

- [7] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1341–1343.
- [8] A. Romero, A. Vegas, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 210–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 215–216.
- [9] B. Chaudret, G. Commenges, R. Poilblanc, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1635–1639.
- [10] Kristalldaten von 7: violette Rhomben, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 16.076(4)$, $b = 11.514(5)$, $c = 20.778(6)$ Å, $\beta = 103.53(2)^\circ$, $V = 3739.1$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.364$ g cm⁻³, $\mu = 3.535$ cm⁻¹ (MoK α -Strahlung). Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die H-Atome wurden sowohl mit der Fourier-Synthese lokalisiert, als auch in berechneten Positionen vorgegeben. Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern unter Verwendung von 2719 absorptionskorrigierten Reflexen mit $I \geq 3\sigma(I)$ bis zu $R(F) = 0.058$ und $Ro(F) = 0.073$ verfeinert. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7524 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56005, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [11] J. Selegue, *Organometallics* **1982**, *1*, 217–218.

Präparative Trennung von C₆₀ und C₇₀ an Polystyrol-Gel**

Von Andreas Gügel, Michael Becker, Dirk Hammel, Lutz Mindach, Joachim Räder, Thomas Simon, Manfred Wagner und Klaus Müllen*

Eine effiziente Methode für die Trennung von Fullerenen ist angesichts der weltweiten Forschungsaktivitäten von großer Bedeutung^[1]. Das Gemisch von C₆₀ und C₇₀ konnte jedoch wegen der sehr geringen Löslichkeit der Verbindungen in den für die Chromatographie geeigneten Lösungsmitteln bisher nur im Milligramm-Maßstab getrennt werden^[2]. Eine einfache, reproduzierbare, billige und automatisierbare Trennmethode ist derzeit nicht verfügbar. Die Gelpermeationschromatographie, die gegenüber den konventionellen Chromatographieverfahren eine Reihe von Vorteilen hat^[3], vermag dieses Problem zu lösen.

Die eingesetzte Kohlenstoffcluster-Mischung bestand zu ca. 80 % aus C₆₀, ca. 18 % C₇₀ und ca. 2 % höheren Fullerenen. Die Trennung wurde auf 2 unterschiedlichen Säulen durchgeführt (PL-Gel 20 × 600 mm, 10 µm, 500 Å und Shodex 20 × 600 mm, 5 µm, 50 Å). Die Elugramme mit

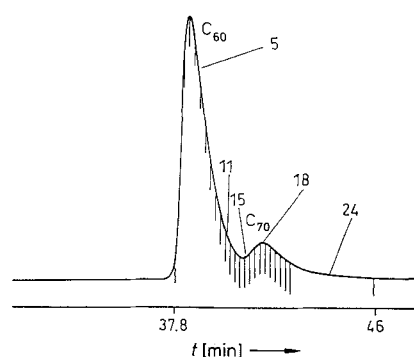


Abb. 1. Trennung von C₆₀ und C₇₀ mit den Schnittpunkten für die Fraktionen 5,11,15 und 18; Säule: 20 × 600 mm; stationäre Phase: PL-Gel, 10 µm, 500 Å; mobile Phase: 7 mL min⁻¹ Toluol; Detektion: UV bei 329 nm.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. A. Gügel, Dipl.-Chem. M. Becker, Dipl.-Chem. D. Hammel, L. Mindach, Dr. J. Räder, Dipl.-Chem. T. Simon, Dipl.-Chem. M. Wagner
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Anmerkung bei der Umbruchkorrektur (27. April 1992): In der Ausgabe vom 13. März des *J. Org. Chem.* erschien eine Kurzmitteilung, in der über gleichartige Resultate berichtet wird: M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1924–1926.

Chloroform und Toluol als Eluent sind bei beiden Säulen nahezu identisch (Abb. 1); die Fullerene zeigen dabei eine ungewöhnlich lange Retentionszeit, wobei C₆₀ vor C₇₀ eluiert wird. Es folgt, daß Adsorptions- oder „Matrix“-Effekte gegenüber dem Größenausschlußmechanismus dominieren. Eine andere Verbindung, mit diesem ungewöhnlichen Verhalten ist elementarer Schwefel, der ebenfalls über die Zeit der totalen Permeabilität hinaus retardiert wird.

Aufgrund der wesentlich besseren Löslichkeit des Fulleren-gemisches in Toluol (ca. 6 mg mL⁻¹) wurde dieses als Eluent für präparative Trennungen verwendet. Die Fraktionsgrenzen können durch Untersuchung der Subfraktionen (Abb. 1) mit FD-Massenspektrometrie bestimmt werden^[4]. Die Massenspektren (Abb. 2) belegen zugleich die Reinheit der gewonnenen Produkte. Das ¹³C-NMR-Spektrum der vereinten Fraktionen 1 bis 11 zeigt keinen C₇₀-Peak^[4].

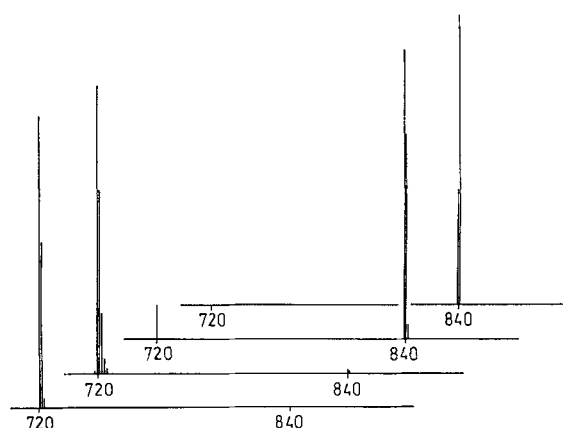


Abb. 2. FD-Massenspektren der Fraktionen 5,11,15 und 18 (von vorne nach hinten).

Bei einem Eluentenstrom von 7 mL Toluol pro min und repetitiver Injektion von jeweils 6 mL einer C₆₀/C₇₀-Lösung ist die Trennung von ca. 5 g einer C₆₀/C₇₀-Mischung innerhalb von 24 h möglich. Die mobile Phase kann dabei vollständig zurückgewonnen werden. Erwähnenswert ist, daß im Gegensatz zu anderen chromatographischen Verfahren – z.B. Chromatographie bei höheren Temperaturen^[2a] – eine Übertragung der hier beschriebenen Methode auf größere Maßstäbe einfach durch Vergrößerung des Säuleninnendurchmessers möglich ist.

Experimentelles

Apparatur[5]: Elutionspumpe: Masterpumpe M 305 mit Pumpenkopf 25 SC; Injektionspumpe: M 303 mit Pumpenkopf 25 SC; Detektor: UV-Detektor M 115 mit 0.3 µL Durchflußzelle (Lichtweg: 0.1 mm); Fraktionssammler: 201 C; Säule: 20 × 600 mm gefüllt mit PL-Gel (10 µm, 500 Å).

Verfahren: Über ein T-Stück, das die Elutions- und Injektionspumpe sowie die Säule miteinander verbindet, werden von der Injektionspumpe in Abständen von 10 min jeweils 6 mL der Fullerenlösung in den Eluentenstrom eingebracht. Somit befinden sich auf der Säule mehrere Substanzzonen gleichzeitig, und es kann kontinuierlich Substanz am Fraktionssammler aufgefangen werden, wobei die Wiederfindungsrate größer als 90 % ist.

Eingegangen am 14. Februar 1992 [Z 5189]

- [1] Beispielsweise: H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213–1235; C. Keller, *GIT Fachz. Lab.* **1991**, *35*, 1098–1108; F. Diederich, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 695–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 678–680; H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63–64; W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.

- [2] Beispielsweise: a) W. H. Pirkle, C. J. Welch, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6973–6974; b) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423–1425; c) A. M. Vassallo, A. J. Palmisano, L. S. K. Pang, M. A. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 60–61.
- [3] B. J. Hunt, S. R. Holding, *Size Exclusion Chromatography*, Chapman and Hall, New York, **1989**; W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bily, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley & Sons, New York, **1979**.
- [4] Die FD-Massenspektren wurden auf einem ZAB 2-SE-FPD (VG-Instrument) gemessen. Die Subfraktion 24 enthält die Fullerene C_{76} , C_{78} , C_{82} und C_{84} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 40 °C): $\delta = 143.13$ (10000 Scans) wurde auf einem Bruker-AMX-500-Spektrometer aufgenommen.
- [5] Pumpen, Detektor und Fraktionssammler der Fa. Gilson (Abimed Analysen-Technik GmbH, Langenfeld); Säule der Fa. Polymer Standards Service, Mainz. Es zeigt sich, daß die Peak-Separation und somit die trennbare Substanzmenge pro Zeiteinheit durch Hintereinanderschalten von 2 Säulen deutlich gesteigert werden können: A. Gügel, K. Müllen, unveröffentlicht.

Die Struktur von C_{60} : Orientierungsfehlordnung in der Tieftemperaturmodifikation von C_{60}^{**}

Von Hans-Beat Bürgi, Eric Blanc, Dieter Schwarzenbach*, Shengzhong Liu, Ying-jie Lu, Manfred M. Kappes und James A. Ibers

Die Verfügbarkeit von Fullerenen in Grammengen^[1] sowie die Entdeckung der Supraleitfähigkeit von Alkalimetall dotiertem C_{60} ^[2] waren Anlaß für eine ganze Palette von Untersuchungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von festem C_{60} . C_{60} -Strukturmodelle sind Ausgangspunkt für einen Großteil dieser Arbeiten. Für derartige Untersuchungen sind insbesondere zuverlässige Informationen über die Kristall- und Molekülstruktur von C_{60} unerlässlich.

Geht man von Ikosaeder-Symmetrie aus, so sind C_{60} -Moleküle annähernd kugelförmig. Sie kristallisieren in der kubisch dichtesten Packung^[3]. Bei einer Temperatur von mehr als 249 K sind die Moleküle ungeordnet (die Raumgruppe ist wahrscheinlich $Fm\bar{3}m$). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse eines meroedrisch verzwilligten C_{60} -Kristalls bei 110 K wurden mit einem geordneten Modell in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ mit Molekülsymmetrie $\bar{3}$ gedeutet^[3]. Mit diesem Modell ergaben sich jedoch erhebliche Unterschiede zwischen chemisch äquivalenten Bindungslängen, die wegen der Ikosaeder-Symmetrie $m\bar{3}\bar{5}$ des Moleküls gleich sein müßten; die Abstände weichen zudem bis zu 0.1 Å von den in einer Elektronenbeugungsuntersuchung an gasförmigem C_{60} bestimmten Abständen ab^[4]. Es wurde festgestellt^[3], daß die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden nicht annähernd so gut ist wie aufgrund der internen Übereinstimmung zwischen symmetrisch äquivalenten Reflexen zu erwarten wäre, und es wurde vorgeschlagen, daß das Modell hinsichtlich thermischer Bewegung oder Verzwilligung Schwachstellen haben könnte. Die Auswertung^[5] der atomaren Verschiebungstensoren U aus

Lit.^[3] und die anschließende Untersuchung der Restverschiebung mit dem Graphikprogramm PEANUT^[6] ergaben, daß sie unvereinbar mit der erwarteten Bewegung starrer Moleküle sind, und legten das Auftreten von Fehlordnung in der Struktur nahe. Eine unabhängig davon durchgeführte Studie an C_{60} auf der Grundlage von Daten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern bei 5 K^[7], und einer Rietveld-Verfeinerung, bei der die Bindungswinkel auf idealisierte Werte fixiert wurden, ergab die gleiche Packung im Kristall, wie sie in Lit.^[3] beschrieben ist, mit Bindungslängen, die gut mit den Ergebnissen der Elektronenbeugungsuntersuchungen an gasförmigem C_{60} übereinstimmen, und ohne jeglichen Hinweis auf Fehlordnung. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Beugungsprofilen war zufriedenstellend. Auslenkungsparameter werden in Lit.^[7] nicht angegeben.

Wir haben nun zusätzliche Analysen der bei 110 K ($Cu_{K\alpha}$) erhaltenen Einkristall-Röntgenbeugungsdaten aus Lit.^[3] und auch von in ähnlicher Weise an einem zweiten verzwilligten Kristall bei 153 K ($Cu_{K\alpha}$) und an einem dritten verzwilligten Kristall bei 200 K und 100 K ($Mo_{K\alpha}$) erhaltenen Daten durchgeführt. Die Analysen zeigen, daß das Molekül bei den genannten Temperaturen in zwei Orientierungen – statistisch verteilt – vorliegen kann: Eine Orientierung mit großer Population (Hauptorientierung), wie sie in früheren Analysen gefunden wurde^[3, 7], und eine mit kleiner Population (Nebenorientierung), die man aus der Hauptorientierung durch Rotation des Moleküls um etwa 180° um seine dreizählige kristallographische Achse erhält. Auf der Grundlage der Populationsparameter werden die Unterschiede in der freien Energie zwischen den beiden Orientierungen abgeschätzt. Ein Näherungswert für die Energiebarriere der Reorientierung wird über die Librationsamplituden der Moleküle ermittelt.

Die Ausgangskoordinaten der zehn kristallographisch unabhängigen Atome, die das Molekül in der Hauptorientierung definieren, stammen aus Lit.^[3]. Diejenigen des Moleküls in der Nebenorientierung wurden aus den in Lit.^[3] angegebenen Koordinaten durch eine 180°-Rotation um die $\bar{3}([111])$ -Achse erzeugt. Das erhaltene Modell wurde anschließend ohne Schwierigkeiten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung unterschiedlicher Anforderungen an die Abstands- und Verschiebungsparameter verfeinert. Zur Festlegung der Molekülform wurden 45 Abstände zwischen den direkten und den darauffolgenden Nachbarn (bis 2.5 Å) mit Beschränkungen (restraints) vorgegeben. Die Orientierung eines solchen Moleküls wird durch einen einzigen Positionsparameter definiert, der die Rotation um die $\bar{3}$ -Achse beschreibt. Die Bewegung eines Moleküls als starrer Körper wurde mit 82 Beschränkungen der Verschiebungsparameter für starre Bindungen erzielt^[8]. Diese Bewegung wird durch vier Parameter beschrieben, nämlich zwei mittlere quadratische Librationsamplituden und zwei mittlere quadratische Translationsamplituden, die parallel bzw. senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse verlaufen. Alle Beschränkungen wurden mit 10^8 gewichtet. Die Zahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe mit Intensitäten, die größer waren als drei Standardabweichungen, war 1296, 783, 740 und 855 bei 100 K, 110 K, 153 K bzw. 200 K. Die entsprechenden Gitterkonstanten waren 14.050(6), 14.052(5), 14.061(5) und 14.067(6) Å. Folgende Modelle wurden verfeinert:

A: Minimalmodell: Die Form des Moleküls wurde auf Ikosaeder-Symmetrie beschränkt, die thermischen Verschiebungen auf die Bewegung eines starren Körpers. Das Verhältnis der beiden nichtäquivalenten Bindungslängen $d_{6,6}/d_{5,6}$ wurde auf den durch Elektronenbeugungsmessungen an Molekülen in der Gasphase bestimmten Wert 1.401/1.458

[*] Prof. D. Schwarzenbach, E. Blanc
Institut für Kristallographie, Universität Lausanne
BSP, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Prof. H.-B. Bürgi
Labor für Kristallographie, Universität Bern
S. Liu, Y. Lu, Prof. M. M. Kappes, Prof. J. A. Ibers
Department of Chemistry, Northwestern University

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Stipendien 31-194.91 (H.-B.B.) und 20-28930.90 (D.S.), der National Science Foundation, Stipendium CHE-8922754 (J.A.I.), dem Northwestern University Materials Research Center, NSF Stipendium DMR-8821571 (M.M.K.), sowie dem Science and Technology Center, NSF Stipendium DMR-8809854 (J.A.I.), gefördert. – Anmerkung bei der Umbruchkorrektur (27. April 1992): Nachdem diese Arbeit eingereicht war, sind die Resultate eines hochauflösenden Neutronenbeugungsexperiments an C_{60} -Pulver (5–320 K) publiziert worden [13].