

## Die Einlagerung von C<sub>60</sub> 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 Fulleren in Molekularsiebe möglich ist<sup>[1]</sup>. Zeolithe und deren Analoga bieten sich als Matrix besonders an: Sie weisen Porenöffnungen von 2.7 Å (bei Chltrasilen) bis hin zu 12.1 Å (bei VPI-5) auf<sup>[2]</sup>. Wir setzten die Aluminophosphate VPI-5, AlPO<sub>4</sub>-5 und AlPO<sub>4</sub>-8 ein, die eindimensionale Porensysteme aufweisen, deren freie Kanaldurchmesser Abbildung 1 zu entnehmen sind, und die nach Lit.<sup>[3]</sup> bzw. Lit.<sup>[4]</sup> hergestellt wurden. Durch Hochvakuumaktivierung bei erhöhter Temperatur kann absorbiertes Wasser entfernt werden, wodurch das Porensystem frei zugänglich wird.

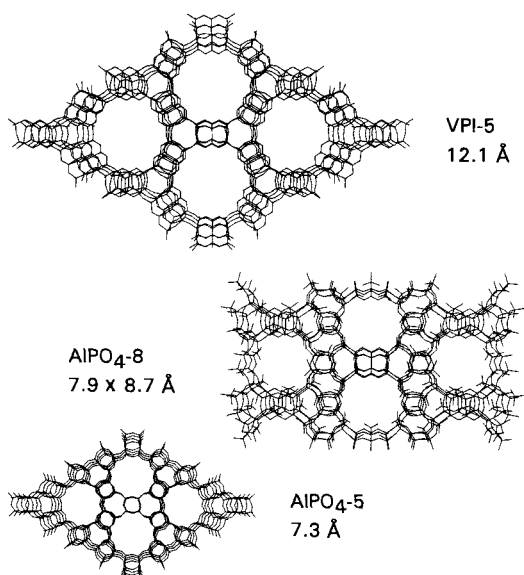


Abb. 1. Die Aluminophosphate VPI-5, AlPO<sub>4</sub>-8 und AlPO<sub>4</sub>-5 sind aus alternierenden AlO<sub>4</sub>- und PO<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Unter den Bezeichnungen der Aluminophosphate sind deren Mikroporendurchmesser angegeben.

Die Beladung der Aluminophosphate mit C<sub>60</sub> wurde sowohl durch Adsorption aus der Flüssigphase als auch durch Adsorption aus der Gasphase untersucht. In keiner der Proben, bei der die Einlagerung von C<sub>60</sub> direkt aus einer konzentrierten Lösung in Toluol versucht wurde, konnten signifikante Mengen C<sub>60</sub> in den Poren nachgewiesen werden. Es ist jedoch möglich, C<sub>60</sub> aus der Gasphase in VPI-5 und AlPO<sub>4</sub>-8 einzulagern. Das für alle Versuche verwendete C<sub>60</sub> enthielt noch Toluol (ca. 28 Gew.-%), das auch durch Trocknen im Ölpumpenvakuum 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, W-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 C<sub>60</sub> unter Vakuum bei 450 °C erhitzt, wobei das C<sub>60</sub> in die Gasphase übergeht und in die Mikroporen des Aluminophosphats eindiffundiert. Die Experimente wurden mit unterschiedlichen C<sub>60</sub>-Beladungen durchgeführt (0.1–0.5 g C<sub>60</sub> pro 1 g AlPO<sub>4</sub>). Auf diese Weise konnten VPI-5 und AlPO<sub>4</sub>-8 mit C<sub>60</sub> beladen werden, die Porenöffnungen von AlPO<sub>4</sub>-5 jedoch sind offensichtlich für eine Adsorption von C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> und eventuell fester an C<sub>60</sub> gebundenem Toluol zurückzuführen, da reines Toluol bereits bei 200 °C vollständig aus den Aluminophosphat-Kanälen desorbiert wird. Abbildung 2 zeigt IR-Spektren von C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub> in AlPO<sub>4</sub>-8 und von unbeladenem AlPO<sub>4</sub>-8, aufgenommen an einem IR-Mikroskop, das die gezielte Untersuchung einzelner Kristalle oder Kristallaggregate ermöglichte. Die scharfe Absorptionsbande von C<sub>60</sub> bei 1429 cm<sup>-1</sup> verbreitert sich, wenn das Fulleren im Aluminophosphat adsorbiert ist und erscheint bei 1432 cm<sup>-1</sup> als Schulter an der breiten Gerüstschwingungsbande des Aluminophosphates. Bei höherer C<sub>60</sub>-Beladung findet man beide Bandentypen. Weitere IR-Banden des adsorbierten Fulleren können nicht detektiert werden, da sie entweder durch Gitterschwingungen von AlPO<sub>4</sub>-8 überdeckt sind oder bei zu niedrigen Wellenzahlen liegen (Meßbereichsende des Detektors bei 700 cm<sup>-1</sup>).

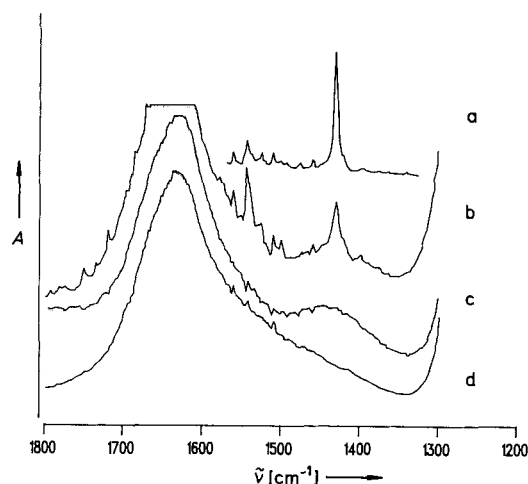


Abb. 2. IR-Spektren von a) unbeladenem AlPO<sub>4</sub>-8, b) mit C<sub>60</sub> beladenem AlPO<sub>4</sub>-8 (0.144 g C<sub>60</sub> pro 1 g AlPO<sub>4</sub>-8), c) mit C<sub>60</sub> beladenem AlPO<sub>4</sub>-8 (0.500 g C<sub>60</sub> pro 1 g AlPO<sub>4</sub>-8), d) C<sub>60</sub> (das Signal wurde 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 C<sub>60</sub> teilweise auch auf der äußeren Oberfläche des Aluminophosphats verteilt ist. Die große Menge des durch TG ermittelten C<sub>60</sub> (bis zu 30 Gew.-% der Proben) ist jedoch, neben der verbreiterten IR-Bande, ein weiterer Hinweis darauf, daß der größte Teil von C<sub>60</sub> im Inneren der Molekularsieb-Kristalle vorliegt. Größere Mengen C<sub>60</sub> außerhalb der Mikroporen könnten lediglich noch in Mesoporen zwischen den einzelnen Aluminophosphat-Kristalliten eingelagert

sein. Bulk- $C_{60}$  auf der äußeren Oberfläche der Aluminophosphate läßt sich allerdings sehr leicht durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) nachweisen, da in diesem Fall die für  $C_{60}$  typischen Peaks neben den Aluminophosphat-Peaks auftauchen. Diese zusätzlichen Peaks sind nach Ultraschallbehandlung der Proben in Toluol nicht mehr vorhanden.

Durch  $N_2$ -Sorptionmessungen konnte nachgewiesen werden, daß bei einem beladenen VPI-5-Molekularsieb (0,144 g  $C_{60}$  pro 1,0 g VPI-5) die Mesoporen frei zugänglich für  $N_2$  sind. Das freie Mikroporenvolumen des beladenen VPI-5 ist jedoch gegenüber einer unbeladenen Probe auf etwa ein Drittel reduziert (unbeladen: 0,184 cm<sup>3</sup>, beladen: 0,065 cm<sup>3</sup>).

Über den Nachweis einer Einlagerung von  $C_{60}$  in den Mikroporen hinaus wurden erste Untersuchungen zur Dynamik des adsorbierten  $C_{60}$  durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Festkörper-<sup>13</sup>C-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- $C_{60}$  mehr aufwiesen. Diese Spektren zeigen, daß die  $C_{60}$ -Moleküle in den Kanälen der Aluminophosphate frei rotieren können, da eine Linienverbreiterung der  $C_{60}$ -Bande, wie für eine eingeschränkte Rotation zu erwarten<sup>[5]</sup>, 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.<sup>[5]</sup>) im Aluminophosphat-Gitter bereits bei höheren Temperaturen stattfindet<sup>[6]</sup>. Allerdings sollte darauf hingewiesen werden, daß coadsorbiertes Wasser die Dynamik wesentlich beeinflussen kann.

Momentan untersuchen wir die elektronischen und optischen Eigenschaften der mit  $C_{60}$  dotierten Molekularsiebe genauer und gehen der Frage nach, ob eine Trennung von  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  und höheren Fullerenen in der Dampfphase mit der vorgestellten Methode möglich ist. Dies wäre eine Alternative zur üblichen flüssigkeitschromatographischen Trennung<sup>[7, 8]</sup>, die auch für eine Übertragung in einen größeren Maßstab geeignet wäre.

### Experimentelles

Probenvorbereitung:  $AlPO_4$ -5 und  $AlPO_4$ -8 wurde durch einfaches Erhitzen auf 200 °C an Luft zur Entfernung des adsorbierten Wassers aktiviert. VPI-5 geht bei analoger Behandlung irreversibel in  $AlPO_4$ -8 über und muß daher zuvor im Hochvakuum ( $10^{-5}$  Torr) dehydratisiert werden<sup>[4]</sup>.

Die Aluminophosphat-Proben wurden zusammen mit  $C_{60}$  in ein U-förmiges, an den Enden geschlossenes Glasrohr eingebracht. Die eine Seite enthielt  $C_{60}$ , 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 aktivierten Aluminophosphat und  $C_{60}$  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  $C_{60}$  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 55XB-FTIR-Spektrometer aufgenommen. Die  $N_2$ -Sorptionmessungen 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  $C_{60}$ -Signal erscheint bei  $\delta = 151$ .

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

- [1] Die Einlagerung von sehr geringen Mengen  $C_{60}$  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 ( $n$ BuLi)<sub>6</sub> und ( $t$ BuLi)<sub>4</sub> sowie vom metastabilen ( $t$ BuLi · Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> \*\*

Von Thomas Kottke und Dietmar Stalke\*

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

Festkörperstrukturuntersuchungen an  $n$ BuLi und  $t$ BuLi sind bisher jedoch nicht bekannt. Dies ist sicherlich damit zu begründen, daß diese Verbindungen – insbesondere  $t$ BuLi – stark pyrophor sind und  $n$ BuLi bei Raumtemperatur als Öl vorliegt. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Kristallisation und die Strukturen<sup>[24]</sup> von  $n$ BuLi und  $t$ BuLi sowie dem metastabilen Addukt aus  $t$ BuLi 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  $n$ BuLi (–76 °C gemäß Literaturangaben<sup>[11]</sup>; der Schmelzpunkt der hier untersuchten Kristalle betrug allerdings –34(2) °C) und die Zersetzungstemperatur von  $t$ BuLi ·  $n$ Et<sub>2</sub>O (–40 °C<sup>[25]</sup>, –35 °C<sup>[26]</sup> für  $t$ BuLi · 2 Et<sub>2</sub>O). 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<sup>[27]</sup>. Während der Präparation der Kristalle (Kristallauswahl, Montieren auf

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

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