

Für beide Dublett-Radikale wurde die Geometrie nach den Ansätzen der ROHF- und der RO-BLYP-Methode optimiert (Kap. 3.1). Die Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN94 [23] durchgeführt. Bei allen Berechnungen wurde der minimale Basissatz STO-3G angewandt. Ausgangsgeometrie dieser Rechnungen war die nach der jeweils angewandten Methode optimierte Geometrie des C_{60} . Die folgende Tab. 6.1 gibt einen Überblick über die berechneten Bindungslängen und -winkel im Bereich der Pyracycleneinheiten aus Abb. 6.10.

Bindungslängen und Winkel	$C_5-C_{59}N^*$		$C_5-C_{60}H^*$	
	ROHF/STO-3G	BLYP/STO-3G	ROHF/STO-3G [24]	BLYP/STO-3G
N- C_C , C_D - C_C	147 pm	147 pm	149 pm	156 pm
N- C_A , C_D - C_A	145 pm	149 pm	147 pm	147 pm
C_C - C_B	150 pm	147 pm	153 pm	158 pm
C_C -H	-	-	113 pm	112 pm
$\angle C_B C_C C_B$	105°	106°	102°	101°
$\angle C_B C_C X^a$	117°	120°	111°	111°
$\angle C_A X C_C^a$	117°	118°	122°	122°
$\angle C_D C_C H$	-	-	110°	111°

a X = N, C_D

Tab. 6.1: Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel von $C_{59}N^*$ und des $C_{60}H^*$. Zur Nomenklatur der Bindungen und Winkel vgl. Abb. 6.10. Allen Rechnungen wurde der minimale Basissatz STO-3G zugrundegelegt. Beide Radikale zeigten ein Energieminimum für die C_5 -symmetrische Struktur. Die aufgeführten Winkel nehmen in der idealen Struktur des C_{60} die Werte 108° ($\angle C_B C_C C_B$) und 120° ($\angle C_B C_C X$, $\angle C_A X C_C$) an.

Die Werte aus Tab 6.1 zeigen, daß die N- C_C - und C_D - C_C -Bindungslängen beider Radikale gegenüber den ursprünglichen [6,6]-Doppelbindungen im C_{60} (Tab. 3.1) deutlich vergrößert sind. Für $C_{60}H^*$ liegt die Bindungslänge im Bereich einer C-C-Einfachbindung (154 pm). Die Bindungsstärke zwischen dem Stickstoff- und C_C -Kohlenstoffatom ist im Vergleich dazu etwas stärker und weist die Bindungslänge einer C-N-Einfachbindung auf (147 pm). Die N- C_A - und C_D - C_A -Bindungen zeigen für beide Radikale keine großen Änderungen gegenüber den [5,6]-Bindungen im C_{60} (Tab. 3.1).

In der I_h -symmetrischen Struktur des C_{60} haben die Winkel $\angle C_B C_C X$ und $\angle C_A X C_C$ den Wert 120° , der Winkel $\angle C_B C_C C_B$ den Wert 108° . Der Vergleich mit den Winkel aus Tab. 6.1 ergibt für das $C_{60}H^\bullet$ eine deutliche Winkelverkleinerung im Bereich des C_C -Atoms (Abb. 6.10). Dieses sp^3 -hybridisierte Zentrum tritt aus dem C_{60} -Käfig hervor, um die lokale Spannung des Systems zu reduzieren. Im Fall des $C_{59}N^\bullet$ ist die Änderung der Bindungswinkel im Vergleich zum C_{60} gering. Hier verhindern die kürzeren C-N-Bindungen, daß sich das sp^3 -hybridisierte Stickstoffatom oder das benachbarte C_C -Atom aus dem Käfig herausbewegen. Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Geometrie des $C_{59}N^\bullet$ kamen Andreoni *et al.* [7] bei der Anwendung von molekulardynamischen quantenchemischen Methoden.

Auf der Basis der vier Geometrien aus Tab. 6.1 wurde die Spindichteverteilungen des $C_{59}N^\bullet$ und des $C_{60}H^\bullet$ -Radikals berechnet. Hierbei wurde jeweils der Split-Valence Basissatz 3-21G angewandt. Über Beziehung 3.4 wurden die isotropen 1H -, ^{13}C - und ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstanten im Bereich der Pyracycleneinheiten aus Abb. 6.10 für beide Radikale bestimmt. Tab. 6.2 zeigt die gemessenen und berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten für $C_{60}H^\bullet$.

Methode	a(H)	a(X = ^{13}C)	a(C_A)	a(C_B)	a(C_C)
Experiment [22, 25]	93,3 MHz	+52,6 MHz	24,4 MHz	10,1 MHz	16,3 MHz
UHF/3-21G//ROHF/STO-3G [24]	156 MHz	270 MHz	-158 MHz	84 MHz	-78 MHz
UBLYP/3-21G//ROBLYP/STO-3G	73 MHz	70 MHz	-23 MHz	18 MHz	-11 MHz

Tab. 6.2: Gemessene und berechnete 1H - und ^{13}C -Hyperfeinkopplungskonstanten im $^2C_{60}H^\bullet$. Zur Nomenklatur der Atome vgl. Abb. 6.10.

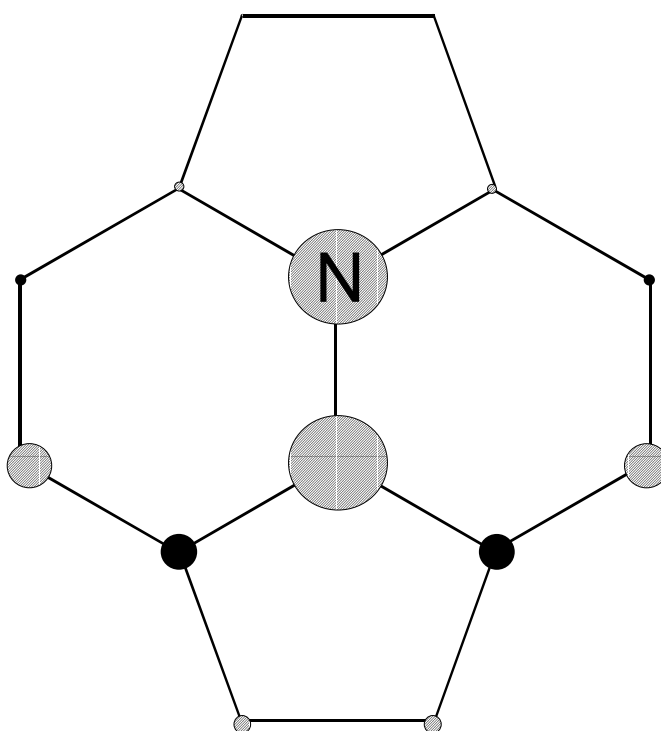
Die nach der UHF-Methode berechneten Kopplungskonstanten für $C_{60}H^\bullet$ liegen bis zu einem Faktor acht über den experimentellen Werten (Tab. 6.2). Sie geben jedoch den Trend der ^{13}C -Hyperfeinkopplungskonstanten wieder und lassen somit einen Rückschluß auf deren Vorzeichen zu. Die DFT-Ergebnisse beschreiben das System besser. Die Spindichten zeigen das gleiche Verhalten bezüglich der Vorzeichen wie die HF-Ergebnisse, weisen dabei aber eine wesentlich geringere Abweichung von den gemessenen, absoluten Kopplungskonstanten auf. Die Unterschiede in der Rechnung sind darauf zurückzuführen, daß bei der UHF-Methode eine höhere energetische Separation der α, β -Spinsysteme als bei der DFT-Methode favorisiert wird (vgl. Kap. 3.2).

Für die Verbindung $C_{59}N^\bullet$ wurde allein die ^{14}N -Kopplungskonstante experimentell bestimmt. Tab. 6.3 zeigt die gemessene und berechnete Kopplungskonstante dieses Radikals.

Methode*	$a(^{14}\text{N})$
Experiment	$ 10,4 $ MHz
UHF/3-21G//ROHF/STO-3G	+ 33,2 MHz
UBLYP/3-21G//ROBLYP/STO-3G	+ 14,6 MHz

 Tab. 6.3: Gemessene und berechnete ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante des $\text{C}_{59}\text{N}^{\bullet}$.

Auch im Fall des Azafullerenylradikals führt die UHF-Rechnung zu einem deutlich zu großen Wert im Vergleich zum Experiment (s. Tab. 6.3), während das Ergebnis der DFT-Methode zu einer ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante von $a(^{14}\text{N}) = + 14,6$ MHz führt, die nur um einen Faktor von 1,4 über dem gemessenen Wert liegt. Die folgende Abbildung stellt einen Ausschnitt aus der Spindichteverteilung im $\text{C}_{59}\text{N}^{\bullet}$ dar, berechnet nach der DFT-Methode.


 Abb. 6.11: Spindichteverteilung um das Stickstoffatom im $\text{C}_{59}\text{N}^{\bullet}$ -Radikal berechnet nach der UBLYP-Methode

mit dem Split Valence Basissatz 3-21G. Die Radien der Kreise sind proportional zur Fermi-Kontaktspindichte (schwarz = negative, gestreift = positive Spindichte).

Die Abbildung zeigt, daß die Spindichte im Azafullerenylradikal im wesentlichen auf der Spiegelebene des Moleküls konzentriert ist, und zwar am Ort des Stickstoffkerns und des

Kohlenstoffatoms in α -Position. Ausgehend vom Stickstoffatom zeigt sich eine Spindichteverteilung mit alternierendem Vorzeichen ähnlich der im $C_{60}H^{\bullet}$ -Radikal. Die in Abb. 6.11 gezeigte Spindichteverteilung ist eine empfindliche Funktion der lokalen Geometrie. Leichte Änderungen der Bindungswinkel und -längen führen zu großen Effekten bei den Spindichten und Kopplungskonstanten. Für alle Geometrien ergab sich jedoch die gleiche alternierende Vorzeichenverteilung der Spindichten. Anhand der hier gezeigten Spindichteverteilung ergab sich ein Gesamtdipolmoment für das $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikal von 1,3 Debye.

Die theoretischen Ergebnisse an den beiden Radikalen $C_{60}H^{\bullet}$ und $C_{59}N^{\bullet}$ zeigen, daß sich die BLYP-Methode qualitativ gut zur Beschreibung der Hyperfeinkopplungskonstante eignet. Für das Azafullerenylradikal konnten wertvolle zusätzliche Informationen über die Größe und das Vorzeichen der experimentell nicht zugänglichen ^{13}C -Kopplungskonstanten gewonnen werden. Auch das positive Vorzeichen der ^{14}N -Kopplungskonstante stützt die Diskussion der experimentellen Ergebnisse an diesem System (vgl. Kap. 6.1 - 6.3).

6.5 Zusammenfassung: Photolyse des Azafullerendimers ($C_{59}N$)₂

In diesem Teil der Arbeit wurde mit Hilfe der TR- und der FT-EPR-Spektroskopie der optisch angeregte Tripletzustand des Fullerendimers ($C_{59}N$)₂ in fester Matrix sowie die Photolyse des Dimers in Lösung untersucht. Dabei konnte erstmals das EPR-Spektrum des photogenerierten $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikals aufgenommen werden. Durch die Analyse der polarisierten EPR-Spektren wurde der Reaktionsmechanismus der homolytischen Dimerspaltung aufgeklärt.

Nachweis des polarisierten Tripletzustandes $^3(C_{59}N)_2$

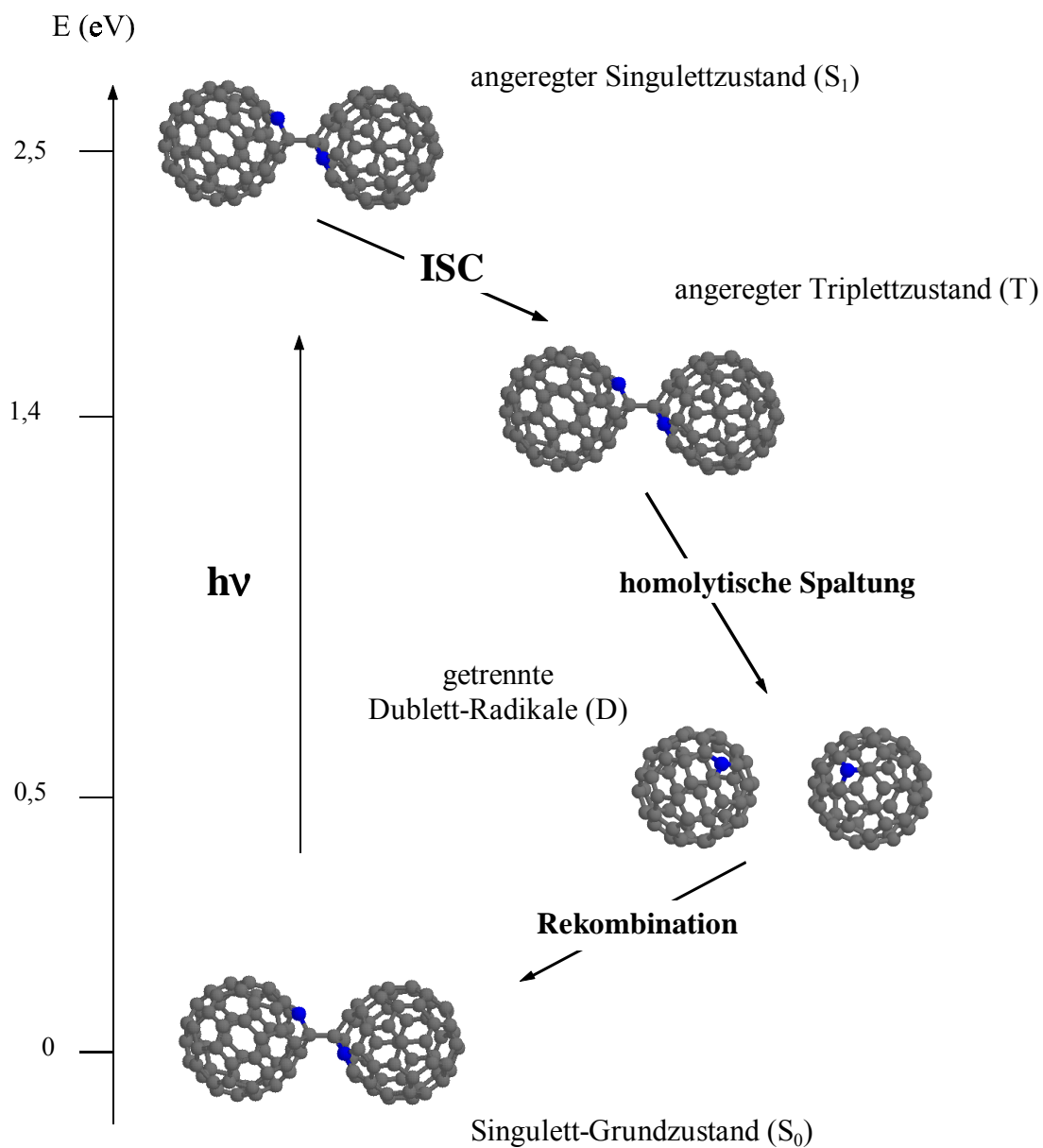
Durch optische Anregung wurde das ($C_{59}N$)₂-Dimer in einen elektronisch angeregten Singulettzustand überführt. Von dort geht das System durch selektives intersystem crossing in einen Tripletzustand im Nicht-Boltzmann-Zustand über. Durch TR-EPR-Experimente gelang es, das polarisierte EPR-Spektrum des $^3(C_{59}N)_2$ bei tiefen Temperaturen in einer Matrix aus Chlornaphthalin aufzunehmen. Der Tripletzustand des Dimers zeigt eine größere Nullfeldaufspaltung als der des $^3C_{60}$. Durch Simulation des Pulverspektrums konnten der Betrag der Nullfeldparameter sowie die normierten Populationen der Triplett-niveaus bestimmt werden. Die Nullfeldparameter ($|D| = 17,5$ mT, $|E| = 3,7$ mT) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von Knorr *et al.* [17] bestimmten Werten für eine Toluolmatrix. Die simulierten Populationen ($p_x = 0,5$, $p_y = 0,7$, $p_z = 0,2$) zeigen, daß das $^3(C_{59}N)_2$ in einem schwächer polarisierten Zustand als das $^3C_{60}$ entsteht.

Eigenschaften des photolytisch erzeugten $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikals

Durch Laserbestrahlung einer ($C_{59}N$)₂-Chlornaphthalinlösung bei Zimmertemperatur wurde das $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikal erstmals gezielt dargestellt und mittels EPR-Spektroskopie nachgewiesen. Zeitaufgelöste FT-EPR-Messungen kurz nach der Entstehung des Radikals zeigten ein E/A*-polarisiertes 3-Linien-Spektrum des Dublettzustandes mit einer isotropen ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante von $|a(^{14}N)| = 10,4$ MHz und einer Linienbreite von 110(10) kHz. Der g-Wert des Radikals beträgt $g = 2,0011(1)$. FT-EPR-Experimente zur Kinetik der Polarisation des $C_{59}N^{\bullet}$ ergaben einen Beitrag des Triplettpolarisationsmechanismus und des dominierenden ST_0 -Radikalpaarpolarisationsmechanismus. Der Anstieg der Polarisation ist mit einer Zeitkonstante von $\tau_{esc} = 2$ μ s ungewöhnlich langsam. Er kann nicht durch die Viskosität des Lösungsmittels und die langsame Trennung der Radikale erklärt werden. Zusätzliche transiente Absorptionsmessungen, bei denen eine lange Lebensdauer des Dimer-Tripletzustands von 0,7 μ s bestimmt wurde, konnten die Ursache des langsamen Polarisationsanstiegs klären.

Mechanismus der reversiblen photolytischen Spaltung von $(C_{59}N)_2$

Das Polarisationsmusters des $C_{59}N^*$ -EPR-Spektrums gibt Aufschluß über den Spinzustand des Radikalvorläufers. Es konnte gezeigt werden, daß das Radikal durch die homolytische Spaltung des $^3(C_{59}N)_2$ -Triplettzustandes entsteht. Wiederholte Messungen an einer abgeschmolzenen $(C_{59}N)_2$ -Lösung führten zu EPR-Spektren gleicher Intensität. Demnach verläuft die homolytische Spaltung des Dimers, im Gegensatz zur thermischen Spaltung [8] völlig reversibel, das heißt die Radikale rekombinieren wieder zum $(C_{59}N)_2$ -Grundzustand (vgl. Abb. 6.12).

Abb. 6.12: Reversible Photolyse von $(C_{59}N)_2$ über den Triplettzustand des Azafullerendimers

Über transiente Absorptionsmessungen konnte eine Lebensdauer von 0,7 μs für den Triplettzustand des Dimers in einer halbgesättigten Chlornaphthalinlösung bei Zimmertemperatur bestimmt werden. Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wurde für die bimolekulare Rekombination der $\text{C}_{59}\text{N}^{\bullet}$ -Radikale eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2,R} \approx 60$ ms abgeschätzt.

-
- [1] J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **1995**, 269, 1554.
- [2] B. Nuber, A. Hirsch, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1996**, 1421.
- [3] M. Keshavarz-K., R. González, R.G. Hicks, G. Srdanov, V.I. Srdanov, T.A. Collins, J.C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, J. Pavlovich, F. Wudl, K. Holczer, *Nature* **1996**, 383, 147.
- [4] T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, S. Haffener, R. Friedlein, J. Fink, W. Andreoni, A. Curioni, M. Keshavarz-K., C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.C. Hummelen, F. Wudl, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4249.
- [5] R. Groß, *Diplomarbeit* **1994**, Technische Hochschule Darmstadt.
- [6] C. Bellavia-Lund, M. Keshavarz-K., T. Collins, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8102.
- [7] W. Andreoni, A. Curioni, K. Holczer, K. Prassides, M. Keshavarz, J.C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11335.
- [8] F. Simon, D. Arcon, N. Tagmatarchis, S. Garaj, L. Forro, K. Prassides, *J. Chem. Phys. A* **1999**, 103, 6969.
- [9] K. Prassides, F. Wudl, W. Andreoni, *Full. Sci. Techn.* **1997**, 5, 801.
- [10] K. Tanigaki, I. Hirokawa, Y. Skimakawa, T.W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Kubo, J.S. Tsai, S. Kuroshima, *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 3240.
- [11] C. Bellavia-Lund, R. González, J.C. Hummelen, R.G. Hicks, A. Sastre, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2946.
- [12] M.R. Wasielewski, M.P. O'Neil, K.R. Lykke, J.M. Pellin, D.M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2774.
- [13] G.L. Closs, P.G. Gautam, D. Zhang, P.J. Krusic, S.A. Hill, E. Wassermann, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5228.
- [14] R. Rübsam, *Dissertation* **1996**, Universität Dortmund.

- [15] M. Benatti, A. Grupp, M. Mehring, P. Belik, A. Gügel, K. Müllen,
Chem. Phys. Lett. **1995**, 240, 622.
- [16] M. Huber, *Disseration* **1997**, TH Darmstadt.
- [17] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, B. Nuber, G. Schick, A. Hirsch, *Mol. Nanostruct. Proc.*
XII Int. Wintersch. Electr.Prop. Novel Mater. **1998**, Meeting Date 1997, 92.
- [18] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3379.
- [19] K.-P. Dinse, TH Darmstadt **1994**.
- [20] K. Hasharoni, C. Bellavia-Lund, M. Keshavarz-K., G. Srdanov, F. Wudl,
J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 11129.
- [21] P.W.D. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2907.
- [22] R. Klemt, E. Roduner, H. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 524.
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb,
J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari,
M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski,
B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen,
M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomberts, R.L. Martin, D.J. Fox,
J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzáles,
J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [24] Die HF-Rechnungen am C₆₀H-Radikal wurden von Dr. Joachim Schulte durchgeführt,
1997, TH Darmstadt.
- [25] P.W. Percival, B. Addison-Jones, J.-C. Brodovitch, F. Ji, P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt,
T.R. Anthony, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 90.

7 EPR-spektroskopische Untersuchung an Stickstoff- endohedralen [60]Fullerenen

7.1 Endohedrale [60]Fullerenverbindungen - ein Überblick

Seitdem durch das von Krätschmer und Huffman 1990 [1] entwickelte Verfahren makroskopische Mengen an C_{60} zur Verfügung standen, die durch chromatographische Methoden effektiv gereinigt werden konnten, nahm die Fullerenchemie [2] eine rasante Entwicklung. Um etwas über die Reaktivität des C_{60} und die Regioselektivität seiner Reaktionen zu lernen, galt es zunächst, zahlreiche Produktgemische an C_{60} -Addukten aufzuarbeiten und zu analysieren. Die Charakterisierung komplexer Gemische aus Mono- und Polyaddukten mit unterschiedlichen Additionsmustern bereitete große Schwierigkeiten. Da der C_{60} -Käfig selbst keine Protonen enthält, fiel die 1H -NMR als wichtige analytische Methode für organische Substanzen aus. Obwohl das ^{13}C -NMR Spektrum des C_{60} aufgrund der Äquivalenz aller Kohlenstoffatome eine hochsymmetrische Struktur besitzt (1 Signal bei 143,2 ppm [3]), zeigen die Addukte durch ihre reduzierte Symmetrie meist komplizierte ^{13}C -NMR Spektren mit vielen intensitätsschwachen Linien, die auch nach langen Akkumulationszeiten nicht eindeutig zu analysieren sind. Daher wurde durch den Einbau einer „Sonde“ ins Innere des Fullerenkäfigs versucht, Informationen über die Hüllenstruktur zu bekommen.

Mit Hilfe der Myon-Spin-Rotation-Technik gelang es E. J. Ansaldo und Mitarbeitern [4] 1991, die endohedralen Komplexe $Mu@C_{60}$ und $Mu@C_{70}$ ($Mu = \mu^+e^-$) darzustellen und nachzuweisen. Bei dem Myonium-Atom (Mu) handelt es sich formal um ein leichtes Isotop des Wasserstoffs ($m_{Mu} \approx 1/9 m_H$), das sich aus einem schweren Positron und einem Elektron zusammensetzt. Zwar konnten durch die μ -Spin-Rotations-Experimente wertvolle Informationen über die Dynamik der Fullerene im Festkörper [5] gewonnen werden, jedoch ist die Methode aufgrund der kurzen Lebensdauer eines Myons ($\approx 2 \mu s$) auf die Untersuchung sehr schneller Bewegungsprozesse beschränkt.

Mit der Verbindung $He@C_{60}$ [6] gelang es erstmals, durch Erhitzen ($600^\circ C$) von C_{60} unter einer Hochdruck-Heliumatmosphäre (2700 bar) eine stabile Edelgas-Kohlenstoff-Verbindung mit einer Ausbeute von 0,1 % darzustellen. Die Synthese weiterer Edelgas-endohedraler Ful-

lerene folgte. Durch den Einbau des Helium-Isotops ^3He (Kernspin $I = 1/2$) in C_{60} und C_{70} wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen möglich und die diamagnetische Abschirmung des ^3He (6,4 ppm beziehungsweise 28,8 ppm gegenüber gelöstem ^3He [7]) im Inneren der Fullerene konnte bestimmt werden. Zudem stellt das He-Atom im C_{60} eine nützliche NMR-Sonde für die Fulleren-Chemiker dar. Über die Darstellung ^3He -Helium-endothedraler Derivate des C_{60} und deren anschließende Untersuchung mittels ^3He -NMR lassen sich wichtige Informationen über die Zusammensetzung von Produktgemischen gewinnen, denn jedes Helium-endothedrale Addukt führt zu einem einzelnen NMR-Signal. Bereits die Addition an eine Doppelbindung des Fullerenkäfigs verursacht eine deutliche Veränderung [8] der chemischen Verschiebung des Heliums um 3 ppm gegenüber dem Wert in der Verbindung $\text{He}@C_{60}$. Somit kann anhand des ^3He -NMR-Spektrums sowohl eine Aussage über die Anzahl der verschiedenen Fullenderivate als auch die Anzahl der eingeführten Addenden getroffen werden. Eine Analyse der räumlichen Addenden-Anordnung in Polyaddukten ist hingegen nicht möglich, da es sich bei der chemischen Verschiebung um eine skalare Meßgröße handelt. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens liegt in der ungünstigen ^3He -NMR-Meßfrequenz (381 MHz bei 11,7 T), die oft nicht mit Hilfe der Standardausrüstung eines NMR-Spektrometers erzeugt werden kann. Nicht zuletzt beschränken die Unempfindlichkeit der NMR-Methode und der zu geringe prozentuale Anteil an endoethedralen Spezies von 0,1 % in der Probensubstanz deren Anwendung.

Die EPR stellt mit ihrer höheren Empfindlichkeit und einer Nachweisgrenze von etwa 10^{11} Spins im X-Band eine geeignetere Untersuchungsmethode dar, vorausgesetzt, es gelingt der stabile Einschluß einer paramagnetischen Sonde in den Fullerenkäfig. Diese sollte sich darüber hinaus noch inert gegenüber chemischen Reaktionen an der Hülle verhalten.

7.1.1 Eigenschaften der Stickstoff-endothedralen Verbindung $\text{N}@C_{60}$

1996 gelang T. A. Murphy *et al.* [9] der Nachweis eines einzelnen paramagnetischen Stickstoffatoms im Innern eines Buckminsterfullerens mit Hilfe von EPR- und ENDOR-spektroskopischen Untersuchungen. Die EPR-Spektren zeigten drei (^{14}N , $I = 1$) beziehungsweise zwei Hyperfeinlinien im Falle einer ^{15}N -angereicherten (^{15}N , $I = 1/2$) Probe mit Kopplungskonstanten von $|a(^{14}\text{N})| = 15,73$ MHz und $|a(^{15}\text{N})| = 22,021$ MHz. Die von Murphy *et al.* bestimmten, ungewöhnlich schmalen EPR-Linienbreiten von $\Delta B_{\text{pp}} = 0,016$ mT (X-Band, RT) im

Festkörper ließen den Schluß zu, daß eine vollständig isotrope Hyperfeinwechselwirkung vorliegen muß. Zudem ergab die Analyse der ^{14}N -ENDOR-Spektren, daß es sich bei dem eingeschlossenen Teilchen um ein einzelnes Stickstoffatom mit drei ungepaarten Elektronen im Elektronenspin-Grundzustand $S = 3/2$ handelt. Aus den so gewonnenen Informationen wurde für die EPR-aktive Substanz die in Abb. 7.1 gezeigte endohedrale Struktur einer $[\text{60}]$ Fullerenverbindung vorgeschlagen.

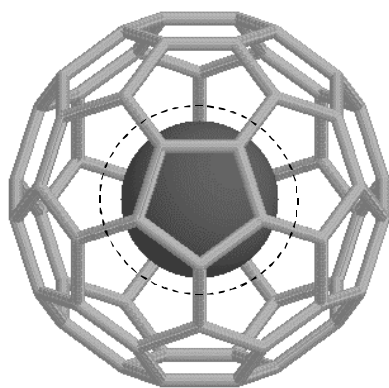


Abb. 7.1: Ansicht der Stickstoff-endohedralen Verbindung $I_h\text{-N@C}_{60}$ entlang einer fünfzähligen Symmetrieachse. Das endohedrale Stickstoffatom sitzt im Inversionszentrum der C_{60} -Hülle, daher behält die Verbindung ihre ikosaedrische Symmetrie. Der eingezeichnete gestrichelte Kreis markiert die Dimension des inneren Hohlraums, bestimmt durch den Van-der-Waals-Radius des Kohlenstoffatoms ($r_{\text{C}} = 170$ pm) in der Hülle.

Weitere Eigenschaften der paramagnetischen Substanz, wie ihre Stabilität in Lösung und ihre thermische Stabilität im Festkörper bis zu 500 K [10], bestätigten die postulierte endohedrale Struktur.

Die Verbindung N@C_{60} besteht aus einer C_{60} -Fullerenhülle, in deren Zentrum ein neutrales Stickstoffatom positioniert ist. Berücksichtigt man die Van-der-Waals-Radien des Stickstoffatoms ($r_{\text{N}} = 150$ pm) und der umgebenden Kohlenstoffatome ($r_{\text{C}} = 170$ pm) (Abb. 7.1), so kommt es bei der zentralen Position des Stickstoffatoms zu keiner Überlappung der Orbitale des Stickstoffs mit denen des Kohlenstoffs. Zwischen der Hülle und dem endohedralen Atom tritt kein Ladungstransfer und keine kovalente Bindung auf. Dies würde zu einer deutlich veränderten EPR-Hyperfeinkopplungskonstante und zu einer Beimischung des Spinzustand $S = 1/2$ führen, der experimentell nicht beobachtet werden konnte. Zu diesem Ergebnis führten auch die theoretischen Behandlungen des Systems mit Hilfe der Hartree-Fock- beziehungsweise Dichtefunktionalmethode in Referenz [11] und in Kapitel 7.4 dieser Arbeit.

Da das Element Stickstoff unter Standardbedingungen in seiner dimeren Form als N_2 -Molekül vorliegt, konnten bisher systematische Studien des Stickstoffatoms nur in aufwendigen Gasphasenexperimenten oder bei sehr tiefen Temperaturen (4 K) [12, 13] erfolgen, indem die

Atome hochverdünnt in eine feste Edelgasmatrix integriert wurden. Durch die Stabilisierung des hochreaktiven atomaren Stickstoffs innerhalb eines C₆₀-Moleküls gelang es erstmals, die EPR-Kopplungskonstante und die Elektronenverteilung des Atoms bei Zimmertemperatur zu untersuchen. Durch temperaturabhängige Messungen der ¹⁴N-Kopplungskonstante [14] von N@C₆₀ konnte eine Energie von 18 meV für den vibronischen Grundzustand des Stickstoffatoms im Innern des C₆₀ bestimmt werden. Dabei wurde ein harmonisches Potentials für die Bewegung des Atoms vorausgesetzt.

Eine eingehendere EPR-spektroskopische Untersuchung der Eigenschaften des N@C₆₀ in Lösung und im Festkörper (vgl. Tab. 7.1) wurde im Rahmen der Dissertation von C. Knapp [15] durchgeführt. Dabei wurde die Wechselwirkungen zwischen dem Spinzustand des eingeschlossenen Stickstoffs und der umgebenden Fullerenhülle untersucht. Über hochaufgelöste FT-EPR-Messungen und ENDOR-Experimente [16] konnte die ¹³C-Kopplungskonstante der Verbindung von $|a(^{13}\text{C})| = 36 \text{ kHz}$ bestimmt werden.

Die ungewöhnlich langen Relaxationszeiten und damit geringen homogenen Linienbreiten des Stickstoffsignals wurden auf die hohe I_h -Symmetrie des N@C₆₀ zurückgeführt, welche eine Vielzahl der typischen elektronischen Relaxationsmechanismen ausschließt (vgl. Kap. 7.2.2). Eine detaillierte Diskussion des Relaxationsmechanismus in Lösung findet sich in Referenz [15]. Tab. 7.1 gibt eine Übersicht über die EPR-spektroskopischen Eigenschaften des N@C₆₀ im Festkörper (FK) und in Toluol.

N@C ₆₀			
g-Wert	2,0021 [17]		
isotrope Kopplungskonstanten (MHz)	$ a(^{14}\text{N}) = 15,886$	$ a(^{15}\text{N}) = 22,021$ [9]	$ a(^{13}\text{C}) = 0,036$ [16]
Spin-Gitter-Relaxationszeit T ₁	214 μs (FK)	120 μs (Toluol)	
Spin-Spin-Relaxationszeit T ₂	13 μs (FK)	50 μs (Toluol)	
homogene Linienbreite $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$	24 kHz (FK)	6 kHz (Toluol)	

Tab. 7.1: EPR-spektroskopische Eigenschaften der Verbindung N@C₆₀ bei Zimmertemperatur [15]

7.1.2 Eigenschaften Stickstoff-endohedralear Addukte des C₆₀

Das eingeschlossene Stickstoffatom im Inneren eines C₆₀-Moleküls erfüllt wesentliche Voraussetzungen einer Sonde: Es ist stabil bei Zimmertemperatur, verhält sich inert gegenüber

chemischen Modifikationen des Käfigs und beeinflusst zudem nicht die Reaktivität der Hülle (vgl. Kap. 4.2.2). Schon kleinste Mengen der paramagnetischen Reaktionsprodukte lassen sich mittels EPR-Spektroskopie zerstörungsfrei detektieren. Dabei sollte eine nichtkubische Umgebungssymmetrie aufgrund des elektronischen Spinzustands von $S = 3/2$ zu einer Nullfeldaufspaltung und damit zu zusätzlichen Übergängen im EPR-Spektrum führen. Über die Analyse des Nullfeldtensors (Tensor 2. Ordnung) könnten somit Rückschlüsse auf die Symmetrie des Fullerenadduktkäfigs beziehungsweise über die Anordnung der Addenden gezogen werden.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Eignung des Stickstoffatoms als Sonde im Inneren eines [60]Fullerens zu überprüfen. Dazu wurden zwei verschiedene Modellsubstanzen, ein C_{60} -Monoaddukt und ein C_{60} -Hexaaddukt (Abb. 7.2), untersucht und ihre EPR-spektroskopischen Eigenschaften mit denen des $N@C_{60}$ verglichen. Die Darstellung der beiden Derivate erfolgte aus einem Gemisch bestehend aus $C_{60} : N@C_{60}$ nach den in Kap. 4.2.2 aufgeführten Synthesemethoden.

Die drei in Abb. 7.2 gezeigten Verbindungen unterscheiden sich in ihrer molekularen Symmetrie. Für das Buckminsterfulleren C_{60} konnte die ikosaedrische Molekülsymmetrie schon früh durch ein ^{13}C -NMR-Spektrum [3] nachgewiesen werden. ^{13}C -NMR-Untersuchungen und quantenmechanische Berechnungen der Geometrie des entsprechenden nichtendohedralen Monoaddukts [18] ergaben eine axiale C_{2v} -Molekülsymmetrie. Die nichtendohedrale Verbindung des Hexaaddukts **3** zeigt aufgrund ihrer T_h -Symmetrie ein einfaches ^{13}C -NMR-Spektrum mit zwei Linien im sp^2 -Bereich (145 und 141 ppm) sowie einer Linie in der sp^3 -Region (69 ppm) [18].

Für alle in Abb. 7.2 gezeigten Verbindungen sind in der Literatur Röntgenkristallstrukturen der nichtendohedralen Spezies bekannt. C_{60} bildet bei Zimmertemperatur eine kubisch-flächenzentrierte Struktur [19] der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Dabei liegen die Schwerpunkte der C_{60} -Bälle auf Punkten mit einer ikosaedrischen Symmetrie. Das Monoaddukt bildet - bei Kristallisation aus einer Chloroformlösung - eine triklinische Phase $P\bar{1}$ [20] mit eingelagerten $CHCl_3$ -Molekülen. Auch das Hexaaddukt weist eine Kristallstruktur der Raumgruppe $P\bar{1}$ [21] auf (mit Einlagerungen von zwei Molekülen Brombenzol pro Elementarzelle), wenn es aus einem Lösungsmittelgemisch aus Brombenzol und Chloroform kristallisiert wird. Die fiktiven Positionen der endohedralen Stickstoffatome im Mono- und Hexaaddukt besitzen daher nur eine $\bar{1}$ Punktsymmetrie.

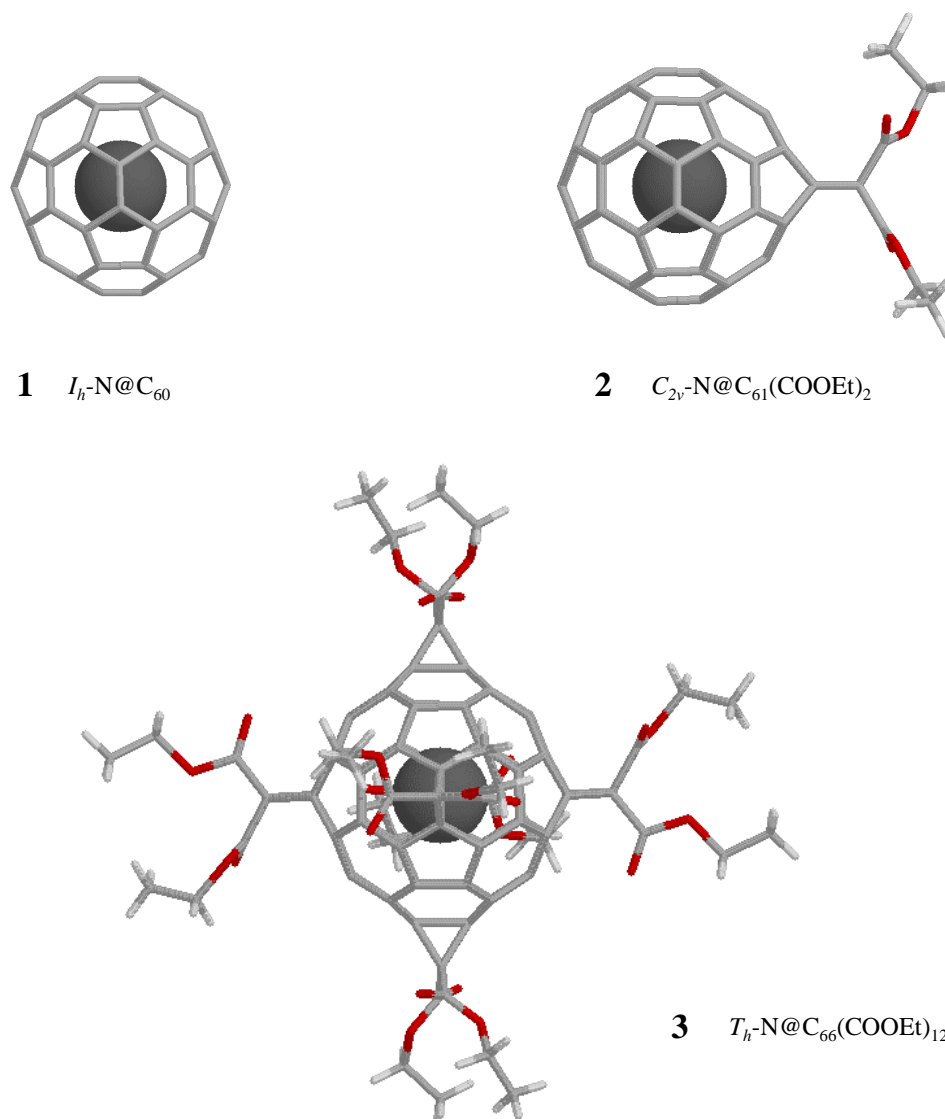


Abb. 7.2: Struktur und Symmetrie der untersuchten Stickstoff-endohedralen Fullerenverbindungen. Verbindung **1**

besitzt die ikosaedrische Symmetrie der Gruppe I_h . Das Monoaddukt **2** weist eine axiale Symmetrie des Typs C_{2v} auf, während im Molekül des Hexaaddukts **3** aufgrund der oktaedrischen Anordnung der sechs Addenden eine tetragonale Symmetrie der Gruppe T_h erhalten bleibt.

Die Verbindungen **1** bis **3** unterscheiden sich deutlich in ihrem Verhalten gegenüber organischen Lösungsmitteln. Während N@C_{60} , wie C_{60} , in Toluol eine Löslichkeit von 2,7 mg/ml besitzt [22], wird das entsprechende Bis(ethoxycarbonylmethyl)monoaddukt deutlich schlechter von diesem Lösungsmittel gelöst. Das Hexaaddukt löst sich noch weniger in Toluol, es zeigt dagegen eine sehr hohe Löslichkeit im polaren Dichlormethan.

EPR-Untersuchung von M. Waiblinger ergaben, daß der Stickstoff beim Erhitzen des Monoadduktes in etwa gleich schnell entweicht wie aus der Verbindung N@C_{60} [23]. Das

endohedrale Hexaaddukt zeigt dagegen eine deutlich erhöhte Stabilität [24]. Zeitabhängige Messung des EPR-Signals von $N@C_{60}$ und $N@C_{66}(\text{COOEt})_{12}$ zeigten, daß bei 520 K innerhalb von 2000 s der Stickstoff nahezu aus allen C_{60} -Käfigen entfernt wird, während das Hexaaddukt einen fast unveränderten Anteil endohedraler Spezies aufweist. Diese Beobachtung ist konform mit dem von Mauser *et al.* [11] vorgeschlagenen Austrittsmechanismus des Stickstoffs, bei dem ein kovalentes Vorläuferaddukt mit endohedraler [5,6]- oder [6,6]-Azabrücke auftritt. Im Hexaaddukt wird zum einen die Anzahl der in Frage kommenden Bindungen durch die Blockade mit den Addenden reduziert, zum anderen bedingt die oktaedrische Anordnung der Addenden, daß sich im C_{60} -Gerüst eine Struktur aus acht kubisch angeordneten Sechsringen bildet, die eine deutlich verringerte Bindungsalternanz aufweisen. Die Bindungen dieser benzoiden Sechsringe sollten eine reduzierte Reaktivität gegenüber einem endohedralen Angriff zeigen.

EPR-spektroskopische Untersuchungen der Stickstoff-endohedralen Fullerenverbindungen sollten Aufschluß darüber bringen, inwieweit das Stickstoffatom in seiner „chemischen Falle“ die äußere Umgebung spürt. Dabei galt es, folgende Zusammenhänge zu klären:

- Wie wirkt sich die Symmetrie sowohl des Moleküls als auch die der Umgebung auf die Struktur des EPR-Spektrums aus?
- Beeinflußt eine Veränderung des Käfigvolumens das EPR-Spektrum?
- Ändert zum einen die Symmetrie der Derivate zum anderen ihre durch die Addenden veränderte Rotationsdynamik das Relaxationsverhalten des Stickstoffatoms?
- Tritt eine Wechselwirkung der Kernspins von Atomen in den eingeführten Addenden mit dem endohedralen Stickstoffatom auf?

In den folgenden Kapiteln 7.2 - 7.3 werden die aufgeführten Fragestellungen anhand von Meßergebnissen, gewonnen durch unterschiedliche experimentelle EPR-Methoden, diskutiert. In Kapitel 7.4 wird die Bestimmung der elektronischen Spindichteverteilung in endohedralen [60]Fullerenen mit Hilfe quantenchemischer Methoden beschrieben. Die theoretische Behandlung der Systeme soll die Diskussion der experimentellen Ergebnisse unterstützen.

7.2 EPR-Untersuchungen Stickstoff-endohedraler Fullerenderivate in Lösung

7.2.1 Die isotrope Hyperfeinkopplung des endohedralen Stickstoffatoms

Das EPR-Spektrum der Verbindungen $\text{N@C}_{61}(\text{COOEt})_2$ und $\text{N@C}_{66}(\text{COOEt})_{12}$ wird durch die isotrope Hyperfeinkopplung des endohedralen Stickstoffatoms geprägt. Das Element Stickstoff besteht zu 99,64 % aus dem Isotop ^{14}N mit Kernspin $I = 1$ und zu 0,36 % aus ^{15}N mit Kernspin $I = 1/2$. In seinem elektronischen Grundzustand liegt das Stickstoffatom mit drei ungepaarten Elektronen im Quartett-Zustand $^4\text{S}_{3/2}$ vor. Demnach erwartet man, unter Vernachlässigung der Hyperfeinwechselwirkung mit den ^{13}C -Atomen ($I = 1/2$) der Fullerenhülle, für das EPR-Spektrum des ^{14}N -Stickstoffs eine Aufspaltung in neun Hauptlinien, von denen jeweils drei Linien energetisch entartet sind (vgl. Abb. 2.1). Werden darüber hinaus Hyperfeinwechselwirkungen 2. Ordnung (Kap 2.1) berücksichtigt, so sollte die Entartung der Linien in Abhängigkeit vom Betrag der magnetischen Kernspinquantenzahl aufgehoben werden.

Die Abbildungen auf den beiden folgenden Seiten zeigen jeweils ein cw- und ein FT-EPR-Spektrum des endohedralen Monoaddukts (Abb. 7.3) und Hexaaddukts (Abb. 7.4) aufgenommen bei Zimmertemperatur in Toluol beziehungsweise Dichlormethan. Die Spektren der beiden Spezies unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrer Struktur und zeigen jeweils drei äquidistante Linien unterschiedlicher Intensität. Bei der Diskussion der FT-Spektren ist zu beachten, daß die geringere Intensität der beiden Außenlinien zum Teil auf die experimentell begrenzte Anregungsbreite der Mikrowellenpulse zurückzuführen ist. Signale, die auf eine isotrope hfs des ^{15}N -Stickstoffatoms [9] zurückzuführen sind, konnten aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des Isotopes beziehungsweise des zu geringen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht beobachtet werden. Alle in Abb. 7.3 und Abb. 7.4. aufgeführten Spektren zeigen Linien, die aus apparativen Gründen verbreitert sind. Während bei der Aufnahme der cw-EPR-Spektren die apparativen Grenzwerte des Spektrometers für die Modulationsamplitude und -frequenz sowie der Mikrowellenleistung erreicht wurden, so begrenzte im Falle der FT-EPR-Spektren im wesentlichen die Inhomogenität des statischen Magnetfeldes die erreichbare Auflösung.

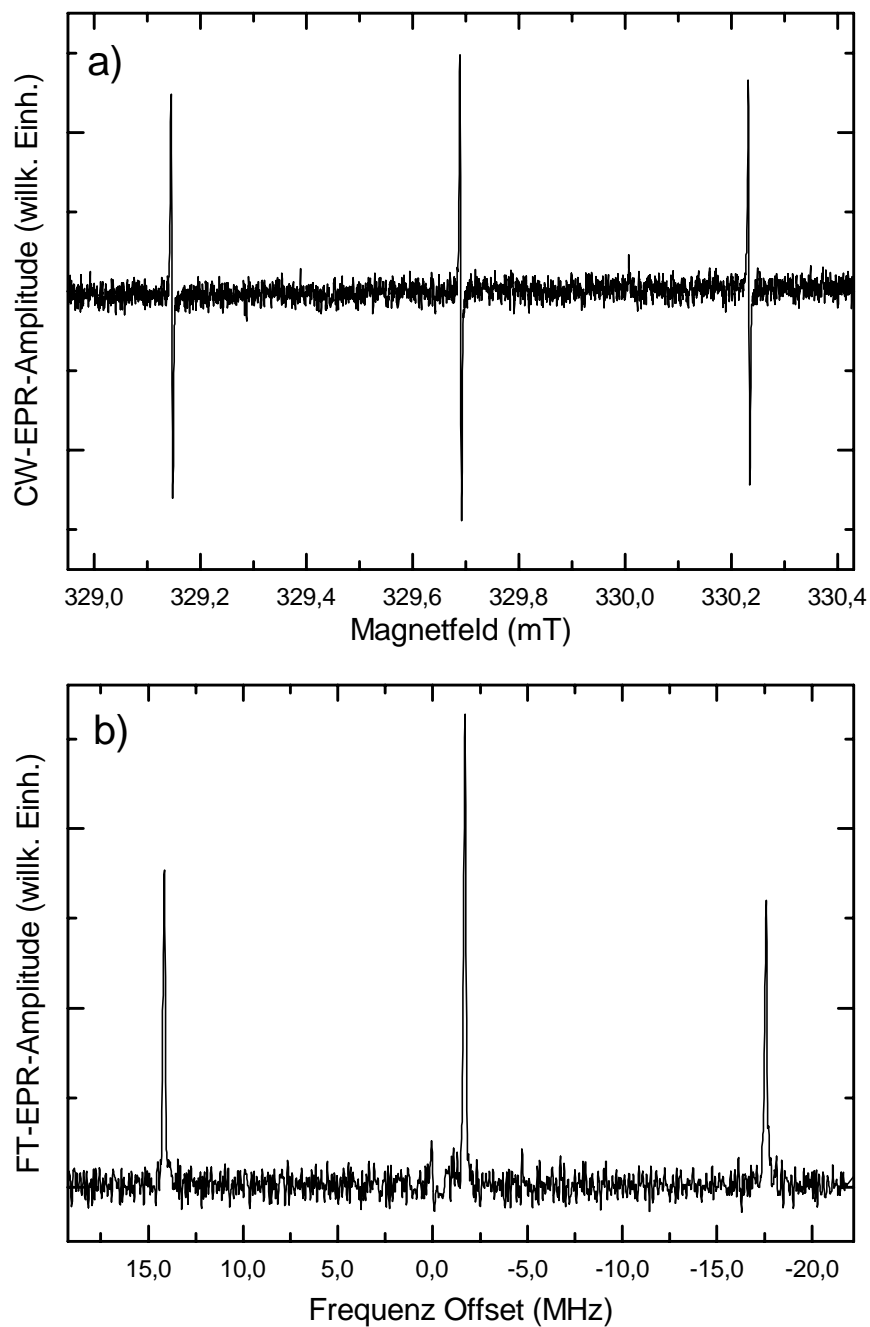


Abb. 7.3: EPR-Spektren von $C_{2v}\text{-N@C}_{61}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2$ aufgenommen bei 300 K in Toluol.

Die Konzentration an endohedralen Fullerenmolekülen beträgt etwa 10^{-8} mol/l.

- a) cw-EPR-Spektrum ($\nu = 9,30510$ GHz, Mikrowellenleistung $50 \mu\text{W}$,
Modulationsamplitude $2 \mu\text{T}$, Modulationsfrequenz $12,5$ kHz, Sweeptime 40 min)
- b) FT-EPR-Spektrum ($\nu = 9,164$ GHz, $32\,000$ Akkumulationen, Pulssequenz:
CyclopsFID (Tab. 5.2))

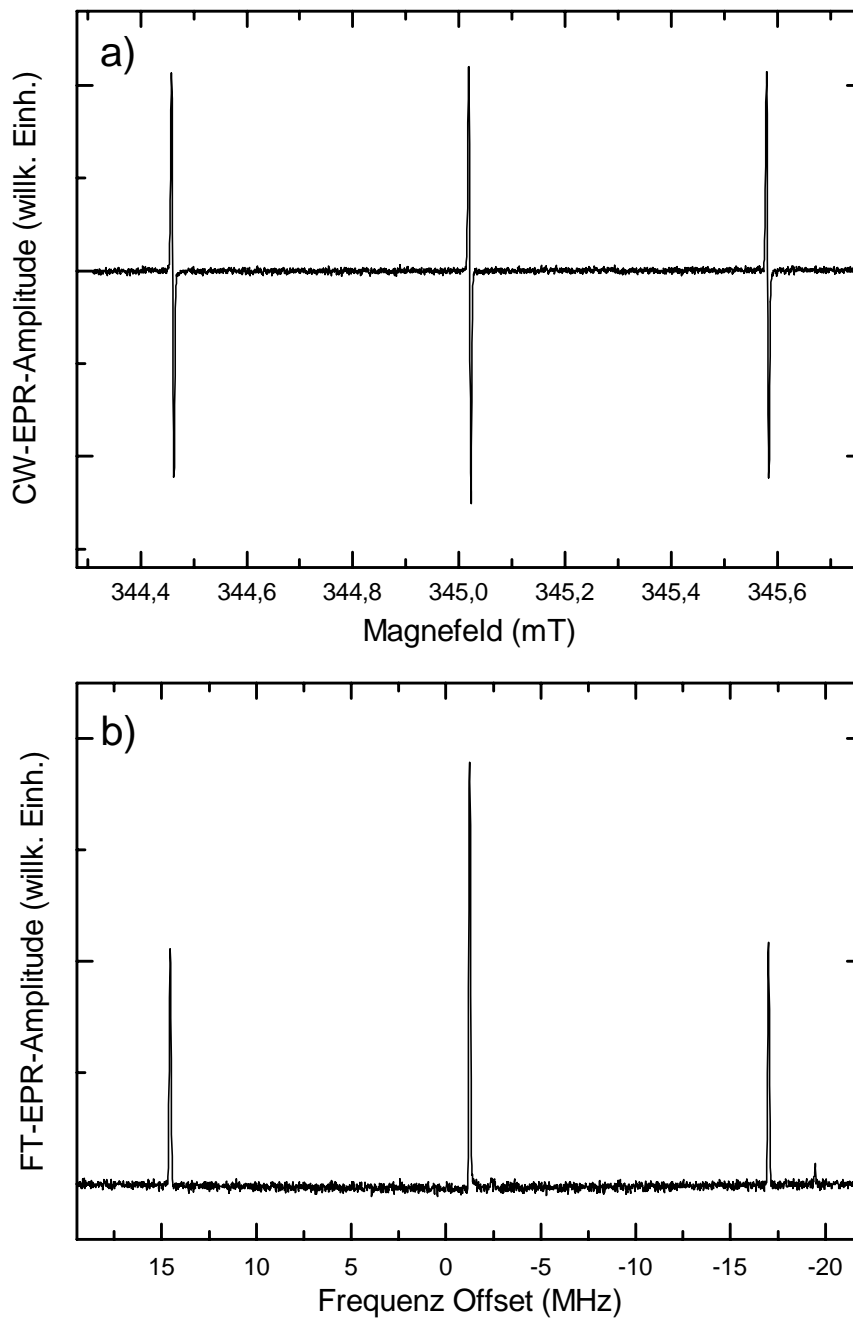


Abb. 7.4: EPR-Spektren von $T_h\text{-N@C}_{66}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{12}$ aufgenommen bei 300 K in Dichlormethan.

Die Konzentration der endohedralen Fullerenmoleküle beträgt etwa 10^{-7} mol/l.

- a) cw-EPR-Spektrum ($\nu = 9,61719$ GHz, Mikrowellenleistung $20 \mu\text{W}$, Modulationsamplitude $2 \mu\text{T}$, Modulationsfrequenz $12,5$ kHz, Sweeptime 40 min)
- b) FT-EPR-Spektrum ($\nu = 9,6103$ GHz, $4,096$ Akkumulationen, Pulssequenz: CyclopsFID (Tab. 5.2))

Die in Tab. 7.2 aufgeführten, homogenen Linienbreiten der Spezies konnten mit Hilfe von Relaxationszeitmessungen bestimmt werden (s. Kap. 7.2.2). Die ^{14}N -Kopplungskonstanten der beiden Derivate wurden anhand der FT-EPR-Spektren ermittelt, während die Bestimmung der g-Werte über einen direkten Vergleich mit dem g-Wert des angeregten Triplettzustandes $^3\text{C}_{60}$ erfolgte. Tab. 7.2 gibt einen Überblick über die Kopplungskonstanten und g-Werte des endohedralen Stickstoffatoms umgeben von unterschiedlichen Fullerenhüllen. Den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wurden die Werte für N@C_{60} gemessen von C. Knapp und N. Weiden [15] gegenübergestellt.

Verbindung	$ a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) $ (MHz)	$ a_1(^{14}\text{N}) $ (MHz)	$ a_2(^{14}\text{N}) $ (MHz)	$\Delta a_{\text{exp}}(^{14}\text{N})$ (kHz)	$\Delta\nu_{1/2} = (1/\pi T_2)$ (kHz)	g-Wert
$I_h\text{-N@C}_{60}$ [15]	15,886(1)	15,895(1)	15,876(1)	19	6	2,0021
$T_h\text{-N@C}_{66}(\text{COOEt})_{12}$	15,777(4)	15,789(4)	15,765(4)	24	13	2,0021(1)
$C_{2v}\text{-N@C}_{61}(\text{COOEt})_2$	15,875(13)	15,881(13)	15,869(13)	12	25	2,0020(1)

Tab. 7.2: Isotrope ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstanten a_{iso} (a_1 = Tieffeld-, a_2 = Hochfeldlinienabstand), homogene Linienbreiten und g-Werte Stickstoff-endohedraler Fullerene bei 300 K.

Die Kopplungskonstante des Stickstoffs im N@C_{60} liegt mit 15,886 MHz um etwa 50 % über der des freien Stickstoffatoms ($a_{\text{iso}} = 10.45$ MHz [25]). Dies wurde auf eine geringe Beimischung der ersten elektronisch angeregten Stickstoff-Zustände in der Fullerenverbindung zurückgeführt. Da die Kopplungskonstanten der ^2D - und ^2P -Zustände sehr groß gegenüber der des Quartett-Grundzustandes sind, führen schon geringste Beimischungen dieser Zustände zu deutlichen Effekten. Vergleicht man die mittleren isotropen Kopplungskonstanten der in Tab. 7.2 aufgeführten Stickstoff-endohedralen Fullerene, so nimmt der Betrag von a_{iso} ausgehend vom N@C_{60} über das Monoaddukt bis hin zum Hexaaddukt um etwa 110 kHz ab und nähert sich damit etwas dem Wert des freien Atoms an. Dieser Gang der Kopplungskonstanten kann durch den größeren Freiraum des Stickstoffatoms in den Addukt-Strukturen erklärt werden. Die Analyse der Röntgenstruktur [21] ergibt, daß der Abstand zwischen den Zentren gegenüberliegender sp^3 -[6,6]-Bindungen (vgl. Abb. 7.2) im Hexaaddukt 731 ppm beträgt, während der entsprechende Abstand im C_{60} um etwa 5 % auf 696 ppm verkürzt ist.

Eine genauere Analyse der Kopplungskonstanten ergibt, daß der Tieffeldlinienabstand a_1 um einen geringen Betrag Δa größer als der Hochfeldlinienabstand a_2 ist. Diese Differenz kann durch Hyperfeinwechselwirkungen höherer Ordnung erklärt werden. Simuliert man das Spek-

trum des Stickstoff-Quartettzustandes mit Hilfe des vollständigen Hamilton-Operators aus Gl. 2.6 (Anhang C), so verlagern sich die Hyperfeinlinien abhängig von $|M_I|$, so daß es zu einer Asymmetrie im Spektrum bezüglich der Tief- und der Hochfeldlinienabstände kommt (vgl. Abb. 7.5).

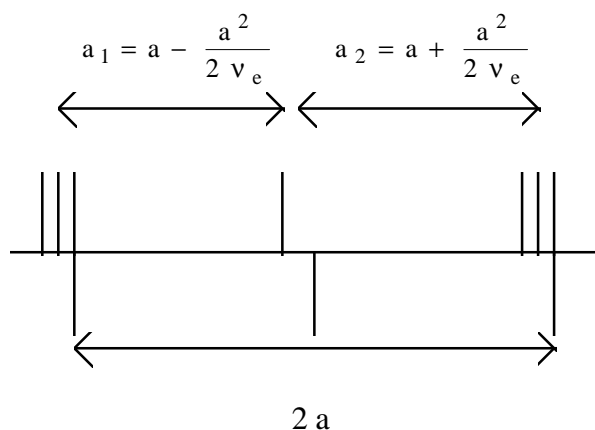


Abb. 7.5: Schematische Darstellung der Hyperfeinkopplungskonstanten a ($\nu_e \gg \nu_N$) eines Quartettzustandes ($S = 3/2, I = 1$) unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen 1. (unten) und 2. Ordnung (oben).

Die Simulation der Spektren mit einer Meßfrequenz von 9,61 GHz und den experimentellen Kopplungskonstanten aus Tab. 7.2 ergibt eine Differenz zwischen den Kopplungskonstanten a_1 und a_2 von $\Delta a_{\text{ber}} = a^2/\nu_e = 26 - 27$ kHz. Diese so berechneten Werte Δa_{ber} stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit den experimentellen Werten Δa_{exp} (Tab. 7.2) für die Differenz der Linienabstände überein.

Darüber hinaus ergibt die numerische Berechnung, die auch Terme höherer Ordnung berücksichtigt, eine vom Betrag des Kernspins abhängige Aufspaltung der Linien. Die „ $M_I = \pm 1$ “-Komponenten spalten in drei Linien mit einem Abstand von $1/2 \Delta a_{\text{ber}}$ auf, während die Zentrallinie ($M_I = 0$) bis auf 1 kHz, das heißt innerhalb der homogenen Linienbreite (Tab. 7.2), entartet bleibt. Die Aufspaltung der äußeren Signale konnte aufgrund der oben beschriebenen apparativen Probleme in den Spektren von Abb. 7.3 und Abb. 7.4 nicht explizit aufgelöst werden, sie spiegelt sich jedoch in den höheren Linienbreiten der äußeren Signale wider. Die unterschiedlichen experimentellen Amplitude der einzelnen Komponenten, bedingt durch die der Hyperfeinaufspaltung 2. Ordnung, sind ein wichtiges Kriterium für die Unterscheidung des Quartett-Grundzustand vom Dublettzustand des Stickstoffs, wie er in kovalenten Stickstoffverbindungen beobachtet wird.

7.2.2 Das Relaxationsverhalten der Stickstoff-endohedralen C₆₀-Derivate in Lösung

Im vorangehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die FT- und cw-EPR-Spektren des Monoaddukts und Hexaaddukts (vgl. Abb. 7.3 und Abb. 7.4) extrem schmale Linienbreiten und ein ungewöhnliches Sättigungsverhalten aufweisen. Dies deutet auf lange Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeiten und damit auf eine geringe Wechselwirkung zwischen dem endohedralen Atom und dessen Hülle hin.

Tatsächlich wurden für das Edukt der beiden Fullenderivate, die Verbindung N@C₆₀, die längsten bisher beobachteten elektronischen Relaxationszeiten in Lösung ($T_1 \approx T_2 = 120 \mu\text{s}$, 300 K, CS₂) gemessen [26]. Im Fall des N@C₆₀ konnten aufgrund der hohen Symmetrie und der geringen Wechselwirkung des endohedralen Stickstoffatoms mit der Umgebung alle typischen Prozesse ausgeschlossen werden, die zur Relaxation paramagnetischer Spezies beitragen. Da die Linienbreite im EPR-Spektrum des N@C₆₀ keine m_I -Abhängigkeit zeigt, können weder die Modulation des anisotropen Hyperfein- noch die des Quadrupoltensors einen Beitrag zum Relaxationsmechanismus leisten. Letzteres kann allein durch die zentrale und hochsymmetrische Position des Stickstoffatoms im C₆₀ gedeutet werden. Die hohe Molekülsymmetrie schließt zudem einen weiteren wichtigen Relaxationsmechanismus aus, dem die Modulation der anisotropen g-Matrix zugrunde liegt. Auch Spin-Rotations-Wechselwirkungen sind bei diesem System zu vernachlässigen. Hierfür müßte das Stickstoffatom ein Bahnmoment $L \neq 0$ besitzen. Die äußerst kleine isotrope ¹³C-Hyperfeinkopplungskonstante (Tab. 7.1) zeigt jedoch, daß praktisch keine Anteile der molekularen Wellenfunktion des Fulleren zum atomaren Zustand des Stickstoffatoms beigemischt werden, und daher auch kein Bahnmoment auftritt. Nach Ausschluß dieser Beiträge konnte schließlich mit Hilfe temperatur- und frequenzabhängiger Relaxationszeitmessungen [26, 27] in verschiedenen Lösungsmitteln sowie 2D-EPR-Experimenten die Modulation des Nullfeldaufspaltung-Tensors als der dominierenden Relaxationsmechanismus für dieses System nachgewiesen werden. Die Ursache der Modulation sind dabei Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen, die zu Deformationen der Hülle führen.

Bei der Funktionalisierung des N@C₆₀ kommt es zu einer kontrollierten Deformation des C₆₀-Käfigs, und damit einer Reduktion der Molekülsymmetrie. Dennoch zeigen sowohl das Hexa- als auch das Monoaddukt EPR-Spektren, ähnlich dem des N@C₆₀, mit ungewöhnlich schmalen und M_I -unabhängigen Linienbreiten. Daher sollte auch bei diesen beiden Substanzen die Modulation der Komponenten des Nullfeldaufspaltung-Tensors einen effizienten Relaxationsmechanismus darstellen. Relaxationszeitmessungen an den Addukten sollten Aufschluß dar-

über geben, inwieweit der oben genannte Mechanismus auf die Derivate übertragen werden kann. Zudem sollte über einen quantitativen Vergleich der Nullfeldaufspaltungen in den Addukten, deren Molekülgeometrien bekannt sind (Kap. 7.1.2), und im $N@C_{60}$ eine Aussage über das Ausmaß der Deformation nach dem Stoß zwischen einem C_{60} - und einem Lösungsmittelmolekül getroffen werden können.

Dazu wurden die Relaxationszeiten einer 10^{-8} M Lösung des Monoaddukts $N@C_{61}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2$ in Toluol bestimmt. Die Messung der Relaxationszeiten des Hexaaddukts $N@C_{66}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{12}$ erfolgte an einer 10^{-7} M Lösung in Dichlormethan. Für die Messung der T_1 -Relaxationszeit wurde die Methode des stimulierten Echos beziehungsweise im Falle des Hexaaddukts die Inversion-Recovery-Methode (Tab. 5.2) angewendet. Dabei wurden die Pulsfolgen einem CYCLOPS-Phasenzzyklus unterworfen. Die FID- beziehungsweise die Echointensität wurde als Funktion von τ dargestellt. Die T_2 -Relaxationszeitmessung erfolgte in beiden Fällen über die Hahn-Spin-Echo-Methode (Tab. 5.2). Auch hier wurde der CYCLOPS-Phasenzzyklus angewendet. Zur Bestimmung T_2 -Relaxationszeit wurde die Intensität des Echos in Abhängigkeit von 2τ aufgetragen. Abb. 7.6 und Abb. 7.7 auf der folgenden Seite zeigen die Ergebnisse der Relaxationszeitmessungen bei 300 K.

Die T_1 -Relaxationszeiten in Abb. 7.6 und Abb. 7.7 wurden durch Anpassung der Funktion $M(\tau) = A - B \exp(-\tau/T_1)$ an die experimentellen Daten bestimmt. Die T_2 -Relaxationszeiten ergeben sich über die Funktion $M(2\tau) = A \exp(-2\tau/T_2)$ aus der Zeitkonstante des exponentiellen Zerfalls. Sowohl die T_1 - als auch die T_2 -Relaxation ließ sich in beiden Fällen durch jeweils eine Zeitkonstante beschreiben. Es konnten nicht, wie nach der Theorie erwartet (Kap. 2.4.2), zwei unterschiedliche $1/T_1$ - und $1/T_2$ -Relaxationsraten beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die beiden T_1 - und T_2 -Zeiten in diesem $\omega\tau$ -Bereich zu ähnliche Werte annehmen, als daß bei dem gegebenen Signal/Rausch-Verhältnis die dazugehörigen Zerfälle entfaltet werden könnten. Tab. 7.3 auf Seite 90 gibt eine Übersicht über die Relaxationszeiten des $N@C_{60}$ und die der beiden Derivate.

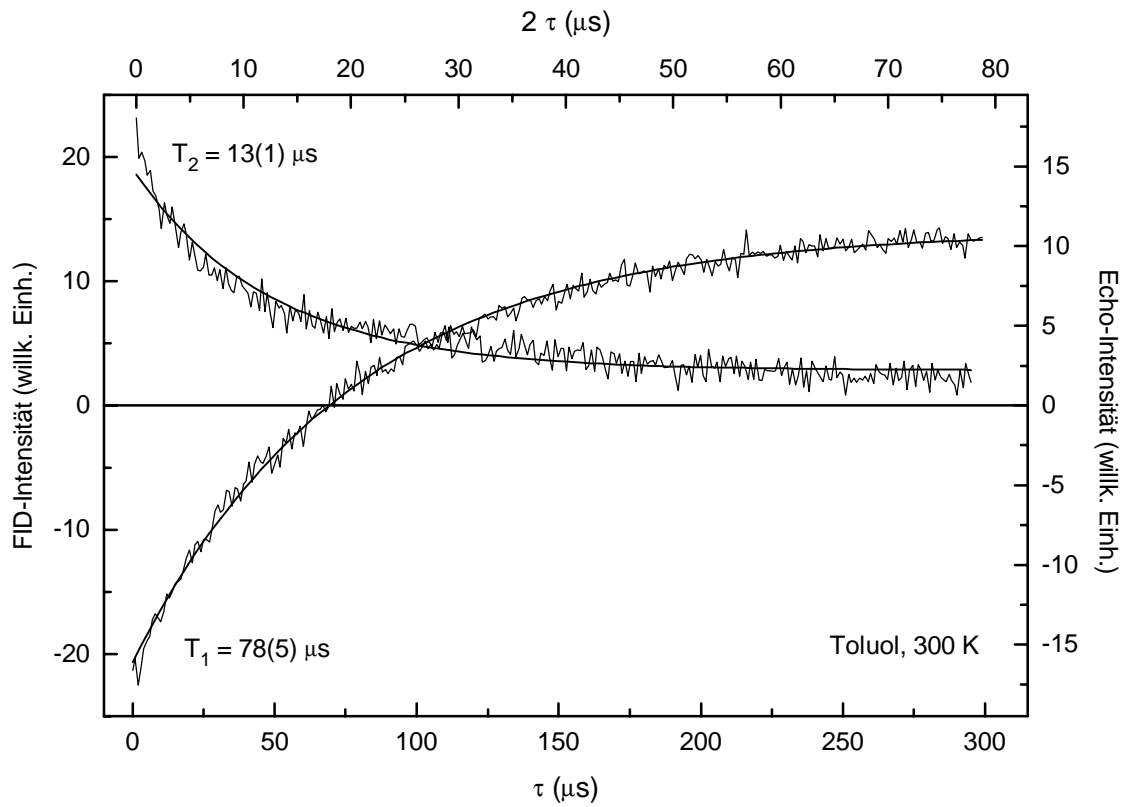


Abb. 7.6: Messung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit des Monoaddukts in Toluol bei 300 K.

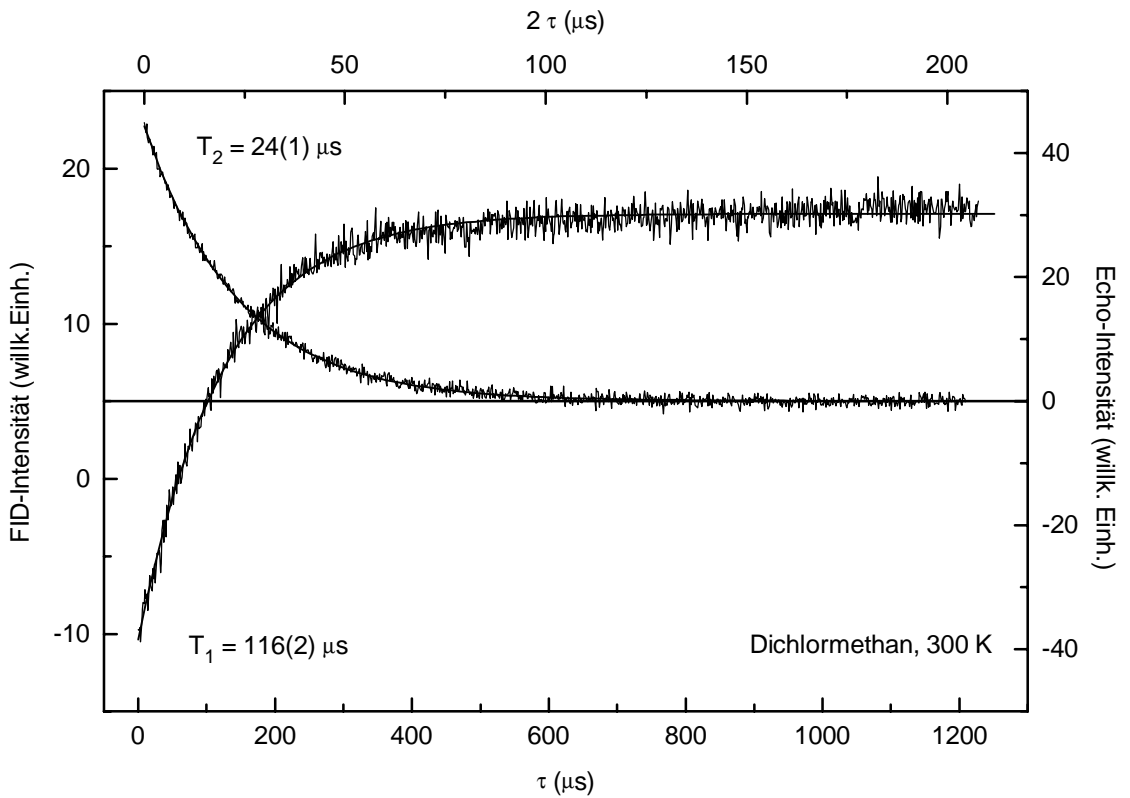


Abb. 7.7: Messung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit des protonierten Hexaaddukts in Dichlormethan bei 300 K.

Für die quantitative Auswertung der Nullfeldaufspaltungs-Parameter sowie der Korrelationszeiten der Addukte wurde vorausgesetzt, daß der dominierende Relaxationsmechanismus wie bei der verwandten Verbindung des N@C₆₀ die Modulation des Nullfeldtensors ist. Im Falle des Monoaddukts sind die Fluktuationen jedoch nicht auf Stöße, sondern auf die Rotationsbewegungen des Moleküls zurückzuführen. Diese modulieren den im molekularen Koordinatensystem fixierten Nullfeldtensor. Um die Annahme zu überprüfen, wurden die gemessenen Relaxationszeiten in folgende Beziehung eingesetzt, die sich aus den Gleichungen für die longitudinale und transversale Relaxationsraten (Gl. 2.26 und 2.28) ergibt:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{2} \frac{\tau + \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)}{\tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2)} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Dabei wurde die Korrelationszeit der Bewegung berechnet und mit Hilfe dieser über Gl. 7.2 der effektive Nullfeldparameter bestimmt.

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{8}{5} D_{\text{eff}} \frac{\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Näherungsweise wurde eine einzelne 1/T₁-Relaxationsrate angenommen, wie sie die Theorie für den Grenzfall $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ vorgibt. Dabei wurde die experimentelle Relaxationsrate 1/T₁ in die Beziehung für die Relaxationsrate mit höherem Gewicht (Gl. 2.28) eingesetzt. Tab. 7.3 gibt eine Übersicht über die gemessenen Relaxationszeiten der Stickstoff-endohedralen Fullere und die daraus bestimmten Korrelationszeiten und effektiven Nullfeldaufspaltungen.

Verbindung	C _{2v} -N@C ₆₁ (COOEt) ₂	T _h -N@C ₆₆ (COOEt) ₁₂	I _h -N@C ₆₀ [15]
Lösungsmittel	Toluol	Dichlormethan	Toluol
T ₁ (µs)	78(5)	116(3)	120(2)
T ₂ (µs)	13(2)	24(2)	50(1)
τ (ps)	25	20	11
D _{eff} (MHz)	8,5	6,8	5,8

Tab. 7.3: Spinrelaxationszeiten, Rotations- beziehungsweise Stoßkorrelationszeiten sowie permanente beziehungsweise temporäre effektive Nullfeldaufspaltungstensoren des Stickstoffs in [60]Fullerenen gemessen bei 300 K.

Wichtig für die Diskussion der Ergebnisse ist die Symmetrie der Moleküle. Das Monoaddukt besitzt eine axiale Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} (Abb. 7.2). Aufgrund dieser axialen Symmetrie der Fullerenhülle weist das endohedrale Stickstoffatom eine *permanente Nullfeldaufspaltung* auf (vgl. Kap. 2.3), während im Falle des ikosaedrischen $N@C_{60}$ und des kubischen $N@C_{66}(\text{COOEt})_{12}$ eine *temporäre Nullfeldaufspaltung* erst durch Stöße und die daraus resultierenden Deformationen des Käfigs induziert werden muß.

Für das Monoaddukt konnte sowohl die Rotationskorrelationszeit als auch der effektive Nullfeldaufspaltungs-Parameter durch zwei unabhängige Messungen bestätigt werden:

So ergab die Analyse des Festkörper-EPR-Spektrums gemessen am Monoaddukt (Abb. 7.9, S. 95) die Nullfeldaufspaltungs-Parameter $D = 0,3 \text{ mT}$ (8,4 MHz) und $E = 0,01 \text{ mT}$ (0,028 MHz)¹. Aus diesen Werten berechnet sich $D_{\text{eff}} = \sqrt{D^2 + 3E^2} = 8,4 \text{ MHz}$. Demnach zeigen die Ergebnisse der Festkörpermessung eine sehr gute Übereinstimmung mit dem in Lösung bestimmten Wert von $D_{\text{eff}} = 8,5 \text{ MHz}$.

Auch die Korrelationszeit des Monoaddukts ($\tau = 25 \text{ ps}$) konnte durch eine weitere Messung bestätigt werden. EPR-Experimente an verschiedenen Monoaddukten des C_{60} in Toluollösung ergaben, unabhängig von der Struktur des Addenden, Rotationskorrelationszeiten von $\tau_R = 27 - 36 \text{ ps}$ ($T = 298 \text{ K}$) [28]. Die Zeiten konnten gut durch das hydrodynamische Modell von Hynes [29] erklärt werden, das aufbauend auf dem Debye-Stokes-Einstein-Gesetz einen nichtklassischen Zusammenhang zwischen der Rotationskorrelationszeit und der Lösungsmittelviskosität aufzeigt. Daher wurde auch für das in dieser Arbeit gemessene Monoaddukt angenommen, daß die experimentell bestimmte, effektive Korrelationszeit τ mit der Korrelationszeit τ_R übereinstimmt und keine Beiträge einer Stoßkorrelationszeit τ_C gemäß Gl. 2.22 zu berücksichtigen sind.

So konnte der postulierte Relaxationsmechanismus, die Modulation einer permanenten Nullfeldaufspaltung durch Molekülrotation, für das Monoaddukt eindeutig nachgewiesen werden.

In Abwesenheit einer permanenten Käfigverzerrung und Nullfeldaufspaltung, wie zum Beispiel beim $N@C_{60}$ und beim Hexaaddukt, können reine Rotationsbewegungen des Moleküls keine Spin-Relaxation bewirken. Hier müssen zunächst Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen eine vorübergehende Deformation des Käfigs erzeugen. Dabei wird eine temporäre

¹ Da das Monoaddukt in Lösung im Gegensatz zum Festkörper frei um seine Längsachse rotiert und so eine $C_{\infty v}$ -Symmetrie annimmt, müßte der E-Wert null gesetzt werden, was jedoch zum gleichen Ergebnis für D_{eff} führt.

Nullfeldaufspaltung induziert, die sowohl bezüglich ihrer Richtung als auch des Betrags fluktuiert und somit eine Spin-Relaxation bewirkt. Demnach handelt es sich bei den in Tab. 7.3 aufgeführten D_{eff} - und τ -Werten des Hexaaddukts und des $N@C_{60}$ um Mittelwerte der stoßinduzierten Nullfeldaufspaltung und die entsprechenden Stoßkorrelationszeiten τ_C . Die Stoßrate $1/\tau_C$ sollte abhängig sein von der Viskosität η des Lösungsmittels, und zwar proportional zu $T/\eta(T)$. Zudem ergibt sich aus Gl. 7.2, daß für den Grenzfall $\tau^2\omega^2 \gg 1$ (bei tiefen Temperaturen) die reziproke Stoßkorrelationszeit proportional zur Relaxationsrate $1/T_1$ ist. Der daraus resultierende Zusammenhang $1/T_1 \sim T/\eta(T)$ konnte durch temperaturabhängige Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsraten sowohl für die Verbindung $N@C_{60}$ als auch für das Hexaaddukt bestätigt werden. Damit wurde die Annahme der temporären Nullfeldaufspaltung, induziert durch Stöße, als dominierender Spin-Relaxationsmechanismus nachgewiesen.

Die ungewöhnlich lange Stoßkorrelationszeit des Hexaaddukts im Vergleich zum $N@C_{60}$ läßt sich nicht durch die unterschiedlichen Viskositäten des Dichlormethans und des Toluols bei Zimmertemperatur erklären. Hier könnte die sterische Abschirmung des Hexaaddukts durch seine sechs voluminösen Addenden Ursache der verhältnismäßig langen Stoßkorrelationszeit sein.

Beim Vergleich der effektiven Nullfeldparameter des Monoaddukts und der beiden Verbindungen mit höherer Symmetrie zeigt sich, daß die durch Stöße induzierte Deformationen des Fullerenkäfigs, im Mittel die gleiche Größenordnung aufweisen wie die permanente Deformation durch eine Funktionalisierung des Fullerenkäfigs. Da die Strukturen des Monoaddukts aus Röntgenexperimenten bekannt sind, kann die Verformung des Käfigs nach einem Stoß nun qualitativ abgeschätzt werden.

7.3 EPR-Untersuchungen Stickstoff-endohedraler Fullereene im Festkörper

Untersuchungen am $N@C_{60}$ ergaben, daß sich das Festkörper EPR-Spektrum [15] der Verbindung bei Zimmertemperatur (Abb. 7.8) nur unwesentlich vom Lösungsspektrum unterscheidet. Die Hyperfeinkopplungskonstante entspricht exakt dem in Lösung bestimmten Wert (Tab. 7.1). Auch treten keine zusätzlichen Linien auf, die auf eine Nullfeldaufspaltung des elektronischen Stickstoffzustands im Festkörper schließen lassen. Die homogene Linienbreite im Festkörperspektrum, von $\Delta\nu_{1/2} = 1/(\pi T_2) = 24$ kHz, ist gegenüber dem Wert in Lösung ($\Delta\nu_{1/2} = 6$ kHz) leicht erhöht.

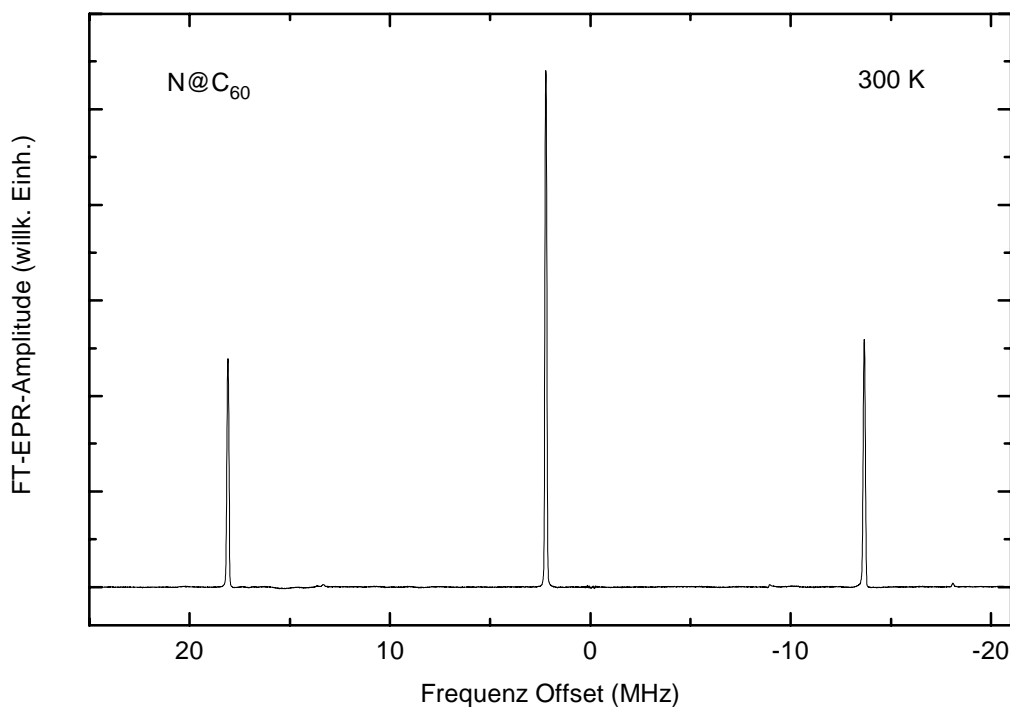


Abb. 7.8: Festkörper FT-EPR-Spektrum [15] von $N@C_{60}$ bei 300 K.

Die Ähnlichkeit des Festkörper- und des Lösungsmittelspektrums von $N@C_{60}$ ist auf die freie Rotationsbewegung ($\tau_R = 5$ ps [30]) der C_{60} -Käfige im Kristall zurückzuführen. Durch diese schnelle Bewegung verschwinden anisotrope Beiträge im zeitlichen Mittel, genau wie in einem Lösungsmittelspektrum.

„Anker“ an der äußeren Oberfläche des C_{60} , wie sie beispielsweise die Addenden der Fullerenderivate darstellen, sollten diese hohe Beweglichkeit der Fullerenbälle erheblich einschränken. Damit wird die Position der Fullerenmoleküle im Festkörper statisch, zumindest im Zeit-

fenster der EPR-Spektroskopie, und die anisotropen Beiträge im EPR-Spektrum können untersucht werden. Mögliche anisotrope Tensorgrößen im EPR-Spektrum sind die Nullfeldaufspaltung und die dipolare Hyperfeinwechselwirkung.

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Einflüsse auf die Struktur des EPR-Spektrums untersucht, beispielweise die der Molekül- und Umgebungssymmetrie, die von Moleküldeformationen, induziert durch kovalent gebundene Addenden oder die kristalline Matrix, sowie die Auswirkungen von dipolaren Wechselwirkungen der Stickstoffelektronen mit den Kernspins.

7.3.1 Die Nullfeldaufspaltung des Stickstoffatoms im [60]Fulleren-Monoaddukt

Durch die Cyclopropanierung einer der 30 Doppelbindungen des C_{60} und die damit einhergehende Einführung zweier sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome wird die Käfigstruktur des Stickstoff-endohedralen Monoaddukts geringfügig erweitert. Darüber hinaus reduziert sich die ikosaedrische Symmetrie des $N@C_{60}$ -Moleküls auf eine axiale Molekülsymmetrie der Punktgruppe C_{2v} in der Verbindung $N@C_{61}(\text{COOEt})_2$ (Abb. 7.2). Wie sich dieser größere Freiraum des Stickstoffatoms im Monoaddukt auf die isotrope Kopplungskonstante auswirkt, wurde bereits anhand von Lösungsmittelspektren in Abschnitt 7.2.1 diskutiert. EPR-Untersuchungen am kristallinen Festkörper geben darüber hinaus Aufschlüsse über den Einfluß der Hüllensymmetrie auf den elektronischen Zustand des eingeschlossenen Stickstoffatoms. Aufgrund des geringen Anteils an endohedralen Spezies im Probengemisch aus $N@C_{61}(\text{COOEt})_2/C_{61}(\text{COOEt})_2$ ($10^{-5}:1$) wurde die cw-EPR-Messungen im W-Band bei 95 GHz durchgeführt. Das obere Spektrum in Abb. 7.9 zeigt das W-Band cw-EPR-Spektrum des Monoaddukts aufgenommen bei Zimmertemperatur.

Das EPR-Spektrum des Monoaddukts zeigt, über die in Lösung beobachteten drei Hyperfeinlinien (Abb. 7.3) hinaus, zusätzliche Resonanzübergänge, die im Festkörperspektrum des $N@C_{60}$ bei 300 K (Abb. 7.8) nicht detektiert werden konnten. Dabei ist keine Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung des Stickstoffs zu beobachten, die zu einer Verbreiterung der beiden äußeren Linien ($M_I = \pm 1$) gegenüber der Zentrallinie ($M_I = 0$) führen würde. Im Vergleich zum $N@C_{60}$ zeigt das Monoaddukt-Spektrum deutlich breitere Linien mit einer Peak-to-Peak-Breite von $\Delta B_{pp} = 67(3) \mu\text{T}$ im W-Band. Eine genauere Diskussion der Festkörperlinienbreiten findet sich in Kap. 7.3.3.

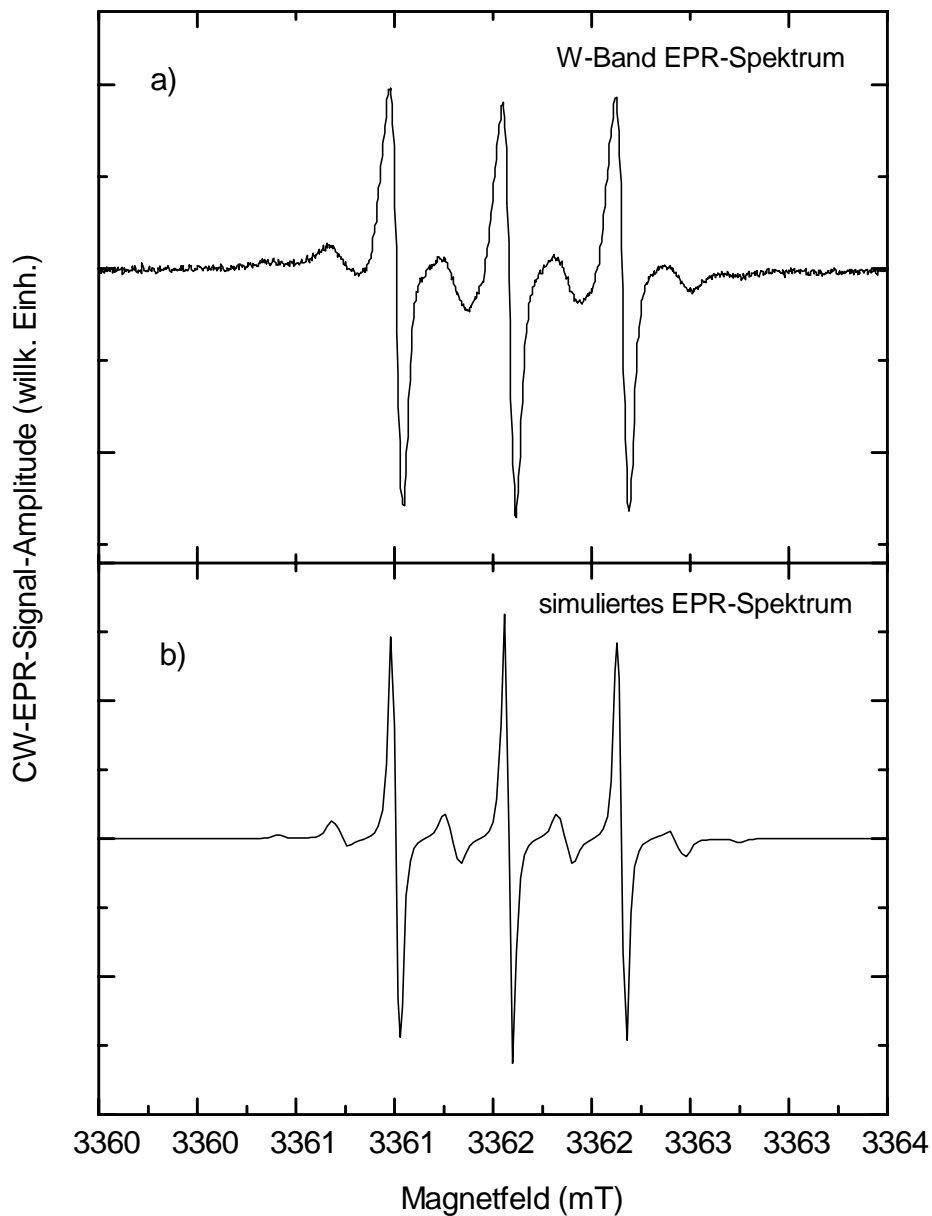


Abb. 7.9: a) W-Band cw-EPR-Spektrum des Monoaddukts aufgenommen am Festkörper bei einer Temperatur von 300 K und einer Mikrowellenfrequenz von 94,20205 GHz.

(Parameter: Mikrowellenleistung 2 μ W, Modulationsamplitude 40 μ T, Modulationsfrequenz 10 kHz, Detektionszeit 168 ms, 100 Scans)

b) Simuliertes EPR-Pulverspektrum. (Parameter: $|a(^{14}\text{N})| = 0,572$ mT, $D = 0,3$ mT, $\eta = 0,1$)

Die Symmetriereduktion der C_{60} -Hülle von I_h zu C_{2v} verursacht eine Nullfeldaufspaltung des elektronischen Quartettzustands aufgrund der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen des Stickstoffatoms (Kap. 2.3, Abb. 2.2). Dies führt zu einer Aufhebung der dreifachen Entartung der in Abbildung 2.1 gezeigten elektronischen Übergänge und damit zu zusätzlichen Resonanzen im Festkörperspektrum.

Das in Abb. 7.9 b gezeigte EPR-Pulverspektrum des Quartettzustandes wurde mit Hilfe des Maple-Programms POWDERQ [31] für ein hohes externes Magnetfeld simuliert. Dabei wurde von einer statistischen Orientierungsverteilung der Monoaddukt-moleküle ausgegangen (vgl. Gl. 2.19). Es wurde vorausgesetzt, daß sich das Spektrum aus drei intensitätsgleichen Hyperfeinkomponenten im Abstand a mit je einem zentralen isotropen Übergang und zwei anisotropen Übergängen mit einem Intensitätsverhältnis von 4 : 3 zusammensetzt. Da die Zeemann-Aufspaltung deutlich größer ist als die Nullfeldaufspaltung ($h\nu_0 \gg D$), kann die Winkelabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten vernachlässigt werden. Zur besseren Beschreibung der experimentellen Spektren wurde der Linienbreitenparameter h_ω eingeführt, der die halbe Linienbreite angibt. Die relative Lage der Moleküle zum äußeren Feld wurde im Polarkoordinatensystem über die Winkel φ und θ beschrieben. Die Summation über die drei Hyperfeinkomponenten ($M_I = 0, \pm 1$) und die Winkel φ ($0 - 180^\circ$) und θ ($0 - 90^\circ$) ergibt die Intensität als Funktion des Magnetfeldes. Simulationsparameter waren der Nullfeldaufspaltungs-Parameter D , der Anisotropie-Parameter $\eta = 3E/D$, die halbe Linienbreite h_ω und die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante $|a(^{14}\text{N})|$.

Die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum ergab sich mit den Parametern: $D = 0,3 \text{ mT}$ (8,4 MHz), $\eta = 3 E/D = 0,1$, $|a(^{14}\text{N})| = 0,572 \text{ mT}$ und $h_\omega = 0,02 \text{ mT}$ (0,6 MHz) (Abb. 7.9). Die Simulation, mit einem η - beziehungsweise E-Parameter ungleich null, schließt eine freie Rotation des Monoaddukt-moleküls im Festkörper um die C_2 -Längsachse aus. Diese Bewegung würde im Mittel zu einer höheren Symmetrie (C_∞) und damit zu einem Nullfeldparameter von $E = 0$ führen.

Bereits in Kapitel 7.2.2 wurde auf die gute Übereinstimmung der im Festkörper bestimmten Nullfeldparameter mit den Werten für das Monoaddukt in einer verdünnten Lösung hingewiesen. Demnach ist die Ursache der Nullfeldaufspaltung eine *intrinsische* Deformation des Monoaddukts, das heißt die Verzerrung des C_{60} -Käfigs ist auf den kovalent gebundenen Addenden zurückzuführen und nicht auf eine Deformation des Fullerenkäfigs durch die umgebende Festkörpermatrix.

7.3.2 Die Nullfeldaufspaltung des Stickstoffatoms im [60]Fulleren-Hexaaddukt

Voraussetzung für eine verschwindende Nullfeldaufspaltung des Stickstoffatoms in einer endohedralen [60]Fullerenverbindung ist eine kubische oder höhere Symmetrie des Fullerenkäfigs, in dem das Stickstoffatom die hochsymmetrische Position im Zentrum einnimmt. Die

Verbindung $N@C_{60}$ erfüllt diese Bedingungen und zeigt daher im Festkörper-EPR-Spektrum keine zusätzlichen Resonanzübergänge im Vergleich zum Lösungsspektrum (Abb. 7.4 und Abb. 7.8), wie sie für das axialsymmetrische Monoaddukt nachgewiesen werden konnten. Das Hexaaddukt, $T_h-N@C_{66}(\text{COOEt})_{12}$, sollte sich aufgrund seiner hohen molekularen Symmetrie bezüglich der Nullfeldaufspaltung genauso wie die Verbindung $N@C_{60}$ verhalten.

Beide Festkörper unterscheiden sich jedoch wesentlich in ihren intermolekularen Wechselwirkungen. Die C_{60} -Moleküle, zwischen denen allein schwache Van-der-Waals-Kräfte wirken, können bei Zimmertemperatur im Festkörper frei rotieren. Eine eventuelle Nullfeldaufspaltung, induziert durch Deformationen der Moleküle innerhalb einer Matrix, kann aufgrund der Molekülrotation nicht beobachtet werden. Die Rotation der Hexaaddukt-moleküle sollte dagegen aufgrund der voluminösen Methoxyethoxymethyl-Reste sowohl aus sterischen als auch aus elektrostatischen Gründen behindert sein. Daher eignet sich diese Verbindung zur Untersuchung, wie sich Matrix-induzierte Verzerrungen der Molekülsymmetrie auf die Nullfeldaufspaltung des endohedralen Stickstoffs auswirken.

Abb. 7.10 zeigt das cw-EPR-Spektrum des Hexaaddukts $N@C_{66}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{12}$ gemessen im X-Band bei Zimmertemperatur. Die drei Hyperfeinlinien des Stickstoffs weisen die gleiche Kopplungskonstante wie im Lösungsspektrum auf, sind jedoch mit einer Linienbreite von $\Delta B_{pp} = 85(2) \mu\text{T}$ deutlich verbreitert, sowohl gegenüber dem Wert für $N@C_{60}$ ($\Delta B_{pp} = 13 \mu\text{T}$) als auch im Vergleich zur Linienbreite des Monoaddukts ($\Delta B_{pp} = 43(2) \mu\text{T}$). Die Ursachen hierfür werden in Kapitel 7.3.3 diskutiert.

Zusätzlich zu den drei Hyperfeinlinien ist ein intensives Signal mit einem etwas höheren g-Faktor und einer Linienbreite von etwa $140 \mu\text{T}$ zu sehen. Dieses Störsignal wurde zuvor bereits im EPR-Spektrum des leeren Hexaaddukts beobachtet und daher auf eine Verunreinigung zurückgeführt. Der Ursprung der beiden sehr schwachen Übergänge an den äußeren Rändern des Spektrums (Abb. 7.10, *) wird in Kap. 7.3.4 diskutiert. Das geringe Signal/Rausch-Verhältnis und die hohe Linienbreite, unter der sich eine im Betrag kleine Nullfeldaufspaltung verbergen könnte, lassen keine detaillierte Diskussion des Spektrums zu. Zudem verhindert die hohe Linienbreite des Hexaaddukts im Festkörper die Aufnahme eines FT-EPR-Spektrums, da der Hauptanteil der Signalamplitude bereits innerhalb der Totzeit des Detektors von einigen 100 ns abgebaut wird.

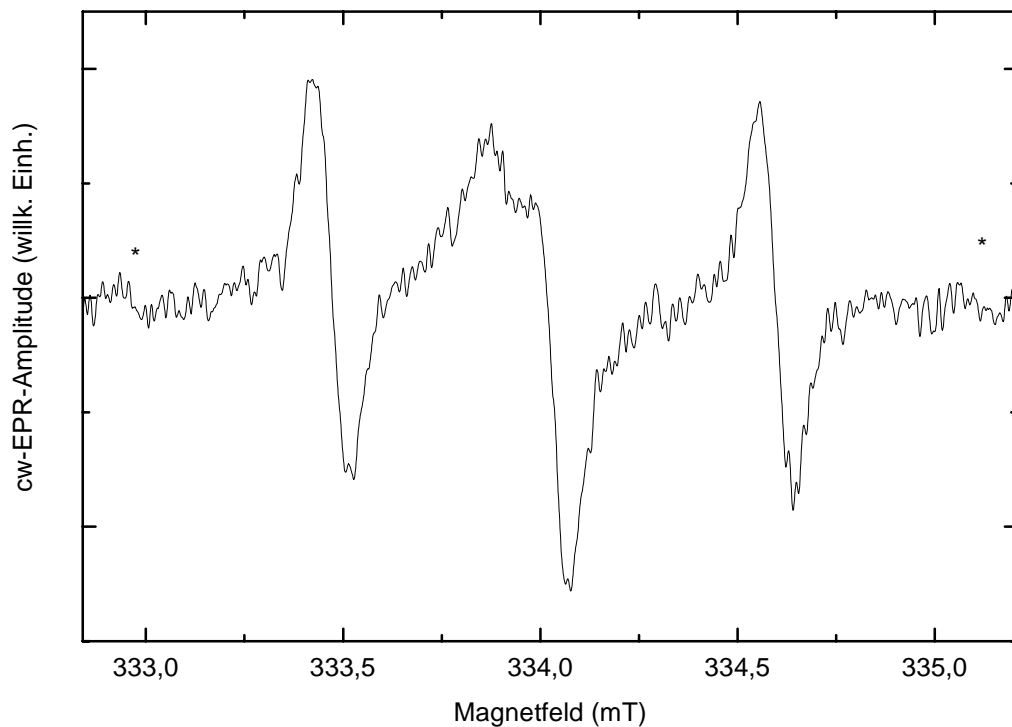


Abb. 7.10: X-Band cw-EPR-Spektrum des endohedralen Hexaaddukts $N@C_{66}(COOCH_2CH_3)_{12}$ gemessen bei Zimmertemperatur. Die *-Symbole kennzeichnen die verbotenen Übergänge (vgl. Kap. 7.3.4). (Parameter: $\nu = 9,3926$ GHz, Mikrowellenleistung $500 \mu W$, Modulationsamplitude $30 \mu T$, Modulationsfrequenz 100 kHz, Detektionszeit 20 min)

Die lange T_2 -Relaxationszeit ($T_2 = 31(1) \mu s$) ermöglicht jedoch die Detektion eines Echos über die Hahn-Echo-Pulsfolge (Tab. 5.2). Die Echo-Messungen zeigen auch, daß die einzelne Störlinie eine deutlich kürzere T_2 -Relaxationszeit als die übrigen Hyperfeinlinien aufweist. Dies wurde bei der Aufnahme eines echodetektierten cw-EPR-Spektrums des Hexaadduktes dazu genutzt, das unerwünschte Störsignal nahezu vollständig zu unterdrücken. Abb. 7.11 zeigt die Feldabhängigkeit der Echointensität des Stickstoff-endohedralen Hexaadduktes aufgenommen mit einem festen Pulsabstand von $\tau = 2500$ ns. Bei der Messung wurde durch eine schmalbandige Anregung und Detektion des Spektrums eine Verbreiterung der Resonanzlinien weitgehend vermieden.

Das echodetektierte Spektrum des Hexaadduktes zeigt drei Linien, die mit einer Linienbreite von $\Delta H_{1/2} = 113 \mu T$ deutlich breiter sind als die Resonanzlinien im Festkörperspektrum des $N@C_{60}$. Der Wert entspricht, unter Voraussetzung eines Gauß-förmigen Resonanzsignals, einer Peak-to-peak-Linienbreite von $\Delta B_{pp} = 96 \mu T$. Damit wurden die Linien durch die Meß-

methode gegenüber dem in Abb. 7.10 gezeigten cw-EPR-Spektrum nur um etwa 10 % verbreitert. Die Schulter am Fuß der mittleren Linie ist auf das nicht vollständig unterdrückte Störsignal zurückzuführen.

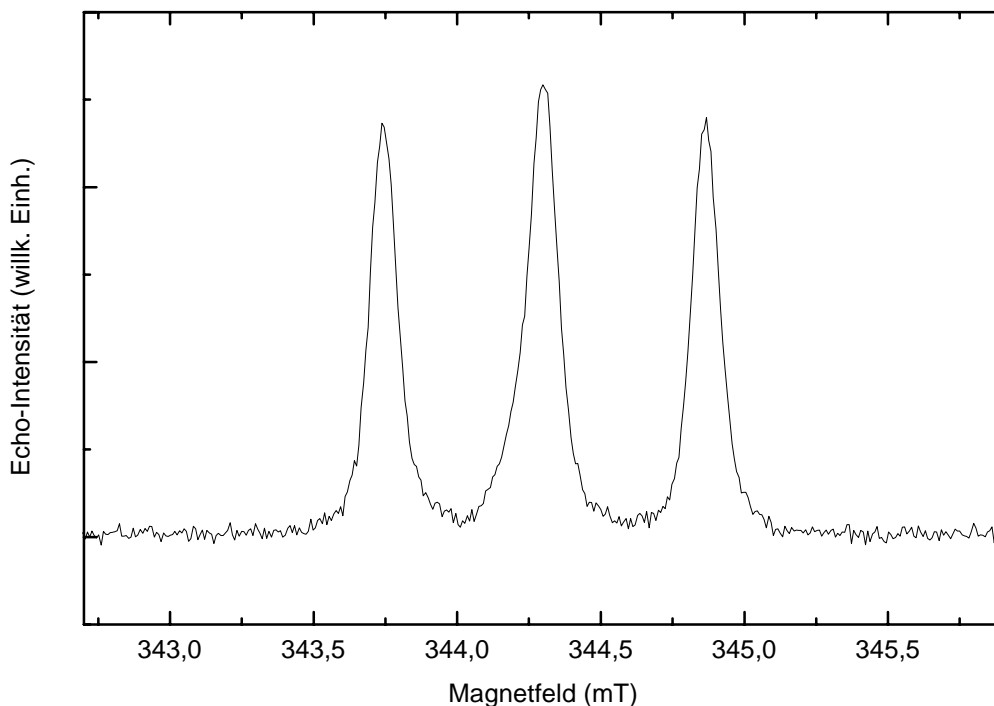


Abb. 7.11: Echodetektierendes cw-EPR-Spektrum des endohedralen Hexaaddukts $N@C_{60}(COOCH_2CH_3)_{12}$ gemessen im X-Band bei 300 K. (Parameter: 500Pkt./40 G, $\tau = 2500$ ns, $t_{\pi/2} = 16$ ns, $t_{\pi} = 32$ ns, Wiederholungsrate 1020 μ s, 4000 Additionen, $T_1 = 130$ μ s)

Obwohl das Festkörper-Spektrum des Hexaaddukts keine zusätzlichen Linien zeigt, wie sie im Spektrum des Monoadduktes beobachtet wurden, läßt sich eine Nullfeldaufspaltung des Quartettzustandes nicht eindeutig ausschließen. Die breite Struktur am Fuß der drei Resonanzlinien kann weder durch eine reine Gaußfunktion noch durch eine beliebig gewichtete Mischung einer Gauß- und einer Lorentzlinie beschrieben werden.

Für eine genauere Untersuchung der Nullfeldaufspaltung im Falle des Hexaaddukts muß die unerwünschte Verbreiterung der Linien im Festkörper eliminiert werden. Wie im folgenden Kapitel 7.3.3 gezeigt wird, ist die Signaltbreite in erster Linie auf eine nicht aufgelöste, anisotrope Protonen-Hyperfeinaufspaltung zurückzuführen. Diese sollte sich durch die vollständig Deuterierung der Verbindung aufgrund des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses der Deuteronen etwa um das Vierfache reduzieren lassen (vgl. Gl. 7.3, S. 107). Aus diesem

Grund wurde die perdeuterierte Stickstoff-endohedrale Verbindung $\text{N@C}_{66}(\text{COOCD}_2\text{CD}_3)_{12}$ dargestellt und deren Festkörper-EPR-Spektrum untersucht.

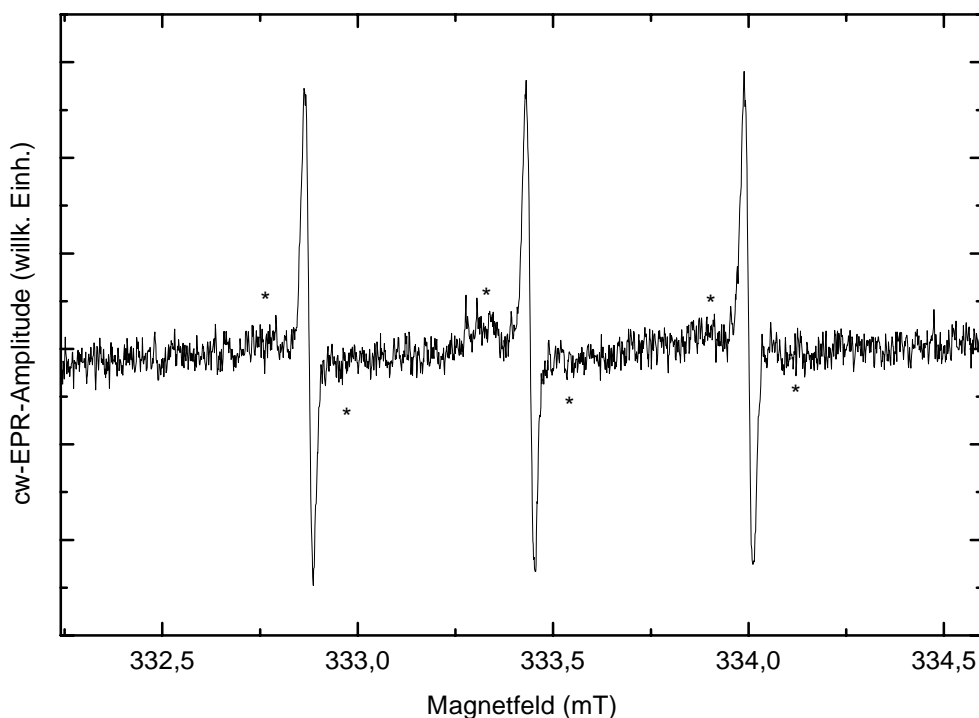


Abb. 7.12: cw-EPR-Spektrum des deuterierten Hexaaddukts $\text{N@C}_{66}(\text{COOCD}_2\text{CD}_3)_{12}$ gemessen bei 300 K.

Die *-Symbole deuten die Lage der verbotenen Übergänge an (vgl. Kap. 7.3.4).

(Parameter: $\nu = 9,320146$ GHz, Mikrowellenleistung $16 \mu\text{W}$, Modulationsamplitude $10 \mu\text{T}$, Modulationsfrequenz 25 kHz, Detektionszeit 40 min)

Abb. 7.12 zeigt das Festkörper cw-EPR-Spektrum des perdeuterierten Hexaaddukts $\text{N@C}_{66}(\text{COOCD}_2\text{CD}_3)_{12}$ gemessen bei Zimmertemperatur. Wie erwartet, sind die Resonanzsignale gegenüber der protonierten Verbindung deutlich verschmälert. Die Peak-to-peak-Linienbreite beträgt $21,6(4) \mu\text{T}$ und ist damit um den Faktor $3,9$ schmaler als die des $\text{N@C}_{66}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{12}$ (Abb. 7.10).

Die vollständige Deuterierung beeinflusst nicht nur die Linienbreite, auch das Relaxationsverhalten der Substanz im Festkörper verändert sich. So zeigt die deuterierte Verbindung im Gegensatz zum protonierten Hexaaddukt schon bei kleinen Mikrowellenleistungen von 10 - $20 \mu\text{W}$ erste Sättigungserscheinungen im cw-EPR-Spektrum. Neben einer Verbreiterung der Linien und einer reduzierten Signalamplitude macht sich die Sättigung durch das Auftreten zusätzlicher Signale in einem Abstand von etwa $80 \mu\text{T}$ symmetrisch zu den Hyperfeinlinien

bemerkbar. Eine detaillierte Diskussion dieser Übergänge findet sich in Kap. 7.3.4. Diese zusätzlichen Signale sind bereits in Abb. 7.12 (*-Symbol) bei einer Mikrowellenleistung von $16 \mu\text{W}$ andeutungsweise zu erkennen und erschweren die Untersuchung des Spektrums mit höheren Mikrowellenleistungen und Modulationsamplituden.

Um Sättigungsprobleme bei der Suche nach breiten Strukturen im EPR-Spektrum der deuterierten Verbindung zu vermeiden, wurde die Methode der zeitaufgelösten gepulsten EPR-Spektroskopie angewandt. In einem FT-EPR-Spektrum werden breite Linien in ihrer Intensität gegenüber schmalen unterdrückt, da der Abbau der FID-Amplitude eines in der Frequenzdomäne breiten Signals weitgehend in die Totzeit des Detektors fällt. Durch die Fourier-Transformation eines Echos sollten schmale und breite Komponenten gleichermaßen berücksichtigt werden. Das obere Spektrum der Abb. 7.13 auf der folgenden Seite zeigt ein Fourier-transformiertes Echo des deuterierten Hexaaddukts, im Vergleich dazu ein Spektrum des N@C_{60} im unteren Teil der Abbildung, aufgenommen unter den gleichen Meßbedingungen.

Das Fourier-transformierte Echo des deuterierten Hexaaddukts zeigt ein EPR-Spektrum mit drei schmalen EPR-Signalen einer Breite von $\Delta H_{1/2} = 29 \mu\text{T}$. Zusätzlich zeigen alle Linien im Fußbereich eine breite Struktur. Da diese Absorption symmetrisch zu den drei schmalen Linien auftritt, scheint sie ebenfalls auf den Quartettzustand der Stickstoff-endohedralen Verbindung zurückzuführen zu sein. Um sicher zu gehen, daß eine ähnliche Struktur im Festkörper-EPR-Spektrum des N@C_{60} bei Zimmertemperatur nicht übersehen worden ist, wurde die Substanz mit der gleichen Methode und den gleichen Meßparametern untersucht. Das Spektrum b der Abbildung zeigt, daß die breite Struktur am Fuß des Signals beim N@C_{60} fehlt. Allein die mittlere Linie ist durch ein breiteres Signal überlagert, welches schon mehrfach in Festkörperproben des N@C_{60} beobachtet wurde. Da es jedoch durch eine sorgfältige Reinigung der Substanz mittels der HPLC-Methode verschwindet, wurde es auf eine Verunreinigung zurückgeführt.

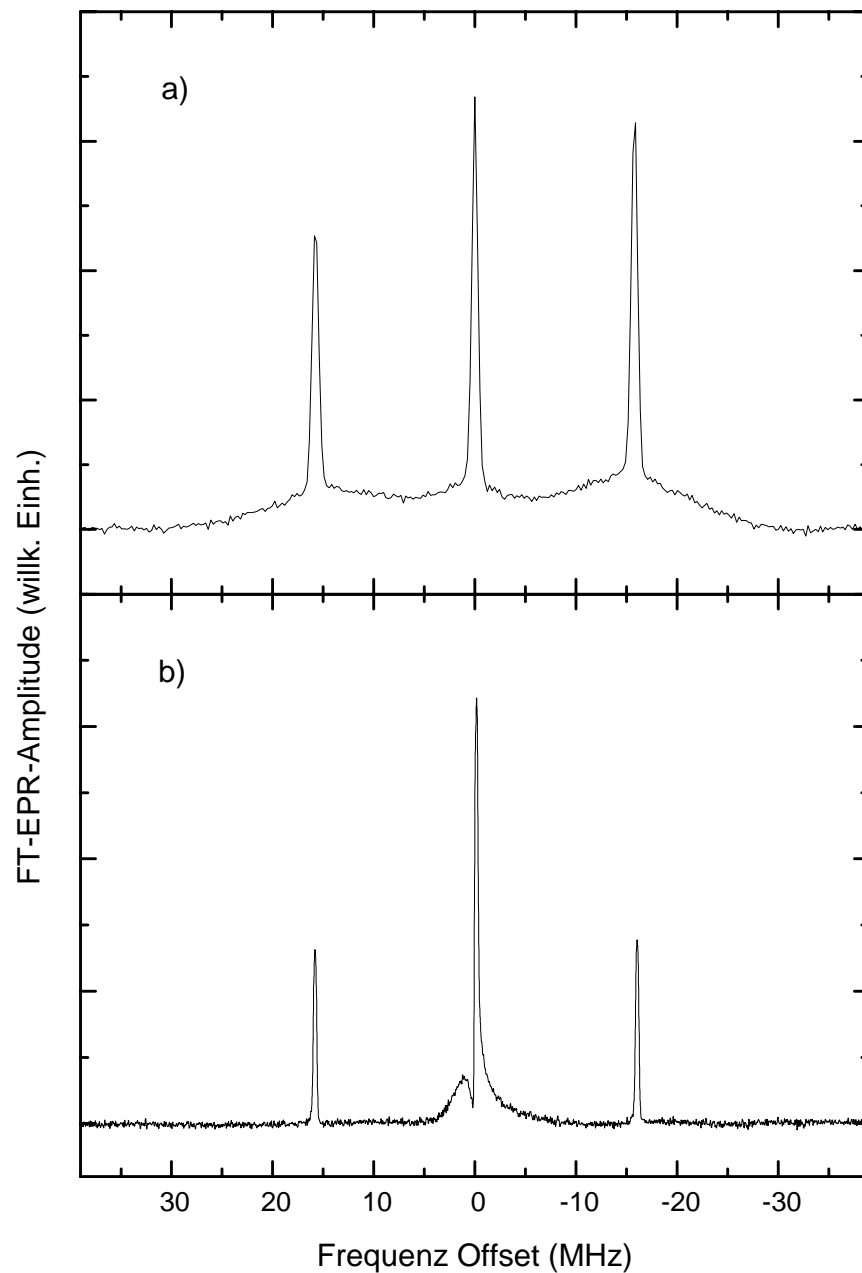


Abb. 7.13: a) Fourier-transformiertes Echo des deuterierten Hexaaddukts $N@C_{60}(COOCD_2CD_3)_{12}$ gemessen bei 300 K. (Parameter: $\nu = 9,68031$ GHz, $\tau = 3000$ ns, 98 Akkumulationen, Wiederholungsrate $510 \mu s$)

b) Fourier-transformiertes Echo des $N@C_{60}$ bei 300 K. (Parameter: $\nu = 9,68028$ GHz, $\tau = 3000$ ns, 983 Akkumulationen, Wiederholungsrate $510 \mu s$)

Eine genauere Analyse der Echostrukturen beider Verbindungen sollte Aufschluß über den Ursprung dieser breiten Signale geben. Dazu wurden die Echos unter den gleichen Meßbedingungen nach einer besonders schmalbandigen Anregung aufgezeichnet, durch die jeweils

eine Komponente des Dreilinienspektrums selektiv angeregt wurde. Das in Abb. 7.14 gezeigte breite Echo des $N@C_{60}$ weist dabei eine homogene Struktur auf, während das Echo des Hexaaddukts durch die Überlagerung eines breiten und eines schmalen Echos beschrieben werden kann.

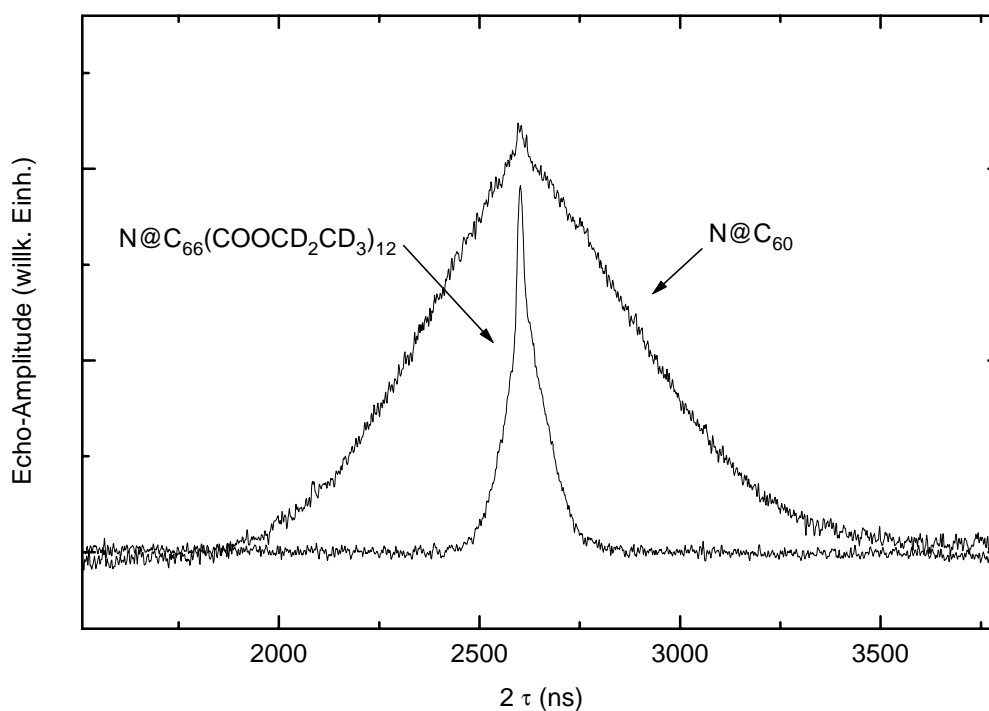


Abb. 7.14: Echos der Tieffeldlinie von $N@C_{60}$ und $N@C_{66}(COCD_2CD_3)_{12}$ gemessen bei 300 K am Festkörper.

Parameter: $\tau = 10\,000$ ns, $t_{\pi/2} = 120$ ns, $t_{\pi} = 240$ ns, Wiederholungsrate $1020\ \mu\text{s}$, 200 Additionen.

Die entsprechenden, nicht abgebildeten Echos der Zentralen- und der Hochfeldkomponenten zeigen analoge Strukturen. Allein beim $N@C_{60}$ wird die Zentralkomponente durch ein weiteres Echo des Störsignals überlagert, wie aus dem Spektrum in Abb. 7.13 zu erwarten war.

Die Analyse des Hexaadduktechos bestätigt die Annahme, daß der Ursprung der breiten Strukturen auf eine Nullfeldaufspaltung zurückzuführen ist, die aus einer Symmetriereduktion am Ort des Stickstoffatoms resultiert. Die Amplituden der beiden überlagerten, schmalen und breiten Echokomponenten sind in etwa gleich groß. Demnach sind alle endohedralen Moleküle von der Matrix-induzierten Verzerrung im kristallinen Festkörper betroffen. Da die Rotation der Hexaaddukt-moleküle im Kristall sterisch gehindert ist, kann diese Verzerrung der Fullerenhülle über den im molekularen Koordinatensystem fixierten Nullfeldaufspaltungstensor detektiert werden.

Untersuchungen der Hexaaddukt-Echos in Abhängigkeit von τ , der Verzögerungszeit zwischen den MW-Pulsen, ergaben eine homogene, jedoch im Vergleich zu den drei schmalen Linien leicht verkürzte T_2 -Relaxationszeit der breiten Signale. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei den breiten Resonanzen um Übergänge von $m_S = \pm 3/2$ nach $m_S = \pm 1/2$ handelt. Bei diesen Übergängen führen zusätzliche Relaxationsbeiträge zu einer verkürzten T_2 -Relaxationszeit im Vergleich zur zentralen, nicht von der Nullfeldaufspaltung betroffenen Komponente.

Die fehlenden breiten Strukturen im Spektrum beziehungsweise die fehlende schmale Komponente im Elektronenspin-Echo des $N@C_{60}$ ist konform mit der Tatsache, daß bei dieser Verbindung aufgrund der Positionssymmetrie des Stickstoffatoms im Kristall keine Nullfeldaufspaltung auftreten kann. Auch eine mögliche Matrix-induzierte Nullfeldaufspaltung, wie beim Hexaaddukt, wäre bei Zimmertemperatur nicht nachzuweisen. Denn die C_{60} -Bälle führen sehr schnelle Rotationen um ein Zentrum kubischer Symmetrie aus, so daß eventuell auftretende Verzerrungen der Fullerenmoleküle im Mittel zu einem D-Wert von Null führen.

Um eine quantitative Aussage über die Größe der Nullfeldaufspaltung des Hexaaddukts treffen zu können, wurde das Spektrum unter der Annahme einer Verteilung von D-Werten simuliert. Dabei wurde zusätzlich zu den in Abschnitt 7.3.1 eingeführten Simulationsparametern ein weiterer Parameter Dh_ω eingeführt, der die Breite für die Verteilungsfunktion der D-Werte bestimmt. Die Verteilung wurde durch eine Summation mit der Schrittweite von $Dh_\omega/2$ von $D = -6$ bis $D = 6$ simuliert. Abb. 7.15 zeigt das experimentelle und simulierte EPR-Spektrum des deuterierten Hexaaddukts im Vergleich.

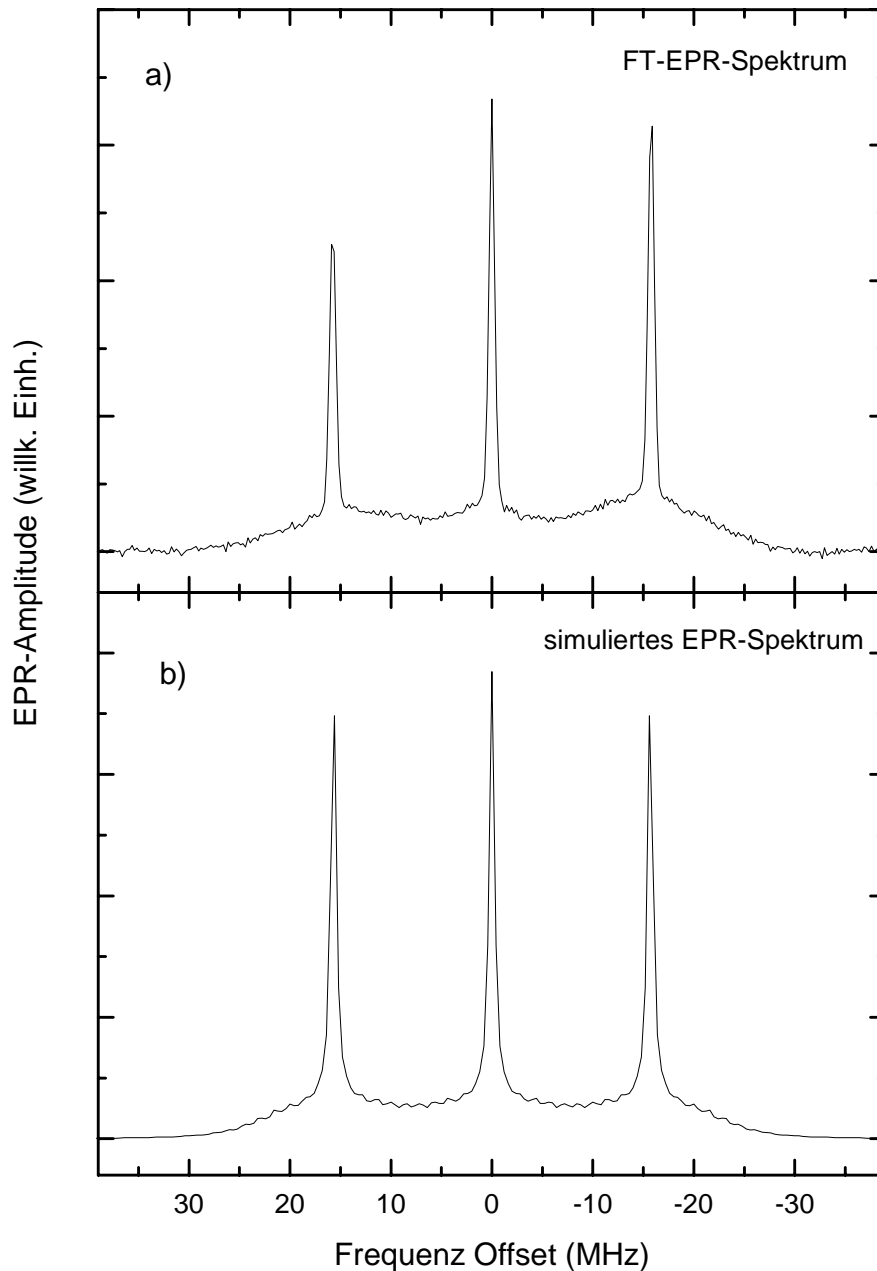


Abb. 7.15: Experimentelles und simuliertes EPR-Spektrum des Hexaadduktes $N@C_{66}(COOCD_2CD_3)_{12}$ im Festkörper. (Simulationsparameter: $D = 6$ MHz, $E = 0$ MHz, $|a(^{14}N)| = 15,7$ MHz, $h_\omega = 0,3$ MHz $Dh_\omega = 3,0$ MHz)

Eine Simulationsreihe ergab eindeutig, daß sich das EPR-Spektrum des Hexaaddukts nur durch eine Verteilung von Nullfeldaufspaltungs-Parametern mit einem Schwerpunkt ungleich null beschreiben läßt. Die beste Anpassung wurde durch eine Verteilung mit der Breite $Dh_\omega = 3$ MHz mit und einem Schwerpunkt von $D = 6$ MHz erzielt.

Im Unterschied zum Monoaddukt kann die beobachtete Nullfeldaufspaltung des Hexaaddukts keine *intrinsischen* Ursachen haben, denn die Molekülsymmetrie des isolierten Addukts

schließt formal einen D- und E-Wert ungleich Null aus. Die Nullfeldaufspaltung ist demnach *extrinsischer* Natur. Sie resultiert aus den Deformationen der Fullerenkäfige, die durch die Festkörpermatrix induziert werden. Der mittlere Nullfeld-Parameter von $D = 6$ MHz zeigt, daß die Mehrheit aller Moleküle eine Deformation im Kristall aufweist. Ein Vergleich der mittleren Nullfeld-Parameter im Festkörper und in Lösung (Tab. 7.3) zeigt, daß das Ausmaß der Matrix-induzierten Deformationen in fester Phase den Verformungen der Moleküle durch Stöße in Lösung entspricht.

7.3.3 Anisotrope Hyperfeinkopplung des Stickstoffatoms mit den Kernen der Addenden

In den vorangehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, daß die Größe und die Symmetrie der Fullerenhülle den elektronischen Zustand des eingeschlossenen Stickstoffatoms und damit das EPR-Spektrum der Stickstoff-endothedralen Verbindungen beeinflussen. Doch die Sondenfunktion des Stickstoffatoms reicht noch über den Fullerenkäfig hinaus. In den Kapiteln 7.3.1 und 7.3.2 wurde bereits angedeutet, daß die Festkörperlinienbreite in den EPR-Spektren der Addukte nicht allein durch eine Verteilungsfunktion der Nullfeldaufspaltung bestimmt wird, sondern auch von Zahl und Art der Addenden am C_{60} -Käfig abhängt (vgl. dazu Abb. 7.9, Abb. 7.10 und Abb. 7.12).

Wesentliche Beiträge zur Linienbreite leisten dipolare Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit den freien Elektronen des Stickstoffatoms. Diese anisotrope Hyperfeinwechselwirkung (Kap. 2.2.2) konnte durch eine vollständige Deuterierung der Addenden nachgewiesen werden. Das perdeuterierte Hexaaddukt zeigte eine deutlich reduzierte Linienbreite im EPR-Spektrum. Tab. 7.4 gibt einen Überblick über die cw-EPR-Linienbreiten der protonierten und deuterierten Mono- und Hexaaddukte im Festkörper.

Linienbreiten ΔB_{pp}	$N@C_{61}(COOCX_2CX_3)_2$	$N@C_{66}(COOCX_2CX_3)_{12}$	$\Delta B_{pp}(\text{Hexa/Mono})$
X = H	43 μT	85 μT	1,9
X = D	17 μT [24]	22 μT	1,3
$\Delta B_{pp}(H/D)$	2,5	3,9	

Tab. 7.4: Experimentelle cw-EPR-Linienbreiten der protonierten und deuterierten Stickstoff-endothedralen Mono- und Hexaaddukte gemessen im X-Band am Festkörper.

Die beobachteten EPR-Festkörperlinien sind inhomogen verbreitert, das heißt sie setzen sich aus einer Überlagerung nicht aufgelöster Hyperfeinlinien zusammen. Im Idealfall sollten sich die inhomogenen Signale durch eine Gaußfunktion beschreiben lassen. Demnach entspricht die peak-to-peak-Breite ΔB_{pp} in Tab. 7.4 der Wendepunktsbreite 2σ einer Gaußfunktion.

Bei bekannter Geometrie der Moleküle (Abb. 7.16) kann die dipolare Linienbreite über die Formel von Van Vleck (Gl. 2.11) abgeschätzt werden. Ersetzt man bei einer Verbindung alle Wasserstoffatome durch Deuteriumatome bei konstanter Geometrie und berücksichtigt dabei die unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisse der H- und D-Atome ($\gamma_H/\gamma_D \approx 6,5$) sowie deren Kernspins, so ergibt sich über Gl. 2.11 folgendes Verhältnis für die Linienbreiten der protonierten und deuterierten Substanzen:

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_D} = \frac{\Delta B_{pp}(H)}{\Delta B_{pp}(D)} = \frac{\sqrt{I_H(I_H + 1)} \gamma_H}{\sqrt{I_D(I_D + 1)} \gamma_D} \approx 4 \quad (\text{Gl. 7.3})$$

Im Fall des Hexaaddukts stimmt dieser Wert sehr gut mit dem experimentell bestimmten Verhältnis der Linienbreiten von $\Delta B_{pp}(H)/\Delta B_{pp}(D) = 3,9$ (Tab. 7.4) überein, während beim Monoaddukt das experimentelle Verhältnis mit 2,5 unter dem theoretischen Wert liegt. Dies kann zum einen mit der geringen Zahl der Wasserstoffe beziehungsweise Deuteronen ($N = 10$) im Monoadduktmolekül erklärt werden. Die Anzahl der magnetischen Kerne ist zu gering, als daß ihre anisotropen Hyperfeinkomponenten sich zu einem inhomogenen Signal in Gaußlinienform überlagern würden. Nach Untersuchung von Abragam und Bleaney [32] erzeugen selbst die dipolaren Wechselwirkungen von 26 benachbarten Kernen für den Fall eines einfachen kubischen Gitters und $I = 1/2$ noch keine gaußlinienförmiges Resonanzsignal. Eine weitere Näherung bei der theoretischen Betrachtung der Linienbreiten ist, daß keine intermolekularen dipolaren Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Im Fall des Hexaaddukts ist der daraus resultierende Fehler zu vernachlässigen, weil der endohedrale Stickstoff durch die sechs Addenden sehr gut gegen intermolekulare Wechselwirkungen abgeschirmt wird. Beim Monoaddukt können jedoch Wasserstoffatome benachbarter Moleküle durchaus den gleichen beziehungsweise noch einen geringeren Abstand zum Stickstoffatom einnehmen als intramolekulare H-Atome. Gerade im Fall der H-Atome, die ein deutlich größeres gyromagnetisches Verhältnis und damit weitreichendere dipolare Wechselwirkungen als die Deuteronen aufweisen, führt die Vernachlässigung der intermolekularen Wechselwirkungen zu einem deutlichen

Fehler. Damit ergibt sich auch bei der Beschreibung der Linienbreite über das zweite Moment die oben diskutierte Abweichung im Verhältnis der Linienbreiten.

Nimmt man für das C_{2v} -Monoaddukt und das T_h -Hexaaddukts gleiche Abstände für die H- und D-Atome zum Stickstoffatom an, so ergeben sich insgesamt jeweils fünf verschiedene Abstände. Berücksichtigt man die unterschiedliche Zahl der Kerne in den beiden Addukten, so läßt sich über Gl. 2.11 folgendes theoretisches Verhältnis der Linienbreiten für das Mono- und Hexaaddukt berechnen:

$$\frac{\sigma_{\text{Hexa}}}{\sigma_{\text{Mono}}} = \frac{\Delta B_{\text{pp}}(\text{Hexa})}{\Delta B_{\text{pp}}(\text{Mono})} = \sqrt{6} \approx 2,5 \quad (\text{Gl. 7.4.})$$

Sowohl für die protonierten als auch für die perdeuterierten Verbindungen liegt das experimentell bestimmte Verhältnis unter dem theoretischen Wert. Eine Ursache sind die bereits oben diskutierten stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen der Monoadduktverbindung.

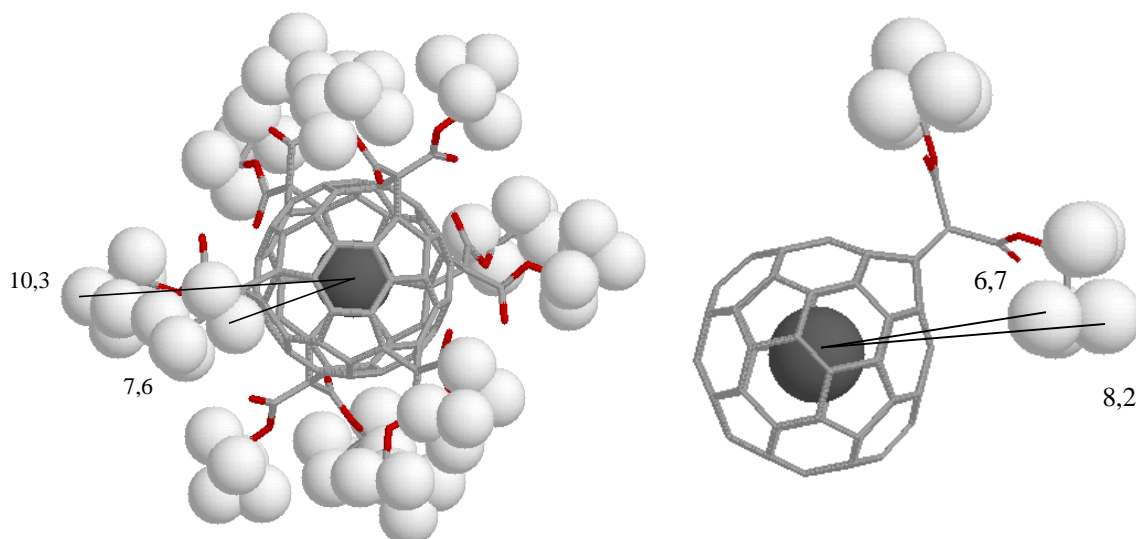


Abb. 7.16: Strukturen des Hexa- und des Monoaddukts im Festkörper. Die Abstände vom Zentrum des

Stickstoffatoms zu den Protonen oder Deutronen der Hülle liegen zwischen 7,6 - 10,3 Å beim Hexaaddukt und 6,7 - 8,2 Å beim Monoaddukt.

Ein weitere Fehlerquelle wird deutlich, bei der genaueren Analyse der Röntgenstrukturen beider Addukte. Abb. 7.16 zeigt die Strukturen der Addukte im Festkörper. Die Analyse der

Strukturen zeigt, daß sich die Abstände der Wasserstoffatome zum Zentrum des Stickstoffatoms im Hexa- und Monoaddukt um einige Ångström unterscheiden. Im Hexaaddukt weichen die sechs voluminösen Addenden einander aus und erhöhen dadurch den kürzesten Abstand eines H-Atoms zu Stickstoffatom um ein halbes Ångström gegenüber dem Abstand im Monoaddukt. Da die dipolare Wechselwirkung proportional r^3 ist (Gl. 2.10), sollte sich diese Geometrieänderung auf die dipolare Linienbreite auswirken. Damit kann auch die Abweichung des experimentellen Linienbreitenverhältnisses vom theoretischen erklärt werden, bei dem die Äquidistanz der Atome im Mono- und Hexaddukt vorausgesetzt wurde.

Mit Hilfe der Deuterierungsexperimente konnte gezeigt werden, daß eine dipolare Wechselwirkung des eingeschlossenen Stickstoffatoms über die Fullerenhülle hinaus mit den Atomen der Addenden existiert. Die verschiedenen Beiträge zur Linienbreite der Stickstoffendoheedralen Addukte im Festkörper wurden separiert. Zum einen ist die Linienbreite, wie in Abschnitt 7.3.2 diskutiert, auf eine Verteilung von Matrix-induzierten Nullfeldaufspaltungen zurückzuführen, zum anderen tragen anisotrope Hyperfeinkopplungen wesentlich zur Verbreiterung der Linien gegenüber denen der Verbindung $N@C_{60}$ bei.

7.3.4 Verbotene Übergänge

In Kapitel 7.3.2 wurde auf das ungewöhnliche Sättigungsverhalten des perdeutierten Hexaaddukts im Festkörper hingewiesen, welches eine detaillierte Analyse der Linienform im cw-EPR-Spektrum erschwerte. Denn die Linien im Spektrum zeigen bereits bei extrem niedrigen Mikrowellenleistungen und bei Raumtemperatur Sättigungserscheinungen, aufgrund deren es einerseits zu einer deutlichen Verbreiterung und Intensitätsschwächung der drei Resonanzlinien und andererseits zu weiteren Übergängen im cw-EPR-Spektrum kommt. Die folgende Abb. 7.17 zeigt die Spektren der einzelnen Hyperfeinkomponenten des deutierten Hexaaddukts, aufgenommen unter sättigenden Bedingungen. Im Vergleich zum ungesättigten cw-EPR-Spektrum in Abb. 7.12 und zum FT-EPR-Spektrum in Abb. 7.13 a treten in dem hier gezeigten Spektrum symmetrisch zu allen drei Hyperfeinlinien zusätzliche Übergänge in einem Abstand von ungefähr 80 μ T zur Zentrallinie auf.

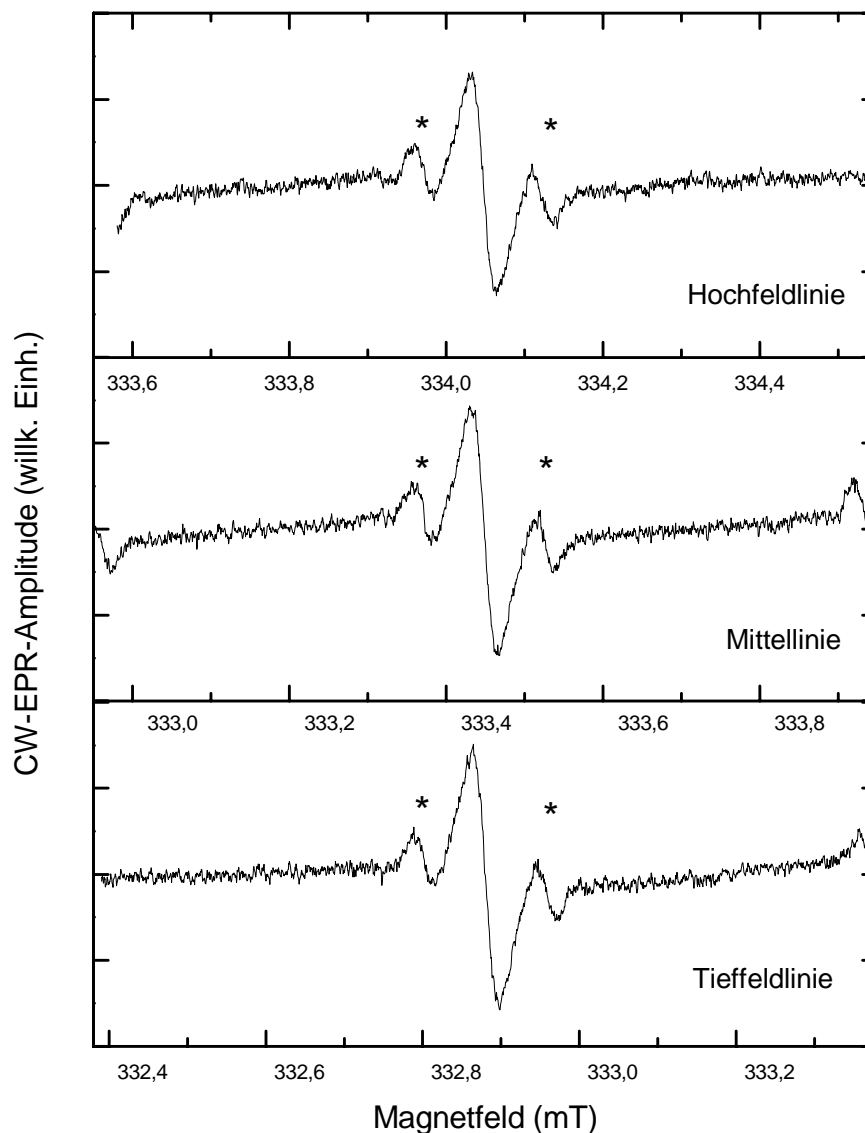


Abb. 7.17: Gesättigte cw-EPR-Spektren der einzelnen Hyperfeinkomponenten des perdeuterierten Hexaaddukts

$N@C_{66}(COOCD_2CD_3)_{12}$ im Festkörper. Die Spektren wurden bei 300 K und einer Mikrowellenleistung

von 2 mW (Modulationsamplitude 20 μ T, Modulationsfrequenz 100 kHz) aufgenommen. Zusätzliche Signale gegenüber dem ungesättigten Spektrum (Abb. 7.12) wurden mit einem * gekennzeichnet.

Für eine genauere Diskussion des Ursprungs dieser zusätzlichen EPR-Übergänge wurde im cw-EPR-Spektrum des protonierten Hexaaddukts nach ähnlichen Signalen gesucht. Im diesem Fall konnten, aufgrund des in Kap. 7.3.2 diskutierten Störsignals, nur an den beiden äußeren Rändern des Spektrums zusätzliche Signale (Abb. 7.18) detektiert werden. Die breiten, mit

einem * gekennzeichneten Signale traten erst bei einer deutlich höheren Mikrowellenleistung von 100 mW in einem Abstand von etwa 500 μT zu der benachbarten Hyperfeinlinie auf.

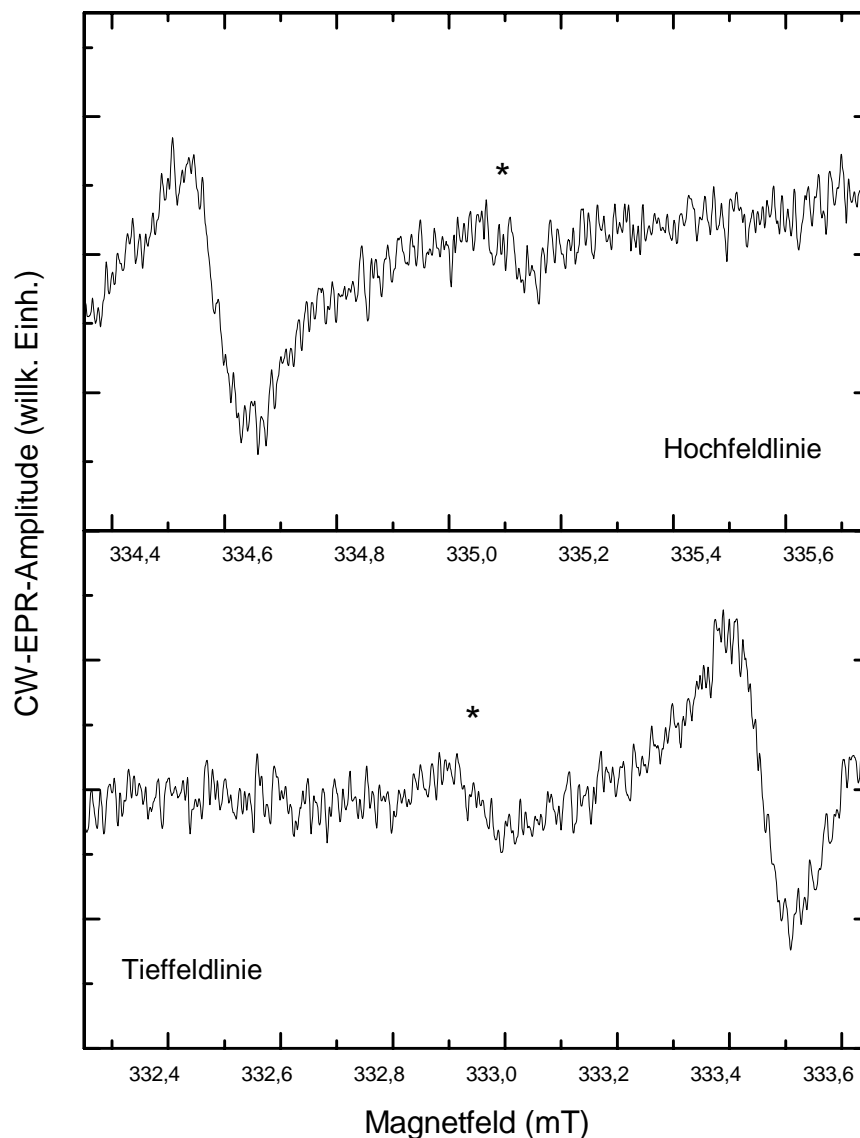


Abb. 7.18: Gesättigte cw-EPR-Spektren der äußeren Hyperfeinkomponenten des protonierten Hexaaddukts $\text{N@C}_{66}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{12}$ im Festkörper. Die Spektren wurden mit einer Mikrowellenleistung von 100 mW (Modulationsamplitude 40 μT , Modulationsfrequenz 100 kHz) aufgenommen. Zusätzliche

Signale gegenüber dem ungesättigten Spektrum (Abb. 7.12) wurden mit einem * gekennzeichnet.

Die beobachteten Abstände zwischen den zusätzlichen Signalen und den Hyperfeinlinien im Spektrum des deuterierten und des protonierten Hexaaddukts stimmen genau mit den Kernzeeman-Aufspaltungen für Protonen und Deuteronen bei 330 mT ($\nu_{\text{H}} = 501 \mu\text{T}$, $\nu_{\text{D}} = 77 \mu\text{T}$) überein. Dies ist, neben dem Sättigungsverhalten der Linien, ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei den Resonanzlinien um „ $\Delta M_I = 1$ “-Übergänge handelt. Daß diese, gemäß den Aus-

wahlregeln „verbotenen“ Übergänge, im Festkörper des Hexaaddukts eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen, kann durch die dipolaren Wechselwirkungen der Protonen- beziehungsweise Deuteronenspins erklärt werden. Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung der Protonen ($I = 1/2$) und Deuteronen ($I = 1$) bewirkt eine weitere Aufspaltung im Quartett-Zustand des endohedralen Stickstoffatoms (s. Kap. 7.3.3). Zudem werden die Wellenfunktionen der verschiedenen M_I -Zustände gemischt. Die neuen Eigenfunktionen ergeben sich aus deren Linearfunktionen. Demnach verlieren auch die strikten Auswahlregeln ihre Gültigkeit und die „verbotenen“ Übergänge gewinnen an Intensität, während die erlaubten Übergänge intensitätsschwächer werden. Hierdurch läßt sich auch das beobachtete antiproportionale Verhalten der „ $\Delta M_I = 1$ “ und „ $\Delta M_I = 0$ “-Intensitäten bei zunehmender Sättigung erklären.

Voraussetzung für das Auftreten der „ $\Delta M_I = 1$ “-Übergänge ist eine vergleichbare Größe der Zeeman-Wechselwirkung der Kerne und ihrer anisotropen Hyperfeinwechselwirkung mit den Elektronenspins des Stickstoffs. Schätzt man die dipolare Wechselwirkung eines Protons oder eines Deuterons ab, so ergibt sich für einen Abstand des entsprechenden Kerns von 1 nm zum Zentrum des Hexaaddukts (vgl. Abb. 7.16) eine anisotrope Hyperfeinkopplung von 1,17 MHz (Proton) und 0,36 MHz (Deuteron). Damit liegt die Hyperfeinaufspaltung in etwa in der Größenordnung der Kern-Zeeman-Frequenzen bei 330 mT ($\nu_H = 14,05$ MHz, $\nu_D = 2,16$ MHz).

Die Lage der zusätzlichen Übergänge ist eine Funktion des Winkels zwischen Hauptachsen des Hyperfeintensors und der Richtung des externen Feldes [33]. In der Pulverprobe des Hexaaddukts stellen die mit einem Stern gekennzeichneten Übergänge (Abb. 7.17 und Abb. 7.18) eine Verteilung von zahllosen, verbotenen Übergängen dar.

Im Fall des deuterierten Hexaaddukts sollten aufgrund des Kernspins der Deuteronen ($I = 1$) zusätzlich „ $\Delta M_I = 2$ “-Übergänge möglich sein. Diese konnten jedoch aufgrund ihrer geringen Intensität ($I(\Delta M_I = 2)/I(\Delta M_I = 0) \sim (A/B_0)^4$) auch unter extrem sättigenden Meßbedingungen nicht detektiert werden.

Die dipolaren Wechselwirkungen der Protonen erzeugen Fluktuationen der Kernspins und leisten einen effektiveren Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation als die der Deuteronen, die eine geringere Reichweite aufgrund des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses aufweisen. Bei den Deuteronen treten zusätzlich quadrupolare Wechselwirkungen auf. Dadurch werden die Entartung der Niveaus aufgehoben und die Spinfluktuationen reduziert. Dies bestätigen Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten von beiden Verbindungen: Das Hexaaddukt

$N@C_{66}(COOCH_2CH_3)_{12}$ besitzt im Festkörper bei Zimmertemperatur eine kürzere Relaxationszeit von $T_1 = 130 \mu s$ als das Hexaaddukt $N@C_{66}(COOCD_2CD_3)_{12}$ mit $T_1 = 153 \mu s$.

7.4 Berechnungen zur Hyperfeinkopplung im N@C₆₀ und P@C₆₀

In Kapitel 7.2.1 konnte gezeigt werden, daß die ¹⁴N-Kopplungskonstante geringfügig, aber eindeutig vom Volumen des umgebenden Fullerenkäfigs abhängt. Das Stickstoffatom zeigt im Hexaaddukt, in dem es über mehr Platz verfügt als im C₆₀, eine um etwa 100 kHz geringere Kopplungskonstante als in N@C₆₀. Die Diskussion dieses experimentell beobachteten Effektes kann durch quantenchemische Berechnungen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten unterstützt werden. Darüber hinaus wurde durch die Rechnungen untersucht, welcher Natur die Wechselwirkungen zwischen endohedralem Atom und Fullernhülle sind und inwieweit diese die Geometrie der Hülle beeinflussen. Dazu wurden quantenchemische Rechnungen an den beiden hochsymmetrischen und experimentell gut untersuchten Substanzen *I_h*-N@C₆₀ und *I_h*-P@C₆₀ durchgeführt. Analog zur Verbindung N@C₆₀ liegt auch im P@C₆₀ das endohedrale Phosphoratom im ⁴S_{3/2}-Grundzustand vor, wie EPR-Messungen [34] zeigten. Rechnungen an den in Kapitel 7.1 - 7.3. untersuchten endohedralen Monoaddukt- und Hexaadduktderivaten hätten wegen ihrer höheren Atomzahl und geringeren Molekülsymmetrie sehr hohe Rechenzeiten erfordert.

Berücksichtigt man die Van-der-Waals Radien der Kohlenstoffe ($r_{\text{vdw}}(\text{C}) = 170 \text{ pm}$) im [60]Fulleren, ergibt sich ein freies Volumen mit einem Radius von etwa 180 pm im Inneren des Fullerenkäfigs. Vergleicht man dies mit den Werten der Atom- und Van-der-Waals Radien aus Tab. 7.5, ist der C₆₀-Käfig groß genug, um ein Stickstoff- oder ein Phosphoratom aufzunehmen, ohne daß sich dabei die Käfigstruktur aufweiten muß.

	Atomradius	Van-der-Waals Radius
Stickstoffatom	70 pm	150 pm
Phosphoratom	110 pm	170 pm

Tab. 7.5: Atom- und Van-der-Waals Radien des Stickstoff- und des Phosphoratoms

Zu den Bindungslängen des N@C₆₀ und P@C₆₀ existieren keine experimentellen Daten. Daher wurde die grobe Abschätzung anhand der Radien, die ein unverändertes Käfigvolumen der endohedralen Moleküle ergibt, durch eine Geometrieoptimierung der beiden Verbindungen überprüft. Dazu wurden die Geometrien der Quartettzustände des N@C₆₀ und P@C₆₀ nach

den in Kapitel 3.1 eingeführten Methoden der *ab initio* ROHF-Näherung und einem Gradienten-korrigierten Ansatz der Dichtefunktionaltheorie optimiert. Allen Rechnungen wurde der minimale Basissatz STO-3G (vgl. Kap. 3.2) zugrundegelegt. Startgeometrie der GAUSSIAN94-Rechnungen [35] für die endohedralen Verbindungen war jeweils die nach der gleichen Methode optimierte I_h -symmetrische Geometrie des C_{60} , in deren Zentrum das Stickstoff- beziehungsweise Phosphoratom gesetzt wurde.

Die folgende Tab. 7.6 gibt einen Überblick über die experimentell bestimmten Bindungslängen im C_{60} sowie die berechneten [5,6]- und [6,6]-Bindungslängen in den Verbindungen C_{60} , $N@C_{60}$ und $P@C_{60}$. Bei der Geometrieoptimierung des $N@C_{60}$ nach der B3LYP-Methode sowie des $P@C_{60}$ nach dem BLYP-Verfahren konnte keine Konvergenz erzielt werden. Die Ursachen für die Konvergenzprobleme sind auf den hohen Spinzustand und die hohe Entartung im Bereich der HOMO/LUMO-Grenzorbitale zurückzuführen. Zudem sind die ungepaarten Elektronen in den p-Orbitalen des Stickstoff- oder Phosphor-atoms lokalisiert, die energetisch unter der HOMO/LUMO-Grenze des C_{60} liegen und nur sehr gering mit den Molekülorbitalen des C_{60} mischen. Eine falsche Anfangsbesetzung der Orbitale erschwert daher die Konvergenz der Rechnung.

Methode	Verbindung	[5-6]-Bindung (pm)	[6-6]-Bindung (pm)
Neutronenbeugung [36]	C_{60}	144,4	139,1
ROHF/STO-3G	C_{60}	146,27	137,59
	$N@C_{60}$	146,27	137,59
	$P@C_{60}$	146,27	137,59
ROBLYP/STO-3G	C_{60}	148,97	142,91
	$N@C_{60}$	149,00	142,89
	$P@C_{60}$	-	-
ROB3LYP/STO-3G	C_{60}	147,76	141,25
	$N@C_{60}$	-	-
	$P@C_{60}$	147,82	141,37

Tab. 7.6: Gemessene und berechnete [5,6]- und [6,6]-Bindungslängen der Verbindungen C_{60} , $N@C_{60}$, $P@C_{60}$. Alle Berechnungen wurden für Moleküle mit I_h -Symmetrie im elektronischen Grundzustand $S=3/2$ durchgeführt.

Die Rechnungen ergaben für die Ansätze der HF- und der DFT-Methoden übereinstimmend, daß die Bindungslängen in den endohedralen Verbindungen N@C_{60} und P@C_{60} fast exakt mit denen des C_{60} übereinstimmen. Damit konnte gezeigt werden, daß sowohl das endohedrale Stickstoffatom als auch das voluminösere Phosphoratom die Fullerenhülle nicht aufweitet. Die Rechnungen bestätigen somit die Erwartungen der Abschätzung auf der Basis der Atomradien.

Ausgehend von den in Tab. 7.6 aufgeführten optimierten Geometrien des N@C_{60} und P@C_{60} wurden die Spindichteverteilungen dieser Verbindungen berechnet. Dazu wurden zunächst die Energie der Systeme unter Anwendung des Split-Valence 3-21G Basissatzes² ermittelt. Der berechnete Erwartungswert des Spinoperators wurde mit dem theoretischen Wert für einen Quartettzustand $\langle \hat{S}^2 \rangle = 3,75$ verglichen (s. Tab. 7.7). Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Gesamtenergien und Stabilität der Verbindungen N@C_{60} und P@C_{60} , berechnet mit Hilfe der HF- und der Dichtefunktionaltheorie.

Energieberechnung Geometrieoptimierung	$I_h\text{-N@C}_{60}$		$I_h\text{-P@C}_{60}$	
	UHF/3-21G ROHF/STO-3G	UBLYP/3-21G ROBLYP/STO-3G	UHF/3-21G ROHF/STO-3G	UB3LYP/3-21G ROB3LYP/STO-3G
Gesamtenergie E (a.u.)	-2313,14449	-2327,00495	-2598,02614	-2613,04036
ΔE^a (J/mol)	-5	8	29	152
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	3,7500	3,7508	3,7500	3,7501

^a $\Delta E = E(\text{X@C}_{60}) - E(\text{X}) - E(\text{C}_{60})$ mit X=N, P

Tab. 7.7: Vergleich der Gesamtenergien des N@C_{60} und P@C_{60} berechnet nach der HF- und der DFT-Methode. ΔE (in J/mol !) gibt die relative Stabilität der jeweiligen endohedralen Verbindung gegenüber den freien Spezies N beziehungsweise P und C_{60} an. $\langle \hat{S}^2 \rangle$, der Erwartungswert des Gesamtspinoperators, nimmt für ein perfektes Quartettssystem den Wert 3,75 an.

Der ΔE -Wert in Tab. 7.7 gibt die Differenz zwischen der Gesamtenergie der endohedralen Verbindung und der Summe der Energien eines C_{60} -Moleküls und freien Phosphor- beziehungsweise Stickstoffatoms.

² Beim 3-21G Basissatz werden die inneren Atomorbitale durch eine Linearkombination von drei Gaußfunktionen beschrieben, alle Orbitale der Valenzschale werden aufgesplittet in zwei fiktive Orbitale, die durch eine Kombination von zwei bzw. durch eine Gaußfunktion ausgedrückt werden. Für das N@C_{60} ergeben sich so 549 Basisfunktionen mit insgesamt 915 Gaußfunktionen, für das P@C_{60} 553 Basisfunktionen mit 927 Gaußfunktionen.

hungsweise Stickstoffatoms an. Die Energiewerte zeigen, daß die Bildung der endohedralen Fullerene im wesentlichen thermoneutral ist. Zum gleichen Ergebnis kommen auch Mauser *et al.* [11] bei ihren Rechnungen am $N@C_{60}$. Demnach existiert nahezu keine Bindung zwischen dem eingelagerten Atom und der Hülle. Allein im Fall des $N@C_{60}$ ergibt die HF-Rechnung, daß die endohedrale Verbindung geringfügig thermodynamisch instabil gegenüber den freien Komponenten ist. Die DFT-Rechnungen an der Verbindung ergeben dagegen eine schwache Wechselwirkung. Im $P@C_{60}$ -Molekül ist diese Bindung etwas stärker. Hier zeigen die Ergebnisse beider Methoden eine schwache Wechselwirkung. Eine genauere theoretische Analyse der Bindungsstärke zwischen den endohedralen Atomen und der Kohlenstoffhülle auf ihre kovalenten und Van-der-Waals Beiträge erfordert exaktere theoretische Ansätze, die unter anderem die Elektronenkorrelation besser beschreiben.

Die in Tab. 7.7 aufgeführten Rechnungen lieferten darüber hinaus Ergebnisse über die Spindichtevertelung der untersuchten Fullerenverbindungen. Aus den Fermi-Kontaktspindichten wurden über Gleichung 3.4 die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten des Stickstoffatoms, des Phosphoratoms und der Kohlenstoffatome berechnet. Aufgrund der I_h -Symmetrie ergibt sich nur ein Wert für die isotrope ^{13}C -Hyperfeinkopplung. Die folgenden Tabellen (Tab. 7.8 und Tab. 7.9) geben einen Überblick über die gemessenen und berechneten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten im $N@C_{60}$ und $P@C_{60}$.

$N@C_{60}$	N_{Vakuum} $a(^{14}\text{N})$	$N@C_{60}$	
		$a(^{14}\text{N})$	$a(^{13}\text{C})$
Experiment	10,45 MHz [25]	15,88 MHz [15]	36 kHz [16]
UHF/3-21G//ROHF/STO-3G	14,8 MHz	15,6 MHz	11 kHz
UBLYP/3-21G//ROBLYP/STO-3G	11,6 MHz	12,0 MHz	15 kHz

Tab. 7.8: Experimentelle und berechnete Hyperfeinkopplungskonstanten des Stickstoffatoms in seinem elektronischen Grundzustand ($^4S_{3/2}$) im Vakuum und im C_{60} -Käfig.

Sowohl die HF-Rechnungen als auch die Gradienten-korrigierten Rechnungen der DFT-Methode geben den experimentell beobachteten Anstieg bei der ^{14}N -Kopplungskonstante des freien Atoms im Vakuum zum Stickstoffatom im C_{60} wieder. Auch die Größenordnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten wird durch die Theorie qualitativ gut beschrieben. Bei beiden Ansätzen kommt es jedoch zu deutlichen Abweichungen, bis zu einem Faktor von zwei, bei den

Absolutwerten der Kopplungskonstanten. Noch größer ist der Fehler bei den Werten für P@C₆₀ (vgl. Tab. 7.9, S. 118). Die HF-Werte der ³¹P-Hyperfeinkopplung liegen deutlich unter den Meßwerten. Die DFT-Hybridmethode berechnet zudem einen umgekehrten Trend in der Kopplungskonstante vom endohedralen zum freien Posphoratom.

P@C ₆₀	P _{Vakuum} a(³¹ P)	P@C ₆₀	
		a(³¹ P)	a(¹³ C)
Experiment	55,02 MHz [37]	137 MHz [34]	-
UHF/3-21G//ROHF/STO-3G	35 MHz	50 MHz	75 kHz
UB3LYP/3-21G//ROB3LYP/STO-3G	61 MHz	30 MHz	508 kHz

Tab. 7.9: Experimentelle und berechnete Hyperfeinkopplungskonstanten des Phosphoratoms in seinem elektronischen Grundzustand (⁴S_{3/2}) im Vakuum und im C₆₀-Käfig.

Die Abweichungen der berechneten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten vom Experiment sind unter anderem auf die verwendeten Basissätze zurückzuführen. Die Beschreibung der Wellenfunktionen durch Gaußfunktionen führt gerade im Bereich des Kerns zu einer großen Abweichung vom realen Verlauf. Da die Hyperfeinkopplungskonstante direkt proportional zur Spindichte am Kernort ist, kommt es zu Fehlern bei den berechneten Werten. Bessere Ergebnisse für die Kopplungskonstanten sind mit Basissätzen wie 4-31G oder 6-31G zu erwarten, die die inneren Orbitale in Kernnähe besser beschreiben, jedoch bei den untersuchten großen Molekülen zu sehr hohen Rechenzeiten führen.

7.5 Zusammenfassung: Atomarer Stickstoff in [60]Fullerenderivaten

In diesem Abschnitt der Arbeit wurden mit Hilfe von EPR-Experimenten die magnetischen Eigenschaften Stickstoff-endohedraler [60]Fullerenderivate untersucht. Die Stickstoffatome im Inneren eines Monoaddukts und zweier Hexaaddukte dienten als paramagnetische Sonden ihrer Umgebung. Der Vergleich der EPR-Spektren in Lösung und am Festkörper mit den entsprechenden Ergebnissen für die Addenden-freie Verbindung $N@C_{60}$ [15, 17] zeigte, wie Symmetrie und Volumen des C_{60} -Käfigs sowie die Natur der Addenden die elektronische Struktur und das Relaxationsverhalten des endohedralen Stickstoffatoms beeinflussen.

Nachweis des Quartett-Grundzustand für das endohedrale Stickstoffatom

Die EPR-Spektren der Addukte $N@C_{61}(\text{COOEt})_2$ und $N@C_{66}(\text{COOEt})_{12}$ in Lösung (Abb. 7.3, Abb. 7.4) unterscheiden sich nur unwesentlich vom Spektrum des $N@C_{60}$. Alle drei Verbindungen weisen im Rahmen der Meßgenauigkeit einen einheitlichen g-Wert von $2,0020 \pm 1$. Dieser g-Wert liegt nahe dem des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$) und deutet auf ein Bahnmoment von $L = 0$ für das Stickstoffatom hin, wie es für den atomaren Grundzustand gegeben ist. Die genaue Analyse der isotropen Hyperfeinkopplung des Drei-Linien-Spektrums (Kap. 7.2.1) bestätigte die Annahme, daß in beiden untersuchten Derivaten das endohedrale Stickstoffatom in seinem Quartettgrundzustand vorliegt. Die experimentellen Ergebnisse konnten durch Simulationen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen 2. Ordnung gestützt werden.

Einfluß des Fullerenkäfigvolumens auf die isotrope ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante

Anhand der hochaufgelösten FT-EPR-Spektren des Mono- und des Hexaaddukts konnte gezeigt werden, daß sich eine Vergrößerung des Käfigvolumens durch Einführung von sp^3 -Zentren in die Fullerenhülle geringfügig auf den Betrag der isotropen ^{14}N -Kopplungskonstante des endohedralen Stickstoffatoms auswirkt. Durch die Einführung nur eines Addenden, wie beim Monoaddukt, wird das Volumen des Käfigs gegenüber dem des C_{60} nur unwesentlich vergrößert, so daß die Änderung der Kopplungskonstante im Bereich des Meßfehlers lag. Das Hexaaddukt verfügt dagegen über einen um 5 % größeren Durchmesser als das C_{60} -Molekül. Hier konnte eindeutig eine Änderung der ^{14}N -Kopplungskonstanten nachgewiesen werden, der Betrag sank um etwa 110 kHz (-0,7 %). Deutlicher wird dieser Effekt durch den Vergleich der isotropen ^{14}N - und ^{31}P -Hyperfeinkopplungskonstanten der freien Stickstoff- und Phosphoratome im Vakuum mit denen des $N@C_{60}$ und $P@C_{60}$ (Tab. 7.8 und Tab. 7.9). Hier

steigt die jeweilige Kopplungskonstante deutlich an, wenn das Volumen, das dem Atom zur Verfügung steht, reduziert wird.

Relaxation durch Modulation des Nullfeldaufspaltung-Tensors

Für die Verbindungen $N@C_{61}(\text{COOEt})_2$ und $N@C_{66}(\text{COOEt})_{12}$ wurden die Spin-Gitter- und die Spin-Spin-Relaxationszeiten in Lösung bestimmt. Sowohl das Monoaddukt als auch das Hexaaddukt weisen ungewöhnlich lange T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten (Tab. 7.3) auf, die auf die geringe Wechselwirkung des endohedralen Stickstoffatoms mit der Hülle und die hohe Symmetrie der Moleküle zurückzuführen sind. Mit Hilfe der gemessenen Relaxationszeiten konnte die effektiven Nullfeldaufspaltung D_{eff} und die Korrelationszeit τ beider Addukte in Lösung bestimmt werden (Tab. 7.3). Für das Monoaddukt wurde durch den Vergleich mit den Ergebnissen zur Nullfeldaufspaltung im Festkörper (Kap. 7.3.2) der dominierende Relaxationsmechanismus in Lösung nachgewiesen: die Modulation der permanenten Nullfeldaufspaltung durch Rotationsbewegungen der Moleküle. Auch im Fall des Hexaaddukts bilden die Fluktuationen des Nullfeldtensors den Hauptbeitrag zur Relaxation. Das Molekül zeigt jedoch keine permanente Nullfeldaufspaltung. Bei diesem hochsymmetrischen System wird dagegen eine temporär Nullfeldauspaltung durch Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen induziert. Dieser Relaxationsmechanismus wurde durch temperaturabhängige Relaxationszeitmessungen gestützt.

Einfluß der Molekülsymmetrie und der Matrix auf die EPR-Festkörperspektren

Die Festkörperspektren der endohedralen Fullerenaddukte lassen im Gegensatz zu den EPR-Spektren in Lösung einen eindeutigen Rückschluß auf die molekulare Symmetrie zu. Abb. 7.19 stellt die bereits in Kap. 7.3.1 und 7.3.2 diskutierten Pulverspektren der Addukte und des $N@C_{60}$ gegenüber. Das EPR-Spektrum des axialsymmetrische C_{2v} -Monoaddukts (Abb. 7.19, Spektrum a) zeigt gegenüber dem Spektrum des I_h - $N@C_{60}$ (d) zusätzliche Übergänge. Ursache ist die Nullfeldaufspaltung, erzeugt durch eine intrinsische Deformation des Käfigs durch den Addenden. Die Simulation des Spektrums bestätigt die in Röntgenexperimenten bestimmte Symmetrie des Monoaddukts. Für die beiden Hexaaddukte (Abb. 7.19, Spektrum b und c) können keine zusätzlichen Linien detektiert werden. Jedoch konnte durch die Simulation des Spektrums c gezeigt werden, daß die breite Struktur auf eine extrinsische Nullfeldauspaltung zurückzuführen ist, die aus den Deformationen der Fullerenmoleküle durch die Festkörpermatrix resultiert.

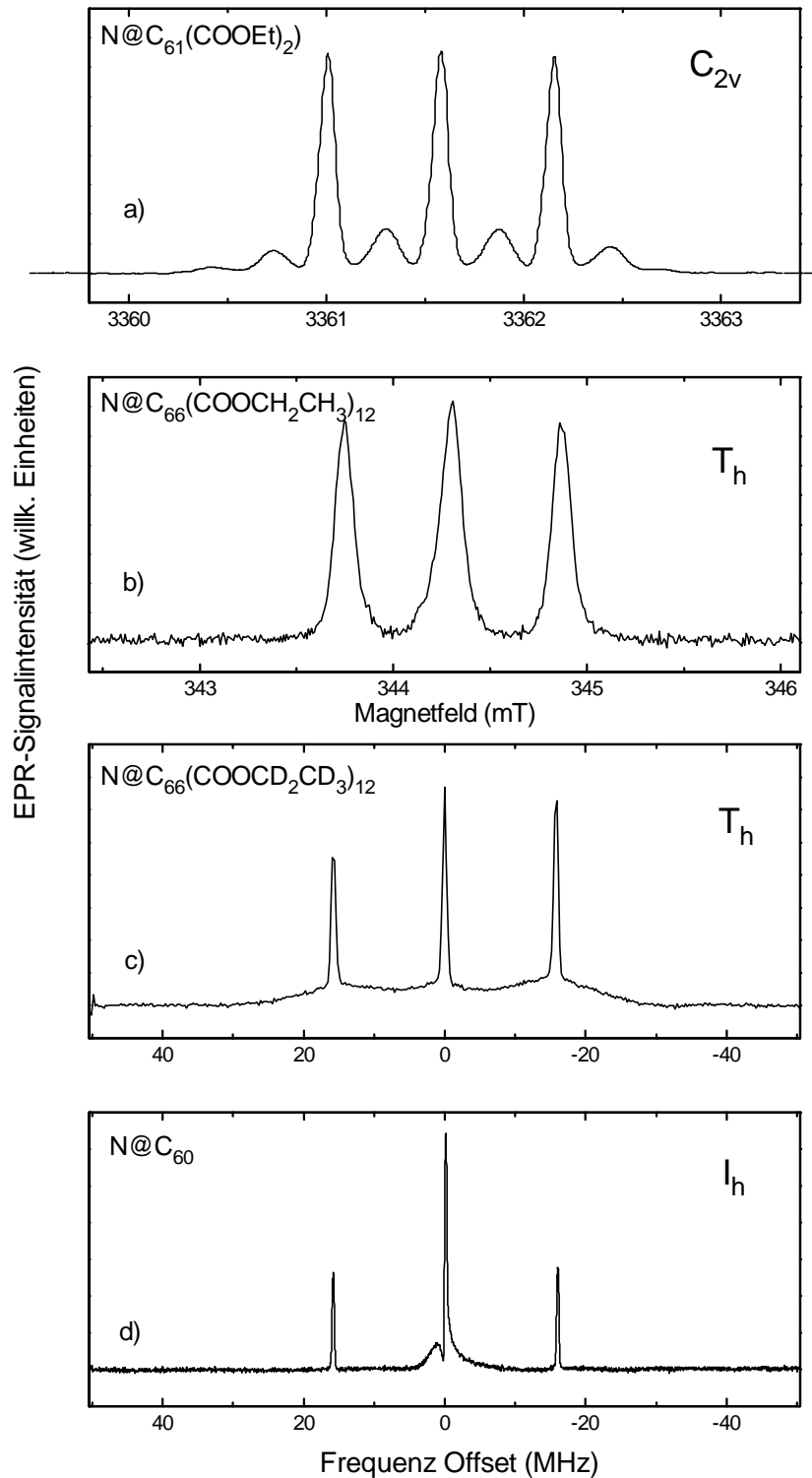


Abb. 7.19: Festkörper EPR-Pulverspektren des Monoaddukts (a), des protonierten Hexaaddukts (b), des deuterierten Hexaaddukts (c) und des $N@C_{60}$. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Spektren befindet sich in Kapitel den 7.3.1 - 7.3.2.

Wechselwirkung des endohedralen Stickstoffatoms mit den Kernspins der Addenden

Die EPR-Spektren der beiden Addukte in Lösung zeigen sehr schmale Linien, die gegenüber der Protonen-freien Verbindung N@C₆₀ nur geringfügig verbreitert sind. Demnach kann eine isotrope Hyperfeinkopplung des Stickstoffatoms mit den Wasserstoffkernspins der Addenden ausgeschlossen werden. Sie würde zu einer deutlichen, inhomogenen Verbreiterung der Linien führen. Eine Analyse der EPR-Linienbreiten im Festkörper zeigte, daß die Sondenfunktion des Stickstoffatoms bei den Addukten noch über die Fullerenhülle hinaus besteht. Durch EPR-Untersuchungen am deuterierten Hexaaddukt N@C₆₆(COOCD₂CD₃)₁₂ konnte gezeigt werden, daß die EPR-Linien der Addukte (Abb. 7.19, Spektrum a - c) im Festkörper inhomogen verbreitert sind, und zwar aufgrund anisotroper Hyperfeinkopplung mit den Protonen beziehungsweise Deuteronen der Addenden. Dieses Ergebnis wurde durch die Detektion der verbotenen „M_I = 1“-Übergänge im deuterierten und im protonierten Hexaaddukt bestätigt.

-
- [1] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [2] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1994**.
- [3] P.R. Birkett, A.G. Avent, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1230.
- [4] E.J. Ansaldo, Ch. Niedermayer, C.E. Stronach, *Nature* **1991**, 353, 129.
- [5] K. Prassides, T.J.S. Dennis, C. Christides, E. Roduner, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10600.
- [6] M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, R.J. Poreda, *Science* **1993**, 259, 1428.
- [7] M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, B.W. Bangerter, R.J. Cross, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3621.
- [8] M. Saunders, R.J. Cross, H.A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, 271, 1693.
- [9] T.A. Murphy, Th. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1075.
- [10] M. Waiblinger, B. Pietzak, K. Lips, A. Weidinger, *Mol. Nanostruct. Proc. XII Int. Wintersch. Electr. Prop. Novel Mater.* **1998**, Meeting Date 1997, 388.

- [11] H. Mauser, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858.
- [12] G.S. Jackel, W.H. Nelson, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1968**, *176*, 453.
- [13] P.H.H. Fischer, S.W. Charles, C.A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2162.
- [14] A. Grupp, B. Pietzak, M. Waiblinger, T.A. Murphy, A. Weidinger, E. Roduner, *Mol. Nanostruct. Proc. XI Int. Wintersch. Electr. Prop. Novel Mater.* **1997**, Meeting Date 1996, 224.
- [15] C. Knapp, *gepl. Dissertation*, Technische Universität Darmstadt.
- [16] N. Weiden, H. Käß, K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem. B* **1999**, im Druck.
- [17] B. Pietzak, *Dissertation* **1998**, Technische Universität Berlin.
- [18] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H.R. Karfunkel, *J. Am Chem. Soc.* **1995**, *116*, 9385.
- [19] K. Tanigaki, I. Hirokawa, Y. Shimakawa, T.W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Kubo, J.S. Tsai, S. Kuroshima, *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3240.
- [20] E.F. Paulus, C. Bingel, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 143.
- [21] I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755.
- [22] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379.
- [23] M. Waiblinger, *mündl. Mitteilung* **1998**.
- [24] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Größ, K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2432.
- [25] W.W. Holloway, R. Novick, *Phys. Rev. Lett.* **1958**, *1*, 367.
- [26] C. Knapp, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 433.
- [27] C. Knapp, N. Weiden, K.-P. Dinse, *Appl. Phys. A* **1998**, *66*, 249.
- [28] M. Huber, *Dissertation* **1997**, Technische Hochschule Darmstadt, S. 90.
- [29] J.T. Hynes, R. Kapral, M. Weinberg, *J. Phys. Chem.* **1978**, *69*, 2725.
- [30] R.D. Johnson, D.S. Bethune, C.S. Yannoni, *Accounts Chem. Res.* **1992**, *25*, 169.
- [31] K.-P. Dinse, Technische Hochschule Darmstadt **1998**.
- [32] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London, **1961**.
- [33] P.H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5950.
- [34] C. Knapp, N. Weiden, H. Käss, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Mol. Phys.* **1998**, *95*, 999.

- [35] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomberts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [36] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Mathewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature* **1991**, 353, 147.
- [37] J.M. Pendlebury, K.F. Smith, *Proc. Phys. Soc.* **1964**, 84, 849.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit zeitaufgelösten EPR-spektroskopischen Methoden Fragestellungen zu Reaktionen und elektronischen Eigenschaften von Fullerenderivaten untersucht. Die Dissertation umfaßt zwei Schwerpunktthemen: die Untersuchung der photolytischen Spaltung des Azafullerendimers $(C_{59}N)_2$ und die Prüfung der Sondenfunktion eines endohedralen Stickstoffatoms im Inneren von Fullerenaddukten. Die Ergebnisse zur Photolyse des Dimers wurden bereits in Kap. 6.5 detailliert zusammengefaßt. Einen umfassenden Überblick über die Untersuchungen der endohedralen Fullerenaddukte gibt Kap. 7.5. An dieser Stelle sollen nochmals die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt werden.

Reversible Photolyse des Azafullerendimers $(C_{59}N)_2$

Durch die Laserbestrahlung einer $(C_{59}N)_2$ -Lösung wurde das $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikal erstmals gezielt dargestellt und EPR-spektroskopisch nachgewiesen [1]. Der reversible Verlauf der Dimerphotolyse ermöglichte es, den Reaktionsverlauf in einem geschlossenen System mit sehr geringen Substanzmengen zu untersuchen. FT-EPR-Untersuchungen des polarisierten $C_{59}N^{\bullet}$ -Spektrums ergaben als Photolysemechanismus eine Spaltung des Dimers über dessen elektronisch angeregten Tripletzustand (Reaktionsschema der Photolyse Abb. 6.12, S. 72).

Das polarisierte EPR-Pulverspektrum des paramagnetischen Tripletzustands $^3(C_{59}N)_2$, das bei tiefen Temperaturen mittels TR-EPR-Spektroskopie detektiert wurde, zeigte eine Nullfeldaufspaltung des Dimer-Tripletzustands. Ein Nachweis des $^3(C_{59}N)_2$ -EPR-Signals bei Raumtemperatur war nicht möglich. Dies wurde auf eine hohe Linienbreite in Lösung und die schwache Polarisation des Tripletzustandes zurückgeführt.

Das Dimer im Tripletzustand spaltet sich in zwei identische, polarisierte $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikale. Die Polarisationskinetik dieser Radikale wird durch zwei Beiträge bestimmt, den Triplet- und den Radikalpaar-Polarisationsmechanismus. Die Kinetik zeigt einen ungewöhnlich langsamen Polarisationsaufbau mit einer Zeitkonstante von $\tau_{esc} = 2 \mu s$, der nicht durch die Viskosität des Lösungsmittels zu erklären ist. Die Ursache dafür liegt in der langen Lebensdauer von 700 ns des Dimer-Tripletzustands, die mit Hilfe transientser Absorptionmessungen bestimmt wurde.

Die Kinetik der $C_{59}N^{\bullet}$ -Rekombination konnte nicht mittels der EPR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Messungen der transienten Absorption ergaben jedoch eine Halbwertszeit für die Rekombination der Radikale von $\tau_{1/2,R} \approx 60 \text{ ms}$.

Atomarer Stickstoff in [60]Fullerenaddukten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, inwieweit EPR-Untersuchungen an einem paramagnetischen, endohedralen Stickstoffatom Informationen über die Struktur der Fullerenhülle und ihrer Umgebung geben [2]. Dazu wurden zwei verschiedene Modellsubstanzen, das endohedrale Monoaddukt $N@C_{61}(\text{COOEt})_2$ und das Hexaaddukt $N@C_{66}(\text{COOEt})_{12}$ in Lösung und im Festkörper mittels FT-EPR- und ESE-Spektroskopie untersucht.

Wie im $N@C_{60}$ liegt das Stickstoffatom im Inneren von Fullerenaddukten in seinem elektronischen Grundzustand ($S = 3/2$) vor. Der Quartettzustand wurde durch die Analyse hochaufgelöster FT-EPR-Spektren in Lösung nachgewiesen.

Eine Vergrößerung des C_{60} -Volumens durch Einführung von sp^3 -Zentren in die Fullerenhülle wirkt sich geringfügig auf den Betrag der isotropen ^{14}N -Kopplungskonstante des endohedralen Stickstoffatoms aus.

Der dominierende Relaxationsmechanismus im $C_{2v}\text{-}N@C_{61}(\text{COOEt})_2$ ist die Modulation einer permanenten Nullfeldaufspaltung durch die Rotationsbewegung der Moleküle. Im Fall des $T_h\text{-}N@C_{66}(\text{COOEt})_{12}$ erfolgt die Relaxation aufgrund einer temporären Verformung, und damit einer fluktuierenden Nullfeldauspaltung, die durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen induziert wird.

Anhand der Festkörperspektren der endohedralen Fullerenaddukte kann auf ihre molekulare Symmetrie geschlossen werden (Abb. 7.19, S. 120). Das Pulverspektrum des endohedralen Monoaddukts $N@C_{61}(\text{COOEt})_2$ zeigt eine Nullfeldaufspaltung, die genau dem Betrag entspricht, der sich über die Relaxationszeitmessungen in Lösung ergibt. Demnach ist die Ursache der Nullfeldaufspaltung eine intrinsische Deformation des Fullerenkäfigs durch den Addenden. Beim Festkörperspektrum des Hexaaddukts konnten durch die Untersuchung der perdeutერიerten Verbindung die Beiträge der Nullfeldaufspaltung von denen der anisotropen dipolaren Wechselwirkung mit den Kernen der Addenden separiert werden. Das Pulverspektrum des $N@C_{66}(\text{COOCD}_2\text{CD}_3)_{12}$ zeigt eine extrinsische Nullfeldauspaltung, die aus einer Deformation der Fullerenaddukte in der Festkörpermatrix resultiert.

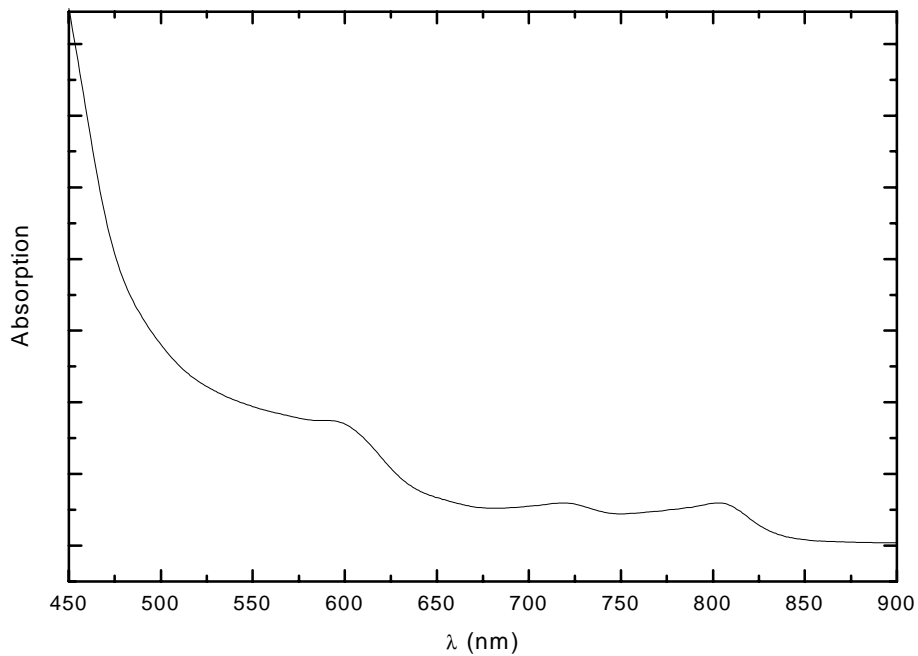
Mit Hilfe EPR-spektroskopischer Methoden lassen sich die Eigenschaften Stickstoff-endohedraler Verbindungen selbst bei geringen Probenkonzentrationen von 10^{-7} - 10^{-8} M in Lösung und 10^{-5} M im Festkörper gut charakterisieren. Die EPR-Spektren in Lösung zeigen nur geringe Effekte auf eine Veränderung der Fullerenhülle, jedoch können diese aufgrund der ungewöhnlich schmalen Linien mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden. Relaxationszeitmessungen geben Informationen über die Dynamik der Addukte in Lösung. Schließlich eignen sich die Festkörperspektren der Stickstoff-endohedralen Addukte sehr gut

dafür, um eine Voraussage über die molekulare Symmetrie zu treffen und damit das Additionsmuster nach einer chemischen Reaktion zu bestimmen. Der atomare Stickstoff im Fullerenkäfig hat sich somit als paramagnetische EPR-Sonde bewährt.

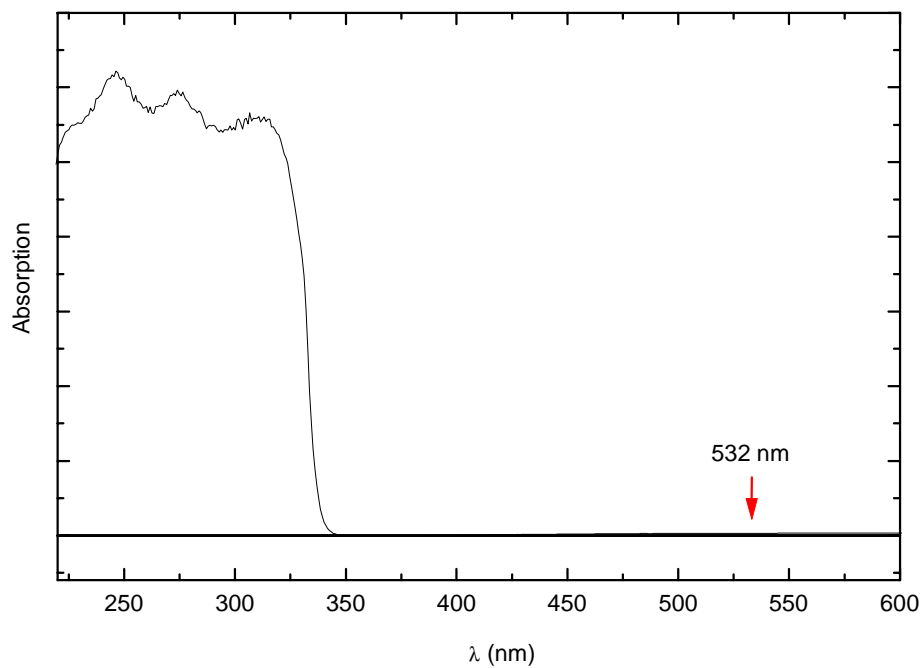
-
- [1] A. Gruß, K.-P. Dinse, A. Hirsch, B. Nuber, U. Reuther, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8728.
- [2] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruß, K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2432.

Anhang

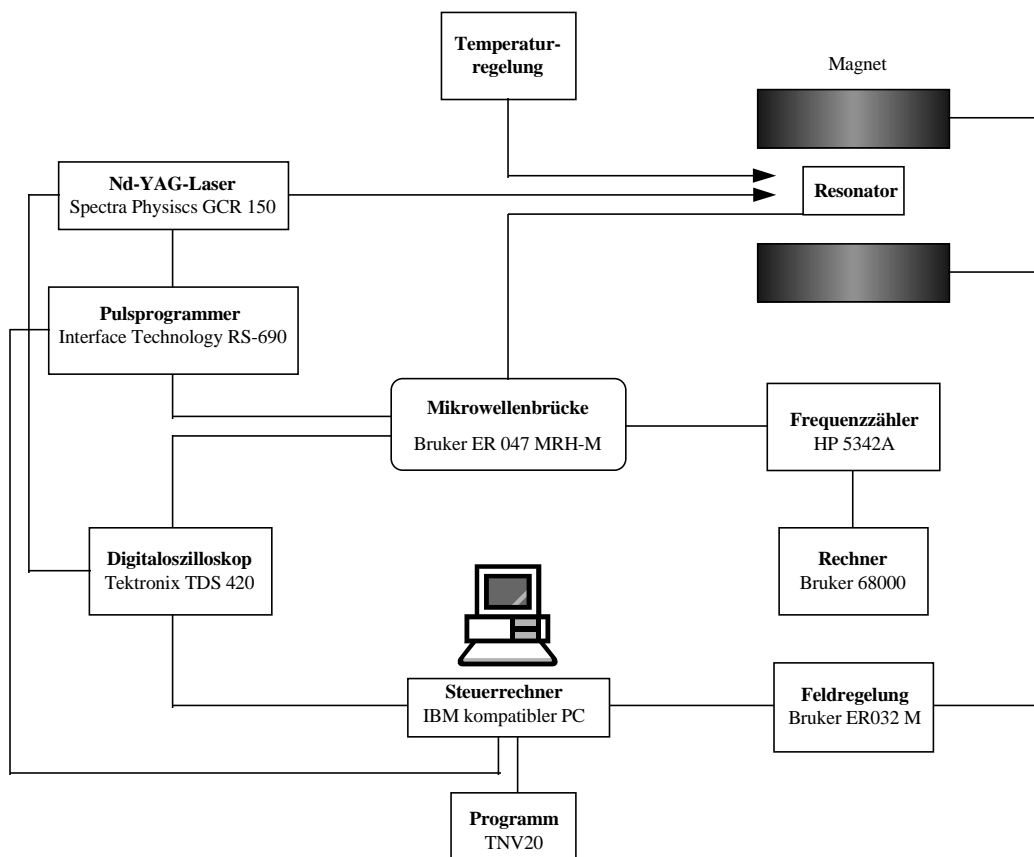
Anhang A: UV-Vis-Spektren



UV-Vis-Spektrum des Azafullerendimers ($C_{59}N$)₂ aufgenommen in *1*-Chlornaphthalin.



Das UV-Vis-Spektrum von *1*-Chlornaphthalin zeigt keine Absorption im Bereich der Laseranregungswellenlänge von 532 nm.

Anhang B: Blockschaltbild des TR-EPR-Spektrometers

Zur Durchführung der transienten EPR-Experimente diente ein modifiziertes X-Band-Spektrometer ESP 300 E der Firma Bruker. Die EPR-Signale werden durch eine direkte Detektion (DD) ohne Lock-In Technik in einem kontinuierlichen Mikrowellenfeld aufgenommen. Das B_0 -Feld wird nicht moduliert, die erreichbare Zeitauflösung hängt daher allein von den Bandbreiten der verwendeten Mikrowellenresonatoren und Signalaufnahmekomponenten (Verstärker 6,5 - 20 MHz) ab. Der Prozeßrechner ist über eine Schnittstelle mit der Feldregelungseinheit des Bruker Spektrometers und einem schnellen digitalen Oszilloskop verbunden. Mit Hilfe der Software TNV20 [1] können Messungen der Zeit- und Feldabhängigkeit von EPR-Signalen automatisiert durchgeführt werden. Das Programm steuert die Feldregelung des Spektrometers und die Datenakkumulation über das digitale Oszilloskop. Darüber hinaus enthält es Routinen zur Korrektur der Basislinie und der feldunabhängigen Störsignale sowie zur Integration der zeitabhängigen EPR-Signale über die Boxcar-Methode für die Darstellung feldabhängiger transienter EPR-Spektren.

[1] M. Huber, *Dissertation 1997*, Technische Hochschule Darmstadt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse für die interessante Themenstellung und seine stete Bereitschaft zu anregenden Diskussionen, deren Ergebnisse maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Für die Darstellung der Stickstoff-endoheedralen Fullerene bedanke ich mich bei Dr. Björn Pietzak und Dipl.-Phys. Markus Waiblinger vom Hahn-Meitner-Institut Berlin. Dr. Berthold Nuber, Dipl.-Chem. Elke Dietel, und Dipl.-Chem. Uwe Reuther von der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Synthese der Fullerenderivate.

Bei Prof. Dr. Michael Böhm bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen zur quantenchemischen Beschreibung von Fullerenverbindungen.

Für die Messungen der transienten Absorption danke ich Dr. Dirk Rottschäfer.

Ich danke Dr. Herbert Anton für die Unterstützung bei EDV-Fragen und die Durchsicht dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt danke ich für ihre Unterstützung. Ebenso gilt mein Dank Herrn Kaczmarek, für die schnelle und präzise Fertigung zahlreicher Glasbauteile.

Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Kollegen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für viele hilfreiche Diskussionen und Ratschläge sowie die gute Zusammenarbeit.

Personalien

Andrea Gruß, geb. Gangl
geboren am 20.2.1970
in Bensheim an der Bergstraße
verheiratet mit Jürgen Gruß
1 Tochter, Maren Jana Gruß, geb. 8.11.1994

Lebenslauf

Schule	1976 bis 1980	Grundschule Bensheim
	1980 bis 1989	Goethe-Gymnasium Bensheim
	Mai 1989	Abitur
Studium	1989 bis 1991	Grundstudium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt
	Dez. 1991	Vordiplom an der TH Darmstadt
	1991 bis 1994	Hauptstudium der Chemie an der TH Darmstadt und der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
	Dez. 1994	Diplom an der TH Darmstadt Thema der Diplomarbeit: „Magnetische Resonanz von supraleitenden Fulleriden“, ausgeführt am Institut für Physikalische Chemie III unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse
Promotion	seit März 1995	am Institut für Physikalische Chemie III der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse Thema der Dissertation: „Zeitaufgelöste Elektronen-paramagnetische Resonanzspektroskopie an modifizierten Fullerenen“
Stipendium	seit Sept. 1998	Stipendiatin für Wissenschaftsjournalismus des Fonds der Chemischen Industrie

Darmstadt, den 13. Oktober 1999

Andrea Gruß

13.10.1999

Bessunger Str. 33

64285 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.