

Die Einlagerung von C₆₀ in Molekularsiebe

Von Andreas Gügel, Klaus Müllen, Horst Reichert, Wolfgang Schmidt, Günter Schön, Ferdi Schüth*, Jochen Spickermann, Jeremy Titman und Klaus Unger

Fullerene haben aufgrund ihrer besonderen Beschaffenheit in den letzten Jahren starkes Interesse erregt. Durch Einlagerung in Molekularsiebe könnten deren optische sowie elektronische Eigenschaften modifiziert werden und neuartige Materialien entstehen. In dieser Arbeit wird daher untersucht, ob die Einlagerung von größeren Mengen Fullerene in Molekularsiebe möglich ist^[1]. Zeolithe und deren Analoga bieten sich als Matrix besonders an: Sie weisen Porenöffnungen von 2.7 Å (bei Chlatrasil) bis hin zu 12.1 Å (bei VPI-5) auf^[2]. Wir setzten die Aluminophosphate VPI-5, AlPO₄-5 und AlPO₄-8 ein, die eindimensionale Poresysteme aufweisen, deren freie Kanaldurchmesser Abbildung 1 zu entnehmen sind, und die nach Lit.^[3] bzw. Lit.^[4] hergestellt wurden. Durch Hochvakuumaktivierung bei erhöhter Temperatur kann absorbiertes Wasser entfernt werden, wodurch das Poresystem frei zugänglich wird.

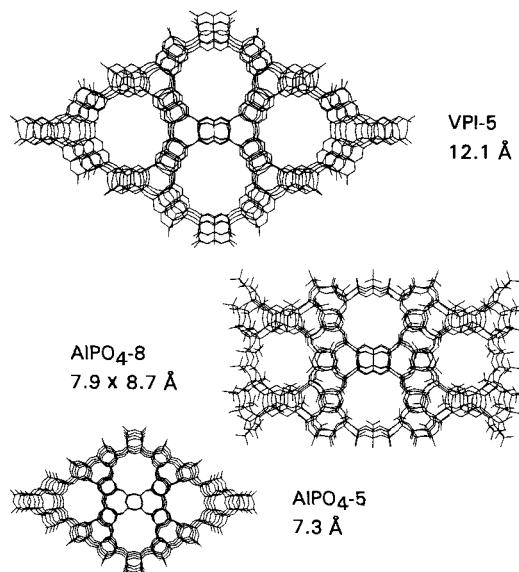


Abb. 1. Die Aluminophosphate VPI-5, AlPO₄-8 und AlPO₄-5 sind aus alternierenden AlO₄- und PO₄-Tetraedern aufgebaut, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Unter den Bezeichnungen der Aluminophosphate sind deren Mikroporendurchmesser angegeben.

Die Beladung der Aluminophosphate mit C₆₀ wurde sowohl durch Adsorption aus der Flüssigphase als auch durch Adsorption aus der Gasphase untersucht. In keiner der Proben, bei der die Einlagerung von C₆₀ direkt aus einer konzentrierten Lösung in Toluol versucht wurde, konnten signifikante Mengen C₆₀ in den Poren nachgewiesen werden. Es ist jedoch möglich, C₆₀ aus der Gasphase in VPI-5 und AlPO₄-8 einzulagern. Das für alle Versuche verwendete C₆₀ enthielt noch Toluol (ca. 28 Gew.-%), das auch durch Trocknen im Ölumpenvakuum nicht entfernt werden konnte.

[*] Dr. F. Schüth, Dipl.-Chem. H. Reichert, Dipl.-Chem. W. Schmidt, Prof. Dr. K. Unger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität J.-J.-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

Dipl.-Chem. A. Gügel, Prof. Dr. K. Müllen, J. Spickermann, Dr. J. Titman Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Prof. Dr. G. Schön

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen

Das aktivierte Aluminophosphat wurde zusammen mit C₆₀ unter Vakuum bei 450 °C erhitzt, wobei das C₆₀ in die Gasphase übergeht und in die Mikroporen des Aluminophosphats eindiffundiert. Die Experimente wurden mit unterschiedlichen C₆₀-Beladungen durchgeführt (0.1–0.5 g C₆₀ pro 1 g AlPO₄). Auf diese Weise konnten VPI-5 und AlPO₄-8 mit C₆₀ beladen werden, die Porenöffnungen von AlPO₄-5 jedoch sind offensichtlich für eine Adsorption von C₆₀ zu klein. Der Erfolg der Beladung ist bereits optisch unter dem Lichtmikroskop im Durchlicht an der gelblichen Färbung der Aluminophosphat-Kristalle zu erkennen.

Kombinierte Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse (TG/DTA)-Untersuchungen in einem Luftstrom ergaben, daß die beladenen Proben in einem exothermen Schritt über einen Temperaturbereich von 400–900 °C einen beträchtlichen Teil ihrer Masse verlieren (bis zu 30 Gew.-%). Dies ist auf das Abbrennen von C₆₀ und eventuell fester an C₆₀ gebundenem Toluol zurückzuführen, da reines Toluol bereits bei 200 °C vollständig aus den Aluminophosphatkäneln desorbiert wird. Abbildung 2 zeigt IR-Spektren von C₆₀, C₆₀ in AlPO₄-8 und von unbeladenem AlPO₄-8, aufgenommen an einem IR-Mikroskop, das die gezielte Untersuchung einzelner Kristalle oder Kristallaggregate ermöglichte. Die scharfe Absorptionsbande von C₆₀ bei 1429 cm⁻¹ verbreitert sich, wenn das Fullerene im Aluminophosphat adsorbiert ist und erscheint bei 1432 cm⁻¹ als Schulter an der breiten Gerüstschwingungsbande des Aluminophosphates. Bei höherer C₆₀-Beladung findet man beide Bandentypen. Weitere IR-Banden des adsorbierten Fullerenen können nicht detektiert werden, da sie entweder durch Gitterschwingungen von AlPO₄-8 überdeckt sind oder bei zu niedrigen Wellenzahlen liegen (Meßbereichsende des Detektors bei 700 cm⁻¹).

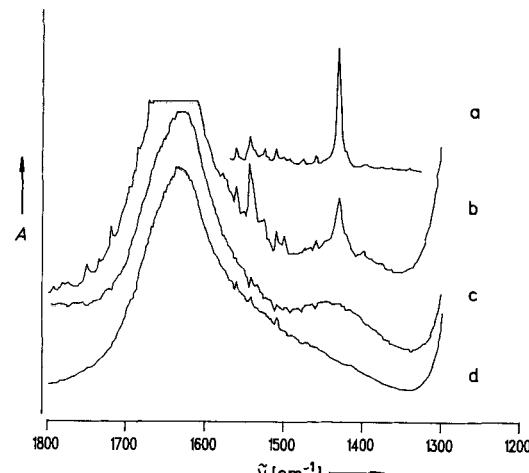


Abb. 2. IR-Spektren von a) unbeladenem AlPO₄-8, b) mit C₆₀ beladenem AlPO₄-8 (0.144 g C₆₀ pro 1 g AlPO₄-8), c) mit C₆₀ beladenem AlPO₄-8 (0.500 g C₆₀ pro 1 g AlPO₄-8), d) C₆₀ (das Signal wurde um den Faktor 10 verkleinert). A = Absorptionsmaß.

Die scharfe IR-Bande, die bei der höher beladenen Probe neben der verbreiterten Bande auftritt, deutet darauf hin, daß hier C₆₀ teilweise auch auf der äußeren Oberfläche des Aluminophosphats verteilt ist. Die große Menge des durch TG ermittelten C₆₀ (bis zu 30 Gew.-% der Proben) ist jedoch, neben der verbreiterten IR-Bande, ein weiterer Hinweis darauf, daß der größte Teil von C₆₀ im Inneren der Molekulsieb-Kristalle vorliegt. Größere Mengen C₆₀ außerhalb der Mikroporen könnten lediglich noch in Mesoporen zwischen den einzelnen Aluminophosphatkristalliten eingelagert

sein. Bulk-C₆₀ auf der äußeren Oberfläche der Aluminophosphate lässt sich allerdings sehr leicht durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) nachweisen, da in diesem Fall die für C₆₀ typischen Peaks neben den Aluminophosphat-Peaks auftauchen. Diese zusätzlichen Peaks sind nach Ultraschallbehandlung der Proben in Toluol nicht mehr vorhanden.

Durch N₂-Sorptionsmessungen konnte nachgewiesen werden, daß bei einem beladenen VPI-5-Molekularsieb (0.144 g C₆₀ pro 1.0 g VPI-5) die Mesoporen frei zugänglich für N₂ sind. Das freie Mikroporenvolumen des beladenen VPI-5 ist jedoch gegenüber einer unbeladenen Probe auf etwa ein Drittel reduziert (unbeladen: 0.184 cm³, beladen: 0.065 cm³).

Über den Nachweis einer Einlagerung von C₆₀ in den Mikroporen hinaus wurden erste Untersuchungen zur Dynamik des adsorbierten C₆₀ durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Festkörper-¹³C-NMR-Spektren sowohl ohne als auch mit Probenrotation um den magischen Winkel (Magic Angle Spinning, MAS) an beladenen Aluminophosphat-Proben aufgenommen, die auf der äußeren Oberfläche kein durch XRD detektierbares Bulk-C₆₀ mehr aufwiesen. Diese Spektren zeigen, daß die C₆₀-Moleküle in den Kanälen der Aluminophosphate frei rotieren können, da eine Linienvbreiterung der C₆₀-Bande, wie für eine eingeschränkte Rotation zu erwarten^[5], nicht eindeutig festzustellen ist. Allerdings wird die Linie bei Messungen ohne MAS verbreitert, so daß auf eine teilweise Einschränkung der freien isotropen Rotation geschlossen werden kann. Eine weitere, wenn auch nur leichte Verbreiterung der Linie von 600 auf 700 Hz kann durch Abkühlen der Probe von 298 auf 230 K erreicht werden. Dies könnte darauf hindeuten, daß der Übergang von der „rotator“-Phase zur „ratchet“-Phase (der Niedrigtemperaturphase nach Lit.^[5]) im Aluminophosphat-Gitter bereits bei höheren Temperaturen stattfindet^[6]. Allerdings sollte darauf hingewiesen werden, daß coadsorbierter Wasser die Dynamik wesentlich beeinflussen kann.

Momentan untersuchen wir die elektronischen und optischen Eigenschaften der mit C₆₀ dotierten Molekularsiebe genauer und gehen der Frage nach, ob eine Trennung von C₆₀, C₇₀ und höheren Fullerenen in der Dampfphase mit der vorgestellten Methode möglich ist. Dies wäre eine Alternative zur üblichen flüssigkeitschromatographischen Trennung^[7, 8], die auch für eine Übertragung in einen größeren Maßstab geeignet wäre.

Experimentelles

Probenvorbereitung: AlPO₄-5 und AlPO₄-8 wurde durch einfaches Erhitzen auf 200 °C an Luft zur Entfernung des adsorbierten Wassers aktiviert. VPI-5 geht bei analoger Behandlung irreversibel in AlPO₄-8 über und muß daher zuvor im Hochvakuum (10⁻⁵ Torr) dehydratisiert werden^[4].

Die Aluminophosphat-Proben wurden zusammen mit C₆₀ in ein U-förmiges, an den Enden geschlossenes Glasrohr eingebracht. Die eine Seite enthielt C₆₀, die andere das jeweilige Aluminophosphat. Der Schenkel mit dem Aluminophosphat wurde separat temperiert und der Probenraum über eine Öffnung auf der Mitte des U-Rohrs vor dem Calzinieren evakuiert. Bei 10⁻⁵ Torr wurden die Aluminophosphate zunächst 12 h bei 280 °C und dann 1 h bei 480 °C aktiviert. Das Glasrohr wurde danach unter Erhaltung des Vakuums abgeschmolzen und die Glasampulle mit dem aktivierte Aluminophosphat und C₆₀ 10 h bei 450 °C erhitzt. Nach dem Öffnen wurden die Proben 1 h in Toluol gewaschen, abfiltriert und noch dreimal je 15 min im Ultraschallbad mit Toluol gewaschen (je 200 mL Toluol pro 1 g beladenem Aluminophosphat), wobei die letzten Reste C₆₀ von den Kristall-Oberflächen abgelöst wurden (Nachweis mit XRD). Die IR-Spektren wurden an zerdrückten Kristallaggregaten mit einem Analytical Plan IR Mikroskop (SpectraTec) in Verbindung mit einem Nicolet SSXB-FTIR-Spektrometer aufgenommen. Die N₂-Sorptionsmessungen wurden bei 77 K mit einer volumetrischen Sorptionsapparatur (Omnisorp 100) durchgeführt. Zur Entfernung von adsorbiertem Wasser und Toluol wurden die Proben zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 10 h bei 280 °C evakuiert. Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker 300 MSL-NMR-Spektrometer gemessen (Meßfrequenz 75.47 MHz, Impulslänge 2 μs, Wiederholzeit 10 s, 3600 Scans; Rotationsfrequenz im MAS-Experiment 2 kHz); das C₆₀-Signal erscheint bei δ = 151.

Eingegangen am 28. September,
ergänzte Fassung am 19. November 1992 [Z 5600]

- [1] Die Einlagerung von sehr geringen Mengen C₆₀ in das Molekularsieb 13X wurde bereits beschrieben: P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, A. K. Sugden, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7117–7118.
- [2] W. M. Meier, D. H. Olson, *Zeolites* **1992**, *5*.
- [3] B. Kanz-Reuschel, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.
- [4] W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert, K. Unger, B. Zibrowius, *Zeolites* **1992**, *1*, 2–8.
- [5] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 169–175.
- [6] Messungen bei niedrigeren Temperaturen sind geplant.
- [7] A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 666–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 644–645.
- [8] M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1924–1926.

Strukturen der klassischen Synthesereagentien (nBuLi)₆ und (tBuLi)₄ sowie vom metastabilen (tBuLi · Et₂O)₂**

Von Thomas Kottke und Dietmar Stalke*

Alkyllithiumverbindungen nehmen in der Synthesechemie eine herausragende Stellung als Substitutions- und Deprotinierungsreagentien sowie als Polymerisationskatalysatoren ein^[1, 2]. Bereits 1917 wurde von Schlenk und Holtz^[3] über die ersten Synthesen von Alkyllithiumverbindungen berichtet; die erste Festkörperstrukturanalyse einer Substanz dieser Klasse gelang 1963 Dietrich an tetrameren Ethyllithium^[4]. Seitdem sind viele Alkyllithiumverbindungen durch Festkörperstrukturuntersuchungen charakterisiert worden^[5–12]. Für die beiden in der Synthese am häufigsten eingesetzten Verbindungen, nBuLi und tBuLi, konnte bereits frühzeitig an Hand kryoskopischer und spektroskopischer Messungen der Oligomerisierungsgrad ermittelt werden. In Kohlenwasserstoffen liegt nBuLi als Hexamer^[13–16] und tBuLi als Tetramer^[17–20] vor, in Donorsolvantien wird ein niedrigerer Aggregationsgrad festgestellt^[21–23].

Festkörperstrukturuntersuchungen an nBuLi und tBuLi sind bisher jedoch nicht bekannt. Dies ist sicherlich damit zu begründen, daß diese Verbindungen – insbesondere tBuLi – stark pyrophor sind und nBuLi bei Raumtemperatur als Öl vorliegt. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Kristallisation und die Strukturen^[24] von nBuLi und tBuLi sowie dem metastabilen Addukt aus tBuLi und einem Äquivalent Diethylether.

Für die Kristallisation war zunächst die Temperatur für das Einstellen annähernd gesättigter Lösungen festzulegen; diese sollte möglichst tief sein, um Phasenübergänge bei der Tieftemperatur-Datensammlung zu vermeiden. Die limitierenden Werte waren dabei der Schmelzpunkt von nBuLi (–76 °C gemäß Literaturangaben^[11]; der Schmelzpunkt der hier untersuchten Kristalle betrug allerdings –34(2) °C) und die Zersetzungstemperatur von tBuLi · nEt₂O (–40 °C^[25], –35 °C^[26] für tBuLi · 2Et₂O). Um eine langsame Kristallisation zu erreichen, wurden sämtliche Lösungen bei –80 °C eingestellt. Die Kristallisationszeit konnte auf ca. eine Woche ausgedehnt werden, indem zwischenzeitlich gewachsene Kristallite bis auf einen Kristallkeimrest wieder aufgelöst wurden. Diese Verfahrensweise scheint die Wahrscheinlichkeit der Bildung geeigneter Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse stark zu erhöhen^[27]. Während der Präparation der Kristalle (Kristallauswahl, Montieren auf

* Dr. D. Stalke, T. Kottke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.