

***Ein Beitrag zur kontrollierten Synthese von
Kohlenstoffnanostrukturen***

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Andreas Müller

aus Illingen

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

Mitberichter: Prof. Dr. R. Niewa

Tag der Einreichung der Arbeit: 11.05.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2012

Max Planck Institut für Festkörperforschung
2012

„ Gehe nicht, wohin der Weg führen mag, sondern dorthin, wo kein Weg ist, und hinterlasse eine Spur. “

Jean Paul

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Einführung in Kohlenstoffnanostrukturen.....	4
2.1. Kohlenstoff und seine verschiedenen Gesichter	4
2.2. Diamant	6
2.3. Graphit.....	7
2.4. Graphen	7
2.5. Carbin.....	7
2.6. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs).....	8
2.6.1. Geschichte	8
2.6.2. Die Struktur von Kohlenstoffnanoröhren.....	8
2.6.3. Physikalische Eigenschaften von CNTs.....	11
2.6.4. Potentielle Anwendungen von Kohlenstoffnanoröhren	13
2.7. Fullerene	13
2.7.1. Geschichte	13
2.7.2. Die Struktur von Fullerenen.....	14
2.7.3. Stabilität von Fullerenen	16
2.7.4. Die verschiedenen Fullerenklassen.....	17
2.7.5. Potentielle Anwendungen von Fullerenen.....	19
2.8. Analogien zwischen Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren	19
2.9. Synthesemethoden von Kohlenstoffnanostrukturen	20
2.9.1. Krätschmer-Huffman-Verfahren.....	20
2.9.2. Lichtbogenverfahren	20
2.9.3. Laserablationsverfahren.....	21
2.9.4. Chemische Gasphasenabscheidung.....	21
2.9.5. Andere Synthesemethoden	21
2.9.6. Das Problem der Standard-Synthesemethoden	22
2.9.7. Direktsynthese von Fullerenen	22
ALLGEMEINER TEIL.....	23
3. Experimentelle Methoden und Apparaturen.....	23
3.1. Das Radiofrequenzofenverfahren.....	23

3.1.1.	Experimenteller Aufbau.....	24
3.1.2.	Radiofrequenzgeneratoren und Induktionsspulen.....	25
3.1.3.	Pyrometrische Temperaturmessung.....	26
3.1.4.	Reaktionszone	27
3.1.5.	Quarzkühler	28
3.1.6.	Pumpstand	29
3.1.7.	Kühl- und Sicherheitssystem.....	29
3.1.8.	Suszeptorgeometrie und Material - Graphithohlzylinder	29
3.1.9.	Andere Graphitbauteile	30
3.1.10.	Hitzeschilde	30
3.1.11.	Duranglasanlage	31
3.1.12.	Probenhalter und Probeentnahmesystem	32
3.1.13.	Injektionssystem für flüssige Ko-Reagenzien.....	33
3.2.	Vakuum- und Schutzgasanlage	34
3.3.	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	34
3.4.	Öfen und Temperaturregler	35
3.5.	Verwendete Software	35
4.	Analysemethoden.....	36
4.1.	Optische Mikroskopie.....	36
4.2.	Quantenchemische Berechnungen.....	36
4.3.	Röntgendiffraktometrie.....	36
4.4.	Elektronenmikroskopie.....	36
4.4.1.	REM – Raster-Elektronen-Mikroskopie	36
4.4.2.	TEM – Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	37
4.5.	Massenspektrometrie	37
4.6.	Optische Spektroskopie.....	37
4.6.1.	UV-Vis-Spektroskopie	37
4.6.2.	IR-Spektroskopie	37
4.6.3.	Raman-Spektroskopie	38
4.6.	Kernspinresonanzspektroskopie	40
4.7.	Chromatographische Methoden.....	41
4.7.1.	Dünnschichtchromatographie	41

4.7.2.	Säulenchromatographie	41
4.7.3.	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC).....	41
4.8.	Verwendte Substanzen und Lösemittel	41
SPEZIELLER TEIL.....		42
5.	Weiterentwicklung des Radiofrequenzofenverfahrens.....	42
5.1.	Hitzeschilde	42
5.2.	Monitoring des Heteroelementes in der Gasphase.....	45
5.3.	Temperaturprofil im Radiofrequenzofen über dem Graphitglühkörper	47
6.	Synthese von Kohlenstoffnanoröhren im Radiofrequenzofen	49
6.1.	Einleitung	49
6.2.	Einwandige Nanoröhren.....	49
6.2.1.	Experimenteller Teil	49
6.2.2.	Ergebnisse und Diskussion.....	51
6.3.	Mehrwandige Nanoröhren	60
6.3.1.	Experimenteller Teil	60
6.3.2.	Ergebnisse und Diskussion.....	61
6.4.	Schlussbemerkung.....	63
7.	Synthese exohedral chlorierter Fullerene im Radiofrequenzofen.....	64
7.1.	Allgemein	64
7.1.1.	Einleitung	64
7.1.2.	Experimenteller Teil	65
7.1.3.	Allgemeine Beobachtungen.....	65
7.1.4.	Analyse der enthaltenen Fullerenespezies.....	66
7.1.5.	Unterschiede der lokalen Rußzusammensetzung	70
7.1.6.	Synthesestabilität und Reproduzierbarkeit.....	71
7.1.7.	Einfluss der CCl ₄ -Konzentration	73
7.1.8.	Einfluss der Inertgas-Flussrate	75
7.1.9.	Flash-Pyrolyse von CCl ₄	77
7.1.10.	C ₂ Cl ₄ als Gasphasenreagenz	79
7.1.11.	Ko-Verdampfung von Graphit und BaO in CCl ₄ /Helium-Atmosphäre	81
7.1.12.	Schlussbemerkung	82
7.2.	Perchlorpyracylen und sein Monoaddukt zu C ₆₀	83

7.2.1.	Einleitung	83
7.2.2.	Synthese, Trennung und Strukturcharakterisierung von $C_{60}C_{14}Cl_8$	84
7.2.3.	Synthese, Trennung und strukturelle Charakterisierung von $C_{14}Cl_8$ und $C_{12}Cl_8$	89
7.2.4.	[2+2]-Additionsexperimente von C_{60} mit $C_{14}Cl_8$ und $C_{12}Cl_8$	95
7.2.5.	Schlussbemerkung	97
8.	Zur kontrollierten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren	98
8.1.	Einleitung	98
8.2.	Synthese der Präkursormoleküle	101
8.3.	Präkursor P1 für die Endkappe eines (9, 0)- Zickzack-SWCNT.....	104
8.4.	Präkursor P2 für die Endkappe eines (6, 6)-Armsessel-SWCNT	107
8.5.	Präkursor P3 für die Endkappe eines (12, 0)-Zickzack-SWCNT.....	110
8.6.	Präkursor P4 für die Endkappe eines (12, 6)-helicalen-SWCNT	114
8.7.	Präkursor P5 für die Endkappe eines (9, 9)-Armsessel-SWCNT	115
8.8.	Aufreinigung.....	123
8.9.	Konversion der Endkappenpräkursoren zu den Endkappen/Buckybowls	123
8.9.1.	Experimenteller Teil	123
8.9.2.	Ergebnisse und Diskussion.....	124
8.10.	Einfluss der Präkursormoleküle auf das CVD-Wachstum	126
8.10.1.	Experimenteller Teil.....	126
8.10.2.	Ergebnisse und Diskussion	127
8.11.	Schlussbemerkungen	129
9.	Ausblick	134
10.	Zusammenfassung	136
11.	Abstract	142
	Abbildungsverzeichnis	146
	Tabellenverzeichnis	155
	Literaturverzeichnis	156
	Anhang A.....	171
	Standardprozeduren für organische Synthesen	171
	Vorläufermolekül P1 für die Endkappe eines (9, 0)-Zickzack-SWCNT.....	173
	Vorläufermolekül P1b für die Endkappe eines (9, 0)-Zickzack-SWCNT.....	174
	Vorläufermolekül P2 für die Endkappe eines (6, 6)-Armsessel-SWCNT.....	176

Vorläufermolekül P3 für die Endkappe eines (12, 0)-Zickzack-SWCNT.....	180
Vorläufermolekül P4 für die Endkappe eines (12, 6)-helicalen-SWCNT.....	192
Vorläufermolekül P5 für die Endkappe eines (9, 9)-Armsessel-SWCNT.....	194
Literaturübersicht über Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung und CVD-Synthese von CNTs	212
Anhang B.....	214
Experimentelle Daten der Einkristallstrukturanalysen.....	214
Anhang C.....	229
Daten der quantenchemischen Berechnungen zu $C_{60}C_{18}Cl_8$	229
Liste der benutzten Abkürzungen	230
Publikationen und Posterbeiträge	231
Danksagung.....	233
Curriculum Vitae.....	235
Eidesstattliche Erklärung	236

1. Einleitung und Motivation

Kohlenstoff ist eines der wichtigsten Elemente für die Menschheit. Abgesehen von seiner bedeutenden Rolle für das organische Leben, hatte er schon seit der Antike in Form von Kohle und später, im Zuge der Industrialisierung, in Form von Kohlenwasserstoffen in Öl oder Erdgas große Bedeutung als Energielieferant. Im 20. Jahrhundert hielten schließlich kohlenstoffbasierte Materialien in Form von Polymeren zunehmend Einzug in jeden Winkel des täglichen Lebens. Dennoch war die Entdeckung der Fullerene, 1985, und der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, 1993, eine große Überraschung für die wissenschaftliche Welt, welche im Fall der Fullerene sogar mit einem Nobelpreis gewürdigt wurde.[1, 2]

Die Begriffe *Fullerene* und *Nanoröhren* bezeichnen zwei umfangreiche Familien von Kohlenstoffmodifikationen. Fullerene sind geschlossene Kohlenstoffkäfigmoleküle, welche im Falle der *konventionellen* Fullerene ausschließlich aus genau 12 Fünfecken und einer beliebigen Anzahl von Sechsecken aufgebaut sind. Prinzipiell beginnt die Bandbreite an möglichen Fullerenen mit einem einzigen Isomer von C_{20} , mit Dodekaeder-Struktur, und setzt sich gemäß der allgemeinen Summenformel C_{2n} ($n \geq 10$, C_{22} ausgeschlossen) fort. Die Anzahl möglicher Isomere steigt mit steigender Zahl an Kohlenstoffatomen im Käfig stark an. Im Gegensatz zu den sphärischen Fullerenen, sind Kohlenstoffnanoröhren winzige Röhren aus Kohlenstoff mit Durchmessern im Nanometerbereich. Formal kann man sich Nanoröhren als aufgerollte Graphenschichten vorstellen, die Kohlenstoffatome sind in einem hexagonalen Gitter angeordnet. Eine erste Klassifizierung unterscheidet dabei zwischen einwandigen (SWCNTs), zweiwandigen (DWCNTs) und mehrwandigen Nanoröhren (MWCNTs). Einwandige Nanoröhren teilen sich außerdem in metallische und halbleitende Spezies auf, was von der Orientierung des aufgerollten Graphengitters gegenüber der Röhrenachse abhängig ist. Diese wird durch die chiralen Indizes (n , m) eindeutig beschrieben. Das große Interesse an Fullerenen und Nanoröhren ist einerseits auf diese strukturelle Vielfalt, andererseits auf die damit verbundene Variabilität der Eigenschaften und die daraus resultierenden vielfältigen potentiellen Anwendungen zurückzuführen. Fullerene werden vor allem aufgrund ihrer Moleküleigenschaften geschätzt und sind, dank guter Eigenschaften als Elektronenakzeptoren, beispielsweise häufiger Bestandteil organischer Solarzellen. Nanoröhren weisen darüber hinaus exzellente mechanische Eigenschaften, aber auch außergewöhnlich gute thermische und elektrische Transporteigenschaften auf. Potenzielle Anwendungsmöglichkeiten sind demzufolge die Herstellung von Kompositmaterialien. Reine Nanoröhren können des Weiteren als Bestandteile in nanoelektronischen Elementen, z.B. Transistoren, Sensoren oder Aktoren verwendet werden.

Obwohl Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren immer noch große Beachtung in der Grundlagenforschung finden, was sich in der großen Anzahl an Forschungsgruppen auf diesem Gebiet sowie in der Anzahl veröffentlichter Arbeiten manifestiert, hält sich ihre Bedeutung für die Industrie noch in sehr engen Grenzen. Einer der Gründe liegt bereits beim

ersten Schritt der Wertschöpfungskette: Bei der Produktion von Fullerenen bzw. Nanoröhren selbst. In beiden Fällen enthalten die Syntheseprodukte ein Gemisch verschiedener nicht oder sehr schwer zu trennender Fullerenisomere bzw. Nanoröhrenchiralitäten in variablem Mengenverhältnis. In durch Hochtemperaturverfahren hergestellten Fullerengemischen liegt der Anteil von C_{60} typischerweise bei mehr als 70 %, der Anteil von C_{70} bei circa 20 % und alle weiteren Fullerenespezies sind zu weniger als 10 % enthalten. Bei Nanoröhren scheint es keine dominierenden Spezies zu geben, gleichwohl zeigt jedes Präparat eine spezifische Verteilung an enthaltenen (n, m) Isomeren, während andere nicht enthalten sind. Außerdem ist eine Vielzahl an Fullerenisomeren durch Hochtemperatursynthesemethoden, wie das Lichtbogenverfahren, Laserablation oder das Radiofrequenzofenverfahren, nicht zugänglich. Daher ist Literatur zu bestimmten Eigenschaften oder Anwendungen derzeit nur für einzelne reine Isomere vorhanden (z. B. für C_{60} oder C_{70} im Fall der Fullerene). Oft findet man Angaben für Mischungen (häufig bei Untersuchungen zu Nanoröhren).

Um das volle Anwendungspotenzial von Fullerenen und Nanoröhren zu erfassen, müssen zunächst so viele Fullerenisomere und Nanoröhrenchiralitäten wie möglich in reinem Zustand auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Diejenigen Fulleren- oder Nanoröhrenspezies, welche für eine bestimmte Anwendung die gewünschten Eigenschaften aufweisen, müssen in adäquaten Mengen verfügbar sein.

Ein attraktiver Lösungsansatz ist daher die Entwicklung von Synthesen, die die selektive Herstellung einzelner Fulleren-/Nanoröhrenspezies erlauben. In den letzten 20 Jahren lag der Schwerpunkt der Syntheseforschung, vor allem aufgrund fehlender Alternativen, auf den zuvor erwähnten Hochtemperaturmethoden, Lichtbogenverfahren, Laserablation, Radiofrequenzofenverfahren und, im Fall von Nanoröhren, der chemischen Gasphasenabscheidung. Wegen der riesigen Anzahl möglicher Käfigstrukturen, wird bei der Fullerenesynthese häufig explorativ gearbeitet. Neue Isomere werden synthetisiert, isoliert und charakterisiert. Im Gegensatz dazu liegt der Fokus bei der Nanoröhrensynthese zumeist auf der Kontrolle der Zusammensetzung des Syntheseprodukts, z. B. der Kontrolle der Wandstärke (einwandige, zweiwandige oder mehrwandige Nanoröhren) oder der Kontrolle der Durchmesser bzw. Chiralität einwandiger Nanoröhren. Ein gänzlich verschiedener Ansatz zur Fullerenesynthese wurde erstmals 2002 von Scott et al. demonstriert. Er basiert auf der Synthese eines planaren Vorläufermoleküls, welches bereits die benötigte Kohlenstoffkonnektivität für das gewünschte Fulleren aufweist. Solch ein Molekül kann dann in einem finalen Schritt zum Fulleren „aufgerollt“ werden.[3] Seitdem haben mehrere Forschungsgruppen begonnen, ähnliche Ansätze zur kontrollierten Nanoröhrensynthese zu entwickeln.[4-10] Diese basieren im Allgemeinen auf der Synthese eines kleinen Nanoröhrenfragments (z.B. Endkappe oder Segment), welches bereits die gewünschte Chiralität aufweist, und auf anschließendem Wachstum desselben.

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Blöcke unterteilt. Der Erste befasst sich mit der Synthese von Fullerenen und Nanoröhren über eine klassische Hochtemperaturroute, das Radiofrequenzofenverfahren, und hat explorativen Charakter. Das Radiofrequenzofenverfahren, entwickelt Anfang der 90er Jahre,[11] ermöglicht eine gute

Kontrolle über wichtige Syntheseparameter und wurde in den folgenden Jahren beständig erweitert und verbessert. Gegenstand der Forschung war vor allem die Synthese leerer und endohedraaler Fullerene.[12, 13] Außerdem konnten mit der Methode Phosphorheterofullerene nachgewiesen werden.[14] Die untersuchten Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit auf exohedrale Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren ausgedehnt. Exohedrale Fullerene sind insofern interessant, als dass durch die exohedrale Stabilisierung auch non-IPR-Fullerene präparativ zugänglich sind, welche sich während des Syntheseprozesses zwar bilden, aber aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht isoliert werden können. Die Synthese in chlorhaltiger Atmosphäre wurde allgemein hinsichtlich der Bildung neuer Fullerenespezies erforscht, wobei besonders auf Ausbeute, Synthesestabilität und Reproduzierbarkeit geachtet wurde. Zudem wurde die Möglichkeit der *in-situ* Synthese chlorierter endohedraaler Fullerene untersucht. Des Weiteren wurde ein Augenmerk auf perchlorierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) gelegt, welche neben chlorierten Fullerenen ebenfalls bei Kohlenstoffverdampfung in Chloratmosphäre entstehen.

Hinsichtlich der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren wurde sowohl die Ko-Verdampfung von geeigneten Katalysatoren, wie Nickel oder Kobalt, mit Kohlenstoff (analog zur Lichtbogensynthese oder Laserablation) als auch Nanoröhrenwachstum auf vorgefertigten Katalysatorpartikeln auf Substraten (analog zu CVD-Prozessen) untersucht.

Der zweite Teil befasst sich mit Aspekten der kontrollierten Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Ausgangspunkt ist die Idee, analog zur Direktsynthese von Fullerenen, in einem ersten Schritt kontrolliert die Endkappe einer Nanoröhre zu synthetisieren und diese, in einem zweiten Schritt, zu einer vollen Nanoröhre wachsen zu lassen. Im Detail wurden Teilschritte eines Ansatzes, der als „kontrolliertes Oberflächenkatalysiertes Wachstum“ bezeichnet werden kann, untersucht. Dies schließt die Synthese verschiedener Vorläufermoleküle für Endkappen verschiedener Nanoröhren, deren Umsetzung zu den entsprechenden Endkappen durch Oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung, sowie die Nutzung der Präkursoren für Nanoröhrenwachstum mit ein. Aufgrund neuer Erkenntnisse in der Arbeitsgruppe (Synthese von nicht-planaren PAHs durch HF-Eliminierung auf Al_2O_3) wurde außerdem die Synthese eines Endkappen-Vorläufermoleküls entwickelt, welches Fluorfunktionalisierungen an strategischen Stellen aufweist. Dies könnte die direkte Synthese von Endkappen ermöglichen ohne auf Oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung angewiesen zu sein.

2. Einführung in Kohlenstoffnanostrukturen

2.1. Kohlenstoff und seine verschiedenen Gesichter

Nach der Urknalltheorie entstand das Universum vor etwa 14 Milliarden Jahren. Bereits in den ersten paar Minuten bildeten sich während der Nukleosynthese-Ära die ersten Atomkerne, Wasserstoff und Helium. 380 000 Jahre später konnte diese ihre Elektronen dauerhaft an sich binden. Eine weitere Milliarde Jahre später, entstanden die schwereren Elemente im Anschluss an die Bildung der Sterne. Nach heutigem Wissensstand wird Kohlenstoff in den meisten Sternen durch Nukleosynthese aus 3 Helium-Atomen im Drei-Alpha-Prozess gebildet, sobald ein Stern seinen Wasserstoffvorrat durch Fusion zu Helium umgewandelt hat.[15] Nach Wasserstoff, Helium und Sauerstoff ist Kohlenstoff sowohl in der Milchstraße als auch in unserem Sonnensystem das viert häufigste Element und findet sich in Sternen, Planeten und stellaren Nebeln.[16-18] Interessanterweise besteht die Erde nur zu etwa 0,087 % aus Kohlenstoff. Man unterscheidet hierbei zwischen anorganisch gebundenem Kohlenstoff in der Lithosphäre (meist in Form von Carbonaten), Hydrosphäre (gelöstes CO₂) und Atmosphäre (CO₂) sowie organisch gebundenem Kohlenstoff in der Biosphäre, Flora und Fauna. Die Relationen betragen in etwa 100 000 : 100 : 2 : 1.[19]

Auch wenn Kohlenstoff also weder das erste noch das häufigste Element im Universum oder auf der Erde war und ist, so hat er verglichen mit den anderen Elementen des Periodensystems, gleichwohl eine Sonderstellung inne. Infolge seiner mittelstarken Elektronegativität kann Kohlenstoff sowohl mit den meisten elektronegativeren als auch den meisten elektropositiveren Elementen stabile Bindungen eingehen, was zu einer unglaublichen Vielfalt an möglichen Verbindungen führt. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für das Leben wie wir es kennen.

In elementarer Form existiert Kohlenstoff in verschiedenen Modifikationen. Die Struktur und die Eigenschaften hängen von der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen ab und können sich stark voneinander unterscheiden. Man kann die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in die drei Klassen Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindung einteilen (Tabelle 2.1). Diese unterscheiden sich in der Bindungsenergie, der Bindungslänge und der Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome. Die verschiedenen Modifikationen können dreidimensionale Netzwerkstruktur, zweidimensionale Schichtstruktur oder quasi-eindimensionale sowie quasi-nulldimensionale Struktur haben (Abb. 2.1).

Tabelle 2.1. Typische Bindungsenergien und Bindungslängen der verschiedenen Grade einer C-C-Bindung sowie die Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome.[16]

Bindungsgrad	Hybridisierung Kohlenstoff	Bindungsenergie [kJ/mol]	Bindungslänge [pm]
einfach	sp ³	368	154
zweifach	sp ²	678	130
dreifach	sp	892	120

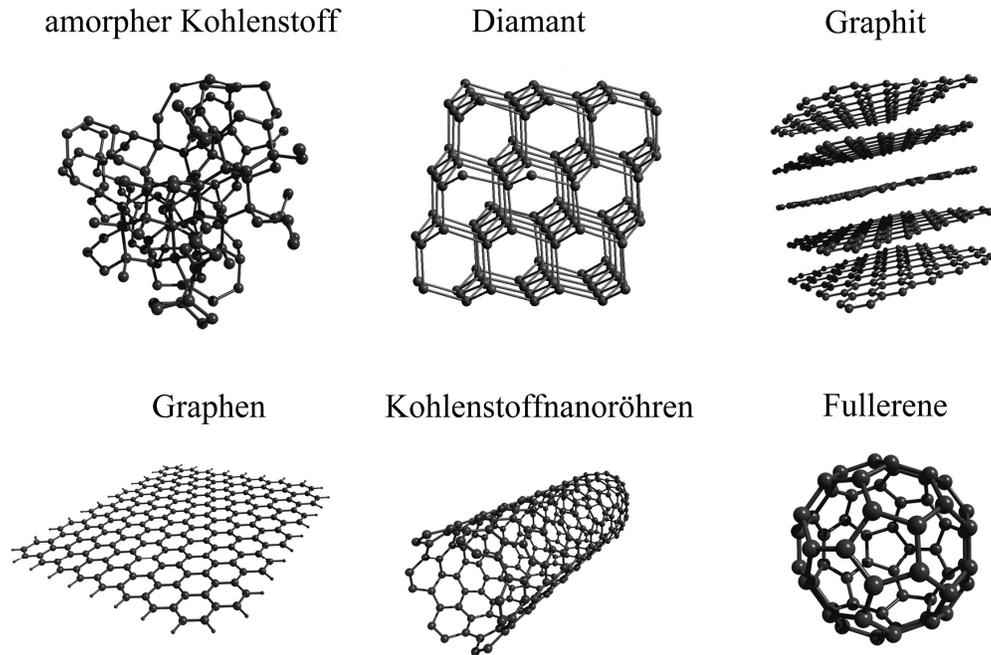


Abb. 2.1. Modifikationen des Kohlenstoffs.

Im Diamant bilden die dreidimensional verknüpften Kohlenstoffatome jeweils vier σ -Bindungen zu ihren Nachbarn aus, wodurch keines der vier Valenzelektronen für Ladungstransport zur Verfügung steht. Als Resultat stellt Diamant eines der härtesten bekannten Materialien dar und ist sowohl ein elektrischer Isolator als auch transparent für das sichtbare Licht.[16] Im Gegensatz dazu leitet Graphit den elektrischen Strom sehr gut, ist undurchlässig für das sichtbare Licht, und wird als Schmierstoff verwendet. Dies begründet sich in der zweidimensionalen Schichtstruktur mit schwachen Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Schichten. Die Kohlenstoffatome sind dreibindig und ein Valenzelektron pro Atom liegt in delokalisiertem Zustand vor.[16]

Neben Modifikationen und Verbindungen, welche Kohlenstoff in einem einzigen Hybridisierungszustand enthalten, wie die beiden letztgenannten, sind auch zweidimensionale oder dreidimensionale Modifikationen denkbar, in welchen verschiedene Hybridisierungszustände des Kohlenstoffs nebeneinander vorkommen (Abb. 2.2). Kleine Strukturmotive solcher Kandidaten sind bereits synthetisiert.[20] Weiterhin existieren Moleküle mit Kohlenstoff in Koordinationsumgebungen, welche stark von der idealen Umgebung für die entsprechende Bindigkeit der C-Atome abweichen. Beispiele hierfür sind Cuban, Tetra-tert-Butyltetrahedran oder [7]Phenylen (Abb. 2.2).[21-23]

Aufgrund der Vielfalt seiner Verbindungen und Modifikationen findet sich Kohlenstoff heutzutage in allen Bereichen des täglichen Lebens wieder, sei es in Treibstoff oder Polymeren in Form von Kohlenwasserstoffverbindungen, als Graphit in Bleistiften oder in

Form von Diamanten in Schmuck. Der Mensch hat dem Element Kohlenstoff ein eigenes Wissenschaftsgebiet, die organische Chemie, gewidmet.

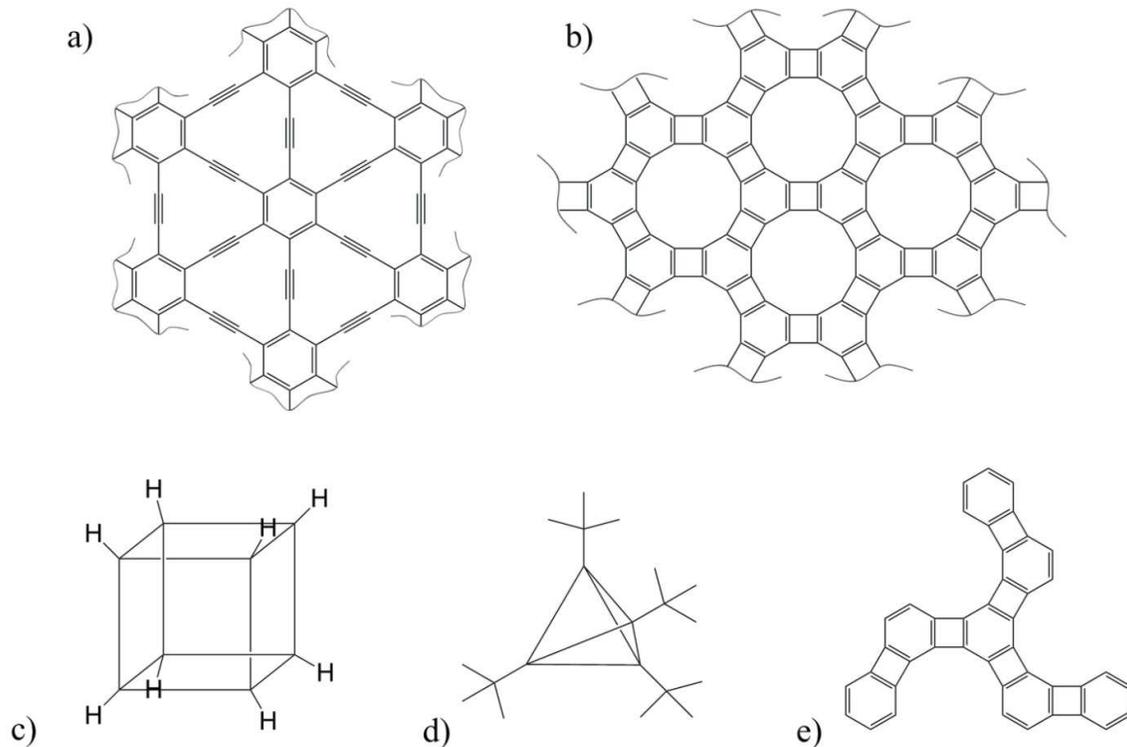


Abb. 2.2. Die Abbildungen a und b zeigen Ausschnitte aus theoretisch möglichen, alternativen zweidimensionalen Kohlenstoffstrukturen bestehend aus sp^2 - und sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen oder nur sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die synthetisierten Moleküle Cuban [22], Tetra-tert-Butyltetrahedran [23] und [7]Phenyl [20] sind in c, d und e gezeigt.

2.2. Diamant

Diamant ist eine der bekanntesten Kohlenstoffmodifikationen und weist eine dreidimensionale Struktur aus eckenverknüpften Tetraedern auf. Die Kohlenstoffatome sind sp^3 -hybridisiert. Neben der häufigeren Variante, welche im kubisch flächenzentrierten Gitter und mit zur Hälfte besetzten Tetraederlücken kristallisiert, existiert auch hexagonaler Diamant, Lonsdaleit. Diamant ist aufgrund seiner dreidimensionalen Netzwerkstruktur einer der härtesten bekannten Festkörper. Im Gegensatz zu einer extrem guten Wärmeleitfähigkeit von mehr als $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur, ist Diamant als Folge der sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome ein elektrischer Isolator. Weiterhin ist Diamant transparent für Licht im sichtbaren Bereich. Auf all diesen Eigenschaften beruht die Bedeutung und Anwendung von Diamant als Schmuck, Abrasiv, Schneidwerkzeug oder Wärmeableiter.

2.3. Graphit

Neben Diamant ist Graphit die zweite allgemein bekannte Kohlenstoffmodifikation. Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome resultieren in Schichten aus hexagonal angeordneten C-Atomen, den „Basalebene“ oder auch „Graphen-Schichten“. Diese werden durch relativ schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten und sind der Grund für die hohe Anisotropie der physikalischen Eigenschaften von Graphit. Ein Valenzelektron pro Kohlenstoffatom bildet keine σ -Bindung mit einem benachbarten C-Atom, sondern befindet sich in einem delokalisierten π -Molekülorbital, was der Grund für die gute elektrische Leitfähigkeit des Graphites parallel zur Schichtebene ist. Des Weiteren kann ohne viel Krafteinwirkung ein Abscheren der Basalebene erreicht werden, was die Grundlage für die Anwendung von Graphit in Bleistiften oder als Schmiermittel ist. Weiterhin wird Graphit aufgrund seiner sehr hohen Schmelztemperatur und chemischen Stabilität in der Metallurgie verwendet (z.B. für Elektroden oder Gussformen).

2.4. Graphen

Graphen bezeichnet eine Atomlage hexagonal angeordneter Kohlenstoffatome und wird daher manchmal als die zweidimensionale Form von Kohlenstoff bezeichnet. Obwohl Boehm et al. bereits 1962 von der Synthese einlagiger Graphitfolien berichteten[24] und Graphen als theoretisches Modell schon lange in Gebrauch ist, wurde ihm erst seit 2004, nachdem A. Geim und K. Novoselov einen billigen und einfachen Weg zur Probenpräparation fanden, große Beachtung geschenkt.[25] Graphen wird in der Literatur in „einlagiges Graphen“ (single layer graphene (SLG)), „doppellagiges Graphen“ (bilayer graphene (BLG)) und „weniglagiges Graphen“ (few layer graphene (FLG)) mit bis zu 9 Graphenlagen unterteilt, welche allesamt Gegenstand aktueller Forschung sind. Graphen hat aufgrund seiner Zweidimensionalität großes Potential für die Elektronik.[26]

2.5. Carbin

Mit Carbin wird die sp -Modifikation von zu eindimensionalen Ketten verknüpften Kohlenstoffatomen bezeichnet. Erstmals erwähnt wurde Carbin bereits 1967 von Kasatochkin et al.[27] Auch 40 Jahre später ist die Frage, ob reines Carbin existieren kann und welches Bindungsverhältnis zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen vorliegt, noch immer Diskussionsgegenstand.[28-31] Denkbar ist die Verknüpfung der C-Atome durch alternierende Einfach- und Dreifachbindungen oder kumulierte Zweifachbindungen. Unbestritten ist die Existenz kleiner, durch Endgruppen stabilisierter, Carbin Fragmente, welche als Polyine bzw. Cumulene bezeichnet werden.[32]

2.6. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)

2.6.1. GESCHICHTE

Den ersten Beweis für die Existenz von Kohlenstoffnanoröhren erbrachten wohl die beiden russischen Wissenschaftler Radushkevich und Lukyanovich. In ihrem in russischer Sprache veröffentlichten Artikel in *Physical Chemistry of Russia* 1952 zeigen die Autoren TEM-Aufnahmen von mehrwandigen Nanoröhren.[33] Ähnliche Aufnahmen tauchen in weiteren Arbeiten, wie denjenigen von Boehm et al. oder Oberlin und Endo auf und zeigen zweifelsfrei MWCNTs.[34, 35] Oberlin und Endo beschreiben in ihrem Artikel außerdem das allgemein akzeptierte Wachstumsmodell für CNTs. Es ist anzunehmen, dass CNTs sogar bereits früher, im Zuge der Forschung an Kohlefasern, unbewusst erzeugt wurden. Die weltweit ältesten MWCNTs wurden in Damaszener Schwertern entdeckt.[36] Dennoch erlangten sie erst nach einer Veröffentlichung von Iijima in *Science* 1991 eine größere Aufmerksamkeit. Iijima erbrachte mit Kollegen dann zwei Jahre später den ersten Nachweis für die Existenz einwandiger Kohlenstoffnanoröhren.[1,37] Diese beiden Arbeiten und die großen Hoffnungen auf zukünftige Anwendungen starteten den „Carbon nanotube hype“. In der Folge wurde sehr viel Aufwand in die Erforschung von Kohlenstoffnanoröhren gesteckt, was in einer riesigen Anzahl wissenschaftlicher Publikationen und zuletzt in der Pilot-Produktion mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren im industriellen Maßstab durch die Bayer AG mündete. Erste kommerzielle Anwendungen sind zurzeit im Sportartikelbereich (Surfbretter, Pfeile, Hockeyschläger), als AFM-Spitzen oder als Rotoren von Windkraftanlagen zu finden.[38-40] Ungeachtet der beachtlichen Fortschritte in der Kohlenstoffnanoröhren-Forschung, sind viele Fragen, insbesondere bezüglich ihrer kontrollierten Synthese, nach mehr als 20 Jahren noch immer nicht beantwortet.

2.6.2. DIE STRUKTUR VON KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Der Term *Kohlenstoffnanoröhren* bezeichnet eine Familie von quasi-eindimensionalen kristallinen Kohlenstoffmodifikationen.[41] Diese bestehen formal aus zu geschlossenen Zylindern aufgerollten Graphenschichten und daher aus sp^2 -hybridisierten, in einem gekrümmten hexagonalen Gitter angeordneten Kohlenstoffatomen. Während die Röhrendurchmesser typischerweise im Nanometerbereich liegen, können Längen von mehreren Millimetern erreicht werden. In einer ersten Klassifizierung kann man CNTs nach ihrer Wandstärke einteilen. Man unterscheidet dabei zwischen einwandigen Nanoröhren (single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)), zweiwandigen Nanoröhren (double-walled carbon nanotubes (DWCNTs)) und mehrwandigen Nanoröhren (multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)) (Abb. 2.3). Bei den letzten beiden Typen sind zwei oder mehr Röhren konzentrisch ineinander geschachtelt.

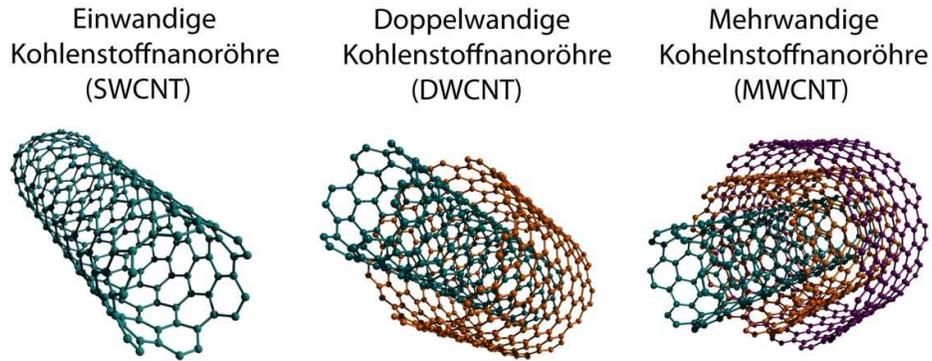


Abb. 2.3. Verschiedene Typen von Kohlenstoffnanoröhren.

Des Weiteren unterteilt man einwandige Kohlenstoffnanoröhren hinsichtlich der Orientierung des aufgerollten Graphengitters relativ zur Röhrenachse, der Chiralität. Ein Graphenstreifen, definiert durch einen Achsvektor \mathbf{T} und einen chrialen Vektor \mathbf{C}_h , wird sozusagen entlang letztgenanntem zur Röhre aufgerollt (Abb. 2.4). Der chirale Vektor wird in den Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 des hexagonalen Gitters und den chiralen Indizes (n, m) ($0 \leq m \leq n$; n und m sind ganze Zahlen) dargestellt (Gleichung 1) und definiert die Geometrie der respektiven Nanoröhre hinsichtlich Chiralität und Durchmesser eindeutig.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1)$$

Der Winkel zwischen chiralem Vektor und Einheitsvektor \mathbf{a}_1 wird chiraler Winkel θ genannt und ist definiert durch Gleichung 2:

$$\cos(\theta) = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| \cdot |\mathbf{a}_1|} \quad (2)$$

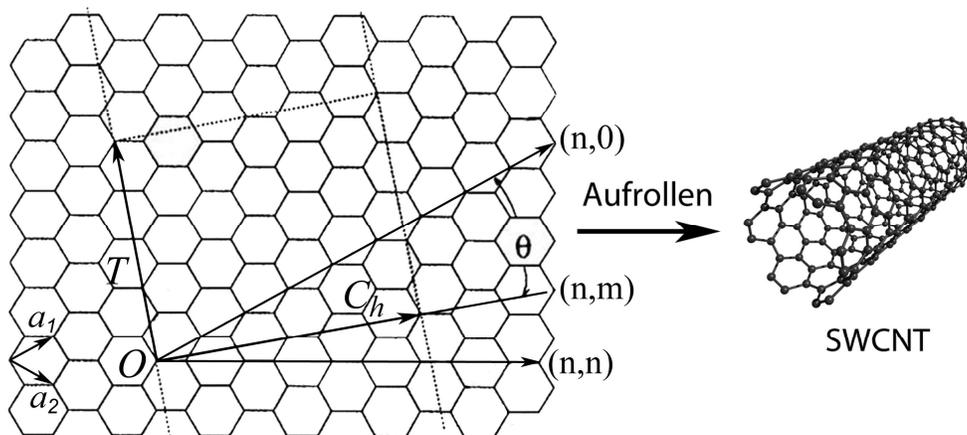


Abb. 2.4. Schema einer Graphenschicht mit eingezeichnetem chiralen Vektor \mathbf{C}_h und chiralem Winkel θ . Aufrollen der Graphenlage führt zur Bildung einer einwandigen Kohlenstoffnanoröhre. Grafik nach Referenz 41.

Der Durchmesser einer Nanoröhre mit chiralen Indizes (n, m) kann durch Gleichung 3 berechnet werden:

$$d_t = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (3)$$

a = 0,246 nm

Abhängig von ihren chiralen Indizes (n, m) werden einwandige Kohlenstoffnanoröhren in drei weitere Untergruppen eingeteilt. (n, 0) Röhren werden mit „Zickzack“ bezeichnet und haben einen chiralen Winkel von 0°, während die (n, n) Konfigurationen mit einem chiralen Winkel von 30° mit „Armsessel“ bezeichnet werden. Die Bezeichnungen „Armsessel“ und „Zickzack“ sind auf das Muster des Röhren-Querschnitts zurückzuführen (Abb. 2.5). Alle anderen Nanoröhren mit einem chiralen Winkel zwischen 0 und 30° weisen gemischte chirale Indizes (n, m) auf und werden „helical“ genannt (Tabelle 2.2). Wegen der hexagonalen Symmetrie des Graphitgitters treten keine weiteren unabhängigen Röhrengerometrien auf.

Tabelle 2.2. Klassifizierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren.[41]

Typ	θ	C_H	Querschnittsmuster
Armsessel	30°	(n, n)	 cis-Typ
Zickzack	0°	(n, 0)	 trans-Typ
helical	0° < θ < 30°	(n, m)	Mischung von cis & trans

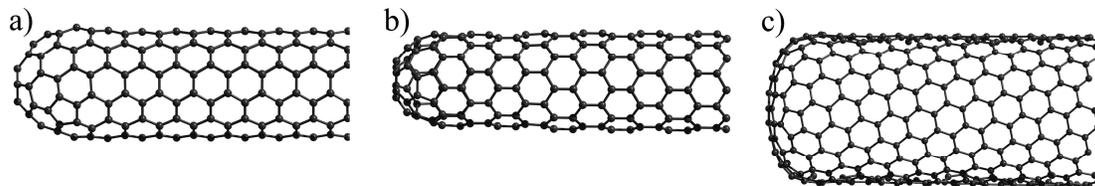


Abb. 2.5. Verschiedene Unterklassen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren: a) Armsessel-Röhre (n, n), b) Zickzack-Röhre (n, 0) und c) helicale Röhre (n, m).

Direkt abhängig von der Chiralität und somit der Orientierung des aufgerollten Graphengitters relativ zur Röhrenachse sind die elektrischen Eigenschaften. Für metallische Röhren gilt Gleichung 4:

$$\frac{(n - m)}{3} = \text{ganzzahlig} \quad (4)$$

Daraus erschließt sich, dass ein Drittel aller Kohlenstoffnanoröhren metallische und die restlichen zwei Drittel halbleitende Eigenschaften aufweisen. Mehrwandige Nanoröhren sind metallisch.

Zur übersichtlichen Darstellung von einwandigen Nanoröhren verschiedener Chiralitäten wird gewöhnlich eine Chiralitätskarte (chirality map) verwendet (Abb. 2.6). Diese ordnet die Nanoröhren bezüglich ihren chiralen Indizes (n, m) und Durchmesser. Außerdem wird direkt ersichtlich, welche Nanoröhren halbleitend bzw. metallisch sind.

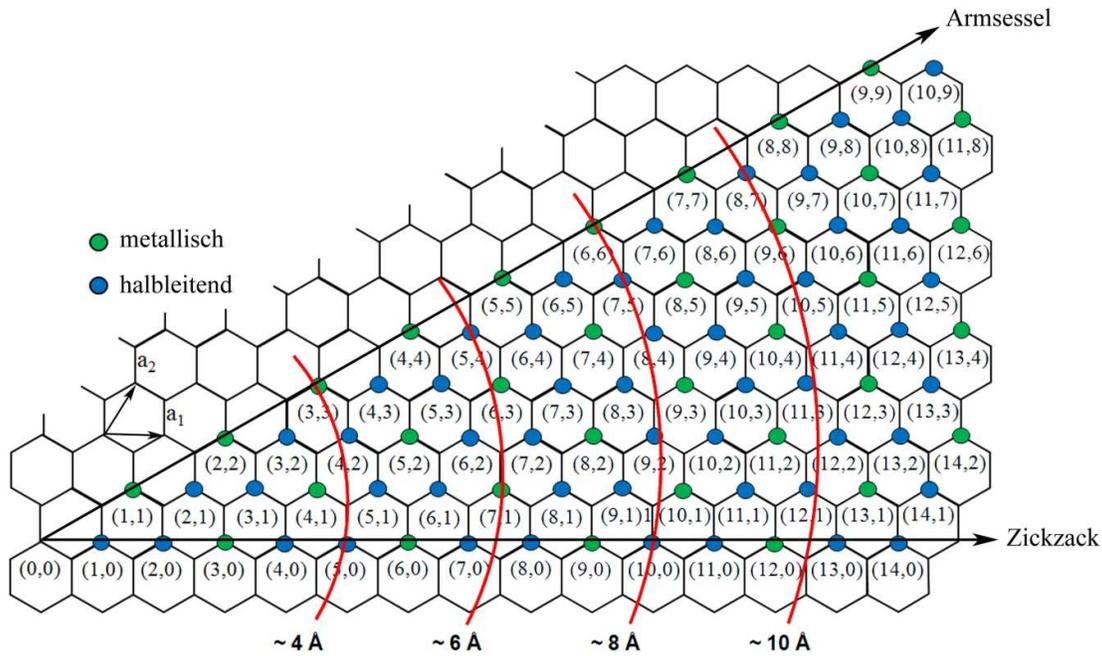


Abb. 2.6. Chiralitätskarte für einwandige Kohlenstoffnanoröhren. Die rote Linien dienen als Orientierungshilfe und schneiden Nanoröhren mit unterschiedlichen chiralen Indizes aber ungefähr gleichen Durchmessern. Grafik nach Referenz 41.

Nanoröhren können prinzipiell auf einer oder beiden Seiten durch halbe Fullerene, die sogenannten Endkappen abgeschlossen sein. Eine Seite ist, synthesebedingt, normalerweise jedoch mit dem Substrat bzw. Katalysator verbunden und hat daher keine Endkappe.

2.6.3. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON CNTS

Wie in Abschnitt 2.6.2 erwähnt, weisen Kohlenstoffnanoröhren Durchmesser im Nanometerbereich auf.[42] Berichtete Durchmesserverteilungen von Proben liegen normalerweise um die 1 - 1,5 nm. Die kleinste in der Literatur berichtete, einwandige Nanoröhre ist 4,3 Å dick.[43] Mehrwandige Nanoröhren sind dagegen bedeutend dicker. Sie haben oft mehr als 10 Lagen und ihre Durchmesser können in Extremfällen auch 100 nm überschreiten. Im Gegensatz zu den kleinen Durchmessern, können CNTs von einigen Mikrometern bis zu mehreren Millimetern in die Länge wachsen. Die längste gemessene einwandige Nanoröhre wird als 18,5 cm lang berichtet.[44] Durch diese große Anisotropie

bezüglich Durchmesser und Länge kann das Aspektverhältnis 10 000 überschreiten (zum Vergleich: ein menschliches Haar von 70 μm Durchmesser muss eine Länge von 70 cm haben, um dieses Aspektverhältnis zu erreichen). Dies ist einer der Gründe, warum Kohlenstoffnanoröhren als Füllmaterial für Kompositmaterialien so interessant sind.

Experimentelle Daten für mechanische Eigenschaften, die elektrische sowie thermische Leitfähigkeit sind im Folgenden in tabellarischer Form aufgelistet. Zur einfacheren Einordnung der angegebenen Werte sind Vergleichswerte von bekannten Werkstoffen angegeben (Tabelle 2.3, 2.4 und 2.5)

Tabelle 2.3. Mechanische und strukturelle Eigenschaften von verschiedenen Typen von Kohlenstoffnanoröhren sowie einiger bekannter Materialien zum Vergleich.[42, 45, 46]

	SWCNT	MWCNT	Kohlefaser	Stahl	Kevlar
Young's Modul [GPa]	> 1000	200 - 950	150 - 950	190 - 210	130
Zugfestigkeit [GPa]		63	4 - 7	0,5 - 2	3 - 4
Dichte [g/cm^3]	1,3 - 1,5	1,8 - 2	1,7 - 2,2	7,75 - 8,1	1,44
Durchmesser [nm]	ca. 1	ca. 20	60 - 100		> 5000

Tabelle 2.4. Elektrische Leitfähigkeit für verschiedenen Typen von Kohlenstoffnanoröhren sowie einiger bekannter Materialien zum Vergleich.[42]

	einzelne oder gebündelte CNTs	CNT Filme oder Fasern	Silber	Kupfer
el. Leitfähigkeit [S/m]	10^6	$10^4 - 10^5$	$59,6 \times 10^6$	$63,01 \times 10^6$

Tabelle 2.5. Thermische Leitfähigkeit für verschiedenen Typen von Kohlenstoffnanoröhren sowie einiger bekannter Materialien zum Vergleich.[47]

	SWCNT	MWCNT	Diamant	Silber	Kupfer
therm. Leitfähigkeit [W/mK]	ca. 3500	> 3000	> 2000	429	401

2.6.4. POTENTIELLE ANWENDUNGEN VON KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Die Attraktivität von Kohlenstoffnanoröhren, insbesondere von einwandigen CNTs, für diverse Anwendungen begründet sich einerseits in ihrer Struktur und ihrem hohen Aspektverhältnis und andererseits in ihren hervorragenden mechanischen und physikalischen Eigenschaften.[48] Außerdem haben sie eine sehr hohe chemische Stabilität. Besonders SWCNTs haben als Bauteile für integrierte Schaltkreise oder auch Feld-Effekt-Transistoren ein großes Potential in der Elektronik. Weiterhin sind SWCNTs interessant für Feld-Emission nutzende Anwendungen wie zum Beispiel Displays. Erste Prototypen wurden hier bereits erfolgreich getestet. Die elektrischen, wie auch elektrochemischen Eigenschaften können außerdem in Form von Sensoren im Mikromaßstab ausgenutzt werden. Die wohl fortgeschrittenste Anwendung von CNTs ist ihre Nutzung als strukturverstärkende Additive in Lithium-Ionen-Batterien oder als Füllmaterial von Kompositen, insbesondere Polymer-CNT-Kompositen. In CNT-Kompositen kann eine Vielzahl der Eigenschaften von CNTs gleichzeitig genutzt werden. Auch wenn noch nicht alle Probleme, wie CNT-Dispersion oder die Interaktion mit dem Matrixmaterial, zur vollständigen Zufriedenheit gelöst sind, wurden teilweise erstaunliche Erfolge bei den Eigenschaften dieser Materialien erzielt.[46] Produkte welche CNTs auf diese letztgenannte Weise nutzen sind bereits kommerziell erhältlich.[38, 40] Eine weitere kommerziell erhältliche Anwendung besteht in Form von Nanoröhren-basierten Sonden, beispielsweise für Rastersonden-Mikroskope.[39]

2.7. Fullerene

2.7.1. GESCHICHTE

Im Gegensatz zu Kohlenstoffnanoröhren, deren Entdeckungsgeschichte auf experimentellen Arbeiten beruht, gab es für Fullerene, sowohl experimentelle Hinweise als auch theoretische Überlegungen. Bereits 1969 erklärte R. W. Henson ungewöhnliche Röntgenbeugungsdaten, welche er von Kohlefasern erhalten hatte, mit der Struktur des C_{60} -Fullerens und fertigte ein Papiermodell davon an.[49] Die Ergebnisse wurden jedoch aufgrund der schwachen Beweislage nie publiziert. Ein Jahr später veröffentlichte der Japaner Eiji Osawa eine theoretische Arbeit, in der er die C_{60} -Struktur als mögliche neue Kohlenstoffmodifikation vorstellte. Der Aufsatz wurde in einer japanischsprachigen Zeitschrift veröffentlicht und bekam daher nicht die ihm gebührende Aufmerksamkeit.[50] 1985 berichteten schließlich Kroto, Curl, Heath, O'Brien und Smalley ihre Arbeit zur Synthese von C_{60} durch Laserablation, welche einige Jahre später mit einem Nobelpreis belohnt wurde.[2] Die Synthese und der massenspektrometrische Nachweis endohedraler Lanthan-Fullerene wurde noch im selben Jahr durchgeführt.[51] Ein Jahr vorher veröffentlichte eine andere Arbeitsgruppe eine Arbeit über Kohlenstoffcluster. Die Autoren zogen aus den massenspektrometrischen Daten jedoch die falschen Schlüsse, indem sie diese als Signale der Carbyne deuteten.[52] Fünf Jahre später demonstrierten Taylor et al. die Isolierung reiner Proben von C_{60} und C_{70} durch

chromatographische Methoden.[53] Zur gleichen Zeit entwickelten Krätschmer und Huffman ihre Synthesemethode, welche makroskopische Fullerenmengen für weitergehende Forschung verfügbar machte.[54] Als Alternative wurde die Radiofrequenzofentechnik zur Fullerenproduktion kurz darauf von Jansen und Peters entwickelt.[11] Ein ähnlicher großer Forschungsaufwand wie für Kohlenstoffnanoröhren wird seither zu der Erforschung von Fullerenen betrieben. Das größte Potential dieser Moleküle mag zurzeit in der Anwendung als Elektronenakzeptor-Materialien in organischen Solarzellen liegen.[55] Anders als bei den Nanoröhren sind außer einigen Kosmetikprodukten noch keine kommerziellen Anwendungen auf dem Markt.

2.7.2. DIE STRUKTUR VON FULLERENEN

Buckminster Fullerene, auch Buckybälle genannt, sind die quasi-nulldimensionale Modifikation des Kohlenstoffs. Es handelt sich hierbei, analog den Nanoröhren, um eine ganze Familie von Kohlenstoffstrukturen. Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome bilden hohle, geschlossene, konvexe Käfige unterschiedlicher Größe. Konventionelle Fullerene sind ausschließlich aus Fünf- und Sechsecken aufgebaut, während unkonventionelle Fullerene auch andere Polygone, z.B. Vierecke oder Siebenecke, beinhalten können. Das Verhältnis von Flächen (f von englisch „face“), Kanten (e von englisch „edge“) und Ecken (v von englisch „vertex“) kann mit dem Eulerschen Polyedersatz [56] beschrieben werden (Gleichung 5):

$$v + f = e + 2 \quad (5)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung und einiger einfacher Überlegungen kann weiterhin auf die Anzahl von Fünf- und Sechsecken für jedes beliebige Fulleren geschlossen werden. So kann die Summenformel für ein Fulleren mit n Kohlenstoffatomen als C_n geschrieben werden, d.h. $v = n$ und $e = 3n/2$. Unter Verwendung des Eulerschen Polyedersatzes erhält man für die Anzahl der Flächen also $f = n/2 + 2$. Man kann nun die Anzahl der Ecken und Flächen durch die Anzahl der Fünfecke (p von Pentagon) und Sechsecke (h von Hexagon) ausdrücken (Gleichung 6 und 7):

$$n = \frac{(5p + 6h)}{3} \quad (6)$$

$$f = p + h \quad (7)$$

Daraus folgt erstens, dass jedes konventionelle Fulleren 12 Fünfecke und $n/2 - 10$ Sechsecke aufweist. Die zwölf Fünfecke sorgen für die Krümmung, um den Fullerenkäfig zu schließen. Ein ausschließlich aus Sechsecken aufgebautes Netzwerk ist, wie in Graphen, planar. Unter diesen Gesichtspunkten kann nun die Anzahl aller möglichen Fullerenisomere berechnet werden. Eine entsprechende Übersicht ist in Tabelle 2.6 aufgeführt. Das kleinste konventionelle Fulleren besteht also aus 20 Kohlenstoffatomen und genau 12 Fünfecken. Da die Zahl an Fünfecken auf 12 fixiert ist, kann ein Fullerenkäfig nur durch den „Einbau“ eines oder mehrerer Sechsecke vergrößert werden. Solch ein „Einbau“ eines Sechsecks kann durch

Addition einer C_2 Einheit erfolgen. Somit ergibt sich die allgemeine Summenformel für konventionellen Fullere mit C_{2n} , $n \geq 10$ [11].

Tabelle 2.6. Anzahl der Isomere verschiedener Fullere von C_{20} bis C_{100} . Die linke Spalte zählt Enantiomerenpaare einfach, während die rechte Spalte jedes Enantiomer als ein eigenes Isomer zählt.[56]

n	Isomere		n	Isomere	
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	39718	(79023)
44	89	(162)	84	51592	(102684)
46	116	(209)	86	63761	(126973)
48	199	(374)	88	81738	(162793)
50	271	(507)	90	99918	(199128)
52	437	(835)	92	126409	(252082)
54	580	(1113)	94	153493	(306061)
56	924	(1778)	96	191839	(382627)
58	1205	(2344)	98	231017	(461020)
60	1812	(3532)	100	285913	(570602)

2.7.3. STABILITÄT VON FULLERENEN

Fullerene haben durch ihre Topologie eine mehr oder minder stark gekrümmte Oberfläche. Die Kohlenstoffatome liegen in pyramidalisierter Form vor, d.h. ihre Anordnung im Molekül weicht von der planaren Anordnung sp^2 -hybridisierter C-Atome ab. Diese Abweichung wird durch den π -Orbital-Achsen-Vektor-Winkel θ_p (auch „POAV Winkel“ genannt, von englisch „ π Orbital axis vector angle“) quantifiziert. θ_p ist definiert als $\theta_{\pi\sigma} - 90^\circ$ und beträgt dementsprechend 0° für eine planare Geometrie wie in Graphen. Im Falle von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff, wie im Methanmolekül, hat θ_p einen Wert von $19,45^\circ$. In C_{60} , das heißt trivalenten Kohlenstoffatomen welche Teil von zwei Sechsecken und einem Fünfeck sind, ist θ_p gleich $11,6^\circ$ (alle Kohlenstoffatome sind gleichwertig). Die Kohlenstoffatome werden daher häufig auch als sp^2 - mit sp^3 -Charakter bezeichnet, um der Pyramidalisierung Rechnung zu tragen. Aufgrund dieser starken Abweichung von der idealen sp^2 -Struktur ist C_{60} eigentlich thermodynamisch instabil und nur kinetisch stabilisiert. Die relative Stabilität von Fullerenen untereinander kann sowohl durch geometrische als auch elektronische Faktoren erklärt werden.

Betrachtet man den POAV-Winkel für Kohlenstoffatome welche Teil von einem Sechseck und zwei Fünfecken sind, so findet man eine stärkere Pyramidalisierung von ca. 16° . Fullerene, die solche Kohlenstoffatome enthalten, also aufeinandertreffende Fünfecke beinhalten, sind sehr instabil und können experimentell bisher nur als stabilisierte Derivate erhalten werden. Nur Fullerene, welche ausschließlich durch Sechsecke isolierte Fünfecke aufweisen, sind stabil. Diese Tatsache wird „isolated pentagon rule“ oder kurz IPR genannt und die ihr gehorchenden Fullerene dementsprechend IPR-Fullerene. Alle anderen Fullerene werden als non-IPR-Fullerene bezeichnet. Betrachtet man ausschließlich IPR-Fullerene reduziert sich die Anzahl an möglichen Isomeren erheblich (Tabelle 2.7). Das kleinste Fulleren, das die IPR erfüllt ist C_{60} . Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Stabilität von Fullerenen abnimmt, je mehr verbundene Fünfecke sie enthalten. Dies wird mit der „pentagon adjacency penalty rule“ (PAPR) ausgedrückt.

Die elektronischen Kriterien der Stabilität von Fullerenen besagen erstens, dass eine gleichmäßige Ladungsverteilung von Vorteil ist. Dies betrifft nur endohedrale Fullerene, da diese durch Ladungstransfer von endohedralen Atomen eine negative Ladung erhalten können. Zweitens steigt die Stabilität eines Fulleren mit steigender Aromatizität. Und drittens begünstigt eine große HOMO-LUMO Lücke, d.h. eine bessere kinetische Stabilität, die Stabilität eines Fulleren.

Die geometrischen Kriterien (IPR und PAPR) können also anhand der Konnektivität eines Fulleren nachvollzogen werden, die elektronischen Kriterien müssen mittels aufwendiger quantenchemischer Rechnungen ausgewertet werden.

Eine detailliertere Erläuterung der Stabilitätskriterien von Fullerenen kann in Referenz 57 gefunden werden.

Tabelle 2.7. Anzahl der IPR-Isomere verschiedener Fullerene von C_{60} und C_{70} bis C_{138} . Die linke Spalte zählt Enantiomerenpaare einfach, während die rechte Spalte jedes Enantiomer als ein eigenes Isomer zählt.[56]

n	Isomere		n	Isomere	
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	10771	(21326)
86	19	(33)	122	13977	(22763)
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)

2.7.4. DIE VERSCHIEDENEN FULLERENKLASSEN

Neben reinen Kohlenstofffullerenen, welche auch als leere Fullerene bezeichnet werden, unterscheidet man noch drei weitere Gruppen (Abb. 2.7). Endohedrale Fullerene bezeichnen Kohlenstoffkäfige, in deren Inneren weitere Atome eingeschlossen sind. Erstmals synthetisiert wurden solche Verbindungen bereits im Jahr der Entdeckung der Fullerene, 1985.[51] Je nach Art dieser endohedralen Elemente unterscheidet man zur Zeit folgende weitere Untergruppen[58, 59, 60] (E steht für ein endohedrales Nichtmetallatom, M für ein endohedrales Metallatom):

- Endohedrale Nichtmetallfullerene der Form $E_m@C_{2n}$, $m = 1, 2$
- Endohedrale Metallfullerene der Form $M_m@C_{2n}$, mit $m = 1-4$

- Endohedrale Metallnitridfullerene der Form $M_3N@C_{2n}$, wobei sowohl homogene als auch gemischt metallische Typen bekannt sind
- Endohedrale Metallcarbidfullerene der Form $M_mC_2@C_{2n}$, mit $m = 2, 3$
- Endohedrale Metalloxidfullerene der Form $M_mO_l@C_{2n}$, mit $m = 2, 4$ und $l = 2, 3$
- Endohedrale Metallsulfidfullerene der Form $M_2S@C_{2n}$

Die endohedralen Elemente weisen keine kovalenten Bindungen mit dem sie umgebenden Käfig auf. Während endohedrale Metallfullerene und Metallclusterfullerene durch Ko-Verdampfung von Kohlenstoff und den entsprechenden Heteroelementen zugänglich sind, müssen Nichtmetallfullerene durch andere Methoden synthetisiert werden. Stickstoff und Edelgase können durch Erhitzen von C_{60} und C_{70} in der entsprechenden Atmosphäre bei erhöhter Temperatur und Druck (für Einschluss von Edelgasen) gewonnen werden. Wasserstoff konnte durch chemisches Öffnen und Schließen des C_{60} -Käfigs eingeschlossen werden.[61]

Die Fremdatome oder Fremdgruppen sind bei exohedralen Fullerenen (Fullerenderivaten), im Gegensatz zu endohedralen Fullerenen, kovalent an die Außenseite des Käfigs gebunden. Für exohedrale Fullerene gibt es keine vergleichbare Unterklassifizierung wie für endohedrale Fullerene, da durch organische Synthesemethoden prinzipiell jedes organische Molekül mit einem Fulleren verbunden werden kann. Betrachtet man nur exohedrale Fullerene mit einem oder mehreren direkt addierten Fremdatomen, kann eine Unterklassifizierung bezüglich der addierten Elemente vorgenommen werden. Bekannt sind bisher[60, 62]:

- Hydrogenfullerene
- Fluorfullerene
- Chlorfullerene
- Bromfullerene

In diesem Fall können die exohedralen Fullerene entweder durch *ex-situ* (nach der Fulleren synthese) oder *in-situ* (während der Fulleren synthese) Derivatisierung erhalten werden.[60, 62, 63] Fullerene mit addierten größeren, komplexeren Gruppen wurden bisher meistens durch *ex-situ* Derivatisierung synthetisiert. Zur Zeit sind vier Beispiele für *in-situ* derivatisierte Fullerene mit komplexeren Seitengruppen bekannt.[64-66] Eine davon wurde im Rahmen dieser Arbeit entdeckt (siehe Abschnitt 7.2).

Die vierte Untergruppe sind Heterofullerene welche Fremdatome im Käfiggerüst selbst aufweisen. Dies ist die kleinste Untergruppe der Fullerene und, soweit dem Autor bekannt, gibt es bisher nur Beispiele von Phosphorheterofullerenen der Zusammensetzung $C_{2n-x}P_x$ ($x = 1, 2$) und Stickstoffheterofullerenen $C_{57}N_3$ und $M_2@C_{79}N$ ($M = Y, Tb$).[14, 67, 68]

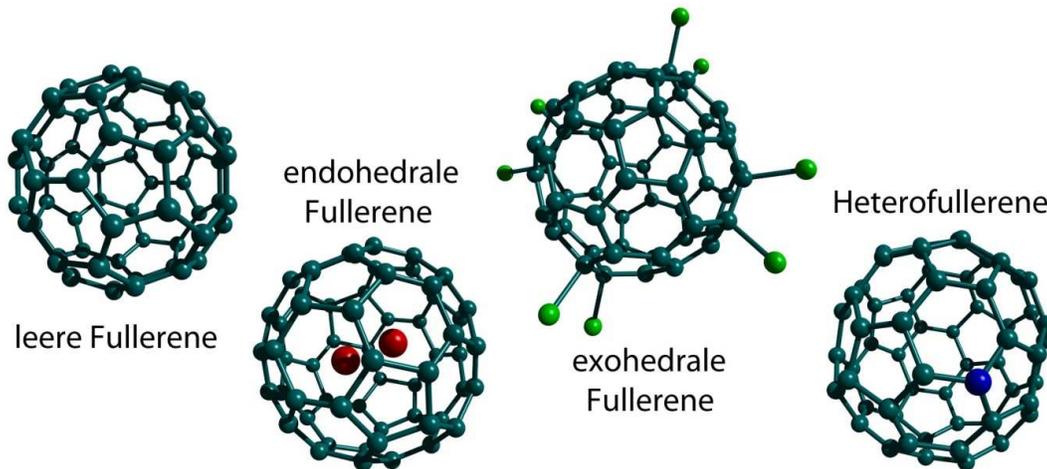


Abb. 2.7. Verschiedene Fullerenen-Typen.

2.7.5. POTENTIELLE ANWENDUNGEN VON FULLERENEN

Während der Schwerpunkt der Forschungs in den ersten Jahren nach Entdeckung der Fullerene auf ihrer Synthese, Trennung, Charakterisierung und Derivatisierung lag, kristallisieren sich zunehmend attraktive Anwendungsbereiche für Fullerene heraus.[61] Eines der vielversprechendsten stellen organische Solarzellen dar. C_{60} -Derivate sind diesbezüglich mittlerweile ein Standardmaterial in der Forschung.[69-70] Für diese Anwendung wird die gute Elektronenakzeptoreigenschaft von C_{60} ausgenutzt, die langlebige ladungsseparierte Zustände ermöglicht, welche zur effektiven Ladungstrennung in der Solarzelle benötigt werden. Kürzlich wurde berichtet, dass auch endohedrale Fullerene für diese Aufgabe bestens geeignet scheinen.[71] Fullerene sind ebenfalls für bio-medizinische Anwendungen interessant. So gibt es Untersuchungen Fullerene als Drug-Delivery-Systeme zu nutzen. Weiterhin sind sie als sogenannte Radikalschwämme geeignet.[61] Für einige Kosmetikprodukte wird mit Fullerenen als Bestandteil geworben.[72]

2.8. Analogien zwischen Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren

Im direkten Vergleich kann man Nanoröhren als „langgezogene“ Fullerene betrachten. Zwei halbe Fullerene, die Endkappen der Nanoröhren, werden durch die eigentliche Röhre, eine aufgerollte Graphenschicht verbunden. Demzufolge könnte man annehmen, dass es eine einheitliche Klassifizierung sowie eine einheitliche Bezeichnung der einzelnen Unterarten von Nanoröhren und Fullerenen gäbe. Dies ist nicht der Fall. Während Fullerene nach Anzahl der Kohlenstoffatome eingeteilt werden, da verschieden große Kohlenstoffkäfige analytisch unterschieden werden können, ist dies für Nanoröhren nicht möglich. Zwei Nanoröhren gleicher Chiralität, aber einer kleinen Differenz der Anzahl von Kohlenstoffatomen (beispielsweise 10), können, zumindest zurzeit, mit einem sinnvollen zeitlichen Aufwand

nicht voneinander unterschieden werden. Etwas weniger ersichtlich ist, dass im Gegensatz zu endohedralen Fullerenen Nanoröhren als „metallgefüllt“ bezeichnet werden. Umgekehrt findet man nirgendwo die Bezeichnungen einwandige oder mehrwandige Fullerene. Während die Bezeichnung Fullerene einwandige Kohlenstoffkäfigmoleküle bezeichnet, werden mehrwandige Kohlenstoffkäfigmoleküle als Kohlenstoffzwiebeln (Carbon Onions) bezeichnet und nicht als zur Familie der Fullerene angehörig angesehen. Bezeichnungen und Klassifizierungen außer Acht gelassen findet man prinzipiell zu jeder „Fulleren-Struktur“ eine entsprechende Nanoröhren-Struktur und umgekehrt, auch wenn ihre Bezeichnungen diese Analogie manchmal nicht widerspiegeln.

2.9. Synthesemethoden von Kohlenstoffnanostrukturen

Fullerene und MWCNTs können alleine durch Verdampfung von Kohlenstoff und anschließende Kondensation produziert werden. Durch Ko-Verdampfung bestimmter Metalle (z.B. Gruppe III und Lanthanide) können endohedrale Fullerene und durch Zugabe von reaktiven Gasen (z.B. H_2 oder Cl_2) exohedrale Fullerene erhalten werden (siehe Abschnitt 2.7.4). Für die Synthese von SWCNTs werden Katalysatoren in Form von Nanopartikeln benötigt. Üblicherweise werden reine Übergangsmetalle (Eisen, Nickel, Kobalt) oder Mischungen davon (Ni/Y, Co/Mo, Fe/Ru) als hierzu verwendet. Als Kohlenstoffquelle dient gewöhnlich entweder Graphit (Lichtbogen- und Laserablationsverfahren) oder ein kohlenstoffhaltiges Gas (CVD-Verfahren), wie z.B. CO, EtOH oder Acetylen.

2.9.1. KRÄTSCHMER-HUFFMAN-VERFAHREN

Diese Methode basiert auf dem elektrischen Erhitzen zweier Graphitelektroden.[54] Eine Elektrode weist ein angespitztes Ende auf, welches das flache Ende der Gegenelektrode berührt. Durch einen elektrischen Stromfluss durch die beiden Elektroden werden diese bis zum Verdampfen erhitzt. Der Prozess findet in einer inerten Atmosphäre, üblicherweise Helium, statt. Mit dieser Methode wurden die ersten makroskopischen Fullerenmengen erzeugt.

2.9.2. LICHTBOGENVERFAHREN

Dieses Verfahren ist die Weiterentwicklung des Krätschmer-Huffman-Verfahrens.[73] Zwischen zwei Elektroden wird durch Anlegen einer hohen Spannung ein Lichtbogen erzeugt. Die Anode besteht aus Graphit (zumeist ein Graphitstab), dient als Kohlenstoffquelle und wird während der Synthese verdampft. Um einwandige Kohlenstoffnanoröhren zu erzeugen wird die Anode entweder mit den Katalysator-Elementen dotiert oder mit einem Pulvergemisch in einer Bohrung beladen. Analog können

endohedrale Fullerene erzeugt werden, indem die Heteroelemente durch Dotierung oder Pulvergemisch der Anode beigefügt werden. Zur Erzeugung von exohedralen Fullerenen wird der Inertgasatmosphäre (z.B. Helium) ein reaktives Gas beigemischt.[57, 74] Das Lichtbogenverfahren ist ein Hochtemperaturverfahren, welches mitunter bei Temperaturen von 4000-5000 K arbeitet.[75] Ein Nachteil ist, dass ein hohes Maß ultravioletter Strahlung durch den Lichtbogen erzeugt wird. Durch die UV-Strahlung werden die Fullerene angeregt und sehr reaktiv, was letztendlich zu einer Verschlechterung der Ausbeuten führt.[76]

2.9.3. LASERABLATIONSVERFAHREN

Das Laserablationsverfahren zur Kohlenstoffnanosynthese ist so alt wie die Fullerene.[2] Kohlenstoff wird durch starke Laserbestrahlung unter Inertgas-Atmosphäre (normalerweise Helium) verdampft. Um die Syntheseausbeuten zu steigern wird der Ablationsprozess in einem Ofen bei ca. 1000 °C durchgeführt und das Syntheseprodukt in einer Kühlfalle gesammelt. Zur Synthese von endohedralen Fullerenen wird das Target mit den Heteroelementen dotiert oder in einer Bohrung beladen. Einwandige Nanoröhren wurden mit dieser Methode erst einige Jahre später erzeugt, 1996.[77] Der Katalysator wird dabei entsprechend als Dotierung oder als Pulvergemisch in einer Bohrung in die Kohlenstoffquelle eingebracht. Durch die Verwendung von aufwendiger Laserausrüstung ist das Verfahren im Vergleich zu anderen Alternativen relativ teurer.

2.9.4. CHEMISCHE GASPHESENABSCHEIDUNG

Dieses Verfahren basiert auf der Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Gasen an katalytisch aktiven Nanopartikeln. Letztere werden entweder in situ hergestellt oder in einem vorangehenden Prozessschritt synthetisiert. Die chemische Gasphasenabscheidung erlaubt im letzteren Fall eine bessere Kontrolle der Eigenschaften der Katalysatorpartikel (z.B. Durchmesser), der Wachstumstemperatur und der Kohlenstoffrate und demzufolge des Syntheseprodukts. Außerdem können strukturierte Substrate verwendet und dadurch CNTs an definierten Stellen lokal synthetisiert werden. Für die CVD-Synthesen von Kohlenstoffnanoröhren können eine Vielzahl an kohlenstoffhaltigen Gasen sowie eine Vielzahl unterschiedlicher Katalysatorsysteme verwendet werden.[78]

2.9.5. ALTERNATIVE SYNTHESEMETHODEN

Abgesehen von den erwähnten Synthesemethoden von Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren finden sich in der Literatur viele Varianten, deren Aufzählung den Rahmen dieser Arbeit sprengt. Es sei hierzu auf einen entsprechenden Review Artikel verwiesen.[82] Einige Beispiele sollen aber erwähnt werden. Die Erzeugung von Fullerenen durch Solargeneratoren stellt beispielsweise eine Methode dar, welche das Problem der UV-Strahlung beim Lichtbogenverfahren umgeht.[76] Auch einwandige Nanoröhren können

durch Solarenergie direkt erzeugt werden.[83] Ein weiterer Ansatz ist die Synthese von Fullerenen durch Verbrennung von Gasgemischen, z. B. Benzol-Sauerstoff-Argon.[84, 85] In den erzeugten Rußen wurden Ausbeuten an Fullerenen von bis zu 9 % nachgewiesen. Diese Methode kann kontinuierlich im industriellen Maßstab durchgeführt werden.

2.9.6. DAS PROBLEM DER STANDARD-SYNTHESEMETHODEN

Die zuvor dargestellten Synthesemethoden, Krätschmer-Huffman-, Lichtbogen- und Laserablationsverfahren, benötigen sehr hohe Temperaturen von teilweise über 2000 °C. Auch CVD-Verfahren verwenden häufig hohe Temperaturen von über 600 °C. In allen Fällen basiert die Synthese auf spontaner Bildung der entsprechenden Nanostrukturen, was zu einer sehr schlechten Selektivität führt. Daher erlaubt keine dieser Methoden bisher die selektive Synthese eines einzigen Fullerenisomers oder chiralitätsreiner SWCNTs. Im Falle von Fullerenen entsteht immer ein schwer aufzutrennendes Gemisch mit hauptsächlich C₆₀ und C₇₀. Im Falle von Nanoröhren kann der Durchmesser der produzierten SWCNTs durch die Wahl des Katalysatordurchmessers beeinflusst werden. Auch die Anzahl der Nanoröhrenwände kann auf eine solche Art und Weise teilweise kontrolliert werden.[79] Dennoch entsteht immer ein Gemisch aus verschiedenen Chiralitäten, d.h. aus metallischen als auch aus halbleitenden CNTs.

2.9.7. DIREKTSYNTHESE VON FULLERENEN

Ein Ansatz zur Lösung des Selektivitätsproblems stellt die Direktsynthese von Fullerenen dar. Diese Methode basiert auf der Synthese von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (polycyclic aromatic hydrocarbons - PAHs) welche bereits die für das Endprodukt benötigte Konnektivität aufweisen. Diese PAHs können dann in einem finalen Schritt zum gewünschten Fulleren aufgerollt werden. Die prinzipielle Machbarkeit dieser Methode wurde 2002 von Scott et al. am Beispiel von C₆₀ demonstriert.[3] Während bei diesem ersten Versuch Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP) zur Cyclokondensation der Vorläufermoleküle eingesetzt wurde, zeigten einige Jahre später Otero et al. und Rim et al., dass dieser letzte Schritt direkt auf Metalloberflächen erfolgen kann.[67, 80] Die sehr hohe Selektivität dieses Prozesses sowie die selektive Synthese von höheren Fullerenen mit der Methode wurde kurz darauf von Amsharov et al. gezeigt.[81]

ALLGEMEINER TEIL

Im folgenden Teil werden sowohl die präparativen und analytischen Methoden als auch Softwareprogramme aufgeführt, welche zur Anfertigung dieser Arbeit verwendet wurden.

Das Radiofrequenzofenverfahren wird etwas näher erläutert, da es erstmals in der Abteilung Jansen zur Fullersynthese verwendet wurde und, soweit dem Autor bekannt, auch nur in dieser Gruppe zur Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen verwendet wird.

Auf analytischer Seite wird die Raman-Spektroskopie von Kohlenstoffnanoröhren etwas eingehender erläutert als andere Methoden, da sie eine wichtige Analysemethode für Kohlenstoffnanoröhren darstellt.

3. Experimentelle Methoden und Apparaturen

3.1. Das Radiofrequenzofenverfahren

Das Radiofrequenzofenverfahren (RF-Verfahren) wurde erstmals Anfang der neunziger Jahre von Peters und Jansen zur Darstellung von Fullerenen verwendet [11] und in den folgenden Jahren kontinuierlich weiterentwickelt.[86, 87, 88] Es weist im Vergleich zu anderen Hochtemperaturmethoden zur Fullendarstellung mildere Reaktionsbedingungen auf. Neben leeren Fullerenen wurden mit diesem Verfahren auch Heterofullerene und endohedrale Fullerene synthetisiert.[12-14] Besonders endohedrale Barium-Fullerene können im Vergleich zu anderen Methoden in besonders hohen Ausbeuten erhalten werden. Das Verfahren basiert auf der induktiven Erwärmung von Graphit durch elektromagnetische Induktion. Diese kann mathematisch mit Gleichung 8 beschrieben werden:

$$U_i = -\frac{d\Phi}{dt} = -L \frac{dI}{dt} \quad (8)$$

L = Selbstinduktionskoeffizient des Leiterkreises

Durch eine zeitliche Veränderung des Spulenstroms I (im Radiofrequenzofenverfahren werden Wechselströme mit Arbeitsfrequenzen von 480 bzw. 420 kHz verwendet) ein sich zeitlich veränderndes Magnetfeld Φ erzeugt (Abb. 3.1). Dieses induziert in einem leitfähigen Suszeptormaterial im Innern des Magnetfelds eine Spannung U_i und daraus resultierende Wirbelströme. Abhängig vom Widerstand R des Suszeptormaterials erzeugen diese Wirbelströme I nach dem Jouleschen Gesetz (Gleichung 9) eine kontinuierliche, mit der Zeit t ansteigende Wärmeenergie Q, welche für die Erwärmung verantwortlich ist:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (9)$$

Die Wärmeenergie wird also direkt im zu heizenden Körper erzeugt, wodurch keine Verluste durch Wärmeübertragung auftreten und die Leistungsübertragung im Gegensatz zu anderen

Heizmethoden erhöht wird. Außerdem erfolgt die Energieübertragung berührungslos, in diesem Fall durch die Quarzglaswand des Ofens, so dass der zu heizende Körper isoliert von der Energiequelle platziert werden kann. Er kann sich zum Beispiel in einer Flüssigkeit, in einer Inertatmosphäre oder im Vakuum befinden. Beim Radiofrequenzofenverfahren besteht zusätzlich der Vorteil, dass das Heizelement, der Graphithohlzylinder, gleichzeitig auch als Hauptkohlenstoffquelle dient, wodurch sich der Innere Aufbau des Ofens stark vereinfacht. Auf diese Weise ist es möglich, die Temperatur des Kohlenstoffs großflächig sehr genau zu kontrollieren, was sich mit den anderen Hochtemperaturmethoden, dem Lichtbogenverfahren und dem Laserablationsverfahren schwieriger gestaltet. Im Folgenden werden der experimentelle Aufbau sowie einzelne wichtige Komponenten detailliert erläutert.

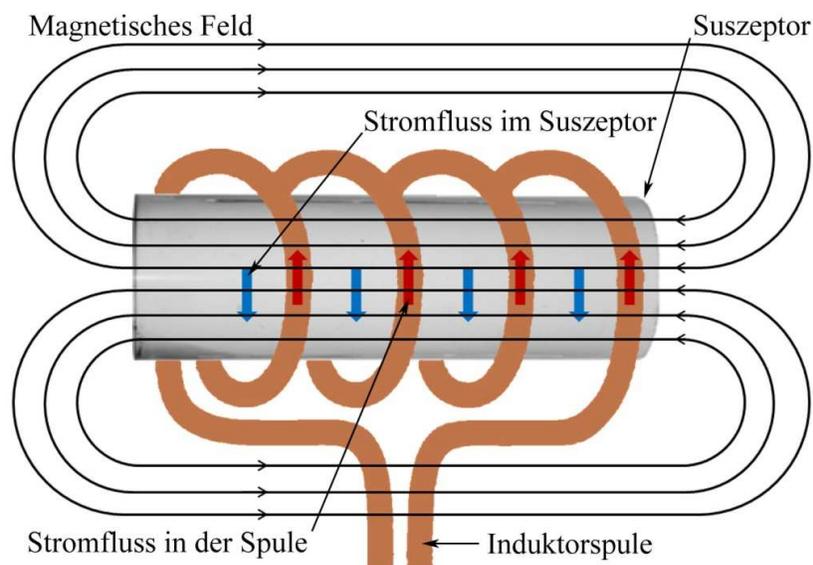


Abb. 3.1. Prinzip der induktiven Erwärmung.

3.1.1. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Zwei Radiofrequenzofenanlagen (RF) unterschiedlicher elektrischer Leistung wurden verwendet und erweitert, RF I und RF II. Beide Öfen basieren auf dem gleichen Prinzip und haben abgesehen von den angeschlossenen Hochfrequenzgeneratoren die gleichen grundlegenden Bestandteile:

- Radiofrequenzgenerator, Außenschwingkreis und Induktionsspule
- Optisches Pyrometer zur Temperaturerfassung des Graphitsuszeptors
- Schutzgasversorgung inklusive Strömungsmesser; für Synthesen wird Helium verwendet, während das billigere Argon während des Versuchsaufbaus verwendet wird
- Kühl- und Sicherheitssystem

- Pumpstand
- Membranregler zur Justierung des Drucks während der Synthesen
- Kühlfallen und Quarzglasanlage
- „heiße“ Reaktionszone

Diese Bestandteile wurden in den Referenzen 86, 87 und 88 ausführlich beschrieben. Daher erfolgt im Folgenden nur eine kurze jeweilige Erläuterung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Erweiterungen installiert:

- Injektionssystem mit Pumpe für flüssige Ko-Reagenzien
- Probenentnahmesystem
- Höhenverstellbarer Quarzglasprobenhalter für 5x5x0,5 mm Substrate und ein passendes Schleusensystem
- UV-Vis-NIR-Spektrometer

3.1.2. RADIOFREQUENZGENERATOREN UND INDUKTIONSSPULEN

Zur Heizung der Reaktionszone auf die zur Graphitverdampfung benötigte Temperatur von etwa 2500 °C wurden zwei Radiofrequenzgeneratoren der Firma Hüttinger (Freiburg) verwendet (Tabelle 3.1):

Tabelle 3.1. Kennwerte der Radiofrequenzgeneratoren.

RF-Generator	I (IG 30/400)	II (IG 60/200)
Max. Klemmleistung [kW]	36	72
Max. Leistung im Werkstück [kW]	30	60
Leistungsaufnahme im Leerlauf [kVA]	2	2
Leistungsaufnahme unter Vollast [kVA]	63	126
Netzfrequenz [Hz]	50	50
Arbeitsfrequenz [kHz]	480	420
Innenfeld-Rundinduktionsspule		
Windungszahl	8	9
Höhe [mm]	70	80
Innendurchmesser [mm]	75	75
Außendurchmesser [mm]	91	95
Querschnitt des Spulenvierkantrohres [mm]	8 x 5	10 x 6

3.1.3. PYROMETRISCHE TEMPERATURMESSUNG

Die Temperaturerfassung des Graphitsuszeptors erfolgt beim Radiofrequenzofenverfahren pyrometrisch, da andere Verfahren für die hohen Temperaturen in der Verdampfungszone ungeeignet sind. Die Methode beruht auf der berührungslosen Messung der Oberflächentemperatur eines heißen Körpers durch Detektion der abgegebenen Wärmestrahlung. Die Intensität und Wellenlänge des Emissionsmaximums sind temperaturabhängig und können mit dem Planckschen Strahlungsgesetz beschrieben werden (Abb. 3.2).

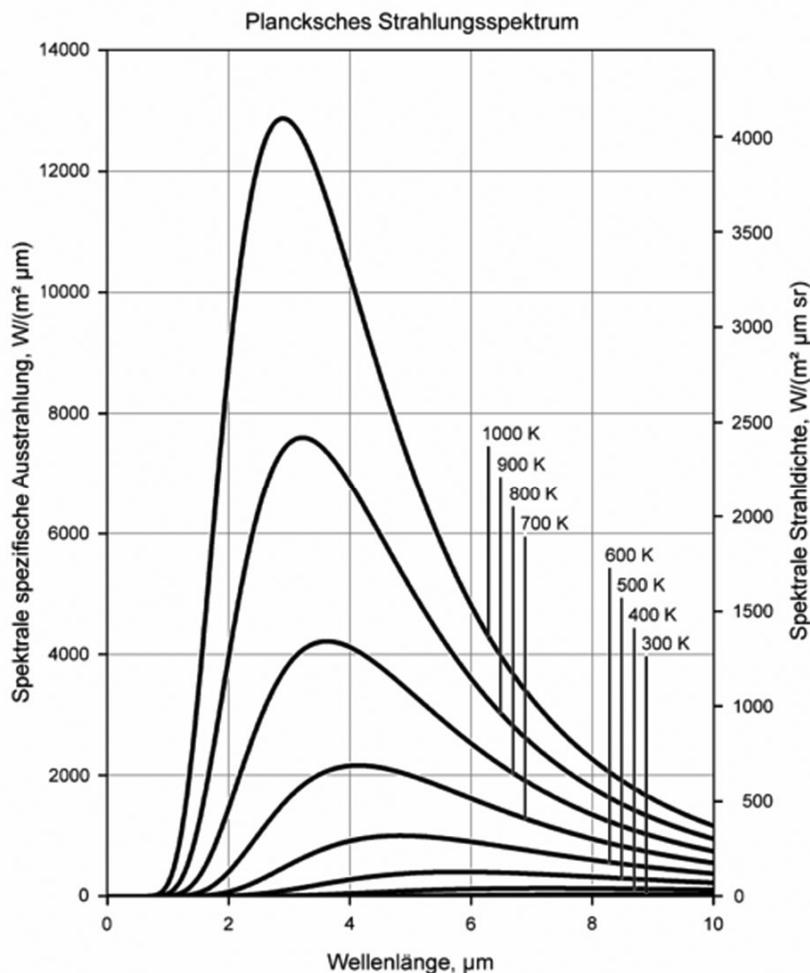


Abb. 3.2. Strahlungsspektren für verschiedene Temperaturen nach dem Planckschen Strahlungsgesetz. Darstellung aus Referenz 89 entnommen.

Die Temperatur in der heißen Reaktionszone wurde üblicherweise auf der Innenseite des Graphitglühkörpers gemessen. Verwendet wurde ein Infrarot-Strahlungsthermometer TMRS 485-2-d mit eingebauter Lichtstrahlzieleinrichtung (Dr. G. Maurer GmbH, Kohlberg). Es standen zwei Optiken mit 100 bzw. 160 mm Brennweite zur Verfügung.

3.1.4. REAKTIONSZONE

Der innere Teil des Radiofrequenzofens, in welchem die Kohlenstoffverdampfung bei einer Synthesetemperatur von etwa 2500 °C stattfindet, wird als Reaktionszone bezeichnet (Abb. 3.3). Sie wird von einem wassergekühltem Quarzrohr umschlossen, welches seinerseits von der Induktorspule umgeben ist. Die Ofenelemente in der heißen Zone sind einer besonders aggressiven Umgebung ausgesetzt und werden darum ausschließlich aus Graphit- oder Bornitridsorten gefertigt. Im Inneren des Quarzrohres befindet sich ein Support für den restlichen Aufbau aus gesintertem Bornitrid. Auf diesem sitzt eine Graphitscheibe (Rotor) mit geschlitztem Abstandhalter (Graphitkrone). Auf letzterem steht ein Graphithohlzylinder. Zwei Hitzeschilde sind konzentrisch um den Graphitzylinder angeordnet. Diese dienen einerseits als Schutz des Quarzglases, andererseits als Wärmeisolator für die Reaktionszone. Zur Darstellung endohedraaler Fullerene oder Kohlenstoffnanoröhren kann außerdem ein kleiner Graphitbehälter (Heteroelementhalter) innerhalb des Graphitzylinders platziert werden. Das gewünschte endohedrale Element bzw. Katalysatormaterial kann damit in die heiße Zone eingebracht und co-verdampft werden. Im Folgenden werden wichtige Bestandteile der heißen Zone erläutert.

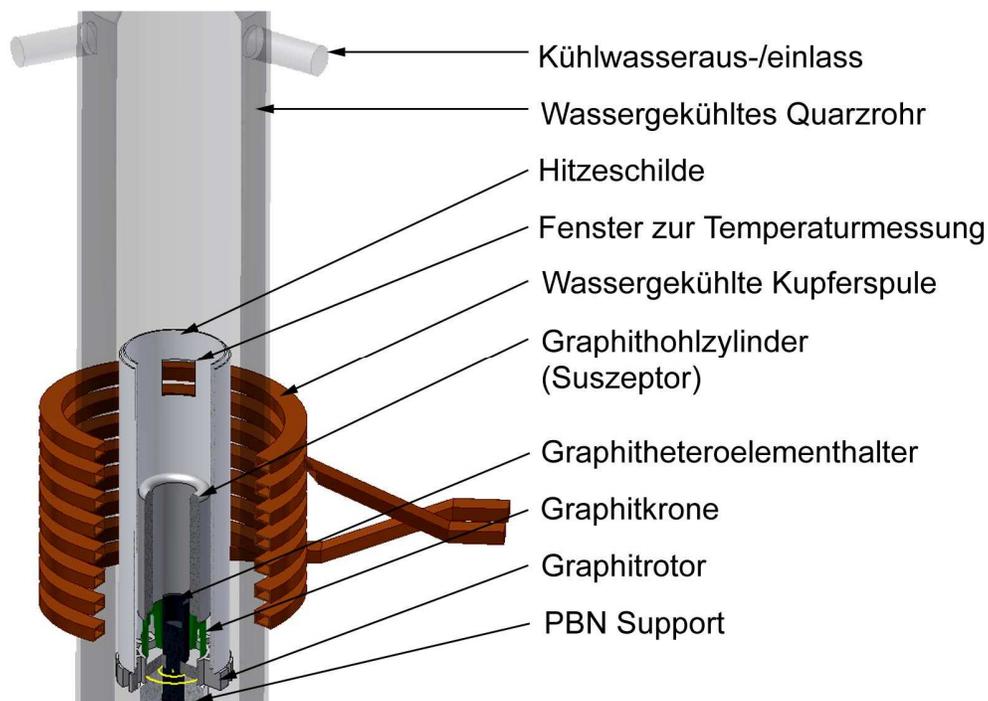


Abb. 3.3. Standardaufbau der Reaktionszone des Radiofrequenzofenverfahrens.

3.1.5. QUARZKÜHLER

Aufgrund hoher Heiz- und Abkühlraten über einen Temperaturbereich von mehr als 2000 °C benötigt das Wand- und Kühlermaterial der Reaktionszone abgesehen von einer hohen Temperaturbeständigkeit auch eine hohe Temperaturschockbeständigkeit. Außerdem sollte das Material transparent für Strahlung im IR-Bereich sein, um eine pyrometrische Temperaturmessung zu ermöglichen. Im RF-Verfahren werden daher Rohre aus Quarzglas eingesetzt (Abb. 3.4). Ungeachtet der sehr hohen Erweichungstemperatur von mehr als 1500 °C, sind diese im Bereich der heißen Reaktionszone doppelwandig ausgelegt und wassergekühlt.

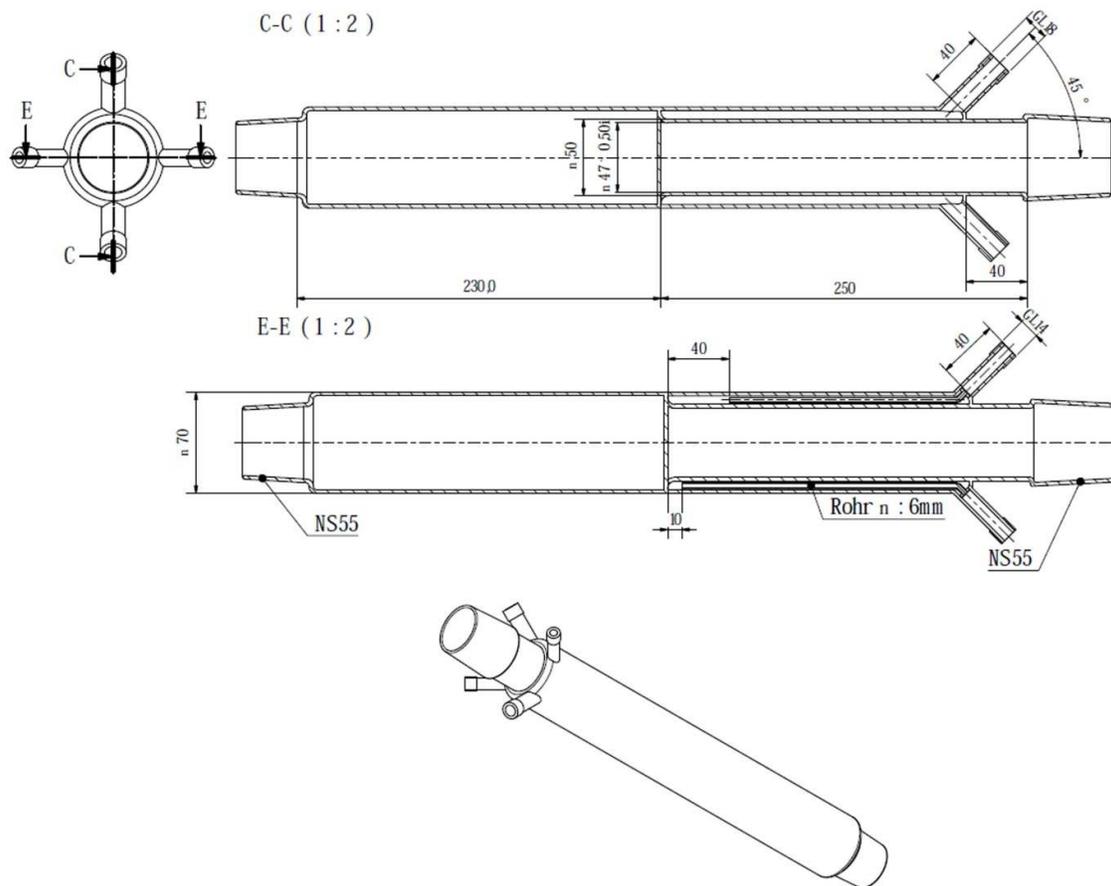


Abb. 3.4. Konstruktionszeichnung eines Standard-Quarzkühlers für das RF-Verfahren.

3.1.6. PUMPSTAND

Die Pumpstände der beiden Öfen bestehen jeweils aus einer Drehschiebervorpumpe (Edwards RV 5 mit 5 m³/h Saugvermögen) und einer Turbomolekularpumpe (Edwards Ext 255H mit 800 m³/h Saugvermögen), um vor Experimenten oberflächlich absorbiertes Wasser, Sauerstoff und andere Verunreinigungen aus dem Ofeninnenraum zu entfernen. Eine zweite Drehschieberpumpe wird verwendet, um den Unterdruck während den Synthesen zu gewährleisten.

3.1.7. KÜHL- UND SICHERHEITSSYSTEM

Durch die hohen Temperaturen von bis zu 2500 °C in der Verdampfungszone besteht die Reaktoraußenwand in diesem Bereich des Ofens aus einem doppelwandigen, wassergekühlten Quarzrohr. Das am oberen Ende dieses Quarzrohres anschließende Duranglasübergangsstück und das am unteren Ende sitzende Metallübergangsstück sind ebenfalls wassergekühlt. Der Hochfrequenzgenerator, der äußere Schwingkreis und der Induktor werden durch unabhängige Wasserkreisläufe gekühlt.

Zur weiteren Sicherheit werden die Rückläufe der Wasserkühlung durch Flügelraddurchflusswächter (Kobold, Hofheim) überwacht und sind mit Magnetsperrventilen im Zulauf und mit den Hochfrequenzgeneratoren gekoppelt. Bei einer Unterbrechung des Kühlwasserflusses werden sowohl die Zuläufe geschlossen als auch die Generatoren abgeschaltet. Je Ofenstand ist außerdem auf jeder Seite ein Notausschalter installiert, welcher im Ernstfall manuell ausgelöst werden kann und zur sofortigen Abschaltung des jeweiligen Ofens führt.

3.1.8. SUSZEPTORGEOMETRIE UND MATERIAL - GRAPHITHOHLZYLINDER

Hinsichtlich des Suszeptormaterials sind folgende Punkte zu beachten. Erstens können nur leitfähige Materialien direkt induktiv erwärmt werden und zweitens hängt die erzeugte Wärmeenergie direkt vom elektrischen Widerstand ab. Im RF-Verfahren werden daher Graphithohlzylinder benutzt, deren Geometrie in früheren Arbeiten in der Gruppe für das Verfahren optimiert und unverändert übernommen wurde.[87] In Tabelle 3.2 sind die physikalischen Eigenschaften des verwendeten isostatisch gepressten, polykristallinen Reinstgraphit R6650 aufgeführt. Die Graphitkörper stellen einen der kritischsten und sensibelsten Teile des Verfahrens dar. Die Erfahrung hat gezeigt, dass Zylinder verschiedener Hersteller mit derselben Geometrie und aus demselben Graphittyp ein sehr unterschiedliches Verdampfungsverhalten zeigen. Als Folge müssen die verwendeten Syntheseparameter, vor allem die Generatorleistung, für neue Graphitzylinder normalerweise angepasst werden.

Tabelle 3.2. Physikalische Eigenschaften des verwendeten Graphits der Kohlenstoffzylinder.

Lieferant	Kogo
Graphittyp	R6650
Dichte [g/cm ³]	1,85
Porosität [%]	10
E-Modul [kN/mm ²]	13,5
Härte [5/40]	90
therm. Ausdehnungskoeff. [10 ⁻⁶ /K]	5
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	90
spez. elektr. Widerstand [μΩm]	14

3.1.9. ANDERE GRAPHITBAUTEILE

Alle weiteren Graphitbauteile benötigen keine speziellen Anforderungen an die Reinheit. Demzufolge können günstigere Graphitsorten verwendet werden.

3.1.10. HITZESCHILDE

Wie bereits erwähnt, dienen die beiden Hitzeschilde einerseits zum Schutz des sie umgebenden Glasrohres, andererseits zur Wärmeisolation der Verdampfungszone in ihrem Innern. Während der Synthesen sind die Schilde hohen Temperaturen von bis zu 2500 °C sowie kohlestoff- und teilweise chlorhaltiger Atmosphäre ausgesetzt. Das Material muss außerdem Heizraten von etwa 70 °C/min und Abkühlraten von 400 °C/min überstehen. Bisher wurde aufgrund der folgenden Vorteile gegenüber den meisten anderen Materialien hexagonales Bornitrid verwendet:

1. sehr gute Thermoschockfestigkeit durch eine geringe Wärmeausdehnung und hohe Wärmeleitfähigkeit
2. sehr hohe chemische Beständigkeit, auch unter den im RF-Verfahren herrschenden Bedingungen
3. eine der besten Temperaturbeständigkeiten; an Luft bis ca. 900 °C, in Vakuum bis ca. 1400 °C und unter Schutzgas bis ca. 2800 °C
4. geringe elektrische Leitfähigkeit

Die Temperaturbeständigkeit hängt stark von der Herstellungsmethode der Bornitridteile ab. Gesintertes Bornitrid ist wegen seiner recht einfachen Verarbeitung nicht übermäßig teuer, erreicht aber nicht die erforderliche Temperaturbeständigkeit. Pyrolitisches Bornitrid

hingegen wird durch CVD-Verfahren aus Borhalogeniden und Ammoniak hergestellt, wodurch sehr hohe Reinheiten und eine sehr niedrige Ausgasung erreicht werden. Dieser Bornitridtyp erreicht die erforderliche Temperaturbeständigkeit. Bisher wurden zwei konzentrisch angeordnete, dünnwandige Rohre aus pyrolitischem, hexagonalen Bornitrid als Hitzeschilde verwendet (Wandstärke 1 mm, Länge 120 mm, Außendurchmesser 38 und 42 mm). Um die Induktion von Strom in den Hitzeschildern zu verhindern, werden zusätzlich drei dünne Schlitze längs der Zylinderachse angebracht (Länge ca. 100 mm, Breite ca. 1 mm). Zur Verringerung der Wärmebelastung des Quarzrohres, werden die Schilde auf eine Weise gedreht, dass eine um 60° verschobene Anordnung der Schlitze resultiert. Im Laufe dieser Arbeit wurde der innere PBN Schild gegen einen Graphitschild ausgetauscht. Siehe Abschnitt 5.1 für mehr Informationen.

3.1.11. DURANGLASANLAGE

Im Standardaufbau folgt auf den Quarzglaskühler eine dreiteilige Duranglasanlage (Abb. 3.5). Teil I dient als Übergangsstück vom Quarzglaskühler zu Teil II der Anlage und setzt sich aus einem wassergekühlten unteren Teil und einem Winkelrohr zusammen. Teil II und III bestehen im Standardaufbau aus zwei Kühlfällen. Diese werden mit Glaswolle als zusätzlichem Filtermaterial bestückt und während der Synthesen mit Flüssigstickstoff gekühlt. Sie dienen einerseits dazu, die Ausbaute an Fullerenruß zu erhöhen und andererseits als Schutzmaßnahme für die nachgeschaltete Vakuumpumpe.

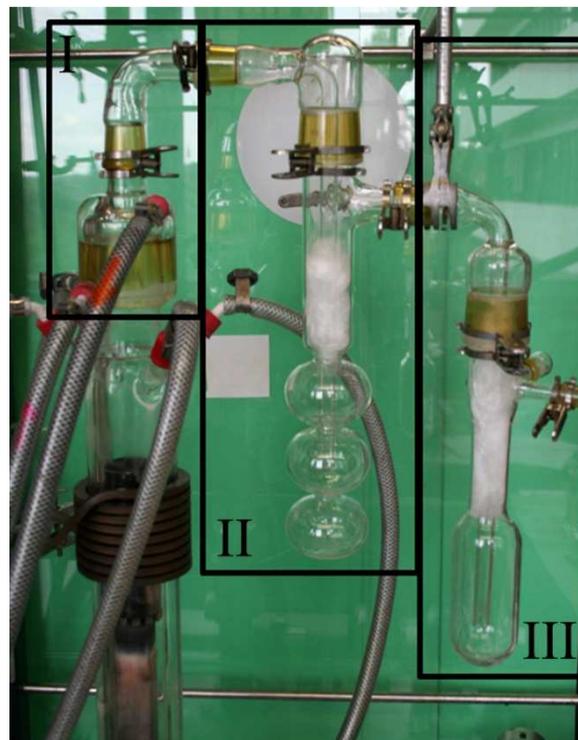


Abb. 3.5. Standardaufbau der Duranglasanlage bestehend aus drei Teilen. I) Übergangsstück von Quarzglaskühler zu Teil II. II) Erste Kühlfalle. III) Zweite Kühlfalle.

3.1.12. PROBENHALTER UND PROBEENTNAHMESYSTEM

Für die Duranglasanlagen der Radiofrequenzöfen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit neues Zubehör angefertigt (Abb. 3.6). Die Standardvariante 1 besteht aus einem wassergekühlten Übergangsstück und einem Winkelrohr (Abb. 3.6, links unten und links oben). Letzteres kann durch ein T-Rohr mit einhängbarem Substrathalter aus Quarz (für Substrate mit 5x5x0,5 mm Abmessungen) ausgetauscht werden. Für Teil I wurden zwei weitere Varianten angefertigt. Variante 2 besteht aus einem Schleusensystem und einem höhenverstellbaren Substrathalter aus Quarz (ebenfalls für Substrate mit 5x5x0,5 mm Abmessungen). In den Schaft des Substrathalters kann zusätzlich ein Thermoelement bis zur Stelle der Substrate eingeführt werden, wodurch die Temperatur des Bereiches um das Substrat detektiert und letzteres in dem gewünschten Temperaturbereich platziert werden kann. Das System ermöglicht es außerdem, während einer Synthese mehrere Substrate nacheinander in den Ofen einzuschleusen und zu entnehmen. Variante 3 besteht aus einem T-Rohr in welches eine höhenverstellbare Elektrode zur Erzeugung eines Plasmas montiert werden kann.

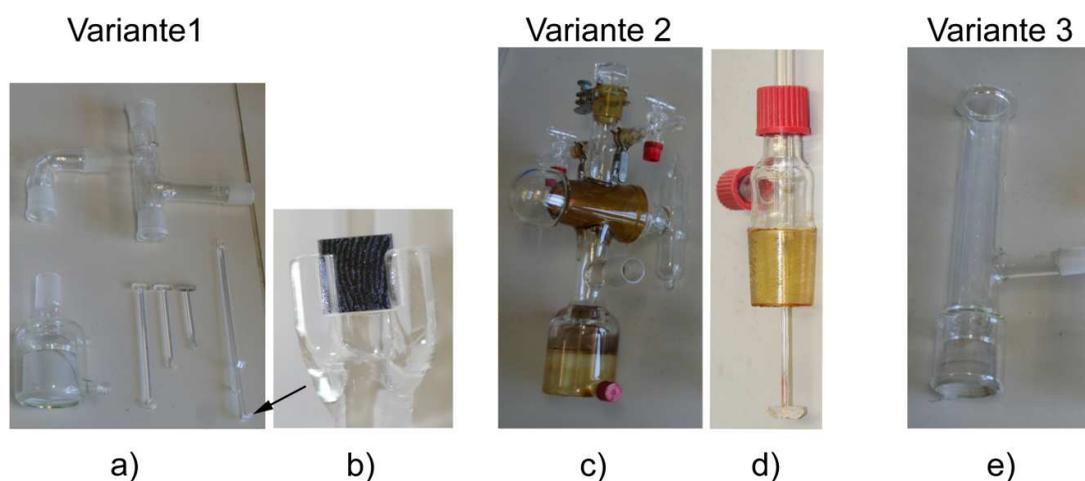


Abb. 3.6. Verschiedene Varianten für Teil I der Duranglasanlage. a) Standardübergangsstücke bestehend aus wassergekühltem unteren Teil und Winkelrohr (links); T-Stück mit passenden Substrathaltern aus Quarz (rechts). b) Vergrößerung eines Quarzglasshalters für 5x5x0,5 mm Substrate. c) Schleusensystem für Substrathalter aus Quarz. d) höhenverstellbarer Substrathalter aus Quarz für das Schleusensystem. e) T-Übergangsstück, welches den Einbau einer Elektrode zur Plasmaerzeugung ermöglicht.

Es wurde außerdem ein System zur Entnahme von makroskopischen Proben angefertigt (Abb. 3.7), welches die Kühlfalle in Teil II des Standardaufbaus ersetzt. Austauschbare U-Rohre werden mit Glaswolle bestückt und dann an das Probenentnahmesystem angeschlossen. Die U-Rohre können, wie die Kühlfallen, mit Flüssigstickstoff gekühlt werden. Um eine Probe zu entnehmen kann das Synthesegas (Helium + gebildete Fullerene + Nebenprodukte) durch die U-Rohre geleitet werden, indem, bei geschlossenem Hahn H1, die

Hähne H2 und H3 geöffnet werden. Um das U-Rohr danach zu entnehmen und durch ein neues auszutauschen, wird erst H1 geöffnet und dann H2 und H3 geschlossen. Die so entnommenen Probenmengen sind groß genug, um sowohl massenspektrometrisch als auch mit HPLC untersucht zu werden.

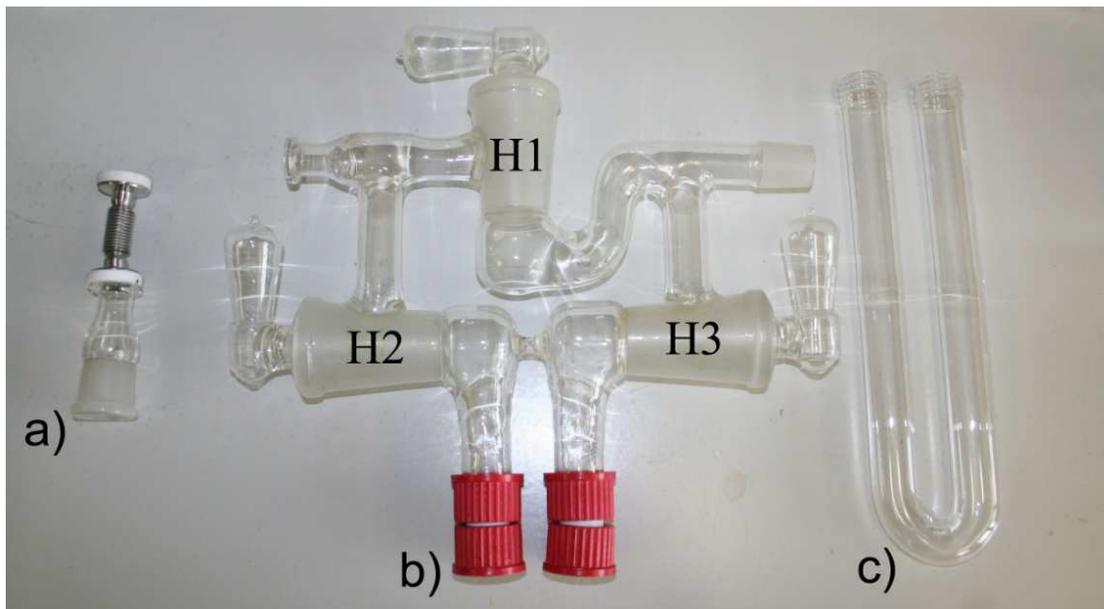


Abb. 3.7. System zur Entnahme makroskopischer Probenmengen während der Synthese. a) Übergangsstück zu Teil I der Duranglasanlage. b) Probenentnahmesystem. c) Austauschbare U-Rohre für die Probenentnahme.

3.1.13. INJEKTIONSSYSTEM FÜR FLÜSSIGE KO-REAGENZIEN

Um flüssige Ko-Reagenzien in die Reaktionszone des Radiofrequenzofens einbringen zu können, wurde in den ersten Versuchen das Schutzgas (Helium) durch die flüssige Ko-Reagenz eingeleitet. Diese Methode hat den Vorteil, dass bei konstantem Schutzgasfluss ein konstanter Fluss des Ko-Reagenz in das System eingebracht werden kann und der apparative Aufwand minimal ist. Ein Nachteil ist, dass die Flussrate des Ko-Reagenz entweder über die Temperatur des Reservoirs und/oder die Flussrate des Schutzgases geregelt werden muss. Den Einfluss der Menge an eingebrachtem Ko-Reagenz auf das Syntheseprodukt unter Beibehaltung aller anderen Parameter zu untersuchen, ist dadurch sehr schwierig. Eine bessere Alternative ist die Verwendung einer Pumpe, welche die Flussrate des Ko-Reagenz unabhängig vom Gasfluß regelt. Am Radiofrequenzofenstand II wurde daher eine Sykam S1122 HPLC-Pumpe integriert (Abb. 3.8). Diese ermöglicht eine sehr konstante Flussregelung in Stufen von 0.05 ml/min. Das flüssige Ko-Reagenz wird auf eine Glasfritte getropft und mit dem durchströmenden Inertgas in die Reaktionszone geleitet.

Nach der Benutzung muss das System von den Ko-Reagenzien gereinigt werden, da die Leitungen ansonsten verstopfen. Hierzu wird die Pumpe nach Gebrauch mit Ethanol gespült.

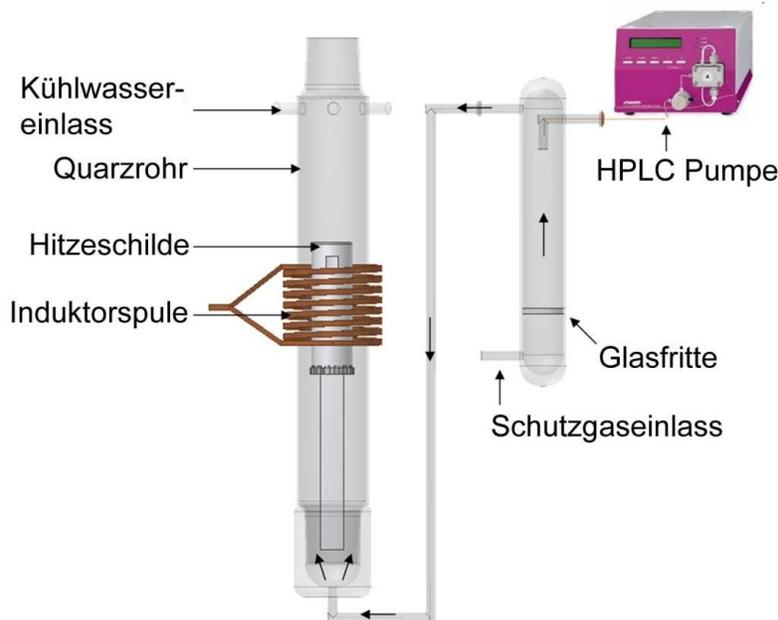


Abb. 3.8. Setup des Injektionssystems für flüssige Ko-Reagenzien.

3.2. Vakuum- und Schutzgasanlage

Sehr luftempfindliche Reaktionen wurden unter Schutzgas mit Hilfe einer aus Duranglas gefertigten Schlenk-Anlage durchgeführt, welche eine Vakuumlinie und eine Schutzgaslinie kombiniert. Das Vakuum von bis zu 10^{-3} mbar wird mittels Pirani-Manometer (Thermovac TM 20, Leybold Vacuum GmbH) kontrolliert. Das Argon wird vor Eintritt in die Schlenk-Anlage zunächst durch einen Blasenähler geleitet. Es wird mit Kieselgel vorgetrocknet, mit Kaliumhydroxid von sauren Gasen und mittels Molekularsieben 300 von Kohlenwasserstoffen gereinigt. Nach einem weiteren Trocknungsschritt mit Phosphorpentoxid werden in einem Röhrenofen mit Titanschwamm bei 750 °C letzte Reste von Sauerstoff und Stickstoff abgetrennt. Glasverbindungen wurden üblicherweise mit Hochvakuumfett (Apiezon Products M&I Materials Ltd.) abgedichtet.

3.3. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Chemische Gasphasenabscheidung bezeichnet ursprünglich ein Verfahren zur Herstellung sehr reiner Beschichtungen. Der zu erzeugende Feststoff wird durch die Reaktion von gasförmigen Edukten an der Substratoberfläche abgeschieden. Während des Prozesses wird das Edukt entweder an der Oberfläche zersetzt oder reagiert mit einem zweiten Edukt zum

gewünschten Feststoff. Die entstehenden gasförmigen Nebenprodukte werden, durch den Trägergasstrom entfernt.

Folgendes Setup wurde während dieser Arbeit aufgebaut und für Nanoröhrensynthesen verwendet (Abb. 3.9):

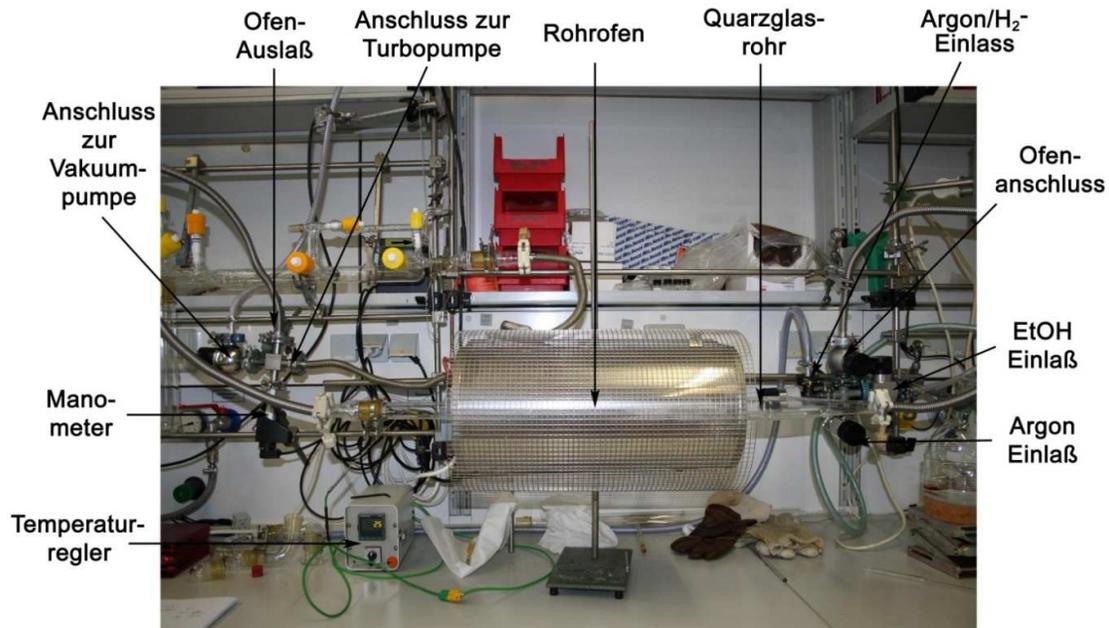


Abb. 3.9. Verwendetes CVD-Ofen-Setup.

3.4. Öfen und Temperaturregler

Synthesen in geschlossenen Glasampullen wurden in elektrischen Widerstandsöfen (Reetz GmbH, Deutschland) durchgeführt. Die Temperatur wird mittels Ni-CrNi-Thermoelementen gemessen und mit Eurotherm-Reglern (Eurotherm GmbH., Limburg, Deutschland) kontrolliert.

3.5. Verwendete Software

Zur Anfertigung dieser Arbeit wurden folgende Computer Programme verwendet:

- Microsoft Office
- Adobe Photoshop CS4
- ChemDraw 12.0
- Diamond 3.2g
- Origin 8.5
- Gaussian [90]
- ShellXTL [91]

4. Analysemethoden

4.1. Optische Mikroskopie

Photographien von Einkristallen wurden mit einem Keyence Digital-Mikroskop VHX aufgenommen.

4.2. Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen wurden unter Verwendung der Dichte-Funktional-Theorie auf dem B3LYP/6-311+G-Level oder mit der semi-empirischen AM1-Methode durchgeführt. Für alle Berechnungen wurde das Softwarepaket Gaussian 03 verwendet.[90]

4.3. Röntgendiffraktometrie

Zur Strukturaufklärung neuer Substanzen wurde, soweit Einkristalle der entsprechenden Verbindungen erhalten werden konnten, Einkristallröntgenstrukturanalyse verwendet. Die experimentellen Intensitätsdaten wurden auf einem Bruker Smart APEX II Diffraktometer mit einer Incoatec Mikrofokus Röntgenquelle I μ S (Cu-K α Strahlung, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) bzw. Siemens Röntgenröhre (Mo-K α Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei 100 K aufgenommen.[92] Geeignete Einkristalle wurden aus Pratone-N Öl (Hamton Research) ausgewählt und auf einer Kapton loop (MicroMountsTM, MiTeGen, Ithaca, USA) ohne weitere Schutzmaßnahmen gemessen. Zur Datenintegration und -reduktion wurde das Bruker Suite Software Packet verwendet.[93] Eine halb-empirische Absorptionskorrektur (multi-scan) wurde mit SADABS verwendet.[94] Alle in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen wurden durch direkte Methoden und Verfeinerung durch die kleinste-Quadrate-Methode unter Benutzung der Software SHELXTL bestimmt.[91] Alle Atompositionen sowie thermische Parameter wurden, wenn nicht anders vermerkt, frei verfeinert.

Weitere experimentelle Details zu Einkristallmessungen können im Anhang C gefunden werden.

4.4. Elektronenmikroskopie

4.4.1. REM – RASTER-ELEKTRONEN-MIKROSKOPIE

REM wurde zur Analyse von Syntheseprodukten aus dem Radiofrequenzofen oder aus dem CVD-Ofen verwendet. Besonders im Fall der Nanoröhrensynthese können qualitative Informationen bezüglich des Verhältnisses der Nanoröhren zu Nebenprodukten und der Form der Nanoröhren, z.B. als Bündel, erhalten werden. Die Untersuchungen wurden an

einem ZEISS Ultra 55 Gemini (SE-Detektion mit InLens-Detektor, üblicherweise 2 keV Beschleunigungsspannung) durchgeführt. Die Proben wurden entweder in Pulverform oder als Dispersion auf 5x5x0,5 mm Siliciumsubstrate (Sigma Aldrich, (100) doped (N-type)) aufgebracht.

4.4.2. TEM – TRANSMISSIONS-ELEKTRONEN-MIKROSKOPIE

Transmissions-Elektronen-Mikroskopie wurde zur Analyse von geeigneten Syntheseprodukten verwendet. Durch die hohe Auflösung kann der Zustand der synthetisierten Nanoröhren untersucht werden, z.B. die Bündeldicke oder die Anzahl an Nanoröhren pro Bündel, und die Durchmesser der untersuchten Nanoröhren können bestimmt werden. Prinzipiell ist durch Elektronenbeugung sogar die Bestimmung der Chiralität von Nanoröhren möglich. TEM-Untersuchungen wurden mit einem Joel 4000 FX Mikroskop durchgeführt. Dazu wurde eine kleine Menge nanoröhrenhaltigen Rußes zunächst in 1 ml MeOH im Ultraschallbad für 10 min dispergiert. 5 µl dieser Dispersion wurden anschließend auf ein „holey-carbon“-Kupfer-TEM-Gitter aufgetropft und getrocknet.

4.5. Massenspektrometrie

Massenspektrometrie wurde zur Untersuchung von Fullerenrußen, sowie zur Charakterisierung aufgereinigter chlorierter Fullerene oder organischer Moleküle verwendet. Alle Proben wurden an einem Axima Resonance Spektrometer (Shimadzu/Kratos, Columbia, MD) untersucht. Dabei wurden die Proben entweder in Pulverform oder als Lösung auf einen Probenträger aus Edelstahl aufgetragen. Normalerweise wurde die Laser-Desorption/Ionisations-Methode (LDI-Methode) verwendet. Für Matrix-unterstützte LDI-Messungen (MALDI-Methode) wurde DCTB (Trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril) als Matrix verwendet.

4.6. Optische Spektroskopie

4.6.1. UV-Vis-SPEKTROSKOPIE

UV-Vis-NIR-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit als molekularer Fingerabdruck für einige neue organische Substanzen und als Detektionsmethode in der HPLC verwendet. Zu untersuchende Substanzen wurden in Lösung gemessen.

4.6.2. IR-SPEKTROSKOPIE

IR-Spektroskopie wurde zur Charakterisierung neuer Substanzen als molekularer Fingerabdruck verwendet. Messungen wurden entweder auf einem IFS 113V FT-IR

Spektrometer (Bruker, Karlsruhe) oder mit einem Spectrum Two IR-Spektrometer (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) durchgeführt. Im ersten Fall wurden die zu messenden Substanzen in Pulverform mit KBr zu einem homogenen Pressling verarbeitet, während die Proben in letzterem Fall als Pulver bzw. Öl gemessen wurden.

4.6.3. RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Raman-Spektroskopie stellt für Kohlenstoffnanoröhren aufgrund des Resonanz-Raman-Effekts eine essentielle Analysemethode dar.[95] Die Kohlenstoffatome werden nicht in einen virtuellen, sondern in einen realen höheren Energiezustand angeregt. Dadurch ist zum einen die Streuintensität stark erhöht, zum anderen werden deutlich weniger Schwingungsmoden angeregt, was eine Interpretation der Spektren sehr vereinfacht.

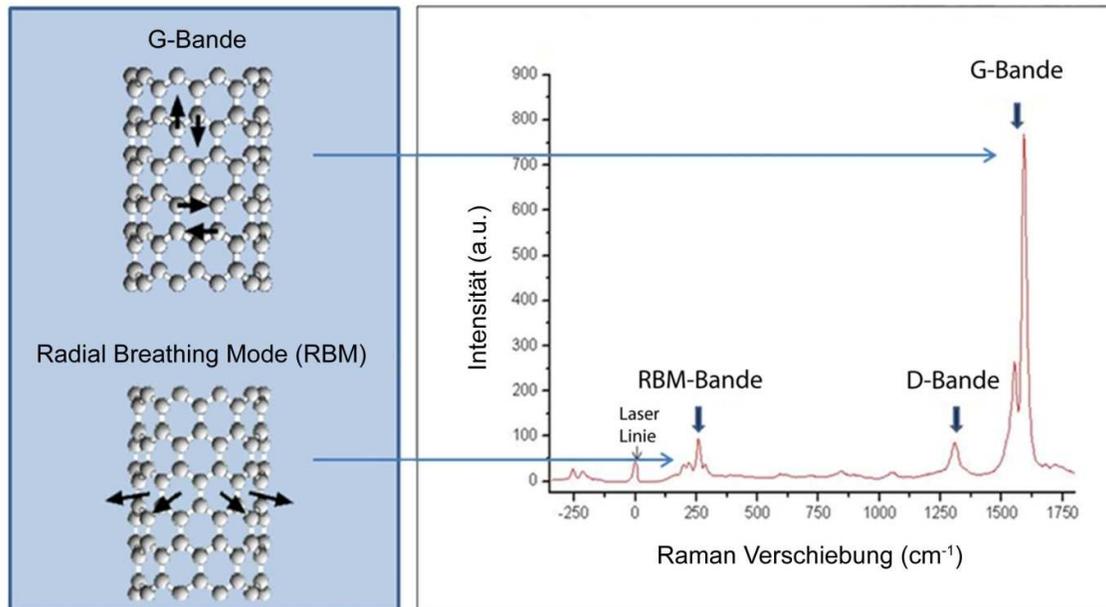


Abb. 4.1. Resonanz-Raman-Spektrum von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (1,96 eV Anregungsenergie) mit den entsprechenden Schwingungsmoden (links).

Die drei wichtigsten Raman-Banden für die Analyse von Kohlenstoffnanoröhren sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die sogenannte G-Bande (G steht für Graphit bzw. Graphen) befindet sich bei ca. 1600 cm⁻¹. Sie beruht auf Schwingungen der hexagonal angeordneten, sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome in der Graphenebene (für Graphen bzw. Graphit ist daher nur ein Peak vorhanden). Durch die reduzierte Symmetrie bedingt, müssen bei Nanoröhren zwei verschiedene Schwingungsrichtungen betrachtet werden, eine axiale und eine tangentielle.

Infolgedessen lassen sich auch zwei unterscheidbare Signale im Raman-Spektrum finden, welche mit G^+ (großer rechter Peak der G-Bande) für die tangentialen Schwingungen und G^- (kleiner linker Peak) für die axialen Schwingungen bezeichnet werden. Die Form des G^- -Peaks ist von den elektronischen Eigenschaften der Nanoröhre abhängig. Bei halbleitende Röhren wird ein Lorentz-Profil beobachtet, während metallische Nanoröhren ein breiteres Breit-Wigner-Fano-Profil aufweisen. Des Weiteren wird die G-Bande genutzt, um das Verhalten von CNTs auf verschiedene äußere Einflüsse, wie Dehnung, Druck, Temperatur oder Ladungstransfer, zu untersuchen.

Die D-Bande liegt zwischen $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Die genaue spektrale Position ist abhängig von der gewählten Anregungswellenlänge. Bei sp^2 -hybridisierten „Schichtstrukturen“ wie Graphit, Graphen oder Nanoröhren, beruht sie auf atomaren Defekten in den einzelnen Lagen bzw. Röhrenwänden, z.B. Leerstellen, Fremdatomen oder auch einer falschen Konnektivität. Bei Diamant, der formal als hundert Prozent fehlgeordneter Graphit angesehen werden kann, sieht man infolgedessen ausschließlich diese D-Bande, aber keine G-Bande.

Bei $100 - 450 \text{ cm}^{-1}$ liegt die RBM-Bande (von engl. „radial breathing mode“), benannt nach den ihr zugrunde liegenden Schwingungen der Kohlenstoffatome in radiale Richtung. Im Gegensatz zur G-Bande, welche als aus zwei Peaks zusammengesetzt betrachtet wird (G^+ und G^-), und der D-Bande, welche als ein breiter Peak erscheint, ist die RBM-Bande aus mehreren Signalen zusammengesetzt. Diese RBM-Signale werden durch eine bestimmte Chiralität erzeugt und haben eine durchmesser- und damit chiralitätsspezifische Frequenz, wobei größere Röhrendurchmesser zu RBM-Signalen mit geringeren Wellenzahlen führen. Durch Peak Fitting kann aus der RBM-Bande auf die Durchmesser- und Chiralitätsverteilung einer Raman-Probe geschlossen werden. Des Weiteren kann die Chiralität der gemessenen Röhre bestimmt werden.[96]

Wie erwähnt, ist Raman-Spektroskopie von CNTs ein resonanzverstärkter Effekt. Die Folge ist, dass eine spezifische Anregungsenergie nur bestimmte Nanoröhrenchiralitäten anregen und im Raman-Spektrum sichtbar machen kann. Dieser Sachverhalt kann in einem Kataura-Plot dargestellt werden (Abb. 4.2),[97] welcher die elektronischen Van-Hove-Übergangsenergien von verschiedenen Nanoröhrenspezies (n, m) gegen ihren Durchmesser, respektive gegen die RBM-Frequenz ω_{RBM} , aufträgt. Bei bekannter Anregungsenergie (festgelegt durch die verwendete Laserenergie) der Raman-Messung, kann mit dem Kataura-Plot abgeschätzt werden, welche einwandigen Nanoröhrenspezies in diesem Energiebereich elektronische Übergänge haben und somit ein Resonanzverhalten zeigen. Für eine vollständige Charakterisierung einer Nanoröhrenprobe mittels Raman-Spektroskopie reicht daher eine Messung mit einer einzigen Anregungsenergie nicht aus. Im Extremfall würden beispielsweise für eine bestimmte Durchmesser- und Chiralitätsverteilung metallische Röhren überhaupt nicht detektiert, was zu falschen Schlussfolgerungen führen würde.

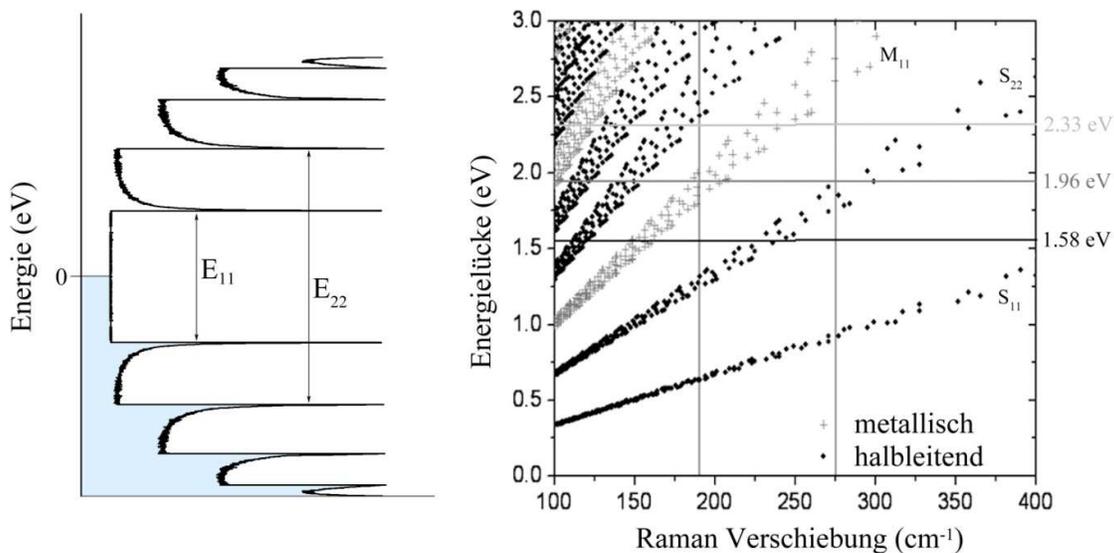


Abb. 4.2. Links: Beispiel einer 1D-DOS einer einwandigen metallischen Kohlenstoffnanoröhre mit eingezeichnetem ersten Van-Hove-Übergang E_{11} und zweiten Van-Hove-Übergang E_{22} . Rechts: Auftragung der Van-Hove-Übergangenergien verschiedener Nanoröhrenspezies gegen ihre RBM-Frequenz im Kataura-Plot. Beide Grafiken basieren auf frei zugänglichen Daten aus Referenz 98.

Raman-Messungen wurden mit einem Jobin-Yvon LabRAM System mit 600 bzw. 1800 Gitter durchgeführt. Als Laseranregungsenergien wurden 532 nm (2,33 eV), 633 nm (1,96 eV) und 784 nm (1,58 eV) verwendet. Kohlenstoffnanoröhrenproben aus dem RF-Ofen wurden ohne weitere Behandlung für die Raman-Messungen verwendet. Wenn nicht anders beschrieben, wurden 5x5x0,5 mm Si/SiO₂-Substrate verwendet. Alle Raman-Messungen wurden von Herrn Armin Schulz durchgeführt.

4.6. Kernspinresonanzspektroskopie

¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie von Lösungen wurde zur Analyse und Charakterisierung der synthetisierten organischen Substanzen verwendet. Alle Messungen wurden, wenn nicht anders beschrieben, mit einem Puls-Fourier-Transform-Spektrometer AVANCE DPX-300 SB (Bruker, Karlsruhe) bei Raumtemperatur durchgeführt. SiMe₄ wurde als interner Standard verwendet, um chemischen Verschiebungen zu bestimmen. Kupplungskonstanten (J) sind in Hertz (Hz) angegeben. Überlicherweise wurden CD₂Cl₂, CDCl₃ oder C₂D₂Cl₄ als Lösemittel verwendet

4.7. Chromatographische Methoden

4.7.1. DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

Dünnschichtchromatographie wurde zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs organischer Synthesen genutzt und wurde entweder auf mit Silikagel (Schichtdicke 0,25 mm, mittlerer Porendurchmesser 60 Å, Fluka) oder Aluminiumoxid (Fluka) und Fluoreszenzindikator für 254 nm beschichteten PET-Plättchen durchgeführt. R_f -Werte wurden, wenn nicht anders beschrieben, auf Silikagel bestimmt.

4.7.2. SÄULENCHROMATOGRAPHIE

Zur Säulenchromatographie wurden mit Kieselgel 60 (0,06-0,2 mm, Roth) bestückte Glassäulen verschiedener Durchmesser und Längen verwendet. Zusätzlich wurde das automatische System PuriFlash 430 evo (Interchim) zur Säulenchromatographie verwendet. Säulenchromatographie wurde zur präparativen Trennung und Aufreinigung organischer Syntheseprodukte verwendet.

4.7.3. HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE (HPLC)

Komplizierte Mischungen von Reaktionsprodukten wurden mittels HPLC analysiert. Fullerenrußextrakte wurden standardmässig mittels HPLC untersucht. Alle Messungen wurden mit einer CBM-20A (Shimadzu) Anlage mit einem SPD-M20A (Shimadzu) UV-VIS-DA-Detektor durchgeführt. Cosmosil Buckyprep (4,6x250 mm), Buckyprep Guard (4,6x10 mm), 5C18-AR-II (4,6x250 mm) und 5PYE (4,6x250 mm) (Nacalai Inc., San Diego, USA) Säulen wurden verwendet. Proben wurden in der entsprechenden Fließmittelmischung gelöst und vor der Injektion in die HPLC durch einen Mikrofilter (0,2 µm) gefiltert. Lösemittel mit HPLC Reinheit wurden verwendet.

4.8. Verwendte Substanzen und Lösemittel

Alle Ausgangssubstanzen und Lösemittel wurden, wenn nicht anders vermerkt, unbehandelt verwendet.

SPEZIELLER TEIL

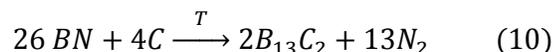
5. Weiterentwicklung des Radiofrequenzofenverfahrens

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden, das Radiofrequenzofenverfahren oder den experimentellen Aufbau betreffenden Probleme bearbeitet:

5.1. Hitzeschilde

Die verwendeten Hitzeschilde aus PBN weisen neben den bereits aufgeführten Vorteilen (Abschnitt 3.1.10), auch einige Nachteile auf:

1. Die Herstellung und Verarbeitung machen das Material sehr teuer, ein Schild kostet ca. 800 €. Zur Zeit ist nur ein Unternehmen bekannt, welches Schilde in ausreichender Qualität liefern kann.
2. Die Heteroelemente zur Synthese von endohedralen Fullerenen und die Übergangsmetallkatalysatoren zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren lagern sich teilweise auch auf der Innenwand des inneren Hitzeschilds ab und gasen in den folgenden Versuchen wieder aus. Obwohl dies kein Problem für eine Syntheseriehe unter Benutzung ein und derselben Heteroelemente/Katalysatoren ist, stellt es ein großes Problem dar, falls verschiedene Katalysatoren auf ihren Einfluss auf die Synthese untersucht werden sollen. In diesem Fall ist inakzeptabel, wenn andere zufällige Elemente co-verdampfen.
3. Das Schildmaterial wird ungeachtet der hohen chemischen Stabilität und Temperaturbeständigkeit bei jeder Synthese angegriffen und Stickstoff durch Umsetzung von PBN zu Borcarbid freigesetzt.[87]



Bei Synthesen von endohedralen Scandiumfullerenen können daher immer endohedrale Scandiumnitridfullerene in signifikanten Mengen nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass der erzeugte Stickstoff die Zusammensetzung der Syntheseprodukte durchaus beeinflusst. Die Auswirkung auf die Synthese ist in den meisten Fällen unbekannt, weshalb diese Stickstoffquelle entweder entfernt oder zumindest reduziert werden sollte.

4. Durch Rissbildung des Graphithohlzylinders und die resultierende Ausbildung eines Lichtbogens steigt die Temperatur lokal sehr stark an, was die Bornitridschilde, insbesondere deren Innenseite, noch sehr viel stärker beschädigt. Abgesehen von einer verstärkten Zersetzung und stark erhöhtem Ausgasen von Stickstoff, kann es zur Loch- oder Rißbildung in den Schilden kommen. Diese vorgeschädigten Stellen

sind ein Schwachpunkt und werden verstärkt weiter geschädigt. Wird der entsprechend geschädigte Schild nicht ausgetauscht, werden in folgenden Synthesen die Temperaturbedingungen und Gasflussbedingungen, zumindest lokal, verändert sein. Eine systematische Versuchsoptimierung wird dadurch sehr schwierig, da der Einfluss solcher, wenn auch teilweise kleiner Veränderungen nicht bekannt ist.

Zusammenfassend ist es wünschenswert, für jedes verwendete Heteroelement und jeden Katalysator einen zugehörigen Hitzeschild verfügbar zu haben, beschädigte Schilde sofort austauschen zu können und die Anwesenheit von Stickstoff als Syntheseparameter zu eliminieren. Dies ist mit PBN-Schilden nicht realisierbar, da sie zu teuer sind. Es kann vorkommen, dass der innere Schild nach 2-3 Versuchen einen Riß oder ein Loch aufweist.

Die Idee war daher, den inneren PBN-Schild, welcher die größte Temperaturbeanspruchung erfährt, durch einen Graphitschild auszutauschen. Damit die Graphitschilde nicht an das Induktionsfeld ankoppeln, wurden sie statt mit drei, mit sechs Längsschnitten in 60° Abständen konzipiert. Im Gegensatz zu den PBN-Schilden werden die Schnitte vom oberen Rand durchgehend bis etwa ein cm über dem unteren Rand angebracht (Abb. 5.1). Es ist weiterhin sehr wichtig, dass sich der untere, intakte Zylinderbereich deutlich ausserhalb der Spule befindet (etwa 1-2 cm), um ein Ankoppeln und Erwärmen zu vermeiden. Graphitschilde solcher Form sind für etwa 20 € kommerziell verfügbar, was die Probleme 1,2 und 4 löst. Ein separater innerer Schild kann somit für jedes Heteroelement und jeden Katalysator benutzt werden und bei einer starken Beschädigung ist ein sofortiger Ersatz möglich.

Endohedrale Scandiumnitridfullerene sind ein guter Indikator für die Anwesenheit von signifikanten Stickstoffmengen, da sie sich sehr gut bilden. Es wurden daher Versuche mit Scandium als Heteroelement durchgeführt, um zu bestimmen, ob durch den Austausch des inneren PBN-Schilds die Stickstoffmenge reduziert werden kann. Mehrere Synthesen wurden entweder unter Verwendung eines inneren PBN-Schilds oder eines inneren Graphitschilds durchgeführt. Als scandiumhaltiges Ausgangsmaterial wurde Scandiumoxid (Sc_2O_3) verwendet, welches mit feinem Graphitpulver im Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt und in einem Heteroelementhalter im Inneren der heißen Zone platziert wurde.

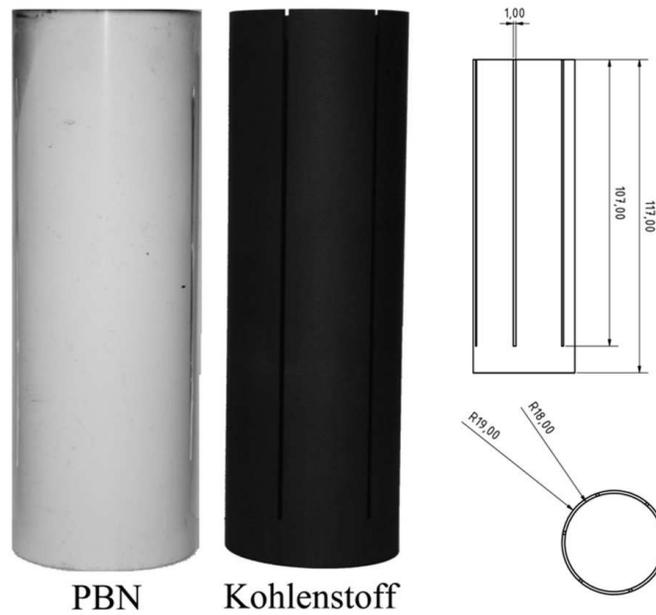


Abb. 5.1. Äußerer Hitzeschild aus pyrolitischem Bornitrid (PBN) und innerer Hitzeschild aus Graphit. Rechts: Bemaßung des Graphitschildes.

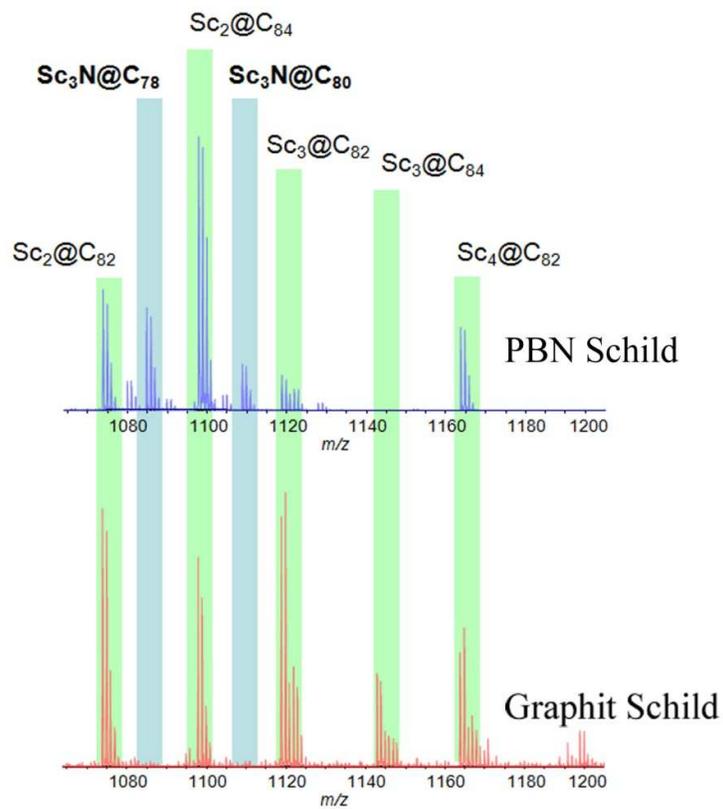


Abb. 5.2. LDI-Massenspektren von Fullerenrußen aus Synthesen unter Verwendung von inneren Hitzeschilden aus PBN oder Graphit. Die Spektren wurden im positiven Modus aufgenommen.

Die massenspektrometrische Analyse der Fullerenruße ergab, dass sich in den Synthesen unter Benutzung der inneren PBN-Schilde neben endohedralen Scandiumfullerenen, wie erwartet, auch endohedrale Scandiumnitridfullerene bildeten. Wurden innere Graphitschilde verwendet, zeigten die Massenspektren keine entsprechenden Signale (Abb. 5.2). Während der Synthesen war also entweder kein Stickstoff in der Gasphase vorhanden oder zumindest nicht in einer ausreichenden Konzentration, um die Fulleren synthese nachweisbar zu beeinflussen.

Die vier genannten Probleme, welche sich durch die Verwendung eines äußeren sowie eines inneren Hitzeschilds aus Bornitrid ergeben, können durch einen inneren Schild aus Graphit gelöst werden.

5.2. Monitoring des Heteroelementes in der Gasphase

Ein weiteres Problem bei der Synthese von endohedralen Fullerenen im Radiofrequenzofen stellte in der Vergangenheit die schlechte Reproduzierbarkeit der Ausbeuten dar. Ein möglicher Grund könnte eine variierende Konzentration des Heteroelementes in der Gasphase sein. Die Kontrolle des Heteroelementes in der Gasphase während der gesamten Synthese könnte daher wichtige Informationen liefern.

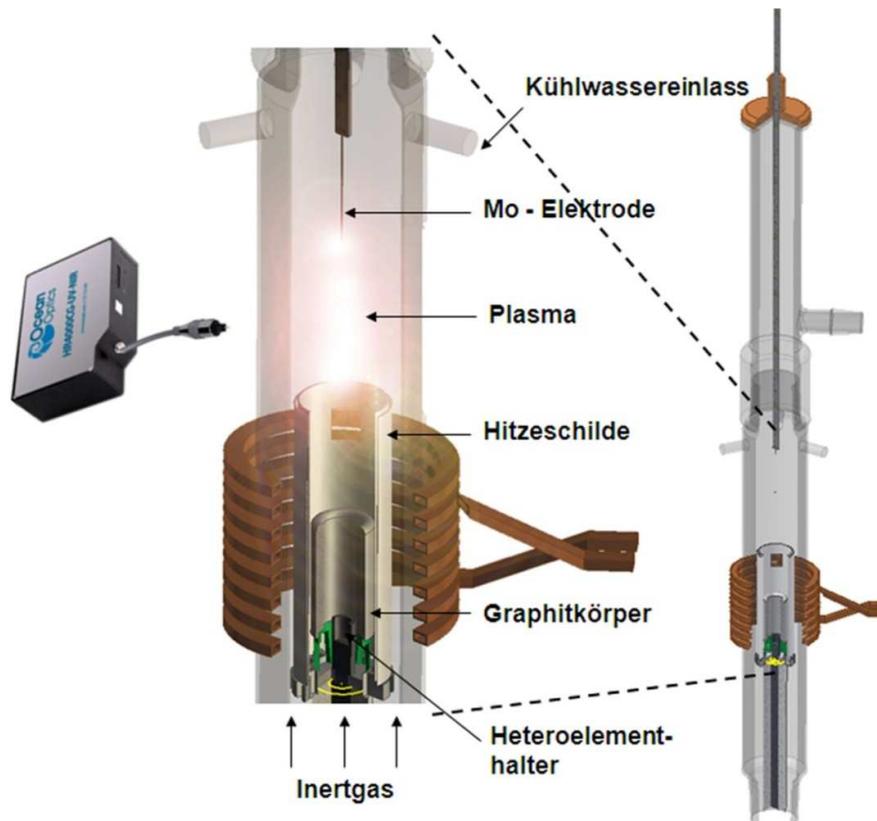


Abb. 5.3. Illustration des experimentellen Aufbaus unter Benutzung des UV-NIR-Spektrometers.

Um dies zu ermöglichen, wurde eine Molybdän-Elektrode (ein Molybdändraht) oberhalb der Hitzeschild angebracht, wodurch während der Synthese ein Plasma zwischen Elektrode und Hitzeschilden entsteht (Abb. 5.3). Ein UV-Vis-NIR-Spektrometer (HR4000CG, Ocean Optics, Spektralbereich: 200-1100 nm, spektrale Auflösung: 0,75-1 nm, Zeitauflösung: 4ms) mit Glasfaseroptik kann genutzt werden, um von außerhalb des Quarzkühlers das Heteroelement mittels Emissionsspektroskopie zu überwachen. Die experimentelle Anordnung ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

Als Test wurden Synthesen von endohedralen Barium- und Scandium-Fullerenen durchgeführt. In beiden Fällen konnten den Heteroelementen zugehörige Spektrallinien beobachtet werden. Abbildung 5.4a zeigt einen Satz von Spektren über den gesamten aufgenommenen Spektralbereich aus Versuchen mit Scandium als Heteroelement. Abbildung 5.4b zeigt eine Vergrößerung der Region mit den intensivsten Emissionslinien. Über den gesamten Versuchsverlauf wurde eine gleichmäßige Intensität der Emissionslinien beobachtet, was auf eine gleichbleibende Zusammensetzung der Gasphase (bezüglich Scandium) hindeutet, d.h. eine gleichbleibende Verdampfung von Scandium.

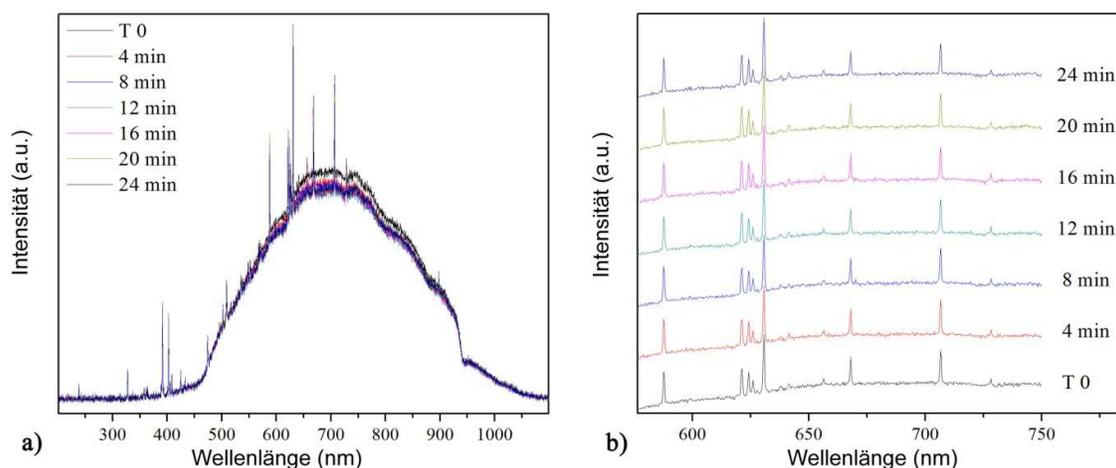


Abb. 5.4. UV-NIR-Spektren einer Fulleren synthese im RF-Ofen unter Benutzung von Scandium als Heteroelement. a) vollständiger Spektralbereich, die gezeigten Spektren sind in vierminütigen Zeitabständen aufgenommen. b) Zoom in den Spektralbereich zwischen 550 und 750 nm. Aus Übersichtsgründen sind die Spektren gegeneinander in y-Richtung verschoben. Vier Scandium spezifische Emissionslinien sind im Bereich um 625 nm erkennbar. Die restlichen drei Emissionslinien stammen von Helium.

Weiterhin wurden die Fullerenruße aus Synthesen mit Scandium als Heteroelement mit und ohne Plasma verglichen, um festzustellen, ob das Plasma einen direkten Einfluss auf die Bildung von endohedralen Fullerenen hat. Abbildung 5.5 zeigt HPLC-Profile von Toluolextrakten aus zwei Versuchen mit und einem Versuch ohne Plasma. Vergleicht man die für endohedrale Scandiumfullerene spezifischen Signale mit solchen von leeren

Fullerenen (z.B. C_{84}), können keine signifikanten Unterschiede zwischen Synthesen mit und ohne Plasma festgestellt werden. Das Plasma hat also scheinbar keine Auswirkungen auf die Bildung von endohedralen Fullerenen und kann somit in Kombination mit Emissionsspektroskopie zur Kontrolle der Gasphase während der gesamten Synthesedauer verwendet werden.

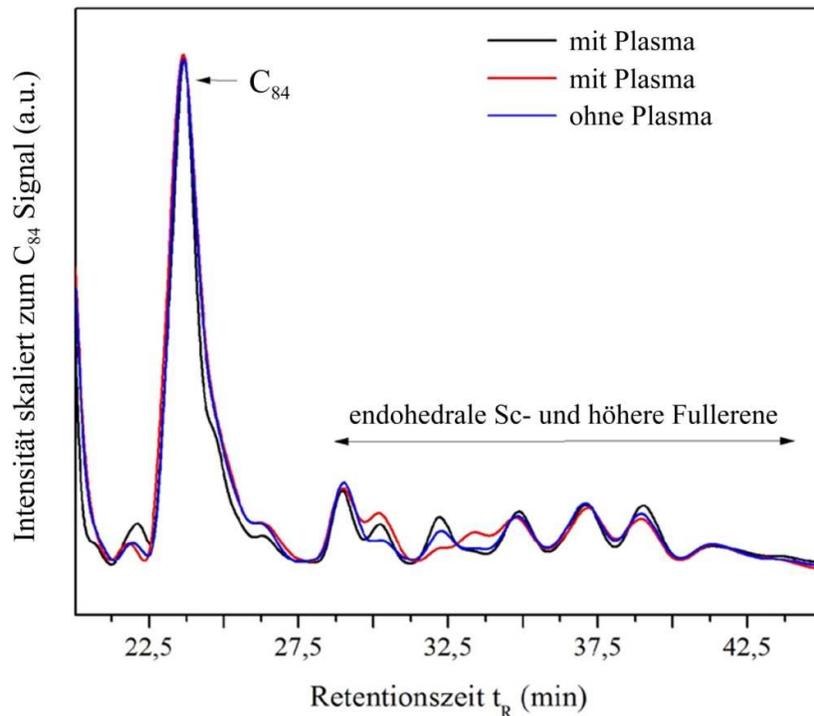


Abb. 5.5. HPLC-Profil von drei Toluolextrakten aus Fullerenensynthesen unter Benutzung von Scandium als Heteroelement (Buckyprep Säule, Toluol als Eluent, 1 ml/min).

5.3. Temperaturprofil im Radiofrequenzofen über dem Graphitglühkörper

In früheren Arbeiten wurde bereits das Temperaturprofil in der Reaktionszone des Radiofrequenzofens bestimmt.[87] Bei diesen Untersuchungen wurde ausschließlich auf pyrometrisch zugängliche Bereiche eingegangen, d.h. die Temperatur des Graphitglühkörpers und anderer Graphitbauteile in der Reaktionszone. Sowohl für die Fulleren- als auch für die Nanoröhrensynthese ist jedoch besonders der Bereich oberhalb des Glühkörpers von Interesse. Laserablationsexperimente haben gezeigt, dass zu schnelles Abkühlen der Gasphase zu niedrigen Ausbeuten führt. Daher werden Fulleren- bzw. Nanoröhrensynthesen durch Laserablation normalerweise in auf 1000-1200 °C vorgeheizten Öfen durchgeführt.[99, 100, 101]

Während dieser Arbeit wurde dieser noch ausstehende Temperaturbereich mit Hilfe von Thermoelementen (K- und C-Typ) gemessen. Für die Messungen wurden die

Thermoelemente innerhalb eines Quarzrohres an den entsprechenden Messpunkten in der Mitte des Radiofrequenzofens platziert. Der Temperaturbereich wurde bis ca. 4 cm oberhalb des Kohlenstoffglühkörpers mit den Thermoelementen gemessen und direkt auf dem oberen Rand des Glühkörpers (0 cm) mittels Pyrometer (Abb. 5.6). Für die Synthesen relevant sind die Temperaturen, welche bei 70 % Generatorleistung gemessen wurden, da die Verdampfungsrate von Kohlenstoff bei geringerer Leistung nicht ausreicht.

Am obersten Punkt des Glühkörpers beträgt die Temperatur auf dessen Oberfläche ca. 2250 °C und fällt innerhalb der nächsten 5 cm auf ungefähr 1200 °C ab. 9 cm oberhalb des Glühkörpers liegt die Temperatur noch bei ca. 450 °C. Dies ist für Nanoröhrenwachstum ausreichend.[102] Nach einem weiteren cm wird nur noch eine Temperatur von 313 °C erreicht, was wahrscheinlich zu niedrig für Nanoröhrenwachstum ist.

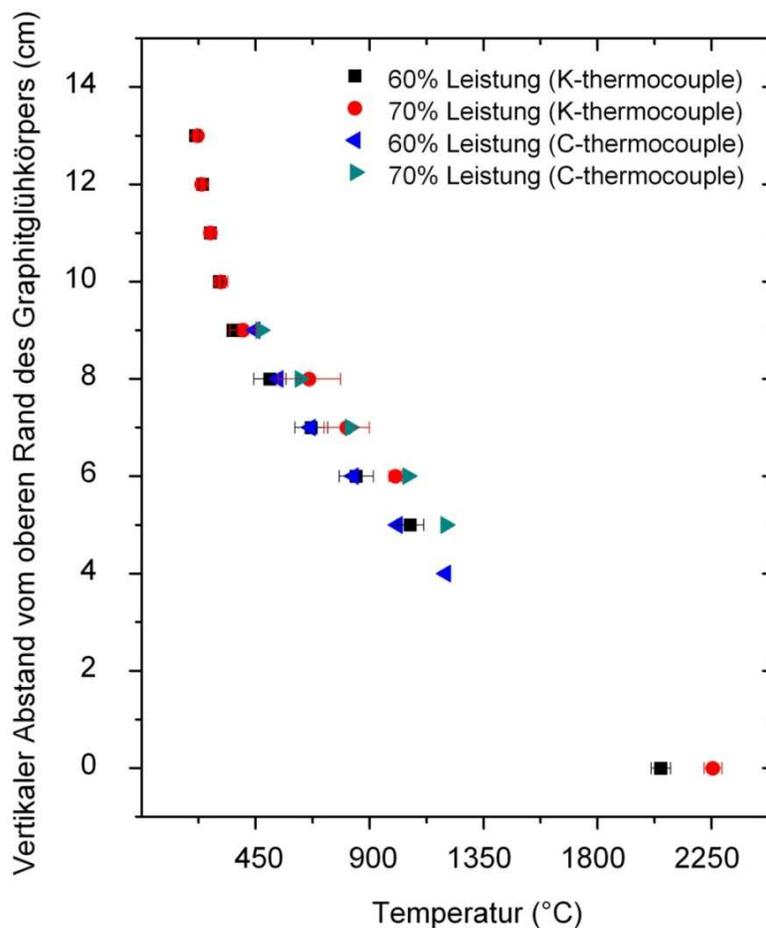


Abb. 5.6. Temperaturprofil während der Fulleren/Nanoröhren-Synthese im Radiofrequenzofen.

6. Synthese von Kohlenstoffnanoröhren im Radiofrequenzofen

6.1. Einleitung

Zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren sind vor allem drei Methoden verbreitet: das Lichtbogenverfahren, das Laserablationsverfahren und auf chemischer Gasphasenabscheidung basierende Verfahren (zur näheren Erläuterung siehe Abschnitt 2.9). Bei letzterem wird bei moderaten Temperaturen zwischen 400 °C und 1000 °C ein kohlenstoffhaltiges Gas (z.B. EtOH, C₂H₂, CO) an Katalysatoren (meistens Übergangsmetalle wie Fe, Ni oder Co) zersetzt. Diese dienen gleichzeitig als Keime für das Nanoröhrenwachstum. Im Gegensatz dazu basieren das Lichtbogenverfahren und das Laserablationsverfahren auf der Verdampfung von festen Kohlenstoffquellen (meist Graphit) zur Bildung von mehrwandigen Nanoröhren oder auf der Ko-Verdampfung von Kohlenstoff und den bereits erwähnten Katalysatoren Fe, Ni oder Co zur Synthese einwandiger Nanoröhren. Die Kohlenstoffquellen sind bei diesen Verfahren mit den Metallkatalysatoren dotiert oder in einer Bohrung mit einem Katalysator-Kohlenstoffgemisch beladen. Das Lichtbogen- und das Laserablationsverfahren mit Verdampfungstemperaturen von über 2727 °C zählen zu den Hochtemperaturmethoden. Im Fall des Lichtbogenverfahrens wurden Plasmatemperaturen von über 4727 °C berichtet.[75] Diese Prozesse sind gut untersucht und ermöglichen in beschränktem Maße eine Kontrolle über die Bildung von mehrwandigen oder einwandigen Nanoröhren.[79, 103]

Die Radiofrequenzofenmethode hat sich seit ihrer erstmaligen Anwendung 1992 als effektive Methode zur Synthese von leeren und endohedralen Fullerenen erwiesen. Sie arbeitet mit Verdampfungstemperaturen zwischen 2400 und 2600 °C und ist damit zu den oben genannten Hochtemperaturmethoden zu zählen. Obwohl die Möglichkeit der Nanoröhrensynthese durch induktive Erwärmung und Verdampfung der Kohlenstoffquelle in einem Artikel von Smalley et al. erwähnt wird, wurde diese Möglichkeit bisher nur ansatzweise mit der RF-Ofen-Methode untersucht.[104] Sowohl die Möglichkeit das Heteroelement bzw. das Katalysatormaterial unabhängig von Kohlenstoff verdampfen zu können als auch die mildereren Bedingungen im Vergleich zum Lichtbogenverfahren machen die Methode interessant.

6.2. Einwandige Nanoröhren

Teile dieses Abschnitts sind Bestandteil der Publikation „Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in a High Frequency Furnace“.[105]

6.2.1. EXPERIMENTELLER TEIL

Der experimentelle Aufbau ist analog zum Standardaufbau (Abb. 3.3) und identisch mit demjenigen für die Synthese von endohedralen Fullerenen. Der Katalysator wurde in Form eines Pulvergemisches aus Übergangsmetall und Kohlenstoff im Verhältnis 1:1 in einen

Graphittiegel gefüllt und im Inneren des Graphitsuszeptors platziert (Abb. 6.1). Vor der Synthese wurde der Reaktorraum bei $7 \cdot 10^{-5}$ mbar für eine Stunde evakuiert, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Dann wurde Helium mit einer Flussrate von 2600 ml/min als Trägergas eingeleitet und der Reaktordruck mittels Membranregler auf 690 mbar eingestellt. Anschließend wurde der Graphitsuszeptor über 30 Minuten auf die gewünschte Verdampfungs- und Synthesetemperatur erhitzt. Zur Vermeidung von starken Temperaturschocks und zur Schonung des Quarzkühlers, wurde das Heizen in sechs bis sieben Schritten mit jeweils fünf Minuten Äquilibrierzeit durchgeführt. Die Verdampfung des Kohlenstoffzylinders beginnt erst nach dem letzten Temperaturanstieg von ca. 2150 auf 2400 - 2500 °C. Die Synthesen wurden typischerweise 40 Minuten lang durchgeführt. Danach wurde der Generator abgeschaltet, um die Kohlenstoffverdampfung abrupt zu stoppen. Bei Rissbildung im Graphitsuszeptor wurden die Synthesen sofort abgebrochen.

Die Elementaranalyse von Ablagerungen auf der Innenseite des inneren Hitzeschildes zeigt, dass sich ein Teil des verdampften Katalysators während einer Synthese auf der Innenseite des inneren Hitzeschildes ablagern kann. Diese Ablagerungen reichen aus, um einen Folgeversuch ohne weitere Katalysatorquelle durchzuführen. Entsprechende Versuche wurden durchgeführt und werden im Folgenden ebenfalls erwähnt.

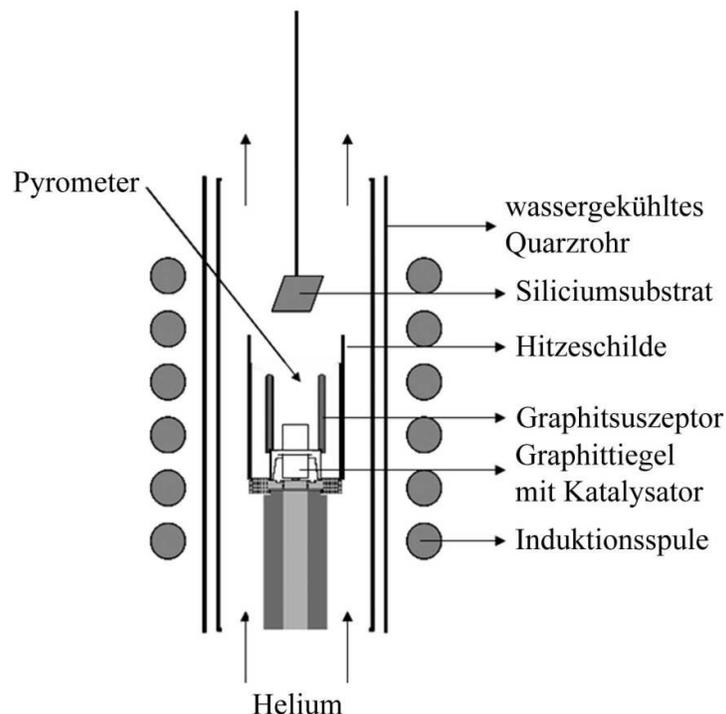


Abb. 6.1. Schematischer Aufbau des Reaktionsraumes im vertikalen Induktionsofen für die Synthese einwandiger Nanoröhren.

Proben des produzierten Rußes wurden sowohl direkt auf einem 5x5x0,5 mm Siliciumsubstrat in der Mitte des Quarzrohres, 2-3 cm oberhalb der Schilde, gesammelt, als auch von der Innenwand des Quarzkühlers abgekratzt und zur weiteren Analyse ebenfalls auf ein Siliciumsubstrat aufgetragen. Die Proben wurden standardmäßig ohne weitere Behandlung mittels REM und Raman-Spektroskopie untersucht. Für TEM wurde eine kleine Menge Ruß in einem Milliliter Methanol für 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde ein Tropfen von 5 µl auf ein mit Kohlenstoff überzogenes Kupfernetz aufgebracht und getrocknet.

6.2.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Schwarze Ablagerungen bilden sich während der Synthese auf der Innenseite des Quarzkühlers und auf dem Siliciumsubstrat (Abb. 6.2). Der Ruß kann von der Kühlerwand ohne viel Aufwand entfernt werden. Der Zustand des Rußes wird maßgeblich durch dessen Zusammensetzung beeinflusst. Während fullerenhaltige Ruße ohne CNTs als feine Pulver vorliegen, bestehen CNT-haltige Ruße aus größeren, zusammenhängenden Matten (Abb. 6.2). Dies ist der Verknäulung der langen, dünnen CNTs geschuldet und macht die Handhabung der Ruße bedeutend einfacher. Zur Charakterisierung des hergestellten Produkts wird im Folgenden zunächst auf die Abscheidungen auf dem Siliciumsubstrat in der Ofenmitte eingegangen, bevor Ruße aus verschiedenen Bereichen des Reaktors verglichen werden. Abschließend wird auf die Reproduzierbarkeit und den Einfluss der Katalysatorelemente eingegangen.

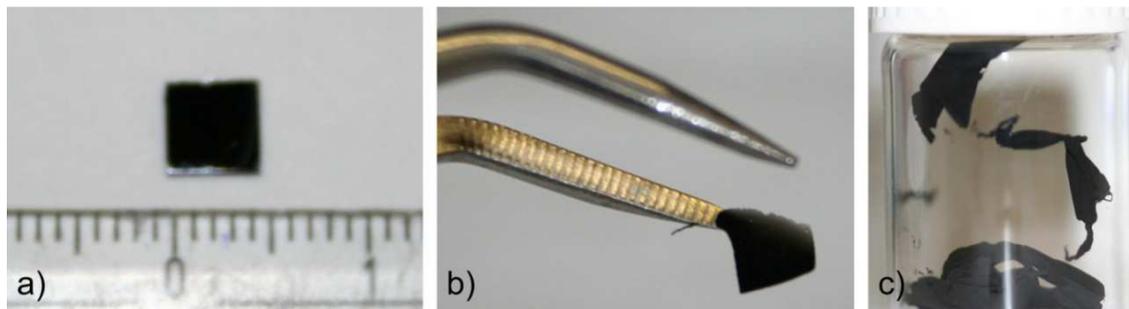


Abb. 6.2. a) Siliciumsubstrat mit abgetrenntem nanoröhrenhaltigen Ruß. b) Nanoröhrenhaltiger Ruß nach Ablösen vom Siliciumsubstrat. c) Nanoröhrenhaltiger Ruß von der Innenwand des Quarzkühlers.

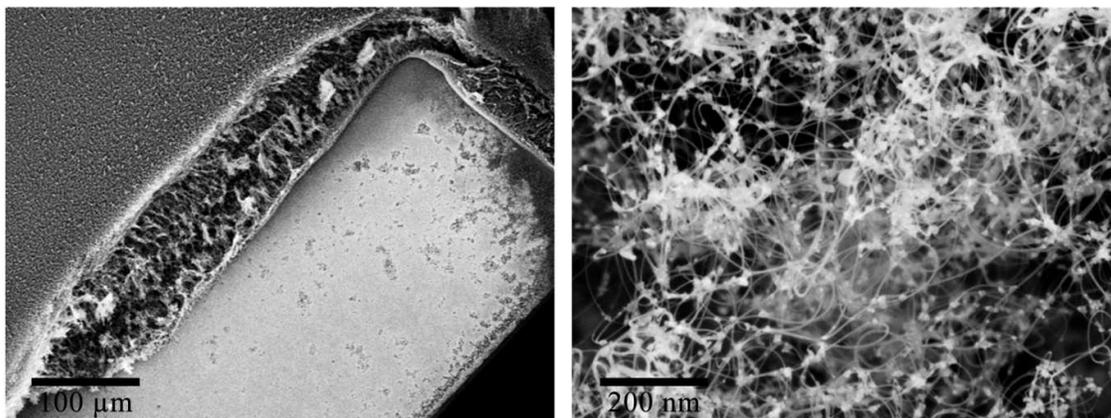


Abb. 6.3. REM-Aufnahmen des Siliciumsubstrats mit abgeschiedenem SWCNT-Ruß. Links – Die geringe Vergrößerung zeigt eine relativ einheitlich abgeschiedene Schicht. Rechts – Die starke Vergrößerung zeigt ein Gewirr ineinander verknäulter Bündel aus SWCNTs und Nebenprodukten.

Die Abbildung 6.3 zeigt eine REM-Aufnahme des Rußes, welcher während der Synthese auf dem Siliciumsubstrat abgeschieden wurde. Die Ablagerung besteht aus einem Netzwerk ineinander verknäulter Bündel von SWCNTs und weist eine relativ einheitliche Dicke und Oberflächenbeschaffenheit auf. HR-TEM-Aufnahmen bestätigen (Abb. 6.4), dass es sich um Bündel aus mehreren SWCNTs handelt, welche Durchmesser von 0,8 bis 1,2 nm aufweisen (Abb. 6.4). Es wurden ausschließlich einwandige CNTs beobachtet, was auf eine gute Selektivität des Prozesses schließen lässt. Typische Nebenprodukte von CNT-Synthesen, wie amorpher Kohlenstoff, Kohlenstoffzwiebeln, mehrwandige Kohlenstoffkapseln und durch Kohlenstoffkapseln eingeschlossene Katalysator-Nanopartikel bilden sich ebenfalls (Abb. 6.4). Fullereene konnten durch HPLC-Analyse nachgewiesen werden.

Die Abbildung 6.5 zeigt typische Raman-Spektren von den SWCNTs auf dem Siliciumsubstrat, welche mit Anregungswellenlängen von 784, 633 und 532 nm (1,58, 1,96 und 2,33 eV) aufgenommen wurden. Da es sich bei Raman-Spektroskopie von CNTs um einen Resonanz verstärkten Raman-Effekt handelt, wurden mehrere verschiedene Anregungswellenlängen genutzt, um eine möglichst vollständige Charakterisierung der Probe zu gewährleisten (siehe Abschnitt 4.6.3). Alle typischen Raman-Moden für einwandige Kohlenstoffnanoröhren sind vorhanden, die tangentielle Mode (G-Bande) bei ca. 1590 cm^{-1} , die D-Bande bei ca. 1310 cm^{-1} und die RBM-Bande im niederfrequenten Bereich zwischen 180 und 280 cm^{-1} . Letztere ist ein Indikator für einwandige Nanoröhren, was die TEM-Untersuchungen bestätigt und auf das Bulk-Material erweitert. Die Gleichung $\omega_{\text{RBM}} = 224\text{ cm}^{-1}/d + c_1$ (ω_{RBM} bezeichnet die Signalfrequenz des RBM-Signals) gibt näherungsweise die Abhängigkeit des RBM-Signals vom

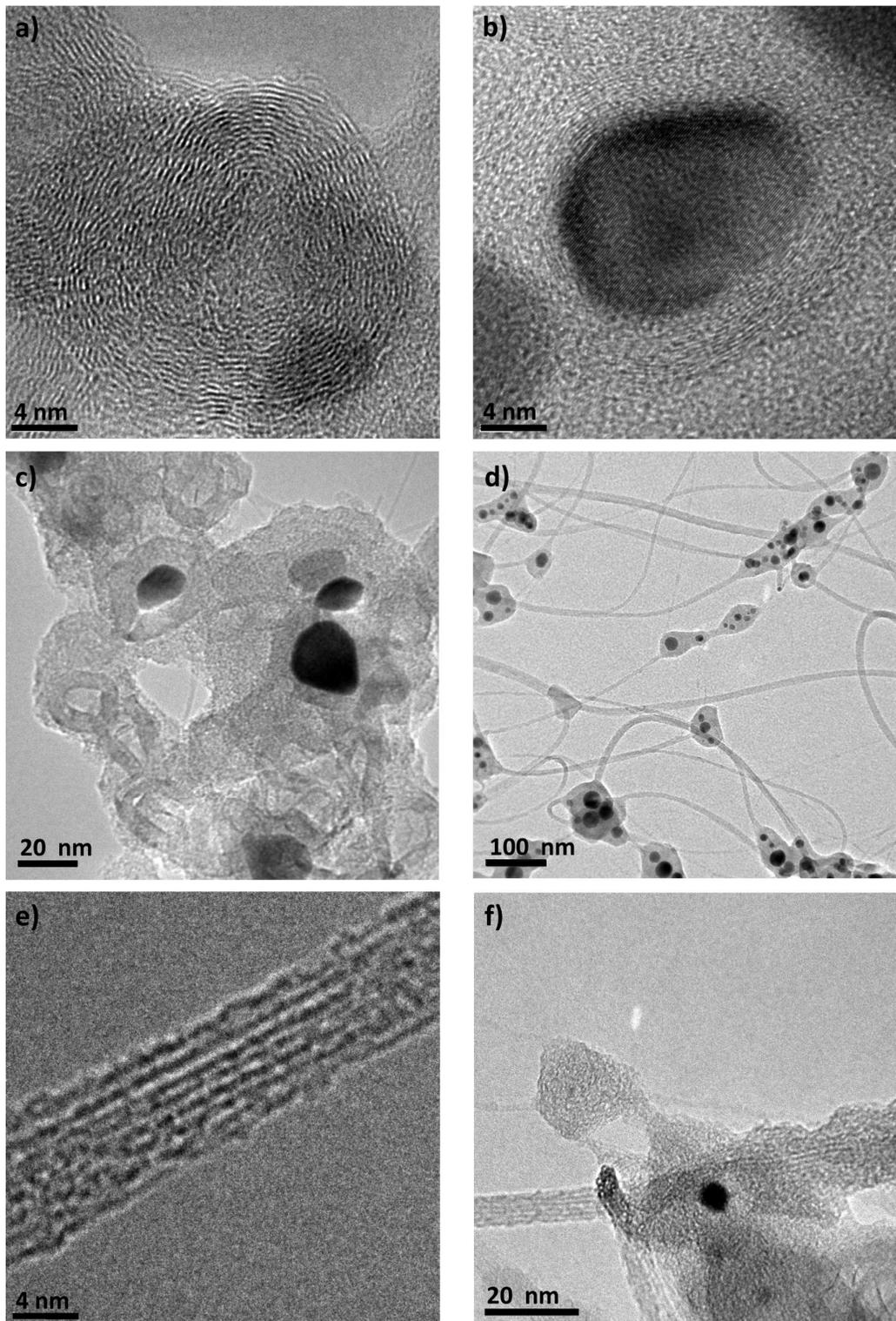


Abb. 6.4. a) HR-TEM-Aufnahme einer Kohlenstoffzwiebel (carbon onion); b) HR-TEM-Aufnahme eines durch eine Kohlenstoffkapsel eingeschlossenen Katalysator-Nanopartikels; c) TEM-Aufnahme mehrwandiger Kohlenstoffkapseln und durch Kohlenstoffkapseln eingeschlossener Katalysator-Nanopartikel; d) TEM-Aufnahme mehrerer CNT-Bündel, amorphen Kohlenstoffs und Katalysator-Nanopartikel; e) HR-TEM-Aufnahme eines Bündels einwandiger Kohlenstoffnanoröhren; f) TEM-Aufnahme des Querschnitts eines Bündels einwandiger Kohlenstoffnanoröhren.

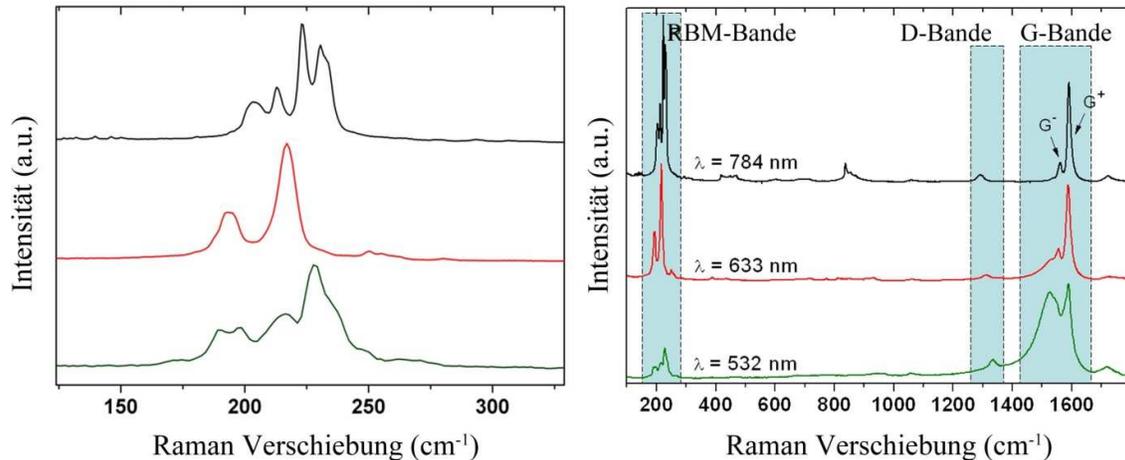


Abb. 6.5. Raman-Spektren des unbehandelten, auf dem Siliciumsubstrat abgeschiedenen Rußes. Links – Vergrößerung der RBM-Bande. Rechts – die drei wichtigsten Raman-Banden: RBM-, D-, G-Bande. Die Raman-Intensität ist links zum höchsten Signal skaliert, rechts zum G⁺-Signal.

CNT-Durchmesser an ($c_1 = 12 \text{ cm}^{-1}$ ist eine Korrektur zur Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen einzelnen Nanoröhren eines Bündels) und kann verwendet werden, um die Durchmesser der danach gemessenen Nanoröhren zu bestimmen.[106, 107] Die Durchmesser der Nanoröhren liegen zwischen 0,84 und 1,26 nm, was erneut gut mit den TEM-Beobachtungen übereinstimmt. Ausgehend von einem Kataura-Plot (Abb. 6.6),[97] kann darauf geschlossen werden, dass sowohl metallische als auch halbleitende Nanoröhren synthetisiert wurden. Dies wird auch direkt durch Raman-Spektroskopie bestätigt. Das Spektrum, welches mit 1,58 eV Anregungsenergie aufgenommen wurde zeigt ein schmales G⁻-Signal mit Lorentz-Form, was für halbleitende Nanoröhren charakteristisch ist. Das Spektrum, welches mit 2,33 eV Anregungsenergie aufgenommen wurde, weist im Vergleich dazu ein breiteres G⁻-Signal auf und hat eine sogenannte Breit-Wigner-Fano-Form, welche charakteristisch für metallische Nanoröhren ist.[108] Das D-Band ist einem Symmetriebruch im hexagonalen Gitter von Graphit oder von CNTs geschuldet und wird in Form des D/G⁺-Intensitätsverhältnisses (I_{D/G^+}) als qualitativer Indikator für die Defektkonzentration in den Wänden der Nanoröhren und für die Menge an amorphem Kohlenstoff genutzt.[48] Des Weiteren weist die D-Bande für kohlenstoffhaltige Nebenprodukte, wie die zuvor erwähnten, eine im Vergleich zur G-Bande hohe Intensität auf.[109, 110] Dies wird im Fall der Nanoröhren aus der Radiofrequenzofenproduktion, welche sich auf dem Siliciumsubstrat abscheiden, nicht beobachtet. In Übereinstimmung mit REM- und TEM-Beobachtungen sind die I_{D/G^+} -Werte für alle Anregungsenergien sehr klein (Tabelle 6.1). Im Frequenzbereich zwischen 400 - 1200 cm^{-1} können zahlreiche Signale von sehr geringer Intensität beobachtet werden. Diese sind auf Obertöne und Kombinationen von Moden geringerer Frequenz zurückzuführen und für die Charakterisierung von Nanoröhrenproben vernachlässigbar.[111]

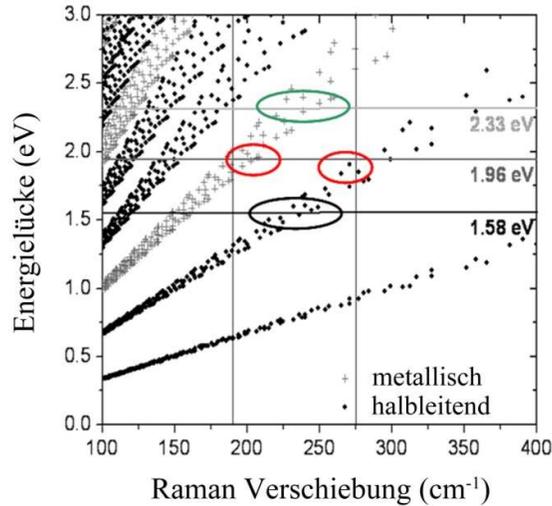


Abb. 6.6. Theoretischer Kataura-Plot [97] basierend auf Tight-Binding-Analyse, welcher die optischen Übergangsenergien von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren relativ zu ihrem Durchmesser oder der Frequenz ihrer RBM-Bande wiedergibt. Jeder Punkt bezieht sich auf die optische Übergangsenergie einer Nanoröhre mit spezifischen chiralen Indizes (n, m). Die horizontalen Linien illustrieren die Anregungsenergien der Raman-Messungen. Die vertikalen Linien schließen den Bereich der beobachteten RBM-Banden ein (vergleiche Abb. 6.5). Die mit der entsprechenden Anregungsenergie gemessenen Nanoröhrenpopulationen sind mit Kreisen markiert.

Tabelle 6.1. D/G^+ -Intensitätsverhältnisse für die drei benutzten Anregungswellenlängen.

Anregungswellenlänge [nm]	D/G^+ Intensitätsverhältnis
532	0,11
632	0,05
784	0,06

Zwei Weitere Proben, eine von der Innenseite des inneren Hitzeschildes und eine von der Innenseite des Quarzkühlers wurden mittels REM und Raman-Spektroskopie untersucht und bezüglich der Rußzusammensetzung hinsichtlich Durchmesser und Chiralität der enthaltenen Röhren, sowie der Menge an Nebenprodukten mit der Ablagerung auf dem Substrat verglichen (Abb. 6.7). Sowohl durch REM als auch Raman-Spektroskopie können SWCNTs in allen drei Proben detektiert werden. Form und Position der RBM-Bande der drei untersuchten Bereiche sind unterschiedlich, was auf Unterschiede in der SWCNT-Zusammensetzung bezüglich Durchmesser und Chiralität hindeutet. Größere Unterschiede werden bei Betrachtung der D-Bande offensichtlich. Während das Raman-Spektrum der Probe des Substrats eine sehr kleine D-Bande hat, weist das Spektrum der Probe des Quarzkühlers eine deutlich höhere Intensität der D-Bande relativ zur G-Bande auf. Dieses Verhältnis ist für die Probe des Hitzeschildes nochmals deutlich erhöht, die D-Bande hat praktisch dieselbe maximale Intensität wie die G-Bande. Dies impliziert, dass mehr

Nebenprodukte und/oder amorpher Kohlenstoff in den Bereichen mit erhöhter D-Bande enthalten sind, was auch durch die REM-Aufnahmen bestätigt wird (vgl. Abb. 6.3 und Abb. 6.8, welche die Ablagerung auf dem Siliciumsubstrat zeigen mit Abb. 6.11, welche eine Aufnahme des Rußes der Innenwand des Quarzkühlers zeigt).

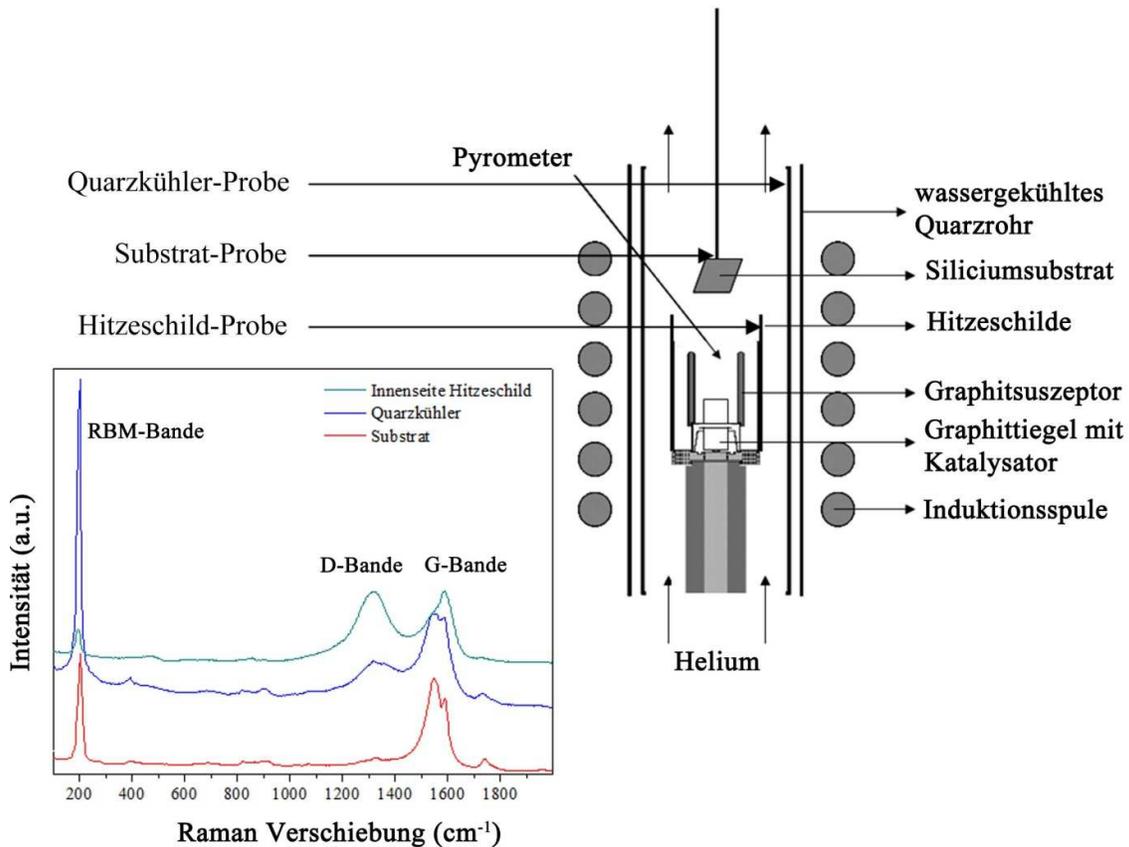


Abb. 6.7. Illustration der unterschiedlichen Stellen des RF-Ofens von denen Proben zum Vergleich entnommen wurden. Raman-Spektren der Nanoröhrenproben dieser drei Stellen (533 nm, 2,33 eV Anregungsenergie).

Betrachtet man die Siliciumsubstrate hinsichtlich der Homogenität der Ablagerung genauer fällt auf, dass die Morphologie über das gesamte Substrat sehr gleichmäßige ist (Abb. 6.3). Die gleiche netzartige Struktur wurde bei mehreren Versuchen, bei welchen ausschließlich vorher abgelagertes Katalysatormaterial vom inneren Hitzeschild genutzt wurde, beobachtet (Abb. 6.8). Die gute Homogenität der abgelagerten Schichten wurde durch Raman-Spektroskopie bestätigt. Dazu wurden mehrere Spektren entlang einer Linie von einer Seite des Substrats zur anderen aufgenommen (Abb. 6.9). Die Spektren sind in ihrer Form nahezu identisch und selbst in ihrer absoluten Intensität finden sich keine großen Unterschiede. Aus der großen Ähnlichkeit der G- und D-Bande der verschiedenen Spektren läßt sich schließen, dass sowohl die Menge an Nebenprodukten als auch die Defektdichte der Nanoröhren über

das gesamte Substrat sehr homogen sind. Die identische Form der RBM-Banden ist ein Beleg für die gleichbleibende Zusammensetzung hinsichtlich der Chiralitäten.

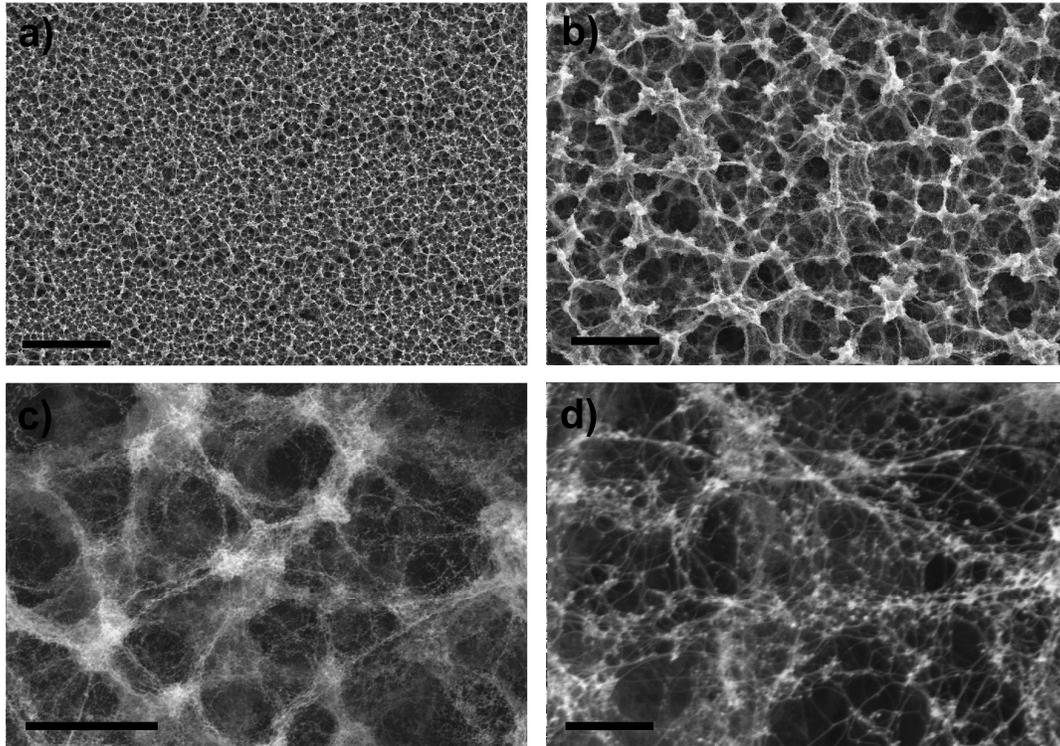


Abb. 6.8. REM-Aufnahmen des Nanoröhrendeposits auf dem Substrat. Maßstabsbalken entsprechen a) 100 μm , b) 20 μm , c) 6 μm und d) 1 μm .

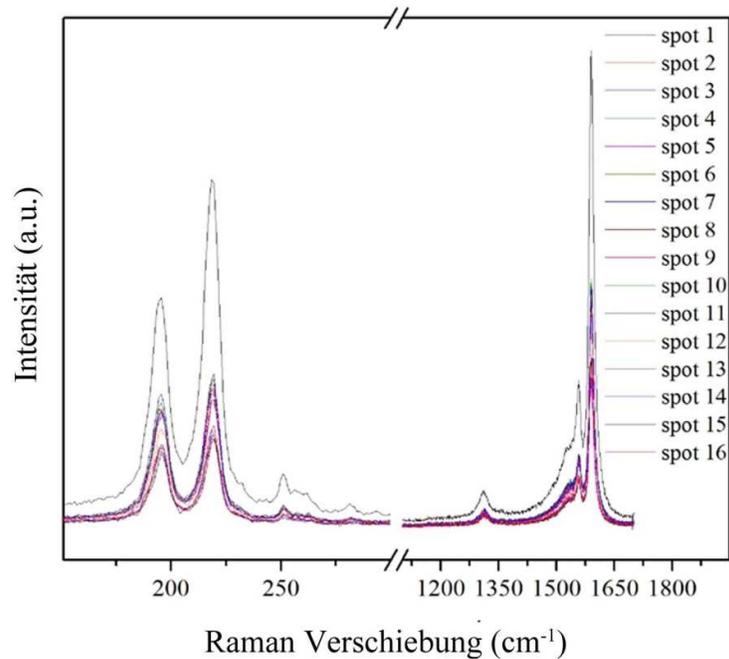


Abb. 6.9. Raman-Spektren von verschiedenen Stellen des Nanoröhrendeposits auf dem Substrat (633 nm, 1,96 eV Anregungsenergie).

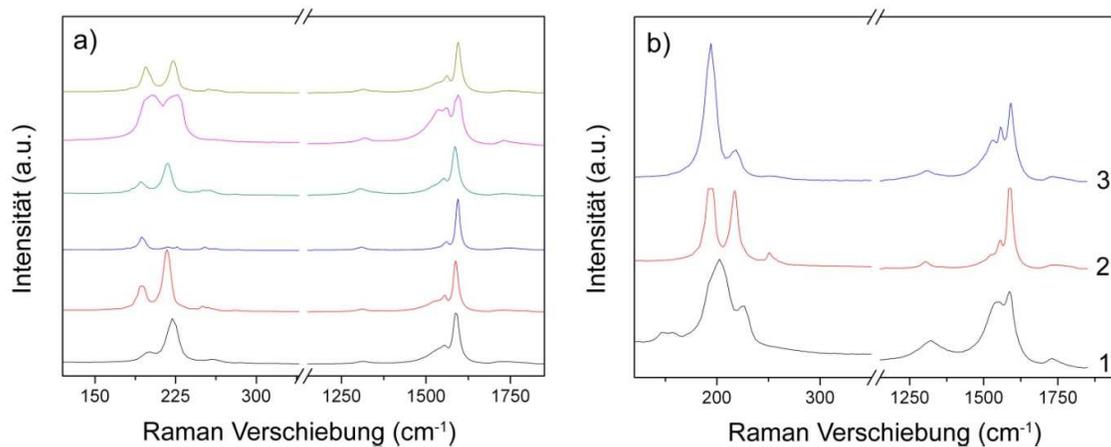


Abb. 6.10. a) Raman-Spektren (633 nm, 1,96 eV Anregungsenergie) von Nanoröhrenruß des Substrats aus sechs Versuchen mit gleichen Syntheseparametern. b) Raman-Spektren (633 nm, 1,96 eV Anregungsenergie) von Nanoröhrenruß der Innenwand des Quarzkühlers aus Experimenten mit (1) Ni, (2) Ni/Y mit Verhältnis 1:1 und (3) Ni/Co mit Verhältnis 1:1 als Katalysatoren.

In der Literatur finden sich fast keine Informationen zu einer ähnlichen Analyse von Syntheseprodukten aus Laserablation- oder Lichtbogenproduktion, so dass ein detaillierter Vergleich der Methoden diesbezüglich nicht möglich ist. Journet et al. berichten ebenfalls von einer unterschiedlichen Nanoröhren-Population in Proben von verschiedenen Stellen des verwendeten Lichtbogenofens.[111] Ebenfalls mit dem Lichtbogenverfahren produzierten Yang et al. einen dünnen SWCNT-Film auf einem Substrat. Lichtmikroskopaufnahmen zeigen eine sehr unregelmäßige Film und eine detailliertere Analyse der Morphologie oder Filmzusammensetzung mittels REM oder Raman Spektroskopie ist nicht vorhanden.[112]

Raman-Spektren des Substratdeposits von verschiedenen Experimenten mit gleichen Syntheseparametern zeigen in den meisten Fällen eine sehr ähnliche G-Bande und eine ähnlich kleine D-Bande (Abb. 6.10). Dies und die fast nicht unterscheidbaren REM-Aufnahmen der Ruße der verschiedenen Versuche deuten auf eine gleichbleibende Qualität des produzierten Materials hin. Die Signale der RBM-Bande liegen für alle Versuche im gleichen Frequenzbereich. In Kombination mit den realtiven Intensitätsunterschieden der einzelnen Komponenten (letztere stehen jeweils für Nanoröhren einer bestimmten Chiralität), deutet dies an, dass dieselben Nanoröhrenspezies vertreten sind, ihre relative Häufigkeit von Probe zu Probe aber variiert. Das Gleiche gilt für Nanoröhrenruße, welche mit verschiedenen Katalysatorzusammensetzungen hergestellt wurden. Abbildung 6.10b zeigt Raman-Spektren für Ruße aus Experimenten mit Ni/Co, Ni/Y und Ni. Während REM-Aufnahmen dieser Ruße ein nahezu identisches Bild zeigen (Abb. 6.11), hat die D-Bande der Raman-Spektren im Falle von Ni-Experimenten im Vergleich zu Experimenten mit Ni/Co bzw. Ni/Y eine leicht erhöhte Intensität relativ zur G-Bande.

Ein Vergleich von REM-Aufnahmen,[101, 111, 113] TEM-Aufnahmen [100, 101, 113-115] und Raman-Spektren [100, 101, 111, 113, 115] von Nanoröhrenproben aus Lichtbogen- und Laserablationsproduktion mit solchen von RF-Nanoröhren zeigt, dass die Produkte aller drei Methoden sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Qualität der erzeugten Röhren ähnlich sind. REM-Aufnahmen einer kommerziellen Lichtbogen-Nanoröhrenprobe (Carbolex Inc.) zeigen, dass der entsprechende Nanoröhrenruß eine Beschaffenheit vergleichbar mit derjenigen von RF-Nanoröhrenruß von der Quarzkühlerinnenwand aufweist (Abb. 6.11). Weiterhin werden beim Lichtbogenverfahren ebenfalls Bereiche mit sehr unterschiedlichen Mengen an Nebenprodukten gefunden [113] und auch lokale Unterschiede in der Zusammensetzung der Nanoröhren sind bekannt.[111] Ein Vergleich der Raman-Spektren zeigt, dass die drei Methoden Nanoröhren produzieren, welche RBM-Signale im Bereich um $150\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ aufweisen und vergleichbar kleine D-Banden haben.[100, 101, 111, 113, 115] Laserablations-Nanoröhren, welche entweder mit Ni/Y- oder Ni/Co-Katalysatoren synthetisiert wurden, weisen in ihren Raman-Spektren vergleichbar geringfügige Unterschiede auf wie mit denselben Katalysatoren produzierte RF-Nanoröhren.[101]

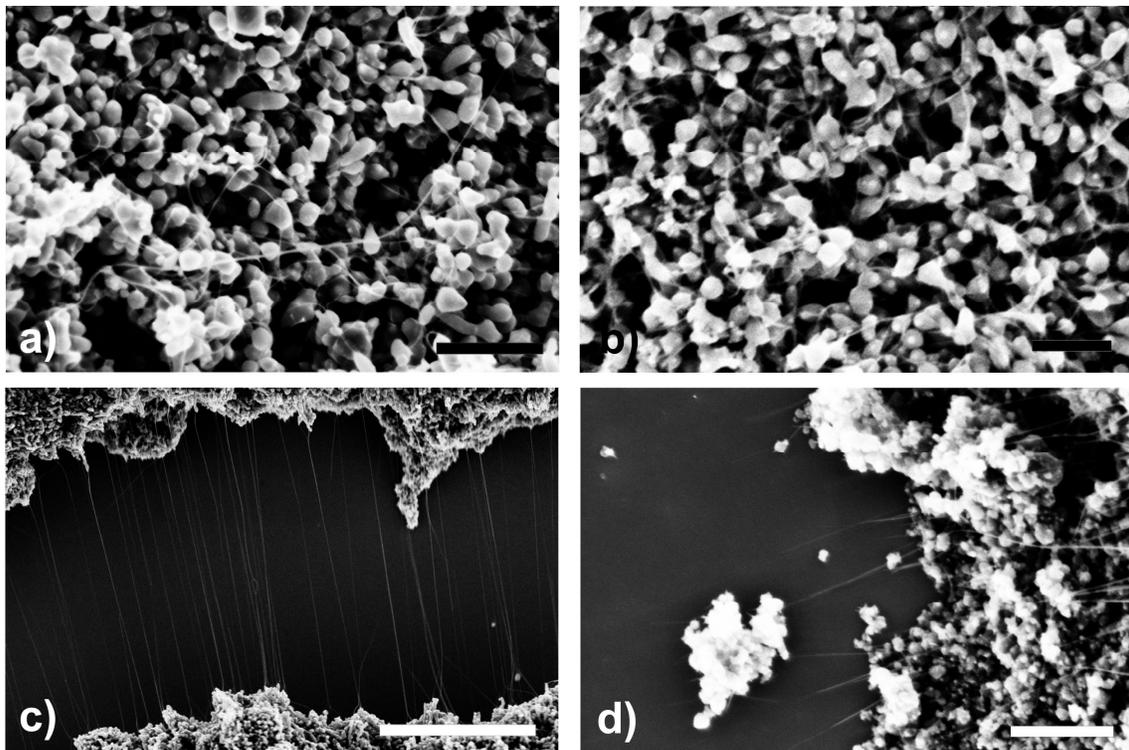


Abb. 6.11. REM-Aufnahmen von Nanoröhrenruß vom Quarzkühler aus Versuchen mit a) Ni und b, c) Ni/Co als Katalysator. d) REM-Aufnahme von kommerziell erhältlichem Carbolex Nanoröhrenruß als Vergleich. Maßstabsbalken entsprechen a) 400 nm, b) 200 nm, c) 2 μm und d) 400 nm.

6.3. Mehrwandige Nanoröhren

Neben Nanoröhrensynthese durch Ko-Verdampfung von Graphit und einem Katalysator, wurden Experimente durchgeführt, Nanoröhren auf vorgefertigten Katalysatorpartikeln wachsen zu lassen. Im Gegensatz zu CVD-Verfahren, welche kohlenstoffhaltige Gase wie Acetylen als Kohlenstoffquelle nutzen, wird im Radiofrequenzofen reiner gasförmiger Kohlenstoff verwendet. Verschiedene Katalysatorsysteme wurden untersucht.

6.3.1. EXPERIMENTELLER TEIL

Für die Versuche wurde derselbe experimentelle Aufbau, dieselben Syntheseparameter und dasselbe Versuchsprotokoll, wie für die Ko-Verdampfungs-Synthesen verwendet. Anstelle der Graphit-Katalysatormischung wurden mit Katalysator beladene Substrate mit einem Probehalter aus Quarzglas (siehe Abschnitt 3.1.12) im Temperaturbereich von üblicherweise 800 °C platziert (Abb. 6.12). Nach Erreichen der Synthesetemperatur von ca. 2400 - 2500 °C wurden die Substrate 20 min mit Kohlenstoff bedampft. Nach erfolgter Synthese wurden die Substrate ohne weitere Behandlung im REM untersucht. Ausgewählte Proben wurden mittels TEM untersucht.

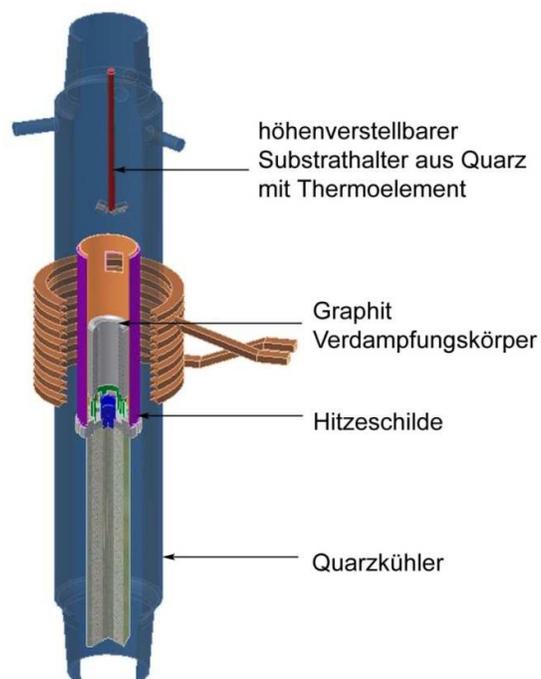


Abb. 6.12. Schematischer Aufbau der Reaktionszone des RF-Ofens für Nanoröhrenwachstum im „Gasphasenabscheidungs“ – Modus.

Verwendete Katalysatorsysteme (in allen Fällen wurden Si/SiO₂-Substrate verwendet):

- NiO₂-Partikel durch Auftropfen aus einer Methanol-Dispersion

- Ni durch Auftropfen einer wässrigen $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung
- Ni-Dünnschichten welche auf die Si/SiO₂-Substrate gesputtert wurden (1, 5, 10 nm Filmdicke)
- Ni-Dünnschichten mit einer 1 nm dicken Deckschicht aus Platin (Die Platinschicht wurde verwendet um die darunterliegende Nickelschicht vor Oxidation während der Lagerung zu schützen)

6.3.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auf allen Proben konnten Faserstrukturen mittels REM nachgewiesen werden (Abb. 6.13), wobei üblicherweise kein einheitliches Wachstum auf den Substraten stattfand. TEM-Untersuchungen bestätigen, dass es sich um mehrwandige Nanoröhren handelt (Abb. 6.14). Manche weisen eine segmentierte, bambusartige Struktur auf, andere die üblichere, durchgehende Röhrenstruktur. Bei Verwendung von NiO₂-Partikel und Ni aus wässriger Lösung wurden Nanoröhren mit Durchmessern zwischen 200 nm und 20 nm erhalten. Üblicherweise sind die Röhren mehrere μm lang und zeigen keine bevorzugte Wachstumsrichtung. Im Falle der Dünnschichtkatalysatorsysteme wurden einheitlichere Durchmesserverteilungen beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf die engere Größenverteilung der Katalysatorpartikel zurückzuführen, da der Durchmesser von Nanoröhren direkt von der Größe der Katalysatorpartikel abhängt. Durch Kontrolle der Dicke des Dünnschichtfilms kann die Größe der daraus entstehenden Katalysatorpartikel besser gesteuert werden, als dies durch einfaches Auftropfen von wässrigen Salzlösungen möglich ist. Die kleinsten mit dieser „Gasphasenabscheidungs-Methode“ erzeugten Nanoröhren haben einen Durchmesser von etwa 20 nm und wurden mit Ni/Pt-Katalysator bei 900 °C synthetisiert. Diese Nanoröhren weisen auch die einheitlichste Durchmesserverteilung auf (basierend auf REM-Untersuchungen)(Abb. 6.13). Typischerweise wurden Katalysatorpartikel in den Röhrenden und teilweise auch im Innern der Röhren gefunden (Abb. 6.14), was auf „Tip - growth“-Wachstum schließen lässt. Es wurden keine Raman-Messungen durchgeführt, da mittels REM- und TEM keine einwandigen Nanoröhren beobachtet werden konnten.

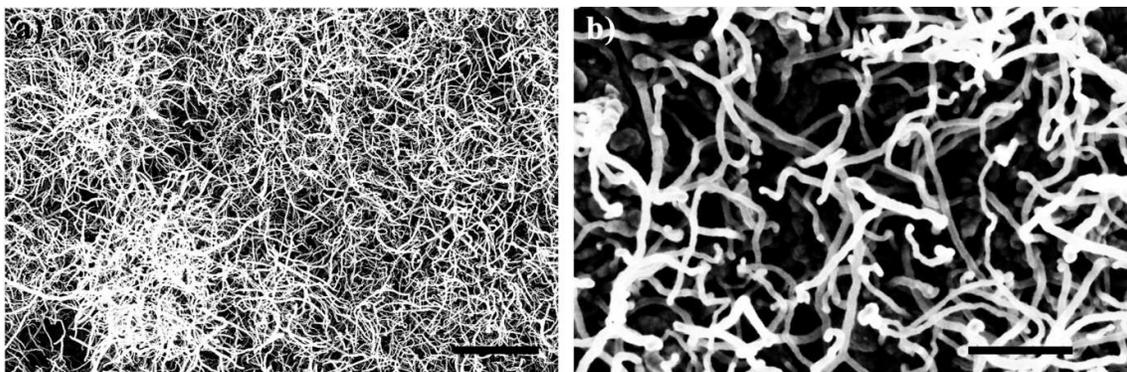


Abb. 6.13. REM-Aufnahmen von mehrwandigen Nanoröhren, gewachsen auf Ni/Pt. a) Maßstabsleiste entspricht 20 μm . b) Maßstabsleiste entspricht 400 nm.

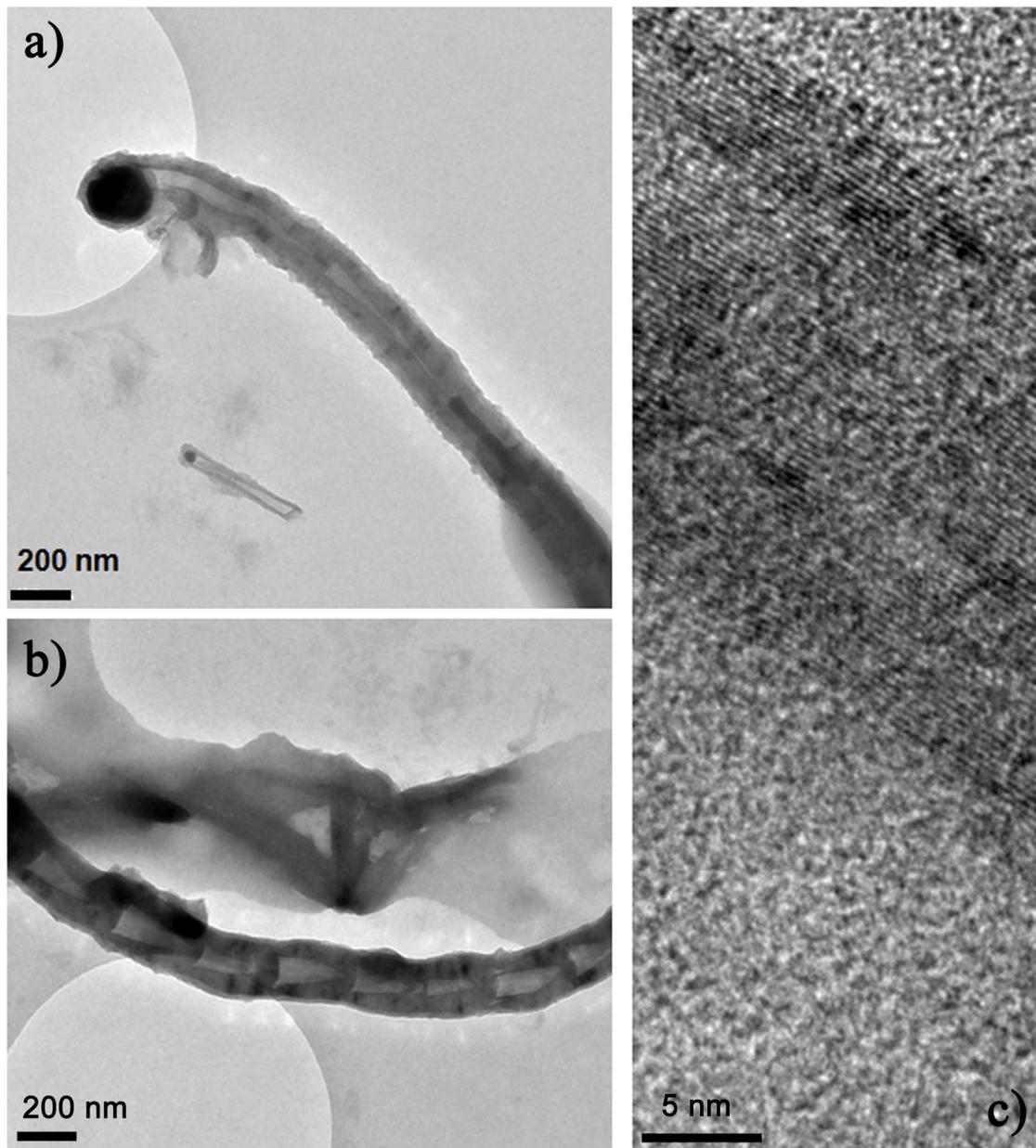


Abb. 6.14. TEM-Aufnahmen von mehrwandigen Nanoröhren aus Syntheseversuchen im RF-Ofen. a) zwei MWCNTs unterschiedlicher Größe mit Katalysatorpartikel in der Spitze. b) Bambusartige mehrwandige Nanoröhre. c) HR-TEM-Aufnahme der Wand einer mehrwandigen Nanoröhre. Die einzelnen Graphitlagen sind erkennbar.

6.4. Schlussbemerkung

Mit der Radiofrequenzofenmethode können sowohl einwandige als auch mehrwandige Nanoröhren synthetisiert werden. Erstere wurden durch die Ko-Verdampfung eines geeigneten Katalysators und Kohlenstoff erhalten. Sowohl metallische als auch halbleitende Nanoröhren bilden sich bei dieser Methode in der Gasphase und liegen in Form ineinander verknäulter Bündel vor. Die einzelnen Röhren haben Durchmesser zwischen 0,84 und 1,26 nm. REM-, TEM- und Raman-Analyse deuten auf eine gute Qualität der synthetisierten Nanoröhren in Bezug auf ihre Kristallinität und Menge an Nebenprodukten hin. Die Option die synthetisierten Nanoröhren direkt auf Substraten abzuscheiden, ermöglicht die Produktion von dünnen SWCNT-Filmen. Die Zusammensetzung dieser Filme ist hinsichtlich der vorhandenen Nanoröhrenchiralitäten über das ganze Substrat sehr homogen.

Mehrwandige Nanoröhren können durch Benutzung vorgefertigter Katalysatorpartikel auf Substraten erhalten werden. Die Nanoröhren weisen eine gute Kristallinität auf und wachsen zumindest teilweise nach dem „tip-growth“-Mechanismus. Die kleinsten auf diese Weise erzeugten Nanoröhren haben einen Durchmesser von etwa 20 nm, die größten von ca. 200 nm. Die Möglichkeit der Synthese einwandiger Nanoröhren mit dieser Methode kann derzeit nicht ausgeschlossen werden, erfordert aber mehr experimentelle Arbeit, um die benötigte Kohlenstoffverdampfungsrate und/oder das benötigte Katalysatorsystem (Katalysatorzusammensetzung, Schichtdicke auf Substrat) zu ermitteln.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass das Radiofrequenzofenverfahren für die Synthese von Nanoröhren auf vorgefertigten Katalysatorpartikeln auf Substraten weniger geeignet ist. Insbesondere die Kohlenstoffzufuhr kann bei typischen CVD-Verfahren besser gesteuert werden. Die Bedampfung der Katalysatorpartikel mit reinem Kohlenstoff, anstelle von Kohlenwasserstoffen, könnte ein weiterer Grund sein, weshalb nur mehrwandige Nanoröhren erhalten wurden. Durch die Beimischung einer gewissen Menge H_2 oder H_2O zum Inertgas könnte eventuell Abhilfe geschaffen werden, wie auch für einige CVD-Prozesse gezeigt wurde.

Viel bessere Ergebnisse können durch die Ko-Verdampfung eines geeigneten Katalysators und Kohlenstoff erzielt werden. Einwandige Nanoröhren können mit einer Qualität, vergleichbar mit der von Röhren aus Lichtbogen- oder Laserablationsproduktion, synthetisiert werden. Zusätzlich besteht die Option, die Nanoröhren direkt als dünnen Film mit guter Homogenität auf Substraten abzuscheiden. Zieht man den Forschungsaufwand, welcher in den letzten 20 Jahren in die Entwicklung und die Feinabstimmung der beiden letzteren Verfahren gesteckt wurde in Betracht und bedenkt ebenfalls, dass an der Entwicklung des Radiofrequenzofenverfahrens zur Zeit nur eine Gruppe arbeitet und dass die Nanoröhrensynthese mit dieser Methode erst seit einer weitaus kürzeren Zeit untersucht wird, so kann hier noch eine weitere Optimierung erfolgen.

7. Synthese exohedral chlorierter Fullerene im Radiofrequenzofen

7.1. Allgemein

Teile dieses Abschnitts sind Bestandteil der Publikation „In-situ synthesis of chlorinated fullerenes by the high frequency furnace method“.[116]

7.1.1. EINLEITUNG

Fullerene haben eine sehr große strukturelle Vielfalt und nach jahrelanger Forschung zeichnen sich mögliche attraktive Anwendungsfelder, wie die organische Photovoltaik ab. Bis heute wurde aber nur ein sehr kleiner Teil der Fullerenfamilie untersucht, meistens C_{60} und C_{70} . Einige andere Fullerene konnten zwar synthetisiert, isoliert und strukturell charakterisiert werden, aufgrund der kleinen Mengen fehlt aber oft die Charakterisierung weiterer Eigenschaften.

Einer der Gründe sind die Schwächen traditioneller Synthesemethoden (siehe Abschnitt 2.9), da durch diese lediglich IPR-Fullerene zugänglich sind. Ohne Ausnahme beugen sich bisher alle durch reine Graphitverdampfung synthetisierten Fullerene dieser Regel.[2, 11, 54] Diese IPR-Fullerene bilden jedoch nur einen kleinen Teil aller möglichen Fullerenisomere (siehe Tabelle 2.6 und Tabelle 2.7). Beispielsweise gibt es nur einen IPR-Käfig von C_{60} , aber 1811 non-IPR-Isomere. Diese Diskrepanz zwischen der Anzahl non-IPR- und IPR-Isomere vergrößert sich exponentiell mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen im Käfig.[56] Fullerenespezies C_{2n} mit $n < 35$, mit Ausnahme von C_{60} , haben überhaupt keine IPR-Strukturen und waren daher experimentell für lange Zeit nicht verfügbar.

Um dennoch Zugang zu solchen Spezies zu erhalten, ist bereits während der Synthese eine endohedrale oder exohedrale Stabilisierung des Käfigs notwendig.[57] In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass *in-situ* Chlorierung in einem Lichtbogenreaktor zur Bildung verschiedener stabiler, chlorierter non-IPR-Fullerene führt. Seit dem ersten Bericht über ein solches Fullerenderivat 2004, $C_{50}Cl_{10}$,[74] wurden einige weitere Spezies isoliert und charakterisiert: $C_{54}Cl_8$,[60] $C_{56}Cl_{10}$,[117] $C_{56}Cl_{12}$, [60] $C_{60}Cl_8$,[118] $C_{60}Cl_{12}$,[118] $C_{64}Cl_4$,[119] $C_{66}Cl_6$, [60] $C_{66}Cl_{10}$, [60]. *In-situ* chlorierte höhere Fullerene waren bis zu Beginn dieser Arbeit noch nicht bekannt. Stattdessen wurden alle chlorierten Fullerenderivate durch Chlorierung stabiler, isolierter IPR-Fullerene synthetisiert.[120-125] Durch einen solchen Ansatz konnte vor kurzem außerdem die Chlor-Stabilisierung nicht-klassischer höherer Fullerene durch Umwandlungen des IPR-Kohlenstoffnetzwerkes während der Chlorierung gezeigt werden.[126, 127] Die Radiofrequenzofentechnik erscheint für die Synthese exohedraaler Derivate sehr attraktiv, da mit ihr sowohl leere als auch endohedrale Fullerene, in hohen Ausbeuten produziert werden können.[11, 12] Durch das induktive Heizen und Verdampfen von Graphit wird außerdem weniger UV-Strahlung als beim Lichtbogenverfahren erzeugt, was sich auf die Fullerenausbeuten günstig auswirkt.[76]

7.1.2. EXPERIMENTELLER TEIL

Für Synthesen von *in-situ* chloriertem Fullerenruß wurde der Standardaufbau (Abb. 3.3) des Radiofrequenzofens verwendet. Flüssige Ko-Reagenzien, üblicherweise CCl_4 , wurden mit Hilfe des Injektionssystems (Abschnitt 3.1.13, Abb. 3.8) in den Ofen eingeleitet. Die Flussrate wurde während des gesamten Versuchs konstant gehalten und betrug, wenn nicht anders angegeben, 0,3 ml/min. Helium wurde mit einem Fluss von 2600 ml/min als Trägergas verwendet. Der Reaktordruck wurde auf 300 mbar eingestellt. Diese Werte haben sich in der Vergangenheit als optimal für die Fulleren-synthese herausgestellt und wurden daher übernommen. Vor der eigentlichen Synthese wurde der Reaktorraum für eine Stunde bis auf $7 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Dann wurde der Graphitsuszeptor über 30 Minuten auf die gewünschte Verdampfungs- und Synthesetemperatur geheizt, was zur Schonung des Quarkühlers in 6-7 einzelnen Schritten mit jeweils 5 Minuten Pause durchgeführt wurde. Nach Erreichen der Synthesetemperatur von etwa 2400 - 2500 °C wurde das Ko-Reagenz CCl_4 injiziert. Eine Synthese wurde typischerweise über 30 - 40 Minuten durchgeführt. Wie üblich wurde bei Rissbildung im Graphitsuszeptor die Synthese abgebrochen. Danach wurde der Generator abgeschaltet, um die Kohlenstoffverdampfung abrupt zu beenden und der CCl_4 -Fluss gestoppt. Fullerenruß (typischerweise 300 - 400 mg) wurde mit einem Spatel aus dem Quarzrohr gekratzt und anschließend mit Toluol kalt extrahiert. Die Standardanalyse umfasste LDI-MS- und HPLC-Analyse.

Zur Produktion von perchlorierten PAHs wurde die Synthese bei 2100 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur wird ausschließlich CCl_4 zersetzt, der Graphitsuszeptor jedoch nicht verdampft. Dadurch wird die Rissbildung letzterer verhindert und eine kontinuierliche Synthese über mehrere Stunden ermöglicht.

7.1.3. ALLGEMEINE BEOBACHTUNGEN

Nach Erreichen der Synthesetemperatur von ca. 2500 °C und dem Einleiten des Tetrachlorkohlenstoffs ist durch dessen Zersetzung eine verstärkte Rußbildung im Quarkühler und in der Kühlfalle zu beobachten. Ein großer Teil des durch Zersetzung entstehenden Kohlenstoffs nimmt nicht an der Fullerenbildung teil, sondern wird auf den Hitzeschilden als Graphit abgeschieden (Abb. 7.1). Der erhaltene Ruß (ab dieser Stelle als *in-situ* chlorierter Fullerenruß, ICF-Ruß, bezeichnet) weist eine leichte grau-braune Färbung auf, welche sich deutlich von dem pechschwarzen Ruß, welcher bei Synthesen ohne CCl_4 -Zugabe erhalten wird, unterscheidet (ab dieser Stelle als leerer Fullerenruß, LF-Ruß, bezeichnet). Durch Kaltextraktion des ICF-Rußes mit Toluol wird, im Gegensatz zu roten LF-Ruß, eine gelb-braune Lösung erhalten. Des Weiteren enthält ICF-Ruß im Vergleich zu LF-Ruß eine bedeutend größere Fraktion an löslichen Bestandteilen. Von letzterem können zwischen 10 - 20 wt% extrahiert werden, während ICF-Ruß typischerweise zwischen 50 - 70 wt% extrahierbares Material enthält.



Abb. 7.1. Äußerer PBN-Hitzeschild vor der Synthese (rechts) und nach der Synthese (links) mit Graphitablagerung.

7.1.4. ANALYSE DER ENTHALTENEN FULLERENSPEZIES

Zunächst wurde eine massenspektrometrische Analyse des produzierten Rußes und des daraus erhaltenen Extrakts durchgeführt. Beim Vergleich von bei gleichen Synthesebedingungen produzierten ICF- und LF-Extrakten, treten deutliche Unterschiede in der Verteilung der Fullerenspezies auf (Abb. 7.2). Im LF-Extrakt werden erwartungsgemäß keine Signale von Fullerenen kleiner als C_{60} und zwischen C_{60} und C_{70} beobachtet, da diese keine IPR-Isomere haben und daher unter den im RF-Ofen existierenden Bedingungen nicht gebildet werden. In ICF-Extrakten können Signale von ebensolchen leeren, exotischen non-IPR-Fullerenen beobachtet werden. Da diese Fullerenspezies stabil und löslich sind, muss es sich um Chlorderivate handeln. Daher müssen die beobachteten Signale von Fullerenen stammen, welche ihre Chloratome durch den Laser-Desorptionsprozess während der MS-Detektion verloren haben. Dieses Phänomen wird bei Fullerenderivaten häufig beobachtet.[128-132]

Darüber hinaus sind schwache Signale vorhanden, welche zu chlorierten Fullerenen passen. Abb. 7.3 zeigt Beispiele solcher Signale für $C_{50}Cl$ - $C_{50}Cl_7$, $C_{66}Cl$, $C_{68}Cl$, $C_{72}Cl$, $C_{74}Cl$ und $C_{80}Cl$. Die Signale mit der höchsten Intensität haben folgende Rangfolge: $C_{60} > C_{70} > C_{76}/C_{78} > C_{82}/C_{84}$, und $C_{60} > C_{74} > C_{70} > C_{72} > C_{76}/C_{78} > C_{80} > C_{82} > C_{68}/C_{84} > C_{56}, C_{58}, C_{62}, C_{64}, C_{66}$, für LF-beziehungsweise ICF-Extrakte. Darüber hinaus zeigt die MS-Analyse der ICF-Extrakte ungewöhnlich hohe Intensitäten für Riesenfullerene (Giant Fullerenes), deren Signale im LF-Extrakt sehr geringe Intensitäten aufweisen. Die Signale von C_{72} und C_{74} haben sehr hohe Intensitäten, vergleichbar oder höher als diejenigen von C_{70} . Beide, C_{72} als auch C_{74} , haben ein einziges IPR-Isomer, wurden in Rußextrakten aber niemals beobachtet. Dies wird damit erklärt, dass sich das IPR-Isomer von C_{72} wegen hoher lokaler Spannung überhaupt nicht bildet,[133, 134] wohingegen IPR- C_{74} in Fullerenrußen zwar gefunden wurde,[135, 136] aber

wegen eines sehr kleinen HOMO - LUMO Abstandes nicht löslich ist.[137] Die entsprechenden Signale im ICF-Extrakt müssen daher entweder von den chlor-stabilisierten IPR- oder non-IPR-Isomeren stammen. Die Chlor-Derivatisierung wird zusätzlich durch die Signale von $C_{72}Cl$ und $C_{74}Cl$ bestätigt (Abb. 7.3). Abgesehen von Fullerenen, sind auch Signale von mehreren perchlorierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs), möglichen Fragmenten von halogenierten Fullerenen, in Massenspektren von ICF-Extrakten vorhanden.[138, 139] Weitere Signale, welche Fullerenoxiden zugeordnet werden können, sind ebenfalls zu sehen. Da die Synthese unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt wird, stammen diese wahrscheinlich von reaktiven chlorierten Fullerenen, welche während der Lagerung hydrolysieren. Wohingegen bei endohedralen Fullerenen enthaltenden Rußen die endohedrale Fraktion durch Extraktion häufig stark abnimmt (MS-Analyse), ist dies bei ICF-Rußen nicht der Fall. So nimmt die Signalintensität von C_{60} und C_{70} gegenüber derjenigen von C_{72} und C_{74} nach der Extraktion beispielsweise nur wenig zu.

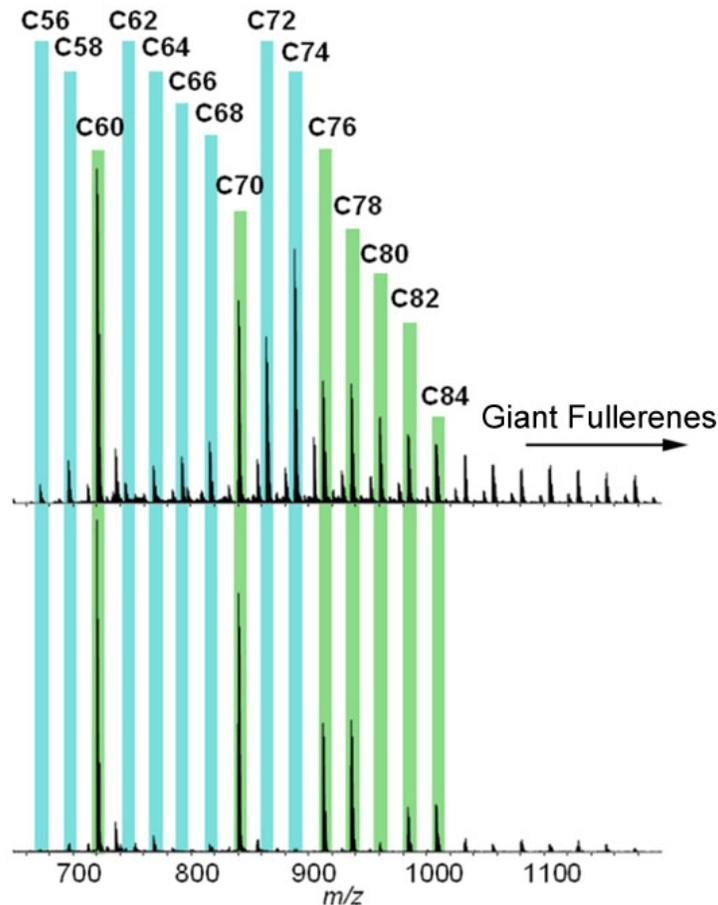


Abb. 7.2. LDI-Massenspektren von Toluolextrakten von in-situ chloriertem Fullerenruß (oben) und leerem Fullerenruß (unten) (positiver MS-Modus). Die Balken dienen als Orientierungshilfe: grüne Balken markieren Fullerene welche bei Standard-Synthesebedingungen entstehen; blaue Balken markieren Fullerene welche bei Standardbedingungen nicht entstehen.

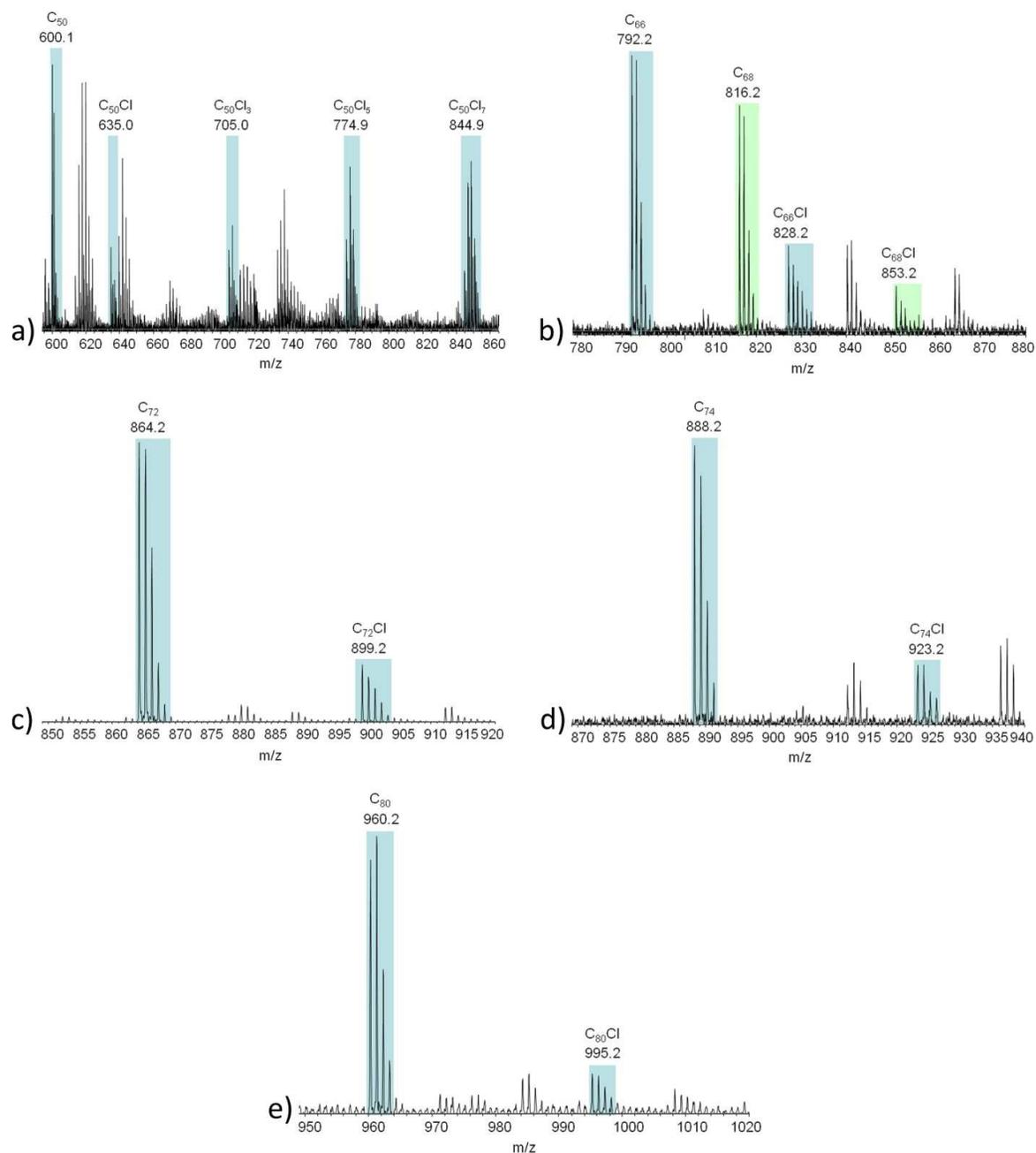


Abb. 7.3. LDI-Massenspektren einiger Fullerene und Fragmente ihrer chlorierten Derivate. a) C₅₀Cl_x; b) C₆₆Cl_x und C₆₈Cl_x; c) C₇₂Cl_x; d) C₇₄Cl_x; e) C₈₀Cl_x.

Da Massenspektrometrie lediglich qualitative Informationen bezüglich der Menge vorhandener Fullerenespezies liefert, wurde eine HPLC-Analyse durchgeführt, um einzelne Fraktionen zu isolieren. Wie die MS-Spektren zeigen HPLC Profile von ICF-Extrakt im Gegensatz zum LF-Extrakt eine ganze Reihe neuer Signale (Abb. 7.4). Deren Intensitäten sind teilweise vergleichbar mit derjenigen von C₇₀, besonders im Bereich zwischen den Signalen von C₆₀ und C₇₀ (Abb. 7.4, Graph 3 und 4). Obwohl die nach C₇₀ eluierenden Signale kleiner

sind, haben sie höhere relative Intensitäten als C_{76} , C_{78} , C_{82} und C_{84} im LF-Extrakt. Die MS-Analyse einzelner Fraktionen dieser Bereiche (Abb. 7.4, Profil 1 und 2) weist auf einige neue Fullerenkäfige hin, welche in LF-Extrakten nicht gefunden werden. Während typische Retentionszeiten für normale leere Fullerene proportional zur Käfiggröße des jeweiligen Fulleren sind, größere Käfige eluieren später, gibt es diesbezüglich einige Ausnahmen im ICF-Extrakt. Dies ist wahrscheinlich einer variierenden Anzahl an den Fullerenkäfig addierter Chloratome geschuldet. So findet man beispielsweise mehrere chlorierte Spezies von C_{68} , welche zwischen C_{70} und C_{84} eluieren. Ebenso werden die gleichen Käfiggrößen bei unterschiedlichen Retentionszeiten beobachtet. Dies kann entweder durch mehrere Isomere derselben Käfiggröße, einschließlich non-IPR-Isomere, und/oder dieselben Fullerenespezies mit einer variierenden Zahl an addierten Chloratomen erklärt werden. Ein entsprechender Nachweis für ersteres oder letzteres Szenario kann nur nach Isolierung und struktureller Charakterisierung dieser Verbindungen erbracht werden.

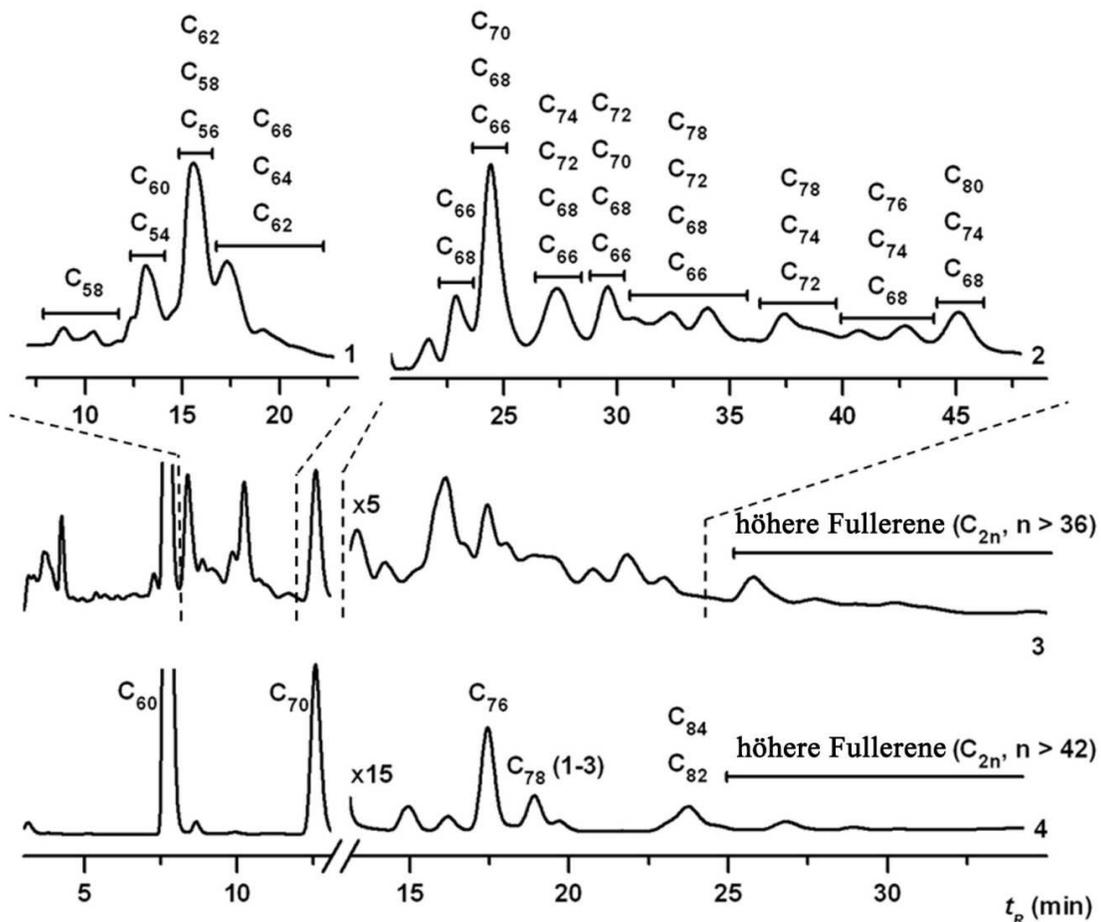


Abb. 7.4. HPLC Diagramm von LF-Extrakt (4) und ICF-Extrakt (3) (Buckyprep-Säule, Toluol als Eluent, 1 ml/min, 25 °C). Um eine bessere Auflösung zu erzielen wurden die Fraktionen zwischen C_{60} und C_{70} (1) und C_{70} bis C_{80} (2) mit einer 4:1 Toluol/Hexan Mischung als Flussmittel analysiert. Die am meisten enthaltenen Fullerenespezies sind über den entsprechenden Retentionsmaxima angegeben (auf Basis der MS-Analyse).

Zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit konnten aus den beschriebenen Fullerenrußen die neuen non-IPR-Käfige $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, $^{6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ und $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ isoliert und strukturell charakterisiert werden.[140-142] Außerdem wurden chlorierte C_{70} , zwei C_{74} und ein C_{78} isoliert. Letztere sind zurzeit noch nicht weiter charakterisiert. Außerdem sind bekannte chlorierte C_{56} - und C_{66} -Spezies vorhanden. Drei Synthesen a 45 Minuten genügen, um Fullerenruß in ausreichender Menge für die Isolation einzelner Spezies zu gewinnen. Verglichen mit den Ausbeuten endohedraler Fullerene sind die Ausbeuten an chlorierten Fullerenen bedeutend höher. Ein Grund hierfür könnte sein, dass konstante Synthesebedingungen, insbesondere eine konstante Chlorzufuhr, für die Produktion chlorierter Fullerene bedeutend einfacher zu bewerkstelligen ist als für die Produktion endohedraler Fullerene.

7.1.5. UNTERSCHIEDE DER LOKALEN RUßZUSAMMENSETZUNG

Um den Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die Rußzusammensetzung zu untersuchen, wurde ein System zur Entnahme von makroskopischen Proben entwickelt (siehe Abschnitt 3.1.12). Dieses ersetzt die erste Kühlfalle. Die größte Menge an Fullerenruß wird im Quarzkühler abgeschieden, also vor dem Probenentnahmesystem. Dieser Ruß wird für die Extraktion und Isolation neuer Fullerenpezies verwendet. Daher müssen die mit dem Entnahmesystem entnommenen Rußproben die Zusammensetzung des Rußes im Quarzkühler so gut wie möglich wiedergeben. Um den Einfluss einer Stickstoffkühlung des Probenentnahmesystems auf die Zusammensetzung des abgeschiedenen Fullerenrußes zu untersuchen, wurden zwei Versuche durchgeführt.

Im ersten Versuch wurde das U-Rohr zur Probenentnahme mit flüssigem Stickstoff gekühlt, während im Folgeversuch keine Kühlung verwendet wurde. Anschließend wurden jeweils Toluolextrakte von Ruß aus dem Quarzkühler und Extrakte von Ruß aus dem U-Rohr mittels HPLC analysiert und verglichen (Abb. 7.5). Wird das U-Rohr mit Stickstoff gekühlt, erkennt man große Unterschiede in der Zusammensetzung der Fullerenextrakte aus Rußen von Quarzrohr und U-Rohr. In letzterem zeigt das HPLC-Profil einen starken Untergrund. C_{60} und C_{70} sind nicht die dominierenden Spezies. Eine MS-Analyse zeigt, dass die Signale der perchlorierten PAHs gegenüber den Signalen der Fullerene an Intensität gewinnen. Im Gegensatz zum Fullerenruß aus dem Quarzkühler, ist im Fullerenruß aus dem gekühlten U-Rohr eine größere Menge perchlorierter PAHs vorhanden. Die Toluolextrakte aus den Synthesen ohne Kühlung des U-Rohrs weisen in beiden Bereichen des Radiofrequenzofens sehr ähnliche HPLC-Profile auf. C_{60} und C_{70} sind in beiden Fällen die dominierenden Spezies und kein ausgeprägter Untergrund ist erkennbar. Der Grund ist, dass vor allem kleine perchlorierte PAHs bereits bei tieferen Temperaturen flüchtig sind. Kühlt man das U-Rohr mit flüssigem Stickstoff fängt man, verglichen mit der Menge an Fullerenen, viel mehr perchlorierte PAHs ein, als sich auf der Innenseite des Quarzkühlers ablagern. Ohne Kühlung fliegt ein großer Teil auch durch das U-Rohr und kondensiert erst in der nächsten Kühlfalle. Um die Unterschiede in der Zusammensetzung der Fullerenruße aus dem U-Rohr und aus

dem Quarkühler möglichst zu minimieren, wurden alle Versuche mit Benutzung des Systems zur Entnahme von makroskopischen Proben ohne Stickstoffkühlung des U-Rohres durchgeführt.

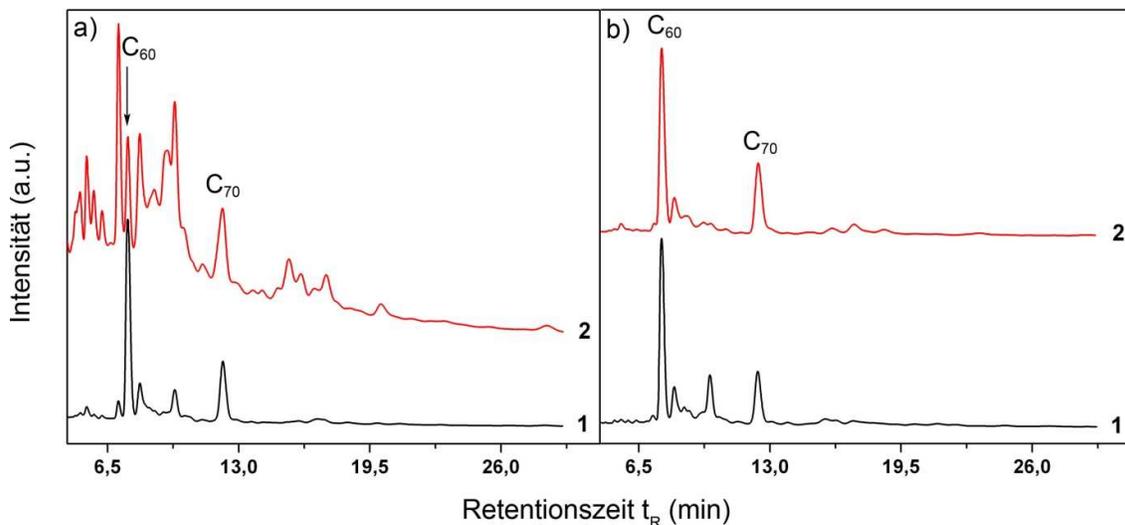


Abb. 7.5. a) HPLC-Profile von Toluolextrakten von *in-situ* chlorierten Fullerenrußen aus dem Quarkühler (1) und aus dem stickstoffgekühlten U-Rohr zur Probenentnahme (2). b) HPLC-Profile von Toluolextrakten von *in-situ* chlorierten Fullerenrußen aus dem Quarkühler (1) und aus dem ungekühlten U-Rohr zur Probenentnahme (2). HPLC-Bedingungen: Toluol als Fließmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.

7.1.6. SYNTHESESTABILITÄT UND REPRODUZIERBARKEIT

Bevor der Einfluss verschiedener Parameter auf das Produkt untersucht wurde, wurden sowohl die Stabilität als auch die Reproduzierbarkeit der Synthesen ermittelt. Zunächst wurde die zeitliche Evolution der gebildeten Verbindungen während der Synthese untersucht, die Stabilität der Synthese. Bei gleichbleibenden Synthesebedingungen wurden Proben mit dem Probeentnahmesystem über die Zeitintervalle 0 - 5 min, 5 - 10 min, 10 - 20 min und 20 - 30 min entnommen. Da sich der meiste Ruß an der Glaswolle abscheidet, wurden die löslichen Fullerene aus dieser mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wurde mittels MS und HPLC analysiert (Abb. 7.6 und Abb. 7.7). Diese Methode zur Probengewinnung erlaubt keine Aussage über die in einem Intervall absolut gebildete Menge eines bestimmten Produkts. Die Betrachtung der verschiedenen Signal-Intensitäten desselben Profils in Relation zueinander gibt einen Hinweis darüber, ob sich die Zusammensetzung des Rußes während der Synthese verändert. Abbildung 7.7 zeigt fast identische HPLC-Profile, was auf dieselbe Zusammensetzung der einzelnen Extrakte schließen läßt. Dieselben Moleküle werden in etwa demselben Mengenverhältnis während der ganzen Laufzeit der Synthese gebildet. Dies erlaubt, während einer einzigen Synthese den Einfluss verschiedener

Versuchsbedingungen auf das Syntheseprodukt zu untersuchen. Die MS-Analyse zeigt, dass in allen Proben von C₅₀ aufwärts alle Fullerenkäfige enthalten sind (Abb. 7.6).

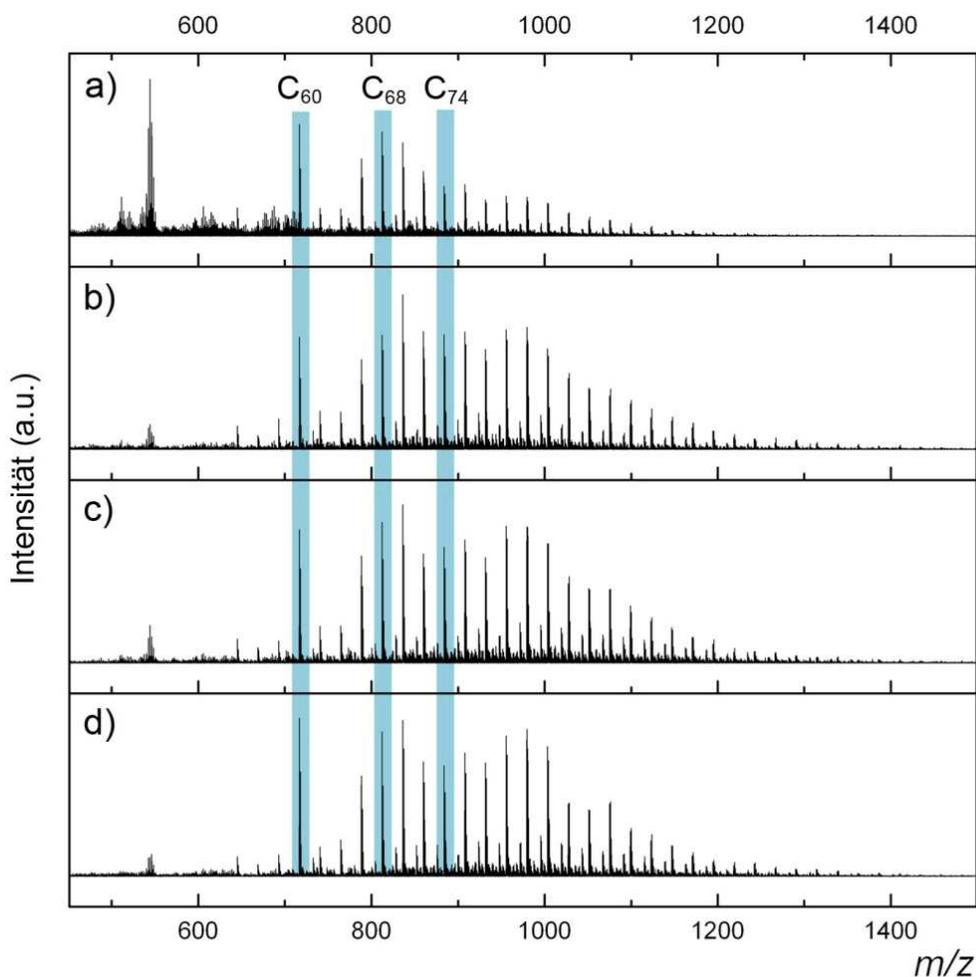


Abb. 7.6. LDI-Massenspektren (negativer Modus) von chlorierten Fullerenextrakten von Proben, welche über unterschiedliche Zeitintervalle während der Synthese genommen wurden: a) 0-5 min, b) 5-10 min c) 10-20 min und d) 20-30 min.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden drei Synthesen mit gleichen Versuchsparametern durchgeführt. Anschließend wurden je 10 mg des erhaltenen Rußes in 100 ml Toluol gelöst. Die HPLC-Analyse zeigt sowohl hinsichtlich der relativen als auch der absoluten Signalintensitäten fast identische Profile für die Extrakte der drei Versuche (Abb. 7.7). Dies läßt auf gleiche Mengenverhältnisse und gleiche absolute Mengen der enthaltenen Spezies schließen.

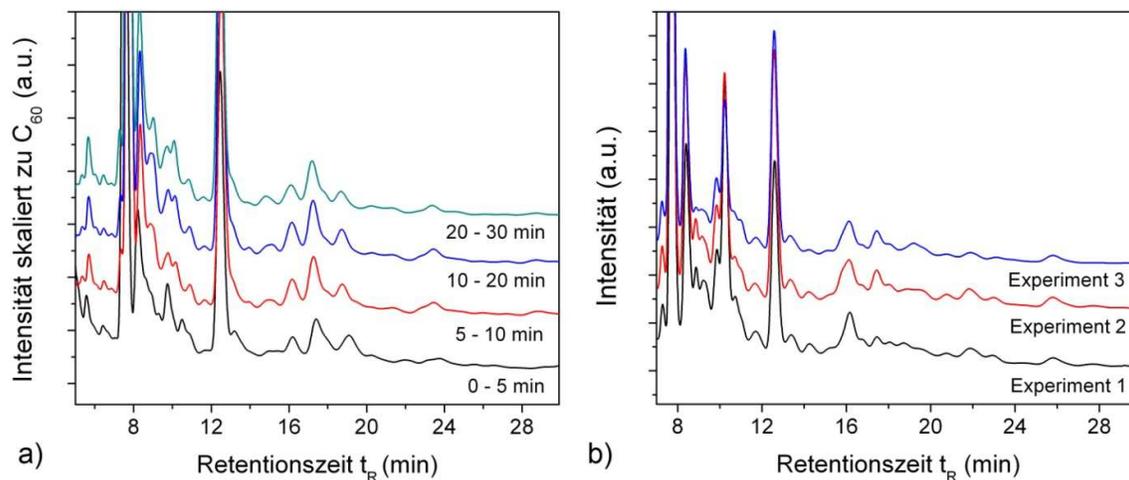


Abb. 7.7. a) HPLC-Profile von Toluolextrakten von Proben, welche über die angegebenen Zeitintervalle während der Synthese genommen wurden. Intensitäten sind zur Intensität von C_{60} normalisiert. b) HPLC-Profile von Toluolextrakten von Rußen dreier verschiedener Experimente mit gleichen Versuchsbedingungen. Die Profile in a) und b) sind zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt. HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.

7.1.7. EINFLUSS DER CCl_4 -KONZENTRATION

Über die Flussrate des Ko-Reagenz kann direkt Einfluss auf die Konzentration von CCl_4 (oder anderer Reagenzien) in der heißen Zone genommen werden und damit auf das Kohlenstoff-Chlor-Verhältnis während der Fullersynthese. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Flussrate und dem Kohlenstoff-Chlor-Verhältnis in der heißen Zone kann nicht hergestellt werden, da ein Teil des durch die Zersetzung von CCl_4 freiwerdenden Kohlenstoffs am äußeren Hitzeschild zu Graphit abgeschieden wird.

Experimente wurden für CCl_4 -Flussraten von 0,2, 0,3 und 0,4 ml/min durchgeführt. Die erhaltenen Ruße wurden mit Toluol extrahiert und mit LDI-Massenspektrometrie analysiert. Für die weitere Analyse wurden die Signale von C_{66} , C_{68} , C_{72} und C_{74} ausgewählt, da ihre Intensität die Menge der entsprechenden chlorierten Fullerene reflektiert. Eine erhöhte CCl_4 -Konzentration führt zu einem bemerkenswerten Anstieg der Intensitäten von C_{66} , C_{68} , C_{72} und C_{74} relativ zur Intensität von C_{60} (Abb. 7.8). Bei einer CCl_4 -Flussrate von 0,4 ml/min sind die Intensitäten der Signale von C_{66} , C_{68} , und C_{74} höher als die des Signals von C_{60} . Dies deutet darauf hin, dass relativ zu leeren Fullerenen umso mehr chlorierte Fullerene entstehen, desto mehr Chlor während der Synthese zur Verfügung steht. Gleichzeitig steigt die Intensität der Signale von perchlorierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dies wird auch an den HPLC-Profilen deutlich (Abb. 7.9). Hier lässt sich für eine Flussrate von 0,4 ml/min im Vergleich zu geringeren Flussraten ein starker Untergrund im Profil beobachten. Außerdem nimmt die Intensität der C_{60} - und C_{70} -Signale im Vergleich zu den anderen Signalen deutlich ab, was ebenfalls bestätigt, dass die relative Menge an leeren Fullerenen im Extrakt abnimmt.

Eine höhere Flussrate von CCl_4 , also eine höheren Chlorkonzentration, führt zwar zu einer deutlich erhöhten Bildung von chlorierten Fullerenen, gleichzeitig wird aber auch die Bildung perchlorierter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe erhöht. Letzteres erschwert die Isolierung einzelner Fullerenespezies deutlich.

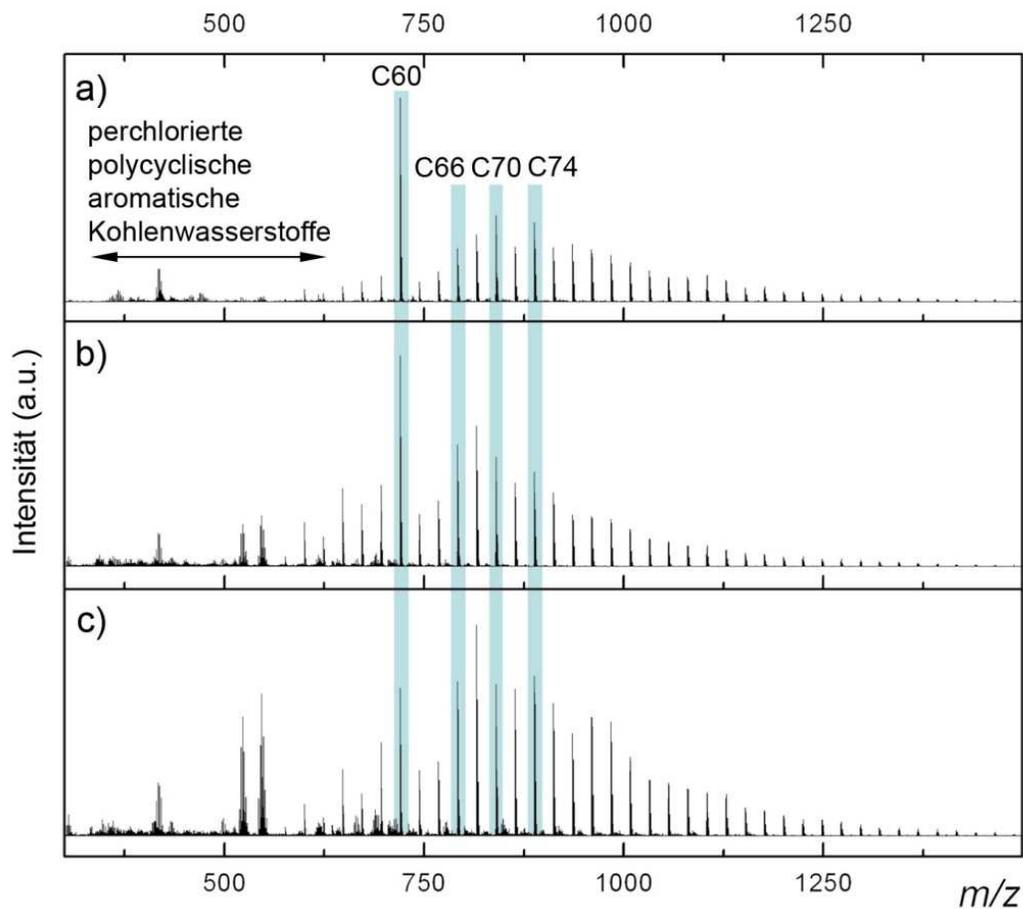


Abb. 7.8. LDI-Massenspektren (negativer Modus) von chlorierten Fullerenextrakten für CCl_4 -Flussraten von a) 0,2 ml/min, b) 0,3 ml/min und c) 0,4 ml/min.

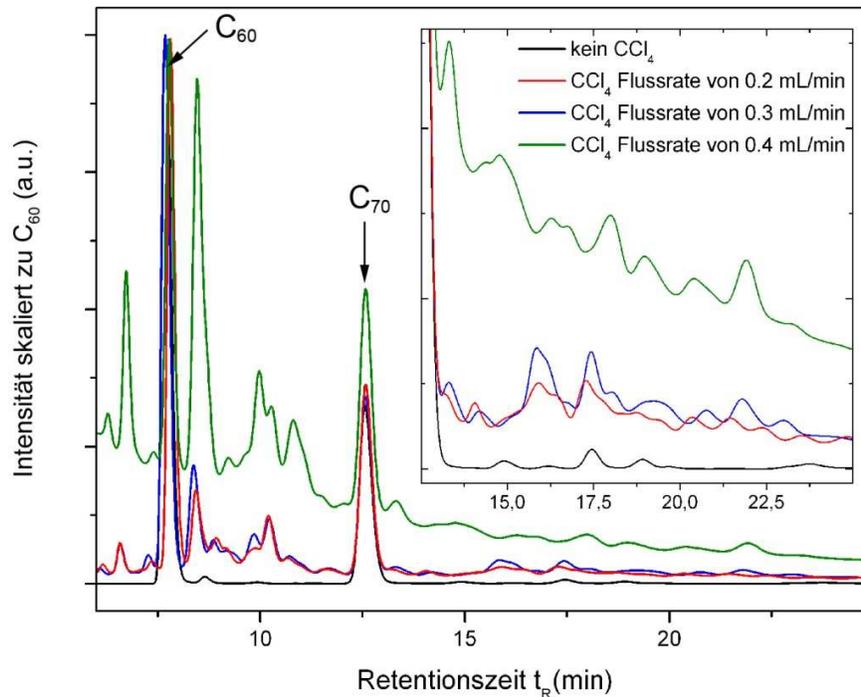


Abb. 7.9. HPLC-Profil von chlorierten Fullerenextrakten für verschiedene CCl_4 -Flussraten. Die Profile sind zur Intensität von C_{60} skaliert. HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.

7.1.8. EINFLUSS DER INERTGAS-FLUSSRATE

Der Einfluss der Flussrate des Trägergases Helium auf die Zusammensetzung des Syntheseprodukts wurde in einem ähnlichen Experiment untersucht. Bei ansonsten gleichbleibenden Syntheseparametern wurde während der Synthese die Flussrate von Helium verändert. Für jede Flussrate wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten Ruß mit Hilfe des Systems zur Entnahme makroskopischer Proben gesammelt. Die Proben wurden wie mit Toluol extrahiert und die Extrakte einer MS-Analyse unterzogen (Abb. 7.10). Beim Übergang von kleinen zu großen Flussraten nehmen die Intensitäten der Signale von perchlorierten PAHs (Signale unterhalb als 600 Da) relativ zu den Intensitäten der Fullersignale (Signale oberhalb 600 Da) mit steigender Flussrate zu. Ebenso nehmen die Intensitäten der Signale kleiner Fullerenkäfige (C_{50} - C_{68} , mit Ausnahme von C_{60}) im Vergleich zu den Intensitäten der Signale größerer Käfige (C_{70} aufwärts) zu. Größere Flussraten des Trägergases scheinen sowohl die Bildung kleiner Käfige als auch perchlorierter PAHs zu begünstigen, während bei geringen Flussraten größere Fullerenkäfige besser gebildet werden. Dies ist möglicherweise auf verschiedene Verweilzeiten in der heißen Zone zurückzuführen, welche für kleine Flussraten länger, für hohe Flussraten kürzer ist. Für die Bildung größerer Käfige sind demzufolge längere Verweilzeiten notwendig.

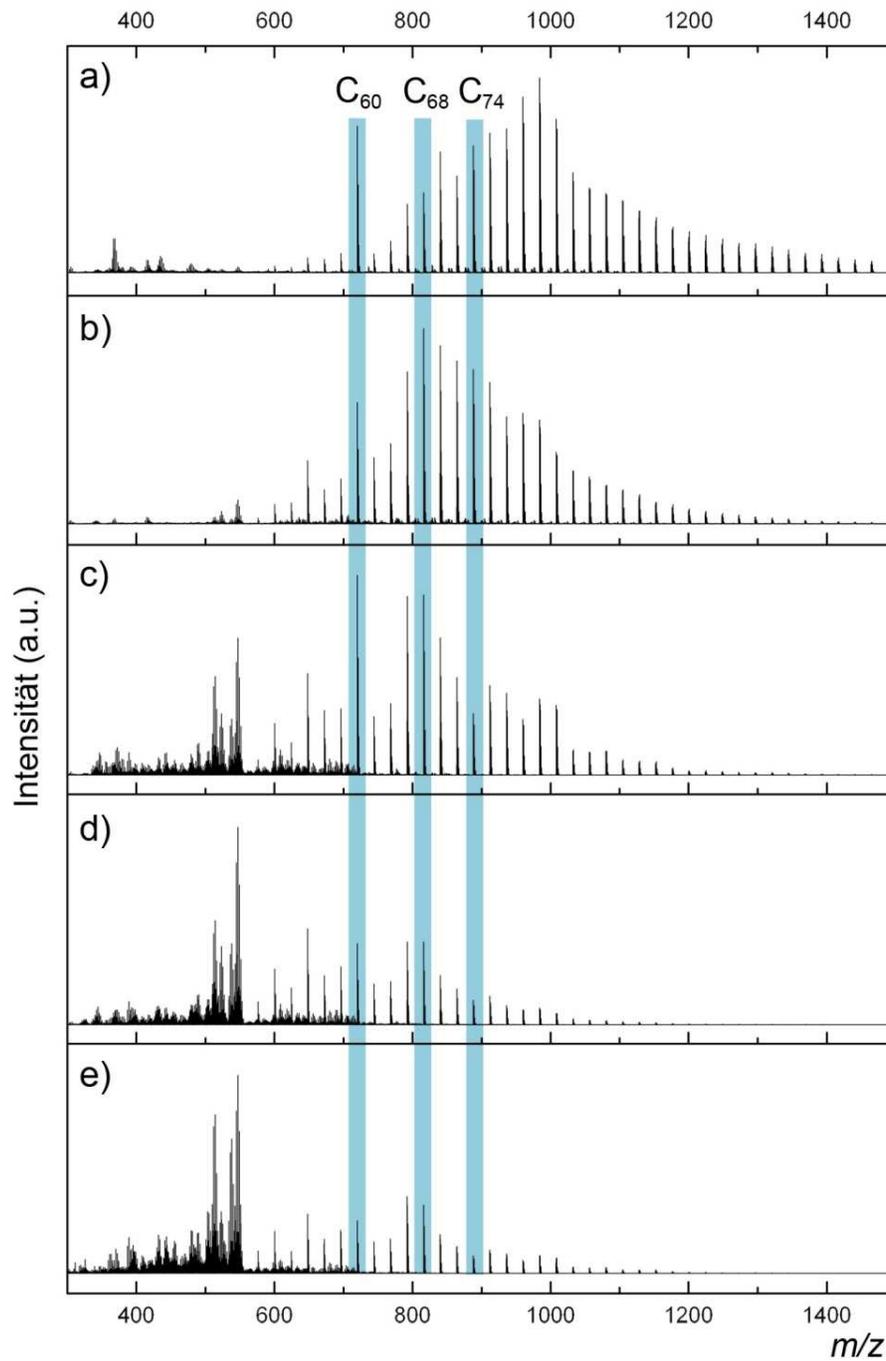


Abb. 7.10. LDI-Massenspektren (negativer Modus) von chlorierten Fullerenextrakten aus Versuchen mit C_2Cl_4 -Zersetzung für verschiedene Helium-Flussraten bei ansonsten gleichen Syntheseparametern: a) 343 ml/min, b) 1059 ml/min, c) 1673 ml/min, d) 2256 ml/min und e) 2899 ml/min.

7.1.9. FLASH-PYROLYSE VON CCl_4

Typischerweise wird das Radiofrequenzofenverfahren im Batchprozess betrieben, da die Graphitzylinder während der Synthese verdampfen und es früher oder später zu einer Rissbildung kommt, was einen Abbruch der Synthese zur Folge hat. Dies gilt auch für die Produktion von chlorierten Fullerenen. Im Unterschied dazu kann das chlorhaltige Reagenz in Form von perchlorierten Kohlenwasserstoffen stetig zugeführt werden, was eine kontinuierliche Flash-Pyrolyse von CCl_4 ermöglicht. Um unterhalb der Verdampfungstemperatur des Graphitzylinders und so nah wie möglich an der normalen Synthesetemperatur für chlorierte Fullerene zu bleiben (2400 - 2500 °C), wurde für die CCl_4 -Flash-Pyrolyse-Versuche eine Temperatur von 2100 °C gewählt.

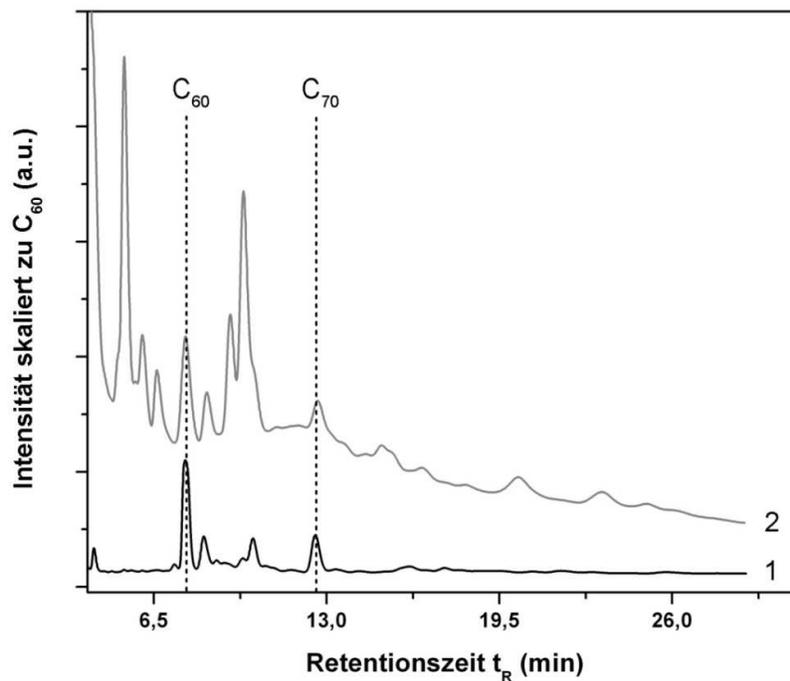


Abb. 7.11. Vergleich von HPLC-Profilen von Toluolextrakten aus Versuchen mit CCl_4 -Zersetzung während Kohlenstoffverdampfung bei ~ 2400 °C (1) und Flash-Pyrolyse von CCl_4 bei 2100 °C (2). Die Profile sind zur Intensität von C_{60} skaliert und zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt. Die vertikalen gepunkteten Linien dienen ebenfalls der besseren Orientierung. HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.

Abbildung 7.11 zeigt einen Vergleich der HPLC-Profile von Toluolextrakten aus der gängigen chlorierten Fulleren synthese, d.h. der Zersetzung von CCl_4 unter gleichzeitiger Kohlenstoffverdampfung bei 2400 – 2500 °C, und aus Flash-Pyrolyse-Versuchen von CCl_4 bei 2100 °C (keine gleichzeitige Kohlenstoffverdampfung). Die Signale von C_{60} und C_{70} im HPLC Profil der Flash-Pyrolyse-Versuche bestätigen, dass CCl_4 während der Synthese von chlorierten Fullerenen nicht nur als Chlorquelle, sondern auch als Kohlenstoffquelle fungiert.

Tabelle 7.1. Durch offline MS-Analyse identifizierte Verbindungen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, negativer MS-Modus.

Fraktion	stärkstes MS-Signal	Mögliche Summenformel
1	641,7	C ₁₈ Cl ₁₂
2	546,7	C ₁₆ Cl ₁₀ H
3	689,6	C ₂₂ Cl ₁₂
4	522,7	C ₁₄ Cl ₁₀ H
5	546,7	C ₁₆ Cl ₁₀ H
6	451,7/ 430,8	C ₁₄ Cl ₈ / C ₁₄ Cl ₇ O
7	503,8	C ₁₄ Cl ₉ OH
8	427,7/ 406,9	C ₁₂ Cl ₈ / C ₁₂ Cl ₇ O
9	406,9/ 451,8/ 430,8	C ₁₂ Cl ₇ O/ C ₁₄ Cl ₈ / C ₁₄ Cl ₇ O
10	593,7/ 574,7	C ₂₀ Cl ₁₀ / C ₂₀ Cl ₉ O
11	522,7	C ₁₄ Cl ₁₀ H
12	550,7	C ₁₈ Cl ₉ O
13	569,7	C ₁₈ Cl ₁₀
14	522,7	C ₁₄ Cl ₁₀ H
15	427,7/ 641,7	C ₁₂ Cl ₈ / C ₂₄ Cl ₁₀
16	617,8/ 598,8	C ₂₂ Cl ₁₀ / C ₂₂ Cl ₉ O
17	569,8/ 550,8/ 593,8/ 574,8	C ₁₈ Cl ₁₀ / C ₁₈ Cl ₉ O / C ₂₀ Cl ₁₀ / C ₂₀ Cl ₉ O
18	593,8	C ₂₀ Cl ₁₀
19	451,8	C ₁₄ Cl ₈
20	593,8/ 574,8	C ₂₀ Cl ₁₀ / C ₂₀ Cl ₉ O
21	618/ 550,9	C ₂₂ Cl ₁₀ / C ₁₈ Cl ₉ O
22	666,2	?
23	761,8/ 740,8/ 833,8/ 812,8	C ₂₈ Cl ₁₂ / C ₂₈ Cl ₁₁ O/ C ₃₄ Cl ₁₂ / C ₃₄ Cl ₁₁ O
24	712,8	C ₂₃ Cl ₁₁ O ₃
25	574,9/ 809,8	C ₂₀ Cl ₉ O/ C ₃₂ Cl ₁₂
26	666,2	?

Während C₆₀ und C₇₀ Signale in Extrakten von gängigen Synthesen von chlorierten Fullerenen dominieren, ist dies bei Flash-Pyrolyse von CCl₄ nicht der Fall. Die Menge an produzierten Fullerenen und insbesondere chlorierten Fullerenen ist bei letzterer gering, wohingegen sich eine große Menge an perchlorierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet. Dies stimmt mit Beobachtungen aus Versuchen zum Einfluss der CCl₄-Konzentration auf die Synthese überein. Die gebildeten Spezies der perchlorierten PAHs wurden weiter

mittels HPLC/offline-MS-Analyse untersucht. Im Gegensatz zur Analyse der fullerenhaltigen Extrakte aus Graphitverdampfung in chlorhaltiger Atmosphäre, wurde für die HPLC-Analyse der Extrakte aus reiner CCl_4 -Pyrolyse eine 5C18-AR-II-Säule verwendet. Diese liefert eine bessere Auftrennung der, im Vergleich zu Fullerenen, kleinen Moleküle. Die abgetrennten Fraktionen (Abb. 7.12) wurden anschließend massenspektrometrisch untersucht. Die Hauptbestandteile der einzelnen Fraktionen (auf MS-Analyse basierend) sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

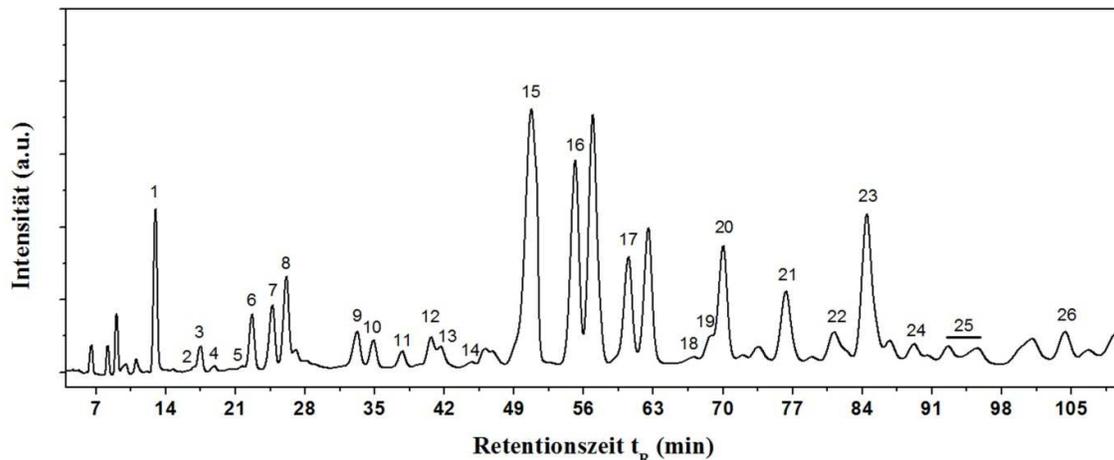


Abb. 7.12. HPLC-Profil von Toluolextrakten aus Rußen von CCl_4 -Pyrolyse bei 2100 °C (5C18-AR-II 4,6x250 mm, Gradient über 70 min: MeOH/Toluol 100/0 zu MeOH/Toluol 93/7 ,1 ml·min⁻¹, 25 °C, 290 nm).

7.1.10. C_2Cl_4 ALS GASPHESENREAGENZ

Um den Einfluss des chlorhaltigen Reagenz auf das Syntheseprodukt, insbesondere die Zusammensetzung der gebildeten Fullerene, festzustellen, wurden Synthesen mit C_2Cl_4 durchgeführt. Da C_2Cl_4 bei Raumtemperatur ebenfalls in flüssigem Zustand vorliegt, kann es ebenso wie CCl_4 gut dosiert durch das Injektionssystem (Abschnitt 3.1.13) in den Heliumstrom eingetropfelt werden. Abgesehen davon wurden die in Abschnitt 7.1.2 beschriebenen Standardparameter verwendet.

Abbildung 7.13a zeigt Massenspektren von Toluolextrakten aus Versuchen mit CCl_4 und C_2Cl_4 . Die Beobachtung von C_{50} - bis C_{58} - und C_{62} - bis C_{68} - Signalen bestätigt in beiden Fällen die Bildung chlorierter non-IPR-Fullerene. Ebenso werden in beiden Fällen Signale von C_{72} und C_{74} detektiert. Die beiden Extrakte weisen große Unterschiede in den relativen MS-Intensitäten auf. Während das C_{60} -Signal in Extrakten von Synthesen mit CCl_4 das Massenspektrum dominiert, wird in Spektren von Extrakten aus Synthesen mit C_2Cl_4 ein Anstieg der relativen Intensitäten der non-IPR-Fullerene von C_{50} bis C_{68} relativ zu C_{60} beobachtet. Außerdem weisen die perchlorierten PAHs, zwischen 440 und 550 Da, relativ zu

den Fullerenen stark erhöhte Intensitäten auf. Interessanterweise sehen die HPLC-Profile beider Fullerenmische ähnlich aus (Abb. 7.13b). In beiden Fällen dominiert C_{60} . Davon ausgehend scheint die Nutzung von C_2Cl_4 besonders zur Produktion von non-IPR-Fullerenen kleiner als C_{70} geeignet zu sein. Zur Bestätigung müssten die Extrakte aber noch genauer mittels HPLC-Analyse untersucht werden, um die synthetisierten Mengen von mindestens einer chlorierten non-IPR-Spezies direkt für beide chlorhaltigen Reagenzien vergleichen zu können.

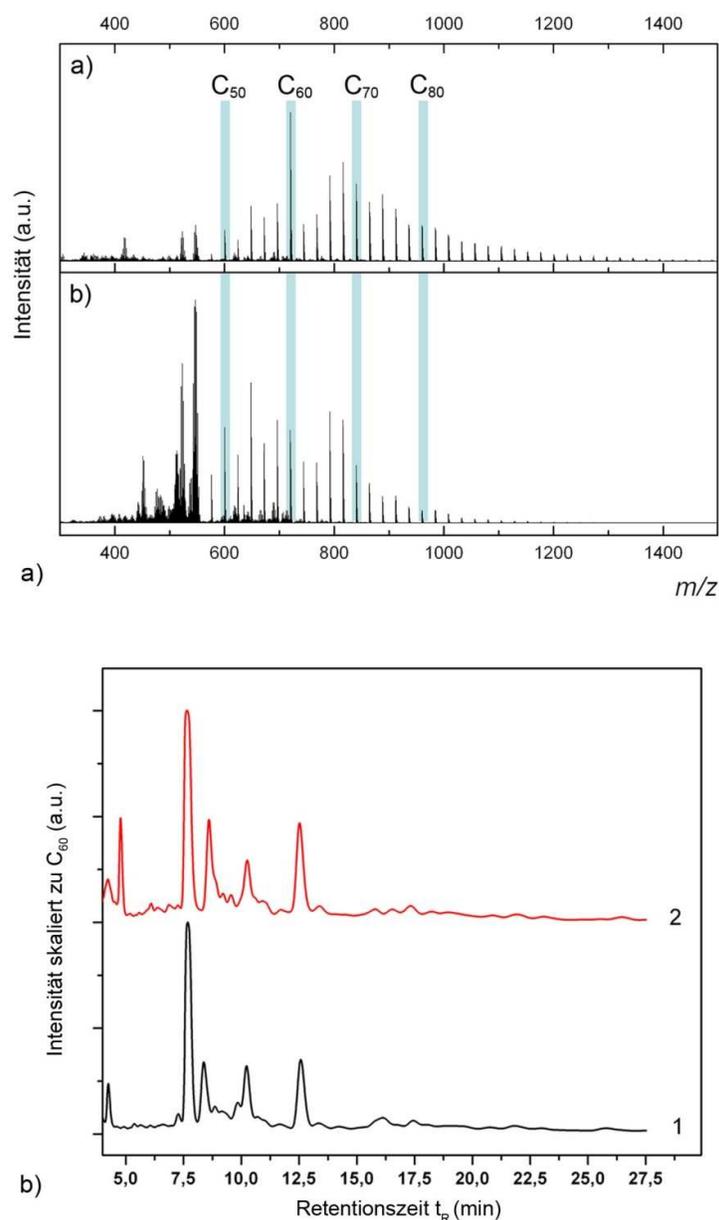


Abb. 7.13. a) Vergleich von LDI-Massenspektren von Toluolextrakten aus Versuchen mit C_2Cl_4 -Zersetzung (oben) und CCl_4 -Zersetzung (unten). b) Vergleich von HPLC-Profilen von Toluolextrakten aus Versuchen mit C_2Cl_4 -Zersetzung (2) und CCl_4 -Zersetzung (1). HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.

7.1.11. KO-VERDAMPFUNG VON GRAPHIT UND BaO IN CCl₄/HELIUM-ATMOSPHERE

Nach der Untersuchung der *in-situ* chlorierten Fullerenruße und der synthesesrelevanten Parameter, wurde die Möglichkeit untersucht, *in-situ* chlorierte endohedrale Fullerene durch Co-Verdampfen von BaO und Graphit in chlorhaltiger Atmosphäre zu synthetisieren. Neben der Synthese neuer endohedraaler Käfige, könnte dies auch mit Blick auf normalerweise unlösliche endohedrale Spezies, wie Ba@C₆₀, interessant sein. Falls dieses mit Chloratomen derivatisiert werden könnte, würde es eventuell löslich und damit isolierbar. Bei der Durchführung der Versuche wurde zunächst die Standardprozedur zum Heizen des Ofens verwendet. Nach Erreichen der Synthesetemperatur von etwa 2500 °C, wurde zunächst eine Rußprobe über die ersten 5 Minuten genommen. Während dieser Zeit fand ausschließlich Ko-Verdampfung von Graphit und BaO statt. Durch Entnahme einer Referenzprobe konnte so sichergestellt werden, dass sich endohedrale Barium-Fullerene grundsätzlich bildeten. Nach diesen 5 min wurde CCl₄ eingeleitet. Zwei weitere Proben wurden bei 5 - 15 min und 15 - 25 min genommen. Alle Proben wurden mittels MS-Analyse untersucht (Abb. 7.14).

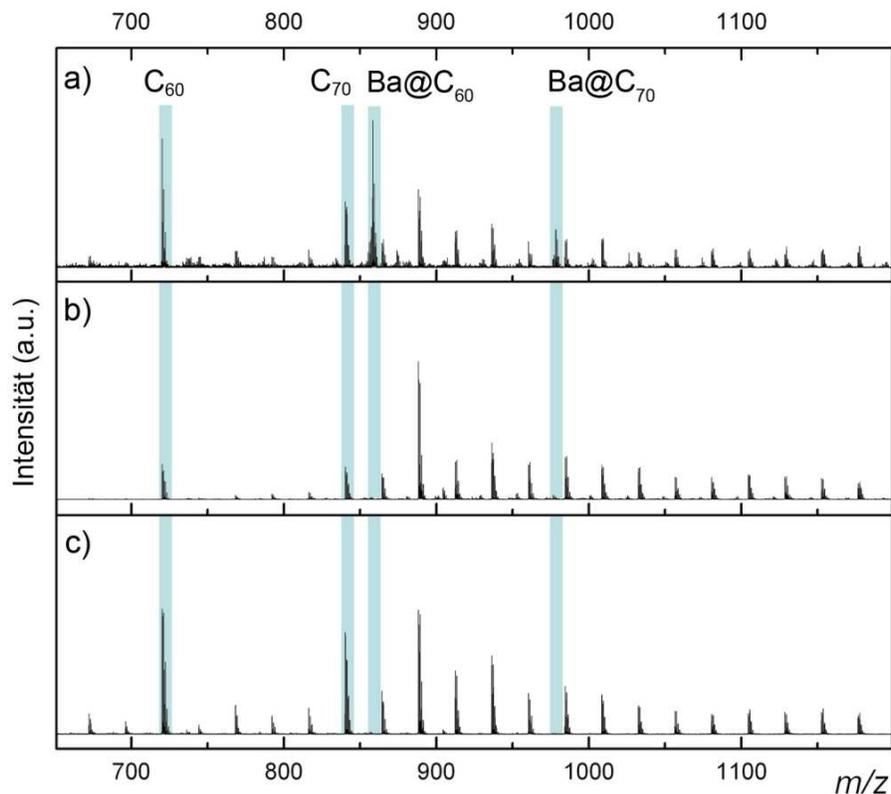


Abb. 7.14. MS-Spektren von Fullerenruß, welcher durch Ko-Verdampfung von Graphit und BaO mit und ohne Zugabe von CCl₄ hergestellt wurde. a) Zusammensetzung des Fullerenrußes welcher zwischen 0-5 min entsteht (keine gleichzeitige CCl₄-Zersetzung). b und c) Fullerenruß welcher zwischen 5-15 min und 15-25 min entsteht (mit gleichzeitiger CCl₄-Zersetzung).

Im Ruß der ersten Probe sind endohedrale Barium-Fullerene vorhanden. Wird jedoch CCl_4 zugegeben, verschwinden diese Signale. Offenbar werden nach Zugabe von CCl_4 keine endohedralen Barium-Fullerene mehr gebildet. Um die Möglichkeit auszuschließen, dass nach 5 Minuten kein Barium mehr verdampfte und dadurch keine endohedralen Fullerene mehr gebildet wurden, wurde ein Referenzversuch ohne CCl_4 -Zugabe durchgeführt. Obwohl die Bildung endohedraler Fullerene über die Zeit abnimmt, sind in den MS-Spektren zu jeder Zeit Signale endohedraler Fullerene erkennbar. Auch wenn zuerst CCl_4 zugegeben und erst dann die BaO-Verdampfung gestartet wurde, konnten keine Anzeichen für endohedrale Fullerene gefunden werden. Offenbar verhindert die Anwesenheit und Zersetzung von CCl_4 die Bildung von endohedralen Fullerenen.

7.1.12. SCHLUSSBEMERKUNG

Es wurde gezeigt, dass bei Verdampfung von Graphit im Radiofrequenzofen in chlorhaltiger Atmosphäre halogenierte Fullerene direkt und mit guten Ausbeuten hergestellt werden können. Dies ist für die Gewinnung und Erforschung zahlreicher neuer exotischer Kohlenstoffkäfige von großer Bedeutung, da die hohen Ausbeuten weitere chemische Untersuchungen möglich machen. Die Radiofrequenzofenmethode zeichnet sich insbesondere durch eine gute Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit aus. Da die Addition von Chlor zu C_{2n} -Kohlenstoffkäfigen durch einen Wechsel der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 zu einem bedeutenden lokalen Spannungsabbau in non-IPR-Fullerenen führt, scheint die Methode geeignet, solche non-IPR-Fullerene zu produzieren. Letztendlich könnte dadurch auch ein Zugang zu non-IPR-Fullerenen ohne Chlor-Funktionalisierung ermöglicht werden. Abgesehen von bereits berichteten Käfiggrößen wie C_{50} , C_{54} , C_{56} , C_{64} und C_{66} sind die bedeutendsten Käfigtopologien C_{62} , C_{68} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{78} und C_{80} . Bisher wurden aus diesen *in-situ* chlorierten Fullerenrußen die neuen non-IPR-Käfige $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, $^{6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ und $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ isoliert und ihre Struktur aufgeklärt.[140-142] Außerdem konnten chlorierte C_{70} , zwei C_{74} und ein C_{78} isoliert werden. Letztere sind zurzeit noch nicht weiter charakterisiert. Das verwendete Chlorreagenz scheint außerdem die Zusammensetzung der entstehenden Fullerene zu beeinflussen.

Die Spezies $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ [143] wurde zeitgleich von einer anderen Forschungsgruppen unabhängig entdeckt. Die beiden chlorierten non-IPR Fullerene C_{68}Cl_8 und C_{78}Cl_8 wurden in den letzten beiden Jahren ebenfalls entdeckt.[144, 145]

7.2. Perchlorpyracylen und sein Monoaddukt zu C₆₀

Teile dieses Abschnitts sind Bestandteil der Publikation „Perchloropyracylene and its fusion with C₆₀ by chlorine assisted radio frequency furnace synthesis“.[146]

7.2.1. EINLEITUNG

Die Synthese und das Verständnis der elektronischen Struktur von Pyracylen (Cyclopent[fg]acenaphthylen) stellen seit jeher eine Herausforderung dar. Das Molekül weist ein 14- π -Elektronensystem mit 12 π -Elektronen im äußeren Perimeter und zwei π -Elektronen im „Kern“ (Abb. 7.15) auf. Betrachtet man den 12- π -Elektronenperimeter, sollte Pyracylen Antiaromatizität aufweisen, was die Hückel-Regel planaren „Ring“-Molekülen mit $4n$ π -Elektronen zuordnet. Andererseits kann man das π -Elektronensystem als einen Naphthalinkern mit 10 π -Elektronen und zwei lokalisierten Doppelbindungen auffassen (Abb. 7.15). Während über die Jahre Argumente für und wider jede dieser beiden Extremfälle vorgebracht wurden, deuten jüngere Resultate sowohl auf aromatischen als auch antiaromatischen Charakter hin. Damit stellt Pyracylen einen Grenzfall dar.[147-160]

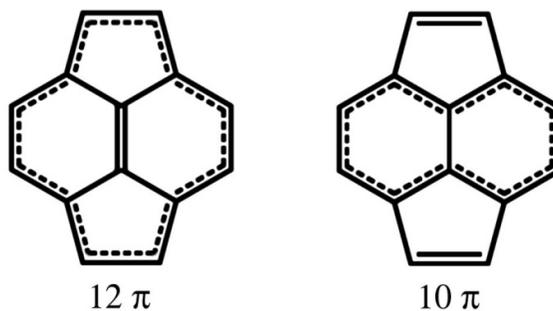


Abb. 7.15. Darstellung zweier Grenzfälle des π -Systems des Pyracylen-Moleküls mit antiaromatischem 12- π -Elektronensystem (links) und aromatischem 10- π -Elektronensystem (rechts) und einem bzw. zwei lokalisierten Doppelbindungen.

Aufgrund dieses ambivalenten Charakters wurde großer Aufwand betrieben, um Pyracylen zu synthetisieren, was sich als große Herausforderung herausstellte. Die ersten Versuche durch Anderson et al. 1952 waren nicht erfolgreich.[161, 162] Trost et al. konnten Pyracylen in den 60er Jahren schließlich in Lösung herstellen und einige grundlegende Eigenschaften untersuchen.[163-168] Die Isolierung als Feststoff gelang, aufgrund der hohen Reaktivität dieser Verbindung, nicht. Erst in den 90er Jahren wurden weitere synthetische Arbeiten von verschiedenen anderen Gruppen durchgeführt [169-171] und letztlich gelang es Freiermuth et al. zu zeigen, dass sehr reines Pyracylen im festen Zustand bei Raumtemperatur stabil ist.[169] Bereits bei einer Temperatur von 85 °C wurde jedoch vollständige Zersetzung beobachtet.[171]

Abgesehen von den interessanten inhärenten Bindungseigenschaften und synthetischen Problemen, ist Pyracylen für die Fullerenforschung von Interesse. Es kann als konstitutive Untereinheit in jedem Fulleren gefunden werden und repräsentiert damit einen potentiellen Baustein für die Direktsynthese von Fullerenen.[170] Des Weiteren dient es als wichtige Modellverbindung, um die Chemie von leeren als auch endohedralen Fullerenen zu verstehen [172-178] und ist das Strukturmotiv der Stone-Wales-Transformation.[179] In einigen vorgeschlagenen Bildungsmechanismen für Fullerene spielt Pyracylen als Zwischenprodukt eine wichtige Rolle. Im selben Kontext wurde es als eines der stabilsten C_{14} -Fragmente in der Gasphase vorhergesagt.[180]

Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, wurde *in-situ* Chlorierung kürzlich als effektive Methode zur Stabilisierung von reaktiven Zwischenprodukten der Fulleren synthese erkannt. Dies erlaubt sowohl deren Isolierung als auch strukturelle Charakterisierung. Abgesehen von der Vielzahl neuer Fulleren spe zies,[57, 74, 117-145] wurden zahlreiche perchlorierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe durch Verwendung dieser Methode synthetisiert und identifiziert.[181-186] Das Spektrum der isolierten Produkte stellt das erste experimentelle Argument für das Pentagon-Road-Modell (PR-Modell) der Fullerenbildung dar.[187, 188] Obwohl das C_{14} -Cluster mit Pyracylenkonnektivität als eine der Startverbindungen in diesem Modell angesehen wird, wurde sein perchloriertes Analogon bisher interessanterweise nur durch massenspektrometrische Analyse angedeutet.[184-186]

In den untersuchten ICF-Extrakten wurde neben den zuvor erwähnten chlorierten Fullerenen und perchlorierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nun eine weitere Produktkategorie entdeckt, welche aus Addukten von perchlorierten PAHs an Fullerene besteht. Als erstes Beispiel dieser Kategorie wird im Folgenden $C_{60}C_{14}Cl_8$ vorgestellt, formal eine Fusion aus perchloriertem Pyracylen und C_{60} .

7.2.2. SYNTHESE, TRENNUNG UND STRUKTURCHARAKTERISIERUNG VON $C_{60}C_{14}Cl_8$

In-situ chlorierter Fullerenruß wurde nach der vorgestellten Methode durch die Verdampfung von Graphit in chlorhaltiger Atmosphäre im Radiofrequenzofen hergestellt. Der erhaltene Ruß wurde mit kaltem Toluol extrahiert. $C_{60}C_{14}Cl_8$ wurde dann durch einen mehrstufigen HPLC-Prozess vom übrigen Extrakt abgetrennt (Abb. 7.16).

Die isolierte Verbindung ist an Luft sowohl im festen Zustand als auch in Lösung für mehrere Tage stabil. Anstatt eines Signals für $C_{60}C_{14}Cl_8$ zeigt die LDI-MS-Analyse zwei starke Signale, welche den Fragmenten C_{60} und $C_{14}Cl_8$ zugeordnet werden können (Abb. 7.17). Schwarze Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen des Lösemittels einer CS_2 -Lösung erhalten und eine eindeutige Strukturbestimmung durch Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das kristalline Material enthält das Monoaddukt von Pyracylen zu C_{60} , $C_{60}C_{14}Cl_8$ (Abb. 7.18). Dies erklärt die zuvor beschriebenen HPLC- und MS-Daten, da unter den benutzten LDI-MS-Bedingungen erwartungsgemäß eine Retroaddition stattfindet, was zu den beiden beobachteten Signalen führt. Eine solche Fragmentierung ist für

Fullerenderivate ein bekanntes Phänomen.[128-132] Das UV-Vis-Spektrum von $C_{60}C_{14}Cl_8$ zeigt Maxima bei 321, 357 (s), 377, 430 (s) und 690 nm.

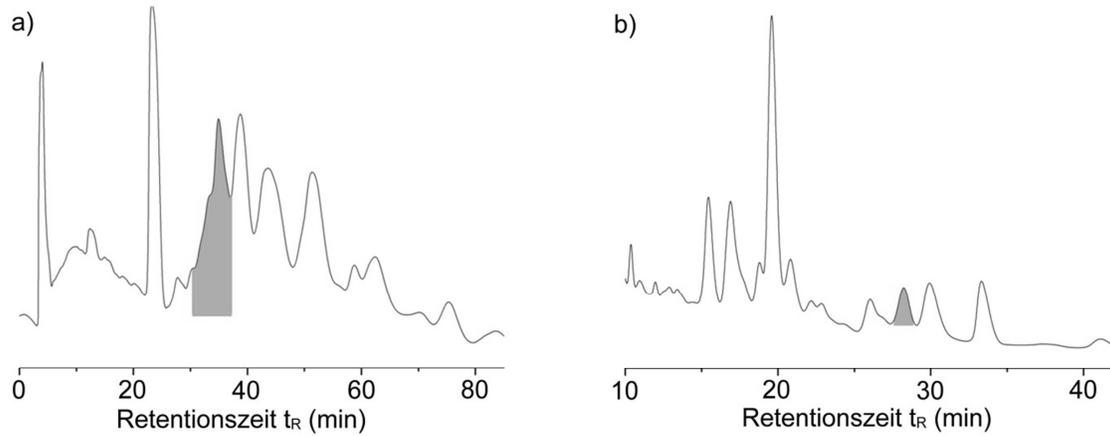


Abb. 7.16. HPLC-Profile der Trennung von $C_{60}C_{14}Cl_8$. a) Erster Trennungsschritt (Buckyprep 4,6x250 mm, Toluol/Hexan 4:1 als Eluent, $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$), b) zweiter Trennungsschritt (Buckyprep 4,6x250 mm, Dichlormethan als Eluent, $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

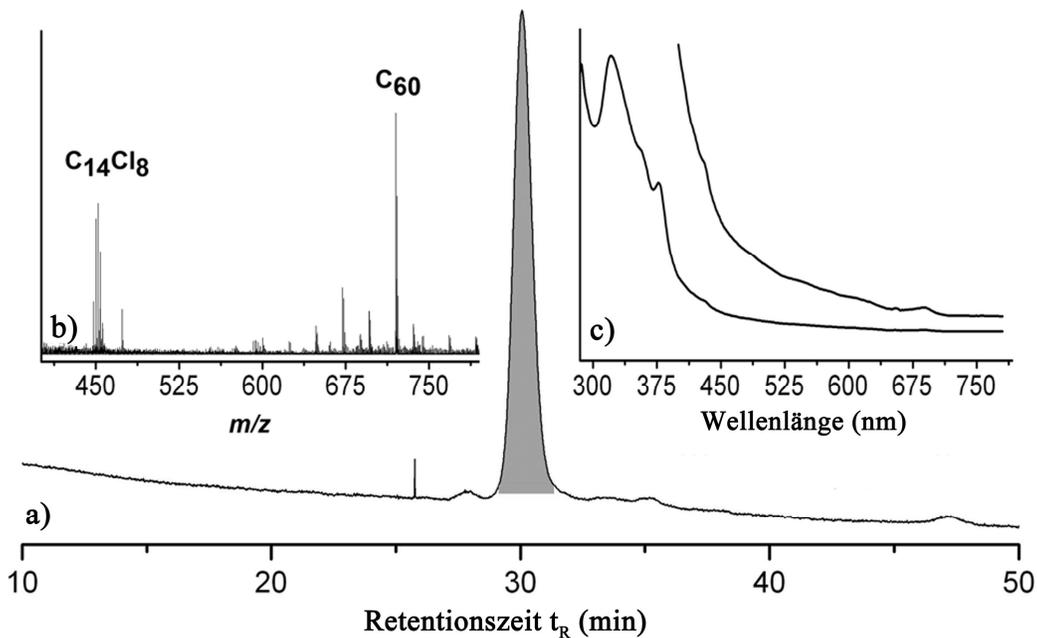


Abb. 7.17. a) HPLC-Profil des gereinigten $C_{60}C_{14}Cl_8$ (Buckyprep Säule 4,6x250 mm, Toluol/Hexan 4:1 als Eluent). b) LDI-MS-Spektrum (negativer Modus) und c) UV-Vis-Spektrum von gereinigtem $C_{60}C_{14}Cl_8$ in Toluol/Hexan 4:1.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass das perchlorierte Pyracylen-Fragment ($C_{14}Cl_8$) durch eine formale [2+2] Addition an eine der [6, 6]-Bindungen des C_{60} gebunden ist. Die daraus resultierende $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ Kohlenstoffbindung ist auf 1,601(9) Å verlängert und damit ähnlich lang wie entsprechende Bindungslängen anderer C_{60} -Diels-Alder-Addukte (1,602(4) Å, [189] 1,62(4) Å [190]) und des C_{60} -Dimers (1,581(7) Å [191]). Die vier benachbarten $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ [5, 6]-Kohlenstoffbindungen des C_{60} -Fragments haben eine mittlere Bindungslänge von 1,518(7) Å, was ebenfalls sehr nahe an den Bindungslängen der Diels-Alder-Addukte (1,529(4) Å, [189] 1,52(4) Å [190]) und des C_{60} -Dimers (1,530(8) Å [191]) liegt. Die verbleibenden [6, 6]- und [5, 6]-Bindungen stimmen mit 1,385(8) Å und 1,448(8) Å im Mittel gut mit Literaturwerten für reines C_{60} (1,401(10) Å und 1,458(6) Å, [192] 1,399(7) Å und 1,445(5) Å [193]) überein.

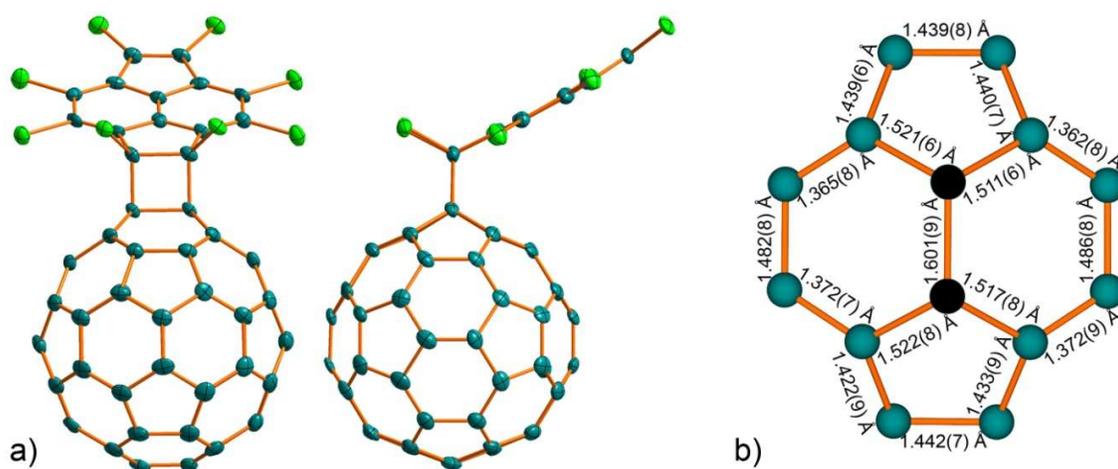


Abb. 7.18. a) ORTEP-Darstellung des $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Moleküls. Die atomaren Auslenkungsparameter sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. b) Ausschnitt des C_{60} -Fullerens, an welchen der Perchlorpyracylen-Teil gebunden ist. sp^3 -Kohlenstoffatome sind in schwarzer Farbe dargestellt.

$C_{60}Cl_{14}Cl_8$ kristallisiert voll geordnet in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. CS_2 -Moleküle besetzen die verbleibenden Hohlräume (Abb. 7.19). Durch Packung der $C_{60}Cl_{14}Cl_8$ -Moleküle im Kristall entstehen formal eindimensionale Ketten, in welchen die einzelnen Moleküle mit kurzen $C \cdots C$ Kontakten von 3,17 Å (die kürzesten, welche im Kristall gefunden werden können) zwischen dem Fulleren-Teil eines Moleküls und dem Pyracylen-Teils des nächsten Moleküls aufgereiht sind (Abb. 7.20). Diese Ketten sind entlang der [101]-Richtung mit kurzen $C \cdots Cl$ Kontakten von 3,22 - 3,42 Å gestapelt und bilden zweidimensionale Schichten. Diese haben kurze $C \cdots C$ Schichtabstände von 3,32 - 3,36 Å und kurze $C \cdots Cl$ Schichtabstände von 3,32 Å (Abb. 7.21). Die entsprechenden Van-der-Waals-Abstände (VdW) sind: $d_{VdW}(C \cdots C) = 3,4$ Å und $d_{VdW}(C \cdots Cl) = 3,5$ Å. Der Pyracylen-Teil ist nicht planar, sondern auf einer Seite um etwa 9° aus der Ebene gekrümmt und formt somit eine leicht konkave Fläche, welche in der konvexen Fläche des benachbarten Fulleren ihren Gegenpart

findet (Abb. 7.20). Weder weist das Pycrylen-Molekül im „freien“ Zustand eine solche Krümmung auf, noch ist sie in der DFT optimierten Struktur von $C_{60}C_{14}Cl_8$ vorhanden (siehe Anhang C). Die Krümmung ist sehr wahrscheinlich das Resultat von Packungseffekten, von π - π -Wechselwirkungen oder von beidem.

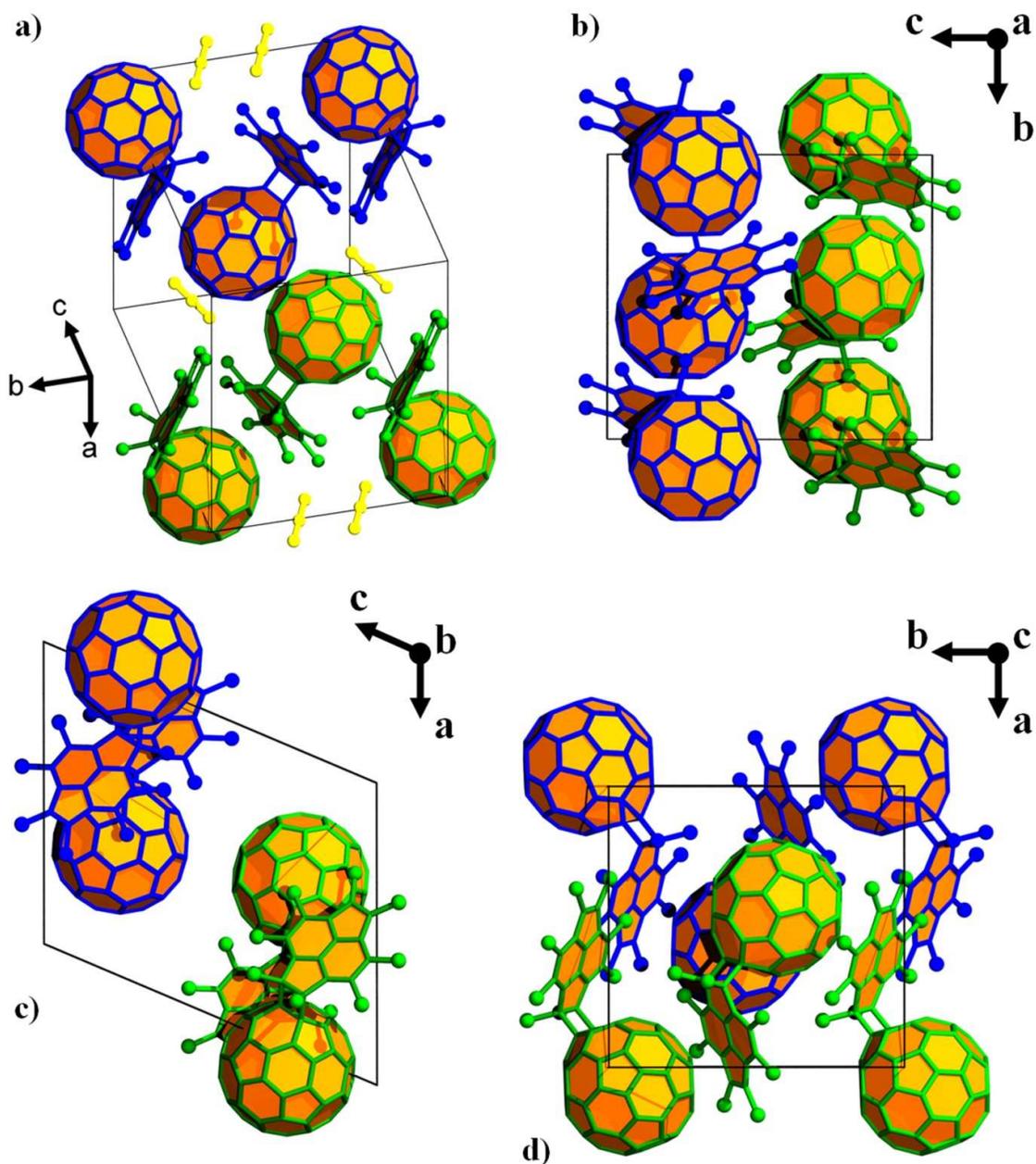


Abb. 7.19. Darstellungen der Kristallstruktur von $C_{60}C_{14}Cl_8 \cdot CS_2$: a) perspektivische Ansicht (CS_2 -Moleküle sind in Gelb gezeichnet), b) (100)-, c) (010)- und d) (100)-Ebene. In den Abbildungen b), c) und d) sind die CS_2 -Moleküle entfernt, um eine bessere Übersicht zu gewährleisten. Zu beachten sind die unterschiedlichen Orientierungen der benachbarten $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Ketten (180° -Rotation um die Kettenachse).

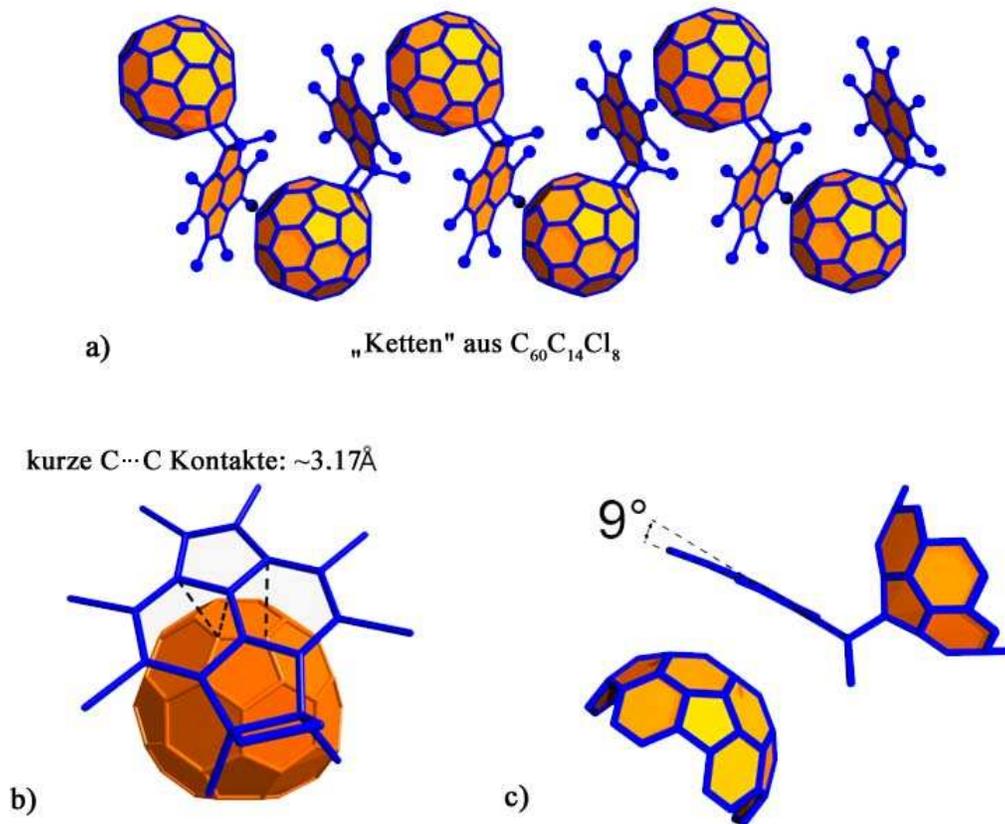


Abb. 7.20. Spezielle Merkmale der Kristallstruktur von $C_{60}C_{14}Cl_8 \cdot CS_2$. a) „Ketten“ von $C_{60}C_{14}Cl_8$, b) kurze C...C Abstände zwischen dem konkaven Pyraculen-Teil und dem konvexen C_{60} -Teil der $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Moleküle welche derselben Kette angehören, c) Krümmung des Pyraculen-Teils.

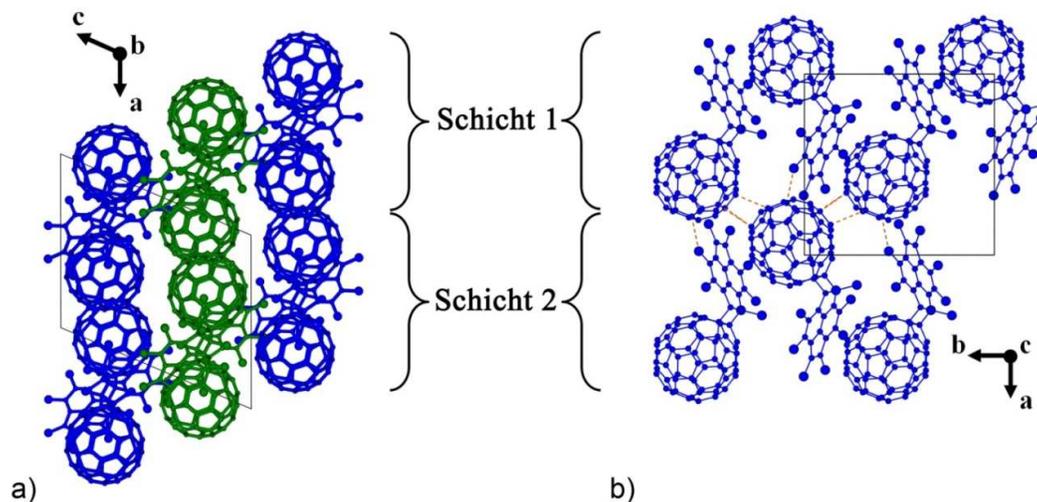


Abb. 7.21. a) Anordnung der $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Ketten in Schichten in welchen die Orientierung der Ketten alterniert (blau grün blau). Die einzelnen Lagen sind so gestapelt, dass Ketten derselben Orientierung übereinander liegen. b) Der Schnitt durch die (001)-Ebene illustriert kurze C...C Kontakte von $3.32 - 3.36\text{\AA}$ und kurze C...Cl Kontakte von 3.32\AA zwischen den Schichten. (C Atome: kleine Kugeln; Cl Atome: große Kugeln).

7.2.3. SYNTHESE, TRENNUNG UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG VON $C_{14}Cl_8$ UND $C_{12}Cl_8$

Da sich die isolierte Verbindung $C_{60}C_{14}Cl_8$ als Monoaddukt von perchloriertem Pyracylen an C_{60} herausgestellt hatte, wurde anschließend nach dem „freien“ perchlorierten Pyracylen in den produzierten Extrakten gesucht, um es ebenfalls zu isolieren. Hierzu wurde, anstelle von „normalem“ ICF-Ruß aus Verdampfung von Graphit in chlorhaltiger Atmosphäre bei mehr als 2400 °C, ICF-Ruß verwendet, welcher durch Flash-Pyrolyse von CCl_4 bei etwa 2100 °C produziert wurde (siehe Abschnitt 7.1.9).

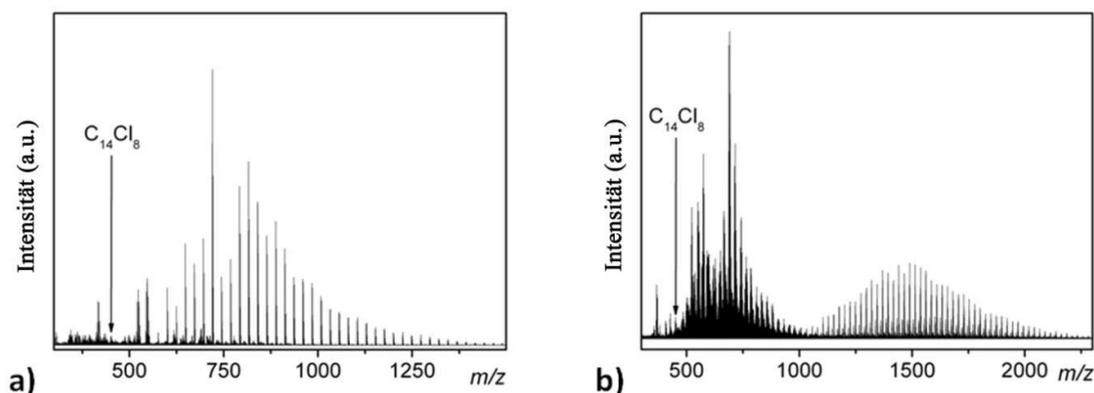


Abb. 7.22. MS-Spektren von Toluolextrakten von Rußen, welche durch a) Verdampfung von Kohlenstoff in chlorhaltiger Atmosphäre bei einer Synthesetemperatur von mehr als 2400 °C oder b) Pyrolyse von CCl_4 ohne zusätzliche Kohlenstoffverdampfung bei einer Synthesetemperatur von ~2100 °C erhalten wurden.

Die MS-Spektren beider Extrakte zeigen Signale welche $C_{14}Cl_8$ zugeordnet werden können (Abb. 7.22). Zunächst wurde daher der entsprechende Toluolextrakt mit HPLC unter Benutzung einer C18 Reversed-Phase-Säule und UV/offline-MS-Detektion untersucht. Aus einer großen Menge verschiedener detektierter Spezies zeigen drei Fraktionen MS-Signale, welche der Zusammensetzung $C_{14}Cl_8$ zugeordnet werden können (Abb. 7.23). Das UV-Vis-Spektrum der dritten ist, abgesehen von einer bathochromen Verschiebung von etwa 25 nm, ähnlich demjenigen von Pyracylen ($C_{14}H_8$). [169]

Um brauchbare Mengen für die weitere Charakterisierung isolieren zu können, war der Massenanteil der entsprechenden Fraktion zu klein. Dieses Problem konnte durch Sublimation des primären Rußes gelöst werden. Bei einem Druck von 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 300 °C (Temperaturgradient 275 °C) für 10 bis 20 Minuten konnten kleine, leicht flüchtige Bestandteile effektiv entfernt und ein gelbes Sublimat erhalten werden. Dieses enthielt, unter anderem, kleine Mengen an $C_{12}Cl_8$, jedoch kein $C_{14}Cl_8$. Erhöhen der Sublimationstemperatur auf 400 °C (Temperaturgradient 375 °C) führte zu einem weiteren, orange-farbenem Sublimat (Abb. 7.24).

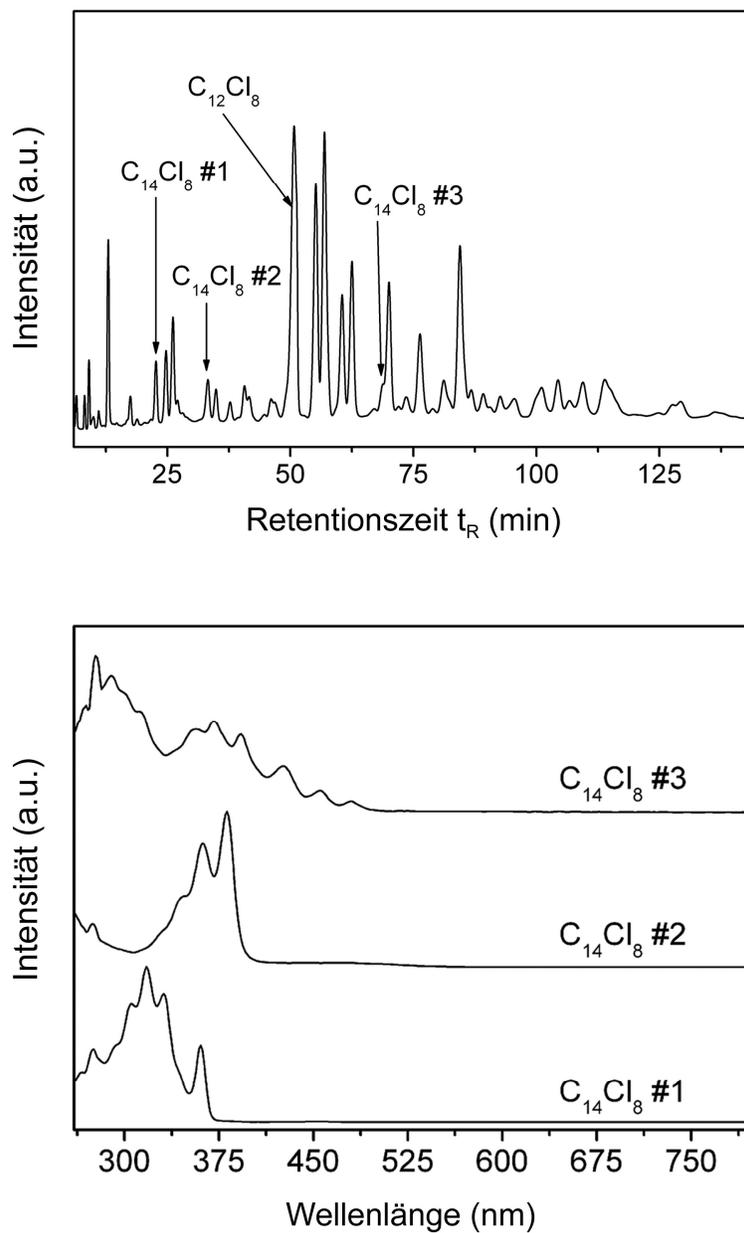


Abb. 7.23. Oben - HPLC-Profil von Toluolextrakten aus Rußen von CCl_4 -Pyrolyse bei 2100 °C (5C18-AR-II-Säule 4,6x250 mm, Gradient über 70 min: MeOH/Toluol 100/0 → MeOH/Toluol 93/7 ,1 ml·min⁻¹, 25 °C, 290 nm). Unten - UV-Vis-Spektren der HPLC-Fractionen mit Zusammensetzung $C_{14}Cl_8$ (MeOH/Toluol).

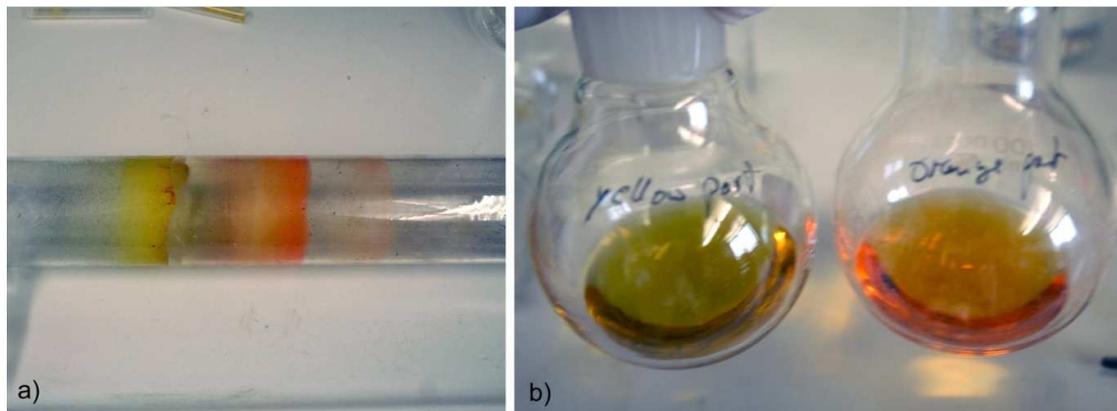


Abb. 7.24. Links - Sublimat des Pyrolyseprodukts von CCl_4 , gelber Teil: Sublimation bei $p = 10^{-3}$ mbar, $T = 300$ °C, erster orangener Teil: Sublimation bei $p = 10^{-3}$ mbar, $T = 400$ °C, zweiter orangener Teil: Sublimation bei $p = 10^{-3}$ mbar, $T = 500$ °C. Rechts - Toluolextrakte von gelbem und erstem orangenem Teil.

HPLC/UV-Vis-Analyse zeigt, dass dieses sowohl mit C_{12}Cl_8 als auch mit der gesuchten Fraktion von C_{14}Cl_8 stark angereichert ist (Abb. 7.25). Durch weitere Erhöhung der Sublimationstemperatur auf 500 °C wurde eine kleine Menge eines weiteren, leicht orange-farbenen Sublimats erhalten, was aber keine Verbesserung bezüglich des Gehaltes an C_{14}Cl_8 zur Folge hatte. Auch mit einem stark angereicherten Extrakt kann Perchlorpyracylen mit der C18 Reversed-Phase-Säule für präparative Zwecke nicht abgetrennt werden.

Der Grund liegt in der inhärent geringen Kapazität dieses Säulentyps und der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung in der verwendeten mobilen Phase. Buckyprep Säulen, welche üblicherweise für die Trennung von Fullerenen verwendet werden, haben im Vergleich dazu sehr viel größere Kapazitäten. Weiterhin ist die geringe Löslichkeit von Perchlorpyracylen durch Verwendung von Toluol als mobile Phase unproblematisch. Obwohl polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe bei diesen Bedingungen normalerweise sehr kurze Retentionszeiten haben, weisen sowohl Perchloracenaphthylen als auch Perchlorpyracylen eine unerwartet hohe Absorptionsaktivität auf. C_{12}Cl_8 eluiert erst nach 80 Minuten und C_{14}Cl_8 sogar erst nach mehr als 8 Stunden (Abb. 7.25). Diese Tatsache würde die Trennung von größeren Mengen sehr zeitaufwendig machen. Andererseits bietet der große Unterschied der Absorptionsaktivitäten von C_{12}Cl_8 und C_{14}Cl_8 eine gute Möglichkeit für ihre effiziente Trennung. Durch Austauschen der üblichen $4,6 \times 250$ mm Buckyprep-Säule durch eine kurze Buckyprep-Guard-Säule von $4,6 \times 10$ mm verringern sich die Retentionszeiten auf etwa 3 Minuten für C_{12}Cl_8 und auf etwa 11 Minuten für C_{14}Cl_8 (Abb. 7.26).

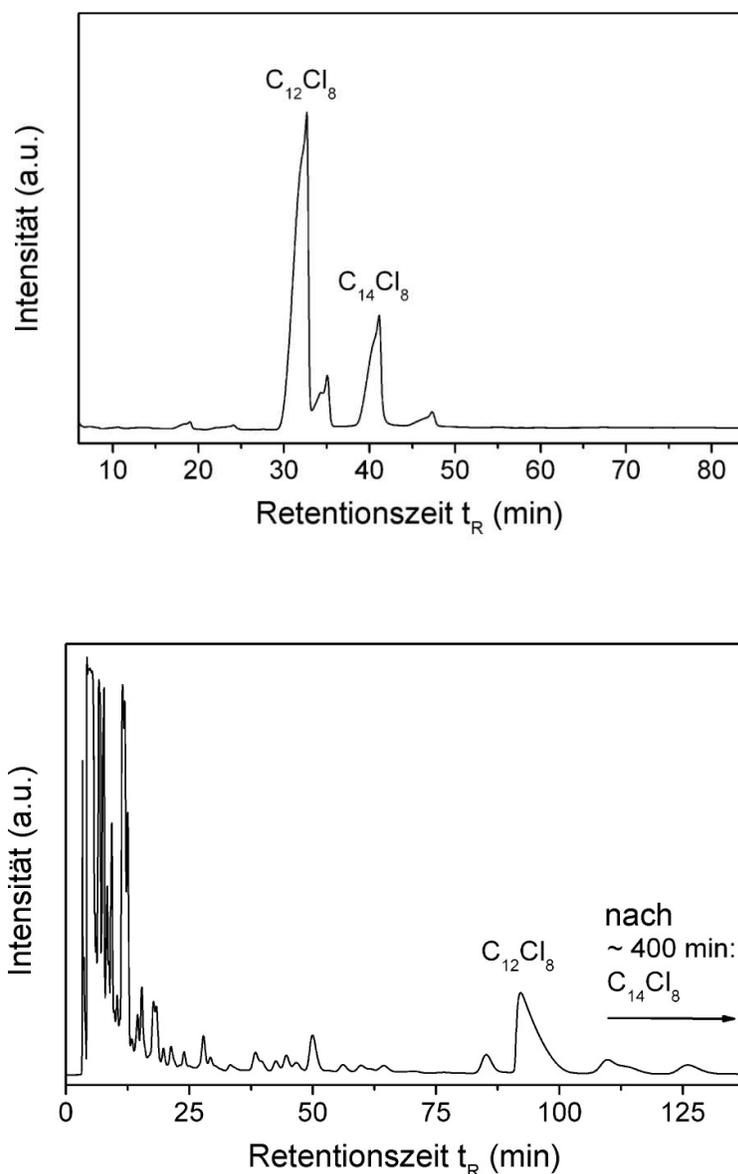


Abb. 7.25. Oben - HPLC-Profil von Toluolextrakt des orange-farbenen Sublimats ($p = 10^{-3}$ mbar, $T = 400$ °C) von Ruß aus Pyrolyse von CCl_4 (5C18-AR-II-Säule 4,6x250 mm, Gradient über 30 min: MeOH/Toluol 97/3 zu MeOH/Toluol 88/12, $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 25 °C, 290 nm). Die Signalform ist typisch für eine Überladung der Säule. Unten - HPLC-Profil von Toluolextrakt aus CCl_4 -Pyrolyse-Versuchen (Buckyprep 4,6x250 mm, Toluol als Eluent, $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 25 °C, 290 nm).

Dieses Protokoll, Sublimation in zwei Stufen gefolgt von HPLC-Trennung mit einer Buckyprep-Guard-Säule erlaubt eine einfache und schnelle präparative Trennung von größeren Mengen beider Verbindungen. Die MS- und UV-Vis-Spektren des isolierten Perchloracenaphthylen, $C_{12}Cl_8$, stimmen mit bereits berichteten Literaturwerten überein.[183-184] Perchlorpyracylen wurde, basierend auf einer MS-Analyse, in reiner Form erhalten und zeigt keine nennenswerten Verunreinigungen mit Fullerenen oder perchlorierten PAHs (Abb. 7.26).

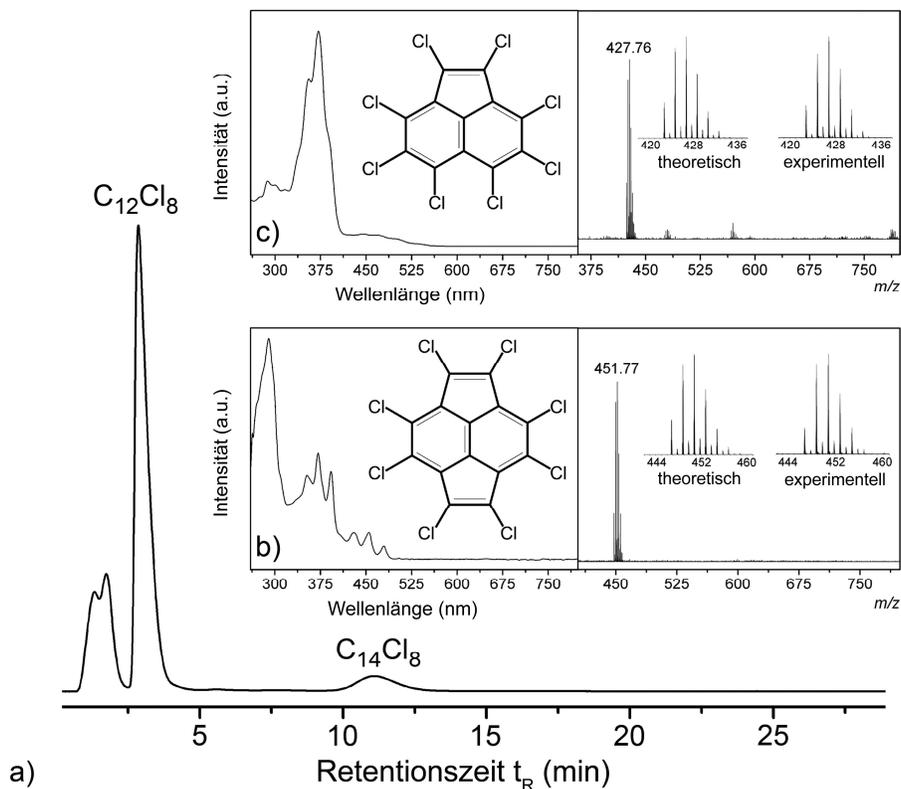


Abb. 7.26. a) HPLC-Profil des stark mit $C_{12}Cl_8$ und $C_{14}Cl_8$ angereicherten Sublimationsprodukts ($p = 10^{-3}$ mbar, $T = 400$ °C) von Ruß aus CCl_4 -Pyrolyse bei 2100 °C (Buckprep-Guard-Säule 4,6x10 mm, Toluol als Eluent, $1.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 25 °C, 425 nm). b) Massen- und UV-Vis-Spektren (in Hexan) von gereinigtem Perchlorpyracylen ($C_{14}Cl_8$). c) Massen- und UV-Vis-Spektren (in Hexan) von gereinigtem Perchloracenaphthylen ($C_{12}Cl_8$).

Die Charakterisierung der isolierten Verbindung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie war wegen der geringen Löslichkeit und quadrupolarer Effekte nicht erfolgreich. Selbst nach 6000 Scans konnten keine Signale beobachtet werden. Nach zahlreichen Kristallisierungsversuchen konnten kleine, rote, nadelförmige Einkristalle aus einer CS_2 -Lösung erhalten werden, was eine Einkristallstrukturanalyse erlaubte. Die Pyracylen-Moleküle liegen im Kristall geordnet vor. Alle Atome haben feste Positionen wodurch die zuvor angenommene Pyracylenkonnektivität bestätigt wird (Abb. 7.27). Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ im „Fischgräten“-Strukturmotiv. Die intermolekularen Abstände zwischen gestapelten Molekülen sind mit 3,41 Å dem Schichtabstand von Graphenlagen in Graphit erwartungsgemäß sehr ähnlich. Die kürzesten intermolekularen Cl...Cl Kontakte sind ca. 3,49 Å, was fast der Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Chloratome entspricht. In Übereinstimmung mit früheren Berichten von Freiermuth et al. bezüglich des Kohlenwasserstoffs Pyracylen ($C_{14}H_8$), [169] weist das perchlorierte Analogon einen ausgeprägten Wechsel der Bindungslänge in seiner 12- π -Peripherie auf und ist ein planares Molekül. Die Bindungslängenalternanz im Acenaphthylen-Teil von $C_{14}Cl_8$ bleibt auch

7.2.4. [2+2]-ADDITIONSEXPERIMENTE VON C_{60} MIT $C_{14}Cl_8$ UND $C_{12}Cl_8$

Nach der Entdeckung des Monoaddukts von perchloriertem Pyraclylen zu C_{60} und dem entsprechenden „freien“ Perchlorpyraclylen in den Toluolextrakten, stellt sich die Frage nach dem Ursprung des Monoaddukts $C_{60}C_{14}Cl_8$. Da bekannt ist, dass Fullerene während der Lagerung unter Sonneneinstrahlung Transformationen unterworfen sein können und sowohl C_{60} als auch $C_{14}Cl_8$ in den unbehandelten Rußen vorliegen,[62] kann nicht ausgeschlossen werden, dass $C_{60}C_{14}Cl_8$ ein Resultat einer Reaktion von Perchlorpyraclylen und C_{60} während der Lagerung ist. Basierend auf den Strukturdaten ist $C_{14}Cl_8$ mit C_{60} über eine [6, 6]-Bindung verbunden, was zur Bildung eines vier sp^3 -Kohlenstoffatome enthaltenden Rings führt. Daher erscheint die Annahme sinnvoll, dass eine [2+2]-Cycloaddition während des Prozesses stattgefunden haben könnte, vor allem da bekannt ist, dass C_{60} an solchen Reaktionen teilnehmen kann.[194] Des Weiteren ist Acenaphthylen in [2+2]-Cycloadditionen aktiv und eine ähnliche Aktivität ist auch von dem Homologen Pyraclylen anzunehmen.[195-196] Da durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte effektive Protokoll zur Isolierung von $C_{12}Cl_8$ und $C_{14}Cl_8$ präparative Mengen der Substanzen zugänglich waren, wurden Versuche mit dem Ziel der Synthese der Monoaddukte zu C_{60} durchgeführt.

Formal ist die [2+2]-Cycloaddition ein symmetrieverbotener Prozess und findet aufgrund einer sehr hohen Aktivierungsenergie gewöhnlich nicht statt. Diese Barriere kann reduziert werden, indem ein HOMO-Elektron eines Reaktionspartners ins LUMO angeregt wird, was zu einer passenden Orbitalsymmetrie führt.[197] Normalerweise ist die Anregung durch Photonen für diesen Zweck sehr effektiv, obwohl auch Beispiele für thermische Anregung bekannt sind.[198-200] Daher wurden Mischungen äquimolarer Mengen von C_{60} und des entsprechenden perchlorierten Kohlenwasserstoffes in verschiedenen Lösemitteln (Toluol, Hexan, CS_2) und im festen Zustand entweder einer Photoanregung oder einer thermischen Anregung unterzogen. In keinem Fall, auch nicht nach zwei Wochen UV-Bestrahlung, wurde die Bildung des Monoaddukts beobachtet (HPLC/UV-Vis-Analyse). Stattdessen wurde das C_{60} -Dimer detektiert, was zumindest bestätigt, dass C_{60} während des Experiments in einem angeregten Zustand vorgelegen haben muss.

Basierend auf diesen Versuchen zur Synthese von $C_{60}C_{14}Cl_8$, kann geschlossen werden, dass sich die Verbindung nicht während der Lagerung des Rußes, sondern schon während des Syntheseprozesses im Radiofrequenzofen bildet. Eine [2+2]-Cycloaddition bei solch hohen Temperaturen sehr ist unwahrscheinlich. Eher wäre eine Retroaddition anzunehmen. Die durch DFT-Rechnungen erhaltene Bildungsenthalpie für eine Addition von $C_{14}Cl_8$ zu C_{60} beträgt -15,9 kcal/mol. Zieht man den Beitrag der Entropie in Betracht, nähert sich die freie Gibbs-Energie für diesen Prozess bereits leicht über Raumtemperatur null. Bei höheren Temperaturen, speziell der hohen Temperaturen im Radiofrequenzofenprozess, ist die Bildung von $C_{60}C_{14}Cl_8$ aus C_{60} und $C_{14}Cl_8$ thermodynamisch daher unwahrscheinlich.

Da sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Befunde andeuten, dass $C_{60}C_{14}Cl_8$ nicht durch direkte Cycloaddition von C_{60} und $C_{14}Cl_8$ erhalten werden kann, muss ein anderer Bildungsmechanismus vorliegen. Bei diesem sind wahrscheinlich reaktivere Kohlenstoffspezies involviert. Das C_{14} -Cluster mit Pyraclylenkonnektivität wurde als eine der

stabilsten C_{14} -Strukturen in der Gasphase vorhergesagt.[180] Startet man von solch einem C_{14} -Cluster, erwartet man in der Gasphase, als Resultat einer stufenweise Stabilisierung durch Chloraddition, die Anwesenheit von $C_{14}Cl_2$, $C_{14}Cl_4$, $C_{14}Cl_6$ und als letzten Schritt des stabilen $C_{14}Cl_8$. Ein mögliches Szenario zur Bildung von $C_{60}C_{14}Cl_8$ ist daher der Einfang eines solchen reaktiven Zwischenprodukts $C_{14}Cl_{2n}$ ($n = 0 - 3$) durch C_{60} . Das resultierende $C_{60}C_{14}Cl_{2n}$ Zwischenprodukt wird nachfolgend durch Chlorierung stabilisiert.

Eine Abschätzung mit der AM1-Methode zeigt, dass sogar die Addition der am wenigsten reaktiven Spezies $C_{14}Cl_6$ zu C_{60} in einem signifikanten Energiegewinn von etwa 125 kcal/mol resultiert. Dies deutet an, dass ein Prozess dieser Art auch bei sehr hohen Temperaturen (mehr als 2000 °C) stattfinden kann. Betrachtet man $C_{14}Cl_6$ als Biradikal, kann es durch das in der Gasphase dominierende C_{60} , welches als effektiver Radikalfänger bekannt ist,[201] „eingefangen“ werden. Die folgende Stabilisierung durch intramolekulare Radikalrekombination resultiert in der formalen [2+2]-Addition. Durch den stufenweisen Verlauf der Reaktion ist die Aktivierungsenergie für diese formale [2+2]-Addition gering.[202, 203] Letztendlich führt die Chlorierung zur Bildung des metastabilen $C_{60}C_{14}Cl_8$. Diese Verbindung könnte weiter zu stabilem C_{60} und $C_{14}Cl_8$ dissoziieren, überlebt offensichtlich aber zumindest teilweise wegen einer relativ hohen Aktivierungsenergie der entsprechenden [2+2]-Retroaddition. Eine schematische Darstellung dieses vorgeschlagenen Bildungsprozesses ist in Abbildung 7.28 gezeigt.

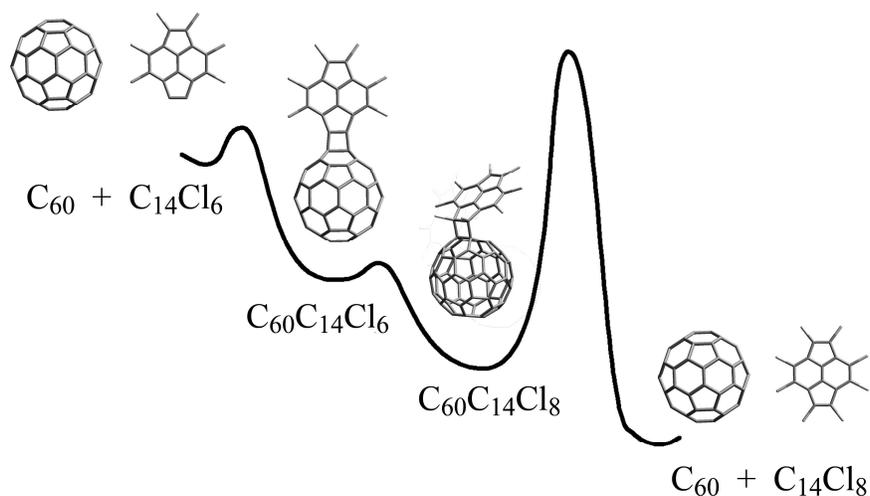


Abb. 7.28. Schematische Darstellung eines möglichen Bildungsprozesses von $C_{60}C_{14}Cl_8$.

7.2.5. SCHLUSSBEMERKUNG

In *in-situ* chlorierten Fullerenrußen wurde das Produkt der formalen [2+2]-Cycloaddition von perchloriertem Piryacylen ($C_{14}Cl_8$) mit C_{60} gefunden. Die Verbindung wurde mittels HPLC isoliert und durch eine Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Während desselben Syntheseprozesses wird perchloriertes Piryacylen gebildet. Dieses stellt ein bisher fehlendes Zwischenprodukt für den „Pentagon Road“ Bildungsmechanismus für Fullerene dar. Perchlorpiryacylen wurde ebenfalls isoliert und durch Einkristallstrukturanalyse zweifelsfrei identifiziert. Im Gegensatz zu seinem als instabil beschriebenen, wasserstoffhaltigen Analogon $C_{14}H_8$, ist Perchlorpiryacylen auch bei Sublimation aus rohen Rußen bei 400 °C stabil.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse legen weiterhin nahe, dass $C_{60}C_{14}Cl_8$ nicht durch eine direkte Reaktion zwischen C_{60} und Perchlorpiryacylen gebildet werden kann, was auf einen anderen Bildungsmechanismus bei den hohen Temperaturen während der Radiofrequenzofensynthese hindeutet. $C_{60}C_{14}Cl_8$ bildet sich wahrscheinlich durch Reaktion von C_{60} mit reaktiven, teilweise chlorierten C_{14} Clustern mit Piryacylenkonnektivität und wird anschließend durch weitere Chlor Addition stabilisiert. Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass solch ein Reaktionspfad auch bei hohen Temperaturen thermodynamisch begünstigt ist.

Bezüglich der Fulleren synthese stellt $C_{60}C_{14}Cl_8$ eine Untergruppe von Verbindungen dar, welche durch Kohlenstoffverdampfung zuvor noch nicht erhalten wurden. Zieht man einerseits die sehr große Vielfalt möglicher Fulleren spezies, sowohl bezüglich der Käfiggröße als auch der Käfigkonnektivität, und andererseits die große Anzahl verschiedener perchlorierter Kohlenwasserstoffe in Betracht, so scheinen viele Analoga zu $C_{60}C_{14}Cl_8$ möglich, entweder als Addukte von $C_{14}Cl_8$ zu anderen Fullerenen oder als Addukte anderer perchlorierter PAHs zu C_{60} oder anderen Fullerenen. Während der Anfertigung dieser Arbeit wurden bereits zwei weitere verwandte Verbindungen, $C_{70}C_{14}H_{10}$ und $C_{70}C_5H_6$ aus Fullerenrußen extrahiert.[65] In diesem Fall handelte es sich um Synthesen in wasserstoffhaltiger Atmosphäre nach dem Lichtbogenverfahren. Dementsprechend sind die erhaltenen Moleküle keine Monoaddukte perchlorierter PAHs an Fullerene, sondern Addukte der „normalen“ PAHs, $C_{14}H_{10}$ und C_5H_6 . Es kann festgehalten werden, dass solche Addukte keine Einzelfälle sind und sowohl durch verschiedene Syntheseverfahren als auch in verschiedenen reaktiven Atmosphären erhalten werden können.

8. Zur kontrollierten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

8.1. Einleitung

Kohlenstoffnanoröhren können als nahtlos aufgerollte Graphenlagen verstanden werden, was zu einer Vielfalt verschiedener CNT-Spezies mit unterschiedlichen Durchmessern und Chiralitäten führt (siehe Abschnitt 2.6.2). Da beispielsweise die elektronischen Eigenschaften direkt von der Chiralität abhängen, ermöglicht die Kontrolle der Chiralität zugleich die Steuerung der elektronischen Eigenschaften. Dies macht SWCNTs für diverse Anwendungen sehr interessant (siehe Abschnitt 2.6.4). Problematisch ist, dass die in Abschnitt 2.9 vorgestellten Standardsynthesemethoden für CNTs immer zu einem Gemisch verschiedener CNT-Spezies führen, stets liegen verschiedene Chiralitäten und somit sowohl metallische als auch halbleitende CNTs nebeneinander vor. Eine Lösung stellt die post-synthetische Aufbereitung, das sogenannte „diameter sorting“, dar. Durch verschiedene Ansätze wie Chromatographie, Dichte-Gradienten-Ultrazentrifugation oder elektrophoretische Trennung konnten bedeutende Fortschritte erzielt werden.[204] Dennoch hat die post-synthetische Aufbereitung gravierende Nachteile. Da verschiedene Synthesemethoden zu variierenden Populationen von Nanoröhrenspezies führen, ist es möglich, dass die erwünschte Chiralität nur in minimalen Mengen in Proben enthalten ist. Wichtiger ist, dass manche Chiralitäten durch Standardmethoden nicht zugänglich zu sein scheinen, also dann auch nicht isoliert werden können. Des Weiteren ist es für bestimmte Anwendungen von Vorteil oder sogar unerlässlich, Nanoröhren an bestimmten Stellen eines Bauteils gezielt wachsen zu lassen, anstatt sie zu synthetisieren und erst anschließend zu platzieren.

Ein attraktiver Ansatz ist daher, bereits die Synthese in Richtung der gewünschten Chiralitäten zu lenken. In den letzten Jahren wurden mehrere Ansätze zur kontrollierten Synthese von Nanoröhren entwickelt und untersucht (Abb. 8.1). Die zumeist angewandte Methode beruht darauf Standardsynthesemethoden wie Laserablation, Lichtbogenverfahren oder CVD-Wachstum zu optimieren. Erfolge in diesem Bereich ermöglichen, mit bestimmten Chiralitäten, metallischen oder halbleitenden Nanoröhren angereicherte Proben zu produzieren. Der Nanoröhrendurchmesser kann außerdem durch die Verwendung von Katalysatorpartikeln mit definierten Durchmessern in gewissem Maße kontrolliert werden.[205-210] Es ist dennoch unwahrscheinlich, eine rationale Kontrolle durch diese Ansätze zu erreichen, da vor allem bei den Hochtemperaturmethoden Laserablation und Lichtbogenverfahren durch die thermischen Schwingungen der Katalysatorpartikel eine gewisse Streuung bezüglich des Röhrendurchmessers entsteht.

Strategien zur kontrollierten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

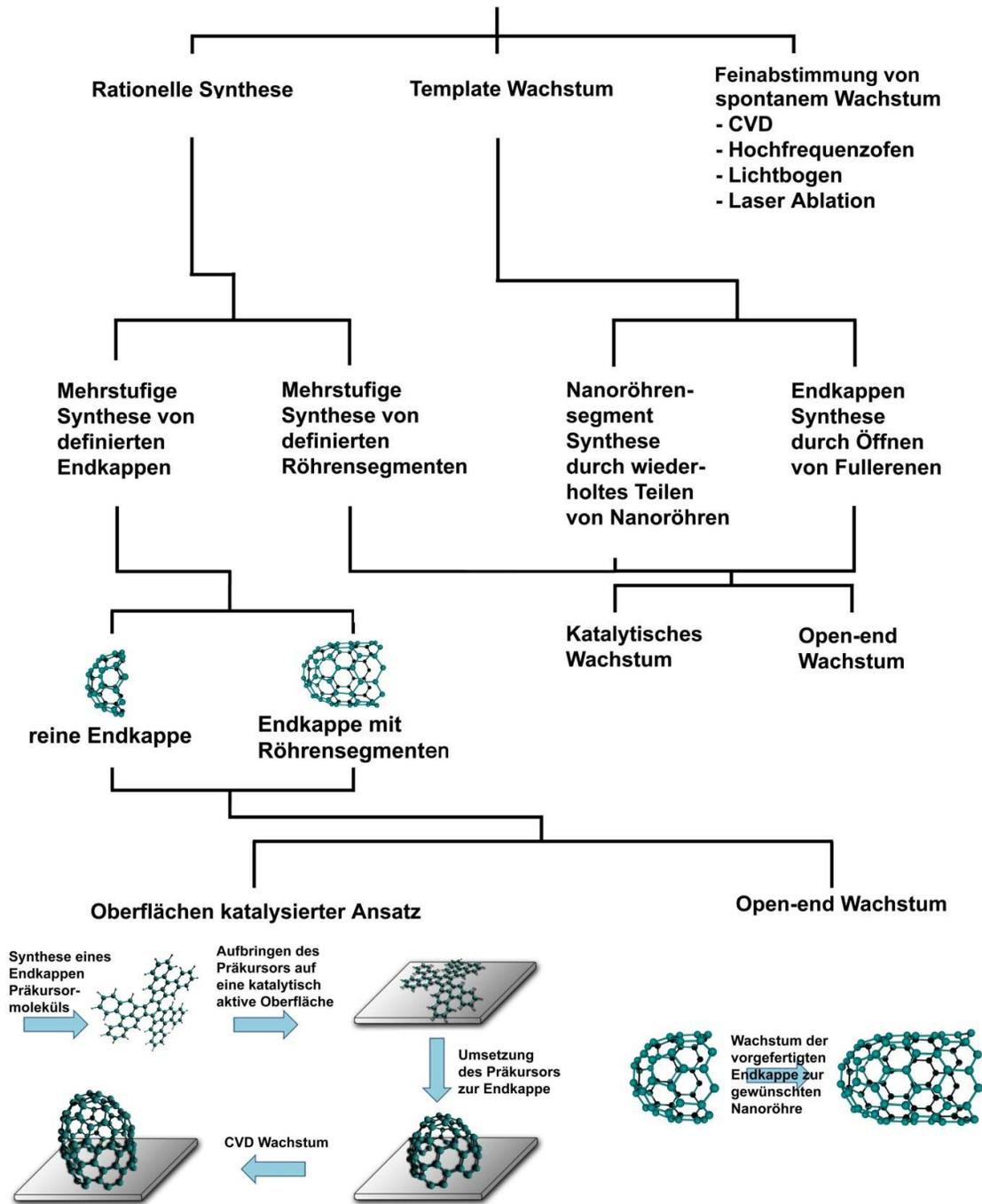


Abb. 8.1. Übersicht über verschiedene Strategien zur kontrollierten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.

Eine weitere Möglichkeit zur kontrollierten Synthese basiert auf dem Wachstum von Nanoröhren von bereits vorgefertigten, definierten Keimen mit der gewünschten Chiralität.[4] Zwei Ansätze sind diesbezüglich denkbar, erstens, Wachstum ausgehend von kleinen Röhrensegmenten und zweitens, ausgehend von Röhrenendkappen. Die prinzipielle Machbarkeit des ersten Ansatzes wurde durch Smalley et al. demonstriert, indem Nanoröhren zunächst in kleine Segmente geteilt und anschließend erneut wachsen gelassen wurden.[5] Weitere Arbeiten in diese Richtung wurden von Jasti et al. und Merner et al. berichtet. Diese Gruppen erzeugen Röhrensegmente oder Teile davon durch organische Synthese.[6, 7]

Es ist mittlerweile allgemein anerkannt, dass katalysiertes Nanoröhrenwachstum auf zwei Arten stattfinden kann, einerseits durch „Tip“-Wachstum und andererseits durch „Root“-Wachstum. Theoretische und experimentelle Arbeiten belegen, dass letzteres durch die Bildung eines Endkappenfragmentes mit zufälliger Geometrie auf dem Katalysatorpartikel beginnt. Dieses Endkappenfragment wächst anschließend weiter zur Nanoröhre.[211-215] Andere Untersuchungen legen nahe, dass solche Nanoröhrenkeime durch Kohlenstoffzufuhr in festem Zustand weiterwachsen können, wenn sie mit Katalysatorpartikeln verbunden sind.[216-218] Der zweite Ansatz baut auf diesen Erkenntnissen auf: Es erscheint naheliegend, den spontanen Keimbildungsprozess von Kohlenstoffnanoröhren, welcher zur Bildung von Endkappen mit zufälliger Geometrie führt, durch den Einsatz definierter Endkappenmoleküle mit vorgegebener Struktur zu unterdrücken. Das nachfolgende Wachstum sollte dann zu einheitlichen Nanoröhren mit der gewünschten Chiralität führen.

Eine Option ausgehend von dieser Vorstellung, ist die Synthese der Endkappe und anschließendes „open-end“-Wachstum zur Nanoröhre. Pionierarbeit in diese Richtung wurde von Yu et al. and Yao et al. geleistet. Erstere nutzten geöffnete C_{60} -Moleküle, letztere zerkleinerten Nanoröhren und nutzten die Bruchstücke als Wachstumskeime.[8, 9] Auch wenn die Autoren, aufgrund einer ungenügenden Kontrolle des Öffnungsmechanismus von C_{60} , noch kein chiralitätskontrolliertes Wachstum erreichten, so wurde dennoch ein katalysatorfreies „open-end“-Wachstum demonstriert.

Hill et al. synthetisierten hingegen ein Vorläufermolekül für eine Endkappe einer einwandigen (6, 6)-Nanoröhre, welches anschließend durch Flash-Vakuum-Pyrolyse zur Endkappe kondensiert werden sollte.[10] Obwohl geodätische Strukturen von Vorläufermolekülen mit kleinen Molekulargewichten durch FVP mit akzeptablen Ausbeuten erhalten werden können, ist eine Steigerung der Molekülmasse mit schlechteren Ausbeuten verbunden.[219-223] Corannulen ($C_{20}H_{12}$) und die Buckybowl Circumtrinden ($C_{36}H_{12}$) können beispielsweise mit 40 % bzw. 27 % Ausbeute synthetisiert werden, wohingegen das Fulleren C_{60} nur noch mit 0,1 - 1 % Ausbeute erhalten werden kann.[3] Höhere Fullerene sind lediglich massenspektrometrisch nachweisbar.[224, 225] Ein weiteres Problem kann die benötigte Aufreinigung der meistens nicht oder sehr schlecht löslichen Vorläufermoleküle darstellen. Die kürzliche Entdeckung einer hocheffizienten katalytischen Dehydrierung könnte eine Lösung bieten. Otero et al. und Rim et al. berichteten eine Methode zur Oberflächenkatalysierten Cyclodehydrierung von planaren PAHs zu geodätischen Polyarenen oder sogar

C₆₀. [67, 80] Erstere nutzten die Oberfläche eines Platin-Einkristalls, um C₆₀-Präkursoren zum Fulleren C₆₀ aufzurollen, letztere eine Ruthenium-Oberfläche, um Hexabenzocoronene zu einer Buckybowl umzusetzen. Amsharov et al. konnten kurz darauf die hohe Selektivität dieses Cyclodehydrierungsprozesses auf Platinoberflächen zeigen. Dies ist unabdingbar, um die gewünschte Konnektivität der Endkappe zu erhalten.[81] In allen Fällen wurde eine quantitative Ausbeute berichtet.

Damit ergibt sich eine weitere sehr attraktive Möglichkeit, Kontrolle über die Nanoröhrensynthese durch vorgefertigte Endkappen zu erhalten. Zieht man in Betracht, dass SWCNTs auf Platin-Nanopartikeln synthetisiert werden können,[226] scheint ein Oberflächen-katalysierter Ansatz möglich (siehe Abb. 8.1). Im ersten Schritt wird das gewünschte Vorläufermolekül synthetisiert. Dieses wird anschließend auf ein Substrat, welches mit einem entsprechenden, katalytisch wirksamen Metallfilm überzogen ist, aufgedampft und zur Endkappe umgewandelt. Schließlich kann die Endkappe zur gewünschten Nanoröhre wachsen. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Umwandlung des Endkappen-Präkursors zur Endkappe mit fast 100 % sehr hoch ist. Um diese hohe Ausbeute zu erreichen, sind keine zusätzlichen radikalischen Promoter notwendig, welche üblicherweise genutzt werden, um FVP-Ausbeuten zu erhöhen. Dies vereinfacht die Synthese der Vorläufermoleküle erheblich. Auch die Gefahr, dass sich die Endkappen mit der falschen Seite auf dem Substrat ablagern, kann durch die Verwendung planarer Moleküle vermieden werden. In dieser Arbeit wurden daher die meisten der synthetisierten Vorläufermoleküle speziell für die Cyclisierung auf einer katalytisch aktiven Oberfläche entworfen.

8.2. Synthese der Präkursormoleküle

Die Synthesen der Endkappen-Vorläufermoleküle basieren generell auf der Trimerisierung von Monomeren. Dies hat den Vorteil, dass nur ein relativ kleines Molekül stufenweise synthetisiert werden muss und dann direkt zum großen Vorläufermolekül umgesetzt werden kann. Im einfachsten Fall wird eine Sorte Monomer verwendet, wodurch nur ein mögliches Trimer als Endprodukt entstehen kann. Dadurch haben die Endprodukte gezwungenermaßen eine C₃- bzw. C₆-Symmetrie. Da diese auch nach erfolgter Kondensation zur Nanoröhren-Endkappe bestehen bleibt, sind durch diesen Ansatz ausschließlich metallische Nanoröhren zugänglich. Eine Möglichkeit, andere Chiralitäten zu erhalten, bestünde in der Verwendung von zwei oder drei verschiedenartigen Monomeren.

Die Synthesen der Präkursoren **P1**, **P1b** und **P2** beruhen auf der Aldol-Trimerisierung von aliphatischen oder cyclischen Ketonen (Abb. 8.2).[227-229] **P1** führt bei Kondensation zu der Endkappe einer (9, 0)-Zickzack-Nanoröhre mit einem Durchmesser von 0,73 nm. **P1b** führt prinzipiell zum gleichen Nanoröhrentyp. Ein fehlendes Hexagon in der Pyren-Baueinheit und die, stattdessen, zusätzlich vorhandene Biphenylkette führt dazu, dass die entsprechende CNT-Endkappe um mehr als ein komplettes Nanoröhrensegment länger als die auf **P1**

basierende Endkappe ist. **P2** führt zur Endkappe einer (6, 6)-Nanoröhre mit einem Durchmesser von 0,77 nm.

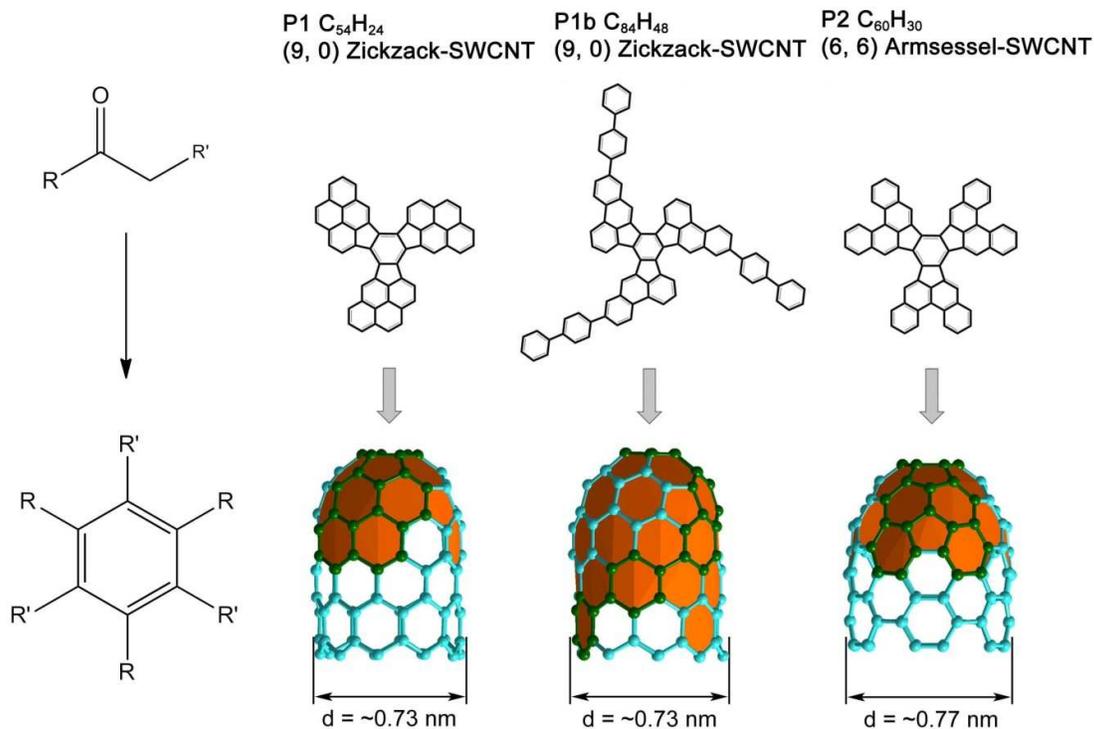


Abb. 8.2. Links - Allgemeines Syntheseprinzip für die Präkursoren **P1** und **P2**. Rechts - Die Präkursoren **P1**, **P1b** und **P2**, sowie die entsprechenden Nanoröhren. Die Endkappen, welche aus den entsprechenden Präkursoren nach Cyclodehydrierung entstehenden sind in Orange hervorgehoben, die zur Trimerisierung genutzten Monomereinheiten in Grün.

Vorläufermoleküle für zwei weitere Typen einwandiger SWCNTs wurden mit Übergangsmetall-katalysierter Acetylen-Cyclisierung synthetisiert.[230-231] **P3** weist in kondensiertem Zustand die Geometrie eines (12, 0)-Zickzack-SWCNT auf. Ein Vorläufermolekül mit der hierfür nötigen Konnektivität ist Hexa(naphthalin-2-yl)benzol (**P3a**, Abb. 8.3). Im Fall dieses Vorläufermoleküls besteht zusätzlich die Möglichkeit, durch Austausch des 2-Bromnaphthalin-Monomers mit 2-Bromphenanthren oder sogar 2-Bromchrysen, den Präkursor so zu erweitern, dass eine Kondensation zu einer Endkappe mit einem, respektive zwei, zusätzlichen Ringsegmenten führt (Abb. 8.3). Prinzipiell ist auch die Verwendung noch längerer Bromarene denkbar. Die Löslichkeit sowohl der Diarylacetylen-Zwischenstufen als auch der resultierenden Hexaarylbenzenen stellt praktisch eine Grenze dar. In dieser Arbeit wurde die Synthese unter Verwendung von Naphthalin- und Chrysen-Ausgangsverbindungen untersucht. Anstelle von 2-Bromphenanthren, welches zum Vorläufermolekül für den gleichen SWCNT-Typ führt, wurde 3-Bromphenanthren verwendet.

Das entsprechende Vorläufermolekül hat die geeignete Konnektivität für die Endkappe eines helicalen (12, 6)-SWCNTs mit einem Durchmesser von etwa 1,22 nm.

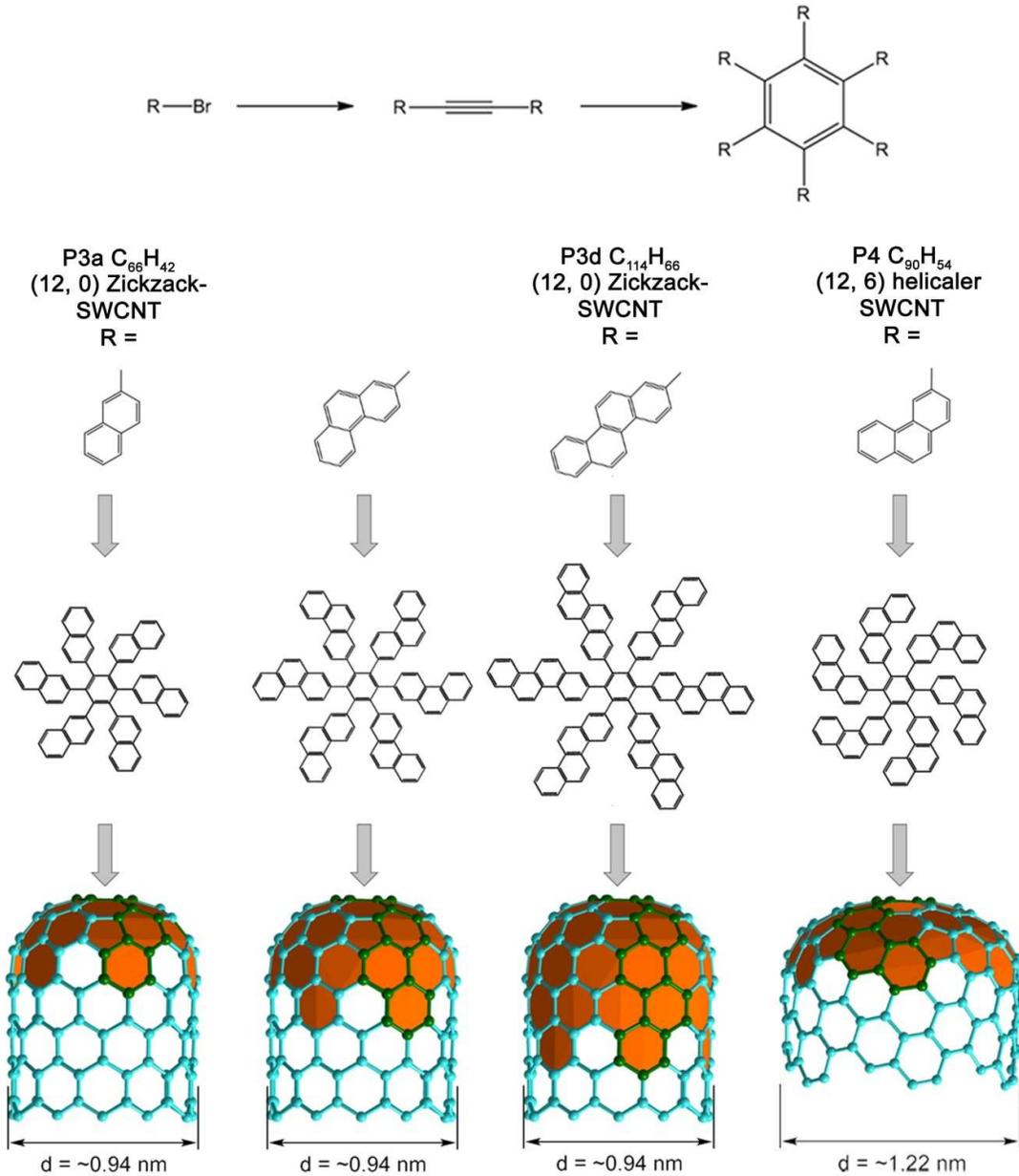


Abb. 8.3. Oben - Allgemeines Syntheseprinzip für die Präkursoren **P3** und **P4** unter Verwendung verschiedener Bromarene. Unten - Die aus den entsprechenden Präkursoren nach Cyclodehydrierung entstehenden Nanoröhren-Endkappen sind in Orange hervorgehoben, die benutzten Bromarenfragmente in Grün.

8.3. Präkursor P1 für die Endkappe eines (9, 0)- Zickzack-SWCNT

Die Synthese von **P1** ist Bestandteil der Publikation „Synthesis of end-cap precursor molecules for (6, 6) armchair and (9, 0) zig-zag single-walled carbon nanotubes“.[232]

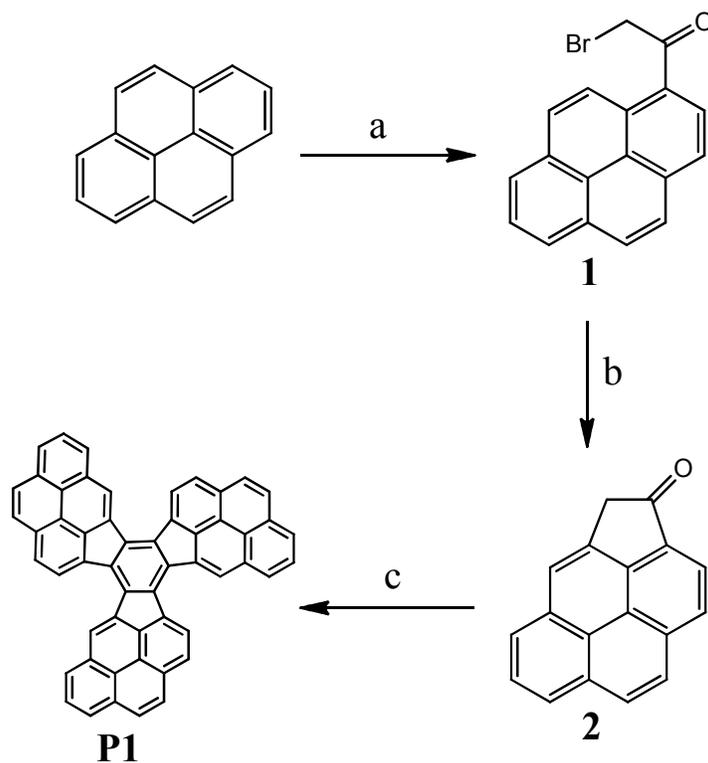


Abb. 8.4. Syntheseroute für den C₅₄H₂₄-Präkursor **P1**. a) BrCH₂COBr, AlBr₃, CH₂Cl₂, 50%; b) Li₂CO₃, hv, CCl₄, 18%; c) Propansäure, TsOH, o-DCB, 61%.

Für die Synthese des (9, 0)-Präkursormoleküls **P1** wurde eine photochemische Route aus drei Synthesestufen bestritten (Abb. 8.4). 1-(Bromacetyl)pyren (**1**) wurde durch Friedel-Crafts-Acylierung von Bromacetyl bromid und Pyren erhalten und anschließend mit UV-Strahlung durch einen Pyrex-Filter photochemisch zum Keton **2** cyclisiert.[233] Aldol-Trimerisierung unter Brønsted-Säure-Bedingungen führte zur Bildung des gewünschten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs C₅₄H₂₄. Das Produkt wurde durch Sublimation gereinigt. Die nachfolgende MS-Analyse bestätigt die hohe Reinheit der erhaltenen Verbindung (Abb. 8.5).

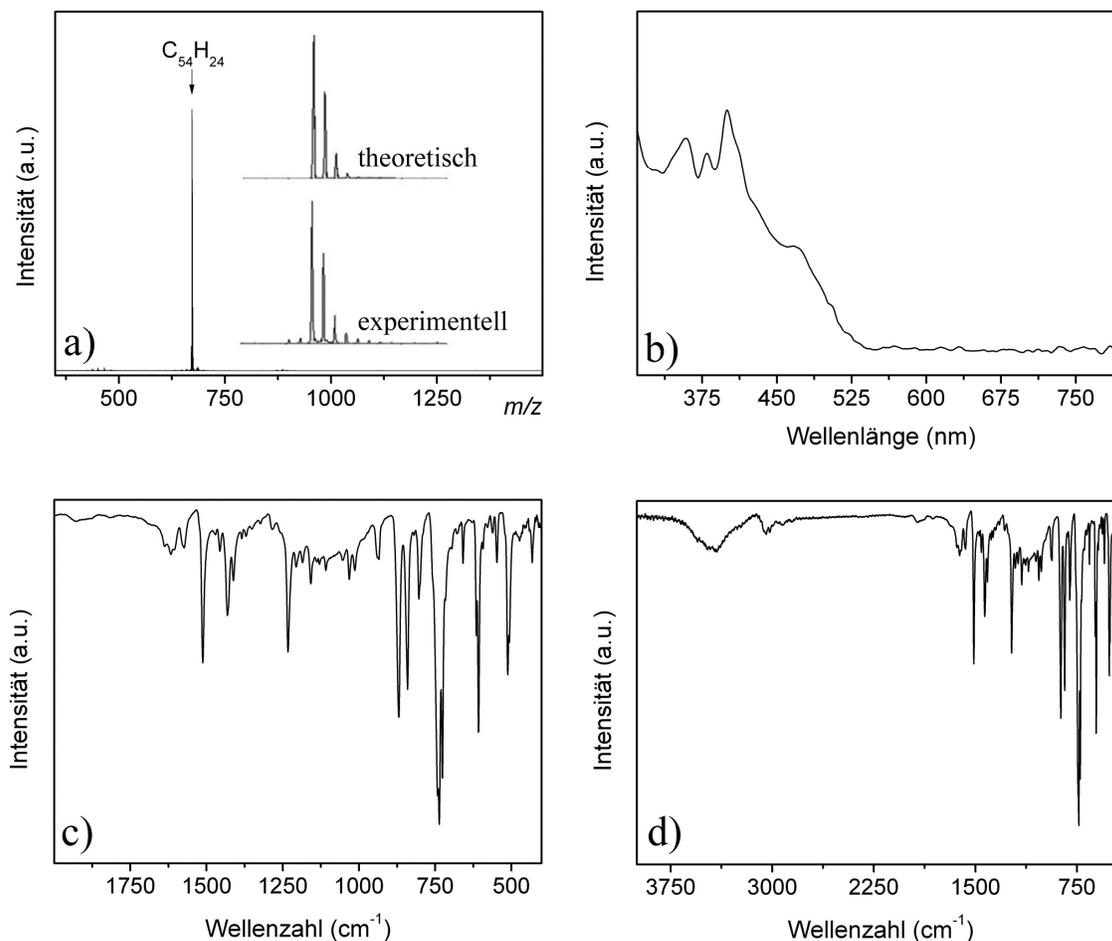


Abb. 8.5. a) LDI-MS-Analyse vom Sublimationsprodukt von **P1**, positiver Messmodus. b) UV-Vis-Spektrum von **P1** in 1, 2, 4-Trichlorbenzol. c) Zoom in die Fingerabdruckregion des IR-Spektrums von **P1**. d) IR-Spektrum von **P1** in KBr.

Abbildung 8.6 zeigt die Syntheseroute zu der erweiterten Variante des (9, 0)-Endkappenpräkursors **P1b**. 4-Brom-3-methyl-*p*-terphenyl (**3**) wurde durch Suzuki-Kupplung von 4-Diphenylboronsäure mit 2,5-Dibrombenzylbromid erhalten und durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu 4-Brom-3-brommethyl-*p*-terphenyl (**4**) umgesetzt. Verbindung **5** wurde durch nachfolgende Addition von **4** zum Truxen-Trianion, welches in situ durch Behandlung von Truxen mit 3 Äquivalenten *n*-BuLi erhalten wurde, synthetisiert. In einem finalen Schritt wurde **P1b** durch intramolekulare Palladium-katalysierte Arylierung von **5** synthetisiert, was durch MS-Analyse bestätigt wurde (Abb. 8.7).

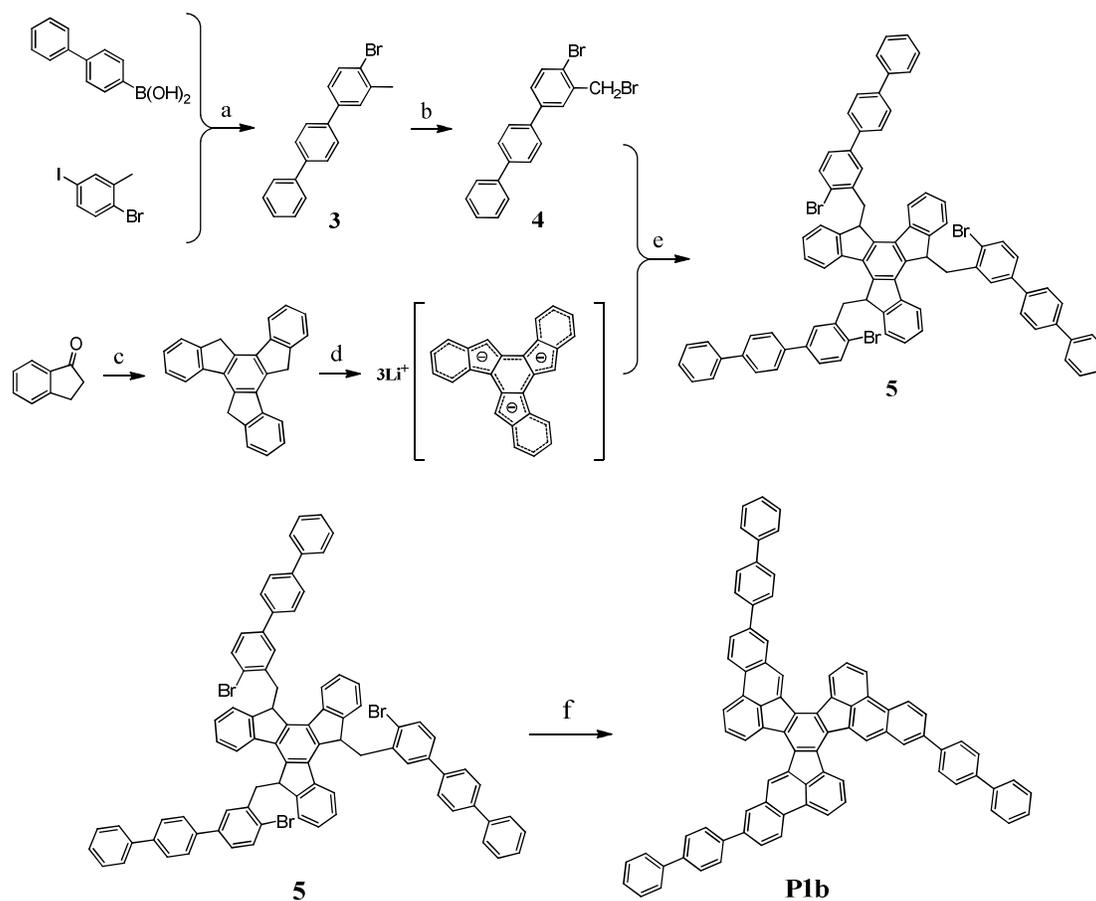


Abb. 8.6. Syntheseroute zu **P1b**. a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Cs_2CO_3 , Toluol/MeOH, 70%; b) NBS, DBPO, CCl_4 , 86%; c) AcOH, H_2SO_4 , 80°C , 80%; d) *n*-BuLi/THF, -78°C ; e) 91% f) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, DMA, Cs_2CO_3 , Me_3BzNBr , 150°C , 37%.

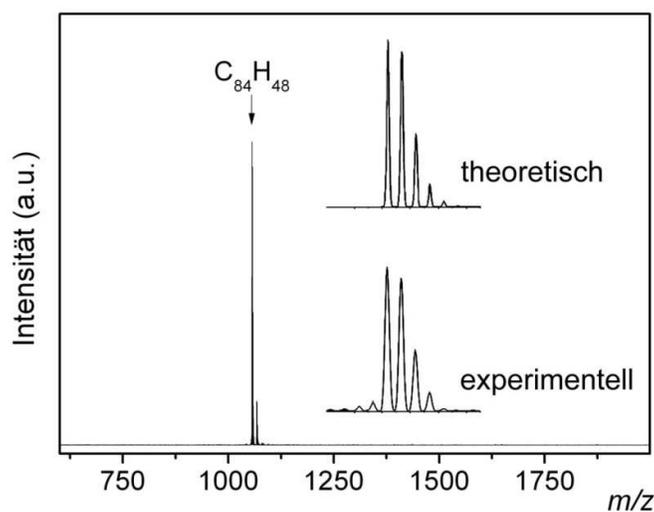


Abb. 8.7. LDI-Massenspektrum des Präkursors **P1b**.

8.4. Präkursor **P2** für die Endkappe eines (6, 6)-Armsessel-SWCNT

Die Synthese von **P2** ist Bestandteil der Publikation „Synthesis of end-cap precursor molecules for (6, 6) armchair and (9, 0) zig-zag single-walled carbon nanotubes“.[232]

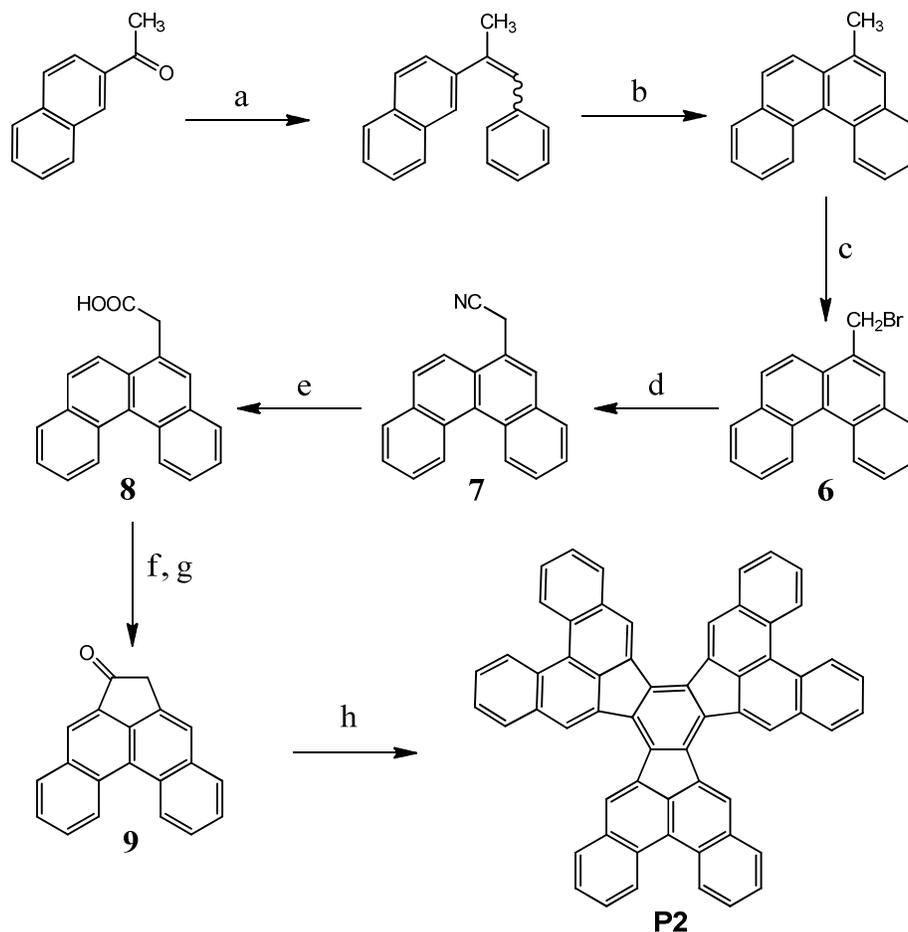


Abb. 8.8. Syntheseroute für den $C_{60}H_{30}$ -Präkursor **P2**. a) Ph_3PCH_2PhBr , $KOtBu$, $EtOH$, 82%; b) I_2 , $h\nu$, Propylen Oxid, 75%; c) NBS , $DBPO$, CCl_4 , 82%; d) $NaCN$, $EtOH$, H_2O , 65%; e) H_2SO_4 , H_2O , $HOAc$, 63%; f) $SOCl_2$; g) $AlCl_3$, CH_2Cl_2 , 21%; h) Propansäure, $TsOH$, *o*-DCB, 40%.

Die Route zu dem (6, 6)-Präkursor **P2** ist in Abbildung 8.8 präsentiert. 6-Methylbenzo[*c*]phenanthren wurde nach Referenz [234] durch Standard-Wittig-Olefinierung von 2-Acetonaphthon zum Benzostilben und anschließender Mallory-Photocyclisierung unter Verwendung der Katz-Verbesserung erhalten.[235, 236] Benzylische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und eine nachfolgende Behandlung mit Natriumcyanid in einer Wasser/Ethanol Mischung resultierte in Cyanmethylbenzo[*c*]phenanthren (**7**). Das Produkt wurde erst zur Säure **8** hydrolysiert und dann in zwei Schritten zu **9** cyclisiert. Zunächst wurde Benz[*c*]phenanthrenylessigsäure in das Säurechlorid transformiert und dann der

Ringschluss mit Friedel-Crafts-Acylierung durchgeführt. Für den letzten Syntheseschritt, welcher das Monomer durch Aldol-Trimerisierung zum gewünschten Produkt überführt, wurden entweder TiCl_4 oder Brønsted-Säure-Bedingungen, wie bei Hill et al. beschrieben, verwendet.[237] In beiden Fällen konnte eine zufriedenstellende Ausbeute des Präkursors **P2** von 40 % erhalten werden. Die Trimerisierung wurde des Weiteren mit verschiedenen molaren Lösemittel/Keton-Verhältnissen und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeführt. Bei einem molaren Verhältnis zwischen Lösemittel und Keton von 284:1 bei 180 °C wurde das gewünschte Trimer in hoher Reinheit und guter Ausbeute als gelbes Pulver erhalten. Gelbe, längliche Einkristalle von **P2** mit ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturbestimmung konnten während der Trimerisierung bei 160 °C und einem Lösemittel/Keton-Verhältnis von 44:1 direkt erhalten werden. Dies ermöglichte die zweifelsfreie Bestätigung der erwarteten Struktur des Trimers (Abb. 8.9 und Abb. 8.10). Bei diesen letztgenannten Synthesebedingungen wurde als Hauptprodukt das Dimer in Form von orangefarbenen Nadeln erhalten. Dies kann mit Hilfe des Reaktionsmechanismus, nach dem sich zunächst das Dimer formt, welches dann durch Reaktion mit einem weiteren Monomer zum Trimer weiterreagiert, erklärt werden. Im Falle eines niedrigen Lösemittel/Keton-Verhältnisses übersteigt die Konzentration des gebildeten Dimers dessen Löslichkeit, es beginnt auszufallen und kann daher nicht zum Trimer weiterreagieren.[10]

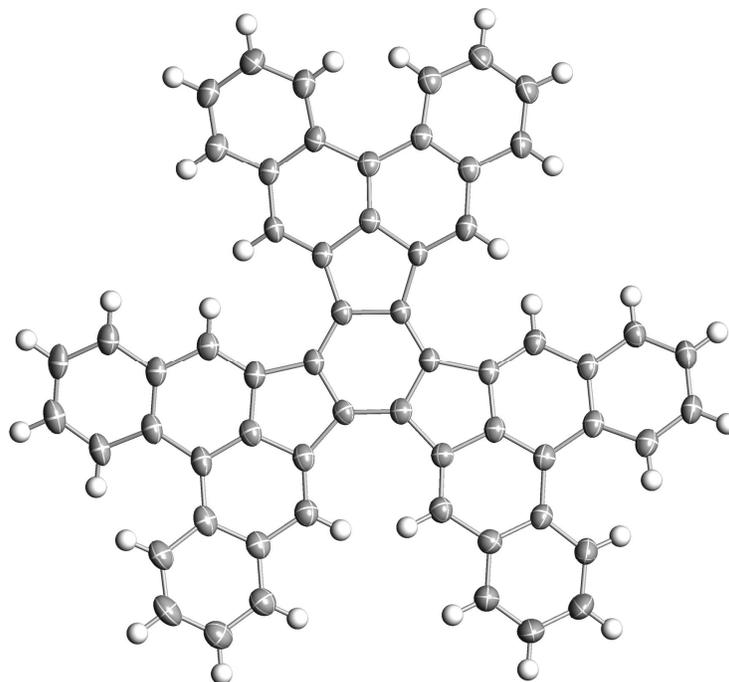


Abb. 8.9. Durch Einkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur des $\text{C}_{60}\text{H}_{30}$ -Präkursors **P2**.

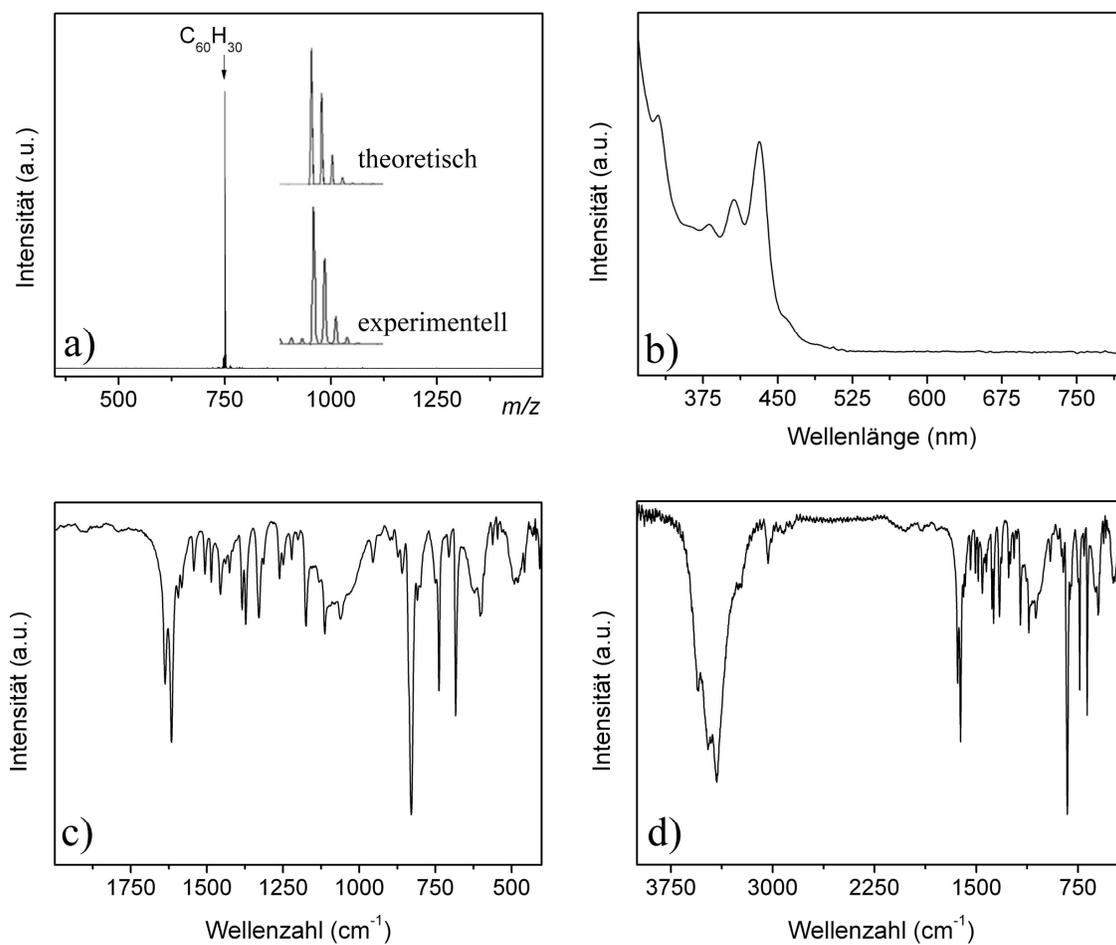


Abb. 8.10. a) LDI-MS-Spektrum vom Sublimationsprodukt von **P2** (theoretische und experimentelle Isotopenverteilung stimmt sehr gut überein), positiver Messmodus. b) UV-Vis-Spektrum von **P2** in 1, 2, 4-Trichlorbenzol. c) Zoom in die Fingerabdruckregion des IR-Spektrums von **P2**. d) IR-Spektrum von **P2** in KBr.

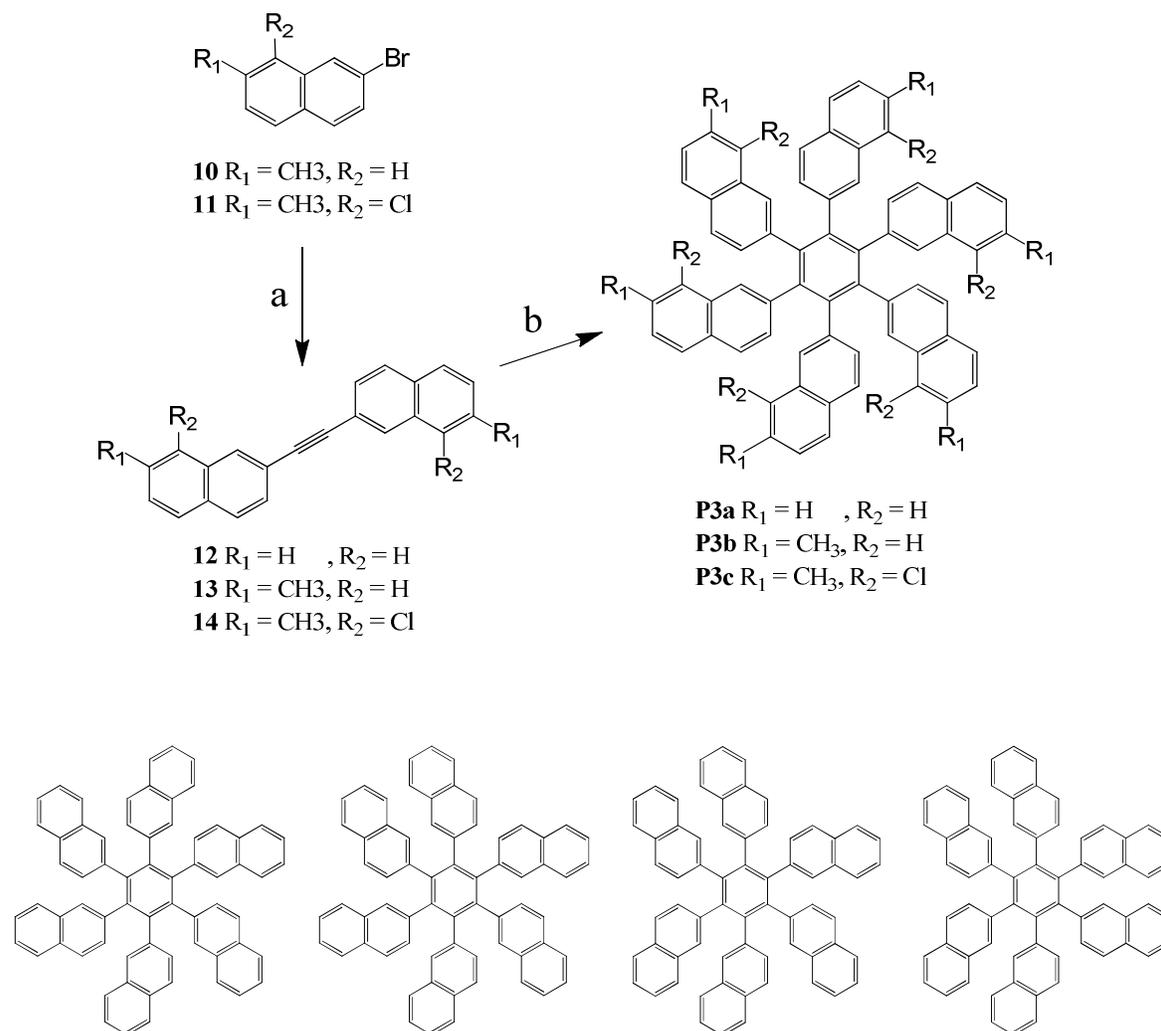
8.5. Präkursor **P3** für die Endkappe eines (12, 0)-Zickzack-SWCNT


Abb. 8.11. Oben: Syntheseroute für **P3a-c**. a) $\text{CaC}_2, \text{Cs}_2\text{CO}_3, \text{Pd}(\text{OAc})_2$, Ligand $^i\text{Pr}_2\text{NPPH}_2$ [242], THF, 12-82% ; b) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Dioxan, 58-69%. Unten: Benötigte Konformation zur Oberflächenkatalysierten Cyclodehydrierung von **P3** zur CNT-Endkappe (links) und drei Konformationen mit einer, zwei oder drei falsch orientierten Naphthyl-Resten.

Von **P3** wurden drei auf Naphthalin-Monomeren basierende Varianten synthetisiert. Im Fall von **P3a**, welches 2-Bromnaphthalin als Ausgangsmonomer verwendet, ist der Rand der entsprechenden CNT-Endkappe nicht nahtlos geschlossen (Abb. 8.11), es gibt sechs Cove-Regionen. Während des Kondensationsprozesses des Vorläufers zur Endkappe ist es dadurch prinzipiell möglich, dass der Vorläufer an diesen Stellen ebenfalls kondensiert und sich Fünfecke bilden. Um dies zu vermeiden, wurde für **P3b** 2-Brom-7-Methylnaphthalin (**10**) als Monomer verwendet. Die Methylgruppe ist in diesem Fall an der richtigen Stelle, um die

erwähnten Cove-Regionen unter Bildung eines Sechsecks zu schließen. Im Falle von **P3c** wurde das Monomer 7-Brom-1-chlor-2-methylnaphthalin (**11**) verwendet. Das eingeführte Chloratom soll zwei Aufgaben übernehmen. Erstens ist es möglich, dass **P3a** bzw. **P3b** mit falscher Konformation auf der Metalloberfläche, welche zur Konvertierung zur CNT-Endkappe benötigt wird, abgeschieden werden (Abb. 8.11). Die Cyclodehydrierung führt in diesem Fall zum falschen Molekül. Durch Einführen von sechs Chloratomen an den entsprechenden Positionen (Abb. 8.11) sollten diese falschen Konformationen durch gegenseitige sterische Behinderung je zweier Chloratome verhindert werden. Weiterhin eröffnen Chloratome an diesen Positionen prinzipiell die Möglichkeit, das Vorläufermolekül **P3c** durch zwei weitere Syntheseschritte, eine Aryl-Aryl-Kupplung [238] gefolgt von einer Palladium-katalysierter Aryl-Aryl-Kupplung [239], zur CNT-Endkappe umzuwandeln.

Während kommerziell erworbenes 2-Bromnaphthalin zur Synthese von **P3a** verwendet wurde, mussten die Ausgangsmonomere **10** und **11** für **P3b** und **P3c** eigens synthetisiert werden (Abb. 8.12). 2-Brom-7-methylnaphthalin (**10**) wurde, wie in der Literatur beschrieben, [240] durch eine Wittig-Reaktion von 3-Brombenzaldehyd mit dem passenden Phosphoniumsalz und anschließender Cyclisierung erhalten. Letzteres Phosphoniumsalz wurde durch Reaktion von Crotonaldehyd mit Triphenylphosphin und Triethylorthoformat synthetisiert. 7-Brom-1-chlor-2-methylnaphthalin (**11**) kann anschließend durch Chlorierung mit *N*-Chlorsuccinimid aus 2-Brom-7-methylnaphthalin (**10**) erhalten werden. [241]

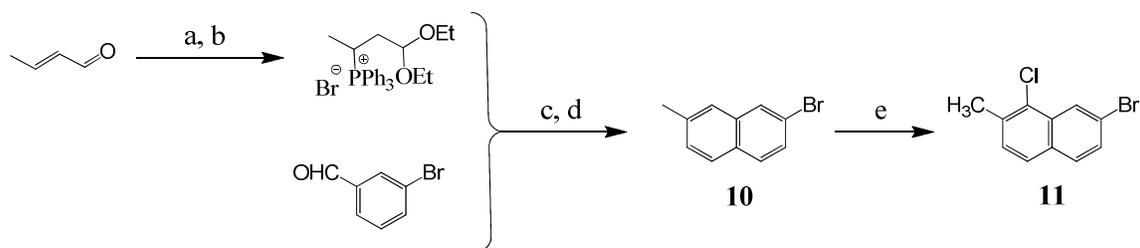


Abb. 8.12. Syntheseroute für unterschiedliche, Naphthalin-basierte Monomere zur Synthese von **P3b** und **c**. a) PPh_3 , HBr , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$; b) $\text{HC}(\text{OEt})_3$, Et_3N , 83%; c) $n\text{-BuLi}$, THF; d) HBr , AcOH , 21%; e) NCS , BaC_2 , Xylol, 43%.

Tabelle 8.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von 1,2-Di(naphthalin-2-yl)ethin (**12**). Reaktionen wurden über 12 h durchgeführt. Die Ausbeuten basieren auf $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der durch Silikagel gefilterten Reaktionsprodukte.

Base	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
K_2CO_3	65	25
K_2CO_3	25	0
Cs_2CO_3	65	82
Cs_2CO_3	25	5

Die Naphthalin-basierten Monomere wurden, Palladium-katalysiert, mit Acetylen zu den entsprechenden Diarylalkinen **12**, **13** und **14** umgesetzt. Die Ausbeuten dieser Reaktion konnten dabei durch Einsatz von Cs_2CO_3 anstelle der in der Literatur angegebenen Base, K_2CO_3 , verbessert werden.[242] 1,2-Di(naphthalin-2-yl)ethin (**12**) kann dadurch in einer Ausbeute von 82 % anstelle von 25 % erhalten werden (Tabelle 8.1). Die Vorläufermoleküle **P3a**, **P3b** und **P3c** wurden in einem finalen Schritt durch Cyclotrimerisierung mit Dicobaltoctacarbonyl synthetisiert. **P3a** und **P3b** können in Ausbeuten von bis zu 60 % in reiner Form erhalten werden. Der chlorierte Präkursor **P3c** konnte nur mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden (Abb. 8.13), da er auch in Toluol nicht löslich ist. Daher ist keine Aussage über die Ausbeute der Cyclotrimerisierung möglich. **P3a** sollte mittels oxidativer Cyclodehydrierung mit FeCl_3 weiter cyclisiert werden.[238] Obwohl Hinweise auf das Cyclisierungsprodukt gefunden wurden, konnte die Substanz nicht isoliert werden (näheres dazu im Anhang A, Vorläufer **P3** für die Endkappe einer (12, 0)-Zickzack-Nanoröhre).

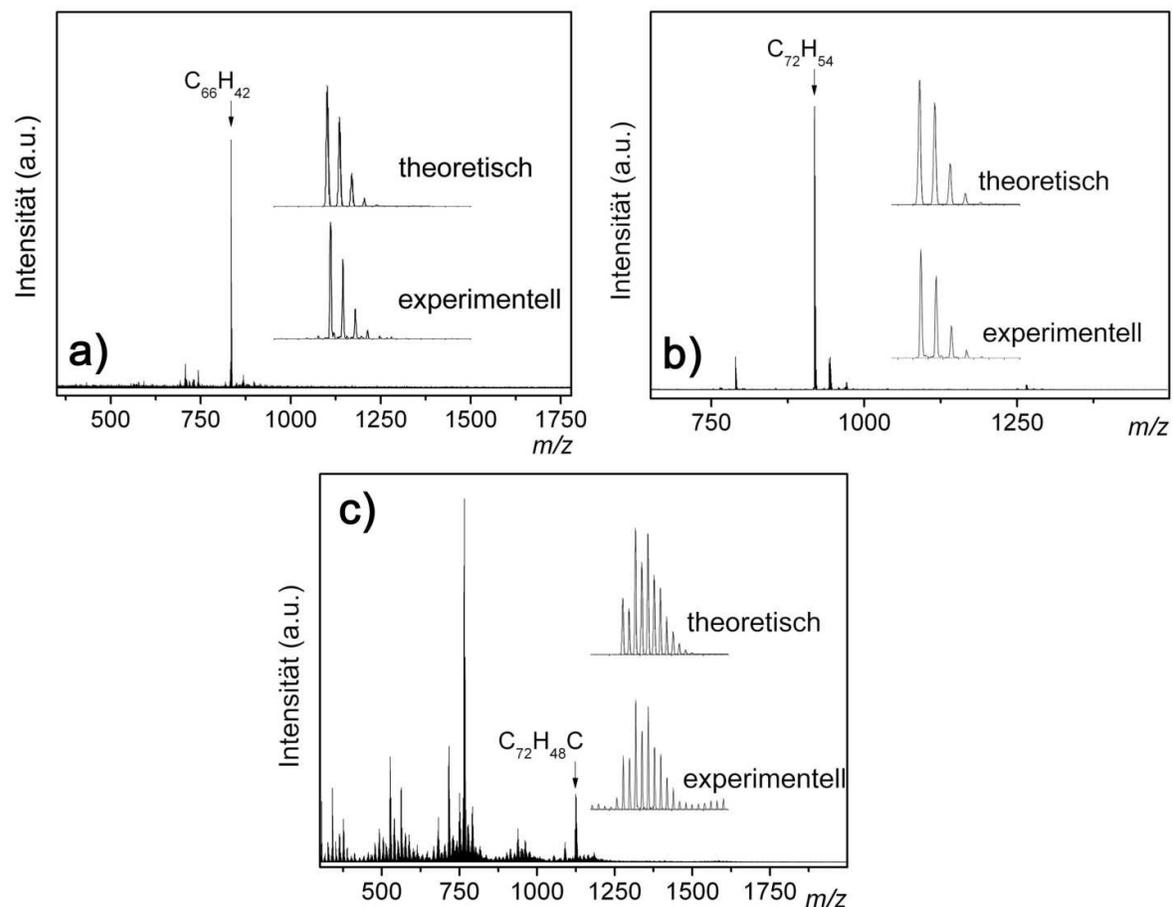


Abb. 8.13. LDI-Massenspektren von a) **P3a**, b) **P3b** und c) **P3c**.

Um die Möglichkeit der Synthese einer Endkappe mit zwei zusätzlichen Ringsegmenten zu untersuchen, wurde die Synthese zweier weiterer Präkursoren **P3d** und **P3e** versucht. Als monomere Ausgangsverbindungen wurden 2-Bromchrysen (**17**) und 2-Brom-1-chlorchrysen (**18**) durch Standard-Wittig-Olefinierung [234] von 1-Acetonaphthon mit dem entsprechenden 4-Brombenzylbromid und nachfolgender Photocyclisierung unter Verwendung der Katz Verbesserung erhalten (Abb. 8.14).[235, 236] Wie in den vorherigen Fällen von **P3a-c**, wurden die Diarylalkine **19** und **20** durch Palladium-katalysierte Reaktion mit Acetylen synthetisiert. Beide Diarylalkine stellten sich als so schlecht löslich heraus, dass keine chromatographische Reinigung möglich war. Die trockenen Reaktionsprodukte wurden in Pulverform dennoch mit Dicobaltoctacarbonyl umgesetzt. Während die Cyclotrimerisierung im Falle von 1,2-Di(chrysen-2-yl)ethin (**19**) stattfindet, wie anhand der massenspektrometrischen Analyse des Reaktionsprodukts nachgewiesen werden kann (Abb. 8.15), ist dies im Falle des chlorierten Dichrysenylacetylens **20** nicht der Fall. Hexa(chrysen-2-yl)benzol (**P3d**) ist, wie ausgehend von den unlöslichen Diarylalkinen zu erwarten, ebenfalls unlöslich und konnte auch durch Sublimation nicht gereinigt werden.

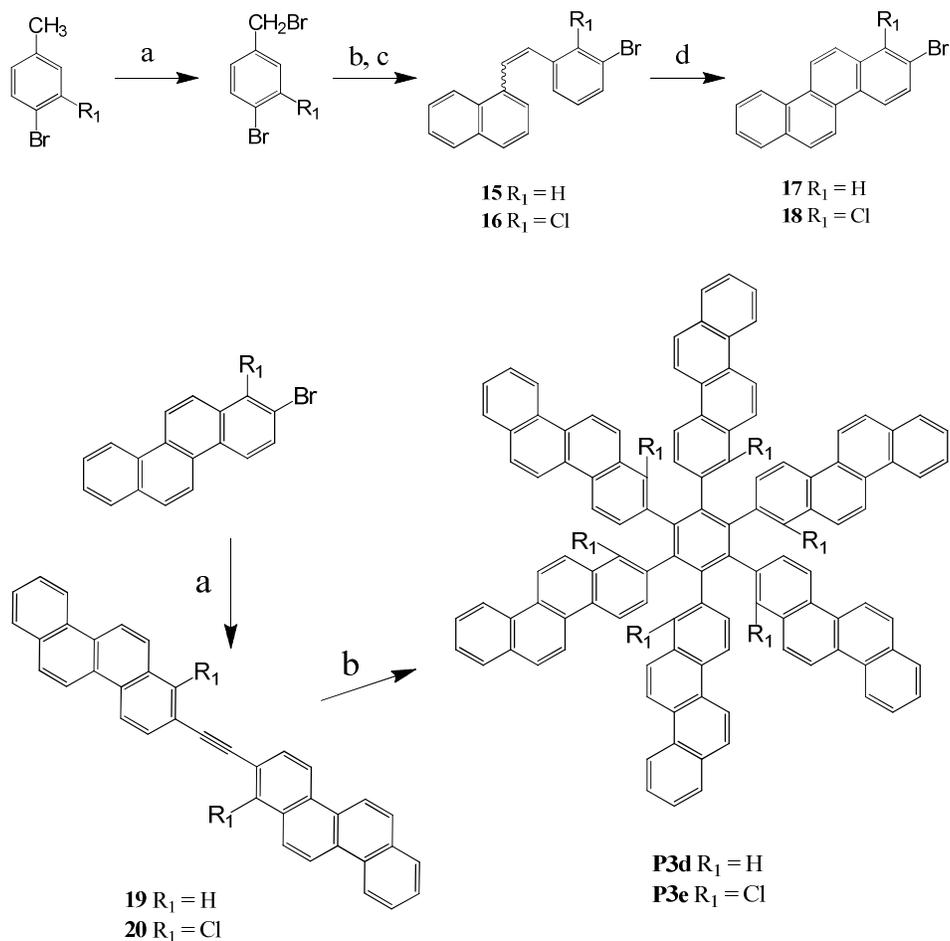


Abb. 8.14. Oben: Syntheseroute für unterschiedliche Chrysen basierte Monomere. a) NBS, DBPO, CCl₄; b) PPh₃, Toluol; c) C₁₀H₇CHO, KOtBu, EtOH; d) I₂, hv, Propylen Oxid. Unten: Synthetische Route für **P3d,e**. a) CaC₂, Cs₂CO₃, Pd(OAc)₂, Ligand ⁱPr₂NPPH₂ [242], THF; b) Co₂(CO)₈, Dioxan.

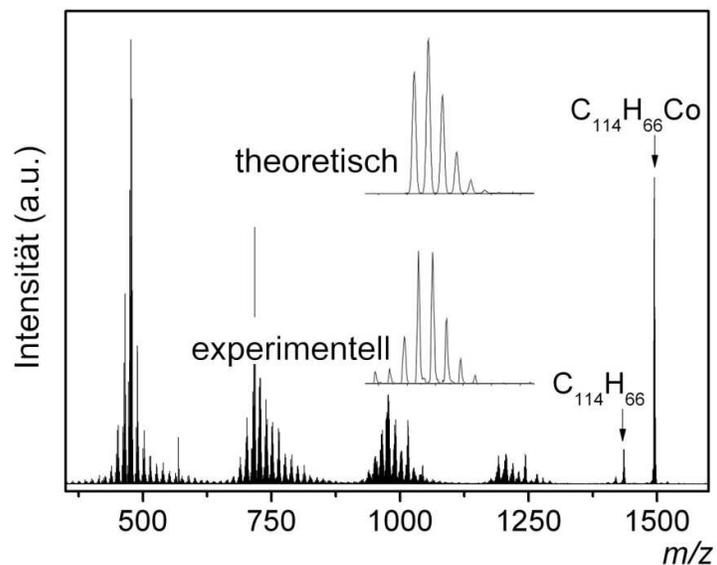


Abb. 8.15. LDI-Massenspektrum des Reaktionsprodukts aus der Cyclotrimerisierung von 1,2-Di(chrysen-2-yl)ethin (**19**) mit Dicobaltoctacarbonyl.

8.6. Präkursor **P4** für die Endkappe eines (12, 6)-helicalen-SWCNT

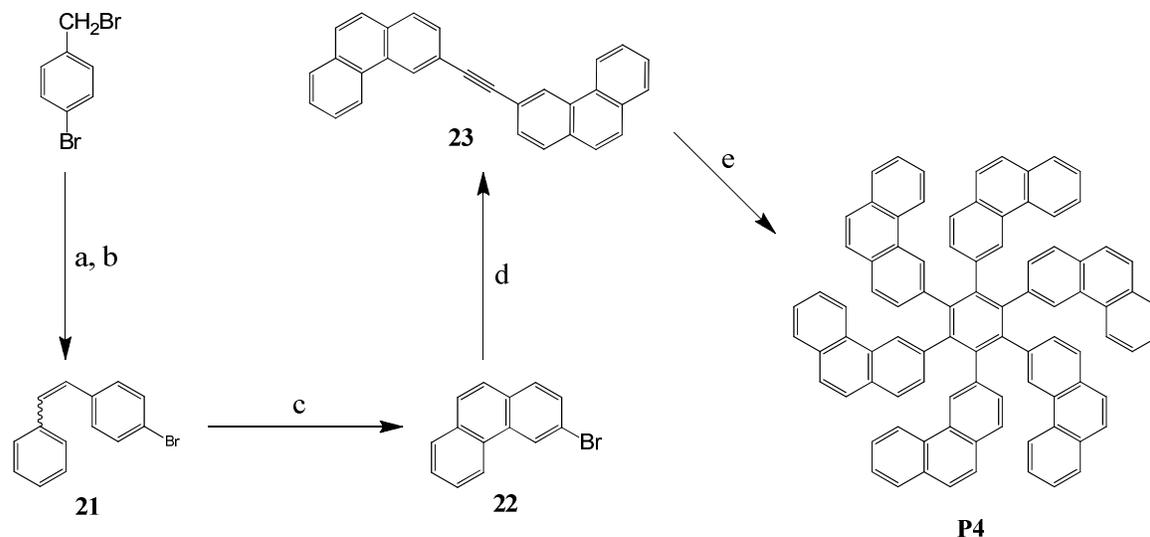


Abb. 8.16. Syntheseroute für den $C_{90}H_{54}$ -Präkursor **P4**. a) PPh_3 , Toluol, 88%; b) C_6H_5CHO , $KOtBu$, $EtOH$, 79%; c) I_2 , $h\nu$, Propylen Oxid, 31%; d) CaC_2 , Cs_2CO_3 , $Pd(OAc)_2$, Ligand iPr_2NPPH_2 [242], THF , 67%; e) $Co_2(CO)_8$, Dioxan, 47%.

Für die Synthese von **P4** wurde anstelle von 2-Bromphenanthren, welches zu einer Nanoröhren-Endkappe gleicher Chiralität wie 2-Bromnaphthalin und 2-Bromchrysen führt

(Abb. 8.3), 3-Bromphenanthren (**22**) verwendet. 3-Bromphenanthren (**22**) wurde, analog zu 2-Bromchrysen (**17**) und 2-Brom-1-chlorchrysen (**18**), durch Standard-Wittig-Olefinierung [234] von Benzaldehyd mit 4-Brombenzylbromid und nachfolgender Photocyclisierung erhalten (Abb. 8.16).[235, 236] 1,2-Di(phenanthren-3-yl)ethin (**23**) konnte im folgenden Schritt mit einer Ausbeute von 67 % erhalten werden und stellt im Gegensatz zu 1,2-Di(chrysen-2-yl)ethin (**19**) kein Problem für die Aufreinigung da. Trimerisierung mit Dicobaltoctacarbonyl führte mit einer Ausbeute von 47 % zu **P4**. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **P4** konnte keine NMR-Analyse durchgeführt werden. Die MS-Analyse zeigt, dass das Produkt mit einer guten Reinheit erhalten wurde (Abb. 8.17).

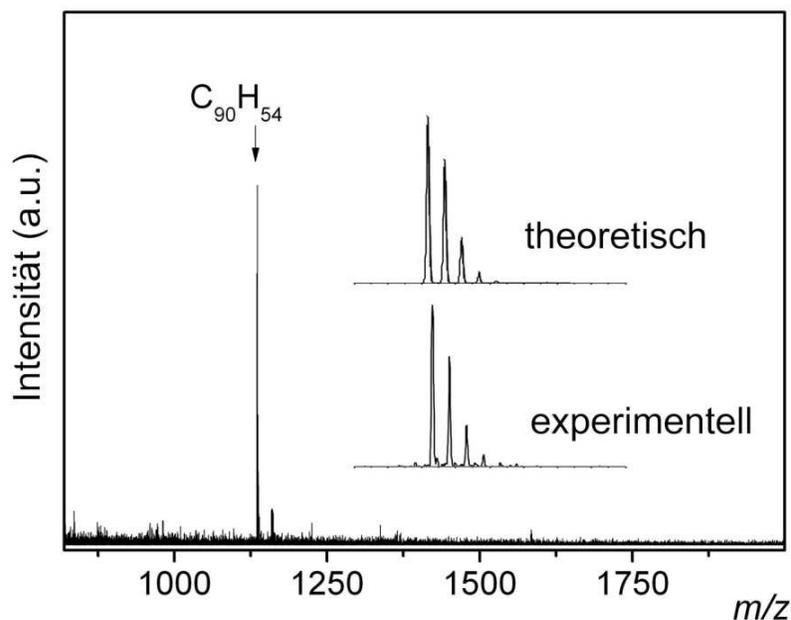


Abb. 8.17. LDI-Massenspektrum des Reaktionsprodukts aus der Cyclotrimerisierung von 1,2-Di(phenanthren-3-yl)ethin (**23**) mit Dicobaltoctacarbonyl, **P4**.

8.7. Präkursor **P5** für die Endkappe eines (9, 9)-Armsessel-SWCNT

Die bisher vorgestellten Moleküle wurden synthetisiert, um durch Cyclodehydrierung auf einer katalytisch aktiven Oberfläche zur CNT-Endkappe umgesetzt zu werden. Während der Entstehung dieser Arbeit wurde von Amsharov et al. eine weitere sehr vielversprechende Methode zum Ringschluss von Coveregionen entwickelt.[243] Das auf Al_2O_3 -katalysierter, regiospezifischer HF-Eliminierung basierende Verfahren weist auch für mehrfache Ringschlüsse hohe Ausbeuten auf und ist für unlösliche Substanzen ebenfalls anwendbar. Daher wurde mit **P5a** ein Molekül synthetisiert, welches sowohl die benötigte Konnektivität einer (9, 9)-Nanoröhre als auch zusätzlich Fluor Atome an zum Ringschluss der Fünfecke beteiligten Kohlenstoffatomen aufweist.

Variante 1 nutzt, wie die Synthesen von **P1**, **P2** und **P2b**, die säurekatalysierte Cyclotrimerisierung von Arylmethylketonen,[227-229] welche direkt zu dem gewünschten Präkursormolekül führt. Zur Synthese des benötigten Monomers **31** wurden drei verschiedene Routen untersucht (Abb. 8.18 und Abb. 8.19). 2,5-Difluorphenylboronsäure (**24**) wurde in allen Fällen aus 1,4-Difluorbenzol mit einer Ausbeute von 73 % erhalten. 1,4-Dibromnaphthalin (**25**) wurde durch elektrophile Substitution mit Br₂ aus 1-Bromnaphthalin synthetisiert und nach Umkristallisation in reiner Form erhalten. 1-Brom-2-ethylnaphthalin (**26**) wurde hingegen aus 2-Ethynaphthalin durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Acetonitril hergestellt. NBS wirkt unter diesen Bedingungen als milde Bromierungsreagenz, was zu einer elektrophilen Substitution am Kern führt. Für Route 1 wurde nun die, aus Reaktion von 1-Brom-2-ethylnaphthalin und *n*-BuLi entstehende, Organometallische Verbindung mit Trimethylborat umgesetzt und 2-Ethyl-naphthalinboronsäure (**27**) erhalten. Suzuki-Kupplung letzterer mit 1,4-Dibromnaphthalin führt zu 4-Bromnaphthalin-1-yl-2-ethylnaphthalin (**28**).

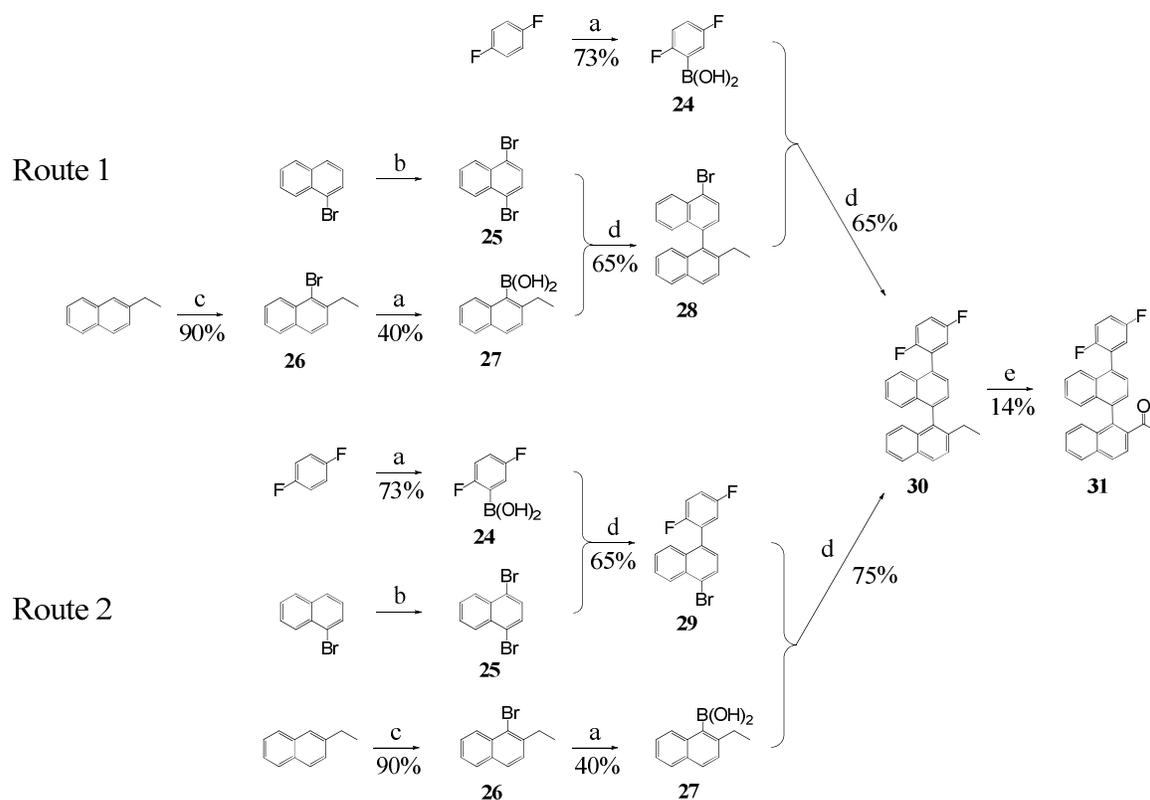


Abb. 8.18. Erste Variante der Syntheseroute zu **P5a**. a) *n*-BuLi, B(OMe)₃, THF; b) Br₂, Acetonitril; c) NBS, Acetonitril; d) Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, Toluol/MeOH; e) I₂, Pyridin, TBHP, Acetonitril.

Für Route 2 wurde 1,4-Dibromnaphthalin (**25**) stattdessen zuerst mit 2,5-Difluorphenylboronsäure (**24**) zu 1-(2,5-Difluorbenzyl)-4-bromnaphthalin (**29**) umgesetzt. In Toluol/EtOH/H₂O und mit K₂CO₃ als Base wurde in beiden Fällen Dehalogenierung des Reaktionsprodukts beobachtet, im Extremfall (nach 15h) wurden fast ausschließlich die dehalogenierten Produkte erhalten. In Dioxan/H₂O und mit Ba(OH)₂ als Base erfolgte die Reaktion bedeutend langsamer und war auch nach 15 h nicht abgeschlossen. In diesem Fall wurde keine Dehalogenierung beobachtet und eine Ausbeute von nur 28 % erhalten.

Route 3

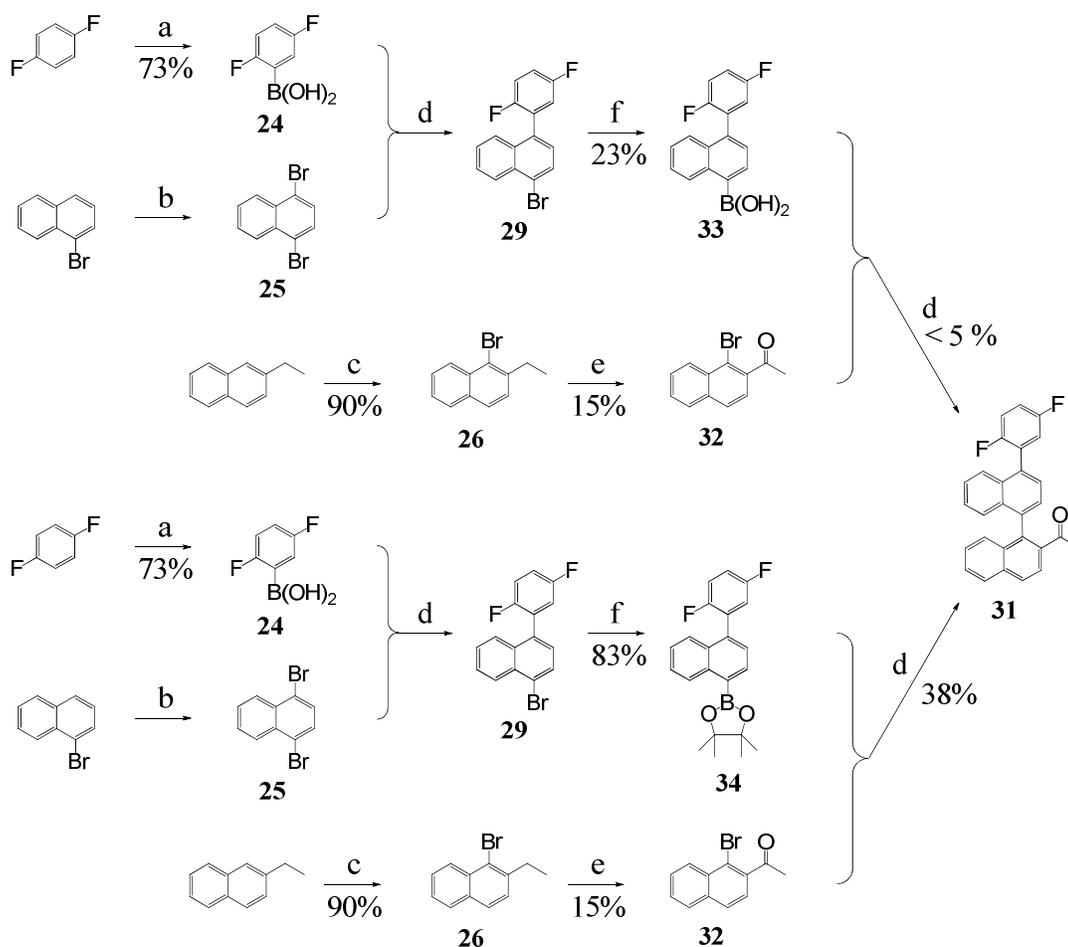


Abb. 8.19. Erste Variante der Syntheseroute zu **P5a**. a) *n*-BuLi, B(OMe)₃, THF; b) Br₂, Acetonitril; c) NBS, Acetonitril; d) Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, Toluol/MeOH; e) KMnO₄, H₂O/Aceton; f) Bis(pinacolato)diboron, PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂, KOAc, Dioxan.

Die besten Ausbeuten (65-75 %) wurden in Toluol/MeOH und Cs_2CO_3 als Base erhalten, wobei das Problem der Dehalogenierung zwar weiterhin besteht, diese aber langsamer als in Toluol/EtOH/ H_2O und K_2CO_3 als Base abläuft. Nach 15 h liegen 4-Bromnaphthalin-1-yl-2-ethylnaphthalin (**29**) und Naphthalin-1-yl-2-ethylnaphthalin etwa im Verhältnis 1:1 vor (basierend auf TLC). Durch erneute Suzuki-Kupplung wurde 1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin (**30**) nachfolgend aus 4-Bromnaphthalin-1-yl-2-ethylnaphthalin (**28**) und 2,5-Difluorphenylboronsäure (**24**) im Fall von Route 1 bzw. aus 2-Ethyl-naphthylboronsäure (**27**) und 1-(2,5-Difluorbenzyl)-4-bromnaphthalin (**29**) im Fall von Route 2 synthetisiert. Der finale Schritt zu **31** konnte im besten Falle durch Oxidation mit dem System Iod-Pyridin-*tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) mit einer Ausbeute von 14 % durchgeführt werden.[244]

Die Synthese von 1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin (**30**) bedeutet einen erheblichen Aufwand und die geringe Ausbeute der Oxidation zu **31** stellt ein Problem dar. Mit Route 3 wurde versucht, diesen Engpass durch die Oxidation von 1-Brom-2-ethylnaphthalin (**26**) anstelle von 1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin (**30**) zu beheben. 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon (**32**) konnte durch Oxidation mit KMnO_4 in Aceton/ H_2O in einem Schritt aus 1-Brom-2-ethylnaphthalin (**26**) erhalten werden. Neben 15 % Ausbeute, konnten ca. 60 % Edukt recycelt und erneut zur Oxidation verwendet werden (auch nach mehr als 5 Tagen schreitete die Oxidation nicht weiter fort). Für die anschließende Suzuki-Kupplung wurde einerseits 4-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalinboronsäure (**33**), andererseits 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester (**34**) verwendet. Während im ersten Fall eine Ausbeute von weniger als 5 % erhalten wurde, konnten im letzteren Fall 38 % erreicht werden. Des Weiteren stellte sich die Synthese von 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester (**34**) als weitaus einfacher und mit einer Ausbeute von 83 % auch als ergiebiger als die Synthese der entsprechenden Boronsäure **33** heraus.

Die anschließende säurekatalysierte Trimerisierung mit TiCl_4 wurde mittels HPLC/offline-MS analysiert (Abb. 8.20).[228] In den Fraktionen F1, F2 und F3 wurden MS-Signale detektiert welche den Summenformeln $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{F}_2$, $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{F}_4$ und $\text{C}_{84}\text{H}_{45}\text{F}_6$ zugeordnet werden können. Im Fall von F1 handelt es sich wahrscheinlich um das Edukt, welches während der Reaktion den Sauerstoff der Ketogruppe verliert und in der Fjordregion zwischen den Naphthalin-Gruppen cyclisiert. F2 scheint eine Art Dimer zu sein. Bei F3 handelt es sich wahrscheinlich um das trimerisierte Molekül, welches aber ebenfalls an zwei Stellen cyclisiert zu sein scheint. Da durch die im Folgenden beschriebene Variante 2 ein Syntheseweg gefunden wurde, welcher das gewünschte Produkt liefert, wurde die säurekatalysierte Trimerisierung von **31** nicht weiter untersucht.

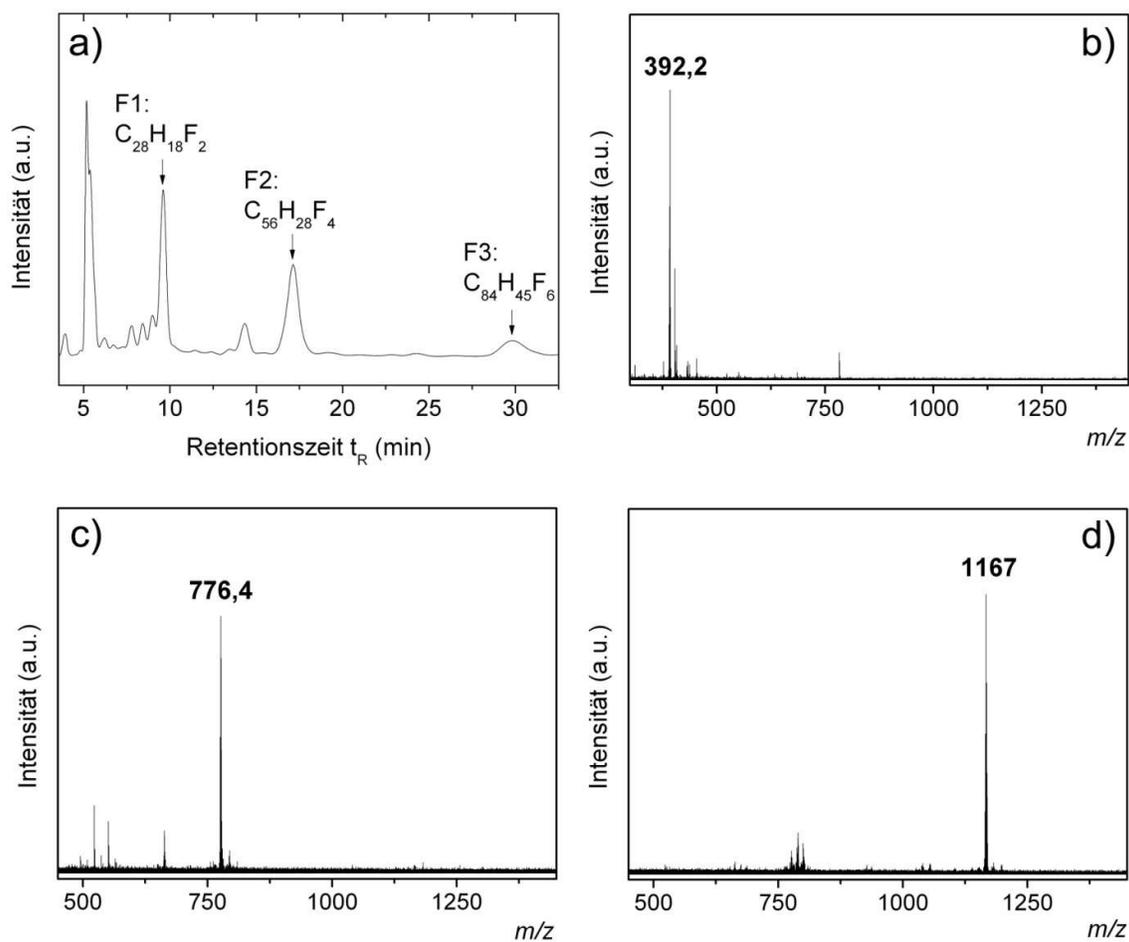
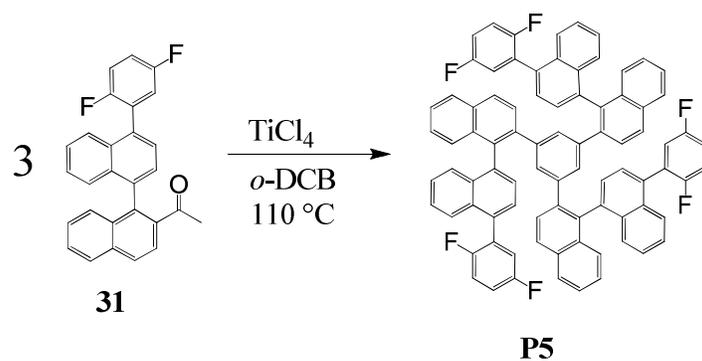


Abb. 8.20. Säurekatalysierte Trimerisierung von **31**. a) HPLC-Profil der Reaktionsmischung (5PYE 4,6x250 mm, Toluol/MeOH im Verhältnis 3:7 als Eluent, 1 ml·min⁻¹, 25 °C, 300 nm); b) LDI-MS von F1; c) LDI-MS von F2; d) LDI-MS von F3.

Variante 2 basiert ebenfalls auf der säurekatalysierten Cyclotrimerisierung von Arylmethylketonen. In diesem Fall wurde zuerst das kleinere Kernmolekül 1,3,5-Tris(1-bromnaphthalin-2-yl)benzol (**35**) synthetisiert, welches dann im letzten Schritt durch dreifach Suzuki-Kupplung zum Endmolekül umgesetzt wurde (Abb. 8.21).

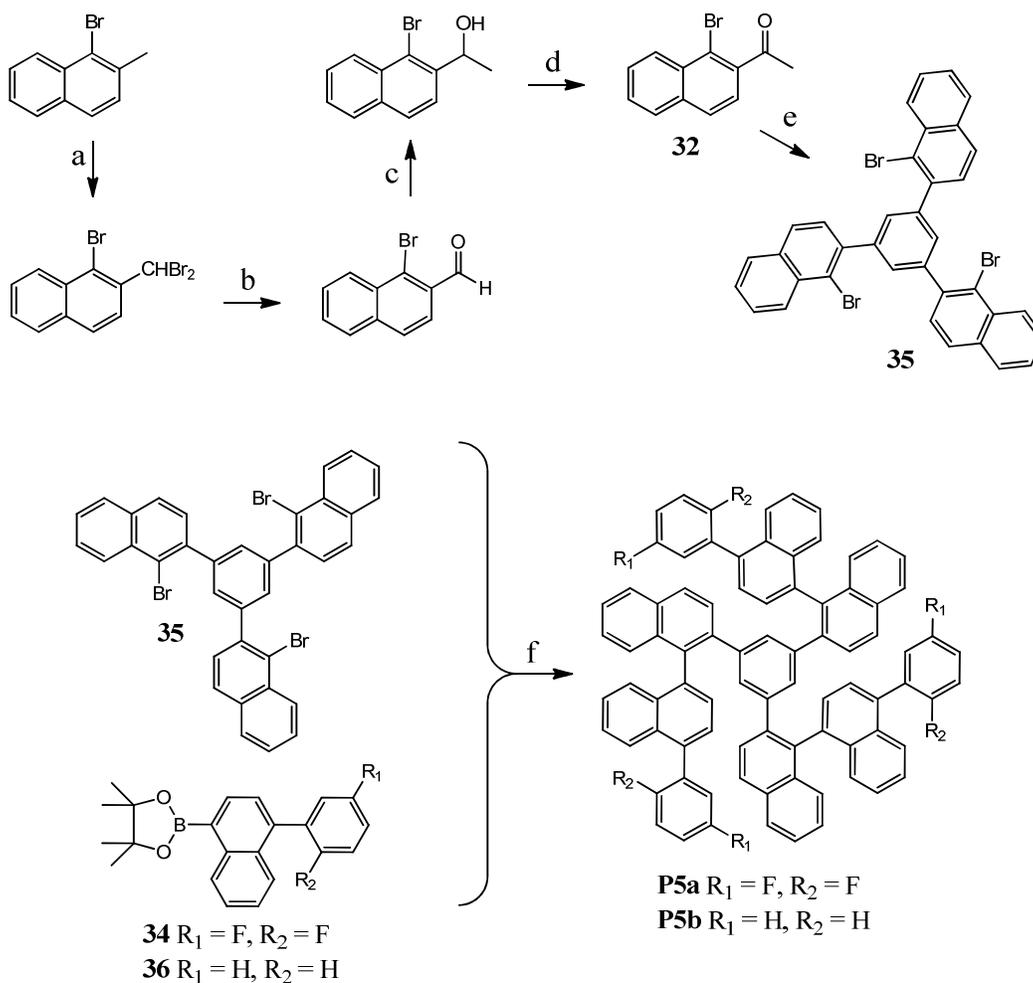


Abb. 8.21. Zweite Syntheseroute zu **P5a**. a) NBS, DBPO, CCl_4 , 87%; b) AgNO_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$, 80%; c) MeMgBr , THF, 94%; d) CrO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$, 93%; e) TiCl_4 , *o*-DCB, 18%; f) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Cs_2CO_3 , Toluol/MeOH, 110°C , 39%.

1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)ethanon (**32**) wurde durch eine vierstufige Synthese aus 1-Brom-2-methylnaphthalin mit einer Gesamtausbeute von ca. 60 % synthetisiert. Im ersten Schritt wurde die Methylgruppe von 1-Brom-2-methylnaphthalin dibromiert, um anschließend mit Silbernitrat zu 1-Brom-2-naphthaldehyd umgewandelt zu werden. Letzterer wurde zunächst mit Methylmagnesiumbromid zu 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)ethanol und dann mit Jones-Reagenz [245] zum entsprechenden Keton **32** umgesetzt. Für die folgende Trimerisierung wurden verschiedene Bedingungen untersucht. Die Reaktion in *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB)

unter Verwendung von TiCl_4 bei 160°C in einer Glasampulle, erfolgreich im Falle der Trimerisierung cyclischer Ketone zu **P1** oder **P2**, führt zu einer komplizierten Mischung und wurde nicht weiter untersucht. Durch Refluxieren von 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon (**32**) und TiCl_4 in Toluol nach der Prozedur von Li et al. wurde ein Gemisch bestehend aus dem gewünschten 1,3,5-Tris(1-bromnaphthalin-2-yl)benzol (**35**) und einer vergleichbaren Menge (abgeschätzt auf Basis von HPLC- und TLC-Analyse) einer bislang unbekanntem Substanz erhalten.[228] Da beide Substanzen chromatographisch nur mittels HPLC zu trennen waren, wurde nach einer besseren Synthesemethode gesucht. Diese wurde mit der Reaktion von 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon (**32**) und TiCl_4 in *o*-DCB bei 110°C gefunden, durch welche das benötigte Trimer in einer Ausbeute von 18 % erhalten werden konnte. Durch eine dreifache Suzuki-Kupplung von 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester (**34**) mit 1,3,5-Tris(1-bromnaphthalin-2-yl)benzol (**35**) kann **P5a** mit einer Ausbeute von 39 % erhalten werden. Da als Nebenprodukte debromiertes 1,3,5-Tris(Naphthalin-2-yl)benzol und die debromierten Produkte der einfach und zweifach Additionen in beachtlichen Mengen entstehen (Abb. 8.22), kann die Ausbeute sicherlich erhöht werden. Durch Variante 2 wurde ebenfalls ein Präkursor **P5b** ohne Fluor-Funktionalisierung synthetisiert.

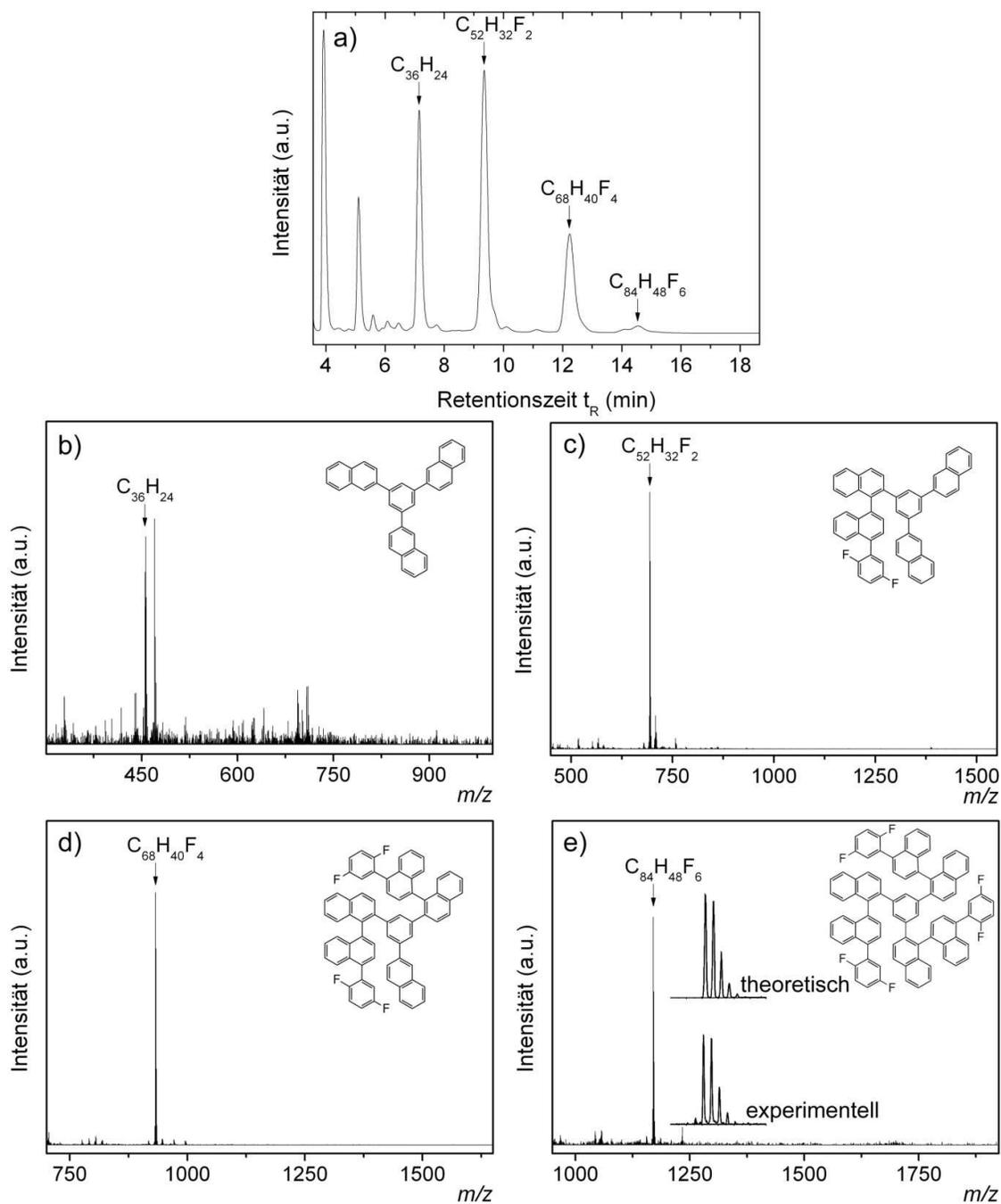


Abb. 8.22. Suzuki-Kupplung von **34** an 1,3,5-Tris(1-bromnaphthalin-2-yl)benzol (**35**). a) HPLC-Profil der Reaktionsmischung (5PYE 4,6x250 mm, Toluol/MeOH im Verhältnis 7:3 als Eluent, 1 ml·min⁻¹, 25 °C, Detektion bei 300 nm). b) LDI-Massenspektrum von $C_{36}H_{24}$. c) LDI-Massenspektrum von $C_{52}H_{32}F_2$. d) LDI-Massenspektrum von $C_{68}H_{40}F_4$. e) LDI-Massenspektrum von $C_{84}H_{48}F_6$.

8.8. Aufreinigung

Für den Verwendungszweck der Präkursormoleküle als Ausgangspunkte für selektives Wachstum von SWCNTs ist eine hohe Reinheit absolut notwendig. Während **P3a**, **P3b**, **P5a** und **P5b** moderat bzw. gut löslich sind und somit kein Problem für die Reinigung darstellen, sind **P1**, **P1b**, **P2** und **P4** in gewöhnlichen Lösemitteln und selbst in 1,2,4-Trichlorbenzol oder heißem *o*-Dichlorbenzol nicht oder nur in Spuren löslich, was die Reinigung durch chromatographische Methoden oder durch Umkristallisation verhindert. Durch Sublimation bei hohen Temperaturen (ca. 400 °C) und niedrigem Vakuum (ca. 10^{-2} mbar) konnten alle Verbindungen in hoher Reinheit erhalten werden, was durch LDI-MS-Analyse bestätigt wurde. Dies spricht für eine hohe thermische Stabilität der gewünschten Produkte verglichen mit Nebenprodukten wie Dimeren, Tetrameren oder auch höheren Polymeren.

Obwohl die Moleküle **P3c** und **P3d** weder durch chromatographische Methoden noch durch Sublimation aufgereinigt werden konnten, besteht durch Nutzung präparativer Massenspektrometrie prinzipiell die Möglichkeit ihrer Verwendung als Endkappen-Präkursormoleküle.[246]

8.9. Konversion der Endkappenpräkursoren zu den Endkappen/Buckybowls

Parallel zur Synthese von Endkappen-Vorläufermolekülen wurde deren Umsetzung zu den entsprechenden Endkappen durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung untersucht. Bei dieser Methode werden die zu kondensierenden Edukte im Hochvakuum auf ein entsprechend katalytisch aktives Substrat aufgedampft und anschließend bei Temperaturen zwischen 450 und 600 °C zu den entsprechenden Produkten umgesetzt.[67 ,80, 81] Dieses Vorgehen stellt, wie in Abschnitt 8.1 dargelegt, derzeit die beste Methode zur Bildung von nicht-planaren Molekülen aus großen planaren Edukten da. Zunächst wurden für die Cyclodehydrierungsversuche die Präkursoren **P1** und **P2** ausgewählt, da sie die größte Ähnlichkeit mit den Präkursormolekülen für C₆₀ bzw. C₈₄ haben, welche erfolgreich zu den entsprechenden Fullerenen „aufgerollt“ werden konnten.[67] Ziel der Untersuchung war einerseits die Umwandlung der Präkursormoleküle zu den Endkappen zu verifizieren, andererseits die hierfür benötigte Temperatur zu bestimmen. Drittens sollte die Zersetzungstemperatur der Endkappenmoleküle auf der entsprechenden Oberfläche untersucht werden. Das Projekt war Teil einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. K. Kern am MPI FKF. Die STM-Experimente wurden von Dr. N. Abdurakmanova durchgeführt.

8.9.1. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Cyclodehydrierungsversuche wurden im Hochvakuum durchgeführt und die einzelnen Schritte, das Aufdampfen der Präkursoren auf das Substrat, die Umwandlung zur Endkappe und das Aufheizen bis zur Zersetzung, mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) überwacht. **P1** und **P2** wurden bei 8×10^{-10} mbar bei 780 K, respektive 730 K, durch organische

Molekularstrahlepitaxie auf eine gesäuberte Rh(111)-Einkristalloberfläche abgeschieden. Letztere hat während des Abscheidenvorgangs Raumtemperatur. Damit sich die aufgedampften Moleküle auf der Oberfläche nicht berühren, darf nur weit weniger als eine Monolage abgeschieden werden. Anschließend wurde die Temperatur des Substrats in Schritten von 10 °C erhöht, um die benötigte Cyclodehydrierungstemperatur sowie die Zersetzungstemperatur der Moleküle zu bestimmen.

8.9.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abbildung 8.23 zeigt STM-Aufnahmen der Cyclodehydrierungsexperimente für **P1** und **P2**. Beide Moleküle können nach dem Aufdampfschritt an ihrer dreifach-symmetrischen Form erkannt werden. Von **P1** können darüber hinaus zwei 2D-Enantiomere auf der Oberfläche beobachtet werden. Die Moleküle bleiben während des Aufdampfvorgangs unbeschädigt. Des Weiteren zeigt Abbildung 8.23c, dass einige Moleküle auch bei einer sehr geringen Belegung der Oberfläche in unmittelbarer Nähe zueinander oder sogar überlappend abgeschieden wurden. Im Falle von **P1** konnte ein scheinbarer Durchmesser von 1,8 nm, im Fall von **P2** von 2 nm festgestellt werden. Die scheinbare Höhe betrug in beiden Fällen 0,15 nm. Für beide Präkursoren stimmen die Werte sehr gut mit entsprechenden Literaturwerten überein.[67, 81] Nach Halten der Temperatur auf 457 °C für **P1** bzw. 477 °C für **P2** für 10 min konnte eine starke Veränderung der Moleküle beobachtet werden. In beiden Fällen änderte sich diese von den dreifach symmetrischen Strukturen zu runden Strukturen.

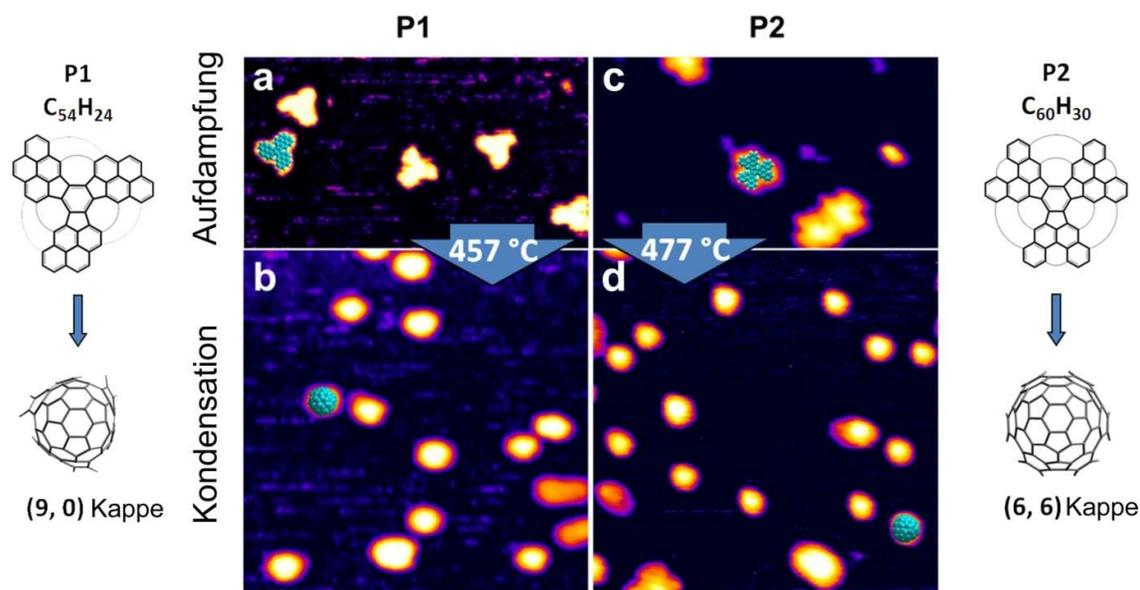


Abb. 8.23. STM-Aufnahmen der Cyclodehydrierungsversuche mit **P1** ($C_{54}H_{24}$) und **P2** ($C_{60}H_{30}$). a) und b) zeigen **P1** nach Aufdampfen auf Rh(111) und nach der Umsetzung zur (9, 0)-Endkappe. c) und d) zeigen **P2** nach Aufdampfen auf Rh(111) und nach der Umsetzung zur (6, 6)-Endkappe. Aufgenommen von Dr. N. Abdurakmanova. Zu Illustrationszwecken wurde je ein Kugelmodell der Moleküle (blau) in die STM-Aufnahmen eingefügt.

Damit einhergehend wurde eine Verringerung der scheinbaren Durchmesser von 1,8 auf 1,3 für **P1** und von 2 auf 1,5 nm für **P2** festgestellt. Die scheinbare Höhe nahm hingegen im ersten Fall von 0,15 auf 0,35 und im zweiten Fall von 0,15 auf 0,38 zu. Übereinstimmend mit der Literatur kann geschlossen werden, dass die Bildung der Endkappen, wie schematisch in Abbildung 8.23 dargestellt, stattfand. [67, 81] Neben einer Vielzahl nahezu identisch abgebildeter Endkappenmoleküle wurden aber auch einige wenige, größere, längliche Strukturen beobachtet (Abb. 8.23d unten). Diese stammen vermutlich von der Verschmelzung zweier oder mehrerer Vorläufermoleküle, welche zu nahe auf der Oberfläche abgeschieden wurden. Solch ein Verhalten wurde auch auf Gold- oder Kupferoberflächen beobachtet, da abgeschiedene PAHs auf diesen mobil sind und daher beim Tempern verschmelzen.

Nach erfolgreicher Umwandlung der Präkursoren zu den Nanoröhren-Endkappen wurde im Fall von **P1** bis ca. 547 °C und im Fall von **P2** bis ca. 577 °C keine weitere Veränderung festgestellt. Ab diesen Temperaturen wurden erneut planare Strukturen detektiert, was für die Zersetzung der Endkappen spricht. Die Zersetzungstemperaturen sind besonders wichtig, da nach Bildung der Endkappe das Nanoröhrenwachstum initiiert werden muss. Für ein bestimmtes katalytisches System muss die Zersetzungstemperatur der Endkappe gezwungenermaßen höher liegen als die für das Nanoröhrenwachstum benötigte Temperatur. Tabelle 8.2. enthält eine Zusammenfassung aller in den STM-Messungen ermittelten Daten.

Tabelle 8.2. Zusammenfassung der STM-Ergebnisse der Cyclodehydrierungsversuche von **P1** und **P2** auf Rh(111).

Cyclodehydrierung auf Rh(111)	P1	(9, 0)-Kappe	P2	(6, 6)-Kappe
scheinbarer Durchmesser [nm]	1,8	1,3	2	1,5
scheinbare Höhe [nm]	0,15	0,35	0,15	0,38
Cyclodehydrierungstemp. [°C]		457		477
Zersetzungstemp. [°C]		547		577

8.10. Einfluss der Präkursormoleküle auf das CVD-Wachstum

In der Literatur gibt es Arbeiten, welche das CVD- Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren auf Platin als Katalysator beschreiben.[226, 247] Während eine der beiden Gruppen ausschließlich MWCNTs beobachtete,[247] konnte die zweite SWCNTs mit der Ethanol-CVD-Methode synthetisieren.[226] Für die folgenden Experimente mit dem Ziel, den Einfluss der Präkursormoleküle auf das CVD- Nanoröhrenwachstum zu untersuchen, wurde daher Ethanol als Kohlenstoffquelle verwendet. Dieser Abschnitt ist Bestandteil der Publikation „End-Cap Precursor Molecules for the Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes“.[248]

8.10.1. EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Erzeugung der benötigten Katalysatorpartikel wurden Siliciumsubstrate (5x5x0,5 mm) mit einer 60 nm dicken SiO₂ Pufferschicht versehen (alternativ wurde Al₂O₃ verwendet). Anschließend wurde eine Hälfte des Substrats mit einer 1 nm dicken, die andere Hälfte mit einer 5 nm dicken Platinschicht bedeckt (Abb. 8.24). Zwei räumlich getrennte Populationen von Katalysatorpartikeln mit verschiedenen mittleren Durchmessern, wurden dann im selben Versuch durch die verschiedenen Schichtdicken erzeugt. Die Proben wurden in Experimenten ohne Präkursor bei 10⁻² mbar bis auf 450 °C geheizt. Dann wurde eine Argon/H₂-Mischung (Verhältnis 95:5) eingeleitet und das Substrat bei 450 °C und 1,5 mbar getempert (in alternativen Versuchen wurde ein Tempersschritt bei 800 °C an Luft durchgeführt, wobei kein Unterschied beobachtet wurde). Nach Abschalten des Argon/H₂-Stroms wurde die Temperatur auf die Synthesetemperatur erhöht und EtOH mit einer Flussrate von 0,3 ml/min eingeleitet. Das Wachstum wurde für 30 min bei der entsprechenden Synthesetemperatur (800, 850, 900, 950 und 1000 °C für Experimente ohne Präkursor) und 40 mbar durchgeführt. In Experimenten mit Präkursor wurde nach dem Tempern bei 450 °C und 10⁻² mbar der Argon/H₂-Strom abgestellt. Dann wurden bei gleicher Temperatur und gleichem Druck über 10 min die **P2** Vorläufermoleküle aufgedampft. Die Temperatur wurde dann auf 650 °C erhöht und 5 min gehalten, um die Präkursoren in die entsprechenden Endkappen umzusetzen. Danach wurde die Temperatur auf die Synthesetemperatur (800 °C) erhöht und bei gleichem Druck und EtOH-Fluss, wie in Experimenten ohne Präkursor, das CNT-Wachstum durchgeführt.

In allen Experimenten wurde neben den eigentlichen Proben ein Siliciumsubstrat mit einem Fe/Co-Katalysator (hergestellt nach Ref. 205) als Kontrollprobe verwendet. Dieser Katalysator wurde in der Literatur mehrfach erfolgreich verwendet. Die Kontrollprobe diente zur Sicherzustellung, dass die Bedingungen (Druck, Temperatur, EtOH-Fluss) für Nanoröhrenwachstum gegeben waren.

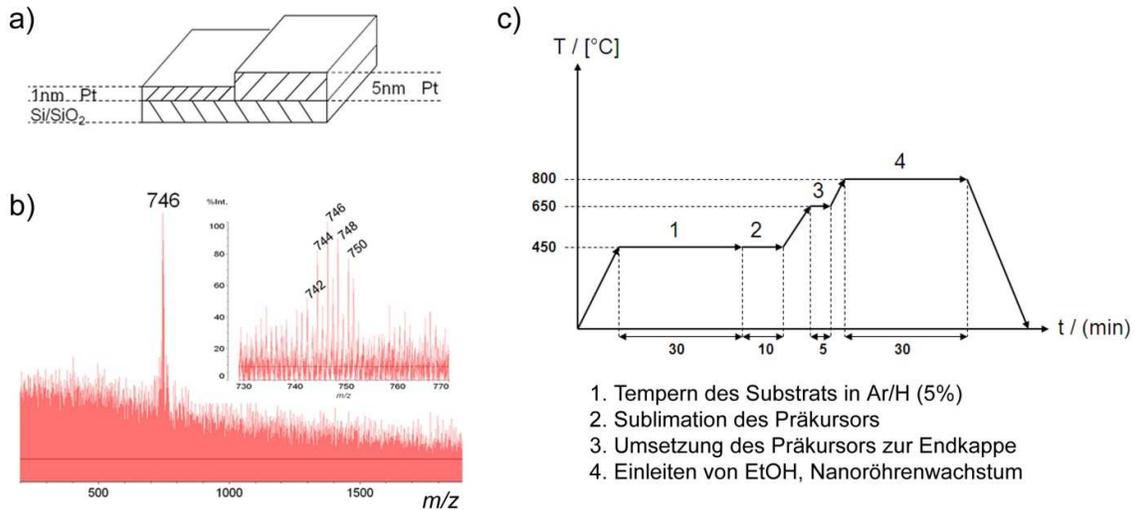


Abb. 8.24. a) Schematische Darstellung der verwendeten Substrate. b) LDI-MS-Spektrum des Substrats nach Aufdampfen des Präkursormoleküls P₂ (positiver Modus). c) Versuchsverlauf der CVD-Experimente.

8.10.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ohne Präkursor wurde unterhalb einer Synthesetemperatur von 850 °C, im Gegensatz zur Kontrollprobe mit FeCo, kein Nanoröhrenwachstum auf Platinpartikeln beobachtet. Erst bei 900 °C konnten die SWCNT-typischen dünnen Fäden in geringer Menge und sehr ungleichmäßig verteilt auf der Substratoberfläche im REM beobachtet werden (Abb. 8.25). Die Raman-Spektren der entsprechenden Probe weisen alle CNT-spezifischen Banden auf. Das Vorhandensein von RBM-Signalen bestätigt die Bildung von einwandigen Nanoröhren. Die D-Bande weist eine sehr hohe Intensität auf, höher als die der G-Bande. Dies deutet an, dass die synthetisierten SWCNTs entweder eine sehr hohe Defektdichte aufweisen oder eine erhebliche Menge an ungeordnetem, amorphem Kohlenstoff vorhanden ist. Höhere Synthesetemperaturen brachten keine Verbesserung. Ab einer Synthesetemperatur von 950 °C zersetzte sich Ethanol bereits ohne Katalysator. Nach den entsprechenden Versuchen war das Quarzrohr des CVD-Ofens völlig geschwärzt. Zusätzlich wurden Versuche mit einer Al₂O₃-Pufferschicht, anstelle von SiO₂, durchgeführt und durch einen weiteren Tempersschritt, sowohl für Al₂O₃- als auch für SiO₂-Proben, bei 800 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Luft) wurde untersucht, ob die Menge an synthetisierten CNTs erhöht werden kann. Diese Versuche verliefen entweder negativ oder hatten ein schlechteres Ergebnis zur Folge (weniger und kürzere CNTs).

Da bei Temperaturen über 850 °C spontanes CNT-Wachstum auf Platin beobachtet wurde, wurde die Synthese mit Präkursor bei 800 °C durchgeführt, um unkontrolliertes Wachstum zu vermeiden. Zunächst wurde in einem Kontrollexperiment ein Substrat bei 450 °C getempert und mittels REM untersucht, um den Zustand der Platinschicht nach diesem

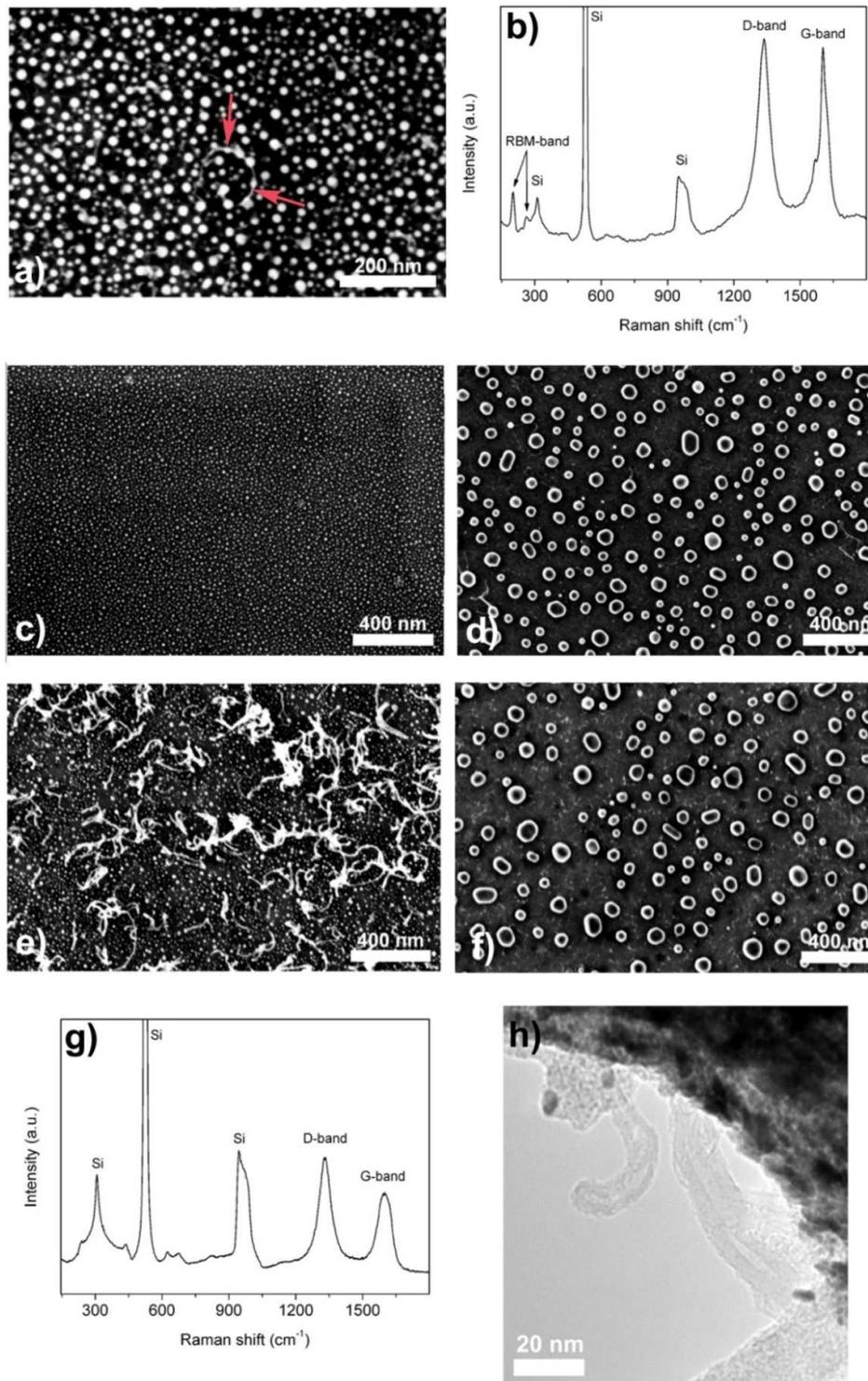


Abb. 8.25. REM-, TEM-Aufnahmen und Raman-Spektren der Ethanol-CVD-Synthesen auf den angegebenen Pt-Dünnschichten: a und b) REM und Raman (633 nm, 1,96 eV): 1 nm Platin-Film, ohne Präkursor, Wachstum bei 900 °C; c und d) REM: 1 nm und 5 nm Platin-Nanopartikel-Film, ohne Präkursor, Wachstum bei 800 °C; e und f) 1 nm und 5 nm Platin-Film, mit Präkursor **P2**, Wachstum bei 800 °C; g) Raman (633nm, 1,96 eV): 1 nm Platin-Film, mit Präkursor **P2**, Wachstum bei 800 °C. h) TEM: 1 nm Platin-Film, mit Präkursor **P2**, Wachstum bei 800 °C.

Schritt in Erfahrung zu bringen. Die Platinschicht beginnt sich bereits bei dieser Temperatur zusammenzuziehen und bekommt „Löcher“. In einem zweiten Kontrollexperiment wurde der Präkursor bei 450 °C aufgedampft und die Probe offline im Massenspektrometer untersucht. Wie Abbildung 8.24b zeigt, ist das erhaltene MS-Signal sehr schwach, was für eine sehr geringe Menge an aufgedampften Molekülen spricht. Die Signalintensitäten bei 744, 746 und 748 Da sind außerdem fast gleich hoch oder sogar höher als die Intensität des Präkursors bei 750 Da. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Moleküle bereits teilweise kondensiert vorliegen.

Die Abbildung 8.25c-f zeigen Proben von Experimenten ohne und mit Präkursor nach dem Nanoröhren-Wachstum bei 800 °C. Bei diesen Synthesebedingungen wurden, wie bereits erwähnt, ohne Präkursor keine CNTs beobachtet. Bei Verwendung von **P2** wurde auf der Substratseite mit großen Nanopartikeln (> 10 nm) kein Wachstum beobachtet, während auf der Seite mit kleinen Nanopartikeln (< 10 nm) eine relativ große Menge, gleichmäßig über das Substrat verteilter Fasern zu sehen ist (Abb. 8.25e). Bei TEM-Untersuchungen konnten jedoch ausschließlich mehrwandige Nanoröhren gefunden werden. An der Basis dieser MWCNTs konnten außerdem Katalysatorpartikel beobachtet werden, was auf ein „root“-Wachstum schließen lässt (Abb. 8.25h). Auch die Raman-Spektren der Probe lassen aufgrund der fehlenden RBM-Signale auf mehrwandige CNTs schließen. Mehrere Gründe sind für die Bildung von MWCNTs anstelle der gewünschten SWCNTs denkbar. Erstens erlaubt der benutzte Aufbau keine kontrollierte Aufbringung der Präkursormoleküle. Eine zu große Menge an Molekülen auf der Platinoberfläche könnte zum Zusammenwachsen und der Bildung von schlecht definierten, großen Endkappen führen. Weiterhin könnte die Größe der Platinpartikel eine Rolle spielen. Für konventionelle CVD-Verfahren ist bekannt, dass größere Partikel zu größeren Durchmessern der Nanoröhren oder sogar zu mehrwandigen Spezies führen. Die richtige Größe könnte auch bei Benutzung von Vorläufermolekülen von großer Wichtigkeit sein.

8.11. Schlussbemerkungen

Es wurden Vorläufermoleküle für Endkappen fünf verschiedener Nanoröhrentypen synthetisiert. **P1** und **P3** sind Präkursoren für (9, 0)- und (12, 0)-Zickzack-Nanoröhren, **P2** und **P5** für (6, 6)- und (9, 9)-Armsessel-Nanoröhren und **P4** ist einen Endkappenpräkursor für eine helicale (12, 6)-Nanoröhre. Entsprechend Formel (4) haben diese Nanoröhren alle metallischen Charakter. In Abbildung 8.26 und Abbildung 8.27 sind alle vorgestellten Präkursoren, sowie einige „verwandte“ Moleküle zur Übersicht aufgeführt und in einer Chiralitätskarte markiert. Basierend auf der allgemeinen Synthesestrategie von **P1** und **P2** kann mindestens noch ein weiterer Endkappen Präkursor für eine (9, 3)-Nanoröhre hergestellt werden. Die Synthesestrategie für **P3** und **P4** kann prinzipiell ebenfalls zur Synthese mindestens fünf weiterer Vorläufermoleküle angewandt werden. Formal findet durch konsekutives Ersetzen je einer Naphthylgruppe von **P3** durch eine 3-Phenanthrenylgruppe ein Übergang von einem (12, 0)-Endkappenmolekül zu einem (12, 6)-

Endkappenmolekül statt. Besonders die Präkursoren für (12, 1)-, (12, 2)-, (12, 4)- und (12, 5)-Endkappen sind hierbei interessant, da sie nach Formel (4) zu halbleitenden Nanoröhren führen.

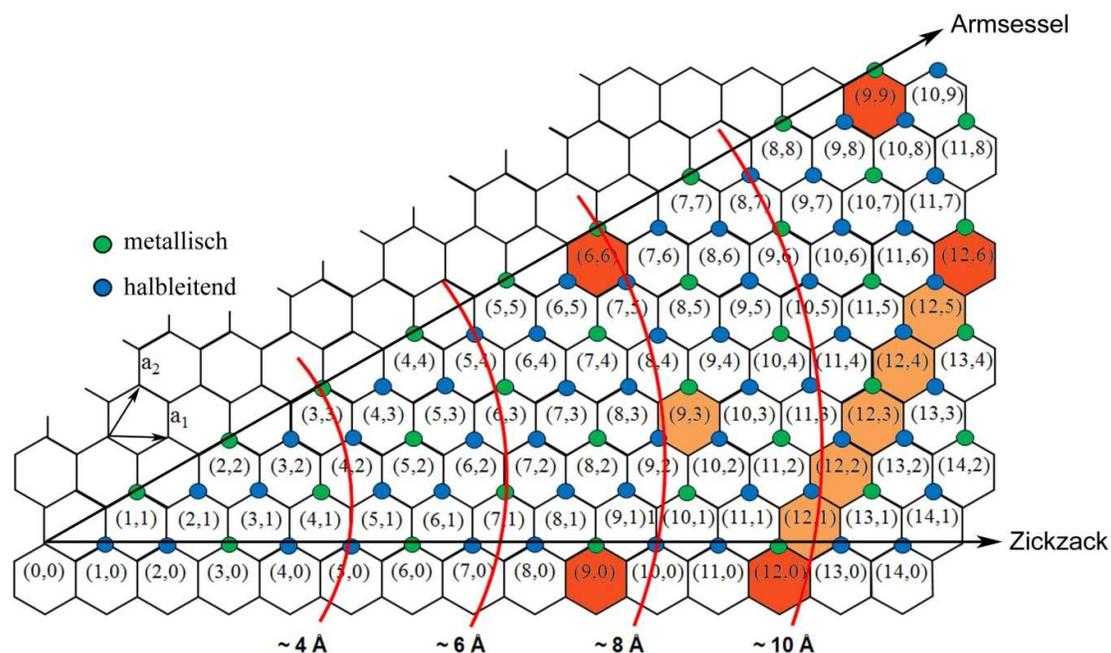


Abb. 8.26. Chiralitätskarte für einwandige CNTs. Chiralitäten der von den in dieser Arbeit synthetisierten Präkursormolekülen abgeleiteten SWCNTs sind dunkelorange markiert, Chiralitäten der von den „verwandten“ in Abb. 8.27 dargestellten Präkursoren abgeleiteten SWCNTs in Hellorange. Grafik nach Referenz 41.

Die Vorläufermoleküle **P1** und **P2** wurden auf der Rh(111)-Oberfläche zu den entsprechenden (9, 0)- und (6, 6)-Endkappen umgesetzt und ihre Zersetzungstemperaturen bestimmt (547 °C im Fall von **P1** und 577 °C im Fall von **P2**). Auch wenn ein direkter Vergleich der Zersetzungstemperaturen mit Literaturdaten anderer Moleküle (Tabelle A3) nur sehr begrenzt möglich ist, da diese auf Ru(0001)- bzw. Pt(111)-Oberflächen erhalten wurden, scheint es, dass die (9, 0)- und (6, 6)-Endkappen auf Rh(111) die niedrigsten Zersetzungstemperaturen aller untersuchten Moleküle aufweisen.

Es scheint außerdem eine Korrelation zwischen der „Größe“ (der Anzahl an Kohlenstoffatomen) der Vorläufermoleküle und der benötigten Umwandlungstemperatur zu geben, größere Moleküle scheinen höhere Umwandlungstemperaturen zu benötigen. Die Datenlage diesbezüglich ist sehr unvollständig und es wäre wünschenswert mehr Informationen sowohl über die benötigten Umwandlungstemperaturen verschieden großer Präkursormoleküle als auch über die Zersetzungstemperaturen der entsprechenden Endkappen zur Verfügung zu haben. Im besten Fall sollten diese Informationen für verschiedene Oberflächen verfügbar sein.

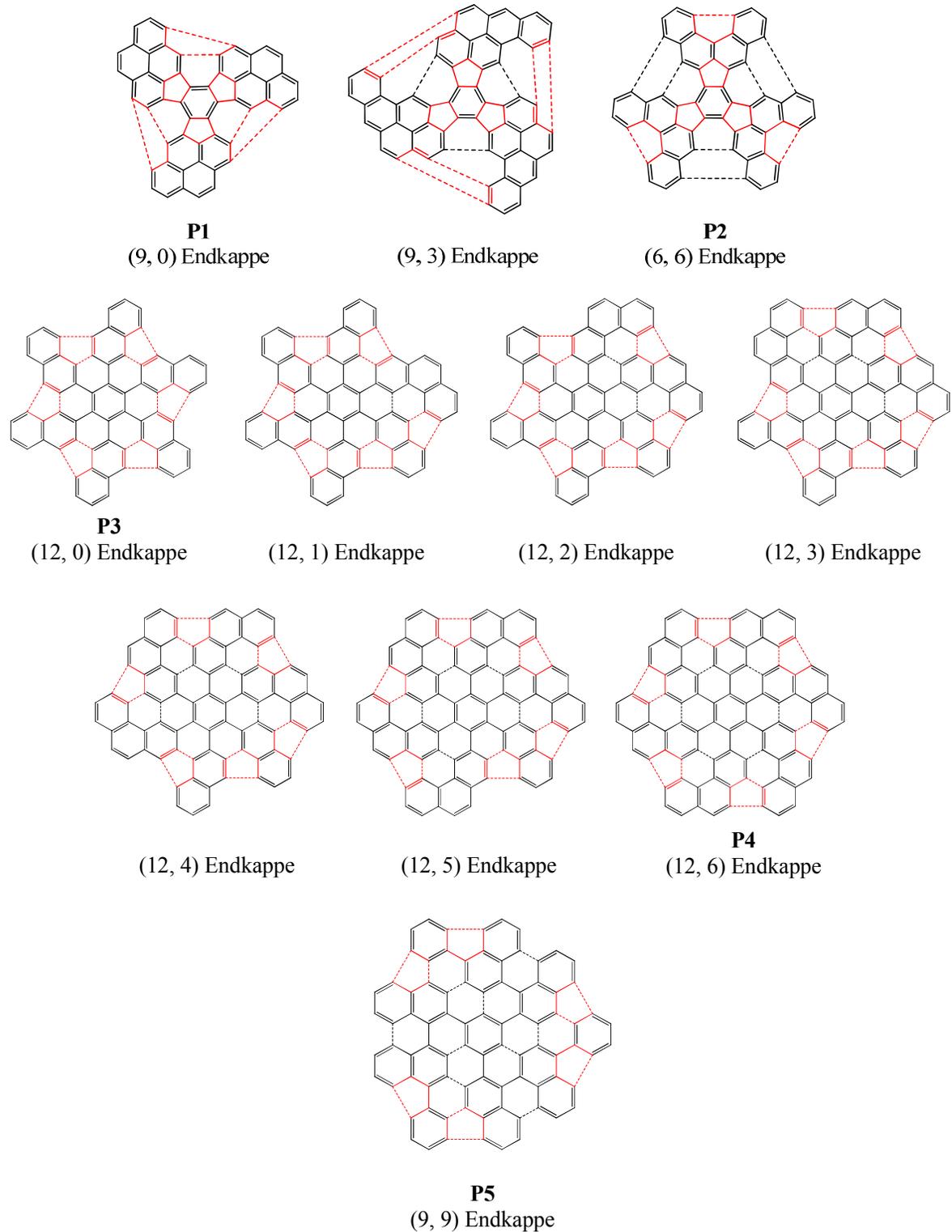


Abb. 8.27. Erste Reihe: Vorläufermoleküle **P1** und **P2** sowie ein (9, 3)-Präkursor. Zweite und dritte Reihe: Vorläufermoleküle **P3** und **P4** sowie ihre „Zwischenstufen“. Vierte Reihe: Vorläufermoleküle **P5**. Gestrichelte Linien illustrieren durch Cyclodehydrierung gebildete C-C Bindungen, welche zur Bildung der Endkappe gebildet werden müssen. Fünfecke sind zur besseren Übersicht rot markiert.

Insbesondere für den nachfolgenden Schritt, das CNT-Wachstum, ist dies wichtig, da die Zersetzungstemperatur der Endkappen nicht tiefer als die benötigte Wachstumstemperatur der CNTs liegen darf.

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass mehrere Arbeiten Wachstum von SWCNTs bei niedrigen Temperaturen bis 500 °C, Wachstum von MWCNTs sogar bei bis zu 400 °C berichten.[249-251] In diesen Arbeiten wurden ausnahmslos „Standard“-Katalysatorsysteme, wie FeCo, Co oder Ni verwendet. Im Gegensatz dazu liegen die niedrigsten berichteten Temperaturen für CNT-Wachstum unter Benutzung exotischer Katalysatoren, wie SiO₂, Cu, Pt oder Nanodiamanten, mit mehr als 800 °C bedeutend höher.[251-255] Abbildung 8.28 (und Tabelle A3 und A4) gibt eine knappe Übersicht über den Stabilitätsbereich einiger durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung gebildete Kohlenstoffnanostrukturen und berichtete Temperaturwerte für CNT-Wachstum.

Zusammenfassend sind genau diejenigen Katalysatoren für CNT-Wachstum gut untersucht, für welche es fast keine Literatur bezüglich der Bildung von nicht-planaren Molekülen (Fullerene oder CNT-Endkappen) durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung gibt und vice versa. Abgesehen davon erfolgt Nanoröhrenwachstum immer von Nanopartikeln des entsprechenden Katalysators, während die Bildung von nicht-planaren Molekülen durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung lediglich auf Einkristalloberflächen untersucht wurde. Es stellen sich also folgende Fragen:

1. Wie hoch ist die Thermostabilität für Endkappen mit Durchmessern größer als ca. 0,8 nm verglichen mit den bekannten Molekülen?
2. Wie hängt die Thermostabilität von Endkappen von der verwendeten Katalysatoroberfläche ab?
3. Wie verändert sich die Thermostabilität wenn, statt Einkristalloberflächen, Nanopartikel verwendet werden? Spielt der Durchmesser letzterer eine Rolle?
4. Welche Katalysatoroberflächen können generell zur Bildung von nicht-planaren Molekülen durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung verwendet werden?
5. Was ist die tiefstmögliche Temperatur für CNT-Wachstum auf Katalysatoren, welche zur Bildung von nicht-planaren Molekülen durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung geeignet sind? Welches kohlestoffhaltige Gas muss hierzu verwendet werden?

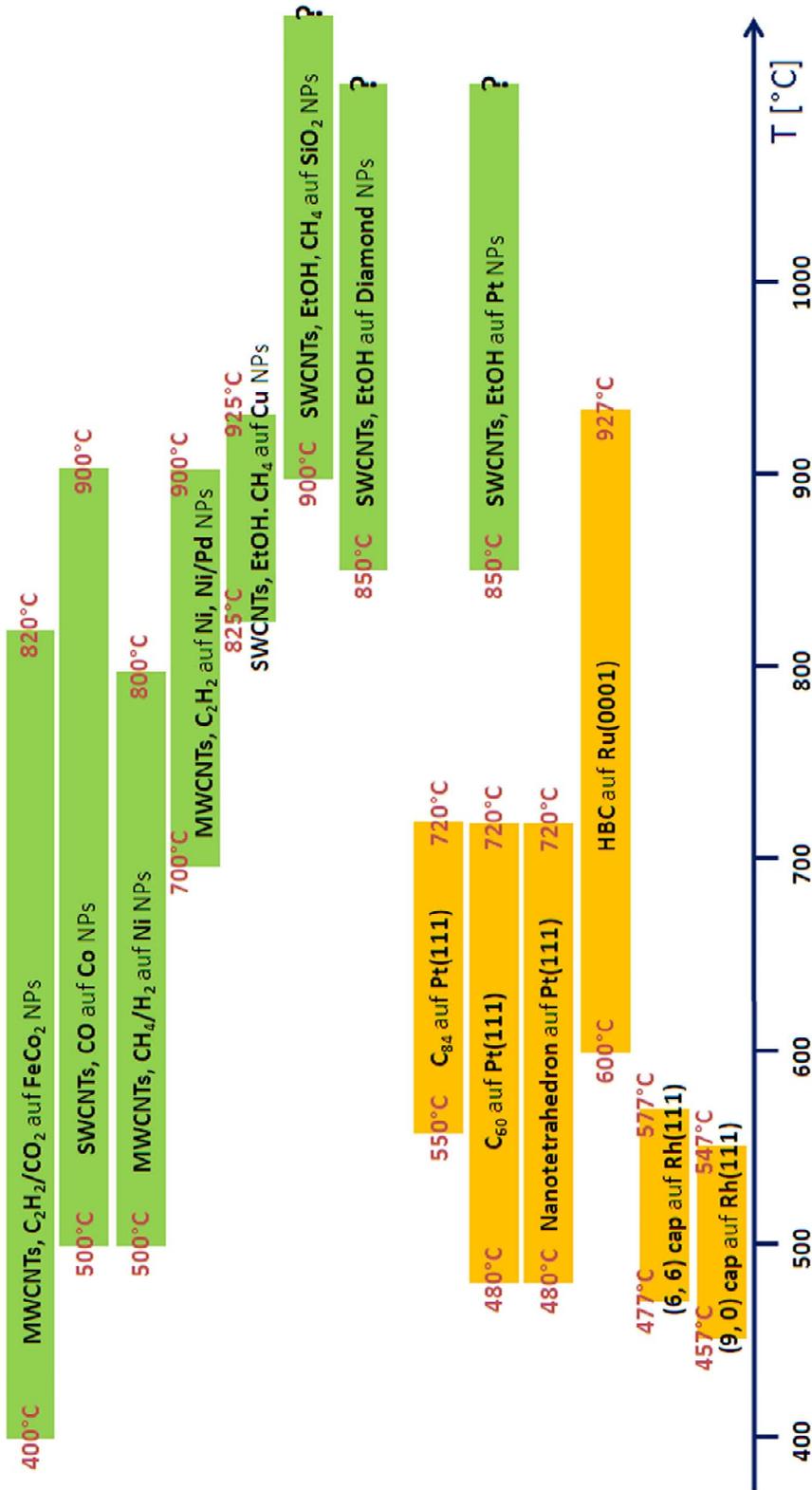


Abb. 8.28. Übersicht über den Stabilitätsbereich einiger durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung gebildete Kohlenstoffnanostrukturen und berichtete Temperaturwerte für CNT-Wachstum (Referenzen können Tabelle A1 und A2 entnommen werden). Gelbe Bereiche stehen für durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung gebildete Kohlenstoffnanostrukturen. Die tiefere Temperatur stellt die benötigte Umwandlungstemperatur vom planaren zum nicht-planaren Molekül dar. Die höhere Temperatur stellt die Zersetzungstemperatur dar. Grüne Bereiche stehen für CVD-Wachstum von Nanoröhren. Die Temperaturbereiche stellen in diesem Fall den Bereich dar für welchen das CNT-Wachstum untersucht wurde. Wachstum bei höheren oder tieferen Temperaturen kann daher nicht ausgeschlossen werden, ist aber nicht berichtet.[67,80,81, 226, 249-255]

9. Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Aspekte der Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen bearbeitet.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen im Radiofrequenzofen untersucht. Einwandige und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren konnten mit dem Verfahren synthetisiert werden. Es wurde gezeigt, dass durch Ko-Verdampfung eines geeigneten Katalysators, beispielsweise Nickel oder Kobalt, und Graphit, analog zum Lichtbogen bzw. Laserablationsverfahren, einwandige Kohlenstoffnanoröhren synthetisiert werden können. REM, TEM und Raman-Spektroskopie bestätigen die gute Qualität des Syntheseprodukts. Mehrwandige Nanoröhren konnten dagegen an vorgefertigten Katalysatorpartikeln auf Substraten, analog dem CVD-Verfahren, erhalten werden. Auf diese Art konnten jedoch keine einwandigen Nanoröhren erhalten werden.

Eine interessante Frage ist, ob durch Optimierung der Synthesebedingungen durch Ko-Verdampfung eine Kontrolle über die Wandstärke der gebildeten Nanoröhren erhalten werden kann. Zusätzliche Reagenzien in der Gasphase könnten eventuell zu einem besseren Syntheseprodukt, zum Beispiel zu weniger Nebenprodukten wie amorphem Kohlenstoff, führen. Zusammenfassend stellt das Radiofrequenzofenverfahren für die Nanoröhrensynthese zwar keine Alternative zum CVD-Verfahren, aber sehr wohl zum Lichtbogen- oder Laserablationsverfahren dar.

Durch die Verdampfung von Graphit in einer chlorhaltigen Atmosphäre wurden Fullerene direkt während der Radiofrequenzofensynthese chloriert und Spezies, welche normalerweise nicht durch Graphitverdampfung zugänglich sind, inklusive non-IPR-Fullerene, erhalten. Der extrahierbare Anteil des synthetisierten Rußes ist mit 50 bis 70 wt % bedeutend höher als der extrahierbare Anteil normalen Fullerenrußes (10-20 wt %). Dadurch reichen schon wenige Synthesen aus, um genügend Material für die folgende HPLC-Trennung zu produzieren. Bisher konnten aus diesen chlorierten Fullerenrußen drei neue non-IPR-Spezies, $^{916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, $^{6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ und $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$, isoliert und ihre Struktur vollständig charakterisiert werden. Für weitere isolierte Spezies (ein chloriertes C_{70} , zwei C_{74} und ein C_{78}) steht eine vollständige strukturelle Charakterisierung noch aus. Darüber hinaus sollten weitere nicht isolierte, chlorierte Fullerenespezies in den Rußen enthalten sein, welche isoliert und charakterisiert werden sollten.

Mit $\text{C}_{60}\text{C}_{14}\text{Cl}_8$ wurde erstmals ein formales Addukt eines perchlorierten PAHs, Piryacylen, an ein Fulleren, C_{60} , in chlorierten Fullerenrußen nachgewiesen und strukturell vollständig charakterisiert. Neben C_{60} , was in großen Mengen in den Rußen vorhanden ist, konnte außerdem der zweite formale Bestandteil, perchloriertes Piryacylen, isoliert und strukturell charakterisiert werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass, wenn auch vielleicht in kleineren Mengen, noch weitere formale Addukte von perchlorierten PAHs und Fullerenen in den Rußextrakten zu finden sind.

Es wurde außerdem beobachtet, dass die Verwendung unterschiedlicher chlorhaltiger Reagenzien, CCl_4 und C_2Cl_4 , einen Einfluss auf die Zusammensetzung der gebildeten Fullerene hat. Eine Untersuchung mittels HPLC sollte quantitative Informationen diesbezüglich ermöglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein Ansatz zur kontrollierten Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt. Dieser besteht prinzipiell aus vier Teilschritten. Im ersten Schritt werden Vorläufermoleküle für die Endkappe der gewünschten einwandigen Nanoröhre synthetisiert. Diesbezüglich wurden Syntheserouten für die Vorläufermoleküle **P1**, **P2**, **P3**, **P4** und **P5** für (9, 0)-, (6, 6)-, (12, 0)-, (12, 6)- und (9, 9)-Endkappen entwickelt und demonstriert. Diese Endkappen führen alle zu metallischen Nanoröhren. Gerade die (12, 0)- und (12, 6)-Kappen sind strukturell sehr ähnlich zu Endkappen für (12, 1)-, (12, 2)-, (12, 3)-, (12, 4)- und (12, 5)-Nanoröhren. Davon sind die (12, 1)-, (12, 2)-, (12, 4)- und (12, 5)-Nanoröhren halbleitend, womit ihre Vorläufermoleküle und Endkappen interessante Kandidaten zur Synthese darstellen. Darüber hinaus wurde ein Vorläufermolekül **P5a** für eine (9, 9)-Endkappe mit sechs Fluoratomen synthetisiert. Dadurch stellt dieses Molekül einen attraktiven Kandidaten für die weitere Cyclisierung und Umsetzung zur Endkappe durch HF Eliminierung dar.

Die Vorläufermoleküle **P1** und **P2** wurden durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung auf Rh(111) zu den entsprechenden Endkappen umgesetzt, was dem zweiten und dritten Schritt des vorgestellten Ansatzes zur kontrollierten Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren entspricht. Die anderen Präkursoren **P3**, **P4** und **P5** sollten ebenso auf ihre Tauglichkeit für diesen Ansatz untersucht werden. Außerdem wäre es wünschenswert den Cyclodehydrierungsprozess desselben Moleküls auf verschiedenen katalytisch aktiven Elementen zu untersuchen. Besonders die Bestimmung von Zersetzungstemperaturen der gebildeten Endkappen auf diesen verschiedenen Oberflächen wäre interessant und nützlich für darauf aufbauende Versuche zum Nanoröhrenwachstum. Da zum Wachstum von einwandigen Nanoröhren bisher immer Nanopartikel nötig waren, wäre es außerdem interessant die Bildung von Endkappen aus Vorläufermolekülen auf solchen zu untersuchen.

10. Zusammenfassung

Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren, beides Familien nanoskaliger Kohlenstoffmodifikationen, haben in den letzten 20 Jahren sehr großes Interesse und einen großen Forschungsaufwand hervorgerufen. Ungeachtet der Fortschritte in den Bereichen Synthese, Charakterisierung und Anwendung, ist im Fall von Fullerenen die weit überwiegende Anzahl an Isomeren immer noch unbekannt. Außerdem ist die Produktion von isomerenreinen Proben in beiden Fällen eines der Hauptprobleme sowohl für die Wissenschaft als auch für potentielle Anwendungen. Ein Ansatz das letztere Problem zu lösen besteht darin, bereits die Synthese auf das gewünschte Isomer auszurichten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im explorativen ersten Teil das Radiofrequenzofenverfahren für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren und exohedralen chlorierten Fullerenen untersucht und weiter verbessert. Im zweiten Teil wurde an der kontrollierten Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren gearbeitet.

Weiterentwicklung des Radiofrequenzofenverfahrens

Der experimentelle Aufbau des Radiofrequenzofens wurde modifiziert, indem die inneren Bornitrid-Hitzeschilde durch Schilde aus Graphit ersetzt wurden. Hiermit wird eine Stickstoffkontamination durch Zersetzung des PBN-Hitzeschilds während der Synthese verhindert, was durch die Synthese von stickstofffreien endohedralen Scandium-Fullerenen bestätigt wurde. Besteht der innere Hitzeschild aus Bornitrid, werden außer $Sc_n@C_{2n}$ - auch Scandiumnitrid-Fullerene mit der Zusammensetzung $Sc_nN@C_{2n}$ erhalten. Mit innerem Graphithitzeschild bilden sich dagegen ausschließlich endohedrale Scandium-Fullerene. Zudem bleibt bei der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren oder endohedralen Fullerenen immer eine gewisse Menge des Katalysators bzw. Heteroelements auf der Innenseite des inneren Hitzeschilds zurück. Bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren/Heteroelemente muss ein innerer Schild für jeden/jedes Katalysator/Heteroelement vorhanden sein, um eine Kontamination mit zuvor genutzten Katalysatoren/Heteroelementen zu vermeiden. Da innere Schilde aus Graphit mit ca. 20 € pro Stück bedeutend günstiger sind als PBN-Schilde (ca. 800 € pro Stück) kann für jede Synthese ein neuer innerer Schild benutzt werden.

Weiterhin wurde zur Kontrolle des Heteroelementes in der Gasphase ein UV-Vis-NIR-Spektrometer installiert. Durch Einführung eines Plasmas während der Fullerensynthese, kann damit die Anwesenheit des Heteroelementes durch Emissionsspektroskopie untersucht werden.

Eine HPLC-Pumpe wurde an den Radiofrequenzofen gekoppelt, um flüssige Ko-Reagenzien in die heiße Reaktionszone einbringen zu können. Dadurch können Flüssigkeiten mit einer stabilen Flussrate ab 0,05 ml/min vor der Reaktionszone in den Inertgasstrom eingetropft werden.

Ein Schleusensystem (Duranglas) mit austauschbaren Probebehältern wurde entworfen, um während der laufenden Fulleren- bzw. Nanoröhrensynthese makroskopische Proben (z.B. für HPLC-Analysen) entnehmen zu können.

Ein vertikal beweglicher Probenhalter (Quarzglas) für 5x5x0,5 mm Siliciumsubstrate mit entsprechendem Schleusensystem (Duranglas) wurde entwickelt, um während der Synthese Proben aus der heißen Reaktionszone entnehmen zu können bzw. Nanoröhren direkt auf Substraten zu synthetisieren.

Synthese von Kohlenstoffnanoröhren im Radiofrequenzofen

Mit der Radiofrequenzofenmethode konnten sowohl einwandige als auch mehrwandige Nanoröhren synthetisiert werden. Erstere wurden durch Ko-Verdampfung von Nickel oder Kobalt und Kohlenstoff erhalten, wobei sich die Nanoröhren in der Gasphase bilden. Analyse der produzierten Proben mittels REM und TEM zeigt, dass einwandige Nanoröhren in Form miteinander verknäulter Bündel vorliegen. Typische Nebenprodukte, wie amorpher Kohlenstoff, Kohlenstoffzwiebeln, durch Kohlenstoffkapseln eingeschlossene Metallnanopartikel und Fullerene bilden sich ebenfalls. Im TEM wurden Nanoröhren mit Durchmessern zwischen 0,84 und 1,26 nm beobachtet, was durch Analyse der Raman-RBM-Bande der Nanoröhren bestätigt wurde. Analyse der Raman-G-Bande und RBM-Bande zeigt weiterhin, dass sowohl metallische als auch halbleitende Nanoröhren in den Proben vorhanden sind. Eine gute Kristallinität der Röhren und eine geringe Menge an Nebenprodukten werden durch ein niedriges Raman-D/G⁺-Intensitätsverhältnis angedeutet. Durch Verwendung unterschiedlicher Katalysatormetalle werden keine bedeutenden Unterschiede im Syntheseprodukt erzeugt. SWCNT-Filme können im RF-Ofen direkt auf Substraten abgeschieden werden. Die Filme zeichnen sich durch eine gute Homogenität hinsichtlich der Filmmorphologie und der Nanoröhrenchiralitäten aus. Während die Qualität des Nanoröhrenrußes von den Reaktorwänden vergleichbar mit solchem aus dem Lichtbogen- bzw. Laserablationsverfahren ist, zeigen die produzierten SWCNT-Filme eine gleichmäßigere Morphologie als mit dem Lichtbogenverfahren synthetisierte Filme. Aufgrund fehlender Daten zur Homogenität der Lichtbogenverfahren-Filme hinsichtlich der Nanoröhrenchiralitäten, kann diesbezüglich kein Vergleich mit den RF-Ofen-Filmen angestellt werden.

Mehrwandige Nanoröhren konnten auf vorgefertigten Katalysatorpartikeln auf Substraten (Ni, NiPt) synthetisiert werden. Das Wachstum findet, zumindest teilweise, nach dem „tip-growth“-Mechanismus statt. Die Nanoröhren weisen Durchmesser von 20 bis 200 nm auf und haben TEM-Untersuchungen zufolge eine gute Kristallinität.

Synthese exohedral chlorierter Fullerene im Radiofrequenzofen

Im Radiofrequenzofen konnten durch Verdampfung von Graphit in chlorhaltiger Atmosphäre halogenierte Fullerene direkt und in guten Ausbeuten hergestellt werden. Im Vergleich zur Synthese normaler, leerer Fullerene wird dazu bei ansonsten gleichen Syntheseparametern CCl_4 oder C_2Cl_4 mit einem Fluss von etwa 0,3 ml/min vor der heißen Reaktionszone in den Helium Strom eigeleitet. Im Gegensatz zu normalerweise 10 bis 20 wt% an extrahierbarem Anteil des Fullerenrußes wurden auf diese Weise 50 bis 70 wt% erreicht. Von den guten Ausbeuten an extrahierbarem Material abgesehen, zeichnet sich die Radiofrequenzofenmethode insbesondere durch eine gute Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit aus. Somit werden durch diese Route zahlreiche neue exotische Kohlenstoffkäfige in hohen Ausbeuten zugänglich, was weitere chemische Untersuchungen erst ermöglicht. Neben einer Vielzahl exotischer chlorierter Fullerenespezies bilden sich außerdem zahlreiche perchlorierte PAHs. Die Addition von Chlor zu non-IPR- C_{2n} -Kohlenstoffkäfigen führt durch einen Wechsel der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 zu einem bedeutenden lokalen Spannungsabbau, was solche non-IPR Fullerene zugänglich macht. Durch die guten Ausbeuten könnte letztendlich auch ein Zugang zu non-IPR Fullerenen ohne Chlor-Funktionalisierung ermöglicht werden. Abgesehen von bereits berichteten Käfiggrößen wie C_{50} , C_{54} , C_{56} , C_{64} , C_{66} , sind die bedeutendsten Käfig Topologien C_{62} , C_{68} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{78} und C_{80} . Neben isolierten chlorierten C_{70} , C_{74} und C_{78} Fullerenen konnten bisher die neuen non-IPR-Käfige $^{#916}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$, $^{#6094}\text{C}_{68}\text{Cl}_8$ und $^{#11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ isoliert und ihre Struktur aufgeklärt werden.

Tabelle 10.1. Kristallographische Daten von $\text{C}_{60}\text{C}_{14}\text{Cl}_8 \cdot \text{CS}_2$

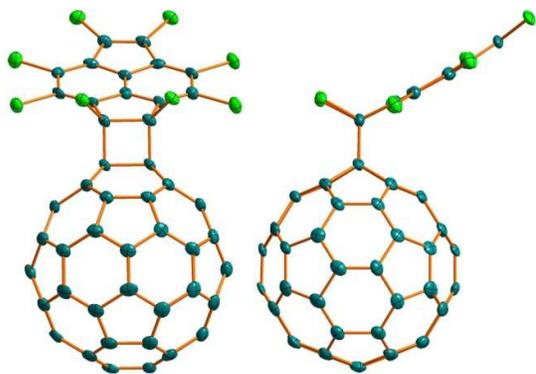
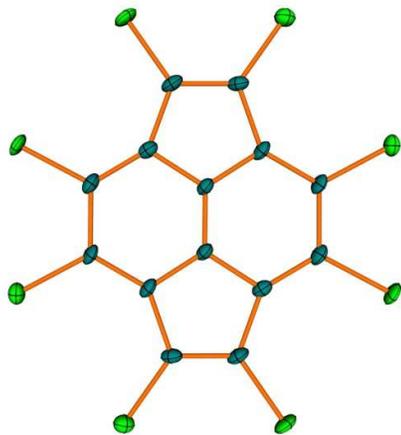


Abb. 10.1. ORTEP-Darstellung des $\text{C}_{60}\text{C}_{14}\text{Cl}_8$ -Moleküls. Die atomaren Auslenkungsparameter sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Chemische Formel	$\text{C}_{75}\text{Cl}_{18}\text{S}_2$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten /Å	$a = 16,045$ (5) $b = 15,523$ (5) $c = 19,160$ (6)
Raumgruppe (no.), Z	P 1 2 ₁ /n 1 (14), 4
Gitterwinkel /°	$\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 113,128$ (4)
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0,0576, 0,1642

Tabelle 10.2. Kristallographische Daten von $C_{14}Cl_8$.**Abb. 10.2.** ORTEP-Darstellung von perchloriertem Pyraculen ($C_{14}Cl_8$) mit atomaren Auslenkungsparametern auf 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Chemische Formel	$C_{14}Cl_8$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten /Å	$a = 11,461 (6)$ $b = 3,774 (2)$ $c = 16,933 (9)$
Raumgruppe (no.), Z	P 1 2 ₁ /n 1 (14), 2
Gitterwinkel /°	$\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 95,101 (7)$
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0516, 0,1432

In den „chlorierten“ Fullerenrußen wurde darüber hinaus das Produkt der formalen [2+2]-Cycloaddition von perchloriertem Pyraculen ($C_{14}Cl_8$) mit C_{60} gefunden. Die Verbindung $C_{60}C_{14}Cl_8$ wurde mittels HPLC isoliert, kristallisiert und mit Einkristallstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 10.1). Wichtige Strukturdaten sind in Tabelle 10.1 aufgeführt. Außerdem wurde perchloriertes Pyraculen ($C_{14}Cl_8$) ebenfalls in den Rußextrakten gefunden, isoliert und durch Einkristallstrukturanalyse zweifelsfrei identifiziert (Abb. 10.2). Wichtige Strukturdaten sind in Tabelle 10.2 aufgeführt.

Im Gegensatz zu seinem wasserstoffhaltigen Analog, $C_{14}H_8$, welches in der Literatur als eher weniger stabiles Molekül beschrieben wird, übersteht Perchlorpyraculen auch die Sublimation aus unaufbereiteten Rußen bei 400 °C. Experimente und theoretischen Ergebnisse deuten an, dass $C_{60}C_{14}Cl_8$ nicht während der Lagerung der Ruße durch eine direkte Reaktion, zwischen C_{60} und Perchlorpyraculen gebildet wird. Es ist wahrscheinlicher, dass sich $C_{60}C_{14}Cl_8$ während der Radiofrequenzofensynthese durch Reaktion von C_{60} mit reaktiven, teilweise chlorierten C_{14} -Clustern mit Pyraculenkonnektivität bildet und anschließend durch weitere Chloraddition stabilisiert wird. In Bezug auf die Fulleren synthese stellt $C_{60}C_{14}Cl_8$ eine neue Untergruppe von Verbindungen dar, welche durch Kohlenstoffverdampfung zuvor noch nicht erhalten wurden. Zieht man einerseits die sehr große Vielfalt möglicher Fulleren spe zies, sowohl bezüglich der Käfiggröße als auch der Käfigkonnektivität, und andererseits die große Anzahl verschiedener perchlorierter Kohlenwasserstoffe in Betracht, so scheinen viele Analoga zu $C_{60}C_{14}Cl_8$, entweder als Addukte von $C_{14}Cl_8$ zu anderen Fullerenen oder als Addukte anderer perchlorierter PAHs zu C_{60} oder zu anderen Fullerenen, möglich.

Zur kontrollierten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Verschiedene Aspekte eines Ansatzes zur kontrollierten Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren wurden bearbeitet. Der Ansatz kann in vier Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt wird ein Vorläufermolekül für eine Nanoröhren-Endkappe mit der gewünschten Kohlenstoffkonnectivität synthetisiert. Dieses wird anschließend auf eine geeignete Oberfläche aufgebracht und im dritten Schritt durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung zur Endkappe umgesetzt. Im letzten Schritt muss diese Endkappe dann zur vollen Nanoröhre wachsen.

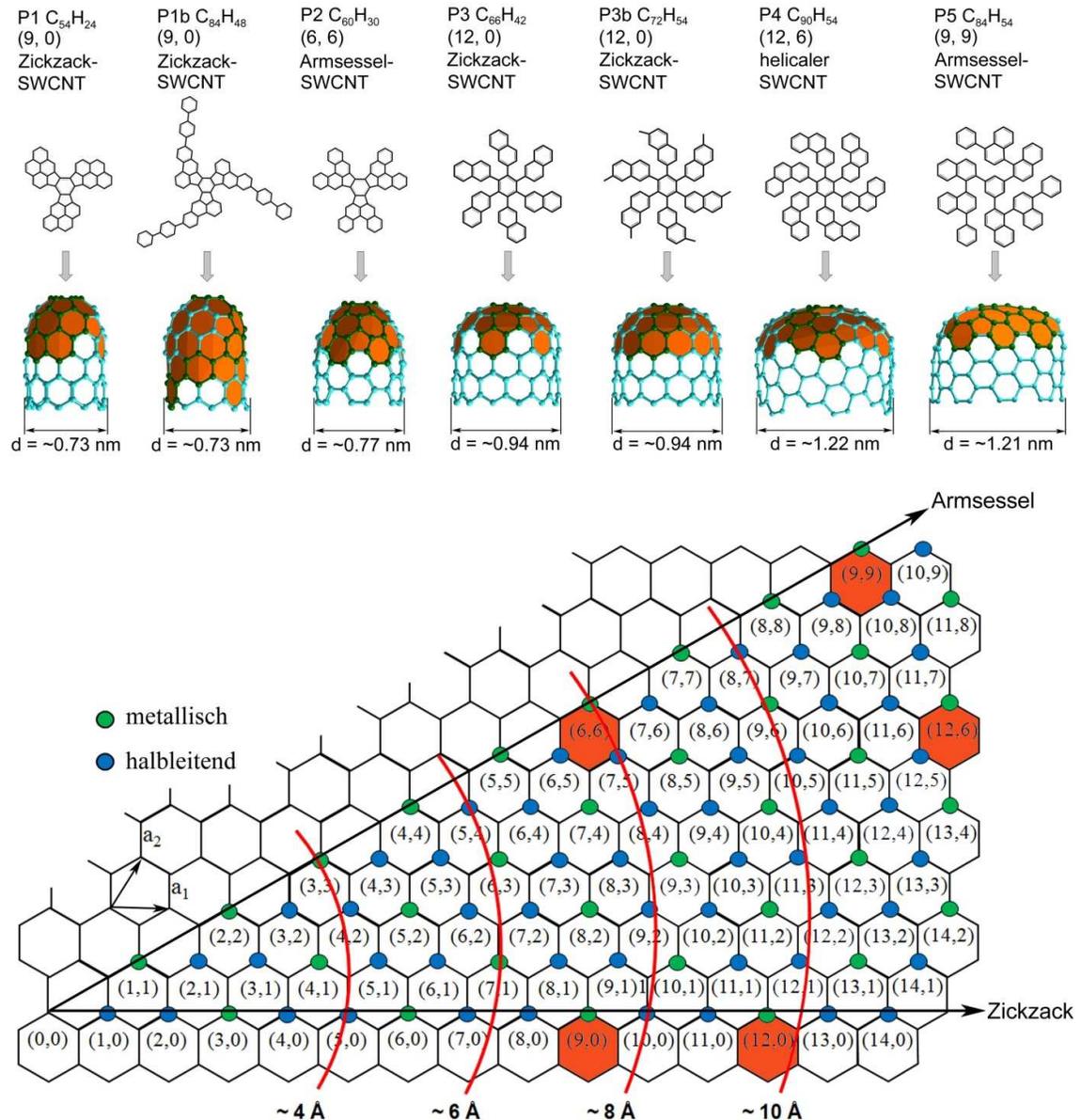


Abb. 10.3. Synthetisierte Vorläufermoleküle für Nanoröhren-Endkappen (oben). Die entsprechenden Nanoröhrentypen sind in der Chiralitätskarte für einwandige Kohlenstoffnanoröhren orange markiert (unten, Referenz 41).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Vorläufermoleküle für Endkappen für fünf verschiedene Nanoröhrentypen synthetisiert (Abb. 10.3). **P1** und **P3** sind Präkursoren für (9, 0)- und (12, 0)-Zickzack-Nanoröhren, **P2** und **P5** für (6, 6)- und (9, 9)-Armsessel-Nanoröhren und **P4** für eine helicale (12, 6)-Nanoröhre. Wegen ihrer C_3 - bzw. C_6 -Symmetrie haben diese Nanoröhren alle metallischen Charakter. Mit **P1b** wurde ein Vorläufermolekül für eine (9, 0)-Nanoröhre synthetisiert, welches durch Cyclisierung zu einer Endkappe mit mehr als zwei Röhrensegmenten umgesetzt werden kann und damit eine Mini-Nanoröhre darstellt. Durch sechs Fluorfunktionalisierungen an strategischen Stellen bietet **P5a** außerdem die Möglichkeit, durch HF-Eliminierung zur CNT-Endkappe umgesetzt zu werden.

Die Vorläufermoleküle **P1** und **P2** wurden auf eine Rh(111)-Oberfläche aufgebracht und bei 457 °C, respektive 477 °C zu den entsprechenden Endkappen umgesetzt. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise erhöht bis die Zersetzung der Moleküle bei 547 °C im Fall von **P1** und 577 °C im Fall von **P2** beobachtet wurde. Im Vergleich zu anderen untersuchten Molekülen, weisen die (9, 0)- und (6, 6)-Endkappen auf der Rh(111)-Oberfläche die kleinsten Zersetzungstemperaturen auf.

Der Präkursor **P2** wurde für ein, dem beschriebenen Ansatz entsprechenden, Syntheszenario verwendet. **P2** wurde in einem CVD-Setup auf ein Siliciumsubstrat mit einem 1 bzw. 5 nm dünnen Platinfilm aufgedampft und getempert. Anschließend wurde Ethanol als Kohlenstoffquelle eingeleitet. Die Substrate wurden dann mittels REM, TEM und Raman-Spektroskopie untersucht. In Experimenten ohne Präkursormolekül konnten einwandige Nanoröhren erst oberhalb von 850 °C synthetisiert werden. Wurde das Vorläufermolekül **P2** benutzt, bildeten sich bei einer Temperatur von 800 °C stattdessen mehrwandige Nanoröhren.

11. Abstract

Fullerenes and carbon nanotubes are two extended families of nanoscale carbon modifications which have attracted much interest during the last two decades. Although much progress has been made in the fields of synthesis, characterization and application, in the case of fullerenes a huge number of isomers is yet to be synthesized and isolated. Moreover, in both cases the production of isomerically pure samples is still not achieved and is one of the biggest problems of fullerene and nanotube research and application. In order to meet this challenge one of the prospective solutions is to direct already the preparation towards the desired species.

In the explorative first part of this work the synthesis of carbon nanotubes and exohedrally chlorinated fullerenes by the radio frequency furnace method was investigated. In the second part an attractive approach for the controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes is presented.

Development of the radio frequency furnace method

The experimental setup of the radio frequency furnace was modified by replacing the inner boron nitride heat shield by a graphite shield. Control syntheses of endohedral scandium fullerenes verify that no further nitrogen contamination due to decomposition of the formerly used PBN (pyrolytical boron nitride) shields takes place. If inner PBN heat shields are used scandiumnitride fullerenes of the composition $Sc_nN@C_{2n}$ are observed in addition to $Sc_n@C_{2n}$ species. Only the latter are formed if the inner shield's material is changed to graphite. Moreover, in case of carbon nanotube or fullerene synthesis a part of the vaporized catalyst or heteroelement is deposited at the inner side of the inner heat shield. Thus, in order to avoid contamination with these elements, a new inner shield has to be used if catalysts or heteroelements are changed in following experiments. Since graphite shields are available for about 20 € in contrast to about 800 € for PBN heat shields, a new inner graphite heat shield can be used for each experiment.

A UV-Vis-NIR spectrometer was installed to monitor the heteroelement in the gas phase. By introducing a plasma during the fullerene synthesis the heteroelement can be detected by emission spectroscopy.

A HPLC pump was coupled to the RF furnace as injection system for liquid co-reagents. These can be added dropwise to the flowing inert gas and transported to the hot reaction zone with flow rates down to 0.05 ml/min.

Furthermore, a sampling system was developed allowing the acquisition of macroscopic samples during fullerene or carbon nanotube synthesis and a vertically height adjustable quartz sample holder for 5x5x0,5 mm substrates with the corresponding locking system was

designed. The system allows taking samples or growing carbon nanotubes at the desired vertical position in the furnace and thus at the desired temperature region during synthesis.

Synthesis of carbon nanotubes in the radio frequency furnace

Single-walled as well as multi-walled carbon nanotubes were synthesized using the radio frequency furnace method. The former were obtained by co-evaporation of nickel or cobalt and carbon. The nanotubes form in the gas phase and are deposited in a state of entangled bundles as evidenced by SEM/TEM analysis. Typical byproducts like amorphous carbon, carbon onions, carbon encapsulated catalyst nanoparticles and fullerenes are also formed. The synthesized SWCNTs have diameters between 0.84 and 1.26 nm and analysis of the Raman RBM-band and G-band confirms that metallic as well as semiconducting tubes are present in the samples. The good crystallinity of the tubes and the low amount of byproducts are indicated by the small Raman D/G⁺-intensity ratio. No significant differences of the synthesis product with respect to the amount of byproducts or to the formed CNT diameters were found when using different catalyst metals or mixtures of them. Furthermore, SWCNT-films can directly be deposited on substrates in the RF-furnace. These films show a high homogeneity with respect to the film morphology and the SWCNT diameter distribution. While the quality of the synthesis product from the RF-furnace cooler walls is comparable to that obtained by the arc-discharge or laser ablation method, the RF-furnace produced films exhibit a more uniform morphology than arc-discharge produced films. Since no information about the homogeneity of the CNT diameter distribution is available for the latter, no comparison can be in this regard.

Multi-walled carbon nanotubes were grown from substrates with predeposited catalyst particles. The tubes grow at least partially after the tip-growth mechanism. They have a good crystallinity and diameters between 20 and 200 nm.

Synthesis of exohedrally chlorinated fullerenes in the radio frequency furnace

Halogenated fullerenes were synthesized *in situ* by graphite vaporization in a chlorine atmosphere using the radio frequency furnace method. The chlorine containing liquid reagent, CCl₄ or C₂Cl₄ in this case, is injected in the inert gas stream before the hot reaction zone with a flow rate of typically 0.3 ml/min. In contrast to a soluble fraction of the produced soot of 10 to 20 wt% for normal fullerene synthesis, *in-situ* chlorinated fullerene soots exhibit a soluble fraction of 50 to 70 wt%. Besides the high yields obtained the method shows a very good process stability and reproducibility. Thus, a variety of new exotic fullerene cages are accessible allowing for their further investigation. Apart from chlorinated fullerenes a big number of different perchlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons is formed in the process. The addition of chlorine to non-IPR C_{2n} carbon cages and the resulting change of sp² to sp³ hybridization leads to strain relaxation in the cages and thus makes such non-IPR cages accessible. The good yields might further allow obtaining non-IPR fullerenes

without chlorine functionalizations in the future. The most prominent new cage topologies encountered in this work, besides reported chlorinated cage sizes like C_{50} , C_{54} , C_{56} , C_{64} , C_{66} , are C_{62} , C_{68} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{78} and C_{80} . Up to now the isolation and structural characterization of three new non-IPR cages, $^{916}C_{56}Cl_{12}$, $^{6094}C_{68}Cl_8$ and $^{11188}C_{72}Cl_4$, has been achieved. C_{70} , C_{74} and C_{78} fullerenes species have been isolated but are not further characterized yet.

Moreover, the formal [2+2] cycloaddition product of perchlorinated pyracylene ($C_{14}Cl_8$) with C_{60} has been discovered in the same *in-situ* chlorinated fullerene soots. The compound was isolated by HPLC and characterized by means of single crystal X-ray analysis. It was found that the parent perchlorinated pyracylene forms during the same process in significant amounts, as well. This observation can be regarded as experimental evidence for a step in the pentagon road mechanism for fullerene formation which was so far missing. Perchloropyracylene was isolated for the first time and unambiguously characterized by single-crystal X-ray diffraction. In contrast to literature data on the hydrocarbon pyracylene, the perchlorinated analogue is surprisingly stable, withstanding even sublimation from as-produced soot without degradation at 400 °C.

Experimental and theoretical results indicate that $C_{60}C_{14}Cl_8$ cannot be formed by a direct reaction, e.g. [2+2] cycloaddition, between C_{60} and perchloropyracylene, which is implying a different mechanism of formation at the high temperature applied during the radio frequency furnace synthesis. More likely, $C_{60}C_{14}Cl_8$ forms by reaction of C_{60} with reactive, partially chlorinated C_{14} clusters exhibiting pyracylene connectivity and subsequent stabilization by chlorine addition. Based on quantum chemical calculations, this reaction pathway was shown to be thermodynamically allowed, even at high temperatures.

With respect to fullerene synthesis, $C_{60}C_{14}Cl_8$ introduces a new subclass of compounds never obtained before by the carbon vaporization technique. It stays to be seen if more members besides $C_{60}C_{14}Cl_8$ can be found in the future.

To the controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes

In the second part of this work an attractive approach for the controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes was investigated. This approach can be subdivided into four steps. First a precursor molecule for a nanotube end-cap with the desired carbon connectivity has to be synthesized. It is subsequently deposited on a suitable catalytically active surface and in the third step converted to the end-cap by surface catalyzed cyclodehydrogenation. The end-cap is grown to the full tube in the last step.

Precursor molecules for the end-caps of five different single-walled carbon nanotube types were synthesized. **P1** and **P3** are precursors for (9, 0) and (12, 0) zig-zag nanotubes, **P2** and **P5** for (6, 6) and (9, 9) armchair nanotubes and **P4** for a chiral (12, 6) nanotube. Those tubes exhibit metallic character due to their C_3 or C_6 symmetry. Moreover, the precursor **P1b** includes enough carbon atoms at the right positions to be converted into a (9, 0) nanotube end-cap with more than two additional tube segments. **P5a** was synthesized with six fluorine

functionalizations in the right positions to allow for direct conversion to the corresponding end-cap by HF-elimination.

The precursors **P1** and **P2** were deposited on a Rh(111) surface and converted to the corresponding end-caps at 457 and 477 °C respectively. Subsequently the temperature was increased stepwise until decomposition of the caps which was observed at 547 °C in the case of **P1** and 577 °C in the case of **P2**. Compared to other investigated molecules **P1** and **P2** on Rh(111) exhibit the lowest decomposition temperatures so far.

Furthermore **P2** was used in a nanotube synthesis scenario as described. The precursor was deposited onto a 1 or 5 nm thick platinum thin film on top of a silicon substrate in a CVD setup and annealed. Then ethanol was introduced as the carbon source. The samples were investigated by SEM, TEM and Raman spectroscopy. In experiments without using the precursor single-walled carbon nanotubes could only be grown at temperatures above 850 °C. When using the precursor multi-walled carbon nanotubes were obtained at a temperature of 800 °C.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1. Modifikationen des Kohlenstoffs.....	5
Abb. 2.2. Ausschnitte aus theoretisch möglichen, alternativen zweidimensionalen Kohlenstoffstrukturen bestehend aus a) sp^2 - und sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen oder b) sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen; c) Cuban [22]; d) Tetra-tert-Butyltetrahedran [23]; e) [7]Phenylen [20].....	6
Abb. 2.3. Verschiedene Typen von Kohlenstoffnanoröhren.....	9
Abb. 2.4. Schema einer Graphenschicht mit eingezeichnetem chiralen Vektor C_h und chiralem Winkel θ . Aufrollen der Graphenlage führt zur Bildung einer einwandigen Kohlenstoffnanoröhre.....	9
Abb. 2.5. Verschiedene Unterklassen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren: a) Armsessel-Röhre (n, n), b) Zickzack-Röhre (n, 0) und c) helicale Röhre (n, m).	10
Abb. 2.6. Chiralitätskarte für einwandige Kohlenstoffnanoröhren. Die rote Linien dienen als Orientierungshilfe und schneiden Nanoröhren mit unterschiedlichen chiralen Indizes aber ungefähr gleichen Durchmessern.	11
Abb. 2.7. Verschiedene Fullerenen-Typen.	19
Abb. 3.1. Prinzip der induktiven Erwärmung.....	24
Abb. 3.2. Strahlungsspektren für verschiedene Temperaturen nach dem Planckschen Strahlungsgesetz. Darstellung aus Referenz 89 entnommen.....	26
Abb. 3.3. Standardaufbau der Reaktionszone des Radiofrequenzofenverfahrens.....	27
Abb. 3.4. Konstruktionszeichnung eines Standard-Quarzkühlers für das RF-Verfahren.....	28
Abb. 3.5. Standardaufbau der Duranglasanlage bestehend aus drei Teilen. I) Übergangsstück von Quarzglaskühler zu Teil II. II) Erste Kühlfalle. III) Zweite Kühlfalle.	31
Abb. 3.6. Verschiedene Varianten für Teil I der Duranglasanlage. a) Standardübergangsstücke bestehend aus wassergekühltem unteren Teil und Winkelrohr (links); T-Stück mit passenden Substrathaltern aus Quarz (rechts). b) Vergrößerung eines Quarzglashalters für 5x5x0,5 mm Substrate. c) Schleusensystem für Substrathalter aus Quarz. d) höhenverstellbarer Substrathalter aus Quarz für das Schleusensystem. e) T-Übergangsstück, welches den Einbau einer Elektrode zur Plasmaerzeugung ermöglicht.	32
Abb. 3.7. System zur Entnahme makroskopischer Probenmengen während der Synthese. a) Übergangsstück zu Teil I der Duranglasanlage. b) Probenentnahmesystem. c) Austauschbare U-Rohre für die Probenentnahme.	33
Abb. 3.8. Setup des Injektionssystems für flüssige Ko-Reagenzien.....	34
Abb. 3.9. Verwendetes CVD-Ofen-Setup.	35

Abb. 4.1. Resonanz-Raman-Spektrum von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (1,96 eV Anregungsenergie) mit den entsprechenden Schwingungsmoden (links).	38
Abb. 4.2. Links: Beispiel einer 1D-DOS einer einwandigen metallischen Kohlenstoffnanoröhre mit eingezeichnetem ersten Van-Hove-Übergang E_{11} und zweiten Van-Hove-Übergang E_{22} . Rechts: Auftragung der Van-Hove-Übergangsenergien verschiedener Nanoröhrenspezies gegen ihre RBM- Frequenz im Kataura-Plot. Beide Grafiken basieren auf frei zugänglichen Daten aus Referenz 98.....	40
Abb. 5.1. Äußerer Hitzeschild aus pyrolitischem Bornitrid (PBN) und innerer Hitzeschild aus Graphit. Rechts: Bemaßung des Graphitschildes.....	44
Abb. 5.2. LDI-Massenspektren von Fullerenrußen aus Synthesen unter Verwendung von inneren Hitzeschilden aus PBN oder Graphit. Die Spektren wurden im positiven Modus aufgenommen.	44
Abb. 5.3. Illustration des experimentellen Aufbaus unter Benutzung des UV-NIR-Spektrometers.....	45
Abb. 5.4. UV-NIR-Spektren einer Fulleren synthese im RF-Ofen unter Benutzung von Scandium als Heteroelement. a) vollständiger Spektralbereich, die gezeigten Spektren sind in vierminütigen Zeitabständen aufgenommen. b) Zoom in den Spektralbereich zwischen 550 und 750 nm. Aus Übersichtsgründen sind die Spektren gegeneinander in y -Richtung verschoben. Vier Scandium spezifische Emissionslinien sind im Bereich um 625 erkennbar. Die restlichen drei Emissionslinien stammen von Helium.	46
Abb. 5.5. HPLC-Profile von drei Toluolextrakten aus Fulleren synthesen unter Benutzung von Scandium als Heteroelement (Buckyprep Säule, Toluol als Eluent, 1 ml/min).	47
Abb. 5.6. Temperaturprofil während der Fulleren/Nanoröhren-Synthese im Radiofrequenzofen.	48
Abb. 6.1. Schematischer Aufbau des Reaktionsraumes im vertikalen Induktionsofen für die Synthese einwandiger Nanoröhren.	50
Abb. 6.2. a) Siliciumsubstrat mit abgeschiedenem nanoröhrenhaltigen Ruß. b) Nanoröhrenhaltiger Ruß nach Ablösen vom Siliciumsubstrat. c) Nanoröhrenhaltiger Ruß von der Innenwand des Quarzkühlers.	51
Abb. 6.3. REM-Aufnahmen des Siliciumsubstrats mit abgeschiedenem SWCNT-Ruß. Links – Die geringe Vergrößerung zeigt eine relativ einheitlich abgeschiedene Schicht. Rechts – Die starke Vergrößerung zeigt ein Gewirr ineinander verknäulter Bündel aus SWCNTs und Nebenprodukten.	52
Abb. 6.4. a) HR-TEM-Aufnahme einer Kohlenstoffzwiebel (carbon onion); b) HR-TEM-Aufnahme eines durch eine Kohlenstoffkapsel eingeschlossenen Katalysator-Nanopartikels; c) TEM-Aufnahme mehrwandiger Kohlenstoffkapseln und durch Kohlenstoffkapseln eingeschlossener Katalysator-Nanopartikel; d) TEM-Aufnahme mehrerer CNT-Bündel, amorphen Kohlenstoffs und Katalysator-Nanopartikel; e) HR-TEM-Aufnahme eines Bündels	

einwandiger Kohlenstoffnanoröhren; f) TEM-Aufnahme des Querschnitts eines Bündels einwandiger Kohlenstoffnanoröhren.....	53
Abb. 6.5. Raman-Spektren des unbehandelten, auf dem Siliciumsubstrat abgeschiedenen Rußes. Links – Vergrößerung der RBM-Bande. Rechts – die drei wichtigsten Raman-Banden: RBM-, D-, G-Bande. Die Raman-Intensität ist links zum höchsten Signal skaliert, rechts zum G^+ -Signal.....	54
Abb. 6.6. Theoretischer Kataura-Plot [97] basierend auf Tight-Binding-Analyse, welcher die optischen Übergangsenergien von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren relativ zu ihrem Durchmesser oder der Frequenz ihrer RBM-Bande wiedergibt. Jeder Punkt bezieht sich auf die optische Übergangsenergie einer Nanoröhre mit spezifischen chiralen Indizes (n, m). Die horizontalen Linien illustrieren die Anregungsenergien der Raman-Messungen. Die vertikalen Linien schließen den Bereich der beobachteten RBM-Banden ein (vergleiche Abb. 6.5). Die mit der entsprechenden Anregungsenergie gemessenen Nanoröhrenpopulationen sind mit Kreisen markiert.....	55
Abb. 6.7. Illustration der unterschiedlichen Stellen des RF-Ofens von denen Proben zum Vergleich entnommen wurden. Raman-Spektren der Nanoröhrenproben dieser drei Stellen (533 nm, 2,33 eV Anregungsenergie).....	56
Abb. 6.8. REM-Aufnahmen des Nanoröhrendeposits auf dem Substrat. Maßstabsbalken entsprechen a) 100 μm , b) 20 μm , c) 6 μm und d) 1 μm	57
Abb. 6.9. Raman-Spektren von verschiedenen Stellen des Nanoröhrendeposits auf dem Substrat (633 nm, 1,96 eV Anregungsenergie).....	57
Abb. 6.10. a) Raman-Spektren (633 nm, 1,96 eV Anregungsenergie) von Nanoröhrenruß des Substrats aus sechs Versuchen mit gleichen Syntheseparametern. b) Raman-Spektren (633 nm, 1,96 eV Anregungsenergie) von Nanoröhrenruß der Innenwand des Quarzkühlers aus Experimenten mit (1) Ni, (2) Ni/Y mit Verhältnis 1:1 und (3) Ni/Co mit Verhältnis 1:1 als Katalysatoren.	58
Abb. 6.11. REM-Aufnahmen von Nanoröhrenruß vom Quarzkühler aus Versuchen mit a) Ni und b, c) Ni/Co als Katalysator. d) REM-Aufnahme von kommerziell erhältlichem Carbolex Nanoröhrenruß als Vergleich. Maßstabsbalken entsprechen a) 400 nm, b) 200 nm, c) 2 μm und d) 400 nm.	59
Abb. 6.12. Schematischer Aufbau der Reaktionszone des RF-Ofens für Nanoröhrenwachstum im „Gasphasenabscheidungs“ – Modus.	60
Abb. 6.13. REM-Aufnahmen von mehrwandigen Nanoröhren, gewachsen auf Ni/Pt. a) Maßstabsleiste entspricht 20 μm . b) Maßstabsleiste entspricht 400 nm.....	61
Abb. 6.14. TEM-Aufnahmen von mehrwandigen Nanoröhren aus Syntheseversuchen im RF-Ofen. a) zwei MWCNTs unterschiedlicher Größe mit Katalysatorpartikel in der Spitze. b) Bambusartige mehrwandige Nanoröhre. c) HR-TEM-Aufnahme der Wand einer mehrwandigen Nanoröhre. Die einzelnen Graphitlagen sind erkennbar.....	62

- Abb. 7.1.** Äußerer PBN-Hitzeschild vor der Synthese (rechts) und nach der Synthese (links) mit Graphitablagerung.66
- Abb. 7.2.** LDI-Massenspektren von Toluolextrakten von in-situ chloriertem Fullerenruß (oben) und leerem Fullerenruß (unten) (positiver MS-Modus). Die Balken dienen als Orientierungshilfe: grüne Balken markieren Fullerene welche bei Standard-Synthesebedingungen entstehen; blaue Balken markieren Fullerene welche bei Standardbedingungen nicht entstehen.....67
- Abb. 7.3.** LDI-Massenspektren einiger Fullerene und Fragmente ihrer chlorierten Derivate. a) $C_{50}Cl_x$; b) $C_{66}Cl_x$ und $C_{68}Cl_x$; c) $C_{72}Cl_x$; d) $C_{74}Cl_x$; e) $C_{80}Cl_x$68
- Abb. 7.4.** HPLC Diagramm von LF-Extrakt (4) und ICF-Extrakt (3) (Buckyprep-Säule, Toluol als Eluent, 1 ml/min, 25 °C). Um eine bessere Auflösung zu erzielen wurden die Fraktionen zwischen C_{60} und C_{70} (1) und C_{70} bis C_{80} (2) mit einer 4:1 Toluol/Hexan Mischung als Flussmittel analysiert. Die am meisten enthaltenen Fullerenespezies sind über den entsprechenden Retentionsmaxima angegeben (auf Basis der MS-Analyse).....69
- Abb. 7.5.** a) HPLC-Profile von Toluolextrakten von *in-situ* chlorierten Fullerenrußen aus dem Quarkühler (1) und aus dem stickstoffgekühlten U-Rohr zur Probenentnahme (2). b) HPLC-Profile von Toluolextrakten von *in-situ* chlorierten Fullerenrußen aus dem Quarkühler (1) und aus dem ungekühlten U-Rohr zur Probenentnahme (2). HPLC-Bedingungen: Toluol als Fließmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.....71
- Abb. 7.6.** LDI-Massenspektren (negativer Modus) von chlorierten Fullerenextrakten von Proben, welche über unterschiedliche Zeitintervalle während der Synthese genommen wurden: a) 0-5 min, b) 5-10 min c) 10-20 min und d) 20-30 min.72
- Abb. 7.7.** a) HPLC-Profile von Toluolextrakten von Proben, welche über die angegebenen Zeitintervalle während der Synthese genommen wurden. Intensitäten sind zur Intensität von C_{60} normalisiert. b) HPLC-Profile von Toluolextrakten von Rußen dreier verschiedener Experimente mit gleichen Versuchsbedingungen. Die Profile in a) und b) sind zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt. HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.....73
- Abb. 7.8.** LDI-Massenspektren (negativer Modus) von chlorierten Fullerenextrakten für CCl_4 -Flussraten von a) 0,2 ml/min, b) 0,3 ml/min und c) 0,4 ml/min.....74
- Abb. 7.9.** HPLC-Profil von chlorierten Fullerenextrakten für verschiedene CCl_4 -Flussraten. Die Profile sind zur Intensität von C_{60} skaliert. HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyprep-Säule.....75
- Abb. 7.10.** LDI-Massenspektren (negativer Modus) von chlorierten Fullerenextrakten aus Versuchen mit C_2Cl_4 -Zersetzung für verschiedene Helium-Flussraten bei ansonsten gleichen Syntheseparametern: a) 343 ml/min, b) 1059 ml/min, c) 1673 ml/min, d) 2256 ml/min und e) 2899 ml/min.....76
- Abb. 7.11.** Vergleich von HPLC-Profilen von Toluolextrakten aus Versuchen mit CCl_4 -Zersetzung während Kohlenstoffverdampfung bei ~2400 °C (1) und Flash-Pyrolyse von CCl_4

bei 2100 °C (2). Die Profile sind zur Intensität von C_{60} skaliert und zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt. Die vertikalen gepunkteten Linien dienen ebenfalls der besseren Orientierung. HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyrep-Säule..77

Abb. 7.12. HPLC-Profil von Toluolextrakten aus Rußen von CCl_4 -Pyrolyse bei 2100 °C (5C18-AR-II 4,6x250 mm, Gradient über 70 min: MeOH/Toluol 100/0 zu MeOH/Toluol 93/7, 1 ml·min⁻¹, 25 °C, 290 nm).79

Abb. 7.13. a) Vergleich von LDI-Massenspektren von Toluolextrakten aus Versuchen mit C_2Cl_4 -Zersetzung (oben) und CCl_4 -Zersetzung (unten). b) Vergleich von HPLC-Profilen von Toluolextrakten aus Versuchen mit C_2Cl_4 -Zersetzung (2) und CCl_4 -Zersetzung (1). HPLC-Bedingungen: Toluol als Flussmittel, 1ml/min, 25 °C, Buckyrep-Säule.....80

Abb. 7.14. MS-Spektren von Fullerenruß, welcher durch Ko-Verdampfung von Graphit und BaO mit und ohne Zugabe von CCl_4 hergestellt wurde. a) Zusammensetzung des Fullerenrußes welcher zwischen 0-5 min entsteht (keine gleichzeitige CCl_4 -Zersetzung). b und c) Fullerenruß welcher zwischen 5-15 min und 15-25 min entsteht (mit gleichzeitiger CCl_4 -Zersetzung).....81

Abb. 7.15. Darstellung zweier Grenzfälle des π -Systems des Piryacylen-Moleküls mit antiaromatischem 12- π -Elektronensystem (links) und aromatischem 10- π -Elektronensystem (rechts) und einem bzw. zwei lokalisierten Doppelbindungen.83

Abb. 7.16. HPLC-Profil der Trennung von $C_{60}C_{14}Cl_8$. a) Erster Trennungsschritt (Buckyrep 4,6x250 mm, Toluol/Hexan 4:1 als Eluent, 1 ml·min⁻¹, 25 °C), b) zweiter Trennungsschritt (Buckyrep 4,6x250 mm, Dichlormethan als Eluent, 1 ml·min⁻¹, 25 °C) und c) dritter Trennungsschritt (Buckyrep 4,6x250 mm, Toluol/Hexan 4:1 als Eluent, 1 ml·min⁻¹, 25 °C). .85

Abb. 7.17. a) HPLC-Profil des gereinigten $C_{60}C_{14}Cl_8$ (Buckyrep Säule 4,6x250 mm, Toluol/Hexan 4:1 als Eluent). b) LDI-MS-Spektrum (negativer Modus) und c) UV-Vis-Spektrum von gereinigtem $C_{60}C_{14}Cl_8$ in Toluol/Hexan 4:1.....85

Abb. 7.18. a) ORTEP-Darstellung des $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Moleküls. Die atomaren Auslenkungsparameter sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. b) Ausschnitt des C_{60} -Fullerens, an welchen der Perchlorpiracylen-Teil gebunden ist. sp^3 -Kohlenstoffatome sind in schwarzer Farbe dargestellt.....86

Abb. 7.19. Darstellungen der Kristallstruktur von $C_{60}C_{14}Cl_8 \cdot CS_2$: a) perspektivische Ansicht (CS_2 -Moleküle sind in Gelb gezeichnet), b) (100)-, c) (010)- und d) (100)-Ebene. In den Abbildungen b), c) und d) sind die CS_2 -Moleküle entfernt, um eine bessere Übersicht zu gewährleisten. Zu beachten sind die unterschiedlichen Orientierungen der benachbarten $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Ketten (180°-Rotation um die Kettenachse).....87

Abb. 7.20. Spezielle Merkmale der Kristallstruktur von $C_{60}C_{14}Cl_8 \cdot CS_2$. a) Ketten von $C_{60}C_{14}Cl_8$, b) kurze C··C Abstände zwischen dem konkaven Piryacylen-Teil und dem konvexen C_{60} -Fragment der $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Moleküle welche derselben Kette angehören, c) Krümmung des Piryacylen-Teils.....88

- Abb. 7.21.** a) Anordnung der $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Ketten in Schichten in welchen die Orientierung der Ketten alterniert (blau grün blau). Die einzelnen Lagen sind so gestapelt, dass Ketten derselben Orientierung übereinander liegen. b) Der Schnitt durch die (001)-Ebene illustriert kurze C...C Kontakte von 3.32 – 3.36 Å und kurze C...Cl Kontakte von 3.32 Å zwischen den Schichten. (C Atome: kleine Kugeln; Cl Atome: große Kugeln).88
- Abb. 7.22.** MS-Spektren von Toluolextrakten von Rußen, welche durch a) Verdampfung von Kohlenstoff in chlorhaltiger Atmosphäre bei einer Synthesetemperatur von mehr als 2400 °C oder b) Pyrolyse von CCl_4 ohne zusätzliche Kohlenstoffverdampfung bei einer Synthesetemperatur von ~2100 °C erhalten wurden.89
- Abb. 7.23.** Oben - HPLC-Profil von Toluolextrakten aus Rußen von CCl_4 -Pyrolyse bei 2100 °C (5C18-AR-II-Säule 4,6x250 mm, Gradient über 70 min: MeOH/Toluol 100/0 → MeOH/Toluol 93/7 ,1 ml·min⁻¹, 25 °C, 290 nm). Unten - UV-Vis-Spektren der HPLC-Fraktionen mit Zusammensetzung $C_{14}Cl_8$ (MeOH/Toluol).90
- Abb. 7.24.** Links - Sublimat des Pyrolyseprodukts von CCl_4 , gelber Teil: Sublimation bei $P = 10^{-3}$ mbar, $T = 300$ °C, erster orangener Teil: Sublimation bei $P = 10^{-3}$ mbar, $T = 400$ °C, zweiter orangener Teil: Sublimation bei $P = 10^{-3}$ mbar, $T = 500$ °C. Rechts - Toluolextrakte von gelbem und erstem orangenem Teil.91
- Abb. 7.25.** Oben - HPLC-Profil von Toluolextrakt des orange-farbenen Sublimats ($P = 10^{-3}$ mbar, $T = 400$ °C) von Ruß aus Pyrolyse von CCl_4 (5C18-AR-II-Säule 4,6x250 mm, Gradient über 30 min: MeOH/Toluol 97/3 zu MeOH/Toluol 88/12 ,1 ml·min⁻¹, 25 °C, 290 nm). Die Signalform ist typisch für eine Überladung der Säule. Unten - HPLC-Profil von Toluolextrakt aus CCl_4 -Pyrolyse-Versuchen (Buckyprep 4,6x250 mm, Toluol als Eluent, 1 ml·min⁻¹, 25 °C, 290 nm).92
- Abb. 7.26.** a) HPLC-Profil des stark mit $C_{12}Cl_8$ und $C_{14}Cl_8$ angereicherten Sublimationsprodukts ($p = 10^{-3}$ mbar, $T = 400$ °C) von Ruß aus CCl_4 -Pyrolyse bei 2100 °C (Buckyprep-Guard-Säule 4,6x10 mm, Toluol als Eluent, 1.5 ml·min⁻¹, 25 °C, 425 nm). b) Massen- und UV-Vis-Spektren (in Hexan) von gereinigtem Perchlorpyracen ($C_{14}Cl_8$). c) Massen- und UV-Vis-Spektren (in Hexan) von gereinigtem Perchloracenaphthylen ($C_{12}Cl_8$). ..93
- Abb. 7.27.** a) ORTEP-Darstellung des entsprechenden Pyracen-Fragments von $C_{60}C_{14}Cl_8$ auf 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C - C Bindungslängen. b) ORTEP-Darstellung von perchloriertem Pyracen ($C_{14}Cl_8$) mit atomaren Auslenkungsparametern auf 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C – C Bindungslängen. c, d) Einheitszelle von $C_{14}Cl_8$ in der (100) und (010) Ebene respektive.94
- Abb. 7.28.** Schematische Darstellung eines möglichen Bildungsprozesses von $C_{60}C_{14}Cl_8$96
- Abb. 8.1.** Übersicht über verschiedene Strategien zur kontrollierten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.99
- Abb. 8.2.** Links - Allgemeines Syntheseprinzip für die Präkursoren **P1** und **P2**. Rechts - Die Präkursoren **P1**, **P1b** und **P2**, sowie die entsprechenden Nanoröhren. Die Endkappen, welche

- aus den entsprechenden Präkursoren nach Cyclodehydrierung entstehenden sind in Orange hervorgehoben, die zur Trimerisierung genutzten Monomereinheiten in Grün.102
- Abb. 8.3.** Oben - Allgemeines Syntheseprinzip für die Präkursoren **P3** und **P4** unter Verwendung verschiedener Bromarene. Unten - Die aus den entsprechenden Präkursoren nach Cyclodehydrierung entstehenden Nanoröhren-Endkappen sind in Orange hervorgehoben, die benutzten Bromarenfragmente in Grün.103
- Abb. 8.4.** Syntheseroute für den C₅₄H₂₄-Präkursor **P1**. a) BrCH₂COBr, AlBr₃, CH₂Cl₂, 50%; b) Li₂CO₃, hv, CCl₄, 18%; c) Propansäure, TsOH, *o*-DCB, 61%.104
- Abb. 8.5.** a) LDI-MS-Analyse vom Sublimationsprodukt von **P1**, positiver Messmodus. b) UV-Vis-Spektrum von **P1** in 1, 2, 4-Trichlorbenzol. c) Zoom in die Fingerabdruckregion des IR-Spektrums von **P1**. d) IR-Spektrum von **P1** in KBr.105
- Abb. 8.6.** Syntheseroute zu **P1b**. a) Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, Toluol/MeOH, 78%; b) NBS, DBPO, CCl₄, 93%; c) AcOH, H₂SO₄, 80°C, 80%; d) *n*-BuLi/THF, - 78°C; e) 91% f) Pd(OAc)₂, DMA, Cs₂CO₃, Me₃BzNBr, 150 °C, 37%.106
- Abb. 8.7.** LDI-Massenspektrum des Präkursors **P1b**.106
- Abb. 8.8.** Syntheseroute für den C₆₀H₃₀-Präkursor **P2**. a) Ph₃PCH₂PhBr, KOtBu, EtOH, 82%; b) I₂, hv, Propylen Oxid, 75%; c) NBS, DBPO, CCl₄, 82%; d) NaCN, EtOH, H₂O, 65%; e) H₂SO₄, H₂O, HOAc, 63%; f) SOCl₂; g) AlCl₃, CH₂Cl₂, 21%; h) Propansäure, TsOH, *o*-DCB, 40%.107
- Abb. 8.9.** Durch Einkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur des C₆₀H₃₀-Präkursors **P2**.108
- Abb. 8.10.** a) LDI-MS-Analyse vom Sublimationsprodukt von **P2** (theoretische und experimentelle Isotopenverteilung stimmt sehr gut überein), positiver Messmodus. b) UV-Vis-Spektrum von **P2** in 1, 2, 4-Trichlorbenzol. c) Zoom in die Fingerabdruckregion des IR-Spektrums von **P2**. d) IR-Spektrum von **P2** in KBr.109
- Abb. 8.11.** Oben: Syntheseroute für **P3a-c**. a) CaC₂, Cs₂CO₃, Pd(OAc)₂, Ligand [242], THF, 12-82% ; b) Co₂(CO)₈, Dioxan, 58-69%. Unten: Benötigte Konformation zur Oberflächenkatalysierten Cyclodehydrierung von **P3** zur CNT-Endkappe (links) und drei Konformationen mit einer, zwei oder drei falsch orientierten Naphthyl-Resten.110
- Abb. 8.12.** Syntheseroute für unterschiedliche, Naphthalin-basierte Monomere zur Synthese von **P3 b** und **c**. a) PPh₃, HBr, CH₂Cl₂/EtOH; b) HC(OEt)₃, Et₃N, 83%; c) BuLi, THF; d) HBr, AcOH, 21%; e) NCS, BaC₂, Xylol, 43%.111
- Abb. 8.13.** LDI-Massenspektren von a) **P3a**, b) **P3b** und c) **P3c**.112
- Abb. 8.14.** Oben: Syntheseroute für unterschiedliche Chrysen basierte Monomere. a) NBS, DBPO, CCl₄; b) PPh₃, Toluol; c) C₁₀H₇COH, KOtBu, EtOH; d) I₂, hv, Propylen Oxid. Unten: Synthetische Route für **P3d,e**. a) CaC₂, Cs₂CO₃, Pd(OAc)₂, Ligand [242], THF; b) Co₂(CO)₈, Dioxan.113
- Abb. 8.15.** LDI-Massenspektrum des Reaktionsprodukts aus der Cyclotrimerisierung von 1,2-Di(chrysen-2-yl)ethin (**19**) mit Dicobaltoctacarbonyl.114

- Abb. 8.16.** Syntheseroute für den $C_{90}H_{54}$ -Präkursor **P4**. a) PPh_3 , Toluol, 88%; b) C_6H_5COH , $KOtBu$, $EtOH$, 79%; c) I_2 , hv , Propylen Oxid, 31%; d) CaC_2 , Cs_2CO_3 , $Pd(OAc)_2$, Ligand [242], THF , 67%; e) $Co_2(CO)_8$, Dioxan, 47%.114
- Abb. 8.17.** LDI-Massenspektrum des Reaktionsprodukts aus der Cyclotrimerisierung von 1,2-Di(phenanthren-3-yl)ethin (**23**) mit Dicobaltoctacarbonyl, **P4**.115
- Abb. 8.18.** Erste Variante der Syntheseroute zu **P5a**. a) $n-BuLi$, $B(OMe)_3$, THF ; b) Br_2 , Acetonitril ; c) NBS , Acetonitril; d) $Pd(PPh_3)_4$, Cs_2CO_3 , Toluol/ $MeOH$; e) I_2 , Pyridin, $TBHP$, Acetonitril.116
- Abb. 8.19.** Erste Variante der Syntheseroute zu **P5a**. a) $n-BuLi$, $B(OMe)_3$, THF ; b) Br_2 , Acetonitril ; c) NBS , Acetonitril; d) $Pd(PPh_3)_4$, Cs_2CO_3 , Toluol/ $MeOH$; e) $KMnO_4$, H_2O / $Aceton$; f) Bis(pinacolato)diboron, $PdCl_2(dppf) \cdot CH_2Cl_2$, $KOAc$, Dioxan.....117
- Abb. 8.20.** Säurekatalysierte Trimerisierung von **31**. a) HPLC-Profil der Reaktionsmischung (5PYE 4,6x250 mm, Toluol/ $MeOH$ im Verhältnis 3:7 als Eluent, $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 nm); b) MS von F1; c) MS von F2; d) MS von F3.119
- Abb. 8.21.** Zweite Syntheseroute zu **P5a**. a) NBS , $DBPO$, CCl_4 , 87%; b) $AgNO_3$, H_2O / $Aceton$, 80%; c) $MeMgBr$, THF , 94%; d) CrO_3 , H_2SO_4 , H_2O / $Aceton$, 93%; e) $TiCl_4$, $o-DCB$, 18%; f) $Pd(PPh_3)_4$, Cs_2CO_3 , Toluol/ $MeOH$, 110°C , 39%.120
- Abb. 8.22.** Suzuki-Kupplung von **34** an 1,3,5-Tris(1-bromnaphthalin-2-yl)benzol (**35**). a) HPLC-Profil der Reaktionsmischung (5PYE 4,6x250 mm, Toluol/ $MeOH$ im Verhältnis 7:3 als Eluent, $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 nm). b) LDI-Massenspektrum von $C_{36}H_{24}$. c) LDI-Massenspektrum von $C_{52}H_{32}F_2$. d) LDI-Massenspektrum von $C_{68}H_{40}F_4$. e) LDI-Massenspektrum von $C_{84}H_{48}F_6$122
- Abb. 8.23.** STM-Aufnahmen der Cyclodehydrierungsversuche mit **P1** ($C_{54}H_{24}$) und **P2** ($C_{60}H_{30}$). a) und b) zeigen **P1** nach Aufdampfen auf $Rh(111)$ und nach der Umsetzung zur (9, 0)-Endkappe. c) und d) zeigen **P3** und **P4** nach Aufdampfen auf $Rh(111)$ und nach der Umsetzung zur (6, 6)-Endkappe. Aufgenommen von Dr. N. Abdurakmanova. Zu Illustrationszwecken wurde je ein Kugelmodell der Moleküle (blau) in die STM-Aufnahmen eingefügt.124
- Abb. 8.24.** a) Schematische Darstellung der verwendeten Substrate. b) LDI-MS-Spektrum des Substrats nach Aufdampfen des Präkursormoleküls **P2** (positiver Modus). c) Versuchsverlauf der CVD-Experimente.127
- Abb. 8.25.** REM-, TEM-Aufnahmen und Raman-Spektren der Ethanol-CVD-Synthesen auf den angegebenen Pt-Dünnschichten: a und b) REM und Raman (633 nm, 1,96 eV): 1 nm Platin-Film, ohne Präkursor, Wachstum bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$; c und d) REM: 1 nm und 5 nm Platin-Nanopartikel-Film, ohne Präkursor, Wachstum bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$; e und f) 1 nm und 5 nm Platin-Film, mit Präkursor **P2**, Wachstum bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$; g) Raman (633nm, 1,96 eV): 1 nm Platin-Film, mit Präkursor **P2**, Wachstum bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. h) TEM: 1 nm Platin-Film, mit Präkursor **P2**, Wachstum bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$128
- Abb. 8.26.** Chiralitätskarte für einwandige CNTs. Chiralitäten der von den in dieser Arbeit synthetisierten Präkursormolekülen abgeleiteten SWCNTs sind dunkelorange markiert,

Chiralitäten der von den „verwandten“ in Abb. 8.27 dargestellten Präkursoren abgeleiteten SWCNTs in Hellorange.	130
Abb. 8.27. Erste Reihe: Vorläufermoleküle P1 und P2 sowie ein (9, 3)-Präkursor. Zweite und dritte Reihe: Vorläufermoleküle P3 und P4 sowie ihre „Zwischenstufen“. Vierte Reihe: Vorläufermoleküle P5 . Gestrichelte Linien illustrieren durch Cyclodehydrierung gebildete C-C Bindungen, welche zur Bildung der Endkappe gebildet werden müssen. Fünfecke sind zur besseren Übersicht rot markiert.	131
Abb. 8.28. Übersicht über den Stabilitätsbereich einiger durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung gebildete Kohlenstoffnanostrukturen und berichtete Temperaturwerte für CNT-Wachstum (Referenzen können Tabelle A1 und A2 entnommen werden). Gelbe Bereiche stehen für durch Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung gebildete Kohlenstoffnanostrukturen. Die tiefere Temperatur stellt die benötigte Umwandlungstemperatur vom planaren zum nicht-planaren Molekül dar. Die höhere Temperatur stellt die Zersetzungstemperatur dar. Grüne Bereiche stehen für CVD-Wachstum von Nanoröhren. Die Temperaturbereiche stellen in diesem Fall den Bereich dar für welchen das CNT-Wachstum untersucht wurde. Wachstum bei höheren oder tieferen Temperaturen kann daher nicht ausgeschlossen werden, ist aber nicht berichtet. [67, 80, 81, 226, 249-255]	133
Abb. 10.1. ORTEP-Darstellung des $C_{60}C_{14}Cl_8$ -Moleküls. Die atomaren Auslenkungsparameter sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.	138
Abb. 10.2. ORTEP-Darstellung von perchloriertem Pyracalen ($C_{14}Cl_8$) mit atomaren Auslenkungsparametern auf 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	139
Abb. 10.3. Synthetisierte Vorläufermoleküle für Nanoröhren-Endkappen (oben). Die entsprechenden Nanoröhrentypen sind in der Chiralitätskarte für einwandige Kohlenstoffnanoröhren orange markiert (unten).....	140

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1. Typische Bindungsenergien und Bindungslängen für die verschiedenen Bindungsgrade des Kohlenstoffs.[16].....	4
Tabelle 2.2. Klassifizierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren.	10
Tabelle 2.3. Mechanische und strukturelle Eigenschaften von verschiedenen Typen von Kohlenstoffnanoröhren sowie einiger bekannter Materialien zum Vergleich.[42, 45, 46]	12
Tabelle 2.4. Elektrische Leitfähigkeit für verschiedenen Typen von Kohlenstoffnanoröhren sowie einiger bekannter Materialien zum Vergleich.[42]	12
Tabelle 2.5. Thermische Leitfähigkeit für verschiedenen Typen von Kohlenstoffnanoröhren sowie einiger bekannter Materialien zum Vergleich.[47]	12
Tabelle 2.6. Anzahl der Isomere verschiedener Fullerene von C ₂₀ bis C ₁₀₀ . Die linke Spalte zählt Enantiomerenpaare einfach, während die rechte Spalte jedes Enantiomer als ein eigenes Isomer zählt.[56].....	15
Tabelle 2.7. Anzahl der IPR-Isomere verschiedener Fullerene von C ₆₀ und C ₇₀ bis C ₁₃₈ . Die linke Spalte zählt Enantiomerenpaare einfach, während die rechte Spalte jedes Enantiomer als ein eigenes Isomer zählt.[56].....	17
Tabelle 3.1. Kennwerte der Hochfrequenzgeneratoren.	25
Tabelle 3.2. Physikalische Eigenschaften des verwendeten Graphits der Kohlenstoffzylinder.	30
Tabelle 6.1. D/G ⁺ -Intensitätsverhältnisse für die drei benutzten Anregungswellenlängen. ..	55
Tabelle 7.1. Durch offline MS-Analyse identifizierte Verbindungen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.	78
Tabelle 8.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von 1,2-Di(naphthalin-2-yl)ethin (12). Reaktionen wurden über 12 h durchgeführt. Die Ausbeuten basieren auf ¹ H-NMR-Spektren der durch Silikagel gefilterten Reaktionsprodukte.	111
Tabelle 8.2. Zusammenfassung der STM-Ergebnisse der Cyclodehydrierungsversuche von P1 und P2 auf Rh(111).	125
Tabelle 10.1. Kristallographische Daten von C ₆₀ C ₁₄ Cl ₈ ·CS ₂	138
Tabelle 10.2. Kristallographische Daten von C ₁₄ Cl ₈	139

Literaturverzeichnis

1. S. Iijima; T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* **1993**, 363, 603.
2. H. W. Kroto; J. R. Heath; S. C. O'Brien; R. F. Curl; R. E. Smalley, C₆₀ Buckminsterfullerene, *Nature* **1985**, 318, 162.
3. L. T. Scott; M. M. Boorum; J. M. Brandon; S. Hagen; J. Mack; J. Blank; H. Wegner; A. d. Meijere, A Rational Chemical Synthesis of C₆₀, *Science* **2002**, 295, 1500.
4. R. Jasti; C. R. Bertozzi, Progress and challenges for the bottom-up synthesis of carbon nanotubes with discrete chirality, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 494, 1.
5. R. E. Smalley; Y. Li; V. C. Moore; B. K. Price; R. Colorado; H. K. Schmidt; R. H. Hauge; A. R. Barron; J. M. Tour, Single Wall Carbon Nanotube Amplification: En Route to a Type-Specific Growth Mechanism, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 15824.
6. R. Jasti; J. Bhattacharjee; J. B. Neaton; C. R. Bertozzi, Synthesis, Characterization, and Theory of [9]-, [12]-, and [18]Cycloparaphenylene: Carbon Nanohoop Structures, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17646.
7. B. L. Merner; L. N. Dawe; G. J. Bodwell, 1,1,8,8-Tetramethyl[8](2,11)teropyrenophane: Half of an Aromatic Belt and a Segment of an (8,8) Single-Walled Carbon Nanotube, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5487.
8. X. Yu; J. Zhang; W. Choi; J.-Y. Choi; J. M. Kim; L. Gan; Z. Liu, Cap Formation Engineering: From Opened C₆₀ to Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* **2010**, 10, 3343.
9. Y. Yao; C. Feng; J. Zhang; Z. Liu, Cloning of Single-Walled Carbon Nanotubes via Open-End Growth Mechanism, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1673.
10. T. J. Hill; R. K. Hughes; L. T. Scott, Steps toward the synthesis of a geodesic C₆₀H₁₂ end cap for a C_{3v} carbon [6,6]nanotube, *Tetrahedron* **2008**, 64, 11360.
11. G. Peters; M. Jansen, A New Fullerene Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 223.
12. M. Jansen; G. Peters; N. Wagner, Formation Of Fullerenes And Endohedral Metallofullerenes - Preparation In A Radiofrequency Furnace, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 689.
13. A. Reich; M. Panthöfer; H. Modrow; U. Wedig; M. Jansen, The Structure of Ba@C₇₄, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14428.
14. B. Möschel; M. Jansen, Darstellung stabiler Phosphor-Heterofullerene im Hochfrequenzofen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 175.
15. J. Bennett; M. Donahue; N. Schneider; M. Voit, *Astronomie Die kosmische Perspektive*, Pearson Studium, München, Deutschland, **2010**, Kapitel 17.2.
16. H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, New Jersey, USA, **1993**.
17. D. Arnett, *Supernovae and Nucleosynthesis*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, USA, **1996**.
18. K. Crowell, *Alchemy of the Heavens*, Anchor, NewYork, USA, **1996**.

19. F. Holleman; E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin – New York, USA, **1985**, Kapitel 16.1.
20. D. Bruns; H. Miura; K. P. C. Vollhardt; A. Stanger, En Route to Archimedene: Total Synthesis of C₃H-Symmetric [7]Phenylene, *Org. Lett.* **2003**, 5, 549.
21. P. E. Eaton; T. W. Cole, Cubane, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3157.
22. R. J. Ternansky; D. W. Balogh; L. A. Paquette, Dodecahedrane, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4503.
23. G. Maier; S. Pfriem; U. Schäfer; R. Matusch, Tetra-tert-butyltetrahedrane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 520.
24. H. P. Boehm; A. Clauss; G. O. Fischer; U. Hofmann, Dünnsche Kohlenstoff-Folien, *Z. Naturforschg.* **1962**, 17 b, 150.
25. K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; M. I. Katsnelson; I. V. Grigorieva; S. V. Dubonos; A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in Graphene, *Nature* **2005**, 438, 197.
26. C. N. R. Rao; A. K. Sood; K. S. Subrahmanyam; A. Govindaraj, Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7752.
27. V. I. Kasatochkin; A. M. Sladkov; Y. P. Kudryavtsev; N. M. Popov; V. V. Korshak, *Dokl. Chem.* **1967**, 177, 1031.
28. H. Kroto, Carbyne and other myths about carbon, *Chemistry World* **2010**.
29. A. E. Goresy; G. Donnay, A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater, *Science* **1968**, 161, 363.
30. A. G. Whittaker, Carbon: A New View of Its High-Temperature Behavior, *Science* **1978**, 200, 763.
31. P. P. K. Smith; P. R. Buseck, Carbyne Forms of Carbon: Do They Exist? *Science* **1982**, 216, 984.
32. W. A. Chalifoux; R. R. Tykwinski, Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 967.
33. L. V. Radushkevich; V. M. Lukyanovich, O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte, *Zurn Fisic Chim* **1952**, 26, 88.
34. H. P. Boehm, Carbon from Carbon Monoxide Disproportionation on Nickel and Iron Catalysts: Morphological Studies and Possible Growth Mechanism, *Carbon*, **1973**, 11, 583.
35. A. Oberlin; M. Endo, Filamentous Growth of Carbon Through Benzene Decomposition, *J. Cryst. Growth*, **1976**, 32, 335.
36. M. Reibold; P. Paufler; A. A. Levin; W. Kochmann; N. Pätzke; D. C. Meyer, Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre, *Nature* **2006**, 444, 286.
37. S. Iijima, Helical microtubules of graphite carbon, *Nature* **1991**, 354, 56.
38. www.amroy.fi (Zugriff am 14.04.2011)
39. www.nanoscience.com (Zugriff am 14.04.2011)
40. www.nordicenergysolutions.org (Zugriff am 14.04.2011)
41. R. Saito; G. Dresselhaus; M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, UK, **1998**.

42. M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press, Boca Raton, USA, **2006**.
43. T. Hayashi; Y. A. Kim; T. Matoba; M. Esaka; K. Nishimura; T. Tsukada; M. Endo; M. S. Dresselhaus, Smallest Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube, *Nano Lett.* **2003**, 3, 887.
44. X. Wang; Q. Li; J. Xie; Z. Jin; J. Wang; Y. Li; K. Jiang; S. Fan, Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3137.
45. M.-F. Yu; O. Lourie; M. J. Dyer; K. Moloni; T. F. Kelly; R. S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science* **2000**, 287, 637.
46. M. M. Shokrieh; R. Rafiee, A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites, *Mech. Comp. Mat.* **2010**, 46, 155.
47. A. A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat. Materials* **2011**, 10, 569.
48. A. Jorio; M.S. Dresselhaus; G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, Berlin – Heidelberg, **2008**.
49. P. A. Thrower, Novel Carbon Materials – What if?, *Carbon* **1999**, 37, 1677.
50. E. Osawa, *Kagaku* **1970**, 25, 854.
51. J. R. Heath; S. C. O'Brien; Q. Zhang; Y. Liu; R. F. Curl; H. W. Kroto; F. K. Tittel; R. E. Smalley, Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779.
52. E. A. Rohlfing; D. M. Cox; A. Kaldor, Production and characterization of supersonic carbon cluster beams, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322.
53. R. Taylor; J. P. Hare; A. K. Abdul-Sada; H. W. Kroto, Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C₆₀ and C₇₀: the Third Form of Carbon, *Chem. Commun.* **1990**, 1423.
54. W. Krätschmer; L. D. Lamb; F. Fostiropoulos; D. R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature* **1990**, 347, 354.
55. J. Brabec; N. S. Sariciftci; J. Hummelen, Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mat.* **2001**, 11, 15.
56. P. W. Fowler; D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, UK, **1995**.
57. Y. Z. Tan; S. Y. Xie; R. B. Huang; L. S. Zheng, The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 450.
58. M. N. Chaur; F. Melin; A. L. Ortiz; L. Echegoyen, Chemical, Electrochemical and Structural Properties of Endohedral Metallofullerene, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7514.
59. L. Dunsch; S. Yang; L. Zhang; A. Svitova; S. Oswald; A. A. Popov, Metal Sulfide in a C₈₂ Fullerene Cage: A New Form of Endohedral Clusterfullerenes, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5413.
60. 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. J. Liao; S. Y. Xie; X. Lu; L. S. Zheng, Chlorofullerenes featuring triple sequentially fused pentagons, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 269.
61. F. Langa; J.-F. Nierengarten, *Fullerenes – Principles and Applications*, RSC Publishing, Cambridge, UK, **2007**.
62. Q.-H. Weng; Q. He; T. Liu; H.-Y. Huang; J.-H. Chen; Z.-Y. Gao; S.-Y. Xie; X. Lu; R.-B. Huang; L.-S. Zheng, Simple Combustion Production and Characterization of Octahydro[60]fullerene with a Non-IPR C₆₀ Cage, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15093.

63. S. I. Troyanov; E. Kemnitz, Synthesis and Structures of Fullerene Bromides and Chlorides, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 4951.
64. A. Mueller; K. Ziegler; K. Amsharov; M. Jansen, Perchloropyracylene and its fusion with C₆₀ by chlorine assisted radio frequency furnace synthesis, *Chem.- Eur. J.* **2011**, 17, 11797.
65. Q.-H. Weng; Q. He; D. Sun; H.-Y. Huang; S.-Y. Xie; X. Lu; R.-B. Huang; L.-S. Zheng, Separation and Characterization of C₇₀(C₁₄H₁₀) and C₇₀(C₅H₆) from an Acetylene - Benzene - Oxygen Flame, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 11016.
66. N. Chen; S. Klod; P. Rapta; A. A. Popov; L. Dunsch, Direct Arc-Discharge Assisted Synthesis of C₆₀H₂(C₃H₅N): A cis-1-Pyrrolino C₆₀ Fullerene Hydride with Unusual Redox Properties, *Chem. Mat.* **2010**, 22, 2608.
67. G. Otero; G. Biddau; C. Sanchez-Sanchez; R. Caillard; M. F. Lopez; C. Rogero; F. J. Palomares; N. Cabello; M. A. Basanta; J. Ortega; J. Mendez; A. M. Echavarren; R. Perez; B. Gomez-Lor; J. A. Martin-Gago, Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation, *Nature* **2008**, 454, 865.
68. T. Zuo; L. Xu; C. M. Beavers; M. M. Olmstead; W. Fu; T. D. Crawford; A. L. Balch; H. C. Dorn, M₂@C₇₉N (M = Y, Tb): Isolation and Characterization of Stable Endohedral Metallofullerenes Exhibiting M-M Bonding Interactions inside Aza[80]fullerene Cages, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12992.
69. S. Pfuetzner; J. Meiss; A. Petrich; M. Riede; K. Leo, Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C70 fullerenes, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 223307.
70. J. L. Delgado; E. Espíldora; M. Liedtke; A. Sperlich; D. Rauh; A. Baumann; C. Deibel; V. Dyakonov; N. Martín, Fullerene Dimers (C₆₀/C₇₀) for Energy Harvesting, *Chem.- Eur. J.* **2009**, 15, 13474.
71. R. B. Ross; C. M. Cardona; D. M. Guldi; S. G. Sankaranarayanan; M. O. Reese; N. Kopidakis; J. Peet; B. Walker; G. C. Bazan; E. Van Keuren; B. C. Holloway; M. Drees, Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices, *Nat. Mat.* **2009**, 8, 208.
72. http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/einsatzbereiche/kosmetika/ (Zugriff am 12.04.2012)
73. R. E. Haufler; J. Conceicao; L. P. F. Chibante; Y. Chai; N. E. Byrne; S. Flanagan; M. M. Haley; S. C. Obrien; C. Pan; Z. Xiao; W. E. Billups; M. A. Ciufolini; R. H. Hauge; J. L. Margrave; L. J. Wilson; R. F. Curl; R. E. Smalley, Efficient Production of C₆₀ (Buckminsterfullerene), C₆₀H₃₆, and the Solvated Buckide Ion, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634.
74. S. Y. Xie; F. Gao; X. Lu; R. B. Huang; C. R. Wang; X. Zhang; M. L. Liu; S. L. Deng; L. S. Zheng, Capturing the labile fullerene[50] as C₅₀Cl₁₀, *Science* **2004**, 304, 699.
75. S. Farhat; C. D. Scott, Review of the arc process modeling for fullerene and nanotube production, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 1189.
76. L. P. F. Chibante; A. Thess; J. M. Alford; M. D. Diener; R. E. Smalley, Solar Generation Of The Fullerenes, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8696.
77. A. Thess; R. Lee; P. Nikolaev; H. J. Dai; P. Petit; J. Robert; C. H. Xu; Y. H. Lee; S. G. Kim; A. G. Rinzler; D. T. Colbert; G. E. Scuseria; D. Tomanek; J. E. Fischer; R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science* **1996**, 273, 483.
78. M. Kumar; Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 3739.

79. T. Yamada; T. Namai; K. Hata; D. N. Futaba; K. Mizuno; J. Fan; M. Yudasaka; M. Yumura; S. Iijima, Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts, *Nature Nanotech.* **2006**, *1*, 131.
80. K. T. Rim; M. Sijaj; S. X. Xiao; M. Myers; V. D. Carpentier; L. Liu; C. C. Su; M. L. Steigerwald; M. S. Hybertsen; P. H. McBreen; G. W. Flynn; C. Nuckolls, Forming aromatic hemispheres on transition-metal surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7891.
81. K. Amsharov; N. Abdurakhmanova; S. Stepanow; S. Rauschenbach; M. Jansen; K. Kern, Towards the Isomer-Specific Synthesis of Higher Fullerenes and Buckybowls by the Surface-Catalyzed Cyclodehydrogenation of Aromatic Precursors, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9392.
82. K. Awasthi; A. Srivastava; O. N. Srivastava, Synthesis of Carbon Nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1616.
83. D. Luxembourg; G. Flamant; D. Laplaze, Solar synthesis of single-walled carbon nanotubes at medium scale, *Carbon* **2005**, *43*, 2302.
84. P. Gerhardt; S. Löffler; K. H. Homann, Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 306.
85. J. B. Howard; J. T. McKinnon; Y. Makarovskiy; A. L. Lafleur; M. E. Johnson, Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames, *Nature* **1991**, *352*, 139.
86. G. Peters, Dissertation, Bonn, **1993**.
87. A. Reich, Dissertation, Stuttgart, **2003**.
88. L. Epple, Dissertation, Stuttgart, **2008**.
89. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5b/BlackbodySpectrum_lin_150dpi_de.png (Zugriff am 01.05.2011)
90. M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; J. A. Montgomery; T. Vreven; G. Scalmani; K. N. Kudin; S. S. Iyengar; J. Tomasi; V. Barone; B. Mennucci; M. Cossi; 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), Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**.
91. G. M. Sheldrick, A short history of *SHELX*. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
92. G. Cakmak; J. Nuss; M. Jansen, LiB₆O₉F, the First Lithium Fluorooxoborate - Crystal Structure and Ionic Conductivity, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 631.
93. Bruker AXS: *Bruker Suite*, version 2008/3, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA **2008**.
94. G. M. Sheldrick, *SADABS* - Bruker AXS area detector scaling and absorption, version 2008/1, University of Göttingen, Germany **2008**.
95. A. Jorio; M. S. Dresselhaus; R. Saito; G. F. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.

96. J. Maultzsch; H. Telg; S. Reich; C. Thomsen, Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 205438.
97. H. Kataura; Y. Kumazawa; Y. Maniwa; I. Umezu; S. Suzuki; Y. Ohtsuka; Y. Achiba, Optical properties of single-wall carbon nanotubes, *Syn. Met.* **1999**, 103, 2555.
98. <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html> (Zugriff am 26.04.2011).
99. T. Oyama; T. Ishii; K. Takeuchi, Synthesis of Fullerenes by Ablation Using Pulsed and cw-Nd:YAG Lasers, *Fullerene Science and Technology* **1997**, 5, 919.
100. M. Yudasaka; T. Ichihashi; T. Komatsu; S. Iijima, Single-wall carbon nanotubes formed by a single laser-beam pulse, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299, 91.
101. P. C. Eklund; B. K. Pradhan; U. J. Kim; Q. Xiong; J. E. Fischer; A. D. Friedman; B. C. Holloway; K. Jordan; M. W. Smith, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser, *Nano Lett.* **2002**, 2, 561.
102. A. Magrez; J. W. Seo; R. Smajda; B. Korbely; J. C. Andresen; M. Mionic; S. P. Casimirius; L. S. Forro, Low-Temperature, Highly Efficient Growth of Carbon Nanotubes on Functional Materials by an Oxidative Dehydrogenation Reaction, *ACS Nano* **2010**, 4, 3702.
103. L. Ding; A. Tselev; J. Wang; D. Yuan; H. Chu; T. P. McNicholas; Y. Li; J. Liu, Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* **2009**, 9, 800.
104. T. Guo; P. Nikolaev; A. Thess; D. T. Colbert; R. E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
105. A. Müller; M. Jansen, Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in a High Frequency Furnace, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2010**, 636, 677.
106. M.S. Dresselhaus; P.C. Eklund, Phonons in carbon nanotubes, *Advances In Physics* **2000**, 49, 705.
107. A.M. Rao; E. Richter; S. Bandow; B. Chase; P.C. Eklund; K.A. Williams; S. Fang; K.R. Subbaswamy; M. Menon; A. Thess; R.E. Smalley; G. Dresselhaus; M.S. Dresselhaus, *Science* **1997**, 275, 187.
108. S.D.M. Brown; A. Jorio; P. Corio; M.S. Dresselhaus; G. Dresselhaus; R. Saito; K. Kneipp, Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 155414.
109. J. Wie; B. Jiang; D.H. Wu; B.Q. Wei, Large-scale synthesis of long double-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8844.
110. D. Roy; M. Chhowalla; H. Wang; N. Sano; L. Alexandrou; T. W. Clyne; G. A. J. Amaratinga, Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 373, 52.
111. C. Journet; W. K. Maser; P. Bernier; A. Loiseau; M. L. de la Chapelle; S. Lefrant; P. Deniard; R. Lee; J. E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature* **1997**, 388, 756.
112. H. Yang; X. Shang; Z. Li; S. Qu; Z. Gu; Y. Xu; M. Wang, Synthesis of large-area single-walled carbon nanotube films on glass substrate and their field electron emission properties, *Mat. Chem. Phys.* **2010**, 124, 78.
113. Y. S. Park; K. S. Kim; H. J. Jeong; W. S. Kim; J. M. Moon; K. H. An; D. J. Bae; Y. S. Lee; G.-S. Park; Y. H. Lee, Low pressure synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge, *Syn. Met.* **2002**, 126, 245.

114. D. S. Bethune; C. H. Klang; M. S. de Vries; G. Gorman; R. Savoy; J. Vazquez; R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* **1993**, 363, 605.
115. A. Mansour; M. Razafinimanana; M. Monthieux; M. Pacheco; A. Gleizes, A significant improvement of both yield and purity during SWCNT synthesis via the electric arc process, *Carbon* **2007**, 45, 1651.
116. A. Mueller; K. Ziegler; K. Amsharov; M. Jansen, In-situ synthesis of chlorinated fullerenes by the high frequency furnace method, *Eu. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2, 268.
117. 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; L. S. Zheng, An Entrant of Smaller Fullerene: C₅₆ Captured by Chlorines and Aligned in Linear Chains, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15240.
118. Y. Z. Tan; Z. J. Liao; Z. Z. Qian; R. T. Chen; X. Wu; H. Liang; X. Han; F. Zhu; S. J. Zhou; Z. P. Zheng; X. Lu; S. Y. Xie; R. B. Huang; L. S. Zheng, Two I-h-symmetry-breaking C₆₀ isomers stabilized by chlorination, *Nat. Mat.* **2008**, 7, 790.
119. 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; L. S. Zheng, Crystal structures of Saturn-like C₅₀Cl₁₀ and pineapple-shaped C₆₄Cl₄: Geometric implications of double- and triple-pentagon-fused chlorofullerenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5340.
120. K. S. Simeonov; K. Y. Amsharov; M. Jansen, Connectivity of the chiral D-2-symmetric isomer of C₇₆ through a crystal-structure determination C₇₆Cl₁₈.TiCl₄, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 419.
121. K. S. Simeonov; K. Y. Amsharov; E. Krokos; M. Jansen, An Epilogue on the C₇₈-Fullerene Family: The Discovery and Characterization of an Elusive Isomer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6283.
122. K. S. Simeonov; K. Y. Amsharov; M. Jansen, Chlorinated Derivatives of C₇₈-Fullerene Isomers with Unusually Short Intermolecular Halogen-Halogen Contacts, *Chem.-Eur. J.* **2008**, 14, 9585.
123. K. S. Simeonov; K. Y. Amsharov; M. Jansen, C₈₀Cl₁₂: A Chlorine Derivative of the Chiral D₂-C₈₀ Isomer- Empirical Rationale of Halogen-Atom Addition Pattern, *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 1812.
124. E. Kemnitz; S. I. Troyanov, Connectivity Patterns of Two C₉₀ Isomers Provided by the Structure Elucidation of C₉₀Cl₃₂, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2584.
125. S. I. Troyanov; N. B. Tamm; C. B. Chen; S. F. Yang; E. Kemnitz, Synthesis and Structure of a Highly Chlorinated C₇₈: C₇₈(2)Cl₃₀, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1783.
126. I. N. Ioffe; C. B. Chen; S. F. Yang; L. N. Sidorov; E. Kemnitz; S. I. Troyanov, Chlorination of C₈₆ to C₈₄Cl₃₂ with Nonclassical Heptagon-Containing Fullerene Cage Formed by Cage Shrinkage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4784.
127. I. N. Ioffe; A. A. Goryunkov; N. B. Tamm; L. N. Sidorov; E. Kemnitz; S. I. Troyanov, Fusing Pentagons in a Fullerene Cage by Chlorination: IPR D₂-C₇₆ Rearranges into non-IPR C₇₆Cl₂₄, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5904.
128. I. V. Kuvychko; A. V. Streletskii; A. A. Popov; S. G. Kotsiris; T. Drewello; S. H. Strauss; O. V. Boltalina, Seven-minute synthesis of pure C-s-C₆₀Cl₆ from [60]fullerene and iodine monochloride: First IR, Raman, and mass spectra of 99 mol % C₆₀Cl₆, *Chem.-Eur.J.* **2005**, 11, 5426.
129. I. V. Kuvychko; A. V. Streletskii; N. B. Shustova; K. Seppelt; T. Drewello; A. Popov; S. H. Strauss; O. V. Boltalina, Soluble Chlorofullerenes C₆₀Cl_{2,4,6,8,10}. Synthesis, Purification, Compositional Analysis, Stability, and Experimental/Theoretical Structure Elucidation, Including the X-ray Structure of C-1-C₆₀Cl₁₀, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6443.
130. I. Rogner; P. Birkett; E. E. B.Campbell, Hydrogenated and chlorinated fullerenes detected by "cooled" modified matrix-assisted laser desorption and ionisation mass spectroscopy (MALDI-MS), *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, 156, 103.

131. A. V. Streletskiy; I. V. Kouvitcko; S. E. Esipov; O. V. Boltalina, Application of sulfur as a matrix for laser desorption/ionization in the characterization of halogenated fullerenes, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, 16, 99.
132. Y. V. Vasil'ev; A. V. Streletskiy; I. V. Kuvychko; O. V. Boltalina; P. R. Birkett; E. E. B. Campbell; M. V. Korobov; T. Drewello, The influence of phenylated by-products on the MALDI analysis of chlorinated fullerenes, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 228, 979.
133. K. Raghavachari, Electronic and geometric structure of C_{72} , *Z. Phys. D (Atoms, Molecules and Clusters)* **1993**, 26, 261.
134. A. R. Khamatgalimov; A. V. Luzhetskii; V. Kovalenko, Unusual pentagon and hexagon geometry of three isomers (No 1, 20, and 23) of fullerene C_{84} , *Int. J. Quant. Chem.* **2008**, 108, 1334.
135. N. B. Shustova; I. V. Kuvychko; R. D. Bolskar; K. Seppelt; S. H. Strauss; A. A. Popov; O. V. Boltalina, Trifluoromethyl derivatives of insoluble small-HOMO-LUMO-gap hollow higher fullerenes. NMR and DFT structure elucidation of C-2-(C-74-D-3h)(CF₃)(12), C-s-(C-76-T-d(2))(CF₃)(12), C-2-(C-78-D-3h(5))(CF₃)(12), C-s-(C-80-C-2v(5))(CF₃)(12), and C-2-(C-82-C-2(5))(CF₃)(12), *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15793.
136. N. B. Shustova; B. S. Newell; S. M. Miller; O. P. Anderson; R. D. Bolskar; K. Seppelt; A. A. Popov; O. V. Boltalina; S. H. Strauss, Discovering and verifying elusive fullerene cage isomers: Structures of C-2-p(11)-(C-74-D-3h)(CF₃)(12) and C-2-p(11)-(C-78-D-3h(5))(CF₃)(12), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4111.
137. R. Hatakeyama; T. Hirata; H. Ishida; N. Sato, Experimental evidence for high-yield C_{74} production in an arc periphery plasma, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 888.
138. S. Y. Xie; R. B. Huang; J. Ding; L. J. Yu; Y. H. Wang; L. S. Zheng, Formation of buckminsterfullerene and its perchlorinated fragments by laser ablation of perchloroacene, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7161.
139. R. B. Huang; W. J. Huang; Y. H. Wang; Z. C. Tang; L. S. Zheng, Preparation of decachlorocorannulene and other perchlorinated fragments of fullerenes by electrical discharge in liquid chloroform, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5954.
140. K. Ziegler; A. Müller; K. Y. Amsharov; M. Jansen, Disclosure of the elusive C_{2v} - C_{72} , *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17099.
141. K. Ziegler; A. Mueller; K. Yu. Amsharov; M. Jansen, Capturing the most stable C_{56} fullerene cage by *in situ* chlorination, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 2412
142. K. Yu. Amsharov; K. Ziegler; A. Mueller; M. Jansen, Capturing of the anti-aromatic ^{#0064} C_{68} carbon cage in the radio-frequency furnace, in preparation.
143. Y.-Z. Tan; T. Zhou; J. Bao; G.-J. Shan; S.-Y. Xie; R.-B. Huang; L.-S. Zheng, $C_{72}Cl_4$: A Pristine Fullerene with Favorable Pentagon-Adjacent Structure, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17102.
144. Y.-Z. Tan; R.-T. Chen; Z.-J. Liao; J. Li; F. Zhu; X. Lu; S.-Y. Xie; J. Li; R.-B. Huang; L.-S. Zheng, Carbon arc production of heptagon-containing fullerene[68], *Nat. Commun.* **2011**, 2, 420.
145. Y.-Z. Tan; J. Li; T. Zhou; Y.-Q. Feng; S.-C. Lin; X. Lu; Z.-P. Zhan; S.-Y. Xie; R.-B. Huang; L.-S. Zheng, Pentagon-Fused Hollow Fullerene in C_{78} Family Retrieved by Chlorination, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12648.
146. A. Mueller; K. Ziegler; K. Amsharov; M. Jansen, Perchloropyracylene and its fusion with C_{60} by chlorine assisted radio frequency furnace synthesis, *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 11797.

147. C. A. Coulson; R. B. Mallion, On the question of paramagnetic "ring currents" in pyracylene and related molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 592.
148. P. W. Fowler; E. Steiner; B. Cadioli; R. Zanasi, Distributed-Gauge Calculations of Current Density Maps, Magnetizabilities, and Shieldings for a Series of Neutral and Dianionic Fused Tetracycles: Pyracylene (C₁₄H₈), Acepleiadylene (C₁₆H₁₀), and Dipleiadylene (C₁₈H₁₂), *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7297.
149. E. Steiner; P. W. Fowler, Patterns of Ring Currents in Conjugated Molecules: A Few-Electron Model Based on Orbital Contributions, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9553.
150. E. Steiner; P. W. Fowler; R. W. A. Havenith, Current Densities of Localized and Delocalized Electrons in Molecules, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7048.
151. H. N. P. Diogo; T. Kiyobayashi; M. E. Minas da Piedade; N. Burlak; D. W. Rogers; G. McMasters; G. Persy; J. Wirz; J. F. Liebman, The Aromaticity of Pyracylene: An Experimental and Computational Study of the Energetics of the Hydrogenation of Acenaphthylene and Pyracylene, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2065.
152. J. Poater; M. Sola; R. G. Viglione; R. Zanasi, Local Aromaticity of the Six-Membered Rings in Pyracylene. A Difficult Case for the NICS Indicator of Aromaticity, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7537.
153. D. H. Lo; M. A. Whitehead, Pyracylene: neutral, dication, and dianion, *Chem. Comm.* **1968**, 771.
154. W. C. Herndon, Perturbational MO theory and reactivity of non-alternant hydrocarbons, *Tetrahedron* **1972**, 28, 3675.
155. W. C. Herndon, Resonance theory. VI. Bond orders, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7605.
156. D. Cvetkovic; I. Gutman; N. Trinajstić, Graphical studies on the relations between the structure and reactivity of conjugated systems: the role of non-bonding molecular orbitals, *J. Mol. Struct.* **1975**, 28, 289.
157. J. I. Aihara, Thermodynamic Stability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Detected in Our Environment, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 1451.
158. S. E. Stein; A. Fahr, High-temperature stabilities of hydrocarbons, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3714.
159. I. Gutman; B. Furtula, Cyclic conjugation in pyracylene, *Polycyclic Aromat. Compd.* **2008**, 28, 136.
160. M. Boggio-Pasqua; M. A. Robb; M. J. Bearpark, Photostability via a Sloped Conical Intersection: A CASSCF and RASSCF Study of Pyracylene, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 8849.
161. A. G. Anderson; R. H. Wade, The Synthesis of Pyracene, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2274.
162. A. G. Anderson; R. G. Anderson, Attempts to Prepare Pyracylene. 1,2-Dihydropyracylene, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 517.
163. B. M. Trost; S. F. Nelsen; D. R. Brittelli, Pyracylene radical anion, *Tet. Lett.* **1967**, 8, 3959.
164. B. M. Trost; G. M. Bright, Additions and Corrections - Pyracylene. A Pentalenoid System?, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2732.
165. B. M. Trost; G. M. Bright, Novel reduction by diiron nonacarbonyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3689.
166. B. M. Trost; G. M. Bright; C. Frihart; D. Brittelli, Perturbed [12]annulenes. Synthesis of pyraclenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 737.
167. B. M. Trost; D. Buhner; G. M. Bright, Pyracylene dianions, *Tet. Lett.* **1973**, 14, 2787.

168. B. M. Trost; W. B. Herdle, Carbon-13 nuclear magnetic resonance and ring currents in vinyl cross-linked annulenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4080.
169. B. Freiermuth; S. Gerber; A. Riesen; J. Wirz; M. Zehnder, Molecular and electronic structure of pyracylene, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 738.
170. L. T. Scott, Fragments of fullerenes: novel syntheses structures and reactions, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, 68, 291.
171. M. Sarobe; S. Flink; L. W. Jenneskens; J. W. Zwikker; J. J. Wesseling, Flash vacuum thermolysis of 5-(1-chloroethenyl)acenaphthene. A short synthesis of pyracylene and its behaviour under high temperature conditions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2125.
172. T. Cai; L. Xu; M. R. Anderson; Z. Ge; T. Zuo; X. Wang; M. M. Olmstead; A. L. Balch; H. W. Gibson; H. C. Dorn, Structure and Enhanced Reactivity Rates of the D_{5h} $Sc_3N@C_{80}$ and $Lu_3N@C_{80}$ Metallofullerene Isomers: The Importance of the Pyracylene Motif, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8581.
173. F. Wudl, The chemical properties of buckminsterfullerene (C_{60}) and the birth and infancy of fullerenes, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157.
174. R. Taylor; D. R. M. Walton, The chemistry of fullerenes, *Nature* **1993**, 363, 685.
175. M. Sola; J. Mestres; M. Duran, Molecular Size and Pyramidalization: Two Keys for Understanding the Reactivity of Fullerenes, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10752.
176. P. W. Rabideau; A. Sygula, Buckybowls: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Related to the Buckminsterfullerene Surface, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 235.
177. K. K. Baldrige; J. S. Siegel, Corannulene-based fullerene fragments $C_{20}H_{10}$ - $C_{50}H_{10}$: when does a bucky bowl become a buckytube?, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 67.
178. F. Nunzi; A. Sgamellotti; N. Re, A pyracylene model for the interaction of transition metals with fullerenes: a density functional study, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 399.
179. A. J. Stone; D. Wales, Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species, *J. Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 501.
180. R. O. Jones, Density functional study of carbon clusters C_{2n} ($2 < n < 16$). I. Structure and bonding in the neutral clusters, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5189.
181. R. B. Huang; W. J. Huang; Y. H. Wang; Z. C. Tang; L. S. Zheng, Preparation of decachlorocorannulene and other perchlorinated fragments of fullerenes by electrical discharge in liquid chloroform, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5954.
182. S. Y. Xie; R. B. Huang; L. S. Zheng, Separation and identification of perchlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography and ultraviolet absorption spectroscopy, *J. Chromatogr. A* **1999**, 864, 173.
183. S. Y. Xie; R. B. Huang; J. Ding; L. J. Yu; Y. H. Wang; L. S. Zheng, Formation of buckminsterfullerene and its perchlorinated fragments by laser ablation of perchloroacenaphthylene, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7161.
184. S. Y. Xie; S. L. Deng; L. J. Yu; R. B. Huang; L. S. Zheng, Separation and identification of perchlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes (C_{60} , C_{70}) by coupling high performance liquid chromatography with ultraviolet absorption spectroscopy and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **2001**, 932, 43.
185. F. Gao; S. Y. Xie; R. B. Huang; L. S. Zheng, Significant promotional effect of CCl_4 on fullerene yield in the graphite arc-discharge reaction, *Chem. Comm.* **2003**, 2676.

186. F. Gao; S. Y. Xie; Z. J. Ma; Y. Q. Feng; R. B. Huang; L. S. Zheng, The graphite arc-discharge in the presence of CCl_4 : Chlorinated carbon clusters in relation with fullerenes formation, *Carbon* **2004**, 42, 1959.
187. R. E. Smalley, Self-assembly of the fullerenes, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98.
188. R. F. Curl; R. E. Smalley, *Sci. Am.* **1991**, 265, 54.
189. G. P. Miller; J. Briggs; J. Mack; P. A. Lord; M. M. Olmstead; A. L. Balch, Fullerene-acene chemistry: Single-crystal X-ray structures for a [60]fullerene-pentacene monoadduct and a cis-bis[60]fullerene adduct of 6,13-diphenylpentacene, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4199.
190. Y. Rubin; S. Khan; D. I. Freedberg; C. Yeretian, Synthesis and x-ray structure of a Diels-Alder adduct of fullerene C_{60} , *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 344.
191. G. W. Wang; K. Komatsu; Y. Murata; M. Shiro, Synthesis and X-ray structure of dumb-bell-shaped C_{120} , *Nature* **1997**, 387, 583.
192. H. B. Bürgi; E. Blanc; D. Schwarzenbach; S. Liu; Y. J. Lu; M. M. Kappes; J. A. Ibers, Die Struktur von C_{60} : Orientierungsfehlordnung in der Tieftemperaturmodifikation von C_{60} , *Angew. Chem.* **1992**, 104, 667.
193. K. Hedberg; L. Hedberg; D. S. Bethune; C. A. Brown; H. C. Dorn; R. D. Johnson; M. D. Vries, Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, $\text{C}(60)$ from Gas- Phase Electron Diffraction, *Science* **1991**, 254, 410.
194. J. L. Segura; N. Martin, [60]Fullerene dimers, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 13 und Referenzen darin.
195. D. O. Cowan; R. L. E. Drisko, Photochemical reactions. V. Photodimerization of acenaphthylene. Heavy-atom solvent effects, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6281.
196. D. O. Cowan; R. L. E. Drisko, Photochemical reactions. IV. Photodimerization of acenaphthylene. Mechanistic studies, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6286.
197. R. B. Woodward; R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 781.
198. S. H. Hoke; J. Molstad; D. Dilettato; M. J. Jay; D. Carlson; B. Kahr; R. G. Cooks, Reaction of fullerenes and benzyne, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5069.
199. X. Zhang; C. S. Foote, [2+2] Cycloadditions of Fullerenes: Synthesis and Characterization of C_{62}O_3 and C_{72}O_3 , the First Fullerene Anhydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4271.
200. X. Zhang; A. Fan; C. S. Foote, [2+2] Cycloaddition of Fullerenes with Electron-Rich Alkenes and Alkynes, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5456.
201. P. Krusic; E. Wasserman; P. Keizer; J. Morton; K. Preston, Radical Reactions of $\text{C}(60)$, *Science* **1991**, 254, 1183.
202. A. T. Bowne; T. A. Christopher; R. H. Levin, The cycloaddition of o-benzyne to (E)-deuterio-tert-butylethylene, *Tetrahedron Letters* **1976**, 17, 4111.
203. R. V. Stevens; G. S. Bisacchi, An efficient and remarkably regioselective synthesis of benzocyclobutenones from benzynes and 1,1-dimethoxyethylene, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2393.
204. M. C. Hersam, Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 387.

205. S. Maruyama; R. Kojima; Y. Miyauchi; S. Chiashi; M. Kohno, Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 229.
206. S. M. Bachilo; L. Balzano; J. E. Herrera; F. Pompeo; D. E. Resasco; R. B. Weisman, Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11186.
207. C. G. Lu; J. Liu, Controlling the diameter of carbon nanotubes in chemical vapor deposition method by carbon feeding, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20254.
208. K. Hata; D. N. Futaba; K. Mizuno; T. Namai; M. Yumura; S. Iijima, Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, *Science* **2004**, 306, 1362.
209. S. M. Huang; M. Woodson; R. Smalley; J. Liu, Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using "fast-heating" chemical vapor deposition process, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1025.
210. H. C. Choi; W. Kim; D. W. Wang; H. J. Dai, Delivery of catalytic metal species onto surfaces with dendrimer carriers for the synthesis of carbon nanotubes with narrow diameter distribution, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12361.
211. J. Gavillet; A. Loiseau; C. Journet; F. Willaime; F. Ducastelle; J. C. Charlier, Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 275504.
212. J. Y. Raty; F. Gygi; G. Galli, Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles: A microscopic mechanism from ab initio molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 096103.
213. Y. Ohta; Y. Okamoto; S. Irlle; K. Morokuma, Single-walled carbon nanotube growth from a cap fragment on an iron nanoparticle: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B* **2009**, 79.
214. S. Hofmann; R. Sharma; C. Ducati; G. Du; C. Mattevi; C. Cepek; M. Cantoro; S. Pisana; A. Parvez; F. Cervantes-Sodi; A. C. Ferrari; R. Dunin-Borkowski; S. Lizzit; L. Petaccia; A. Goldoni; J. Robertson, In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation, *Nano Lett.* **2007**, 7, 602.
215. H. Yoshida; S. Takeda; T. Uchiyama; H. Kohno; Y. Homma, Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2082.
216. R. Sen; S. Suzuki; H. Kataura; Y. Achiba, Growth of single-walled carbon nanotubes from the condensed phase, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 349, 383.
217. D. B. Geohegan; H. Schittenhelm; X. Fan; S. J. Pennycook; A. A. Puretzky; M. A. Guillorn; D. A. Blom; D. C. Joy, Condensed phase growth of single-wall carbon nanotubes from laser annealed nanoparticulates, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 3307
218. A. Gorbunov; O. Jost; W. Pompe; A. Graff, Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes, *Carbon* **2002**, 40, 113.
219. V. M. Tsefrikas; L. T. Scott, Geodesic polyarenes by flash vacuum pyrolysis, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4868.
220. G. Mehta; H. S. P. Rao, Synthetic studies directed towards bucky-balls and bucky-bowls, *Tetrahedron* **1998**, 54, 13325.
221. M. J. Plater; M. Praveen; D. M. Schmidt, Buckybowl Synthesis: A Novel Application of Flash Vacuum Pyrolysis, *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, 5, 781.
222. L. T. Scott, Fragments of fullerenes: Novel syntheses, structures and reactions, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 291.

223. L. T. Scott, Methods for the Chemical Synthesis of Fullerenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4994.
224. K. Amsharov; M. Jansen, Synthesis of a higher fullerene precursor - an "unrolled" C₈₄ fullerene, *Chem. Commun.* **2009**, 2691.
225. K. Y. Amsharov; M. Jansen, A C₇₈ Fullerene Precursor: Toward the Direct Synthesis of Higher Fullerenes, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2931.
226. D. Takagi; Y. Homma; H. Hibino; S. Suzuki; Y. Kobayashi, Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2642.
227. S. S. Elmorsy; A. Pelter; K. Smith, The Direct Production of Tri- and Hexa-Substituted Benzenes from Ketones Under Mild Conditions, *Tet. Lett.* **1991**, 32, 4175.
228. Z. Li; W.-H. Sun; X. Jin; C. Shao, Triple Self-Condensation of Ketones Yielding Aromatics Promoted with Titanium Tetrachloride, *Synlett* **2001**, 12, 1947.
229. M. A. Kabdulov; K. Yu. Amsharov; M. Jansen, A Step Toward Direct Fullerene Synthesis: C₆₀ Fullerene Precursors with Fluorine in Key Positions, *Tetrahedron* **2010**, 66, 8587.
230. K. P. C. Vollhardt, Transition-metal-catalyzed acetylene cyclizations in organic synthesis, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 1.
231. J. A. Hyatt, Synthesis of a Hexaalkynylhexaphenylbenzene, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, 23, 460.
232. A. Mueller; K. Y. Amsharov; M. Jansen, Synthesis of end-cap precursor molecules for (6, 6) armchair and (9, 0) zig-zag single-walled carbon nanotubes, *Tet. Lett.* **2010**, 51, 3221.
233. N. M. Spijker; A. M. Vandenbrakenvanleersum; J. Lugtenburg; J. A. Cornelisse, A Very Convenient Synthesis Of Cyclopenta[Cd]Pyrene, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 756.
234. P. Magnus; J. C. Morris; V. Lynch, Synthesis of 6,7-Benz[c]acephenanthrylene and Its Photodimerization to a Simple Molecular Tweezer, *Synthesis* **1997**, 506.
235. D. L. Nagel; R. Kupper; K. Antonson; L. Wallcave, Synthesis Of Alkyl-Substituted Benzo[C]Phenanthrenes And Chrysenes By Photocyclization, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3626.
236. L. B. Liu; B. W. Yang; T. J. Katz; M. K. Poindexter, Improved Methodology For Photocyclization Reactions, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3769.
237. A. W. Amick; L. T. Scott, Trisannulated benzene derivatives by acid catalyzed aldol cyclotrimerizations of cyclic ketones. Methodology development and mechanistic insight, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3412.
238. M. Müller; C. Kübel; K. Müllen, Giant polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chem.-Eur. J.* **1998**, 4, 2099.
239. L. Wang; P. B. Shevlin, Palladium-Mediated Formation of Bowl-Shaped PAHs: Synthesis of as-Indaceno[3,2,1,8,7,6,-pqrstuv]picenes, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3703.
240. A. Terfort; H. Goerls; H. Brunner, The First Helical-Chiral Phosphane Ligands: rac-(5)- and rac-(6)-Heliphos, *Synthesis* **1997**, 28, 79.
241. M. Bucos; C. Villalonga-Barber; M. Micha-Screttas; B. R. Steele; C. G. Screttas; G. A. Heropoulos, Microwave assisted solid additive effects in simple dry chlorination reactions with n-chlorosuccinimide, *Tetrahedron* **2010**, 66, 2061.
242. W. Zhang; H. Wu; Z. Liu; P. Zhong; L. Zhang; X. Huang; J. Cheng, The use of calcium carbide in one-pot synthesis of symmetric diaryl ethynes, *Chem. Comm.* **2006**.

243. K. Yu. Amsharov; M. A. Kabdulov; M. Jansen, Facile Bucky-Bowl Synthesis by Regiospecific Fjord-Region-Closure via HF Elimination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, accepted.
244. J. Zhang; Z. Wang; Y. Wang; C. Wan; X. Zheng; Z. Wang, A metal-free catalytic system for the oxidation of benzylic methylenes and primary amines under solvent-free conditions, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1973.
245. K. E. Harding; L. M. May; K. F. Dick, Selective oxidation of allylic alcohols with chromic acid, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1664.
246. A. Böttcher; P. Weis; A. Bihlmeier; M. M. Kappes, C₅₈ on HOPG: Soft-landing adsorption and thermal desorption, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*.
247. S. Esconjauregui; C. M. Whelan; K. Maex, The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies, *Carbon* **2009**, *47*, 659.
248. A. Mueller; K. Y. Amsharov; M. Jansen, End-Cap Precursor Molecules for the Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes, Fullerenes, *Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **2012**, accepted.
249. M. He; A. I. Chernov; P. V. Fedotov; E. D. Obratsova; E. Rikkinen; Z. Zhu; J. Sainio; H. Jiang; A. G. Nasibulin; E. I. Kauppinen; M. Niemela; A. O. I. Krause, Selective growth of SWNTs on partially reduced monometallic cobalt catalyst, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 1219.
250. T. D. Makris; L. Giorgi; R. Giorgi; N. Lisi; E. Salernitano, CNT growth on alumina supported nickel catalyst by thermal CVD, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 815.
251. S. Huang; Q. Cai; J. Chen; Y. Qian; L. Zhang, Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2094.
252. D. Takagi; Y. Kobayashi; Y. Homma, Carbon Nanotube Growth from Diamond, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6922.
253. W. Zhou; Z. Han; J. Wang; Y. Zhang; Z. Jin; X. Sun; Y. Zhang; C. Yan; Y. Li, Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2987.
254. T. Shiokawa; B.-P. Zhang; M. Suzuki; K. Ishibashi, Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L605.
255. L. Zhang; Y. Tan; D. E. Resasco, Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of CoMo catalyst particles, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 198.
256. A. Reyhani; S. Z. Mortazavi; O. Akhavan; A. Z. Moshfegh; S. Lahooti, Effect of Ni, Pd and Ni-Pd nano-islands on morphology and structure of multi-wall carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 458.
257. T.-T. Chen; Y.-M. Liu; Y. Sung; H.-T. Wang; M.-D. Ger, Experimental investigation on carbon nanotube grown by thermal chemical vapor deposition using non-isothermal deposited catalysts, *Mat. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 511.
258. M. Paillet; V. Jourdain; P. Poncharal; J.-L. Sauvajol; A. Zahab; J. C. Meyer; S. Roth; N. G. Cordente; C. Amiens; B. Chaudret, Versatile Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from Nickel Nanoparticles for the Study of Their Physical Properties, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17112.
259. H. Sugime; S. Noda; S. Maruyama; Y. Yamaguchi, Multiple "optimum" conditions for Co-Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests, *Carbon* **2009**, *47*, 234.
260. T. Yamada; T. Namai; K. Hata; D. N. Futaba; K. Mizuno; J. Fan; M. Yudasaka; M. Yumura; S. Iijima, Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 131.

261. W. H. Chiang; R. M. Sankaran, Linking catalyst composition to chirality distributions of as-grown single-walled carbon nanotubes by tuning NixFe1-x nanoparticles, *Nat. Mat.* **2009**, 8, 882.
262. T. Orzali; M. Petukhov; M. Sambti; E. Tondello, STM study of the initial stages of C₆₀ adsorption on the Pt(110)-(1x2) surface, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 5534.
263. J. Weckesser; J. V. Barth; K. Kern, Mobility and bonding transition of C₆₀ on Pd(110), *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 161403.

Anhang A

Standardprozeduren für organische Synthesen

Phosponiumsalze

Das entsprechende Bromid wurde in Toluol gelöst und Triphenylphosphin zugegeben. Die Lösung wurde unter stetigem Rühren 12 h refluxiert. Während der Synthese fällt ein weißer Feststoff aus. Die Mischung wurde dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, filtriert und mit Toluol und Hexan gewaschen. Der weiße Rückstand wurde ohne weitere Reinigung für den nächsten Syntheseschritt verwendet. Für ein Beispiel siehe unter P3 bei 3-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid ($C_{25}H_{21}Br_2P$).

Wittig-Reaktion zur Synthese von Stilbenen

Das entsprechende Phosponiumsalz, der entsprechende Aldehyd und KOtBu wurden in EtOH gelöst und 20 h refluxiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Neutralisation mit 1M HCl, wurde das Produkt konzentriert, mit H_2O verdünnt, mit Dichlormethan extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und durch Flash Chromatographie mit Dichlormethan und Petrolether in einem Verhältnis von 1:1 als Eluent gereinigt. Für ein Beispiel siehe unter P3 bei 1-(2-(3-Bromphenyl)ethenyl)naphthalin ($C_{18}H_{13}Br$) (15).

Photocyclisierung

Die zu cyclisierende Substanz (im Falle von Stilbenen kann die Mischung von cis/trans Isomeren für die Photocyclisierung ohne weitere Trennung benutzt werden, da sich beide Isomere unter UV Bestrahlung wechselseitig umwandeln) wurde in Cyclohexan in einem photochemischen Reaktor gelöst. Nach Addition von Iod wurde Argon für 15 min durch die Lösung geleitet. Dann wurde ein Überschuss an Propylenoxid zugegeben und die Lösung mit UV Licht bestrahlt. Die Reaktionszeit richtet sich nach der Menge und Art der zu cyclisierenden Substanz. Nach der Reaktion wurde die Mischung mit wässriger $Na_2S_2O_3$ Lösung und dann mit Wasser gewaschen, um Reste von Iod zu entfernen. Anschließend wurde die Lösung eingedampft und durch chromatographische Trennung aufgereinigt. Für ein Beispiel siehe unter P4 bei 2-Bromphenanthren ($C_{14}H_9Br$).

Synthese von Diarylacetylenen

Ein Rundkolben wurde unter Argon mit dem entsprechenden Bromaren, Calciumcarbid, Cs_2CO_3 (gelöst in 2-3 Tropfen H_2O), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, dem Liganden Diisopropylaminodiphenylphosphan ($^i\text{Pr}_2\text{NPPH}_2$) und wasserfreiem THF beladen (im Falle schlecht löslicher Edukte kann zusätzlich zu THF eine ebenso große Menge Benzol addiert werden). Die Mischung wurde nach einigen Minuten schwarz und wurde im Ölbad unter Argon auf $65\text{ }^\circ\text{C}$ 12 h erhitzt. Nach Abdampfen des Lösemittels wurde Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und die Mischung durch Silikagel gefiltert. CCl_4 wurde anschließend eingedampft und der resultierende Feststoff mit Ethanol und Petrolether gewaschen. Beispiel siehe unter P3 bei 1,2-Di(naphthalin-2-yl)ethin ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$) (12).

Trimerisierung von Diarylacetylenen

Das entsprechende Diarylacetylen und Dicobaltoctacarbonyl wurden in wasserfreiem Dioxan gelöst. Die Lösung wurde unter Argon für 19 h refluxiert. Danach wurde das Lösemittel abgedampft, der Feststoff in Dichlormethan erneut gelöst und durch Silikagel gefiltert. Das entsprechende Produkt wurde dann aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert. Beispiel siehe unter P3 bei Hexa(naphthalin-2-yl)benzol ($\text{C}_{66}\text{H}_{42}$) (P3a).

Suzuki-Kupplung

Alternative 1:

Die entsprechende Boronsäure (bzw. Boronsäurepinacolester), das entsprechende Bromaren und $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ wurden in Toluol/EtOH (2.5:1) gelöst. K_2CO_3 gelöst in ein paar ml H_2O wurde dann addiert. Nach Entgasung wurde die Mischung im Ölbad für 4-5 h auf $95\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die resultierende Mischung wurde mit Toluol extrahiert, mit H_2O gewaschen, filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Durch Säulenchromatographie wurde das Produkt gereinigt. Für ein Beispiel siehe unter P5 bei 4-Bromnaphthalin-1-yl-2-ethylnaphthalin ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Br}$) (28).

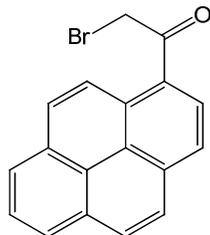
Alternative 2:

Die entsprechende Boronsäure (bzw. Boronsäurepinacolester), das entsprechende Bromaren, $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ und Cs_2CO_3 wurden in Toluol/MeOH (2:1) gelöst. Nach Entgasung wurde die Mischung bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad für 4-5 h refluxiert. Die resultierende Mischung wurde mit Toluol extrahiert, mit H_2O gewaschen, filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Durch Säulenchromatographie wurde das Produkt gereinigt. Für ein Beispiel siehe unter P5 bei 4-Bromnaphthalin-1-yl-2-ethylnaphthalin ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Br}$) (28).

Anstatt Cs_2CO_3 kann auch K_2CO_3 benutzt werden, wobei in manchen Fällen die Ausbeuten schlechter werden.

Vorläufermolekül P1 für die Endkappe eines (9, 0)-Zickzack-SWCNT

1-(Bromacetyl)pyren ($C_{18}H_{11}BrO$) (1)

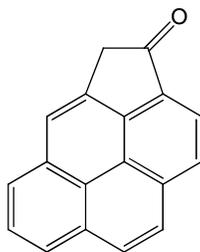


$AlBr_3$ (5,4 g, 20,2 mmol) wurde über 45 min zu einer Lösung von Bromacetyl bromid (0,87 ml, 10 mmol) und Pyren (2 g, 10 mmol) in Dichlormethan (100 ml) hinzugefügt. Die Mischung wurde während der Zugabe in einem Eisbad gekühlt. Nach 22 h Rühren bei Raumtemperatur, wurde die Lösung auf Eis gegeben, danach mit wässriger Natriumhydrogencarbonat Lösung und mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Zur orangenen Lösung wurde dann Petrolether addiert, bis ein orange-braunes Pulver ausfällt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Fließmittel: CH_2Cl_2 /Hexan 2:1) gereinigt und 1-(Bromacetyl)pyren (1 g, 50% Ausbeute) wurde in Form gelber Nadeln erhalten.

1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ = 4,66 (s, 2H), 7,99-8,04 (m, 2H), 8,11-8,16 (m, 2H), 8,18-8,23 (m, 3H), 8,3 (d, 1H, J = 8,1 Hz), 8,92 (d, 1H, J = 9,4 Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 34,11, 123,94, 124,12, 124,63, 125,12, 126,51, 126,64, 126,74, 126,77, 127,04, 128,49, 130,24, 130,34, 130,50, 130,65, 131,03, 134,68, 194,63.

Cyclopenta[cd]pyren-3(4H)-one ($C_{18}H_{10}O$) (2)

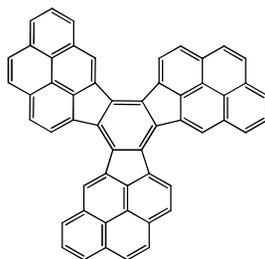


1-(Bromacetyl)pyren (0,4 g, 1,24 mmol) und Lithiumcarbonat (0,4 g, 5,41 mmol) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (400 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Argon durch einen Pyrexfilter mit einer UV-Lampe bestrahlt. Nach 120 min Bestrahlung wurde das Lösemittel abgedampft und das Produkt durch Säulenchromatographie (Fließmittel: CH_2Cl_2) gereinigt. Cyclopenta[cd]pyren-3(4H)-one (0,07 g, 17,5% Ausbeute) wurde als gelbes Pulver erhalten.

1H NMR (300MHz, CD_2Cl_2): δ = 3,90 (s, 2H), 7,96 (s, 1H), 8,03 (t, 1H, J = 7,7 Hz), 8,14 (d, 1H, J = 9,0 Hz), 8,22-8,28 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 42,0, 120,53, 121,0, 121,68, 122,0, 125,76, 125,85, 126,68, 127,12, 127,38, 130,57, 130,87, 131,05, 132,12, 134,06, 134,50.

LDI-TOF MS: m/z = 242,09 $[M]^+$ (berechnet für $C_{18}H_{10}O$ 242,07).

Trimerisierung von Cyclopenta[cd]pyren-3(4H)-one (C₅₄H₂₄) (P1)

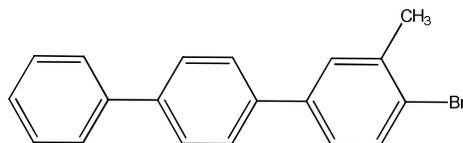
Cyclopenta[cd]pyren-3(4H)-one (0,02 g, 0,083 mmol) wurde zusammen mit *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0,05 g, 0,26 mmol) und Propionsäure (0,02 ml, 0,27 mmol) in eine Glasampulle transferiert. Nach Zugabe von *o*-Dichlorbenzol (2,4 ml) wurde die Ampulle evakuiert, verschlossen und für 16 h auf 180 °C erhitzt. Die resultierende schwarze Flüssigkeit wurde zu Methanol zugegeben und wässrige NaOH Lösung wurde addiert. Das resultierende Fällungsprodukt wurde abgefiltert und mit Methanol, H₂O, Aceton, CH₂Cl₂ und Petrolether gewaschen. Ein braunes Pulver wurde erhalten (12,3 mg, 61% Ausbeute). Die weitere Reinigung erfolgte durch Sublimation bei 400 °C und 10⁻² mbar und resultierte in einem orangen Sublimat.

LDI-TOF MS: $m/z = 672,24$ [M]⁺ (berechnet für C₅₄H₂₄ 672,19)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 672,24 (100), 673,24 (53,7), 674,24 (15,2), 675,25 (2,3)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 672,19 (100), 673,19 (58,4), 674,19 (16,7), 675,20 (3,1)

UV-Vis: λ_{max} (1, 2, 4 – Trichlorbenzol)/[nm] = 358, 379, 400, 469.

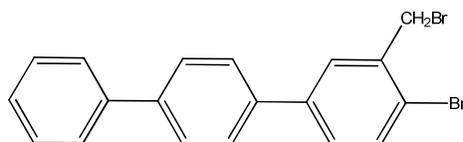
Vorläufermolekül P1b für die Endkappe eines (9, 0)-Zickzack-SWCNT**4-Brom-3-methyl-*p*-terphenyl (C₁₉H₁₅Br) (3)**

4-Brom-3-methyl-*p*-terphenyl (4,5 g, 13,9 mmol, 70 % Ausbeute) wurde aus 7,6 g (20 mmol) 2-Brom-4-iodtoluol und 4 g (20 mmol) 4-Diphenylboronsäure unter Verwendung der Standardprozedur 1 für Suzuki Kupplungen erhalten. Zur Reinigung wurde die Substanz in Petrolether umkristallisiert.

Reaktionszeit: 14 h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 300 mg (0,26 mmol) Pd(PPh₃)₄; 150 ml Toluol; 5,6 g (20 mmol) K₂CO₃ gelöst in 20 ml H₂O

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,68 – 7,51 (m, 7H), 7,47 – 7,34 (m, 3H), 7,34 – 7,21 (m, 2H), 2,41 (s, 3H).

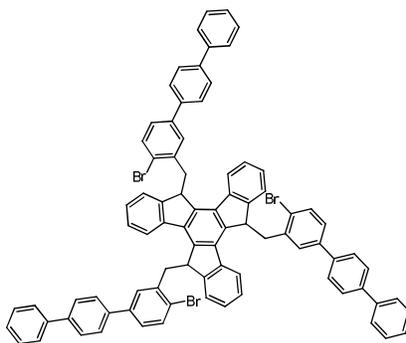
4-Brom-3-brommethyl-*p*-terphenyl (C₁₉H₁₄Br₂) (4)

2,9 g (9 mmol) 4-Brom-3-methyl-*p*-terphenyl und 1,8 g (10 mmol) *N*-Bromsuccinimid wurden in CCl₄ gelöst und 50 mg DBPO addiert. Die Lösung wurde dann für 6 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde die Lösung konzentriert, durch Silikagel filtriert und eingeeengt. Zur Reinigung wurde EtOH addiert und nach Filtration ein weißes Pulver erhalten. Petrolether wurde addiert, die Dispersion kurz gekocht und filtriert. 3,1 g (7,7 mmol, 86 % Ausbeute) der reinen Substanz wurden als weißes Pulver durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/CCl₄ 1:4) erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,67 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H), 7,65 – 7,54 (m, 7H), 7,43 – 7,34 (m, 3H), 7,33 – 7,25 (m, 1H), 4,61 (s, 2H).

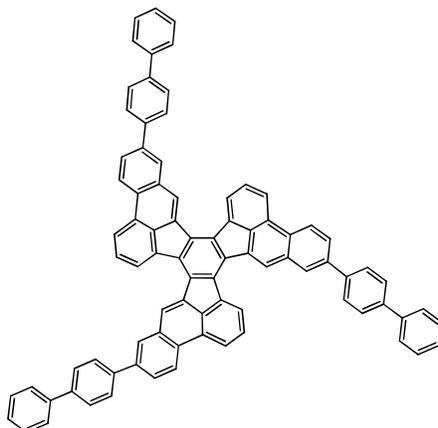
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 140,80, 140,76, 140,39, 138,19, 137,68, 133,82, 129,78, 128,94 (2C), 128,65, 127,65 (2C), 127,64, 127,32 (2C), 127,01 (2C), 123,40, 33,60.

r_f (Petrolether/CH₂Cl₂ 5:1) = 0,35

C₈₄H₅₇Br₃ (5)

THF wurde über KOH refluxiert und über Natrium destilliert. Dann wurde THF entgast und bei reduziertem Druck erneut destilliert. Alle folgenden Arbeitsschritte wurden in Argonatmosphäre mit der Schlenktechnik durchgeführt. 63 mg (0,184 mmol) Truxen wurden in 15 ml THF dispergiert. 0,38 ml von 1,6 M *n*-BuLi in Hexan (0,61 mmol) wurden der Mischung bei -78 °C dann langsam zugegeben, was in einer orangenen Dispersion resultiert. Nach 10 min Rühren wurde die Mischung langsam bis auf 0 °C erwärmt und wechselt zu einer roten Lösung. Nach 1 h wurde eine Lösung von 4-Brom-3-brommethyl-*p*-terphenyl (267 mg, 0,66 mmol) in THF (10 ml) tropfenweise zur roten Lösung des Truxentrianions hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 2 h gerührt, dann mit EtOAc verdünnt, mit gesättigter wässriger NaCl Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und konzentriert. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Fließmittel: CCl₄) gereinigt. 218 mg (0,167 mmol, 91 % Ausbeute) des Anti-Isomers wurden in Form von leicht gelblichem Pulver erhalten.

r_f (CCl₄) = 0,22

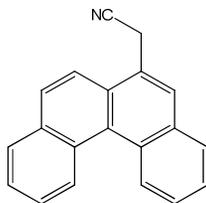
C₈₄H₄₈ (P1b)

218 mg (0,17 mmol) von C₈₄H₅₇Br₃, 76 mg (0,33 mmol) von Pd(OAc)₂, 154 mg (0,67 mmol) von Trimethylbenzylammoniumbromid und 274 mg (0,84 mmol) von Cs₂CO₃ wurden in 15 ml Dimethylacetamid gelöst. Nach Entgasung wurde die Mischung unter Argon für 4 Tage auf 150 °C erhitzt. Die Mischung wurde dann abkühlen gelassen, der Feststoff abfiltriert und mit CH₂Cl₂, Aceton und Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend in wässriger NaCN Lösung dispergiert, für 3 h gerührt, abfiltriert und mit Wasser, Aceton und CH₂Cl₂ gewaschen. Das Produkt wurde als braunes Pulver erhalten (65 mg, 0,062 mmol, 37% Ausbeute).

LDI-TOF MS *m/z*: 1056,35 (100) (berechnet für C₈₄H₄₈ 1056,38)

Gefundene Isotopenverteilung *m/z*: 1056,35 (100), 1057,35 (90,9), 1058,36 (40,5), 1059,37 (11,1), 1060,38 (1,0)

Berechnete Isotopenverteilung *m/z*: 1056,38 (100), 1057,38 (90,9), 1058,38 (40,8), 1059,39 (12,1), 1060,39 (2,6)

Vorläufermolekül P2 für die Endkappe eines (6, 6)-Armsessel-SWCNT**Cyanmethylbenzo[c]phenanthren (C₂₀H₁₃N) (6)**

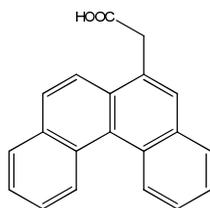
Eine Lösung von Methylbenzo[c]phenanthren (1,54 g, 6,37 mmol), *N*-Bromsuccinimid (1,12 g, 6,37 mmol) und Dibenzoylperoxid (170 mg, 0,70 mmol) in wasserfreiem CCl₄ (350 ml) wurde unter Rühren für 2,6 h refluxiert. Die Lösung wurde durch Silikagel mit CCl₄ als Eluent filtriert und dann unter Vakuum eingedampft. Das resultierende Brommethyl-benzo[c]phenanthren wurde direkt in EtOH (100 ml) und H₂O (10 ml) gelöst. NaCN wurde dann in 10 %igem Überschuss (343 mg, 7 mmol) addiert und die Lösung für 16 h refluxiert. Die erhaltene Lösung wurde mit H₂O verdünnt, mit CH₂Cl₂ extrahiert, mit H₂O gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und unter Vakuum eingedampft. Das

erhaltene orangene Öl wurde durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/ CH₂Cl₂ 1:1) aufgereinigt und Cyanmethylbenzo[c]phenanthren erhalten (1 g, 65% Ausbeute).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,14 (s, 2H), 7,56-7,62 (m, 4H), 7,75 (d, 1H, *J* = 8,9 Hz), 7,89-7,95 (m, 4H), 8,97 (t, 2H, *J* = 8,5 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 22,51, 117,65, 120,43, 123,16, 124,0, 126,47, 126,52, 126,55, 126,69, 127,67, 128,15, 128,18, 128,24, 128,35, 128,39, 128,58, 130,15, 130,19, 132,47, 133,12.

Benzo[c]phenanthrenylessigsäure (C₂₀H₁₄O₂) (8)

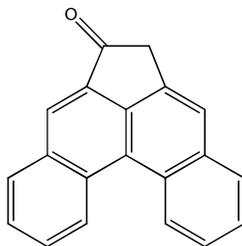


Cyanmethylbenzo[c]phenanthren (1 g, 3,74 mmol) wurde in Essigsäure (20 ml), konz. Schwefelsäure (20 ml) und Wasser (20 ml) in einem 250 ml Rundkolben gelöst. Die Mischung wurde unter Rühren in einem Ölbad bei 120 °C für 20 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde H₂O (100 ml) addiert und die Lösung vakuumfiltriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet. Das erhaltene graue Pulver wurde in CH₂Cl₂ gelöst, Aktivkohle wurde addiert und die Mischung filtriert. Zugabe von Petrolether resultiert in einem Fällungsprodukt. Nach Filtrierung wurde das Produkt als graues Pulver erhalten (0,63 g, 63% Ausbeute).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,21 (s, 2H), 7,50-7,59 (m, 4H), 7,74 (s, 1H), 7,82-7,95 (m, 4H), 8,97 (t, 2H, *J* = 8,8 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 39,37, 106,62, 107,53, 121,85, 122,0, 123,18, 126,11, 126,13, 126,17, 127,74, 128,07, 128,16, 128,26, 128,41, 129,50, 130,05, 130,32, 132,78, 133,08, 176,62.

Oxo-6,7-acebenzo[c]phenanthren (C₂₀H₁₂O) (9)



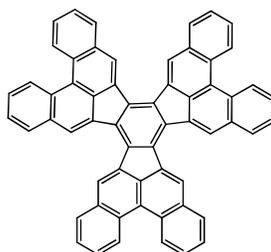
Benzo[c]phenanthrenylessigsäure (0,5 g, 1,75 mmol) wurde für 2 h bei 65 °C mit mehr als zehnfachem Überschuss von SOCl₂ (1,5 ml, 21 mmol) gerührt. Nach Abkühlen zu Raumtemperatur wurde SOCl₂ eingedampft und ein gelb-braunes Öl erhalten. Das Öl wurde in CH₂Cl₂ (10 ml) gelöst und AlCl₃ (0,5 g, 3,76 mmol) wurde in kleinen Portionen unter stetigem Rühren zugegeben. Dies führt zu einer schwarzen Lösung mit Blasenbildung während der Zugabe von AlCl₃. Nach 3 h Rühren wurde die Lösung auf Eis gegeben und eine orangene Masse erhalten. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ wurde

die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und gefiltert. Reinigung durch Säulenchromatographie (Fließmittel: CH_2Cl_2) resultierte in einem gelben Pulver (104 mg, 21% Ausbeute).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3,87 (s, 2H), 7,62-7,69 (m, 3H), 7,81-7,85 (m, 2H), 8,03 (d, 1H, J = 7,9), 8,21 (d, 1H, J = 8,0), 8,39 (s, 1H), 9,18 (d, 1H, J = 8,3 Hz), 9,27 (d, 1H, J = 8,7 Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 41,89, 118,02, 123,18, 124,61, 124,70, 126,45, 126,49, 126,59, 126,68, 126,93, 129,37, 129,55, 129,70, 132,42, 132,47, 132,55, 133,39, 134,14, 134,98, 203,31.

Trimerisierung von Oxo-6,7-acebenzo[c]phenanthren ($\text{C}_{60}\text{H}_{30}$)



Eine Mischung von Oxo-6,7-acebenzo[c]phenanthren (20 mg, 0,075 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (54 mg, 0,28 mmol), Propionsäure (0,02 ml, 0,27 mmol) und *o*-Dichlorbenzol (2,4 ml) wurde in eine Glasampulle von einem Zentimeter Durchmesser gefüllt. Die Ampulle wurde dann evakuiert und durch Schmelzen geschlossen. Währenddessen wurde die Reaktionsmischung mit flüssigem Stickstoff eingefroren, um das Lösemittel am Verdampfen zu hindern. Die Mischung wurde dann für 16 h auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen enthielt die Glasampulle eine schwarze Flüssigkeit mit gelbem Fällungsprodukt. Die Mischung wurde zu 50 ml Methanol zugegeben und wässrige NaOH Lösung wurde addiert. Das Fällungsprodukt wurde anschließend vakuumfiltriert und mit Methanol, H_2O , Aceton, CH_2Cl_2 und Petrolether gewaschen. Ein gelbes Pulver wurde erhalten (8 mg, 40% Ausbeute). Die weitere Reinigung erfolgte durch Sublimation bei 400 °C und 10^{-2} mbar und resultierte in einem gelben Sublimat.

LDI-TOF MS m/z : 750,31 $[\text{M}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{30}$ 750,23)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 750,31 (100), 751,31 (62,4), 752,31 (21,0), 753,32 (4,3)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 750,23 (100), 751,24 (64,9), 752,24 (20,7), 753,24 (4,3)

UV-Vis: λ_{max} (1, 2, 4 – trichlorobenzene) [nm] = 330, 382, 406, 431.

Einkristallstrukturdaten sind in Tabelle B7 aufgelistet.

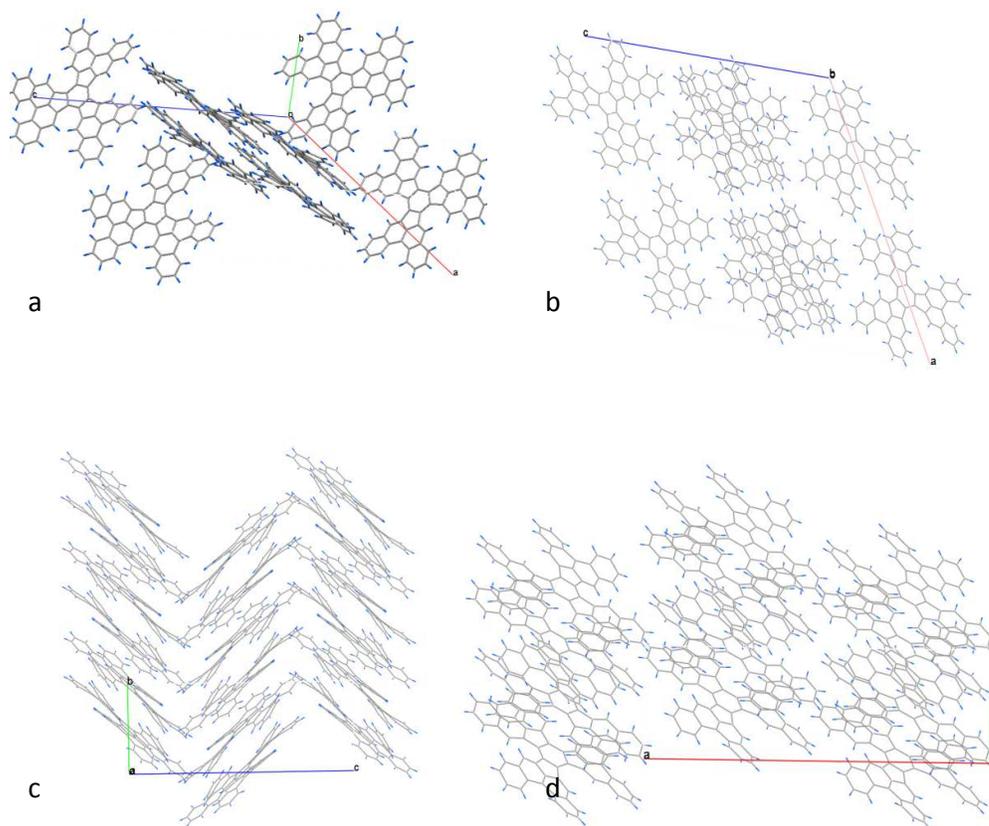
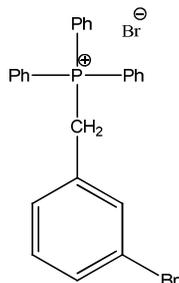
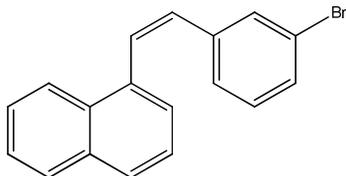


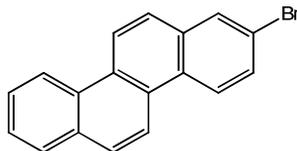
Abb. A1. a) Kristallstruktur des Präkursors **P1**. b) Projektion entlang der [010] c) Projektion entlang der [100] d) Projektion entlang der [001]; Die Moleküle sind in Kolonnen parallel zur [010] Richtung gepackt. Sie sind in einem Winkel von ca. 45° relative zu [010] angeordnet. In Kolonnen in [100] Richtung zeigen die Moleküle alle dieselbe Orientierung. Benachbarte Moleküle derselben Kolonne sind gegeneinander um 60° verdreht. Lösemittelmoleküle ($C_6H_4Cl_2$) sind nicht gezeigt.

Vorläufermolekül P3 für die Endkappe eines (12, 0)-Zickzack-SWCNT**3-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid (C₂₅H₂₁Br₂P)**

10 g (40 mmol) of 3-Brombenzylbromid wurden in 150 ml of Toluol gelöst und (11,8 g, 45 mmol) Triphenylphosphin wurde addiert. Die Lösung wurde anschließend unter stetigem Rühren für 12 h refluxiert. Während der Synthese fällt ein weißer Feststoff aus. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, filtriert und mit Toluol und Hexan gewaschen. 20,1 g (39,2 mmol, 98 %) eines weißen Pulvers wurden erhalten. Die resultierende Verbindung wurde ohne weitere Reinigung für den nächsten Syntheseschritt verwendet.

1-(2-(3-Bromphenyl)ethenyl)naphthalin (C₁₈H₁₃Br) (15)

10 g (20 mmol) von 3-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid, 3,1 g (2,716 ml, 20 mmol) von 1-Naphthaldehyd und 2,24 g KOtBu (20 mmol) wurden in 250 ml EtOH gelöst. Die Lösung wurde anschließend für 20 h refluxiert. Nach Abkühlung zu Raumtemperatur und Neutralisation durch Zugabe von 1M HCl Lösung, wurde das Produkt konzentriert, mit H₂O verdünnt, mit Dichlormethan extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/CH₂Cl₂ 1:1) gereinigt. 5,3 g (17,1 mmol, 86 %) eines leicht gelblichen Harzes wurden erhalten.

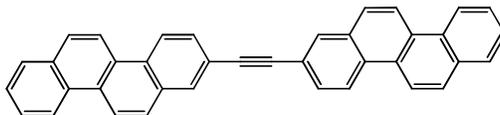
2-Bromchrysen (C₁₈H₁₁Br) (17)

5 g (16,2 mmol) von 1-(2-(3-Bromphenyl)ethenyl)naphthalin (die Mischung von cis/trans Isomeren kann für die Photocyclisierung ohne weitere Trennung benutzt werden, da sich beide Isomere unter UV Bestrahlung wechselseitig umwandeln) wurden in 400 ml Cyclohexan in einem photochemischen Reaktor gelöst. Nach Addition von 4,45 g Iod (17,5 mmol) wurde Argon für 15 min durch die Lösung geblubbert. Dann wurde ein Überschuss an Propylenoxid (9,3 g, 12 ml, 160 mmol) addiert und die Lösung mit UV Licht bestrahlt. Nach 20 h Bestrahlung wurde der gebildete kristalline Feststoff von der Reaktorwand entfernt und aus heißem Dichlormethan und EtOH umkristallisiert. 1,1 g (3,6 mmol, 22 %) von 2-Bromchrysen konnten als weißes Pulver erhalten werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,65 (t, *J* = 8,7 Hz, 2H), 8,53 (m, *J* = 9,0, 3,2 Hz, 2H), 8,04 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H), 7,97 – 7,85 (m, 2H), 7,80 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H), 7,73 – 7,51 (m, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 120,42, 120,82, 122,47, 123,10, 125,00, 126,15, 126,62, 126,91, 127,84, 128,01, 128,26, 128,61, 129,16, 129,77, 130,44, 130,57, 132,22, 133,49.

UV-Vis: λ_{max} (toluene) [nm] = 297, 308, 322, 346, 354 (s), 364.

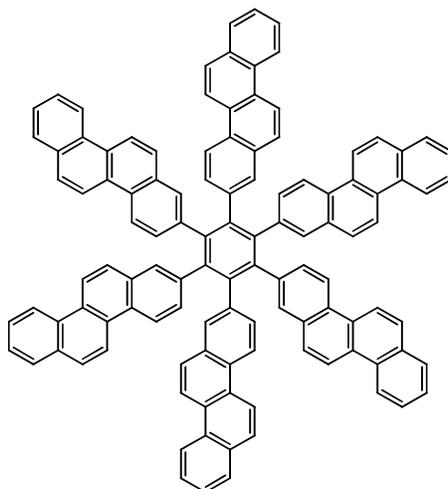
1,2-Di(chrysen-2-yl)ethin (C₃₈H₂₂) (19)

Ein Rundkolben wurde unter Argon mit 2-Bromchrysen (500 mg, 1,6 mmol), Calciumcarbid (192 mg, 3,3 mmol), K₂CO₃ (450 mg, 3,3 mmol), Pd(OAc)₂ (9,2 mg, 0,04 mmol), Diethylaminodiphenylphosphan (35 mg, 0,12 mmol) und 15 ml ungetrocknetem THF beladen. Die Mischung wurde nach einigen Minuten schwarz und wurde im Ölbad auf 65 °C erhitzt. Nach 12 h wurde das Lösemittel abgedampft. Unglücklicherweise ist die Substanz sogar in Toluol unlöslich. Daher wurde die Bildung von 1,2-Di(chrysen-2-yl)ethin nur massenspektrometrisch nachgewiesen.

LDI-TOF MS *m/z*: 478,26 (100) [M]⁺ (berechnet für C₃₈H₂₂ 478,17)

Gefundene Isotopenverteilung *m/z*: 478,26 (100), 479,26 (45,7), 480,28 (7,4), 481,27 (1,8)

Berechnete Isotopenverteilung *m/z*: 478,17 (100), 479,18 (41,1), 480,18 (8,2), 481,18 (1,1)

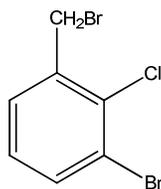
Hexa(chrysen-2-yl)benzol (C₁₁₄H₆₆) (P3d)

30 mg des unaufbereiteten Reaktionsprodukts der Synthese von 1,2-Di(chrysen-2-yl)ethin wurden in 15 ml Dioxan und Toluol dispergiert. Eine katalytische Menge Co₂(CO)₈ wurde addiert und die Mischung für 16 h refluxiert. MS-Analyse des Reaktionsprodukts deutet die Bildung des gewünschten Hexamers an, aber wie erwartet ist die Substanz nicht löslich und konnte weder durch Chromatographie noch Sublimation in reiner Form erhalten werden.

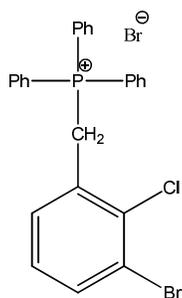
LDI-TOF MS m/z : 478,26 (100) [M]⁺ (berechnet für C₁₁₄H₆₆ 1435,52)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 1434,63 (85,6), 1435,62 (100), 1436,64 (42,7), 1437,58 (10,8), 1438,35 (3,8)

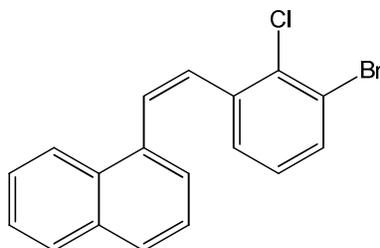
Berechnete Isotopenverteilung m/z : 1434,52 (81,1), 1435,52 (100), 1436,52 (61,1), 1437,53 (24,7), 1438,53 (7,4)

3-Brom-2-chlorbenzylbromid (C₇H₅Br₂Cl)

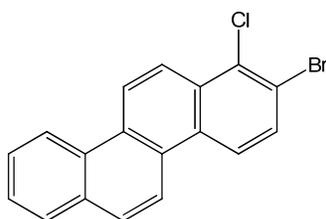
Eine Lösung von 3-Brom-2-chlortoluol (10 g, 6 ml, 48,7 mmol), *N*-Bromsuccinimid (8,57 g, 48,7 mmol) und Dibenzoylperoxid (170 mg, 0,70 mmol) in CCl₄ (250 ml) wurde unter stetigem Rühren für 1,5 h refluxiert. Die Lösung wurde anschließend mit CCl₄ als Eluent durch Silikagel filtriert und unter Vakuum eingedampft, um 3-Brom-2-chlorbenzylbromid zu erhalten. In diesem Fall wurde die Substanz ohne weitere Reinigung direkt weiterverwendet.

3-Brom-2-chlorbenzyltriphenylphosphoniumbromid (C₂₅H₂₀Br₂ClP)

3-Brom-2-chlorbenzyltriphenylphosphoniumbromid wurde aus dem Syntheseprodukt der Bromierung von 3-Brom-2-chlortoluol unter Verwendung der Standardprozedur für Phosphoniumsalze erhalten. 7,84 g (14,43 mmol, 29 %) eines weißen Pulvers wurden erhalten. Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 200 ml Toluol; 12g (45,7 mmol) Triphenylphosphin

1-(2-(3-Brom-2-chlorphenyl)ethenyl)naphthalin (C₁₈H₁₂BrCl) (16)

1-(2-(3-Brom-2-chlorphenyl)ethenyl)naphthalin wurde aus 7,84 g (14,43 mmol) 3-Brom-2-chlorbenzyltriphenylphosphoniumbromid und 2,24 g (1,95 ml, 14,43 mmol) 1-Naphthaldehyd unter Verwendung der Standardprozedur für Wittig-Reaktionen zur Synthese von Stilbenen synthetisiert. 3,99 g (11,6 mmol, 81 %) eines leicht gelblichen Harzes wurden erhalten. Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 250 ml EtOH; 1,61 g KOtBu (14,43 mmol)

2-Brom-1-chlorchrysen (C₁₈H₁₀BrCl) (18)

2-Brom-1-chlorchrysen wurde aus 3,99 g (11,6 mmol) 1-(2-(3-Brom-2-chlorphenyl)ethenyl)naphthalin unter Verwendung der Standardprozedur für Photocyclisierungen synthetisiert. Nach einer Stunde kristallisiert bereits ein Feststoff an der Reaktorwand. Nach 5 h wurde dieser gesammelt und mit Petrolether und einer kleinen Menge CH₂Cl₂ gewaschen. 2,37 g (6,9 mmol, 57% Ausbeute) weißer Kristalle wurden erhalten.

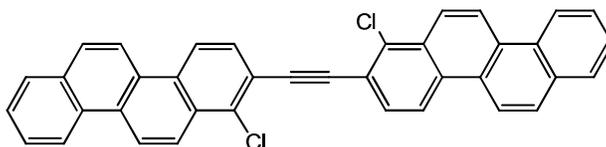
Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 400 ml Cyclohexan; 3 g Iod (12 mmol); 7 g Propylenoxid (8,4 ml, 120 mmol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,58 - 7,70$ (m, 2H), 7,80 (d, 1H, $J = 9,05$ Hz), 7,94 (t, 2H, $J = 9,02$ Hz), 8,42 (d, 1H, $J = 9,45$ Hz), 8,48 (d, 1H, $J = 9,08$ Hz), 8,55 (d, 1H, $J = 9,17$ Hz), 8,71 (d, 1H, $J = 8,33$ Hz), 8,76 (d, 1H, $J = 9,46$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 120,86, 121,31, 123,10, 123,21, 123,57, 123,60, 127,01, 127,15, 127,93, 128,31, 128,33, 128,62, 130,24, 130,59, 130,63, 130,89, 132,34, 132,37$.

UV-Vis: λ_{max} (toluene) [nm] = 303, 316, 330, 350, 368.

1,2-Di(1-chlorchrysen-2-yl)ethin ($\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$) (20)



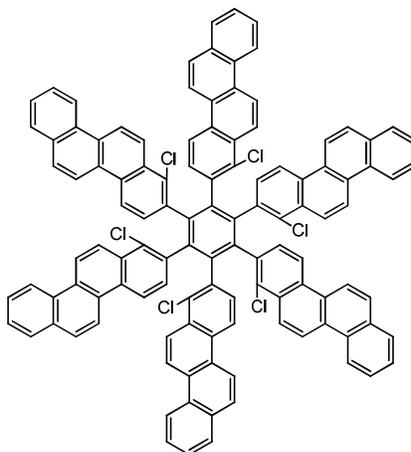
1,2-Di(1-chlorchrysen-2-yl)ethin wurde aus 2-Brom-1-chlorchrysen (500 mg, 1,5 mmol) unter Verwendung der Standardprozedur zur Synthese von Diarylacetylenen synthetisiert. Die Substanz ist ebenfalls sogar in Toluol unlöslich und die Bildung wurde nur massenspektrometrisch nachgewiesen. Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: Calciumcarbid (172 mg, 2,9 mmol), K_2CO_3 (403 mg, 2,9 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (9,2 mg, 0,04 mmol), diethylaminodiphenylphosphane (31 mg, 0,11 mmol); 15 ml THF

LDI-TOF MS m/z : 478,26 (100) $[\text{M}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{22}$ 478,17)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 478,26 (100), 479,26 (45,7), 480,28 (7,43), 481,27 (1,81)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 478,17 (100), 479,18 (41,1), 480,18 (8,2), 481,18 (1,1)

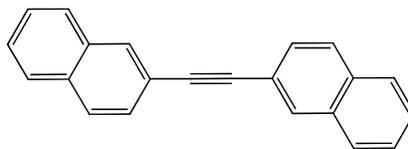
Hexa(1-chlorchrysen-2-yl)benzol (P3c)



30 mg des unaufbereiteten Reaktionsprodukts der Synthese von 1,2-Di(1-chlorchrysen-2-yl)ethin wurden in 15 ml Dioxane und Toluol dispergiert. Eine katalytische Menge $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde addiert und

die Mischung für 16 h refluxiert. Durch MS-Analyse konnte kein Nachweis für die Bildung von Hexa(1-chlorchrysen-2-yl)benzol gefunden werden.

1,2-Di(naphthalin-2-yl)ethin ($C_{22}H_{14}$) (12)



Ein Rundkolben wurde unter Argon mit 2-Bromnaphthalin (280 mg, 1,35 mmol), Calciumcarbid (319 mg, 5,4 mmol), Cs_2CO_3 (880 mg, 2,7 mmol) (in 2-3 Tropfen H_2O gelöst), $Pd(OAc)_2$ (30 mg, 0,135 mmol), Diethylaminodiphenylphosphan (Ligand) (96 mg, 0,34 mmol) und 5 ml Benzol und wasserfreiem THF beladen. Die Mischung wurde nach einigen Minuten schwarz und wurde im Ölbad auf 65 °C erhitzt. Nach 12 h wurde das Lösemittel abgedampft. Tetrachlorkohlenstoff wurde addiert und die Mischung durch Silikagel gefiltert. CCl_4 wurde anschließend eingedampft und der resultierende Feststoff mit Ethanol und Petrolether gewaschen. 1,2-Di(naphthalin-2-yl)ethin wurde als gelbes Pulver erhalten (154 mg, 82 % Ausbeute).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,41 – 7,47 (m, 4H), 7,56 (d, 2H, J = 9,99 Hz), 7,75 – 7,78 (m, 6H), 8,03 (s, 2H).

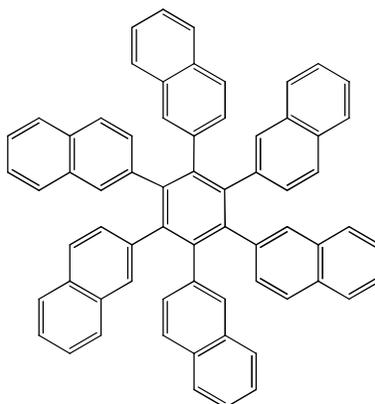
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 90,19, 120,64, 126,57, 126,69, 127,79, 127,81, 128,04, 128,45, 131,52, 132,87, 133,09.

LDI-TOF MS m/z : 278,14 (100) $[M]^+$ (berechnet für $C_{22}H_{14}$ 278,11)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 278,14 (100), 279,14 (29,91), 280,15 (2,12)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 278,11 (100), 279,11 (23,8), 280,12 (2,7)

Hexa(naphthalin-2-yl)benzol ($C_{66}H_{42}$) (P3a)



2-Dinaphtylacetylen (175 mg, 0,63 mmol) und Dicobaltoctacarbonyl (20 mg, 0,058 mmol) wurden in 10 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Die Lösung wurde unter Argon für 19 h refluxiert. Danach wurde das Lösemittel abgedampft, der Feststoff in Dichlormethan erneut gelöst und durch Silikagel gefiltert.

Das entsprechende Produkt wurde dann aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert und als weißes Pulver erhalten (120 mg, 69 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80 °C) δ 7,40 (s, 1H), 7,33 – 7,21 (m, 2H), 7,13 – 6,99 (m, 4H).

LDI-TOF MS m/z : 834,31 (100) $[\text{M}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{42}$ 834,33)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 834,31 (100), 835,32 (69,62), 836,33 (23,30), 837,33 (4,85)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 834,33 (100), 835,33 (71,4), 836,34 (25,1), 837,34 (5,8)

UV-Vis: λ_{max} (toluene) $[\text{nm}] = 330$ (s)

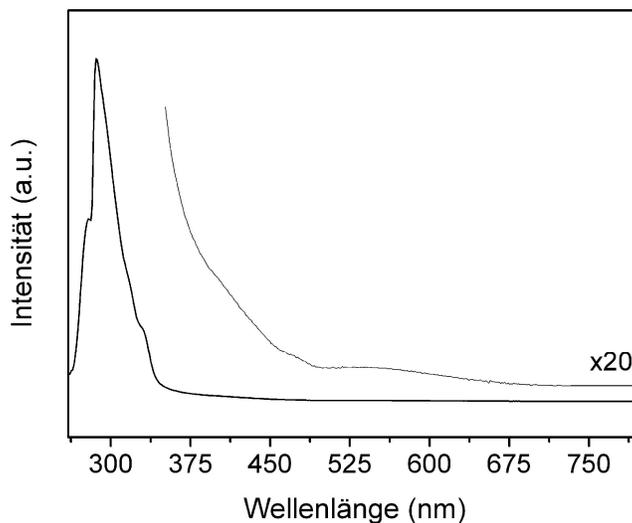


Abb. A2. UV-Vis-Spektrum von reinem 2-Hexanaphtylbenzol in Toluol.

Kondensationsexperimente von Hexa(naphthalin-2-yl)benzol

Hexa(naphthalin-2-yl)benzol (30 mg, 0,036 mmol) wurde in 125 ml Dichlormethan gelöst. Argon wurde durch eine Spritzenadel durch die Lösung geblubbert, um Sauerstoffreste zu entfernen. FeCl_3 (350 mg, 2,15 mmol), gelöst in CH_3NO_2 (2 ml), wurde dann tropfenweise addiert und die Mischung 18 h gerührt. Die Reaktion wurde unter Argonatmosphäre ausgeführt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von MeOH gestoppt. Die Reaktion war sehr schlecht reproduzierbar. Nur in einem Fall konnte ein rotes Pulver erhalten werden, welches weiter mit HPLC und MS analysiert wurde. Mehrere Produkte wurden während der HPLC-Analyse detektiert. Fraktion 4 weist weiterhin eine Masse von 822 m/z auf, was der des gewünschten Produkts entspricht. Nach 3 Tagen konnte kein entsprechendes Signal mehr beobachtet werden. Offenbar zersetzen sich die Syntheseprodukte. Im festen Zustand konnte keine Zersetzung beobachtet werden.

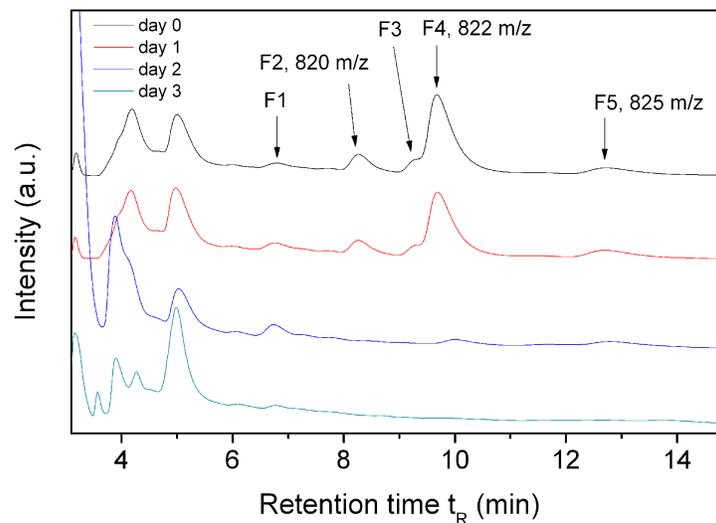
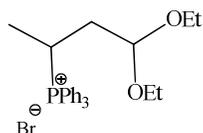
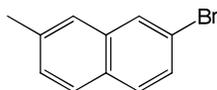


Abb. A3. HPLC-Profil der Kondensationsprodukte von Hexa(naphthalin-2-yl)benzol (Buckyprep 4,6x250 mm, Toluol/Hexan 90/10, 1 ml/min, 25 °C, 290 nm). Fünf Fraktionen wurden gesammelt und mit MS analysiert. Die Massezahlen der stärksten interessanten Signale sind angegeben.

(1,1-Diethoxy-3-butyl)triphenylphosphoniumbromid (C₂₆H₃₂O₂PBr)



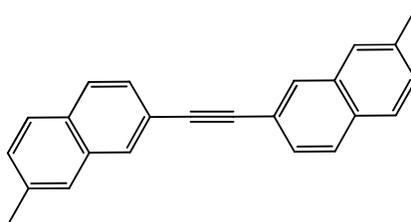
Zu einer Mischung aus 65,6 g (250 mmol) Triphenylphosphin, HBr (48 % Lösung in H₂O, 33 ml, 300 mmol), 46 ml Dichlormethan und 46 ml EtOH bei -10°C wurde über 2 h eine Lösung von 17,5 g (250 mmol) But-2-enal in 230 ml Dichlormethan addiert. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Danach wurde die wässrige Schicht vorsichtig entfernt. Bevor 162 ml (970 mmol) CH(OEt)₃ addiert wurden, wurde die Mischung erst auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde die Temperatur über 3 h auf Raumtemperatur erhöht und 12,8 ml (93 mmol) Triethylamin wurden addiert. Dann wurden alle flüchtigen Spezies unter Vakuum entfernt, was in einem öligen Rest resultiert. Dieser Rest wurde zusammen mit einer Mischung aus Toluol/Cyclohexan (92 ml/ 700 ml) für einige Minuten gerührt. Nach Abdekantieren des Lösemittels, wurden 600 ml trockenen Diethylethers addiert und bis zur Verfestigung des Öls weiter gerührt. Das Lösemittel wurde durch weitere frische 600 ml Et₂O ersetzt und über Nacht gerührt. Ein weißer sehr harter Feststoff wurde erhalten. Dieser wurde aus dem Rundkolben entfernt, zu einem feinen Pulver gemörsert und mit Et₂O (4 mal 150 ml) und Petrolether gewaschen. Über Nacht wurde das Pulver dann zum Trocknen im Vakuum gelassen. Nach Referenz 240 sollten stoichiometrische Mengen von Et₂O in der erhaltenen Substanz enthalten sein. Demnach entsprechen die erhaltenen 116,7 g einer Ausbeute von 83 %.

2-Brom-7-methylnaphthalin (C₁₁H₉Br) (10)

15,4 g (32 mmol) von (1,1-Diethoxy-3-butyl)triphenylphosphoniumbromid wurden in 150 ml wasserfreiem THF dispergiert. Nach Abkühlen auf -78 °C, wurden 20 ml (1,6M, 33 mmol) n-Buthyllithium über 30 min addiert und zunächst eine milchig orangene Dispersion erhalten. Diese wechselt dann zu einer tiefroten Lösung. Die Lösung wurde über 1 h auf 0°C erwärmt. Während dieser Zeit wechselt sie zurück zu einer Dispersion. Letztere wurde erneut auf -78°C gekühlt und 4,28 ml (34 mmol) 2-Brombenzaldehyd in 30 ml wasserfreiem THF wurden tropfenweise addiert, was in einem Farbwechsel von rot zu beige resultiert. Die Mischung wurde dann wieder auf Raumtemperatur erwärmt, was in einem Wechsel zu einer hellorangenen Lösung resultiert. Durch Rühren über 30 h bildet sich eine milchig orangene Dispersion. Nach Addition von 0,2 ml Triethylamin wurden etwa 50 ml Silikagel addiert. Die Mischung wurde dann unter Vakuum getrocknet, auf weitere 50 ml Silikagel gegeben und mit 500 ml Toluol eluiert. Abdampfen des Lösemittels resultiert in einem gelben Öl. Nach zweimaliger Addition und Abdampfen von 50 ml Essigsäure, wurden 100 ml Essigsäure und 60 ml HBr (48 % in H₂O) addiert und die Mischung in einem Ölbad für 2 h auf 95 °C erhitzt. Die erhaltene Dispersion wurde auf Eis gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und durch Silikagel gefiltert. Der Feststoff wurde dann in EtOH gelöst, gefiltert und umkristallisiert. 1,47 g (6,8 mmol, 21 %) des reinen Produkts wurden erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,93 (s, 1H), 7,78 – 7,64 (m, 2H), 7,55 (s, 1H), 7,47 (dd, *J* = 8,3, 1,4 Hz, 1H), 7,29 (dd, *J* = 8,3, 1,1 Hz, 1H), 2,45 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 90,19, 120,64, 126,57, 126,69, 127,79, 127,81, 128,04, 128,45, 131,52, 132,87, 133,09.

1,2-Di(7-methylnaphthalin-2-yl)ethin (C₂₄H₁₈) (13)

1,2-Di(7-methylnaphthalin-2-yl)ethin wurde aus 2-Brom-7-methylnaphthalin (280 mg, 1,26 mmol) unter Verwendung der Standardprozedur zur Synthese von Diarylacetylenen hergestellt. 51 mg (0,17 mmol, 26 % Ausbeute) der reinen Substanz wurden nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/CCl₄ 1:1) erhalten.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: Calciumcarbid (295 mg, 5 mmol); Cs₂CO₃ (814 mg, 2,5 mmol); Pd(OAc)₂ (36 mg, 0,16 mmol); Ligand (91 mg, 0,32 mmol); 5 ml Benzol und THF.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,02 (s, 2H), 7,82 – 7,72 (m, 4H), 7,61 (s, 2H), 7,56 (dd, *J* = 8,4, 1,6 Hz, 2H), 7,35 (dd, *J* = 8,3, 1,6 Hz, 2H), 2,54 (s, 6H).

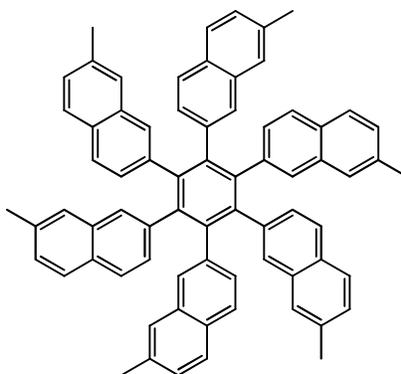
^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 136,24, 132,84, 130,69, 130,59, 128,85, 127,53, 127,40, 127,35, 126,43, 120,22, 90,01, 21,51.

LDI-TOF MS m/z : 306,14 (100) $[\text{M}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ 306,14)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 306,14 (100), 307,14 (31,5), 308,15 (13,4)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 306,14 (100), 307,14 (26,0), 308,15 (3,2)

Hexa(7-methylnaphthalin-2-yl)benzol ($\text{C}_{72}\text{H}_{54}$) (P3b)



Hexa(7-methylnaphthalin-2-yl)benzol wurde aus 1,2-Di(7-methylnaphthalin-2-yl)ethin (46 mg, 0,15 mmol) unter Verwendung der Standardprozedur zur Trimerisierung von Diarylacetylenen hergestellt. Es wurden 26,4 mg (2,9 mmol, 57% Ausbeute) eines braunen Pulvers erhalten.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: Dicobaltoctacarbonyl (10 mg, 0,029 mmol); 10 ml Dioxan.

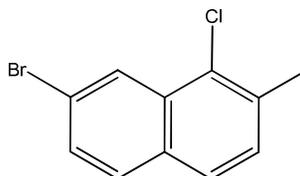
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,12 – 6,54 (m, 36H), 2,51 – 1,99 (m, 18H).

LDI-TOF MS m/z : 918,43 (100) $[\text{M}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{54}$ 918,42)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 918,43 (100), 919,44 (77,7), 920,45 (32,1), 921,47 (7,8), 922,49 (0,7)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 918,42 (100), 919,43 (77,9), 920,43 (29,9), 921,43 (7,5), 922,44 (1,4)

7-Brom-1-chlor-2-methylnaphthalin ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrCl}$) (11)



Ein Rundkolben wurde mit 2-Brom-7-Methylnaphthalin (1 g, 4,5 mmol), *N*-Chlorsuccinimid (0,6 g, 4,5 mmol) und BaCl_2 (0,94 g, 4,5 mmol) beladen und 1 ml Xylol wurde addiert. Die Mischung wurde für 4 h bei 130 °C im Ölbad erhitzt. Nach Eindampfen von Xylol wurde die erhaltene Mischung in Dichlormethan gelöst und durch Silikagel filtriert. 7-Brom-1-chlor-2-methylnaphthalin wurde durch

Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether) aufgereinigt und 490 mg (1,92 mmol, 43 % Ausbeute) eines weißen Pulvers wurden erhalten.

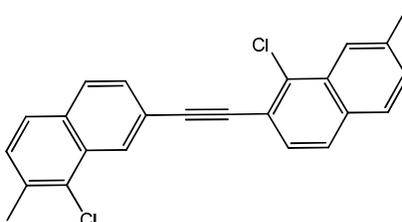
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,36 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H), 7,60 – 7,51 (m, 2H), 7,45 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H), 7,26 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 2,51 – 2,47 (m, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 134,95, 132,52, 131,69, 129,87, 129,84, 129,38, 129,35, 126,81, 126,55, 121,70, 21,10.

Test-Experimente mit 2-Methylnaphthalin:

Die Chlorierung wurde außerdem durch Mikrowellensynthese und Benutzung von 2-Methylnaphthalin, *N*-Chlorsuccinimid und entweder SiO_2 , CuCl_2 oder BaCl_2 bei 330 W für 7 min versucht. Bei Benutzung von CuCl_2 wurden zwei Produkte und größtenteils Edukt gefunden. Bei Benutzung von SiO_2 wurde eine weitaus bessere Umsetzung erzielt, wobei vier Produkte entstehen. Bei Benutzung von BaCl_2 wurde eine gute Umsetzung bei nur 2 Produkten erzielt. Eines der Produkte ist das gewünschte 1-Chlor-2-methylnaphthalin, das andere ist 2-Chlormethylnaphthalin. Daher wurde BaCl_2 für weitere Experimente mit normaler Heizung verwendet. Zwei Temperaturen, 90°C und 120°C , wurden untersucht. Proben wurden nach 5, 10, 15 und 20 Minuten genommen. Es wurden keine Unterschiede bezüglich der Selektivität gefunden.

1,2-Di(8-chlor-7-methylnaphthalin-2-yl)ethin ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$) (14)



1,2-Di(8-chlor-7-methylnaphthalin-2-yl)ethin wurde aus 7-Brom-1-chlor-2-methylnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur zur Synthese von Diarylacetylenen hergestellt. 40 mg (0,1 mmol, 12 % Ausbeute) der reinen Substanz wurden nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/ CCl_4 1:1) als gelbes Pulver erhalten.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: Calciumcarbid (413 mg, 7 mmol); Cs_2CO_3 (1,15 g, 3,52 mmol); $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (40 mg, 0,176 mmol); Ligand (128 mg, 0,45 mmol); 10 ml Benzol und THF

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,47 (s, 2H), 7,77 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,63 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,57 (dd, $J = 8,4, 1,4$ Hz, 2H), 7,34 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 2,52 (s, 6H).

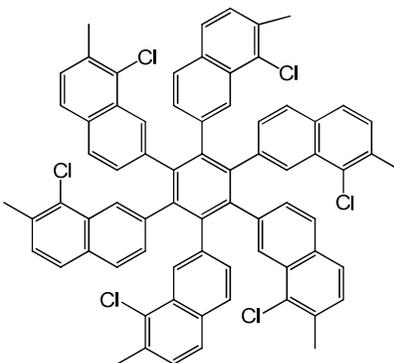
^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 134,29, 132,09, 130,46, 130,07, 129,44, 128,06, 128,05, 127,55, 126,09, 121,35, 90,52, 20,65.

LDI-TOF MS m/z : 374,1 (100) $[\text{M}]^+$ (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ 374,1)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 374,1 (100), 375,1 (28,6), 376,1 (61,6), 377,1 (19,0), 378,1 (15,9), 379,2 (2,9)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 374,1 (100), 375,1 (26), 376,1 (63,9), 377,1 (16,6), 378,1 (10,2), 379,1 (3,2)

Hexa(8-chlor-7-methylnaphthalin-2-yl)benzol ($C_{72}H_{48}Cl_6$) (P3c)



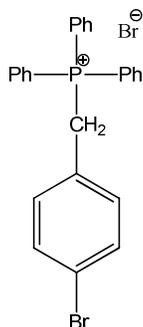
Hexa(8-chlor-7-methylnaphthalin-2-yl)benzol wurde aus 1,2-Di(8-chlor-7-methylnaphthalin-2-yl)ethin (20 mg, 0,02 mmol) unter Verwendung der Standardprozedur zur Trimerisierung von Diarylacetylenen hergestellt. MS-Spektren des unaufbereiteten Reaktionsprodukts zeigen ein zum gewünschten Produkt passendes Signal (auch die experimentell gefundene Isotopenverteilung stimmt gut mit der theoretischen überein). Die chromatographische Aufreinigung war wegen der geringen Löslichkeit nicht möglich. Ein Versuch die Substanz durch Sublimation zu reinigen, schlug ebenfalls fehl. Sowohl Hexa(8-chlor-7-methylnaphthalin-2-yl)benzol als auch mehrere Verunreinigungen konnten im Sublimationsprodukt gefunden werden.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: Dicobaltoctacarbonyl (6 mg, 0,02 mmol); 10 ml Dioxan

LDI-TOF MS m/z : 1124,2 (100) $[M]^+$ (berechnet für $C_{72}H_{48}Cl_6$ 1124,2)

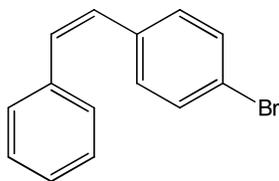
Gefundene Isotopenverteilung m/z : 1122,2 (46), 1123,2 (38,4), 1124,2 (100), 1125,2 (76,3), 1126,2 (95,4), 1127,2 (56,6), 1128,2 (45,7), 1129,2 (16), 1130,2 (13,8), 1131,2 (4,7), 1132,2 (0,6)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 1122,2 (52,1), 1123,2 (40,6), 1124,2 (100), 1125,2 (77,9), 1126,2 (79,9), 1127,2 (62,2), 1128,2 (34,1), 1129,2 (26,5), 1130,2 (10,2), 1131,2 (6,4), 1132,2 (2,6)

Vorläufermolekül P4 für die Endkappe eines (12, 6)-helicalen-SWCNT**4-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid (C₂₅H₂₁Br₂P)**

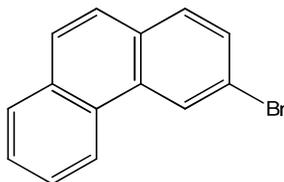
18 g (35 mmol, 88 % Ausbeute) 4-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid wurden unter Verwendung der Standardprozedur zur Synthese von Phosphoniumsalzen aus 9,98 g (40 mmol) 4-Brombenzylbromid erhalten.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 150 ml Toluol; Triphenylphosphin (11,8 g, 40 mmol)

2-(4-Bromphenyl)ethenylbenzol (C₁₄H₁₁Br)

3,6 g (14 mmol, 79 % Ausbeute) 2-(4-Bromphenyl)ethenylbenzol wurden unter Verwendung der Standardprozedur zur Synthese von Stilbenen (Wittig-Reaktion) aus 9 g (17,6 mmol) 4-Brombenzyltriphenylphosphoniumbromid und 1,9 g (1,8 ml, 17,6 mmol) Benzaldehyd erhalten. Das reine *trans* Isomer wurde durch Ausfällung aus Dichlormethan erhalten und zur NMR-Analyse benutzt.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 2 g (18 mmol) KOtBu; 250 ml EtOH ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,51 – 7,13 (m, 9H), 7,08 – 6,89 (m, 2H).

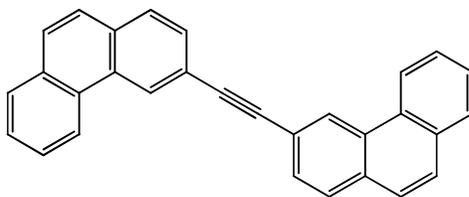
3-Bromphenanthren (C₁₄H₉Br)

3,6 g (13,9 mmol) 2-(4-Bromphenyl)ethenylbenzol (im Falle von Stilbenen kann die Mischung von cis/trans Isomeren für die Photocyclisierung ohne weitere Trennung benutzt werden, da sich beide Isomere unter UV Bestrahlung wechselseitig umwandeln) wurde in Cyclohexan in einem photochemischen Reaktor gelöst. Nach Addition von 3,6 g Iod (14,2 mmol) wurde Argon für 15 min durch die Lösung geblubbert. Dann wurde ein Überschuss an Propylenoxid (8,1 g, 9,8 ml, 140 mmol) addiert und die Lösung für 20 h mit UV Licht bestrahlt. Um nach der Reaktion Reste von Iod zu entfernen, wurde die Mischung mit wässriger Na₂S₂O₃ Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Anschließend wird die Lösung eingedampft und durch chromatographische Trennung aufgereinigt. 1,1 g (4,3 mmol, 31 %) des Produkts konnten als weißes Pulver erhalten werden.

Während der Reaktion bildet sich Phenanthren als Nebenprodukt. Nach 19 h liegt ein Verhältnis Phenanthren/Bromphenanthren von 1:2 vor (kein Edukt übrig). Nach 130 h Bestrahlung und weitere Iod Addition ändert sich das Verhältnis zu 2:3. Da Phenanthren in der folgenden Reaktion aber inaktiv ist, kann auf eine Trennung verzichtet werden.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,52 – 7,62 (m, 4H), 7,71 (d, 2H, J = 9,6 Hz), 7,81 (d, 1 H, J = 7,5 Hz), 8,52 (d, 1 H, J = 8,1 Hz), 8,74 (s, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 121,08, 122,92, 125,81, 126,48, 127,14, 127,44, 127,64, 128,86, 129,48, 129,96, 130,28, 130,82, 132,05, 132,48.

1,2-Di(phenanthren-3-yl)ethin (C₃₀H₁₈) (23)

1,2-Di(phenanthren-3-yl)ethin (222 mg, 66,8 % Ausbeute) wurde aus 3-Bromphenanthren (450 mg, 1,76 mmol) unter Verwendung der Standardprozedur zur Synthese von Diarylacetylenen hergestellt. Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: Calciumcarbid (415 mg, 7,03 mmol); Cs₂CO₃ (1,15 g, 3,51 mmol); Pd(OAc)₂ (47,1 mg, 0,21 mmol); Ligand (114 mg, 0,4 mmol); 5 ml Benzol und THF

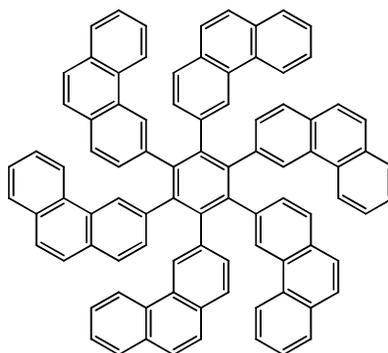
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,51 – 7,75 (m, 10H), 7,83 – 7,89 (m, 4H), 8,69 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 8,91 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 90,97, 121,56, 123,03, 126,72, 126,77, 127,15, 127,22, 128,11, 128,90, 128,91, 129,55, 130,10, 130,46, 132,00, 132,55.

LDI-TOF MS *m/z*: 378,25 (100) [M]⁺ (berechnet für C₃₀H₁₈ 378,14)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 378,25 (100), 379,25 (39,36), 380,26 (7,42)
 Berechnete Isotopenverteilung m/z : 378,14 (100), 379,14 (32,4), 380,15 (5,1)
 Einkristallstrukturdaten sind in Tabelle B12 aufgelistet.

Hexa(phenanthren-3-yl)benzol (C₉₀H₅₄) (P4)



Hexaphenanthrenyl-benzol (47 mg, 47 % Ausbeute) wurde aus 1,2-Di(phenanthren-3-yl)ethin (100 mg, 0,26 mmol) unter Verwendung der Standardprozedur zur Synthese von Diarylacetylenen synthetisiert. Hexa(phenanthren-3-yl)benzol wurde durch Addition von Ethanol zur Reaktionsmischung ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. Die beige Substanz ist sehr schlecht löslich, so dass keine NMR Charakterisierung möglich ist.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: Dicobaltoctacarbonyl (20 mg, 0,058 mmol); 40 ml Dioxan

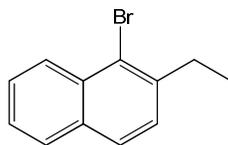
LDI-TOF MS m/z : 1134,51 (100) [M]⁺ (berechnet für C₉₀H₅₄ 1134,42)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 1134,51 (94,73), 1135,51 (100), 1136,51 (51,78), 1137,54 (24,76), 1138,51 (7,27)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 1134,42 (100), 1135,43 (97,3), 1136,43 (46,9), 1137,43 (14,9), 1138,44 (3,5)

Vorläufermolekül P5 für die Endkappe eines (9, 9)-Armsessel-SWCNT

1-Brom-2-ethylnaphthalin (C₁₂H₁₁Br) (26)



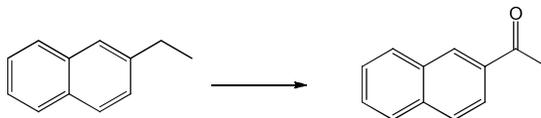
25 g (160,26 mmol) 2-Ethyl-naphthalin wurden in 300 ml Acetonitril gelöst. 31,95 g (179,49 mmol) *N*-Bromsuccinimid wurden dann addiert und die Mischung bei Raumtemperatur für 25 h gerührt. Nach Addition von wässriger NaOH Lösung wurde das Produkt mit CH₂Cl₂ extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration und Einengen wurden 29,7 g (127 mmol, 79 % Ausbeute) von 1-Brom-2-ethylnaphthalin als blass gelbes Öl erhalten.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,18 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,69 – 7,56 (m, 2H), 7,48 – 7,39 (m, 1H), 7,37 – 7,29 (m, 1H), 7,22 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 2,86 (q, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,16 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 141,90, 133,46, 132,85, 128,26, 127,96, 127,80, 127,52, 127,29, 125,99, 123,32, 30,91, 14,53.

Oxidation der Ethyl-Gruppe zur Ethanon-Gruppe:

1-(2-Naphthyl)ethanon (Modellverbindung für Oxidationsexperimente von 2-Ethyl-naphthalin mit KMnO_4)



Alternative 1: (S. Lai, D. G. Lee, *Tetrahedron* **2002**, 58, 9879)

Tabelle A1. Oxidation der Ethyl-Gruppe zur Ethanon-Gruppe. Alle Experimente wurden mit KMnO_4 durchgeführt.

Lösemittel	H_2O	H_2O , FeCl_3	FeCl_3	H_2O , 50 °C
Acetonitril	10 % isolierte Ausbeute, Edukt übrig	Mehr als ein Produkt, vollständige Umsetzung	Mehr als ein Produkt, kein Edukt nach NMR	29 % Umsetzung nach NMR
Aceton	15 % isolierte Ausbeute, Edukt übrig	Mehr als ein Produkt, kein Edukt nach NMR	75 % Umsetzung nach NMR, 16,5 % isolierte Ausbeute	

Alternative 2:

(J. Zhang, Z. Wang, Y. Wang, C. Wan, X. Zheng, Z. Wang, *Green Chem.* **2009**, 11, 1973)

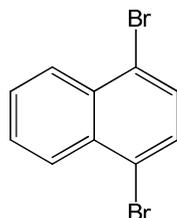
479 mg (3 mmol) 2-Ethyl-naphthalin, 7,6 mg (0,03 mmol) Iod, 2,5 μL (0,03 mmol) Pyridin und 1,55 g (12 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid (70 wt% wässrige Lösung) wurden zusammen in einem Rundkolben gemischt und unter Argon im Ölbad bei 80 °C für 30 h gerührt. 358 mg (2,1 mmol, 70 % Ausbeute) des Produkts wurden durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Ether/ CH_2Cl_2 1:1) als gelbes Öl erhalten. Das Edukt wurde komplett umgesetzt.

Unter Zugabe von zusätzlichen 5 ml Acetonitril als Lösemittel wurden 296 mg (1,74 mmol, 58 % Ausbeute) des Produkts erhalten.

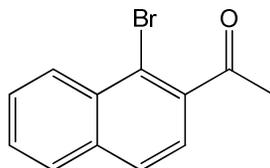
Alternative 3:

(N. A. Noureldin, D. Zhao, D. G. Lee, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8767)

156,2 mg (1 mmol) 2-Ethyl-naphthalin und 1,2 g einer fein gemörserteren Mischung gleicher Mengen an (wt%) KMnO_4 und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 40 ml CH_2Cl_2 dispergiert. Die Mischung wurde für 4 Tage refluxiert. Nur wenig Produkt entsteht und viel Edukt wird nicht umgesetzt (TLC-Analyse).

1,4-Dibromnaphthalin ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2$) (25)

50 g (0,24 mol) 1-Bromnaphthalin wurde in 150 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und bei stetigem Rühren wurden langsam 38,59 g (0,24 mol, 12,4 ml) Br_2 addiert. Die resultierende Lösung wurde über Nacht gerührt. Das gebildete Fällungsprodukt wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und umkristallisiert. 29,5 g (0,1 mol, 43 % Ausbeute) des reinen 1,4-Dibromnaphthalins wurden erhalten. NMR Daten entsprechen denen von kommerziellem 1,4-Dibromnaphthalin (Sigma Aldrich).

1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}$) (32)**Alternative 1:**

10 g (43 mmol) 1-Brom-2-ethylnaphthalin wurde in 400 ml Aceton und 55 ml H_2O gelöst. 42,9 g (210 mmol) KMnO_4 wurden dann addiert und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 d wurde die Mischung durch Sand/Silikagel/Cellite gefiltert und der Restfeststoff mit CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Waschen mit H_2O wurden 7,59 g eines gelben Öls erhalten, welches sowohl Edukt als auch Produkt enthält. 1,5 g (6,1 mmol, 14 % Ausbeute) des reinen Produkts wurden durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/ CH_2Cl_2 1:1) als gelbliches Öl erhalten.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,23 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,69 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,47 (dddd, $J = 16,3, 8,0, 6,8, 1,3$ Hz, 2H), 7,25 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 2,58 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 203,21, 140,62, 134,96, 132,17, 128,57, 128,52, 128,49, 128,06, 127,99, 124,22, 119,25, 31,19.

Alternative 2:

(S. Lai, D. G. Lee, *Tetrahedron* **2002**, 58, 9879)

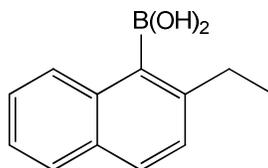
Tabelle A2. Oxidation der Ethyl-Gruppe zur Ethanon-Gruppe. Alle Experimente wurden mit KMnO_4 durchgeführt.

	H_2O	$\text{H}_2\text{O}, \text{FeCl}_3$	FeCl_3	Kein Additiv
Acetonitril	1 Produkt, 30 % Ausbeute (NMR)	Mehr als ein Produkt, vollständige Umsetzung (TLC)	Mehr als ein Produkt, vollständige Umsetzung (TLC)	1 Produkt, geringe Umsetzung (TLC)
Aceton	1 Produkt, 15 % Ausbeute (NMR)	Mehr als ein Produkt, vollständige Umsetzung (TLC)	Mehr als ein Produkt, vollständige Umsetzung (TLC)	1 Produkt, geringe Umsetzung (TLC)

Alternative 3:

(J. Zhang, Z. Wang, Y. Wang, C. Wan, X. Zheng, Z. Wang, *Green Chem.* **2009**, 11, 1973)

705 mg (3 mmol) 1-Brom-2-ethylnaphthalin, 7,6 mg (0,03 mmol) Iod, 2,5 μL (0,03 mmol) Pyridin und 1,55 g (12 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid (70 wt% wässrige Lösung) wurden in einem Rundkolben gemischt und unter Argon im Ölbad bei 80 °C über Nacht gerührt. Mehr als ein Produkt entstanden.

2-Ethylnaphthalinboronsäure ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BO}_2$) (27)**Alternative 1:**

30 ml wasserfreies THF wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Isopropanol/Trockeneis Bad) gekühlt. 9 ml (14,4 mmol) 1,6 M BuLi in Hexanen wurde langsam addiert und die Lösung für 25 min gerührt. Dann wurden 3 g (12,8 mmol) 1-Brom-2-ethylnaphthalin über 10 min addiert, was zu einem Farbwechsel zu Grün/Gelb führt. Nach weiteren 1,5 h wurden 1,78 ml (15,8 mmol) Trimethylborat ($\text{B}(\text{MeO})_3$) über 5 min addiert. Die Lösung wechselt zu einer gelb/orangen Farbe. Die Lösung wurde dann im Verlauf von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und 39 ml wässriger 1M HCl Lösung wurden addiert. Nach 30 min wurde die Mischung mit Et_2O (3x 60 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet,

gefiltrert und eingengt. Umkristallisation aus Petrolether resultierte in 1,1 g (5,5 mmol, 42 % Ausbeute) 2-Ethyl-naphthalinboronsäure als weißes Pulver.

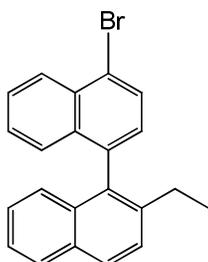
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,78 – 7,67 (m, 3H), 7,43 – 7,23 (m, 3H), 2,75 (q, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,21 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 144,91, 135,25, 131,68, 129,13, 128,38, 127,76, 127,05, 126,30, 125,18, 30,33, 16,78.

Alternative 2:

3 g (12,8 mmol) 1-Brom-2-ethylnaphthalin wurden in 140 ml wasserfreiem THF gelöst und auf -78 °C (Isopropanol/Trockeneis Bad) gekühlt. 15 ml (24 mmol) 1,6 M BuLi in Hexanen wurden über 10 min addiert, was zu einem Farbwechsel zu Grün/Gelb führt. Die Lösung wurde 1 h gerührt (Farbwechsel zu Gelb). Dann wurden 10,7 ml (96 mmol) Trimethylborat ($\text{B}(\text{MeO})_3$) über 5 min addiert. Die Lösung wurde dann im Verlauf von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 4 h gerührt. Dann wurden 40 ml wässriger 1M HCl Lösung addiert und die Lösung über Nacht gerührt. Die Mischung wurde anschließend mit Et_2O (3x 80 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, gefiltrert und eingengt. Umkristallisation aus Petrolether resultierte in 500 mg (2,5 mmol, 19,7 % Ausbeute) 2-Ethyl-naphthalinboronsäure.

4-Bromnaphthalin-1-yl-2-ethylnaphthalin ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Br}$) (28)



Alternative 1:

200 mg (1 mmol) 2-Ethyl-naphthalinboronsäure, 429 mg (1,5 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin und 23 mg (0,02 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurden in 20 ml Toluol und 8 ml EtOH gelöst. 1,38 g (10 mmol) K_2CO_3 gelöst in 3 ml H_2O wurden dann addiert. Nach Entgasung wurde die Mischung im Ölbad auf 95 °C erhitzt. Proben wurden nach 1, 2, 3, 4, 5 and 16 h entnommen. Nach 5 h waren keine bedeutenden Mengen des Produkts dehalogeniert, wohingegen das Produkt nach 16 h hauptsächlich in dehalogenerter Form vorliegt (von TLC geschätzt).

Alternative 2:

(D. J. Sinclair, M. S. Sherburn, Single and Double Suzuki Miyaura Couplings with Symmetric Dihalobenzenes, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3730)

410 mg (2 mmol) 2-Ethyl-naphthalinboronsäure, 1,23 g (3 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin, 230 mg (0,2 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 1,3 g (4 mmol) Cs_2CO_3 wurden in 20 ml Toluol und 10 ml MeOH gelöst. Nach Entgasung wurde die Mischung bei 110 °C im Ölbad für 4-5 h refluxiert. Die resultierende Mischung

wurde mit Toluol extrahiert, mit H₂O gewaschen, filtriert, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Durch Säulenchromatographie (Flussmittel: CCl₄/Petrolether 1:5) wurde das Produkt gereinigt und 460 mg (1,27 mmol, 64 % Ausbeute) eines transparenten Öls erhalten.

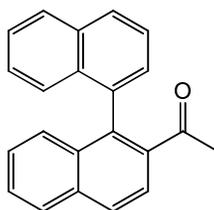
In einem Probeexperiment wurde die Reaktion über 15 h laufen gelassen und nach 1, 2, 3 und 15 h wurden Proben entnommen. Nach 3 h waren noch keine bedeutenden Mengen des Produkts dehalogeniert, wohingegen nach 15 h etwa die Hälfte dehalogeniert vorliegt (von TLC geschätzt).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,26 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,88 – 7,76 (m, 3H), 7,55 – 7,43 (m, 2H), 7,34 – 7,06 (m, 5H), 6,94 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 2,44 – 2,17 (m, 2H), 0,94 (t, *J* = 7,6 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 140,85, 137,68, 134,55, 134,53, 133,50, 132,32, 132,24, 129,89, 128,73, 128,43, 127,99, 127,61, 127,52, 127,36, 127,10, 127,00, 126,34, 126,20, 125,21, 122,42, 27,24, 15,69.

r_f (Petrolether/CCl₄ 5:1) = 0,38

1-(1-Naphthyl)naphthalin-2-yl)-ethanon (C₂₂H₁₆O)



1-(1-Naphthyl)naphthalin-2-yl)-ethanon wurde aus 0,7 g (2,81 mmol) 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon und 0,48 g (2,81 mmol) 1-Naphthylboronsäure unter Verwendung der Standardprozedur 1 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 32,5 mg (0,28 mmol) Pd(PPh₃)₄; 70 ml Toluol; 30 ml EtOH; 0,78 g (5,62 mmol) K₂CO₃ in 15 ml H₂O

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,94 – 7,83 (m, 1H), 7,73 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,54 – 7,37 (m, 1H), 7,33 (dd, *J* = 7,0, 1,2 Hz, 1H), 7,25 – 7,20 (m, 1H), 1,68 (s, 1H).

Einkristallstrukturdaten sind in Tabelle B10 aufgelistet.

2,5-Difluorphenylboronsäure (C₆H₅BF₂O₂) (24)

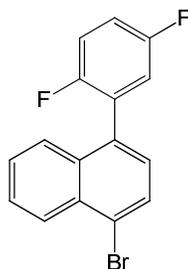


6,59 g (58 mmol) 1,4-Difluorbenzol wurde in 60 ml wasserfreiem THF gelöst und auf – 78 °C gekühlt (Isopropanol/Trockeneis Bad). *n*-BuLi (in Hexanen) wurde dann langsam addiert bis ein stabiler Farbwechsel erreicht wurde. Dann wurden zusätzliche 40 ml (64 mmol) 1,6 M *n*-BuLi (in Hexanen) über 10 min addiert und die Lösung wurde für 10 min gerührt (ein Farbwechsel von Grün über Gelb zu Orange wurde dabei beobachtet). 8,6 ml (77 mmol) Trimethylborat (B(MeO)₃) wurden anschließend addiert, die Lösung wird dabei fast transparent. Die Lösung wurde über 1 h auf

Raumtemperatur erwärmt und 50 ml wässriger 1M HCl Lösung wurden addiert. Nach 30 min wurde die Mischung mit Et₂O (2 x 100 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde zusätzlich mit 2 x 30 ml Et₂O extrahiert. Dann wurde die gesammte organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Umkristallisation aus Petrolether resultierte in 6,7 g (42 mmol, 73 % Ausbeute) 2,5-Difluorbenzylboronsäure als weißes Pulver.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,45 – 7,33 (m, 1H), 7,14 – 6,90 (m, 2H), 5,07 (d, J = 6,1 Hz, 2H).

1-(2,5-Difluorphenyl)-4-bromnaphthalin (C₁₆H₉BrF₂) (29)



Alternative 1:

10,97 g (34 mmol, 46% Ausbeute) 1-(2,5-Difluorbenzyl)-4-bromnaphthalin wurde als transparentes Öl aus 11,7 g (74 mmol) 2,5-Difluorbenzylboronsäure und 28,3 g (99 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur 1 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Reaktionszeit: 1h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 924 mg (0,8 mmol) Pd(PPh₃)₄; 600 ml Toluol; 250 ml EtOH; 102,4 g (742 mmol) K₂CO₃ gelöst in 120 ml H₂O

Wenn die Reaktion länger als 3,5 h durchgeführt wurde, konnten erste Spuren Naphthalin und [1-(2,5-Difluorbenzyl)]-naphthalin beobachtet werden. Die Menge dieser debromierten Verbindungen wächst mit der Zeit weiter an, bis ausschließlich diese vorliegen. Doppeladdition von 2,5-Difluorbenzylboronsäure an 1,4-Dibromnaphthalin konnte immer als Nebenprodukt beobachtet werden.

Alternative 2:

696 mg (2,18 mmol, 69 % Ausbeute) 1-(2,5-Difluorbenzyl)-4-bromnaphthalin wurden aus 0,5 g (3,16 mmol) 2,5-Difluorbenzylboronsäure und 1,36 g (4,75 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur 2 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Reaktionszeit: 3h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 347 mg (0,3 mmol) Pd(PPh₃)₄; 1,96 g (6 mmol) Cs₂CO₃; 20 ml Toluol; 10 ml MeOH

Fließmittel für Säulenchromatographie: CCl₄/Petrolether 1:5

Da eine große Menge Katalysator für diese Prozedur verwendet wird, wurden in einem Kontrollexperiment 0,02 Äquivalente verwendet. Es konnte kein Unterschied bezüglich der Ausbeute beobachtet werden. Für diese Reaktion wurde außerdem kein Unterschied zwischen Cs₂CO₃ und K₂CO₃ gefunden.

Alternative 3:

0,363 g (2,3 mmol) 2,5-Difluorbenzylboronsäure wurden in 20 ml Dioxan und 7 ml H₂O gelöst. Nach Entgasung wurden 0,7 g (2,5 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin, 58 mg (0,05 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 0,86 g (5 mmol) Ba(OH)₂ addiert und die Lösung refluxiert. Verglichen mit den Alternativen 1 und 2 vollzieht sich die Reaktion viel langsamer. Sogar nach 15 h waren noch große Mengen von 1,4-Dibromnaphthalin vorhanden und eine Ausbeute von 28% wurde erhalten. Es wurde kein Verlust von Brom beobachtet.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,22 – 8,16 (m, 1H), 7,75 – 7,69 (m, 1H), 7,55 – 7,45 (m, 2H), 7,40 – 7,33 (m, 1H), 7,16 – 7,11 (m, 1H), 7,09 – 6,93 (m, 3H).

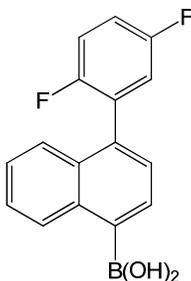
¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 159,19 (dd, *J* = 193,0, 2,1 Hz), 155,98 (dd, *J* = 192,7, 2,1 Hz), 133,19 (d, *J* = 1,3 Hz), 132,95 (d, *J* = 0,7 Hz), 132,21 (s), 129,70 (s), 128,80 (dd, *J* = 19,2, 8,3 Hz), 128,19 (d, *J* = 1,0 Hz), 127,81 (s), 127,72 (s), 127,55 (s), 126,34 (d, *J* = 1,4 Hz), 123,81 (s), 118,73 (dd, *J* = 24,1, 3,7 Hz), 117,10 (dd, *J* = 25,4, 8,9 Hz), 116,44 (dd, *J* = 24,0, 8,4 Hz).

LDI-TOF MS *m/z*: 318 (100) (berechnet für C₁₆H₉BrF₂ 317,99)

Gefundene Isotopenverteilung *m/z*: 318 (100), 319 (18,9), 320 (100,2), 321 (17,4), 322 (1,5)

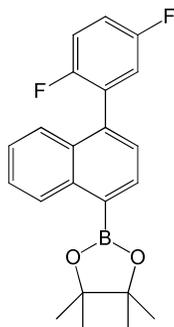
Berechnete Isotopenverteilung *m/z*: 317,99 (100), 318,99 (17,3), 319,98 (97,3), 320,99 (16,8), 321,99 (1,4)

r_f(Petrolether) = 0,4

4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalinboronsäure (C₁₆H₁₁BF₂O₂) (33)

1 g (3,13 mmol) 1-(2,5-Difluorbenzyl)-4-bromnaphthalin wurde in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und auf – 78 °C gekühlt (Isopropanol/Trockeneis Bad). *n*-BuLi (in Hexanen) wurde dann langsam addiert bis ein stabiler Farbwechsel erreicht wurde. Dann wurden zusätzliche 2,5 ml (3,4 mmol) 1,6 M BuLi (Hexanen) über 10 min addiert und die Lösung für 10 min gerührt (ein Farbwechsel von Grün über Gelb zu Orange wurde dabei beobachtet). 0,42 ml (3,8 mmol) Trimethylborat (B(MeO)₃) wurden dann über 1 min addiert. Die Lösung wird dabei fast transparent. Die Lösung wurde anschließend über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und 9 ml wässriger 1M HCl Lösung wurden addiert. Nach 30 min wurde die Mischung mit Et₂O (3 x 20 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, gefiltert und eingengt, was in einer Mischung aus weißem Pulver und gelbem Öl resultierte. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Fließmittel: CH₂Cl₂/ EtOAc 5:1) wurden 246 mg (0,87 mmol, 28 % Ausbeute) 4-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalinboronsäure erhalten.

r_f (CH₂Cl₂/ EtOAc 5:1) = 0,52

4-(2,5-Difluorphenyl)-naphthalinboronsäurepinacolester (C₂₂H₂₁BF₂O₂) (34)

2 g (6,27 mmol) 1-(2,5-Difluorbenzyl)-4-bromnaphthalin, 1,75 g (6,9 mmol) Bis(pinacolato)diboron, 1,85 g (18 mmol) KOAc und 229 mg (0,31 mmol) PdCl₂(dppf) wurden in 30 ml wasserfreiem Dioxan gelöst (Lösung hat rote Farbe). Die Lösung wurde entgast und im Ölbad für 14 h auf 80 °C erhitzt, was in einer schwarzen Mischung resultiert. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ wurde die Mischung mit H₂O (3 x 20 ml) gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Das schwarze Öl wurde zunächst durch Silikagel filtriert und ein gelbes Öl erhalten. Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie und 2,1 g (5,7 mmol, 91 % Ausbeute) 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester wurden als weißes Pulver erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,75 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 8,02 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H), 7,55 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 7,49 – 7,29 (m, 3H), 7,14 – 6,96 (m, 3H), 1,33 (s, 12H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 158,71 (d, *J* = 240,6 Hz), 156,19 (dd, *J* = 241,2, 1,7 Hz), 137,11 (s), 136,11 (d, *J* = 1,2 Hz), 134,90 (s), 131,32 (s), 129,63 (dd, *J* = 19,4, 8,3 Hz), 128,97 (s), 126,85 (s), 126,43 (s), 126,14 (s), 125,77 (d, *J* = 1,3 Hz), 118,54 (dd, *J* = 24,0, 3,9 Hz), 116,81 (dd, *J* = 25,4, 8,9 Hz), 115,99 (dd, *J* = 24,0, 8,5 Hz), 84,06 (s), 24,84 (s).

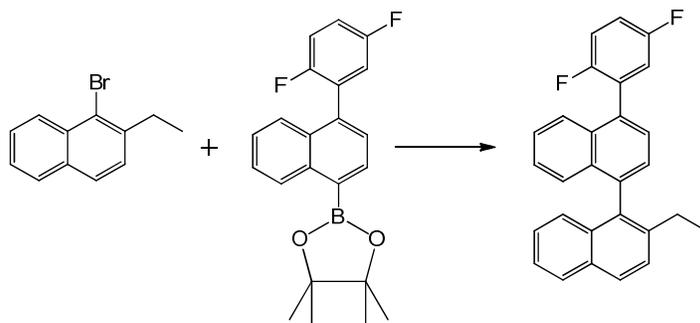
LDI-TOF MS *m/z*: 366,20 (100) (berechnet für C₂₂H₂₁BF₂O₂ 366,16)

Gefundene Isotopenverteilung *m/z*: 365,20 (21,1), 366,20 (100), 367,20 (20,3), 368,21 (1,5)

Berechnete Isotopenverteilung *m/z*: 365,16 (24,8), 366,16 (100), 367,16 (23,8), 368,17 (2,7)

r_f (Petrolether/CH₂Cl₂ 3:1) = 0,43

Einkristallstrukturdaten sind in Tabelle B11 aufgelistet.

1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin (C₂₈H₂₀F₂) (30)**Alternative 1:**

126 mg (0,32 mmol, 11,7 % Ausbeute) 1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin wurden als transparentes Öl aus 1 g (2,73 mmol) 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester und 1,28 g (5,46 mmol) 1-Brom-2-ethylnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur 1 für Suzuki Kupplungen erhalten. Außerdem wurden als Nebenprodukte 2-Ethylnaphthalin und 196 mg (0,41 mmol, 30 % Ausbeute) des Dimers von 1-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalin erhalten.

Reaktionszeit: 18 h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 69 mg (0,06 mmol) Pd(PPh₃)₄; 100 ml Toluol; 40 ml EtOH; 3,73 mg (27 mmol) K₂CO₃ gelöst in 20 ml H₂O

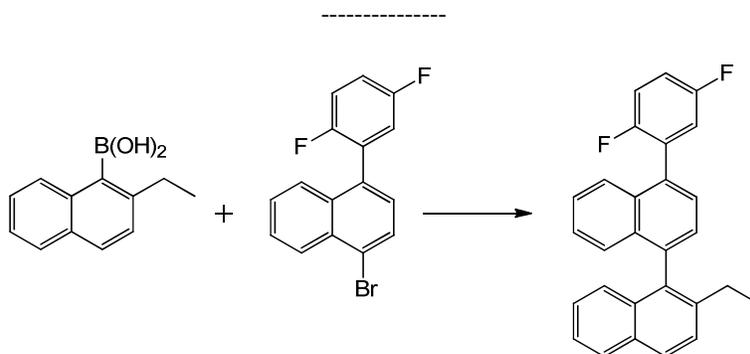
Alternative 2:

51 mg (0,13 mmol, 17 % Ausbeute) 1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin wurden aus 275 mg (0,75 mmol) 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester und 176 mg (0,75 mmol) 1-Brom-2-ethylnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur 2 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Reaktionszeit: 5 h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 87 mg (0,075 mmol) Pd(PPh₃)₄; 489 mg (1,5 mmol) Cs₂CO₃; 8 ml Toluol; 4 ml MeOH

Fließmittel für Säulenchromatographie: CH₂Cl₂/Petrolether 1:5

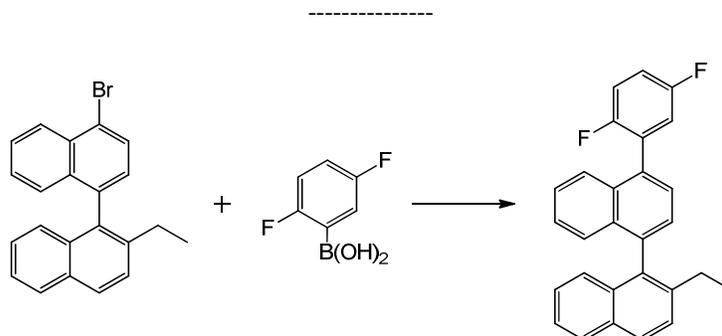


2,19 g (5,5 mmol, 74 % Ausbeute) 1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin wurden aus 1,5 g (7,5 mmol) 2-Ethylnaphthalinboronsäure und 2,39 g (7,5 mmol) 1-(2,5-Difluorbenzyl)-4-bromnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur 2 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Reaktionszeit: 5 h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 866 mg (0,75 mmol) Pd(PPh₃)₄; 4,887 g (15 mmol) Cs₂CO₃; 30 ml Toluol; 15 ml MeOH

Fließmittel für Säulenchromatographie: CH₂Cl₂/Petrolether 1:5



325 mg (0,82 mmol, 79 % Ausbeute) 1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)-2-ethylnaphthalin wurden aus 164 mg (1,04 mmol) 2,5-Difluorbenzylboronsäure, 375 mg (1,04 mmol) 2-(4-Brom-1-naphthyl)-ethylnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur 2 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Reaktionszeit: 5 h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 115 mg (0,1 mmol) Pd(PPh₃)₄; 652 mg (2 mmol) Cs₂CO₃; 8 ml Toluol; 4 ml MeOH

Fließmittel für Säulenchromatographie: CH₂Cl₂/Petrolether 1:5

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,87 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,82 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,71 – 7,64 (m, 1H), 7,53 – 7,46 (m, 2H), 7,43 – 6,97 (m, 10H), 2,53 – 2,22 (m, 2H), 1,06 – 0,94 (m, 3H).

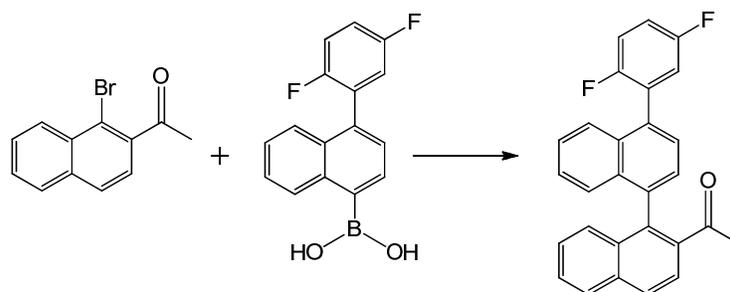
¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 158,88 (d, *J* = 240,7 Hz), 156,51 (d, *J* = 241,3 Hz), 140,82 (s), 138,36 (s), 135,42 (s), 133,79 (s), 133,50 (s), 132,61 (s), 132,29 (s), 131,98 (s), 129,91 (dd, *J* = 19,1, 8,3 Hz), 128,37 (s), 128,01 (s), 127,75 (s), 127,52 (d, *J* = 0,9 Hz), 127,33 (s), 127,03 (s), 126,79 (s), 126,58 (s), 126,30 (s), 126,22 (s), 126,00 (d, *J* = 1,4 Hz), 125,21 (s), 119,20 (dd, *J* = 23,8, 4,0 Hz), 117,04 (dd, *J* = 25,5, 8,9 Hz), 116,04 (dd, *J* = 23,9, 8,4 Hz), 27,29 (s), 15,75 (s).

LDI-TOF MS *m/z*: 394,20 (100) (berechnet für C₂₈H₂₀F₂ 394,15)

Gefundene Isotopenverteilung *m/z*: 394,20 (100), 395,20 (22,6), 396,20 (3,5)

Berechnete Isotopenverteilung *m/z*: 394,15 (100), 395,16 (30,3), 396,16 (4,4)

r_f(Petrolether/CH₂Cl₂ 5:1) = 0,57

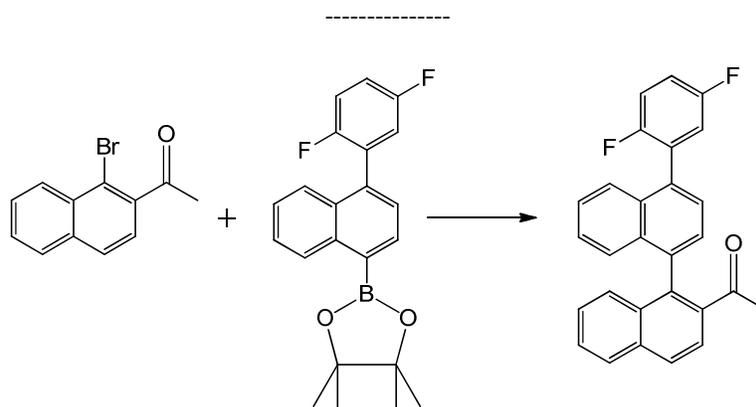
1-(1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthalin-1-yl)naphthalin-2-yl)-ethanon (C₂₈H₁₈F₂O) (31)


1-(1-(4-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalin-1-yl)naphthalin-2-yl)-ethanon wurde in sehr kleinen Mengen aus 206 mg (0,83 mmol) 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon und 235 mg (0,83 mmol) 4-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalinboronsäure unter Verwendung der Standardprozedur 1 für Suzuki Kupplungen erhalten. Der Dimer von 1-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalin und 2'-Acetonaphthon wurden als Nebenprodukte erhalten.

Reaktionszeit: über Nacht

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 12 mg (0,01 mmol) Pd(PPh₃)₄; 30 ml Toluol; 12 ml EtOH; 235 mg (1,7 mmol) K₂CO₃ gelöst in 7 ml H₂O

Fließmittel für Säulenchromatographie: CH₂Cl₂


Alternative 1:

1-(1-(4-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalin-1-yl)naphthalin-2-yl)-ethanon wurde in sehr kleinen Mengen aus 82 mg (0,33 mmol) 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon und 120 mg (0,33 mmol) 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester unter Verwendung der Standardprozedur 1 für Suzuki Kupplungen erhalten. Auch bei dieser Variante wurden der Dimer von 1-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalin und 2'-Acetonaphthon als Nebenprodukte erhalten.

Reaktionszeit: über Nacht

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 8 mg (0,007 mmol) Pd(PPh₃)₄; 9 ml Toluol; 4 ml EtOH; 97 mg (0,7 mmol) K₂CO₃ gelöst in 2 ml H₂O

Fließmittel für Säulenchromatographie: CH₂Cl₂

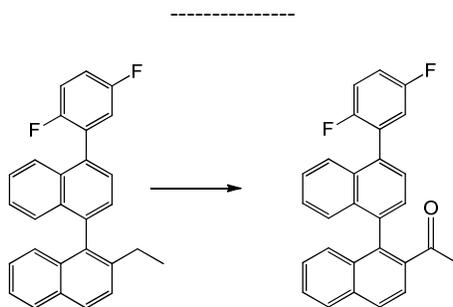
Alternative 2:

70 mg (0,172 mmol, 52 % Ausbeute) 1-(1-(4-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalin-1-yl)naphthalin-2-yl)-ethanon wurden aus 120 mg (0,33 mmol) 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon und 82 mg (0,33 mmol) 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester unter Verwendung der Standardprozedur 2 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Reaktionszeit: 14 h

Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 38 mg (0,033 mmol) Pd(PPh₃)₄; 228 mg (0,7 mmol) Cs₂CO₃; 5 ml Toluol; 2,5 ml MeOH

Fließmittel für Säulenchromatographie: CH₂Cl₂

**Alternative 1:**

100 mg (0,25 mmol) 2-(1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthyl))ethylnaphthalin wurden in 5 ml Aceton gelöst. 395,1 mg (2,5 mmol) KMnO₄ wurden dann addiert und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 18 h wurde die Mischung durch Sand/Silikagel/Cellite gefiltert und der Feststoff mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die organische Phase wurde dann mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, gefiltert, eingengt und durch Säulenchromatographie (Fließmittel: CH₂Cl₂) aufgereinigt. 4,7 mg (0,015 mmol, 4,6 % Ausbeute) des reinen Produkts wurden als transparentes hochviskoses Öl erhalten. 51 mg (0,132 mmol, 52 %) des Edukts wurden ebenfalls erhalten.

Alternative 2:

(J. Zhang, Z. Wang, Y. Wang, C. Wan, X. Zheng, Z. Wang, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1973)

394 mg (1 mmol) 2-(1-(4-(2,5-Difluorphenyl)naphthyl))ethylnaphthalin, 2,5 mg (0,01 mmol) Iod, 1 µL (0,01 mmol) Pyridin und 515 mg (4 mmol) of *tert*-Butylhydroperoxid (70 wt% wässrige Lösung) wurden in 2 ml Acetonitril gelöst und unter Argon im Ölbad bei 80 °C für 30 h erhitzt. Dann wurde die Temperatur auf 100 °C erhöht und weitere 48 h gerührt. Nachdem die Reaktion beendet wurde, wurden durch Säulenchromatographie (Flussmittel: Petrolether/CH₂Cl₂ 1:3) 55 mg (0,135 mmol, 13 % Ausbeute) des Produkts als gelbliches Öl erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,97 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,90 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,76 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,69 (d, *J* = 10,9 Hz, 1H), 7,52 – 7,44 (m, 2H), 7,43 – 7,36 (m, 2H), 7,29 – 7,06 (m, 7H), 1,86 (d, *J* = 11,2 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 202,69 (s), 158,77 (d, *J* = 240,0 Hz), 156,32 (dd, *J* = 241,0, 1,2 Hz), 138,45 (s), 137,31 (s), 136,73 (s), 134,59 (s), 133,45 (s), 133,23 (s), 132,91 (s), 131,60 (s), 129,30 (dd, *J* = 19,2, 8,4 Hz), 128,53 (s), 128,09 (s), 127,95 (s), 127,76 (d, *J* = 2,7 Hz), 127,53 (s), 127,34 (s), 126,96 (d, *J* = 5,2 Hz), 126,67 (s), 126,07 (d, *J* = 1,1 Hz), 124,72 (d, *J* = 8,4 Hz), 118,81 (dd, *J* = 22,2, 13,0 Hz), 116,93 (dd, *J* = 25,5, 9,0 Hz), 116,11 (dd, *J* = 23,9, 8,5 Hz), 30,13 (s).

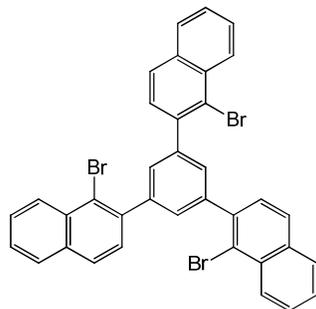
LDI-TOF MS m/z : 408,1 (100) (berechnet für $C_{28}H_{18}F_2O$ 408,13)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 408,06 (100), 409,07 (60,1), 410,07 (14,7)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 408,13 (100), 409,14 (30,3), 410,14 (4,4)

r_f (Petrolether/ CH_2Cl_2 3:1) = 0,46

1,3,5-Tris(1-bromnaphthalin-2-yl)benzol ($C_{36}H_{21}Br_3$) (35)



Alternative 1:

0,5 g (2 mmol) 1-(1-Bromnaphthalin-2-yl)-ethanon wurden in 15 ml Toluol gelöst. 0,44 ml (0,76 g, 4 mmol) $TiCl_4$ wurden dann langsam bei 0 °C addiert und die Lösung über Nacht refluxiert. Die schwarze Mischung wurde dann in Eiswasser gegeben, mit CH_2Cl_2 extrahiert und mit H_2O gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Filtration wurde die Lösung eingengt und ein öliger Rest erhalten. Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/ CCl_4 1:2) resultiert in einem braunen Pulver, welches aus dem gewünschten Produkt und einem bisher unbekanntem Nebenprodukt besteht (HPLC-Analyse). Die beiden Substanzen konnten leider nicht mit durch Säulenchromatographie mit Silikagel getrennt werden.

Alternative 2:

4 g (16,1 mmol) 1-(1-Brom-2-naphthyl)-ethanon wurde in 80 ml *o*-Dichlorbenzol gelöst. 7,2 ml (12,4 g, 65 mmol) $TiCl_4$ in 13 ml *o*-Dichlorbenzol wurden dann unter Argon tropfenweise addiert. Nach 12 h bei 110 °C im Ölbad wurde die Reaktion durch Zugabe von MeOH gestoppt. Die Mischung wurde eingengt, in CH_2Cl_2 gelöst, mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und erneut eingengt. Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/ CCl_4 1:2) resultierte in 680 mg (0,98 mmol, 18 % Ausbeute) des gewünschten Produkts. Das Nebenprodukt, welches mit Alternative 1 gefunden wurde, bildet sich in diesem Fall nicht.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,36 (d, $J = 8,1$ Hz, 3H), 7,86 – 7,79 (m, 6H), 7,63 – 7,45 (m, 12H).

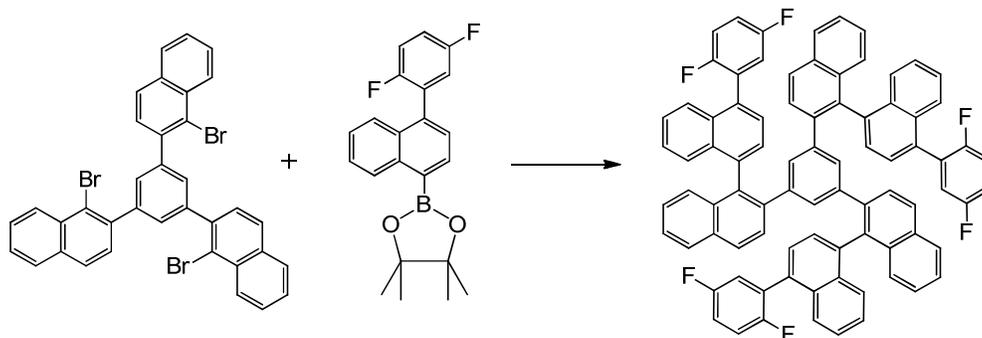
^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 141,79, 140,25, 133,88, 132,63, 130,39, 128,71, 128,24, 127,91, 127,90, 127,84, 126,80, 122,62.

LDI-TOF MS m/z : 692,2 (100) (berechnet für $C_{36}H_{21}Br_3$ 691,92)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 690,2 (31,1), 691,2 (19,0), 692,2 (100), 693,2 (33,6), 694,2 (98,2), 695,2 (32,4), 396,2 (34,1), 397,2 (9,5), 398,2 (3,8)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 689,92 (34,3), 690,92 (13,3), 691,92 (100), 692,92 (38,9), 693,92 (97,3), 694,92 (37,9), 695,91 (31,5), 696,92 (12,3), 697,92 (2,3)

r_f (Petrolether/ CCl_4 1:2) = 0,55

P5a (C₈₄H₄₈F₆)

100 mg (0,14 mmol) 1,3,5-Tris(1-bromnaphthalin-2-yl)benzol, 210 mg (0,58 mmol) of 4-(2,5-Difluorbenzyl)-naphthalinboronsäurepinacolester, 50 mg (0,04 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 280 mg (0,86 mmol) Cs₂CO₃ wurden in 8 ml Toluol und 4 ml MeOH gelöst. Nach Entgasung wurde die Mischung unter Argon im Ölbad bei 90 °C über Nacht gerührt. Die erhaltene Mischung wurde mit Toluol extrahiert, die organische Phase mit H₂O (3 x 20 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Nach Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/CH₂Cl₂ 3:1) wurden 35 mg (0,03 mmol, 39% Ausbeute) als weißes Pulver erhalten.

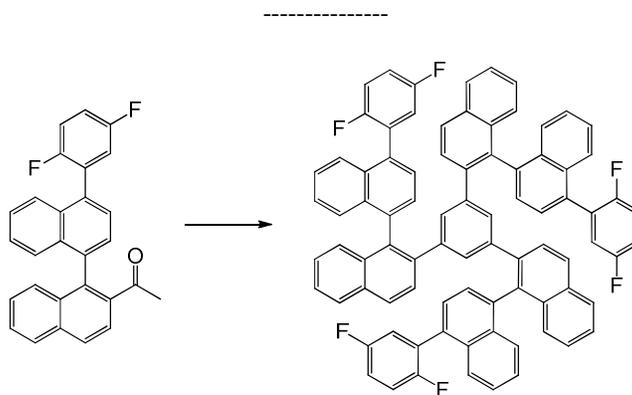
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.88 – 6.06 (m, 48H).

LDI-TOF MS *m/z*: 1170,25 (100) (berechnet für C₈₄H₄₈F₆ 1170,37)

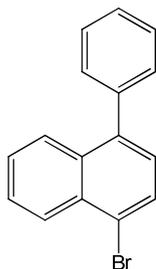
Gefundene Isotopenverteilung *m/z*: 1170,25 (100), 1171,25 (94,6), 1172,25 (37,8), 1173,25 (6,8), 1174,29 (1,7)

Berechnete Isotopenverteilung *m/z*: 1170,37 (100), 1171,37 (90,9), 1172,37 (40,8), 1173,38 (12,1), 1174,38 (2,6)

r_f(Petrolether/CH₂Cl₂ 3:1) = 0,3



100 mg (0,245 mmol) von 1-(1-(4-(2,5-Difluorbenzyl)naphthalin-1-yl)naphthalin-2-yl)-ethanon wurden in 5 ml Toluol gelöst. Nach Entgasung wurden 55 µl (0,5 mmol) TiCl₄ bei 0 °C tropfenweise addiert. Die Mischung wurde dann für 18 h refluxiert. Danach wurde die schwarze Mischung in Eiswasser gegeben, mit CH₂Cl₂ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Das resultierende braune Pulver wurde mit Petrolether gewaschen.

1-Phenyl-4-bromnaphthalin (C₁₆H₁₁Br)

11,4 g (40,3 mmol, 72 % Ausbeute) 1-Benzyl-4-bromnaphthalin wurde als weißes Pulver aus 7,5 g (61,5 mmol) Benzylboronsäure und 27,2 g (95 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin unter Verwendung der Standardprozedur 2 für Suzuki Kupplungen erhalten.

Reaktionszeit: 4,5 h

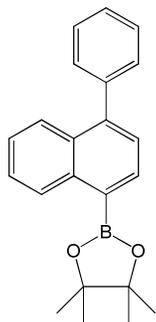
Andere verwendete Substanzen/Lösemittel: 1,45 g (1,26 mmol) Pd(PPh₃)₄; 16,6 g (120 mmol) K₂CO₃; 500 ml Toluol; 250 ml MeOH

Fließmittel für Säulenchromatographie: CH₂Cl₂/Petrolether 1:5

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,21 (ddd, *J* = 8,5, 1,2, 0,6 Hz, 1H), 7,77 (ddd, *J* = 8,5, 1,2, 0,6 Hz, 1H), 7,73 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,54 – 7,46 (m, 1H), 7,43 – 7,28 (m, 7H), 7,16 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 140,74, 140,15, 133,16, 132,30, 130,21, 129,75, 128,59, 127,80, 127,54, 127,48, 127,05, 126,89, 122,32.

r_f (Petrolether) = 0,34

4-Phenyl-naphthalinboronsäurepinacolester (C₂₂H₂₃BO₂) (36)

4,39 g (15,5 mmol) 1-Benzyl-4-bromnaphthalin, 5 g (17 mmol) Bis(pinacolato)diboron, 4,56 g (46,5 mmol) KOAc und 567 mg (0,775 mmol) PdCl₂(dppf) wurden in 60 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Die Lösung wurde entgast und im Ölbad für 20 h auf 80 °C erhitzt, was in einer schwarzen Mischung resultiert. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ wurde die Mischung mit H₂O (3 x 30 ml) gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Das schwarze Öl wurde zunächst durch Silikagel filtriert und ein gelbes Öl erhalten. Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/CH₂Cl₂ 1:3) und 3,72 g (11,6 mmol, 75 % Ausbeute) 4-Benzyl-naphthalinboronsäurepinacolester wurden als gelbliches Pulver erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,77 – 8,70 (m, 1H), 7,99 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H), 7,82 – 7,75 (m, 1H), 7,47 – 7,26 (m, 1H), 1,32 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 143,65, 140,96, 137,47, 135,20, 131,49, 130,05, 128,85, 128,33, 127,48, 126,32, 126,21, 126,14, 125,69, 83,92, 24,87.

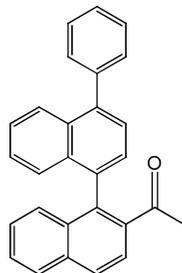
LDI-TOF MS m/z : 394,20 (100) (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BO}_2$ 330,18)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 329,16 (24,9), 330,17 (100), 331,17 (22,4), 332,17 (3,14)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 329,18 (24,8), 330,18 (100), 331,18 (23,8), 332,19 (2,7)

r_f (Petrolether/ CH_2Cl_2 5:1) = 0,32

1-(1-(4-Phenyl-naphthalin-1-yl)naphthalin-2-yl)-ethanon ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$)



2,23 g (6,78 mmol) 4-Benzyl-naphthalinboronsäurepinacolester, 1,69 g (6,78 mmol) 1-(1-Brom-naphthalin-2-yl)-ethanon, 392 mg (0,34 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 4,43 g (13,6 mmol) Cs_2CO_3 wurden in 30 ml Toluol und 15 ml MeOH gelöst. Nach Entgasung wurde die Mischung im Ölbad unter Argon bei 110 °C für 14 h refluxiert. Die entstandene schwarze Mischung wurde mit Toluol extrahiert, mit H_2O gewaschen, gefiltert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Nach Säulenchromatographie (Fließmittel: Petrolether/ CH_2Cl_2 1:2) wurden 1,35 g (3,62 mmol, 53 % Ausbeute) des gewünschten Produkts erhalten.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,97 – 7,90 (m, 2H), 7,87 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,73 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 7,55 – 7,49 (m, 2H), 7,49 – 7,30 (m, 7H), 7,29 – 7,16 (m, 4H), 1,83 (s, 3H).

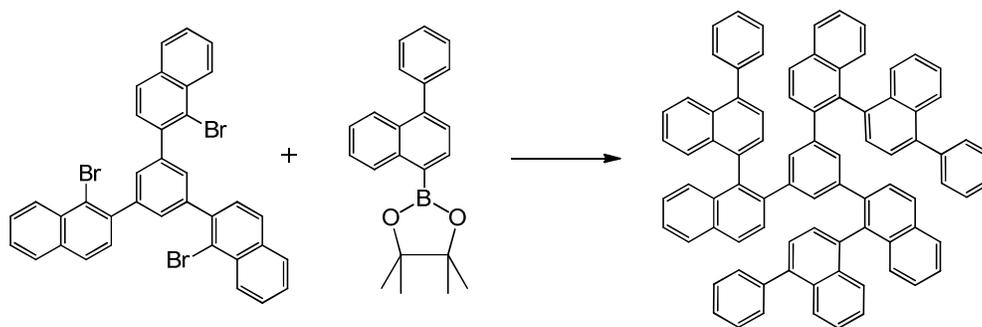
^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 202,93, 141,02, 140,63, 138,59, 137,08, 135,86, 134,59, 133,44, 133,02, 131,73, 130,28, 128,44, 128,39, 128,16, 128,08, 127,82, 127,54, 127,46, 126,85, 126,62, 126,60, 126,56, 126,37, 126,20, 124,70, 30,20.

LDI-TOF MS m/z : 392,22 (100) (berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$ 372,15)

Gefundene Isotopenverteilung m/z : 372,22 (100), 373,23 (46,1), 374,24 (8,9)

Berechnete Isotopenverteilung m/z : 372,15 (100), 373,15 (30,3), 374,16 (4,4)

r_f (Petrolether/ CH_2Cl_2 1:2) = 0,6

P5b (C₈₄H₅₄)

P5b wurde analog zu P5a als weißes Pulver mit einer Ausbeute von 34 % synthetisiert.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.05 – 6.15 (m, 54H).

Maldi-TOF MS *m/z*: 1062,43 (100) (calcd for C₈₄H₅₄ 1062,42)

isotopic distribution found *m/z*: 1062,43 (100), 1063,44 (90,5), 1064,45 (39,1), 1065,43 (10,0), 1066,46 (1,0)

calcd *m/z*: 1062,42 (100), 1063,43 (90,9), 1064,43 (40,8), 1065,43 (12,1), 1066,44 (2,6)

r_f (petroleum ether/ CH₂Cl₂ 3:1) = 0,38

Literaturübersicht über Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung und CVD-Synthese von CNTs

Tabelle A3. Übersicht über Oberflächen-katalysierte Cyclodehydrierung von planaren Präkursormolekülen zu nicht-planaren Molekülen.

Moleküle	scheinbarer Durchmesser [nm]	scheinbare Höhe [nm]	Oberfläche	Ref.	Umwandlungs Temp. [K]	Zersetzungs Temp. [K]
C ₆₀ H ₃₀	2,2	0.14	Pt (111)	67	-	-
C ₆₀	1,5	0.38	Pt(111)	67	750	-
deposited C ₆₀	1,35	0.4	Pt(110)	262	-	-
deposited C ₆₀		0.31	Pd(110)	263	-	-
HBC	1,5	0.1	Ru(0001)	80	-	-
kondensiertes HBC	1,1	0.2	Ru(0001)	80	873	1200
C ₆₀	1,5	0.4	Pt(111)	81	753	993
Nanotriangle Präk.	2,1	0.14	Pt(111)	81	-	-
Nanotriangle	1,8	0.28	Pt(111)	81	753	993
C ₈₄	1,7	0.42	Pt(111)	81	823	993

Tabelle A4. Übersicht über CVD-Wachstum von CNTs.

CNT Typ und Durchmesser- verteilung	Synthese Temperatur [°C]	Kohlenstoff quelle	Katalysator	Anmerkungen	Referenz
MWCNTs	400 - 820	C ₂ H ₂ /CO ₂ 1:1	FeCo ₂	ambient pressure Thermal CVD	102
SWCNTs 0,8 – 1,2nm	600 - 900	EtOH	Fe/Co	7 mbar pressure Thermal CVD	205
SWCNTs 0,8 – 1,2nm	550 - 800	MeOH	Fe/Co	7mbar pressure Thermal CVD	205
SWCNTs 0,9 – 2 nm	550 - 900	EtOH	Co	0,0005 – 0,1 mbar Thermal CVD	254
SWCNTs 0,8 – 1,4 nm	900	EtOH or CH ₄	SiO ₂	Thermal CVD	251
SWCNTs 1 – 2 nm	850	EtOH	Diamond NPs	Thermal CVD	252
SWCNTs 0,8 – 1,9 nm	750	CO	Co/Mo 1:3	ambient pressure Thermal CVD	255
SWCNTs from seeds 0,5 – 2 nm	900	EtOH/Argon	Open end growth	Thermal CVD	8
SWCNTs from cut tubes	945 – 975 (no growth below 945)	CH ₄ /C ₂ H ₄	Open end growth	Thermal CVD	9
SWCNTs 1 – 2 nm	850	EtOH	Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Fe, Co, Ni	Thermal CVD	226
MWCNTs	940	CH ₄	Pd, Ni/Pd	Thermal CVD	256
MWCNTs	700 - 900	C ₂ H ₂	Ni, Ni/Pd	Thermal CVD	257
SWCNTs 1 – 2 nm	750 – 950 , 900 (for CH ₄)	C ₂ H ₂ , CH ₄	Ni	Thermal CVD	258
SWCNTs	750 - 950	EtOH	Co/Mo	Thermal CVD	259
SWCNTs	825 - 925	CH ₄ , EtOH	Cu	Thermal CVD	253
MWCNTs	500 - 800	H ₂ /CH ₄	Ni	Thermal CVD	250
SWCNTs/DWC NTs	750	C ₂ H ₄ /H ₂ O	Fe	Thermal CVD	260
SWCNTs	500 - 900	CO	Co	Thermal CVD	249
SWCNTs	600	C ₂ H ₂ /H ₂	Ni/Fe	Thermal CVD	261

Anhang B

Experimentelle Daten der Einkristallstrukturanalysen

TABELLE B1. Kristallographische Daten von $C_{60}C_{14}Cl_8 \cdot CS_2$.

Chemische Formel	$C_{75}C_{18}S_2$
Temperatur /K	100 (2)
Molare Masse	1248,47
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (no.), Z	P 1 2 ₁ /n 1 (14), 4
Gitterkonstanten /Å	$a = 16,045$ (5) $b = 15,523$ (5) $c = 19,160$ (6)
Gitterwinkel /°	$\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 113,128$ (4)
Volumen /Å ³	$V = 4388$ (2)
Dichte (berechnet) /g·cm ⁻³	$\rho = 1,890$
Kristallgröße /mm	0,1 × 0,1 × 0,1
Farbe und Form	schwarze Blöcke
Diffraktometer	Smart APEX II, Bruker AXS
Röntgenstrahlung, λ /Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0,670
2 θ Bereich /°	2,82 to 52,84
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 23
Absorptionskorrektur	multi-scan, SADABS
gesammelte Reflexe	34779
unabhängige Reflexe, R_{int}	9004, 0,1474
Parameteanzahl	766
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0576, 0,1642
CCDC #	824797

Tabelle B2. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (\AA^2) von $\text{C}_{60}\text{C}_{14}\text{Cl}_8 \cdot \text{CS}_2$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Element	x	y	z	U_{eq}
Cl1	Cl	0,82289(9)	0,48190(9)	0,13982(8)	0,0262(4)
Cl2	Cl	0,66604(9)	0,77628(9)	0,25781(8)	0,0240(3)
Cl3	Cl	1,02089(10)	0,44457(10)	0,25113(8)	0,0314(4)
Cl4	Cl	0,69481(9)	0,66606(9)	0,12911(7)	0,0231(3)
Cl5	Cl	0,94327(10)	0,70358(9)	0,56500(8)	0,0286(4)
Cl6	Cl	1,13588(9)	0,60958(9)	0,56596(8)	0,0274(4)
Cl7	Cl	0,74558(10)	0,74451(10)	0,45377(8)	0,0306(4)
Cl8	Cl	1,17136(9)	0,49625(10)	0,43447(8)	0,0277(4)
C1	C	0,8386(4)	0,6022(3)	0,3284(3)	0,0200(13)
C2	C	0,9234(4)	0,5818(3)	0,3775(3)	0,0205(13)
C3	C	0,6223(4)	0,4175(4)	0,4013(3)	0,0224(13)
C4	C	0,8052(4)	0,5743(3)	0,2523(3)	0,0203(13)
C5	C	0,3729(4)	0,2240(3)	0,1496(3)	0,0220(13)
C6	C	0,7815(4)	0,6553(3)	0,3486(3)	0,0190(12)
C7	C	0,6046(4)	0,2838(3)	0,2450(3)	0,0222(13)
C8	C	0,5432(4)	0,4571(3)	0,1044(3)	0,0181(12)
C9	C	0,3098(4)	0,2776(4)	0,0904(3)	0,0232(14)
C10	C	0,5844(3)	0,3183(4)	0,1701(3)	0,0202(13)
C11	C	0,5471(4)	0,2771(4)	0,3673(3)	0,0248(14)
C12	C	0,2127(4)	0,4073(4)	0,2289(3)	0,0238(14)
C13	C	0,2621(4)	0,2728(4)	0,1914(3)	0,0246(14)
C14	C	0,4371(4)	0,3345(4)	0,0638(3)	0,0231(13)
C15	C	0,5497(3)	0,5433(4)	0,1337(3)	0,0186(13)
C16	C	0,2404(4)	0,4478(4)	0,0564(3)	0,0238(14)
C17	C	0,4642(4)	0,2275(3)	0,1630(3)	0,0226(13)
C18	C	0,6523(3)	0,4560(3)	0,2287(3)	0,0158(12)
C19	C	0,6220(4)	0,5579(4)	0,3437(3)	0,0209(13)
C20	C	0,3058(4)	0,4193(4)	0,0311(3)	0,0215(13)
C21	C	0,5523(4)	0,5855(4)	0,3678(3)	0,0207(13)
C22	C	0,2564(4)	0,4606(4)	0,2958(3)	0,0257(14)
C23	C	0,2479(4)	0,3216(4)	0,2462(3)	0,0267(14)
C24	C	0,6956(4)	0,6667(3)	0,2787(3)	0,0208(13)
C25	C	0,8607(4)	0,5227(3)	0,2306(3)	0,0209(13)
C26	C	0,2076(4)	0,3918(4)	0,0998(3)	0,0256(14)
C27	C	0,3805(4)	0,4757(4)	0,0361(3)	0,0229(14)
C28	C	0,4599(4)	0,4237(4)	0,0551(3)	0,0221(13)
C29	C	0,6176(3)	0,3313(4)	0,3711(3)	0,0223(13)
C30	C	0,4836(4)	0,3889(4)	0,4233(3)	0,0265(14)
C31	C	0,7108(4)	0,6113(3)	0,2142(3)	0,0189(12)
C32	C	0,6460(4)	0,3354(4)	0,3085(3)	0,0227(13)
C33	C	0,3405(4)	0,3324(4)	0,0483(3)	0,0228(13)
C34	C	0,4085(4)	0,2206(4)	0,2858(3)	0,0270(14)
C35	C	0,6305(3)	0,5499(3)	0,2093(3)	0,0152(12)
C36	C	0,3177(4)	0,5871(4)	0,0924(3)	0,0220(13)
C37	C	0,3139(4)	0,3212(4)	0,3243(3)	0,0249(14)

Anhang B

C38	C	0,6061(3)	0,4036(3)	0,1627(3)	0,0185(13)
C39	C	0,5195(4)	0,6454(3)	0,2483(3)	0,0198(13)
C40	C	0,5571(4)	0,4454(4)	0,4271(3)	0,0238(14)
C41	C	0,5029(4)	0,2241(4)	0,3003(3)	0,0236(14)
C42	C	0,4899(4)	0,6392(4)	0,3090(3)	0,0226(13)
C43	C	0,3921(4)	0,2712(4)	0,3429(3)	0,0264(14)
C44	C	0,3326(4)	0,6376(4)	0,2172(3)	0,0235(14)
C45	C	0,9599(4)	0,6136(3)	0,4518(3)	0,0206(13)
C46	C	0,5217(4)	0,5309(4)	0,4104(3)	0,0231(14)
C47	C	0,4253(4)	0,5285(4)	0,3947(3)	0,0258(14)
C48	C	0,3850(3)	0,5574(4)	0,0657(3)	0,0204(13)
C49	C	0,6137(4)	0,6063(3)	0,2725(3)	0,0191(13)
C50	C	0,4021(4)	0,4397(4)	0,4034(3)	0,0248(14)
C51	C	0,4729(4)	0,5913(3)	0,1164(3)	0,0193(13)
C52	C	0,2591(4)	0,5818(4)	0,2141(3)	0,0274(14)
C53	C	0,2782(4)	0,5459(4)	0,2872(3)	0,0275(14)
C54	C	0,9844(4)	0,5338(3)	0,3565(3)	0,0209(13)
C55	C	0,8137(4)	0,6835(3)	0,4224(3)	0,0210(13)
C56	C	0,3618(4)	0,6398(3)	0,1596(3)	0,0221(13)
C57	C	0,3977(4)	0,6368(4)	0,2953(3)	0,0250(14)
C58	C	0,4970(4)	0,2834(3)	0,1197(3)	0,0210(13)
C59	C	0,9043(4)	0,6634(4)	0,4748(3)	0,0214(13)
C60	C	0,2170(4)	0,5309(4)	0,1499(3)	0,0291(15)
C61	C	0,3438(4)	0,2213(3)	0,2115(3)	0,0230(13)
C62	C	0,4786(4)	0,3053(4)	0,3935(3)	0,0253(14)
C63	C	0,2453(4)	0,5350(4)	0,0872(3)	0,0262(14)
C64	C	0,3197(4)	0,4062(4)	0,3548(3)	0,0250(14)
C65	C	0,3651(4)	0,5800(4)	0,3395(3)	0,0278(15)
C66	C	0,9530(4)	0,5033(3)	0,2834(3)	0,0208(13)
C68	C	0,4569(4)	0,6433(3)	0,1748(3)	0,0226(13)
C69	C	1,0692(4)	0,5374(3)	0,4253(3)	0,0219(13)
C70	C	0,2412(4)	0,3081(4)	0,1165(3)	0,0248(14)
C71	C	0,6698(3)	0,4235(3)	0,2991(3)	0,0185(13)
C72	C	0,1931(3)	0,4421(4)	0,1576(3)	0,0266(14)
C73	C	0,6542(3)	0,4751(4)	0,3582(3)	0,0196(13)
C74	C	0,5308(4)	0,2268(4)	0,2411(3)	0,0268(14)
C75	C	1,0546(4)	0,5841(3)	0,4798(3)	0,0215(13)
S1	S	0,48759(12)	0,92190(11)	0,56468(10)	0,0403(5)
S2	S	0,53558(13)	0,82457(13)	0,44455(11)	0,0503(5)
C1S	C	0,5126(4)	0,8729(4)	0,5045(4)	0,0352(16)

Tabelle B3. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{C}_{60}\text{C}_{14}\text{Cl}_8 \cdot \text{CS}_2$. Der anisotrope Auslenkungsfaktor-exponent 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}
Cl1	0,0234(8)	0,0321(9)	0,0185(7)	-0,0046(6)	0,0032(6)	0,0003(6)
Cl2	0,0220(8)	0,0188(7)	0,0247(8)	-0,0004(6)	0,0022(6)	0,0007(6)
Cl3	0,0222(8)	0,0428(10)	0,0255(8)	-0,0045(7)	0,0055(6)	0,0049(7)
Cl4	0,0223(7)	0,0257(8)	0,0156(7)	0,0026(6)	0,0012(6)	-0,0015(6)
Cl5	0,0273(8)	0,0307(9)	0,0192(8)	-0,0077(6)	-0,0002(6)	0,0000(7)
Cl6	0,0192(7)	0,0309(8)	0,0216(8)	-0,0018(6)	-0,0032(6)	-0,0012(6)
Cl7	0,0247(8)	0,0348(9)	0,0258(8)	-0,0100(7)	0,0031(6)	0,0030(7)
Cl8	0,0159(7)	0,0356(9)	0,0263(8)	0,0018(7)	0,0025(6)	0,0031(6)
C1	0,025(3)	0,016(3)	0,019(3)	0,001(2)	0,008(3)	-0,001(2)
C2	0,016(3)	0,021(3)	0,020(3)	-0,002(2)	0,003(2)	-0,004(2)
C3	0,012(3)	0,034(4)	0,013(3)	0,001(3)	-0,003(2)	0,000(2)
C4	0,018(3)	0,025(3)	0,016(3)	-0,003(2)	0,005(2)	-0,008(2)
C5	0,023(3)	0,011(3)	0,028(3)	-0,004(2)	0,005(3)	-0,007(2)
C6	0,020(3)	0,016(3)	0,017(3)	-0,002(2)	0,002(2)	-0,001(2)
C7	0,023(3)	0,013(3)	0,027(3)	0,000(3)	0,006(3)	0,003(2)
C8	0,020(3)	0,023(3)	0,013(3)	-0,003(2)	0,008(2)	-0,001(2)
C9	0,018(3)	0,023(3)	0,023(3)	-0,014(3)	0,002(3)	-0,005(2)
C10	0,016(3)	0,024(3)	0,020(3)	-0,001(3)	0,007(2)	0,002(2)
C11	0,024(3)	0,023(3)	0,022(3)	0,013(3)	0,004(3)	0,001(3)
C12	0,012(3)	0,037(4)	0,023(3)	0,002(3)	0,007(2)	-0,001(3)
C13	0,019(3)	0,023(3)	0,025(3)	0,000(3)	0,000(3)	-0,010(3)
C14	0,033(3)	0,020(3)	0,013(3)	-0,004(2)	0,005(3)	-0,001(3)
C15	0,015(3)	0,026(3)	0,009(3)	0,001(2)	0,000(2)	-0,001(2)
C16	0,014(3)	0,032(4)	0,014(3)	0,000(3)	-0,007(2)	-0,002(3)
C17	0,024(3)	0,019(3)	0,021(3)	-0,003(2)	0,005(3)	0,001(3)
C18	0,011(3)	0,019(3)	0,016(3)	-0,004(2)	0,004(2)	-0,002(2)
C19	0,020(3)	0,023(3)	0,013(3)	-0,004(2)	0,000(2)	-0,004(3)
C20	0,020(3)	0,029(3)	0,007(3)	-0,003(2)	-0,004(2)	-0,006(3)
C21	0,017(3)	0,029(3)	0,013(3)	-0,009(2)	0,002(2)	-0,003(2)
C22	0,019(3)	0,034(4)	0,026(3)	-0,002(3)	0,011(3)	0,004(3)
C23	0,022(3)	0,033(4)	0,026(3)	-0,007(3)	0,010(3)	-0,012(3)
C24	0,019(3)	0,017(3)	0,020(3)	0,001(2)	0,001(2)	0,000(2)
C25	0,021(3)	0,023(3)	0,012(3)	-0,005(2)	0,000(2)	-0,008(2)
C26	0,017(3)	0,036(4)	0,018(3)	0,001(3)	0,001(2)	-0,009(3)
C27	0,021(3)	0,027(3)	0,013(3)	0,003(2)	-0,001(2)	-0,002(3)
C28	0,027(3)	0,028(3)	0,011(3)	-0,005(2)	0,007(3)	-0,005(3)
C29	0,014(3)	0,028(3)	0,015(3)	0,002(3)	-0,004(2)	0,000(2)
C30	0,032(4)	0,036(4)	0,011(3)	0,003(3)	0,008(3)	-0,003(3)
C31	0,020(3)	0,018(3)	0,013(3)	-0,001(2)	0,000(2)	0,000(2)
C32	0,017(3)	0,023(3)	0,022(3)	0,007(3)	0,001(2)	0,005(2)
C33	0,020(3)	0,028(3)	0,017(3)	-0,011(3)	0,002(2)	-0,011(3)
C34	0,028(3)	0,020(3)	0,029(3)	0,005(3)	0,007(3)	-0,005(3)
C35	0,015(3)	0,014(3)	0,011(3)	0,000(2)	-0,001(2)	0,001(2)
C36	0,016(3)	0,025(3)	0,018(3)	0,007(2)	-0,002(2)	0,004(2)
C37	0,018(3)	0,038(4)	0,019(3)	-0,001(3)	0,007(2)	-0,011(3)

Anhang B

C38	0,014(3)	0,020(3)	0,020(3)	-0,005(2)	0,005(2)	0,003(2)
C39	0,017(3)	0,013(3)	0,027(3)	-0,005(2)	0,006(3)	-0,001(2)
C40	0,024(3)	0,031(3)	0,009(3)	-0,007(3)	-0,002(2)	-0,007(3)
C41	0,022(3)	0,019(3)	0,024(3)	0,005(3)	0,003(3)	0,000(2)
C42	0,018(3)	0,024(3)	0,021(3)	-0,010(3)	0,003(3)	0,000(2)
C43	0,029(3)	0,029(4)	0,023(3)	0,006(3)	0,011(3)	-0,005(3)
C44	0,015(3)	0,022(3)	0,026(3)	0,000(3)	0,001(3)	0,004(2)
C45	0,017(3)	0,021(3)	0,020(3)	0,007(2)	0,004(2)	-0,003(2)
C46	0,023(3)	0,029(3)	0,013(3)	-0,009(2)	0,002(2)	-0,004(3)
C47	0,025(3)	0,036(4)	0,014(3)	-0,002(3)	0,005(3)	0,002(3)
C48	0,016(3)	0,023(3)	0,017(3)	0,006(2)	0,000(2)	-0,004(2)
C49	0,018(3)	0,016(3)	0,017(3)	-0,004(2)	0,001(2)	-0,002(2)
C50	0,028(3)	0,034(4)	0,014(3)	-0,003(3)	0,010(3)	0,003(3)
C51	0,016(3)	0,019(3)	0,018(3)	0,002(2)	0,002(2)	-0,002(2)
C52	0,020(3)	0,030(4)	0,032(4)	0,002(3)	0,009(3)	0,011(3)
C53	0,019(3)	0,035(4)	0,033(4)	-0,008(3)	0,014(3)	0,004(3)
C54	0,016(3)	0,017(3)	0,024(3)	0,004(2)	0,002(3)	-0,003(2)
C55	0,022(3)	0,019(3)	0,021(3)	-0,002(2)	0,006(3)	0,000(2)
C56	0,017(3)	0,018(3)	0,026(3)	0,003(3)	0,002(3)	0,009(2)
C57	0,030(3)	0,020(3)	0,028(3)	-0,007(3)	0,014(3)	0,002(3)
C58	0,021(3)	0,021(3)	0,021(3)	-0,008(3)	0,008(3)	-0,003(2)
C59	0,022(3)	0,022(3)	0,014(3)	-0,004(2)	0,001(2)	-0,007(3)
C60	0,013(3)	0,038(4)	0,030(4)	0,002(3)	0,002(3)	0,006(3)
C61	0,027(3)	0,017(3)	0,020(3)	0,000(2)	0,003(3)	-0,008(3)
C62	0,029(3)	0,030(4)	0,013(3)	0,007(3)	0,004(3)	0,000(3)
C63	0,010(3)	0,036(4)	0,021(3)	0,010(3)	-0,005(2)	0,002(3)
C64	0,021(3)	0,036(4)	0,021(3)	-0,002(3)	0,012(3)	-0,001(3)
C65	0,023(3)	0,032(4)	0,029(3)	-0,011(3)	0,011(3)	0,001(3)
C66	0,019(3)	0,018(3)	0,026(3)	0,001(3)	0,010(3)	-0,001(2)
C68	0,016(3)	0,018(3)	0,028(3)	0,001(3)	0,003(3)	0,000(2)
C69	0,017(3)	0,022(3)	0,020(3)	0,002(3)	0,000(2)	0,002(2)
C70	0,017(3)	0,030(4)	0,021(3)	-0,007(3)	0,000(3)	-0,014(3)
C71	0,014(3)	0,022(3)	0,014(3)	0,001(2)	0,000(2)	0,003(2)
C72	0,010(3)	0,038(4)	0,024(3)	-0,004(3)	-0,002(2)	0,000(3)
C73	0,011(3)	0,027(3)	0,013(3)	-0,002(2)	-0,003(2)	-0,006(2)
C74	0,027(3)	0,020(3)	0,028(3)	0,000(3)	0,005(3)	0,002(3)
C75	0,016(3)	0,022(3)	0,018(3)	0,002(2)	-0,003(2)	-0,002(2)
S1	0,0343(10)	0,0427(11)	0,0360(10)	0,0048(8)	0,0053(8)	0,0007(8)
S2	0,0482(12)	0,0542(13)	0,0506(12)	0,0058(10)	0,0218(10)	0,0132(10)
C1S	0,022(3)	0,043(4)	0,035(4)	0,012(3)	0,005(3)	0,007(3)

TABELLE B4. Kristallographische Daten von Perchlorpyracylene ($C_{14}Cl_8$).

Chemische Formel	$C_{14}Cl_8$
Temperatur /K	100 (2)
Molare Masse	451,74
Kristallsystem	monklin
Raumgruppe (no.), Z	P 1 2 ₁ /n 1 (14), 2
Gitterkonstanten /Å	$a = 11,461$ (6) $b = 3,774$ (2) $c = 16,933$ (9)
Gitterwinkel /°	$\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 95,101$ (7)
Volumen /Å ³	$V = 729,6$ (7)
Dichte (berechnet) /g·cm ⁻³	$\rho = 2,056$
Kristallgröße /mm	0,3 × 0,03 × 0,03
Farbe und Form	rote Nadeln
Diffraktometer	Smart APEX II, Bruker AXS
Röntgenstrahlung, λ /Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	1,531
2 θ Bereich /°	2,12 to 53,40
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -4 ≤ k ≤ 4, -21 ≤ l ≤ 21
Absorptionskorrektur	multi-scan, SADABS
gesammelte Reflexe	5480
unabhängige Reflexe, R_{int}	1547, 0,0747
Parameteanzahl	100
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0516, 0,1432
CCDC #	824798

Tabelle B5. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von C_{14}Cl_8 . U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Element	x	y	z	U_{eq}
Cl1	Cl	0,36770(10)	1,0583(3)	0,91912(7)	0,0222(3)
Cl2	Cl	-0,35830(10)	0,6026(3)	0,90025(7)	0,0198(3)
Cl3	Cl	-0,12218(10)	0,5283(3)	0,78454(6)	0,0188(3)
Cl4	Cl	0,14272(10)	0,6968(3)	0,79123(7)	0,0211(3)
C1	C	-0,1193(4)	0,8022(12)	0,9331(3)	0,0145(9)
C2	C	-0,0567(4)	0,7235(12)	0,8690(3)	0,0149(9)
C3	C	0,0696(4)	0,8053(12)	0,8723(3)	0,0158(10)
C4	C	0,1267(4)	0,9635(12)	0,9381(3)	0,0144(9)
C5	C	-0,2410(4)	0,7738(12)	0,9568(3)	0,0153(9)
C6	C	-0,0581(4)	0,9616(12)	0,9983(3)	0,0134(9)
C7	C	0,2444(4)	1,0894(12)	0,9683(3)	0,0166(10)

Tabelle B6. Anisotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von C_{14}Cl_8 . Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0,0150(6)	0,0313(7)	0,0221(6)	-0,0004(5)	0,0116(5)	0,0000(5)
Cl2	0,0151(6)	0,0249(6)	0,0193(6)	-0,0006(5)	0,0011(4)	-0,0030(5)
Cl3	0,0210(6)	0,0228(6)	0,0128(5)	-0,0031(4)	0,0024(4)	-0,0010(5)
Cl4	0,0222(6)	0,0279(7)	0,0151(6)	-0,0041(5)	0,0123(4)	-0,0017(5)
C1	0,016(2)	0,017(2)	0,011(2)	0,0030(17)	0,0063(17)	0,0020(18)
C2	0,018(2)	0,018(2)	0,009(2)	0,0029(18)	0,0061(18)	0,0002(18)
C3	0,018(2)	0,018(2)	0,013(2)	0,0011(18)	0,0073(18)	0,0010(18)
C4	0,012(2)	0,016(2)	0,015(2)	0,0035(18)	0,0041(17)	0,0023(17)
C5	0,010(2)	0,018(2)	0,018(2)	0,0041(19)	0,0022(18)	-0,0016(18)
C6	0,013(2)	0,017(2)	0,011(2)	0,0015(17)	0,0044(17)	0,0016(17)
C7	0,013(2)	0,020(2)	0,018(2)	0,0032(19)	0,0074(18)	0,0006(19)

TABELLE B7. Kristallographische Daten von $C_{60}H_{30} \cdot 1/2 C_6H_4Cl_2$.

Chemische Formel	$C_{63}H_{32}Cl$
Temperatur /K	100(2)
Molare Masse	750,23
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (no.), Z	C2/c, 8
Gitterkonstanten /Å	$a = 33,444$ (3) $b = 9,5755$ (9) $c = 27,512$ (2)
Gitterwinkel /°	$\alpha = \gamma = 90$ $\beta = 119,131$ (4)
Volumen /Å ³	$V = 7696,1$ (12)
Dichte (berechnet) /g·cm ⁻³	$\rho =$
Kristallgröße /mm	1,2 × 0,1 × 0,03
Farbe und Form	gelbe Plättchen
Diffraktometer	Smart APEX II, Bruker AXS
Röntgenstrahlung, λ /Å	Cu- K_{α} , 1,54178
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	
2 θ Bereich /°	
Indexbereich	-39 ≤ h ≤ 37, -9 ≤ k ≤ 10, -31 ≤ l ≤ 32
Absorptionskorrektur	multi-scan, SADABS
gesammelte Reflexe	
unabhängige Reflexe, R_{int}	
Parameteanzahl	
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0608, 0,1809
CCDC #	761361

Tabelle B8. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von $\text{C}_{60}\text{H}_{30} \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	Element	x	y	z	U_{eq}
Cl1	Cl	1,05657(5)	0,37750(15)	0,24800(7)	0,0770(6)
Cl2	Cl	1,04554(7)	0,70418(14)	0,25144(9)	0,0750(6)
C1A	C	0,93528(8)	0,5596(3)	0,25387(16)	0,0560(8)
C2A	C	0,96808(7)	0,6487(2)	0,25358(13)	0,0560(8)
C3A	C	1,00607(6)	0,59342(16)	0,25174(9)	0,0560(8)
C4A	C	1,01098(5)	0,44818(15)	0,25021(8)	0,0560(8)
C5A	C	0,97786(7)	0,3594(2)	0,25053(12)	0,0560(8)
C6A	C	0,94015(7)	0,4153(3)	0,25234(16)	0,0560(8)
H1A	H	0,9055	0,6036	0,2553	0,067
H2A	H	0,9642	0,7626	0,2548	0,067
H3A	H	0,9817	0,2454	0,2493	0,067
H4A	H	0,9142	0,3450	0,2526	0,067
C1	C	0,17451(8)	-0,1062(3)	0,46818(10)	0,0361(7)
C4	C	0,12359(8)	-0,0626(3)	0,50953(10)	0,0396(8)
C5	C	0,34335(8)	0,2477(3)	0,59286(9)	0,0325(7)
C6	C	0,16327(8)	-0,0391(3)	0,50650(10)	0,0360(7)
C7	C	0,28435(8)	-0,1667(3)	0,40909(10)	0,0336(7)
C8	C	0,37606(8)	0,3394(3)	0,63025(10)	0,0362(7)
C9	C	0,29214(8)	-0,2374(3)	0,37028(10)	0,0345(7)
C10	C	0,40045(8)	-0,0496(3)	0,40022(10)	0,0392(8)
H10	H	0,4168	0,0315	0,4197	0,047
C11	C	0,44935(8)	0,4658(3)	0,65078(10)	0,0405(8)
H11	H	0,4448	0,5321	0,6733	0,049
C12	C	0,29214(8)	-0,0136(3)	0,47944(10)	0,0330(7)
C13	C	0,14963(9)	0,1871(3)	0,62710(11)	0,0451(8)
H13	H	0,1753	0,2364	0,6548	0,054
C14	C	0,22180(9)	-0,3683(3)	0,34700(10)	0,0390(8)
C15	C	0,36440(8)	0,4104(3)	0,66840(10)	0,0358(7)
C16	C	0,34911(8)	0,1613(3)	0,55453(10)	0,0327(7)
C17	C	0,29853(8)	0,2267(3)	0,58671(10)	0,0333(7)
C18	C	0,25667(9)	-0,3343(3)	0,33387(10)	0,0373(8)
C19	C	0,24626(8)	-0,1909(3)	0,41792(10)	0,0326(7)
C20	C	0,31838(8)	0,4029(3)	0,65807(10)	0,0358(7)
C21	C	0,15443(9)	0,1054(3)	0,58729(10)	0,0397(8)
C22	C	0,36044(8)	-0,0871(3)	0,40175(10)	0,0359(7)
C23	C	0,34770(8)	-0,0115(3)	0,43704(10)	0,0371(8)
H23	H	0,3637	0,0712	0,4551	0,045
C24	C	0,41727(8)	0,3567(3)	0,62586(10)	0,0344(7)
C25	C	0,25000(8)	-0,0895(3)	0,46044(10)	0,0339(7)
C26	C	0,33471(8)	-0,2063(3)	0,37075(10)	0,0360(7)
C27	C	0,09374(9)	-0,1733(3)	0,47398(11)	0,0416(8)
C28	C	0,31267(8)	-0,0580(3)	0,44473(10)	0,0334(7)
C29	C	0,19601(9)	0,1132(3)	0,58511(10)	0,0380(7)
H29	H	0,2216	0,1610	0,6135	0,046
C30	C	0,19918(9)	0,0524(3)	0,54247(10)	0,0379(7)

C31	C	0,30509(9)	0,4793(3)	0,69177(10)	0,0396(8)
H31	H	0,2740	0,4774	0,6833	0,048
C32	C	0,14267(9)	-0,1922(3)	0,42936(11)	0,0405(8)
H32	H	0,1470	-0,2273	0,4000	0,049
C33	C	0,30616(8)	0,0809(3)	0,52258(10)	0,0319(7)
C34	C	0,28581(8)	0,3128(3)	0,61592(10)	0,0345(7)
H34	H	0,2549	0,3133	0,6083	0,041
C35	C	0,27628(8)	0,1164(3)	0,54442(10)	0,0331(7)
C36	C	0,22039(8)	-0,0554(3)	0,48146(10)	0,0327(7)
C37	C	0,42454(8)	0,2633(3)	0,59051(10)	0,0370(7)
C38	C	0,39044(8)	0,1636(3)	0,55628(10)	0,0375(8)
H38	H	0,3967	0,0988	0,5347	0,045
C39	C	0,41655(9)	-0,1265(3)	0,37159(10)	0,0434(8)
H39	H	0,4430	-0,0973	0,3700	0,052
C40	C	0,48676(9)	0,4786(3)	0,64344(11)	0,0425(8)
H40	H	0,5074	0,5540	0,6604	0,051
C41	C	0,38198(9)	0,5526(3)	0,74976(11)	0,0456(8)
H41	H	0,4041	0,6000	0,7821	0,055
C42	C	0,49496(9)	0,3819(3)	0,61130(11)	0,0434(8)
H42	H	0,5217	0,3891	0,6076	0,052
C43	C	0,11647(8)	0,0258(3)	0,54738(10)	0,0392(8)
C44	C	0,35427(8)	-0,2879(3)	0,34471(10)	0,0399(8)
H44	H	0,3397	-0,3724	0,3267	0,048
C45	C	0,33580(9)	0,5559(3)	0,73616(11)	0,0450(8)
H45	H	0,3261	0,6104	0,7574	0,054
C46	C	0,23454(8)	0,0463(3)	0,52512(10)	0,0341(7)
C47	C	0,21785(9)	-0,2976(3)	0,39030(10)	0,0387(8)
H47	H	0,1952	-0,3258	0,3996	0,046
C48	C	0,10298(9)	-0,2297(3)	0,43249(11)	0,0397(8)
C49	C	0,07288(9)	-0,3316(3)	0,39548(12)	0,0461(9)
H49	H	0,0778	-0,3654	0,3663	0,055
C50	C	0,46427(8)	0,2771(3)	0,58525(10)	0,0392(8)
H50	H	0,4697	0,2120	0,5631	0,047
C51	C	0,07421(9)	0,0442(3)	0,54668(11)	0,0451(8)
H51	H	0,0478	-0,0017	0,5188	0,054
C52	C	0,05816(9)	-0,2352(3)	0,48072(12)	0,0465(9)
H52	H	0,0533	-0,2062	0,5105	0,056
C53	C	0,22024(10)	-0,4872(4)	0,25349(12)	0,0544(9)
H53	H	0,2191	-0,5255	0,2210	0,065
C54	C	0,18876(9)	-0,4695(3)	0,31459(11)	0,0473(9)
H54	H	0,1664	-0,4962	0,3246	0,057
C55	C	0,18806(10)	-0,5295(4)	0,26947(12)	0,0565(10)
H55	H	0,1661	-0,5994	0,2489	0,068
C56	C	0,03063(9)	-0,3369(3)	0,44455(12)	0,0519(9)
H56	H	0,0069	-0,3765	0,4496	0,062
C57	C	0,39585(9)	0,4816(3)	0,71705(10)	0,0426(8)
H57	H	0,4274	0,4805	0,7275	0,051
C59	C	0,07026(10)	0,1259(3)	0,58477(11)	0,0485(8)
H59	H	0,0414	0,1353	0,5832	0,058

C60	C	0,03684(9)	-0,3829(3)	0,40065(12)	0,0501(9)
H60	H	0,0164	-0,4490	0,3747	0,060
C61	C	0,25308(9)	-0,3917(3)	0,28421(11)	0,0455(9)
H61	H	0,2740	-0,3627	0,2722	0,055
C62	C	0,10823(9)	0,1956(3)	0,62602(11)	0,0493(8)
H62	H	0,1055	0,2489	0,6533	0,059
C63	C	0,39361(9)	-0,2486(3)	0,34474(10)	0,0408(8)
H63	H	0,4055	-0,3050	0,3263	0,049

Tabelle B9. Anisotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$) von $\text{C}_{60}\text{H}_{30} \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0,0803(11)	0,0846(15)	0,0788(10)	0,0055(10)	0,0486(9)	0,0178(10)
Cl2	0,0814(10)	0,0742(14)	0,0722(10)	0,0016(9)	0,0396(9)	-0,0239(10)
C1A	0,0556(15)	0,074(2)	0,0434(11)	-0,0077(14)	0,0282(11)	-0,0145(15)
C2A	0,0556(15)	0,074(2)	0,0434(11)	-0,0077(14)	0,0282(11)	-0,0145(15)
C3A	0,0556(15)	0,074(2)	0,0434(11)	-0,0077(14)	0,0282(11)	-0,0145(15)
C4A	0,0556(15)	0,074(2)	0,0434(11)	-0,0077(14)	0,0282(11)	-0,0145(15)
C5A	0,0556(15)	0,074(2)	0,0434(11)	-0,0077(14)	0,0282(11)	-0,0145(15)
C6A	0,0556(15)	0,074(2)	0,0434(11)	-0,0077(14)	0,0282(11)	-0,0145(15)
C1	0,0339(13)	0,0447(19)	0,0320(13)	0,0092(12)	0,0180(10)	0,0062(13)
C4	0,0349(13)	0,055(2)	0,0353(13)	0,0112(13)	0,0217(11)	0,0074(13)
C5	0,0357(13)	0,0349(18)	0,0305(12)	0,0041(11)	0,0189(10)	0,0041(12)
C6	0,0348(13)	0,0434(19)	0,0325(13)	0,0095(12)	0,0185(11)	0,0036(13)
C7	0,0366(13)	0,0380(18)	0,0297(12)	0,0057(11)	0,0190(10)	0,0054(12)
C8	0,0363(13)	0,044(2)	0,0289(12)	0,0050(12)	0,0163(11)	0,0052(13)
C9	0,0376(13)	0,0362(18)	0,0316(12)	0,0058(11)	0,0182(11)	0,0068(12)
C10	0,0399(13)	0,045(2)	0,0388(13)	0,0021(12)	0,0236(11)	-0,0013(13)
C11	0,0374(14)	0,050(2)	0,0349(13)	0,0063(13)	0,0182(11)	0,0050(14)
C12	0,0354(12)	0,0365(18)	0,0321(12)	0,0032(11)	0,0202(10)	0,0026(12)
C13	0,0543(15)	0,049(2)	0,0458(14)	0,0070(13)	0,0354(12)	0,0062(14)
C14	0,0396(14)	0,0398(19)	0,0381(14)	-0,0007(13)	0,0192(11)	-0,0010(13)
C15	0,0424(13)	0,0378(19)	0,0334(13)	0,0025(12)	0,0233(11)	0,0026(13)
C16	0,0346(12)	0,0383(18)	0,0318(12)	0,0007(11)	0,0214(10)	0,0011(12)
C17	0,0369(13)	0,0387(19)	0,0292(12)	0,0048(11)	0,0200(10)	0,0046(12)
C18	0,0386(13)	0,043(2)	0,0324(13)	-0,0007(12)	0,0186(11)	0,0036(13)
C19	0,0345(13)	0,0348(18)	0,0295(12)	0,0046(11)	0,0163(10)	0,0031(12)
C20	0,0427(13)	0,0414(19)	0,0308(12)	0,0060(11)	0,0236(11)	0,0059(13)
C21	0,0466(14)	0,047(2)	0,0361(13)	0,0106(12)	0,0284(11)	0,0088(14)
C22	0,0367(13)	0,046(2)	0,0291(12)	0,0053(12)	0,0192(10)	0,0056(13)
C23	0,0378(13)	0,044(2)	0,0319(13)	0,0002(12)	0,0191(11)	0,0028(13)
C24	0,0360(13)	0,0399(19)	0,0294(12)	0,0049(12)	0,0175(10)	0,0057(13)
C25	0,0372(13)	0,0375(19)	0,0301(12)	0,0073(11)	0,0187(10)	0,0044(12)
C26	0,0373(13)	0,045(2)	0,0292(12)	0,0051(12)	0,0186(10)	0,0075(13)
C27	0,0341(13)	0,048(2)	0,0447(15)	0,0166(13)	0,0210(12)	0,0114(13)
C28	0,0345(13)	0,0393(19)	0,0299(12)	0,0048(11)	0,0186(10)	0,0065(12)

C29	0,0415(13)	0,0428(19)	0,0361(13)	0,0087(12)	0,0240(11)	0,0048(13)
C30	0,0415(13)	0,042(2)	0,0370(13)	0,0045(12)	0,0245(11)	0,0059(13)
C31	0,0433(14)	0,045(2)	0,0329(13)	0,0046(12)	0,0207(11)	0,0089(14)
C32	0,0381(14)	0,047(2)	0,0376(14)	0,0040(13)	0,0196(11)	0,0032(14)
C33	0,0326(12)	0,0360(18)	0,0313(12)	0,0029(11)	0,0189(10)	0,0004(12)
C34	0,0322(12)	0,0425(19)	0,0342(13)	0,0057(12)	0,0204(10)	0,0026(12)
C35	0,0333(12)	0,0386(18)	0,0306(12)	0,0047(12)	0,0182(10)	0,0013(12)
C36	0,0332(13)	0,0378(18)	0,0298(12)	0,0076(11)	0,0174(10)	0,0009(12)
C37	0,0364(13)	0,043(2)	0,0336(13)	0,0058(12)	0,0188(11)	0,0057(13)
C38	0,0406(14)	0,044(2)	0,0323(13)	0,0006(12)	0,0215(11)	0,0040(13)
C39	0,0384(13)	0,059(2)	0,0394(14)	0,0042(14)	0,0244(11)	0,0038(14)
C40	0,0344(14)	0,053(2)	0,0403(14)	0,0000(13)	0,0179(12)	-0,0031(14)
C41	0,0506(16)	0,051(2)	0,0366(14)	-0,0048(13)	0,0227(12)	-0,0019(15)
C42	0,0349(13)	0,055(2)	0,0438(14)	0,0035(14)	0,0220(12)	0,0029(14)
C43	0,0367(13)	0,050(2)	0,0379(13)	0,0142(13)	0,0239(11)	0,0073(13)
C44	0,0416(14)	0,048(2)	0,0323(13)	0,0033(12)	0,0194(11)	0,0082(14)
C45	0,0518(15)	0,053(2)	0,0373(14)	-0,0019(13)	0,0275(12)	0,0044(15)
C46	0,0349(13)	0,0405(19)	0,0324(12)	0,0068(12)	0,0206(10)	0,0051(12)
C47	0,0397(14)	0,043(2)	0,0362(13)	0,0027(13)	0,0209(11)	0,0003(13)
C48	0,0341(14)	0,045(2)	0,0386(14)	0,0089(13)	0,0163(11)	0,0070(13)
C49	0,0399(15)	0,050(2)	0,0468(16)	0,0037(14)	0,0198(13)	0,0013(14)
C50	0,0359(13)	0,049(2)	0,0374(13)	0,0016(13)	0,0213(11)	0,0047(13)
C51	0,0404(13)	0,055(2)	0,0506(15)	0,0147(14)	0,0309(12)	0,0090(14)
C52	0,0350(14)	0,056(2)	0,0502(15)	0,0122(15)	0,0224(12)	0,0057(15)
C53	0,0546(16)	0,070(3)	0,0421(15)	-0,0193(15)	0,0264(13)	-0,0097(17)
C54	0,0471(15)	0,050(2)	0,0500(16)	-0,0080(14)	0,0275(13)	-0,0061(15)
C55	0,0500(16)	0,071(3)	0,0507(17)	-0,0223(16)	0,0259(14)	-0,0173(17)
C56	0,0340(14)	0,058(2)	0,0629(18)	0,0151(16)	0,0230(13)	0,0018(15)
C57	0,0438(14)	0,052(2)	0,0372(14)	0,0029(13)	0,0239(12)	0,0056(14)
C59	0,0463(14)	0,055(2)	0,0588(16)	0,0193(15)	0,0368(13)	0,0124(15)
C60	0,0383(15)	0,051(2)	0,0567(17)	0,0041(15)	0,0196(14)	0,0024(15)
C61	0,0420(14)	0,057(2)	0,0415(15)	-0,0053(14)	0,0238(12)	0,0008(15)
C62	0,0663(16)	0,054(2)	0,0509(14)	0,0156(14)	0,0468(13)	0,0147(16)
C63	0,0423(14)	0,050(2)	0,0369(13)	0,0021(13)	0,0244(11)	0,0086(14)

TABELLE B10. Kristallographische Daten von $C_{22}H_{16}O$.

Chemische Formel	$C_{22}H_{16}O$
Temperatur /K	100
Molare Masse	296,35
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe (no.), Z	P 1 2 ₁ /n 1 (14), 8
Gitterkonstanten /Å	$a = 15,5738$ (17) $b = 10,1301$ (11) $c = 19,875$ (2)
Gitterwinkel /°	$\alpha = 90,0$ $\beta = 95,955$ (2) $\gamma = 90,0$
Volumen /Å ³	$V = 3118,6$ (6)
Dichte (berechnet) /g·cm ⁻³	$\rho = 1,262$
Kristallgröße /mm	0,8 × 0,1 × 0,1
Farbe und Form	transparente Blöcke
Diffraktometer	Smart APEX II, Bruker AXS
Röntgenstrahlung, λ /Å	Mo-K α , 0,71073
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0,076
2 θ Bereich /°	3,16 to 63,02
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 29
Absorptionskorrektur	multi-scan, SADABS
gesammelte Reflexe	41727
unabhängige Reflexe, R_{int}	10380, 0,0741
Parameteanzahl	543
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0581, 0,1672
CCDC #	

TABELLE B11. Kristallographische Daten von $C_{22}H_{21}BF_2O_2 \cdot C_4H_8O_2$.

Chemische Formel	$C_{24}H_{25}BF_2O_3$
Temperatur /K	100 (2)
Molare Masse	410.25
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (no.), Z	C 1 2/c 1
Gitterkonstanten /Å	$a = 26,392$ (5) $b = 13,364$ (3) $c = 13,312$ (3)
Gitterwinkel /°	$\alpha = 90,00$ $\beta = 114,85$ (3) $\gamma = 90,00$
Volumen /Å ³	$V = 4260,5$ (15)
Dichte (berechnet) /g·cm ⁻³	$\rho = 1,279$
Kristallgröße /mm	0,7 × 0,1 × 0,1
Farbe und Form	transparente Blöcke
Diffraktometer	Smart APEX II, Bruker AXS
Röntgenstrahlung, λ /Å	Mo-K α , 0,71073
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0,094
2 θ Bereich /°	3,40 to 64,06
Indexbereich	-39 ≤ h ≤ 39, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Absorptionskorrektur	multi-scan, SADABS
gesammelte Reflexe	29122
unabhängige Reflexe, R_{int}	7410, 0,0801
Parameteanzahl	371
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0699, 0,1988
CCDC #	

TABELLE B12. Kristallographische Daten von $C_{30}H_{18}$.

Chemische Formel	$C_{30}H_{18}$
Temperatur /K	100 (2)
Molare Masse	378,64
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (no.), Z	P 1 2 ₁ /c 1, 2
Gitterkonstanten /Å	$a = 9,3136$ (11) $b = 7,8691$ (9) $c = 13,1155$ (15)
Gitterwinkel /°	$\alpha = 90,00$ $\beta = 100,9280$ (10) $\gamma = 90,00$
Volumen /Å ³	$V = 943,80$ (19)
Dichte (berechnet) /g·cm ⁻³	$\rho = 1,332$
Kristallgröße /mm	0,05 × 0,05 × 0,05
Farbe und Form	orangene Tropfen
Diffraktometer	Smart APEX II, Bruker AXS
Röntgenstrahlung, λ /Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0,075
2 θ Bereich /°	4,46 to 54,32
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 16
Absorptionskorrektur	multi-scan, SADABS
gesammelte Reflexe	2094
unabhängige Reflexe, R_{int}	2094, 0,0449
Parameteanzahl	136
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0,0411, 0,1158
CCDC #	

Anhang C

Daten der quantenchemischen Berechnungen zu $C_{60}C_{14}Cl_8$

Bildungsenthalpien wurden mit DFT (6-311 G+ Basisset) und mit der halb-empirischen AM1 Methode berechnet. Entropien wurden mit der halb-empirischen AM1 Methode abgeschätzt. Für die formale Reaktion $C_{60} + C_{14}Cl_8 \rightarrow C_{60}C_{14}Cl_8$ wurden die folgenden Werte gefunden: DFT: $\Delta H = -15.86$ kcal/mol (AM1: -26.5 kcal/mol); $\Delta S = -47.4$ cal/mol; für $\Delta G = 0 \rightarrow T = 334.5$ K (basierend auf $\Delta H = -15.86$ kcal/mol). Für die formale Reaktion $C_{60} + C_{14}Cl_6 \rightarrow C_{60}C_{14}Cl_6$ wurden die folgenden Werte gefunden: $\Delta H = -125.9$ kcal/mol. Für die formale Reaktion $C_{60}C_{14}Cl_6 + Cl_2 \rightarrow C_{60}C_{14}Cl_8$ wurden die folgenden Werte gefunden: $\Delta H = -54.7$ kcal/mol.

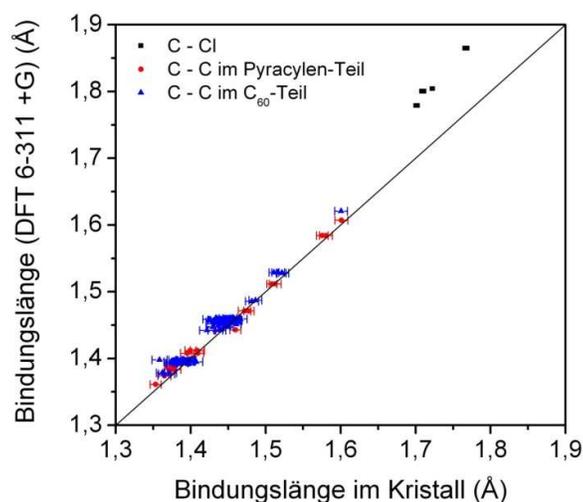


Abb. C1. Korrelation zwischen experimentell und DFT berechneten C-C und C-Cl Abständen in $C_{60}C_{14}Cl_8$. Verschiedene Farben und Formen wurden zur besseren Übersichtlichkeit für C-C Abstände im C_{60} Teil und im Pyracylene-Teil des Moleküls verwendet.

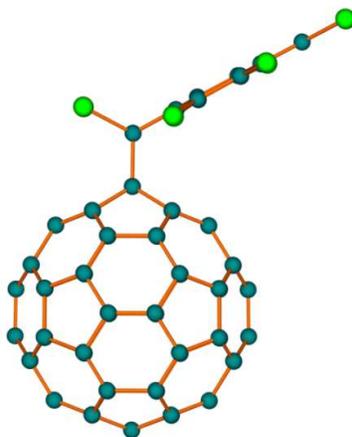


Abb. C2. DFT optimierte Struktur von $C_{60}C_{14}Cl_8$ auf B3LYP/6-311+G Level. Im Gegensatz zum realen Fall im Kristall weist das Pyracylene-Fragment eine planare Geometrie auf.

Liste der benutzten Abkürzungen

CNT	carbon nanotube (Kohlenstoffnanoröhre)
CVD	chemical vapor deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DWCNT	double-walled carbon nanotube (doppelwandige Kohlenstoffnanoröhre)
DOS	density of states (Zustandsdichte)
FVP	Flash-Vakuum-Pyrolyse
HPLC	high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
ICF-Ruß	in-situ chlorierter Fullerenruß
IR	Infrarot
LDI	Laser-Desorption/Ionisation
LF-Ruß	leerer Fullerenruß
MALDI	matrix assisted laser desorption ionization (Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation)
MS	Massenspektrometrie
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre)
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
PBN	pyrolitisches Bornitrid
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RF	Radiofrequenz
SWCNT	single-walled carbon nanotube (einwandige Kohlenstoffnanoröhre)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TOF	time of flight (Flugzeit)
UV-Vis-NIR	Ultra violet – visible – near infrared

Publikationen und Posterbeiträge

Bisher sind im Laufe dieser Arbeit folgende Publikationen und Posterbeiträge entstanden:

Publikationen:

K. Amsharov, K. Ziegler, A. Mueller and M. Jansen

Capturing of the anti-aromatic ^{#0064}C₆₈ carbon cage in the radio-frequency furnace
Chem.- Eur. J., accepted (2012).

A. Mueller, K. Y. Amsharov and M. Jansen

End-Cap Precursor Molecules for the Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes
Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct., accepted (2012).

A. Mueller, K. Ziegler, K. Amsharov and M. Jansen

Perchloropyracylene and its fusion with C₆₀ by chlorine assisted radio frequency furnace
synthesis
Chem.- Eur. J., 17, 11797-11804 (2011).

K. Ziegler, A. Mueller, K. Amsharov and M. Jansen

Capturing the most stable C₅₆ fullerene cage by *in situ* chlorination
Chem. Asian J., 6, 2412-2418 (2011).

A. Mueller, K. Ziegler, K. Amsharov and M. Jansen

In-situ synthesis of chlorinated fullerenes by the high frequency furnace method
Eu. J. Inorg. Chem., 2, 268–272 (2011).

K. Ziegler, A. Mueller, K. Amsharov and M. Jansen

Disclosure of the elusive C_{2v}-C₇₂
J. Am. Chem. Soc., 132, 17099–17101, (2010).

A. Mueller, K. Y. Amsharov and M. Jansen

Synthesis of end-cap precursor molecules for (6, 6) armchair and (9, 0) zig-zag single-walled
carbon nanotubes
Tet. Lett., 51, 3221-3225 (2010).

A. Müller and M. Jansen

Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in a High Frequency Furnace
Z. Allg. Anorg. Chem., 636, 677-680 (2010).

Posterbeiträge:

K. Ziegler, K. Amsharov, A. Mueller and M. Jansen

Synthesis of non-IPR Fullerenes by the High Frequency Furnace Method

Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures 2011

A. Mueller, K. Amsharov and M. Jansen

End-Cap Precursor Molecules for the Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes

Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures 2011

M. Kabdulov, A. Mueller, K. Amsharov and M. Jansen

Direct Synthesis of Carbon Nanostructures

International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 2011

A. Mueller, K. Ziegler, K. Amsharov and M. Jansen

Synthesis of Carbon Nanostructures by the High Frequency Furnace Method

International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 2011

A. Mueller, K. Ziegler, K. Amsharov and M. Jansen

Synthesis of Carbon Nanostructures by the High - Frequency Furnace Method

IMPRS – AM: International Summer School on Quantum Materials 2010

A. Mueller, K. Ziegler, K. Amsharov and M. Jansen

Synthesis of Carbon Nanostructures by the High - Frequency Furnace Method

3rd EuCheMS Chemistry Congress 2010

A. Mueller, K. Amsharov and M. Jansen

Synthesis of End-Cap Precursor Molecules for the Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes

3rd EuCheMS Chemistry Congress 2010

A. Mueller and M. Jansen

Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes in a High Frequency Furnace

IMPRS - AM status seminar 2009

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen möchte ich herzlichst für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit danken. Außerdem danke ich ihm für sein konstantes Fördern und Fordern, sein Interesse an meinem Forschungsgebiet und die große Freiheit bei der wissenschaftlichen Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Rainer Niewa für die Anfertigung des Mitberichts und Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Besonderer Dank geht an Herrn Dr. Konstantin Amsharov, meinen Bürokollegen und Gruppenleiter der Fulleregruppe. Neben praktischer Hilfe in Form der Einkristallstrukturlösungen der Verbindungen $C_{60}H_{30}$, $C_{30}H_{18}$, $C_{14}Cl_8$ und $C_{60}C_{14}Cl_8$ und der Einarbeitung in die Organische Chemie möchte ich ihm für unzählige Anregungen und Diskussionen zu Ergebnissen, Chemie im Allgemeinen und anderem danken.

Danken möchte ich auch

unseren beiden chemisch-technischen Assistenten Herrn Niels Schumacher und Herrn Patrick Merz für ihre Unterstützung bei experimentellen Arbeiten,

Frau Karolin Ziegler für die chromatographische Trennung von $C_{60}C_{14}Cl_8$,

Herrn Prof. Dr. Klaus Kern und Herrn Dr. Stefan Rauschenbach für die Kooperation im Zuge der STM-Experimente und Frau Dr. Nasiba Abdurakmanova für die Durchführung derselben,

Frau Sabine Paulsen für ihre Hilfe in formalen, organisatorischen und verwaltungstechnischen Fragen,

Frau Dr. Hanne Nuss und Herrn Dr. Jürgen Nuss für Einkristallmessungen,

Herrn Armin Schulz für die Durchführung der Raman-Messungen an den Nanoröhrenproben,

Herrn Florian Kaiser für die Unterstützung bei konstruktionstechnischen Belangen,

Herrn Dr. Thomas Bräuniger für Hilfe rund um NMR-Spektroskopie,

Frau Marion Kelsch für die praktische Einarbeitung in die Transmissions-Elektronenmikroskopie und diesbezügliche Hilfe,

Herrn Prof. Dr. Joachim Spatz für die Erlaubnis der Benutzung des REM seiner Gruppe und Herrn Ioanis Grigoridis für Hilfe bei Problemen mit dem REM,

Herrn Wolfgang König für die IR-Messungen von $C_{60}H_{30}$ und $C_{54}H_{24}$,

dem Team der Glasbläser, Frau Stephanie Boettner, Herrn Helmut Kammerlander, Herrn Frank Schreiber und Herrn Thorsten Ammende für unzählige Glasapparaturen,

Der Technologie Service Gruppe unter der damaligen Leitung von Herrn Dr. H.-U. Habermeier für die Anfertigung einiger beschichteter Substrate,

Der Belegschaft der mechanischen Werkstatt für die Anfertigung zahlreicher Bauteile,

meinem externen Betreuer Herrn Dr. Kanan Balasubramanian,

dem Koordinator der IMPRS AM Herrn Dr. Hans-Georg Libuda,

meinen Laborkolleginnen und -kollegen Herrn Mikhael Kabdulov, Frau Yvonne Krämer, Herrn Evangelos Krokos, Herrn Patrick Merz, Herrn Niels Schumacher und Frau Karolin Ziegler für die gute Arbeitsatmosphäre, Hilfe und Unterstützung während der Promotionszeit,

den Happy Schlenks alias Caterina Eberl, Hanne Nuss, Steffen Pfeiffer, Moritz Stahl und Jakob Wilfert,

sowie allen weiteren Kolleginnen und Kollegen für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Der Max Planck Gesellschaft danke ich für die Aufnahme in die Max Planck Research School for Advanced Materials und die finanzielle Unterstützung.

Zuletzt möchte ich meiner Familie, meinen Eltern Gerda und Siegfried Müller und meiner Schwester Simone, für ihre Unterstützung danken. Durch ihre Besuche in Stuttgart oder meine Besuche zu Hause und in Freiburg konnte ich immer wieder Energie für die zuweilen mühsame wissenschaftliche Arbeit tanken.

Curriculum Vitae

Name	Andreas Müller
Geburtsdatum und –ort	22.02.1983, Illingen
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	ledig
Schulische Ausbildung	
1989 – 1993 Grundschule	Lasbachschule, Quierschied
1993 – 2002 Gymnasium	Marienschule, Saarbrücken
06/2002	Allgemeine Hochschulreife
Wehrdienst	
09/2002 – 06/2003	Ökumenische Sozialstation, Quierschied
Hochschulstudium	
10/2003 – 08/2005	Europäisches Ingenieurstudium für Werkstofftechnik / EEIGM (École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux) an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
09/2005 – 12/2006	Fortsetzung am EEIGM, Nancy, Frankreich
01/2007 – 10/2008	Fortsetzung an der Technischen Universität Luleå, Luleå, Schweden Anfertigung der Diplomarbeit im Hochdruck- und Spektroskopie-Labor der Abteilung für angewandte Physik und Maschinenbau der Technischen Universität Luleå, unter der Leitung von Professor A. Soldatov, in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes, unter Leitung von Professor Dr. F. Mücklich Thema: <i>Spectroscopic Study of Polymer Composite Material based on functionalized Carbon Nanotubes and characterization of Individual Carbon Nanotubes for Composites Synthesis</i>
Promotion	
11/2008 – heute	Anfertigung der Dissertation am Max Planck Institut für Festkörperforschung Stuttgart, unter Leitung von Professor Dr. Dr. h. c. M. Jansen

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken direkt oder indirekt entnommen wurden, sind in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ein früherer Promotionsversuch an einer deutschen Hochschule hat nicht stattgefunden.

„ Auch aus Steinen, die einem in den Weg gelegt werden, kann man Schönes bauen. “

Johann Wolfgang von Goethe