powell, F. Cozzi, G. P. Moss, C. Thilgen, R. J. R. Hwu und A. Yerin, *Pure Appl. Chem.*, Bd. 74, p. 629, 2002.
- [142] A. A. Goryunkov, E. I. Dorozhkin, N. B. Tamm, D. V. Ignat'eva, S. M. Avdoshenko, L. N. Sidorov und S. I. Troyanov, *Mendeleev Commun.*, Bd. 17, p. 110, 2007.
- [143] P. A. Troshin, D. Kolesnikov, A. V. Burtsev, R. N. Lyubovskaya, N. I. Denisenko, A. A. Popov, S. I. Troyanov und O. V. Boltalina, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Bd. 11, Nr. 1, p. 47, 2003.
- [144] S. I. Troyanov, *Crystallography Reports*, Bd. 51, Nr. 5, p. 761, 2006.
- [145] S. I. Troyanov, A. V. Burtsev und E. Kemnitz, *Crystallography Reports*, Bd. 54, Nr. 2, p. 242, 2009.
- [146] S. I. Troyanov und E. Kemnitz, *Current Organic Chemistry*, Bd. 16, p. 1060, 2012.
- [147] B. W. Clare und D. L. Kepert, *Theochem*, Bd. 621, p. 211, 2003.
- [148] W. Barth und R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 88, p. 380, 1966.

- [149] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hager, J. Mack, J. Blank, W. H. und A. de Meijere, *Science*, Bd. 295, Nr. 5559 , p. 1500, 2002.
- [150] M. A. Petrukhina und L. T. Scott, *Dalton Trans.*, Bd. 18, p. 2969, 2005.
- [151] P. W. Rabideau und A. Sygula, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 5, Nr. 29, p. 235, 1996.
- [152] L. T. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 43, p. 4994, 2004.
- [153] L. T. Scott, *Pure & Appl. Chem.*, Bd. 68, p. 291, 1996.
- [154] R. C. Haddon, *The Journal of Physical Chemistry*, Nr. 91, p. 3719, 1987.
- [155] D. M. Forkey, S. Attar, B. C. Noll, R. Körner, M. M. Olmstead und A. A. Blach, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 119, p. 5766, 1997.
- [156] L. T. Scott, M. S. Bracher und S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 118, p. 8743, 1996.
- [157] R. Moriarty, *Organic Reactions: Oxidation of carbonyl compounds*. p. 314-334, 1999.
- [158] R. B. M. Ansems und L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 122, p. 2719, 2000.
- [159] G. Scheibe und H. J. Friedrich, *Angew. Chem.*, Bd. 11, p. 383, 1961 .
- [160] M. Adach und Y. Nagao, *Chem. Mater.*, Bd. 13, p. 662, 2001.
- [161] E. Fluck und K. G. Heumann, *Periodensystem der Elemente*, 4. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [162] *Shimadzu Biotech Launchpad*, Kratos Analytical Ltd, 2007.
- [163] P. Fowler, T. Heine, K. Rogers, J. Sandall, G. Seifert und F. Zerbetto, *Chemical Physics Letters* , Bd. 300, Nr. 3, p. 369, 1999.
- [164] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov und M. Jansen, *Chem. Eur. J.* , Bd. 16, p. 5868 , 2010.

- [165] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov und M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 51, p. 4594, 2012.
- [166] K. Amsharov und P. Merz, *J. Org. Chem.*, p. dx.doi.org/10.1021/jo300783y, 2012.
- [167] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah und D. C. Neckers, *Org. Lett.*, Bd. 9, Nr. 13, p. 2505, 2007.
- [168] A. Häfele, J. Blumhoff, R. S. Khnayzer und F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.*, Bd. 3, p. 299, 2012.
- [169] J. H. Kim, F. Deng, F. N. Castellano und J. H. Kim, *Chem. Mater.*, Bd. 24, p. 2250, 2012.
- [170] Q. Liu, T. Yang, W. Feng und F. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 134, p. 5390, 2012.
- [171] M. Kunze, Neue Fluoreszenzfarbstoffe mit Anthracen- und Fluoranthengrundgerüst, München: Dissertation LMU, 2004.
- [172] *ConQuest Version 1.14*, CCDC, 2012.
- [173] D. Zehm, W. Fudickar, M. Hans, U. Schilde, A. Kelling und T. Linker, *Chem. Eur. J.*, Bd. 14, p. 11429, 2008.
- [174] E. Clar und W. Willicks, *J. Chem. Soc.*, p. 942, 1958.
- [175] K. Simeonov, Dissertation: Higher fullerenes: isolation, halogenation and structural studies, Stuttgart: Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 2009.

16. Anhang

16.1. Verwendete Synthese und kristallographische Daten zum $C_{82}(3)$

Der Fullerenruß entstand durch die langsame Verdampfung von Graphit im Hochfrequenzofen. Details sind in Abschnitt 2.8.4 beschrieben. [46, 48] Der Ruß wurde in Toluol extrahiert und anschließend über die HPLC getrennt. Diese Trennung ist in Abschnitt 5.2 genauer erläutert.

Tabelle 11: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $C_{82}(3) \cdot Ni(OEP) \cdot C_6H_6$

<i>Parameter</i>	<i>Werte</i>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a [Å]	25,306(2)
b [Å]	15,0748(14)
c [Å]	19,7748(19)
Volumen [Å ³]	7528,2(12)
Z	4
$2\theta_{max}$ [°]	54,089
Radiation; λ [Å]	Mo- K_{α} 0.71073
Temperatur [K]	100(2)
R	0,15
R_w	0,49
Gesammelte Reflektionen	9877
Unabhängige Reflektionen	7373
Diffraktometer	Brucker AXS 2006
Datenbank	CCDC-818054

Die Synthese des Kristalls erfolgte durch eine langsame Verdampfung aus einer Mischung des reinen, frisch isolierten Fulleren (ungefähr 0,5 mg) in 0,5 ml Benzol und 1 ml einer gesättigten Ni(OEP) Lösung (ebenfalls in Benzol). Während des Eindampfens an der Luft bildeten sich schwarze, blockförmige Kristalle. Die kristallographischen Daten können in der Cambridge Kristallographischen Datenbank abgefragt werden: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Tabelle 12: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von $\text{C}_{82}(3)\cdot\text{Ni}(\text{OEP})\cdot\text{C}_6\text{H}_6$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ni1	0,9801(0)	0,5	0,5834(0)	1,000
N1	0,9791(1)	0,6301(3)	0,5846(1)	1,000
N2	0,9230(2)	0,5	0,5117(2)	1,000
N3	1,0350(2)	0,5	0,6578(2)	1,000
C1	0,8978(2)	0,4286(3)	0,4814(2)	1,000
C2	0,9096(2)	0,3407(3)	0,4965(2)	1,000
H2	0,8906	0,2962	0,4711	1,000
C3	0,9469(2)	0,6863(2)	0,5456(2)	1,000
C4	1,0584(2)	0,5728(3)	0,6902(2)	1,000
C5	0,8567(2)	0,4557(3)	0,4316(2)	1,000
C6	0,9567(2)	0,7777(3)	0,5617(2)	1,000
C7	1,0959(2)	0,5449(3)	0,7450(2)	1,000
C8	0,9959(2)	0,7776(3)	0,6126(2)	1,000
C9	0,8197(2)	0,3925(3)	0,3931(2)	1,000
H9A	0,8397	0,339	0,381	1,000
H9B	0,8059	0,4211	0,3505	1,000
C10	1,0470(2)	0,6587(3)	0,6751(2)	1,000
H10	10,666	0,7032	0,6998	1,000
C11	0,9271(2)	0,8546(3)	0,5307(3)	1,000
H11A	0,9235	0,8463	0,481	1,000
H11B	0,9479	0,9093	0,5401	1,000
C12	1,1253(2)	0,6080(4)	0,7931(2)	1,000
H12A	11,399	0,657	0,7667	1,000
H12B	11,555	0,5762	0,8164	1,000
C13	1,0190(2)	0,8548(3)	0,6534(3)	1,000
H13A	10,579	0,8473	0,6589	1,000
H13B	10,118	0,91	0,6274	1,000
C14	1,0089(2)	0,6859(3)	0,6263(2)	1,000
C15	0,7734(2)	0,3649(4)	0,4339(2)	1,000
H15A	0,7868	0,3336	0,475	1,000
H15B	0,7499	0,3255	0,4064	1,000

Anhang

H15C	0,7538	0,4177	0,4466	1,000
C16	0,8723(2)	0,8665(4)	0,5568(3)	1,000
H16A	0,8497	0,8167	0,5417	1,000
H16B	0,8568	0,9221	0,5392	1,000
H16C	0,8752	0,8685	0,6065	1,000
C17	1,0907(2)	0,6473(4)	0,8466(2)	1,000
H17A	10.625	0,6832	0,8241	1,000
H17B	11.126	0,6846	0,8778	1,000
H17C	10.751	0,5991	0,8719	1,000
C18	0,9985(2)	0,8657(4)	0,7217(3)	1,000
H18A	0,9605	0,8794	0,7169	1,000
H18B	10.174	0,9142	0,7456	1,000
H18C	10.039	0,8105	0,7474	1,000
C1B	0,2820(3)	0,5	0,8327(3)	1,000
H1B	0,2558	0,5	0,8652	1,000
C2B	0,2672(3)	0,5	0,7645(3)	1,000
H2B	0,2308	0,5	0,7493	1,000
C3B	0,3059(3)	0,5	0,7182(3)	1,000
H3B	0,2957	0,5	0,6712	1,000
C4B	0,3723(4)	0,5	0,8068(6)	1,000
H4B	0,4088	0,5	0,8218	1,000
C5B	0,3581(3)	0,5	0,7384(4)	1,000
H5B	0,3843	0,5	0,7061	1,000
C6B	0,3346(4)	0,5	0,8535(5)	1,000
H6B	0,3451	0,5	0,9005	1,000
C11C	1,0274(5)	0,8705(14)	0,9354(9)	1,000
H11C	10.458	0,8591	0,8959	1,000
C12C	0,9702(5)	0,8824(13)	0,9348(10)	1,000
H12C	0,949	0,8928	0,8942	1,000
C13C	0,9480(6)	0,8776(14)	1,0000(11)	1,000
H13C	0,9104	0,8795	0,9986	1,000
C1F	0,7551(1)	0,3680(2)	0,6161(1)	0,500
C2F	0,7993(1)	0,3174(2)	0,6468(1)	0,500
C3F	0,7052(1)	0,3608(2)	0,6419(1)	0,500
C4F	0,7753(1)	0,4547(2)	0,5989(1)	0,500
C5F	0,7912(1)	0,2577(2)	0,6989(1)	0,500
C6F	0,8457(1)	0,3731(2)	0,6512(1)	0,500
C7F	0,6733(1)	0,4397(2)	0,6503(1)	0,500
C8F	0,6980(1)	0,3040(2)	0,7001(1)	0,500
C9F	0,8312(1)	0,2466(2)	0,7530(1)	0,500
C10F	0,7393(1)	0,2522(2)	0,7269(1)	0,500
C11F	0,8780(1)	0,2985(2)	0,7575(1)	0,500
C12F	0,8035(1)	0,2263(2)	0,8137(1)	0,500

Anhang

C13F	0,8846(1)	0,3660(2)	0,7050(1)	0,500
C14F	0,8304(1)	0,4594(2)	0,6214(1)	0,500
C15F	0,9176(1)	0,4444(2)	0,7201(1)	0,500
C16F	0,9045(1)	0,3111(2)	0,8250(1)	0,500
C17F	0,9414(1)	0,3809(2)	0,8347(1)	0,500
C18F	0,9503(1)	0,4443(3)	0,7805(1)	0,500
C19F	0,9500(1)	0,4256(3)	0,8985(1)	0,500
C20F	0,8793(1)	0,2831(2)	0,8838(1)	0,500
C21F	0,8264(1)	0,2452(2)	0,8769(1)	0,500
C22F	0,8836(1)	0,3332(2)	0,9453(1)	0,500
C23F	0,6912(1)	0,5217(2)	0,6298(1)	0,500
C24F	0,7436(1)	0,5297(2)	0,6040(1)	0,500
C25F	0,6815(1)	0,6007(2)	0,6692(1)	0,500
C26F	0,7665(1)	0,6115(2)	0,6284(1)	0,500
C27F	0,6476(1)	0,4320(2)	0,7142(1)	0,500
C28F	0,8538(1)	0,5387(2)	0,6459(1)	0,500
C29F	0,8207(1)	0,6187(2)	0,6488(1)	0,500
C30F	0,7265(1)	0,6580(2)	0,6653(1)	0,500
C31F	0,8370(1)	0,6914(2)	0,6947(1)	0,500
C32F	0,9023(1)	0,5306(2)	0,6898(1)	0,500
C33F	0,9696(1)	0,5248(3)	0,8117(2)	0,500
C34F	0,9220(1)	0,6087(2)	0,7212(1)	0,500
C35F	0,8892(1)	0,6889(2)	0,7238(1)	0,500
C36F	0,9567(1)	0,6063(3)	0,7816(2)	0,500
C37F	0,6645(1)	0,6644(2)	0,7776(1)	0,500
C38F	0,6532(1)	0,5961(2)	0,7293(1)	0,500
C39F	0,7060(1)	0,7274(2)	0,7699(1)	0,500
C40F	0,6623(1)	0,6478(2)	0,8502(1)	0,500
C41F	0,6373(1)	0,5081(2)	0,7534(1)	0,500
C42F	0,7410(1)	0,7201(2)	0,7165(1)	0,500
C43F	0,7972(2)	0,7429(2)	0,7289(1)	0,500
C44F	0,7264(2)	0,7541(2)	0,8372(2)	0,500
C45F	0,7778(2)	0,7828(2)	0,8473(2)	0,500
C46F	0,8128(2)	0,7840(2)	0,7914(2)	0,500
C47F	0,8081(2)	0,7603(2)	0,9092(1)	0,500
C48F	0,7032(1)	0,7000(2)	0,8871(1)	0,500
C49F	0,9044(1)	0,7338(2)	0,7864(2)	0,500
C50F	0,8658(2)	0,7775(2)	0,8211(2)	0,500
C51F	0,6366(1)	0,4999(2)	0,8248(1)	0,500
C52F	0,6641(1)	0,3493(2)	0,7455(1)	0,500
C53F	0,6494(1)	0,5649(2)	0,8726(1)	0,500
C54F	0,6777(1)	0,5287(2)	0,9323(1)	0,500
C55F	0,6555(1)	0,4135(2)	0,8558(1)	0,500

Anhang

C56F	0,7584(1)	0,5251(2)	1,0034(1)	0,500
C57F	0,7195(1)	0,5773(2)	0,9677(1)	0,500
C58F	0,7593(1)	0,4306(2)	0,9973(1)	0,500
C59F	0,8128(1)	0,5567(2)	1,0155(1)	0,500
C60F	0,6807(1)	0,4349(2)	0,9225(1)	0,500
C61F	0,7341(1)	0,6656(2)	0,9435(1)	0,500
C62F	0,7890(1)	0,6974(2)	0,9552(1)	0,500
C63F	0,8288(1)	0,6405(2)	0,9917(1)	0,500
C64F	0,8635(2)	0,7643(2)	0,8941(2)	0,500
C65F	0,6730(1)	0,3411(2)	0,8174(1)	0,500
C66F	0,7169(1)	0,2857(2)	0,8463(1)	0,500
C67F	0,7475(1)	0,2399(2)	0,7997(1)	0,500
C68F	0,7419(1)	0,3072(2)	0,9137(1)	0,500
C69F	0,7951(1)	0,2805(2)	0,9286(1)	0,500
C70F	0,7233(1)	0,3840(2)	0,9513(1)	0,500
C71F	0,8316(1)	0,3311(2)	0,9735(1)	0,500
C72F	0,8141(1)	0,4035(2)	1,0077(1)	0,500
C73F	0,8473(1)	0,4816(2)	1,0176(1)	0,500
C74F	0,8987(1)	0,4854(2)	0,9920(1)	0,500
C75F	0,9175(1)	0,5715(3)	0,9772(1)	0,500
C76F	0,8835(1)	0,6481(2)	0,9784(1)	0,500
C77F	0,9544(1)	0,5853(3)	0,9244(1)	0,500
C78F	0,9168(1)	0,4091(2)	0,9528(1)	0,500
C79F	0,9007(1)	0,7111(2)	0,9287(1)	0,500
C80F	0,9436(1)	0,6715(3)	0,8935(2)	0,500
C81F	0,9451(1)	0,6820(2)	0,8235(2)	0,500
C82F	0,9688(1)	0,5145(3)	0,8848(2)	0,500

Tabelle 13: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{C}_{82}(\text{3})\cdot\text{Ni}(\text{OEP})\cdot\text{C}_6\text{H}_6$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni1	0,0182(3)	0,0235(4)	0,0259(3)	0	-0,0053(3)	0
N1	0,0181(14)	0,0305(17)	0,0300(15)	0,0007(11)	-0,0036(12)	0,0014(12)
N2	0,0183(19)	0,030(2)	0,025(2)	0	-0,0040(16)	0
N3	0,018(2)	0,030(2)	0,031(2)	0	-0,0017(17)	0
C1	0,0178(16)	0,0307(19)	0,0304(17)	-0,0016(14)	-0,0022(14)	0,0014(15)
C2	0,0238(17)	0,0283(18)	0,0321(17)	-0,0019(15)	-0,0021(14)	-0,0020(15)
C3	0,0213(16)	0,0197(16)	0,0391(19)	0,0031(13)	0,0000(14)	0,0024(15)
C4	0,0184(17)	0,037(2)	0,0291(17)	-0,0014(15)	-0,0045(14)	-0,0020(15)
C5	0,0214(16)	0,0348(19)	0,0248(16)	0,0011(15)	-0,0037(13)	-0,0014(15)
C6	0,0280(19)	0,029(2)	0,051(2)	0,0002(16)	-0,0045(17)	-0,0056(18)

Anhang

C7	0,0223(18)	0,043(2)	0,0344(19)	-0,0006(17)	-0,0065(15)	-0,0049(17)
C8	0,0287(19)	0,031(2)	0,056(3)	0,0016(17)	-0,0037(18)	-0,0072(19)
C9	0,0261(18)	0,037(2)	0,0294(17)	-0,0029(16)	-0,0066(14)	-0,0069(16)
C10	0,0227(17)	0,033(2)	0,0366(19)	-0,0031(15)	-0,0084(15)	-0,0086(16)
C11	0,033(2)	0,027(2)	0,071(3)	0,0037(17)	-0,012(2)	-0,003(2)
C12	0,030(2)	0,055(3)	0,037(2)	-0,002(2)	-0,0144(17)	-0,003(2)
C13	0,046(3)	0,030(2)	0,071(3)	0,001(2)	-0,022(2)	-0,011(2)
C14	0,0235(18)	0,0279(19)	0,039(2)	-0,0024(15)	-0,0018(15)	-0,0048(16)
C15	0,030(2)	0,063(3)	0,047(2)	-0,016(2)	0,0020(18)	-0,006(2)
C16	0,039(2)	0,045(3)	0,079(3)	0,017(2)	-0,003(2)	-0,011(3)
C17	0,047(3)	0,063(3)	0,038(2)	-0,003(2)	-0,014(2)	-0,011(2)
C18	0,053(3)	0,048(3)	0,096(4)	0,006(2)	-0,011(3)	-0,039(3)
C1B	0,062(4)	0,057(4)	0,033(3)	0	0,001(3)	0
C2B	0,038(3)	0,060(4)	0,042(3)	0	-0,002(3)	0
C3B	0,054(4)	0,063(4)	0,032(3)	0	0,003(3)	0
C4B	0,046(4)	0,093(7)	0,091(6)	0	-0,030(4)	0
C5B	0,050(4)	0,060(5)	0,062(5)	0	0,002(4)	0
C6B	0,067(5)	0,092(7)	0,057(5)	0	-0,019(4)	0
C11C	0,092(5)	0,236(11)	0,260(12)	-0,018(7)	0,019(6)	-0,065(9)
C12C	0,092(5)	0,236(11)	0,260(12)	-0,018(7)	0,019(6)	-0,065(9)
C13C	0,092(5)	0,236(11)	0,260(12)	-0,018(7)	0,019(6)	-0,065(9)
C1F	0,119(5)	0,108(5)	0,052(4)	-0,042(5)	0,009(4)	-0,035(4)
C2F	0,098(5)	0,106(5)	0,084(4)	-0,037(5)	0,034(4)	-0,047(4)
C3F	0,101(5)	0,107(5)	0,062(4)	-0,040(5)	-0,029(4)	-0,013(4)
C4F	0,120(5)	0,122(5)	0,060(4)	-0,035(5)	0,028(4)	-0,006(4)
C5F	0,092(5)	0,104(5)	0,095(5)	-0,014(5)	0,009(5)	-0,030(5)
C6F	0,098(5)	0,112(5)	0,088(4)	-0,014(5)	0,049(4)	-0,041(4)
C7F	0,085(5)	0,106(5)	0,068(4)	-0,043(4)	-0,044(4)	0,003(4)
C8F	0,082(5)	0,098(5)	0,076(5)	-0,035(4)	-0,007(4)	-0,002(4)
C9F	0,088(5)	0,086(5)	0,111(5)	0,004(5)	0,005(5)	-0,023(5)
C10F	0,083(5)	0,092(5)	0,080(5)	-0,036(4)	0,004(4)	-0,004(5)
C11F	0,092(5)	0,092(5)	0,114(5)	0,017(5)	0,017(5)	-0,029(5)
C12F	0,087(5)	0,061(5)	0,104(5)	-0,001(4)	-0,013(5)	0,003(4)
C13F	0,085(5)	0,098(5)	0,101(5)	0,011(5)	0,051(4)	-0,023(5)
C14F	0,109(5)	0,130(5)	0,073(4)	-0,023(5)	0,053(4)	-0,017(4)
C15F	0,081(5)	0,102(5)	0,108(5)	0,014(4)	0,049(4)	-0,013(5)
C16F	0,090(5)	0,090(5)	0,114(5)	0,021(5)	0,004(5)	-0,026(5)
C17F	0,068(4)	0,098(5)	0,111(5)	0,026(4)	0,008(5)	-0,021(5)
C18F	0,070(5)	0,102(5)	0,113(5)	0,019(5)	0,029(4)	-0,016(5)
C19F	0,080(5)	0,109(5)	0,109(5)	0,019(5)	-0,015(5)	-0,001(5)
C20F	0,104(5)	0,082(5)	0,116(5)	0,016(5)	-0,013(5)	0,000(5)
C21F	0,096(5)	0,066(5)	0,106(5)	0,012(5)	-0,015(5)	0,011(5)
C22F	0,117(5)	0,086(5)	0,094(5)	0,006(5)	-0,013(5)	0,012(5)

Anhang

C23F	0,107(5)	0,104(5)	0,081(4)	-0,025(5)	-0,034(4)	0,019(4)
C24F	0,126(5)	0,113(5)	0,067(4)	-0,034(5)	0,011(5)	0,029(4)
C25F	0,103(5)	0,095(5)	0,095(5)	-0,007(5)	-0,029(5)	0,014(5)
C26F	0,132(5)	0,105(5)	0,082(5)	-0,015(5)	0,010(5)	0,034(5)
C27F	0,070(4)	0,108(5)	0,102(5)	-0,032(4)	-0,026(4)	0,008(5)
C28F	0,116(5)	0,121(5)	0,082(5)	-0,017(5)	0,048(4)	-0,001(5)
C29F	0,125(5)	0,105(5)	0,093(5)	-0,031(5)	0,035(5)	0,023(5)
C30F	0,117(5)	0,087(5)	0,098(5)	-0,006(5)	-0,015(5)	0,031(5)
C31F	0,125(5)	0,085(5)	0,096(5)	-0,033(5)	0,033(5)	0,020(5)
C32F	0,091(5)	0,107(5)	0,094(5)	-0,009(4)	0,057(4)	-0,009(4)
C33F	0,086(5)	0,101(5)	0,117(5)	0,004(5)	0,021(5)	-0,002(5)
C34F	0,108(5)	0,105(5)	0,108(5)	-0,019(5)	0,034(5)	0,002(5)
C35F	0,115(5)	0,093(5)	0,103(5)	-0,029(5)	0,040(5)	0,011(5)
C36F	0,114(5)	0,098(5)	0,111(5)	-0,018(5)	0,025(5)	-0,004(5)
C37F	0,094(5)	0,102(5)	0,126(5)	0,018(5)	0,009(5)	0,001(5)
C38F	0,087(5)	0,103(5)	0,124(5)	0,009(5)	-0,011(5)	0,003(5)
C39F	0,101(5)	0,086(5)	0,120(5)	0,012(5)	0,000(5)	0,006(5)
C40F	0,101(5)	0,113(5)	0,129(5)	0,012(5)	0,035(5)	-0,018(5)
C41F	0,071(4)	0,112(5)	0,129(5)	-0,006(5)	-0,001(4)	0,005(5)
C42F	0,105(5)	0,055(4)	0,093(5)	0,010(4)	-0,009(5)	0,034(4)
C43F	0,111(5)	0,071(5)	0,084(5)	-0,021(5)	0,014(5)	0,028(4)
C44F	0,108(5)	0,099(5)	0,117(5)	0,003(5)	0,019(5)	-0,003(5)
C45F	0,112(5)	0,098(5)	0,102(5)	-0,016(5)	0,013(5)	-0,002(5)
C46F	0,113(5)	0,093(5)	0,094(5)	-0,022(5)	0,013(5)	0,010(5)
C47F	0,118(5)	0,095(5)	0,103(5)	-0,023(5)	0,015(5)	-0,009(5)
C48F	0,108(5)	0,107(5)	0,119(5)	0,010(5)	0,045(5)	-0,021(5)
C49F	0,119(5)	0,098(5)	0,104(5)	-0,025(5)	0,021(5)	0,008(5)
C50F	0,117(5)	0,099(5)	0,105(5)	-0,021(5)	0,021(5)	0,016(5)
C51F	0,076(4)	0,110(5)	0,137(5)	0	0,031(4)	0
C52F	0,067(4)	0,093(5)	0,088(5)	-0,043(4)	-0,011(4)	0,009(4)
C53F	0,094(5)	0,119(5)	0,133(5)	0,005(5)	0,040(5)	-0,007(5)
C54F	0,100(5)	0,108(5)	0,118(5)	-0,001(5)	0,057(4)	-0,015(5)
C55F	0,069(4)	0,096(5)	0,115(5)	-0,017(4)	0,042(4)	-0,010(5)
C56F	0,131(5)	0,103(5)	0,072(4)	-0,016(5)	0,038(4)	-0,009(4)
C57F	0,118(5)	0,109(5)	0,095(5)	-0,004(5)	0,053(5)	-0,020(5)
C58F	0,117(5)	0,086(5)	0,056(4)	-0,013(5)	0,033(4)	-0,002(4)
C59F	0,139(5)	0,100(5)	0,074(5)	-0,027(5)	0,012(5)	-0,006(5)
C60F	0,089(5)	0,102(5)	0,108(5)	-0,009(5)	0,050(4)	-0,005(5)
C61F	0,120(5)	0,103(5)	0,106(5)	-0,002(5)	0,045(5)	-0,024(5)
C62F	0,131(5)	0,100(5)	0,095(5)	-0,016(5)	0,028(5)	-0,023(5)
C63F	0,143(5)	0,098(5)	0,072(5)	-0,030(5)	0,013(5)	-0,006(5)
C64F	0,119(5)	0,104(5)	0,106(5)	-0,022(5)	0,009(5)	-0,006(5)
C65F	0,067(4)	0,076(4)	0,082(4)	-0,041(4)	0,024(4)	-0,005(4)

Anhang

C66F	0,081(4)	0,066(4)	0,069(4)	-0,039(4)	0,011(4)	-0,002(4)
C67F	0,079(5)	0,068(4)	0,076(5)	-0,029(4)	-0,005(4)	0,003(4)
C68F	0,102(5)	0,070(5)	0,062(4)	-0,013(4)	0,015(4)	0,012(4)
C69F	0,115(5)	0,069(5)	0,083(5)	0,000(5)	-0,003(5)	0,018(4)
C70F	0,109(5)	0,093(5)	0,080(5)	-0,005(5)	0,032(5)	0,000(5)
C71F	0,126(5)	0,081(5)	0,087(5)	0,004(5)	-0,003(5)	0,015(5)
C72F	0,132(5)	0,091(5)	0,075(5)	-0,010(5)	0,004(5)	-0,001(5)
C73F	0,134(5)	0,095(5)	0,063(4)	-0,022(5)	-0,002(4)	-0,002(4)
C74F	0,124(5)	0,105(5)	0,071(4)	-0,009(5)	-0,029(4)	-0,003(5)
C75F	0,122(5)	0,110(5)	0,091(5)	-0,023(5)	-0,022(5)	-0,002(5)
C76F	0,131(5)	0,105(5)	0,084(5)	-0,027(5)	-0,009(5)	-0,008(5)
C77F	0,109(5)	0,113(5)	0,109(5)	-0,010(5)	-0,013(5)	-0,004(5)
C78F	0,103(5)	0,104(5)	0,084(5)	0,011(5)	-0,019(5)	0,007(5)
C79F	0,119(5)	0,103(5)	0,098(5)	-0,027(5)	0,001(5)	-0,003(5)
C80F	0,112(5)	0,104(5)	0,105(5)	-0,016(5)	-0,001(5)	0,003(5)
C81F	0,109(5)	0,093(5)	0,102(5)	-0,021(5)	0,012(5)	-0,004(5)
C82F	0,078(5)	0,107(5)	0,121(5)	0,005(5)	-0,008(5)	-0,004(5)

16.2. Kristallographische Daten von $^{1188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4\cdot\text{CS}_2$

Tabelle 14: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $^{1188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4\cdot\text{CS}_2$.

<i>Parameter</i>	<i>Werte</i>
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	20,376(6)
<i>b</i> [Å]	16,900(5)
<i>c</i> [Å]	10,960(3)
Volumen [Å ³]	3774,1
<i>Z</i>	4
$2\theta_{max}$ [°]	48,34
Radiation; λ [Å]	Mo- K_{α} , 0,71073
Temperatur [K]	100(2)
<i>R</i>	0,0834
<i>R_w</i>	0,2761
Gesammelte Reflektionen	3138
Unabhängige Reflektionen	2392
Diffraktometer	Bruker AXS, 2006
Datenbank	CCDC 821115

Tabelle 15: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [Å²] von $\text{C}_{72}\text{Cl}_4\cdot\text{CS}_2$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
S1	0,94138(10)	0,51273(12)	0,12237(18)	0,0654(6)
S2	1,03292(9)	0,59118(11)	0,09543(16)	0,0587(5)
C1	0,9550(3)	0,4574(4)	0,0055(7)	0,062(2)
Cl1	0,85782(7)	0,36180(10)	-0,29627(13)	0,0454(4)
Cl2	0,83900(7)	0,18339(11)	-0,32424(13)	0,0489(4)
Cl3	0,94831(6)	0,30527(10)	-0,08009(12)	0,0471(4)
Cl4	0,90042(8)	0,45755(10)	0,04443(15)	0,0576(5)

Anhang

C1F	0,8170(3)	0,3132(3)	-0,1686(5)	0,0350(12)
C2F	0,7656(3)	0,3662(3)	-0,1312(5)	0,0344(12)
C3F	0,7932(2)	0,2293(3)	-0,1998(4)	0,0390(15)
C4F	0,8629(3)	0,3070(3)	-0,0512(5)	0,0356(12)
C5F	0,6998(3)	0,3650(4)	-0,1823(5)	0,0386(14)
C6F	0,7799(3)	0,4044(3)	-0,0216(6)	0,0378(14)
C7F	0,8089(3)	0,1847(4)	-0,0858(5)	0,0403(13)
C8F	0,7192(3)	0,2231(3)	-0,2269(4)	0,0431(14)
C9F	0,6542(3)	0,4180(4)	-0,1272(7)	0,0544(15)
C10F	0,6766(3)	0,2892(4)	-0,2344(4)	0,0391(12)
C11F	0,7311(3)	0,4501(3)	0,0419(6)	0,0471(14)
C12F	0,8398(3)	0,3782(4)	0,0372(5)	0,0420(13)
C13F	0,7766(4)	0,1137(4)	-0,0542(7)	0,0444(16)
C14F	0,8421(2)	0,2308(3)	0,0016(4)	0,0348(15)
C15F	0,6911(4)	0,1507(5)	-0,2060(6)	0,0474(16)
C16F	0,5852(3)	0,4028(4)	-0,1276(6)	0,0555(16)
C17F	0,6707(3)	0,4571(4)	-0,0126(7)	0,0499(16)
C18F	0,6093(3)	0,2785(3)	-0,2390(5)	0,0450(15)
C19F	0,7341(4)	0,4508(4)	0,1704(6)	0,0500(15)
C20F	0,7841(3)	0,0880(4)	0,0669(6)	0,0480(14)
C21F	0,7196(3)	0,0932(4)	-0,1185(6)	0,0528(15)
C22F	0,8423(2)	0,2105(4)	0,1272(6)	0,0437(13)
C23F	0,6229(3)	0,1387(4)	-0,2049(5)	0,0518(14)
C24F	0,5600(3)	0,4290(4)	-0,0114(7)	0,0564(16)
C25F	0,5638(3)	0,3366(4)	-0,1843(6)	0,0526(15)
C26F	0,6084(3)	0,4615(4)	0,0532(7)	0,0568(15)
C27F	0,5803(3)	0,2021(5)	-0,2211(6)	0,0491(15)
C28F	0,7841(3)	0,4036(4)	0,2307(5)	0,0471(14)
C29F	0,6759(4)	0,4537(4)	0,2357(7)	0,0583(15)
C30F	0,8203(3)	0,1341(4)	0,1558(6)	0,0464(15)
C31F	0,7314(4)	0,0444(5)	0,1252(8)	0,0532(17)
C32F	0,8361(2)	0,2745(4)	0,2132(5)	0,0473(15)
C33F	0,6072(4)	0,0790(4)	-0,1122(7)	0,0524(16)
C34F	0,6667(4)	0,0528(5)	-0,0560(7)	0,0520(17)
C35F	0,5074(3)	0,3835(4)	0,0402(7)	0,0585(15)
C36F	0,5101(3)	0,2846(5)	-0,1327(6)	0,0563(16)
C37F	0,6136(4)	0,4509(4)	0,1846(6)	0,0526(16)
C38F	0,7540(3)	0,3819(4)	0,3429(5)	0,0575(15)
C39F	0,8242(4)	0,3521(5)	0,1706(7)	0,0440(16)
C40F	0,6886(4)	0,4101(5)	0,3566(6)	0,0577(16)
C41F	0,7908(4)	0,1192(5)	0,2735(7)	0,0561(16)
C42F	0,7379(4)	0,0640(4)	0,2565(7)	0,0602(16)
C43F	0,6712(4)	0,0346(4)	0,0714(7)	0,0581(16)

Anhang

C44F	0,5489(4)	0,0893(5)	-0,0449(7)	0,0511(16)
C45F	0,4841(3)	0,3151(5)	-0,0186(7)	0,0553(15)
C46F	0,5113(3)	0,3659(5)	0,1707(7)	0,0576(17)
C47F	0,5607(3)	0,4035(4)	0,2410(6)	0,0596(16)
C48F	0,6385(4)	0,3654(5)	0,4084(5)	0,0592(15)
C49F	0,7898(4)	0,1706(6)	0,3554(6)	0,0659(17)
C50F	0,6810(4)	0,0707(5)	0,3211(8)	0,0579(17)
C51F	0,6089(4)	0,0455(4)	0,1382(8)	0,0543(17)
C52F	0,5197(4)	0,2034(5)	-0,1513(7)	0,0560(17)
C53F	0,5068(3)	0,1509(5)	-0,0630(6)	0,0563(15)
C54F	0,4714(2)	0,2591(7)	0,0769(4)	0,0508(14)
C55F	0,4884(3)	0,2906(4)	0,1868(6)	0,0520(14)
C56F	0,5764(4)	0,3609(5)	0,3507(6)	0,0557(16)
C57F	0,6558(3)	0,2936(5)	0,4632(5)	0,0644(16)
C58F	0,7735(3)	0,3091(5)	0,3940(5)	0,0540(16)
C59F	0,8113(2)	0,25	0,3306(4)	0,0565(12)
C60F	0,7318(4)	0,1827(6)	0,4373(6)	0,0675(17)
C61F	0,6795(4)	0,1340(6)	0,4209(6)	0,0649(17)
C62F	0,6178(4)	0,0653(4)	0,2688(7)	0,0602(16)
C63F	0,5536(3)	0,0728(4)	0,0854(6)	0,0535(15)
C64F	0,4812(3)	0,1773(5)	0,0545(7)	0,0539(15)
C65F	0,5130(2)	0,25	0,2851(4)	0,0532(12)
C66F	0,5553(3)	0,2821(4)	0,3715(5)	0,0589(16)
C67F	0,7207(3)	0,2668(5)	0,4610(4)	0,0574(17)
C68F	0,6018(2)	0,2414(9)	0,4418(4)	0,0580(15)
C69F	0,6108(4)	0,1678(6)	0,4196(6)	0,0643(17)
C70F	0,5755(4)	0,1203(6)	0,3225(7)	0,0585(18)
C71F	0,5093(4)	0,1280(5)	0,1420(7)	0,0515(17)
C72F	0,5250(3)	0,1585(5)	0,2631(6)	0,0540(15)

Tabelle 16: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{C}_{72}\text{Cl}_4 \cdot \text{CS}_2$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

<i>Atom</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
S1	0,0695(12)	0,0630(10)	0,0638(11)	0,0037(9)	0,0109(9)	0,0071(9)
S2	0,0534(10)	0,0690(11)	0,0537(10)	0,0037(8)	-0,0071(8)	0,0070(9)
C1	0,023(3)	0,060(4)	0,103(5)	0,044(4)	-0,022(3)	-0,016(3)
Cl1	0,0387(7)	0,0661(9)	0,0314(7)	0,0110(7)	0,0070(6)	-0,0024(7)
Cl2	0,0422(8)	0,0708(10)	0,0338(8)	-0,0122(7)	0,0140(6)	0,0005(7)
Cl3	0,0226(6)	0,0836(11)	0,0350(7)	0,0079(7)	0,0008(5)	-0,0041(7)
Cl4	0,0495(9)	0,0642(9)	0,0592(10)	-0,0037(8)	0,0018(7)	-0,0226(8)

Anhang

C1F	0,033(2)	0,049(3)	0,024(2)	0,004(2)	0,002(2)	-0,002(2)
C2F	0,027(2)	0,043(2)	0,034(2)	0,017(2)	0,000(2)	-0,001(2)
C3F	0,032(2)	0,056(4)	0,029(2)	-0,005(2)	0,0085(18)	0,010(2)
C4F	0,026(2)	0,051(3)	0,029(2)	0,002(2)	0,002(2)	0,002(2)
C5F	0,027(2)	0,059(3)	0,030(2)	0,016(2)	0,000(2)	0,008(2)
C6F	0,035(3)	0,040(3)	0,038(3)	0,009(2)	0,007(2)	-0,004(2)
C7F	0,032(2)	0,050(3)	0,039(3)	-0,002(2)	0,009(2)	0,015(2)
C8F	0,039(2)	0,070(3)	0,020(2)	-0,012(2)	0,003(2)	-0,005(2)
C9F	0,048(3)	0,056(3)	0,059(3)	0,029(3)	0,003(3)	0,016(3)
C10F	0,026(2)	0,076(3)	0,015(2)	0,006(2)	0,001(2)	0,001(2)
C11F	0,048(3)	0,035(2)	0,059(3)	-0,003(2)	0,018(3)	-0,003(2)
C12F	0,031(2)	0,060(3)	0,035(2)	-0,005(2)	0,003(2)	-0,009(2)
C13F	0,038(3)	0,045(3)	0,050(3)	-0,007(3)	0,016(3)	0,008(2)
C14F	0,0201(19)	0,051(4)	0,033(2)	0,001(2)	0,0008(17)	0,0059(19)
C15F	0,046(3)	0,062(3)	0,035(3)	-0,021(3)	0,007(3)	-0,007(3)
C16F	0,042(3)	0,070(3)	0,055(3)	0,024(3)	-0,011(3)	0,020(3)
C17F	0,049(3)	0,040(3)	0,061(3)	0,013(3)	0,009(3)	0,012(2)
C18F	0,037(2)	0,077(3)	0,021(2)	0,005(2)	-0,008(2)	-0,004(2)
C19F	0,058(3)	0,044(3)	0,048(3)	-0,023(2)	0,010(3)	-0,017(2)
C20F	0,043(3)	0,043(3)	0,058(3)	0,013(2)	0,016(3)	0,015(2)
C21F	0,050(3)	0,052(3)	0,056(3)	-0,029(2)	0,019(3)	-0,003(3)
C22F	0,020(2)	0,070(3)	0,041(3)	0,014(2)	-0,005(2)	0,005(2)
C23F	0,057(3)	0,068(3)	0,030(2)	-0,026(2)	0,003(2)	-0,017(3)
C24F	0,039(3)	0,062(3)	0,068(3)	0,006(3)	0,000(3)	0,027(3)
C25F	0,032(3)	0,084(3)	0,041(3)	0,012(3)	-0,012(2)	0,013(3)
C26F	0,051(3)	0,045(3)	0,074(3)	-0,002(3)	0,011(3)	0,021(2)
C27F	0,042(3)	0,077(3)	0,028(3)	-0,005(3)	-0,014(2)	-0,011(3)
C28F	0,043(3)	0,064(3)	0,035(3)	-0,022(2)	0,009(2)	-0,025(2)
C29F	0,062(3)	0,057(3)	0,056(3)	-0,031(3)	0,017(3)	-0,006(3)
C30F	0,031(3)	0,062(3)	0,047(3)	0,022(3)	-0,004(2)	0,019(2)
C31F	0,055(3)	0,045(3)	0,060(3)	0,011(3)	0,010(3)	0,007(3)
C32F	0,025(2)	0,085(4)	0,032(2)	0,008(2)	-0,0090(19)	-0,011(2)
C33F	0,046(3)	0,058(3)	0,054(3)	-0,027(3)	0,006(3)	-0,019(3)
C34F	0,052(3)	0,045(3)	0,058(3)	-0,017(3)	0,012(3)	-0,012(3)
C35F	0,029(2)	0,079(3)	0,067(3)	0,001(3)	0,000(3)	0,031(3)
C36F	0,028(2)	0,094(3)	0,047(3)	0,006(3)	-0,017(2)	-0,004(3)
C37F	0,053(3)	0,051(3)	0,053(3)	-0,021(3)	0,017(3)	0,011(3)
C38F	0,052(3)	0,090(3)	0,030(2)	-0,033(2)	-0,004(2)	-0,027(3)
C39F	0,031(3)	0,067(3)	0,034(3)	-0,008(3)	-0,002(2)	-0,017(3)
C40F	0,057(3)	0,081(3)	0,036(3)	-0,038(3)	0,008(3)	-0,015(3)
C41F	0,042(3)	0,078(3)	0,048(3)	0,027(3)	0,000(3)	0,016(3)
C42F	0,053(3)	0,064(3)	0,064(3)	0,035(3)	0,006(3)	0,016(3)
C43F	0,062(3)	0,039(3)	0,073(3)	-0,004(3)	0,019(3)	-0,008(3)

Anhang

C44F	0,038(3)	0,066(3)	0,049(3)	-0,018(3)	-0,001(3)	-0,030(3)
C45F	0,017(2)	0,092(3)	0,057(3)	0,009(3)	-0,009(2)	0,012(3)
C46F	0,030(3)	0,088(3)	0,055(3)	-0,007(3)	0,010(3)	0,020(3)
C47F	0,049(3)	0,080(3)	0,050(3)	-0,022(3)	0,017(3)	0,017(3)
C48F	0,052(3)	0,099(3)	0,026(2)	-0,040(3)	0,010(2)	-0,008(3)
C49F	0,050(3)	0,112(4)	0,036(3)	0,022(3)	-0,009(3)	0,008(3)
C50F	0,049(3)	0,074(3)	0,051(3)	0,032(3)	0,003(3)	-0,003(3)
C51F	0,058(3)	0,040(3)	0,065(3)	0,005(3)	0,012(3)	-0,017(3)
C52F	0,037(3)	0,088(3)	0,043(3)	-0,019(3)	-0,014(3)	-0,009(3)
C53F	0,031(3)	0,086(3)	0,052(3)	-0,025(3)	-0,001(2)	-0,022(3)
C54F	0,0123(17)	0,092(4)	0,048(2)	-0,001(4)	0,0041(17)	0,005(3)
C55F	0,016(2)	0,094(3)	0,045(3)	-0,008(3)	0,013(2)	0,007(2)
C56F	0,047(3)	0,095(3)	0,026(2)	-0,027(3)	0,019(2)	0,006(3)
C57F	0,051(3)	0,122(4)	0,021(2)	-0,019(3)	0,007(2)	-0,008(3)
C58F	0,037(3)	0,109(4)	0,015(2)	-0,006(3)	-0,007(2)	-0,024(3)
C59F	0,0303(19)	0,112(3)	0,0268(19)	0	-0,0073(17)	0
C60F	0,055(3)	0,119(4)	0,028(3)	0,028(3)	-0,012(3)	-0,008(3)
C61F	0,049(3)	0,107(4)	0,039(3)	0,033(3)	-0,001(3)	-0,008(3)
C62F	0,058(3)	0,061(3)	0,061(3)	0,025(3)	0,015(3)	-0,015(3)
C63F	0,046(3)	0,058(3)	0,056(3)	-0,013(3)	0,007(3)	-0,026(3)
C64F	0,021(2)	0,091(3)	0,049(3)	-0,007(3)	0,001(2)	-0,015(3)
C65F	0,0242(18)	0,101(3)	0,035(2)	0	0,0162(16)	0
C66F	0,045(3)	0,105(4)	0,027(2)	-0,015(2)	0,021(2)	-0,004(3)
C67F	0,043(2)	0,114(4)	0,0148(19)	-0,001(3)	-0,0007(19)	-0,013(3)
C68F	0,037(2)	0,111(4)	0,026(2)	-0,005(4)	0,0156(18)	-0,009(4)
C69F	0,045(3)	0,110(4)	0,038(3)	0,016(3)	0,016(3)	-0,010(3)
C70F	0,042(3)	0,088(4)	0,046(3)	0,017(3)	0,019(3)	-0,017(3)
C71F	0,029(3)	0,079(3)	0,047(3)	-0,005(3)	0,008(3)	-0,026(3)
C72F	0,026(2)	0,094(3)	0,042(3)	0,002(3)	0,014(2)	-0,017(3)

16.3. Kristallographische Daten von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$

Tabelle 17: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$.

<i>Parameter</i>	<i>Werte</i>
Kristallsystem	Triklinisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11,121(3)
<i>b</i> [Å]	12,911(4)
<i>c</i> [Å]	16,708(5)
<i>α</i> [°]	68,325(4)
<i>β</i> [°]	78,854(4)
<i>γ</i> [°]	70,567(4)
Volumen [Å ³]	2095,6(11)
<i>Z</i>	2
$2\theta_{max}$ [°]	48,74
Radiation; λ [Å]	Mo-K α , 0,71073
Temperatur [K]	100(2)
<i>R</i>	0,0552
<i>R_w</i>	0,1330
Gesammelte Reflektionen	8752
Unabhängige Reflektionen	5991
Diffraktometer	Bruker AXS, 2006
Datenbank	CCDC 817988

Tabelle 18: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cl1	0,18287(10)	0,33494(9)	0,40873(6)	0,0205(2)
Cl2	0,66017(10)	-0,33732(9)	0,89002(7)	0,0210(2)
Cl3	-0,20194(10)	0,39185(9)	0,56649(7)	0,0216(2)
Cl4	0,39789(10)	-0,37361(8)	0,97615(6)	0,0195(2)
Cl5	-0,04373(10)	0,23566(9)	0,45618(6)	0,0210(2)
Cl6	-0,07006(10)	0,32730(9)	0,94745(7)	0,0209(2)
Cl7	0,73848(9)	0,10789(9)	0,56265(6)	0,0194(2)
Cl8	0,46251(10)	0,37247(9)	0,48099(7)	0,0222(2)
Cl9	-0,21970(10)	0,43028(9)	0,78135(7)	0,0223(2)
Cl10	0,81074(10)	-0,13476(9)	0,70887(7)	0,0212(2)
Cl11	0,33000(10)	-0,18885(9)	1,06112(6)	0,0203(2)
Cl12	0,24264(10)	0,12929(9)	1,03655(6)	0,0222(2)
C1	0,1580(4)	0,0679(3)	0,9202(2)	0,0151(8)
C2	0,1598(4)	0,0068(4)	0,6009(2)	0,0151(8)
C3	0,0493(4)	0,0931(4)	0,6060(2)	0,0153(8)
C4	0,1491(4)	0,3269(3)	0,5763(2)	0,0157(9)
C5	0,1207(4)	-0,0835(3)	0,8825(2)	0,0149(8)
C6	0,3816(4)	-0,0613(3)	0,6035(3)	0,0152(8)
C7	0,1823(4)	-0,1616(3)	0,8301(2)	0,0150(8)
C8	0,5273(4)	-0,1056(3)	0,8564(3)	0,0144(8)
C9	0,2435(4)	0,2410(3)	0,8588(3)	0,0155(9)
C10	-0,0284(4)	0,1119(3)	0,8441(2)	0,0140(8)
C11	-0,0269(4)	0,0840(4)	0,6863(2)	0,0144(8)
C12	0,5023(4)	0,0697(4)	0,5917(2)	0,0145(8)
C13	0,0207(4)	0,3636(3)	0,7031(3)	0,0164(9)
C14	0,4562(4)	0,2500(3)	0,6579(3)	0,0168(9)
C15	0,1913(4)	-0,1010(3)	0,6716(3)	0,0143(8)
C16	0,2450(4)	0,3583(3)	0,6788(3)	0,0179(9)
C17	0,1181(4)	-0,1109(3)	0,7511(2)	0,0135(8)
C18	0,3987(4)	0,1661(3)	0,5618(2)	0,0150(8)
C19	0,5082(4)	-0,1958(3)	0,7568(3)	0,0146(8)
C20	0,2859(4)	0,1497(4)	0,5428(2)	0,0152(8)
C21	0,4931(4)	-0,0455(3)	0,6163(2)	0,0150(8)
C22	0,5894(4)	-0,0337(4)	0,7914(3)	0,0162(9)
C23	0,5624(4)	-0,1190(3)	0,6903(3)	0,0155(8)
C24	0,0127(4)	-0,0003(3)	0,8394(2)	0,0146(8)
C25	0,2801(4)	0,0365(4)	0,5634(2)	0,0148(8)
C26	0,6438(4)	-0,0572(4)	0,7076(3)	0,0175(9)
C27	0,3914(4)	0,0540(4)	0,9035(2)	0,0159(9)

Anhang

C28	0,2547(4)	0,3402(3)	0,5993(3)	0,0177(9)
C29	0,3864(4)	-0,2039(3)	0,7481(3)	0,0158(9)
C30	0,4532(4)	0,1291(4)	0,8369(3)	0,0157(8)
C31	0,0110(4)	-0,0157(4)	0,7584(3)	0,0153(8)
C32	0,5507(4)	0,1511(4)	0,6882(3)	0,0181(9)
C33	0,5224(4)	-0,2183(4)	0,8509(3)	0,0168(9)
C34	0,3114(4)	-0,2132(3)	0,8291(2)	0,0136(8)
C35	-0,0713(4)	0,3207(4)	0,7781(3)	0,0174(9)
C36	0,1961(4)	-0,0513(4)	0,9218(2)	0,0159(9)
C37	0,0312(4)	0,3435(3)	0,6257(2)	0,0145(8)
C38	0,4255(4)	-0,0607(4)	0,9096(3)	0,0172(9)
C40	0,3270(4)	-0,1452(3)	0,6711(3)	0,0145(8)
C41	0,0436(4)	0,1432(3)	0,8878(2)	0,0145(8)
C42	0,3647(4)	0,2990(3)	0,7171(3)	0,0174(9)
C43	-0,0848(4)	0,2109(4)	0,7722(3)	0,0166(9)
C44	0,3313(4)	-0,1313(3)	0,9450(2)	0,0158(9)
C45	0,5484(4)	0,0862(4)	0,7787(3)	0,0157(9)
C46	0,1630(4)	0,2530(4)	0,5221(3)	0,0169(9)
C47	-0,0815(4)	0,1973(3)	0,6946(3)	0,0155(8)
C48	0,3622(4)	0,2402(4)	0,8059(3)	0,0175(9)
C49	0,2576(4)	0,1216(4)	0,9286(2)	0,0165(9)
C50	0,1313(4)	0,3087(4)	0,8241(3)	0,0181(9)
C51	0,1294(4)	0,3663(3)	0,7322(3)	0,0168(9)
C52	0,0092(4)	0,2757(4)	0,8596(3)	0,0177(9)
C54	0,3913(4)	0,2788(4)	0,5754(3)	0,0175(9)
C56	0,6088(4)	0,0694(4)	0,6370(2)	0,0156(8)
C57	0,0303(4)	0,2167(4)	0,5482(2)	0,0166(9)
C59	0,3885(4)	-0,2325(4)	0,9010(3)	0,0163(9)
C60	-0,0571(4)	0,2891(4)	0,6088(3)	0,0175(9)
C39	0,7776(4)	0,4047(4)	0,2637(3)	0,0244(10)
H39	0,7532	0,3772	0,3238	0,029
C53	0,9053(5)	0,3779(4)	0,2350(3)	0,0348(12)
H53	0,9684	0,3325	0,275	0,042
C55	0,6833(5)	0,4717(4)	0,2057(3)	0,0325(12)
C58	0,9419(5)	0,4182(4)	0,1461(3)	0,0324(12)
H58	10,297	0,3986	0,1259	0,039
C61	0,7204(5)	0,5121(4)	0,1197(3)	0,0297(11)
H61	0,6577	0,5589	0,0795	0,036
C62	0,8520(5)	0,4847(5)	0,0897(3)	0,0383(13)
H62	0,8768	0,5134	0,0298	0,046
C63	0,5443(5)	0,4979(5)	0,2361(4)	0,0477(16)
H63A	0,4962	0,5682	0,1937	0,072
H63B	0,5325	0,5105	0,2918	0,072

Anhang

H63C

0,5132

0,4323

0,2427

0,072

Tabelle 19: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^2b^2U_{12}]$.

<i>Atom</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
C11	0,0197(5)	0,0223(5)	0,0167(5)	0,0001(4)	-0,0002(4)	-0,0107(5)
C12	0,0156(5)	0,0182(5)	0,0244(5)	-0,0037(4)	-0,0034(4)	-0,0016(4)
C13	0,0154(5)	0,0192(5)	0,0240(6)	-0,0003(4)	-0,0036(4)	-0,0035(4)
C14	0,0202(5)	0,0135(5)	0,0211(5)	-0,0009(4)	-0,0023(4)	-0,0052(4)
C15	0,0169(5)	0,0292(6)	0,0160(5)	-0,0024(4)	-0,0021(4)	-0,0108(5)
C16	0,0209(6)	0,0199(5)	0,0232(5)	-0,0108(4)	0,0040(4)	-0,0065(5)
C17	0,0144(5)	0,0243(5)	0,0225(5)	-0,0082(4)	0,0031(4)	-0,0114(4)
C18	0,0189(6)	0,0203(5)	0,0255(6)	-0,0011(4)	0,0018(4)	-0,0124(5)
C19	0,0171(5)	0,0169(5)	0,0274(6)	-0,0051(4)	0,0016(4)	-0,0023(4)
C110	0,0120(5)	0,0214(5)	0,0301(6)	-0,0088(4)	-0,0005(4)	-0,0050(4)
C111	0,0213(6)	0,0224(5)	0,0157(5)	-0,0037(4)	-0,0011(4)	-0,0074(5)
C112	0,0235(6)	0,0286(6)	0,0193(5)	-0,0118(4)	-0,0009(4)	-0,0095(5)
C1	0,015(2)	0,017(2)	0,014(2)	-0,0038(16)	0,0000(15)	-0,0059(18)
C2	0,018(2)	0,018(2)	0,015(2)	-0,0076(16)	-0,0002(16)	-0,0107(18)
C3	0,015(2)	0,018(2)	0,015(2)	-0,0024(16)	-0,0019(16)	-0,0112(18)
C4	0,014(2)	0,0109(19)	0,016(2)	0,0009(15)	0,0011(16)	-0,0030(17)
C5	0,017(2)	0,0111(19)	0,015(2)	-0,0010(15)	0,0036(16)	-0,0098(17)
C6	0,016(2)	0,014(2)	0,017(2)	-0,0083(16)	0,0011(16)	-0,0050(17)
C7	0,018(2)	0,0125(19)	0,016(2)	-0,0034(16)	-0,0001(16)	-0,0093(18)
C8	0,010(2)	0,016(2)	0,019(2)	-0,0056(16)	-0,0052(15)	-0,0036(17)
C9	0,016(2)	0,015(2)	0,020(2)	-0,0097(17)	0,0023(16)	-0,0076(18)
C10	0,010(2)	0,015(2)	0,016(2)	-0,0037(16)	0,0020(15)	-0,0058(17)
C11	0,009(2)	0,018(2)	0,018(2)	-0,0059(16)	-0,0015(15)	-0,0063(17)
C12	0,011(2)	0,022(2)	0,014(2)	-0,0068(16)	0,0051(15)	-0,0112(18)
C13	0,013(2)	0,012(2)	0,022(2)	-0,0018(16)	0,0000(16)	-0,0047(17)
C14	0,016(2)	0,014(2)	0,023(2)	-0,0045(17)	0,0004(16)	-0,0105(18)
C15	0,014(2)	0,013(2)	0,020(2)	-0,0086(16)	-0,0006(16)	-0,0062(17)
C16	0,017(2)	0,0085(19)	0,028(2)	-0,0054(17)	0,0004(17)	-0,0047(18)
C17	0,014(2)	0,0120(19)	0,020(2)	-0,0064(16)	0,0010(16)	-0,0108(17)
C18	0,015(2)	0,013(2)	0,017(2)	-0,0024(16)	0,0039(16)	-0,0096(17)
C19	0,012(2)	0,0116(19)	0,020(2)	-0,0050(16)	0,0017(16)	-0,0054(17)
C20	0,013(2)	0,020(2)	0,0111(19)	-0,0021(16)	0,0020(15)	-0,0073(18)
C21	0,016(2)	0,015(2)	0,016(2)	-0,0041(16)	0,0021(16)	-0,0095(18)
C22	0,009(2)	0,019(2)	0,021(2)	-0,0043(17)	-0,0063(16)	-0,0040(17)
C23	0,011(2)	0,014(2)	0,023(2)	-0,0091(17)	0,0025(16)	-0,0055(17)
C24	0,014(2)	0,016(2)	0,0120(19)	-0,0001(15)	0,0031(15)	-0,0087(17)

Anhang

C25	0,016(2)	0,021(2)	0,012(2)	-0,0061(16)	-0,0006(15)	-0,0099(18)
C26	0,013(2)	0,019(2)	0,024(2)	-0,0095(18)	0,0034(16)	-0,0083(18)
C27	0,018(2)	0,020(2)	0,015(2)	-0,0072(16)	-0,0060(16)	-0,0074(18)
C28	0,020(2)	0,0066(19)	0,023(2)	0,0014(16)	0,0004(17)	-0,0069(18)
C29	0,018(2)	0,0072(18)	0,025(2)	-0,0104(16)	0,0047(17)	-0,0052(17)
C30	0,013(2)	0,020(2)	0,019(2)	-0,0071(17)	-0,0018(16)	-0,0098(18)
C31	0,012(2)	0,018(2)	0,020(2)	-0,0059(17)	0,0011(16)	-0,0115(18)
C32	0,015(2)	0,021(2)	0,024(2)	-0,0075(18)	0,0023(17)	-0,0138(19)
C33	0,012(2)	0,015(2)	0,022(2)	-0,0052(17)	-0,0030(16)	-0,0039(17)
C34	0,015(2)	0,0109(19)	0,013(2)	-0,0010(15)	-0,0013(15)	-0,0052(17)
C35	0,015(2)	0,014(2)	0,020(2)	-0,0035(17)	-0,0039(16)	-0,0014(18)
C36	0,015(2)	0,018(2)	0,012(2)	-0,0022(16)	0,0022(15)	-0,0070(18)
C37	0,009(2)	0,0099(19)	0,018(2)	0,0032(16)	-0,0028(15)	-0,0023(17)
C38	0,013(2)	0,022(2)	0,016(2)	-0,0033(17)	-0,0037(16)	-0,0065(18)
C40	0,017(2)	0,013(2)	0,020(2)	-0,0108(16)	0,0017(16)	-0,0077(18)
C41	0,015(2)	0,015(2)	0,015(2)	-0,0066(16)	0,0048(15)	-0,0076(17)
C42	0,021(2)	0,013(2)	0,025(2)	-0,0067(17)	-0,0026(17)	-0,0119(18)
C43	0,009(2)	0,018(2)	0,022(2)	-0,0067(17)	-0,0006(16)	-0,0041(18)
C44	0,020(2)	0,018(2)	0,0092(19)	-0,0005(16)	-0,0023(16)	-0,0086(18)
C45	0,010(2)	0,019(2)	0,024(2)	-0,0112(17)	-0,0011(16)	-0,0066(18)
C46	0,017(2)	0,017(2)	0,015(2)	-0,0003(16)	-0,0002(16)	-0,0093(18)
C47	0,010(2)	0,015(2)	0,021(2)	-0,0024(16)	-0,0017(16)	-0,0063(17)
C48	0,018(2)	0,018(2)	0,024(2)	-0,0116(17)	-0,0012(17)	-0,0100(19)
C49	0,019(2)	0,020(2)	0,015(2)	-0,0075(17)	0,0016(16)	-0,0103(19)
C50	0,020(2)	0,016(2)	0,024(2)	-0,0126(17)	0,0044(17)	-0,0092(19)
C51	0,017(2)	0,0086(19)	0,025(2)	-0,0063(16)	-0,0016(17)	-0,0031(17)
C52	0,013(2)	0,017(2)	0,022(2)	-0,0089(17)	0,0041(16)	-0,0036(18)
C54	0,016(2)	0,015(2)	0,020(2)	-0,0019(16)	0,0000(16)	-0,0078(18)
C56	0,013(2)	0,018(2)	0,016(2)	-0,0062(16)	0,0016(16)	-0,0054(18)
C57	0,014(2)	0,021(2)	0,014(2)	-0,0013(16)	-0,0033(16)	-0,0068(18)
C59	0,013(2)	0,015(2)	0,020(2)	-0,0037(16)	0,0021(16)	-0,0072(17)
C60	0,015(2)	0,015(2)	0,018(2)	-0,0009(16)	-0,0015(16)	-0,0035(18)
C39	0,029(3)	0,019(2)	0,024(2)	-0,0064(18)	0,0020(19)	-0,009(2)
C53	0,038(3)	0,025(3)	0,040(3)	-0,010(2)	-0,007(2)	-0,007(2)
C55	0,040(3)	0,019(2)	0,040(3)	-0,008(2)	-0,003(2)	-0,012(2)
C58	0,028(3)	0,030(3)	0,042(3)	-0,018(2)	0,012(2)	-0,013(2)
C61	0,039(3)	0,022(2)	0,032(3)	-0,008(2)	-0,008(2)	-0,014(2)
C62	0,054(4)	0,035(3)	0,031(3)	-0,011(2)	0,007(3)	-0,025(3)
C63	0,018(3)	0,030(3)	0,101(5)	-0,031(3)	0,003(3)	-0,007(2)

16.4. Kristallographische Daten von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$

Tabelle 20: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$.

<i>Parameter</i>	<i>Werte</i>
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>
a [Å]	18,799(5)
b [Å]	13,409(4)
c [Å]	13,865(4)
Volumen [Å ³]	3495,25
Z	2
$2\theta_{max}$ [°]	52.64
Radiation; λ [Å]	Mo- K_{α} , 0,71073
Temperatur [K]	100 (2)
R	0,0407
R_w	0,0893
Gesammelte Reflektionen	1918
Unabhängige Reflektionen	1387
Diffraktometer	Bruker APES II CCD
Datenbank	-

Tabelle 21: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cl1	0,26430(4)	0,08360(6)	0,38337(6)	0,0224(2)
Cl2	0,17182(4)	0,14312(6)	0,56280(6)	0,0237(2)
Cl3	0	0,27462(10)	0,63727(9)	0,0288(3)
C1	0	0,2738(3)	0,5070(4)	0,0192(11)
C2	0,13802(17)	0,4039(2)	0,3016(2)	0,0173(7)
C3	0,18125(17)	0,1412(2)	0,3569(2)	0,0177(7)
C4	0	0,0402(3)	0,3018(3)	0,0139(9)
C5	0,06398(17)	0,0649(2)	0,3500(2)	0,0142(7)
C6	0,06354(16)	0,1260(2)	0,4321(2)	0,0156(7)
C7	0,19056(16)	0,2366(2)	0,2994(2)	0,0170(7)
C8	0,03851(17)	0,4172(2)	0,4134(2)	0,0173(7)
C9	0,13047(16)	0,0759(2)	0,2989(2)	0,0154(7)
C10	0,07515(17)	0,4554(2)	0,3346(2)	0,0170(7)
C11	0,16142(17)	0,3194(2)	0,3510(2)	0,0185(7)
C12	0,13573(17)	0,1747(2)	0,4479(2)	0,0182(7)
C13	0,12473(17)	0,2854(2)	0,4349(2)	0,0175(7)
C14	0,0371(2)	0,4895(3)	0,25	0,0189(10)
C15	0	0,1675(3)	0,4665(3)	0,0166(10)
C16	0,06328(17)	0,3312(3)	0,4643(2)	0,0196(8)

Tabelle 22: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $^{913}\text{C}_{56}\text{Cl}_{10}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[\text{h}^2\text{a}^2U_{11} + \dots + 2\text{hka}*\text{b}*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0,0129(4)	0,0180(4)	0,0362(5)	0,0020(4)	-0,0051(4)	0,0030(3)
Cl2	0,0229(4)	0,0234(5)	0,0247(5)	0,0020(4)	-0,0091(4)	0,0000(4)
Cl3	0,0359(8)	0,0313(7)	0,0191(7)	-0,0040(5)	0	0
C1	0,020(3)	0,018(3)	0,019(3)	-0,005(2)	0	0
C2	0,0117(15)	0,0100(16)	0,0300(19)	-0,0010(14)	-0,0026(14)	-0,0066(13)
C3	0,0104(16)	0,0149(17)	0,0278(18)	-0,0007(14)	-0,0048(14)	0,0033(13)
C4	0,011(2)	0,006(2)	0,025(3)	0,0021(19)	0	0
C5	0,0164(17)	0,0053(15)	0,0208(17)	0,0033(13)	0,0004(13)	0,0024(13)
C6	0,0168(17)	0,0127(16)	0,0172(17)	0,0037(14)	-0,0027(14)	0,0003(13)
C7	0,0071(15)	0,0127(16)	0,0311(18)	0,0000(14)	-0,0008(14)	-0,0005(12)
C8	0,0176(17)	0,0111(16)	0,0231(18)	-0,0068(14)	-0,0031(14)	-0,0028(14)
C9	0,0120(15)	0,0072(16)	0,0271(17)	0,0015(13)	-0,0003(14)	0,0029(13)
C10	0,0157(16)	0,0063(15)	0,0289(19)	-0,0045(14)	-0,0024(15)	-0,0031(13)

Anhang

C11	0,0120(16)	0,0147(17)	0,0287(19)	-0,0036(14)	-0,0031(14)	-0,0034(14)
C12	0,0172(17)	0,0164(17)	0,0209(18)	0,0011(14)	-0,0051(15)	-0,0002(14)
C13	0,0165(16)	0,0163(17)	0,0197(17)	-0,0021(14)	-0,0072(15)	-0,0024(14)
C14	0,016(2)	0,007(2)	0,034(3)	0	0	-0,0011(19)
C15	0,023(3)	0,010(2)	0,017(2)	0,0007(18)	0	0
C16	0,0177(18)	0,0174(18)	0,0237(18)	-0,0057(14)	-0,0026(14)	-0,0017(14)

16.5. Kristallographische Daten von $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$.

Tabelle 23: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse von $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$.

<i>Parameter</i>	<i>Werte</i>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C1c1
a [Å]	22,66(2)
b [Å]	10,637(8)
c [Å]	19,653(16)
α [°]	90,00
β [°]	125,14(7)
γ [°]	90,00
Volumen [Å ³]	3874(6)
Z	4
$2\theta_{\text{max}}$	75,4
Radiation; λ [Å]	Cu-K α , 1,5418
Temperatur [K]	100(2)
R	0,0821
R_w	0,1896
Gesammelte Reflektionen	1790
Unabhängige Reflektionen	870
Diffraktometer	Bruker SMART
Datenbank	CCDC 855290

Tabelle 24: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0,8009(3)	0,3969(6)	0,9969(4)	0,080(3)
C12	0,4912(3)	0,3646(7)	0,5912(4)	0,088(3)
C13	0,5986(3)	0,3668(6)	0,8560(4)	0,080(3)
C14	0,4560(3)	0,4871(6)	0,7094(4)	0,079(3)
C15	0,5969(3)	0,3885(6)	0,4999(3)	0,073(3)
C16	0,8036(3)	0,3601(7)	0,6464(4)	0,083(3)
C17	0,9064(3)	0,3609(7)	0,9086(4)	0,100(4)
C18	0,9408(3)	0,4834(6)	0,7948(4)	0,079(3)
C1A	0,6315(9)	0,460(2)	0,6964(12)	0,0565(8)
C2A	0,6551(10)	0,468(2)	0,7789(12)	0,0565(8)
C3A	0,6651(10)	0,466(2)	0,6645(12)	0,0565(8)
C4A	0,5509(10)	0,484(2)	0,6495(12)	0,0565(8)
C5A	0,7364(10)	0,465(2)	0,8431(13)	0,0565(8)
C6A	0,6065(10)	0,497(2)	0,8043(13)	0,0565(8)
C7A	0,7727(10)	0,462(2)	0,7947(13)	0,0565(8)
C8A	0,7622(10)	0,527(2)	0,9174(12)	0,0565(8)
C9A	0,7393(11)	0,454(2)	0,7088(13)	0,0565(8)
C10A	0,8548(9)	0,509(2)	0,8400(12)	0,0565(8)
C11A	0,7839(11)	0,498(2)	0,6911(13)	0,0565(8)
C12A	0,6262(10)	0,522(2)	0,5761(13)	0,0565(8)
C13A	0,5702(9)	0,598(2)	0,5537(12)	0,0565(8)
C14A	0,6850(9)	0,596(2)	0,5751(12)	0,0565(8)
C15A	0,5370(10)	0,585(2)	0,5855(12)	0,0565(8)
C16A	0,5790(9)	0,733(2)	0,5255(12)	0,0565(8)
C17A	0,5145(9)	0,692(2)	0,6149(12)	0,0565(8)
C18A	0,5382(9)	0,543(2)	0,7145(12)	0,0565(8)
C19A	0,7510(9)	0,602(2)	0,6329(12)	0,0565(8)
C20A	0,8578(10)	0,533(2)	0,7666(13)	0,0565(8)
C21A	0,7932(9)	0,721(2)	0,6642(12)	0,0565(8)
C22A	0,6483(10)	0,729(2)	0,5351(12)	0,0565(8)
C23A	0,8297(10)	0,619(2)	0,9462(13)	0,0565(8)
C24A	0,7189(10)	0,615(2)	0,9268(13)	0,0565(8)
C25A	0,8640(10)	0,622(2)	0,8996(13)	0,0565(8)
C26A	0,8207(10)	0,717(2)	0,9668(13)	0,0565(8)
C27A	0,8816(10)	0,747(2)	0,8846(13)	0,0565(8)
C28A	0,6382(10)	0,624(2)	0,8637(13)	0,0565(8)
C29A	0,5991(11)	0,733(2)	0,8389(13)	0,0565(8)
C30A	0,7547(11)	0,724(2)	0,9569(13)	0,0565(8)
C31A	0,6836(10)	0,834(2)	0,5591(12)	0,0565(8)

Anhang

C32A	0,5446(10)	0,839(2)	0,5386(12)	0,0565(8)
C33A	0,7088(10)	0,847(2)	0,9394(13)	0,0565(8)
C34A	0,8415(10)	0,837(2)	0,9647(13)	0,0565(8)
C35A	0,5230(9)	0,672(2)	0,6923(12)	0,0565(8)
C36A	0,8510(9)	0,694(2)	0,7434(12)	0,0565(8)
C37A	0,5170(10)	0,817(2)	0,5854(13)	0,0565(8)
C38A	0,5371(9)	0,777(2)	0,7411(12)	0,0565(8)
C39A	0,8715(9)	0,788(2)	0,8012(12)	0,0565(8)
C40A	0,7580(9)	0,836(2)	0,6214(12)	0,0565(8)
C41A	0,6490(10)	0,947(2)	0,5594(12)	0,0565(8)
C42A	0,5834(10)	0,950(2)	0,5348(12)	0,0565(8)
C43A	0,7030(10)	1,059(2)	0,6147(12)	0,0565(8)
C44A	0,5868(9)	1,064(2)	0,5982(12)	0,0565(8)
C45A	0,7412(10)	0,958(2)	0,9453(13)	0,0565(8)
C46A	0,6320(10)	0,835(2)	0,8799(13)	0,0565(8)
C47A	0,8144(10)	0,958(2)	0,9519(12)	0,0565(8)
C48A	0,6927(10)	1,052(2)	0,8884(13)	0,0565(8)
C49A	0,8267(10)	1,035(2)	0,9152(13)	0,0565(8)
C50A	0,8810(10)	0,852(2)	0,9258(13)	0,0565(8)
C51A	0,8053(9)	0,922(2)	0,6860(12)	0,0565(8)
C52A	0,5190(9)	0,913(2)	0,6300(12)	0,0565(8)
C53A	0,8632(10)	0,895(2)	0,7771(12)	0,0565(8)
C54A	0,8621(9)	1,007(2)	0,8245(12)	0,0565(8)
C55A	0,7679(10)	1,037(2)	0,6665(12)	0,0565(8)
C56A	0,5361(10)	0,903(2)	0,7166(13)	0,0565(8)
C57A	0,5506(10)	1,034(2)	0,6350(13)	0,0565(8)
C58A	0,5769(10)	1,015(2)	0,7719(13)	0,0565(8)
C59A	0,6199(10)	0,964(2)	0,8491(13)	0,0565(8)
C60A	0,8617(10)	0,980(2)	0,8832(13)	0,0565(8)
C61A	0,7114(9)	1,120(2)	0,8536(12)	0,0565(8)
C62A	0,7690(10)	1,128(2)	0,8543(12)	0,0565(8)
C63A	0,6445(9)	1,143(2)	0,7597(12)	0,0565(8)
C64A	0,7573(10)	1,151(2)	0,7731(12)	0,0565(8)
C65A	0,5844(10)	1,088(2)	0,7213(13)	0,0565(8)
C66A	0,8040(11)	1,089(2)	0,7567(13)	0,0565(8)
C67A	0,6578(10)	1,111(2)	0,6389(12)	0,0565(8)
C68A	0,6799(11)	1,1617(18)	0,7224(12)	0,0565(8)

Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $^{9064}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

<i>Atom</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
C11	0,077(4)	0,068(5)	0,064(4)	-0,026(4)	0,023(3)	-0,015(4)
C12	0,033(3)	0,134(6)	0,067(4)	-0,016(4)	0,012(3)	-0,004(4)
C13	0,058(3)	0,097(5)	0,073(4)	-0,005(4)	0,030(3)	0,004(4)
C14	0,045(3)	0,110(6)	0,098(4)	0,017(4)	0,050(2)	0,001(3)
C15	0,069(3)	0,089(5)	0,058(4)	-0,001(4)	0,034(3)	-0,002(4)
C16	0,060(4)	0,103(6)	0,062(4)	-0,008(4)	0,022(3)	0,010(4)
C17	0,051(4)	0,123(7)	0,048(5)	-0,010(5)	-0,017(4)	-0,008(4)
C18	0,034(3)	0,072(5)	0,079(5)	0,002(4)	0,001(3)	0,001(3)

16.6. Kristallographische Daten von 2,5,8,10,15,18,24,27-C₆₀Cl₈

Tabelle 26: Kristallographische Daten, experimentelle Details und Parameter der Strukturanalyse des Kristalls 2,5,10,15,18,24,27-C₆₀Cl₈

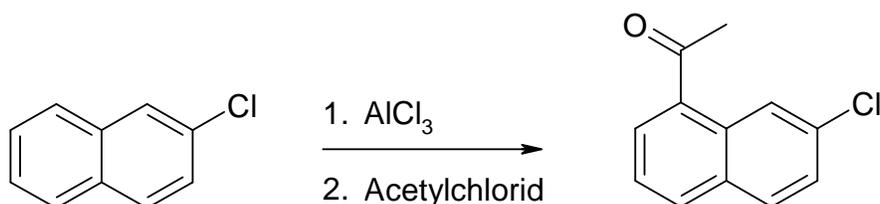
<i>Parameter</i>	<i>Werte</i>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2/n</i> , 2
<i>a</i> [Å]	13,60 (2)
<i>b</i> [Å]	10,95 (2)
<i>c</i> [Å]	15,69 (3)
α [°]	90,000
β [°]	111,767 (19)
γ [°]	90,000
Volumen [Å ³]	3874 (6)
<i>Z</i>	2
$2\theta_{\max}$ [°]	37,96
Radiation; λ [Å]	Mo- <i>Kα</i> , 0,71073
Temperatur [K]	100 (2)
<i>R</i>	0,1528
<i>R_w</i>	0,3769
Gesammelte Reflektionen	1725
Unabhängige Reflektionen	1020
Diffraktometer	Bruker APES II CCD
Datenbank	CCDC 890613

Tabelle 27: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von 2,5,10,18,24,27- C_{60}Cl_8 . U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0,2492(3)	0,3063(3)	0,4395(2)	0,0704(12)
C12	0,4821(2)	0,3086(3)	0,2889(2)	0,0717(12)
C13	0,6224(3)	0,5635(5)	0,2274(3)	0,1075(18)
C14	0,1453(3)	0,5627(5)	0,5378(3)	0,1072(17)
C1	0,5248(7)	0,6800(9)	0,3347(6)	0,026(3)
C2	0,4183(8)	0,5070(10)	0,3641(7)	0,041(3)
C3	0,2923(8)	0,6746(10)	0,4819(7)	0,042(3)
C4	0,3539(8)	0,5054(9)	0,4057(7)	0,037(3)
C5	0,3975(10)	0,4442(12)	0,2762(9)	0,069(4)
C6	0,2509(10)	0,4462(12)	0,3709(9)	0,069(4)
C7	0,2818(7)	0,4153(9)	0,2297(6)	0,038(3)
C8	0,4874(8)	0,6093(10)	0,3904(7)	0,044(3)
C9	0,5231(10)	0,8031(12)	0,3338(9)	0,069(4)
C10	0,4920(9)	0,8689(11)	0,3904(8)	0,057(3)
C11	0,1823(9)	0,6229(12)	0,4470(8)	0,062(4)
C12	0,3758(8)	0,6139(10)	0,4693(7)	0,046(3)
C13	0,3745(9)	0,8695(12)	0,4728(9)	0,068(4)
C14	0,1655(9)	0,5318(11)	0,3746(8)	0,058(4)
C15	0,0334(10)	0,7357(12)	0,3236(9)	0,069(4)
C16	0,3349(11)	0,9532(13)	0,1213(10)	0,080(4)
C17	0,2558(12)	1,0152(15)	0,1327(10)	0,095(5)
C18	0,4583(9)	0,6777(11)	0,4573(8)	0,057(3)
C19	0,1179(11)	0,7388(13)	0,4056(10)	0,081(4)
C20	0,4154(9)	0,5308(10)	0,2078(8)	0,050(3)
C21	0,4266(11)	0,9524(13)	0,2138(10)	0,084(5)
C22	0,2827(10)	1,0576(13)	0,2308(9)	0,084(5)
C23	0,4578(9)	0,8067(11)	0,4558(8)	0,058(4)
C24	0,4242(12)	0,9789(14)	0,3668(10)	0,087(5)
C25	0,5051(10)	0,6200(13)	0,2370(9)	0,073(4)
C26	0,3950(11)	1,0171(14)	0,2700(10)	0,080(4)
C27	0,3188(10)	0,8430(13)	0,0671(9)	0,072(4)
C28	0,4901(11)	0,8462(14)	0,2367(10)	0,086(5)
C29	0,2918(10)	0,8029(12)	0,4787(9)	0,068(4)
C30	0,1452(12)	0,9798(14)	0,0906(10)	0,086(5)
C1S	0,768(3)	0,971(4)	0,355(3)	0,113(14)
C2S	0,971(3)	0,842(4)	0,538(3)	0,113(4)
C3S	0,289(4)	0,939(4)	0,692(3)	0,113(4)
C4S	1,021(4)	0,987(4)	0,540(3)	0,113(4)
C5S	0,142(4)	0,888(5)	0,623(3)	0,113(4)

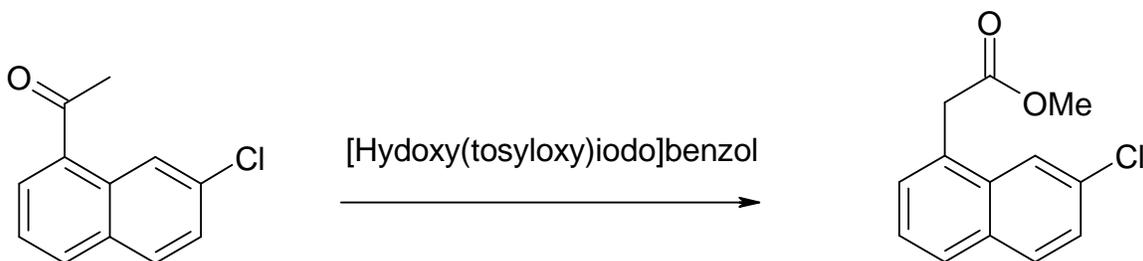
Anhang

C6S	0,773(5)	0,873(6)	0,290(4)	0,113(4)
C7S	0,063(3)	0,885(3)	0,634(2)	0,113(4)
C8S	0,778(3)	0,887(3)	0,381(2)	0,113(4)
C9S	0,061(4)	0,883(5)	0,561(4)	0,113(4)
C10S	0,204(6)	0,815(7)	0,655(5)	0,113(4)
C11S	0,104(4)	0,832(4)	0,671(3)	0,113(4)
C12S	0,945(4)	0,912(4)	0,491(3)	0,113(4)
C13S	0,677(4)	0,817(5)	0,276(4)	0,113(4)
C14S	0,214(5)	0,869(7)	0,754(6)	0,113(4)
C15S	0,873(2)	0,839(3)	0,459(2)	0,113(4)
C16S	0,890(6)	0,918(7)	0,415(5)	0,113(4)
C17S	0,950(11)	1,036(13)	0,543(9)	0,113(4)

16.7. Synthese des Circumtrinden**Synthese von 2-Chloronaphthylsäure (2)**

In einen ausgeheizten, unter Argon stehenden 100 ml Spitzkolben wurde 2-Chloronaphthalin (5,08 g, 31,26 mmol; Acros Organics, Belgien, 99 %) vorgelegt, in 50 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach einer Zugabe von Aluminiumchlorid (13,33 g, 100 mmol; Acros Organics, Belgien, 98,5 %) wurde die erhaltene Reaktionslösung solange gerührt, bis ein Farbumschlag ins grünliche stattfand. Anschließend wurde Acetylchlorid (11,6 g, 147,0 mmol; Alfa Aesar, 98 %) zugegeben und das Gemisch über einen Zeitraum von 5 Stunden gerührt. Bei dem Überführen des Rohproduktes auf ein Eisbad, das 35 ml konz. Salzsäure (Roth, 37%, rauchend) beinhaltet, bildete sich ein weißer Niederschlag, der mit 300 ml Dichlormethan (Thermo Fisher Scientific GmbH, HPLG grande) extrahiert und das erhaltene Extrakt anschließend über Natriumsulfat (Roth, 99 %) getrocknet wurde. Das Dichlormethan wurde über einen Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in 30 ml Methanol (Roth, 99%) umkristallisiert und über Silikagel mit Petrolether (Heidinger, Benzin DAB) und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 von Verunreinigungen getrennt. Es wurden 3,41 g 2-Chloronaphthylsäure erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 48,5 %.

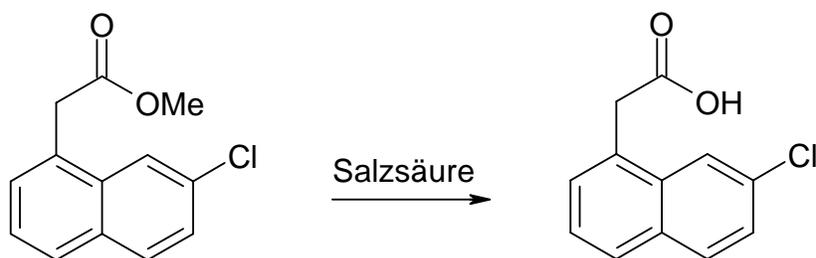
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,78-8,77 (d, 1H), 7,97-7,74 (m, 3H), 7,48-7,40 (m, 2H), 6,40 (s, 3H).

Synthese von 2-Chloronaphthylcarbonsäureester (3)

2-Chloronaphthylsäure (1,26 g, 6,25 mmol) und HTIB (2,03 g, 6,45 mmol; Acros Organics, 97 +%) gelöst in 50 ml Methanol (Roth, 99 %) wurde über einen Zeitraum von 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde über einen Rotationsverdampfer das enthaltene Methanol entfernt. Zu dem gelben, öligen Rohprodukt wurden 25 ml Wasser zugegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach der Zugabe von 10 ml Natriumhydrogencarbonat (Roth, 99,8 %) wurde die Lösung in einem Scheidetrichter mit 100 ml Dichlormethan extrahiert und das Extrakt über Natriumsulfat (Roth, 99 %) getrocknet. Nach einer Reinigung des Produktes von den Nebenprodukten über Silikagel mit Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 wurden 1,31 g 2-Chloronaphthylcarbonsäureester erhalten. Dies entsprach einer Ausbeute von 91 %.

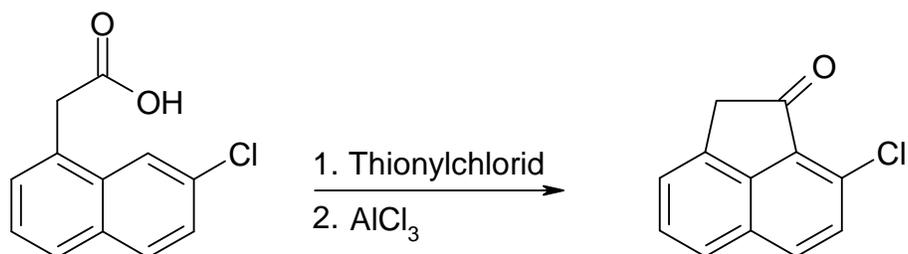
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,88$ (s, 1H), 7,76-7,69 (t, 2H), 7,40-7,31 (m, 3H), 3,94 (s, 3H), 3,61 (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 200,0, 134,5, 133,2, 132,5, 132,1, 131,0, 130,2, 129,3, 127,6, 124,9, 76,8, 59,4.$

Synthese von 7-Chloronaphthylcarbonsäure (4)

Der 2-Chloronaphthylcarbonsäureester (1,31g, 5,60 mmol) wurde in einer Mischung aus 3,5 ml konz. Salzsäure, 35 ml Wasser und 70 ml Aceton (Sigma-Aldrich, 99,9 %) gelöst und über einen Zeitraum von 2,5 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Aceton über einen Rotationsverdampfer entfernt, die Lösung mit 200 ml Dichlormethan extrahiert und das erhaltene Extrakt über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einstellen des pH-Werts mit verdünnter Natronlauge (Merck, NaOH-Plätzchen, 99 %) auf einen Wert von ~7, wurden 50 ml Benzol (Merck, 99,7 %) hinzugefügt und in einem Scheidetrichter von der wässrigen Phase befreit. Anschließend wurde die Lösung auf einen pH-Wert von ~1 angesäuert wobei 0,83 g weißer Feststoff ausfielen. Die Ausbeute betrug damit 67,5 %.

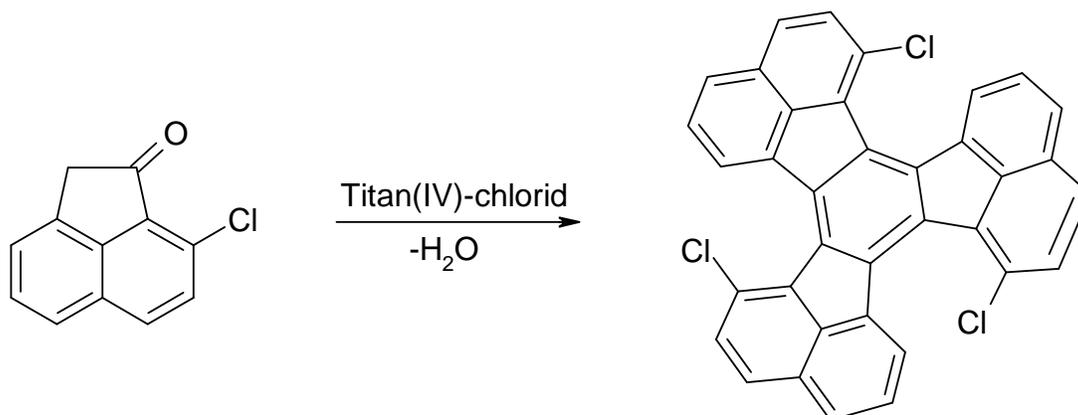
Synthese des 8-Chloro-Acenaphthylenon (5)



2-Chloronaphthylcarbonsäure (0,83 g, 3,79 mmol) wurde in einen ausgeheizten, unter Argon-Atmosphäre stehenden 3-Hals-Kolben vorgelegt und mit Thionylchlorid (24,6 g, 206,78 mmol; Acros Organics, 99,7 %) versetzt. Die Lösung wurde über eine Stunde refluxiert. Anschließend wurde das Thionylchlorid über eine Destillationsbrücke unter vermindertem Druck bei tiefen Temperaturen abdestilliert. Die Lösung wurde in einen 500 ml Rundkolben überführt und mit Aluminiumchlorid (1,09 g, 8,17 mmol) versetzt, bei 0 °C für 1,5 Stunden gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 1 Stunde refluxiert. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde diese auf Eis mit 100 ml konz. Salzsäure gegossen, mit 100 ml Dichlormethan extrahiert und mit einer 10 % Salzsäurelösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat erfolgte eine Trennung über Silikagel mit Dichlormethan. Am Ende lagen 0,6 g, (2,96 mmol) Produkt vor. Dies entspricht einer Ausbeute von 78,6 %.

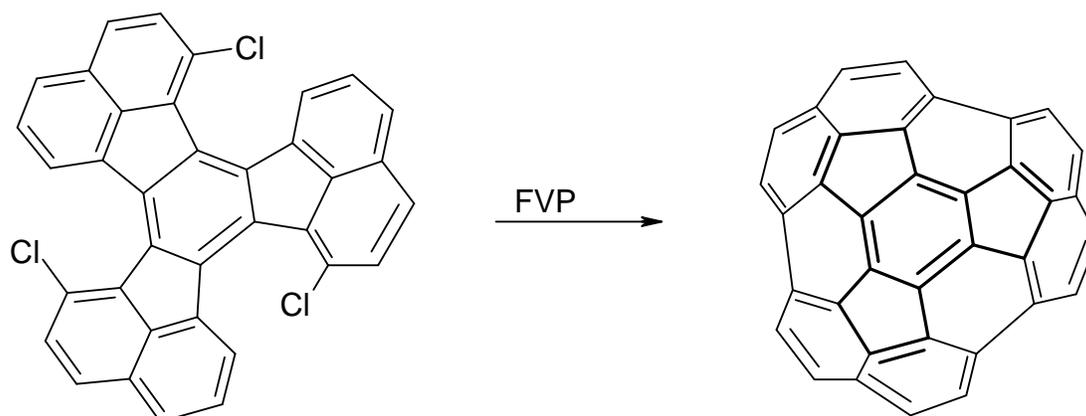
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,94-7,91 (d, 1H), 7,75-7,72 (d, 1H), 7,55-7,49 (m, 2H), 7,44-7,41 (m, 1H), 3,74-3,35 (t, 3H)

Synthese von 3,9,15-Trichlorodecacyclen (6)

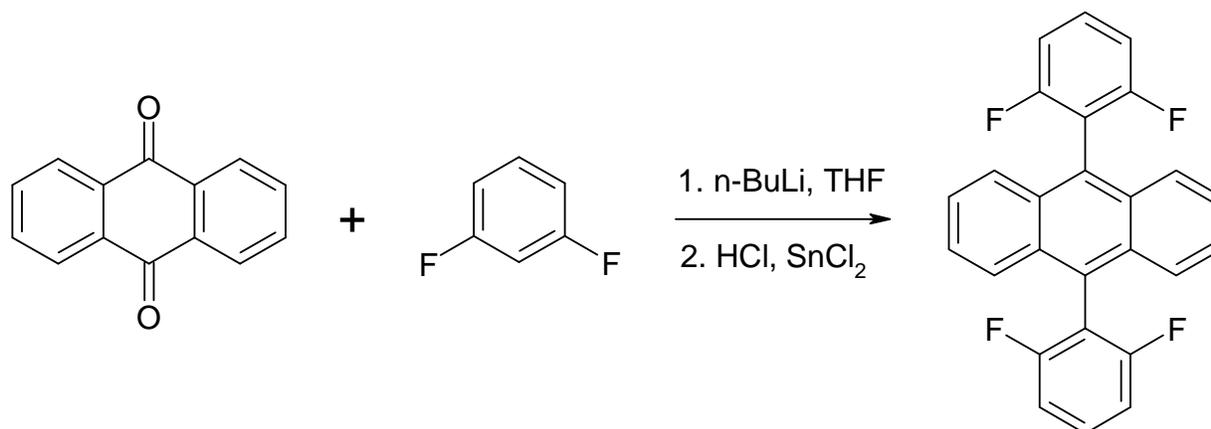


In einem unter Argon-Atmosphäre stehenden 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde Titan(IV)chlorid (3,46 g, 18,24 mmol; Flucka, 99 %) in 50 ml *o*-Dichlorbenzol vorgelegt und bei 170°C refluxiert. Über den Tropftrichter wurde das Keton **5** (0,6 g, 2,96 mmol) in 50 ml *o*-Dichlorbenzol langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 5 Stunden refluxiert und anschließend auf 100 ml Salzsäure in Eis gegossen. Die Lösung wurde in 700 ml Dichlormethan extrahiert, das Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Dichlormethan über einen Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde über Silikagel mit Tetrachlorkohlenstoff als Laufmittel (Merck, 99,8 %) von den Nebenprodukten abgetrennt, wobei am Ende 107,5 mg Produkt vorlagen, was einer Ausbeute von 19,7 % entspricht. Die Gesamtausbeute zur Herstellung des Vorläufermoleküls beträgt 4,6%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,98\text{-}7,97$ (d, 3H), $7,89\text{-}7,84$ (m, 3H), $7,71\text{-}7,61$ (m, 3H), $7,19\text{-}7,06$ (m, 6H).

Kondensation zu Circumtrinden (7)

Mit Hilfe des im folgenden Abschnitt vorgestellten Verfahrens gelang es bereits, Buckybowls zu synthetisieren. Durch die Abspaltung des HCl-Moleküls von dem planaren Vorläufer entsteht ein gekrümmtes Molekül, dessen Ausbeute dabei bis zu 35 % betrug. Dazu wurde die Probesubstanz auf eine gasdurchlässige Fritte mit der Porengröße von 00 eingewogen und in die Apparatur eingeführt, siehe Abbildung 103. Die Reaktion wurde bei einem Druck von 1 mbar durchgeführt, indem ein Argon-Fluss in der Apparatur vorlag. Der höhenverstellbare Ofen wurde auf eine Temperatur von 1100 °C erhitzt. Die Probe war unterhalb des Ofens platziert und sublimierte langsam. Die Fritte mit dem Vorläufermolekül befand sich zu Beginn der Verdampfung ca. 10 cm unterhalb des Ofeneintritts. Dieser Abstand wurde langsam über das schrittweise Herabfahren des Ofens während der Synthese auf etwa 1 cm verringert. Die sublimierende Probe wurde von dem Trägergas durch den Ofen getragen, kondensierte bei den sehr hohen Temperaturen während der Flugzeit unter der Abspaltung der Atome, die sich in der Fjord-Region befanden und schlug sich anschließend am wasserdurchströmten Kühlfinger nieder.

16.8. Synthese des non-IPR Buckybowl**Synthese von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen (8)**

Ein 250 ml 3-Hals Kolben, der mit einer Schutzgasanlage verbunden war, wurde ausgeheizt und unter eine Argon-Atmosphäre gestellt. Darin wurden 150 ml getrocknetes Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Nach der langsamen Zugabe von 1,3-Difluorobenzol (1,38 g, 12,1 mmol, Alfa Aesar, 99 %) wurden 12 ml n-Butyllithium (*n*-BuLi; Acros Organics, 1,6 M in Hexan, 19,2 mmol) über einen Zeitraum von 15 min dem Reaktionsgemisch zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wurde eine Suspension aus Anthrachinon (1,52 g, 7,3 mmol) in 14 ml THF zugegeben. Dabei änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisch von farblos nach rotbraun, die nach 4 Stunden und 15 min gelb wurde. Die Substanz wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, über Nacht gerührt und anschließend mit 20 ml konz. Salzsäure, der zwei Spatelspitzen Zinn(II)-chlorid beigemischt waren, versetzt. Bei diesem Vorgang erwärmte sich das Reaktionsgemisch merklich und es trat ein Farbwechsel von gelb über braun zu rosa auf. Nach 1,5 Stunden wurde die Lösung mit Dichlormethan extrahiert und mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels entstand ein neongelber Feststoff, aus dem bei der Zugabe von einigen ml Petrolether 69,6 mg reines, weises Produkt ausfiel. Die Ausbeute betrug 1,4 %, allerdings ist noch einiges an Substanz in der Lösung enthalten, das sich nur sehr schwer über Silikagel mit einer Mischung aus Petrolether und Dichlormethan 1:1 abtrennen ließ.

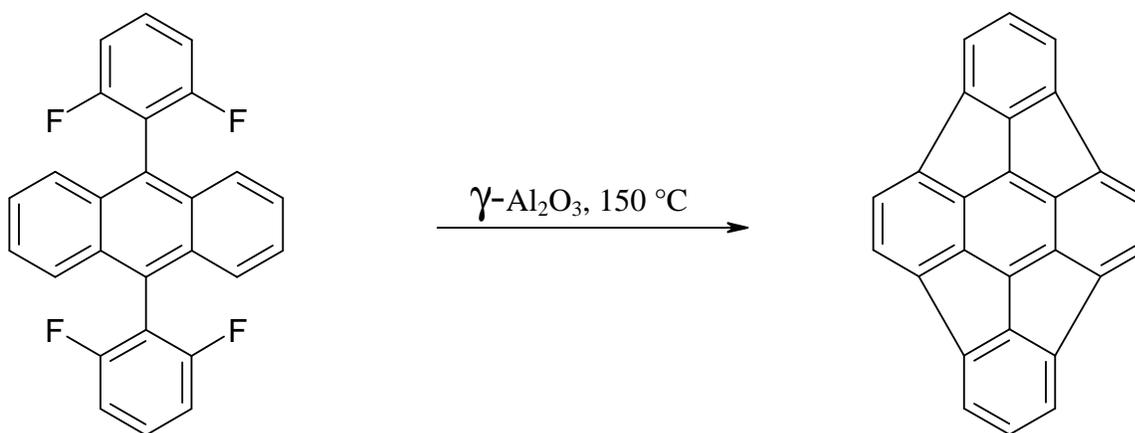
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,65\text{-}7,60$ (m, 4H), $7,58\text{-}7,51$ (m, 2H), $7,43\text{-}7,37$ (m, 4H), $7,20\text{-}7,12$ (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 163,05, 132,95, 159,77, 159,67, 131,1, 130,9, 130,8, 130,55, 126,50, 126,15, 125,65$.

Absorption, (Toluol, Hexan 7:3): 302, 319, 334, 350, 368, 388 nm.

Emission, (Cyclohexan, $\lambda_{\text{em}} = 350$ nm): 402, 421, 444, 476 nm.

Kondensation zum non-IPR Buckybowl (9)



Die Abspaltung des HF-Moleküls in den Fjord Regionen erfolgte auf kommerziellem γ -Aluminiumoxid (aktiviert, neutral, 50-200 μm , Acros Organics). 2-3 g davon wurden in eine Glasampulle, die mit einer Schutzgasanlage verbunden war, gefüllt und in Schritten von 50-100 $^\circ\text{C}$ bis zur finalen Temperatur von 650 $^\circ\text{C}$ unter einem anliegenden Vakuum von 10^{-3} mbar ausgeheizt. Anschließend wurden unter einem Argonstrom 5-20 mg 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen zugegeben und gut mit dem γ -Aluminiumoxid vermischt. Die Ampulle wurde erneut bis auf 10^{-3} mbar evakuiert und abgeschmolzen. Die Kondensation erfolgte in einem Ofen mit einer langsamen Aufheizrate von 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ bis auf eine endgültige Temperatur von 150 $^\circ\text{C}$, die über einen Zeitraum von 32-130 Stunden anlag. Die Rückgewinnung des Produktes erfolgte über die Extraktion mit Toluol über Nacht. Die genaue Umsetzung wurde mittels HPLC, MS und NMR überprüft.

16.9. Kristallstruktur von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen

Tabelle 28: Kristallographische Daten von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen.

Parameter	Werte
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	7,5377 (15)
b [Å]	17,560 (4)
c [Å]	14,380 (3)
α [°]	90,000
β [°]	90,360 (3)
γ [°]	90,000
Volumen [Å ³]	1903,3
Z	4
$2\theta_{\max}$ [°]	58,3
Radiation; λ [Å]	0,71073
Temperatur [K]	293 (2)
R	0,0324
R_w	0,0788
Totale Anzahl an Reflexen	11596
Anzahl der Verwendeten Reflexe	29255
Diffraktometer	Stoe IPDS 2
Datenbank	-

Tabelle 29: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen
 U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C11	0,5652(3)	0,41161(14)	0,33360(17)	0,0612(6)
H11	0,67	0,4372	0,3182	0,073
C12	0,5414(3)	0,33633(15)	0,31090(17)	0,0666(7)
H12	0,63	0,3107	0,2789	0,08
C13	0,3895(3)	0,29828(13)	0,33452(16)	0,0615(6)
H13	0,37	0,2471	0,3197	0,074
C14	0,1637(3)	0,29390(13)	1,00940(17)	0,0586(6)
C15	0,0732(3)	0,34579(11)	1,06268(15)	0,0485(5)
C16	0,0230(3)	0,31888(13)	1,14849(17)	0,0626(6)
C17	0,0604(4)	0,24720(16)	1,1808(2)	0,0791(8)
H17	0,02	0,2315	12,392	0,095
C18	0,1545(4)	0,19943(15)	1,1243(3)	0,0879(9)
H18	0,18	0,1509	11,453	0,105
C20	0,0351(3)	0,42518(11)	1,03075(14)	0,0451(5)
C21	0,1590(3)	0,48290(11)	1,04936(13)	0,0440(5)
C23	0,3197(3)	0,46945(13)	1,09958(15)	0,0532(6)
H23	0,35	0,4204	11,199	0,064
C24	-0,1229(3)	0,44094(11)	0,98251(14)	0,0448(5)
C25	-0,2505(3)	0,38332(12)	0,96180(16)	0,0552(6)
H25	-0,23	0,3338	0,9824	0,066
C27	-0,3992(3)	0,39908(14)	0,91304(18)	0,0653(7)
H27	-0,48	0,3602	0,8999	0,078
C28	0,4349(3)	0,52670(14)	1,11824(17)	0,0637(7)
H28	0,54	0,5168	11,519	0,076
C29	0,2069(4)	0,22169(15)	1,0378(2)	0,0799(8)
H29	0,27	0,1889	0,9993	0,096
F3	0,21164(19)	0,31633(8)	0,92242(10)	0,0800(4)
F4	-0,0678(2)	0,36731(9)	1,20405(11)	0,0955(5)
C1	0,0992(2)	0,44369(10)	0,54860(14)	0,0404(5)
C2	0,1950(3)	0,38823(12)	0,60138(15)	0,0501(6)
H2	0,28	0,3587	0,5721	0,06
C3	0,1641(3)	0,37792(13)	0,69261(16)	0,0599(6)
H3	0,23	0,3408	0,7252	0,072
C4	-0,0385(3)	0,57753(13)	0,26118(16)	0,0602(6)
H4	-0,02	0,5845	0,1978	0,072
C5	0,0565(3)	0,52479(12)	0,30749(14)	0,0497(6)
H5	0,14	0,496	0,2755	0,06
C6	0,0324(3)	0,51190(10)	0,40432(13)	0,0397(5)
C7	0,1305(2)	0,45683(10)	0,45376(14)	0,0405(5)

Anhang

C8	0,2733(2)	0,41369(11)	0,40505(13)	0,0421(5)
C9	0,4310(3)	0,44773(12)	0,37960(15)	0,0505(6)

Tabelle 30: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracen. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

<i>Atom</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
C11	0,0470(13)	0,0626(16)	0,0742(16)	0,0096(13)	0,0159(12)	0,0077(12)
C12	0,0592(16)	0,0700(18)	0,0707(16)	-0,0010(13)	0,0156(13)	0,0213(13)
C13	0,0650(16)	0,0469(13)	0,0725(16)	-0,0090(12)	0,0057(13)	0,0140(13)
C14	0,0576(14)	0,0491(15)	0,0690(17)	-0,0039(12)	-0,0037(13)	-0,0047(11)
C15	0,0491(12)	0,0384(12)	0,0579(14)	-0,0045(11)	0,0023(11)	-0,0065(10)
C16	0,0731(16)	0,0502(15)	0,0646(16)	-0,0028(13)	0,0066(13)	-0,0121(12)
C17	0,099(2)	0,0572(18)	0,0810(19)	0,0178(16)	-0,0197(16)	-0,0308(16)
C18	0,100(2)	0,0424(16)	0,120(3)	0,0088(19)	-0,050(2)	-0,0093(16)
C20	0,0504(13)	0,0389(13)	0,0461(12)	-0,0042(10)	0,0110(10)	-0,0051(10)
C21	0,0470(13)	0,0419(13)	0,0434(12)	-0,0073(10)	0,0104(10)	-0,0046(10)
C23	0,0544(14)	0,0512(14)	0,0541(14)	-0,0025(10)	0,0039(11)	-0,0023(11)
C24	0,0484(14)	0,0404(13)	0,0459(13)	-0,0085(10)	0,0099(10)	-0,0079(11)
C25	0,0560(14)	0,0432(13)	0,0665(15)	-0,0064(11)	0,0054(12)	-0,0100(11)
C27	0,0607(16)	0,0554(16)	0,0799(17)	-0,0109(13)	0,0012(13)	-0,0192(12)
C28	0,0520(14)	0,0708(18)	0,0683(16)	-0,0070(13)	-0,0055(12)	-0,0092(13)
C29	0,0764(19)	0,0532(18)	0,110(3)	-0,0134(16)	-0,0194(17)	0,0093(13)
F3	0,0823(10)	0,0763(10)	0,0818(11)	-0,0152(8)	0,0221(8)	0,0024(8)
F4	0,1279(14)	0,0819(11)	0,0770(11)	0,0010(8)	0,0401(10)	-0,0099(9)
C1	0,0403(11)	0,0337(11)	0,0472(13)	0,0018(10)	0,0041(10)	-0,0013(9)
C2	0,0495(13)	0,0453(13)	0,0557(15)	0,0047(10)	0,0056(10)	0,0104(10)
C3	0,0673(15)	0,0577(15)	0,0546(16)	0,0176(11)	0,0020(12)	0,0155(12)
C4	0,0697(15)	0,0663(16)	0,0448(13)	0,0108(12)	0,0095(12)	0,0076(13)
C5	0,0529(13)	0,0502(13)	0,0462(14)	0,0027(11)	0,0094(10)	0,0061(11)
C6	0,0392(11)	0,0346(11)	0,0456(13)	0,0015(9)	0,0039(9)	-0,0010(9)
C7	0,0391(11)	0,0333(11)	0,0493(13)	-0,0016(9)	0,0062(10)	-0,0005(9)
C8	0,0431(12)	0,0372(12)	0,0459(12)	0,0015(9)	0,0053(9)	0,0041(10)
C9	0,0508(14)	0,0391(13)	0,0616(14)	0,0015(10)	0,0055(11)	0,0033(11)
C10	0,0449(13)	0,0440(13)	0,0595(14)	-0,0001(11)	0,0053(11)	0,0001(11)
F1	0,0650(9)	0,0463(7)	0,0952(10)	-0,0085(7)	0,0155(7)	-0,0075(6)
F2	0,0615(8)	0,0471(8)	0,1090(11)	-0,0021(7)	0,0157(7)	-0,0077(6)

Publikationen

Ziegler, K.; Müller, A.; Amsharov K. Yu. und Jansen, M. Disclosure of the Elusive C_{2v} - C_{72} Carbon Cage. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, (48), 17099.

Ziegler, K.; Müller, A.; Amsharov K. Yu. und Jansen M. Capturing the Most-Stable C_{56} Fullerene Cage by In Situ Chlorination. *Chemistry – An Asian Journal*, **2011**, (6) 2412.

Ziegler, K.; Amsharov K. Yu.; Halasz I. und Jansen, M. Facile Separation and Crystal Structure Determination of C_2 - $C_{82}(3)$ Fullerene *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2011**, (637), 1463.

Müller, A.; Ziegler, K.; Amsharov K. Yu. und Jansen, M. In Situ Synthesis of Chlorinated Fullerenes by the High-Frequency Furnace Method. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2011**, 268.

Müller, A.; Ziegler, K.; Amsharov K. Yu. und Jansen, M. Perchloropyracylene and its Fusion with C_{60} by Chlorine-Assisted Radio-Frequency Furnace Synthesis. *Chemistry - A European Journal*, **2011**, (17), 11797.

Amsharov K. Yu.; Ziegler, K.; Müller, A. und Jansen, M. Capturing the Antiaromatic $^{6094}C_{68}$ Carbon Cage in the Radio-Frequency Furnace. *Chemistry - A European Journal*, **2012**, (18), 9289.

Ziegler, K.; Amsharov K. Yu. und Jansen, M. Synthesis, Separation and Structure Elucidation of a Missing C_{60} Chloride: C_{2v} - $C_{60}Cl_8$, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2012**, (67b), 1091.

Ziegler, K.; Gschwind, F. und Jansen, M. 9,10-bis-(2,6-difluorophenyl)-anthracene, *New Crystal Structure, Akzeptiert*.

Posterbeiträge:

Müller, A.; Ziegler, K.; Amsharov, K. Yu. und Jansen, M. Synthesis of Carbon Nanostructures by High-Frequency Furnance Methode, *3rd EuCheMS Chemistry Congress*, **2010**.

Müller, A.; Ziegler, K.; Amsharov, K. Yu. und Jansen, M. Synthesis of Carbon Nanostructures by High-Frequency Methode, *IMPRS-AM: International Summer School on Quantum Materials*, **2010**.

Müller, A.; Ziegler, K.; Amsharov K. Yu. und Jansen M. Synthesis of Carbon Nanostructures by High Frequency Furnance Methode, *International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, **2011**.

Ziegler, K.; Amsharov K. Yu.; Müller, A. und Jansen M. Synthesis of non-IPR Fullerenes by the High Frequency Furnance Methode, *Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures* **2011**.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Martin Jansen bedanken, der es mir ermöglichte, mit einem spannenden und anspruchsvollen Thema in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Vielen Dank auch für seine großzügige Unterstützung.

Herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr. Helge Willner für die nette Betreuung und die Anfertigung des Mitberichts. Einen herzlichen Dank an die Professoren der Prüfungskommission Prof. Herrn Dr. Kling und Prof. Herrn Dr. Frahm.

Vielen Dank an Herrn Dr. Konstantin Amsharov, meinem Betreuer während der Arbeit und Leiter der Fulleren-Gruppe. Für die Berechnung der Kristallstrukturen und die quantenschemischen Berechnungen basierend auf Gaussian. Für die vielen Ratschläge und Tipps, die mir für meine Arbeit sehr hilfreich waren.

Herrn Dr. Andreas Müller für die Synthese der Fullerene im Hochfrequenzofen.

Den beiden chemisch-technischen Assistenten Herrn Patrick Merz und Herrn Niels Schumacher, die mich während meiner experimentellen Arbeiten im Labor äußerst hilfreich unterstützt haben.

Frau Dr. Hanne Nuss und Herrn Dr. Jürgen Nuss für Einkristallmessungen, Frau Dr. Fabienne Gschwind und Herrn Dr. Ivan Halasz für die nette Unterstützung bei der Strukturbestimmung.

Danke an die Glasbläser, Frau Stephanie Böttner, Herrn Helmut Kammerlander, Herrn Frank Schreiber und Herrn Thorsten Ammende für die schnelle Anfertigung spezieller Glasapparaturen, die für meine Arbeit sehr wichtig waren. Auch der mechanischen Werkstatt für die Anfertigung zahlreicher Bauteile.

Herrn Prof. Dr. Joachim Spatz für die Erlaubnis der Benutzung des Fluoreszenz-Spektrometers seiner Gruppe und Frau Dr. Claudia Pacholski für die Aufnahme des Photolumineszenz-Spektrums.

Ich möchte den Mitgliedern der Fulleren-Gruppe und der Abteilung Jansen des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung für die schöne Zeit, die ich in Stuttgart erleben durfte, danken.

Schließlich möchte ich meinen Eltern und meinem Bruder für die jahrelange Unterstützung danken, dass sie immer für mich da waren und mir Mut gemacht haben. Herrn Frederik Hertler, der mir stets den nötigen Rückhalt gab, besonders wenn es galt, mühsame Hürden zu nehmen und schwierige Probleme zu lösen.

Lebenslauf

Name	Karolin Ziegler
Geburtsdatum	10. August 1983
Geburtsort	Aalen
Familienstand	Ledig

Schulische Ausbildung

1990-1994	Grundschule
1994-2000	Realschule
2000-2004	Ausbildung zur Augenoptikerin
2004-2005	Fachhochschulreife

Studium

2005-2009	<i>Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg:</i> Studium: Angewandte Chemie, Richtung: Allgemeine Chemie Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart bei Prof. Dr. Jansen zum Thema: „Zur organische Direktsynthese von Fullerenen und Buckybowls“
2009-2012	<i>Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart:</i> Dissertation bei Prof. Dr. Jansen zum Thema: „Isolierung neuer Fullerene und Synthese von Buckybowls“

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die hier vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen der Arbeit, die aus anderen Werken oder deren Sinn nach entnommen wurden, sind in den jeweiligen Quellen vermerkt. Ein früherer Promotionsversuch an einer anderen Universität wurde nicht unternommen.

Stuttgart, den

Karolin Ziegler